

염소 소독시 DON이 유기성 클로라민 생성에 미치는 영향

Influence of Dissolved Organic Nitrogen on Organic Chloramine Formation during Chlorination

이 원 태

Wontae Lee

한국건설기술연구원 건설환경연구실

Construction Environment Research Division, Korea Institute of Construction Technology

(2011년 7월 2일 접수, 2011년 7월 26일 채택)

Abstract : Although formation of organic chloramines have been studied for decades, most of them have involved model organic compounds (e.g., amino acids) but not naturally occurring organic nitrogen in water. This study investigated formation of organic chloramines during chlorination of 16 natural organic matters (NOM) solutions which were isolated from surface water and contained dissolved organic nitrogen (DON). Organic chloramine yields per chlorine consumption was 0.25 mg-Cl₂/mg-Cl₂. Upon chlorination of NOM solutions, organic chloramines were rapidly formed within 10 minutes. The average organic chloramine yields upon addition of chlorine to NOM solutions were 0.78 mg-Cl₂/mg-DON at 10 minutes and 0.16 mg-Cl₂/mg-DON at 24 hours. Organic chloramine yields increased as the dissolved organic carbon/dissolved organic nitrogen (DOC/DON) ratios decreased. Chlorination of molecular weight (10,000 Da) fractionated samples showed that the influence of DON molecular weights on the organic chloramine formation was minimal.

Key Words : Organic Chloramines, Chlorination, Natural Organic Matters (NOM), Dissolved Organic Nitrogen (DON), Molecular Weight

요약 : 염소 소독시 유기성 클로라민 생성에 대한 대부분의 연구가 모델 화합물질(예, 아미노산)을 사용한 연구결과로, 실제 자연상태에서 발생된 용존유기질소(DON)에 의한 유기성 클로라민 생성에 적용할 수 없다. 본 연구는 지표수에서 추출된 16 개 천연유기물질(NOM)을 사용하여 염소 소독시 DON이 유기성 클로라민 생성에 미치는 영향을 조사하였다. 크게 염소 주입량과 반응시간, 그리고 DON 분자량이 유기성 클로라민 생성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 염소 주입량을 변화시킨 시험결과, 소비된 염소량 1 mg당 0.25 mg이 유기성 클로라민으로 전환되었다. DON은 염소와 반응하여 10분 이내에 빠르게 유기성 클로라민을 생성하였고, 그 후 계속해서 분해(가수분해, 산화)되었다. 반응시간 10분과 24시간의 유기성 클로라민 평균값은 각각 0.78과 0.16 mg-Cl₂/mg-DON이었다. NOM의 DOC/DON 비율이 낮을수록, 즉 NOM내 DON의 함량비가 높을수록 유기성 클로라민 생성율이 높았다. 10,000 Da 분획시험 결과, DON의 분자량은 유기성 클로라민의 생성에 큰 영향을 미치지 않았다.

주제어 : 유기성 클로라민, 염소소독, 천연유기물질, 용존유기질소, 분자량

1. 서 론

염소는 경제적이고 소독효율이 뛰어나 정수 및 하·폐수 소독에 가장 많이 사용되는 소독제이다. 또한, 잔류소독능도 뛰어나 배급수 관망내 잔류소독제로도 주로 사용된다. 하지만, 물속에 용존유기질소(Dissolved Organic Nitrogen, DON)가 있을 경우, 주입된 염소는 DON과 반응하여 유기성 클로라민(Organic Chloramines)을 형성한다.¹⁾ 유기성 클로라민은 물속의 박테리아를 사멸시킬 소독능이 아주 낮거나 아예 없다고 보고되었다.^{2,3)} 따라서 염소 소독시 실제 소독에 사용되는 염소량과 유기성 클로라민을 형성하는 염소량의 비율에 대해 이해하는 것은 정확한 소독능을 파악하기 위해 중요하다. 그러나, 염소 소독시 유기성 클로라민 생성에 대한 대부분의 연구가 모델 화합물질(예, 아미노산)을 사용한 연구결과로, 실제 자연상태에서 발생된 용존유기질소(DON)에 의한 유기성 클로라민 생성에 적용할 수 없다.

자연상태에서 발생된 DON이 아닌 모델 화합물질(예, 아미노산, 유기성 아민)을 이용한 연구결과에 의하면, 유리 염소(Free Chlorine)와 반응시 유기성 클로라민의 생성속도는 매우 빠른 것으로 알려져 있다. 염소가 아미노산 또는 유기성 아민과 반응하여 유기성 클로라민을 생성하는 속도 ($k > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, pH 7)는 염소가 암모니아와 반응하여 무기성 클로라민을 생성하는 속도보다 2배에서 80배 정도 빠른다.^{4,5)} 또한 생성된 유기성 클로라민은 유리 염소나 무기성 클로라민보다 안정적이고 분해가 느리며, 유기성 클로라민의 가수분해 속도상수(k)도 pH 7 조건에서 $10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 미만이다.⁵⁾ 한편, Polypeptide와 N-acetylalanine을 포함한 아미드(Amides)계 화합물은 아미노산과 달리 염소와 반응 속도가 $1.58 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 느린다.^{6,7)}

앞서 언급한 바와 같이 염소 산화반응에 사용된 유기물질(예, 아미노산, 유기성 아민, 아미드)에 따라 각기 다른 반응속도를 나타내고 있어, 실제 자연상태에서 발생된 DON

[†] Corresponding author E-mail: wtlee@kict.re.kr Tel: 031-910-0318 Fax: 031-910-0291

과 염소의 반응에 의해 생성되는 유기성 클로라민에 대한 정보는 한정되어 있다. 따라서 본 연구에서는 지표수에서 추출되어 DON을 함유하는 천연유기물질(Natural Organic Matters, NOM)을 이용하여 염소 소독시 유기성 클로라민의 생성 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. NOM 용액

본 연구에 사용된 16개의 NOM 물질의 특성은 Table 1에 정리되어 있다. 실험에 사용된 모든 NOM은 지표수로부터 추출된 것으로 NOM 4번과 5번은 Arizona State University (미국), 나머지 NOM은 University of Poitiers(프랑스)에서 추출되었다.^{8,9)} NOM의 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)/DON 비는 7~45 mg-DOC/mg-DON이고, 소수성(Hydrophobic), 친수성(Hydrophilic), 중간성(Transphilic), 콜로이드성(colloids) 등 다양한 특성을 가진다.

NOM 용액은 NOM을 초음파 분해를 이용하여 초순수(NANOpure Infinity, USA)에 녹인 후, 0.7 μm GF/F 필터(Millipore Corp., USA)로 여과하여 만들었다. 다만, 콜로이드성 NOM 시료는 여과과정을 생략하였다. NOM 용액의 pH는 Phosphate Buffer를 사용하여 7.5로 조정하였다.

2.2. 유기성 클로라민 생성 실험

유기성 클로라민 생성 실험은 40 mL Amber Glass Vials내에서 pH 7.5, 온도 20°C 조건에서 수행하였다. 실험에 사용된 염소(Free Chlorine) 용액은 차아염소산산나트륨(Sodium

Table 1. Characteristics of NOM

Sample ID	NOM Fraction Type	DOC/DON (mg-C/mg-N)
1	HPIA+N	9
2	HPO	26
3	TPI	22
4	HPO	30
5	TPI	20
6	Colloids	7
7	HPO	24
8	TPI	15
9	HA	42
10	HA	34
11	HPO	21
12	Colloids	9
13	HPO	19
14	TPI	11
15	TPI-A	45
16	TPI-N	35

HPO = Hydrophobic; TPI = Transphilic; TPI-A = Transphilic Acid; TPI-N = Transphilic Neutral; HPIA+N = Hydrophilic Acid Plus Neutral; HA = Humic Acid; FA = Fulvic Acid

Hypochlorite, Fisher Scientific, USA)을 희석하여 사용하였다.

먼저, 염소 주입량이 유기성 클로라민 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 NOM 시료 5번을 이용하여 실험하였다. NOM 시료 5번을 DOC 5 mg/L, DON 0.25 mg/L 조건의 용액으로 만들어 다양한 농도의 염소를 주입하여 pH 7.5, 온도 20°C에서 반응시키고 30분 후에 유기성 클로라민 농도를 측정하였다.

반응시간이 유기성 클로라민 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 모든 NOM 용액을 대상으로 유기성 클로라민 생성 실험을 하였다. DON 농도를 0.4 mg-N/L로 일정하게 만들었으며, DOC 농도는 3~20 mg/L의 범위이었다. 염소와 DON의 반응비는 4 mg-Cl₂/mg-N (0.8 mol/mol)이었고, 염소를 주입하고 반응시간 10분, 100분, 5시간, 24시간 후 시료를 채취하여 유기성 클로라민 농도를 측정하였다.

DON의 분자량이 유기성 클로라민 생성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 NOM 시료 2, 5, 6, 8, 10, 14번을 이용하였다. 각 NOM 용액은 10,000 Da의 MWCO (Molecular Weight Cut-Off)를 갖는 UF막(YM10, Millipore, USA)을 이용하여 분자량에 따라 나눈 다음 pH 7.5, 온도 20°C 조건에서 염소 반응을 시켰다.

2.3. 분석방법

DOC와 총용존질소(Total Dissolved Nitrogen, TDN) 농도는 Shimadzu TOC-V_{CSH}/TNM-1 TN 분석기로 측정하였다. 본 실험에 사용된 NOM 시료는 무기질소(암모니아, 질산염, 아질산염)를 포함하지 않아 TDN과 DON의 농도가 같음을 확인하였다.

총염소(Total Chlorine)와 유리염소(Free Chlorine)의 농도는 N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) 시약을 이용하여 측정하였다.¹⁰⁾ 유기성 클로라민 농도는 총염소 농도에서 유리염소 농도를 뺀 값으로 계산하였다. 무기성 클로라민(Monochloramine)은 MonochlorF 시약을 이용하여 측정하였고, MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometric)로 검증하였다.¹¹⁾ 본 실험에 사용된 시료에는 암모니아가 없어 무기성 클로라민이 존재하지 않는 것으로 조사되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염소 주입량의 영향

Fig. 1은 염소 주입량에 따른 유기성 클로라민의 생성량 실험 결과이다. DON 농도에 따른 염소 소모량은 1.6~17.6 mg-Cl₂/mg-DON이었고, DON 농도당 유기성 클로라민 생성량은 0.26~4.4 mg-Cl₂/mg-DON이었다. 본 실험의 염소 주입량 범위 내에서 유기성 클로라민 생성량은 염소 주입량에 비례하여 증가하였다. 소모된 염소량에 대한 유기성 클로라민의 생성율은 0.25 mg Cl₂/mg Cl₂이었다. 즉, 1 mg의 염소가 소모되었을 때, 그 중 25%가 유기성 클로라민으로 전환된 것이다.

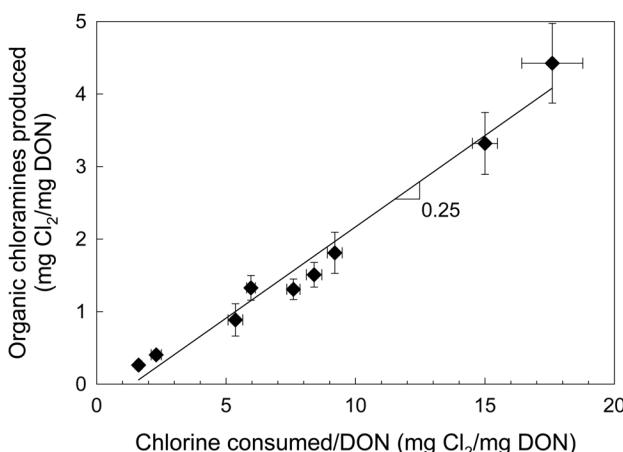


Fig. 1. Organic chloramine yields as a function of chlorine consumption.

일반적으로 암모니아를 함유한 물에 염소를 주입할 때 무기성 클로라민(Monochloramine, Dichloramine) 생성과정을 거쳐 파괴점(Breakpoint) 현상이 생긴다. 그러나, 실험 전의 예측과 달리 유기성 클로라민 형성과정에서는 파괴점 현상이 일어나지 않았다.

3.2. 반응시간의 영향

Fig. 2는 염소와 NOM 용액과의 반응시간에 따른 유기성 클로라민 생성량을 비교한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 염소와 반응한 NOM 용액은 10분 안에 빠르게 유기성 클로라민을 생성하였으며, 반응시간 10분 이후 유기성 클로라민 생성량은 0.35~1.15 mg-Cl₂/mg-DON의 범위를 나타냈다. 이 때, 유기성 클로라민 생성량의 평균값은 0.78, 10th Percentile 0.49, 25th Percentile 0.61, 75th Percentile 0.96, 그리고 90th Percentile은 1.08 mg-Cl₂/mg-DON 이었다. 소수성(HPO), 친수성(HPI), 중간성(TPI) 등 NOM의 특성에 따른 유기성 클로라민 생성량의 변화는 특별히 나타나지 않았다.

반응시간 100분 이후 유기성 클로라민 생성량은 0.28~0.91 mg-Cl₂/mg-DON이었다. 유기성 클로라민의 평균농도는 0.64

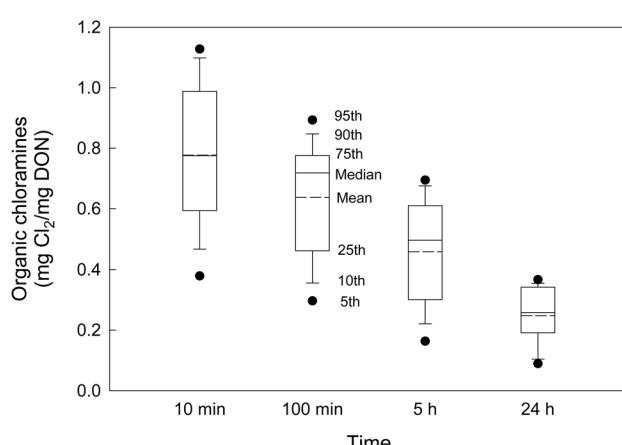


Fig. 2. Organic chloramine concentrations over time upon chlorination of 16 NOM isolate solutions.

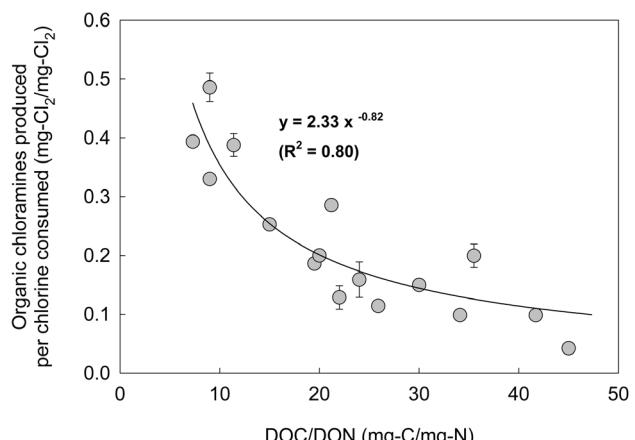


Fig. 3. Organic chloramine yields per chlorine consumed as a function of DOC/DON ratio.

mg-Cl₂/mg-DON이었다. 모든 NOM 시료의 유기성 클로라민 농도가 반응시간 10분일 때의 값에 비하여 10~20% 감소하였으며, 이러한 감소는 반응시간 5시간과 24시간에 걸쳐 점진적으로 일어났다. 반응시간 5시간과 24시간의 유기성 클로라민 농도는 각각 반응시간 10분 농도의 60%(평균농도 0.46 mg-Cl₂/mg-DON)와 30%(평균농도 0.25 mg-Cl₂/mg-DON)이었다. 반응시간 5시간 경과 후 DON 농도당 유기성 클로라민 농도는 0.15~0.70 mg-Cl₂/mg-DON이었고, 반응시간 24시간 이후에는 0.11~0.37 mg-Cl₂/mg-DON이었다. 이러한 농도의 감소현상은 생성된 유기성 클로라민의 가수분해와 잔류염소에 의한 산화 때문에 일어난 것으로 사료된다.³⁾

Fig. 3은 NOM 시료 염소소독실험 반응시간 10분의 유기성 클로라민 생성결과를 DOC와 DON의 비에 대한 함수로 나타낸 것이다. DOC/DON의 비는 7~45 mg-C/mg-N이고, 염소 소모량당 유기성 클로라민 생성량은 0.04~0.49 mg-Cl₂/mg-Cl₂이다. Fig. 3에서와 같이 DON의 함유비가 높아 DOC/DON 비율이 낮은 경우 염소 소모량당 유기성 클로라민의 생성량이 많았다. 한편, 본 실험에 사용된 NOM 시료의 DOC/DON 비율은 방향족화합물의 비율을 간접적으로 나타내는 254 nm UV흡광도와 비교적 높은 상관관계($r=0.77$)를 나타냈다. 따라서 방향족화합물의 비율이 낮은 경우 전자공여(Electron Donating)에 의해 아민(amine)이 염소와 더 쉽게 반응한다고 볼 수 있다. NOM 특성(소수성, 친수성, 중간성, 콜로이드성)과 유기성 클로라민 생성량간의 상관관계는 낮았다.

3.3. 분자량의 영향

6종류의 NOM 시료에 대하여 NOM의 분자량이 유기성 클로라민 생성에 미치는 결과를 Fig. 4에 나타내었다. UF막으로 분획된 분자량 10,000 Da 이상의 NOM물질과 분자량 10,000 Da 미만의 NOM물질에 대하여 각각 염소반응을 한 결과, NOM의 분자량은 유기성 클로라민 생성량에 영향을 미치지 않았다. 분자량 10,000 Da 이상의 NOM물질의 유기

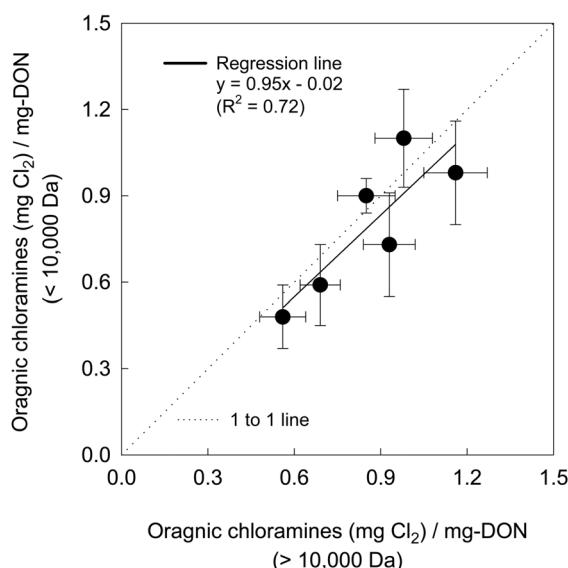


Fig. 4. Organic chloramine yields from chlorination of molecular weight fractionated NOM.

성 클로라민 생성량은 0.56~1.16 mg-Cl₂/mg-DON 사이의 값을 나타냈고, 분자량 10,000 Da 미만의 NOM 물질의 유기성 클로라민 생성량은 0.48~1.11 mg-Cl₂/mg-DON 사이의 값을 나타냈다. 분자량 10,000 Da 이상의 고분자 NOM의 유기성 클로라민 생성량이 조금 높은 것으로 보이나, 분석오차를 고려하면 고분자와 저분자 NOM 간의 유기성 클로라민 생성량의 차이는 미미한 것으로 나타났다. 이는 NOM 내에 포함된 저분자와 고분자 DON 모두 염소와 반응하여 유기성 클로라민을 생성하고, DON의 분자량은 유기성 클로라민 생성에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 나타내는 결과이다.

4. 결론

지표수에서 추출된 천연유기물질(NOM)을 이용하여 염소 소독시 DON이 유기성 클로라민 생성에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유기성 클로라민의 생성량은 염소 주입량에 비례하여 증가하였으며, NOM 시료의 염소 소독시 소비된 염소량 1 mg당 0.25 mg의 유기성 클로라민이 생성되었다. 따라서 DON 농도를 알면 유기성 클로라민을 발생시키는 데 사용되는 염소요구량을 예측하여 염소주입량을 결정할 때 활용할 수 있다.

2) DON은 염소와 반응하여 10분 이내에 빠르게 유기성 클로라민을 생성하였고, 염소와의 반응시간이 지속될수록 분해(가수분해, 산화)되었다. 반응시간 10분의 유기성 클로라민 평균값은 0.78 mg-Cl₂/mg-DON이었고, 24시간 후에는 약 70% 감소된 0.25 mg-Cl₂/mg-DON이었다.

3) NOM 내에 DON의 함유비가 높아 DOC/DON 비율이 낮을수록 염소 소모량당 유기성 클로라민의 생성량이 많았다.

4) DON의 분자량은 유기성 클로라민 생성에 큰 영향을 미치지 않았다.

KSEE

참고문헌

- Morris, J. C., "Kinetics of reactions between aqueous chlorine and nitrogen compounds. In: Faust, S.D., Hunter, J.V. (Eds.)," *Principles and Applications of Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, NY, pp. 23~53 (1967).
- Feng, T. H., "Behavior of organic chloramine in disinfection," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **38**(4), 614~628(1966).
- Wolfe, R. L., Ward, N. R. and Olson, B. H., "Interference in the bactericidal properties of inorganic chloramines by organic nitrogen compounds," *Environ. Sci. Technol.*, **19**(12), 1192~1195(1985).
- Ellis, A. J. and Soper, F. G., "Studies of N-halogeno compounds vi - the kinetics of chlorination of tertiary amines," *J. Chem. Soc.*, **157**, 1750~1755(1954).
- Yoon, J. and Jensen, J. N., "Distribution of aqueous chlorine with nitrogenous compounds - chlorine transfer from organic chloramines to ammonia," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(2), 403~409(1993).
- Jensen, J. S., Lam, Y. F. and Helz, G. R., "Role of amide nitrogen in water chlorination: Proton NMR evidence," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(20), 3568~3573(1999).
- Hureiki, L., Croue, J. P. and Legube, B., "Chlorination studies of free and combined amino acids," *Water Res.*, **28**(12), 2521~2531(1994).
- Mash, H., Westerhoff, P. K., Baker, L. A., Nieman, R. A. and Nguyen, M. L., "Dissolved organic matter in Arizona reservoirs: Assessment of carbonaceous sources," *Org. Geochem.*, **35**(7), 831~843(2004).
- Croue, J. P., Korshin, G. V. and Benjamin, M., "Characterization of Natural Organic Matter in Drinking Water," American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO(1999).
- APHA, AWWA, WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," American Public Health Association, Washington, DC(1998).
- Lee, W., Westerhoff, P., Yang, X. and Shang, C., "Comparison of colorimetric and membrane introduction mass spectrometry techniques for chloramine analysis," *Water Res.*, **41**(14), 3097~3102(2007).