

HS-SPME-GC/MS를 이용한 생수, 건강음료 및 상수처리 공정수 중 휘발성 유기화합물의 정량

김종훈[†]

전주대학교 의과대학 환경보건전공

Determination of Volatile Organic Compounds in Bottled Waters, Health Drinks and Waters of Filtration Plant by Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Jong-Hun Kim[†]

Department of Environment Health Science, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea

Received August 13, 2013/Revised August 31, 2013/Accepted September 6, 2013

15 volatile organic compounds (VOCs) in bottled waters, health drinks and product waters of a filtration plant were quantitated using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME). Two fiber types, i.e., 100 μ m PDMS and 65 μ m PDMS/DVB were tested to determine the optimum extraction conditions over a concentration 0~80 ng/ml range of VOCs. At the absorption time of 4 min and the stirring velocity of 1200 rpm, coefficient of correlation for calibration curves of VOCs by 65 μ m PDMS/DVB fiber were 0.9831~0.9993 over a concentration range of 040 ng/ml VOCs, whereas those values by 100 μ m PDMS fibre were 0.9751~0.9945 over a concentration range of 080 ng/ml VOCs. Thus, 65 μ m PDMS/DVB fiber was used to extract VOCs from samples with different matrixes. Quantitation was achieved using standard calibration method. Most of VOCs were not detected in many samples. But chloroform and bromodichloromethane were detected from the water samples of 6 different types plant. The concentration range of chloroform detected in this study was nd~14.79 ng/ml (n=6), while that of bromodichloromethane was nd~8.74 ng/ml. In addition, dibromochloromethane of nd~2.14 ng/ml and toluene of nd~41.95 ng/ml were detected from 2-type and 3-type water samples, respectively.

Key words: VOCs, Vitamin drinks, Bottled waters, Waters of filtration plant, SPME, GC/MS

1. 서 론

급속한 경제성장으로 인해 국민들에 삶의 질이 향상되어 음용수에 대한 관심이 날로 높아지고 있다. 물은 인체를 구성하는 물질 중 약 70%를 차지하기 때문에 생명체를 유지 보존하는 데 있어 빠지거나 부족해서는 안 되는 필수불가결한 물질이다. 일반적으로 인체가 요구하는 성인의 일일 필요 수분량은 2.35~2.82 L이다. 그 중 약 47%를 음용수에서 섭취하고 39%를 음식물로 섭취하며 나머지 14%는 세포호흡이라고 하는 생리학적

부산물로서 체내에서 자연히 만들어진다. 그러나 인체가 매일 필요로 하는 중요한 물질인 물속에 유독성물질이나 유해물질이 함유되어 있다면 건강에 중요한 문제를 불러일으킬 것은 자명한 사실이다. 이와 같이 수질 중 유해물질은 미량으로 존재하지만 장기간 섭취하므로 인체에 미치는 영향이 크다.

최근 환경오염의 심각성과 지하수, 수돗물 오염 등으로 먹는 샘물 제조 및 판매업자와 음용 인구가 급속도로 늘어나고 있다. 정부에서도 이러한 먹는 물에 대한 관리를 위하여 1995년 1월 먹는 물 관리법을 제정하여

[†]To whom correspondence should be addressed.

먹는 물의 수질관리기준, 제조와 영업활동, 환경영향 조사 등에 대한 기준을 정하여 법으로 관리하고 있다.¹ 대부분의 국가에서는 지표수 또는 지하수 등을 소독한 수돗물을 음용수로 공급하고 있으며, 이 과정에서 여러 종류의 오염물질이 유입되고 있다. 세계보건기구(World Health Organization, WHO)에서는 2000여종의 오염물질이 유입될 수 있고 이 중 750여종이 검출되었으며 그 중 발암성 물질, 변이원성 물질 등 많은 유독물질이 음용수에 포함되어 있다고 보고하고 있다.² 이러한 음용수 중 유해물질 VOCs는 약 300여 가지이며 이중에서 약 70여종에 대하여 미국 환경보호청(US EPA)과 미국 국립과학 아카데미(the national academy of science)에서 평가하고 이 중에서 인체건강과 관련하여 우선적으로 고려해야 할 물질도 30여종을 선정하였으며 매년 그 항목수를 늘려가고 있으며 VOCs 물질은 인체에 유입되어 혈소판 감소로 인한 빈혈증이나 신경계, 면역계 및 근육의 장애를 일으킨다. 또한 간장, 비장, 신장, 위장 그리고 순환계 장치의 활동장애를 유발시키며, 돌연변이 원인이 되기도 하며 대부분의 VOCs는 발암물질로 알려져 있다.³ 이에 관한 VOCs의 주요 국가의 수질 기준을 Table 1에 나타냈다.

휘발성 물질을 분석하기 위한 시험법에는 headspace extraction⁴과 purge and trap^{4,5}을 사용하여 추출하며, 반휘발성 물질은 SPE (solid phase extraction)⁴와 liquid-liquid extraction^{4,6}법을 사용한다. 그러나 SPME

(solid-phase microextraction; 고체상미량추출)법은^{4,6,7} 휘발성과 반휘발성 물질 2가지 물질군에 모두 적용이 가능하다. SPME법은 1980년대 후반 C. L. Arthur와 캐나다 워터루 대학의 J. Pawliszyn에 의해 개발된 이래, 현재까지 3,000여편의 논문이 발표되고 있다.^{8,9} 국내에서도 SPME법이 환경,¹⁰ 식품,¹¹ 의학,¹² 전기전자¹³ 등의 여러 분야에 광범위하게 적용되고 있다.

SPME법은 분배평형을 이용한 기술이므로 특정 화합물, 특히 소수성 화합물에 대해 매우 선택적이며 분석물질이 fiber와 시료 간 평형에 도달하기까지 짧은 시간이 소요되기 때문에 시료채취와 추출이 빠르게 진행되며 현장 채취에 이상적이다.¹⁴⁻¹⁶ 또 smooth liquid coating을 사용할 수 있어서 막힘의 문제를 제거할 수 있고 head-space에서 채취 가능하여 매우 복잡한 물질에서 분석물질을 추출할 수 있으며 분석물질이 추출된 시료는 다른 분석에 사용될 수 있다.¹⁶⁻¹⁸ 무엇보다 다른 시험법에 비해 보다 우수한 이유는 추출 및 인젝션에 용매가 필요하지 않아서, 사용된 용매에 의한 2차 오염물이 발생되지 않고 신속히 빠른 시간에 분석할 수 있다.^{5,9,10,19-21}

본 연구에서는 15가지 휘발성 유기화합물 정량분석을 위해 상온에서 PDMS (polymethylsiloxane) fiber와 PDMS/DVB (divinylbenzene) fiber 중 PDMS/DVB (divinylbenzene) fiber를 최적 fiber로 선택하고, 최적 교반시간, 빠른 분석시간 등을 확립하여 이를 상수처리 과정의 공정수, 시판되는 생수와 건강음료 등에 적용하여 그들의 농도를 측정하고 각각 시료에 포함된 휘발성 유기화합물 종류, 농도범위와 농도특성을 조사연구하고자 하였다.

Table 1. The established criteria of the VOCs for drinking water (unit: $\mu\text{g/mL}$)

VOCs	Korea	WHO	U.S. EPA
Benzene	0.01	0.01	0.005
Bromodichloromethane	0.03	0.06	0.1
Bromoform	0.1	0.1	0.1
Chloroform	0.08	0.2	0.1
Dibromochloromethane	0.1	0.1	0.1
Ethylbenzene	0.3	0.3	0.7
m-xylene	0.5	0.5	10
Methylene chloride	0.02	0.02	0.005
o-xylene	0.5	0.5	10
p-xylene	0.5	0.5	10
Tetrachloroethene	0.01	0.04	0.005
Toluene	0.7	0.7	1
Trichloroethylene	0.03	0.07	0.005
1,1-Dichloroethene	0.03	0.03	0.07
1,1,1-Trichloroethane	0.1	2	0.2

2. 실험

2.1. 분석기기

기체크로마토그래프-질량분석기로는 17A 기체크로마토그래피와 QP 5000 사중극자 질량분석기(Shumazu, Tokyo, Japan)로 구성된 것을 사용하였다. GC/MS 분석을 위한 모세관칼럼은 DB 5 cross linked 5% phenyl methylsilicone fused-silica capillary column (30 m \times 0.25 mm ID., 0.12 μm film thickness, J & W Scientific, USA)을 사용하였다. 오븐의 온도는 처음 60°C에서 4분간 머물게 한 후 1분당 40°C씩 올려 200°C까지 상승하게 하였으며 시료 주입구(injector)와 검출기(detector)의 온도는 각각 250°C로 하였다. 시료 주입 방법은 분할 주입법(split)으로 분할 비는 2:1로 하였다. 운반기

체는 헬륨(99.9999%)을 사용하였고 유속은 1.5 mL/min 이었다. 이온화 에너지는 70 eV이었으며 생성된 이온들은 SIM(selected ion monitoring)방법을 사용하여 정량하였다.

2.2. 시약 및 기구

VOCs 물질은 Supelco사의 KDWR VOC MIX A로써 15종의 VOCs 1,1,1-trichloroethane, 1,1-dichloroethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane, p-xylene, o-xylene, m-xylene, trichloroethylene, toluene, tetrachloroethylene, methylene chloride, ethylbenzene, chloroform, bromoform, benzene이 methanol에 용해되어 있는 100 µg/mL 표준용액을 사용하였다. 또한 실험에 사용된 정제수는 모두 Milli-RO system을 통과한 3차 증류수를 사용하였다. 용매인 메탄올은 Sigma-Aldrich (Milwaukee, USA) 특급시약을 사용하였으며, 내부표준물질인 fluorobenzene은 methanol에 용해된 2000 µg/mL Sigma-Aldrich (Milwaukee, USA) 표준용액을 사용하였다. 바이알은 40 mL 투명 바이알과 PTFE (polytetrafluoroethylene) 재질로 된 스크류 뚜껑과 Silicon 마개(Aldrich)를 사용하였다. 또 회전속도 조절이 가능한 디지털 교반기와 옥타곤 스틸바 22 mm를 사용하였다. SPME 추출을 위한 fiber는 Supelco (Chicago, USA)사로부터 100 µm PDMS, 65 µm PDMS/DVB를 구입하여 사용하였다.

2.3. 기기분석방법

SPME fiber에 흡착된 분석대상물질은 GC 주입구에서 탈착되어 GC 캐필러리 컬럼 내로 주입되며 Table 2의 기기분석 조건에 따라 분석하였다. Scan mode에서 대상물질 및 내부표준물질의 질량스펙트럼을 확인한 후, 각 물질별로 피크가 가장 큰 1개의 특성이온을 선택하여

선택이온검출법(SIM)으로 검출하였다.

2.4. 시료

VOCs 분석에 이용된 시료 중 수처리 공정수는 전주 시 정수장에서 공정별 처리수를 2010년 3월과 4월에 각각 채수하여 현장에서 직접 추출하기가 어려워 냉장보관하였다. 또한 생수와 건강음료는 전주 지역의 대형마트, 편의점 등에서 2010년 4월에 구매하여 사용하였다.

2.5. 실험방법

2.5.1. HS SPME를 이용한 VOCs의 추출방법

Fiber는 사용하기 전에 GC 주입부에서 250°C에서 30분간 안정화시켜 불순물 봉우리가 검출되지 않도록 하였다. SPME법에 있어서 최적의 VOCs 추출조건을 확립하기 위해서 fiber의 종류, 교반속도, 흡착시간을 변화시켜가며 실험하였으며 이때 온도는 변화시키지 않고 상온에서 실행하였다. VOCs 추출방법으로는 물 시료에 직접 담금법을 사용하면 fiber의 수명이 짧아지고 쉽게 오염되기에 헤드스페이스 법으로 추출하는 방식을 택하였다.

2.5.2. 표준용액 제조

15종의 VOCs 100 µg/mL 혼합표준용액을 메탄올에 녹여 1,000 ng/mL 저장용액으로 제조하여 냉장고에 보관하였다. 검량선 작성을 위하여 이 저장 용액을 단계적으로 희석하여 사용하였다. 내부표준물질인 2,000 µg/mL fluorobenzene 용액은 농도가 20 µg/mL 되게 메탄올에 희석하여 제조하였다.

2.5.3. 검량선 및 검출한계

검정곡선을 작성하기 위한 표준검정용액은 위에서 만든 표준용액을 각각 3, 5, 10, 15, 20 ng/mL의 농도범

Table 2. GC/MS operating conditions for determination of VOCs

GC/MS column	17A Gas-Chromatography, QP 5000 quadrupole Mass spectrum (Shimadzu) DB 5 cross linked 5% phenyl methylsilicone fused-silica capillary column (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific, USA)
Oven temp.	VOC: 60°C (4 min) next 200°C (40°C/min)
Injector temp.	250°C
Detector temp.	250°C
Injection type	split ration 2:1
Carrier gas	helium (99.999%)
Flow rate	1.5 ml/min
Ionization mode	EI (70 eV)

위를 만들고 각각에 대하여 내부표준용액도 같은 농도로 spiking하였다. 검정곡선은 각 검정용액의 내부표준물에 대한 농도의 비를 표시하는 표준검정곡선을 작성하였다. 즉, 화합물의 면적비(A_s/A_{is})와 농도비(C_s/C_{is})의 관계를 단순선형회기곡선으로 작성하였다. 휘발을 통한 농도변화를 방지하기 위하여 40 mL vial에 미리 증류수에 25 mL를 준비한 후 1.25 μ L, 2.5 μ L, 3.75 μ L, 5 μ L의 증류수를 제거한 후 다시 해당되는 부피만큼의 VOCs 혼합표준용액을 가하여 5 ng/mL, 10 ng/mL, 15 ng/mL, 20 ng/mL 표준용액을 제조하였다. 검량선 작성을 위하여 혼합표준용액 수 μ L를 소량 분취하여 5, 10, 15, 20 ng/mL의 용액 각각 20 mL를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 휘발성물질 분석의 최적화 조건

3.1.1. 휘발성물질 분석을 위한 GC조건

휘발성물질 분석에는 60°C에서 4분간 머물고 200°C까지 40°C/min의 비율로 상승시킨다. Table 3은 VOCs 물질의 각각의 molecular weight, characteristic masses, retention time을 나타낸 것이다.

Fig. 1과 Fig. 2는 10 ng/mL의 휘발성물질에 20 mL를 각각 100 μ m PDMS fiber와 65 μ m PDMS/DVB fiber에 4분 흡착 후 1분 동안 탈착시킨 경우의 크로마토그램을 나타낸 것이며 이 크로마토그램을 보면 fiber

의 차이를 정확히 알 수 있다.

Fig. 1에서 보면 100 μ m PDMS fiber의 경우 검출 시간 2분을 기점으로 2분 전에 나타나는 1,1-dichloroethene, methylene chloride, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, benzene, trichloroethylene, bromodichloromethane은 베이스 라인이 불안정하고 봉우리가 불명확하게 나타났고, 2분 후의 toluene, tetrachloroethylene, ethylbenzene, o-, p-, m-xylene은 매우 선명하게 나타났다. 또한 dibromochloromethane (peak No. 11), bromoform (peak No. 15)은 아주 낮은 봉우리를 나타내어 표준검량선 작성 시 어려움이 있을 것으로 예상되었다.

반면에 Fig. 2에서는 양쪽성 fiber인 65 μ m PDMS/DVB fiber는 극성뿐만 아니라 비극성 물질까지 흡착하기 때문에 각각의 분석물질에 대하여 시간에 따른 정확한 봉우리 세기를 얻을 수 있었으며 scan 시간은 5분이었다. 그러나 이 경우에도 dibromochloromethane (peak No. 9), bromoform (peak No. 13)의 봉우리 세기는 매우 약하게 나타났다. 또한 1,1-dichloroethene과 methylene chloride (peak No. 1)는 머무름 시간이 각각 1.19분과 1.22분으로 분리가 매우 어려웠고, p-xylene과 m-xylene은 두 물질이 겹치어 매우 센 봉우리(peak No. 12)로 나타났다.

이 두 fiber에 흡착 후 탈착시킨 표준시료의 크로마토그램을 비교해보았을 때 100 μ m PDMS fiber의 경우

Table 3. Molecular weight, characteristic masses, retention time for 100 ng/mL of VOCs standard solution

	Molecular weight	Characteristic masses	Retention time (min)
1,1-Dichloroethene	96.00	*96, 61.	1.19
Methylene chloride	84.00	*84, 49	1.22
Chloroform	119.39	*83., 47	1.40
1,1,1-Trichloroethane	133	*117, 97, 61	1.49
Benzene	78.00	78	1.56
Fluorobenzene(ISTD)	96.00	*96, 70	1.63
Trichloroethylene	130.00	*130, 95, 60.15	1.73
Bromodichloromethane	163	*83, 47, 163	1.78
Toluene	91.15	*91.15	2.23
Dibromochloromethane	208	*129, 79	2.54
Tetrachloroethylene	166.00	*166, 129, 94	2.72
Ethylbenzene	106.00	*106, 91	3.56
p, m-Xylene	106.00	*106, 91	3.73
Bromoform	173.00	*173, 92, 79	4.06
o-Xylene	106.00	*106, 91	4.23

*selected masses.

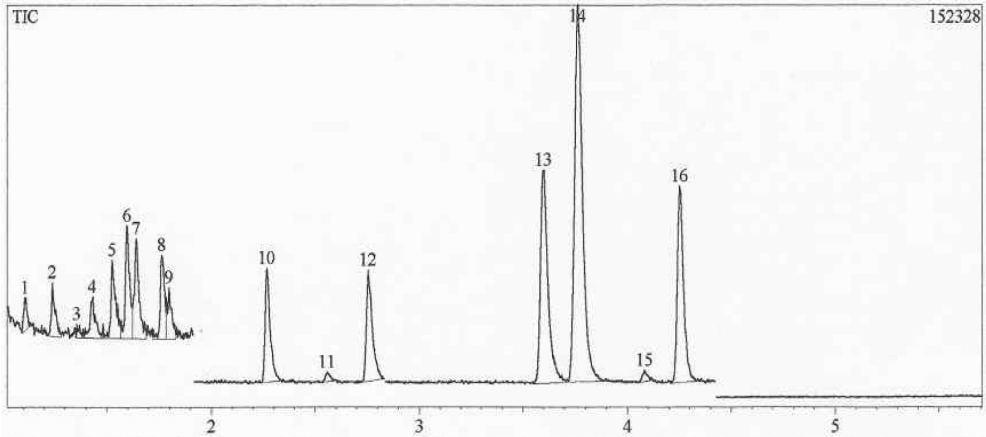


Fig. 1. GC/MS-SIM total ion chromatogram for 10 ng/mL VOCs on 100 μ m PDMS fiber.

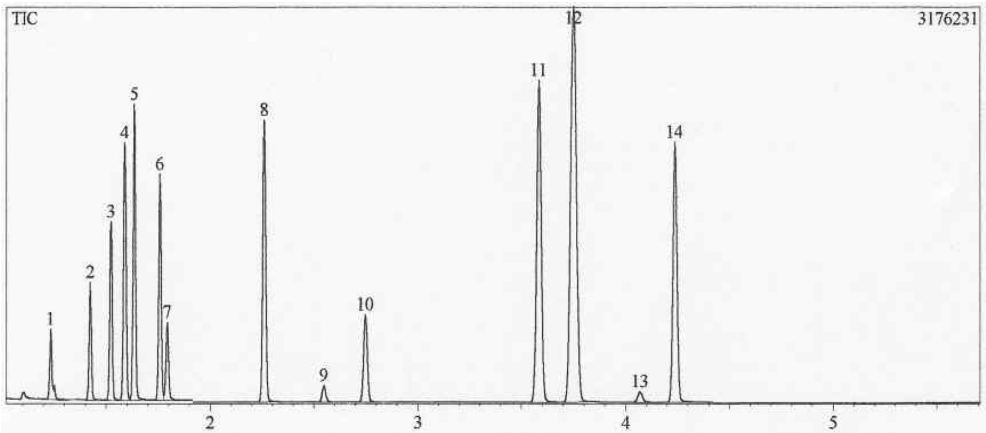


Fig. 2. GC/MS-SIM total ion chromatogram for 10 ng/mL VOCs on 65 μ m PDMS/DVB fiber.

검출시간 2분 전과 후로 나누어 후반부의 물질들은 좋은 감도를 보이나 전반부의 물질들은 베이스라인의 불안정으로 표준검량곡선을 작성하기가 어려웠다. 그러나 65 μ m PDMS/DVB fiber의 경우 비록 일부 물질이 분리가 어려웠지만 많은 물질이 전 시간에 걸쳐 일정한 봉우리의 세기를 나타냈다. 따라서 본 실험에서는 65 μ m PDMS/DVB fiber를 이용하여 정량하는 것이 보다 효과적이라 사료되었다. 이때 크로마토그램의 봉우리의 순서는 각 물질의 끓는점의 순서(Table 3)와 거의 일치하였다.

3.1.2. 휘발성물질에 대한 100 μ m PDMS fiber와 65 μ m PDMS/DVB fiber의 시간에 따른 흡착량 비교

Fig. 3과 Fig. 4는 농도가 10 ng/mL인 VOCs 용액을 3.1.3의 교반속도 비교 실험에서의 최적 교반속도 1200

rpm을 사용하여 100 μ m PDMS fiber와 65 μ m PDMS/DVB fiber의 시간에 따른 최적 흡착량을 비교한 것이며 그에 따른 시간은 0~960초까지 범위에서 비교해 보았다.

Fig. 3은 65 μ m PDMS/DVB(양쪽성) fiber의 시간에 따른 흡착량을 봉우리면적에 따라 세 그룹 (a), (b) 그리고 (c)로 나누어 나타낸 것이다. 시간에 따른 흡착의 특성을 살펴보면 휘발성물질과 소독부산물 2가지로 나눌 수 있는데 (a)는 소독부산물이고 (b)와 (c)는 휘발성물질이다. 소독부산물인 (a)에 속하는 bromoform, bromodichloromethane, dibromochloromethane와 chloroform은 휘발성 물질들과는 다르게 0~960초까지 서서히 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 휘발성물질인 (b)와 (c)의 경우 (b)는 흡착량이 꾸준히 증가하다가 400초에서 최대면적을 나타냈고 그 면적이 끝까지 지속

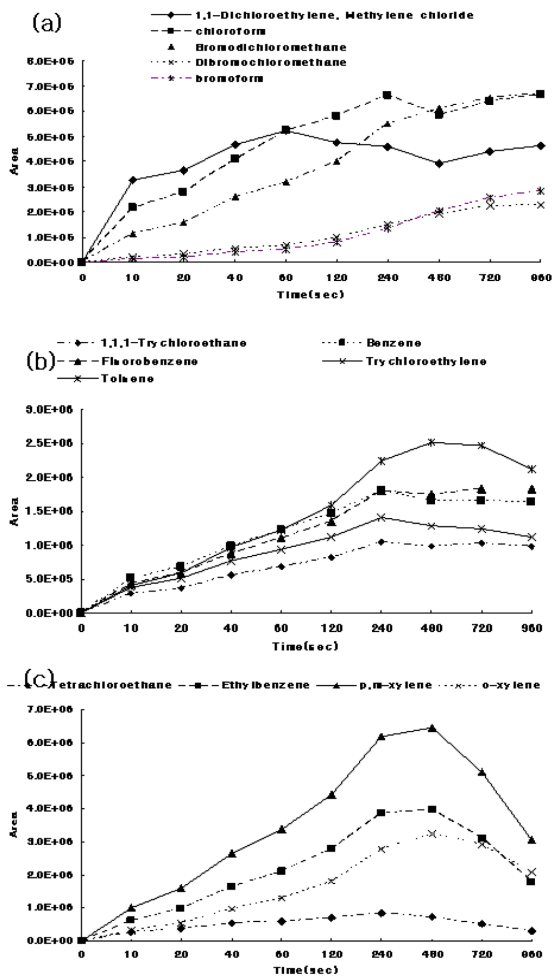


Fig. 3. Absorption time profiles obtained for a standard solution analysed by HS-SPME using 65 μm PDMS/DVB fiber at 1200 rpm.

되었다. 또 (c)의 경우 최대면적을 나타내는 480초까지 꾸준히 흡착량이 증가된 후 그 이후에는 다시 흡착량이 떨어졌다. 즉 (c)의 대부분의 물질이 240초와 480초에 최대면적을 이룬다 480초를 지난 후에는 봉우리면적이 감소하는 결과를 얻었다.

Fig. 4의 100 μm PDMS fiber를 보면 소독부산물에 속하는 (a) bromoform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, chloroform은 시간에 따른 흡착량의 편차 폭이 다소 크게 나타났고 (b)와 (c)에서는 대부분의 휘발성유기화합물질은 시간에 따라 흡착량이 증가하여 240초에서 최대 흡착량을 보이고 그 후부터는 일정 평형을 유지하며 960초까지 지속되는 경향을 보였다. 이것은 PDMS fiber 흡착특성의 전형적인 형태로 일반적

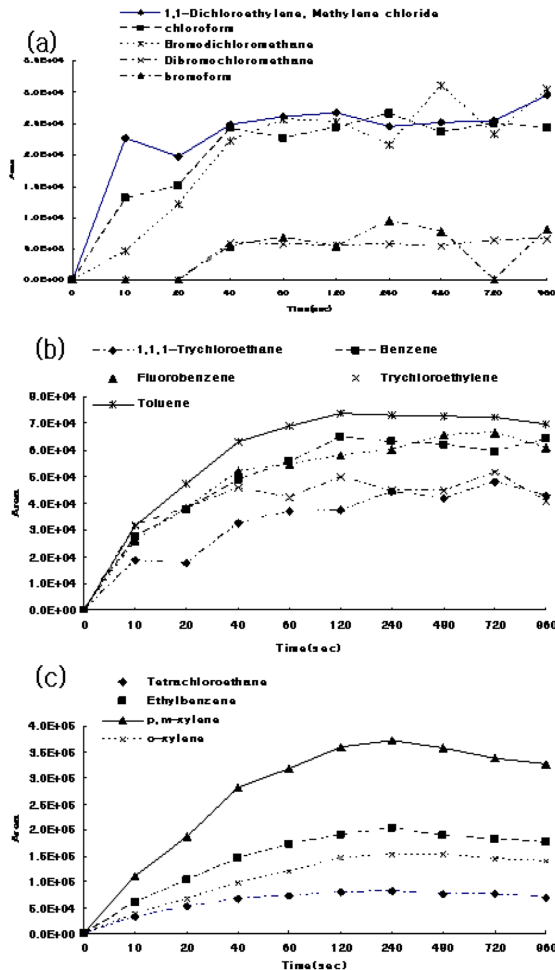


Fig. 4. Absorption time profiles obtained for a standard solution analysed by HS-SPME using 100 μm PDMS fiber at 1200 rpm.

으로 다음 식 (1)에 의해 설명된다.^{14,22}

$$n = K_{fs} V_f C_0 \tag{1}$$

n : moles of the analyte absorbed by the stationary phase

K_{fs} : partition coefficient of an analyte between the stationary and the aqueous phase

V_f : volume of the stationary phase

C_0 : initial concentration of the analyte in the aqueous phase

식 (1)에 의하면 SPME법에서 고체상에 흡착되는 분

석물질의 몰수는 정지상과 액체상의 분배계수의 크기, 정지상의 부피 그리고 수용액상의 초기 분석물질의 농도에 의해 결정된다.

Fig. 4(c)의 tetrachloroethylene, ethylbenzene, p-xylene, m-xylene, o-xylene 경우 식 (1)에서 다소 벗어난 형태의 흡착특성을 나타냈는데 이들 물질들의 특성은 대체로 실험대상 물질 중에서 끓는점은 매우 높고 증기압은 매우 낮은 물질들(Table 3)이었다. 따라서 PDMS/DVB fiber로 극성물질과 비극성물질을 함께 흡착 가능한 fiber는 증기압이 매우 낮은 물질에 대하여는 흡착과 탈착의 평형이 매우 빠르게 진행되고 480초 이후에는 탈착량이 급격히 감소하는 것으로 판단된다.

3.1.3. 휘발성물질에 대한 100 μm PDMS fiber와 65 μm PDMS/DVB fiber의 교반속도에 따른 흡착량 비교

Fig. 5와 Fig. 6은 VOC 혼합시료 10 ng/mL 용액을 이용하여 100 μm PDMS fiber와 65 μm PDMS/DVB fiber의 흡착량을 교반속도 0~1700 rpm에 의한 봉우리의 면적에 따라 세 그룹으로 구분하여 나타낸 것이다. Fig. 5 중 (a)는 소독부산물에 속하는 휘발성 물질이며 (b)는 일반 휘발성 물질이다. 교반속도 0, 600, 1200, 1700 rpm 중 0에서 600 rpm으로 증가함에 따라 흡착량이 증가하였으며 이후에는 계속해서 일정한 흡착량을 나타냈다. 이것은 교반속도 600 rpm까지는 교반속도에 따

라 흡착량이 증가하고 600 rpm 이후부터는 교반속도에 관계없이 일정한 흡착량을 보이는 것은 식 (1)에 의하여 분배평형이 이루어지는 전형적인 물질로 고려되었다. (c)의 경우는 tetrachloroethane, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene으로 최대 흡착량은 1200 rpm에서 나타났다. 그 후 1700 rpm에서는 감소하는 현상을 나타냈는데 이 같은 현상은 끓는점이 높고, 증기압이 낮은 화합물(Table 3)의 교반속도가 빠를수록 용액속의 휘발성 물질이 PDMS/DVB fiber에 강하게 흡착하여 최대값을 나타낸다. 1700 rpm에서의 감소현상은 무극성과 극성의 특성을 동시에 가진 fiber로 일부 물질이 식 (1)을 다소 벗어나는 것으로 판단된다.

또한 Fig. 6은 100 μm PDMS fiber의 흡착량을 나타낸 것이며 그중 (a)는 소독부산물에 속하는 휘발성물질로서 1,1-dichloroethylene의 경우는 600 rpm에서 최대 흡착량을 보이기도 했다. 그러나 dibromochloromethane, bromoform의 경우는 0, 600, 1200, 1700 rpm의 전 영역에서 거의 같은 흡착량을 나타냈는데 이것은 이들 물질의 낮은 끓는점과 낮은 증기압 때문이라 사료된다. (b)의 경우 fluorebenzene, trichloroethlyne, 1,1,1-trichloroethane 등은 1200 rpm에서 최대 흡착량을 보였고 이후 감소하였다. 이것은 Fig. 5의 (c)와 매우 유사한 경향을 나타냈다. 마찬가지로 Fig. 5의 (c)는 600 rpm에서 최대 흡착량을 나타낸 후 1700 rpm까지 일정한 흡착량을 보였는데 이를 Fig. 5의 (c) 65 μm PDMS/DVB

Table 4. Summary of some physical constants for VOCs

	Formular/MW	B.P. (C)	V.P. (mmHg, 20C)
1,1-Dichloroethene	C ₂ H ₄ Cl ₂ /99	57.3	87
Methylene chloride	CH ₂ Cl ₂ /84	40.5	353
Chloroform	CHCl ₃ /119	61.7	160
1,1,1-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃ /133	74.1	100
Benzene	C ₆ H ₆ /78	80.1	75
Fluorobenzene (ISTD)	C ₆ H ₅ F/96	84.7	63
Trichloroethylene	C ₂ HCl ₄ /130	86.7	61
Bromodichloromethane	CHBrCl ₂ /163	90.1	117
Toluene	C ₇ H ₈ /92	110.6	21
Dibromochloromethane	CHClBr ₂ /208	120.0	76
Tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄ /166	121.1	13
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀ /106	136.2	7
p-Xylene	C ₈ H ₁₀ /106	138.3	9
o-Xylene	C ₈ H ₁₀ /106	140.0	7
m-Xylene	C ₈ H ₁₀ /106	139.1	9
Bromoform	CHBr ₃ /253	149.5	5

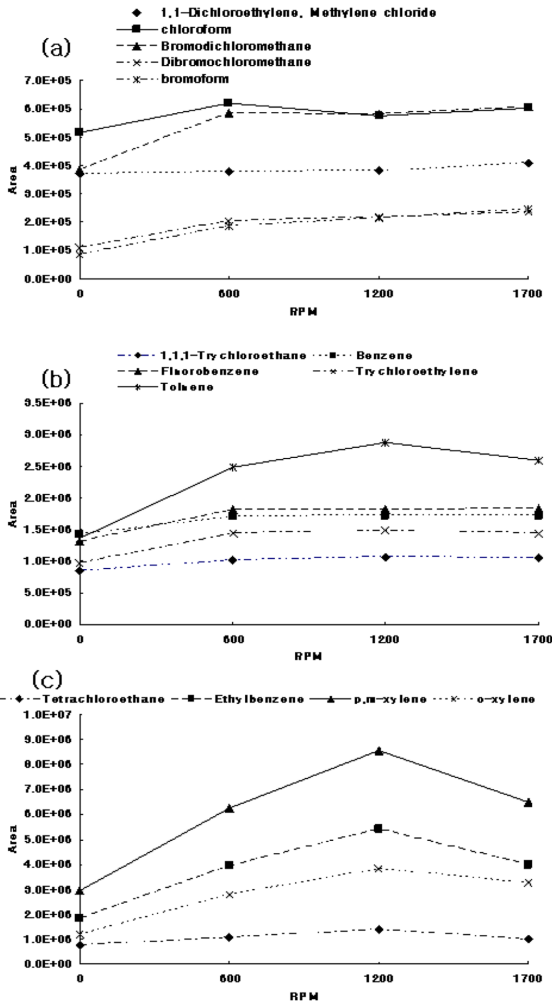


Fig. 5. Effect of agitation velocity on the amount of VOCs adsorbed by HS-SPME using 65 μm PDMS/DVB fiber.

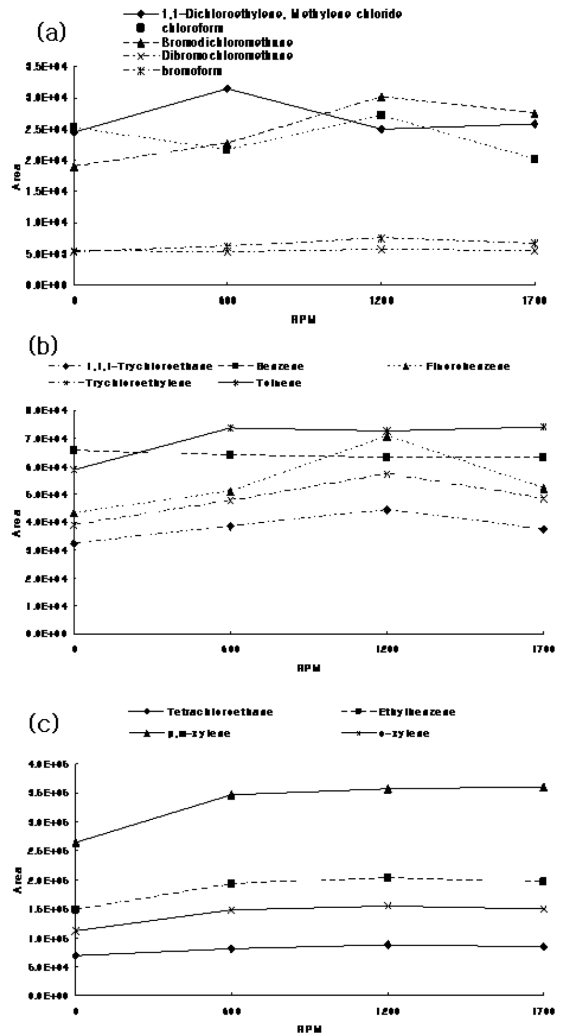


Fig. 6. Effect of agitation velocity on the amount of VOCs adsorbed by HS-SPME using 100 μm PDMS fiber.

fiber 경우와 비교하면 1200 rpm에서 최대 흡착량 1700 rpm에서 흡착량의 감소와는 대조적인 경향을 나타냈다. 또한 Fig. 4. (c) 100 μm PDMS에 의한 시간에 따른 흡착량 비교에서도 같은 결과를 얻었다. 이러한 이유는 동일한 종류로 이루어진 fiber에 의한 흡착은 각각의 휘발성물질의 끓는점, 증기압, 극성의 정도에 따라 식 (1)에 따른 분배 평형이 존재하는 것으로 사료된다.

따라서 지금까지의 fiber 선택의 근거를 바탕으로 65 μm PDMS/DVB fiber를 사용하여 흡착시간은 240초(4분)가 교반속도는 1200 rpm이 상수처리 공정수, 음용수와 음료수 중 휘발성물질을 검출하는데 최적의 조건이라 판단하였다.

3.2. 상수처리 공정수, 음용수와 음료수 중 휘발성물질의 농도

물 시료 중 휘발성물질의 정량을 위해 정량시마다 표준검량곡선을 작성하였으며 Table 5는 표준검량곡선에 따른 회귀 직선식, 결정계수(R^2), 검출한계를 나타낸 것이다. 이때 회귀 직선식에 의한 결정계수가 각각 0.9878~0.9993, 0.9612~0.9969의 범위의 값을 나타냈다.

Table 6은 2010년 5월 12월까지 전주시 정수장의 상수처리과정의 공정별 공정수, 전주시 지역의 먹는 샘물, 주스, 비타민음료, 녹차 등 16가지 물을 수집하여 분석한 데이터이다. 이 음용수 및 음료수의 정량결과, 연구대상 물질 중 chloroform, bromodichloromethane,

Table 5. Summary of regression equation, coefficient of correlation and detection limit for VOCs

VOCs	Regression eqn.	Coefficient of determination (r^2)	Regression eqn.	Coefficient of determination (r^2)	Detection limit (ng/ml)
	first analysis		second analysis		
1,1-Dichloroethene + Methylene Chloride	$y=4390x+29887$	0.9967	$y=12488x+118102$	0.9908	0.53
Chloroform	$y=5686x+50909$	0.9941	$y=16415x+179698$	0.9894	0.11
1,1,1-Trichloroethane	$y=9706x+97976$	0.9878	$y=31024x+225561$	0.9906	0.08
Benzene	$y=15753x+167577$	0.9889	$y=51384x+419494$	0.9899	0.11
Fluorobenzene	$y=10360x+159247$	0.9984	$y=33198x+348713$	0.9612	0.08
Trichloroethylene	$y=16301x+128477$	0.9926	$y=43357x+300312$	0.9900	0.10
Bromodichloromethane	$y=6679x+52323$	0.9973	$y=14247x+124433$	0.9831	0.10
Toluene	$y=30607x+195493$	0.9870	$y=61734x+376877$	0.9938	0.21
Dibromochloromethane	$y=3402x+17777$	0.9972	$y=5330x+34141$	0.9912	0.51
Tetrachloroethylene	$y=21413x+102104$	0.9953	$y=39064x+169041$	0.9969	0.32
Ethylbenzene	$y=84689x+193724$	0.9993	$y=122955x+475099$	0.9939	0.05
p, m-Xylene	$y=140251x+431191$	0.9993	$y=196954x+907090$	0.9929	0.05
Bromoform	$y=3428x+13941$	0.9972	$y=4896x+21463$	0.9951	0.55
o-Xylene	$y=54000x+155985$	0.9990	$y=83158x+293868$	0.9951	0.07

dibromochloromethane, toluene 등이 미량 검출되었고 그 밖의 물질들은 검출되지 않았다. 이 물질들이 검출된 농도의 범위를 보면 chloroform은 6종류의 시료에서 $nd\sim 14.79$ ng/mL 범위로, bromodichloromethane은 6종류에서 $nd\sim 8.74$ ng/mL 범위로, dibromochloromethane은 2종류에서 $nd\sim 2.14$ ng/mL 범위로, toluene은 3종류에서 $nd\sim 41.95$ ng/mL의 범위로 검출되었다. 그리고 이 물질들의 먹는 물 수질 기준은 각각 80 ng/mL, 30 ng/mL, 100 ng/mL, 700 ng/mL로 정량결과를 수질 기준과 비교해 본 결과 수질 기준을 초과하는 시료는 없었으며, 매우 낮은 농도수준이었다. 또한 chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane은 주로 정수장의 공정수에서 검출되었으며 이는 정수장에서 염소처리 시 생기는 소독부산물에 의해 생성된 것이며, toluene의 경우 마시는 녹차 종류에서 $1.38\sim 41.95$ ng/mL로 소량 검출되었는데 이것은 제조과정에서 유입된 것으로 추측된다.

Table 7은 정수장의 공정별 공정수를 다시 채수한 2차 실험 결과이며, Table 6의 정수장 공정별 데이터와 비교하기 위한 데이터이다. 그 결과 Table 6과 마찬가지로 염소소독부산물인 chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane 3가지 물질이 검출되었다. chloroform은 $nd\sim 13.29$ ng/mL bromodichloromethane은

$nd\sim 7.61$ ng/mL, dibromochloromethane은 $nd\sim 1.26$ ng/mL의 범위를 나타냈으며 음용수 수질기준을 초과하는 정수장의 시료는 없었다. 정수처리과정에서 검출된 물질의 농도 값은 매우 작았으며 먹는 물 수질기준과 비교하면 1/10~1/100 정도의 낮은 농도 값이었다.

4. 결 론

수처리과정의 공정별 공정수, 시판생수 및 건강음료에 존재하는 소독부산물을 포함한 15종류의 VOCs 물질을 65 μ m PDMS/DVB fiber로 HS-SPME (Solid phase Microextraction) 방법에 의하여 복잡한 전처리 과정 없이 5분 이내에 정량하였다.

비교 검토한 두 fiber 65 μ m PDMS/DVB와 100 μ m PDMS 모두 흡착시간 4분과 교반속도 1200 rpm에서 최대흡수용우리를 나타냈으나 이들 중 65 μ m PDMS/DVB fiber가 소독부산물을 포함한 15가지 휘발성물질에 대하여 선택성과 감도에서 우수하였다.

음용수와 음료수의 정량결과 연구대상물질 중 chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, toluene 등 4가지의 물질만 낮은 농도 수준에서 검출되었고 그 수준은 먹는 물 수질 기준에 비해 1/10 수준이었다.

Table 6. Analysis results of variety drinking waters (n=3*) (Unit: ng/mL)

Water types	Chloroform	Bromo dichloro methane	Dibromo chloro methane	Toluene	Benzene	Ethyl benzene	m,p-xylene	o-xylene	Tetra chloro ethylene	Trichloro ethylene	Bromo form	1,1,1-trichloro ethane	1,1-dichloro ethene + methylene chloride
Raw water	14.79	8.74	0.54	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Flocculation water	11.07	6.74	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sedimentation water	nd	1.33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Filtration water	6.23	3.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Spring water	nd	0.24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW1(bottle water)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW2(bottle water)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW3(bottle water)	0.42	nd	nd	41.95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW4(bottle water)	0.39	0.24	nd	1.38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW5(bottle water)	nd	nd	nd	15.52	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW6(vitamine)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW7(health water)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW8(juice)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW9(juice)	12.95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW10(vitamine)	nd	nd	4.88	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DW11(vitamine)	nd	nd	2.14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

*replicated 3 times for standard calibration method

Table 7. Analysis results of waters of filtration plant (n=3*) (Unit: ng/mL)

Water types	Chloro form	Bromo dichloro methane	Dibromo chloro methane	Benzene	Toluene	m,p-xylene	o-xylene
Raw water	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Flocculation water	9.14	5.72	1.12	nd	nd	nd	nd
Sedimentation water	8.86	7.61	1.26	nd	nd	nd	nd
Filtration Water	13.29	7.16	0.43	nd	nd	nd	nd
Spring water	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Water types	Tetrachloro ethylene	Trichloro ethylene	Dibromo chloro methane	Bromroform	1,1,1-tri chloroethane	1,1-dichloroethane + methylene chloride
Raw water	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Flocculation water	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sedimentation water	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Filtration Water	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Spring water	nd	nd	nd	nd	nd	nd

또한 상수처리과정의 공정별 공정수에서는 소독부산물인 chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane 등 3종류의 물질만 검출이 되었고 그 농도 범위는 각각 nd~13.29 ng/mL, nd~7.61 ng/mL, nd~1.26 ng/mL이었으며 모든 값이 먹는물 기준의 1/10~1/100 수준이었다. 한편 녹차에서 toluene이 1.38~41.95 ng/mL로 소량 검출되었으나 이는 음용수수질 기준인 70 ng/mL를 초과하지 않았다.

참고문헌

1. 국립환경연구원, **1997**, 먹는물 수질관리기법 개발에 관한 연구(I)
2. World Health Organization, **2008**, Guideline for Drinking Water Quality (3rd Ed.)
3. <http://www.epa.gov/iaq/voc>. U.S. Environmental Protection Agency, An Introduction to Indoor Air Quality
4. Kristof Demeestere, Jo Dewulf, Bavo De Witte, Herman Van Langenhove, *J. Chromatogr A*, **2007**, 1153, 130-144.
5. Milena Povoletto and Giovanna Contarini, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 985, 117-125.
6. Sophie Guillot, Mary T. Kelly, Hlne Fenet and Michel Larroque, *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1101, 46-52.
7. Heather Lord, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, **2000**, 885, 153-193.
8. Z. Zhang, M.J. Yang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 844-853.
9. J. Pawliszyn, *TrAC*, **1995**, 14, 113-122.
10. S. W. Ahn and S. W. Chang, *J. Kor. Soc. for Environ. Anal.*, **2004**, 7(2), 83-89.
11. J. H. Kim and K. M. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **2007**, 20(3), 237-245.
12. T. W. Kang, H. S. Pyo and J. K. Hong, *Anal. Sci. Technol.*, **2008**, 21(4), 259-271.
13. S. Y. Park, K. H. Kim, H. S. Yang, J. Y. Ha, K. H. Lee, and J. W. Ahn, *Anal. Sci. Technol.*, **2008**, 21(2), 93-101.
14. Jie Ji, Chunhui Deng, Wenwen Shen, Xiangmin Zhang, *Talanta*, **2006**, 69, 894-899.
15. J. Pawliszyn, "Applications of solid phase-microextraction," Department of Chemistry University of Waterloo, Waterloo, **1999**, RSC CHROMATOGRAPHY MONOGRAPHS.
16. Janusz Pawliszyn, "SOLID-PHASE MICROEXTRACTION: Theory and Practice", April **2004**, course notes, Department of Chemistry University of Waterloo.
17. G. Ouyang, Y. Chen, L. Setkova, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1097, 9-16.
18. P. Popp, A. Paschke, *Chromatographia*, **1977**, 46(7/8), 419-424.
19. A. Wang, F. Fang, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1072, 127-135.
20. Waldemar Wardencki, Janusz Curylo, Jacek Namieśnik, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2007**, 70, 275-288.
21. Kim, T. J, *Anal. Sci. & Tech.*, **2002**, 15(5), 51A-62A.