

UV법에 의한 안정화 이산화염소 원액 성분 특성에 관한 연구

A study on the characteristics of the components of stabilized chlorine dioxide by UV method

김호순* · 안창진** · 윤제용*** · 이상덕****

Ho-Sun Kim* · Chang-Jin An** · Je-Yong Yoon*** · Sang-Duk Lee****

Abstract

Chlorine dioxide is being used to control THMs formation or taste & odor in water treatment plant. Recently, some operators or academic circles doubted the effectiveness of stabilized chlorine dioxide which is presumed as a liquid form of chlorine dioxide.

In this study, we investigated components which consist of stabilized chlorine dioxide in terms of chlorine dioxide and chlorite.

Two analytical methods used in this study are UV method and Iodometric method. Iodometric method is recommended by Korean EPA to check the purity of stabilized chlorine dioxide. The samples of stabilized chlorine dioxide from four water treatments were investigated and compared with that produced from chlorine dioxide generator on-site.

This study demonstrated that the component of stabilized chlorine dioxide was overwhelmingly chlorite (ClO_2^-) not chlorine dioxide (ClO_2) by UV method. It was also proved that Iodometric method (2nd method) recommended by Korean EPA could not differentiate between ClO_2 and ClO_2^- . Iodometric method (2nd method) recommended by Korean EPA should be revised accordingly to measure chlorine dioxide properly.

1. 서 론

상수처리의 목적중의 하나는 상수 원수 중에

존재할 지도 모르는 병원성 미생물을 사멸시켜 시민 건강을 보호하고자 한다. 국내에서는 염소를 사용하여 적정 수준의 살균 수준을 유지하도록 되어 있으나 89년 음용수에서 소독 부산물인 트리할로메탄의 생성이 보고된 이후에 대체 소독제에 대한 관심이 증대하고 있다. 이러한 대체 소독제로는 오존, 이산화염소, UV 등 다양한 것들이 있고 국내에서는 이산화

* 수원시 상수도 사업본부
** 수자원공사 수자원연구소
*** 아주대 환경공학과 조교수
**** 아주대 환경공학과 대학원

염소(ClO_2)가 가장 먼저 주목받아 정수장에 널리 보급되고 있다.¹⁾ 이산화염소는 염소와 달리 불 속의 유기물과 반응하여 트리할로메탄과 같은 치환 및 분해 반응의 소독 부산물을 형성하지는 않는 강력한 염소계 산화제이기는 하지만, Chlorite(ClO_2^-) 또는 Chlorate(ClO_3^-)로 전환되어 물 속에 잔류한다. Singer²⁾에 의하면 이산화염소가 Chlorite(ClO_2^-) 또는 Chlorate(ClO_3^-)로 전환되는 비율이 70% 이상인 것으로 보고하였다. 이러한 높은 전환율은 이산화염소 뿐만 아니라 Chlorite(ClO_2^-) 또는 Chlorate(ClO_3^-)의 독성³⁾ 때문에 관심을 집중시키고 있다. 사용된 이산화염소가 염소 이온으로까지 분해 소멸되는 것이 아니라 Chlorite(ClO_2^-) 또는 Chlorate(ClO_3^-)와 같은 무기 소독 부산물로 전환되는 것이기 때문에 정수장에서 사용할 수 있는 이산화염소의 양을 제한하는 요인이 될 뿐만 아니라 이산화염소 발생기에서 Chlorite(ClO_2^-) 부산물이 적게 생성되는 연구와 정수에서 Chlorite(ClO_2^-)를 제거하는 연구가 활발히 진행되었다.⁴⁾

국외의 이산화염소 및 이산화염소 소독 부산물 규제 경향을 살펴보면 미국 EPA의 경우 이산화염소, Chlorite(ClO_2^-), Chlorate(ClO_3^-)의 합이 1mg/L를 넘지 못하도록 하는 규정을 검토 중에 있으며 독일의 경우 이산화염소의 주입량을 0.2mg/L를 초과하지 않도록 규정하고 있다.¹⁾

따라서 국내의 정수장에서 사용중인 이산화염소 중에서 이산화염소의 비중이 얼마나 되며, 이산화염소 소독 부산물인 Chlorite(ClO_2^-), Chlorate(ClO_3^-)의 구성비가 얼마나 되는지는 매우 중요한 사항이 아닐 수 없다.

국내 정수장에서 이산화염소 사용은 크게 두 가지로 분류되는데 첫째는 이산화염소 발생기를 사용하여 현장에서 직접 이산화염소를 생산하여 사용하는 방법이다. 고농도 가스상의 이산화염소는 폭발성이 있어 염소가스처럼 보관하거나 다룰 수가 없어 현장에서 생산한 가스상의 이산화염소를 물에 흡수 희석하여 사용한다. 이산화염소를 사용하는 국외 대부분의 정

수장이 이 경우에 해당한다. 둘째는 액체상태로 안정화시킨 이산화염소를 사용하는 방식이다. 안정화 이산화염소란 불안정하여 저장이 어려운 것으로 알려져 있는 고농도 이산화염소에 첨가제 또는 안정화 조건을 부여하여 이산화염소 상태를 비교적 상기간 안정화시킨 방법을 말한다.⁵⁾

본 연구는 안정화 이산화염소의 성분 특성에 관한 연구로 정수장에서 현재 사용중인 안정화 이산화염소 용액 중의 성분특성을 조사하였다. 이와 같이 안정화 이산화염소에 대한 성분특성을 조사하게 된 경위는 현재 정수장에서 사용중인 안정화 이산화염소에 대하여 일부 정수장 종사자 또는 관련 학계 전문가들로부터 그 효능에 대한 문제제기⁶⁾가 있어 왔는데 체계적으로 조사가 진행된 바가 없어 일차적으로 안정화 이산화염소에 대한 성분 조사를 하게 되었다. 정수장에서 문제 제기된 내용으로 정수장 내에서의 조류번식을 막기 위하여 안정화 이산화염소를 사용했을 경우에 조류의 증식을 제어할 수 없었거나 불 속의 냄새 물질을 제어하기 위하여 사용한 경우 냄새제거 효과가 없었던 경우 등이다.

2. 시료 채취 및 연구방법

본 연구에 사용된 안정화 이산화염소는 경기도내에 안정화 이산화염소를 사용하는 3군데 정수장(표 1, K, B, S)과 경상북도의 한 정수장(표 1, P)에서 시료를 채취하였다. 이기에서 K와 S정수장 시료는 같은 회사의 제품이고 S정수장의 시약보관기간은 1달 미만이었다. 발생기 이산화염소를 사용하는 경기도내 1곳의 정수장(KA)에서 비교연구를 위해서 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 빛의 차광을 위해서 알루미늄코일로 싸 다음 4°C 냉장고에서 실험에 사용할 때까지 보관하였다. 실험을 할 때마다 UV법과 Iodometric 법에 의한 이산화염소 농도분석을 행하였다.

본 연구의 결과는 UV에 의한 이산화염소(ClO_2), Chlorite(ClO_2^-)의 농도를 측정하고

표 1. UV법과 Iodometric법을 이용한 안정화 이산화염소의 성분 분석

사 용 처	UV Mehtod (mg/L)		Idodometric Method (mg/L) [†]		비 고
	ClO ₂ ⁻	ClO ₂	ClO ₂		
K 정수장	102,000	TD [¶]	99,000		
B 정수장	52,000	TD	47,000		
P 정수장	131,000	TD			
S 정수장	76,000	TD	74,000		Fresh ClO ₂
KA 정수장 [‡]	TD	95 [¶]	100		

1) †: 환경부 추천(2종 분석법)

2) ¶: Trace Detected

3) ‡: 이산화염소 발생기

4) ¶: 문헌치 값 사용

총 이산화염소의 산화력을 Iodometric 법으로 측정 한 결과이다. 이산화염소 및 Chlorite (ClO₂⁻), Chlorate(ClO₃⁻)의 분석방법으로는 이산화염소 및 Chlorite(ClO₂⁻), Chlorate (ClO₃⁻)의 산화력을 환원제로 적정 하는 적정 법이 있는데 이러한 방법은 기본적으로 잔류염 소 측정법을 수정한 것이다.⁷⁾ 이러한 적정법으 로는 Iodometric법, DPD법, Amperometric법 이 있고 이러한 분석 방법들의 분석 원리는 이 산화염소 및 Chlorite(ClO₂⁻), Chlorate (ClO₃⁻)가 KI용액과 반응하여 생성되는 I₂ 즉, 총 산화력을 측정하는 것으로 pH조건에 따라서 는 원액과 같은 높은 농도의 이산화염소, Chlorite(ClO₂⁻), Chlorate(ClO₃⁻)를 분리하여 측정할 수 있다.⁵⁾

그러나, Iodometric법은 정수에서와 같은 낮 은 농도의 이산화염소, Chlorite(ClO₂⁻), Chlorate(ClO₃⁻)를 분리하여 측정할 수 없고 DPD법, Amperometric법은 이산화염소, Chlorite(ClO₂⁻), Chlorate(ClO₃⁻)를 분리하여 측정할 수 있으나 0.5mg/L 이하의 낮은 농도 에서 정확성이 의문시되고 있다. 위의 방법 외 에도 UV법, Flow Injection Analysis법, 이온크 로마토그래피법이 있는데 UV법은 이산화염소 와 Chlorite(ClO₂⁻)의 UV 흡광 영역의 차이를 이용한다. UV법은 고농도 순수 용액에서의 ClO₂, Chlorite(ClO₂⁻)의 농도를 측정하는데 적당하다.

본 연구에서는 UV법,⁴⁾ Iodometric법⁸⁾을 사 용하였다. 본 연구에서 사용한 Iodometric법은 환경부에서 추천한 2종 이산화염소 함량분석법 ⁸⁾으로 석당량의 회석된 시료에 요요드 칼륨 3g 과 초산시액 10mL를 가하고 암소에서 20분간 방치한 후에 0.1N 티오황산나트륨으로 적정하 였다. UV법은 이산화염소 (ClO₂)와 Chlorite(ClO₂⁻)가 각기 다른 특성 UV 흡광 영역을 가지고 있는 점을 이용하여 분석하였 다. 본 연구에서 표준 ClO₂ 용액은 중성 pH에 서 수행하는 Iodometric법⁷⁾으로 하였다.

ClO₂ 표준용액은 발생기 이산화염소에서 생 산된 이산화염소가스를 물에 포집 회석한 용액 을 사용하였고 Chlorite(ClO₂⁻) 표준용액은 NaClO₂를 사용하여 제조하였다. ClO₂, Chlorite(ClO₂⁻)의 농도를 나타내는 단위는 해 당되는 물질의 질량기준으로 나타냈었다.

3. 결과 및 토론

3.1 문제 제기

대부분의 국내 정수장에서 이산화염소의 사 용은 염소에 의한 소독부산물 즉 트리할로메탄 생성을 억제하는데 있다. 안정화 이산화염소를 사용하여 이산화염소 사용이 트리할로메탄 생 성에 미치는 영향을 파악하는 실험에서 이산화 염소 주입량의 차이가 트리할로메탄 생성 농도 에 거의 영향을 미치지 않았다(그림 1). 그림

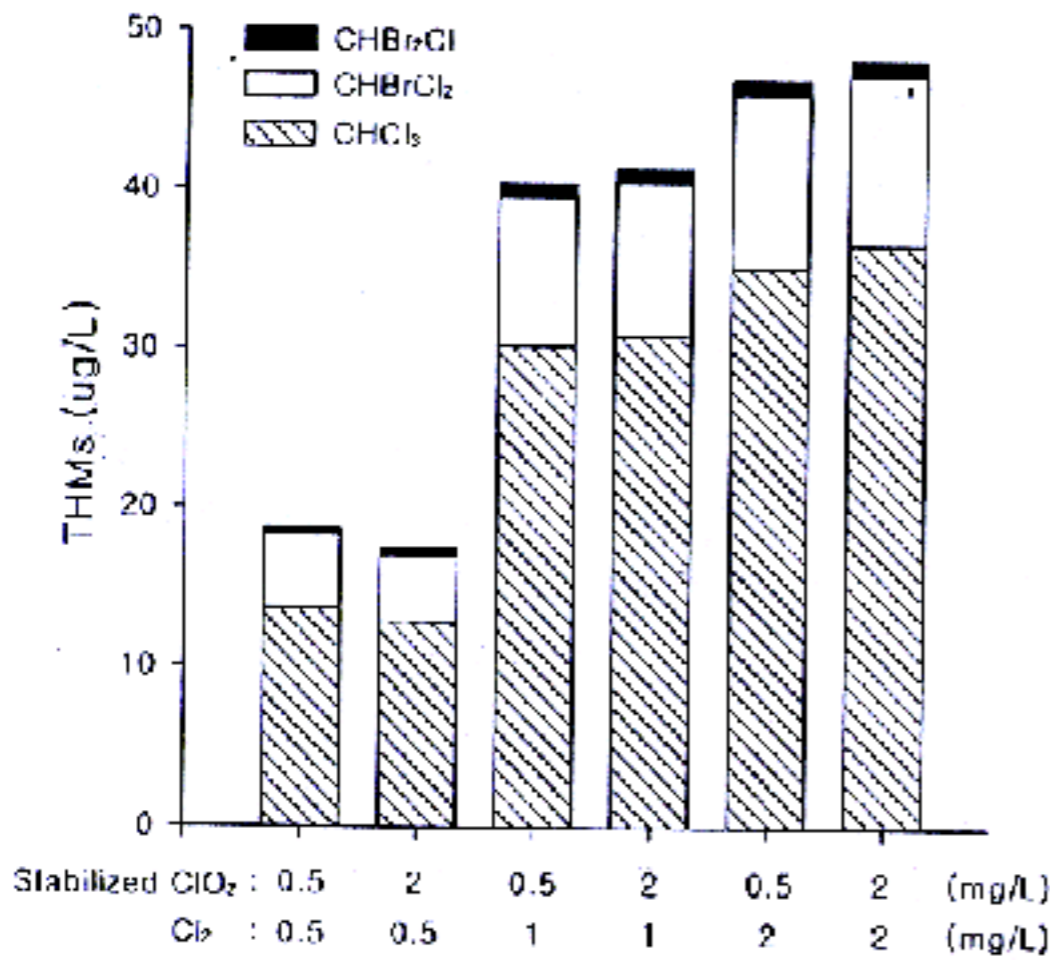


그림 1. 염소와 안정화 이산화염소 혼합 처리시 THMs 농도 변화

1에서 보면 K정수장의 원수를 사용하여 전처리제로 이산화염소의 양을 0.5mg/L와 2.0mg/L을 주입하고 염소 주입량을 0.5mg/L에서 2.0mg/L까지 변화시키면서 생성되는 트리할로메탄 농도와 성분비를 조사하였다. 트리할로메탄의 생성농도가 염소주입량에 의해 결정되는 것을 볼 수 있다. 위의 결과는 이산화염소가 트리할로메탄과 같은 소독부산물을 형성하지 않고 주입염소만이 트리할로메탄 농도 크기에 영향을 미친 것으로 판단할 수 있지만 강력한 산화제인 이산화염소 주입이 트리할로메탄 생성 전구체인 유기물 농도나 형태에 거의 아무런 영향을 미치지 않은 점에 주목하였다.

이산화염소는 오존과 같이 트리할로메탄을 형성시키지 않으나 용존 유기물의 농도와 형태의 변화를 가져와 동일한 염소주입량에 대한 트리할로메탄 농도의 10-30% 정도 저감하는 것으로 알려져 있다. 따라서 그림 1 실험에 사용한 안정화 이산화염소 농도나 성분에 문제가 있는 것이 아닌가 의문을 품고 다음 실험을 진행하였다.

3.2 UV법과 Iodometric법의 비교

이산화염소(ClO₂), Chlorite(ClO₂⁻)는 각기 다른 UV 흡광 영역을 가지고 있다.⁴⁾ 이산화염

소 용액은 발생기 이산화염소 용액을 사용하였고 Chlorite(ClO₂⁻)의 경우는 시약 NaClO₂를 이용하였다. 각각의 용액에서 UV 흡수 특성을 그림 2의 a와 b에 나타내었다. 그림 2의 a와 b에서 보면 이산화염소(ClO₂)는 359nm에서 크고 뚜렷한 UV흡광 band가 나타나고 Chlorite(ClO₂⁻)의 UV흡광 band는 작기는 하지만 이산화염소(ClO₂)의 359nm와 겹치지 않는 260nm에서 나타난다.⁹⁾

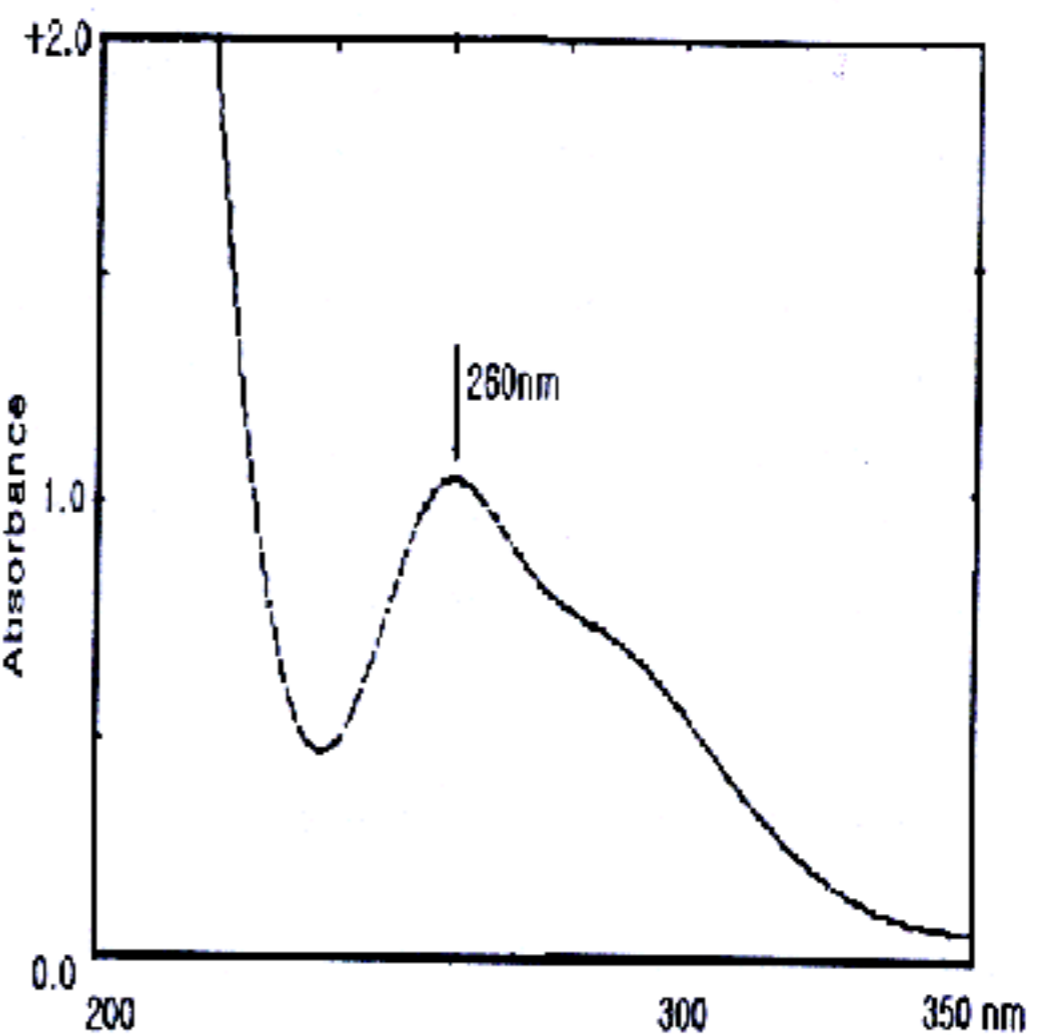
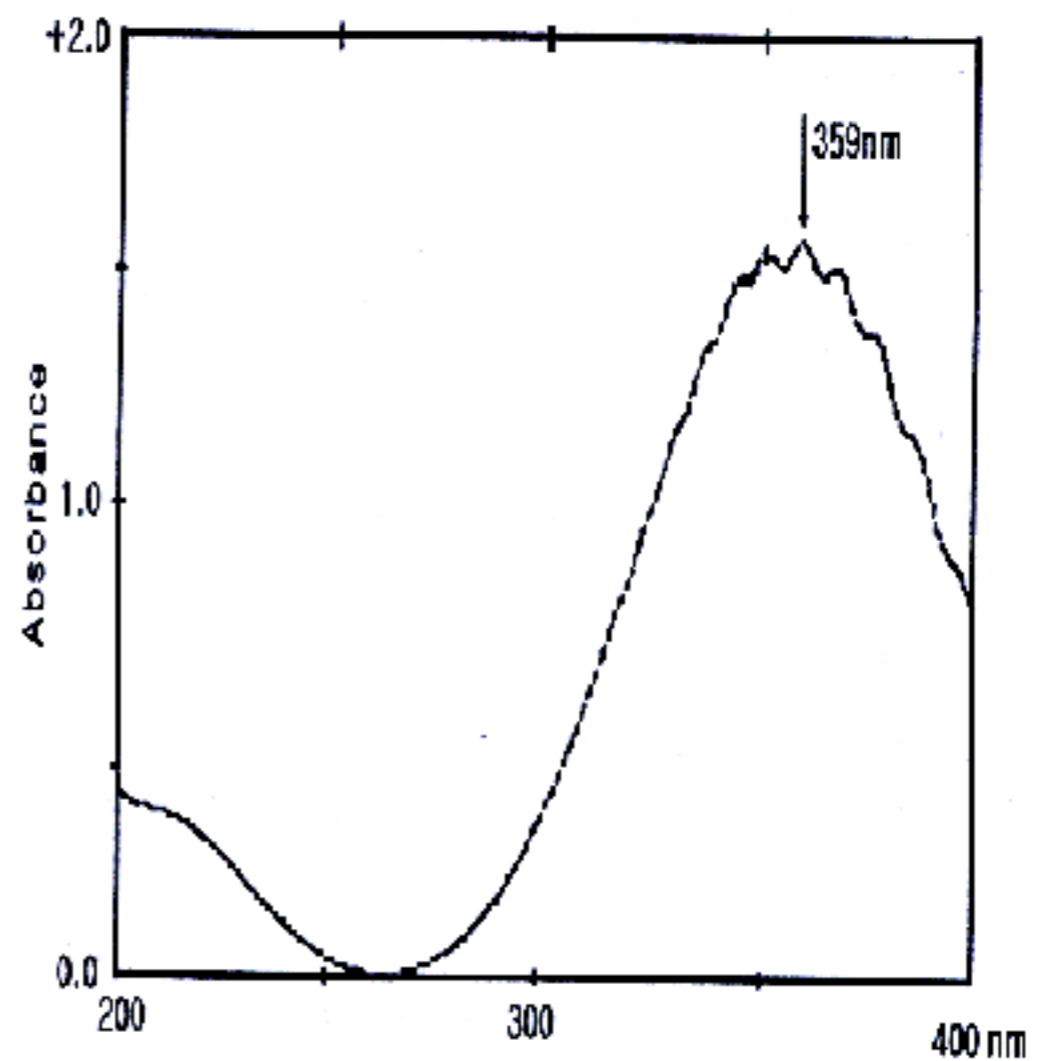


그림 2. a) ClO₂ Scanning graph
b) ClO₂⁻ UV Scanning graph

표 2. ClO₂, ClO₂⁻ UV 흡광계수 비교(M⁻¹cm⁻¹)

	본연구	문헌치
ClO ₂	1150	1210 ⁸⁾
ClO ₂ ⁻	130	126~140 ¹⁾

이산화염소의 흡광계수는 이산화염소 가스를 불에 포집 회석한 ClO₂표준용액을 Iodometric 법⁷⁾으로 표준 용액의 농도를 정량하고, 이 표준 용액의 359nm에서 흡광도를 측정을 한 후에 Iodometric으로 정량한 농도와 흡광도를 이용하여 흡광계수를 구하였다. Chlorite의 경우는 NaClO₂로 만든 표준용액을 이용하여 260nm에서 흡광도를 측정한 후 표준용액의 농도와 흡광도를 이용하여 Chlorite의 흡광계수를 구하였다.

표 2에 본 연구에서 구한 이산화염소(ClO₂), Chlorite(ClO₂⁻)의 흡광 계수와 문헌상의 값을 비교하였다. 표 2에서 보면 본 연구에서의 측정치가 문헌치와 매우 유사함을 알 수 있다. 따라서 다른 방해 물질이 존재하지 않는 한 UV흡광도법에 의한 이산화염소(ClO₂), Chlorite(ClO₂⁻)의 정량화가 가능하다.

표 1은 안정화 이산화염소를 사용하는 4군대 정수장에서 이산화염소 용액 시료와 발생기 이산화염소를 사용하는 1곳의 정수장에서 이산화염소 용액 시료를 이용하여 UV에 의한 이산화염소(ClO₂), Chlorite(ClO₂⁻)의 농도를 측정하였고 환경부에서 추천한 방법의 Iodometric법⁸⁾을 이용하여 이산화염소(ClO₂)를 측정 한 결과이다.

표 1에서 UV방법에 의한 분석결과를 보면 안정화 이산화염소시료의 경우 이산화염소(ClO₂)의 농도는 거의 측정되지 아니하고

Chlorite(ClO₂⁻)의 농도만이 52,000mg/L에서 131,000mg/L까지 검출되었다. 반면 이산화염소 발생기를 사용한 이산화염소 용액의 경우 이와는 반대로 이산화염소(ClO₂)만 측정되고 Chlorite(ClO₂⁻)는 측정되지 않았다. 발생기 이산화염소의 경우 전체 농도가 낮은 이유는 크게 회석된 상태에서 시료가 채취되었기 때문이다. 표 1의 결과를 요약하면 UV법은 3곳의 정수장의 안정화 이산화염소용액의 성분에서 이산화염소가 거의 검출되지 않은 한편 Chlorite(ClO₂⁻)는 매우 높은 농도로 검출되었다. 반면 환경부에서 추천한 Iodometric법은 3 곳 정수장의 안정화 이산화염소용액에서 UV법으로 검출된 ClO₂⁻와 비슷한 농도의 이산화염소농도를 검출하였다. UV법과 환경부가 추천한 Iodometric법에 의한 모순되는 결과에 대한 논의를 3.3에서 하였다.

3.3 환경부 추천 Iodometric 법⁸⁾의 문제점

이산화염소와 Chlorite(ClO₂⁻)는 각기 다른 UV흡광대를 가지고 있기 때문에 원액과 같이 다른 분석에 방해를 일으키는 다른 물질이 존재하지 않는 한 두 물질의 분리가 가능하고 Iodometric법도 pH조건에 따라서 원액과 같은 높은 농도의 이산화염소, Chlorite(ClO₂⁻), Chlorate(ClO₃⁻)를 분리하여 측정할 수 있다.⁷⁾ 따라서 표 1의 결과와 같이 서로 상반되는 결과를 기대할 수 없다. 본 장에서는 UV법과 환경부가 추천 한 방법 중 어느 방법이 잘못 되었는가를 밝히기 위하여 NaClO₂ 시약 용액을 Iodometric법과 UV법으로 측정하고 비교하였다(표 3). 환경부는 이산화염소 원액 농도

표 3. Iodometric법을 이용한 ClO₂ 측정(용액 NaClO₂)

분석방법	pH	Iodometric Method (mg/L as ClO ₂)	UV Method	
			ClO ₂ (mg/L)	ClO ₂ ⁻ (mg/L)
1종 분석방법	≅ 7.0	TD	TD	12,000
2종 분석방법	≅ 3.0	8,000		

에 따라 분석방법을 달리 추천하고 있다. 1종의 경우 농도가 0.5~1.7%, 2종의 경우 8%로 1종과 2종 용액의 분석조건 중 다른 것은 pH 조건이다. 1종 용액의 pH 조건은 중성인 반면 2종 용액의 pH 조건은 3성도이다.

표 3에서 보면 무게로 측정된 11.940mg/L as ClO_2^- 의 용액에서 1종의 분석 방법으로 측정하면 이산화염소로 검출되는 것이 전혀 없는 반면 2종의 분석방법으로 분석할 경우는 8.000mg/L가 이산화염소로 잘못 측정되고 있다. 즉 이산화염소가 전혀 없는 NaClO_2 시약에서 0.8%의 이산화염소를 측정하고 있다. 이러한 결과는 환경부 추천 Iodometric법이 전혀 이산화염소, Chlorite(ClO_2^-)를 구분하여 측정하고 있지 못함을 입증하고 있다. 따라서 대부분 정수장에 공급되는 안정화 이산화염소농도가 8-12%정도의 2종에 해당되기 때문에 원액 속에 ClO_2^- 가 많이 포함될 경우라도 이산화염소로 측정된다. 이러한 이유가 표 1에서 안정화 이산화염소를 UV법으로 측정할 경우에는 이산화염소는 거의 검출되지 아니하고 높은 Chlorite(ClO_2^-)가 검출되는 한편 환경부 추천 Iodometric법으로는 높은 농도의 이산화염소를 측정하게 되는 이유가 되는 것이다.

뿐만 아니라 환경부에서 추천한 이산화염소 분석방법에서 농도에 따라 1종과 2종의 분석방법의 차이를 두는 있는데 Iodometric법에 의한 이산화염소 분석 원리에 전혀 맞지 않다. 왜냐하면 농도 구분에 따라 분류된 1종과 2종의 분석조건 차이는 pH뿐인데 이러한 pH의 차이를 이용하여 Iodometric법에서는 높은 농도의 이산화염소, Chlorite(ClO_2^-)의 구분이 가능하게 되는 것이다. 따라서 표 3에서 중성 pH 영역에서 분석을 수행하는 환경부 추천 1종 방법에서는 NaClO_2 시약 용액에서 2종 방법과는 다르게 전혀 이산화염소를 측정하지 않는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 정수장에서 염소주입에 따른 트리할로메탄과 같은 소독 부산물의 생성을 억

제하기 위해서 널리 사용되는 안정화 이산화염소의 구성 성분을 조사하였다. 이산화염소는 염소와는 달리 염소계 소독 부산물을 생성하지 않아 정수장에서 염소를 대체할 수 있는 소독제로 주목받았으나 주입 이산화염소의 상당 부분이 Chlorite(ClO_2^-), Chlorate(ClO_3^-)과 같은 독성이 입증된 부산물로 전환되기 때문에 정수장에서 주입할 수 있는 이산화염소의 활용도를 제약하여 왔다. 따라서 국내의 안정화 이산화염소는 Chlorite(ClO_2^-), Chlorate(ClO_3^-)가 아닌 이산화염소(ClO_2)로 엄격하게 관리되어야 한다.

본 연구에서는 UV법에 의한 안정화 이산화염소를 사용하는 4곳의 정수장 시료 성분을 분석한 결과가 이산화염소는 거의 검출되지 않은 반면 높은 농도의 Chlorite(ClO_2^-)가 검출되었다. 또한 환경부가 추천한 Iodometric법(2종)이 이산화염소와 Chlorite(ClO_2^-)를 구분하여 측정하는 것에 부적절함을 표준 NaClO_2 시약 용액을 이용하여 입증하였다.

현재 국내에서 안정화 이산화염소를 공급하는 회사가 몇 개 있으나 이러한 회사들 전부가 안정화 이산화염소 용액 성분상의 문제점이 있는지는 본 연구에서는 확인되지 않고 있고 용액 제조공정상의 어떤 점이 이러한 문제점을 야기하였는지는 확실하지 않다.

그러나 Chlorite(ClO_2^-)는 산화력이 이산화염소(ClO_2)비하여 크게 떨어져 소기의 정수처리 목적을 달성하지 못할 뿐만 아니라 그보다도 더욱 중요한 것은 인체에 해로운 소독 부산물로 정수처리에 사용해서는 안된다는 점이다. 뿐만 아니라 이산화염소와 Chlorite(ClO_2^-)를 구분하여 측정하지 못하는 환경부에서 추천한 분석방법은 수정되어야 한다.

따라서 보다 체계적인 연구와 조사를 통하여 전국적으로 사용되고 있는 안정화 이산화염소의 성분 특성이 조사되어야 할 뿐만 아니라 Chlorite(ClO_2^-)가 다량 포함되어 있는 안정화 이산화염소 사용을 중지시키는 등 신중한 행정적 조치가 있어야 하겠다.

참고문헌

1. 정승우, 오현제, 박훈수, 강준원, 최승일: "이산화염소 반응 특성과 이온크로마토그래피를 이용한 이산화염소체 분석법", 대한 환경공학회지, 17권, No. 6, pp.543~552, 1995.
2. Singer, P.C.: "Alternative Oxidant and Disinfectant Strategies for Controlling Trihalomethanes Formation", EPA-600/S2-88/044, Cincinnati, Ohio, Oct., 1988.
3. Tardiff, R.G.: "Chlorine Dioxide in Drinking Water: A Current Perspective, in Chlorine Dioxide: Drinking Water Issues", Second International Symposium, May, pp.45~61, 1992.
4. White, G. C. : "The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants", Van Nostrand Reinhold, 3rd Ed., pp.980~1022, 1992.
5. (주)제아린아세아: "상수도와 이산화염소(두오존)", pp.4~55.
6. 수자원 공사: "대청용수내 고도정수처리직용방안 연구(2차년도)", 기술자료 207호, pp.97-104, 1994.
7. American Water Works Association: "Standard Method", 18th edition, pp. 4-53~4-55, 1992.
8. 환경부: "수처리제 규격 및 기준", 경기도, pp.38~39, 1994.
9. Aieta E. M. and James D. B.: "A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment", Journal of American Water Works Association, pp.62~69, 1986.