

## 클로라민의 소독특성에 관한 연구

김평청 · 우달식 · 남상호  
건국대학교 환경공학과

# A Study on the Characteristics of Chloramination as an Alternative Disinfectant in Drinking Water

Pung Chung Kim, Dal Sik Woo and Sang Ho Nam  
Department of Environmental Engineering, Kon-Kuk University

### ABSTRACT

This study was carried to investigate the characteristics of chloramination as a secondary disinfection in drinking water distribution system. The raw water comes from midstream of Han river. In the range of pH 6~8, preformed chloramine of  $Cl_2/NH_3-N$  ratio 5:1 had the HPC inactivation of more than 99% with lower pH and shorter contact time and available chloramine residual was decreased a little. In the chloramines of  $Cl_2/NH_3-N$  ratio 3:1 ~ 5:1, the higher  $Cl_2/NH_3-N$  ratio, the much inactivation of HPC was increased, but as contact time was longer, HPC inactivation of  $Cl_2/NH_3-N$  ratio 3:1 ~ 5:1 were equaled. Bactericidal activity of free chlorine and postammoniation was influenced by free available chlorine completely and that of preammoniation was affected a little by free available chlorine first and available chloramine later. So, the order of bactericidal activity was as follows : free chlorine  $\approx$  postammoniation > preammoniation > preformed chloramine.

**Keywords** : Chloramination, Alternative disinfectant, Drinking water distribution system, Monochloramine, Free chlorine

## I. 서 론

상수처리에서 소독은 수돗물 중 병원성 미생물을 불활성화시키는 공정이다. 염소는 가장 널리 사용되고 있는 소독제로서 소독력이 강하고 잔류성이 뛰어나며 가격이 저렴한 반면, 잔류염소농도가 감소하면 종속영양세균이 유기탄소 등의 영양물질을 이용하여 배·급수관망내에서 재성장을 할 수 있다.<sup>1)</sup> 미생물 재성장은 수인성 질병의 원인이 될 뿐만 아니라 탁도, 맛과 냄새, 관부식, 관단면축소 등의 문제를 야기한다.<sup>2,3)</sup> 미생물의 재성장을 방지하기 위해 과잉의 염소를 주입하면 수중의 용존 유기물질과 염소가 반응하여 발암물질인 THMs(Trihalomethanes) 및 기타 소독 부산물을 생성한다. 소독부산물의 생성을 억제하기 위한 방법은 염소주입 위치의 변경, 정수처리공정의 개선, 클로라민과 같은 염소이외의 대체 소독제 사용 등이 있다. 지금까지 이와 관련된 국내 연구의 대부분은 기존 처리공정의 개선, 즉 응집공정, 후속공정으로써 오존 전처리에 이은 생물활성탄(Biological Activated Carbon)공정 등<sup>4)</sup>이고 소독방법, 특히 클로라민 소독방법에 관한 연구는 미미

하였다.

클로라민은 1차소독제라기보다 배급수관내 2차오염을 방지하기 위한 소독제로서 염소와 암모니아성 질소를 반응시켜 얻은 모노클로라민을 주입하는 방법이다.<sup>5)</sup> 클로라민 공정은 암모니아성 질소와 염소를 어떻게 주입하는가에 따라 1) 별도의 공정에서 고농도의 염소와 암모니아성 질소주입(Preformed chloramine) 2) 염소와 암모니아성 질소의 동시주입(Concurrent addition) 3) 염소주입 후 암모니아성 질소주입(Postammoniation) 4) 암모니아성 질소주입 후 염소주입(Preammoniation)으로 나눌 수 있다.<sup>6)</sup> 클로라민 소독제의 이용은 THMs와 같은 유해소독부산물의 생성을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라 유리염소에 비하여 잔류성이 뛰어나 배·급수관망에서 일정 잔류농도를 지속적으로 유지시킬 수 있다. 또한 생물막을 쉽게 파괴시킬 수 있고, 배·급수계통의 미생물 재성장을 억제하며 맛과 냄새를 감소시킬 수 있다.<sup>7)</sup> 이러한 클로라민의 장점으로 미국 캘리포니아주의 Metropolitan water district에서는 연방환경성(US EPA)의 THMs 등 염소소독 부산물에 대한 규제에 대응하기 위해 클로라민소독법으로 전환하였다.<sup>8)</sup> 미

국에서는 클로라민 소독공정이 1958년 2.6%에 불과하던 것이 1990년에는 약 23%로 증가하였다.<sup>9)</sup> 미국 연방 환경청은 THMs의 최대허용농도(Maximum Contaminant Level, MCL)를 0.1 mg/l에서 제1단계로 1998년 6월부터 0.08 mg/l로 감소시키는 1차소독제/소독부산물(D/DBPs)에 관한 법률을 제정하였으며, 2002년까지는 건강위해성을 고려하여 THMs 및 HAAs(Haloacetic acids)를 각각 0.04 mg/l와 0.03 mg/l로 강화할 계획이다. 따라서 수도사업자들은 앞으로 배·급수관망내 2차소독제로서 클로라민을 더욱 많이 사용할 것으로 예상된다. 한편 클로라민은 유리염소에 비하여 소독력이 약하고 반응시간이 길며, 경우에 따라 암모니아성 질소의 존재로 이미 관내에 형성되어 있는 생물막에 의해 질산화 일어날 수 있는 개연성도 배제할 수 없다.<sup>10)</sup> 그러나 염소와 암모니아성 질소의 비( $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$  비) 증가, 클로라민 잔류농도 증가, 간헐적인 유리염소 주입 등으로 이러한 문제점을 해결할 수 있다.<sup>11)</sup>

본 연구는 국내 실제 정수장에서 한번도 적용해 보지 못한 클로라민 소독법(Chloramination)에 대한 기초자료를 제공하고자 pH에 따른 클로라민의 소독효과, 염소와 암모니아성 질소의 비와 주입방법에 따른 미생물의 소독효과에 대해서 평가하였다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

#### 1) 시료

본 연구에 사용된 시료는 올림픽대교 인근의 한강 상수원수를 임의채취방법(grab sampling)으로 채취하였다. 시료는 Whatman No. 42 여지(pore size 2.5  $\mu\text{m}$ )로 여과하고 25°C에서 하루동안 배양한 후 일부를 취하여 실험하였다. 시료의 pH는 7.3~7.6, DOC(Dissolved Organic Carbon)는 2.3~2.8 mg/l,  $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 0.15~0.35 mg/l, 알칼리도는 55~65 mg/l as  $\text{CaCO}_3$ 이었다.

#### 2) 클로라민 표준용액

염소 표준용액은 12% 차아염소산나트륨( $\text{NaOCl}$ )용액을 Millipore사(Bedford, USA)의 초순수로 희석하여 1000 mg  $\text{Cl}_2/\text{l}$ 로 실험할 때마다 조제하여 사용하였다. 암모니아성 질소 표준용액은 염화암모늄( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )용액을 사용하여 1000 mg  $\text{NH}_3\text{-N}/\text{l}$ 로 조제하였다. 클로라민 표준용액은 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 0.1 N  $\text{NaOH}$ 를 이용하여 pH 8로 조절한 후 염소 표준용액과 암모니아성 질소 표준용액의 질량비를 각각 3:1, 4:1, 5:1로 하여 클로라민농도 1000 mg  $\text{Cl}_2/\text{l}$ 를 조제하였다.

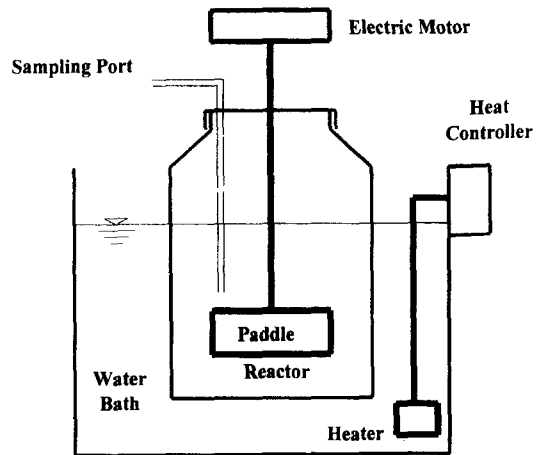


Fig. 1. Schematic diagram of batch reactor.

### 3) 초자세척 및 멸균

소독실험에 사용하는 모든 초자와 시료배양을 위한 유효용량 4,000 ml의 갈색경질 유리병은 황산원액과 중크롬산을 혼합한 용액에 24시간 이상 방치한 후 증류수로 수회 세척하고, 고압증기멸균기를 이용하여 121°C에서 15분간 멸균하였다.

### 4) 실험장치

본 연구에 이용된 회분식 반응조는 암모니아성 질소와 염소의 혼합, 소독제와 시료와의 반응을 위해 준비되었으며, Fig. 1과 같다. 반응조는 유효용량 4000 ml의 사각유리jar로 가로 15 cm, 세로 15 cm, 높이 20 cm이며, 반응조내의 혼합을 위한 사각 임펠러는 폭 3 cm, 높이 7.5 cm로 제작하였다. 반응조의 온도조절은 자동 온도 조절장치가 부착된 수욕조를 사용하였다.

## 2. 실험 방법

### 1) 미생물 배양

본 연구에서 이용된 인공 미생물 배양액은 BOD 희석수에 글루코스와 글루타민산을 50:50으로 한 탄소원 인공시료 0, 1, 3, 5, 9 mg C/l를 주입한 후 완충용액을 주입하여 pH 7로 조절하였다. 한강수는 Wattman No. 42(pore size 2.5  $\mu\text{m}$ )로 여과하여 원생동물을 제거한 후 일정량(1%V/V)의 HPC(Heterotrophic Plate Count) 세균을 준비된 인공 미생물 배양액에 접종하였다. 이 시료는 25±1°C에서 2일 배양하여 일반세균(HPC)이 10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup> cfu/mg가 되도록 하였다. HPC 세균 실험은 시료를 취한 후 염소와 세균이 더 이상 반응하지 않도록 하기 위해 0.1 N Sodium thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0.1 ml 과 손상된 세균을 빨리 복구시키기

위해 0.1% Peptone용액 2ml이 든 시료병에 10ml이 되도록 시료를 취하여 R2A배지에서 배양하였다.

2) pH에 따른 클로라민의 소독력

미생물 배양액은 pH를 6, 7, 8로 조절한 후 25°C, 3일간 배양하였다. 이 미생물 배양액에 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비 5:1의 Preformed chloramine 1mg/l를 주입하여 접촉시간에 따른 HPC 세균과 클로라민 잔류농도를 측정하여 클로라민의 소독력을 평가하였다.

3) Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비에 따른 HPC 세균의 사멸률

예비실험에서 모노클로라민이 최대 생성되는 pH와 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비의 조건은 각각 pH 7~8, Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비 3:1~5:1임을 확인한 바, 본 연구에서는 25°C, pH 7로 고정하고, Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비를 3:1, 4:1, 5:1로 설정하여 암모니아성 질소를 주입하고 5분 후 염소를 각각 1.5mg/l 주입하여 HPC 세균의 사멸률을 검토하였다.

4) 염소와 암모니아성 질소 주입방법에 따른 클로라민의 소독력

본 연구는 25°C, pH 7의 조건에서 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비 5:1인 각각의 클로라민(Preformed chloramine, Postammoniation, Preammoniation)과 유리염소를 1, 2, 3mg/l 주입하여 접촉시간에 따른 HPC 세균의 사멸률과 총 잔류염소농도를 검토하였다.

가하였다. 0, 1 mg C/에서 최대 HPC는 6.5 log cfu/ml이었으며 3, 5, 9 mg C/에서는 7.2~7.5 log cfu/ml이었다. HPC가 최대가 되고 DOC농도가 최소가 되는 배양시간은 2~3일이었다.

따라서 본 실험에서 접종액은 임의로 배양시간 3일, 탄소농도 3 mg/l을 주입하여 배양하였다.

2. pH에 따른 클로라민의 소독력

접촉시간에 따른 Preformed chloramine에 의한 HPC

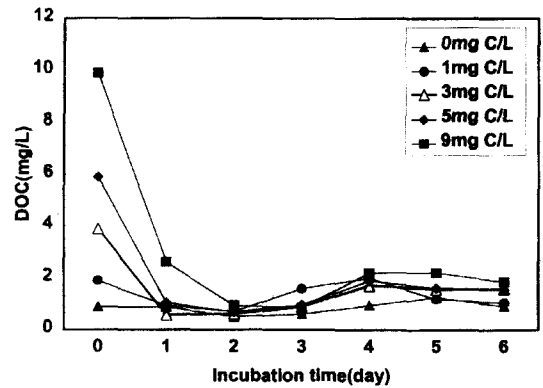


Fig. 3. Variations of DOC concentration with incubation time.

III. 결과 및 고찰

1. 접종액 배양

7일 동안 배양한 접종액의 HPC 세균의 성장과 DOC 농도변화는 Fig. 2, 3과 같다.

초기 HPC는 3.0~3.8 log cfu/ml이었다. 배양 3일째 HPC는 최대가 되었으며 이후 서서히 감소하였다. DOC농도는 배양 2일째 최소가 되었으며 이후 약간 증

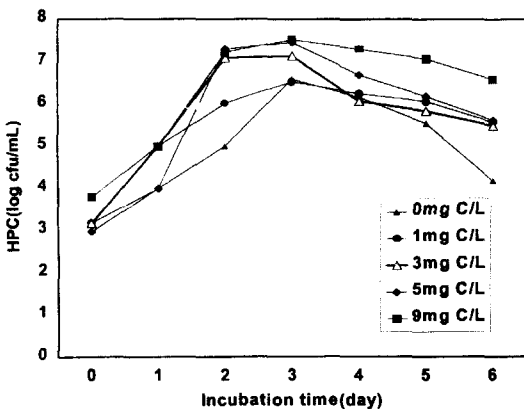
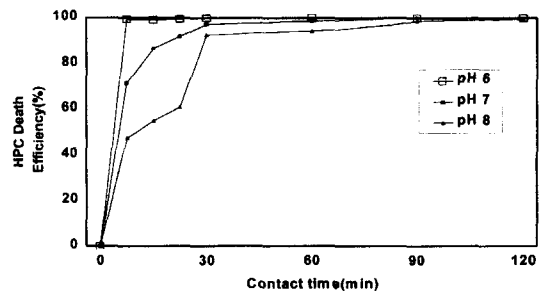
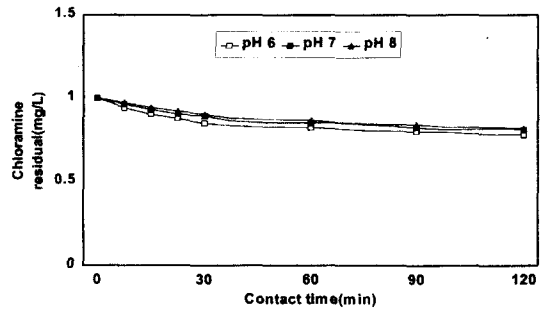


Fig. 2. Variations of HPC bacteria with incubation time.



(a) HPC death efficiency



(b) Chloramine residual

Fig. 4. (a) HPC death efficiency and (b) chloramine residual with pH 6, 7, 8 and contact time in 1 mg/l preformed chloramine.

세균과 클로라민 잔류농도는 Fig. 4와 같다. pH 6, 7, 8에서 HPC 세균의 사멸률이 99%이상<sup>12)</sup> 되는 접촉시간은 각각 5, 90, 120분이었다. 이때의 사멸률은 99.3, 99.9, 99.5%이었고, 클로라민 잔류농도는 0.94, 0.82, 0.84 mg/l이었다. HPC 세균의 사멸률은 pH가 낮을수록 짧은 접촉시간내에 99% 이상이 되었으며, 클로라민의 소모량도 적었음을 알 수 있었다. 이는 pH가 낮을수록 수소이온(H<sup>+</sup>)농도에 의해 세포내부로 물질전달이 용이하고, 염소와 암모니아성 질소의 반응이 느리므로 클로라민이 형성되기 전에 미처 반응하지 않은 염소에 의한 영향이 크기 때문으로 생각된다.

**3. Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비에 따른 HPC 세균의 사멸률**

본 연구는 pH 7, Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비 3:1, 4:1, 5:1의 실험조건하에서 암모니아성 질소를 주입하고 5분 후 염소를 각각 1.5 mg/l 주입하여 HPC 세균의 사멸률을 검토하였으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다.

접촉시간 5분 후 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비 3:1, 4:1, 5:1일 때, HPC 세균의 사멸률은 각각 92.5, 94.4, 96.1%이었다. 99%이상의 사멸률을 보인 것은 접촉시간이 각각 90, 60, 60분이었으며, 이때 사멸률은 99.2, 99.1, 99.4%이었다.

따라서 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비가 클수록 HPC 사멸률은 약간 증가하였지만 접촉시간이 길어짐에 따라 거의 비슷해짐을 알 수 있었다. 이것은 염소가 암모니아성 질소와 반응하기 전에 주입한 염소의 영향과 클로라민이 생성된 후에는 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비가 클수록 염소가 암모니아성 질소의 정량 및 반응과정에 있어서 화학양론적으로 불안정한 평형상태에 기인한 것으로 생각된다.

**4. 염소와 암모니아성 질소 주입방법에 따른 클로라민의 소독력**

클로라민(preformed chloramine, postammoniation,

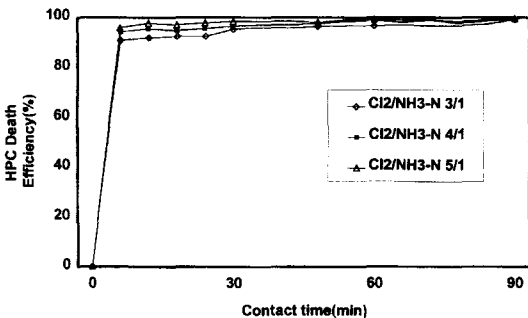


Fig. 5. HPC death efficiency with Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 3:1, 4:1, 5:1.

preammoniation)과 유리염소 1, 2, 3 mg/l 주입한 후 접촉시간에 따른 HPC 세균의 사멸률과 총 잔류염소농도의 변화는 Fig. 6~8과 같다.

유리염소의 주입농도가 1, 2, 3 mg/l 일 때 5분의 접촉시간으로 HPC 세균의 사멸률은 99.9%이상이었으며, 이때 유리잔류염소는 각각 0.7, 1.69, 2.45 mg/l이었다.

Preammoniation과 preformed chloramine방법에 의한 HPC 세균의 사멸률을 검토한 결과, 99%이상의 사멸률을 보인 접촉시간과 이때의 클로라민 잔류농도는 클로라민 주입농도 1 mg/l 일 때는 각각 90, 90분, 0.87, 0.93 mg/l, 클로라민 2 mg/l 주입시 각각 30, 60분, 1.9, 1.84 mg/l, 클로라민 3 mg/l 주입시 각각 10, 30분, 2.92, 2.94 mg/l이었다.

Postammoniation의 경우 염소를 주입하고 5분 후 클로라민 잔류농도를 1, 2, 3 mg/l 로 하기 위하여 염소 주입농도를 1.5, 2.5, 3.5 mg/l 로 하여 실험한 결과, 유리염소에 의해 5분 이내에 99.9%이상의 사멸률을 보였으며, 이때 유리잔류염소는 각각 0.94, 1.85, 2.88 mg/l

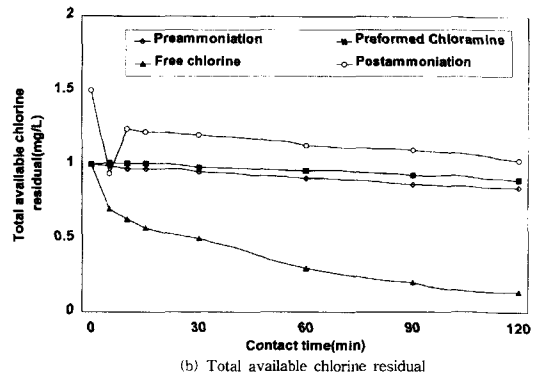
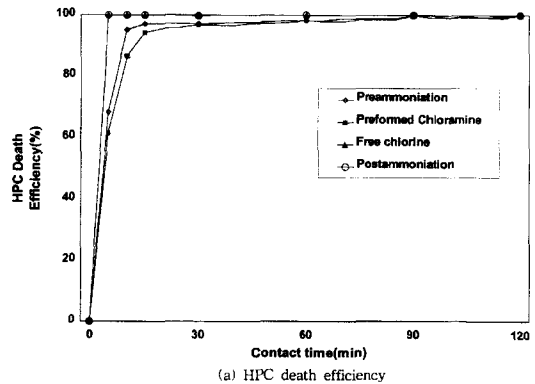


Fig. 6. (a) HPC death efficiency and (b) total chlorine residual with contact time in 1 mg/l free chlorine and chloramine.

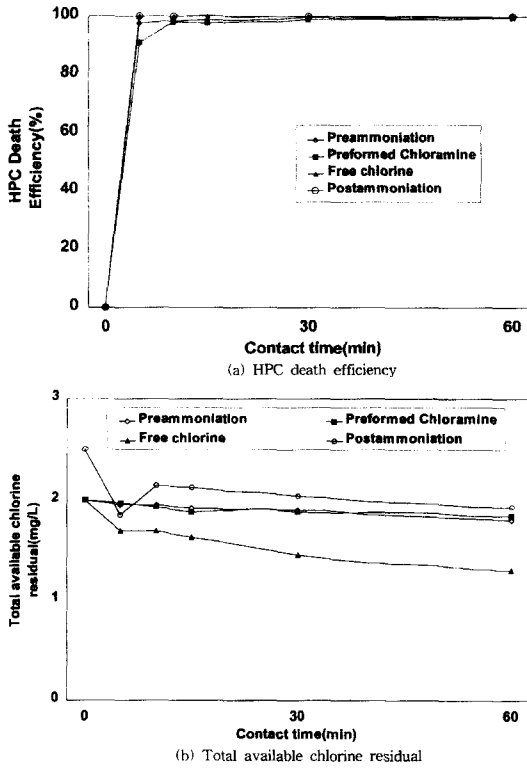


Fig. 7. (a) HPC death efficiency and (b) total chlorine residual with contact time in 2 mg/l free chlorine and chloramine.

이었다. 10분 후 클로라민 잔류농도는 1.24, 2.14, 3.08 mg/l 이었으며, 이는 암모니아성 질소를 주입하기 전에 유리염소와 미량의 클로라민이 공존하였기 때문이라 생각된다. 클로라민에 의한 HPC 세균의 불활성화는 큰 영향이 없었다.

Preformed chloramine과 달리 암모니아성 질소를 먼저 주입한 preammoniation은 염소가 암모니아성 질소와 반응하는 과정에서 클로라민이 형성되기 전에 유리염소에 의해 먼저 소독효과가 일어나고 2차적으로 클로라민에 의해 미생물사멸이 일어났다고 생각된다.

Free chlorine과 염소를 먼저 주입한 postammoniation의 소독력은 유리염소에 의한 영향이 절대적이었지만 실제 적용시에는 암모니아성 질소를 주입하기 전 유리염소와의 접촉시간이 매우 중요하며, 접촉시간에 따른 미생물소독과 THMs간에 상관관계가 있을 것으로 판단된다.

염소와 암모니아성 질소의 주입방법에 따른 미생물 소독력은 free chlorine ≃ postammoniation > preammoniation > preformed chloramine 순이었다.

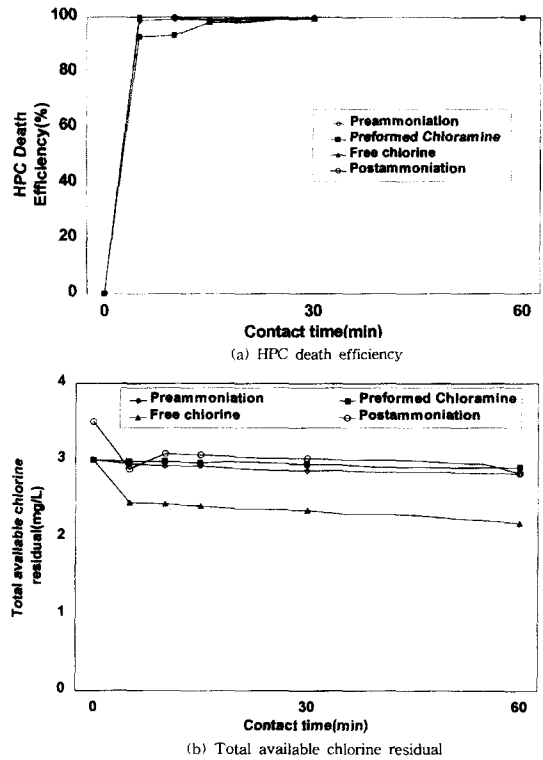


Fig. 8. (a) HPC death efficiency and (b) total chlorine residual with contact time in 3 mg/l free chlorine and chloramine.

#### IV. 결 론

본 연구는 현재 수도권 시민들의 상수원수로 이용되고 있는 한강수를 대상으로 배·급수계통의 2차 소독을 위한 클로라민의 소독특성을 고찰하였다. 그 결과로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. pH 6~8의 범위에서  $Cl_2/NH_3-N$  비 5:1의 preformed chloramine은 pH가 낮을수록 5분의 접촉시간만으로도 HPC 세균의 사멸률은 99%이상이었으며, 클로라민의 소모량도 적었음을 알 수 있었다.
2.  $Cl_2/NH_3-N$  비 3:1~5:1의 범위에서  $Cl_2/NH_3-N$  비가 클수록 HPC사멸률은 약간 증가하였지만 접촉시간이 길어짐에 따라 거의 비슷해짐을 알 수 있었다.
3. 미생물의 소독효율은 염소와 암모니아성 질소의 주입방법에 따라 free chlorine와 postammoniation은 염소의 영향이 절대적이었다. Preammoniation은 암모니아성 질소의 존재 중에 염소를 주입함으로써 염소가 암모니아성 질소와 반응하기 전에 미생물과의 접촉에 의

해 소독효과 있었으며, 이후 클로라민이 형성되면서 소독효과가 현저히 줄었다. Preformed chloramine은 클로라민으로 인해 다른 소독법보다 소독력이 떨어짐을 알 수 있었다.

### 참고문헌

- 1) Moll, D. M., Wang, J. Z. and Summers, R. S.: NOM removal by distinct microbial populations in biofiltration processes, in Proceedings of the 1995 AWWA Annual Conference, Anaheim, California, 1995.
- 2) Gibbs, R. A.: Bacterial growth within a water distribution system, Ph. D. Dissertation, University College London, Gower St., London, 1992.
- 3) Krasner, S. W., McGuire, M. J., Jacangelo, J. G., Patania, N. L., Reagan, K. M. and Aieta, E. M.: The occurrence of disinfection by-products in U.S. drinking water, *J. AWWA*, **81**(8), 41-50, 1989.
- 4) 우달식, 남상호 : 생물활성탄 유동상법에 의한 상수원수의 생물학적 전처리공정, *한국환경위생학회지*, **24**(1), 38-46, 1998.
- 5) Wolfe, R. L. and Olson, B. H.: Inorganic chloramines as drinking water disinfectants, *J. AWWA*, **76**(3), 74-88, 1984.
- 6) Kirmeyer, G. J., Foust, G. W., Pierson, G. L., Simmler, J. J. and LeChevallier, M.W.: Optimizing chloramine treatment, AWWA Research Foundation report, 1993.
- 7) Douglas, G. N. and Ferguson, A. M.: Great Vancouver's water quality improvement plan-balancing the risks, in Proceedings of the 1992 AWWA Annual Water Quality Technology Conference, Philadelphia, 1992.
- 8) Edward, G. M., Michael, J. M., Marshall, K. D., Sylvia, E. B. and Stuart, W. K.: History of converting from chlorine to chloramines in southern california, 12th Federal Convention Australian Water and Wastewater Association, 1987.
- 9) AWWA and AWWARF: Water industry data base, Denver, Colo., 1990.
- 10) Kirmeyer, G. J., Jacangelo, J., Wilczak, A. and Wolfe, R.: Nitrification occurrence and control in chloraminated water system, AWWARF report, 1995.
- 11) Kouame, Y. and Haas C. N.: Inactivation of *E. Coli* by combined action of free chlorine and monochloramine, *Wat. Res.*, **25**, 1027-1032, 1991.
- 12) Maki, J. S., Lacroix, S. J., Hopkins, B. S. and Staley, J. T.: Recovery and diversity of heterotrophic bacteria from chlorinated drinking water, *Appl. Environ. Microbiol.*, **51**(5), 1047-1055, 1986.