

## 할로아세트산, 할로아세토니트릴계 소독부산물의 분석법 단일화를 통한 동시분석

윤병석 · 김용연 · 정팔진<sup>1</sup> · 최재원<sup>†</sup>

한국수자원공사 수도물분석연구센터, <sup>1</sup>전북대학교 환경공학과

## Combined Method for Multi-residual Analysis of Haloacetic Acids and Haloacetonitriles

Byung-seok Yoon, Yong-yeon Kim, Paul-jene Chung<sup>1</sup>, and Jae-won Choi<sup>†</sup>

Water Analysis & Research Center, Korea Water Resources Corporation, Daejeon, Korea

<sup>1</sup>Division of Environmental & Chemical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Korea

A combined pretreatment method of drinking water sample by solvent extraction, methyl derivatization and gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) method with single capillary column was applied for the multi-residual analysis of 19 disinfection byproducts (DBPs) including haloacetic acids (HAAs), haloacetonitriles (HANs) and the related compounds. HANs, such as dibromoacetonitrile (DBAN), dichloroacetonitrile (DCAN), trichloroacetonitrile (TCAN), bromochloroacetonitrile (BCAN), 1,2-dibromo-3-chloropropane (DBCP), 1,1-dichloropropanone (1,1-DCP), 1,1,1-trichloropropanone (1,1,1-TCP), chloropicrin (CP) and ethylenedibromide (EDB) were not transformed the retention time and mass spectrum under the methyl derivatization procedure used for HAAs. Methyl derivatized chloral hydrate (CH) was identified by mass spectrometer. Retention time of this compound was shifted from 7.2 min to 22.5 min. The recovery and RSDs of spiked samples with 2 µg/L were in the ranges of 86~104 % and 1.5~12.2 % for HAAs, and 96~112 % and 2.3~9.9 % for HANs, respectively. The results from the repeated measurements showed that the detection limits of the method (MDLs) were 0.08~4.60 µg/L for HAAs, and 0.18~1.08 µg/L for HANs and the related compounds. This unified method would be effective to reduce the cost and time for the pretreatment of sample and for the instrumental analysis for the target DBP compounds.

**Key words:** Disinfection byproducts (DBPs), Haloacetic acids, Haloacetonitriles, Chloral hydrate, Derivatization, Multi-residual analysis

### 1. 서 론

정수처리시 염소소독은 병원성 미생물의 활성을 저하시키는 동시에 유기물을 산화시켜 수인성 전염병을 예방하기 위한 중요한 소독방법 중의 하나이다. 이때, 휴믹산과 펠빅산의 근원이 되는 유기물을 포함하는 정수장 유입원수를 처리하는 과정에서 염소와의 반응으로 소독부산물(disinfection byproducts, DBPs)이 발생한다.<sup>1,2)</sup> 이러한 염소 소독한 수도물은 원수에 비해 돌연변이성이 증가된다고 보고<sup>3,4)</sup> 됨에 따라 이들 부

산물에 포함된 수도물의 섭취에 따른 인체의 건강피해에 대한 관심이 고조되고 있어 정확하고 신속한 분석이 요구된다. 대표적인 염소 소독부산물은 chloral hydrate(CH), trihalomethanes(THMs), haloacetic acids(HAAs), haloacetonitriles(HANs)로 크게 구분되며,<sup>5-7)</sup> 주요 추출방법 및 시료주입방법으로서 액-액추출, 고정헤드스페이스 방법, 퍼지트랩과 같은 다이내믹 헤드스페이스 방법(purge & trap), 고상마이크로추출법<sup>8,9)</sup> 등이 있다.

HANs 계열과 HAAs에 대한 측정 방법은 국내 수질

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: choijw@kwater.or.kr

오염 공정시험방법<sup>10-13</sup>)과 EPA 시험법<sup>14,15</sup>)을 따르며, 공통적으로 MTBE 등 유기용매를 이용하여 액-액 추출을 한 후, GC-ECD로 정량하는 방법을 사용하고 있다. 그러나, HAAs의 경우는 휘발성이 매우 적어 GC에서 측정이 어렵기 때문에 낮은 pH에서 MTBE로 추출한 후에 메틸 유도체화하는 전처리 과정을 거치는 단계를 필요로 하므로 액-액 추출방법만 사용하는 CH 및 HANs와 별도로 전처리를 시행해야 하는 번거로움이 있다. 또한, 기존 문헌에서는 이 두 계열의 화합물군에 대해 전처리 과정에서 기기분석에 이르는 통합분석방법에 대한 보고사례가 없으며 개별 전처리, 개별 기기분석에 따르는 노동력, 시간소요 등의 단점이 있다.

본 연구에서는 대부분의 HANs 화합물의 구조가 HAAs 전처리시 메틸 유도체화 영향을 받지 않는 화학구조를 가지고 있음에 착안하여 후자의 전처리 방법을

단일 방법으로서 검토하였다. 또한 두 계열의 화합물에 대한 GC컬럼은 EPA method에서 HANs 분석시 비극성에 가까운 DB-5계열, HAAs 분석시 DB-1701과 같은 중극성 컬럼과 같이 상이한 극성을 가진 컬럼을 사용하고 있으나, 본 연구에서는 동시분석을 위한 단일 종류의 컬럼으로 총 19개 소독부산물을 측정하는 것을 목적으로 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 대상물질의 선정

본 연구에서 동시분석방법 검토에 적용한 HAAs는 수질오염공정시험법 ES 05552.1<sup>12)</sup>에서 규정한 dichloroacetic acid(DCAA), trichloroacetic acid(TCAA)의 2개 항목과 이들과 유사구조를 가진 화합물로서 문

**Table 1.** Chemical formula and molecular weights of the target disinfection byproducts

DBP group	Individual DBPs	Chemical Formula	Molecular weight
HAAs*	MCAA	CH <sub>2</sub> ClCOOH	93.982
	methyl chloroacetate	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	107.998
	DCAA	CHCl <sub>2</sub> COOH	127.943
	methyl dichloroacetate	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	141.959
	TCAA	CCl <sub>3</sub> COOH	161.904
	methyl trichloroacetate	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	175.920
	BCAA	CHBrClCOOH	169.892
	methyl bromochloroacetate	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> BrClO <sub>2</sub>	185.908
	BDCAA	CBrCl <sub>2</sub> COOH	205.853
	methyl bromodichloroacetate	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> BrCl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	219.869
	DBCAA	CBr <sub>2</sub> ClCOOH	249.803
	methyl chlorodibromoacetate	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub>	263.819
	MBAA	CH <sub>2</sub> BrCOOH	137.932
	methyl bromoacetate	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> BrO <sub>2</sub>	151.947
	DBAA	CHBr <sub>2</sub> COOH	215.842
	methyl dibromoacetate	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	229.858
	TCAA	CBr <sub>3</sub> COOH	161.904
methyl trichloroacetate	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	175.920	
HANs	TCAN	CCl <sub>3</sub> C=N	144.39
	DCAN	CHCl <sub>2</sub> C=N	109.94
	BCAN	CHBrClC=N	164.89
	DBAN	CHBr <sub>2</sub> C=N	198.86
Miscellaneous DBPs	CH	CCl <sub>3</sub> CH(OH) <sub>2</sub>	165.42
	CP	CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	164.38
	EDB	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	187.86
	DBCP	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> Cl	236.36
	1,1-DCP	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O	126.97

\* Methyl derivatized formula and molecular weights for HAAs are listed.

현에서 검출사례가 있는 monochloroacetic acid(MCAA), bromochloroacetic acid(BCAA), bromodichloroacetic acid(BDCAA), dibromochloroacetic acid(DBCAA), monobromoacetic acid(MBAA), dibromoacetic acid(DBAA), tribromoacetic acid(TBAA)의 7개 항목을 포함하여 총 9종을 선정하였다. 또한, HANs은 수질오염공정시험법 ES 05551<sup>10)</sup>에서 규정하고 있는 항목으로 dibromoacetoneitrile(DBAN), dichloroacetoneitrile(DCAN), trichloroacetoneitrile(TCAN), CH, 1,2-dibromo-3-chloropropane(DBCP)의 5 항목과 이들과 유사한 항목으로서 같은 전처리 방법을 적용하는 소독부산물인 bromochloroacetoneitrile(BCAN), chloropicrin(CP), ethylenedibromide(EDB), 1,1-dichloropropanone(1,1-DCP), 1,1,1-trichloropropanone(1,1,1-TCP)의 5개 항목을 포함하여 총 10개 항목을 동시 분석 대상 항목으로 선정하였다. 따라서 HAAs의 9개 항목과 HANs 계열의 10개 항목을 포함하여 총 19개 화합물을 대상물

질로 선정하였으며 화학식 및 분자량 정보를 Table 1에 나타내었고, 각 소독부산물의 구조는 Fig. 1과 같다.

**2.2. 표준물질의 희석 및 조제**

HANs 혼합표준원액은 Supelco(CA, USA)사에서 EPA 551B Halogenated Volatiles Mix(2,000 µg/mL, 48046-U)를 구입하였으며, DBAN, DCAN, TCAN, BCAN, CP, 1,1-DCP, 1,1,1-TCP를 포함하고 있다. EDB 및 DBCP는 동일 회사로부터 EPA 8010B EDB/DBCP Mix(2,000 µg/mL, 48225-U)를 구입하였다. 또한 CH도 마찬가지로 1,000 µg/mL인 표준원액(47335-U)을 사용하였다. 세 종류의 혼합표준물질에 대해서 아세톤을 이용, 50~100배 희석으로 20 µg/mL의 1차 작업표준물질을 제조하였다. HAAs 9종에 대한 혼합표준원액은 Supelco(CA, USA)사에서 화합물별 농도 범위가 200~1,000 µg/mL인 EPA 552.2 Acids Calibration Mix(4-7787)를 구입하였다. 혼합표준원액은 메

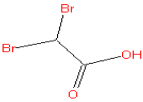
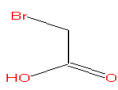
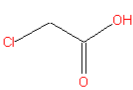
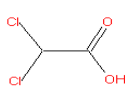
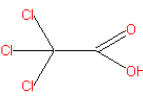
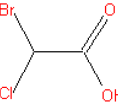
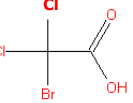
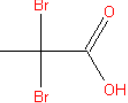
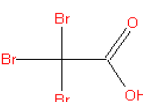
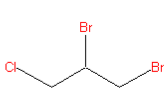
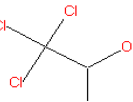
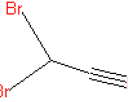
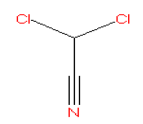
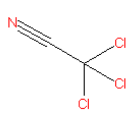
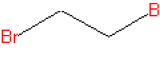
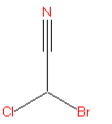
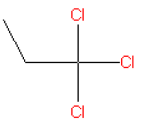
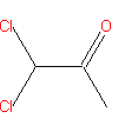
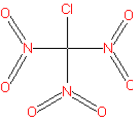
			
DBAA	MBAA	MCAA	DCAA
			
TCAA	BCAA	BDCAA	CDBAA
			
TBAA	DBCP	CH	DBAN
			
DCAN	TCAN	EDB	BCAN
			
1,1,1-TCP	1,1-DCP	CP	

Fig. 1. Chemical structures of the target disinfection byproducts.

탄을 이용하여 100배 희석하여 2~10 µg/mL 범위의 1차 작업표준물질을 준비하였다.

이들은 HANs류의 1차 작업표준물질과 함께 증류수를 이용하여 100 mL 용량 플라스크에 각각 25 µL, 50 µL, 125 µL, 250 µL, 500 µL씩 첨가하여 용해시킨 후, 증류수로 표선을 채워 검량곡선 작성을 위한 농도로 조제하여 최종적으로 0.5~2.5 ng/mL, 1~5 ng/mL, 2.5~12.5 ng/mL, 5~25 ng/mL, 10~50 ng/mL 범위의 표준물질을 작성하였다. 또한, 내부표준법에 의한 검량곡선을 작성하기 위해 대상 소독부산물과 물리화학적 특성이 유사한 1-Chloro-2-Bromopropane<sup>17,18)</sup>을 구입하였으며(4-8088, Supelco), 제조시 1 mg/L로 희석 후, MTBE를 이용하여 100 µg/L의 내부표준용액을 만들어 준비하였다.

한편, 9종의 HAAs에 대해 DB-5MS 컬럼에서의 검출시간을 확인하기 위해 1,000 µg/mL 농도의 단일 이성체(47655-U, 47659-U, 47278, 47654-U, 47277, 47660-U, 47657-U, 47729-U, 47658-U)를 구입하여 5 µg/mL로 희석 후, 전처리를 거쳐 GC-ECD 및 GC-MS 분석에 이용하였다.

### 2.3. 전처리 방법

본 실험에서는 HANs 계열 10종과 HAAs 9종에 대한 단일 전처리 방법으로서 먹는물 수질오염 공정시험법 ES 05552.1<sup>12)</sup> 및 EPA Method 552.1중 11.3의 방법<sup>15)</sup>을 응용하였다. 잔류염소를 제거한 공시료 및 표준물질을 첨가한 시료 40 mL에 황산 2 mL을 첨가하여 pH를 0.5 이하로 조정 후, 황산구리 2 g을 넣고 흔들어서 녹인다. 다음으로 추출시 염색효과를 위해 무수황산나트륨 16 g을 첨가하여 녹인 후 MTBE 5 mL를 넣고 JISICO사의 튜브진탕기를 이용하여 300 rpm에서 5분간 추출한다. 층분리가 이루어지면 하층의 시료부분은 분취·폐기하고 MTBE층 4 mL를 분취하여 옮긴 후, 10%-황산/메탄올 용액 1 mL를 가하여 50°C에서 2시간 동안 유도체화를 실시한다. 다음으로 탄산수소나트륨 포화용액 4 mL를 서서히 가하여 추출액을 중화시킨다. 중화가 끝난 뒤에 2분간 손으로 강하게 흔들고 MTBE층을 1 mL 취하여 GC-ECD 분석용 시험용액으로 사용한다. 본 실험에서 사용한 전처리의 전체적인 분석절차는 Fig. 2와 같다.

### 2.4. 기기분석

기기분석은 전자포획형 검출기(electron capture

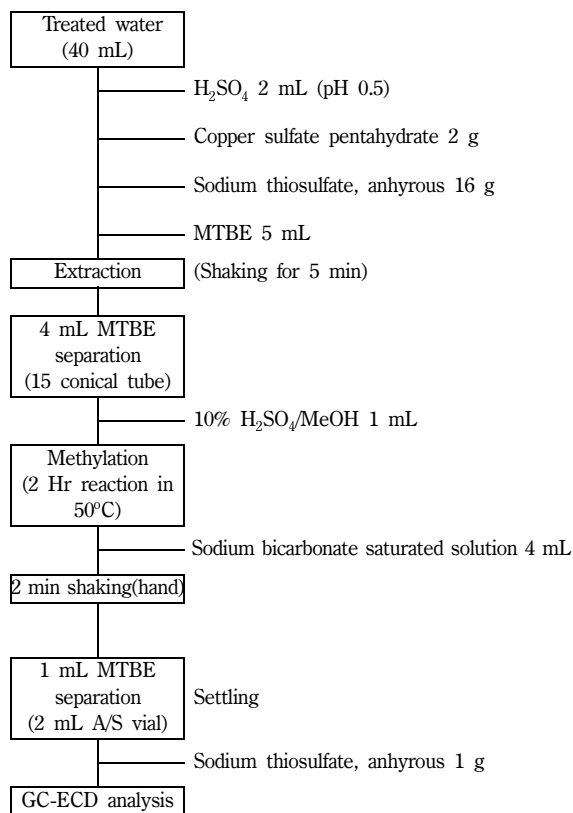


Fig. 2. Suggested extraction procedures for HAAs, HANs and related DBPs

detector, ECD)를 장착한 가스크로마토그래프(HP6890, Agilent, USA)이며, GC에 장착한 캐필러리 컬럼은 Agilent 사의 HP-5(CA, USA)를 사용하였다. 컬럼 길이는 30 m, 내경은 0.32 mm i.d., 코팅 두께는 0.25

Table 2. GC-ECD and GC-MS conditions for peak separation and identification of the target disinfection byproducts

Condition for GC-ECD (Agilent 6890, USA)	
GC capillary column	
: HP-5, 30 m × 0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness	
Ramp of oven temp.	
- Injection port temp.: 250°C	
- Temp. program : 35°C (7 min) → 1.5°C/min → 47°C → 6.5 °C/min → 100°C → 15°C/min → 180°C	
- Injection mode : Splitless mode	
- Carrier gas : Nitrogen 1.0 mL/min with constant flow	
Condition for GC-MS (Varian CP 3800 GC - 320MS, USA)	
- Ionizing current : 50 µA	- Transfer line temp.: 240°C
- Ionizing energy : 70 V	- Detector voltage : 1.45 kV
- Ion source temp.: 240°C	- Scan range : 40~300

μm이다. HAAs는 GC분석시 HP-5 컬럼에 대한 검출 순서 및 검출시간에 대한 정보가 없으므로 각 성분에 대한 단일 표준물질을 이용한 검출시간 및 스펙트럼 확인은 GC-MS(CP3800 GC-320MS, Varian)에서 수행하였으며, GC분석시와 동일한 컬럼 장착 및 동일 승온 조건을 설정하여 확인하였다. GC-ECD 및 GC-MS 분석조건은 Table 2에 요약하였다. 또한 공시료, 표준물질 및 시료에 대한 정성 및 정량에 관한 사항은 먹는물 수질오염 공정시험법 ES 05552.1<sup>12)</sup>에 의해 내부표준법으로 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 메틸유도체화에 의한 전처리 과정에서 HANs의 확인

메틸유도체화는 HAAs 구조상의 OH를 CH<sub>3</sub>로 치환하여 안정적 구조로 전환하는 동시에 휘발성을 증가시켜 GC(MS)분석을 용이하게 만들어 주는 전처리 방법으로서 먹는물 수질오염 공정시험법 ES 05552.1<sup>12)</sup> 및 EPA Method 552.2 중 11.3의 방법<sup>15)</sup>에서 채택하고 있다. HAAs 9종의 메틸유도체화 전후의 분자구조 및 질량 변화는 Table 1에 요약하였으며, 5 μg/mL의 유도체화 혼합표준물질을 이용하여 HP-5 컬럼을 장착한 GC-MS-scan 방법으로 질량스펙트럼을 확인하였다. 한편, HAAs 9 종외에도 HANs 계열 화합물에 이를 적용하여 단일 전처리 방법의 유효성을 검토하였다. HANs 계열 화합물로서 검토한 DBAN, DCAN, TCAN, BCAN, CP, 1,1-DCP, 1,1,1-TCP와 EDB, DBCP는 메틸유도체화 후에도 GC-ECD 및 GC-MS 확인 결과에서 검출시간과 질량스펙트럼에 변화가 없었다. 이는 이들 화합물이 화학구조상 안정하므로 메틸유도체화의 영향을 받지 않았기 때문인 것으로 판단하였다. 그러나, CH는 화학구조상 두 개의 OH기를 포함하고 있으므로 메틸유도체화의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 이를 GC-MS 및 고분해능 질량분석장치에서 재확인한 결과, 질량 126에서 가장 크기가 센 피크가 검출되었으며 이는 CH가 메틸화를 거쳐 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>로 변환된 후, 이온화시 염소가 1개 탈리하고 수소가 치환한 조각이온인 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>인 것으로 판단하였다(Fig. 3). 또한 HP-5 컬럼을 장착한 GC-ECD에서 유도체화 전의 CH 검출시간은 약 7.2분에 검출되었으나, 메틸유도체화에 따른 질량 증가 영향으로 GC-MS에서는 22분 이후에서 검출되는 것을 확인하였으며 GC-ECD에서

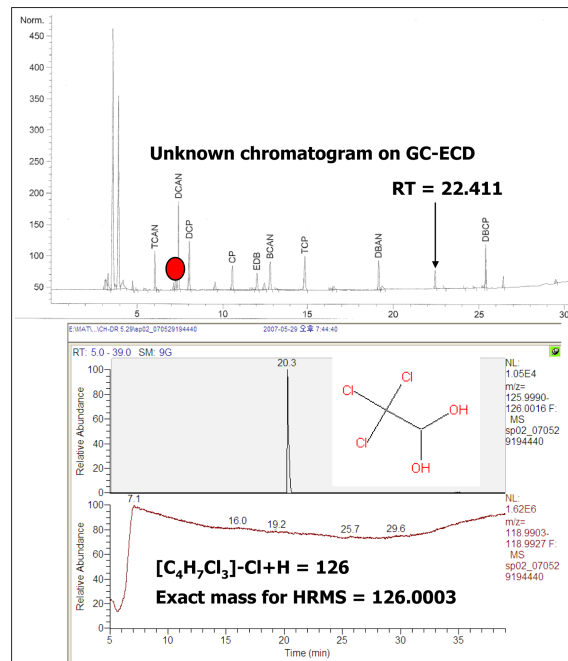


Fig. 3. Identification of derivatized-chloral hydrate by high-resolution mass spectrometer

메틸유도체화-CH는 약 22.5분에서 검출되는 것으로 나타났다.

#### 3.2. 단일 캐필러리 컬럼에 의한 동시분석가능성

EPA method 552.1<sup>15)</sup>은 HAAs의 유도체화물 분석시 중극성 재질인 14% cyanopropylphenyl methyl silicone을 코팅한 Rtx-1701 또는 DB-1701 등의 사용을 채택하고 있으며, 먹는물 수질오염 공정시험법 ES 05552.1은 Ultra-2, DB-5, DB-625, DB-1701 등 다양한 종류의 컬럼 사용을 제시하고 있다.<sup>12)</sup> 본 연구에서는 유기화합물의 분리분석에 가장 널리 사용하는 5% phenyl methyl silicone을 코팅재질로 사용하는 DB-5 또는 HP-5 컬럼으로 대상화합물 19 성분 및 내부표준물질을 분리 분석하고자 하였다. 현재까지 문헌 및 자료검색을 통해 HAAs에 대한 5% phenyl methyl silicone 컬럼에 대한 적용 사례가 없으므로 단일 표준물질의 메틸유도체화물의 주입을 통해 검출순서 및 검출시간을 검토하였고, HANs 계열화합물 10종에 대한 검출순서 및 시간은 기존 분석자료 인용 및 3.1의 절차를 통해 함께 확인하였다. Table 2의 GC-ECD조건하에서 단일 화합물을 주입한 결과, HAAs의 검출은 메틸유도체화-MCAA가 약 9.5분에 검출되기 시작하여 메틸유도체화-TBAA가 약 27.8분에 검출 종료하였다.

14% cyanopropylphenyl methyl silicone 컬럼의 결과와 비교하여 DBAA와 BDCAA의 검출순서만 바뀌었으며 그 외 7종은 동일한 순서로 검출되는 것으로 나타났다. 또한 DBAN, TCP, TCAA, BCAA는 피크가 상호분리 되었으나, 검출시간 차이가 0.1~0.2분 정도로 매우 근접한 것으로 나타나 부분적 승온 조절만으로는 양호한 분리가 어려운 것으로 판단되었다(Table 3). 두 계열 19종에 대한 혼합표준물질을 단일 전처리 방법으로서 먹는물 수질오염 공정시험법 ES 05552.1의 질

차<sup>12)</sup>에 따라 전처리하고 GC-ECD(HP-5)에 주입하여 얻은 동시분석 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었다.

### 3.3. 분석방법의 유효성 평가

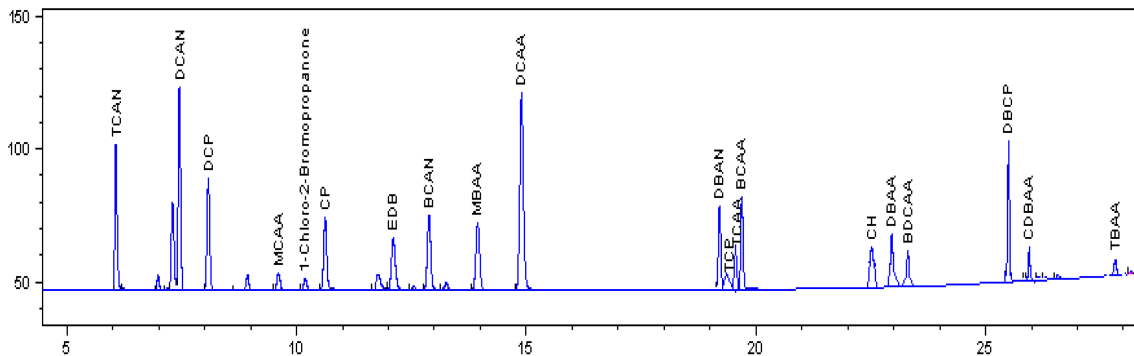
단일 전처리 방법 및 단일 캐필러리 컬럼에 의한 동시분석방법을 적용한 19개 소독부산물의 GC-ECD분석 방법에 대한 검량곡선의 직선성 및 반복측정성, 검출한계 등의 유효성을 검토하였다. 2.2의 절차에 의해 내부 표준물질을 첨가한 검량곡선용 표준물질을 제작하고 용

**Table 3.** Summary of the method validation for calibration linearities, recoveries, method detection limits and practical quantification limits

No.	Compound	RT (Min)	Linearity ( $r^2$ )	Precision RSD (%)	Accuracy (%)	MDL ( $\mu\text{g/L}$ )	PQL ( $\mu\text{g/L}$ )
1	TCAN	6.06	0.997	4.9	102	0.44	2.20
2	DCAN	7.44	0.998	3.1	96	0.24	1.19
3	1,1-DCP	8.07	0.998	3.8	101	0.28	1.41
4	MCAA	9.57	0.999	6.7	103	1.34	6.72
5	CP	10.58	0.999	8.0	98	0.59	2.93
6	EDB	12.07	0.999	2.3	101	0.18	0.88
7	BCAN	12.85	0.998	4.5	110	0.37	1.85
8	MBAA	13.91	0.997	2.4	100	0.32	1.56
9	DCAA	14.86	0.995	1.5	102	0.35	1.74
10	DBAN	19.18	0.997	9.7	101	0.73	3.67
11	1,1,1-TCP	19.38	0.999	9.9	98	1.08	5.40
12	TCAA	19.56	0.999	1.2	97	0.08	0.42
13	BCAA	19.66	0.990	4.3	104	0.74	3.70
14	CH	22.49	0.994	9.6	112	0.81	4.03
15	DBAA	22.93	0.996	12.2	103	2.26	11.29
16	BDCAA	23.28	0.999	3.6	99	0.64	3.18
17	DBCP	25.48	0.999	3.9	105	0.30	1.52
18	CDBAA	25.93	0.999	7.3	88	2.92	14.60
19	TBAA	27.79	0.998	6.1	86	4.60	23.01

※ MDL: Method Detection Limit, PQL : Practical Quantitaion Limit.

※ MDL:  $SD * t = SD * 3.14$ , ( $n=10$ ,  $1-\alpha=0.99$ ), PQL :  $MDL * 5$ .



**Fig. 4.** ECD chromatograms of the target DBPs on HP-5 capillary column.

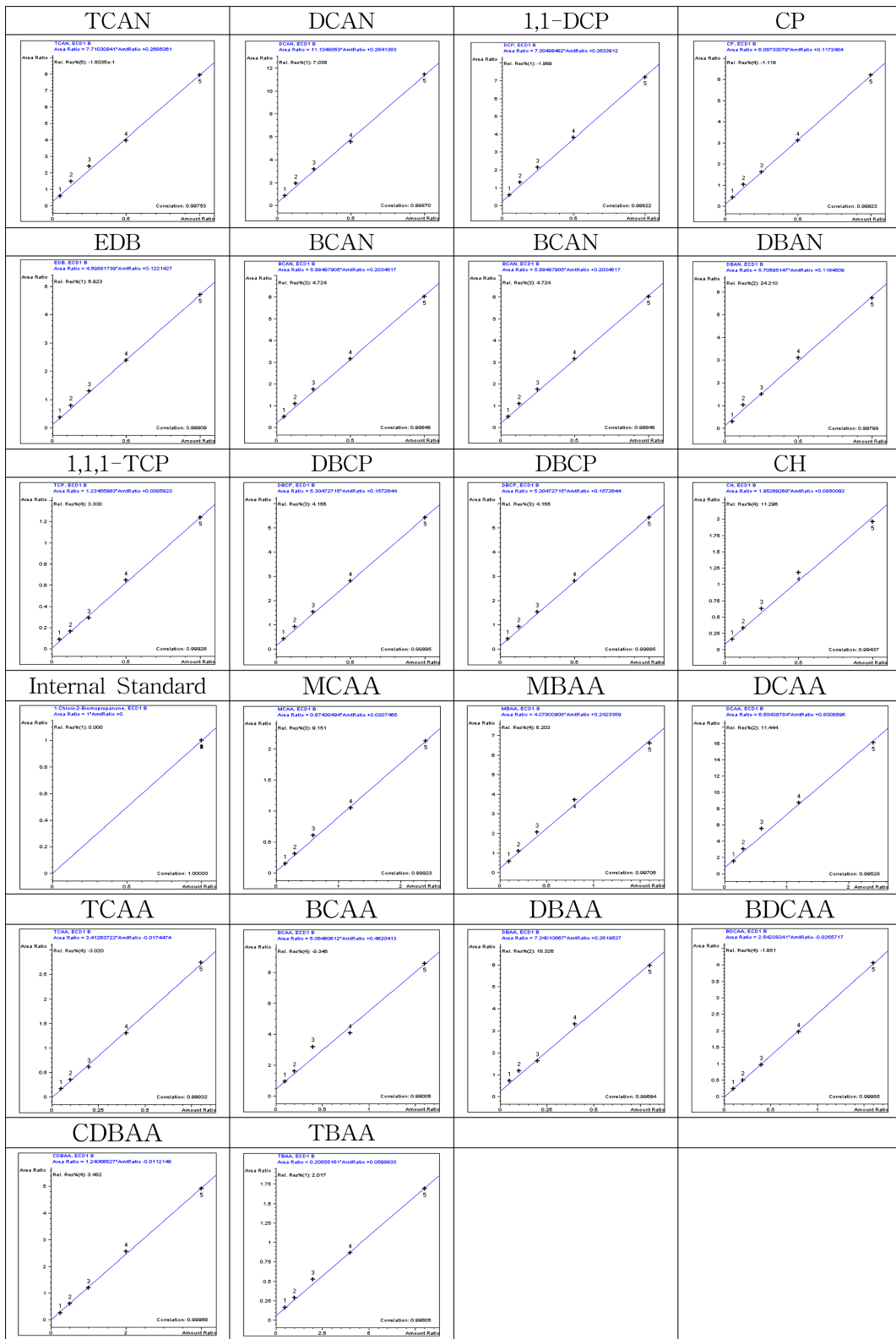


Fig. 5. Calibration curves of the target DBPs and internal standard.

매추출 후, 메틸유도체화 등 전처리하여 GC-ECD분석에서 얻은 반복측정결과를 Table 3에, 검량곡선은 Fig. 5에 나타내었다. HAAs 9종의 경우, 0.990~0.999의 상관계수를 나타내었으며 0.990의 직선성을 보인 BCAA를 제외한 나머지 화합물은 0.995 이상의 양호한 검량곡선의 직선성을 나타내었다. HANs 계열 10종 화합물의 직선성 계수는 0.994~0.999로 나타났으며, 전처리 과정에서 메틸유도체화 영향을 받은 CH가 0.994로 비교적 낮은 편이나, 전반적으로 양호한 직선성을 나타내었다. 내부표준물질로 선정된 1-chloro-2-bromopropane은 다른 화합물과 검출시간 중복이 없이 검량곡선의 직선성을 충분히 반영하는 것으로 나타나, 기존 방법에서 주로 사용하는 bromofluorobenzene이나 1,2,3-trichloropropane을 대체할 수 있는 것으로 판단되었다. 전체적으로 본 방법에 의한 결과와 기존의 개별 분석 방법에서 얻어지는 직선성과 유의차는 매우 미미할 것으로 판단하였다.

한편, 분석방법의 검출한계와 정량한계를 검토하기 위해 표준용액을 정제수에 희석하여 2.0 µg/L로 제조한 시료를 7개 준비하여 전처리 후, GC-ECD 측정에서 얻어진 평균 정량값과 표준편차를 이용하여 상대표준편차를 산출하였다. 검출한계는 측정값의 표준편차에 3.14를 곱하여 산출하였다. 측정 결과, 내부표준법을 이용한 기지농도에 대한 회수율은 86~112%로 양호한 결과로 나타났으며, HANs 계열 화합물 10종은 메틸유도체화를 거친 후에도 회수율이 96~112%로서 기존 방법에 비교하여 유의한 차이를 가지지 않아, 단일 전처리 방법이 유효한 것으로 판단되었다. 반복 분석결과에서 산출한 상대표준편차는 DBAA에서 12.2%로 다소 높게 나타났으나, 전체적으로 10% 이내 범위(1.2%~12.2%)의 양호한 편차를 보였다.

검출한계(MDL)와 정량한계(PQL)를 산출한 결과, HAAs 9종은 각각 0.08~4.60 µg/L 및 0.42~23.01 µg/L였으며, HANs 계열 10종 화합물은 각각 0.18~1.08 µg/L, 0.88~5.40 µg/L의 범위로 나타나, HAAs의 방법검출한계가 상대적으로 높은 범위에 존재함을 알 수 있었다.

HAAs의 분석방법 검출한계는 다른 연구결과인 0.06~0.2 µg/L<sup>19)</sup>와 비교하여 다소 높은 경향을 나타내었다. 이는 시료량의 차이와 함께 표준물질 첨가량에 2배의 차이가 있으나, 본 연구에서 사용한 기기의 감도가 상대적으로 낮은 것이 주원인으로 판단되었다.

### 3.4. 소독부산물 동시분석관련 타 분석방법과의 비교

2007년에 개정된 먹는 물 공정시험법은 HANs(ES 05551.2)<sup>11)</sup>과 HAAs(ES 05552.1)<sup>12)</sup>에 대해 EPA Method 551.1<sup>14)</sup> 및 552.1<sup>15)</sup>(시료 전처리는 11.3의 용매분배법을 따름)과 유사한 분석방법을 채택하고 있으며, 크로마토그래프를 적용한 가장 일반적인 분석방법이라 할 수 있다. 한편, HAAs에 대한 기존 분석법의 대안으로서 최근에 고감도와 신속분석을 목적으로 이온크로마토그래프-텐덤질량분석법(Ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometer, IC-MS-MS)이 실용화되고 있다. Asami 등(2007)<sup>20)</sup>은 IC-MS-MS에서 퍼플로레이트, 브로메이트 등 이온류 분석시 HAAs를 전처리 없이 상대적으로 짧은 분석시간에 동시분석하는 방법을 제시하였다. 이 연구에서 HAAs의 정량한계 값은 <0.1~0.5 µg/L로서 GC-ECD 또는 GC-MS보다 같거나 5~10배 낮은 결과를 제시하였다. 단, IC-MS-MS에서는 검량선의 다이내믹 레인지가 좁아서 시료에 따라 희석과정이 요구되고, 실제 정수시료 분석시 공존 물질이 이온화를 저해하므로 Ba/Ag/H 카트리지를 사용하고 같은 별도의 전처리가 최종적으로 필요한 것으로 나타났다. 따라서 기존의 유도체화를 통한 방법과 비교하여 전처리 시간의 유의한 단축효과나 정확도·정밀도의 향상은 아직까지 크지 않은 것으로 사료되며 더우기 삼중사중극자 방식의 질량분석기라는 고가의 장비를 필요로 하는 등 비용편익 측면에서 향후 보완할 점이 있는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 검토한 단일 유도체화 및 단일컬럼을 장착한 GC-ECD를 이용한 19종의 주요 소독부산물 동시분석방법은 분석시간 및 시약절감에 실용적 효과가 있을 것으로 사료되어 향후 실 시료에 대한 데이터의 축적과 함께 공정분석법에 의한 결과값과의 유의성 검증을 통해 분석방법의 유용한 옵션으로서 활용이 기대된다.

## 4. 결 론

먹는물 수질오염 공정시험방법과 EPA method에서 각각 상이한 시료 전처리 및 분석컬럼을 적용하고 있는 주요 염소소독부산물인 할로아세트산 HAAs 9종 및 클로랄하이드레이트 CH를 포함한 할로아세토니트릴 HANs 계열 10종 등, 총 19개 화합물에 대한 동시분석 가능성을 검토하기 위하여 HAAs의 전처리 방법과 HANs 계열에 사용하는 캐필러리 컬럼을 장착한 GC-ECD에 의한 동시분석을 시도하여 다음과 같은 결론을

얻었다.

1. HAAs 전처리 방법인 메틸유도체화를 단일 전처리 방법으로 선정하여 19개 대상 화합물에 적용한 결과, HANs 계열 화합물은 CH를 제외하고 검출순서 및 질량스펙트럼에 변화가 나타나지 않았으며, 메틸기가 두 개 치환된 CH는 GC-MS에서 조각이온 및 검출시간의 변동을 확인하였다. 또한 분석컬럼을 5% phenyl methyl silicone 코팅 재질로 단일화하여 적용한 결과, 내부표준물질을 포함, 30분 이내에 피크 분리 및 검출이 종료되어, 크로마토그래프를 이용한 일상분석 가능한 것으로 판단하였다.
2. 단일전처리 방법 적용에 따른 검량곡선의 직선성을 검토한 결과, HAAs 9종의 경우, 0.990~0.999, HANs 계열 10종은 0.994~0.999로 나타났으며, BCAA와 CH를 제외한 나머지 화합물은 0.995 이상의 우수한 직선성 계수를 나타내었다.
3. 분석방법의 정밀도와 정확도 평가를 위해 검량곡선의 저농도 수준인 2.0 µg/L로 제조한 7개 시료에 대한 분석 결과, 기지농도에 대한 회수율은 86~112%, 상대표준편차는 DBAA를 제외하고 전체적으로 10% 이내였으며, HANs 계열 화합물 10종은 메틸유도체화를 거친 후에도 회수율이 96~112%로 나타나 단일 전처리 방법이 적용 가능할 것으로 판단되었다.
4. 분석방법의 검출한계(MDL)와 정량한계(PQL)를 산출한 결과, HAAs 9종은 0.08~4.60 µg/L 및 0.42~23.01 µg/L였으며, HANs 계열 10종 화합물은 0.18~1.08 µg/L, 0.88~5.40 µg/L로 나타나, 본 분석방법으로 동시분석을 수행할 경우, HANs 계열에서 상대적으로 저농도 범위에서 정량 가능성이 있음을 시사하였으며 향후에는 좀더 낮은 농도에서의 유효성 평가가 필요하다.

### 참고문헌

1. J.J. Rook, *Water Treat. Exam.* **1974**, 23, 234-235.
2. R.F. Christman, D.L. Norwood, D.S. Millington, J.D.

- Johnson, A.A. Stevens, *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 625-628.
3. S.D. Richardson, M.J. Plewa, E.D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, **2007**, 636, 1-3, 178-242.
4. H. Ueno, Y. Sayato, K. Nakamuro, K. Moto, **1996**, *J. Jpn. Water Works Assoc.* (in Japanese), 65, 2, 20-27.
5. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, and WEF, Washington, DC, 19th ed., **1995**.
6. S.W. Krasner, M.J. Mcguire, J.G. Jacangelo, N.L. Pataania, K.M. Reagan, K.M. Aieta, *J. AWWA* **1989**, 81, 41-45.
7. D.T. Williams, G.L. LeBel, F.M. Benoit, *Chemosphere* **1997**, 34, 299-305.
8. P. Kuran, L. Sojak, *J. Chromatography A*, **1996**, 733, 119-141.
9. J. Dron, R. Garcia, E. Millan, *J. Chromatography. A*, **2002**, 963, 259-264.
10. 먹는물 수질공정시험 방법 ES 05551.1, 환경부, **2007**.
11. 먹는물 수질공정시험 방법 ES 05551.2, 환경부, **2007**.
12. 먹는물 수질공정시험 방법 ES 05552.1, 환경부, **2007**.
13. 먹는물 수질공정시험 방법 ES 05552.2, 환경부, **2007**.
14. Method 551.1, US Environmental Protection Agency (EPA), Cinninati, Ohio, **1995**.
15. Method 552.1, US Environmental Protection Agency (EPA), Cinninati, Ohio, **1992**.
16. 먹는물 수질공정시험 방법 ES 05551, 환경부, **2007**.
17. C.V. Antoniou, E.E. Koukouraki, E. Diamadopoulos, *Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes island, Greece, 1-3 Sep. **2005**.
18. 이강진, 홍지은, 표희수, 박송자, 유제강, 이대운, *한국 분석과학회지*, **2004**, 17, 1, 69-81.
19. D. Benanou, F. Acobas, P. Sztajn bok, *Wat. Res.* **1998**, 32, 2798-2806.
20. M. Asami, K. Kosaka, Y. Matsuoka, M. Kamoshita, *JEC* **2007**, 17, 3, 363-376.