

# 수돗물 중 요오드계 소독부산물 분석방법 설정 및 실태조사

(Establishment of the method and monitoring for iodinated disinfection byproducts in drinking water)

윤우현<sup>1</sup> · 한인섭<sup>2</sup> · 박영복<sup>1</sup> · 김복순<sup>1</sup>

<sup>1</sup>서울특별시 서울물연구원 · <sup>2</sup>서울시립대학교 환경공학과

## Introduction

- 정수처리 공정에서 소독 등의 목적으로 사용되는 염소는 인체에 발암성 및 돌연변이성을 나타내는 다양한 소독부산물을 생성시킨다.
- 현재 법적으로 규제되는 소독부산물로는 트리할로메탄(THMs), 할로아세트산(HAAs), 할로아세토니트릴(HANs) 등이 있지만, 상수원의 오염 등으로 인해 기존 탄소계 소독부산물의 질소계 소독부산물, 브롬계 소독부산물, 요오드계 소독부산물 등이 생성되거나 생성될 가능성이 크다.
- 특히, 요오드계 소독부산물은 수돗물에 맛과 냄새를 유발할 뿐만 아니라 다른 소독부산물보다 생체독성과 발암성이 강한 것으로 보고되고 있다.
- 본 연구는 요오드계 소독부산물에 대한 분석법을 설정하고 수돗물에 대하여 모니터링을 실시하였다.

## Methods

### 분석항목

I-THMs 6항목, I-HAAs 4항목, I-HAcAms 4항목

Compounds	Formular	M.W (g/mol)	Log K <sub>ow</sub>	Water solubility (mg/L, 25°C)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision E (eV)	Polarity
Dichlorodimethane (DCIM)	CHCl <sub>2</sub>	210.823	2.03	716.8	209.9	82.9, 84.9, 174.9	5, 5, 5	+
Bromochlorodimethane (BCIM)	CHBrCl	255.277	2.11	345.5	255.8	128.9, 126.9, 130.9	5, 5, 5	+
Dibromodimethane (DBIM)	CHBr <sub>2</sub>	299.731	2.20	161.5	299.8	172.9, 174.9, 126.9	5, 5, 5	+
Chlorodiodomethane (CDIM)	CHClI <sub>2</sub>	302.278	2.53	82.29	301.8	174.9, 176.9, 126.9	5, 5, 5	+
Bromodiodomethane (BDIM)	CHBrI <sub>2</sub>	346.732	2.62	37.58	347.8	220.8, 218.9, 126.9	5, 5, 5	+
Iodoform	CHI <sub>3</sub>	393.732	3.03	8.58	393.8	266.9, 126.9	5, 5	+
ISTD (1,2-Dibromopropane)	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub>	201.888	2.43	1,430	199.9	121, 123	5, 5	+
Monoiodoacetic acid (MIAA)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> IO <sub>2</sub>	185.948	0.85	24,260	184.9	126.8	4	-
Chloroiodoacetic acid (CIAA)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClIO <sub>2</sub>	220.39	1.03	11,320	218.9	127.0, 174.8	8, 4	-
Bromoiodoacetic acid (BIAA)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BrIO <sub>2</sub>	264.844	1.12	5,414	262.8	218.7, 126.9	4, 24	-
Iodoacetic acid (DIAA)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> IO <sub>2</sub>	311.845	1.53	1,282	310.8	266.9, 126.9	8, 36	-
ISTD (MIAA-d3)	C <sub>2</sub> D <sub>3</sub> IO <sub>2</sub>	188.97	-	-	186.9	126.9	4	-
Iodoacetamide (IAcAm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> INO	184.964	-0.19	75,650	185.9	59.0, 43.1	16, 36	+
Chloroiodoacetamide (ClIAcAm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ClINO	219.406	0.41	15,380	219.9	93.1, 139.0	10, 20	+
Bromoiodoacetamide (BrIAcAm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BrINO	263.86	0.50	7,363	265.9	122.0, 138.0	30, 30	+
Iodoacetamide (IAcAm)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> INO	310.861	0.92	1,745	311.8	185.0, 168.0	16, 44	+
ISTD (IAcAm-d4)	C <sub>2</sub> D <sub>4</sub> INO	188.99	-	-	189.9	63.1, 46.0	20, 44	+

### 분석방법

- I-THMs : 고체상미량추출(SPME)후 GC-MS/MS 분석
  - SPME fiber 선택, 추출시간 및 온도 조건, 탈착시간 및 온도 조건, 염의 종류 및 양
- I-HAAs & I-HAcAms : 고체상추출(SPE)후 LC-MS/MS Negative (I-HAAs), Positive (I-HAcAms) 분석



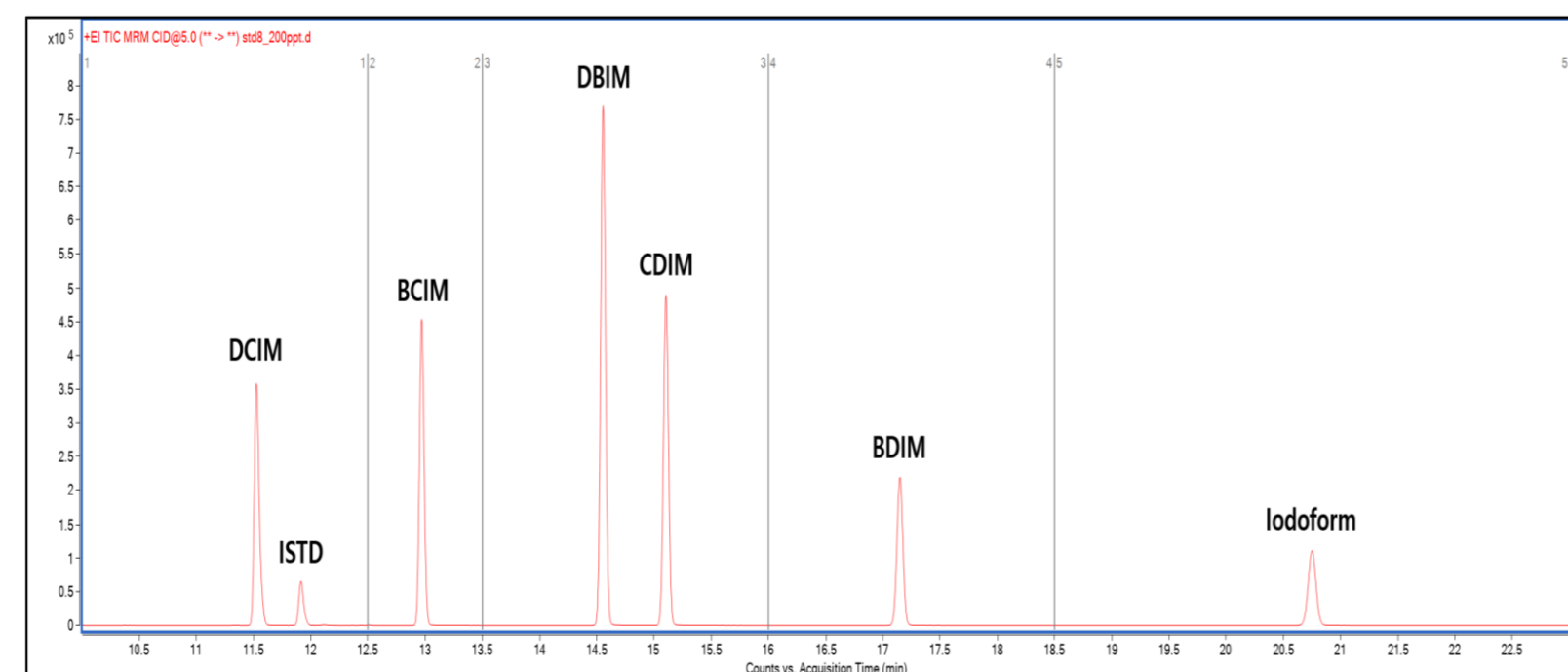
### 모니터링 기간 및 지점

- 기간 : 2019년 7월 ~ 9월
- 지점 : 서울시 6개 아리수정수센터 정수 및 5개 취수장 원수

## Results and Discussion

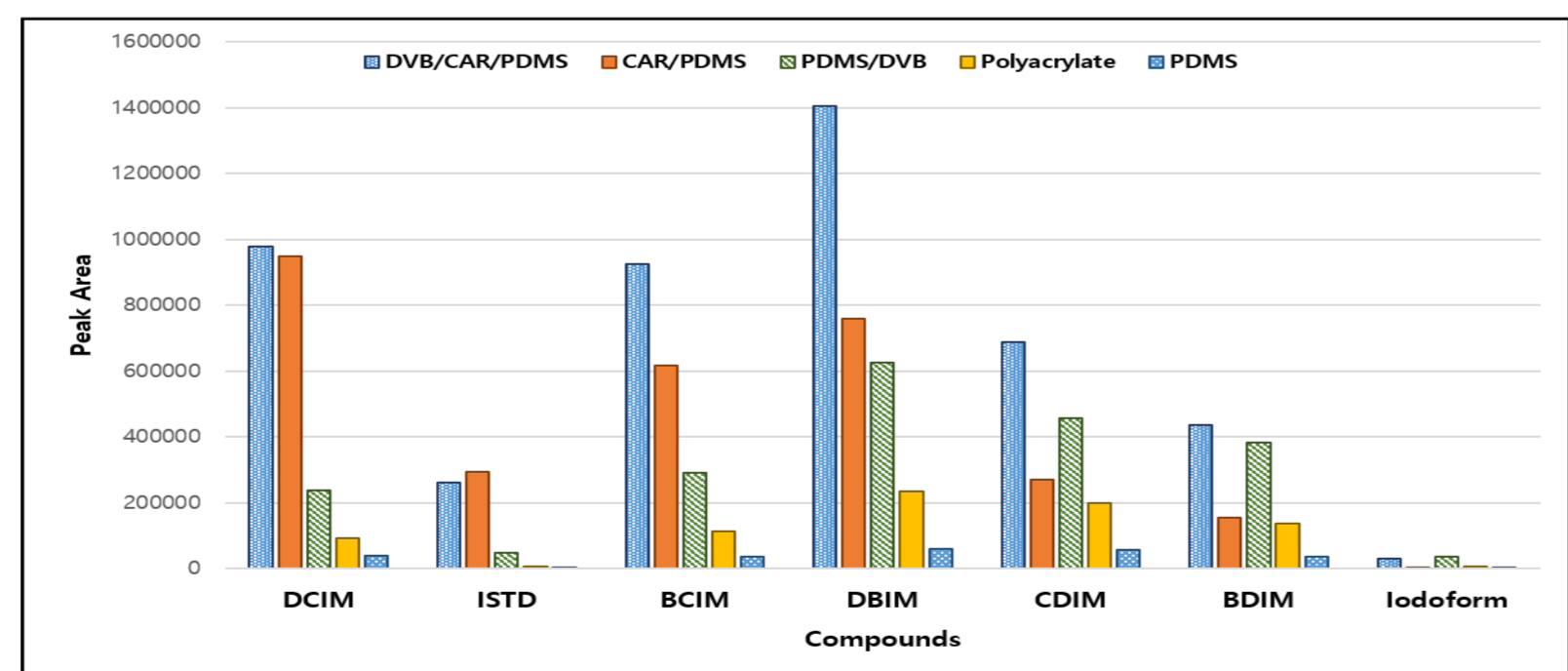
### I-THMs

- 분석조건 및 크로마토그램
  - 시료량 : 10 mL
  - 분석장비 : HS SPME-GC-MS/MS
  - 컬럼 : DB-624UI (60m × 0.32mm × 1.8μm)
  - 유량 : 1.2 mL/min
  - 총 분석시간 : 23 분 (50°C(2min), 15°C/min → 200°C(11min))



### SPME fiber 선택

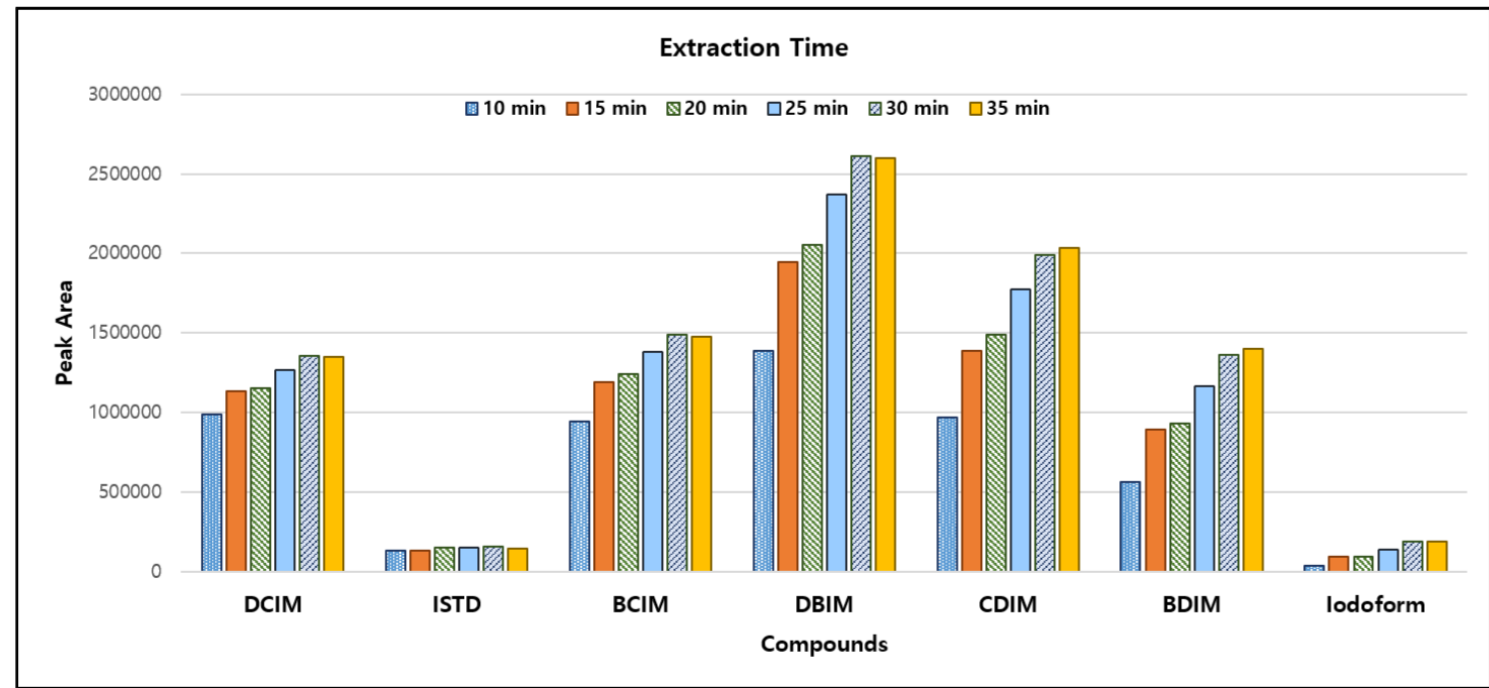
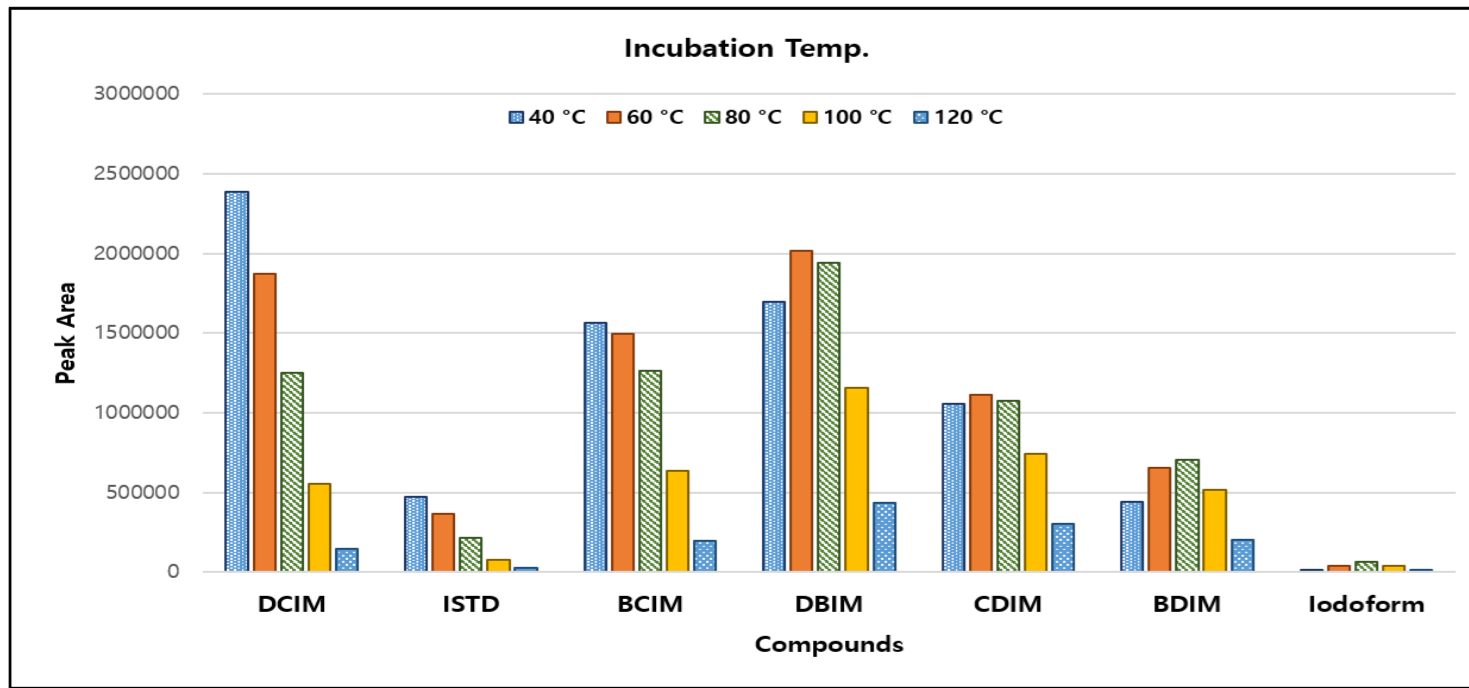
- <fiber 5종>
    - DVB/CAR/PDMS
    - CAR/PDMS
    - PDMS/DVB
    - Polyacrylate
    - PDMS
- DVB/CAR/PDMS 선택



### 추출온도 및 시간

<조건> 추출온도 : 40, 60, 80, 100, 120°C

<조건> 추출시간 : 10, 15, 20, 25, 30, 35분



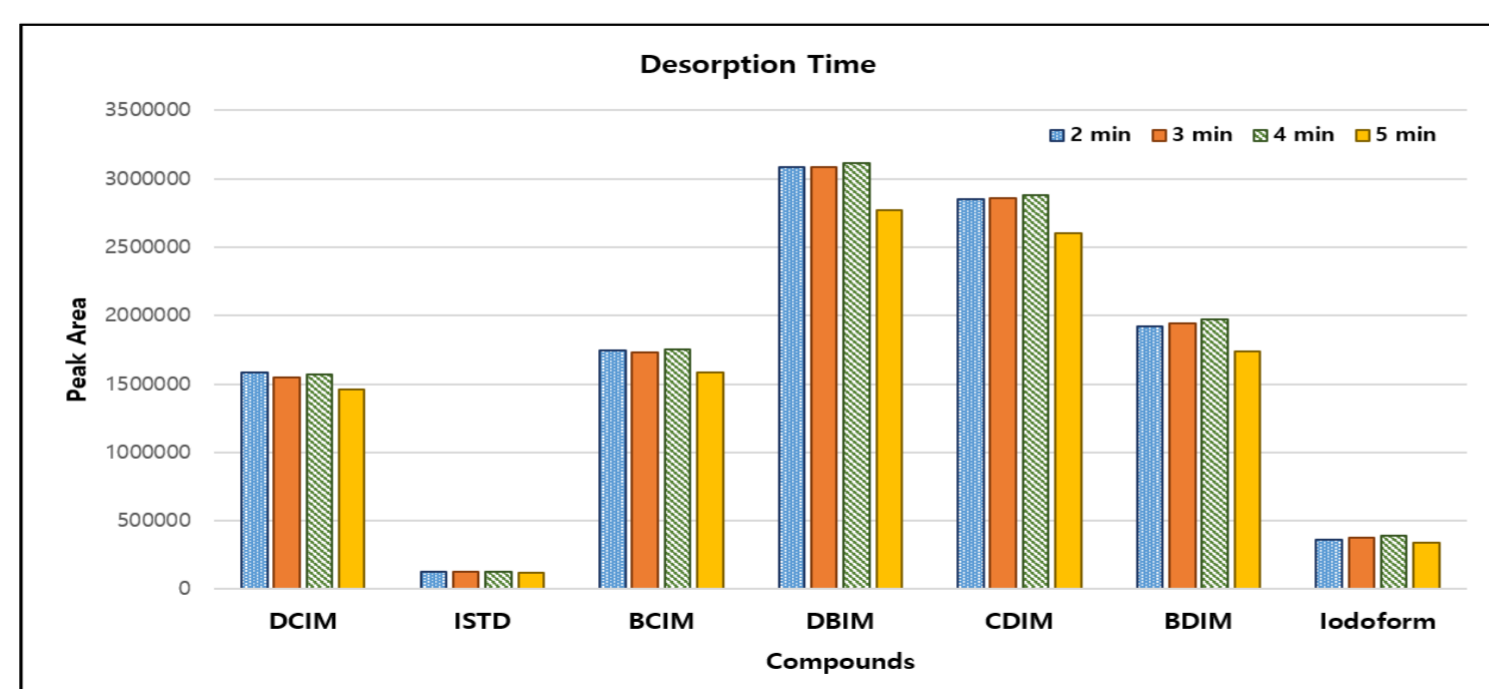
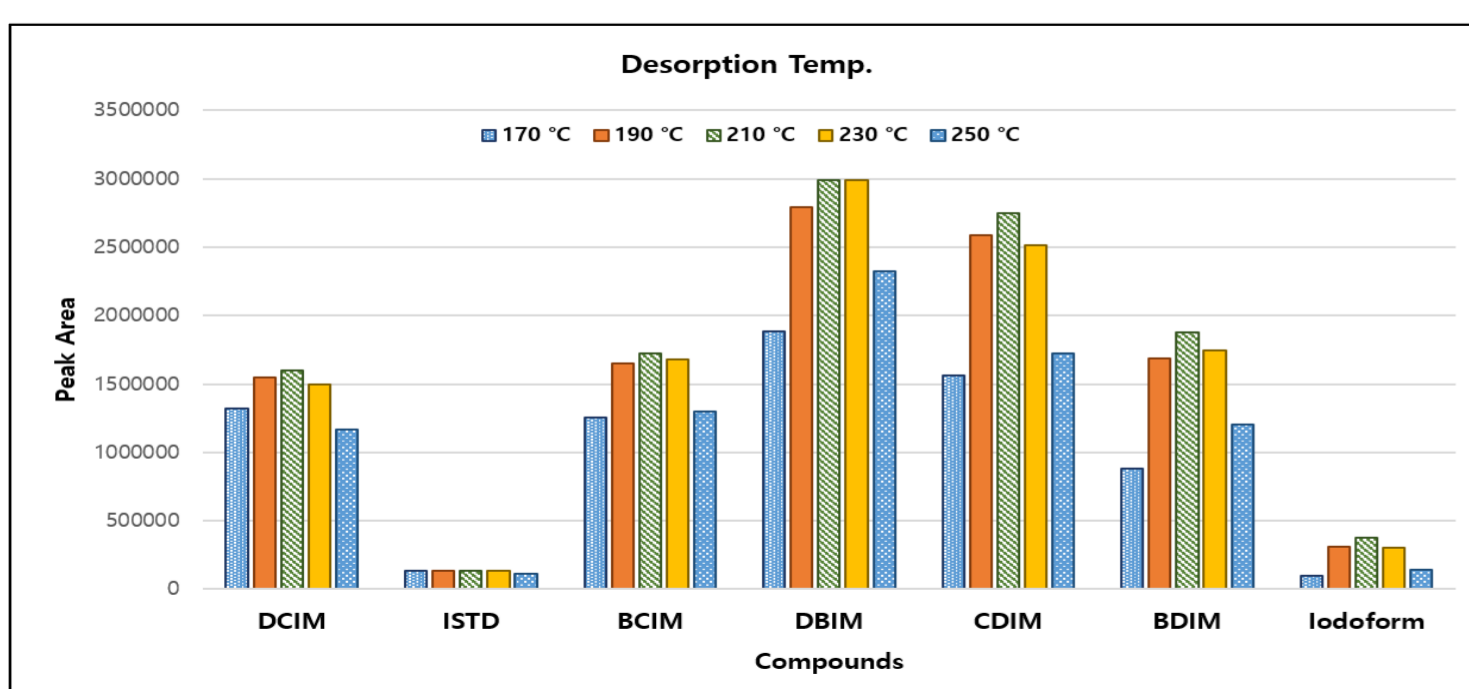
- 분자량이 작을수록 낮은 추출온도에서 감도 좋음
- 60°C와 80°C일 때 감도 좋아 80°C 선택

- 추출시간이 길어질수록 감도 좋음
- 추출시간 30분으로 설정

### 탈착온도 및 시간

<조건> 탈착온도 : 170, 190, 210, 230, 250°C

<조건> 탈착시간 : 2, 3, 4, 5분



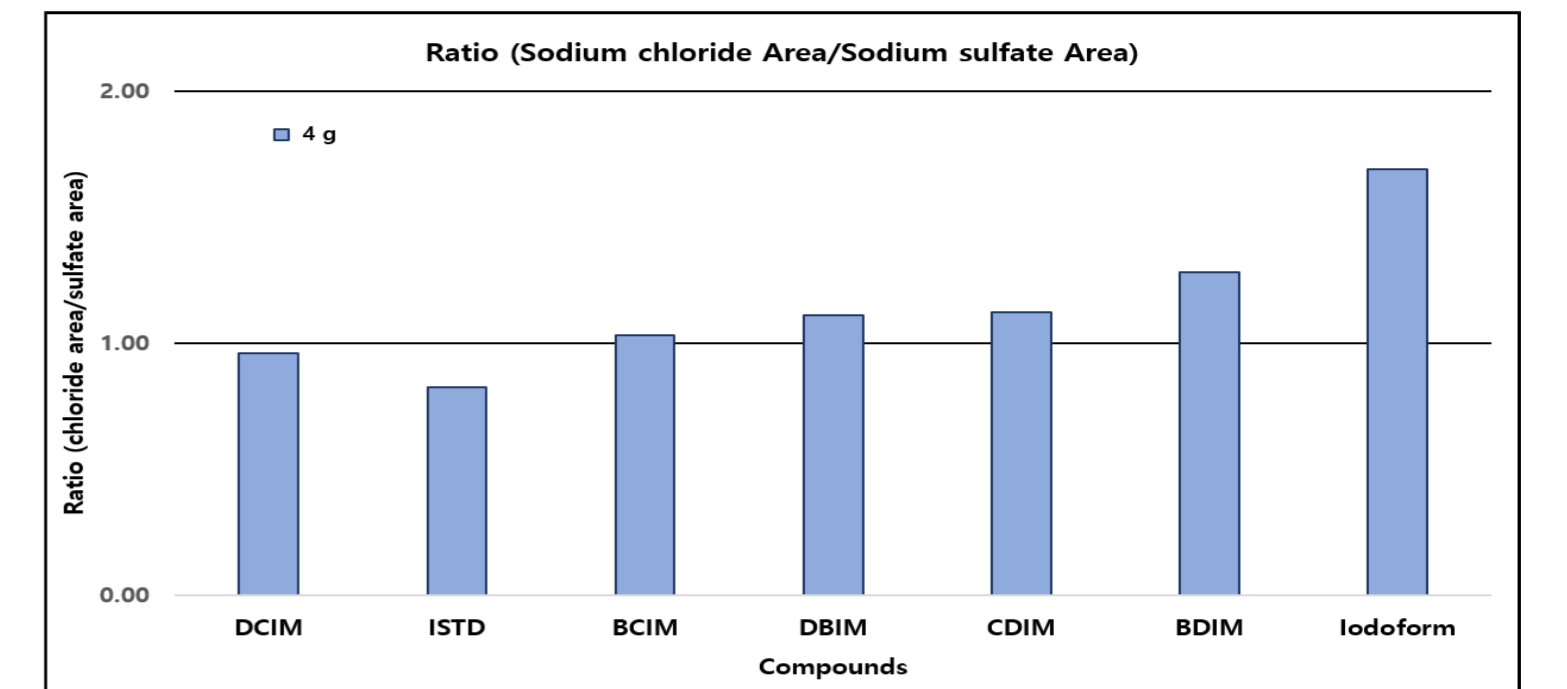
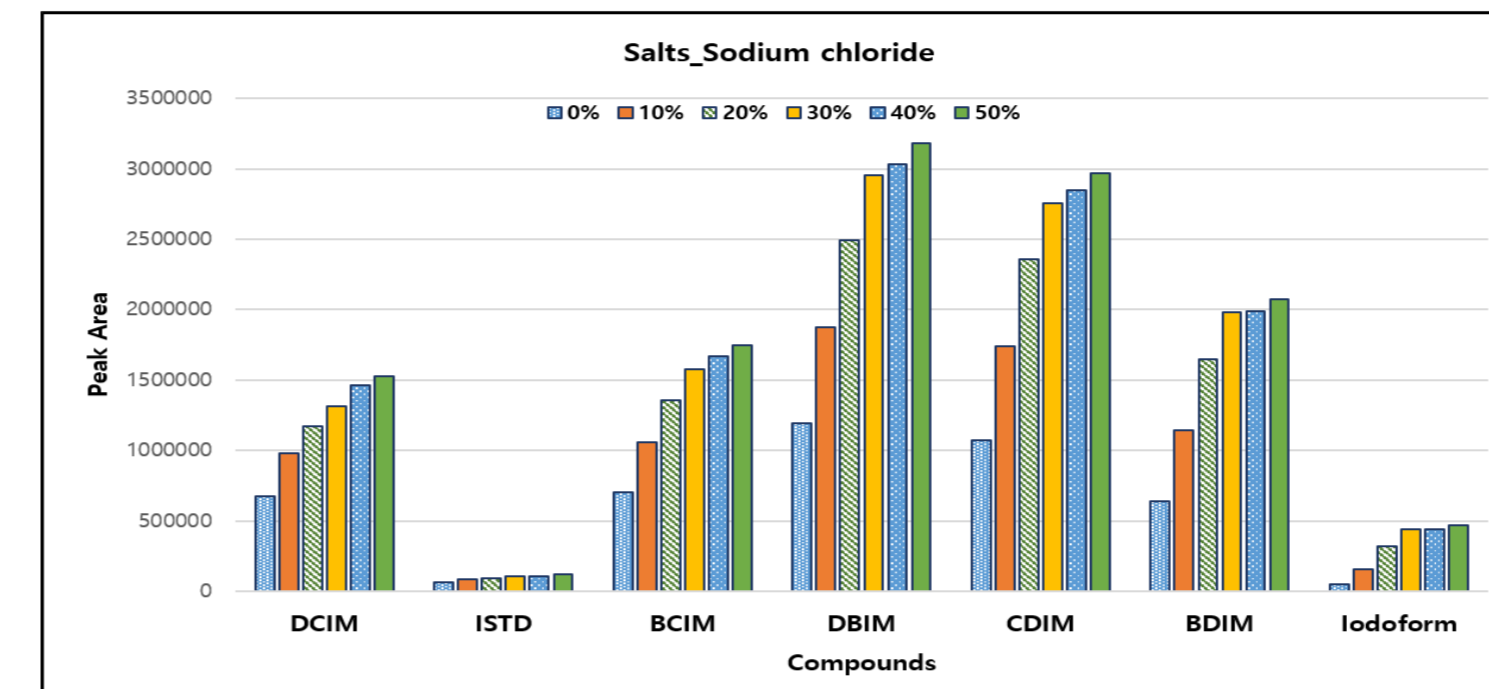
- 210°C까지 온도가 높을수록 감도 좋고 이후 낮아짐
- 탈착온도는 210°C로 선택

- 4분까지 감도가 비슷하지만 5분부터 낮아짐
- 탈착시간은 4분으로 설정

### 염 첨가량 및 종류

<조건> Sodium chloride : 0, 10, 20, 30, 40, 50%(w/v)

Sodium chloride VS Sodium sulfate (40%)



- 첨가한 염의 양이 증가할수록 피크 면적 증가
- 40%(w/v)부터 포화되므로 40%로 설정

- 같은 농도(40%)의 Sodium chloride와 Sodium sulfate를 비교한 결과 Sodium chloride > Sodium sulfate

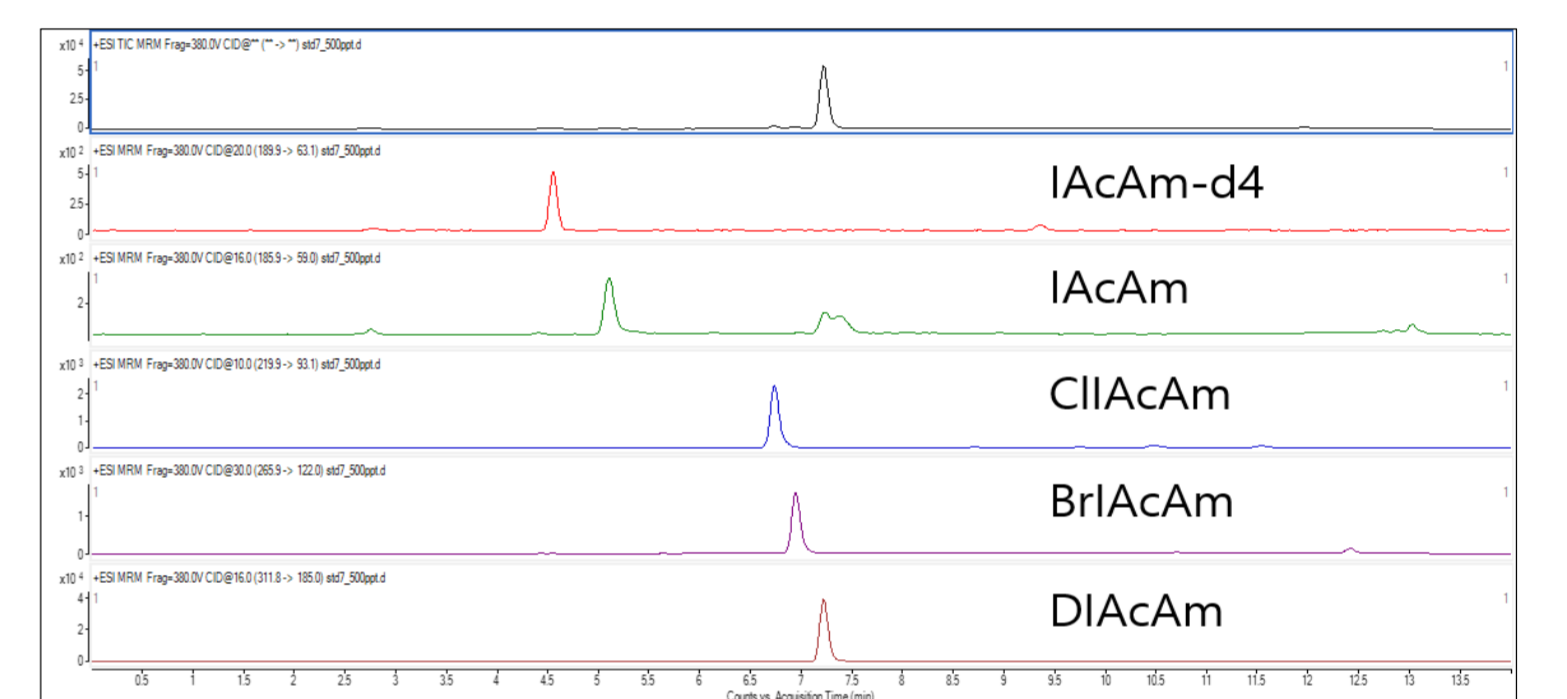
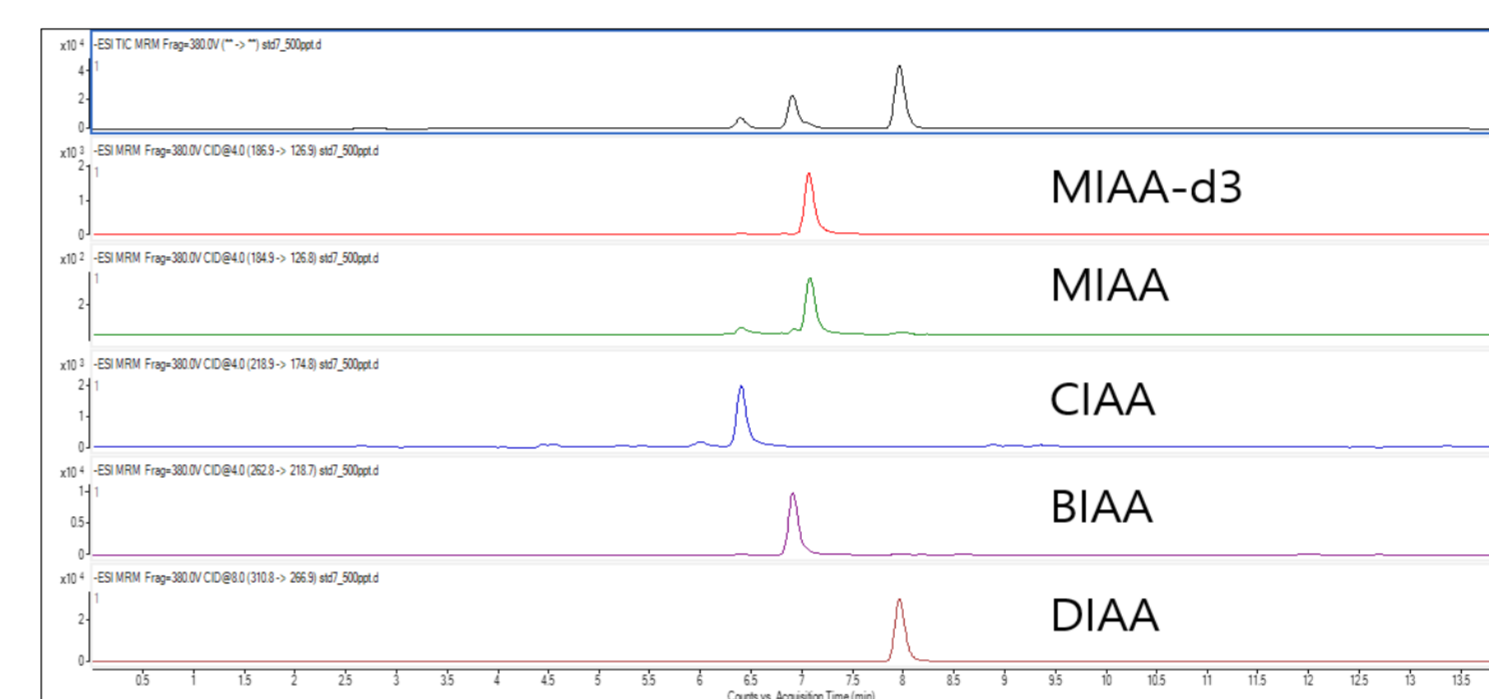
### I-THMs 6종 방법검출한계 / 정량한계

Compounds	Corr coeff (R <sup>2</sup> )	MDL (μg/L)	LOQ (μg/L)	RSD (%)	Accuracy(%)
DCIM	0.999	0.001	0.003	5.7	98.1
BCIM	0.999	0.001	0.004	8.6	102
DBIM	0.999	0.002	0.006	11.6	106
CDIM	0.998	0.002	0.006	11.2	113
BDIM	0.998	0.002	0.007	12.6	116
Iodoform	0.992	0.002	0.006	9.7	129

- 검정곡선 직선성(R<sup>2</sup>) : 0.992 ~ 0.999
- 방법검출한계(MDL) : 0.001 ~ 0.002 μg/L
- 정량한계(LOQ) : 0.003 ~ 0.007 μg/L
- 정밀도(%) : 5.7 ~ 12.6
- 정확도(%) : 98.1 ~ 129

### I-HAAs & I-HAcAms

#### 분석조건 및 크로마토그램

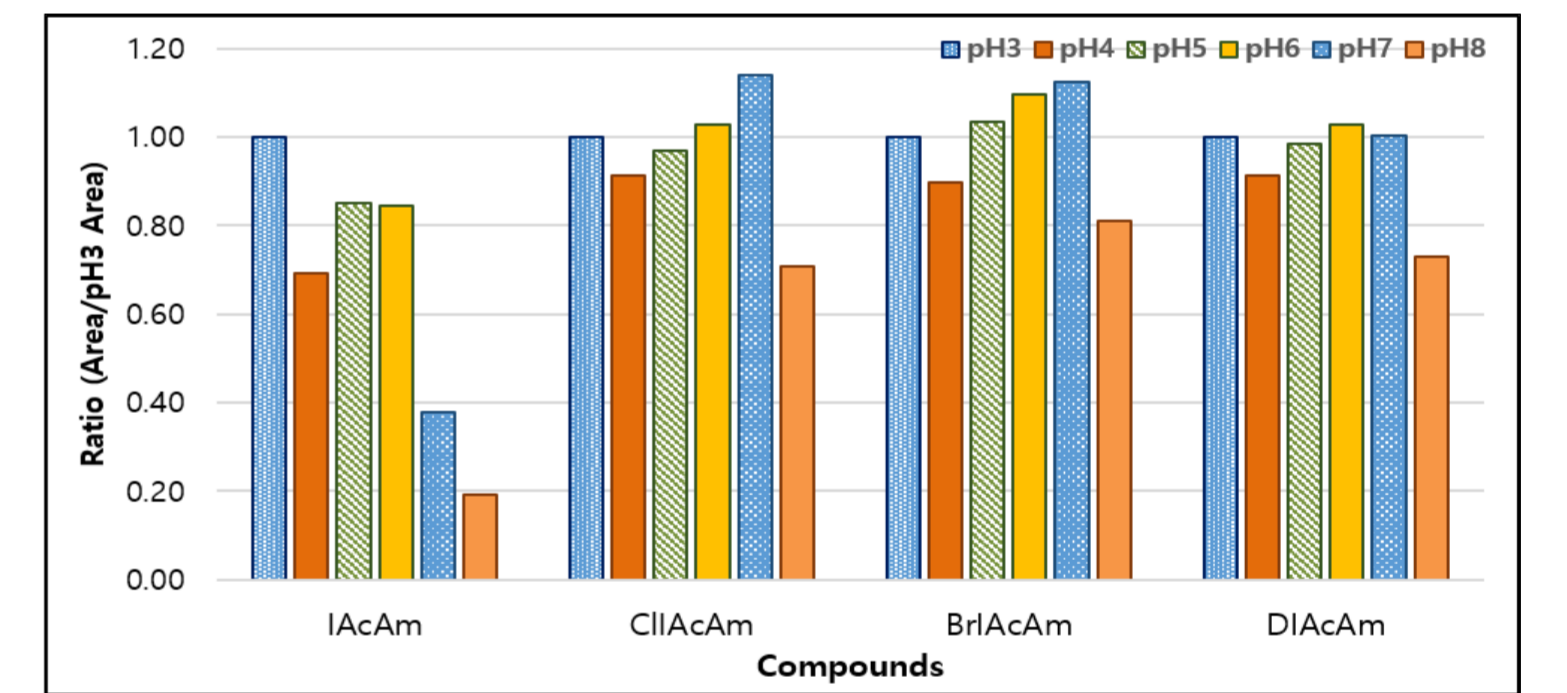
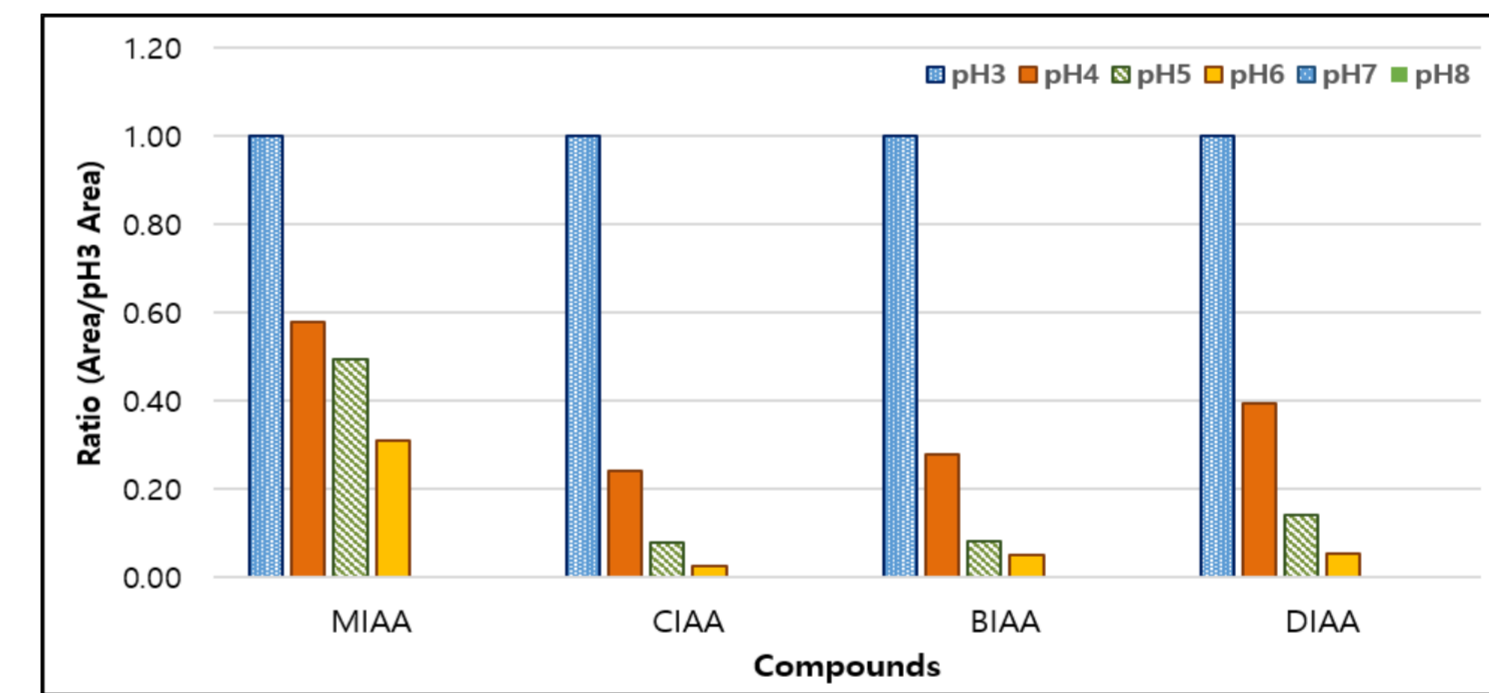


- 시료량 : 500 mL
- 분석장비 : LC-MS/MS
- 컬럼 : Agilent poroshell 120 EC-C18 (4.6 × 100mm, 2.7μm)
- 전처리방법 : 고체상추출, HLB cartridge

- 이동상 A: 0.1% formic acid in DW
- B: 0.1% formic acid in ACN
- 유량 : 0.3 mL/min
- 분석모드 : I-HAAs → Negative mode
- I-HAcAms → Positive mode

#### 초기 pH 영향

<조건> pH 3, 4, 5, 6, 7, 8



- I-HAAs의 경우, pH가 낮을수록 감도가 좋음
- I-HAAs가 pH에 민감하므로 동시에 전처리(고체상 추출)하기 위해 pH 3으로 조정

- I-HAcAms의 경우, pH 3~7 감도 비슷

### I-HAAs & I-HAcAms 방법검출한계 / 정량한계

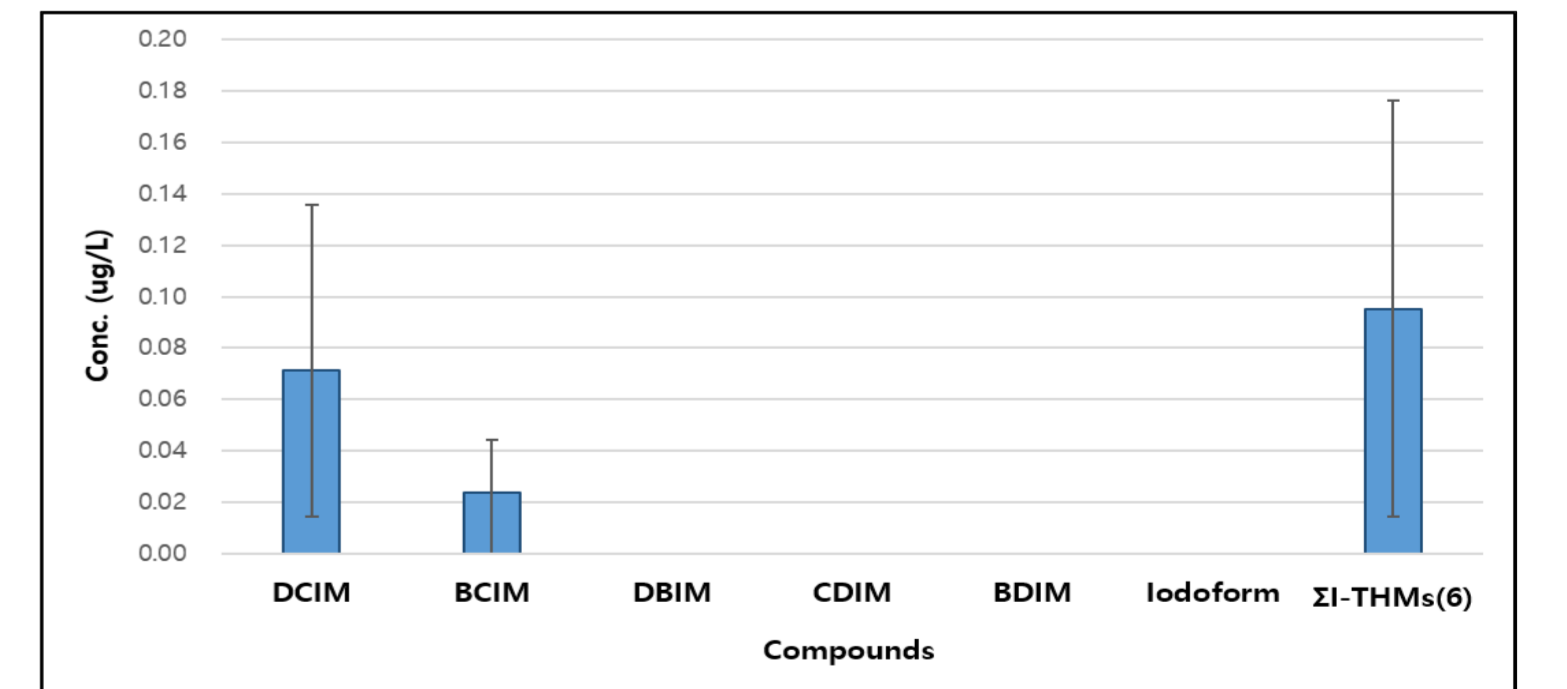
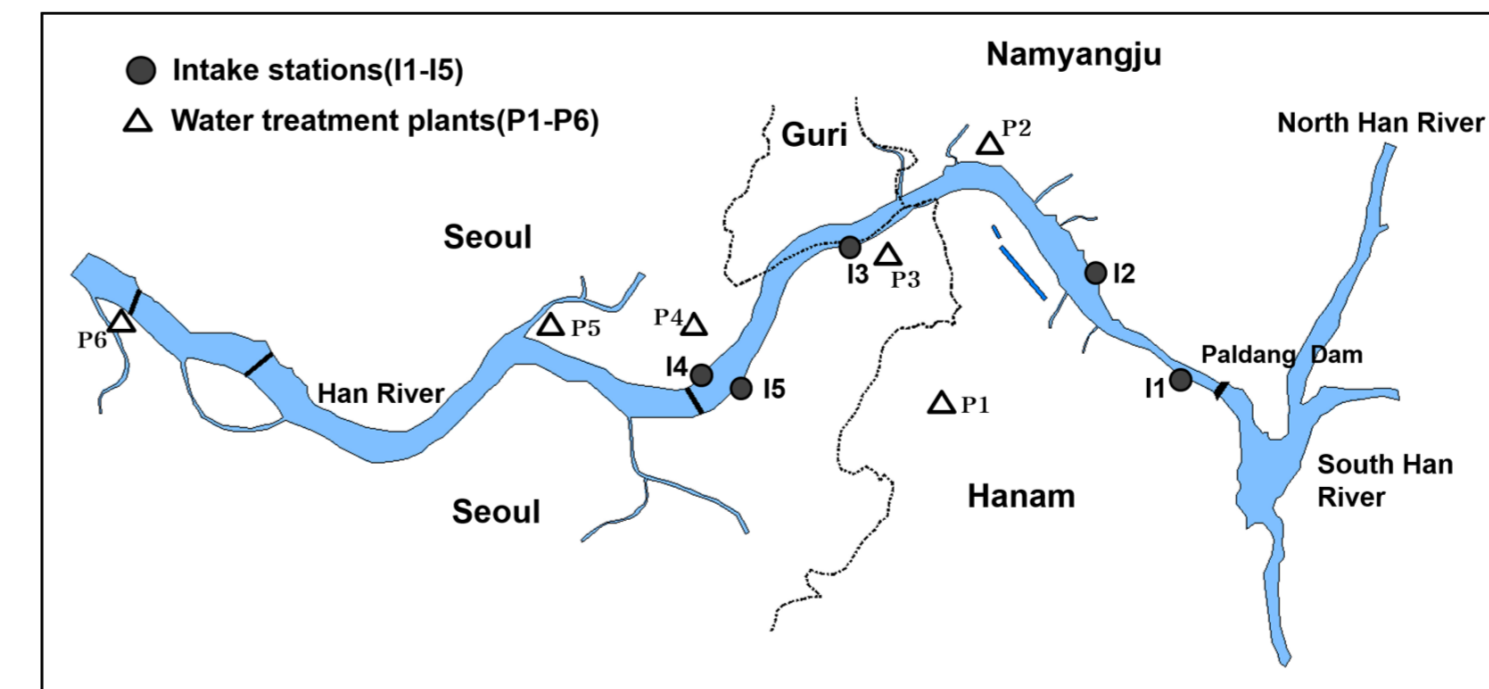
Compounds	Corr coeff (R <sup>2</sup> )	MDL (μg/L)	LOQ (μg/L)	RSD (%)	Accuracy(%)
MIAA	0.997	0.008	0.024	20	118
CIAA	0.996	0.002	0.008	8	94
BIAA	0.999	0.005	0.015	15	100
DIAA	0.999	0.006	0.021	20	104
IAcAm	0.997	0.008	0.025	25	100
ClIAcAm	0.996	0.003	0.010	15	69
BrIAcAm	0.992	0.003	0.011	13	82
DIAcAm	0.996	0.002	0.007	9	77

- 검정곡선 직선성(R<sup>2</sup>) : 0.992 ~ 0.999
- 방법검출한계(MDL) : 0.002 ~ 0.008 μg/L
- 정량한계(LOQ) : 0.007 ~ 0.025 μg/L
- 정밀도(%) : 8 ~ 25
- 정확도(%) : 69 ~ 118

### 원·정수 모니터링

- 기간 : 2019년 7월 ~ 9월
- 채수지점 : 서울시 6개 아리수정수센터 정수, 5개 취수장 원수

- 분석결과
  - 정수에서 I-THMs 2항목(DCIM, BCIM) 검출
  - 농도 : DCIM(0.014-0.136 μg/L), BCIM(ND-0.044 μg/L)



## Conclusions

- 요오드계 소독부산물인 I-THMs 6항목과 I-HAAs & I-HAcAms 8항목을 HS SPME-GC-MS/MS, SPE-LC-MS/MS로 각각 분석방법을 설정하였다.
- 원수 5지점, 정수 6지점에 대해 모니터링 한 결과, 원수에서는 모든 항목이 불검출 되었으며, 정수에서 I-THMs 2항목인 DCIM, BCIM이 검출되었고 나머지 항목은 불검출 되었다.
- ΣI-THMs(6)은 평균농도가 0.095 μg/L로서 이는 법정항목인 THMs(4) 평균검출농도(0.029 mg/L)의 1/305 수준인 것으로 나타났으며, 향후 주기적인 모니터링이 요구된다.

### REFERENCES

- S. Allard et al.(2012). *Journal of chromatography A*, 1238, pp.15-21.
- Y. Li et al.(2012). *Journal of chromatography A*, 1245, pp.75-82.