

음용수 중 변이원성 물질(MX)에 관한 연구

유은아¹* · 원정인²

¹성신여자대학교 화학과, 성신여자대학교 기초과학연구소,

²한양대학교 공과대학 산업공학과 박사과정

(2006. 6. 8. 접수, 2006. 7. 21. 승인)

The study of analysis of mutagen in drinking water

Eun-Ah Yoo¹* and Jung-in Won²

¹Department of chemistry, Sungshin Women's Univ, Institute of Basic Sciences,
Sungshin Women's Univ., Seoul 136-742, Korea

²Hanyang University, Haengdang 1-dong, Seongdong-gu, Seoul, Korea

(Received June 8, 2006, Accepted July 21, 2006)

요 약 : 세계적으로 음용수 공급을 위한 정수 공정에는 여러 가지 방법이 쓰이고 있다. 그 중 염소는 값이 싸고 비교적 사용하기 쉬우며 미생물 제거 효과가 좋아 가장 많이 사용되는 소독제이다. 그러나 소독과정 중에 독성을 가지는 소독부산물을 생성시키는 문제가 있다. 대표적인 소독부산물에는 트리할로메탄같은 휘발성 물질과 유기염소산같은 비휘발성 물질이 있고, 최근 새로이 3-chloro-4-dichloromethyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)라는 물질이 대두되고 있다. MX는 음용수 중 총 변이원성의 20-50%에 해당하는 강력한 변이원성을 가지는 물질이다. 이에 WHO에서는 MX를 유해물질로 선정하였으나 분석적 어려움과 독성 자료의 부족으로 인해 아직 정확한 기준치가 설정되지는 않았다. MX는 음용수 중에 21.9-30.3 ng/L 수준의 미량이 존재하였으므로 좀 더 효율적인 분석방법이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 전처리 방법의 개선을 위해 액체-액체 추출방법과 고체상 추출방법을 사용하여 그 추출효율이 더 좋은, 고체상 추출방법을 채택하였다. 이미 여러 국가에서 MX의 분포를 조사한 바 있으나 국내에서는 MX의 분포 조사가 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내의 각 정수장별 MX 함량과 수계별 MX 함량을 조사하여 국내의 MX 분포 실태를 파악하고자 하였다. MX의 생성패턴을 알고자 염소투입량, 정수장으로부터의 거리, 계절 수온 및 여러 수질조건에 따라 MX생성과의 상관관계를 확인해 본 결과 MX의 생성은 염소투입량과 계절, 수온의 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 MX의 최적 소독방법을 마련하기 위한 기초 연구로서 오존이나 입상활성탄(GAC)을 사용하는 고도처리수에서의 MX 함량을 측정하였다. 본 연구 결과 MX의 생성은 염소 투입량과 계절, 수온의 영향을 받는 것으로 나타났고, 오존 처리한 고도처리수에서의 MX 생성이 최소화되는 것을 확인하였다.

Abstract : Disinfection by-products(DBPs), such as volatile trihalomethanes and the nonvolatile organochlorine acids, created by chlorination have been extensively studied. However MX which contributes 20-50% of the mutagenic activity in drinking water began to people's attention since 1990. Its chemical name is 3-chloro-

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-920-7168 Fax : +82-(0)2-920-7168

E-mail: eayoo@sungshin.ac.kr

4-dichloromethyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone. According to WHO guidelines its concentration should be controlled, but its value has not been set up. Due to analytical difficulties in measuring this compound at such a low concentrations and lack of information on toxicity to human. Because concentration (ng/L) of MX in drinking water is low traditional testing methods are ineffective. Therefore this study compared LLE and SPE and have chosen SPE to improve preconcentration. MX has been identified in chlorinated drinking water samples in several countries but not in Korea. Therefore this study analyzed concentration of MX in different water sources and in spring water. This study examined the causes of changing MX content. Chlorine dosage, seasons, water temperature and distance from the source was all discovered to be relevant. MX was analyzed in various treatment to find optimum disinfection methods. The outcome was that the concentration of MX was minimized when using biological activated carbon-O₃ and granular activated carbon.

Key words : 3-chloro-4-dichloromethyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone, Mx, SPE, GC

1. 서 론

우리나라 대부분(94%)의 정수장에서는 액화염소를 사용하는 정수 공정을 채택하고 있다.¹

대표적인 염소 소독부산물로는 트리할로메탄 계열(Trihalomethans, THMs)과 할로아세트산 계열(Haloacetic acid, HAAs), 할로아세토나이트릴 계열(Haloacetonitriles, HANs), 염화페놀류(Chlorinated phenols) 등이 있으며 이들에 관한 조사 연구는 잘 이루어져 있다. 대표적으로 미국 EPA는 총 THMs에 대한 MCL(Maximum Contaminant Level)을 100 ug/L로 정하고² 80ug/L으로 낮추려는 계획을 세웠고, 몇 가지의 haloacetic acid에 대하여 새로운 MCL을 정하고자 하였다.³ 국내의 각 정수장에서도 크게 유해한 물질들에 대한 개별적인 모니터링을 하고 있으며 이들에 대한 규제 또한 잘 이루어지고 있다.

새로이 등장하는 염소 소독부산물인 MX라는 물질은 1984년 변이원성(mutagenicity)이 있는 할로젠 화합물(X)이라는 뜻으로 처음 사용되었고 common name은 3-chloro-4-dichloromethyl-5-hydroxy-2(5H)-furanone이다. 1980년에 Holmbom에 의해 제지공장의 염소처리배수로부터 처음 발견되었고, 염소처리한 물에서는 1986년에 발견되었다.⁴

MX의 전구물질은 아직 알려져 있지 않으나 물질의 휴믹질이 염소소독 과정 중에 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다. 휴믹질의 대부분은 페놀기, 수산기, 아세트산기와 같은 기를 가지는데 특히 페놀기를 가진 휴믹질에 의한 MX 생성률이 높았다는 보고가 있다.⁵

현재 알려진 MX의 변이원성은 음용수의 총 변이원

성의 20-50%에 해당하며 이는 오늘날까지 음용수에서 밝혀진 부산물 중 가장 변이원성이 크다고 알려져 있다.⁶

MX는 변이원성 테스트인 Ames test에서 TA100에 대하여 변이원성을 나타내었다.^{7,8} 박테리아의 수명을 단축시켰으며,⁹ 쥐의 간세포 DNA 손상,^{10,11} 골수결핍 증상,¹² 림프구 파괴,¹³ 종양 반응^{14,15}과 송아지 흉선의 DNA 손상^{16,17} 등의 변이원성 및 암발생 가능성에 대한 보고가 있었다. 또한 태아의 기형 가능성에 관한 보고도 있었다.^{18,19}

이에 1993년 이후 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 음용수질 가이드라인(guidelines for drinking water quality)에 MX를 등록하였고, 국제암연구기구(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 강력한 변이원성을 기초로 하는 Group 2B로 분류하였다. WHO에서는 암컷 쥐를 모델로 하여 1.8 ug/L를 기준치로 계산하였으나 이것은 실제 음용수 중 발견되고 있는 농도보다 훨씬 높으며, 분석적 어려움과 독성 자료의 부족으로 인해 아직 정확한 기준치가 설정되지는 않았다.²⁰

MX는 pH에 따라 구조이성질체를 갖는 특징이 있다. pH 5.3 이하에서는 furanone 고리형으로 존재하고 중성에서는 고리가 열린 구조인 oxobutenic acid 형태인 (E)-2-chloro-3(dichloromethyl)-4-oxobutenic acid (E-MX)로 존재한다(Fig. 1).²¹

MX는 ppt(ng/L) 정도의 낮은 농도 수준으로 생성되기 때문에 이를 검출하려면 시료는 농축되어야 한다. 준휘발성인 MX의 확인에 적용되는 농축방법은 수지를 이용한 고체상 추출 방법(Solid Phase Extraction, SPE)이다. 이 방법으로 다량의 시료(20L 이상)를 농축

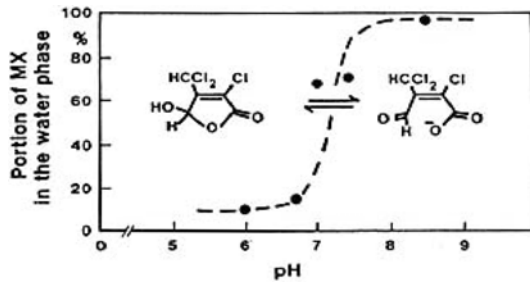


Fig. 1. Chemical structure of MX²¹.

하여 미량 존재하는 분석물을 검출 할 수 있다. 시료를 분석물이 흡착될 수 있는 수지가 충전된 컬럼에 통과시킨다. 물이 모두 통과된 다음 유기용매로 흡착된 분석물질을 용리시킨다. 이 용리액은 회전 진공 증발기에서 좀 더 농축시킨다. Amberlite XAD 수지는 음용수에 존재하는 유기물질을 흡착하는 데 널리 사용되어 왔다. Amberlite XAD-2 수지와 XAD4 수지가 1981년 이전까지는 물속에 존재하는 변이원성 물질을 분리하는데 가장 효과적이라고 알려져 왔으나 XAD-2 수지는 총유기할로겐(TOX)을 흡수하는데 덜 효과적이어서 XAD4 수지와 XAD-8 수지의 1:1혼합물을 사용한다.²²

GC-MS 분석을 용이하게 하기 위하여 분석물질의 유도체화과정이 필요하다. 일반적으로 분자 구조내에 케톤기, 히드록시기 또는 아민기 등의 극성 작용기가 포함되어 있는 경우에는 꼬리 끌림 현상이 일어나 봉우리가 넓어지거나 변형되며 끓는점이 높게 나타나므로, 극성을 감소시키고 휘발성을 증가시키며 열적으로 안정한 형태로 만들기 위해 유도체화시켜 GC-MS로 분석하기에 적합하도록 해야한다. 대부분의 유도체화는 산성 하에서 알킬기를 이용하여 반응시킨다. 유도체화 시약으로는 methanol, iso-propanol, sec-butanol, n-butanol 등을 사용할 수 있다.

분석방법으로는 가스크로마토그래프-질량분석기(GC-MS) 방법이 많이 사용된다. 주입구 온도가 200°C보다 너무 높으면 MX의 탈카르복시화로 열적분해가 일어나므로 주입구 온도는 220°C로 했다.²³ 이온화 방법으로는 전자충격이온화법(Electron impact, EI)이 널리 쓰인다. 이는 시료 분자와 고속 전자간의 충돌에 의해서 시료의 이온화를 일으키는 방법으로 토막이온을 형성하여 분석물질을 규명하는데 유용하게 사용된다.

핀란드,^{24,25} 영국,²⁶ 미국,⁶ 일본,²⁷ 중국,²⁸ 브라질²³에서 0.2-67 ng/L 범위의 MX가 검출된 바 있으나 국내에서는 MX의 분포 조사가 미흡한 실정이다. 따라서

새로운 변이원성 물질로 주목받고 있는 MX의 실질적인 분포 실태를 조사할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 국내의 각 정수장별 MX 함량과 수계별 MX 함량을 조사 비교하여 국내의 MX 분포 실태를 파악하고자 하였다. 이와 더불어 현재 시판되고 있는 생수에 대해서도 MX의 존재 여부를 확인하였다.

염소소독부산물의 생성패턴은 일반적 경향이 있다. MX도 이 생성패턴에 어느 정도 일치할 것으로 예상되거나 지역적, 환경적 영향에 따라 다양한 결과를 나타낼 것으로 예측된다. 따라서 염소 투입량, 정수장으로부터의 거리, 계절, 수온 및 여러 수질 조건에 따라 MX 생성 및 분포와의 상관관계를 확인해 보고자 하였다.

국내에서는 염소소독처리 외에도 오존이나 입상활성탄소(GAC) 처리 후 염소 대체물질인 MIOX를 사용하는 고도처리 정수도 생산되고 있다. 이에 대해 본 연구에서는 염소소독부산물인 MX의 최적의 소독방법을 구축하기 위한 기초 연구로서 고도처리수에서의 MX 함량을 측정하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

표준물질로 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)은 Aldrich사에서 구입하였으며, 이것을 ethyl acetate에 녹여 10 ppm($\mu\text{g}/\text{ml}$)으로 희석하여 -20°C의 암소에서 보관하였다. 채수용 탈염소 시약으로 sodium sulfite는 Aldrich사의 A.C.S grade를 사용하였다. 유도체화 시약으로 iso-propanol은 Aldrich사의 HPLC grade를 사용하여 2%(v/v)의 sulfuric acid를 포함하도록 만들어 사용하였다. Ethyl acetate, *n*-hexane, sulfuric acid는 Aldrich 사, methanol, ether는 J.T. Baker사, acetonitrile은 Junsei 사의 HPLC grade를 사용하였다. Sodium hydrogen carbonate는 Aldrich사의 A.C.S grade를 2%(w/v) 포함하도록 3차 증류수로 녹여 사용하였다. Sodium sulfate anhydrous는 Aldrich사의 A.C.S grade 시약을 400°C에서 4시간 구워 테시케이터에서 식히고 보관하였다. Amberlite XAD-4 수지와 supelite XAD-8 수지는 Supelco사에서 구입하여 사용하였다.

실리카 컬럼은 Phenomenex사 제품인 SI-1 silica (50 μm , 70A) 500 mg/3 mL를 사용하였다. 내부표준물질(internal standard)로 mucobromic acid(MBA)는 Aldrich 사에서 구입하였으며, ethyl acetate에 녹여

500 ng/mL로 희석하여 사용하였다.

2.2. 실험 기기

GC/MS는 Hewlett Packard 사의 HP 6890 Gas Chromatograph와 HP 5973 mass selective detector를 direct inlet으로 연결한 것으로서 시료는 HP 6890 serie autosampler를 사용하여 주입하였다. 자료분석을 위하여 Hewlett Packard 사의 G2070AA MS Chemstation을 사용하였다. 잔류염소량은 HACH사의 pocket colorimeter 46700, pH는 ORION 사의 portable pH meter 230A⁺를 각각 사용하여 측정하였다. 유속조절용 펌프는 CAT 사의 HPLH 200S metering pump, 회전 진공 증발기는 BCHI사의 rotary evaporator R-114와 water bath B-410, 유도체화 반응은 TAITEC 사의 DTU-2B dry thermo unit, 믹서는 Thermodyne 사의 Maxi MixII, 원심분리는 Hanil 사의 HA500을 사용하였다. 또한 오염을 방지하기 위해 시료가 접촉하는 모든 기구는 유리나 테플론을 사용하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 검량선 작성 및 검출한계 실험

공시험할 때 표준물질의 피이크 부근에 불순물 피이크가 없는 증류수 20L에 MX 표준용액을 농도별로 2.5~37.5 ng/L까지 되도록 첨가하고 3.(3)항에 설명한 방법으로 시료를 전 처리한 후 GC/MS에 각각 1 µl씩 주입하여 분석하고, 용액 중 각 성분의 농도에 따른 피이크 면적비에 따라 검량선을 작성하였다. 검출한계는 S/N 비가 3 이상 되는 최저농도로 정하였다.

2.3.2 시료 채취 및 보관

테플론 처리된 스크류 마개가 있는 갈색 유리병에 염소생성을 정지시키기 위해 탈염소시약인 sodium sulfite를 100 mg/L가 되도록 첨가한 후 시료를 취하였다. 4°C의 암소에서 운반, 보관하여 채취일로부터 3 일 이내에 분석하였다.

2.3.3 시료 전처리

Amberlite XAD-4 수지, supelite XAD-8 수지, 유리섬유를 각각 methanol, ether, acetonitrile, methanol의 순서로 24 시간씩 속실렛 추출기를 이용하여 세척한 후, 분별깔때기에 넣고 증류수로 진탕하여 methanol의 냄새가 없어질때까지 세척하였다. 유리섬유를 지지대로 만든 관(코크가 달린 내경 20 mm, 길이 300 mm의 유리관)을 methanol, ether, acetonitrile, methanol의 순

서로 세척한 후, 세척한 유리섬유를 지지대 바닥에 깔았다. 하부에는 Amberlite XAD-4 수지, 상부에는 supelite XAD-8 수지를 각각 길이 130 mm가 되도록 습식 충전하고 유리섬유로 덮었다.

충전된 관은 알루미늄 호일로 감싸 빛을 차단한 후, 증류수 5L를 유속 20 mL/min로 흘려 conditioning 하였다.

시료 20L를 갈색 유리병에 담고 0.2N 황산용액을 이용하여 pH 2가 되도록 조절한 후 충전된 관에 유속 20 mL/min로 용리시켰다. 질소 기체를 사용하여 관내의 수분을 제거한 후, ethyl acetate 300 mL를 유속 5 mL/min로 용출시켰다. 질소 기체로 관내에 남은 용리액을 모두 용출시키고 -20°C에서 24시간 방치해 수분을 동결 제거하였다. 회전진공증발농축기를 사용하여 약 5 mL로 농축한 후 10 mL 침전관에 옮겨 내부표준 물질인 mucobromic acid(500 ng/mL) 0.5 mL를 가하고 질소 기체로 완전히 농축시켜 진공데시케이터에서 24시간 건조시켰다. 한편 위의 고체상 농축법과 비교하기 위해 액체-액체 추출법을 이용하여 실험하였다.

20 L의 바탕시료에 7.5-25 ng/L 까지 단계적으로 4 가지 농도의 표준용액을 만들고 내부표준물질을 가한 후 황산으로 pH 2가 되도록 하였다. 이를 500 mL 씩 분별깔때기에 나누어 담고 각각 추출액(ethyl acetate 또는 hexane) 20 mL, NaCl 75 g을 넣고 진탕기를 사용하여 10 분간 격렬히 흔들어 3회 반복 추출하였다.

상층의 추출액을 취한 후 sodium sulfate를 넣어 남은 수분을 제거하고 회전진공증발농축기에서 약 5 mL로 농축시켰다. 농축액은 침전관에 옮겨 질소 기체하에서 건조시키고 진공데시케이터에서 24 시간 건조 시켰다.

농축시킨 침전관 각각에 2%로 황산처리한 *iso*-propanol 용액 1 mL를 가하여 85°C에서 1시간 반응시킨 후, 중화하기 위해 2% sodium hydrogen carbonate 용액 2 mL를 가하였다(Fig. 2).

n-hexane 1 mL를 가해 믹서로 5분간 진탕후, 3600 rpm으로 5분간 원심분리기로 분리하여 상층액을 추출하고 이 과정을 4회 반복하였다. Sodium sulfate anhydrous를 넣어 잔여 수분을 제거한 후 질소 기체를 사용하여 0.5 mL로 농축시켰다.

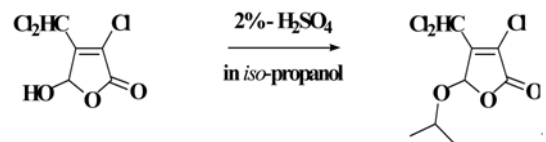


Fig. 2. Derivatization process of MX.

농축시킨 시료 0.5 mL를 *n*-hexane 2 mL로 세정한 실리카 컬럼에 흡착시킨 후 *n*-hexane 1 mL로 다시 세척한 후, *n*-hexane : ethyl acetate (7:1)의 용액 5 mL로 용출시켰다. 처음에 용출된 1 mL는 버리고 남은 4 mL를 침전관에 모아 질소 기체하에서 0.2 mL까지 농축하여 검액으로 하였다.

시료 전처리에서 얻은 용액을 HP 6890 기체크로마토그래프와 HP 5973 질량분석기의 전자충격이온화법 (electron impact mode, EI)을 사용하여 분석하였다.

컬럼은 길이 30 m, 직경 0.25 mm, film 두께 0.25 μ m의 DB-1(Dimethylpolysiloxane)을 사용하였고, 이동상 기체는 유속 1.2 mL/min의 헬륨기체이었으며, 주입 방식은 비분할 주입 방법(splitless mode)을 사용하였다.

질량 범위는 m/z 55~300으로 지정하였고, 선택이온 검색법(selected ion monitoring, SIM)에서는 선택 이온으로 m/z 199, 201, 203을 선택하였다. 온도 프로그램은 35°C에서 2분 머물게 하고 120°C까지는 20°C/min., 220°C까지는 6°C/min., 300°C까지는 25°C/min.으로 올려준 후 300°C에서 5분간 머물게 하였다. 주입구 온도는 220°C, interface의 온도는 280°C로 하였다. 이러한 작동 조건을 Table 1에 수록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GC-MS로 MX의 정량

GC-MS에서 MX의 정량시 극성인 히드록시기 때문에 피이크가 넓어지거나 변형되어 유도체화가 필요하다. 유도체화시약으로 흔히 사용되는 methanol을 사용

할 경우 MX의 특성 피이크(m/z 199, 201, 203)가 2-chloro-5-oxo-3-hexene diacyl chloride (COHC)와 머무름 시간이 거의 일치하기 때문에 정량분석에 방해가 된다.³⁰ 따라서 COHC와 머무름 시간이 다르고, 본 연구실에서²⁹ 실험한 바 특성 동위원소 질량의 세기가 높게 나타나고, 핵산으로 추출이 용이한 *iso*-propanol을 유도체화 시약으로 선택하였다

유도체 화물인 3-chloro-4-dichloromethyl-5-(*iso*-propyl)oxi-2(5H)-furanone(D-MX)의 EI 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내고 토막이온을 표시하였다.

D-MX의 크로마토그램은 Fig. 5에 나타내었다. 머무름 시간은 12.90분이고, 내부표준물질(Intenal Standard, I.S.)의 유도체화물인 D-MBA의 머무름 시간은 12.04 분이었다.

Fig. 6은 2.5-37.5 ng/L의 농도범위에서 고체상 농축법을 사용한 D-MX의 검량곡선이다. D-MBA의 농도는 500 ng/mL 이며 x축은 D-MX, y축은 D-MX와 D-MBA의 피이크 면적비를 구해 작성하였다. 상관계수 R=0.9915의 양호한 직선성을 나타내었다.

기기분석한계는 신호 대 잡음비(signal to noise, S/N)가 3:1인 경우 2.5 ng/L이었으며, 정량한계는 S/N이 10:1일때 5 ng/L였다. 정밀도는 $\leq 5.0\%$ (RSD)이고, 정확도는 $\leq 8.0\%$ (RSD)를 나타내었다. 모든 계산은 m/z 199, 201, 203에 대한 총 면적비를 기초로 하였다.

3.2. 농축방법의 비교

Ethyl acetate와 hexane의 두가지 용매를 사용하여

Table 1. GC/MS operating conditions for MX

- Column : DB-1 (30 m \times 0.25 mm I.D. \times 0.25 μ m film thickness)
- Carrier gas : He at 1.2 mL/min.
- Injection mode : Splitless
- Injection volume : 1 μ l
- Acquisition mode : SIM/scan
- Injection port temp. : 220°C
- Oven temp. program :

initial temp. (°C)	initial time (min.)	rate (°C/min.)	final temp. (°C)	final time (min.)
35	2	20	120	0
		6	200	0
		25	300	5.0

Mass range : m/z 55~300

Selected ion : MBA m/z 239, 241, 243

MX m/z 199, 201, 203

Source temp. : 230°C

Ionization mode : Electron impact (70eV)

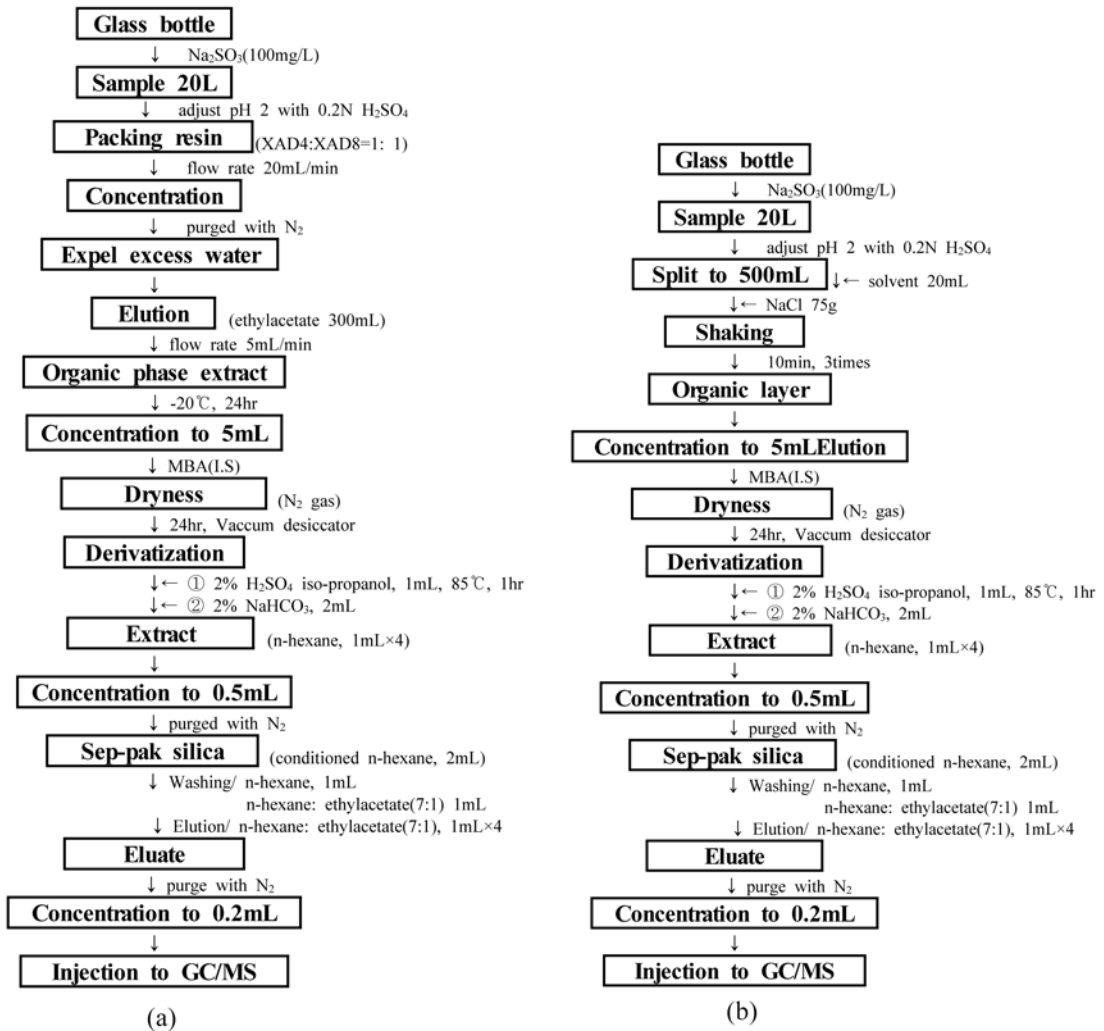


Fig. 3. Schematic diagrams for the sample preparation procedure (Liquid-Liquid extraction).

액체-액체 추출을 하였다. 그러나 Fig. 6과 같이 회수율이 16~47%로 예상보다 높지 않고 20L가 되는 많은 양의 시료를 추출하기 위해서는 한 시료에 대해서 40회 정도의 추출과정이 필요하다. 수회의 추출과정에서는 고체상 농축법에 비하여 비싸고 비환경친화적 유기용매인 추출액을 다량 사용해야 하므로 실험 비용 및 환경오염면에서 매우 비효율적임을 알 수 있었다. 또한 수회의 추출과정에 드는 시간이 길고 많은 인력이 필요하므로 고체상 농축법이 더 효율적인 MX 검출법임을 확인하였다.

3.3. 정수장별 MX 함량 비교

한강 수계로 한 4개 정수장에 대하여 여름동안 MX

함량을 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다. MX 함량은 19.7-39.4 ng/L 범위를 나타내었고, 이것은 본 연구실에서 이미 겨울에 실험하였던 12.3-23.2 ng/L⁴⁴ 범위보다 높은 값이다. 여름은 MX의 전구물질인 유기물질의 함량이 많고, 겨울에 비해 염소투입량이 많으며, 높은 수온과 빛의 영향에 의해 MX의 생성이 증가하는 것으로 생각된다.

현재 시판되고있는 염소소독하지 않은 생수 중 하나를 선정하여 실험한 결과 MX가 검출되지 않았다.

3.4. 수계별 MX 함량 비교

MX 함량을 수계별로 비교하여 Table 2에 나타내었다. 음용수 소독은 원수에서 전염소처리를 한 후, 정

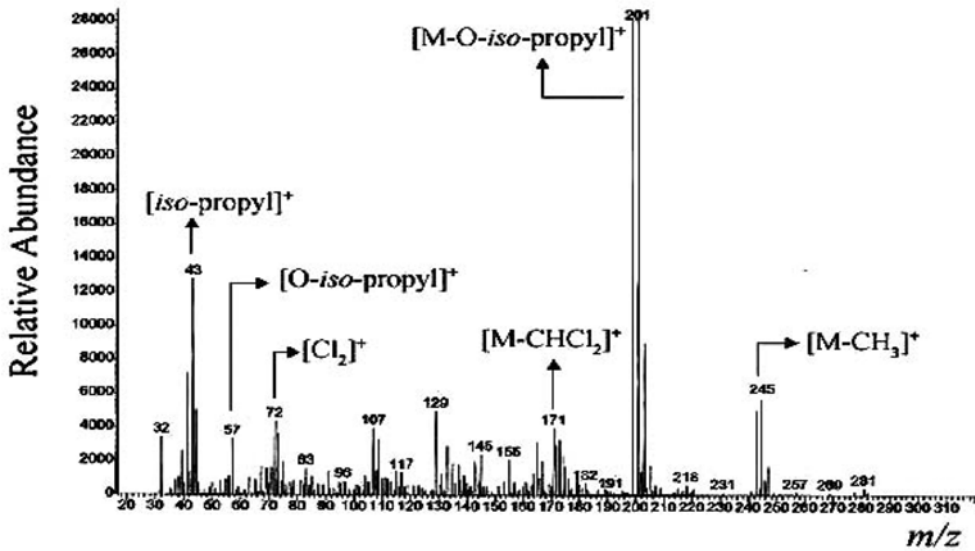


Fig. 4. Mass spectrum of D-MX.

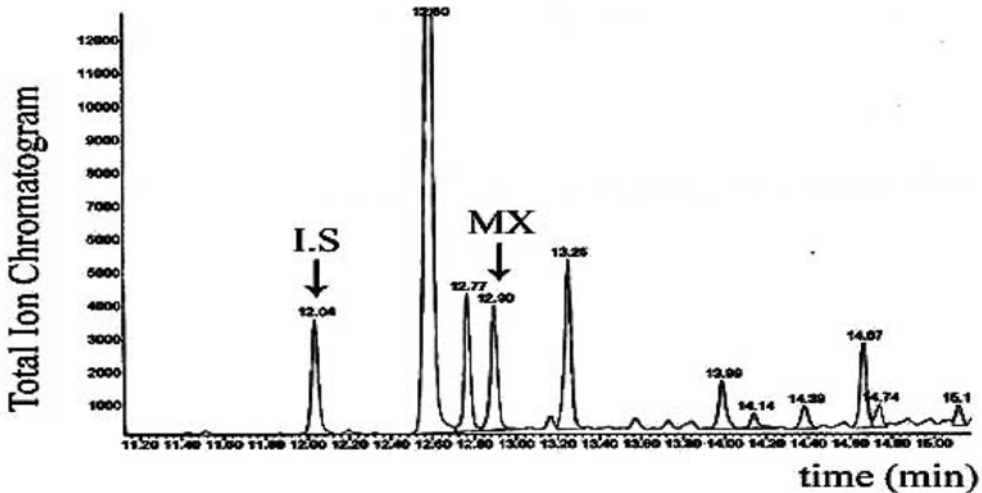


Fig. 5. Chromatogram of D-MX and I.S. in Blank Water.

수에서 후염소처리를 거쳐 상수도관을 통해 수도수로 배급된다.

MX 함량을 수계별 비교결과, 모든 정수장 수계에서 정수>수도수>원수의 순서로 나타났다(Table 2 참조). 원수에 비해 정수의 MX함량이 높은 것은 정수의 경우 후염소처리로 인해 원수에 비해 많은 염소가 투입 되는 것이 원인으로 보여진다.

3.5. 염소 투입량에 따른 MX 함량 비교

염소 투입량과 MX 함량과의 상관관계를 알아보고

자 염소 미처리 원수와 전염소 처리 원수, 후염소 처리 정수의 MX함량을 실험하였다. 염소 투입량은 전염소 처리에서 후염소 처리로 갈수록 누적되어 증가한다. 2회에 걸친 실험 결과를 Table 3에 나타내었다. 염소 소독 처리되지 않은 원수의 경우에는 MX가 검출되지 않았다.

표에서 보는바와 같이 염소투입량이 증가할수록 MX함량도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 염소소독부산물인 MX가 염소투입량과 직접적인 상관관계가 있음을 나타내는 것이라 생각된다.

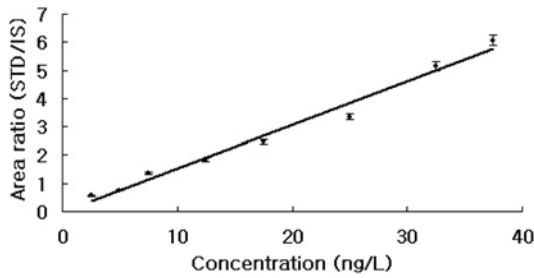


Fig. 6. Calibration curve of D-MX (replicate analysis, n=3).

3.6. 수도수에 대한 거리별 상관관계

앞선 연구결과로부터 정수에서 수도수로 감에 따라 MX의 함량이 줄어드는 것을 확인하였다. 이에 정수장으로 부터 가까운 거리 순서로 수도수1, 수도수2, 수도수3의 3지점을 택하여 시험한 결과는 Table 4와 같다.

표에서 보는바와 같이 정수에서 배급수 관망을 통해 수도수1, 수도수2, 수도수3을 거치는 동안 MX 함량이 대체로 감소하는 것을 알 수 있었다. 더 이상의 염소 주입이 없는 한 잔류염소가 존재하더라도 MX는 분해하는 것으로 생각된다.

3.7. 계절 및 수온에 따른 MX 함량의 비교

Table 4에서 나타낸바와 같이 여름에서 겨울로 갈수록 MX 함량이 대체로 감소함을 알 수 있었다. 이것은 여름의 경우 겨울보다 염소투입량이 많고, MX의 전구물질로 생각되는 유기물질을 함량이 높으며 높은 수온 및 많은 일조량 등의 원인으로 생각할 수 있다.

Table 4. Concentrations of MX by distance for tap waters.

수계	MX 농도 (ng/L)		
	8월	9월	11월
정수	25.3±0.9	25.1±2.3	14.5±1.6
수도수1	24.6±1.3	23.8±1.5	12.8±3.1
수도수2	24.5±1.8	19.6±1.5	12.2±2.5
수도수3	24.0±1.5	17.2±1.9	11.0±2.2

Replicate analysis, n=9

계절과 관계깊은 수온에 따른 MX함량도 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. 대체로 수온이 증가함에 따라 MX의 함량도 증가하였다. 이는 계절이나 온도 요인이 MX의 생성에 영향을 준다고 생각할 수 있다.

3.8. 정수 처리 방법에 따른 MX 생성량의 비교

현재 국내에서 운영되고 있는 pilot 형태의 고도정수처리 시설의 정수를 사용하여 염소처리수와 비교하였다.

원수를 입상활성탄(GAC)처리 한 후 염소대체물질인 MIOX를 사용하여 처리한 정수와 생물학적활성탄(BAC) 처리 후 오존소독과 MIOX 처리 한 정수로 두 가지의 고도처리수를 비교하여 Fig. 8에 나타내었다.

GAC로 처리한 경우 보통의 염소처리한 정수의 1/2, 오존 처리한 경우는 1/4 정도로 MX 생성량이 감소함을 알 수 있었다. 오존 처리된 고도처리수의 경우 평균 4.2 ng/L의 농도로 정량한계인 5.0 ng/L 보다 더 적은 양의 MX가 검출되었다.

Table 2. Concentrations of MX in different water samples (in summer)

수계	MX 농도 (ng/L)				
	정수장 1 ^a	정수장 2	정수장 3	정수장 4	생수 ^b
원수 (전염소처리)	20.8±1.9	19.7±0.9	25.9±2.7	24.8±1.2	
정수 (후염소처리)	31.6±2.2	26.3±2.0	39.4±2.3	35.2±2.2	N.D.
수도수	21.9±1.9	22.6±3.3	33.0±1.5	30.3±1.5	

N.D. = not detected, Replicate analysis, n=9, ^aReplicate analysis, n=6, ^bReplicate analysis, n=6

Table 3. Concentrations of MX by chlorine dosage

		염소미처리 원수	전염소처리 원수	후염소처리 정수
1회(7월)	누적염소투입량(ppm)	0	1.3	2.3
	MX 농도(ng/L)	N.D.	18.2±2.5	25.3±0.9
2회(9월)	누적염소투입량(ppm)	0	0.8	2.1
	MX 농도(ng/L)	N.D.	10.5±2.2	19.3±2.6

N.D.=not detected. Replicate analysis, n=6

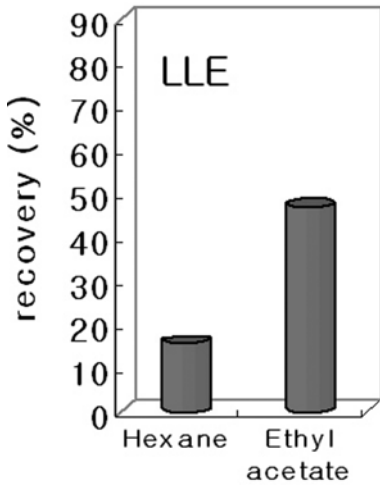


Fig. 7. MX recovery by LLE different solvents, [MX]=37.5 ng/L.

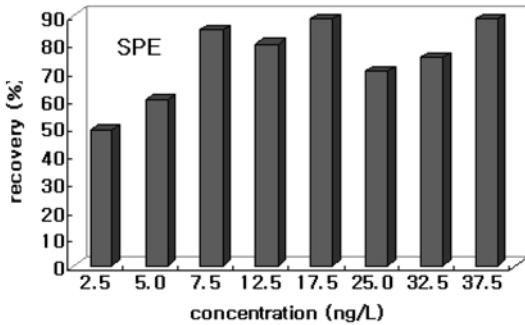


Fig. 8. MX recovery by SPE using different MX concentrations, 2.5, 5.0, 7.5, 12.5, 17.5, 25, 32.5, 37.5 ng/L.

4. 결 론

본 연구에서는 강력한 변이원성 물질인 MX의 함량을 각 조건별로 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MX 표준용액을 사용하여 LLE와 SPE의 두 가지 방법을 비교해보았다. Ethyl acetate와 hexane의 두 가지 용매로 LLE한 회수율이 각각 16, 47%이고, 2.5-37.5 ng/L 농도 범위에서 SPE의 회수율은 52-89%로 SPE의 경우 더 효율적임을 알 수 있었다. LLE의 경우 여러번의 추출로 비싸고 비환경친화적 유기용매인 추출액을 다량 사용해야 하고, 그에 비해 회수율도 낮으므로 SPE가 더 효율적인 MX 검출방법임을 확인하였다. SPE는 2.5-37.5 ng/L 농도범위의 검정곡선에서 상관계수 $R^2=0.9830$ 의 양호한 직선성을 나타내었다.

2. 여름에 한강을 수계로 한 4개의 각 정수장별

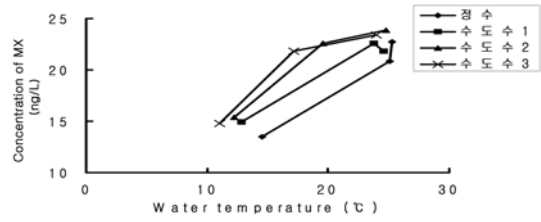


Fig. 9. Concentrations of MX by water temperature.

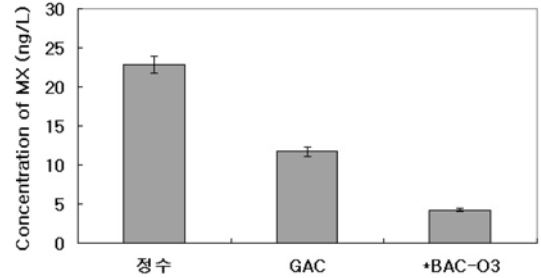


Fig. 10. Concentrations of MX by High quality treatment methods for tap water.

MX함량을 실험하였다. MX함량은 19.7-39.4 ng/L 범위를 나타내었고, 이것은 본 연구실에서 이미 겨울에 시험하였던 12.3-23.2 ng/L 범위보다 높은 값이었다. 여름은 MX의 전구물질인 유기물질의 함량이 많고, 겨울에 비해 염소투입량이 많으며, 높은 수온과 빛의 영향에 의해 MX의 생성이 증가하는 것으로 생각된다.

또한 현재 시판되는 생수 중 하나를 선정하여 실험한 결과 MX가 검출되지 않았다.

3. MX 함량을 수계별로 비교한 결과 모든 정수장 수계에서 정수>수도수>원수의 순서로 나타났다. 원수에 비해 정수의 MX함량이 높은 것은 정수의 경우 후염소처리로 인해 원수에 비해 많은 염소가 투입되는 것이 원인으로 보이며, 수도수로 가면서 시간에 따라 MX가 감소하는 것을 확인하였다.

4. 염소 투입량과 MX 함량과의 상관관계를 알아보기 위해 염소 미처리 원수와 전염소 처리 원수, 후염소 처리 정수를 시험하였다. 염소 투입량은 전염소 처리에서 후염소 처리로 갈수록 누적되어 증가한다. 염소 소독 처리되지 않은 원수의 경우에는 MX가 검출되지 않았고, 전염소 처리 원수에서 후염소 처리 정수로 갈수록 MX 함량이 증가되었다. 이것은 염소 투입량이 증가할수록 MX 함량이 증가되는 것을 나타내며 MX가 염소와 반응하여 생성되는 염소 소독부산물로서 염소투입량의 영향을 많이 받는다는 것을 보여주었다.

5. 정수장으로부터 가까운 거리 순서로 수도수 1, 수도수 2, 수도수 3의 3지점을 택하여 실험하였다. 그 결과 정수에서 배급수 관망을 거치는 동안 MX 함량이 대체로 감소하는 것을 알 수 있었다. 더 이상의 염소 주입이 없는 한 잔류염소가 존재하더라도 MX는 점차 분해하는 것으로 생각된다.

6. 여름(8월), 가을(9월), 초겨울(11월)에 걸쳐 정수 및 수도수에서의 MX 함량을 비교하였다. 염소투입량이 상대적으로 많은 여름에서 겨울로 갈수록 MX함량이 대체로 감소함을 알 수 있었다. 또한 계절과 관계 깊은 수온에 따른 MX 함량을 비교한 결과 수온이 증가함에 따라 MX의 함량도 증가하였다. 이것으로 계절이나 온도 요인이 MX의 생성에 영향을 준다고 알 수 있었다.

7. 현재 국내에서 운영되고 있는 두가지의 고도처리 정수와 염소처리정수에서의 MX 함량을 비교하였다. 그 결과 GAC로 처리한 경우 보통의 염소처리한 정수의 1/2, 오존 처리한 경우는 1/4 정도로 MX생성량이 감소함을 알 수 있었다.

8. 수질 검사시 흔히 사용되는 수질 조건인 잔류염소와 총염소, 총유기탄소량의 지표인 $KMnO_4$ 소비량, pH에 대하여 각각 MX 함량과의 상관관계를 확인한 결과 뚜렷한 상관관계가 나타나지 않았다. MX 생성에는 다른 수질 조건보다도 염소투입량과 온도 및 계절 조건이 더 큰 영향을 준다고 생각된다.

9. 본 연구 결과로 비록 제한적인 연구결과이긴 하지만 국내에서의 MX 분포를 파악하였고 조건별 상관관계를 확인함으로써 이를 통하여 변이원성 물질인 MX를 감소시키는 방안을 도출하는데에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 서울시 상수도본부 수질평가위원회의 연구 사업으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 윤제용, 변석중, 조순행, 한국물환경학회지, Vol. 17(3), 417-428 (2001).
2. J.A. Cotruvo, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 268-274 (1981).
3. Fed. Reg., "Drinking water: national primary drinking water regulations", 59:145:38668-38829, July (1994).
4. B.R. Holmbom, R.H. Voss, R.D. Mortimer, A. Wong,

Environ. Sci. Technol., **18**, 333-337 (1984).

5. Vivi-Ann Langvik, *Chemosphere.*, Vol. **28**(6), 1111-1117 (1994).
6. R.J. Bull, F.C. Kopfler, "Health Effects of Disinfectants and Disinfection By-Products", AWWA Research Foundation, Denver, Colo., 1991.
7. J. Hemming, B. Holmbom, M. Reunanen, L. Kronberg, *Chemosphere.*, **15**(5), 549-556 (1986).
8. L. Kronberg, T. Vartiaine, *Mutation Research Genetic Toxicology*, **299**(1), 25-28 (1993).
9. K. Jansson, J.M. Hytinen, *Mutat., Res.*, **322**, 129-132 (1994).
10. J.W. Nunn, J.E. Davies, *Mutation Research DNA repair*, **373**(1), 67-74 (1997).
11. H. Matsumura, M. Watanbe, K. Matsumoto, *Journal of toxicology and environmental health*, **43**(1), 65 (1994).
12. Kristian, Jansson, *Environmental and molecular mutagenesis*, **32**(2), 185-187 (1998).
13. K. Harrington-Brock, C.L. Doerr, M.M. Moore, *Mutation research letter.*, **348**(3), 105-110 (1995).
14. Komulainen, Hannu, Hakulin, Servomaa, Kristina, Makkonen, Kaisa, Vasara, Ritva, *Environmental and molecular mutagenesis.*, **348**(4), 292-300 (2000).
15. P. Hakulinen, V.M. Kosma, H. Komulainen, *Anticancer research.*, **22**(2), 703-706 (2002).
16. T. Munter, F. Le Curieux, R. Sjoholm, L. Kronberg, *Chem. Res. Toxicol.*, **11**, 226-233 (1998).
17. M. Judith Charles, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), (1992).
18. S. Teramoto, K. Takahashi, M. Kikuta, H. Kobayashi, *Journal of toxicology and environmental health*, **53**(8), 607-614 (1998).
19. Teramoto S., Shimizu N., Hojo H., Kobayashi H., *Congenital anomalies*, **4**, 261-266 (1999).
20. *IPCS Disinfectants and disinfectant by-products*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 216) (2000).
21. R. Bjarne Holmbom, R. Voss, Wong, Mortimer, *Environ. Sci. Technol.*, **18**(5), 333-337 (1984).
22. H.J. Kool, *Chemosphere*, **10**, 99-108 (1981).
23. L. Rezemini, Jorge M., Lilian R.F., *J. Chromatogr.*, **A 972**, 259-267 (2002).
24. J. Hemming, B. Holmbom, M. Reunanen, L. Kronberg, *Chemosphere* **15**, 549-556 (1986).

25. L. Kronberg, T. Vartianen, *Mutat. Res.*, **206**, 177-182 (1988)
26. H. Horth, M. Fielding, H. James, M. Thomas, T. Gibson, P. Wilcox, in Water Chlorination: Chemistry, *Environmental Impact and Health Effects*, R.L. Jolley, L.W. Condie, J.O. Johnson, S. Katz, R.A. Minear, J.S. Mattice, A. Jacobs, Lewis Publishers. Chelsea, Mich., Vol **6**, 107-124 (1990).
27. Noriyuki Suzuki, Junko Nakanishi, *Chemosphere*, Vol. **21**(3), 387-392 (1990).
28. Zou Haitian, Xu Xu, Zhang Jinqi, Zhu Zhen, *Chemosphere*, **30**(12), 2219-2225 (1995).
29. Eun-Ah Yoo, Do-Yeon Park, Hyang-Ki Lee, Seung-Woon Myung, Analysis of derivatized MX by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Analytical science & technology*, **15**(3), 221 (2002).
30. Junhe Lu, Huixian Zou, Zirui Yu, Xu Xu, Jinqi Zhang, *Chemosphere* **48**, 29-33 (2002).