

水中揮發性有機物質의 分析에 關한 研究(II) --Purge & Trap을 利用한 揮發性有機物質 分析技法의 考察--

全玉慄 · 徐丙台 · 李靜子
서울特別市 保健環境研究院

Study on Analysis of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Water(II)

Ockkyoung Chun, Byungtae Suh and Jungja Lee
Seoul Metropolitan Government, Institute of Health and Environment

ABSTRACT

Since trihalomethanes (THMs) and other volatile organic compounds (VOCs) were detected and measured in drinking water supplies in 1974, because of the frequent occurrence of these compounds and the potential health hazard they pose, several methods for detecting VOCs have been developed. The most widely accepted method for the analysis of THMs and other VOCs is a purge-and-trap method. In the analysis of VOCs by purge-and-trap, there are several factors which may give rise to errors. Some of the factors to be considered are purge time, carryover effect, cryofocusing temperature, and trap desorption temperature. In this study, many aspects of purge-and-trap were investigated. Understanding the sources of error makes it possible to adapt the analysis parameters to compensate for such effects.

Keywords : Volatile organic compounds, trihalomethanes, purge-and-trap method, carryover effect, cryofocusing temperature, trap desorption temperature.

I. 緒 論

飲用水 中の 有機汚染物質은 비록 미량이지만 하나 사람이 매일 약 21씨의 물을 마신다는 점에서 保健衛生學的으로 매우 중요하다.

飲用水 中の 有毒性 微量 有機汚染物質의 測定과 이 汚染物質들이 人體에 미치는 影響에 대해서는 分析器機 및 技術의 現격한 進보에 힘입어 1970년 대 이후 활발한 研究가 進行되어 왔으며 그 結果로서 微量有機汚染物質에 대한 規制가 강화되고 많은 有機物質들에 대한 發癌危險性 여부가 검토되고 있다.

美國 環境保護廳(U.S.EPA)에서 飲用水 中 規制하고 있는 揮發性 有機汚染物質은 15가지이며,^{1,2)} 世界保健機構(WHO)에서는 양질의 음용수 공급을 위한 지침서를 발표하였고,^{3,4)} 또한 揮發性汚染物質에 대한 권고치를 제시하고 있다.

이들 有機汚染物質이 음용수에 유입되는 經路는

첫째, 물의 염소처리 과정에서 생기는 것으로서 chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane 및 bromoform의 4종의 화합물인 총트리 할로메탄(THMs)이 있으며, 둘째로는 溶劑와 洗淨劑 등의 산업용제로서 사용된 할로겐 화합물이 上水源 汚染을 유발시키는 것으로서 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene 등이 이에 속한다.

이들 化合物은 揮發性이 높아 대기에 확산하여 漂流水 중에는 비교적 적으나 이들 化合物을 함유하는 廢水가 地下에 침투하면 土壤에 대한 吸着性이 낮아 지하수를 汚染시키게 된다. 일단 地下水에 汚染되면 이들 化合物은 안정하여 장기간 존재하게 되며, 사람이 이를 지속적으로 飲用할 경우 人體내 蓄積으로 여러 건강상의 危害를 초래하게 된다.

대부분의 有機物質들은 중추신경계 抑制作用, 간과 신장에 대한 毒性作用이 있는 것으로 알려졌으며,⁵⁾

이중 chloroform, vinyl chloride 등은 毒性研究를 통해 그 發癌性이 입증되었고,^{6, 9)} trichloroethylene은 간, 폐, 신장 등에 癌을 일으키는 發癌物質임이 밝혀져 US EPA에서는 이를 '추정 인간 발암물질(probable human carcinogen)'로 규정하였다.^{10, 11)}

우리나라에서도 飲用水 중 揮發性有機汚染物質에 관한 研究가 과거 십여년간 꾸준히 진행되어 이들 물질에 대한 規制의 必要性을 제시해온 결과, 1990년 1월 11일 보건사회부령 제841호로 총트리할로메탄 (THMs) 허용기준과 검사방법이 설정되었으며, 1992년 12월 15일 보사부령 제897호로 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene 項目이 추가 설정되었다. 그러나 이 檢査方法은 溶媒抽出法(liquid-liquid extraction)으로 試料를 전처리 후 Packed-column을 사용하여 분석하게 되어 있으나, USEPA 및 standard method에 의하면 揮發性有機化合物 중 THM 등 일부 項目에 대해서만 위 方法이 허용되어 있을 뿐,¹³⁾ 다양한 揮發性有機化合物을 分析하기에는 적당치 않아 음용수의 수질 monitoring 次元에서 Purge & Trap System이 勸奨되고 있으나 우리나라에서는 보편적으로 갖추어져 있지 않은 실정이며, 이 기기에 대한 分析技法 또한 미숙한 상태이다.

따라서 著者 등은 1次 年度의 水中 揮發性有機物質의 溶媒抽出法(LLE)에 의한 分析에 이어 2次 年度의 研究로서 이들 물질의 Purge & Trap 전처리장치를 利用한 分析에 있어서 오차를 야기시킬 수 있는 몇 가지 要因들에 대해서 比較實驗해 봄으로써 보다 精確한 分析技法의 確立에 도움이 되고자 본 연구를 수행하였다.

II. 材料 및 方法

1. 實驗材料

본 實驗에서는 chloroform(6 ppb), bromodichloromethane(3 ppb), dibromochloromethane(8 ppb), bromoform(20 ppb), 1,1,1-trichloroethane(3 ppb), trichloroethylene(4 ppb), tetrachloroethylene(2 ppb) 등 7개 標準溶液을 첨가하여 조제 후 試料로 사용하였다.

2. 試藥

揮發性有機物質 標準溶液은 WAKO社의 GC 水質 分析用(99.8%, 1 mg/ml in methanol, 10 ml)을 사용하였으며, blank 및 稀釋液으로 사용한 정제수는

WAKO社의 distilled water(gas chromatograph용)이었다.

標準揮發性有機物質의 gas chromatogram은 Fig. 1과 같다.

3. 分析器機

揮發性有機物質의 分析에는 Hewlett Packard사의 5890 SeriesII GC에 ECD를 부착시켜 사용하였

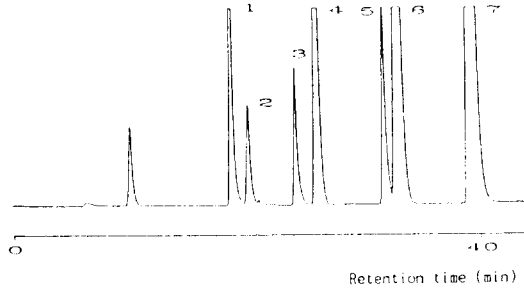


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile organic compounds.

- 1) Chloroform, 2) 1,1,1-Trichloroethane, 3) Trichloroethylene, 4) Bromodichloromethane, 5) Tetrachloroethylene, 6) Dibromochloromethane, 7) Bromoform.

Table 1. Analytical conditions of gas chromatograph and purge & trap for volatile organic compounds (VOCs)

GC	HP 5890 Series II
Detector	ECD
Column	VOCOL (105 M×0.53 mm×3.0 μm film thickness)
Integrator	HP 3365 Chemstation
Injection temp.	No injector
Detector temp.	280°C
Oven temp.	35°C / 8 min ~ 170°C (5°C / min)
Carrier gas	N ₂
Flow rate	15 psi
Purge & Trap	Tekmar LSC 2000
Trap material	Tenax
Standby	30°C
Purge	12 min
MCM Desorb	Cool to 0°C
Desorb preheat	220°C
Desorb	2 min at 225°C
Cryo Cooldown	-130°C
Inject	1 min at 130°C
Bake	8 min at 225°C

으며 시료 전처리장치로 Tekmar社의 LSC 2000 Purge & Trap Concentrator(with cryofocusing interface)와 25ml frit sparger가 裝着되어 있는 Tekmar 2016 automatic sampler를 사용하였다. 또 Trap내의 水分을 보다 효과적으로 제어하기 위해 MCM(Moisture Control Module)을 장치하였으며 분리컬럼은 VOCOL capillary column(105 M×0.53 mm×3.0 μm film thickness)을 사용하였다.

사용된 GC의 分析條件은 Table 1과 같다.

4. 分析方法

飲用水내에 미량으로 존재하는 揮發性有機汚染物質을 검출하기 위한 方法으로 USEPA 502.1 method¹²⁾ 및 standard method법¹³⁾을 應用하였으며, standard calibration은 external standard로 two-level multicalibration을 하였다.

7개 揮發性有機物質을 一定 濃度로 混合하여 조제한 標準試料를 Purge & Trap의 sampler에 주입하게 되면 그 過程은 크게 purge, desorb 및 trap bake의 세과정으로 진행되며 purge 과정에서 VOCs은 sample matrix로부터 分離되어 trap에 吸着된다. 다음은 dry purge 단계의 하나인 MCM에 의해 Tenax와 같은 hydrophobic trap으로부터 過량의 물을 제거하게 되며, trap에 吸着된 VOCs은 cryofocusing capillary interface에서 凍結된 후 desorb과정을 거쳐 GC column으로 주입되어 분석되고 trap에 잔류된 물질들은 trap bake 과정에서 除去된다. 이때 purge & trap 각 단계에 있어서 purge time, autosampler sparger의 carry over, cryofocusing temperature 및 desorb trap temperature 등은 回收率 및 正確度에 影響을 미치게 되며, 이러한 條件들의 最適化는 分析效率에 가장 중요한 關鍵이 된다. 따라서 본 實驗에서는 각 要因들을 變數로 하여 단계적으로 比較評價하기 위하여 다음과 같이 實驗條件을 설정하였다.

1) Purge time의 變化에 따른 回收率 比較

7개의 VOCs가 一定濃度로 混合되어 있는 標準試料를 sparger에 3 ml/씩 注入하여 purge 시간을 12分에서 1分까지 단계적으로 變化시키면서 回收率을 산출하였다. 각 實驗은 3회 반복실험 하였다.

2) Autosampler sparger의 carryover

Autosampler sparger에 混合 標準試料를 高濃度로 注入, 分析을 실시한 후 동일 sparger에 대해 blank test를 5회 반복하여 sparger에 殘留되는 양을 알아보았다. 또 低濃度 混合 標準試料를 注入, 分析 후 blank test를 실시하여 앞의 結果와 比較하였다.

3) Cryofocusing temperature

Cryofocusing interface의 冷却溫度를 -130°C 에서 0°C 까지 變化시키면서 각 VOCs의 回收率을 peak 면적과 peak 높이로 나누어 比較하였다.

4) Trap temperature

Desorb단계에서 trap의 溫度를 225°C 에서 100°C 까지 變化시키면서 각 VOCs의 回收率을 peak 면적과 peak 높이로 나누어 比較하였다.

III. 結果 및 考察

각 濃度別 揮發性有機物質 標準試料를 Purge & Trap 전처리장치에 의해 抽出 濃縮하여 multi-calibration을 시행한 結果를 Table 2에 나타내었다.

過去 수년간 물 試料 중의 揮發性有機物質 分析을 위하여 Purge & Trap 技法이 이용되어 왔으며 이 方法은 揮發性有機物質을 비활성기체를 이용해 물 matrix로 부터 sorbent trap에 吸着시킨 뒤 脫着에 의해 GC로 注入함으로써 分離 定量하게 된다. 따라서 Purge & Trap 技法에서는 試料로부터 分析物質의 放出이 첫단계라 할 수 있으며 이 過程을 效率的으로 수행하기 위해서는 충분한 purge time이 주어져야 한다. Fig. 2는 각각 12分, 2分間 purge시킨 경우 7개 揮發性有機物質들의 peak를 보여준다. 이 그림에 의하면 12分 purge시킨 경우에 비해 2分 경과시에는 아직도 상당량이 물속에 남아있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 purge 시간을 단계적으로 變化시키면서 recovery를 算出した 것으로 purge 시간을 12分에서 1分까지 變化시켰을 때 대부분 8分 以下로 purge

Table 2. Calibration results of volatile organic compounds (VOCs)

VOCs	Regression equation	Coefficient of determination (r^2)
CF**	$\text{rsp}=2.43\text{e}+007(\text{amt})+5.75\text{e}-010$	1.000
MCF	$\text{rsp}=8.95\text{e}+006(\text{amt})-4.47\text{e}-011$	1.000
TCE	$\text{rsp}=5.35\text{e}+006(\text{amt})+1.16\text{e}-009$	1.000
BDC	$\text{rsp}=3.55\text{e}+007(\text{amt})+2.46\text{e}-009$	1.000
PCE	$\text{rsp}=1.82\text{e}+007(\text{amt})+3.2\text{e}-009$	1.000
DBC	$\text{rsp}=3.23\text{e}+007(\text{amt})+0$	1.000
BF	$\text{rsp}=6.48\text{e}+006(\text{amt})+0$	1.000

*For least squares linear regression.

**CF : chloroform, MCF : 1,1,1-trichloroethane, TCE : trichloroethylene, BDC : bromodichloromethane, PCE : tetrachloroethylene, DBC : dibromochloromethane, BF : bromoform.

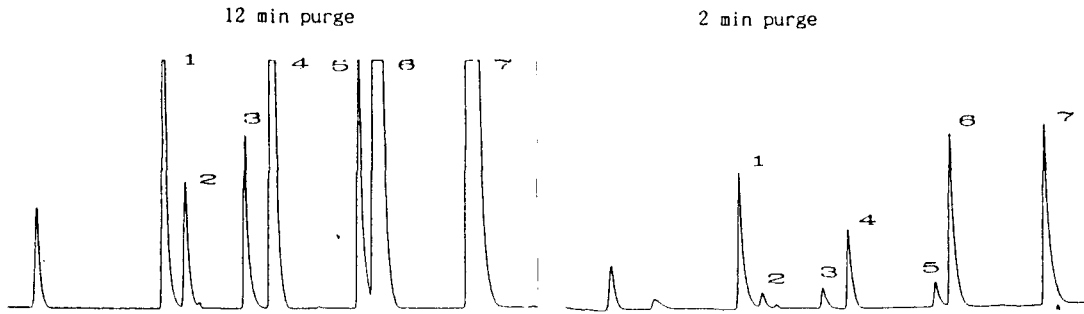


Fig. 2. Purge time vs. recovery(I).

1) Chloroform, 2) 1,1,1-Trichloroethane, 3) Trichloroethylene, 4) Bromodichloromethane, 5) Tetrachloroethylene, 6) Dibromochloromethane, 7) Bromoform.

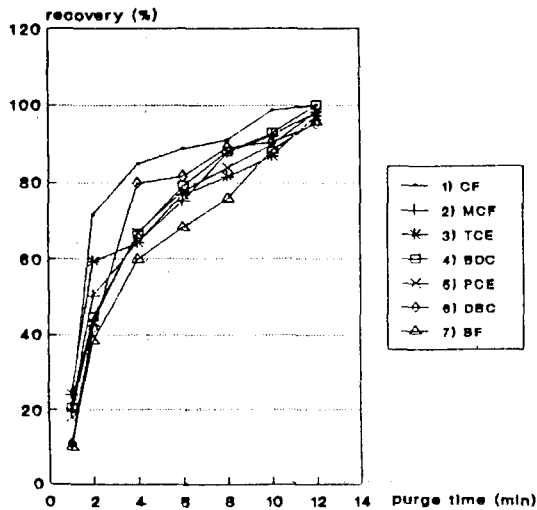


Fig. 3. Purge time vs. recovery (II).

1) Chloroform, 2) 1,1,1-Trichloroethane, 3) Trichloroethylene, 4) Bromodichloromethane, 5) Tetrachloroethylene, 6) Dibromochloromethane, 7) Bromoform.

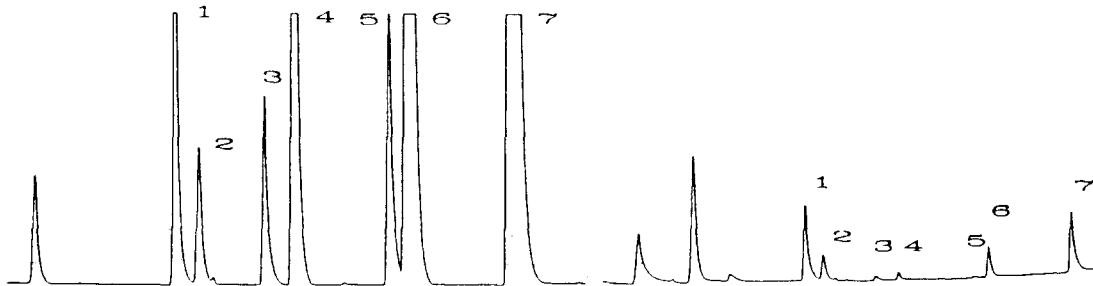


Fig. 4. Carryover after a highly concentrated sample.

1) Chloroform (6 ppb), 2) 1,1,1-trichloroethane (3 ppb), 3) Trichloroethylene (4 ppb), 4) Bromodichloromethane (3 ppb), 5) Tetrachloroethylene (2 ppb), 6) Dibromochloromethane (8 ppb), 7) Bromoform (20 ppb).

time이 줄어들면 減少하기 시작하였으나, TCE와 PCE, bromoform의 경우에는 10分 以内인 때 減少하기 시작했다. 특히 purge 시간이 2分인 경우 chloroform은 回收率이 71%였으나 bromoform은 38% 밖에 되지 않았다.

대부분의 環境試料 分析에 있어서 飲用水와 廢水는 그 對象이 되고 있으며 이들은 汚染水準이 매우 다양하므로 連續分析시 각기 다른 試料에 影響을 미치지 않는 것이 중요하다. 7개 揮發性有機物質을 高濃度로 함유한 試料를 Purge & Trap으로 分析한 후 blank test를 實施해 본 結果 Fig.4와 같이 상당량의 汚染物質이 system내에 殘留하고 있음을 알 수 있었으며 이는 주로 purging sparger에 기인하는 것으로 추정된다.

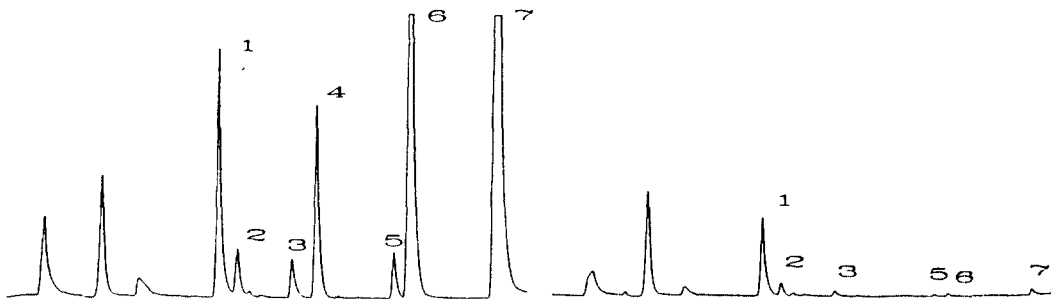
Sparger의 洗滌 횟수를 달리하면서 試料로부터 殘留되는 양을 測定해본 結果, Table 3과 같이 1回 洗滌시에는 여전히 상당량이 殘留되었으며 5回 洗滌 후에야 각 成分들의 殘留量이 1% 이하로 떨어짐을 볼 수 있었다. 반면 이보다 낮은 濃度의 汚染狀態에서는 이만큼의 影響을 보이지 않았는데, 低濃度의

Table 3. Percent carryover (%) after a highly concentrated sample

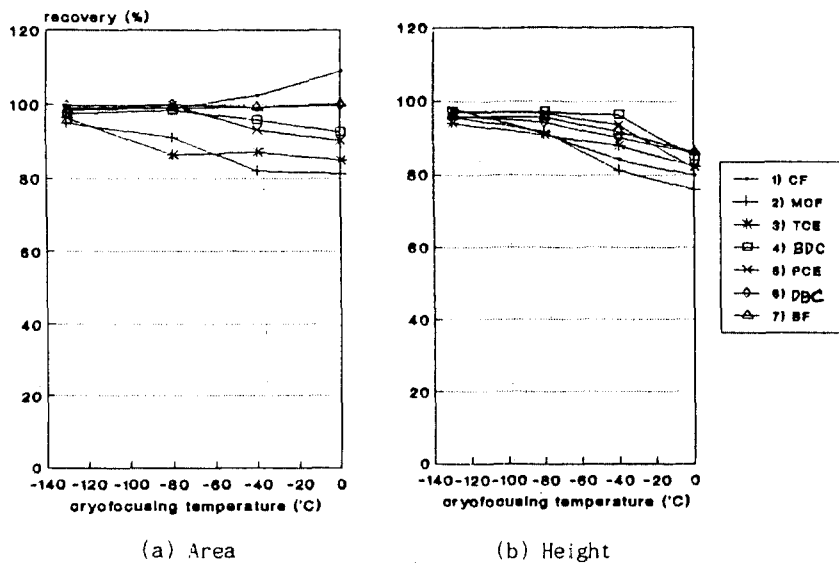
VOCs (n=5)	0 [回]	1 [回]	3 [回]	5 [回]
CF*	6.621± 0.15**	3.063± 0.22	2.151± 0.25	1.095± 0.01
MCF	5.404± 0.11	2.486± 0.44	0.526± 0.02	0.374± 0.02
TCE	3.777± 0.27	1.422± 0.31	0.397± 0.23	0.197± 0.02
BDC	1.073± 0.36	0.076± 0.02	0.009± 0.01	0.004± 0.01
PCE	4.711± 0.14	1.402± 0.09	0.361± 0.09	0.012± 0.07
DBC	3.233± 0.41	0.917± 0.01	0.113± 0.02	0.016± 0.01
BF	5.759± 0.44	1.386± 0.27	1.038± 0.38	0.069± 0.02

*CF : Chloroform, MCF : 1,1,1-trichloroethane, TCE : Trichloroethylene, BDC : Bromodichloromethane, PCE : Tetraloroethylene, DBC : Dibromochloromethane, BF : Bromoform.

**mean± S.D.

**Fig. 5.** Carryover after lowerly concentrated sample.

1) Chloroform (3 ppb), 2) 1,1,1-trichloroethane (1 ppb), 3) Trichloroethylene (1 ppb), 4) Bromodichloromethane (1 ppb), 5) Tetrachloroethylene (0.5 ppb), 6) Dibromochloromethane (4 ppb), 7) Bromoform (10 ppb).

**Fig. 6.** Cryofocusing temperature vs. recovery.

1) Chloroform, 2) 1,1,1-Trichloroethane, 3) Trichloroethylene, 4) Bromodichloromethane, 5) Tetrachloroethylene, 6) Dibromochloromethane, 7) Bromoform.

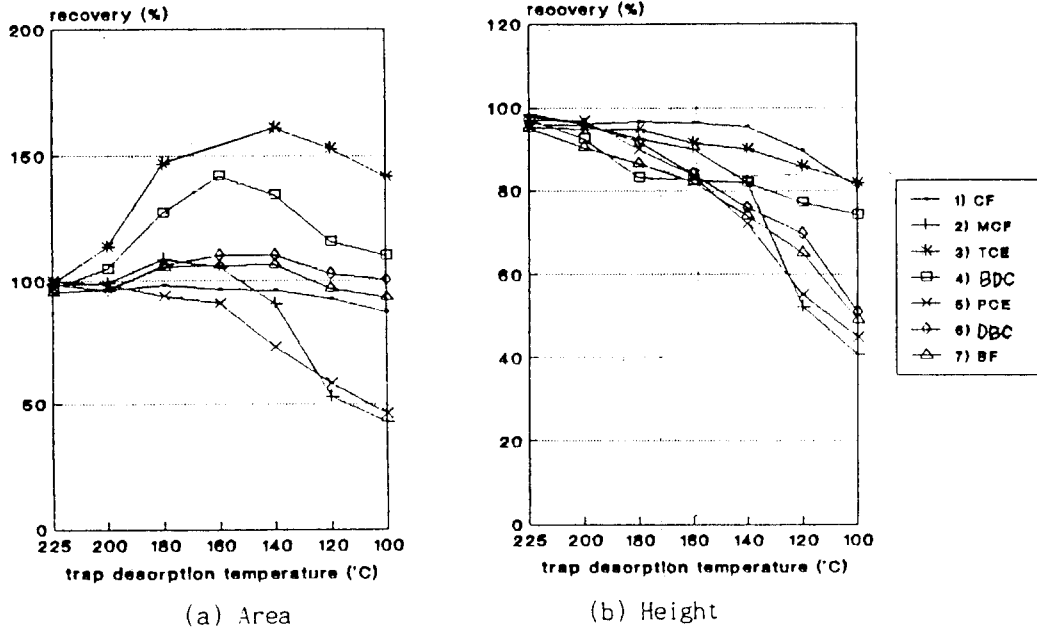


Fig. 7. Trap desorption temperature vs. recovery.

1) Chloroform, 2) 1,1,1-Trichloroethane, 3) Trichloroethylene, 4) Bromodichloromethane, 5) Tetrachloroethylene, 6) Dibromochloromethane, 7) Bromoform.

標準試料를 分析 후 blank test를 實施한 結果, Fig. 5와 같이 아주 미량만이 殘留되었으며 chloroform 및 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, bromoform만이 비칠뿐, 나머지 化合物은 acceptable limit이하로 殘留됨을 알 수 있었다.

Fig. 6은 cryofocusing interface의 冷却溫度를 -130°C 에서 0°C 까지 變化시키면서 각 化合物의 回收率을 peak 면적과 peak 높이별로 比較한 것이다. 이 그림에 의하면 冷却溫度가 상승함에 따라 揮發性分의 損失이 있었으나 그 程度가 면적으로 算出한 것에 비해 높이로 算出하였을 때 더 큰 폭으로 나타나고 있는 것을 알 수 있었는데 이는 溫度의 上昇에 따라 band broadening이 함께 進行되었기 때문이며 이는 peak 높이의 감소폭이 큰 것도 설명해 주고 있다.

Trap desorption temperature는 定量에 있어서 또하나의 큰 變數이며 有機物質을 좁은 band로 내보내기 위해서는 빠른 시간내에 適當 溫度까지 가열되어야 한다. 이때 trap temperature가 충분히 높지 않으면 trapping material에 有機物質이 殘留하게 되어 band spreading 및 回收率의 減少를 초래하게 된다. Fig. 7은 trap 溫度를 225°C 에서 100°C 까지 變化시키면서 분석한 것으로서 225°C 로 desorbing한

것은 narrow band를 보여주고 있다. 반면에 trap temperature가 100°C 로 낮아진 경우에는 band spreading과 peak direction을 나타내는데 (b)에 의하면 trap temperature가 180°C 이하일 때 peak height data에 의한 回收率이 減少하기 시작하는 것을 보여준다. 이 경우에도 peak 높이보다 peak 면적으로 回收率을 算出한 것이 감소폭이 적으며, Trichloroethylene, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane 및 Bromoform은 각기 큰 差異를 보이는 것을 알 수 있는데, 이는 band spreading에 의한 면적의 增加에 起因함을 알 수 있다.

IV. 結 論

飲用水내에 미량으로 존재하는 揮發性有機汚染物質 分析時 전처리장치인 purge-and-trap concentrator의 사용에 있어서 分析誤差를 야기시킬 수 있는 몇 가지 要因들을 變數로 하여 이들이 각 成分物質의 回收率에 미치는 影響 및 Gas chromatograph의 peak 양상에 대하여 실험한 결과, 다음과 같은 結論을 얻었다.

① Purge-and-trap concentrator의 purge시간을 12分에서 1分까지 단계적으로 變化시키면서 回收

率을 산출한 결과, 7개揮發性成分 중 대부분은 8分 이하로 purge 시간이 줄어들었을 때 減少하기 시작하였으나, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene 및 bromoform의 경우에는 10分 이하인 때에 減少하기 시작하였다.

- ② Autosampler의 sparger에 混合標準試料를 高濃度와 低濃度로 주입 후 각기 blank test를 실시하여 carryover를 살펴본 결과, 高濃度인 경우 다음 sample로 이전되는 정도가 더 컸으며 5회 洗滌 후에야 잔류량이 1% 이하로 떨어졌다.
- ③ Cryofocusing interface에서의 冷却溫度를 -130°C 에서 0°C 까지 變化시키면서 각 성분들의 回收率을 peak 면적과 높이로 나누어 比較한 결과, 면적에 비해 높이의 감소 폭이 더 크게 나타났으며, 이는 溫度의 上昇에 따른 band broadening 때문인 것으로 사료된다.
- ④ Desorb 단계에서의 trap 溫度를 225°C 에서 100°C 까지 變化시키면서 각 VOCs의 回收率을 peak 면적과 높이로 나누어 比較한 결과, 180°C 이하에서 peak 높이의 감소폭이 커지기 시작한 반면, peak 면적은 band spreading과 peak direction에 의해 增加되었다가, 160°C 이하에서는 다시 감소되는 것을 볼 수 있었는데 이는 trap 加熱溫度의 低下로 인한 殘留 때문인 것으로 사료된다.

參考文獻

- 1) U.S.EPA. : National Interim Primary Drinking water Regulation, Control of Trihalomethanes in Drinking water, Final rule. *Federal Register*. **44** (23), 68524, 1979.
- 2) U.S.EPA : *Health advisories*. **3**, 171, 1989.
- 3) WHO : Guidelines for drinking water quality, *Health Criteria and Other Supporting Information*. **2**, 13, 1984.
- 4) WHO : *Guidelines for drinking water quality*. **1**, 58, 1984.
- 5) 신동천 : 음용수 중의 발암성 미량유기오염물질. *水道*, **44**, 14, 1988.
- 6) Elizabeth, K. W. : Carcinogenicity studies on halogenated hydrocarbons. *Environmental Health Perspectives.*, **21**, 7, 1977.
- 7) John, R. Meier and F. Bernard Daniel : The role of short-term tests in evaluating health effects associated with drinking water. *J. AWWA.*, **82**(10), 48, 1990.
- 8) Robert, A. Neal : Assessing toxicity of drinking water contaminants; An Overview. *J. AWWA.* **82** (10), 44, 1990.
- 9) Yeh, H. C. and Kastenberg, W. E. : Health risk assessment of biodegradable volatile organic chemicals, A Case Study of PCE, TCE, DCE and VC. *J. Hazardous Materials*, **27**, 111, 1991.
- 10) U.S.EPA. : National Primary Drinking Water Regulations : Volatile synthetic organic chemicals. *Federal Register*, **50**(219), 46880, 1985.
- 11) U.S.EPA. : *Drinking water and health*. **1**, 489, 1984.
- 12) U.S.EPA. : Methods for the determination of organic compounds in drinking water. 502.1, 1988.
- 13) APHA, AWWA, WPCF : Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th ed. APHA, Washington D.C., 6-46, 1992.