

SPME/GC/MS법을 이용한 Geosmin, 2-MIB의 분석에 관한 연구

박정민 · 임태효 · 양상용 · 유재정 · 전성환
국립환경연구원 낙동강수질검사소

A Study on the Analysis of Geosmin, 2-MIB by SPME/GC/MS

Jung Min Park, Tae Hyo Lim, Sang Yong Yang, Jae Jung Yoo and Sung Hwan Jun
Nakdong River Water Quality Inspection Center, NIER
Buk-gu Bokhyun-dong 431-1, Daegu 702-020, KOREA

Some consumers of drinking water can sense water odors, typically byproducts of blue-green algae, at concentrations as low as 10 ppt. For this reason, It is necessary to detect odor-causing analytes at 5 ppt or less. We used Solid Phase Micro Extraction fiber to sample water containing odor causing analytes at 5 ppt or less. Absorption rate by adding salt at 65°C reached maximum at 28%, distribution equilibrium is achieved by 8 min. Good precision(%RSD of geosmin : 1.52%, %RSD of 2-MIB : 2.15%) was obtained by using SPME. Geosmin and 2-MIB were determined by SPME/GC/MS, these were not detected at Dasa site. At Mulgum site, geosmin was detected in the range of 2.96-5.59 ng/ℓ, 2-MIB was 83.8 ng/ℓ in July and 63.9 ng/ℓ in August.

Key words : Geosmin, 2-MIB, SPME, Dasa, Mulgum

1. 서 론

수돗물에서 이취미가 발생하면 소비자들은 심미적으로 불쾌감을 느끼고 마시기에 적당하지 않은 물로 쉽게 단정해 버리므로 수돗물 공급에 있어서 이취미의 발생은 건강 유해성 여부를 떠나 커다란 문제가 되고 있다. 수돗물의 이취미는 상수원으로 유입되는 인위적인 오염물질이 원인인 경우와 조류나 미생물의 증식에 의한 대사생성물의 발생과 분비에 의한 것 등이 있다. 인위적인 유출사고는 돌발적이고 위험성이 크지만 원인추적이 비교적 쉽고 상황에 따라 신속한 대응이 가능하나, 자연적인 이취미 발생은 상대적으로 서서히 진행되고 문제의 심각성을 느낄 때는 이미 복잡한 환경 요인이 관계하고 있어 원인파악과 해결에 많은 어려움이 따른다. 상수원에서의 생물적 이취미 요인은 조류나 방선균의 성장과 식물사체의 부패, 대사산물의 방출 등이며 특히 수체에서의 조류발생과 불쾌한

이취미 사건의 관련성은 오래 전부터 보고되어져 왔다.¹⁾

남조류의 대발생은 음용수에서 흙, 곰팡이 냄새를 유발시키는 것으로 알려져 있고 다른 조류군들도 제라니움, 풀, 오이, 비린내, 양념 냄새 등의 다양한 냄새 생산과 연관되어 있다. 조류나 방선균에 기인하는 이취미 물질은 분리동정에 의해 곰팡이 물질로서 geosmin과 2-MIB 두 종류로 확인되어졌다. Geosmin과 2-MIB은 수돗물에 이취장애를 일으키는 유기물로서 현재 가장 일반적으로 알려져 있는 물질이다.^{2,3)}

이러한 물질은 방선균과 여러 종의 조류에 의해 생성되어져 농도에 따라 흙냄새, 곰팡이 냄새 등을 띠게 되는데, geosmin의 감지 농도가 4-10 ng/ℓ 이고 2-MIB는 5-9 ng/ℓ로 대단히 낮기 때문에 측정은 ng/ℓ 수준으로 행할 필요가 있다.^{4,5)} 따라서 분석방법은 매우 낮은 농도의 검출 수준과 고농축의 분리조작이 필요하다. 농축법으로는 수지흡착

법, 탈기법, 액-액 추출법, SDE(Steam Distillation Extration) 등이 일반적으로 사용된다. 이 때 XAD 수지 등에 의한 흡착법에서는 흡착수지 자체의 blank 문체와 용리액의 선택문체가 있고 탈기법은 1.0 ng/l의 고감도 분석이 가능하지만 특별한 장치를 필요로 한다. 용매추출법은 간편하지만 많은 용매가 소모되며 용매를 휘발시킬 때 휘발성 물질이 손실될 가능성이 있다.

따라서 본 실험에서는 용매가 전혀 사용되지 않고 전처리 시간이 단축되고 조작이 간편한 SPME^{6,8)}법을 이용하여 물시료 중에 함유된 geosmin과 2-MIB를 GC/MS로 분석함에 있어서 효과적인 추출방법을 검토하였다.⁹⁾ 먼저 GC/MS에 의한 최적 분리조건을 조사하고 SPME fiber에 대한 이들 물질의 효과적인 흡착을 위한 방법을 조사하였다. 정량을 위하여 검정곡선을 작성한 다음 채수한 낙동강 수계 주요 취수원인 다사, 물금 시료에 대한 분석을 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시 약

본 연구에서 사용한 geosmin, 2-MIB 표준시약은 Wako사제 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고 증류수는 Millipore Milli-Q system을 통과한 2차 증류수로 비저항이 18 MΩcm⁻¹ 이상의 것을 사용했고 NaCl은 Merck사제 특급 시약을 사용하기 전에 500℃ 오븐에서 5시간 가열한 후 실리카겔 데시케이터에서 실온으로 식혀서 사용하였다. 표준용액 조제시 사용한 메탄올은 Merck사제 HPLC grade를 사용하였다.

2.2. 측정기기 및 실험기구

본 연구에서 geosmin, 2-MIB의 분석에 사용한 GC/MS는 Varian사제 Star3400 GC와 Saturn 3 Mass Selective Detector를 direct inlet로 연결된 것을 사용하였고 SPME fiber는 Supelco사제 50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS on a 2 cm StableFlex

fiber를 270℃에서 하루 정도 conditioning한 후 사용하였다. 그리고 물 속 시료의 추출을 위해 Bran-son사제 초음파 세척기를 사용하였다.

2.3. 시료채취 및 분석방법

수질조사를 위한 대상 수역은 낙동강 본류로서 대구지역과 부산지역의 최대 취수장이 있는 다사 지점과 물금 지점 등 2개 지점으로 하였으며 조사 시기는 2월부터 11월까지 매월 3-4주째 채수하였다. 다사, 물금 시료는 현장에서 채취하여 잔류염소가 함유되어 있는 경우에는 먼저 잔류염소 1 mg에 대하여 아스코르빈산나트륨을 0.01-0.02 g 비율로 넣어 제거했고 아이스박스에 넣어 실험실로 운반하여 냉암소에 보존하면서 시험하였다.

Table 1. 지점별 수질조사 위치

지점명	위 치	비 고
다 사	대구광역시 달성군 다사면	강정취수탑 옆
물 금	경상남도 양산시 물금읍	취수탑 옆

Table 2. GC/MS parameters for the determination of geosmin and 2-MIB.

Parameter	Condition
GC Model	Star3400
Column	MDN-5(30m×0.25mm ID, 0.25μm film)
Inj. Temp	270℃
Inj. Mode	splitless/split(closed 3min)
Oven Temp.	45℃(2min) to 250℃ at 8℃min, hold 3min
MS model	Varian Saturn 3
Ionization Mode	EI
Ionization Energy	70eV
Manifold Temp.	220℃
Ion Range	m/z=70-230

시료의 분석은 40 ml vial에 물시료 20 ml를 넣고 geosmin과 2-MIB의 분배를 headspace쪽으로 증가시키기 위해 NaCl을 물시료에 첨가시켰고 음파 파쇄시 물의 온도는 65℃로 하였다. Fiber에 흡착된 시료의 탈착은 fiber를 GC의 주입구에 넣고 3분간 탈착시켰다. GC/MS의 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 3. Retention times(RT) and Selected Ions of Geosmin and 2-MIB.

	molecular weight	RT	Scan number	Selected Ions, m/z
Geosmin	182	16.3	1959	95, 107, 108, 128, 135, 150
2-MIB	168	12.1	1459	97, 112, 111, 125, 149

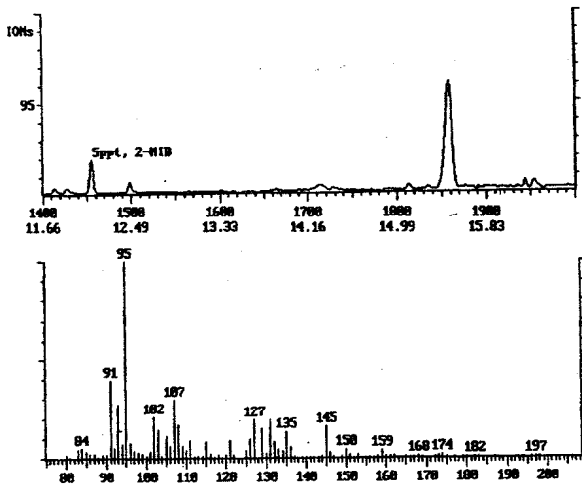


Fig. 1. 5ppt, 2-MIB의 GC/MS spectrum

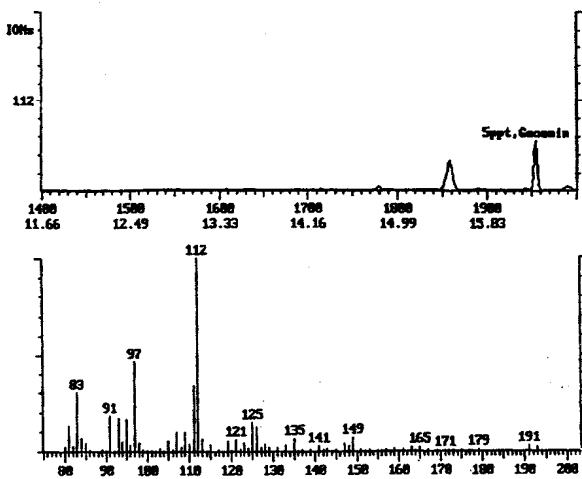


Fig. 2. 5ppt, Geosmin의 GC/MS spectrum

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적 분리조건 조사

먼저 모든 이온을 검출하는 scan mode(70-230 amu)로 5 ppm의 geosmin과 2-MIB 표준용액 1 μ l 를 GC/MS에 주입하고 오븐의 온도를 45°C에서 250°C까지 승온시키면서 오븐 온도프로그램을 조절하여 geosmin과 2-MIB의 최적분리조건을 구하였다.

3.1. 염화나트륨 첨가량의 영향.

Geosmin과 2-MIB는 끓는점이 254°C와 208°C로 비교적 높다. 또 이 물질들의 구조는 3급 알콜이기 때문에 물로부터 쉽게 휘발되지 않는다. 따라서 이들 화합물을 물로부터 분리하기 위해서 장시간이 필요하다고 생각되어진다. Purge and Trap법으로 끓는점이 높은 화합물을 측정하기 위해 Trussel¹⁰은 시료에 염석제로서 황산나트륨을 첨가하여 기체-액체 평형상태에 있을 때 물 속의 화합물이 기상으로 더 많이 이동함을 확인하였다.

그래서 본 실험에서도 염석제로서 NaCl을 시료에 첨가하여 Geosmin과 2-MIB의 분석에 미치는 염화나트륨의 효과를 검토했다. Geosmin 65 ppt 용액 20 ml과 2-MIB 35 ppt용액 20 ml에 염화나트륨 1~12 g을 단계적으로 첨가하고 질량 스펙트럼의 봉우리 높이로부터 염화나트륨 첨가량과 geosmin, 2-MIB 흡착량과의 관계를 구하고 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

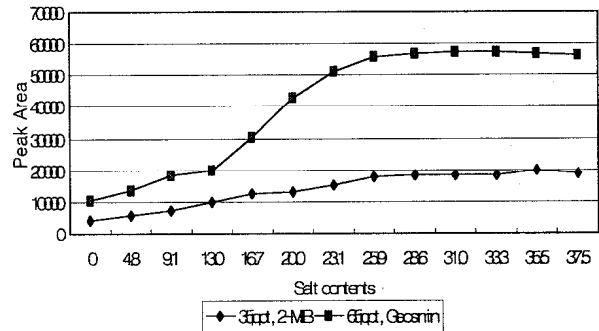


Fig. 3. Relationships between Salt contents and Peak area.

Geosmin의 경우 염화나트륨 첨가율이 13%까지는 흡착량의 증가가 작았지만 13%에서 28%까지는 첨가량에 비례해서 흡착량이 크게 증가했다. 첨가량이 28% 이상이 되었을 때 흡착량이 더 이상 증가하지 않았다. 2-MIB의 경우 첨가량 28%까지의 흡착량의 증가율이 geosmin에 비해 작았지만 증가하다가 그 이상이 되었을 때는 흡착량이 더 이상 증가하지 않았다. 흡착량은 염화나트륨이 첨가되지 않았을 때와 비교해서 첨가율 28%에서 geosmin, 2-MIB이 각각 5.3배와 4.3배 증가되었다. 따라서 검량선 작성시 시료 20 ml에 대해서 8 g의 염화나트륨을 첨가해서 실험을 하였다.

3.2. 음파 파쇄한 시간과 농도와의 관계

수욕조 온도를 70°C 이상으로 하면 물시료로부터 수증기가 fiber에 응축되어 geosmin, 2-MIB의 흡착량이 작아지기 때문에 수욕조 온도를 65°C로 하여 흡착시간과 흡착량과의 관계를 질량 스펙트럼의 peak 넓이로부터 구하였다. 염화나트륨 첨가량은 시료 20 ml에 대하여 8 g을 첨가하였다. Geosmin, 2-MIB 표준액을 희석해서 각각 60 ppt용액으로 만들어 30초에서 15분까지 3분 간격으로 음파 파쇄 시간을 달리하여 흡착량을 구하고 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

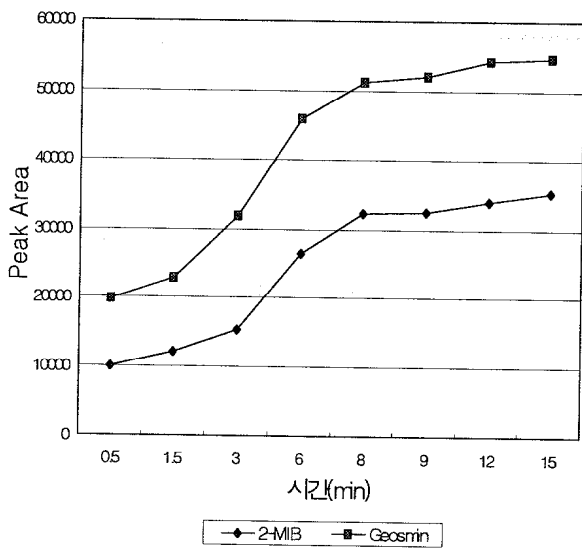


Fig. 4. Relationships between Sonication time and Peak area

Geosmin, 2-MIB 모두 음파 파쇄 시간 8분까지는 흡착량이 증가하다가 그 이상에서는 일정한 흡착량을 보였다. 8분동안 음파 파쇄를 했을 때 30초 동안 음파 파쇄할 때와 비교해서 geosmin은 2.6배, 2-MIB는 3.2배의 흡착량의 증가를 보였다. 시간을 길게 할 수록 geosmin에 비해 2-MIB의 흡착량의 증가율이 큰 것은 2-MIB의 끓는점이 geosmin보다 낮기 때문이라고 생각된다.

3.3. 검량선작성 및 %RSD의 조사

Geosmin 및 2-MIB의 표준원액을 증류수로 5~90 ppt되게 희석하여 40 ml vial에 20 ml를 넣고 염화나트륨 8 g을 가하여 65°C 수욕조에서 8분간 음파파쇄하여 fiber에 흡착되게 한 후 주입하여 얻어진 크로마토그램의 봉우리 넓이와 농도와의 관계로부터 검량선을 작성하였다. Geosmin 및 2-MIB의 최저 감지 농도 부근인 5 ppt에서 부터 90 ppt까지 r값은 0.99 이상으로 직선관계가 잘 성립하는 것을 확인할 수 있었다. 검량선은 Fig. 5에 나타내었다.

같은 조건에서 geosmin 및 2-MIB 표준용액을 60 ppt로 하여 10회 반복측정하여 재현성을 조사한 결과 %RSD 값이 geosmin이 1.52%, 2-MIB가 2.15%로 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

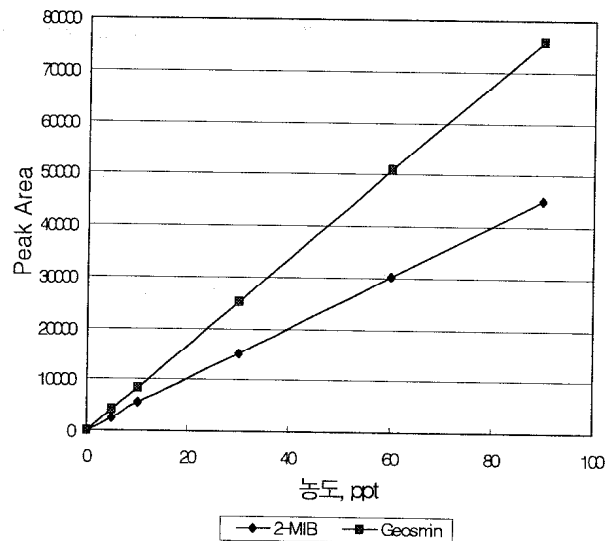


Fig. 5. Calibration curves of 2-MIB and Geosmin.

Table 4. Concentrations of geosmin and 2-MIB at Dasa and Mulgum sites. (ND : not detected)

		2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월	12월
Mul-gum	geosmin	ND	ND	ND	4.56	3.57	5.59	ND	2.96	ND	ND	ND
	2-MIB	ND	ND	ND	ND	ND	83.8	63.9	ND	ND	ND	ND
Dasa	geosmin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2-MIB	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

3.4. 다사, 물금 취수원에서의 Geosmin 및 2-MIB의 측정

다사 지점에서는 검출되지 않았으며 물금 지점에서는 geosmin이 4회에 걸쳐 2.96-5.59 ng/l, 2-MIB는 7월에 83.9 ng/l 검출되었고 8월에 63.9 ng/l로 두번 검출되었다.

2-MIB가 2.15%로 대단히 좋았다. 이번 연구에서 낙동강의 주요 취수지점인 다사와 물금 시료에 대해 본 시험방법을 적용하여 Geosmin과 2-MIB를 분석한 결과 다사 지점에서는 검출되지 않았으며 물금 지점에서는 Geosmin이 4회에 걸쳐 2.96-5.59 ng/l, 2-MIB는 63.9 ng/l와 83.8 ng/l로 두 번 검출되었다.

4. 결 론

지금까지 보고되어진 곰팡이 냄새의 측정법은 시료채취 방법이 시간소모적이었고 저농도의 원인 물질을 감지하기 위해 1리터 이상의 시료가 요구되어졌다. 이에 반해서 Solid Phase Microextraction (SPME)은 단일 단계 실험이기 때문에 간단하고 용매가 필요 없는 시료채취 기술이다.

시료채취는 가열되어진 시료 위의 headspace에 노출되어진 코팅된 SPME fiber에 의해 이루어지는데 fiber에 흡착되어진 분석물질은 GC 주입구에서 탈착되어져 분석이 이루어진다. 이번 실험에는 40 ml vial에 물시료를 20 ml를 넣고 geosmin과 2-MIB의 분배를 headspace쪽으로 증가시키기 위해 NaCl을 물시료에 첨가시켰다. Salt의 첨가량이 증가함에 따라 fiber에 흡착되는 geosmin과 2-MIB의 양도 증가하였는데 28%정도까지는 비례해서 증가하다가 그 이상부터는 증가량이 크지 않았다.

흡착시간과 흡착량과의 관계를 알아보기 위해 음과 파쇄 시간과 봉우리 면적과의 관계를 알아보았는데 분배평형은 65°C에서 8분 정도였다. 재현성 실험에서는 geosmin의 %RSD가 1.52%이었고

참 고 문 헌

- 1) 近藤正義, 水川健次, 1957, 淀川水源のフェノール汚染に關連する諸問題, 大阪市水道局水質試験所 調査報告ならびに 試験成績, 第9集, pp. 13-32.
- 2) N. N. Gerber, *Tetrahedron Letters*, 1968, 25, 2971-2974.
- 3) L. L. Medsker, D. Jenkins, J. F. Thoms, and C. Kock, *Environ. Sci. Tech.*, 1969, 3, 268-271.
- 4) B. C. J. Zoetman, and G. J. Piet, *Water, Sci. Total Environ.* 1974, 3, 108-115.
- 5) 日本水道協會, 1979, 異臭味水の 對策指針, pp 14, 日本水道協會,
- 6) R. T. Marsili, *J. Chromatogr. Sci.*, 1984, 22, 61-67.
- 7) J. M. Snyder, E. N. Frankel, and E. Selke, *JAOCS*, 1985, 62, 1675-1679.
- 8) D. M. Wyatt, *J. Chromatogr. Sci.*, 1987, 25, 257-261.
- 9) C. L. Arthur and Pawliszyn, *J., Anal. Chem.*, 1990, 62, 2145-2148.
- 10) A. R. Trussel, 1981, "Mass Spectrom Allied Top" 29th ed., pp. 646-947, Annual Conference.