

먹는샘물의 분석과 수질에 관하여

신호상
한국수도연구소

Analysis of Natural Mineral Water and Water Quality

Ho-Sang Shin
Korea Water Works Institute

1. 서론

우리나라는 1960년대까지만 해도 1차산업 위주의 농경사회로서 산업폐기물의 양이 적었고 따라서 환경오염에 관한 문제가 대두되지 않았다. 그러나 1970년대 이후 급격한 산업화와 도시화로 환경오염이 극도로 심화되기 시작하였고 그 문제점은 시간이 갈수록 누적되어 오면서 토양, 공기, 수질을 계속 오염시키고 있다. 이들에 대한 오염경로는 상호관계를 가지고 있다. 예로서 산업가스에 오염된 공기는 빗물로서 토양과 물을 오염시키게 된다. 산업폐기물, 가정용 쓰레기로 오염된 토양은 수질의 중요한 오염원이기도 하다. 따라서 환경문제는 현안의 문제를 그것으로만 제한할 수 없는 포괄성을 갖는 근원적이고 대대적인 문제로서 간주되어야만 한다. 그 중 물의 오염문제는 가장 중대한 환경문제로서 대두되어 왔다. 물은 우리 신체의 혈액 중 90% 이상, 근육 중에는 80% 이상이 함유되어 있으며 다른 동식물 중에도 50% 이상의 중요 구성성분이다.¹ 그것은 생명체를 구성하는 세포의 가장 풍부한 성분이자 가장 중요하면서 필수적인 물질이다. 이것은 또한 체내의 영양분, 노폐물들을 가장 잘 녹일 수 있는 특수 용매이자 운반물질이다. 신장에서는 1차적으로 180l의뇨가 생성되고 그 중 178~179l가 재흡수된다. 또한 사람은 하루 평균 2~3l의 물을 섭취해야 한다.

옛부터 물은 인간의 전장에 지대한 영향을 미치는 것으로 믿어져 왔고 우리 선조들은 실제로 물을 찾아

산을 찾았고, 물로서 질병을 고치려 했으며, 전강유지와 장수를 위해 이름난 물을 마셔 왔다. 최근 먹는샘물이 정식으로 국가로부터 판매 허가를 받으면서² 그 시장이 갑자기 거대해졌으며 이를 위해 외국생수의 국내 시장점유율이 점차 높아지리라 예상되고 있다. 그러나 옛부터 물이 좋기로 유명한 우리나라가 외국샘물에 의해 잠식된다면 우리의 소중한 것을 잃어가는 것이요 결국 우리의 본질을 잃어가는 일이 될 것이다.

물의 질을 단순히 평가하기는 어려운 일이나 물의 질은 결국 물 중에 포함되어 있는 여러 물질들로서 특징지울 수 있고 이를 토대로 먹는샘물들간을 비교함으로써 수질의 차이를 소비자에게 정확히 알려야 할 필요가 있다고 본다. 따라서 본지에서는 먼저 최근 많은 관심을 일으키는 먹는샘물을 분석하는 방법들이 설명되었고 이 방법에 의해 분석된 결과를 토대로 국내산 먹는샘물과 외국산 먹는샘물들이 비교되었다.

2. 실험

2. 1. Purge and Trap (P&T)을 이용한揮발성 유기물들(VOCs)의 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) 분석법

이 방법에 의해 검사하는 항목은 trihalomethane (THM), 1,1,1-trichloroethane, tetrachloroethylene, trichloroethylene, dichloromethane, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene이다.

2. 1. 1. 시약 및 표준용액

증류수 또는 이온교환수 2l를 분액깔때기에 취하고 n-hexane(잔류농약시험용 또는 수질시험용) 100ml를 넣어 혼들어 섞은 후 물총을 2l 삼각플라스크에 옮기고 끓여서 n-hexane층을 제거한다. 이것을 증류 플라스크에 넣어 2회 증류한다. 사용할 때마다 10분간 끓이고 식혀 사용한다.

표준시료의 원액으로 Supelco Inc.(Bellefonte, USA)에서 구입한 농도 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 를 사용하였으며 이를 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 3차 증류수를 사용하여 묽혀 -4°C에서 보관하였다가 사용할 때에 정제된 물에 일정량 첨가하여 사용하였다.

2. 1. 2. 기기분석 조건

유기물질의 분석을 위해 Tekmar 2016 autosampler와 3000 Purge & Trap Concentrator, HP 5890

Table 1. Purge & Trap의 분석 조건

항 목	조 건
Purge gas (Flow rate)	He at 40mL/min
Purge Time	11 min at 30°C
Dry Purge Time	3 min
Cryo Focus Temp	-150°C
Desorb Time and Temp	4 min at 225°C
Cryo Inject Time and Temp	2.5 min at 200°C
Bake Time and Temp	10 min at 225°C

Table 2. GC-MS의 기기분석 조건

항 목	조 건		
Column	Ultra-2(Cross-linked 5% phenylmethylsilicon 50m * 0.2mm I. D. * 0.33 μm : film thickness		
Carrier gas	He at 0.5mL/min		
Oven Temp	1.5°C / min 5°C / min 10°C / min 35°C(5min) → 55°C(0min) → 100°C(1min) → 140°C(0min)		
Detector Temp	250°C		
Selected Ion Group	Group	Start time(min)	Selected Ions, m/z
	1	5.00	62, 64
	2	10.15	84, 86
	3	10.70	83, 97, 78, 96, 119, 62
	4	17.50	83, 91, 127, 130, 166, 173

Series I GC와 5971 MSD를 사용하였으며 이 때의 자세한 분석조건은 Table 1과 2에 각각 설명되었다.

2. 1. 3. 시료의 채취 및 전처리 과정

휘발성 유기물질의 산화를 방지하기 위하여 환원제로서 0.03g의 ascorbic acid와 생분해, 탈할로겐화반응을 막기 위해 질산(1+1) 4~5 방울을 50mL 유리병에 첨가한 후 공기방울이 생기지 않도록 넘치게 시료를 넣는다. TFE-faced silicon screwcap으로 병을 잘 막고 분석 전까지 4°C 냉장 보관한다. 시료는 채취 후 14일 이전에 분석한다.

2. 1. 4. 검량선 작성

휘발성 유기물 표준용액은 일정 농도(10, 20, 40ng/mL)가 되게, 그리고 내부표준물질(fluorobenzene)은 10ng/mL가 되게 5mL의 3차 증류수에 첨가한 뒤 P&T autosampler에 주입한 다음 각 물질의 chromatogram을 얻어, 내부표준물질에 대한 각 물질의 면적의 비로부터 검량선을 작성한다.

2. 1. 5. 시료의 분석

5mL의 syringe에 시료 5mL를 취하고 내부 표준물질 5ng을 첨가한 후 P&T auto sampler에 주입하여 P&T 과정을 거쳐 농축한 후 GC/MSD로 분석한다.

MSD 기기의 상태는 정기적인 turning을 통해 최적 상태를 정검하며 이 때 머무름 시간의 재현성, background, 감도가 최적상태가 되도록 한다. 시료와 표준물질의 크로마토그램을 얻은 후 머무름시간과 질량 스펙트럼을 비교하여 봄으로써 각 화합물들을 확인한 후

내부표준물질에 대한 해당 특성 ion의 면적비를 사용하여 얻은 검량선으로부터 농도를 구한다.

2. 1. 6. 시료의 후처리

사용했던 시료는 폐기통에 버린 뒤 병은 수돗물로서 잘 닦은 후 중류수를 사용해 깨끗이 씻고 최종적으로 methanol로 잘 닦아 준 다음 150°C oven에서 2시간 이상 말린 후 다시 사용한다.

2. 2. Gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD)를 이용한 수중 잔류 농약분석

i) 방법은 수중 잔류 농약 5종(diazinon, parathion, malathion, fenitrothion, carbaryl)의 동시분석법이다 (Fig. 1). ii) 방법은 저자에 의해 개발되어 한국수도연 구소에서 음용수 중 잔류농약 분석법으로 채택되어 사용하고 있다.³

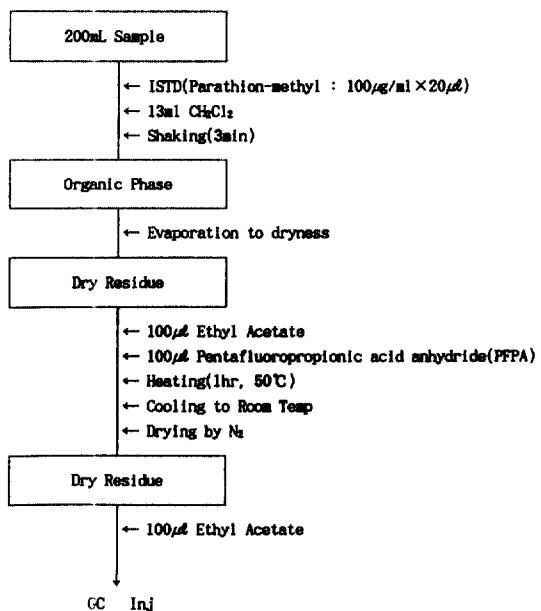


Fig. 1. 농약류 5종의 먹는샘물로부터 추출과정

2. 2. 1. 기기분석 조건

본 실험에서 사용된 GC는 HP社의 5890 Series II Plus였으며, 운반기체는 N₂로서 유속은 0.5mL/min (EPC 16.1 psiat 100°C)이었다. 주입구의 온도는 280°C였으며, 사용된 column은 Ultra 2(길이 25m × 내경 0.2mm × 필립두께 0.33µm)로 100°C(1min)에서 시

작하여 분당 10°C씩 승온조작하여 280°C까지 올려 사용하였다. 분석을 위해 사용된 검출기는 ECD였으며, 검출기의 온도는 280°C였고 make up gas는 질소 63mL/min을 사용하였다.

2. 2. 2. 시약 및 표준용액

농약 표준시료 중 parathion, carbaryl은 Dr. Ehrenstorfer사(독일)로부터, fenitrothion은 Riedel-deHäen사(독일), malathion, diazinon은 Wako사(일본)로부터, 그리고 내부표준물질 parathion-methyl은 Riedel-deHäen사로부터 각각 구입하였으며, 이들을 1000µg/mL(in acetone)의 표준용액을 제조하여 풀혀 사용하였다. Methylene chloride, ethyl acetate, acetone 등 용매는 J. T. Baker社(미국)의 HPLC grade를 사용하였으며, sodium sulfate는 Wako(일본), 유도체화 시약 pentafluoropropionic acid anhydride(PFPA)는 Pierce사(미국)로부터 구입, 사용하였다.

2. 2. 3. 추출과정

농약 성분을 추출하기 위해 200mL의 시료를 정확히 취해 분액깔때기에 넣은 다음 ISTD(methylparathion 100µg/mL)를 20µl 넣는다. 이 시료에 13mL의 methylene chloride를 가하고 마개를 막은 다음, gas를 가끔씩 빼주면서 약 3분 동안 세개 흔들어 준다. 분액깔때기를 방치해 둠으로써 두 층이 완전히 분리되도록 한 뒤 충분리가 이루어지면 아래의 유기층을 시험관에 받는다. 시험관에 모아진 유기용매를 회전 진공 증발건조기를 사용해 말린 다음 질소로 수분을 제거한 후, 건조된 시험관에 100µl의 ethyl acetate 및 100µl의 PFPA를 넣고 마개를 닫아 50°C에서 1시간 동안 반응시킨다. 반응 종결 후 시험관을 상온으로 냉각시키고, 시험관 내에 잔류해 있는 유도체화 시약을 질소를 사용해 제거한다(이 때 유도체화 시약은 ECD에 대해 매우 좋은 감도를 나타내어 다른 화합물 정량을 방해할 수 있으므로 제거해야 한다). 건조된 시료에 100µl ethyl acetate를 가해 녹인 다음, 이 중 2µl를 취해 GC에 주입, 분석한다.

2. 2. 4. 검량곡선 및 정량

농약들에 대한 검정곡선을 얻기 위해 3차 중류수 200mL에 200µg/mL 농약 혼합액을 5, 10, 50, 250µl씩, 그리고 각각의 시료에 100µg/mL의 ISTD 20µl씩 첨가하여 위의 추출과정에 의해 추출 후 GC에 주입한 다음 chromatogram을 얻은 후 내부 표준물질에 대한 각

농약들의 면적비를 사용하여 검량선을 작성한 뒤 정량하였다.

2. 3. ICP를 이용한 중금속 분석

이 방법에 의해 납, 비소, 세레늄, 수은, 카드뮴이 분석된다.

2. 3. 1. 기기분석 조건

사용한 ICP는 Thermo Jarrell Ash, Atom Scan 25였고 carrier gas로 Ar을 사용하였으며 중간 또는 높은 유속의 torch gas를 사용하였고 유속이 약 1l/min의 aux gas를 사용하였다. RF power는 1150 또는 1350, pump의 속도는 100rpm을 이용하였다.

2. 3. 2. 시약

질산(Hampul, 일본), 과염소산(Junsei, 일본), 황산(Junsei, 일본) 등의 산이 사용되었다. 또한 퀄달 플라스크, 퀄달 분해장치, 집진장치 등이 사용되었다. 각 금속의 표준원액은 Junsei 또는 Hampul(일본)에서 구입하여 3차 중류수로서 묽혀 사용하였다.

2. 3. 3 시험방법

시료에 혼탁물질이 있는 경우에는 충분히 흔들어 섞어 균일하게 만든 후 시료를 채취한다. 퀄달 플라스크에 비등석을 넣고 검수 200ml에 질산 5ml 비율로 가한 다음 가열하여 시료량이 최소가 될 때까지(약 5ml까지) 농축한다. 이를 공기 중에서 냉각시킨 후 중류수를 첨가하여 일정량(50ml, 100ml)이 되도록 한다. 위의 시료 중에 불용성 물질이 남아 있을 때에는 이의 제거를 위하여 5A 여과지를 사용하여 여과한 다음 ICP로 정량한다.

ICP 측정을 위해 시료 측정 전 약 2시간 공회전시킨 다음 최적 기계조건을 위하여 다음의 순서대로 시험 조건들을 설정한다 : ① WAVE LENGTH시킨다. ② PLASMA 불꽃점화시킨다. ③ METHOD를 설정한다 (측정하려는 원소 설정 및 최적 파장 설정, 측정하려는 원소의 표준농도 설정 등). ④ METHOD에서 설정된 원소의 파장을 확인한다. ⑤ 표준검량선을 작성한다. ⑥ 준비된 시료를 측정한다. ⑦ 시료와 같은 방법으로 전처리된 표준시료를 측정하여 검량선을 작성한다.

2. 4. IC를 이용한 무기 음이온 분석

이 방법에 의해 F^- , Cl^- , NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 분석이 이루어진다.

2. 4. 1. 기기분석 조건

사용한 분석장비는 Waters action analyzer였고 분리컬럼은 IC-PAK A column을 이용하였으며 검출기는 430 conductivity detector를 이용하였다. 컬럼의 보호를 위해 0.45 μm 필터를 사용하였고 펌프는 590 solvent delivery module이었으며, 840 data system을 이용하여 결과처리를 하였고, 최소 100 μl 를 주입할 수 있는 시료 주입기를 이용하였다.

2. 4. 2. 시약 및 용매

사용한 용매는 HPLC용 시약을 0.45 μm 필터로 여과 후 중류수 등으로 회석하여 사용하였다. Buffer로서 borate/gluconate 용액을 사용하였다. 이 용액은 1l의 메스 플라스크에 16g sodium gluconate, 18g boric acid, 25g sodium tetraborate decahydrate와 500ml 중류수를 가하여 완전히 녹인 후 250ml glycerine을 추가한 다음 중류수를 가하여 표선까지 맞추어 만든다.

2. 4. 3. 시료분석

Loop 부피의 2~3배의 충분한 시료를 직접 주입하여 재현성 있는 피크의 머무름시간 면적을 확인한 후 면적을 이용하여 검량선을 작성하여 정량한다.

2. 5. 6 가크롬 측정방법

2. 5. 1. 시약 및 표준용액

디페닐카르바지드시약은 디페닐카르바지드 0.1g을 에탄올(95%, v/v) 50ml에 녹이고, 여기에 황산(1+9) 200ml를 추가하여 만든다. 6가 크롬 표준원액은 중크롬산칼륨 2.829g을 질산 10ml와 중류수 90ml의 혼합액에 녹이고 다시 중류수를 넣어 1l로 하여 만든다(이 용액 1ml는 6가 크롬 1mg을 함유한다). 6가 크롬 표준용액은 6가 크롬 표준원액을 중류수로 100배 회석한 용액 100ml에 중류수를 넣어 1l로 하여 만든다(이 용액 1ml는 6가 크롬 0.001mg을 함유한다).

2. 5. 2. 검량선 작성

검량선의 작성은 6가 크롬 표준용액 0ml~5ml를 단계적으로 비색관에 넣고 디페닐카르바지드시약 2.5ml를 넣어 섞은 후 5분간 둔다. 이 용액 일부를 흡수셀(10mm)에 넣고, 분광광도계를 사용하여, 검

2. 5. 3. 시험방법

분석은 검수 50ml를 비색관에 넣고 디페닐카르바지드시약 2.5ml를 넣어 섞은 후 5분간 둔다. 이 용액 일부를 흡수셀(10mm)에 넣고, 분광광도계를 사용하여, 검

수와 같은 방법으로 시험한 공시험액을 대조액으로 하여 파장 540nm 부근에서 흡광도를 측정하고 위에서 작성한 검량선으로부터 검수 중의 6가 크롬의 농도를 측정한다.

2. 6. 시안의 측정방법

2. 6. 1. 시약 및 표준용액

아비산나트륨시액은 아비산나트륨 0.5g을 중류수에 녹여 100m/l가 되게 하여 만든다. 페놀프탈레인 시액은 페놀프탈레인 0.5g을 에탄올(95%, v / v) 90m/l에 녹이 고 중류수를 넣어 100m/l로 하여 수산화나트륨 용액(0.1%, w / v)을 흥색을 떨 때까지 넣어 만든다. 황산시액은 중류수 350m/l에 황산 10m/l를 서서히 넣어 혼합하여 만든다. 초산아연시액은 초산아연 100g을 중류수에 녹여 1l로 하여 만든다. 수산화나트륨시액은 수산화나트륨 40g을 중류수에 녹여 1l로 하여 만든다. 초산시액은 중류수 90m/l에 빙초산 10m/l를 넣어 혼합한다. 인산완충액은 인산 2 수소칼륨 3.40g과 인산 1 수소나트륨(무수) 3.55g을 중류수에 녹여 1l로 하여 만든다. 클로라민 T 시액은 클로라민 T 1.25g을 중류수에 녹여 100m/l로 하여 만든다. 피리딘, 피라클론 혼합액은 1-페닐-3-메틸-5-파라클론 0.25g을 중류수 100m/l에 녹여 식힌 후 비스-1-페닐-3-메틸-5-파라클론 0.02g을 피리딘 20m/l에 녹인 용액과 섞어 만든다. 질산은 용액은 질산은 17.0g을 중류수에 녹여 1l로 한 후 사용한다. 파라디메틸아미노벤자리렌다닌 시액은 파라디메틸아미노벤자리렌다닌 0.02g을 아세톤 100m/l에 녹여 만든다.

시안 표준용액은 시안화칼륨 2.51g을 중류수에 녹여 1l로 한 후 이 용액 100m/l를 비커에 넣고 수산화나트륨 시액 0.5m/l를 넣은 후 파라디메틸아미노벤자리렌다닌 시액 0.5m/l를 지시약으로 하여 용액의 색이 황색에서 적색으로 될 때까지 질산은용액(0.1M)으로 적정하고 이 때 질산은용액(0.1M)의 소비량(m/l)과 다음식으로부터 용액에 함유된 시안의 양(mg / ml)을 계산한다.

$$\text{시안}(\text{mg / ml}) = \frac{b \times f}{100} \times 5.20$$

b : 질산은용액의 소비량

f : 질산은용액의 역가

최종적인 시안 표준용액은 위의 시안 표준용액에서

계산된 시안이 10mg에 상당액을 중류수에 넣어 1l로 한 용액 100m/l와 수산화나트륨 시액 50m/l 혼합액에 중류수를 넣어 1l로 하여 묽혀 만든다.

2. 6. 2. 검량선 작성

시안표준용액 0~4m/l를 단계적으로 비색관에 넣고 각각에 중류수를 넣어 20m/l로 한 후 아래 시료 전처리와 시료분석법에 따라 분석하여 시안의 양과 흡광도와의 관계를 구하여 작성한다.

2. 6. 3. 시료 전처리

시료 250m/l를 중류 플라스크에 넣고 비등석을 넣은 후 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 황산시액으로 중화시킨다. 여기에 초산아연시액 20m/l를 넣을 후 다시 황산시액 10m/l를 넣어 가열 중류한다. 중류된 유출액이 180m/l가 되면 중류를 그치고 냉각기를 닦아 내어 함께 포집한 다음 페놀프탈레인시액 몇 방울을 지시약으로 하여 초산시액으로 중화시킨 후 중류수로서 250m/l가 되도록 조절한다.

2. 6. 4. 시료분석

시료 전처리에서 얻어진 용액 20m/l를 비색관에 넣고 인산 완충용액 10m/l와 클로라민 T 시액 0.25ml를 넣어 마개를 막고 혼들어 섞어 2~3분간 방치 후 피리딘, 피라클론 혼합액 15m/l를 넣고 섞어 준 후 20~30°C에서 약 50분간 방치한다. 이 용액을 흡수셀에 넣고 분광광도계를 사용하여 파장 620nm에서 흡광도를 측정한다. 이 때 위에서의 같은 방법과 시약을 사용하여 시험한 공시험액을 대조액으로 사용한다. 위에서 작성한 검량선으로부터 검수 중의 시안의 농도를 구한다.

2. 7. 암모니아성 질소의 측정방법

2. 7. 1. 시약 및 표준용액

페놀나트로플루지트나트륨 용액은 페놀 5g 및 니트로플루지트나트륨 25mg을 물에 녹여 500m/l로 하여 만든다. 차아염소산나트륨-용액은 차아염소산나트륨(100 / C)m/l(C는 유효염소농도%) 및 수산화나트륨 15g을 물에 녹여 1l로 하여 만든다. 암모니아성 질소 표준용액은 염화암모늄 0.3819g을 중류수에 녹여 1l로 하여 만든 용액을 중류수로 100배 희석하여 사용한다.

2. 7. 2. 검량선 작성

암모니아성 질소 표준용액 0~10m/l를 단계적으로 마개 있는 시험관에 넣고 중류수를 넣어 10m/l로 하여 아래의 시험 분석절차에 따라 시험하여 암모니아성 질소의 양과 흡광도와의 관계로부터 작성한다.

2. 7. 3. 시험방법

검수 10mL를 마개 있는 시험관에 넣고 페놀니트로플루지트나트륨용액 5mL를 넣어 마개를 막고 혼들어 준 다음 차아염소산나트륨용액 5mL를 넣어 다시 마개를 막고 혼들어 준 다음 25~30°C에서 60분간 방치한다. 이 용액을 흡수셀에 넣고 분광광도계에서 파장 640nm 부근에서 흡광도를 측정한다. 이 때 검수와 같은 방법으로 공시험한 액을 대조액으로 하여 측정한다. 위의 검량선으로부터 검수 중 암모니아성 질소의 양을 구하여 농도를 계산한다.

2. 8. 페놀의 검사방법

2. 8. 1. 시약 및 표준용액

아비산나트륨시액은 아비산나트륨 0.5g을 중류수에 녹여 100mL로 한다. 다만, 중류수는 페놀 및 잔류염소를 함유하지 않은 것을 사용한다(이하 페놀의 검사에서 사용하는 중류수에 대해서는 페놀 및 잔류염소를 함유하지 않은 것이어야 한다). 인산(1+9) 용액은 중류수 90mL에 인산 10mL를 넣어 혼합하여 만든다. 암모니아 완충액은 염화암모늄 67.5g을 암모니아수 570mL에 녹이고, 중류수를 넣어 1L로 하여 만든다. 아미노안티페린시액은 4-아미노안티페린 2g을 중류수에 녹여 100mL로 맞추어 만든다. 페리시안화칼륨시액은 페리시안화칼륨의 큰 결정 약 2g을 취하여 소량의 중류수로 표면을 씻은 후 중류수에 녹여 100mL로 조절하여 만든다. 브롬산칼륨·브롬칼륨시액은 브롬산칼륨 2.78g과 브롬칼륨 10g을 중류수에 녹여 1L로 조절하고 전분시액은 가용성 전분 1g을 중류수 약 10mL와 잘 섞으면서 가열한 중류수 100mL 중에 넣고, 약 1분간 끓인 후 식힌 다음 위에 뜨는 맑은 액을 사용하며, 이 시액은 쓸 때에 만든다. 티오황산나트륨용액은 티오황산나트륨(5수염) 26g과 탄산나트륨(무수) 0.2g을 무탄산 중류수에 녹여 1L로 하고 이소아밀알코올 약 10mL를 넣어 잘 혼들어 2일간 둔 후 사용한다.

페놀표준원액은 페놀 1g을 중류수에 녹여 1L로 하며 표준원액을 만들 때마다 다음 방법에 따라 위의 용액에 함유된 페놀의 농도를 측정한 후 사용한다. 위 용액 50mL를 공전삼각플라스크에 넣고, 중류수 약 100mL를 넣은 후 브롬산칼륨·브롬칼륨시액 50mL와 염산 5mL를 넣어 백색 침전을 생성시키고 마개를 막아 조용히 혼들어 10분간 둔 다음 요오드칼륨 1g을 넣고 티오황

산나트륨용액(0.1M)으로 적정하여 액의 황색이 옅어질 때에 전분시액 2mL~3mL를 지시약으로 넣은 후 액의 청색이 없어질 때까지 다시 적정하여, 이에 소비된 티오황산나트륨용액(0.1M)의 mL(a) 수를 구한다. 따로 중류수 100mL에 브롬산칼륨·브롬칼륨시액 25mL를 넣은 용액에 대하여 같은 방법으로 시험하고, 이에 소비된 티오황산나트륨용액(0.1M)의 mL(b)를 구하여, 다음 식에 따라 이 용액 중에 함유된 페놀의 양(mg/mL)을 산출한다.

$$\text{페놀(mg/mL)} = \frac{2b - a}{50} \times f \times 1.569$$

$f =$ 티오황산나트륨용액(0.1M)의 역가

최종적인 페놀표준용액은 10mg에 상당하는 페놀이 함유된 표준페놀원액을 취하여 중류수를 넣어 1L로 한 용액을 다시 중류수로 10배 회석하며, 쓸 때에 만든다 (이 용액 1mL는 페놀 0.001mg를 함유한다).

2. 8. 2 시료 전처리

검수 500mL(0.0025mg~0.01mg의 페놀을 함유하거나 같은 양의 페놀을 함유하도록 검수에 중류수를 넣어 500mL로 한 것)를 미리 수 개의 비등석을 넣은 중류플라스크에 넣고, 황산동(5수염) 0.5g과 인산을 넣어 pH를 약 4로 하고 가열 중류한 후 유출액이 450mL가 되면, 곧 중류를 그치고 중류플라스크 내의 액이 식은 뒤 중류수 50mL를 넣어 다시 중류하고, 전 유출량을 500mL로 하여 이 검수의 시험용액으로 한다. 다만 시료 채취시에 황산동(5수염)과 인산을 넣은 검수의 경우에는 다시 황산동(5수염)과 인산을 넣을 필요는 없다.

2. 8. 3. 분석방법

전처리에서 얻은 시험용액 50mL를 분액깔때기에 넣고 암모니아 완충액 5mL를 넣어 혼들어 섞고 이어서 아미노안티페린시액 3mL와 페리시안화칼륨시액 10mL를 넣어 섞고 3분간 둔 후 클로로포름 15mL를 넣어 강하게 혼들어 섞은 다음 가만히 두었다가 클로로포름층을 취한다. 다시 클로로포름 10mL를 써서 같은 방법으로 추출하여 클로로포름층을 취하고, 취한 클로로포름층을 합하여 건조 여지로 여과한 후 이 용액의 일부를 흡수셀(50mm)에 넣고, 분광광도계를 사용하여, 검수와 같은 방법으로 시험한 공시험액을 대조액으로 하여

파장 460nm 부근에서 흡광도를 측정하여 농도와 흡광도와의 관계식에 따라 작성된 검량선으로부터 시험용액 중의 폐놀의 양을 구하여 검수 중의 폐놀의 농도를 측정한다.

2. 9. 경도 측정방법

2. 9. 1. 시약 및 표준용액

시안화칼륨시약은 시안화칼륨 10g을 중류수에 녹여 100mL로 하여 만든다. 염화마그네슘용액(0.01M)은 염화마그네슘(6수염) 약 2.1g을 중류수에 녹여 1L로 하여 만든다. 암모니아완충액은 염화암모늄 67.5g을 암모니아수 570mL에 녹이고 중류수를 넣어 1L로 하여 만든다. EBT 시약은 에리오크롬블랙 T 0.5g과 염산히드록실아민 4.5g을 에탄올에 녹여 100mL로 하여 만든다. EDTA 용액(0.01M)은 에틸렌디아민 4 초산 2 나트륨(2수염)을 80°C에서 5시간 전조하고, 데시케이터에서 식힌 다음 3.722g을 중류수에 녹여 1L로 한 후 갈색병에 넣어 사용한다(이 용액 1mL는 탄산칼슘 1mg의 함유량에相當한다).

2. 9. 2. 시험방법

검수 100mL(탄산칼슘이 10mg 이하로 함유되도록 검수에 중류수를 넣어 100mL로 한 것)를 삼각플라스크에 넣고, 시안화칼륨시약 수 방울, 염화마그네슘용액 1mL 및 암모니아완충액 2mL를 넣는다. 이 용액에 EBT 시약 수 방울을 지시약으로 하여 EDTA 용액(0.01M)으로 검색이 적자색으로부터 청색이 될 때까지 적정하여 소비된 EDTA 용액(0.01M)의 mL(a)로부터 다음 식에 따라 검수에 함유된 탄산칼슘의 양으로서 경도(mg/L)를 측정한다.

$$\text{경도}(\text{mg/L}) = (a - 1) \times \frac{1,000}{\text{검사}(1\text{mL})}$$

2. 10. 과망간산칼륨 소비량 측정방법

2. 10. 1. 시약 및 표준용액

묽은 황산용액(1+2)은 중류수 200mL에 황산 100mL를 저으면서 천천히 넣고 수육상에서 온도를 높이면서 과망간산칼륨시약으로, 과망간산칼륨의 짙은 흥색이 없어지지 않을 때까지 한 방울씩 넣어 만든다. 수산화나트륨용액(0.01M)은 150°C~200°C에서 1~1.5시간 전조시키고 데시케이터에서 식힌 수산화나트륨 0.670g

을 중류수에 녹여 1L로 하여 만든다. 과망간산칼륨용액(0.01M)은 과망간산칼륨 0.31g을 중류수에 녹여 1L로 한 후 갈색병에 보존하여 사용한다.

과망간산칼륨 용액의 역가계산은 다음과 같이 한다 : 제 1 단계로 중류수 100mL를 수 개의 비동석을 넣은 삼각플라스크에 넣고 이에 묽은 황산(1+2) 5mL와 과망간산칼륨용액(0.01M) 5mL를 넣어 5분간 끓인 후 수산나트륨용액(0.01M) 10mL를 넣어 탈색을 확인한 다음 곧 과망간산칼륨용액(0.01M) 5.0mL를 넣어 5분간 끓인 후 수산화나트륨용액(0.01M) 10.0mL를 넣고 곧 과망간산칼륨용액(0.01M)으로 짙은 흥색이 없어지지 않고 남을 때까지 적정하고, 제 2 단계로 적정이 끝난 용액에 다시 묽은 황산(1+2) 5mL와 과망간산칼륨용액(0.01M) 5.0mL를 넣어 5분간 끓인 후 수산화나트륨용액(0.01M)으로 짙은 흥색이 없어지지 않고 남을 때까지 적정하고, 제 2 단계에서 소비된 과망간산칼륨용액(0.01M)의 mL수(a)로부터 다음 식에 따라 역가(f)를 구한다.

$$f = \frac{10}{a + 5}$$

2. 10. 2. 시험방법

검수 100mL를 미리 수 개의 비동석을 넣은 삼각플라스크에 넣고 묽은 황산(1+2) 5mL와 과망간산칼륨용액(0.01M) 10mL를 넣어 5분간 끓인 후 수산화나트륨용액(0.01M) 10mL를 넣어 탈색을 확인한 다음 곧 과망간산칼륨용액(0.01M)으로 짙은 흥색이 없어지지 않고 남을 때까지 적정한다. 이 때 소비된 과망간산칼륨용액(0.01M)의 mL수(a)로부터 다음 식에 따라 과망간산칼륨 소비량(mg/L)을 구한다.

과망간산칼륨 소비량(mg/L)

$$= (a - b) \times f \times \frac{1,000}{100} \times 0.316$$

b : 중류수를 사용하여 검수와 같은 방법으로 시험할 때에 소비된 과망간산칼륨용액(0.01M)의 mL수

f : 과망간산칼륨용액(0.01M)의 역가

2. 11. 냄새 측정방법

검수 100mL를 용량 300mL의 마개 있는 삼각프라스-

크에 넣고 가볍게 마개를 하여 온도를 40℃~50℃로 높이고 심하게 흔들어 섞은 후 뚜껑을 열면서 즉시 냄새를 맡는다(이 때 염소냄새는 제외한다).

2. 12. 맛 측정방법

검수 100mL를 비커에 넣고 온도를 40℃~50℃로 높인 후 맛을 본다(염소맛은 제외한다).

2. 13. 색도 측정방법

2. 13. 1. 시약 및 표준용액

염화백금산칼륨 2. 49g과 염화코발트(6수염) 2.00g을 염산 200mL에 녹이고 중류수를 넣어 1L로 한다(이 용액은 색도 1,000도에 상당한다). 색도표준용액은 색도표준원액을 중류수로 10배 희석한 후 사용한다(이 용액은 색도 100도에 상당한다).

2. 13. 2. 기구

비색관은 길이 약 37cm의 마개 있는 밀면이 평평한 무색 시험관으로서, 밑바닥으로부터 30cm의 높이에 100mL의 표시선이 있는 것을 사용한다.

2. 13. 3. 표준색도

색도표준용액 0mL~20mL를 단계적으로 비색관에 넣고 각각에 중류수를 넣어 100mL로 한다.

2. 13. 4. 시험

검수 100mL를 비색관에 넣고 앞에서 작성한 표준색도와 비교하여 검수의 색도를 구한다.

2. 14. 세제(음이온계면활성제) 측정방법

2. 14. 1. 시약 및 표준용액

아황산수소나트륨시액은 아황산수소나트륨(무수) 1g을 중류수에 녹여 100mL로 하여 만든다. 일칼리성인산 1 수소나트륨시액은 인산 1 수소나트륨(무수) 10g을 중류수 약 800mL에 녹이고, 수산화나트륨용액(4%, w/v)으로 pH를 10으로 한 후 중류수를 넣어 1L로 하여 만든다. 산성 메틸렌블루시액은 메틸렌블루 0.35g을 중류수 약 500mL에 녹인 후, 황산 6. 5mL와 중류수를 넣어 1L로 만든다. 중성 메틸렌블루시액은 메틸렌블루 0.35g을 중류수에 녹여 1L로 하여 만든다. 음이온계면활성제 표준원액은 도데실벤젠설폰산나트륨 1.000g(순도 100%로 환산하여 계산함)을 중류수에 녹여 1L로 하여 만든 후 찬 곳에 보존한다(이 용액 1mL는 도데실벤젠설폰산나트륨 1mg을 함유한다). 음이온계면

활성제 표준용액은 음이온계면활성제 표준원액을 중류수로 100배 희석하여 만들고 찬 곳에 보존하며 만든 후 1주일 내에 사용한다(이 용액 1mL는 도데실벤젠설폰산나트륨 0.01mg을 함유한다).

2. 14. 2. 검량선의 작성

음이온계면활성제표준용액 0~14mL를 단계적으로 분액깔때기에 넣고 각각에 중류수를 넣어 100mL로 한다. 아래와 같은 방법으로 시험하여 도데실벤젠설폰산나트륨의 양과 흡광도의 관계로부터 검량선을 작성한다.

2. 14. 3. 시험분석

검수 100mL를 분액깔때기에 넣고, 일칼리성 인산 1 수소나트륨시액 10mL와 중성 메틸렌블루시액 5mL를 넣는다. 다음 클로로포름 15mL를 넣고 1분간 세게 흔들어 섞은 다음 가만히 두었다가 클로로포름층을 다른 분액깔때기에 취한다. 다시 앞의 분액깔때기에 클로로포름 10mL씩을 넣어 2회 같은 방법으로 추출하고, 클로로포름층을 뒤의 분액깔때기에 합한다. 다음 뒤의 분액깔때기에 중류수 100mL와 산성 메틸렌블루시액 5mL를 넣고 세게 흔들어 섞은 다음 가만히 두었다가 클로로포름층을 취하여 유리섬유로 여과한다. 다시 분액깔때기에 클로로포름 5mL를 넣어 같은 방법으로 추출하여 유리섬유로 여과한다. 양 액을 합하고 클로로포름을 넣어 전량을 50mL로 하여 이를 시험용액으로 한다. 이 시험용액의 일부를 흡수셀(10mm)에 넣고 분광광도계를 사용하여 검수와 같은 방법으로 시험한 공시험액을 대조액으로 하여 파장 654nm 부근에서 흡광도를 측정하고 앞에서 작성한 검량선으로부터 시험용액 중의 음이온계면활성제의 양을 도데실벤زن설폰산나트륨의 양으로서 구하고 검수 중의 음이온계면활성제의 농도를 측정한다. 잔류염소를 함유한 시료의 경우에는 미리 잔류염소 1mg에 대하여 아황산수소나트륨시액 1mL를 넣은 것을 검수로 한다.

2. 15. 수소이온 농도 측정실험

pH 미터를 사용하여 유리전극법에 따라서 측정한다.

2. 15. 1. pH 미터의 구조

pH 미터는 보통 유리전극 및 비교전극으로 된 검출부와 검출된 기전력에 해당하는 pH를 지시하는 지시부로 되어 있으며, 비대칭전위조정(제로점 조정)용 및

온도보정용 꼭지 또는 감도조정용 꼭지가 있는 것도 있다. pH 미터는 다음 조작법에 따라 임의의 한 종류의 pH 표준용액의 pH를 매회 검출부를 물로 잘 씻은 다음 5회 되풀이하여 측정했을 때 그 재현성이 ± 0.05 이내의 것을 사용한다.

2. 15. 2. 조작법

유리전극을 미리 종류수에 담가 두며, pH 미터는 전원을 넣어 5분 이상 지난 후에 사용한다. 검출부를 물로 잘 씻은 다음 묻어 있는 물은 여과지 등으로 가볍게 냉아 낸다. 한 점에서 조정을 하는 경우에는 온도조정용 꼭지를 pH 표준용액의 온도와 일치시켜 검출부를 검수의 pH값에 가까운 pH 표준용액에 담그고 2분 이상 지난 후 pH 미터의 지시가 그 온도에서의 pH 표준용액의 pH값이 되도록 비대칭전위 조정용 꼭지를 써서 pH값을 일치시킨다. 다음에 검액의 pH값에 가까운 pH 표준용액에 담그고 감도조정용 꼭지 또는 표준용액의 온도에 관계 없이 온도조정용 꼭지를 써서 앞의 조작과 같이 조작한다. 이상의 조작이 끝나면 검출부를 물로 잘 씻은 다음 묻어 있는 물을 여과지 등으로 가볍게 냉아 낸 후 검액에 담가 그 측정값을 읽는다.

2. 16. 중발잔류물 측정방법

2. 16. 1. 시험방법

미리 중발접시를 105°C~110°C에서 건조하고 데시케이터에서 식혀 무게를 단 후 검수 100~500mL를 중발접시에 넣고 수육상에서 중발 전고한 다음 이를 105~110°C에서 2시간 건조하고 데시케이터에서 식힌 후 무게를 달아 앞에서 구한 중발접시의 무게와의 차(a)를 구하여 다음 식에 따라 검수 중의 중발잔류물의 양(mg/l)을 산출한다.

$$\text{중발잔류}(\text{mg}/\text{l}) = a \times \frac{1,000}{\text{검사}(\text{mL})}$$

2. 17. 잔류염소 측정방법

2. 17. 1. 시약 및 표준용액

o-톨리딘시액은 o-톨리딘염산염 1.35g을 종류수 800mL에 녹이고 염산 150mL와 종류수를 넣어 1L로 하여 만든다. 완충액은 인산 1 수소칼륨 22.86g과 인산 2 수소칼륨 46.14g을 무탄산종류수에 녹여 1L로 한 후 수일간 두었다가 생성된 침전물을 제거하여 원액으로 하

고, 이 원액 400mL에 무탄산종류수를 넣어 2L로 하여 만든다(이 용액의 pH는 6.45이다). 크롬산칼륨 중크롬산칼륨용액은 크롬산칼륨 4.65g과 중크롬산칼륨 1.55g을 완충액에 녹여 1L로 하여 만든다.

2. 17. 2. 기구

비색관으로 마개 있는 밀이 평평한 무색시험관으로 일정 용량의 높이에 표시선을 그은 것을 사용한다.

2. 17. 3. 시험방법

유리잔류염소 측정 : o-톨리딘용액을 비색관용량 (VmL)의 1/20에 상당하는 양을 취하여 비색관에 넣고 이에 검수를 비색관의 표시선까지 넣어 섞은 다음 즉시(약 5초 이내) 잔류염소표준비색표와 비교하여 검수의 유리잔류염소농도(mg/l)를 구한다.

잔류염소 측정 : 위의 액을 약 5분간 둔 후의 정색을 잔류염소표준비색표와 비교하여 검수의 잔류염소농도(mg/l)를 구한다.

결합잔류염소 측정 : 잔류염소농도와 유리잔류염소농도(mg/l)와의 차이로부터 결합잔류염소농도(mg/l)를 구한다.

2. 18. 탁도 측정방법

2. 18. 1. 시약 및 표준용액

표준카오린 용액은 카오린 약 10g과 피로인산나트륨(10수염) 0.2g을 용량 1L의 마개 있는 메스실린더에 넣고 종류수를 넣어 1L로 한 후 1분간 세게 훈들어 섞고 1시간 동안 가만히 둔 후 메시실린더 중의 액면으로 부터 약 5cm까지의 액을 버리고 그 밑의 15cm까지의 액을 취하여 매분 약 3,000 회전으로 약 10분간 원심분리하거나 4일 이상 가만히 두었다가 위에 뜨는 액을 버린다. 얕어진 침전물을 수육상에서 중발 전고시킨 후 이를 미세하게 분쇄하고 105~110°C에서 3시간 건조하여 사용한다. 탁도표준원액은 표준카오린 1.000g에 포르말린 10mL와 종류수를 넣어 1L로 한다(이 용액은 탁도 1,000도에 상당한다). 탁도표준용액은 탁도표준원액을 잘 섞으면서 100mL를 취하여 종류수로 10배 희석하여 만든다(이 용액은 탁도 100도에 상당한다).

2. 18. 2. 표준탁도의 작성

탁도표준용액 0~10mL를 단계적으로 비색관에 넣고 각각에 종류수를 넣어 100mL로 한다.

2. 18. 3. 시험방법

검수 100mL를 비색관에 넣고 위에서 작성한 표준탁

도와 비교하여 검수의 탁도를 구한다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 먹는샘물의 분석

3. 1. 1. Purge and Trap을 이용한 유기물들(VOCs)의

GC-MS 분석법

이 방법은 미국 EPA method⁴와 국내 환경부 고시 VOC 검출법²을 약간 수정하여 만들었다. 이것을 요약하면 다음과 같다. 휘발성 유기물들을 흡착제 Tenax, silicagel, charcoal로서 흡착 농축시킨 후 이를 탈착시켜 cryofocus trap(-150°C)에 재포집하여 가열 GC에 주입시키는 것으로 되어 있다. 이 방법은 휘발성 유기물들을 0.05 μg/l까지의 낮은 농도를 검출할 수 있으나 고가 장비가 필요하고, 취급하기가 어려우며, 사용자의 고도의 숙련도가 요구되어진다. Fig. 2에는 표준물질

을 증류수에 첨가한 후 위의 방법에 의해 얻은 chromatogram을 보여 주었다. 각 peak들은 매우 좋은 분리능을 갖고 있고 감도도 매우 좋았다. 또한 각 물질의 검출한계, 머무름 시간, 특성 mass ion 그리고 분자량들을 Table 3에 설명하였다. 검출한계는 0.1~0.05ng / ml 범위의 결과를 보였으며 이들 값은 각 화합물의 규제값의 1/500~1/10000의 낮은 농도의 값들이다. 각 화합물들의 머무름 시간과 특성 mass ion들로부터 선택 이온들의 group을 만들었으며 그 결과는 실현에 설명되었다. Table 4에는 각 화합물들의 직선성을 나타내었다. 실험결과 각 화합물의 수중 0~50ng / ml의 농도에서 매우 좋은 직선성($r=0.997\sim1.000$)을 보여 주었다.

결론적으로 이 방법은 국내외에서 가장 많이 사용하는 방법으로서 가장 좋은 휘발성 유기물 분석법으로 사료된다.

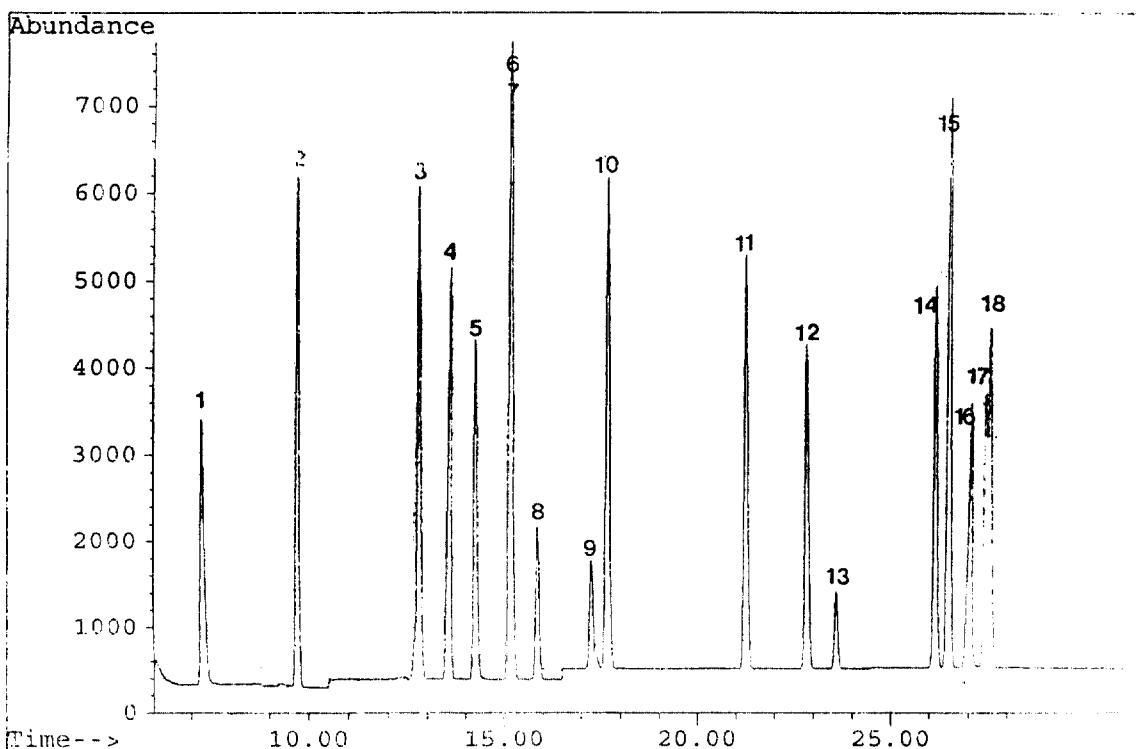


Fig. 2. 휘발성 유기물의 P&T-GC-MS에 의한 chromatogram

1. Vinylchloride 2. Methylenechloride 3. Chloroform 4. 1,2-Dichloroethane 5. 1,1,1-Trichloroethane 6. Benzene
7. Carbontetrachloride 8. Fluorobenzene(ISTD) 9. Trichloroethylene 10. Bromodichloromethane 11. Toluene
12. Chlorodibromomethane 13. Tetrachloroethylene 14. Ethylbenzene 15. m,p-Xylene 16. Bromoform
17. Styrene 18. o-Xylene

Table 3. 휘발성 유기물질들의 검출한계, 머무름 시간 및 mass ion들

No.	Compound	기준농도 (ppm)	Detection Limit(ppb)	RT (min)	특성 ion	M^+
1	Vinylchloride	0.005	0.1	7.34	62, 64, 27	98
2	Methylen chloride	0.02	0.1	9.71	84, 86, 49, 51	84
3	Chloroform	0.03	0.05	12.79	83, 85, 47, 118	118
4	1,2-Dichloroethane	0.03	0.1	13.60	62, 64, 98, 100	152
5	1,1,1-Trichloroethane	0.1	0.05	14.26	97, 99, 61, 117	132
6	Benzene	0.01	0.05	15.17	78, 77, 52, 51	78
7	Carbon tetrachloride	0.002	0.05	15.17	117, 119, 121, 82	164
8	ISTD: fluorobenzene	—	—	15.87	96, 70, 50, 75	96
9	Trichloroethylene	0.03	0.1	17.27	132, 130, 95, 97	130
10	Bromodichloromethane	0.03	0.05	17.69	83, 85, 127, 129	162
11	Toluene	0.7	0.05	21.27	91, 92, 65	92
12	Chlorodibromomethane	0.1	0.1	22.85	129, 127, 79, 81, 208	206
13	Tetrachloroethylene	0.01	0.1	23.60	166, 164, 159, 131	164
14	Ethylbenzene	0.3	0.1	26.14	91, 106, 77, 65	62
15	m, p-Xylene	0.5	0.05	26.47	91, 106, 77, 65	106
16	Bromoform	0.09	0.1	27.18	173, 175, 171, 93, 252	250
17	o-Xylene	0.5	0.05	27.53	91, 106, 77, 65	106

3. 1. 2. GC-ECD를 이용한 수중 잔류농약 분석

농약 5종의 환경부 고시 공정시험법은 carbaryl을 다른 농약 4종과 별도로 검사하게 되어 있다. 이 방법은 매우 복잡하고 시간이 오래 소비되어 많은 시료를 신속히 처리해야 하는 routine analysis에서 채택하는데 어려움이 많다. 실제로 diazinon, parathion, malathion과 fenitrothion은 GC-NPD로서 측정이 용이하고 NPD의 감도 및 그것의 응용범위도 인정받고 있으나^{5~7} carbaryl과 동시분석은 불가능하다. 이것은 carbaryl이 열에 불안정하여 GC 내에서 열분해되기 때문이며 그래서 외국에서의 대부분의 carbaryl 분석 법은 HPLC를 이용한 방법이다.^{8~14} 이 방법은 감도가 좋지 않아 규제치까지 검사가 어렵다. 본래 carbaryl은

GC 내에서 열분해되어 정량성이 없고 감도도 좋지 않다. 본고에는 PFPA 유도체 시약을 사용하여 열에 안정하고 ECD에 감도가 좋은 carbaryl 유도체를 만들어 수중에 다성분의 잔류농약을 신속하고 정확하게 분석하는 방법을 소개하였다. 이 방법은 저자에 의해 개발되어 한국수도연구소에서 routine analysis로서 사용되고 있다. 여기에서 PFPA는 PFP-carbaryl을 형성하며, 이 때 유도체화반응의 속도는 반응 온도 및 반응 시간의 함수이며, 체적조건은 50°C의 반응온도와, 1시간의 반응시간이었다. 유도체화 과정을 통해 형성된 PFP-carbaryl의 mass spectrum으로부터, $m/z=347$ (M^+) 및 3개의 F가 떨어져 나가 생성된 $m/z=290$ ion 등의 특성 mass ion을 얻을 수 있었다. Free

Table 4. 화발성 유기물들의 직선성

Compound	Equ. of Calibration Curve	Correlation coefficient(r)
Vinylchloride	$y = 0.0266x + 0.0169$	0.997
Methylen chloride	$y = 0.0801x + 0.0110$	0.999
Chloroform	$y = 0.0356x + 0.0149$	0.999
1,2-Dichloroethane	$y = 0.0260x + 0.0151$	0.998
1,1,1-Trichloroethane	$y = 0.0436x + 0.0292$	0.997
Benzene	$y = 0.0931x - 0.0686$	1.000
Carbon tetrachloride	$y = 0.0296x + 0.0214$	0.999
Trichloroethylene	$y = 0.0510x + 0.0050$	1.000
Bromodichloromethane	$y = 0.0405x - 0.00735$	1.000
Toluene	$y = 0.129x + 0.0135$	1.000
Chlorodibromomethane	$y = 0.0261x - 0.0137$	0.998
Tetrachloroethylene	$y = 0.0186x + 0.0169$	0.997
Ethylbenzene	$y = 0.0980x - 0.0092$	0.999
m, p-Xylene	$y = 0.0146x - 0.0088$	0.997
Bromoform	$y = 0.0241x - 0.0016$	1.000
o-Xylene	$y = 0.0790x + 0.0080$	0.998

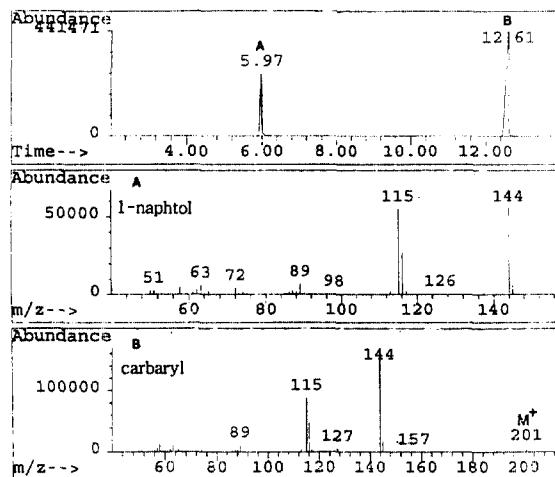


Fig. 3 Carbaryl GC 분해산물(A)과 carbaryl(B)의 mass spectra

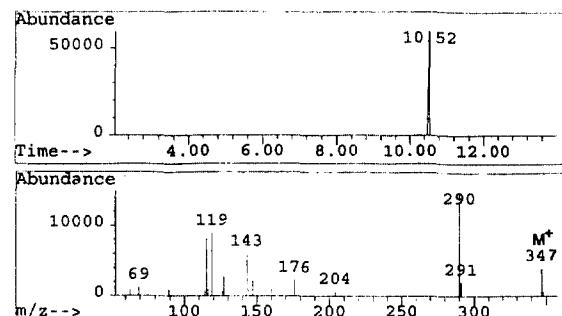


Fig. 4. Carbaryl 유도체의 mass spectrum

carbaryl과 PFP-carbaryl의 mass spectrum을 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다.

그럼 Fig. 5는 종류수에 내부표준물질 및 농약 5종을 수중 10ng / ml의 농도로 첨가한 뒤 추출, 분석한

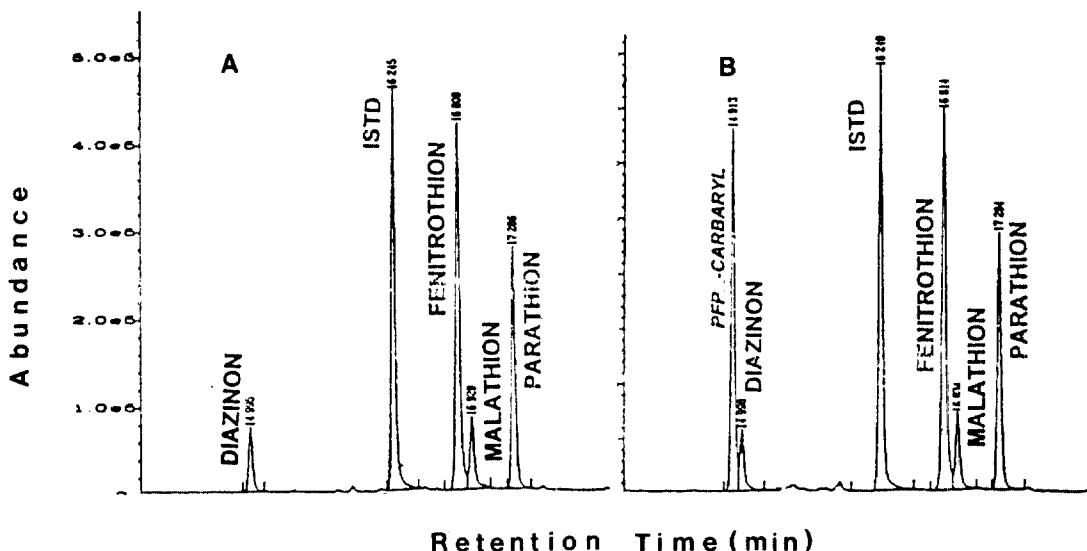


Fig. 5. Carbayl을 유도체화시키기 전(A)과 후(B)의 GC-ECD chromatogram

chromatogram이다. Carbayl은 유도체화시키지 않을 경우 ECD에서의 감도가 매우 좋지 않았으나 PFPA를 사용해 유도체화시킬 경우 Fig. 5에 나타냈듯이 ECD에 대한 감도가 매우 좋게 되어 다성분 잔류농약의 신속, 정확한 동시분석을 가능하게 했다.

이 방법은 또한 수중 농약의 $0\sim250\text{ng}/\text{mL}$ 의 농도범위에서 그 직선성이 매우 좋았으며 상관계수 $r=0.998\sim1.000$ 의 범위를 보였다. 검출한계는 diazinon과 malathion이 $0.1\text{ng}/\text{mL}$ carbaryl, fenitrothion과 parathion이 $0.02\text{ng}/\text{mL}$ 였다. 또한 소개된 추출법에 의한 회수율이 농도 $10\text{ng}/\text{mL}$ 에서 $76\sim87\%$ 를 보였고 이 때 상대오차는 $0.4\sim6.6\%$ 의 정밀도를 보였다.

결론적으로 이 방법은 자체 개발된 방법으로서 그것의 유용성을 계속 검증중에 있으나 현재까지 경험적으로 다성분 농약 검사법으로 매우 좋은 방법으로 사료되며 이 방법의 특징은 시료 처리법과 검출법이 매우 간단하여 빠르고 정확하다는 것이다.

3. 1. 3. ICP에 의한 중금속 분석

시료를 고주파 유도코일에 의하여 형성된 $6,000\sim8,000\text{K}$ 의 아르곤 플라스마에 도입하여 여기서 이 이것이 다시 바닥상태로 떨어질 때 방출하는 발광선 및 발광광도를 측정하여 원소의 정성 및 정량분석에 이용하는 방법으로서 동시 다원소 분석이 용이하고, 분석 시간이 빠르며 시료 전처리가 간단하여 원자흡광광도계(AA)보다 많이 사용되고 있으나 장비가 고가인 것이

단점이다. 환경부 고시 먹는샘물 분석방법으로는 AA법이 설명되어 있고 시료 전처리법도 AA 측정법에 맞추어 설명되어 있어 ICP를 이용하려면 이 방법을 수정할 수밖에 없었다. 시료의 전처리로서 산 분해를 이용하였으며 염산을 쓸 경우 염소화합물로서 손실이 있을 수 있고 황산을 쓸 경우 불용성의 황산염 형성의 가능성이 때문에 질산을 이용하여 전처리를 수행하였다. 이 때의 검출한계는 Table 5에 수록해 놓았다.

3. 1. 4. IC에 의한 음이온 분석

수중에 음이온을 분석하기 위해서 음이온 교환수지를 고정상으로, 그리고 앞의 실험에서 설명된 완충용액을 이동상으로 하여 분리 정량하였다. 불소의 정량을 위해서는 suppressor를 이용하였는 바, 그 이유는 이것을 이용하지 않았을 경우 탄산이온 등의 방해를 받고 감도가 좋지 않기 때문이다. 이들 이온들의 chromatogram을 Fig. 6에 도시해 놓았다.

3. 1. 5. UV 흡광법과 일반실험법

이들 모든 실험법은 환경부 고시 음용수 검사 방법과 같다. 여기에서 6가 크롬, 시안, 암모니아성질소, 폐놀, 세제 및 잔류염소는 UV 측정법, 경도, 과망간산칼륨 소비량은 적정법, 냄새, 맛은 관능법, 색도, 탁도는 비교법, 수소이온은 측정기를 이용하였고 증발잔류물은 중량법을 이용하였다.

3. 2. 먹는샘물의 수질

Table 5. 무기물들의 ICP 측정에 의한 검출한계

Element	Wave Length(nm)	Detection Limit, ug / l
Aluminum(Al)	396.15	10
Antimony(Sb)	206.83	10
Arsenic(As)	193.70	10
Cadmium(Cd)	214.44	1.5
Calcium(Ca)	393.37	2
Chromium(Cr)	205.55	3
Copper(Cu)	324.75	1
Iron(Fe)	238.20	2
Lead(Pb)	220.35	25
Magnesium(Mg)	279.55	1
Manganese(Mn)	257.61	1
Mercury(Hg)	253.65	5
Potassium(K)	766.49	5
Silicon(Si)	251.61	5
Silver(Ag)	328.07	3
Sodium(Na)	589.59	7
Zinc(Zn)	213.86	2

3. 2. 1. 샘물의 특징

먹는 물의 종류는 일반적으로 광천수(mineral water), 천연광천수(natural mineral water)와 병물(bottled water)로 구분되고 현재 국내에서 시판중에 있는 물은 natural mineral water에 해당된다. 이 물은 어떤 화합물의 첨가나 오존과 같은 화학처리가 허용되지 않은 천연 그대로의 지하수이다. 이와 같은 지하수는 안전한 지하 토양층과 암반층을 흐르면서 그것의 수질이 특징지워진다. 즉 지하 암반이 석회암이나 화강암이나 등에 따라 물 중에 용해될 수 있는 성분이 달라지고 이것이 물의 맛, 냄새, 색깔 등을 결정지을 수 있는 것이다.

3. 2. 2. 물에 포함되어 있는 가능한 물질들

물은 지표 위에 흐르는 물이건 지하 암반층 위에서

흐르는 물이건 완벽히 순수할 수가 없고 그럴 필요가 없다. 이들 물에는 용해되어 있거나 부유하고 있는 수 많은 물질이 있을 수 있고 수돗물에는 소독제가 추가로 들어 있게 마련이다. 사실 물에 포함되어 있는 물질의 종류는 수돗물이냐 생수냐 또는 그것의 근원지에 따라 매우 폭이 넓으나 일반적으로 가스, 무기물, 유기물 등이 소량이라도 포함되어 있고 그것은 이온을 띤 상태로 또는 이온을 갖지 않은 상태로 존재한다. 비록 이온을 띠고 있을지라도(예로 소금은 나트륨 양이온과 염소 음이온으로 물에 녹아 있다) 총 양전하와 음전하가 같게 되어 총체적으로 전기적인 중성을 띠게 된다. 물에 녹아 있을 수 있는 이온들을 Table 6에 모아 놓았다. 한편, 설탕이나 가스(공기) 또는 많은 유기물들은 이온을 띠지 않고 단순히 분자상태로서 물 속에 존재

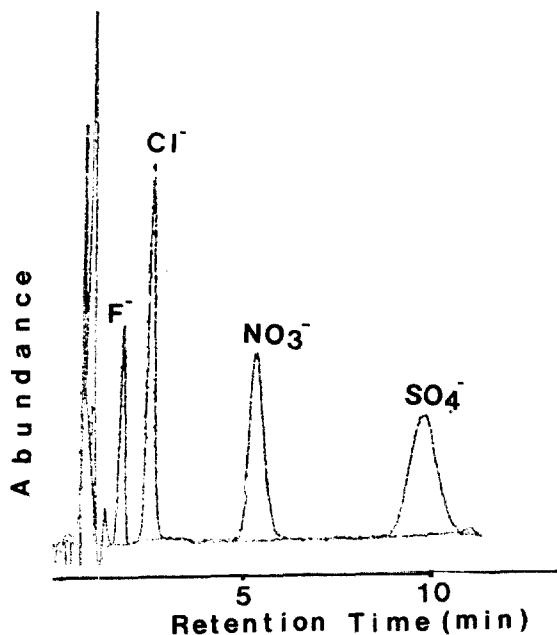


Fig. 6. 음이온들의 IC에 의한 chromatogram

한다. 여기에 외부로부터 유입되어 오염된 중금속, 유기물들이 있을 수 있고 오염되지 않은 경우라도 어떤 특정 물질이 과량 함유되어 유해하다고 우려되는 경우도 있다. 먹는샘물의 유해한 물질의 검사는 엄격히 관리되어 오고 있으며 이는 물의 안전성을 위해 필요한 조치라고 할 수 있다. 실제로 먹는샘물에서 유해한 물

질이 검출되는 사례는 극히 적으며 그 양도 인체에 해를 끼치지 않는 범위로 존재한다.

어떤 경우에는 몸에서 필요로 하는 물질을 첨가하는 경우도 있다. 예를 들면 종류수나 탈이온화된 물, 역삼투압에 의해 걸러진 물 등에 미네랄, 불소 등을 첨가할 때도 있다. 미네랄을 첨가할 때는 total dissolved solids(TDS)의 양이 100~200 $\mu\text{g}/\text{ml}^{\circ}$ 되도록 조절하고 불소를 첨가할 때는 정확히 첨가해야 하며 다른 유해물질이 없음을 확인해야 한다. 요오드 부족시에 갑상선 질환을 유발할 수 있어 요오드를 첨가하여 보충하기도 한다.

3. 2. 3. 건강상 유해한 무기물들

Table 7에는 국내에서 먹는 샘물 중에 규제되고 있는 유해 무기물의 종류와 그것들의 최대 허용치가 설명되었다. 또한 각 물질별로 건강에 미칠 수 있는 영향을 설명하였으며 유해물질들이 노출된 시간과 특성, 그리고 연령에 따른 특성의 정도가 설명되었고 발암성의 정도도 설명되었다.¹⁵ 표에서 one-day HA는 5일, ten-day HA는 14일, long-term HA는 7년간, 그리고 life time HA는 평생을 연속해서 음용수로서 섭취했을 때 건강상 위험성이 있다고 판단되는 농도를 말함이다. 한편, RfD는 건강상 위험성 없이 평생 사람에게 노출될 수 있는 농도를 DWEL은 이 물질이 먹는물로만 평생 섭취했을 때 건강에 해가 되지 않으면서 노출될 수 있는 농도를 말함이다. 이들 중에는 미량원소로

Table 6. 물에 존재하는 이온들

Name	Formula	Name	Formula
Ammonium	NH ₄ ⁺	Magnesium	Mg ²⁺
Bicarbonate	HCO ₃ ⁻	Nitrate	NO ₃ ⁻
Bisulfate	HSO ₄ ²⁻	Nitrite	NO ₂ ⁻
Calcium	Ca ₂ ⁺	Permanganate	MnO ₄ ⁻
Carbonate	CO ₃ ²⁻	Phosphate	PO ₄ ³⁻
Chloride	Cl ⁻	Potassium	K ⁺
Copper : Cuprous	Cu ⁺	Manganese : Manganous	Mn ²⁺
Cupric	Cu ²⁺	Manganic	Mn ⁴⁺
Fluoride	F ⁻	Silica	SiO ₂ ⁻
Hydrogen	H ⁺	Sodium	Na ⁺
Hydroxyl	OH ⁻	Sulfate	SO ₄ ²⁻
Hypochlorite	OCl ⁻	Zinc	Zn ²⁺
Iodide	I ⁻	Iron : Ferrous	Fe ²⁺
		Ferric	Fe ³⁺

Table 7. 전강상 유해 무기물질들¹⁵

Chemicals	국내 먹는 샘물 기준	단위	Health Advisories								Cancer Group	
			10-kg Child			70-kg Adult						
			One-day (mg/l)	Ten-day (mg/l)	Longer-term (mg/l)	Longer-term (mg/l)	RfD (mg/kg/day)	DWEL (mg/l)	Lifetime (mg/l)	mg/l at 10 ⁻⁴ Cancer Risk		
Lead	0.05	mg/l	—	—	—	—	—	—	—	—	B	
Fluoride	2	mg/l	—	—	—	—	0.12	—	—	—	—	
Arsenic	0.05	mg/l	—	—	—	—	—	—	—	0.002	A	
Selenium	0.01	mg/l	—	—	—	—	0.005	—	—	—	—	
Mercury	불검출	mg/l	—	—	—	0.002	0.0003	0.01	0.002	—	D	
Cyanide	불검출	mg/l	0.2	0.2	0.2	0.8	0.022	0.8	0.2	—	D	
Hexa-chromium	0.05	mg/l	1	1	0.2	0.8	0.005	0.2	0.1	—	D	
Ammonium	0.5	mg/l	—	—	—	—	—	—	30	—	D	
Nitrogen												
Nitrate	10	mg/l	—	10	—	—	1.6	—	—	—	—	
Nitrogen												
Cadmium	0.01	mg/l	0.04	0.04	0.005	0.02	0.0005	0.02	0.005	—	D	

Group A, Human carcinogen : Group B, Probable human carcinogen : Group C, Possible human carcinogen : Group D, Not. classifiable : Group E, No evidence of carcinogenicity for humans : RfD, Reference Dose : DWEL, Drinking Water Equivalent Level

서 생명 유지에 필수적인 역할을 하는 것도 있다. 그러나 이 장에서는 전강상 유해성만을 다루려 한다.

납은 자연 중에 방연광(PbS), 백연광(PbCO₃) 등으로 존재하나 공장폐수, 광산폐수, 각종 공산품의 첨가제에 분포되어 있는 것이 주로 지하수를 오염시킨다. 혈중 납 농도가 500~800 $\mu\text{g}/\text{l}$ 에서 피로감, 불면, 두통, 관절통 등의 증상이 있으며 1~2mg/l에서 뇌염증, 신장장애 등이 일어나고 만성중독증상을 보인다. 이는 Table 7에 예상 발암물질로 구분되어 있으며 예상 발암물질의 의미는 발암성으로서 충분한 동물실험 결과를 갖고 있을 경우이다.

볼소는 0.8~1.2mg/l 범위의 농도에서 충치예방의 효과를 보이고 있으나 고농도에서는 반상치의 발생과 골격 불소 중독증이 일어날 수 있다.

세레늄은 자연수 중에 함유되어 있는 경우도 있지만 대부분 광산폐수, 공장폐수 등의 유입이 수질오염의 원인으로 파악되고 있다. 세레늄은 야채와 과일에 함

유량이 극히 적으나 과물, 육류, 해산물에 상당량 함유되어 있기도 하다. 이 원소는 생체에서 미량 필수원소로써 생체내 생성되는 유해 과산화물의 대사에 관여하나 과다하게 노출되면 점막의 과민, 기관지염, 고열, 구토, 간염 등의 증상이 나타난다.

상온에서 액체로 존재하는 은백색의 수은은 높은 전기전도도, 열팽창성, 촉매작용 등의 성질로 공업, 농업, 의약용으로 널리 사용되어 환경 중에 많이 노출되어 있다. 수은에 피복된 작업자의 경우 흥분, 불면 증상이 나타나고 장기적으로 피복된 경우 근육경련, 권태감, 과민증, 기억장애 등이 있다.

시안은 아크릴로니트릴, 아지피니트릴, 메틸메타크레이트의 제조 및 금, 은선광, 철강제조, 전기도금 등에 사용된다. 수중에는 여러 시안화합물을 함유할 수 있으며, 이들은 공장폐수로부터 유입될 수 있으며 이들이 체내에 들어오게 되면 시안화수소로 유리되어 혈액 내에서 시아노헤모글로빈이 형성되어 헤모글로빈의

산소운반작용을 저해하여 질식상태가 된다. 종독시에는 현기증, 두통, 의식상실, 경련 등이 일어나고 고농도의 경우는 호흡중추마비에 의해 사망에 이르기도 한다. 크롬은 2, 3, 6가 크롬이 있다. 자연계에는 주로 3가 크롬으로 존재하나 6가 크롬의 독성은 다른 것보다 강하다. 따라서 거의 대부분 나라에서 수중에 6가 크롬만 규제하고 있다.

암모니아성 질소는 암모니아염 또는 암모니아에 함유되어 있는 질소를 말한다. 지하수 중에는 부식토와 비료, 분뇨 등에 의해 유입되어 검출되는 경우도 있지만 대부분은 미생물에 의해 산화되어 질산염으로 변한다.

비소는 매우 독성이 강한 원소로 알려져 있고 발암성이며(Table 7) 체내 축적성을 가지고 있다. 살충제의 성분으로 사용되면서 그것의 오염이 심화되었고 동물사료, 담배와 기타 식품 중에서 발견되어진다. 물 속의 비소를 제거하는 방법은 잘 알려져 있지 않으나 공업적으로 활성탄을 이용한 흡착법, 이온교환수지, 응집제 사용 및 염소화 등이 이용되고 있으나 일반적이지 못하다. 추가적으로 역삼투압법에 의해서 약 90~95%의 제거율을 보이고 있다.

카드뮴은 물의 경도와 역상관관계를 가지고 있고 고혈압을 유발할 수 있다는 점에서 또한 관심있는 중금속이다.

질산(nitrate)은 지하수에서 종종 많은 양이 발견된다. 질산은 유아의 내장 내에서의 pH 조건에서 nitrate 환원성 bacteria를 자극하여 nitrite를 생성하게 되며 이것은 hemoglobin에 의한 산소운반을 방해함으로써 methemoglobinemia의 증세인 blue baby 현상이 나타날 수 있으나 어른들에게는 별다른 영향을 주지 않는 것으로 보고되어 있다. 이는 거름이나 비료, 하수구 등으로부터 오염이 될 수 있으며, 이를 음용수 중에서 규제하는 이유는 어린이들을 보호하는 의미가 크다.

3. 2. 4. 건강상 유해한 유기물들

국내 먹는샘물 중에 규제되고 있는 유해 유기물들의 항목과 규제치를 Table 8에 설명하여 놓았다. 또한 이들의 독성 및 발암성을 노출기간별 또는 연령별로 설명하였다.¹⁵ Table 8에 표시된 용어의 의미는 앞 장에서와 같다.

이들 규제항목에 있는 유기물들 중에 트리할로메탄,

trichloroethylene, dichloromethane, benzene 등이 발암성을 가지고 있다. 그 중 트리할로메탄은 자연에서 부식물질인 휴민물질(humin acid)과 소독제인 염소 또는 브롬과 반응하여 생성된 클로로포름, 클로로디브로모메탄, 디클로로브로모메탄, 브로모포름의 총량을 말한다.

페놀은 주로 방식제와 소독제로 사용되어 왔으며 의약품, 농약, 합성섬유, 합성수지, 폭약, 도금등 각종 제품의 제조원료로서 사용되어 왔다. 이는 자연적으로 물에 들어가는 경우는 극히 드물며 공장폐수 등에 의해 유입되어 오염된다. 이 물질의 독성은 중추신경계에 영향을 주어 마비증세를 일으키며 피막침막에 손상을 주어 점막염증, 복통, 구토, 혈압강하, 경련 등의 현상이 일어난다.

농약류는 사용 목적에 따라 살충제, 살균제, 제초제 등으로 구분되나 국내 먹는샘물 수질기준에 규제되고 있는 농약은 모두 살충제이다. 이들은 유기인계와 카바메이트계로 분류되고 이들의 인체내 독성은 신경저해작용, 식독, 호흡독을 들 수 있다.

기타 휘발성 유기화합물에는 휘발성 유기 염소화합물과 방향고리 1개를 갖는 화합물이 있다. 이들은 비교적 난분해성이고 생물체 내에 축적성은 적다. 이들은 저장시설, 폐기물 등으로부터 오염이 될 수 있으며 그들의 독성은 발암성으로부터 중추신경계 및 간장, 신장에 장해를 주는 등 다양하다(Table 8).

3. 2. 5. 국내산 먹는샘물과 외국산 샘물 중 건강상 유해물질 검사결과

Table 9는 1994년 4월부터 현재까지 한국수도연구소에 분석 의뢰한 것으로서 그 결과가 음용수로서 적합 또는 부적합 판정을 받은 국내의 생수의 모든 자료를 사용하여 정리하였다. 이들 자료 중에는 국내산 불합격 샘물의 자료들이 많이 포함되어 있으나 외국산의 경우는 이미 자국에서 검사받았던 것이어서 외국산 샘물과 국내산 먹는샘물과의 비교에서 국내 먹는샘물이 다소 불리한 조건이라 예상되나 되도록 통계적 자료를 사용하려 하였다.

Table 9에서 알 수 있듯이 납, 세레늄, 수은, 시안, 6가 크롬, 카드뮴, 농약과 기타 유해 유기물들이 국내산이든 외국산이든 전혀 검출이 되지 않고 있다. 그러나 비소는 외국산 생수에서 더 높은 빈도수로서 검출이 됨을 알 수 있다. 한편, 트리할로메탄의 경우 국내산에서

Table 8. 건강상 유해 유기물질들¹⁵

Chemicals	국내 먹는 샘물 기준	단위	Health Advisories								Cancer Group	
			10-kg Child			70-kg Adult						
			One-day (mg/l)	Ten-day (mg/l)	Longer-term (mg/l)	Longer-term (mg/l)	RfD (mg/kg/day)	DWEL (mg/l)	Lifetime (mg/l)	mg/l at 10 ⁻⁴ Cancer Risk		
Phenol	0.005	mg/l	6	6	6	20	0.6	20	4	—	D	
Chloroform		mg/l	4	4	0.1	0.4	0.01	0.4	—	0.6	B	
Chlorodibromo-methane	0.1	mg/l	6	6	2	8	0.02	0.7	0.06	—	C	
Bromodichloro-methane		mg/l	6	6	4	13	0.02	0.7	—	0.06	B	
Bromoform		mg/l	5	2	2	6	0.02	0.7	—	0.4	B	
Diazinon	0.02	mg/l	0.02	0.02	0.005	0.02	0.00009	0.003	0.0006	—	E	
Parathion	0.06	mg/l										
Malathion	0.25	mg/l	0.2	0.2	0.2	0.8	0.02	0.8	0.2	—	D	
Fenitrothion	0.04	mg/l										
Carbaryl	0.07	mg/l	1	1	1	1	0.1	4	0.7	—	D	
1,1,1-Trichloro ethane	0.1	mg/l	100	40	40	100	0.035	1	0.2	—	D	
Tetrachloroethylene	0.01	mg/l	2	2	1	5	0.01	0.5	—	0.07	—	
Trichloroethylene	0.03	mg/l	—	—	—	—	—	0.3	—	0.3	B	
Dichloromethane	0.02	mg/l	10	2	—	—	0.06	2	—	0.5	B	
Benzene	0.01	mg/l	0.2	0.2	—	—	—	—	—	0.1	A	
Toluene	0.7	mg/l	20	2	2	7	0.2	7	1	—	D	
Ethylbenzene	0.3	mg/l	30	3	1	3	0.1	3	0.7	—	D	
Xylenes	0.5	mg/l	40	40	40	100	2	60	10	—	D	

Group A, Human carcinogen; **Group B**, Probable human carcinogen; **Group C**, Possible human carcinogen; **Group D**, Not classifiable; **Group E**, No evidence of carcinogenicity for humans; **RfD**, Reference Dose; **DWEL**, Drinking Water Equivalent Level

1회 검출된 바가 있고 톨루エン은 외국산에서 1회 검출된 바가 있다. 불소는 과량 있으면 유해하나 적당량으로서 충치예방 등의 효과가 있어 정수장에서 적정량을 첨가하는 경우도 있다. 이는 국내의 지하 또는 생수에서는 평균 0.24 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 외국 생수보다 높은 수치를 보이고 있고 이 농도는 규제치보다 훨씬 낮은 농도를 보이고 있어 유해 정도를 논할 수 있는 값은 아니며 오히려 국내 생수의 우수한 특징 중 하나로 간주될 수 있

다. 충치 예방효과의 유효농도 범위라고 할 수 있는 0.8~1.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 불소 함유 샘물로서 개발이 유망하다. 암모니아성 질소의 오염도는 외국산에서 국내산보다 더 높은 수치를 보이고 있으며 이는 암모니아성 질소의 수치가 높은 중국산 생수의 영향으로 간주된다. 한편, 질산성 질소의 양은 국내산이 외국산보다 높은 수치를 보이고 있으며 국내 불합격 지하수에서 과량 검출된 것들이 영향을 준 것으로 사료된다.

Table 9. 국내 및 외국 지하수 또는 먹는샘물 중 유해물질의 농도, 농도범위, 검출 빈도수 비교

항 목	국내 먹는샘물 기준 (mg/l)	국내산 지하수 및 먹는샘물				외국산 먹는샘물			
		검사 횟수	평균값 (mg/l)	범 위 (mg/l)	검출빈도 (%)	검사 횟수	평균값 (mg/l)	범 위 (mg/l)	검출빈도 (%)
납	0.05	51	0.00	—	0	18	0.00	—	0
불소	2.0	53	0.24	0.0~1.84	36	18	0.12	0~1.50	17
비 소	0.05	50	0.0001	0~0.003	6	18	0.004	0~0.031	22
세레늄	0.01	59	0.00	—	0	18	0.00	—	0
수 은	불검출	44	0.00	—	0	18	0.00	—	0
시 암	불검출	44	0.00	—	0	18	0.00	—	0
6가 크롬	0.05	50	0.00	—	0	18	0.00	—	0
암모니아성질소	0.5	52	0.03	0~0.93	25	18	0.11	0~1.40	67
질산성질소	10	55	1.49	0~11.35	75	18	0.97	0~5.40	83
카드뮴	0.01	50	0.00	—	0	18	0.00	—	0
페 놀	0.005	30	0.00	—	0	18	0.00	—	0
트리팔로메탄	0.1	30	0.0003	0~0.010	3	18	0.000	—	0
농약 5종	0.02~0.25	44	0.00	—	0	18	0.00	—	0
톨루엔	0.7	43	0.00	—	0	18	0.0001	0~0.002	6
유기물 7종	0.01~0.5	43	0.00	—	0	18	0.00	—	0

3. 2. 6. 물의 맛에 영향을 주는 인자

물의 불쾌한 맛이나 냄새의 원인은 1) 분해되는 유기물, 2) 미생물(algae 등), 3) 휘발성 유기물(chlorophenol, 공업폐수나 가스), 4) 과잉의 염소 소독제, 5) 과잉 포함된 미네랄 등을 들 수 있다. 이는 물탱크의 부적절한 위생관리 또는 tank 폐설성 내벽의 염소소독 후 chlorophenolic compound의 생성, 음이온 교환수지에서 용출된 아민, 온도가 낮을 때 높은 가스 용해도(예 : 오존) 등을 그 원인으로 지적할 수 있다. 여러 연구자에 의한 불쾌한 맛을 유발할 수 있는 물질들의 지수가 Table 10에 조사되었다. 팔호 속의 농도가 낮을수록 불쾌한 맛을 유발하는 정도가 큼을 나타낸다.

물의 맛에 크게 영향을 줄 수 있는 인자로 미네랄의 함유량을 들 수 있다.¹⁶ 일반적으로 물에 녹아져 있는 총 고체량(total dissolved solids, TDS)이 많으면 물의 맛이 나빠진다. 이는 특히 음이온들과 관련이 있으며 특히 sodium carbonate는 물맛에 가장 좋지 않은 영향을 준다(Table 10).^{17,18} 그 다음이 chloride, 그리고 sulfate 순으로 영향을 준다. Calcium과 magnesium chloride도 독특한 미네랄맛을 낸다. 구리는 수중에

1mg/l 이상의 농도로서 쓴맛을 내고 아연은 5mg/l의 농도로 불쾌한 맛을 낸다. 철과 망간도 물에서 쟁물을 형성치 않으면 색이나 탁도를 보인다. 너무 mineral이 없을 때에도 맹맹한 맛을 준다. 따라서 물에 적정 TDS 량이 요구되어지며 이는 100~200ug/m³ 정도가 적정 농도범위로 추천되어진다.

물에서 냄새를 유발하는 유기물로서 황화합물들이 확인된 연구가 발표되었다.^{19~22} 이들은 주로 박테리아의 분해산물에서 발생이 된다. 또한 다른 냄새 유발 유기물질로서 5-methyl-3-heptanone, geosmin, mucidone 등을 들 수 있으며 chloroform도 냄새와 맛에 크게 영향을 주는 휘발성 유기물이다. Chlorine은 0.8mg/l로서 냄새로서 감지된다.

그 동안 용존산소가 물의 맛에 크게 영향을 주는 것으로 알려져 왔다. 그러나 Brufold와 Pangborn²³ 등 최근의 많은 연구자들은 용존 산소량이 물의 맛에 영향을 주지 않는다고 반대 주장은 하고 있다. 그러나 물에 산소가 많이 있을 때에는 물 속에 미네랄을 더 빨리 산화시키게 되고 그럼으로써 물의 맛을 개선할 수 있는 가능성은 있다.

Table 10. 물의 맛에 영향을 주는 최저 농도 한계.¹⁶⁻¹⁸

		Whipple		Cox et al.		Lockhart et al.	
Rank Order	Number Subjects	Mineral Threshold	Number Subjects	Mineral Threshold	Number Subjects	Mineral Threshold	
1	19	MgCl ₂ (575.0)	8	Na ₂ SO ₄ (92.0)	20	NaHCO ₃ (1060.0)	
2	16	CaSO ₄ (550.0)	31	NaCl (40.9)	20	MgSO ₄ (500.0)	
3	14	MgSO ₄ (531.3)	31	CaCl ₂ (14.4)	20	CaCl ₂ (347.0)	
4	14	Na ₂ SO ₄ (368.8)	31	MgCl ₂ (12.7)	20	NaCl (345.0)	
5	17	NaCl (317.9)			20	Na ₂ CO ₃ (78.0)	
6	17	CaCl ₂ (239.3)					
7	13	Na ₂ CO ₃ (27.5)					

3. 2. 8. 국내산 먹는샘물과 외국산 먹는샘물의 비교

앞 장에서는 물의 맛에 영향을 주는 여러 인자를 소개하였다. Table 11에는 1994년 4월부터 현재까지 한국 수도연구소에서 국내 및 외국 먹는샘물의 심미적 영향을 주는 인자들에 대한 검사 결과를 발표하였다. 위의 결과에는 먹는샘물 기준에 합격과 불합격된 모든 자료를 사용하였다. 이를 요약하면 다음과 같다.

첫째, 외국산 먹는샘물의 물에 녹아 있는 총고체량(TDS)은 국내산 먹는샘물에 비해 월등히 높게 나타났다.

국내산 먹는샘물의 경우 TDS의 평균값은 141.6인 반면 외국산은 266.0이었고 많은 유명 생수의 TDS값이 300이 넘는 것을 알 수 있었다. TDS는 물에 녹아 있는 유기, 무기, 염 등의 총량을 일컬으며 이는 일정량의 물을 증발시켜 남는 찌꺼기의 무게를 채어 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 단위로 나타내고 있다. TDS값은 물의 맛의 지표로서 가장 널리 사용되어 오고 있으며 TDS값이 높으면 물

의 맛이 상대적으로 나쁘다고 알려져 왔고 너무 낮으면 물맛이 맹맹하며 물 속에 포함되어 있는 미네랄이 너무 적어 건강에 좋지 않다고 생각되어 왔다.

NSF와 FDA는 가장 적절한 TDS값을 100~200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 를 추천하였으며 국내 먹는샘물의 대부분이 이 범위에 드는 것을 알 수 있었다. 이렇게 국내산 먹는샘물과 외국산 먹는샘물간의 큰 TDS값 차이는 지하수가 흐르는 토양 및 암반 종류가 다르기 때문으로 사료된다. 한국의 지하암반 구조가 많은 경우 화강암으로 형성되어 있으나 유럽 등의 지하암반은 석회암층이 많아 석회성분의 용출이 많을 것으로 추측된다.

둘째, 국내산 먹는샘물은 물의 경도에서 평균적으로 연수에 포함될 수 있으나 외국산 먹는샘물은 경수에 해당된다.

경도라고 함은 물의 거센 정도를 나타내는 것으로, 수중에 용해되어 있는 Ca²⁺, Mg²⁺ 등의 금속 양이온에 기인하고 이를 CaCO₃값으로 환산하여 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 단위

Table 11. 국내 및 외국 지하수 또는 샘물 중 심미적 영향물질, 미네랄의 농도, 농도범위와 검출빈도수 비교

항 목	국내 먹는샘물 기준 (mg/l)	국내산 지하수 및 먹는샘물				외국산 먹는샘물			
		검사 횟수	평균값 (mg/l)	범위 (mg/l)	검출빈도 (%)	검사 횟수	평균값 (mg/l)	범위 (mg/l)	검출빈도 (%)
경 도	300	43	60.7	11~228	100	18	130.7	5~397	100
파랑간산칼륨 소비량	10	36	0.76	0~3.8	50	18	0.80	0~8.2	50
맛	무미	40	무미	—	100	18	무미	—	100
냄새	무취	40	무취	—	100	18	무취	—	100
구리	1.00	44	0.0	0~0.235	27	18	0.01	0~0.02	56
색도	5	40	0	0~1	3	18	0	0~1	6
세제	0.5	36	0.0	—	0	18	0.0	—	0
수소이온농도	5.8~8.5	43	7.2	5.1~9.0	100	18	7.2	6.2~8.3	100
아연	1.0	46	0.07	0~0.72	91	18	0.04	0~0.15	72
염소이온	150	48	19.0	0.9~84.0	100	18	5.2	10~327	100
증발잔류물	500	43	141.6	3~397	100	18	266.0	10~527	100
철	0.3	17	0.08	0~0.39	66	17	0.02	0~0.08	59
망간	0.3	45	0.07	0~1.47	42	17	0.001	0~0.01	12
황산이온	200	45	13.3	0~78.0	84	16	11.2	0.5~29.7	100
알루미늄	0.2	31	0.09	0~0.14	71	18	0.13	0~1.27	78
칼슘	기준없음	28	21.9	1.6~118.0	100	0	—	—	—
마그네슘	기준없음	24	2.8	0~12.5	92	0	—	—	—
칼륨	기준없음	24	3.3	0.2~33.7	100	0	—	—	—
나트륨	기준없음	24	8.6	0~33.6	75	0	—	—	—
					36	18	0.12	0~1.50	17

로 표시한다.

경도값이 0~60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 일 때 연수(soft water)라고 하고 61~120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 일 때 비교적 센물(moderately hard water), 121~180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 일 때 센물 또는 경수(hard water), 그리고 180 이상일 때 아주 강한 센물(very hard water)이라고 분류한다. 위의 분류에 따르면 국내산 먹는샘물은 평균값이 60.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 연수의 최고값에 해당되나 외국산 먹는샘물은 평균값이 130.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 센물 또는 경수에 포함된다.

경도 또한 물의 맛을 평가하는 지표로서 사용되고, 연수일수록 물맛이 좋은 것으로 평가받고 있다. 또한 센물은 scale의 형성이 많아져 물을 사용하는 제품(보일러, 가습기 등)의 수명이 단축되고 세탁이 잘 되지 않는다. 그래서 가정에서 연수기 등을 사용하여 경수 유발물질을 제거한 후 사용하기도 한다.

셋째, 국내산 먹는샘물에는 외국산 먹는샘물보다 불

소가 풍부하게 들어 있다.

불소는 현재 먹는샘물에서 유해물질로서 분류되고 있으며 먹는샘물 중에 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 규제치로 정해 놓고 있다. 그러나 불소는 충치예방 효과 등 건강에 유익한 효능 때문에 정수장에서 첨가하거나 외국의 미네랄 위터의 경우 샘물에 첨가하기도 한다. 이는 규제치 농도 내에서의 불소에 의한 건강 위험성은 의심치 않아도 된다는 의미이다. 정수장이나 먹는샘물에 첨가하는 경우 문제점은 항상 정확한 농도가 유지되고 적정 농도 이하가 되도록 정확한 주입과 혼합이 확인되어야 한다는 점이다. 그러나 이것이 자연적으로 샘물 중에 포함되어 있을 경우는 정기적인 검사만 이루어지면 인정성이 보장될 수 있다. 국내 샘물이 외국 샘물보다 불소 함량이 풍부한 이유는 지하 암반의 특징으로 원인을 돌릴 수 있다. 화강암에는 불소가 약 1.2 $\mu\text{g}/\text{g}$, 석회암에는 0.3 $\mu\text{g}/\text{g}$ 함유되어 있고 화강암이 주구성 성분

인 국내 지하 암반의 경우 샘물 중 불소의 함량이 높아 질 수밖에 없다. 또한 우리나라에는 형석의 분포가 높은 것도 한 이유가 될 수 있다. 따라서 자연적으로 함유된 불소 미네랄 워터의 공급은 국민 건강에 크게 바지할 것이다.

넷째, 국내산 먹는샘물에는 주요 미네랄이 적정량 함유되어 있다.

미네랄 워터에서 4대 미네랄은 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 를 들 수 있고 이것의 농도가 국내 샘물의 경우 평균 21.9, 8.6, 3.3, $2.8\mu\text{g}/\text{ml}$ 를 나타내고 있으며 이 값은 적정 농도 범위를 보이고 있다.

다섯째, 그밖의 국내산 먹는샘물에는 미량 미네랄이 외국산 먹는샘물보다 풍부하다.

국미량 미네랄로서 철, 아연, 망간을 예로 들면 국내산 먹는샘물의 경우 평균 0.08, 0.07, $0.070\mu\text{g}/\text{ml}$ 인 반면 외국산 먹는샘물의 경우 0.02, 0.04, $0.001\mu\text{g}/\text{ml}$ 를 보이고 있다. 또한 요오드, 케르마늄 등의 원소들도 국내산 샘물이 외국산보다 풍부하리라 예상된다.

4. 결론

국산 먹는샘물과 외국산 먹는샘물의 비교를 위해 유해 무기물 및 유기물 검사결과와 물의 맛에 영향을 주는 지표의 비교치, 그리고 주요 또는 미량 미네랄의 비교치를 제시하였다. 그 결과 통계적으로 국내산 먹는샘물의 분석값이 위의 모든 조사항목에서 우수함을 알 수 있었고 이는 전통적으로 우리나라가 물이 좋기로 유명한 소문을 뒷받침하고 있는 것이며, 이는 또한 국내산 먹는샘물의 외국으로의 수출의 무한한 가능성을 시사하는 것이다. 최근 수도물의 오염사고를 통해 그것의 신뢰도가 떨어지면서 상대적으로 샘물에 대한 관심도가 증가해 오고 있다. 이는 맛있는 물을 위해서가 아니고 안전한 물을 위해서 샘물을 찾는다고 볼 수 있다. 이제 우리는 옛 우리 조상이 물의 맛을 즐긴 바와 같이 먹는샘물을 찾는 사람들은 안전성 뿐만 아니라 맛을 찾아 먹는샘물을 찾는 것이 바람직하다고 생각한다.

참고문헌

- P. Karlson, Biochemie, 12th Ed., p.308, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 1984.
- 환경부, 먹는물관리법 대통령령 제 14639호, 1995. 5. 1.
- H. S. Shin, *J. Chromatogr.*, 1996, submitted.
- United States Environmental Protection Agency, Methods for the determination organic compounds in drinking water, Supplement I, EPA, 1991.
- H. S. Shin, S. Kim, S. W. Myung and J. S. Park, *Anal. Chem.*, **67**(11), 1853-1859(1995).
- D. D. Bombick and J. Allison, *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 612-619(1989).
- B. Kolb, M. Auer and P. Pospisil, *J. Chromatogr.*, **134**, 65-71(1977).
- The Food and Drug Administration, Pesticide Analytical Manual, 3rd Ed. Vol 1, 401.1-401.14, (1994).
- R. T. Krause, *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 281-288 (1978).
- R. T. Krause, *J. Chromatogr.*, **255**, 497-510(1983).
- R. T. Krause, *J. Chromatogr.*, **185**, 615-624(1979).
- R. T. Krause, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **63**, 1114-1124(1980).
- R. T. Krause, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**, 734-741(1985).
- H. A. Moye, S. J. Sherrer and P. A. St. John, *Anal. Lett.*, **10**, 1049(1977).
- U. S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Regulations and Health Advisories, May,(1995).
- Bruvold and Ongerth, *JAWWA*, April, (1969).
- C. P. Richter and A. MacLeod, *Am. J. Physiol.*, **126**, (1939).
- G. J. Cox, J. W. Mathans and N. Vonu, *J. Appl. Physiol.*, Nov., (1955).
- Henley, Glaze and Silvey, *Env. Sci. & Tech.*, March, (1969).
- Jenkins, Medsker and Thomas, *Env. Sci. & Tech.*, Sept., (1967).
- Lockhart, et al., *Research*, **20**, (1955).
- Ryckman, Burbank and Edgerly, *JAWWA*, Nov., (1961).
- Bruvold and Pargborn, *JAWWA*, Nov., (1955).