

염소처리에 의한 음료수 중의 Trihalomethane 의 생성

전 회 동 · 이 문 득
서울대학교 공과대학 공업화학과
(1983 년 9 월 4 일 접수)

The Formation of Trihalomethane in the Chlorinated Drinking water

Hee-Dong Chun and Moon-Deuk Lee
*Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 150, Korea*

(Received; September 4, 1983)

요 약

THM의 생성기구에 관한 연구에서, 원수 중에 THM의 전구물질인 에틸알코올 및 아세톤이 함유되어 있음을 GC-MS로 확인하였다. 또한 본 연구에서는 THM의 생성량을 최소로 억제하기 위한 조건을 찾기 위하여 염소처리시의 온도, pH, 염소의 양 및 COD가 THM의 생성에 미치는 영향을 조사한 결과, THM은 온도 및 pH가 높을수록, 염소와 COD의 양이 많을수록 증가함을 알 수 있었으며, 특히 pH가 크게 영향을 미친다는 사실을 알았다.

ABSTRACT

The formation of THM in the chlorinated drinking water was investigated. In the study for the formation of THM, some precursors containing ethyl alcohol and acetone of THM in the raw water were determined by GC-MS.

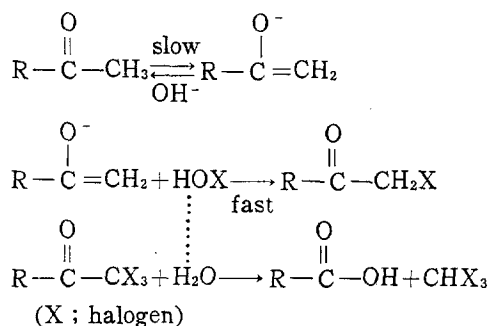
The effects on the formation of THM by chlorine-contact temperature, pH, time, COD of raw water and chlorine amount were investigated.

As a result, it was found that the higher temperature and pH value, the more THM, the more organic compounds and chlorine dose, the more THM were produced. In these factors, pH was the most effective to the production of THM.

1. 서 론

자연수를 정화하여 수도물을 만들 때 우리 나라를 비롯한 대부분의 나라에서 염소 또는 차아염소산염 등 염소계의 약제로 살균하고 있는 데 이때 자연수 중에 존재하는 여러가지 유기물과 염소가 반응하여 trichloromethane(chloroform), bromodichloromethane, dibromochloromethane, tribromomethane(bromoform) 등의 trihalomethane(이하 THM 으로 표기)이 생성된다.^{1,2,3,4,5)} 특히 이들 THM 중에서 클로로포름의 생성량이 가장 많은 데 최근에는 미국에서 클로로포름의 발암성이 증명되어^{6,7)} THM 에 의한 수질오염이 심각한 공해문제로 대두되고 있으며 미국 환경보호청(U.S. EPA)에서는 수도물 중의 THM 의 허용농도를 100 $\mu\text{g/l}$ 이하로 발표하였다.⁸⁾

염소와 반응하여 THM 을 생성하는 유기물은 그 종류가 다양하므로 현재까지 THM 의 생성기구가 완전히 규명되지 않고 있지만 Bellar,²⁾ Rook,³⁾ 및 Trussell⁴⁾ 등은 다음과 같은 Haloform reaction 을 제시하였다.



본 실험에서는 자연수 중에 에틸알코올과 아세톤이 존재하는 것을 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer(이하 GC-MS 로 표기)로 확인함으로써 위의 반응기구의 타당성을 검토하였다.

1974 년 Rook¹⁾에 의해 THM 이 발견된 이래 이들의 생성에 대한 많은 연구가 있다.^{9,10,11,12)} 1976 년 Rook 는 여러가지 pH 에서 fulvic acid 와 염소를 반응시켜 클로로포름의 생성에 미치는 pH 의 영향을 연구하였으며 또 fulvic acid

의 양을 변화시켜 염소와 반응시킨 결과 이 반응은 1 차 반응임을 제시하였다. Stevens⁹⁾ 등은 acetone, acetophenon 및 acetaldehyde 를 염소와 반응시켜 이들 acetyl 계 화합물에 의해 생성되는 클로로포름의 양과 pH 와의 관계를 연구하였으며 또한 Trussell⁴⁾ 등은 토양에서 추출한 humic acid 와 fulvic acid 및 낙엽에서 추출한 fulvic acid 를 사용하여 각 물질의 염소와의 반응성이 매우 크다는 사실을 보고하고 있다. 그러나 위에서 언급한 바와 같이 특정한 유기물과 염소를 반응시켜 반응조건의 변화에 따른 클로로포름의 생성에 대한 연구는 많으나 자연수를 직접 염소처리하여 반응조건의 변화에 따른 THM 의 생성에 대하여 전체적인 연구는 그다지 행하여지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 자연수를 염소처리할 때 생성되는 THM 의 양을 최소로 억제하는 조건을 찾기 위해 반응온도, pH, 염소 및 COD 의 양을 변화시켜 이들이 THM 의 생성에 미치는 영향을 조사하였다. 그러나 THM 전체에 대한 정량분석은 매우 힘들며 또한 클로로포름이 THM 의 대부분을 차지하므로 본 실험에서는 클로로포름을 분석함으로써 THM 을 대신하였다.

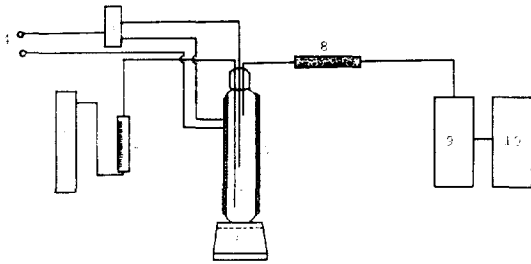
2. 실험

2-1. 실험장치

자연수 중에 포함되어 있는 에틸알코올 및 아세톤의 정성분석과 클로로포름의 정량분석을 위하여 GC-MS 를 사용하였다. 본 실험의 장치도는 Fig. 1 에 나타내었다.

2-2. 실험방법

여러가지 조건을 변화시켜 염소처리한 시료수 350 ml 을 농축병에 넣고 chromosorb 101 을 채운 내경 3 mm, 길이 20 cm 의 흡착칼럼을 연결한 후 시료에 남아있는 미반응 염소를 완전히 제거하기 위해 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{13)}$ (0.1N) 용액을 1cc 정도 시료에 가입하였다. 이 시료를 교반하면서 온도를 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시키고 헬륨을 60 ml/min 의 속도로 흘려 시료중에 생성되어 있는 클로로포



1. He bomb
2. Rota meter
3. Temperature controller
4. Transformer
5. Bubbling bottle
6. Magnetic stirrer
7. Heater
8. Adsorption column
9. Gas Chromatograph
10. Mass Spectrometer

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

를 기체상태로 바꾸어 흡착칼럼에 흡착시켰다. 이때, 일단 흡착된 클로로포름이 탈착되는 것을 방지하기 위하여 흡착칼럼의 온도를 0°C로 유지시켰다. 한 시간동안 흡착을 시킨 후 흡착칼럼을 글리세린 중탕(150°C)에 넣고 운반기체로서 헬륨을 3분동안¹⁴⁾ 20 ml/min의 속도로 흘러 클로로포름을 탈착시키면서 연속적으로 GC-MS에 주입하였다. 시료를 3분동안 주입시키므로 GC-MS의 칼럼온도를 30°C로 유지시키고 3분동안의 주입이 끝나면 칼럼의 온도를 40°

Table 1. Operating condition of GC-MS for determination of Trihalomethane in the water of the Han River

Instrument	GC-MS LKB 9000 with computerized system	
Column	φ3mm, 3m long glass column	
Packing material	Chromosorb 101	
Temperature (°C)	Column	160
	Injection port	200
	Separator	250
	Ion source	270
Detector	TIC on MS	
Vacuum(torr)	10 ⁻⁷	
Ionization potential(eV)	70	
Trap current(μA)	60	
Scan speed(sec)	6	
He flow rate(ml/min)	30	
Chart speed(mm/sec)	10	

C/min의 속도로 160°C까지 상승시켜 시료를 분석하였다. GC-MS의 운전조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 자연수 및 염소처리수의 정성분석

노량진 수원지에 집수되어 있는 자연수를 시료채취방법¹⁵⁾에 따라 채수하여 염소 처리한 후 GC-MS로 분석한 결과 Fig. 2와 같은 Gas chromatogram을 얻었다. peak No. 4, 5 및 7은 Mass Spectrum에서 각각 에틸알코올, 아세톤 및 클로로포름으로 판명되었으며 그 외의 peak들은 확인할 수 없었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 염소처리 후에는 에틸알코올과 아세톤을 비롯한 여러 유기물이 클로로포름으로 변한 것으로 보아 Rook 등이 제시한 Haloform Reaction에 의한 클로로포름의 생성이 타당성이 있는 것으로 생각되며 나머지 peak들이 확인되면 더욱 자세한 반응기구를 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

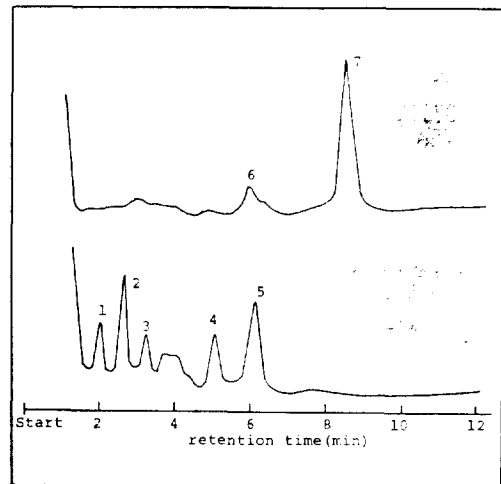


Fig. 2. Gas Chromatogram of the raw and the chlorinated water

3-2. 클로로포름의 최적회수조건

시료수에 생성되어 있는 클로로포름을 헬륨으로 농축하여 정량분석하는 데 있어서의 최적조건을 농축온도, 시간 및 헬륨의 유량을 변화시

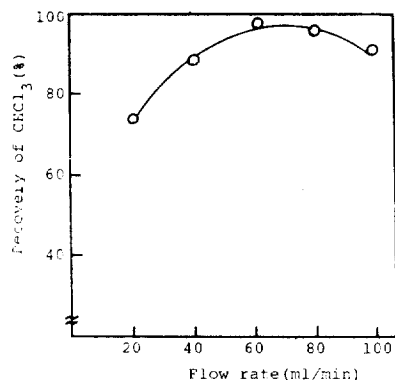


Fig. 3. Effect of He flow rate at 60°C, for 60min, bubbling

켜 조사하였다. 농축온도를 60°C, 농축시간을 60 min로 하였을 때 헬륨의 유속에 따른 회수율을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 헬륨의 유속이 60 ml/min일 때 회수율이 약 99%로 가장 좋았으며 헬륨의 유속이 더 이상 증가할 경우 회수율이 감소하는 것은 기체상태로 농축된 클로로포름을 헬륨이 운반하는 과정에서 흡착칼럼에 충분한 접촉시간을 갖지 못하는 데 기인하는 것으로 생각된다. 또한 저자들은 농축온도와 시간에 대해서도 조사한 결과 온도가 60°C일 때 회수율이 99%로 가장 좋았으며 그 이상의 온도에서는 거의 일정하였고 농축시간의 경우에는 60 min간 농축했을 경우가 가장 좋았으며 그 이상 계속 농축할 경우에는 오히려 클로로포름이 약간 탈착되어 회수율이 감소하는 것으로 나타났다.

3-3. 클로로포름의 생성

3-3-1. 온도와 pH의 영향

COD가 20 ppm인 시료수의 반응온도를 5°C, 10°C, 20°C 그리고 pH를 6.0, 7.0, 8.0으로 각각 변화시켜 이들의 클로로포름의 생성에 대한 영향을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 반응온도에 비례하여 클로로포름의 생성량이 증가하며 특히 20°C일 때의 생성량이 5°C의 그것에 비하여 거의 2배가 되었으며 이것으로 미루어 보아 계절에 따라 클로로포름의 생성량이 상당히 변할 것으로 짐작된다.

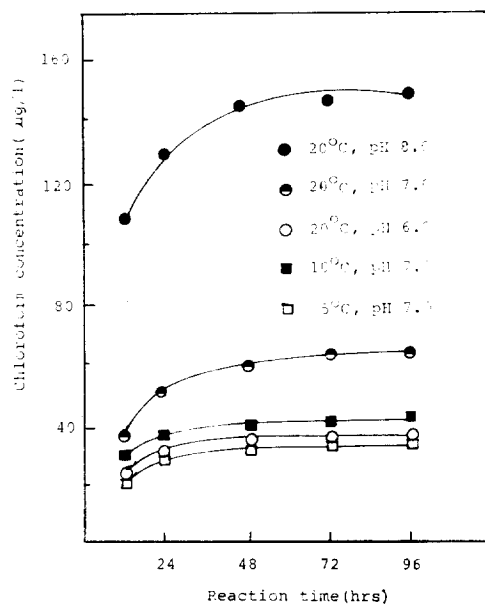


Fig. 4. The effect of temperature and pH on the formation of chloroform from the water of the Han River

pH의 영향을 보면 pH 8.0에서 클로로포름의 생성량이 매우 증가함을 알 수 있는 데 이것은 클로로포름의 생성반응이 base-catalyst reaction¹¹⁾인 haloform reaction이라고 생각되어지므로 타당성이 있는 것으로 여겨지며 또한 이 결과는 Rook 등이 행한 fulvic acid와 염소의 반응에 있어서의 pH 영향과도 일치함을 알 수 있다.

염소는 물중에서 해리하면 HOCl 및 OCl⁻로 존재하는 데 이들의 조성은 pH에 밀접한 관계가 있다. 20°C에서 HOCl의 해리상수 $K = 2.7 \times 10^{-8}$ ¹⁶⁾이므로 pH 변화에 따른 이들의 조성비율은 Table 2와 같다.

Table 2. Concentration of HOCl and OCl⁻(%) at various pH

pH	5.5	7.5	8.5	9.5
HOCl	99.1	53.9	10.5	1.1
OCl ⁻	0.9	46.1	89.5	98.9

물을 소독할 경우에 HOCl이 OCl⁻보다 훨씬 강한 소독력을 가지고 있으므로¹⁶⁾ Table 2에서

보는 바와 같이 pH가 낮을수록 유리하지만 수도수가 산성을 띠면 인체에 해로우 뿐만 아니라 금속을 부식시키고 또한 pH가 8.0 이상이면 Fig. 4에서 알 수 있듯이 클로로포름의 생성량이 급격히 증가하므로, 염소처리는 pH 6.0~7.0의 범위에서 break point chlorination하는 것이 가장 바람직함을 알 수 있다. 또한 R.R. Trussell, M.D. Umphres⁴⁾ 등은 잔유염소가 제거된 후에도 pH를 8.0 이상으로 올릴 경우 클로로포름이 생성됨을 보고하고 있는 바, 염소처리를 할 때 pH는 6.0~7.0으로 계속 유지시키는 것이 바람직하다고 생각된다.

3-3-2. 염소 및 COD의 영향

시료수의 온도를 20°C, pH를 7.0±0.1로 하고 염소의 양을 3, 5 및 10 ppm 그리고 COD를 9, 10, 20 ppm으로 각각 변화시켜 이들이 클로로포름의 생성에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다.

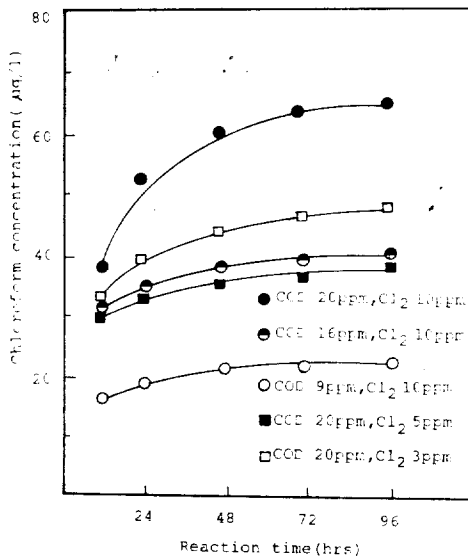


Fig. 5. The effect of COD and Cl₂ on the formation of chloroform from the water of the Han River

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 염소 및 COD의 양이 증가하면 생성되는 클로로포름의 양이 증가하지만 직접 비례하지는 않는다. 그 이유는 클로로포름의 생성반응이 유기물에 따라 매우 다양하며 또한 모든 종류의 유기물이 염소와

반응하여 클로로포름을 생성하지는 않기 때문인 것으로 사료된다. 또한 이들 두 가지의 인자가 클로로포름의 생성에 미치는 영향은 pH의 영향보다는 상당히 적음을 알 수 있으나 염소처리후의 잔유염소 및 유기물의 양도 계속 억제하여야 할 중요대상으로 생각된다.

3-4. 수도물중의 클로로포름의 생성량

서울시의 3개 수원지의 원수와, 각 수원지에서 염소처리되어 공급되는 수도물 중 보광동 및 뚝도의 경우는 반경 2km 이내의 수도물을, 그리고 노량진의 경우는 송수관 끝부분의 수도물을 채취하여 클로로포름의 함량을 분석하여 Table 3에 나타내었다. 각 시료는 1981년 10월 15일부터 10월 30일 사이의 오전에 3회씩 채수하였다. 시료 중 원수는 수원지에 집수되어 있는 물을 시료채취방법¹⁵⁾에 의해 채수하였으며 수도수는 직접 水道栓水를 채취하여 모든 시료를 완전히 밀봉하여 5°C 이내로 유지시켜 사용했다.

Table 3. Chloroform concentration of raw and drinking water from three water purification plant (µg/l)

Plant		Bokwang dong	Dook do	Noryang gin
Sample				
Raw Water		4.0	5.0	4.5
		3.0	2.0	4.0
		4.0	4.0	5.5
Mean±S.E.		3.7±0.6	3.7±1.5	4.7±0.8
Drinking Water	Test 1	8.0	16.0	26.0
		16.0	17.0	40.0
		18.0	19.0	39.0
	Test 2	18.0	11.0	23.0
		12.0	17.0	25.0
		28.0	16.0	37.0
	Test 3	9.0	29.0	40.0
		10.0	25.0	43.0
		22.0	18.0	37.0
	Mean±S.E.		15.7±6.6	18.7±5.3

Table 3에서 알 수 있듯이 각 수원지의 원수에는 평균 4.0 µg/l의 클로로포름이 함유되어

있었으나 염소처리 후에는 최저 $8 \mu\text{g/l}$, 최고 $43 \mu\text{g/l}$ 의 많은 클로로포름이 생성되어 있었으며, 특히 송수관 끝부분의 수도수를 채취한 노량진의 경우 평균치보다 훨씬 많이 생성되어 있음을 알 수 있었다. 비록 이러한 클로로포름의 양이 구미각국의 조사결과¹⁷⁾나 미국환경청의 허용치 보다는 적지만 우리 나라도 미국이나 일본처럼 전국적인 조사를 하여 수도수 제조방법의 개선과 더불어 원수의 상수도원으로서의 적격여부를 계속 감시하여야 될 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) Chromosorb 101 을 column 충전제로 사용하여 한강수를 분석한 결과, 클로로포름을 생성하는 전구물질인 에틸알코올과 아세톤이 존재함을 GC-MS 로 확인할 수 있었다.

2) 클로로포름의 회수율을 조사한 결과, 시료수가 350 ml 일 때 bubbling temperature 가 60°C , bubbling time 이 60 분, 그리고 헬륨의 유속이 60 ml/min 일 때가 회수율이 99%로 최적임을 알 수 있었다.

3) 클로로포름의 생성량은 온도와 pH 가 높을수록, 염소의 양이 증가할수록, 그리고 COD 가 큰 시료수일수록 증가됨을 알 수 있었으며 이중 특히 pH 가 가장 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

4) 서울의 수도물 중의 클로로포름의 양이 미 환경보호청에서 발표한 THM 의 허용농도인 $100 \mu\text{g/l}$ 보다는 적은 최저 $8 \mu\text{g/l}$, 최고 $43 \mu\text{g/l}$ 정도임을 확인할 수 있어 현재로서는 크게 염려할 바가 아니지만 앞으로는 계속적으로 한강수의 상수도원으로서의 적부를 감시하여야 하며 염소처리의 재검토 등 종합적인 정화방법이 강구되어야 할 것으로 믿어진다.

참 고 문 헌

1. J.J. Rook, Water Treatment and Examination, 23(1974), 234.
2. T.A. Bellar, J.J. Lichtenberg, R.C. Kroner, J. AWWA, 66(1974), 703.
3. J.J. Rook, *ibid*, 68(1976), 168.
4. R.R. Trussell, M.D. Umphres, *ibid*, 70(1978), 604.
5. B.G. Oliver, J. Lawrence, *ibid*. 71(1979), 161.
5. H.E. Stokinger, *ibid*, 69(1977), 399.
7. G.W. Pendygraft, et al, *ibid*, 71(1979), 120.
8. 浦野紘平, 水道協會雜誌, No. 548, 35:No. 549, 45: No. 550, 43(1980).
9. R.L. Jolly, "Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects," Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1978, Vol. 1, p. 80.
10. L.D. Kissinger, J.S. Fritz J. AWWA, 68(1976), 435.
11. J.M. Symons, A.A. Stevens, *ibid*, 69(1977), 546.
12. J.S. Young, P.C. Singer, *ibid*, 71(1979), 87.
13. J. Novák, J. Žlutický, V. Kubelka, J. Moskoký, J. Chromatogr., 76(1973), 45.
14. R.D. Lingg, et al, J. AWWA, 69(1977), 607.
15. M.A. Franson, "Standard Method for the Examination of water and waste water," 14th ed., American Public Health Association, New York, p. 38.
16. J.D. Johnson, "Disinfection water and wastewater," 2nd ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1977, p. 55.
17. J.M. Symons, et al, J. AWWA, 67(1975), 634.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 준 한국과학재단에 감사사를 드립니다.