

먹는 샘물 중 bromate 분석 및 분포 특성

안혜실 · 김현구 · 박주현 · 정동일 · 김태승*

국립환경과학원 물환경연구부 먹는물연구과
(2010. 4. 1. 접수, 2010. 4. 5. 승인)

Determination of bromate in bottled mineral water in Korea

Hye-Sil Ahn, Hyun-koo Kim, Ju-Hyun Park, Dong Il Jung and Tae Seung Kim*

*Drinking Water Research Division, National Institute of Environmental Research,
Incheon 404-170, Korea*

(Received April 1, 2010; Accepted April 5, 2010)

요 약: 먹는 물 중 bromate의 국내·외 시험방법에 대한 분석 조건을 비교하여 최적 시험조건을 확인하고 ion chromatograph-suppressed conductivity detector (IC-CD)를 사용하여 먹는 샘물 중 bromate 함량을 분석하였다. 시료 전처리를 위해 먹는 샘물 20 mL를 온가드 Ba-, Ag-, H-카트리지가 순서대로 통과시키고 마지막에 0.2 µm 멤브레인 필터로 여과 하였다. 여과한 시료는 IC-CD에 주입하였으며, 시료 중 bromate는 10~50 mM의 KOH 이동상 및 수산화이온용액 이동상에 적합한 가드 및 분석용 컬럼인 AG 19 및 AS 19에 의해 분리하였다. Bromate의 검정 곡선은 0.5~40 µg/L의 농도 범위에서 r^2 값이 0.9998로 좋은 직선성을 보였으며, 방법검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ)는 각각 0.1, 0.5 µg/L이었다. 2009년 9월 이후 유통 중인 먹는 샘물 157 개 시료를 분석한 결과, 33 개 시료에서 bromate가 검출되었으며, 검출된 시료의 평균농도는 2.4 µg/L 이었다. 측정 농도 범위는 0.5~6.5 µg/L로 모두 국내 먹는샘물 수질기준인 10 µg/L 이내였다.

Abstract: This study was performed to compare international analytical methods of bromate and applied to determine bromate in bottled mineral water in Korea. Bromate in bottled mineral water was eluted by 10~50 mM potassium hydroxide (KOH) and determined by ion chromatograph-suppressed conductivity detector (IC-CD). Sample was purified with on guard Ba-, Ag- and H-cartridges and 0.2 µm membrane filter. The method detection limit (MDL) and the limit of quantitation (LOQ) of bromate were 0.1 and 0.5 µg/L, respectively. The calibration curve showed good linearity above 0.9998 in the ranges of the 0.5~40 µg/L. Bromate from 33 samples among total 157 bottled mineral water samples was detected in the concentration range of 0.5~6.5 µg/L. The detected concentrations were within bottled mineral water quality criteria (10 µg/L) in Korea.

Key words: bromate, IC-CD, bottled mineral water

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7530 Fax : +82-(0)32-561-7072

E-mail : tskim99@korea.kr

1. 서 론

Bromate는 일반적으로 자연수 중에는 존재하지 않지만 브롬이온을 함유한 물을 오존소독 할 경우 생성된다. 또한 일부는 염소 소독 시 소독제로 차아염소산나트륨을 사용할 경우 소독제에 포함된 불순물로 존재하여 오염될 수 있다.¹

오존으로 소독된 음용수 중 bromate의 형성은 브롬이온의 농도, 원수의 pH, 알칼리도, 용존유기탄소량, 오존투여량 및 반응시간에 영향을 받으며, 특히 pH에 유의하게 영향을 받는 것으로 보고되었다.² Bromate는 현재 국제암연구소(IARC, International Agency for Research on Cancer)에서 브롬산칼륨(potassium bromate)으로 Group 2B로 분류되어 관리되고 있다.³

1993년 WHO는 bromate의 10 만 명당 1 명의 평생 초과 발암위해도에 해당하는 농도를 3 µg/L로 추정하였으나, 권고기준을 25 µg/L로 설정하였다.⁴ 이는

bromate의 건강 위험도에도 불구하고 초기 분석기술 한계로 인해 설정된 값이었다. 미국 EPA에서는 1998년 먹는물 중 bromate의 maximum contaminant level (MCL)을 disinfectants/disinfection byproducts (D/DBP) rule에 따라 10 µg/L로 설정하였다. 이후 bromate의 건강 위험도에 따라 기준을 더 강화하고자 하였으나, 그 경우 다른 DBPs 또는 유해미생물의 농도가 증가할 우려가 있어 현행으로 유지하고 있다.⁵ 2008년 WHO에서는 1993년 이래 분석 기술의 진보로 인해 10 µg/L의 권고기준을 설정하였다.⁶

먹는 샘물의 수요는 좀 더 향상된 물맛과 안전성을 위하여 수도물의 대안으로 증가추세에 있다. 최근에는 먹는 해양심층수 등 여러 기능성 물이 시판되고 있다. 미국 FDA에서는 소독제로서 오존을 사용하는 일부 먹는 샘물 제품에 대한 모니터링을 위해 EPA의 MCL의 분석법 및 기준을 채택하였다.⁷ 국내에서는 먹는 해양심층수 시판제품 및 2009년 9월부터 먹는 샘물

Table 1. International methods recommended determination of bromate in water

Method number	Column	Eluent	Sample Inj. Volume (µL)	Detection mode	Limit of detection (µg/L)
EPA Method 300.0 part B (1993)	Dionex IonPac AG9+AS9	1.7 mM NaHCO ₃ + 1.8 mM Na ₂ CO ₃	50	Suppressed Conductivity	20
EPA Method 300.1 (1997)	Dionex IonPac AG9-HC+AS9-HC	9.0 mM Na ₂ CO ₃	200	Suppressed Conductivity	1.28 (2 mm column) 1.32 (4 mm column)
EPA Method 317.0 (2000)	Dionex IonPac AG9-HC+AS9-HC	9.0 mM Na ₂ CO ₃	225	Suppressed Conductivity Followed in series with UV postcolumn determination with odianisidine	Conductivity 0.71 UV 0.12
EPA Method 321.8 (1997)	Dionex PA-100	5.0 mM HNO ₃ + 25.0 mM NH ₄ NO ₃	580	ICP-MS	0.3
EPA Method 326.0 (2002)	Dionex IonPac AG9-HC+AS9-HC	9.0 mM Na ₂ CO ₃	225	Suppressed Conductivity Followed in series with UV post column determination with Mo(VI)	Conductivity 1.2 UV/Vis 0.17
ISO 15061 (2001)	-	7.0 mM Na ₂ CO ₃ + 40 mM Na ₂ B ₄ O ₇	-	Suppressed Conductivity UV detector (λ=190-205 nm) is suitable to confirm the conductivity results only	-
ASTM D 6581-00 (2000)	Dionex IonPac AG9-HC+AS9-HC	9.0 mM Na ₂ CO ₃	-	Suppressed Conductivity	2.73
KS I ISO 15061 (2006)	-	7.0 mM Na ₂ CO ₃ + 40 mM Na ₂ B ₄ O ₇	-	Suppressed Conductivity UV detector (λ=190-205 nm) is suitable to confirm the conductivity results only	-

- : no data

중 bromate에 대해 먹는샘물 수질 기준을 10 µg/L로 설정하여 관리하고 있다.

한편, 먹는 물 중 bromate의 일반적인 시험방법인 EPA method 300.1은 ion chromatograph-suppressed conductivity detector (IC-CD)를 이용한 시험법으로 AS9-HC 2 mm 컬럼을 사용한 경우에는 방법 검출한계(MDL)가 1.28 µg/L 그리고 AS9-HC 4 mm 컬럼을 사용한 경우에는 1.32 µg/L이었다.⁸ EPA method 317.0⁹ 및 326.0¹⁰은 IC-CD와 UV detector를 연결하여 분석하는 시험법으로, EPA method 317.0의 MDL은 CD를 사용한 경우 0.71 µg/L이고 UV를 사용한 경우에는 0.12 µg/L이며, EPA method 326.0의 DL은 CD를 사용한 경우 1.2 µg/L이고 UV를 사용한 경우에는 0.17 µg/L이었다. EPA method 300.1, 317.0 및 326.0에서는 모두 탄산 완충용액을 사용하였으며, 온가드 Ba-, Ag- 및 H-카트리지는 시료의 상태에 따라 선택적으로 사용할 수 있도록 되어 있다. EPA method 321.8¹¹은 IC-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)를 이용한 시험법으로 MDL은 0.3 µg/L이다. ISO 15061에서는 EPA method 300.1의 IC-CD법을 주 시험법으로 하며, EPA method 317.0에서 제시된 UV법을 확인용으로만 사용하도록 되어 있다. ASTM D 6581-00에서는 EPA method 300.1과 동일한 시험법을 사용하나, MDL의 농도가 2.73 µg/L로 다소 높은 편이다.¹² 국내 공정시험기준(ES 05358.1)은 ISO 15061법을 이용한 KS ISO 15061¹³을 채택하여 운영하고 있다. 다만 최근 검출한계를 낮추고자 이동상으로 KOH를 사용하고 있어¹⁴ 보다 정밀한 분석을 위한 기존 시험방법의 보완이 요구되고 있다.

먹는 물 중 미량의 오존소독부산물인 bromate를 분석하고자 Table 1에서와 같이 현재 국·내외 시험방법 및 분석 조건¹² 등을 검토한 결과, 이동상으로 KOH를 사용하는 방법의 검토 필요성이 제기되었다. 따라서 본 연구에서는 이동상을 KOH로 사용할 경우의 검출한계, 간섭물질 등에 대해 조사하고 실제 시료를 이 방법을 사용하여 분석하고자 하였으며, 이 때 분석법에 대한 문제점의 여부를 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 표준물질 및 시약

본 연구에서 사용된 sodium bromate (NaBrO₃, CASRN 7789-38-0)의 표준물질 특급 시약은 Sigma-Aldrich(미국)사로부터 구입하여 사용하였으며, 희석

Table 2. Operating conditions of IC-CD for analysis of bromate

Parameter	Conditions
Instrument	Dionex ICS-3000 Reagent free Ion Chromatograph
Column	Dionex IonPac AS19/IonPac AG19, 2 mm
Inj. Volume	500 µL
Eluent	0-8 min KOH 10 mM 8-18 min 10-20 mM 18-18.2 min 20-50 mM 18.2-22 min 50 mM 22-27 min 50-10 mM 27-30 min 10 mM
Detector	Suppressed Conductivity Detector, Dionex

용매로는 18.2 MΩ의 초순수 증류수를 사용하였다. Bromate의 표준 원액(1000 mg/L)은 EPA Method 300.1에 따라 조제하였으며, 시판되는 Wako(일본)사의 표준원액 2000 mg/L을 구입하여 동일한 농도로 희석한 후 비교 확인하였다.

2.2. 분석 장비 및 조건

본 연구에서 사용된 IC-CD는 Dionex사의 ICS-3000 reagent free ion chromatograph 이었다. 이동상으로는 10~50 mM KOH를 사용하였으며, 수산화이온용액 이동상에 적합한 분석용 컬럼 및 가드 컬럼으로 각각 IonPac AS 19(2×250 mm) 및 IonPac AG 19(2×50 mm)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 전반적인 사용 조건은 Table 2와 같다.

2.3. 실험기구

온가드 Ba-, Ag-, H-카트리지 및 0.2 µm 멤브레인 필터는 각각 Dionex 및 Advantec 사의 제품을 구입하여 사용하였다. 주사기는 플러저에 고무가 없는 플라스틱소재로 된 것을 사용하였으며, 표준원액 및 표준용액 제조 시 필요한 모든 제품 역시 플라스틱소재로 된 것을 사용하였다.

2.4. 시료 채취

바탕시료는 초순수 증류수를 사용하였다. 먹는 샘물 시료는 2009년 9월 이후 생산된 유통·판매중인 국내 및 수입 제품 총 157 개를 대상으로 하였다. 또한 시료 수거 후 2주 내에 분석하였다.

2.5. 실험절차

먹는 샘물 중의 bromate 분석을 위해 국내·외 시험방법에 대한 분석 조건을 비교하여 최적 시험조건을

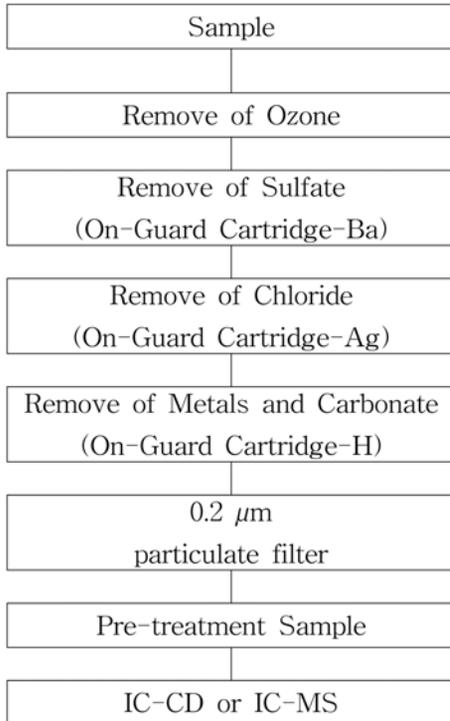


Fig. 1. Pre-treatment process of bromate in water.

확인하고, IC-CD를 사용하여 먹는 샘물 중 bromate 함량을 조사하였다.

시료는 분석 전까지 4°C 냉암소에서 보관되었으며, 전처리 전 실온으로 유지하였다. Fig. 1의 순서와 같이 온가드 카트리지 및 멤브레인 필터를 연결하여, 주사기를 이용하여 시료를 통과시킨 후, Dionex 10 mL vial에 담아 IC-CD로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 크로마토그램

바탕시료, 표준물질 및 먹는 샘물 시료를 전처리 한 후 얻은 IC-CD 크로마토그램은 Fig. 2와 같다. Bromate 피크는 주변의 chlorite 및 chloride 피크와 완전히 분리되었고, 이외의 특별한 방해 피크는 없었으며, 대칭적인 피크 모양을 보였다. Bromate의 머무름 시간은 8.850 분이였다.

3.2. 검정 곡선 및 검출한계

Bromate의 표준 용액을 0, 0.5 μg/L, 1.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10.0 μg/L, 20.0 μg/L, 40.0 μg/L의 농도가 되도록

회석하여 실제 시료와 동일한 방법으로 전처리 한 후, IC-CD로 측정하여 피크면적을 농도 간 상관성으로 검정 곡선을 작성하였다. 이 때 bromate 표준용액에 대한 검정곡선의 상관계수 (correlation coefficient, r^2)는 0.9998이었다.

Bromate의 검출한계(MDL)는 시료 속에서 검출될 수 있는 최소 농도(0.5 μg/L)를 7 개의 바탕 시료에 각각 첨가한 후 이들 간의 표준편차의 3.14 배로 하여 구하였으며, 그 결과, 0.1 μg/L 이었다. 표준물질에 따른 검정 곡선, 검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ)를 Table 3에 나타내었다.

3.3. 먹는 샘물 시료 분석

시료에 대한 특성 및 bromate의 검출 농도를 Table 4에 정리하였다. 표에서 보는 바와 같이, bromate는 전체 157 개 시료 중 124 개 시료에서 검출되지 않았으며, 33 개 시료에서 0.5 μg/L~6.5 μg/L의 농도 범위로 검출되었고, 검출된 시료의 평균농도(평균 검출농도)는 2.4 μg/L이었다. 이때, 국내 제품 및 수입 제품 중 bromate는 각각 31 개 시료에서 0.5 μg/L~6.5 μg/L(평균 검출농도 2.2 μg/L), 2 개 시료에서 4.4 μg/L~5.2 μg/L(평균 검출농도 4.8 μg/L)로 검출되었다. Bromate의 국내 먹는샘물 수질기준인 10 μg/L을 초과한 시료는 없었다.

4. 결 론

먹는 샘물 중 bromate 분석을 위해 국내·외 시험방법에 대한 분석 조건을 비교하여 최적 시험조건을 확인하였다. 확인한 분석법은 먹는 샘물 시료를 온가드 Ba-, Ag-, H-카트리지 및 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과하고, 여과한 시료는 IC-CD에 주입하였으며, 시료 중 bromate는 10 mM~50 mM KOH 및 수산화이온용액 이동상에 적합한 가드 및 분석용 컬럼인 AG 19 및 AS 19로 분리하는 절차이다.

KOH를 이동상으로 할 경우 IC-CD에 의해 LOQ가 0.5 μg/L로 낮아졌으며 이는 IC-ICP-MS로 측정할 경우와 비슷한 정도의 감도를 나타냈고, 온가드 Ba-, Ag-, H-카트리지를 사용함으로써 간섭물질에 의해 특별히 문제가 발생하지 않았다. 그러나 chlorite (ClO₂⁻)의 농도가 높아질 경우에는 분리가 잘 되지 않을 수 있는데 이때 뭉쳐서 사용하거나 FeCl₃를 사용하여 chlorite를 제거하여 분석할 수 있다.

조사한 실험법을 사용하여 전국 유통 중인 먹는 샘

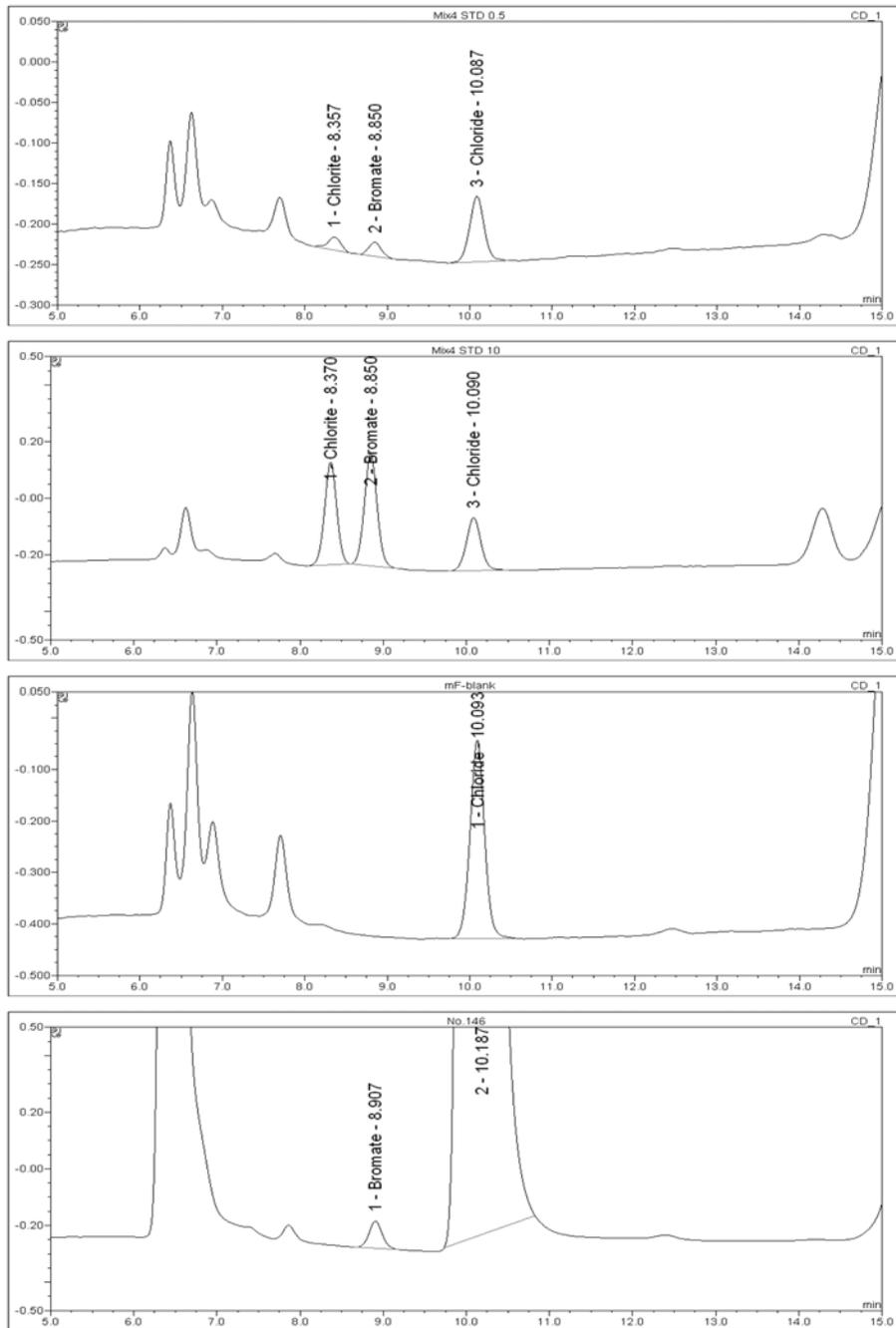


Fig. 2. IC-CD Chromatograms of standard solution (bromate 0.5 $\mu\text{g/L}$ and 10 $\mu\text{g/L}$), reagent blank and real sample (bromate 3.9 $\mu\text{g/L}$).

물 157 개 시료 중 bromate를 함량을 분석한 결과, 124 개 시료는 LOQ가(0.5 $\mu\text{g/L}$)이하였고, 33 개 시료에서 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~6.5 $\mu\text{g/L}$ 의 농도 범위로 검출되었으며,

평균 검출농도는 2.4 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 이 중 국내 제품은 31 개, 수입 제품은 2 개 시료였으며, 각각 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~6.5 $\mu\text{g/L}$ (평균 검출농도 2.2 $\mu\text{g/L}$) 및 4.4 $\mu\text{g/L}$ ~5.2

Table 3. Linear equation, linearity, method detection limit (MDL) and limit of quantitation (LOQ) of bromate

Compound	Range (µg/L)	Calibration curves	r ²	MDL (µg/L)	LOQ (µg/L)
Bromate	0 ~ 40	y=0.0036x - 0.0023	0.9998	0.1	0.5

Table 4. Analytical result of bromate in bottled mineral water

Sample Type	Sample No.	No. Detected	Average Conc (µg/L) of Bromate Detected (Conc. range)
Domestic products	150	31	2.2 (0.5~6.5)
Imported products	7	2	4.8 (4.4~5.2)
Total	157	33	2.4 (0.5~6.5)

µg/L(평균 검출농도 4.8 µg/L)로 검출되었다. 전체 157 개 시료 모두 국내 먹는샘물 수질기준인 10 µg/L 이내였다.

국내 먹는 샘물 중에 bromate가 검출되는 이유는 소독제로 오존을 사용에 따른 부산물로 판단되나 좀 더 장기적인 조사를 통해 생성원인 등을 파악할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서 제시된 실험조건은 보다 미량의 bromate를 정량하는데 활용가치가 높으나 낮은 농도에서의 간섭현상에 대해서는 좀 더 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 국립환경과학원 박사후연수과정 지원사업에 의해 이루어진 것임.

참고문헌

1. K. C. Thompson, J. L. Guinamant, V. Ingrand, A. R. Elwaer, C. W. McLeod, F. Schmitz, G. De Swaef and Ph. Quevauviller, *J. Environmental Monitoring*, **2**, 416-419(2000).
2. M. Manassis and S. Constantinos, *Ozone science & engineering*, **25**, 167-175(2002).
3. IARC, 'Agents Reviewed by the IARC Monographs', 1-100A(2009).
4. WHO, 'Guidelines for Drinking Water Quality', Geneva, Switzerland, 1993.
5. US EPA, Fed. Reg. **68**(159), 49647, 2003.
6. WHO, 'Guidelines for Drinking Water Quality', Geneva, Switzerland, 2008.
7. US EPA, Fed. Reg. **66**(60), 16858, 2001.
8. US EPA, 'EPA method 300.1 The determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography' Washington DC, US Environmental Protection Agency, 1997.
9. US EPA, 'EPA method 317.0 Determination of Inorganic Oxyhalide Disinfection By-products in Drinking Water Using Ion Chromatography with the Addition of a Postcolumn Reagent for Trace Bromate Analysis' Washington DC, US Environmental Protection Agency, 2001.
10. US EPA, 'EPA method 326.1 Determination of Inorganic Oxyhalide Disinfection By-products in Drinking Water Using Ion Chromatography Incorporating the Addition of a Suppressor Acidified Postcolumn Reagent for Trace Bromate Analysis', Washington DC, US Environmental Protection Agency, 2002.
11. US EPA, 'EPA method 321.8 Determination of Bromate Ions in Waters Using Ion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry', Washington DC, US Environmental Protection Agency, 1997.
12. R. Michalski, *Polish J. of Environ. Studies*, **14**(3), 257-268(2005).
13. 한국표준협회, 'KS I ISO 15061, 수질-용해된 브롬 산염 측정-액상 이온 크로마토그래피법', 2006.
14. B. M. De Borba, J. S. Rohrer, C. A. Pohl, C. Saini, *J of Chromatogr. A*, **1085**, 23-32(2005).