

먹는 샘물 및 지하수 원수 중 bromide 분석연구

안혜실 · 서경애 · 박주현 · 이준배 · 김태승¹ · 한진석 · 권오상[★]

국립환경과학원 상하수도연구과, ¹국립환경과학원 금강물환경연구소

(2010. 12. 24. 접수, 2011. 1. 14. 승인)

Determination of bromide in bottled mineral water and ground water in Korea

Hye-Sil Ahn, Kyoung Ae Seo, Ju-Hyun Park, Jun Bae Lee, Tae Seung Kim¹,
Jin Seok Han and Oh Sang Kwon[★]

*Water Supply and Sewerage Research Division, National Institute of
Environmental Research, Incheon 404-170, Korea*

*¹Geum River Environment Research Center, Director, National Institute of
Environmental Research, Chungbuk 373-804, Korea*

(Received December 24, 2010; Accepted January 14, 2011)

요약: 먹는 물 중 bromide의 국내·외 시험방법에 대한 분석 조건을 비교하여 최적 시험조건을 확
인하고 ion chromatograph-suppressed conductivity detector (IC-CD)를 사용하여 먹는 샘물 및 지하수
원수 중 bromide 함량을 분석하였다. 지하수 원수 중 bromide농도와 먹는 샘물 중 bromide 및 bromate
의 농도 합과의 상관관계를 조사하였다. 시료 전처리를 위해 먹는 샘물 20 mL를 온가드 Ba-, H-카
트리지 순서대로 통과시키고 마지막에 0.2 μ m 멤브레인 필터로 여과 하였다. 여과한 시료는 IC-CD
에 주입하였으며, 시료 중 bromide는 10~50 mM의 수산화이온용액 이동상에 적합한 가드 및 분석용
컬럼인 AG 19 및 AS 19에 의해 분리하였다. Bromide의 검정 곡선은 0.5~80 μ g/L의 농도 범위에서
 r^2 값이 0.9993으로 좋은 직선성을 보였으며, 검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ)는 각각 0.2, 0.5 μ g/L이
었다. 실제 먹는 샘물 23 개와 먹는 샘물 공장의 지하수 원수 75 개의 시료 중 bromide를 분석한 결
과, 각각 평균농도는 14.7 μ g/L, 20.4 μ g/L이었다. 지하수 원수 중 bromide농도와 먹는 샘물 중 bromide
및 bromate의 농도 합과의 상관계수(r)는 0.808이었다.

Abstract: This study was performed to compare international analytical methods of bromide and applied to
determine bromide in bottled mineral water and raw ground water in Korea. Bromide in water was eluted by
10~50 mM potassium hydroxide (KOH) and determined by ion chromatography-suppressed conductivity detector
(IC-CD). Sample was purified with Ba- and H-on-guard cartridge and 0.2 μ m membrane filter. The method
detection limit (MDL) and the limit of quantitation (LOQ) of bromide were 0.2 and 0.5 μ g/L, respectively.
The calibration curve showed good lineality above 0.9993 in the ranges of the 0.5~80 μ g/L. A correlation
coefficient of bromide in ground water and sum of bromide and bromate in bottled mineral water is 0.808.

Key words: bromide, IC-CD, bottled mineral water, ground water

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-8340 Fax : +82-(0)32-563-7085

E-mail : ohskwon@korea.kr

1. 서 론

일반적으로 지하수 중 bromide(브롬화 이온)는 주요한 음이온으로, 염수의 유입 및 퇴적암의 용해로 존재한다. 수돗물 및 먹는 샘물 등 먹는 물 중의 bromide는 브롬을 포함한 염소소독부산물 또는 오존소독부산물인 bromate의 대표적인 전구체이다.¹

최근 먹는 샘물의 수요는 좀 더 향상된 물맛과 안전성을 위하여 수돗물의 대안으로 증가추세에 있다. 최근에는 먹는 해양심층수 등 여러 기능성 물이 시판되고 있다. 이에 먹는 샘물의 오존처리부산물인 bromate의 안전성 문제가 고조되고 있다.

Bromate는 현재 국제암연구소(IARC, International Agency for Research on Cancer)에서 브롬산칼륨(potassium bromate)으로 Group 2B로 분류되어 관리되고 있다.² 미국 EPA는 수질기준으로, WHO에서는 권고제한치로 먹는 물 중 bromate를 10 µg/L로 설정하여 관리하고 있다.^{3,4} 국내에서는 먹는 해양심층수 시판제품 및 2009년 9월부터 먹는 샘물 중 bromate에 대해 먹는샘물 수질 기준을 10 µg/L로 설정하여 관리하고 있다. 이때, 수질기준의 표시한계인 정량한계 농도를 0.5 µg/L로 설정하였으며, 이는 오존소독 여부를 판단하는 근거가 된다.

이와 같이 국제적으로 관심대상물질인 bromate는 원수의 pH, 알칼리도, 용존유기탄소량, 오존투여량 및 반응시간과 함께 bromide 농도에 따라 생성량이 달라진다.⁵ Bromide는 낮은 독성으로 인해 전세계적으로 수질기준이 설정되어 있지 않으나, bromate의 전구체로 작용하므로 그 분석법이 요구되고 있다.

국외 먹는 물 중 bromide의 일반적인 시험방법은 주로 EPA method 300.1을 사용하며, 이는 ion chromatography-suppressed conductivity detector (IC-CD)를 이용한 시험법으로, 방법 검출한계(MDL)는 14 µg/이었 다.⁶ EPA method 317.0⁷의 MDL은 0.54 µg/L이고, EPA method 326.0⁸의 DL은 1.7 µg/L이었다. EPA method 300.1, 317.0 및 326.0에서는 모두 탄산 완충 용액을 사용하였으며, 온가드 Ba- 및 H-카트리지는 시료의 상태에 따라 선택적으로 사용할 수 있도록 되어 있다. ASTM D 6581-00⁹ 및 ISO 10304의 MDL은 각각 2.91 µg/L, 50 µg/L로 다소 높은 편이다. 국내에서는 KS I ISO 10304-1¹⁰에서 50~20000 µg/L의 정량 범위에서 시험법을 제시하고 있다. 그러나 음용수를 오존소독 할 경우, 수 중 bromide가 전량 bromate로 전환될 수 있는 조건을 만족한다고 가정 할 때,

bromide를 0.5 µg/L까지 분석 가능한 고감도 분석법이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 미량의 bromide를 분석할 수 있는 고감도 분석법을 제시하고자 하였다. 본 분석법의 검출한계, 간섭물질 등에 대해 조사하였다. 또한 실제 시판되는 먹는샘물 및 지하수 원수시료의 bromide 함량을 분석하여, 오존소독 시 bromate의 잠재적인 생성량을 평가하고, 향후 다양한 연구의 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 표준물질 및 시약

본 연구에서 사용된 sodium bromide (NaBr, CASRN 7747-25-6)의 표준물질 특급 시약은 Sigma-Aldrich(미국) 사로부터 구입하여 사용하였으며, 희석 용매로는 18.2 MΩ의 초순수 증류수를 사용하였다. Bromide의 표준원액(1000 mg/L)은 EPA Method 300.1에 따라 조제하였으며, 시판되는 Dionex 사의 표준원액 100 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(4×250 mm) 및 IonPac AG 19(4×50 mm)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 전반적인 사용 조건은 Table 1과 같다.

2.3. 실험기구

온가드 Ba-, H-카트리지 및 0.2 µm 멤브레인 필터

Table 1. Operating conditions of IC-CD for analysis of bromide

Parameter	Analytical conditions		
Instrument	Dionex ICS-3000 Reagent free Ion Chromatograph		
Column	Dionex IonPac AS19/IonPac AG19, 4 mm		
Inj. Volume	1000 µL		
Eluent	0-8 min	10 mM	KOH
	8-18 min	10-20 mM	KOH
	18-18.2 min	20-50 mM	KOH
	18.2-22 min	50 mM	KOH
	22-27 min	50-10 mM	KOH
	27-30 min	10 mM	KOH
Detector	Suppressed Conductivity Detector, Dionex		

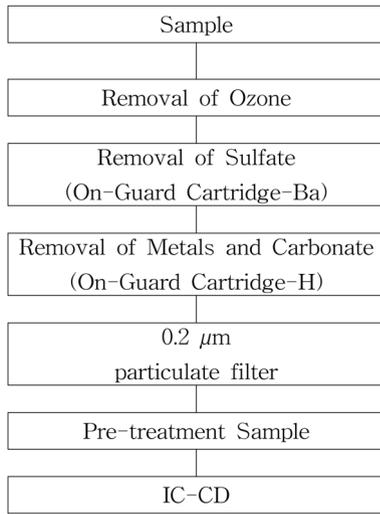


Fig. 1. Pre-treatment procedure of bromide in water.

는 각각 Dionex 및 Advantec 사의 제품을 구입하여 사용하였다. 온가드 Ag-카트리지는 주로 수 중 염화 이온을 제거하기 위해 사용되나, 동일한 제거 원리로 bromide도 함께 제거되므로 사용되지 않았다. 주사기로는 플런저에 고무가 없는 플라스틱소재로 된 것을 사용하였으며, 표준원액 및 표준용액 제조 시 필요한 모든 제품 역시 플라스틱 소재로 된 것을 사용하였다.

2.4. 시료 채취

바탕시료는 초순수 증류수를 사용하였다. 먹는 샘물 23 종 및 먹는 샘물 공장의 지하수 원수 시료 75 종(하나의 먹는 샘물 공장에 두 개 이상 호정이 있는 곳도 있음)을 대상으로 하였다. 또한 시료 수거 후 2 주 내에 분석하였다.

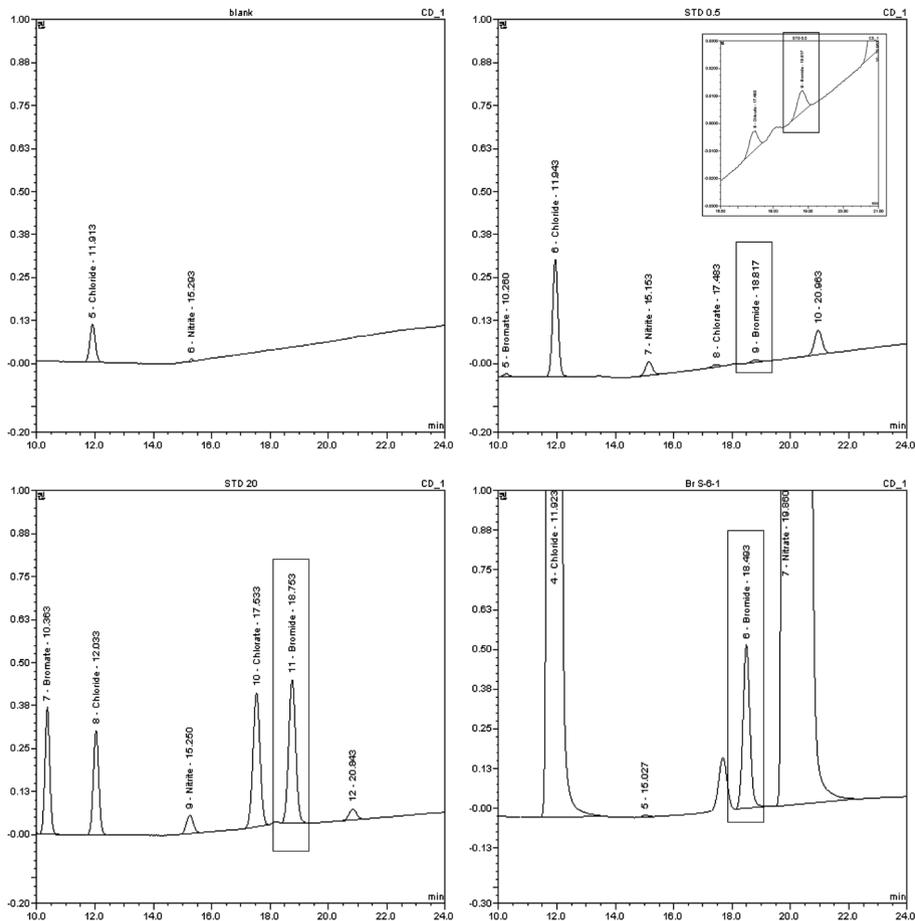


Fig. 2. IC-CD Chromatograms of reagent blank, standard solution (bromide 0.5 μg/L and 20 μg/L) and real sample (bromide 22.6 μg/L).

2.5. 실험절차

먹는 물 중의 bromide 분석을 위해 국내·외 시험방법에 대한 분석 조건을 비교하여 최적 시험조건을 확인하고, IC-CD를 사용하여 먹는 샘물 중 bromide 및 지하수 원수 중 bromide 함량을 조사하였다.

시료는 분석 전까지 4 °C 냉장소에서 보관되었으며, 전처리 전 실온으로 유지하였다. Fig. 1의 순서와 같이 온가드 카트리지와 및 멤브레인 필터를 연결하여, 주사기를 이용하여 시료를 통과시킨 후, Dionex 10 mL vial에 담아 IC-CD로 분석하였다. 먹는 샘물 중 bromate 분석은 IC-CD로 KOH 이동상을 사용하여 분석하였다.¹¹

3. 결과 및 고찰

3.1. 크로마토그램

바탕시료, 표준물질 및 실제 시료를 전처리 한 후 얻은 IC-CD 크로마토그램은 Fig. 2와 같다. Bromide 피크는 주변의 chlorate 및 nitrate 피크와 완전히 분리되었고, 대칭적인 피크 모양을 보였다. 그러나 H형의 온가드 카트리지에서 bromide의 정량을 방해하는 불순물이 존재하는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 용리액의 gradient 조건을 변화시켜 완전히 분리하였다. 이외의 특별한 방해 피크는 없었으며, 실제 시료 중 bromide의 머무름 시간은 18.583 분이였다.

3.2 검정 곡선 및 검출한계

Bromide의 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/L, 80.0 µg/L의 농도가 되도록 희석하여 실제 시료와 동일한 방법으로 전처리 한 후, IC-CD로 측정하여 피크면적을 농도 간 상관성으로 검정 곡선을 작성하였다. 이 때 bromide 표준용액에 대한 검정곡선의 결정계수(coefficient of determination, R²)는 0.9993이였다.

Bromide의 검출한계(MDL)는 시료 속에서 검출될

수 있는 최소 농도(0.5 µg/L)를 7 개의 바탕 시료에 각각 첨가 한 후 이들 간의 표준편차의 3.14 배로 하여 구하였으며, 그 결과, 0.2 µg/L 이었으며, 표준편차에 10 배로 하여 구한 정량한계(LOQ)는 0.5 µg/L 이었다. 표준물질에 따른 검정 곡선, 검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ)를 Table 2에 나타내었다.

3.3. 먹는 샘물 및 지하수 원수 시료 분석

시료에 대한 특성 및 bromide의 검출 농도를 Table 3에 정리하였다. 표에서 보는 바와 같이, 전체 23 개 먹는 샘물 시료 중 22 개 시료의 bromide의 농도는 1.2 µg/L~35.0 µg/L (평균 검출농도 14.7 µg/L)이었으며, 1 개 시료에서는 LOQ (0.5 µg/L)이하였다.

전체 75 호정의 먹는 샘물 공장의 지하수 원수 중 74 개 시료의 bromide의 농도는 1.5 µg/L~43.3 µg/L (평균 검출농도 20.4 µg/L)이었으며, 1 개 시료에서는 LOQ (0.5 µg/L)이하였다.

23 중의 먹는샘물 중 오존처리 표기 제품을 포함한 17 종에서 bromate가 검출되었다. 제품 내 검출된 bromate와 bromide의 농도 합과 동일 샘물 공장의 지

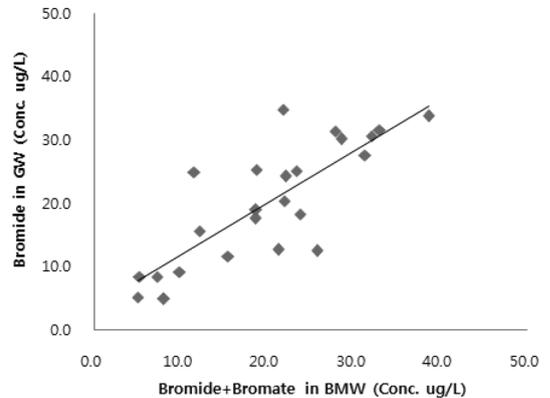


Fig. 3. Relationship of bromide in ground water and sum of bromide and bromate in bottled mineral water (r=0.808).

Table 2. Linear equation, linearity, method detection limit (MDL) and limit of quantitation (LOQ) of bromide

Compound	Range (µg/L)	Calibration curve	R ²	MDL (µg/L)	LOQ (µg/L)
Bromide	0-80	y=0.0064x - 0.0064	0.9993	0.2	0.5

Table 3. Analytical result of bromide in bottled mineral water and raw ground water

Sample Type	Sample No.	ND*	Conc. (µg/L) of Bromide Detected
Bottled Mineral Water	23	1	1.2~35.0 (14.7, mean)
Raw Ground Water	75	1	1.5~43.3 (20.4, mean)

*ND : Not Detected

하수 원수 중 bromide 농도(지하수가 두개 호정 이상인 공장의 경우 평균농도 사용)와의 상관관계를 Fig. 3에 나타내었다.

지하수 원수 중 bromide 농도, 그리고 먹는 샘물 중 오존소독부산물로 형성된 bromate 농도와 남아있는 bromide 농도의 합에 대한 상관계수 (r)를 구하였다. 그 결과, $r = 0.808$ 로 높은 상관성을 나타냈다. 이러한 결과로, 원수 내 bromide가 오존소독에 의해 먹는 샘물 중 bromate로 전환되었으며, 생성된 bromate의 농도와 상관성이 높다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

먹는 샘물 중 bromide 분석을 위해 국내 · 외 시험방법에 대한 분석 조건을 비교하여 최적 시험조건을 확인하였다. 확인된 분석법은 먹는 샘물 시료를 온가드 Ba-, H-카트리지 및 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과하고, 여과한 시료는 IC-CD에 주입하였으며, 시료 중 bromide를 10 mM~50 mM의 수산화이온용액 이동상에 적합한 가드 및 분석용 컬럼인 AG 19 및 AS 19로 분리하는 절차이다. KOH를 이동상으로 할 경우 IC-CD에 의해 LOQ가 0.5 $\mu\text{g/L}$ 까지 낮아졌다. 이는 만약 물 중의 bromide가 오존소독에 의해 전량 bromate로 전환될 수 있는 조건을 만족한다고 가정할 때, 먹는 샘물 수질기준 항목인 bromate의 시험결과 표시한계까지 전환될 수 있는 극미량의 bromide를 검출할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서 확인한 시험법으로 bromate가 0.5 $\mu\text{g/L}$ 까지 생성 가능한 원수를 사전에 확인하거나, 오존 소독에 의해 발생 가능한 bromate 제어 연구 등 다양한 연구에 활용가치가 높을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 국립환경과학원 박사후연수과정 지원사업에 의해 이루어진 것임.

참고문헌

1. Rodney, S. Magazinovic, Brenton, C. Nicholson, Dennis, E. Mulcahy and David, E. Davey, *Chemosphere* **57**, 329-335(2004).
2. IARC, 'Agents Reviewed by the IARC Monographs', 1-100A(2009).
3. US EPA, *Fed. Reg.* **68**(159), 49647, 2003.
4. WHO, 'Guidelines for Drinking Water Quality', Geneva, Switzerland, 2008.
5. M. Manassis and S. Constantinos, *Ozone science & engineering*, **25**, 167-175(2002).
6. US EPA, 'EPA method 300.1 The determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography' Washington DC, US Environmental Protection Agency, 1997.
7. 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.
8. 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.
9. R. Michalski, *Polish J. of Environ. Studies*, **14**(3), 257-268(2005).
10. 한국표준협회, 'KS I ISO 10304-1, 수질-이온 액체 크로마토그래피를 이용한 용존된 불화물, 염화물, 아질산염, 오르토인산염, 브롬화물, 질산염과 황산염 이온의 측정-제1부: 오염이 적은 물에 대한 방법', 2006.
11. 안혜실, 김현구, 박주현, 정동일, 김태승, 한국분석과학회지, **23**(2), 155-160(2009).