

Headspace - GC/ECD를 이용한 수중의 미량 요오드계 트리할로메탄류 분석 Analysis of Trace Levels of Iodinated Trihalomethanes in Water Using Headspace - GC/ECD

손희종[†] · 송미정 · 김경아 · 염훈식 · 최진택

Hee-Jong Son[†] · Mi-Jung Song · Kyung-A Kim · Hoon-Sik Yoom · Jin-Taek Choi

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
Water Quality Institute, Water authority, Busan

(2013년 11월 14일 접수, 2013년 12월 25일 채택)

Abstract : Trihalomethanes (THMs) are formed as a results of the reaction of residual chlorine, used as a disinfectant in drinking water, with the organic matter in raw water. Although chlorinated and brominated THMs are the most common disinfection by-products (DBPs) reported, iodinated THMs (I-THMs) can be formed when iodide is present in raw water. I-THMs have been usually associated with several medicinal or pharmaceutical taste and odor problems and is a potential health concern since they have been reported to be more toxic than their brominated and chlorinated analogs. Currently, there is no published standard analytical method for I-THMs in water. An automated headspace-gas chromatography/electron capture detector (GC/ECD) technique was developed for routine analysis of 10 THMs including 6 I-THMs in water samples. The optimization of the method is discussed. The limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) range from 12 ng/L to 56 ng/L and from 38 ng/L to 178 ng/L for 10 THMs, respectively. Matrix effects in river water, sea water and wastewater treatment plant (WWTP) final effluent water were investigated and it was shown that the method is suitable for the analysis of trace levels of I-THMs, in a wide range of waters. The method developed in the present study has the advantage of being rapid, simple and sensitive.

Key Words : Iodinated Trihalomethanes, Headspace, Disinfection By-products, Gas Chromatography

요약 : 소독부산물의 일종인 트리할로메탄류(THMs)는 정수처리 공정에서 소독제로 사용되는 염소와 수중에 잔존하는 유기 물질이 반응하여 생성된다. 일반적으로 염소계 및 브롬계 THMs는 일반적인 수돗물에서 검출되기 때문에 잘 알려져 있으나, 요오드계 THMs (I-THMs)의 경우는 수중에 요오드 이온이 존재할 때 생성된다. I-THMs는 약품취를 유발하며, 또한 염소계나 브롬계 THMs에 비해 인체독성이 더 강한 것으로 알려져 있다. 현재 I-THMs 분석을 위한 공인된 분석법은 없는 실정이다. 10종의 THMs 분석을 위해 headspace 전처리장치와 GC/ECD를 이용하여 최적화된 분석법을 개발하였으며, 개발된 분석법에 의한 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)는 각각 12 ng/L~56 ng/L 및 38 ng/L~178 ng/L로 나타났다. 강물, 해수 및 하수처리장 최종방류수의 matrix 영향을 평가하였으며, 본 연구에서 개발된 분석법은 별도의 전처리 과정이 필요치 않아 간편하고 빠르며 자동화된 방법으로 수중에 미량으로 함유된 I-THMs 분석에 적합한 것으로 나타났다.

주제어 : 요오드계 트리할로메탄, Headspace, 소독부산물, 가스크로마토그래피

1. 서론

정수처리 공정에서 소독 및 살균의 목적으로 사용되는 염소는 발암성 및 돌연변이성을 나타내는 다양한 소독부산물을 생성시킨다. 특히, 트리할로메탄류(trihalomethanes, THMs)는 할로아세트익시드류(haloacetic acids, HAAs)나 할로아세토니트릴류(haloacetonitriles, HANs)에 비해 비교적 높은 농도로 생성되며, 이들은 활성탄 흡착이나 생물분해와 같은 정수처리 공정에서 쉽게 제거하기 어려운 물질들이다.¹⁾

최근에는 요오드계 THMs (I-THMs)에 대한 관심이 고조되고 있다. I-THMs는 요오드 이온(I⁻)이 함유된 물을 염소 또는 오존처리시 생성이 되며,^{2,3)} 염소계나 브롬계 THMs 보다 생체독성과 발암성이 강한 것으로 알려져 있다.^{4,5)} 특히, iodoform이 함유된 물은 심한 약품취를 유발하여 먹는물에 대한 불신을 초래한다.⁶⁾ I-THMs의 역취농도 범위는 물질별

로 0.03~8.9 µg/L 정도로 알려져 있으며, iodoform의 역취농도가 가장 낮아서 미량의 iodoform이 함유된 물에서도 약품취를 유발한다.⁷⁾

I-THMs의 생성기작은 수중의 요오드 이온(I⁻)이 염소나 오존과 같은 산화제와 중성 pH 부근에서 반응하여 hypoiodous (HOI)가 생성되며, 생성된 HOI는 수중에 존재하는 천연유기물질(natural organic matter, NOM) 등과 같은 유기물질과 반응하여 I-THMs와 같은 요오드계 소독부산물을 생성한다.²⁾ 특히, I-THMs의 경우는 암모니아성 질소가 존재하는 물에 염소소독을 할 경우 클로라민이 생성되어 I-THMs의 생성농도가 급격히 증가하는 것으로 알려져 있으며,^{8,9)} 수중의 요오드 이온농도가 0.4 µg/L 이상에서 I-THMs가 발생되는 것으로 보고되었다.⁵⁾

최근에는 I-THMs의 극미량 분석을 위한 분석법 개발과 수돗물에서의 발생현황에 대한 연구결과들이 일부 보고되고

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4635 Fax: 051-669-4669

있다.^{10,11)} Allard 등은 SPME (solid-phase microextraction) 전처리장치와 GC/MS-MS를 이용하여 I-THMs 6종을 포함한 10종의 THMs에 대해 극미량(LOD: 1~20 ng/L) 함유된 물에서도 분석이 가능한 분석법을 개발하였다.¹¹⁾ 또한, Goslan¹⁰⁾은 영국의 수도물에서 두 종(CHCl₂I와 CHBrClI)의 I-THMs에 대해 모니터링한 결과, 하절기에 가장 높은 3.7 µg/L로 검출되었다고 보고하고 있으며, 미국의 경우는 최대 검출농도(I-THMs 6종의 총합)는 19 µg/L로 보고되었다.⁸⁾

본 연구에서는 유기염소계 화합물에 대해 감도가 높고, 정수장의 실험실에서 기존의 규제대상 THMs 분석에 사용되고 있는 gas chromatograph/electron capture detector (GC/ECD)를 사용하여 4종의 법적 규제대상 THMs와 6종의 I-THMs를 동시분석할 수 있는 분석법을 개발하고자 하였다. 특히, headspace 전처리장치를 이용하여 별도의 전처리 과정이 필요하지 않은 간편하고 자동화된 분석법을 개발하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 표준물질 및 시약

실험에 사용된 표준물질들인 iodoform (CHI₃), chloroform (CHCl₃), bromodichloromethane (CHBrCl₂), dibromochloromethane (CHBr₂Cl) 및 bromoform (CHBr₃)은 Sigma-Aldrich사(USA)에서 구입하였으며, bromodiiodomethane (CHBrI₂), bromochloroiodomethane (CHBrClI), chlorodiiodomethane (CHClI₂), dibromoiodomethane (CHBr₂I) 및 dichloroiodomethane (CHCl₂I)은 Orchid Cellmark사(Canada)에서 구입하였다. 또한, 내부 표준물질(internal standard, IS)로 사용된 1,2-dibromopropane은 Sigma-aldrich사(USA)에서 구입하였다. 실험에 사용된 10종류의 THMs에 대한 물리화학적 특성들을 Table 1에 나타내었다. 또한, 염석제로 사용된 NaCl과 Na₂SO₄는 순도 99% 이상의 Merck사의 제품을 사용하였다.

Table 1. Physico-chemical properties of 10 THMs

Compound	CAS No.	M.W.	V _p at 25°C (Pa)	Log K _{ow}	Boiling point (°C)
CHCl ₃	67-66-3	119.4	26,000 ^{b)}	1.97 ¹²⁾	61.2 ^{a)}
CHBrCl ₂	75-27-4	163.8	8,700 ^{b)}	2.09 ¹³⁾	90 ^{a)}
CHBr ₂ Cl	124-48-1	208.3	2,800 ^{b)}	2.23 ¹³⁾	119~120 ^{a)}
CHBr ₃	75-25-2	252.7	689 ^{b)}	2.37 ¹³⁾	147~151 ^{a)}
CHCl ₂ I	594-04-7	210.8	1,800 ^{b)}	2.78 ⁷⁾	139 ⁷⁾
CHBrClI	34970-00-8	254	475 ^{b)}	2.99 ⁷⁾	171.5 ⁷⁾
CHBr ₂ I	593-94-2	299.7	124 ^{b)}	3.20 ⁷⁾	189 ⁷⁾
CHClI ₂	638-73-3	302.3	98 ^{b)}	3.31 ⁷⁾	199 ⁷⁾
CHBrI ₂	557-95-9	346.7	21 ^{b)}	3.52 ⁷⁾	234 ⁷⁾
CHI ₃	75-47-8	393.7	4.5 ^{b)}	3.83 ⁷⁾	218 ⁷⁾
C ₃ H ₆ Br ₂ (l.S.)	78-75-1	201.9	1,500 ^{b)}	-	139~143 ^{a)}

^{a)} Values from <http://en.wikipedia.org>

^{b)} Values from www.chemspider.com

2.2. 표준물질 용액 조제

구입한 10종의 THMs 표준물질 각각에 대해 1,000 mg/L의 농도로 메탄올에 녹여 stock solution을 만든 후 1,000 mg/L로 조제된 각각의 stock solution을 이용하여 10종의 THMs에 대해 10 mg/L의 혼합용액을 제조하였으며, 이 혼합용액을 이용하여 검량선을 작성하였다. 내부 표준물질(IS)인 1,2-dibromopropane의 경우는 5 mg/L의 농도로 조제하여 THMs 검량선 작성용 시료 및 분석시료에 대해 1 µg/L의 농도로 spiking하였다.

2.3. Headspace (HS) 전처리장치 및 GC-ECD의 분석 조건

10종의 THMs 분석은 headspace (HS) 전처리 장치(7697A headspace sampler, Agilent, USA)가 부착된 GC/ECD (7890A, Agilent, USA)를 사용하였으며, 10종의 THMs 분석을 위한 기본조건인 GC/ECD 조건을 Table 2에 나타내었다.

실험에 사용된 HS 전처리장치의 vial은 20 mL 용량인 것을 사용하였고, 시료수를 10~13 mL까지 변화시켜 가면서 최적조건을 조사하였다. HS 전처리장치에서 vial 내의 기액 평형(equilibration)을 위한 조건변화의 경우, HS 전처리장치의 oven 온도는 70°C~90°C, vial equilibration time은 15분~60분 및 shaking mode는 0~188 shakes/분까지 변화시켜 가면서 최적의 분석조건을 조사하였다.

실험에 사용된 GC/ECD에 장착된 컬럼은 HP-5MS (Agilent, 30 m (L) × 0.25 mm (ID) × 0.25 µm (film thickness))를 사용하였으며, GC/ECD로의 주입량의 경우는 HS 전처리 장치의 loop 용량이 3 mL인 것을 장착하여 split ratio를 20:1~

Table 2. Analytical conditions of the headspace sampler and GC-ECD

Headspace sampler				
Vial size	20 mL (sample volume: 10 mL~13 mL)			
Oven (vial equilibration) temp.	70°C~90°C (loop temp. = oven temp. + 10°C, transfer line temp. = loop temp. + 10°C)			
Vial equilibration time	15~60 min			
Shaking mode	0~188 shakes/min			
GC-ECD				
Injection volume	Headspace loop volume = 3 mL, (split ratio = 20:1 ~ splitless)			
Inlet temp.	250°C			
Column flow	0.6 mL/min (constant)			
	Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold time (min.)	Run time (min.)
Oven temp.	Initial	-	40	2
	Ramp 1	10	80	4
	Ramp 2	10	100	4
	Ramp 3	10	220	1
	Ramp 4	50	300	3
Post run	-	310	2	35.6

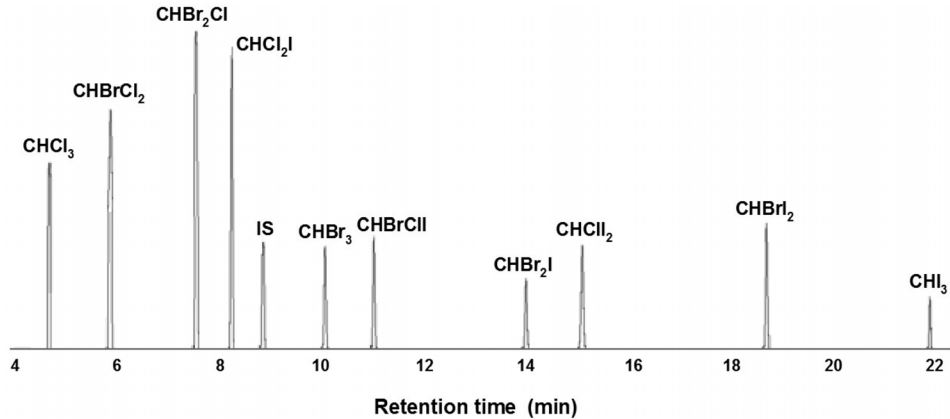


Fig. 1. Chromatographic separation of 10 THM species using headspace-GC/ECD analysis (Internal standard (IS): 1,2-dibromopropane).

splitless까지 변경하며 최적의 시료주입량을 조사하였다.

최적의 분석조건에서 분석한 THMs 10종의 chromatogram을 Fig. 1에 나타내었다. THMs 10종 각각의 검출시간(retention time, RT)은 CHCl₃는 4.8분, CHBrCl₂는 5.9분, CHBr₂Cl는 7.6분, CHCl₂I는 8.3분, CHBr₃는 10.1분, CHBrClI는 11.0분, CHBr₂I는 14.0분, CHClI₂는 15.1분, CHBrI₂는 18.7분 및 CHI₃는 21.8분이었다.

과에서는 4.8분대에 검출되는 CHCl₃와 5.9분대에 검출되는 CHBrCl₂의 peak가 과다한 시료의 주입으로 인해 peak의 형태가 변형되는 결과를 나타내어 GC/ECD의 split 비는 2 : 1의 조건이 최적인 것으로 나타났다. 또한, CHBr₃와 요오드계 THMs 6종의 경우는 나머지 3종에 비해 peak 면적이 매우 낮게 나타났으며, 이러한 결과는 Table 1에서 볼 수 있듯이 CHBr₃와 요오드계 THMs 6종의 비교적 큰 분자량과 낮은 휘발성에 기인한 것으로 판단된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Headspace-GC/ECD 분석조건 최적화

3.1.1. GC/ECD 분석조건 최적화

10종의 THMs가 10 µg/L의 농도로 혼합된 시료수 10 mL에 대해 HS 전처리장치의 조건을 vial 기·액 평형 시간과 온도를 15분 및 70°C, vial shaking 속도를 0 shake/min의 조건으로 하여 GC/ECD의 split 비(ratio)를 20 : 1, 10 : 1, 5 : 1, 2 : 1 및 splitless 조건으로 변화시켜 각각의 THMs에 대한 최적의 감도(peak 면적 값)를 조사한 것을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 split 비가 2 : 1의 조건에서 10종의 THMs의 peak 면적값이 가장 높게 나타나고 있으며, Fig. 2에는 나타내지는 않았으나 splitless 조건으로 실험한 결

3.1.2. HS 전처리장치의 분석조건 최적화

HS 전처리장치에서 10종의 THMs의 추출효율을 높이기 위해 HS 전처리장치 oven의 vial equilibration 시간을 15분에서 60분까지 변화시켜 각각의 THMs에 대한 추출효율을 vial equilibration 시간 15분 조건에 대한 peak 면적 비율(area/area_{15 min})로 Fig. 3에 나타내었다. HS 전처리장치 oven의 vial equilibration 시간이 길어질수록 수중에서 기화되는 THMs 양은 점점 증가하고 있으나, CHCl₃를 제외한 나머지 9종은 vial equilibration 시간 45분 이상의 조건에서는 더 이상의 추출효율이 증가하지 않아 분석시간 등을 고려하여 HS 전처리장치에서 최적의 vial equilibration 시간은 45분으로 고정하여 실험을 진행하였다.

HS 전처리장치에서 10종의 THMs의 추출효율을 높이기

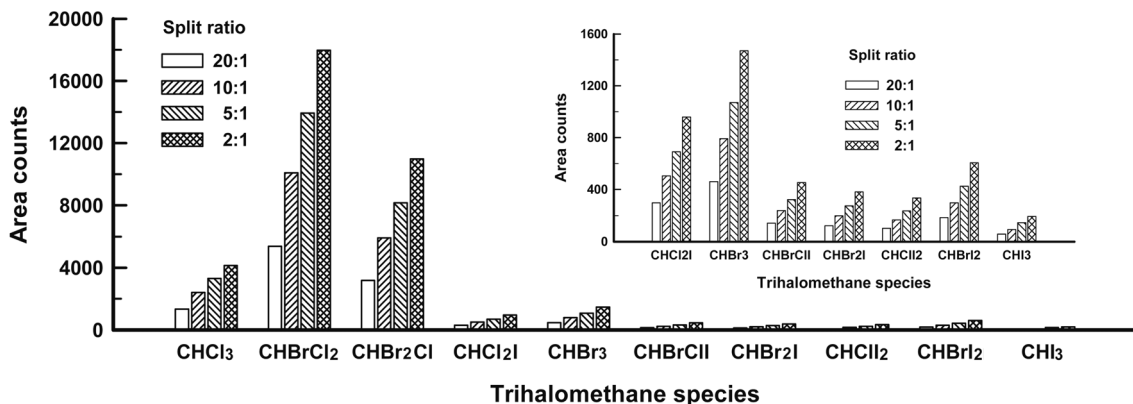


Fig. 2. Effect of the split ratio of GC/ECD inlet on the peak area counts of 10 THMs (sample volume: 10 mL, vial equilibration time and temp.: 15 min and 70°C, vial shaking speed: 0 shake/min).

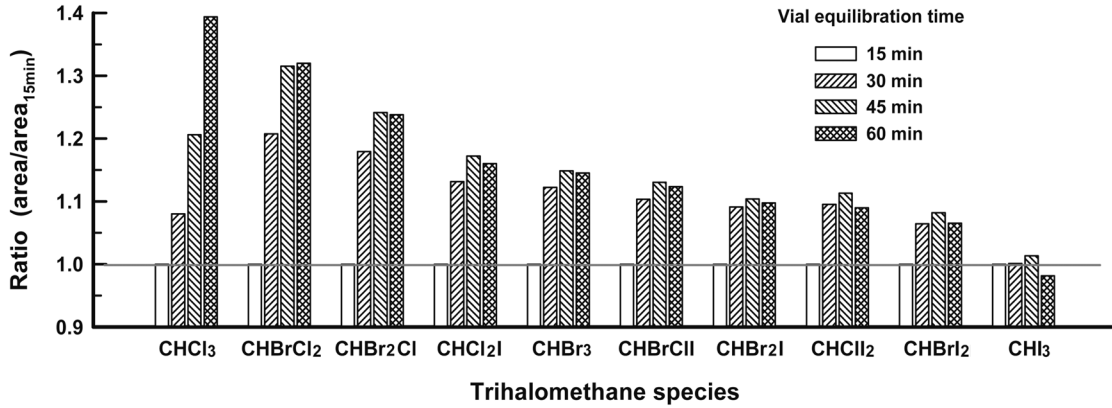


Fig. 3. Effect of the vial equilibration time of HS sampler on the extraction efficiency of 10 THMs (split ratio: 2 : 1, sample volume: 10 mL, vial equilibration temp.: 70°C, vial shaking speed: 0 shake/min).

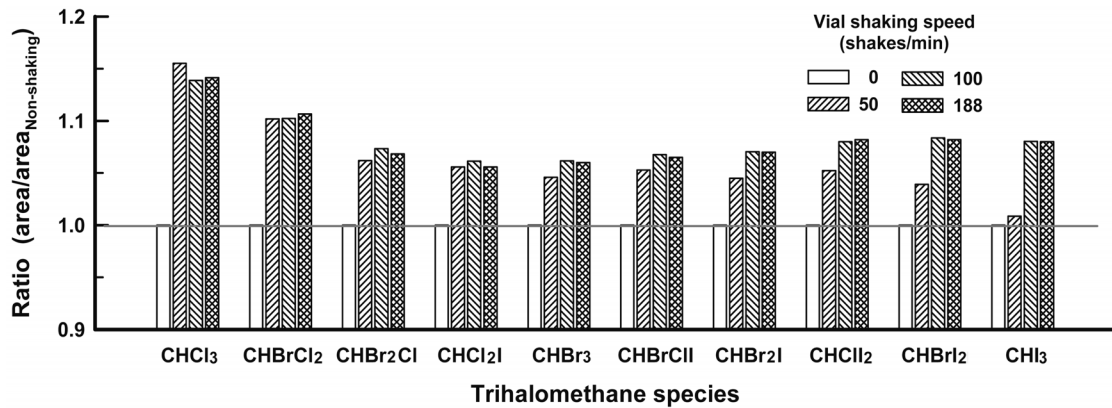


Fig. 4. Effect of the vial shaking speed on the extraction efficiency of 10 THMs (split ratio: 2 : 1, sample volume: 10 mL, vial equilibration time and temp.: 45 min and 70°C).

위해 HS 전처리장치에서 vial shaking 속도를 0~188 shakes/min까지 변화시켜 각각의 THMs에 대한 추출효율을 vial shaking 속도 0 shake/min 조건(non-shaking)에 대한 peak 면적 비율(area/area_{non-shaking})로 Fig. 4에 나타내었다. HS 전처리장치의 vial shaking 속도가 빨라질수록 수중에서 기화되는 THMs 양은 점점 증가하고 있으나, vial shaking 속도 100 shakes/min 이상의 조건에서는 더 이상의 THMs 추출효과는 나타나지 않았다. 따라서 HS 전처리장치에서 최적의 vial sha-

king 속도는 100 shakes/min으로 하여 실험을 진행하였다. HS 전처리장치에서 10종의 THMs의 추출효율을 높이기 위해 HS 전처리장치 oven의 vial equilibration 온도를 70°C에서 90°C까지 변화시켜 각각의 THMs에 대한 추출효율을 vial equilibration 온도 70°C 조건에 대한 peak 면적 비율(area/area_{70°C})로 Fig. 5에 나타내었다. HS 전처리장치 oven의 vial equilibration 온도가 높아질수록 수중에서 기화되는 THMs 양은 점점 증가하고 있으나, vial equilibration 온도 90°C 이상

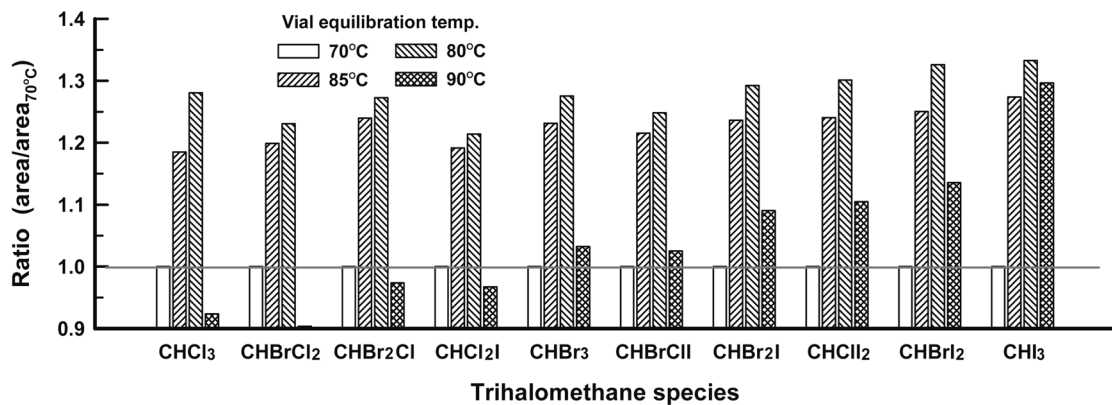


Fig. 5. Effect of the vial equilibration temperature on the extraction efficiency of 10 THMs (split ratio: 2 : 1, sample volume: 10 mL, vial equilibration time: 45 min, vial shaking speed: 100 shakes/min).

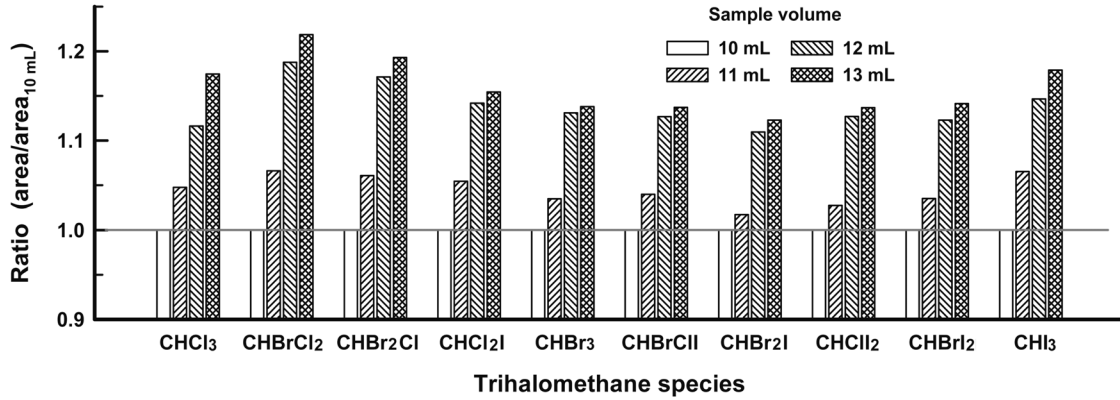


Fig. 6. Effect of the sample volume on the extraction efficiency of 10 THMs (split ratio: 2 : 1, vial equilibration time and temp.: 45 min and 85°C, vial shaking speed: 100 shakes/min).

의 조건에서는 오히려 추출효율이 저하되는 경향을 보였다. 이는 vial equilibration 온도가 90°C 이상의 경우 샘플에서 발생한 수증기가 HS 전처리장치의 시료 포집 loop (3 mL 용량)에 유입되어 오히려 추출효율 및 분석감도를 저하시키는 것으로 나타났다. 특히, CHCl₃, CHBrCl₂, CHBr₂Cl 및 CHCl₂I의 경우는 오히려 vial equilibration 온도가 70°C의 조건보다도 추출효율이 더 낮게 나타나 검출시간(RT)이 빠른 물질들이 더욱 많은 영향을 받는 것으로 나타났다. 따라서 HS 전처리장치에서 최적의 vial equilibration 온도는 85°C로 고정하여 실험을 진행하였다.

HS 전처리장치에서 10종의 THMs의 추출효율을 높이기 위해 시료수의 양을 10 mL에서 13 mL까지 변화시켜 각각의 THMs에 대한 추출효율을 시료수 양 10 mL 조건에 대한 peak 면적 비율(area/area_{10 mL})로 Fig. 6에 나타내었다. 본 실험에 사용된 20 mL vial의 경우 15 mL(용량의 75%)까지 시료수를 채워 분석이 가능하지만 본 실험에서는 염석제 투입을 고려하여 시료수의 양을 13 mL(용량의 65%)까지만 채워 실험하였다. Vial의 시료수 주입량이 증가할수록 검출되는 10종의 THMs peak 면적은 증가하였다. 따라서 vial의 시료수 주입량은 13 mL로 고정하여 실험을 진행하였다.

HS 전처리장치에서 10종의 THMs의 추출효율을 높이기

위해 NaCl과 Na₂SO₄를 염석제로 사용하여 염석제 투입양에 따른 THMs 추출효율을 염석제를 투입하지 않은 조건에 대한 peak 면적 비율(area/area_{salt 0 g})로 Fig. 7에 나타내었다. 염석제를 투입할 경우, 수증의 이온 강도(ionic strength)가 증가되어 동일한 HS 전처리장치의 추출조건에서는 수증의 용존물질들에 대한 휘발도(volatility)를 증가시킨다.¹¹⁾ 염석제를 투입한 경우가 염석제를 투입하지 않은 경우에 비해 월등히 높은 추출효과를 나타내었으며, Fig. 7(a)에 나타낸 CHCl₃의 경우는 염석제 종류에 따른 추출효과에는 큰 차이를 보이지는 않았으나, Fig. 7(b)~(e)에 나타낸 CHBr₂Cl, CHBrClI, CHBrI₂ 및 CHI₃의 경우는 큰 분자량과 낮은 휘발도를 가진 물질일수록 NaCl을 염석제로 사용한 경우 보다 Na₂SO₄를 사용한 경우가 월등히 높은 추출효과를 나타내었다. 또한, Fig. 7(a)~(d)에 나타낸 CHCl₃, CHBr₂Cl, CHBrClI 및 CHBrI₂의 경우는 염석제로 사용된 Na₂SO₄의 투입량에 비례하여 추출효율도 점진적으로 증가하였으나, Fig. 7(e)에 나타낸 CHI₃의 경우는 3.5 g 이상의 Na₂SO₄를 투입할 경우에는 오히려 추출효율이 저하되는 것으로 나타났다. SPME (solid phase microextraction)-GC/ECD를 이용하여 요오드계 THMs 6종에 대한 분석법을 연구한 Cancho 등의 연구결과¹⁴⁾에서는 본 연구에서와 같이 NaCl과 Na₂SO₄를 염석제로 사용하여 25%의

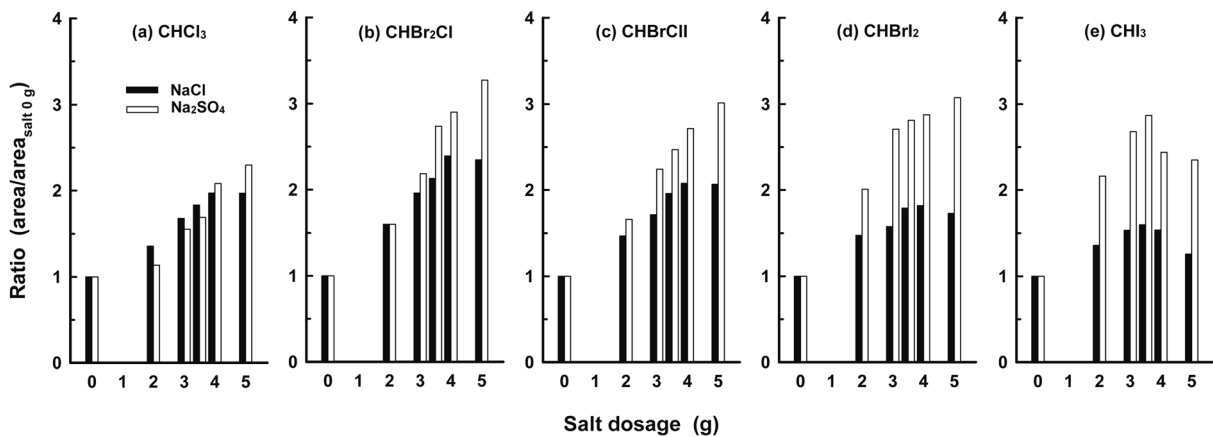


Fig. 7. Effect of the addition of sodium chloride and sodium sulfate on the extraction efficiency of 10 THMs (split ratio: 2 : 1, sample volume: 10 mL, vial equilibration time and temp.: 45 min and 85°C, vial shaking speed: 100 shakes/min).

농도로 투입하여 추출효과를 비교한 결과, CHCl_2I , CHBrClI , CHBr_2I , CHClI_2 및 CHBrI_2 의 경우는 NaCl 을 사용하였을 경우가 Na_2SO_4 를 사용한 경우 보다 높은 추출효율을 나타내었고, CHBrI_2 와 CHI_3 의 경우는 Na_2SO_4 를 투입한 시료에서 보다 높은 추출효율을 나타내었다고 보고하고 있다. 본 연구에서는 앞서서도 언급하였듯이 CHCl_3 의 경우만 염석제 종류에 따른 추출효과는 큰 차이를 보이지 않았고, 나머지 9종의 경우는 Na_2SO_4 를 투입한 경우가 우수한 추출효과를 나타내었다. 따라서 최적의 염석제 종류와 투입량은 Na_2SO_4 를 3.5 g 투입하는 조건으로 하였다.

3.2. Headspace-GC/ECD 분석법 테스트

3.2.1. 직선성, 검출한계 및 정량한계

Headspace-GC/ECD 분석법의 정확성을 평가하기 위해 분석농도의 직선성 범위(linearity range), 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification, LOQ), 시료의

반복측정에 따른 재현성(repeatability) 및 기간의 변화에 따른 재현성(reproducibility)을 10종의 THMs에 대하여 조사하였다.

10종의 THMs에 대한 분석농도의 직선성 범위 평가실험은 초순수에 각각의 THMs를 $10^2\sim 10^6$ ng/L의 농도범위(14 point)로 투입하여 실험하였으며, 10종의 THMs에 대한 직선성 범위와 상관계수(r^2)를 Table 3에 나타내었다. 10종의 THMs 중에서 CHBrCl_2 와 CHBr_2Cl 의 경우는 $10^2\sim 5 \times 10^5$ ng/L의 농도범위에서 양호한 직선성을 보였으나, 나머지 8종은 $10^2\sim 10^6$ ng/L의 농도범위에서 양호한 직선성을 나타내었다.

10종의 THMs의 검출한계 및 정량한계의 경우 CHClI_2 가 각각 12 ng/L 및 38 ng/L로 가장 낮게 나타났으며, CHCl_3 가 각각 56 ng/L 및 178 ng/L로 가장 높게 나타났다.

본 분석법의 정확도를 평가하기 위해 사용된 시료의 반복측정에 따른 재현성(repeatability) 및 기간 변화에 따른 분석의 재현성(reproducibility)을 측정된 결과를 Table 3에 나타

Table 3. Demonstration of method performance, Linearity range, LOD and LOQ based on a 0.5 $\mu\text{g/L}$ standard for 10 THMs, repeatability (500 ng/L) and reproducibility (200 ng/L and 10 $\mu\text{g/L}$) of 10 THMs

Compound	Linearity		LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Repeatability		Reproducibility			
	Range (ng/L)	r^2			Mean (ng/L)	RSD (%)	200 ng/L		10 $\mu\text{g/L}$	
							Mean (ng/L)	RSD (%)	Mean ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
CHCl_3	$10^2\sim 10^6$	0.9995	56	178	424	4.2	182	18.5	8.827	2.4
CHBrCl_2	$10^2\sim 5 \times 10^5$	0.9999	43	136	443	3.1	195	8.7	9.037	2.5
CHBr_2Cl	$10^2\sim 5 \times 10^5$	0.9998	34	107	434	2.5	200	6.5	9.563	2.4
CHBr_3	$10^2\sim 10^6$	0.9993	29	90	427	2.0	195	7.4	9.700	2.5
CHCl_2I	$10^2\sim 10^6$	0.9999	31	97	453	2.7	176	19.9	8.197	2.5
CHBrClI	$10^2\sim 10^6$	0.9997	22	71	433	1.7	172	12.1	9.083	2.6
CHBr_2I	$10^2\sim 10^6$	0.9999	24	78	496	1.6	180	9.4	9.213	2.6
CHClI_2	$10^2\sim 10^6$	0.9988	12	38	438	1.0	174	6.5	8.927	3.9
CHBrI_2	$10^2\sim 10^6$	0.9997	22	69	429	1.8	184	5.2	9.137	5.6
CHI_3	$10^2\sim 10^6$	0.9965	31	98	416	2.8	172	10.8	9.087	5.6

Table 4. Estimated concentrations and relative standard deviations (RSD) of 10 THMs spiked at 300 ng/L in 3 different water (n = 5)

Compound	Water matrices											
	Ultrapure water (DOC = 0.15 mg/L)			River water (DOC = 3.65 mg/L)			WWTP effluent water (DOC = 3.58 mg/L)			Sea water (DOC = N.A.)		
	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)
CHCl_3	339	113	8.0	355	118	9.4	325	108	13.9	350	117	12.2
CHBrCl_2	323	108	3.0	312	104	3.3	309	103	3.9	319	107	8.6
CHBr_2Cl	317	106	3.2	323	108	3.1	293	98	9.9	302	101	8.2
CHBr_3	300	100	4.2	301	100	4.5	293	98	6.1	310	103	6.5
CHCl_2I	354	118	7.5	328	109	2.3	305	102	2.7	361	120	2.8
CHBrClI	348	116	6.8	347	116	5.8	344	115	6.6	336	112	13.8
CHBr_2I	303	101	11.6	295	98	5.2	315	105	13.1	326	109	7.9
CHClI_2	295	98	5.6	310	103	6.5	314	105	12.5	336	112	12.0
CHBrI_2	293	98	8.6	292	97	6.9	301	100	4.0	321	107	11.4
CHI_3	353	118	4.3	326	109	7.1	353	118	1.6	350	117	5.7

N.A.: not analyzed

내었다. 시료의 반복측정에 따른 재현성의 경우는 10종의 THMs가 500 ng/L의 농도로 함유된 8개의 시료를 동일한 날 분석하여 구한 결과이며, 평균농도가 416 ng/L~496 ng/L였으며, 상대표준편차(RSD)가 1.0%~4.2%로 양호하게 나타났다. 또한, 기간 변화에 따른 분석의 재현성의 경우는 200 ng/L와 10 µg/L로 제조된 동일한 시료 3개씩을 각기 다른 날(시료수를 조제한 날, 2일 후, 4일 후) 분석하여 구한 결과이며, 10종의 THM이 200 ng/L로 제조된 시료수 3개에 대한 평균농도 범위와 상대표준편차(RSD)는 172 ng/L~200 µg/L이었으며, 10종의 THM이 10 µg/L로 제조된 시료수 3개에 대한 평균농도 범위와 상대표준편차(RSD)는 5.2%~19.9% 8.197 µg/L~9.700 µg/L, 2.4%~5.6%로 양호한 결과를 나타내었다.

3.2.2. 시료수의 matrix 영향 평가

Headspace-GC/ECD 분석법의 시료수의 matrix 변화에 따른 분석감도에 대한 영향을 평가하기 위하여 초순수, 낙동강 원수, 하수처리장 최종 방류수 및 해수와 같은 4종류의 시료에 0.3 µg/L의 농도로 10종의 THMs를 투입하여 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 낙동강 원수, 하수처리장 최종 방류수 및 해수에 spiking한 경우와 초순수에 spiking한 경우를 비교해 볼 때 10종의 THMs에 대해 평균농도(mean), 회수율(recovery) 및 상대표준편차(RSD) 값에 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 headspace-GC/ECD 분석법의 경우 시료수 matrix의 영향은 거의 받지 않는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 headspace 전처리장치와 GC/ECD를 이용하여 요오드계 THMs 6종을 포함한 10종의 THMs를 동시분석할 수 있는 분석법을 개발하기 위해 headspace 전처리장치와 GC/ECD의 기기조건 및 염석제 투입과 같은 전처리 방법을 다양하게 변화시켜 headspace-GC/ECD를 이용한 분석법을 개발하였다.

10종의 THMs의 검출한계는 12~56 ng/L였으며, 정량한계는 38~178 ng/L였다. 초순수, 낙동강 원수, 하수처리장 최종 방류수 및 해수를 이용하여 시료수의 matrix 영향을 살펴본 결과, 10종의 THMs에 대해 98%~120%의 양호한 회수율을 나타내어 시료수의 matrix 영향은 거의 없었다.

본 연구에서 개발된 headspace-GC/ECD 분석법은 기존의 법적규제 대상인 4종의 THMs를 분석하는 headspace 전처리장치와 GC/ECD를 사용하는 분석법을 개량하였기 때문에 기존 정수장의 실험실에서 추가적인 장비보강이 필요하지 않다는 것이 큰 장점이며, 또한, 용매류를 이용한 별도의 전처리 과정이 필요하지 않아서 간편하고, 빠르며 자동화된 방법이라는 장점도 있다.

Reference

1. Son, H. J., Roh, J. S., Kim, S. G., Bae, S. M. and Kang, L. S., "Removal characteristics of chlorination disinfection by-products by activated carbons," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **27**(7), 762~770(2005).
2. Bichsel, Y. and von Gunten, U., "Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide containing waters," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2784~2791(2000).
3. Hua, G., Reckhow, D. A. and Kim, J., "Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection by-products during chlorination," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 3050~3056(2006).
4. Plewa, M. J., Wagner, E. D., Richardson, S. D., Thruston, A. D., Woo, Y. T. and McKague, A. B., "Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacetic drinking water disinfection by-products," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4713~4722(2004).
5. Richardson, S. D., Fasano, F., Ellington, J. J., Crumley, G. F., Buettner, K. M., Evans, J. J., Blount, B. C., Silva, L. K., Waite, T. J., Luther, G. W., McKague, B. A., Miltner, R. J., Wagner, E. D. and Plewa, M. J., "Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection by-products in drinking water," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8330~8338(2008).
6. Hansson, R. C., Henderson, M. J., Jack, P. and Taylor, R. D., "Iodoform taste complaints in chloramination," *Water Res.*, **21**(10), 1265~1271(1987).
7. Cancho, B., Fabrellas, C., Diaz, A. and Ventura, F., "Determination of the odor threshold concentrations of iodinated trihalomethanes in drinking water," *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1881~1884(2001).
8. Krasner, S. W., Weinberg, H. S., Richardson, S. D., Pastor, S. J., Chinn, R., Scilimenti, M. J., Onstad, G. D. and Thruston, A. D., "Occurrence of new generation of disinfection by-products," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7175~7185(2006).
9. Hua, G. and Reckhow, D. A., "DBP formation during chlorination and chloramination: effect of reaction time, pH, dosage, and temperature," *J. Am. Water Works Assoc.*, **100**, 82~95(2007).
10. Goslan, E. H., Krasner, S. W., Bower, M., Rocks, S. A., Holmes, P., Levy, L. and Parsons, S. A., "A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking water in Scotland," *Water Res.*, **43**, 4698~4706(2009).
11. Allard, S., Charrois, J. W. A., Joll, C. A. and Heitz, A., "Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1238**, 15~21(2012).
12. WHO, Chloroform, Geneva(2004).
13. US EPA, Drinking Water Criteria Document for Brominated Trihalomethanes, EPA-882-R-05-011, Washing, D.C., (2005).
14. Cancho, B., Ventura, F. and Galceran, M. T., "Solid-phase microextraction for the determination of iodinated trihalomethanes in drinking water," *J. Chromatogr. A*, **841**, 197~206(1999).