

아미노산 성분에서의 염소 소독부산물 생성 특성

손희종[†] · 최영익* · 배상대* · 정철우**

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *신라대학교 환경공학과 · **울산산업진흥TP 전략산업기획단

(2008년 12월 22일 접수, 2009년 5월 28일 채택)

Characteristics of Chlorination Byproducts Formation of Amino Acid Compounds

Hee-Jong Son[†] · Young-Ik Choi* · Sang-Dae Bae* · Chul-Woo Jung**

Water Quality Institute, Busan Water Authority · *Department of Environmental Engineering, Silla University

**Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park

ABSTRACT : This study was conducted to analyze and determine formation potentials for chlorination disinfection by-products (DBPs) from twenty amino acid compounds with or without Br⁻. Two of twenty amino acid compounds were tryptophan and tyrosine that were relatively shown high for formation of trihalomethanes (THMs)/dissolved organic carbon (DOC) whether or not Br⁻ presented. Other 18 compounds were shown low for formation of THMs/DOC whether or not Br⁻ presented. Five amino acid compounds that were tryptophan, tyrosine, asparagine, aspartic acid and histidine were shown high for formation of haloacetic acids (HAAs)/DOC whether or not Br⁻ presented. Although formation of dichloroacetic acid (DCAA) was dominated in asparagine, aspartic acid and histidine, trichloroacetic acid (TCAA) was dominated in tryptophan and tryptophan. The formation of haloacetnitriles (HANs)/DOC whether or not Br⁻ presented was high in Aspartic acid, histidine, asparagine, tyrosine and tryptophan. Specially, aspartic acid was detected 660.2 µg/mg (HAN/DOC). Although the formation of chloralhydrate (CH)/DOC was shown high in asparagine, aspartic acid, histidine, methionine, tryptophan and tyrosine, the formation of Chloropicrin (CP)/DOC was low (1 µg/mg) in twenty amino acid compounds. The formations of THM, HAA and HAN were also investigated in functional groups of amino acids. The highest formation of THM was shown in amino acids compounds (tryptophan and tyrosine) with an aromatic functional group. Highest, second-highest, third-highest and fourth-highest functional groups for formation of HAA were aromatic, neutral, acidic and basic respectively. In order of increasing functional groups for formation of HAN were acidic, basic, neutral and aromatic.

Key Words : Chlorination By-Products, Amino Acid Compounds, Trihalomethane, Haloacetic Acid, Haloacetnitrile, Chloral Hydrate

요약 : 20종의 아미노산 성분들에서의 염소 소독부산물 생성 특성을 조사한 결과, 단위 DOC당 THM 생성능은 Br⁻ 첨가 유무에 관계없이 tryptophan과 tyrosine에서 높게 나타났고 나머지 18종에서는 매우 낮은 생성능을 나타내었다. 단위 DOC당 HAA 생성능 조사결과, tryptophan, tyrosine, asparagine, aspartic acid 및 histidine에서 Br⁻ 첨가 유무에 관계없이 높은 생성능을 보였으며, asparagine, aspartic acid 및 histidine은 DCAA 생성능이 높은 비율을 차지하였으며, 반면 tryptophan과 tyrosine에서는 TCAA 생성능의 비율이 높게 나타났다. 단위 DOC당 HAN 생성능 조사결과, aspartic acid, histidine, asparagine, tyrosine 및 tryptophan에서 Br⁻ 첨가 유무에 관계없이 높은 생성능을 나타내었으며, aspartic acid는 660.2 µg/mg으로 나타나 다른 아미노산 성분들에 비해 월등히 높은 HAN 생성능을 나타내었으며, 반응성이 높은 6종의 아미노산 성분에서 생성되는 HAN 구성종의 대부분은 DCAN으로 나타났다. 단위 DOC당 chloral hydrate와 chloropicrin의 생성능을 조사결과에서 chloral hydrate는 asparagine, aspartic acid, histidine, methionine, tryptophan 및 tyrosine에서 생성능이 높은 것으로 나타났고, chloropicrin의 경우는 20종의 아미노산에서 전체적으로 1 µg/mg 이하의 아주 낮은 생성능을 보였다. 아미노산의 작용기별 소독부산물 생성 특성은 THM의 경우 방향족(aromatic) 화합물인 tryptophan과 tyrosine에 반응성이 높았고, HAA는 aromatic, neutral, acidic, basic 순으로 반응성을 보였으며, HAN은 acidic, basic, neutral, aromatic 순으로 반응성을 나타내어 방향족 화합물보다 지방족 화합물이며 친수성인 물질에서 반응성이 더 높은 것으로 나타났다.

주제어 : 염소 소독부산물, 아미노산 화합물, 트리할로메탄, 할로아세트 엑시드, 할로아세트니트릴, 클로랄하이드레이트.

1. 서론

국내의 정수장에서는 원수 중에 함유되어 있는 유·무기물질의 산화나 정수공정 구조물 및 배·급수관망에서 미생물 성장을 억제하기 위해 대부분 소독 공정을 채택

하고 있으며, 소독제로는 사용의 간편성 때문에 대부분 염소를 사용하고 있다.

염소는 수중의 유기물질과 반응하여 인체에 유해한 소독부산물을 생성하며,^{1,2)} 이들의 종류는 400여종 이상으로 보고되고 있다.³⁾ 따라서, 염소 소독부산물에 대해서는 국내·외적으로 법적규제를 가하고 있으며, 이런 염소 소독부산물에 대한 규제는 점점 강화되는 추세이다.⁴⁾

수중의 유기화합물과 염소는 매우 복잡한 메커니즘을 가

[†] Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 051-669-4625

Fax: 055-323-4719

지고 반응한다. 염소 소독부산물 생성에 영향을 미치는 인자로는 수중에 존재하는 유기화합물의 특성, Br⁻ 농도, pH, 반응시간, 온도 및 염소 농도 등이다.⁵⁾ 수중의 유기물질은 다양한 유기화합물의 혼합체로 존재하며, 크기, 화학적 조성과 구조, 관능기 및 고분자 전해질의 특성 등은 수중 유기물질의 유래와 오래된 정도에 따라 많은 차이를 나타낸다.⁶⁾ 또한, Br⁻ 존재시 HOBr이 생성되며, HOBr은 수중의 유기물질과의 빠른 반응성⁷⁾으로 인해 브롬화된 소독부산물 종들의 생성을 유도한다.⁸⁾ 이런 다양한 소독부산물 생성인자 및 유기물의 구조적 특성이 소독부산물 생성에 미치는 영향에 대한 다양한 연구들이 많이 진행중이다.^{9~11)}

염소 소독부산물들은 수중의 유기물질과 염소가 반응해서 생성되며, 트리할로메탄(trihalomethane, THM), 할로아세틱엑시드(haloaceticacid, HAA), 할로아세토니트릴(haloacetonitrile, HAN), 클로랄하이드레이트(chloral hydrate, CH) 및 클로로피크린(chloropicrin, CP) 등이 많이 생성되는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 가장 생성량이 많은 THM이나 HAA는 탄소를 함유한 유기물질과 염소와의 반응에 의해 일반적으로 생성되며,¹³⁾ HAN이나 chloropicrin은 질소를 함유한 유기질소 화합물과 염소와의 반응에 의해 생성된다.¹⁴⁾ THM이나 HAA는 암을 유발할 가능성이 있는 물질로 알려져 있으며,¹⁾ HAN은 포유동물의 세포에 유전자 독성(genotoxicity) 및 돌연변이를 유발한다고 알려져 있다.¹⁵⁾ 또한, 유기질소 화합물 중에 함유된 질소성분이 소독부산물의 독성을 증가시킨다는 연구보고도 있다.¹⁶⁾ Krasner 등¹⁷⁾

과 Oliver¹⁸⁾는 HAN의 생성량이 THM의 10% 수준으로 보고하고 있어 발생량은 높지 않은 것으로 나타나고 있다.

유기질소 물질들은 자연수 중에 많이 존재한다. 동물이나 인간의 뇨(urine)와 변 성분, 단백질과 펩타이드의 가수분해로 생성되는 아미노산류(amino acids), 그 외의 합성 유기물질 등으로 나뉘어지며, 이러한 유기질소 물질들은 다양한 경로를 거쳐 상수원수에 도달할 경우, 염소와 반응하여 DBPs을 생성한다고 알려져 있다.^{19,20)} 많은 아미노산 성분들이 수중에서 염소와 반응하여 염소화된 aldehyde와 nitrile류들을 생성한다고 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 여러 종류의 유기질소 화합물들 중에서 20종의 아미노산 성분들을 대상으로 염소처리에 의해 생성되는 THM, HAA, HAN, chloral hydrate 및 chloropicrin에 대하여 Br⁻ 존재 유무에 따른 생성특성을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용된 아미노산 성분들은 총 20종으로 순도 99% 이상의 특급시약(Sigma-aldrich, U.S.A.)을 사용하였으며, 20종의 아미노산 성분들과의 염소 소독부산물 생성능을 비교하기 위해 사용된 humic acid는 sigma-aldrich社 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 20종의 아미노산 성분들의 화학적인 특성들을 Table 1에 나타내었으며, 각각의 분자구조들은 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Classification of amino acids

R group property	Compound	(Abbreviation)	R ₃ group	Formula	M.W.	CAS. No.
acidic	Aspartic acid	(Asp)	-CH ₂ COOH	C ₄ H ₇ NO ₄	133.10	56-84-8
	Glutamic acid	(Glu)	-CH ₂ CH ₂ COOH	C ₅ H ₉ NO ₄	147.13	56-86-0
basic	Arginine	(Arg)	-(CH ₂) ₃ NHC(NH ₂) ₂	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	174.20	74-79-3
	Histidine	(His)	-CH ₂ -imidazole	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	155.16	71-00-1
	Lysine	(Lys)	-(CH ₂) ₄ NH ₂	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂	146.19	56-87-1
	Serine	(Ser)	-CH ₂ OH	C ₃ H ₇ NO ₃	105.09	56-45-1
neutral (aliphatic)	Threonine	(Thr)	-CHOHCH ₃	C ₄ H ₉ NO ₃	119.12	72-19-5
	Alanine	(Ala)	-CH ₃	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	56-41-7
	Asparagine	(Asn)	-CH ₂ C(=O)NH ₂	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃	132.12	70-47-3
	Glutamine	(Gln)	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	146.15	56-85-9
	Glycine	(Gly)	-H	C ₂ H ₅ NO ₂	75.07	56-40-6
	Isoleucine	(Ile)	-CH(CH ₃)Et	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131.17	73-32-5
	Leucine	(Leu)	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131.17	61-90-5
	Proline	(Pro)	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	C ₅ H ₉ NO ₂	115.13	147-85-3
	Valine	(Val)	-CH(CH ₃) ₂	C ₅ H ₁₁ NO ₂	117.15	72-18-4
	neutral (aromatic)	Phenylalanine	(Phe)	-CH ₂ -Ph	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165.19
Tryptophan		(Trp)	-CH ₂ -indole	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	204.23	73-22-3
Tyrosine		(Tyr)	-CH ₂ -Ph-OH	C ₉ H ₁₁ NO ₃	181.19	60-18-4
neutral (sulfur)	Cysteine	(Cys)	-CH ₂ SH	C ₃ H ₇ NO ₂ S	121.16	52-90-4
	Methionine	(Met)	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	149.21	63-68-3

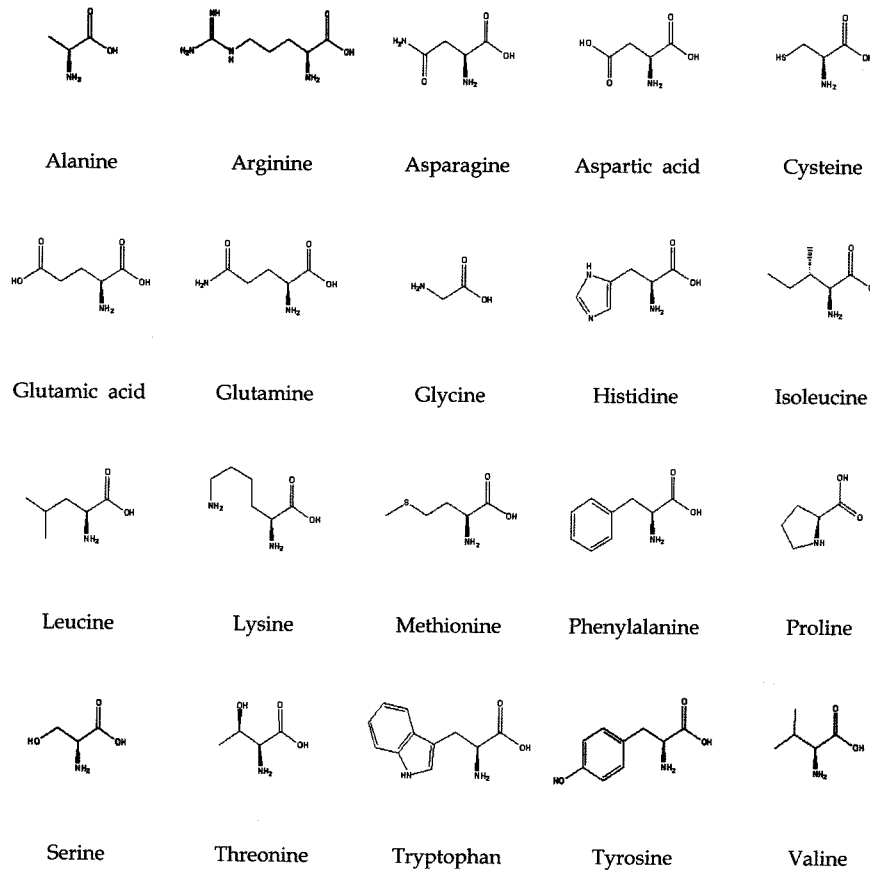


Fig. 1. Structure of amino acids used in this study.

2.2. 실험 방법

순수에 2 mgC/L의 농도로 용해시킨 20종의 아미노산 성분들 및 humic acid를 깨끗이 세척한 각각 21개의 300 mL BOD병에 주입하였다. 한 세트(300 mL BOD병 21개/세트)에는 KBr (Sigma-aldrich社)을 이용하여 Br⁻ 농도가 500 µg/L의 농도로 투입하였으며, 다른 한 세트에는 Br⁻를 투입하지 않았다. 염소처리는 10% 차아염소산나트륨 용액 (Samchun Chemical, Korea)을 이용하였으며, 차아염소산나트륨 용액을 3,000 mg/L의 농도로 희석하여 아미노산 성분이 함유된 두 세트의 BOD병에 20 mgCl/L의 농도로 주입한 후 pH를 6.8~7.2로 조절하여 20°C 암소에서 24시간 동안 염소와 반응시켰다.

염소 소독부산물 분석은 THM 생성능의 경우 head-space auto-sampler가 부착된 GC/µECD(Agilent 6890N, U.S.A.)를 사용하여 분석하였으며, HAA 생성능은 US EPA method 552.3에 근거²¹⁾하여 GC/µECD (Agilent 6890N, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다. 또한, HAN, chloral hydrate 및 chloropicrin 생성능은 US EPA method 551.1에 근거²²⁾하여 GC/µECD (Agilent 6890N, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

20종의 아미노산 성분에서의 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 염소 소독부산물 생성능(µg/mg) 조사결과를 Fig.

2~5에 나타내었다. 20종의 아미노산 성분에서의 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 THM 생성능(THMFP/DOC)을 조사한 Fig. 2를 보면 Br⁻ 첨가 유무에 관계없이 tryptophan (Trp)과 tyrosine (Tyr)에서 단위 DOC당 THM 생성능(THMFP/DOC)이 높게 나타나고 있고, 다른 18종의 아미노산 성분들과는 매우 큰 반응성(THMFP/DOC) 차이를 나타내고 있다. Fig. 1에 나타난 아미노산 성분들의 구조식을 보면 tryptophan (Trp)과 tyrosine (Tyr)은 phenylalanine (Phe) 및 histidine (His)과 매우 유사한 구조를 보이고 있으나 THM 생성능에는 상당한 차이를 보이고 있으며, 이러한 결과는 각각의 물질구조도 소독부산물 생성에 많은 영향을 미치지만 유사한 구조를 가진 물질들이라도 각각의 물질에 결합된 관능기의 차이가 소독부산물 생성에 많은 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다.²³⁾

Br⁻를 첨가하지 않은 경우의 tryptophan (Trp)과 tyrosine (Tyr)에서의 THMFP/DOC는 각각 80.4 µg/mg과 13.7 µg/mg으로 나타났다. 이러한 경향은 Br⁻가 첨가된 경우에도 유사하게 나타나고 있고, tryptophan (Trp)과 tyrosine (Tyr)에서의 THMFP/DOC는 107.9 µg/mg과 38.6 µg/mg으로 나타나 각각 34% 및 182% 정도 생성능이 증가하는 것으로 조사되었다. Br⁻를 첨가한 경우의 tryptophan (Trp)과 tyrosine (Tyr)에서 생성된 THMFP/DOC의 종 분포를 보면 tryptophan (Trp)은 CFFP가 17%, bromodichloromethaneFP (BDCMFP)가 37%, chlorodibromomethaneFP (CDBMFP)가

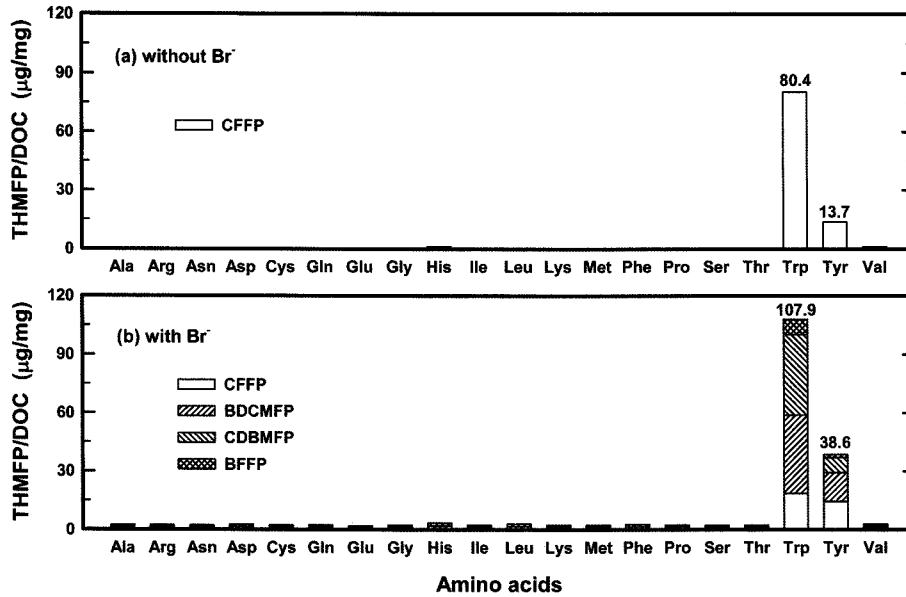


Fig. 2. THM formation potentials (µg/mg) after chlorination of amino acid compounds for 24 hour without (a) and with (b) bromide ion (0.5 mgBr/L).

38% 및 broformFP (BFFP)가 8% 정도로 나타나 브롬화 반응에 의해 생성되는 브롬계 THM 종들이 대부분을 차지하는 것으로 조사되었다. 또한, tyrosine (Tyr)의 경우는 CFFP가 38%, BDCMFP가 38%, CDBMFP가 20% 및 broformFP (BFFP)가 4% 정도로 나타나 생성된 THMFP/DOC의 62% 정도가 브롬화 반응에 의해서 생성되는 종으로 나타났다. 아미노산 작용기별(R group) THM 생성 반응특성을 비교해 보면 neutral aromatic 화합물인 tryptophan과 tyrosine이 반응성이 큰 것으로 나타났다.

20종의 아미노산 성분에서의 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 HAA 생성능(HAAFP/DOC)을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 단위 DOC당 THM 생성능(THMFP/

DOC)이 높았던 tryptophan (Trp)과 tyrosine (Tyr) 뿐만 아니라 asparagine (Asn), aspartic acid (Asp) 및 histidine (His)에서 매우 높은 HAAFP/DOC를 나타내었다. 그리고 Br⁻를 첨가한 경우에 HAAFP/DOC가 감소되는 경향을 나타내어 Fig. 2에 나타난 THM의 경우와는 반대의 경향을 나타내었고, asparagine (Asn), aspartic acid (Asp)의 경우는 감소되는 비율이 50% 이상을 나타내어 다른 아미노산 성분들에 비해 비교적 큰 감소폭을 나타내었다. 또한, asparagine (Asn), aspartic acid (Asp) 및 histidine (His)의 경우는 Br⁻ 첨가 유무에 관계없이 DCAAFP/DOC가 전체 HAAFP/DOC 중에서 차지하는 비율이 높은 반면, tryptophan (Trp)과 tyrosine (Tyr)의 경우는 TCAAFP/DOC가 차지하는 비율

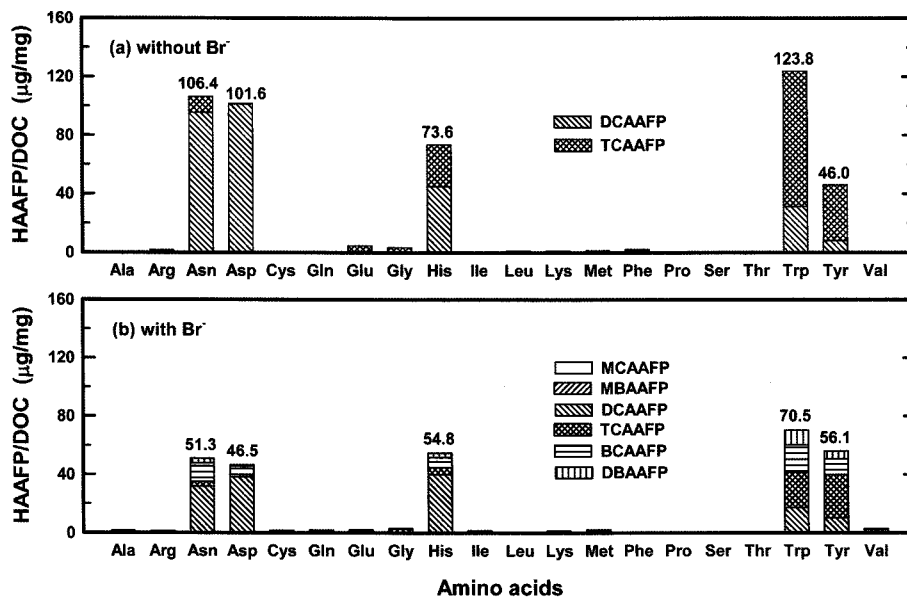


Fig. 3. HAA formation potentials (µg/mg) after chlorination of amino acid compounds for 24 hour without (a) and with (b) bromide ion (0.5 mgBr/L).

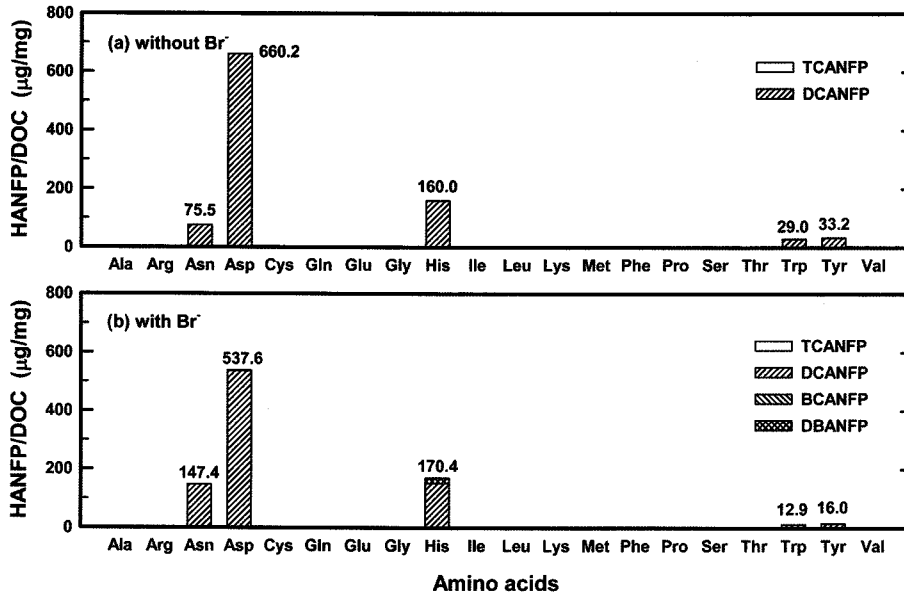


Fig. 4. HAN formation potentials (µg/mg) after chlorination of amino acid compounds for 24 hour without (a) and with (b) bromide ion (0.5 mgBr/L).

이 높게 나타나고 있다. 아미노산 작용기별 HAA 생성 반응특성을 비교해 볼 때 HAA는 aromatic, neutral, acidic, basic 순으로 반응성을 나타내었다.

20종의 아미노산 성분에서의 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 HAN 생성능(HANFP/DOC)을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 비교적 높은 HANFP/DOC을 나타내는 아미노산 성분들은 asparagine (Asn), aspartic acid (Asp), histidine (His), tryptophan (Trp) 및 tyrosine (Tyr)으로 나타났으며, 특히, aspartic acid (Asp)의 경우는 단위 DOC당 HAN 생성능이 660.2 µg/mg으로 나타나 다른 아미노산 성분들에 비해서 매우 높은 HAN 생성능을 나타내었다. 또한, Br⁻ 첨가 유무에 상관없이 생성되는 대부분의 HAN 구

성종은 dichloroacetonitrile (DCAN)으로 나타났다. Ueno 등의 연구¹⁹⁾에서도 여러 아미노산 성분들에서의 HAN 생성능을 조사한 결과 asparagine, aspartic acid, histidine, tryptophan, glutamic acid 및 phenylalanine 등에서 비교적 높은 생성능을 나타내었다고 보고하고 있다. 하지만 본 연구에서는 glutamic acid (Glu) 및 phenylalanine (Phd)에서 전혀 HAN 구성종의 생성이 없는 것으로 나타나고 있어 본 연구와는 차이를 나타내었다.

아미노산 작용기별 HAN 생성 반응특성을 비교해 보면 acidic, basic, neutral, aromatic 순으로 반응성을 보였고, 방향족 화합물보다 지방족 화합물이며 친수성인 물질에서 반응성이 더 높은 것으로 나타났다.

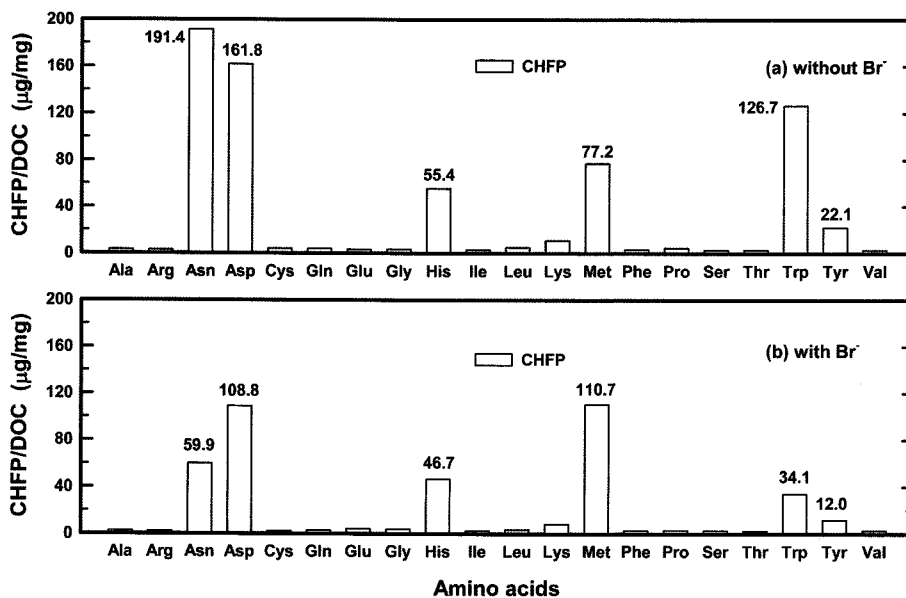


Fig. 5. Chloralhydrate (CH) formation potentials (µg/mgC) after chlorination of amino acids for 24 hour without (a) and with (b) bromide ion (0.5 mgBr/L).

Table 2. Chloropicrin (CP) formation potentials ($\mu\text{g}/\text{mgC}$) after chlorination of amino acids for 24 hour without (a) and with (b) bromide ion ($0.5 \text{ mgBr}/\text{L}$)

(a) Without Br ⁻																				(unit : $\mu\text{g}/\text{mg} \cdot \text{C}$)
Ala	Arg	Asn	Asp	Cys	Gln	Glu	Gly	His	Ile	Leu	Lys	Met	Phe	Pro	Ser	Thr	Trp	Tyr	Val	
CPFP/DOC	0.40	0.38	0.40	0.40	0.40	0.39	0.38	0.56	0.40	0.40	0.40	0.38	0.40	0.39	0.38	0.45	0.39	0.41	0.40	0.38

(b) With Br ⁻																				(unit : $\mu\text{g}/\text{mg} \cdot \text{C}$)
Ala	Arg	Asn	Asp	Cys	Gln	Glu	Gly	His	Ile	Leu	Lys	Met	Phe	Pro	Ser	Thr	Trp	Tyr	Val	
CPFP/DOC	0.43	0.43	0.38	ND	0.40	0.42	0.44	0.35	0.35	0.42	0.50	0.41	0.41	0.35	0.45	0.45	0.41	0.35	3.83	0.34

20종의 아미노산 성분에서의 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 chloralhydrate (CH) 생성능(CHFP/DOC)을 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 비교적 높은 CHFP/DOC을 나타내는 아미노산 성분들은 asparagine (Asn), aspartic acid (Asp), histidine (His), methionine (Met), tryptophan (Trp) 및 tyrosine (Tyr)으로 나타났다. asparagine (Asn), aspartic acid (Asp) 및 tryptophan (Trp)은 Br⁻를 첨가하였을 때 CHFP/DOC의 감소폭이 매우 크게 나타나고 있다.

20종의 아미노산 성분에서의 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 chloropicrin (CP) 생성능(CHFP/DOC)을 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다. Fig. 2~5에서와는 달리 실험에 사용된 20종의 아미노산에서의 chloropicrin 생성능은 매우 낮은 것으로 나타나고 있다.

20종의 아미노산 성분 중에서 비교적 염소 소독부산물 생성능이 높은 6종의 아미노산 성분들과 시판 humic acid에서의 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC 당 DBP 생성능을 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 단위 DOC당 총 염소 소독부산물 생성능(T-DBPFP/DOC)을 조사한 결과, Br⁻ 첨가유무에 상관없이 aspartic acid (Asp)가 각각 $695.6 \mu\text{g}/\text{mg}$ 및 $924.4 \mu\text{g}/\text{mg}$ 로 다른 물질들에 비해 월등히 높은 염소 소독부산물 생성능을 보였으며, 생성된 염소 소독부

산물의 대부분이 HANFP/DOC인 것으로 나타났다.

Br⁻ 첨가유무에 따른 단위 DOC당 총 염소 소독부산물 생성능이 높은 순으로 나열하면 Br⁻를 첨가하지 않은 경우는 aspartic acid (Asp) > asparagine (Asn) > tryptophan (Trp) > histidine (His) > humic acid > tyrosine (Tyr) > methionine (Met) 순으로 나타났으며, Br⁻를 첨가한 경우는 aspartic acid (Asp) > histidine (His) > asparagine (Asn) > tryptophan (Trp) > humic acid > tyrosine (Tyr) > methionine (Met) 순으로 조사되었다. Aspartic acid (Asp), asparagine (Asn) 및 histidine (His)의 경우는 HAN과 chloralhydrate의 생성능이 다른 물질들에 비해 높아서 T-DBPFP/DOC가 높은 것으로 나타났고, tryptophan (Trp)의 경우는 전반적으로 고른 생성능을 나타내었다. 또한, humic acid의 경우는 Br⁻ 첨가유무에 상관없이 생성된 T-DBPFP/DOC의 대부분이 THM과 HAA인 것으로 나타났다.

Fig. 6에는 나타내지 않았지만 6종의 아미노산 성분들과 시판 humic acid에 대하여 주요 염소 소독부산물인 THMFP/DOC와 HAAFP/DOC의 합을 높은 순으로 나열하면 Br⁻를 첨가한 경우는 tryptophan (Trp) $178.4 \mu\text{g}/\text{mg}$ > humic acid $136.0 \mu\text{g}/\text{mg}$ > tyrosine (Tyr) $94.7 \mu\text{g}/\text{mg}$ > histidine (His) $58.2 \mu\text{g}/\text{mg}$ > asparagine (Asn) $53.5 \mu\text{g}/\text{mg}$ >

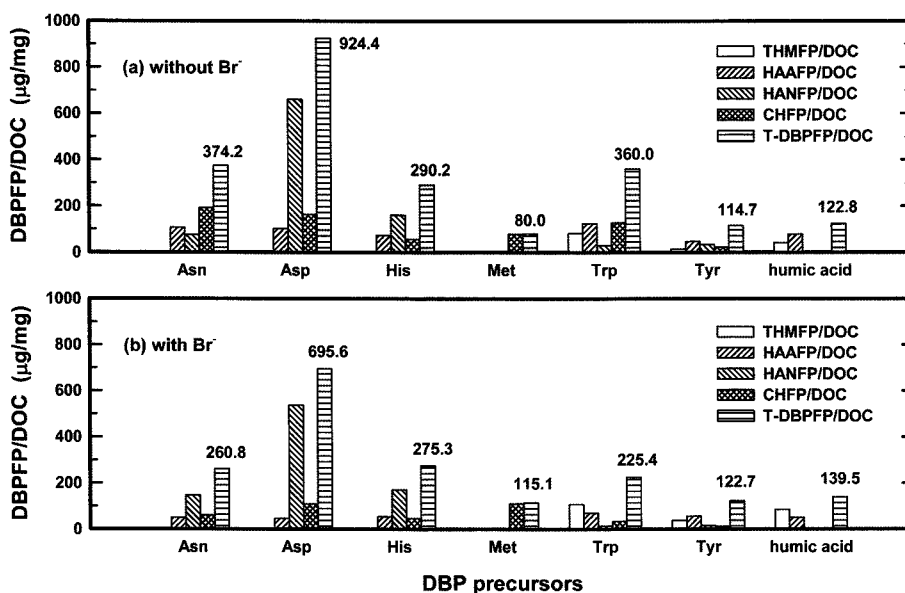


Fig. 6. DBP formation potentials ($\mu\text{g}/\text{mgC}$) after chlorination of amino acids and humic acid for 24 hour without (a) and with (b) bromide ion ($0.5 \text{ mgBr}/\text{L}$).

aspartic acid (Asp) 49.2 µg/mg > methionine (Met) 4.5 µg/mg 순으로 나타났으며, Br를 첨가하지 않은 경우는 tryptophan (Trp) 204.3 µg/mg > humic acid 117.8 µg/mg > asparagine (Asn) 107.3 µg/mg > aspartic acid (Asp) 102.3 µg/mg > histidine (His) 74.8 µg/mg > tyrosine (Tyr) 59.4 µg/mg > methionine (Met) 2.1 µg/mg 순으로 조사되었다. 따라서 tryptophan (Trp)의 경우는 Br 첨가유무에 관계없이 THM과 HAA의 전구물질로 잘 알려진 humic acid 보다 더 높은 염소 소독부산물 생성능을 나타내는 것으로 조사되었다. Kim 등의 연구²⁴⁾에서는 12종의 아미노산 성분들을 대상으로 염소요구량과 total organic halide (TOX), THM 및 HAA 생성능을 조사한 결과 tryptophan (Trp)이 가장 높은 염소요구량과 TOX, THM 및 HAA 생성능을 나타내었다고 보고하고 있어 본 연구와 유사한 결과를 보였다.

Fig. 7은 실험에 사용된 asparagine (Asn), aspartic acid (Asp), glutamic acid (Glu), glutamine (Gln), histidine (His), tryptophan (Trp) 및 tyrosine (Tyr)에 대해 Br 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 THM 생성능과 HAA 생성능의 변화를 조사하였다. 위의 7종을 제외하고는 단위 DOC당 THM과 HAA 생성능이 아주 낮았기 때문에 위의 7종을 중심으로 평가를 하였다.

Glutamic acid (Glu)와 glutamine (Gln)은 THMs 및 HAAs 생성능이 매우 낮게 나타났으며, Br 첨가 유무에 따른 변화폭도 작게 나타났다. 그러나 asparagine (Asn), aspartic acid (Asp), histidine (His), tryptophan (Trp) 및 tyrosine (Tyr)은 Br 첨가 유무에 따라 THM 및 HAA 생성량이 많아서 변화되는 양상을 쉽게 구분할 수 있다. Tyrosine (Tyr)의 경우는 Br 첨가시 단위 DOC당 HAA 생성능 보다는 THM 생성능의 증가폭이 훨씬 크게 나타나고 있고, asparagine (Asn), aspartic acid (Asp) 및 histidine (His)의 경우는 Br 첨가 유무에 관계없이 THMFP/DOC가 4 µg/mg 이하로 나

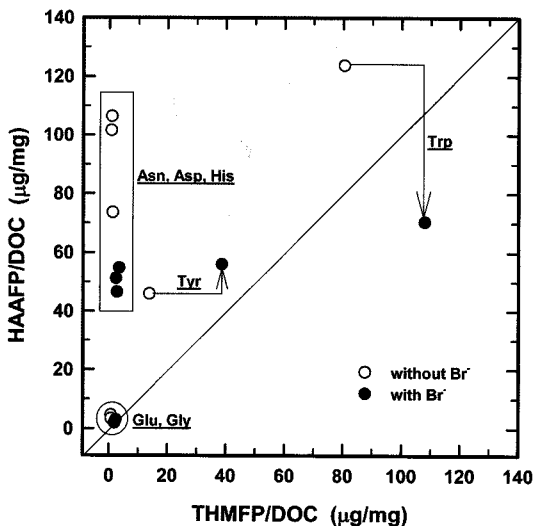


Fig. 7. Chlorination of unary compounds : relationship between THMFP/DOC and HAAFP/DOC.

타나 거의 변화가 없었으나 HAAFP/DOC는 Br를 첨가함에 따라 큰 폭으로 감소하는 것으로 나타나고 있다. Tryptophan (Trp)의 경우는 Br가 첨가되었을 경우 단위 DOC당 THMs 생성능이 HAA 생성능 보다 높은 것으로 나타나고 있다. Tryptophan (Trp)은 Br가 첨가되었을 경우 단위 DOC당 THM 생성능이 큰 폭으로 증가한 것이라기보다는 단위 DOC당 HAA 생성능이 123.8 µg/mg에서 70.5 µg/mg으로 감소되어 Br 첨가에 따라 단위 DOC당 THM 생성능이 더욱 우세한 것으로 나타났다.

Fig. 8에는 Nweke와 Scully²⁵⁾ 및 Armesto 등²⁶⁾이 제안한 수중에 존재하는 아미노산을 염소처리하였을 때의 두 가지 주요 생성물, 즉 mono-N-haloamines과 di-N-haloamines의 분해과정을 대략적으로 나타내었다. 여러 잔류염소 종류 중 X⁻ (hypochlorite, hypochlorous acid, monochloramine)은 쉽게 mono와 di-halamines을 형성하기 위해 아민질소에 결합한다. Monohalogenation 반응에서 아민은 제거반응을 수행하는 반면 아미노산은 탈카르복실화 반응을 수행하며, 이 두 가지 반응에서 H⁺와 X⁻는 제거되고, 아미노산은 CO₂ 및 X⁻가 제거되어진다. 또한, dihalamine의 분해경로에서는 2차 HX 제거반응이 일어나며, Fig. 8에서 보여지는 IV에서 VI로 전환되는 과정이 매우 느리게 진행되어지기 때문에 N-haloamine (IV)이 주요 생성물이 된다.²⁵⁾ 물론 R₃ (CH₂COOH)을 가지고 있는 대부분의 아민과 아미노산에서 R₃은 쉽게 할로젠과 반응한다.

대부분의 아미노산은 초기에 mono-N-haloamines과 di-N-haloamines을 빨리 형성한다. 아미노산에 N-halo 치환체나 인근에 카르복실 그룹이 존재하기 때문에 염소와 빨리 반응하여 할로젠화된 알데히드와 니트릴을 생성한다(즉, chloral hydrate 및 dichloroacetonitrile). 이 반응은 활성화된 side chain (R₃)에 의존하며, 반응 후 아민질소는 functional group (카르보닐 또는 니트릴)에 남게 된다. 전자받개 side chain과 결합할 때 탄소는 할로젠 치환체로 활성화될 수 있다. 예를 들면 aspartic acid (Asp)는 R₂ = COOH, R₃ = CH₂COOH 및 R₄ = H와 같은 치환체를 가진다. 앞에서 언급하였듯이, 카르보닐과 니트릴은 전자받개 그룹으로 전자받개 성질을 가진 R₃와 결합하면 메틸렌 그룹에서 양성자를 생성하여 강한 산성을 띤다. 이 반응은 탄소에 할로젠화 치환체를 생성한다. 치환반응이 일어난 후 잔류 양성자는 더욱 산성을 띠고 2차 치환은 매우 빨리 일어난다. 결국 decarboxylation이 일어난다(monohaloamine 경로에서는 dihaloacetaldehyde, dihaloamine 경로에서 dihaloacetonitrile). Dihaloacetaldehyde는 유리 염소와 반응하여 trihaloacetaldehyde를 형성하며, 이것은 상대적으로 안정된 생성물이며, dihaloacetonitrile은 염소와 반응하여 dihaloacetamide와 dihaloacetic acid를 생성하는데는 반응시간이 수일 정도로 비교적 길다.²⁷⁾

Hureiki 등²⁸⁾은 20여 종의 아미노산 성분에서의 염소 소독부산물 생성특성을 조사한 결과, THM 이외의 높은 농도의 TOX가 생성되어 THM 이외의 다른 염소 소독부산물

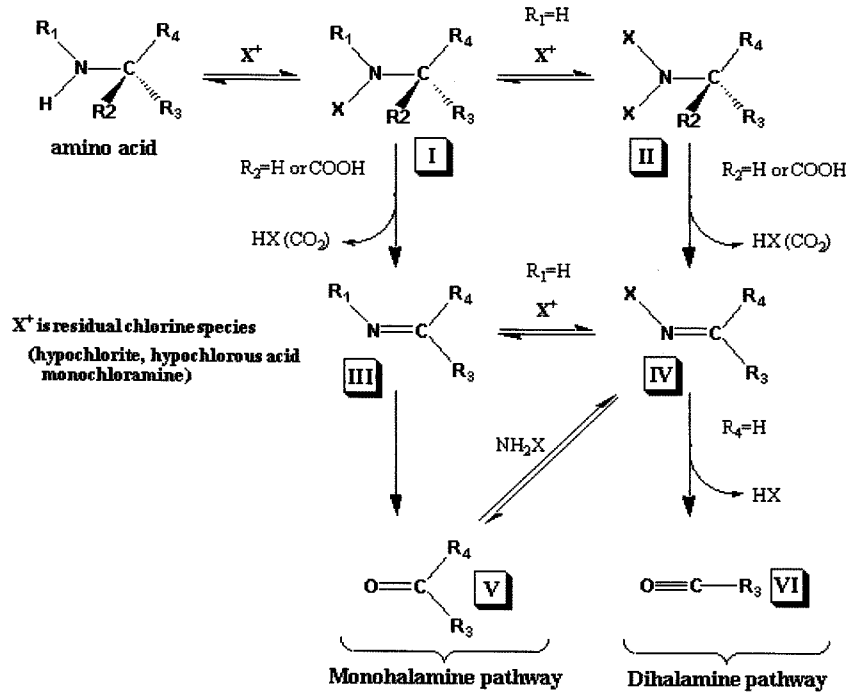


Fig. 8. General scheme for carbonyl and cyano formation from chlorination of amino acids.

생성능이 높은 것으로 보고하였다. 이러한 결과는 본 연구에서도 THM 생성능 뿐만 아니라 HAA, HAN 및 chloral hydrate의 생성능이 매우 높게 나타난 것과 일치하는 결과이다.

4. 결론

20종의 아미노산 성분에서의 염소 소독부산물 생성 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 단위 DOC당 THM 생성능은 Br⁻ 첨가 유무에 관계없이 tryptophan과 tyrosine에서 높게 나타났고 나머지 18종에서는 매우 낮은 생성능을 나타내었다.

2) 단위 DOC당 HAA 생성능은 tryptophan, tyrosine, asparagine, aspartic acid 및 histidine에서 Br⁻ 첨가 유무에 관계없이 높은 생성능을 보였고 asparagine, aspartic acid 및 histidine은 DCAA 생성능이 높은 비율을 차지하였으며, 반면 tryptophan과 tryptophan에서는 TCAA 생성능의 비율이 높게 나타났다.

3) 단위 DOC당 HAN 생성능은 aspartic acid, histidine, asparagine, tyrosine 및 tryptophan에서 Br⁻ 첨가 유무에 관계없이 높은 생성능을 나타내었고 aspartic acid에서의 HAN 생성능이 다른 아미노산 성분들에 비해 월등히 높은 생성능을 보였으며, 반응성이 높은 6종의 아미노산 성분에서 생성되는 HAN 구성종의 대부분은 DCAN으로 나타났다.

4) 단위 DOC당 chloral hydrate와 chloropicrin의 생성능을 조사결과에서 chloral hydrate는 asparagine, aspartic acid, histidine, methionine, tryptophan 및 tyrosine에서 생성능이 높은 것으로 나타났고, chloropicrin의 경우는 20종의 아미

노산에서 이하의 아주 낮은 생성능을 보였다.

5) 염소 소독부산물 생성능이 높은 6종의 아미노산 성분과 시판 humic acid에서의 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC 당 총 DBP 생성능을 조사한 결과에서 Br⁻를 첨가한 경우는 aspartic acid > asparagine > tryptophan > histidine > humic acid > tyrosine > methionine 순으로 나타났고, Br⁻를 첨가하지 않은 경우는 aspartic acid > histidine > asparagine > tryptophan > humic acid > tyrosine > methionine 순으로 조사되었다. Aspartic acid, asparagine 및 histidine은 HAN과 chloral hydrate의 생성능이 높은 것으로 나타났고, tryptophan, tyrosine 및 humic acid의 경우는 THM과 HAA가 총 염소 소독부산물 구성종의 대부분을 차지하였다.

6) 아미노산의 작용기별 염소 소독부산물 생성 특성은 THM의 경우 방향족(aromatic) 화합물인 tryptophan과 tyrosine에 반응성이 높았고, HAA는 aromatic, neutral, acidic, basic 순으로 반응성을 보였으며, HAN은 acidic, basic, neutral, aromatic 순으로 반응성을 나타내어 방향족 화합물보다 지방족 화합물이며 친수성인 물질에서 반응성이 더 높은 것으로 나타났다.

참고문헌

- Zavaleta, J. O., Hauchman, F. S., and Cox, M. W., "Epidemiology and toxicology of disinfection by-products," *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C. (Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 95~117(1999).
- Craun, G. F., Bull, R. J., Clark, R. M., Doull, J.,

- Grabow, W., Marsh, G. M., Okun, D. A., Regli, S., Sobsey, M. D., and Symons, J. M., "Balancing chemical and microbial risks of drinking water disinfection. part I. benefits and potential risks," *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, **43**, 192~199(1994).
3. Fawell, J., Robinson, D., Bull, R., Birnbaum, L., Boorman, G., Butterworth, B., Daniel, P., Galal-Gorchev, H., Hauchman, F., Julkunen, P., Klaassen, C., Krasner, S., Orme-Zavaleta, J., Rief, J., and Tardiff, R., "Disinfection by-products in drinking water: critical issues in health effects research," *Environ. Health Perspect.*, **105**(1), (1997).
 4. Hargette, P., Budd, G., and Cline, M., "Strategies at Charleston CPW for compliance with DBP regulations," *Proceedings of AWWA 2004 Annual Conference*, June 13~17, Orlando, Florida(2004).
 5. Krasner, S. W., "Chemistry of disinfection by-product formation," *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C.(Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 27~52(1999).
 6. Chin, Y. P., Aiken, G. O., and Loughlin, E. O., "Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(11), 1853~1858(1994).
 7. Cowman, G. A. and Singer, P. C., "Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(1), 16~24(1996).
 8. Chang, E. E., Lin, Y. P., and Chiang, P. C., "Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs," *Chemosphere*, **43**, 1029~1034(2001).
 9. Yang, X. and Shang, C., "Chlorination byproduct formation in the presence of humic acid, model nitrogenous organic compounds, ammonia and bromide," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(19), 4995~5001(2004).
 10. 손희종, 정철우, 강입석, "상수원수중의 천연유기물질 특성과 염소 소독부산물 생성의 관계," *대한환경공학회지*, **26**(4), 457~466(2004).
 11. Goslan, E. H., Jefferson, B., Jarvis, P. R., and Parson, S. A., "Aquatic natural organic matter (NOM): will it form THMs or HAAs?," *Proceedings of IWA World Water Congress*, September 10~14, Beijing, China(2008).
 12. Richardson, S. D., "Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water," *Trends in Analytical Chemistry*, **22**(10), 666~684(2003).
 13. Babcock, D. V. and Singer, P. C., "Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids," *J. AWWA*, **71**(3), 149(1979).
 14. Keith, L. H., Hall, R. C., Hanisch, R. C., Landolt, R. G., and Henderson, J. E., "New methods for analyzing water pollutants," *Water Sci. Technol.*, **14**, 59~71(1982).
 15. Bull, R. J. and Robinson, M., "Carcinogenic activity of haloacetonitrile and haloacetone derivatives in the mouse skin and lung," *In Water Chlorination, Chemistry, Environmental Impact and Health effects*, **5**, pp. 221~227(1983).
 16. Bull, R. J., Bull, M., Reckhow, D. A., "Use of quantitative structure toxicity relationships(QSTR) to identify disinfection by-products of potential health importance," *Proceedings of AWWA Water Quality Technology Conference*, San Antonio, U.S.A.(2004).
 17. Krasner, B. 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(1989).
 18. Oliver, B. G., "Dihaloacetonitriles in drinking water: algae and fulvic acid as precursors," *Environ. Sci. Technol.*, **17**(2), 80(1983).
 19. Ueno, H., Moto, T., Sayato, Y., and Nakamuro, K., "Disinfection by-products in the chlorination of organic nitrogen compounds: by-products from kynurenine," *Chemosphere*, **33**(8), 1425~1433(1996).
 20. 서인숙, 손희종, 안옥성, 유선재, 배상대, "노 성분에서의 염소 소독부산물 생성 특성," *대한환경공학회지*, **30**(3), 286~292(2008).
 21. U.S. EPA National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, Method 552.3., Cincinnati, Ohio.(2003).
 22. U.S. EPA National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, Method 551.1., Cincinnati, Ohio.(1995).
 23. Reckhow, D. A., Rotello, V., Kim, J., and Bull, R. J., "Disinfection byproduct formation from key nitrogenous precursors," *Proceedings of AWWA WQTC*, (2004).
 24. Kim, J. and Reckhow, D. A., "Role of proteins and amino acids in DBP formation," *Proceedings of IWA NOM Conference*, September 2~4, Bath, U.K.(2008).
 25. Nweke, A. and Scully, F. E., "Stable N-chloroaldimines and other products of the chlorination of isoleucine in model solutions and in a waste-water," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 989~994(1989).
 26. Armesto, X. L., Canle, M., Garcia, M. V., and Santaballa, J. A., "Aqueous chemistry of N-halo-compounds," *Chemical Society Reviews*, **27**, 453~460(1998).
 27. Reckhow, D. A., Platt, T. L., MacNeill, A. L., and McClellan, J. N., "Formation and degradation of dichloroacetonitrile in drinking waters," *Aqua*, **50**, 1~13(2001).
 28. Hureiki, L., Croue, J. P., and Legube, B., "Chlorination studies of free and combined amino-acids," *Water Res.*, **28**, 2521~2523(1994).