

## 후컬럼반응법에 의한 Oxyhalide계 소독부산물의 선택적 검출

김학철<sup>†</sup> · 최일환

한국수자원공사 수자원연구원

## An Selective Detection of Oxyhalide Disinfection By-Products Using Post Column Reaction

Hak-Chul Kim<sup>†</sup> and Ilwhan Choi

Korea Water Resources Research Institutes, Kwater, Taejon 305-390, Korea

This study included the application of the analytical method for the reliable determination of bromate in sea water samples. The analytical method was the one that was adopted originally for drinking water sample by the Ministry of Health Labour and Welfare of Japan. This included Post-Column Reaction for UV detection of bromate that reacted with PCR. By adopting the Japanese method, the problem of chloride interference for detecting bromate in sea water could be solved. When the artificial sea water sample was run, the bromate peak showed tailing phenomenon. We could solve this problem by Ag-cartridge pretreatment. The limit of detection (LOD) was 24 µg/L and the relative standard deviation (RSD) were about 1.5% for peak area and 0.015% for retention time. This method showed good reproducibility and reliability and was found to have a potential for determining other oxyhalide disinfection by-products.

**Key words :** Ion Chromatograph, Bromate, Chlorite, Ozonated Sea Water

### 1. 서 론

옥시할로겐화(Oxyhalide) 소독부산물인 브롬산염(Bromate)은 브롬이온(Bromide)을 포함하는 음용수를 오존으로 처리하는 경우 생성되며, 신장암의 잠재적 원인으로 규명되었다<sup>1)</sup>. 그러나 음용수 중 낮은 농도의 브롬산염으로 인한 위해성 평가는 브롬산염을 검출하고 정량하는 감도가 좋은 방법의 부재로 제대로 이루어지지 않았다. 염소소독으로 생성되는 많은 종류의 할로겐화 유기 소독부산물은 최근 20 년동안 많은 연구의 대상이 되었지만, 옥시할로겐화 소독부산물은 상대적으로 최근에 관심의 대상이 되어 왔다. 인간의 건강에 대한 연구에서 음용수 중의 브롬산염 농도는 0.5 µg/L 이하로 규제 되어야하며, 따라서 아주 좋은 감도와 선택성을 갖는 분석법이 필요하다<sup>2-4)</sup>. 브롬산염은 브롬이온의 농도가 높은 물의 오존처리와 주로 연관되어 있다고 생

각되었지만 염소처리의 결과로 생기는 오염물질의 지표가 되었다<sup>5-7)</sup>. 해수를 식수로 사용하기 위한 해수담수화 공정은 주로 Nano Filtration(NF) 공정과 RO (Reverse Osmosis)공정으로 이루어진다. 이러한 해수담수화공정의 소독은 주로 오존을 사용하게 된다. 해수담수화공정에서는 주로 NF나 RO공정 이후에 오존소독을 실시하게 된다. NF공정 후에도 고 농도의 염소이온이 존재하고 해수 중에 존재하는 브롬이온이 제거되지 않을 경우 오존 소독으로 인하여 브롬산염, 염소산(Chlorate)염, 아염소산(Chlorite)염과 같은 옥시할로겐화 소독부산물이 생성될 가능성이 있다. 본 연구에서는 브롬이온의 농도가 상대적으로 높은 해수에 직접 오존처리를 한 후 브롬산염 생성여부를 보고자 하였다. 해수 중에는 약 60-70 mg/L 가량의 브롬이온이 녹아 있는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 해수 중의 브롬이온의 농도는 해수를 이온 크로마토그래프에 직접 주입

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

E-mail:

하여 전기전도도 검출기로 검출할 수 있다. 그러나 해수 중의 브롬산염 이온을 전기전도도로 검출하는 경우 해수 중에 높은 농도로 존재하는 염소이온과 브롬산염 이온이 비슷한 머무름 시간을 가지고 있기 때문에 그 농도를 측정하기 어렵다. 본 연구에서는 이러한 염소의 방해를 받지 않은 실험법을 조사 한 결과 분리된 브롬산염을 후컬럼 반응(Post Column Reaction)법으로 tribromide ion( $\text{Br}_3^-$ ) 이 되게 하여 268 nm에서의 자외선흡광도로 검출하는 선택적인 방법의 하나로서 일후생성 먹는물수질기준 방법을 선택하여 적용하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

분석대상 물질인 브롬산염의 표준원액은 Merck사의 브롬산칼륨(Potassium Bromate)를 사용하였다. 시약을 조제하는데 필요한 증류수는  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 저항을 갖는 ELGA사의 PURELAB Ultra의 증류수를 사용하였다. Post-Column Reactor(PCR)에 들어가는 두 가지 시약은 브로모칼륨-황산용액과 발색을 안정화시키는 아초산나트륨( $\text{NaNO}_2$ )용액이었다. 브롬산 표준용액은 브로모칼륨 178.5 g을 황산(1 mol/L)에 녹여 1 L로 한 것을 사용하였고 아초산나트륨용액은 아초산나트륨 8.28 g을 정제수 100 ml에 녹인 용액 1 ml를 정제수를 가하여 1 L로 한 것을 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

본 연구에서는 HPLC본체에 이온 크로마토그래프에서 사용되는 컬럼을 연결하여 실험하였다. 컬럼은 AS9과 AG9(Dionex, Sunnyvale, CA, USA)컬럼을 사용하였으며, 용매는 9.0 mM Sodium Carbonate를 사용하

였다. HPLC는 Agilent Technology 1200 series(G1312B Bin pump SL, G1315C DAD SL, G1367C HiP-ALS SL)를 사용하였다. PCR는 Pickering Laboratories 사의 PINNACLE PCX를 사용하였다.

Post Column Reactor(PCR)에 들어가는 두 가지 시약은 acidified bromide와 발색을 안정화시키는 아초산나트륨이었다. PCR에 사용된 두 시약은 분리컬럼에서 분리된 액과 두 개의 반응시약을 따로 혼합 가능한 것으로 반응온도가 대상물질의 최적반응조건에 선정 가능한 것. 아초산나트륨용액을 0.2 ml/min의 유속으로 주입한 후, 브로모칼륨-황산용액을 0.4 ml/min의 유속으로 주입하여 40°C에서 반응시킬 수 있는 것을 사용하였다.

컬럼에서 분리된 브롬산염은 반응코일에서 과량의 브롬이온의 존재 하에서 생성되는 브롬(bromine)과 반응하여 268 nm에서 흡광을 보이는 tribromide로 변환된다. 이러한 원리로 측정되기 때문에 해수 중에 존재하는 고농도의 염소이온(Chloride)의 직접적인 영향을 받지 않는다. 본 실험에서 PCR에 사용되는 시약들의 농

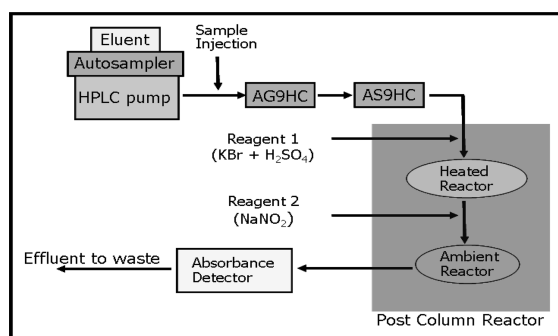


Fig. 1. System configuration for HPLC-Post Column Reactor.

Table 1. Chromatographic and Post Column Reaction Conditions

Elution Mode/Eluent	Isocratic/9.0 mM Sodium Carbonate
Flowrate	1.0 mL/min
Column	AG 9(Guard) + AS 9(Separator)
DAD wavelength	268 nm
Injection volume	40 $\mu\text{L}$
Injection Mode	Direct Injection
Pretreatment	Seawater through the Ag II cartridge (Dionex OnGuard II Ag, 2.5 cc cartridge)
Runtime	20 min
Post column reagent 1 (acidified bromide)	0.4 ml/min
Post column reagent 2 ( $\text{NaNO}_2$ )	0.2 ml/min
Temp. of reactor	40°C

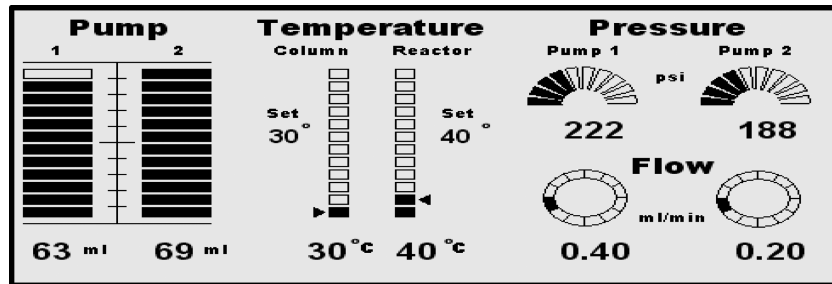


Fig. 2. Conditions of post column reactor.

도가 진하여 실험 후 PCR의 충분한 세척이 필요 하였다. 이온 크로마토그래피와 PCR 조건은 표 1에 나타내었다.

Fig. 1에는 본 연구에서의 HPLC 시스템의 모식도를 나타내었고 Fig. 2에는 PCR의 분석 조건을 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 이온 크로마토그래피-후컬럼반응 방법에서의 검출한계 및 재현성

Table 2에는 본 연구의 실험조건에서 0.5 mg/L 브롬산염을 7회 주입하여 얻은 피크의 면적과 머무름 시간 그리고 그 수치들로 부터 검출한계(LOD: Limit of Detection)와 재현성을 나타내는 상대표준편차(RSD: Relative Standard Deviation) 값을 나타내었다. PCR를 이용한 브롬산염의 검출한계는 약 24 µg/L 계산되었다. 이 수치는 일반적인 이온 크로마토그래프를 사용하는 기기조건에서 얻어지는 값보다는 다소 높았지만 S/N비로 계산되는 검출한계는 이보다 훨씬 낮은 것으로 예상되며 염소이온의 방해 영향이 없다는 점에서 양

Table 2. LOD and Reproducibility of Ion Chromatography-Post Column Reaction method

Injections	Area	RT
1st	574.7	7.649
2nd	573.9	7.65
3rd	581	7.65
4th	583.6	7.651
5th	559.5	7.652
6th	567	7.651
7th	563.2	7.649
Average	571.8	7.65
σ	8.991	0.001
3σ	26.972	
LOD (µg/L)	24	
RSD	1.57	0.015

호한 수치로 받아들일 수 있다. 해수 중에 브롬이온 농도가 60-70 mg/L정도 되므로 브롬이온 전체량이 오존과 반응 한다고 가정하면 생성되는 브롬산염 농도를 충분히 검출 할 수 있다. 재현성을 나타내는 상대표준편차(RSD: Relative Standard Deviation)도 양호한 결과를 보였다.

브롬산염 표준용액은 브롬산칼륨로 부터 조제하였

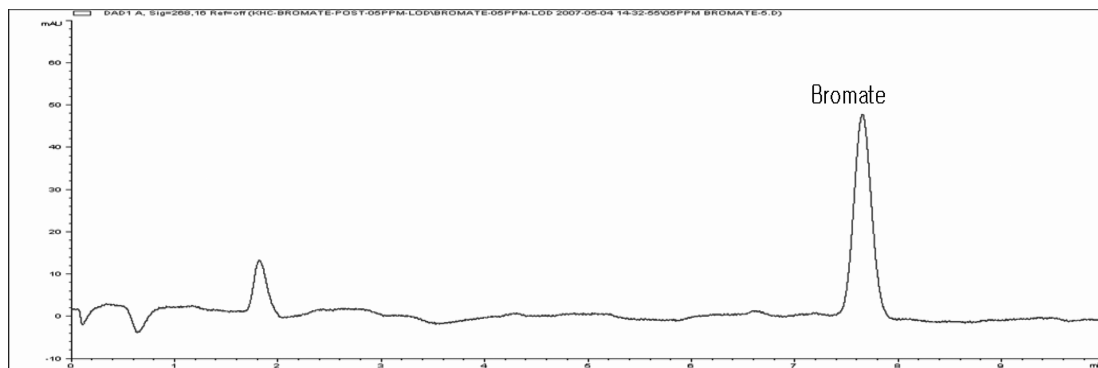


Fig. 3. Typical chromatogram of bromate standard.

다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 피이크모양이 대칭적으로 양호하고 7.6분 정도의 비교적 짧은 시간에 분리되며 감도도 양호한 것으로 나타났다. 실제 해수시료를 주입하여도 후컬럼반응이 선택적이기 때문에 긴 시간을 용리하여도 다른 피이크가 용리되지 않았다.

염화나트륨(NaCl)의 농도를 해수와 같도록 조제한 모의해수의 크로마토그램에서는 특징적인 피이크가 발견되지 않았다. 그러나 Fig. 4에서와 같이 모의해수에 브롬산염을 spiking한 시료의 크로마토그램에서는 브롬산염이 용리되다가 길게 늘어지는 tailing 현상이 발생하였다. 이와 같은 현상은 모의해수중의 높은 농도의 염소이온이 적게나마 브롬산염의 용리에 영향을 주는 것으로 생각된다. 이 모의해수 시료를 OnGuard II Ag 2.5cc Cartridge로 처리한 결과 Fig. 4에서 브롬산염 피이크 이후의 tailing 현상이 많이 감소되는 것으로 확인되었다. Tailing을 일으키는 원인이 무엇인지는 좀 더

심층적인 연구로 밝혀야 할 필요성이 있다.

Fig. 5는 강원도 고성 의 실제 해수시료와 이 시료에 오존의 농도가 10 mg/L가 되도록 처리한 시료의 크로마토그램을 비교한 것이다. 실제 해수시료와 오존처리 해수 모두에서 브롬산염이 검출되지 않았고 오존처리 해수에서는 확인되지 않은 피이크가 5분 이후에 용리되었다. 실제 해수 중에는 60-70 mg/L의 브롬이온이 존재함에도 불구하고 오존처리 후의 해수시료에서 브롬산염이 검출되지 않았다. 오존농도가 높았지만 오존이 브롬산염과 반응하기 전에 해수 중의 특정한 다른 성분과의 반응이 더 우월하게 일어나는 것으로 생각되었다. 오존은 산화제로서 다른 성분으로부터 전자를 빼앗아 오는 성질을 갖는다. 해수 중에 아주 높은 농도로 존재하는 염소이온도 오존과 반응하기 쉬우며 오존과 브롬이온의 반응이 더 빠른 속도로 일어난다 하더라도 산화반응에 참여하는 염소이온의 농도가 훨씬 높은 해

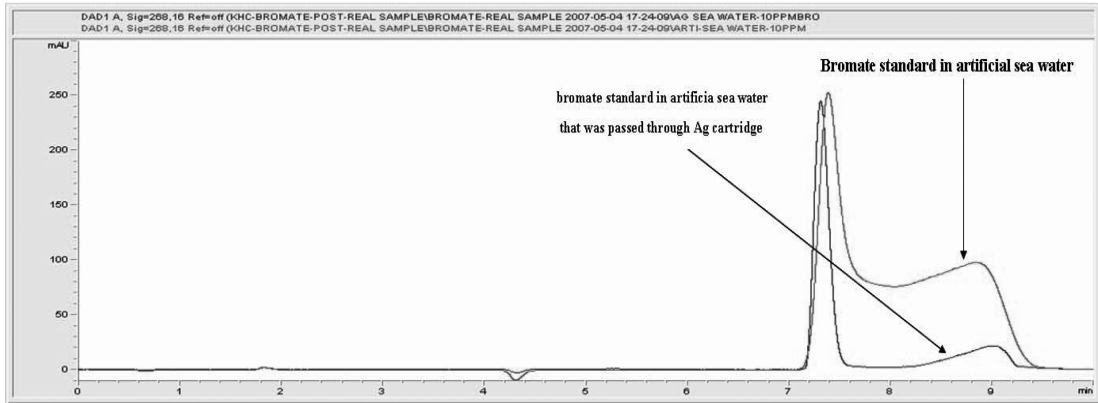


Fig. 4. Overlay of chromatogram of bromate standard in artificial sea water and that passed through Ag cartridge.

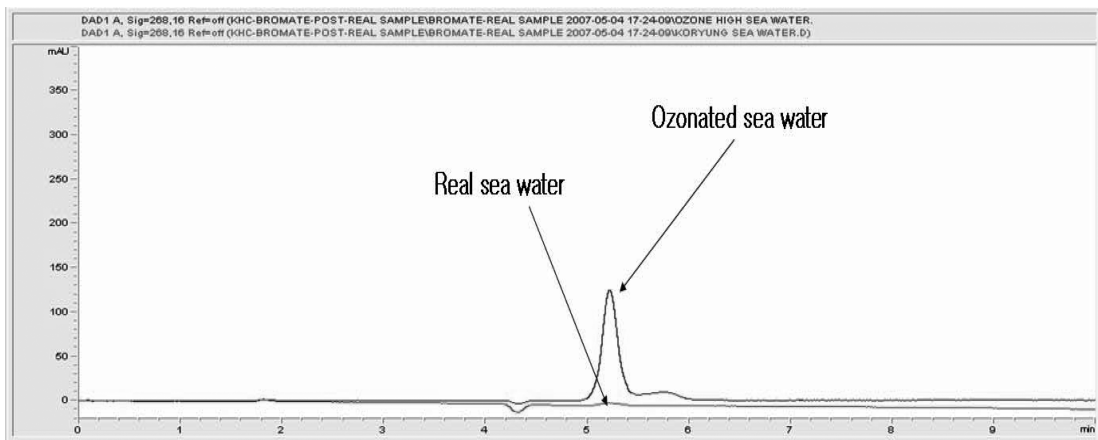


Fig. 5. Overlay of chromatogram of real sea water and that treated with ozone dose of 10 ppm.

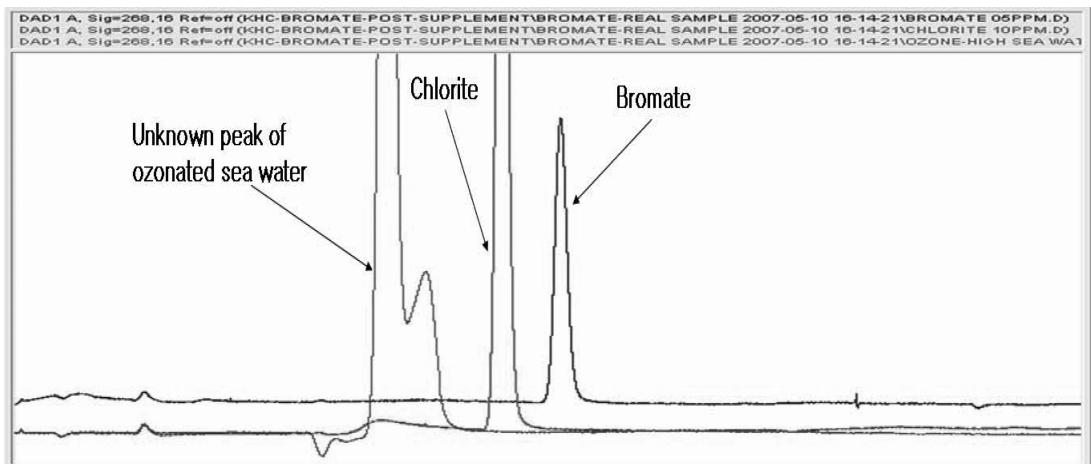


Fig. 6. Overlay of chromatogram of sea water that treated with ozone dose of 10 ppm, chlorite standard and bromate standard.

수의 경우에는 처리에 사용되는 오존이 브롬이온과 반응하기 이전에 염소의 산화반응에 소모되기 쉬울 것으로 사료된다. 일반적으로 원수의 염소처리시 시료가 갖는 염소요구량이 존재하는 것처럼 해수의 오존요구량을 측정하는 실험이 선행되어야 할 것으로 생각되었다.

Fig. 6에서는 오존을 처리한 해수로부터 검출되는 피이크의 성분이 무엇인지 알기 위하여 본 연구에서의 용매조건에서 브롬산염전에 용리되는 아염소산염 이온의 표준용액을 조제하여 주입하였다. 아염소산염의 피이크와 브롬산염의 피이크 그리고 오존처리한 해수의 미지 피이크를 서로 비교하였다. 오존처리한 해수시료의 미지 피이크는 옥시할로겐화 이온성 소독부산물인 아염소산염과 브롬산염의 피이크들과 일치하지 않았다. 본 연구에서의 분석방법이 브롬산염만을 선택적으로 검출하는 것으로 소개되었지만 아염소산염의 피이크가 오존처리한 해수의 미지 피이크와 브롬산염 피이크사이에서 검출되는 것이 확인되었다. 아염소산염의 검출은 본 연구에서 사용한 일본후생성의 실험법이 브롬산염만을 검출하는 것이 아니라 다른 옥시할로겐화물계의 이온성 소독부산물도 검출할 수 있다는 예측을 뒷받침하고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 오존처리를 한 후 해수중에 존재하는 브롬이온과 반응하는 브롬산염 성분을 분석하기 위하여 일본 후생성의 먹는물수질기준방법인 이온 크로마토그래프-포스트컬럼 흡광광도법을 적용하였다. 해수를

이온크로마토그래프-전기전도도 검출기 방법에서 방해 성분인 높은 농도의 염소이온은 브롬산염의 분석에 큰 방해효과를 보이지 않았으며, 약간의 tailing을 일으키는 현상을 보였으나, Ag-Cartridge를 이용한 전처리로 염소이온의 방해를 크게 줄일 수 있었다. 본 방법에서 일정농도의 브롬산염을 반복 측정하여 얻은 검출한계 및 재현성은 양호한 값을 보였다. 그러나 브롬이온을 항상 포함하고 있는 해수에서 브롬산염이 검출되지 않은 것은 오존이 해수 중에 존재하는 염소이온과의 산화반응에 소모되기 때문이라고 사료된다. 오존 처리한 해수의 미지 피이크를 확인하기 위하여 아염소산염을 주입한 결과 미지피이크와 브롬산염 피이크의 사이에서 용리됨을 확인하였고 이로써 본 연구에서 사용된 일본 후생성의 이온 크로마토그래피-후컬럼반응 자외선흡광광도법은 브롬산염만을 선택적으로 검출하는 것이 아니라 다른 옥시할로겐화 소독부산물에도 확대 적용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. R.J. Bull and F.C. Kopfler, Health Effects of Disinfectants and Disinfection By-Products, AWWARF and AWWA, Denver, CO, 1991.
2. E.A. Creclius, Ozone News 5 (1978) 1-2.
3. L.B. Richardson, D.T. Burton, G.R. Helz, J.C. Roderick, Water Res. 15 (1981) 1067©1074.
4. U. von Gunten, J.J. Hoigne, Water SRT-Aqua 41 (1992) 299©304.
5. M. Bolyard, P.S. Fair, D.P. Hautman, Environ. Sci.

- Technol.26 (1992) 1663©-1667
6. M. Fielding and J. Hutchison, in Proceedings of an International Workshop: Bromate and Water Treatment, IWSA, Paris, France, Nov. 1993.
  7. H. Yamada, M. Sulaiman and S. Matsui, in Proceedings of International Ozone Association Conference, Sydney, February, 1996.