

pH 변화에 따른 클로라민 생성과 분해 특성

조 관 형 · 김 평 청* · 우 달 식** · 조 영 태***
청운대학교 토목환경공학과 · 한국환경기술진흥원
(재)한국계면공학연구소 · *충청대학 생명공학부
(2002년 3월 6일 접수; 2002년 4월 19일 채택)

The characteristics of chloramine formation and decay with pH variation

Kwan-Hyung Jo, Pyung-Chong Kim,* Dal-Sik Woo** and Young-Tai Cho***

Dept. of Civil & Environmental Engineering, Chungwoon University, Hongsung 350-701, Korea

*Korea Institute of Environmental Science and Technology, Seoul 122-706, Korea

**Korea Interfacial Science and Engineering Institute, Seoul 137-132, Korea

***Faculty of Biotechnology, Chungcheong College, Cheongju 363-890, Korea

(Manuscript received 6 March, 2002; accepted 19 April, 2002)

This study was conducted to investigate the characteristics of chloramination as a secondary disinfection in a drinking water distribution system. At the range from pH 6 to pH 8, monochloramine was predominant with a trace of dichloramine, and the free chlorine was detected after breakpoint. At 25°C, the breakpoints of pH 6, 7 and 8 appeared when the weight ratios of chlorine to ammonia nitrogen were 11:1, 9:1 and 10:1 respectively, and the peak points on the breakpoint curves at pH 6, 7 and 8 were in the Cl₂ / NH₃-N ratio of 9:1, 6:1 and 5:1 respectively. As pH increased from 6 to 8, maximum point of monochloramine on the breakpoint curve was moved from 7:1 to 5:1 in the weight ratio of chlorine to ammonia nitrogen. The maximum concentration of monochloramine was formed at the pH values of 7~8 and in the Cl₂ / NH₃-N ratio below 5:1. As the Cl₂ / NH₃-N ratio increased and the pH lowered, chloramines decay proceeded at an increased rate, and residual chloramines lasted longer than the residual free chlorine. The monochloramine and the dichloramine were formed at pH 6, and then the dichloramine continued increasing with contact time.

Key words : chloramination, monochloramine, Cl₂ / NH₃-N ratio, residual free chlorine

1. 서 론

정수처리시 염소는 미생물의 안정성을 확보하기 위해 특정한 오염물질의 산화처리에 널리 사용되고 있으나, 이의 과다한 사용으로 인해 인체 위해성이 있는 염소계 소독부산물 문제를 야기시키고 있다. 이러한 소독부산물로 인해 오존이나 이산화염소 등의 대체소독방법이 제시되고 있으나, 잔류성의 문제점으로 배·급수관망에서의 염소 첨가 등 여전히 염소에 대한 의존성이 높은 편이다.

우리나라에서는 1980년대 말 정수된 음용수에서 발암성물질로 알려진 트리할로메탄류(이하 THMs)가 검출되어 음용수 관리대책에 경종을 울린 바 있다. 국내 대부분의 정수장에서 염소를 소독제로 사용하고 있는 점을 감안할 때, THMs의 생성은 불가피한 실정이다. 따라서 THMs생성에 따른 국민건강의 위험도를 줄이기 위해 정수처리 공정과 배·급수관망에서 THMs를 제어하는 것은 매우 시급하다. 또한 배급수관내의 미처리된 유기물 또는 질소로 인해 미생물의 재성장은 음용수의 안정성을 저해하는 매우 커다란 요인으로 작용하므로 배급수관망의 미생물 재성장을 방지하기 위한 연구가 보고된 바 있다.¹⁾

Corresponding Author : Kwan-Hyung Jo, Dept. of Civil & Environmental Engineering, Chungwoon University, Hongsung 350-701, Korea
Phone : +82-41-630-3287
E-mail : jokwan@chungwoon.ac.kr

클로라민은 1차 소독제라기보다는 배급수관내 2차 오염을 방지하기 위한 소독제로서 염소와 암모니아성 질소를 반응시켜 얻은 모노클로라민을 주입하는 방법을 말한다.^{2,3)} 클로라민 소독제의 이용은 THMs와 같은 유해소독부산물(Disinfection By Products, 이하 DBPs)의 생성을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라 유리염소에 비하여 잔류성이 뛰어나 배·급수관망에서 일정 잔류농도를 지속적으로 유지시킬 수 있다. 또한 생물막을 쉽게 파괴시킬 수 있고, 배급수계통의 미생물재성장을 억제하며 맛과 냄새를 감소시킬 수 있으므로^{4,5)} 미국, 캐나다 등 서양선진국에서는 이러한 클로라민의 장점으로 많은 수도사업자들이 배·급수관망내 2차 소독제로서 클로라민을 이용하고 있다.^{6,7)}

클로라민에 의한 DBPs의 생성은 암모니아성 질소의 주입지점, 염소와 암모니아성 질소의 비, 클로라민형성을 위한 혼합과 반응시간 등에 따라 달라질 수 있다. 클로라민을 형성하기 위한 혼합과 반응시간, 암모니아성 질소의 주입지점은 DBPs에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 유리염소와 접촉한 물은 클로라민보다 DBPs가 더 많이 생성된다. DBPs생성은 접촉시간에 따라 다르므로 암모니아성 질소를 넣기 전에 유리염소의 접촉시간을 최소화하는 것이 DBPs형성을 줄이는 방법이다.⁸⁾ 암모니아성 질소와 유리염소의 빠르고 완전한 초기혼합은 원수의 전구물질과 유리염소의 접촉시간을 최소화한다. 완전한 혼합이라 가정하고 20 ~ 25 °C, pH 7.0 ~ 9.0에서 모노클로라민을 형성하기 위한 시간은 0.07 ~ 3초이며 거의 즉시 유리염소를 제거하고 DBPs생성 가능성을 감소시킨다.

클로라민을 형성하기 위해 적용되는 암모니아성 질소의 주입방법은 DBPs생성에 영향을 미칠 수 있다. Fleischacker과 Randtke⁹⁾에 의하면 염소는 우선적으로 fulvic산과 같은 일반전구물질보다 더 빨리 암모니아성 질소와 반응한다. 결과적으로 만일 염소와 암모니아성 질소가 동시에 주입되는 경우 암모니아성 질소가 수중에서 완전히 혼합되어 유리염소와의 접촉시간을 최소화하면 THMs의 형성은 더욱 낮아질 것이다. 만일 유리염소가 암모니아성 질소보다 먼저 주입되어 암모니아성 질소의 혼합이 잘 안 될 경우 반응하지 않은 유리염소가 암모니아성 질소보다 더 많은 양이 존재하게 되어 DBPs가 형성될 것이다. Cl₂ / NH₃-N비가 5:1보다 낮은 경우 THMs는 매우 낮고, 5:1이상일 경우 급격히 증가한다. 5:1이상인 경우 모노클로라민의 상대적 농도는 급격히 감소하며 유리염소의 양은 증가하기 시작한다. 5:1이상에서는 유리염소의 양이 많으므로 THMs

가 더 많이 형성되는 이유가 될 수 있다. 따라서 Cl₂ / NH₃-N비는 THM형성을 최소화하기 위해 3:1 ~ 5:1에서 모노클로라민의 형성을 최적화해야 한다.¹⁰⁾

한편 정수처리에서 불연속점 염소주입은 처리수에 대한 염소요구량을 산정하는 기본과정으로 이용되고 있다. 불연속점 염소주입은 클로라민의 화학적 특성을 고찰하는데 중요한 과정이다. Calvert¹¹⁾에 의하면 수처리에 주입되는 염소량에 따라 염소와 클로라민의 특성이 변한다고 하였다. Palin¹²⁾은 모노클로라민, 디클로라민, 트리클로라민, 유리염소를 생성하는 반응조건인 pH, 온도, 접촉시간, Cl₂ / NH₃-N비들 중에서 pH가 가장 중요한 인자라고 하였다.

따라서 본 연구의 목적은 클로라민 소독법의 적용을 위한 기초 연구로서 pH에 따른 클로라민의 생성 및 분해특성을 파악하는데 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

암모니아성 질소와 염소의 혼합, 소독제와 시료와의 반응을 위한 회분식 반응조는 Fig. 1과 같다. 반응조는 유효용량 4000 ml의 사각유리 Jar로 가로 15 cm, 세로 15 cm, 높이 20 cm이며, 반응조내의 혼합을 위한 사각 임펠러는 폭 3 cm, 높이 7.5 cm로 제작하였다. 반응조의 온도조절은 자동온도 조절장치가 부착된 수욕조를 사용하였다.

시료는 올림픽대교 인근의 한강 상수원수를 임의 채취방법으로 채취하여 Whatman No. 42 여지(Pore size 2.5 μm)로 여과하고 25°C에서 하루동안 배양한 후 일부를 취하여 사용하였다. 시료의 pH는 7.3 ~ 7.6, DOC (Dissoved Organic Carbon)는 2.3 ~ 2.8 mg/l, NH₃-N은 0.15 ~ 0.35 mg/l, 알칼리도는 55 ~ 65 mg/l as CaCO₃이었다.

염소 표준용액은 12 % 차아염소산나트륨 (NaOCl) 용액을 Millipore사의 초순수발생장치(Bedford, USA)에서 제조된 초순수로 희석하여 실험할 때마다 1000 mg Cl₂/l로 조제하여 사용하였다. 암모니아성 질소 표준용액은 염화암모늄 (NH₄Cl)용액을 사용하여 1000 mg NH₃-N/l로 조제하였다. 클로라민 표준용액은 0.1N H₂SO₄와 0.1N NaOH를 이용하여 pH 8.5이상으로 조절한 후 염소 표준용액과 암모니아성 질소 표준용액의 질량비를 각각 3:1, 4:1, 5:1로 하여 클로라민농도 1000 mg Cl₂/l를 조제하였다.

소독실험에 사용하는 모든 초자는 황산인액과 중크롬산을 혼합한 용액에 24시간 이상 침적·방치한 후 증류수로 수회 세척하고, 고압증기멸균기를 이용하여 121 °C에서 15분간 멸균하여 사용하였다.

pH 변화에 따른 클로라민 생성과 분해 특성

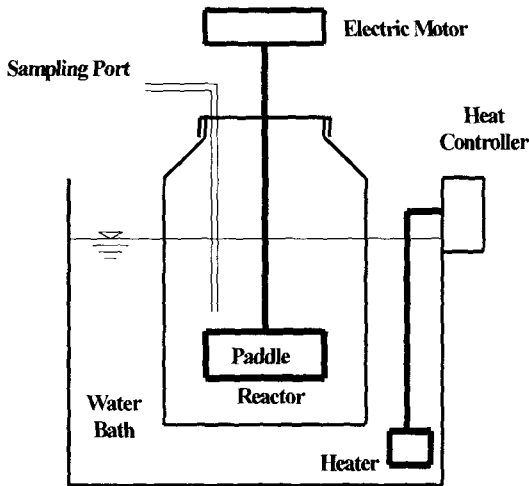


Fig. 1. Schematic diagram of batch reactor for chloramine experiments.

2.2. 실험방법

실험에 사용한 한강원수는 Whatman No. 42 (pore size 2.5 μm)로 여과하여 원생동물을 제거한 후 유효용량 4,000 ml의 유리 Jar에 넣었다.

pH에 따른 클로라민의 생성 특성을 평가하기 위해 여과한 시료를 유효용량 4000ml의 유리jar에 넣고 0.1 N NaOH와 0.1 N H₂SO₄로 pH를 6, 7, 8로 조절한 후 염화암모늄을 주입하여 암모니아성 질소를 0.6mg N/l로 하였다. 시료는 염소용액을 Cl₂ / NH₃-N비 1:1 ~ 14:1로 주입한 후 1시간 동안 200 rpm으로 혼합하였다. 반응시킨 후 암모니아성 질소, 유리염소, 모노클로라민, 디클로라민을 측정하였다.

pH에 따른 클로라민의 분해 특성을 평가하기 위해 여과한 시료를 유효용량 4,000 ml의 유리 jar에 넣고 0.1 N NaOH와 0.1 N H₂SO₄로 pH를 6, 7, 8로 조절한 후 Cl₂ / NH₃-N비를 3:1, 4:1, 5:1로 하여 암모니아성 질소 0.6 mg N/l를 먼저 주입하였다. 5분 후에 염소를 주입하고 200 rpm으로 2시간 혼합한 다음 유효용량 4,000 ml 갈색유리병에 넣은 후 25 °C에서 보관하였다. 이 시료는 2, 12, 36, 60, 84, 108, 132시간마다 채취하여 모노클로라민, 디클로라민을 측정하였다.

본 실험에서 사용한 분석방법은 Table 1과 같고, 수질오염공정시험법⁽³⁾ 및 Standard method⁽⁴⁾에 준하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH에 따른 불연속점 염소주입곡선과 클로라민의 생성

본 실험은 pH가 6, 7, 8일 때 암모니아성 질소를

Table 1. Analytical methods for determining water quality

Items	Analytical methods	Apparatus
Free chlorine, Monochloramine, Dichloramine	Amperometric titration method	Amperometric titrator (Series A-70, W&T, U.S.A.)
NH ₃ -N	Direct nesslerization	DR-2000 (HACH)
Alkalinity	Titration method	
pH	Electrometric method	Digital pH meter (CORNING Ion Analyzer 250)
DOC	Combustion/non-dispersive detection	TOC analyzer (TOC-5000, SHIMAZU, JAPAN)

0.6 mg N/l로 주입한 후 염소를 주입하여 염소와 암모니아성 질소비(Cl₂ / NH₃-N)를 1:1 ~ 14:1범위로 조절하였다. 200 rpm으로 혼합한 후 모노클로라민, 디클로라민, 유리염소의 생성정도를 분석한 결과는 Fig. 2와 같다.

pH 6, 7, 8에서 불연속점은 각각 Cl₂ / NH₃-N비 11:1, 9:1, 10:1에서 나타났다. 이때 총 잔류염소량은 각각 0.88, 0.39, 0.54 mg/l이었다. pH 6의 경우 Cl₂ / NH₃-N비가 9:1일 때 총 잔류염소량이 최대인 반면, pH 7, 8의 경우 Cl₂ / NH₃-N비가 각각 6:1, 5:1일 때 최대가 되었다. 총 잔류염소량이 최대가 된 이후 pH 6에서는 급격하게 감소한 반면, pH 7, 8인 경우 완만하게 감소하였다. 일반적으로 이론적인 불연속점은 7.6:1에서 나타나지만, 본 실험에서는 pH 6, 7, 8에서 각각 다르게 나타났다. 이는 염소의 경우 pH가 낮을수록 산화력이 크므로 pH 6에서는 총 잔류염소농도의 대부분이 유리 잔류염소이지만, pH 7, 8은 클로라민과 유리염소가 공존하였기 때문인 것으로 판단된다.

또한 염소가 암모니아성 질소 이외에 시안, 무기탄소, sulfide, sulfite, nitrite, Br, Mg²⁺, Fe²⁺ 등 무기화합물과 반응하여 염소요구량을 일으키며, 유기화합물도 염소와 치환, 첨가, 그리고 산화반응에 의해 염소를 소비시키기 때문인 것으로 사료된다. 클로라민생성을 구체적으로 파악하기 위해 pH 6, 7, 8에서 모노클로라민, 디클로라민, 유리염소의 생성을 고찰하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 같다.

모노클로라민은 pH 7, 8일 때 Cl₂ / NH₃-N비가 5:1에서 최대로 생성되었으며, 잔류농도는 각각 2.48, 2.55 mg/l이었다. pH 6에서는 Cl₂ / NH₃-N비가 7:1일 때 모노클로라민의 농도가 2.05m g/l로 최대

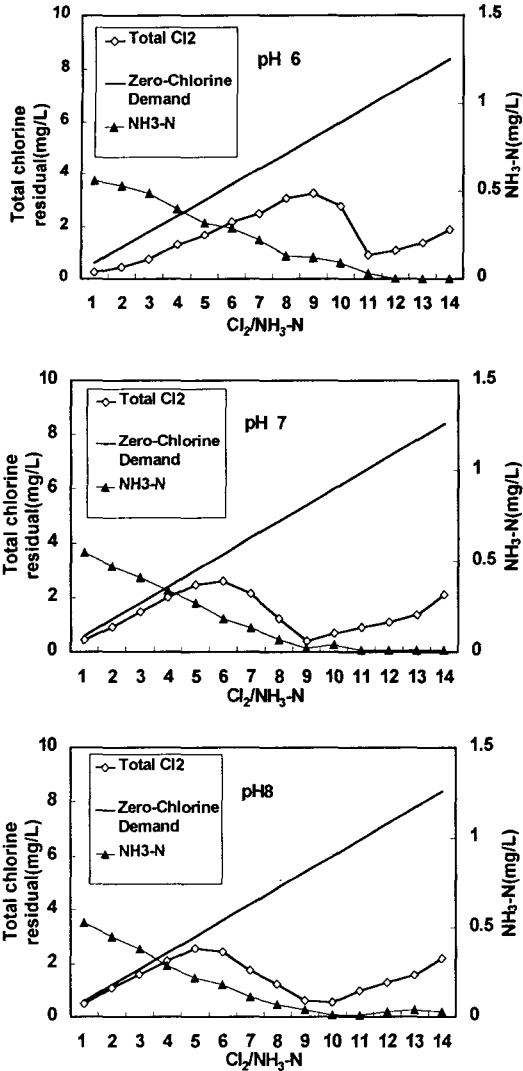


Fig. 2. Effect of pH on breakpoint chlorination curve.

이었다. pH 6, 7, 8일 때의 불연속점은 Cl₂ / NH₃-N 비가 각각 11:1, 9:1, 10:1이었다. 이때 모노클로라민의 잔류농도는 각각 0.08, 0.07, 0.07 mg/l이었으며, 이후 다소 증가하였으나 그 양은 매우 미소하였다. 디클로라민은 pH 6일 때 Cl₂ / NH₃-N비가 2:1 이후 생성되었으나, pH 7, 8일 때는 5:1 이후 생성되었다. pH 6일 때 디클로라민의 최대잔류농도는 Cl₂ / NH₃-N비가 9:1일 때 2.05 mg/l인 반면, pH 7, 8의 경우 Cl₂ / NH₃-N비가 7:1, 8:1에서 각각 0.37, 0.26 mg/l이었다. 유리염소는 Cl₂ / NH₃-N비가 8:1 또는 9:1 이후 생성되어 점차 증가하였으며, pH에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.

이상을 종합할 때 pH가 6, 7, 8로 증가함에 따라,

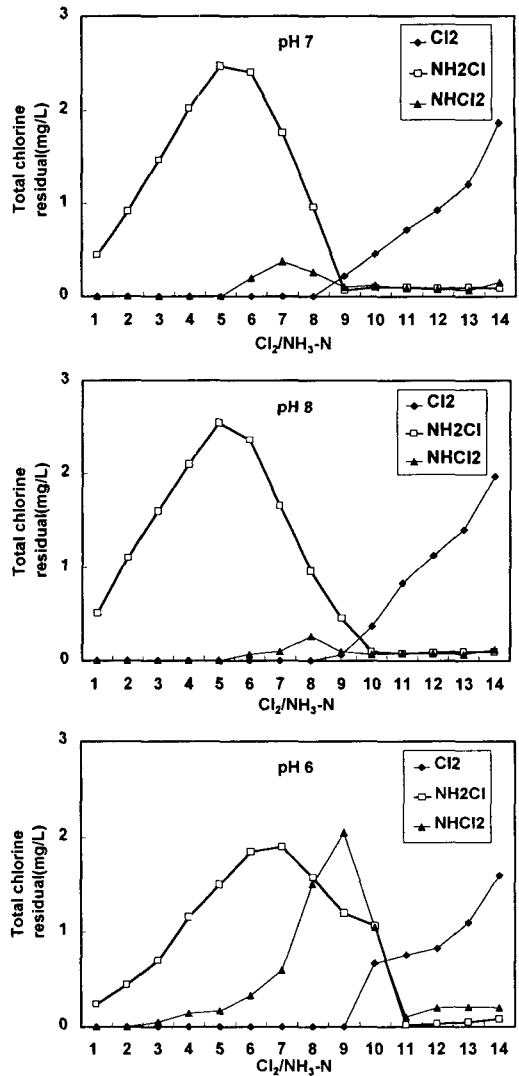


Fig. 3. Variation of chloramines concentration with different Cl₂ / NH₃-N ratios at pH 6, 7 and 8.

모노클로라민이 최대로 형성되는 Cl₂ / NH₃-N비는 7:1에서 5:1로 이동하였으며, pH 7, 8, Cl₂ / NH₃-N비 5:1의 조건에서 모노클로라민은 최대로 생성되었다. 모노클로라민과 디클로라민의 분포율은 Cl₂ / NH₃-N비 5:1일 때 pH 7, 8에서 모노클로라민이 100%인 반면, pH 6에서는 모노클로라민 89%, 디클로라민 11%이었다.

따라서 pH 6 ~ 8 범위에서 pH가 증가함에 따라 모노클로라민의 생성량이 많음을 알 수 있었다. Krasner 등⁷⁾은 모노클로라민의 잔류농도 3 ~ 5 mg/l에서는 맛·냄새가 나지 않으나, 디클로라민 잔류농도 0.5 ~ 0.8 mg/l에서는 맛·냄새를 유발

pH 변화에 따른 클로라민 생성과 분해 특성

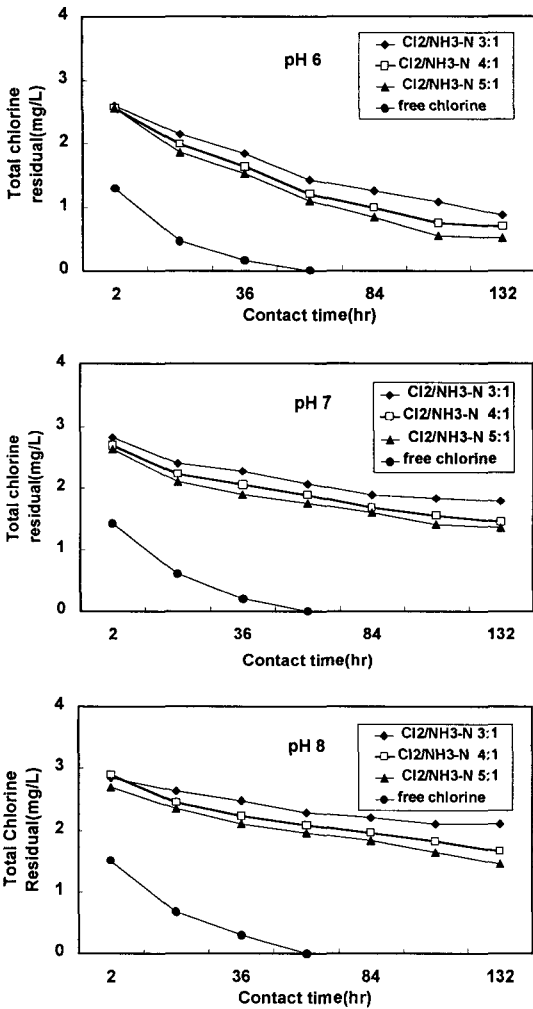


Fig. 4. Distribution of chloramines and free chlorine with different contact time at Cl₂/NH₃-N 3 : 1, 4 : 1 and 5 : 1.

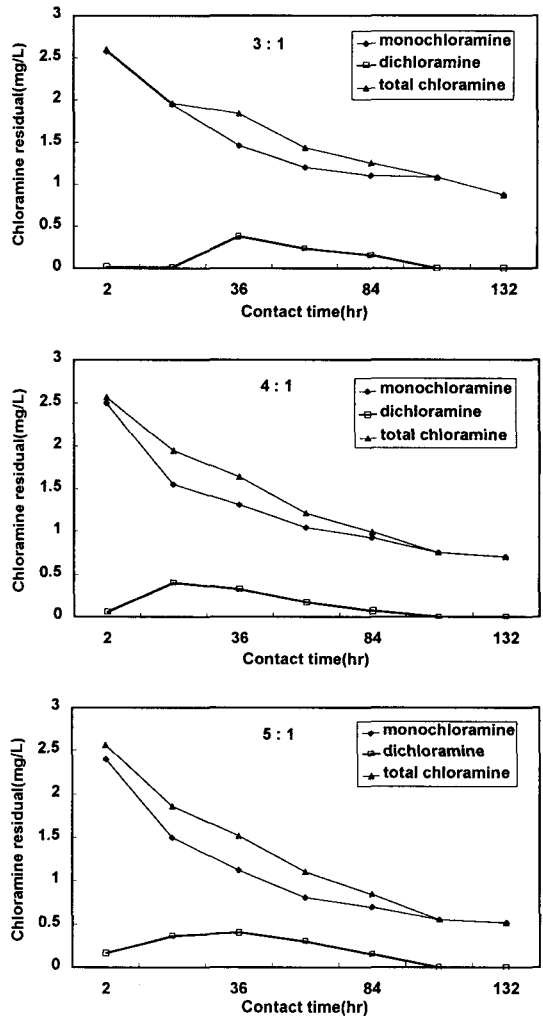


Fig. 5. Distribution of monochloramine and dichloramine with different contact time at Cl₂/NH₃-N 3 : 1, 4 : 1 and 5 : 1, and fixed pH 6.

한다고 하였다. 따라서 클로라민을 소독공정에 적용할 때 최대 모노클로라민을 형성하는 조건은 Cl₂ / NH₃-N비 5:1, pH 7 ~ 8범위이어야 하며, 실제 적용시에는 맛·냄새 등의 안전성을 고려하여 Cl₂ / NH₃-N비 5:1이하여야 한다고 사료된다.

3.2. pH와 Cl₂/NH₃-N비에 따른 클로라민의 분해
본 실험에서 이용된 클로라민은 Cl₂ / NH₃-N비에 따라 암모니아성 질소를 주입한 후 200 rpm으로 혼합하여 5분 뒤에 차아염소산나트륨 3 mg Cl₂/ℓ 을 주입하였다. 유리염소는 암모니아성 질소가 0.1 mg N/ℓ 일 때 차아염소산나트륨 3 mg Cl₂/ℓ 을 주입하였다. 시료는 2시간동안 혼합한 후 갈색병에 옮

겨 넣은 후 유리염소, 모노클로라민, 디클로라민을 측정하였다. pH 6, 7, 8, Cl₂ / NH₃-N비 3:1, 4:1, 5:1의 조건 하에서 접촉시간에 따른 클로라민과 유리염소의 분해도를 고찰한 결과는 Fig. 4와 같다.

pH 6의 경우 클로라민 잔류농도는 Cl₂ / NH₃-N비 3:1, 4:1, 5:1에서 132시간 후 각각 71, 77, 83 % 감소하였다. pH 7의 경우 41, 51.6, 55 %, pH 8의 경우 30, 44.6, 51.7 % 감소하였다. pH 6에서의 클로라민 잔류농도는 모노클로라민과 디클로라민이 포함된 것이며, pH 7, 8의 경우 모노클로라민만 존재한 것이다. 한편 유리잔류염소는 약 36시간 후에 완전히 소모되었으며 이후 클로라민이 미량 잔류하였다. 클로라민의 분해는 Cl₂ / NH₃-N비가 증가하고

pH가 낮을수록 용이하였다. 이는 pH가 낮을수록 모노클로라민과 디클로라민이 같이 존재하며, 디클로라민의 소모율이 모노클로라민보다 더 많기 때문이라 판단된다. 한편 클로라민은 유리염소보다 잔류성이 월등함을 알 수 있었다.

pH 7, 8과 비교하여 디클로라민이 생성되고 클로라민의 분해가 다소 빠른 pH 6의 조건하에서 Cl_2 / NH_3-N 비가 3:1, 4:1, 5:1일 때 접촉시간에 따른 모노클로라민과 디클로라민의 분포는 Fig. 5와 같다. 모노클로라민과 디클로라민의 분포비는 2시간의 접촉시간일 때 Cl_2 / NH_3-N 비가 3:1, 4:1, 5:1에서 모노클로라민이 각각 99, 97, 93 %, 디클로라민이 1, 3, 7 %이었다. Cl_2 / NH_3-N 비가 3:1, 4:1, 5:1에서 디클로라민이 최대 생성되는 접촉시간은 각각 36, 12, 36시간이었다. Cl_2 / NH_3-N 비가 3:1, 4:1에서 모노클로라민과 디클로라민의 분포비는 79, 21 %로 동일한 양상을 보였으며 Cl_2 / NH_3-N 비 5:1에서 모노클로라민과 디클로라민의 분포비는 74, 26 %이었다.

따라서 pH 6에서 모노클로라민과 디클로라민이 형성된 이후, 접촉시간이 경과함에 따라 두 클로라민의 반응이 평형을 이루면서 디클로라민의 분포비가 증가함을 알 수 있었다. 모노클로라민은 완충용액으로 사용되는 아세트산, 수소이온 등과의 산 촉매(acid catalysis) 작용으로 느린 불균형화(disproportionation) 반응이 일어나며, 이후 디클로라민이 형성된다⁹⁾.

본 연구에서 Cl_2 / NH_3-N 비가 5:1, 4:1, 3:1로 감소함에 따라 불균형화 반응이 상대적으로 느리게 나타난 것은 암모니아성 질소가 디클로라민으로의 전환을 억제하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 요 약

본 연구의 시료는 현재 서울특별시와 수도권 도시들에서 상수원수로 이용하고 있는 한강수를 대상으로 수행되었다. 배·급수계통의 2차 소독을 위한 클로라민소독의 특성에 관하여 고찰하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 25 °C, Cl_2 / NH_3-N 비 1:1 ~ 14:1에서 pH 6, 7, 8의 불연속점은 각각 Cl_2 / NH_3-N 비 11:1, 9:1, 10:1이었다. pH 6의 경우, Cl_2 / NH_3-N 비가 9:1일 때 총 잔류염소량이 최대인 반면, pH 7, 8의 경우 Cl_2 / NH_3-N 비가 각각 6:1, 5:1일 때 최대가 되었다.
- 2) pH가 6, 7, 8로 증가함에 따라 모노클로라민이 최대 생성되는 Cl_2 / NH_3-N 비는 7:1에서 5:1로 이동하였으며, pH 6 ~ 8 범위에서 pH가

증가함에 따라 모노클로라민의 생성량이 많았다.

- 3) 클로라민의 분해는 Cl_2 / NH_3-N 비가 증가하고 pH가 낮을수록 증가하였다. 클로라민의 잔류성은 유리염소보다 월등히 좋았다. pH 6에서 모노클로라민과 디클로라민이 생성된 이후, 접촉시간이 경과함에 따라 디클로라민의 분포비가 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 2001년 청운대학교 학술조성 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 조관형, 김평청, 우달식, 조영태, 2001, 클로라민 소독에 의한 중속영양세균과 질산화세균의 불활성화 및 재성장 억제, 한국환경과학회지, 10(3), 247~252.
- 2) White, G. C., 1992, The handbook of chlorination and alternative disinfectants, Van Nostrand Reinhold, Inc.
- 3) Kreft, P., M. Umphres, J. Hand, C. Tate, M. J. McGuire and R. R. Trussell, 1985, Converting from chlorine to chloramines, J. AWWA., 77(1), 38-45.
- 4) Norman, T. S., L. L. Harms and R. W. Looyenga, 1980, The use of chloramines to prevent trihalomethane formation, J. AWWA, 72(3), 176-180.
- 5) Douglas, G. N., and A. M. Ferguson, 1992, Great Vancouver's water quality improvement plan-balancing the risks in Proceedings of the 1992, Annual Water Quality Technology Conference, Philadelphia, USA.
- 6) Bull, R. J., and R. C. Kopfler, 1991, Health effects of disinfectants and disinfection by-products, AWWARF, Denver, Colorado, USA.
- 7) Krasner, S. W., M. J. McGuire, J. G. Jacangelo, N. L. Patania, K. M. Reagan and E. M. Aieta, 1989, The occurrence of disinfection by-products in U. S. drinking water, J. AWWA, 81(8), 41-50.
- 8) USEPA, 1988, Workshop on emerging technologies for drinking water treatment, CERI-88-23.
- 9) Fleischacker, S. J., and J. Randtke, 1983, Formation of organic chlorine in public water supplies, J.

- AWWA., 75(3), 132-138.
- 10) Barrett, S. E., 1985, Trihalomethane concentrations at various locations on the breakpoint curve, Internal memorandum Water Quality Laboratory, Metropolitan Water District of Southern California, LaVerne, California, USA.
 - 11) Calvert, C. K., 1940, Superchlorination, some observations pertaining to the break-point and effects of components of natural waters on the process, *Water Sew. Wastes*, 87, 299-303.
 - 12) Palin, A. T., 1975, Water disinfection-chemical aspects and analytical control, disinfection-water and wastewater, Ann Arbor Science.
 - 13) 환경부, 1999, 먹는물 수질공정시험방법.
 - 14) APHA, AWWA and WPCF, 1995, Standard method for examination of water and wastewater, 19th edition, Washington, D. C.