

## 고상 미량 추출 장치(SPME, solid phase micro-extraction device)를 이용한 물 중의 THM(trihalomethane) 분석

유 광 식 · 박 상 윤 · 양 성 봉 · 우 상 범

울산대학교 화학과

(1996년 11월 16일 접수)

### Determination of THM(trihalomethane) in Rain by using Solid Phase Micro-Extraction(SPME) Fiber Assembly

Kwang-Sik Yoo, Sang-Youn Park, Sung-Bong Yang, and Sang-Beom Woo

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan, Kyong-Nam 680-749, Korea

(Manuscript received 16 November 1996)

SPME device was applied to determine the THM in an aqueous solution. The 6 kinds of THM was quantitatively determined by using GC-ECD which has the sample extracted on the SPME fiber from an aqueous solution for 10 min. The THM components were well separated from  $\text{CHCl}_3$  to the last  $\text{CHBr}_3$  within 13 mins at the condition. 6 kinds of the volatile halogenated organic compounds:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  and  $\text{CHBr}_3$ , showed well defined calibration graph with good linearity from a few ppb level up to several tens of ppb concentration.  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  and  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  were detected from a few samples among the 10 of river samples.  $\text{CHCl}_3$ , however, was detected in 4 sea water samples with the highest of 10 ppb among the polluted 6 positions. Trace level of  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  and few ppb level of  $\text{CHBr}_3$  were also detected at the other two sample stations.

Most of the 13 rain water samples collected from 6 sampling stations were contained ppb level of  $\text{CHCl}_3$ , and also  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , and  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  were only detected at trace level at a few rain samples among them. We could recognize the fact that our air and water environment has already been contaminated by certain volatile halogenated organic compounds through this study.

Key words : Solid phase micro-extraction, Trihalomethane, Contamination of water, Volatile halogenated organic compounds.

#### 1. 서 론

발암성이 있는 것으로 알려진 trihalomethane (THM :  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$ )이 상수의 염소처리공정에서 쉽게 생성됨이 알려진 후 THM에 대한 분석법이나 처리방안에 대한 연구가 활발히 이루어졌다. Veenstra 등

(1980)은 Iowa강물 중 총 THM은 계절에 따라 50 - 335ug/l 까지 변동하였으며, 이에 대한 온도와 pH의 영향은 그다지 중요하지 않음을 밝혔다. Singer 등(1982)은 North Carolina의 9개 도시에서 물을 처리하는 동안에 발암성인 THM이 생성됨을 알았으며, 이들의 농도가 이

Table 1. Standard Solution of THM

Concentration Components	Standard Solution mg/ml	Stock solution /ppm	Working Solution /ppb			
			1	2	3	4
CHCl <sub>3</sub>	2.0 mg/ml	2.0	4	8	20	40
CHClCCl <sub>2</sub>	5.0 mg/ml	12.5	25	50	125	250
CHBrCl <sub>2</sub>	1.0 mg/ml	1.0	2	4	10	20
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	5.0 mg/ml	12.5	25	50	125	250
CHBrCl <sub>2</sub>	4.0 mg/ml	4.0	8	16	40	80
CHBr <sub>3</sub>	20.0 mg/ml	20.0	40	80	200	400

지역의 3 개 도시에서 최대 허용 농도를 초과하고 있음을 보인바 있다. 그들은 음용수 중의 THM 함량 측정을 GC-전기 전도도 검출법, ECD(electrolytic conductivity detector)에 의하여 분석하였다. 또한 음용수 중 함량에 대한 24 시간동안 변동 현상이 용매 추출법(Smith et al., 1980)이나 GC-ECD방법(Veenstra et al., 1980)에 의해 연구된 바가 있다.

McLeod 등(1987)에 의하면 물의 처리시에 염소 기체를 사용해 본 결과 처리수 내에 허용할 수 없을 만큼 많은 양의 THM이 생성됨이 밝혀졌다. 그 후 THM 선구물질(precursor)을 제거시키기 위하여 저압 역삼투막(low pressure reverse osmosis membrane)(Oya et al., 1991)을 사용한 특성 연구 등이 이루어졌으며 특히 자외선과 함께 오존으로 물을 처리하면 물 중의 THM 선구물질들이 더욱 효과적으로 파괴됨이 알려졌다. Chow 등(1982)은 오염된 해수를 관례상의 염소로 처리하는 동안에 생성되는 총 THM의 변동 현상에 대하여 연구한 바 있다.

현재까지 가장 널리 이용되어 왔던 trihalomethane의 일반적인 분석법은 시료의 포집(purge and trap) 후 전차포획검출기를 갖춘 가스크로마토그래프(GC-ECD)에 의한 방법으로 Lepine 등(1992)이 물 속에 있는 THM을 ppt 수준까지 분석한 바 있다. 그들은 성분에 따라 0.01-0.05 ppt 정도로 극히 낮은 검출한계를 제시하였으며, 검량선도 4 차의 농도 범위에서 직선 관계를 보였다고 보고하였다.

최근에는 휘발성 유기화합물(VOC)의 농축법으로 purge & trap을 이용하는 방법 대신에 고상 미량 추출 장치(solid phase micro-extraction device, SPME)를 이용하여 다양한 유기물질들을 수용액으로부터 직접 추출할 수 있는 방법이 개발되었다. 본 연구에서도

SPME 장치를 이용한 THM 분석을 검토하였으며 SPME용 fiber 중 VOC의 분석에 알맞는 100 $\mu$ m polydimethyl-siloxane이 도포되어 있는 fiber(red band) assembly를 이용하여 추출 특성을 살펴본 결과 양호한 결과를 얻을 수 있었으며 이를 이용하여 울산지역의 몇가지 빗물, 하천수 및 해수에 포함되어 있는 휘발성 유기할로겐 화합물들의 함량을 측정하고, 주변 환경의 오염 상황을 평가해 보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 기기 및 시약

표준시약 조제에 사용된 시약은 trihalomethane (THM) 혼합 표준 용액(CHCl<sub>3</sub>:mg/ml, CHCl<sub>2</sub>Br: 1.0mg/ml, CHClBr<sub>2</sub>: 4.0mg/ml, CHBr<sub>3</sub>: 20.0mg/ml, 和光純藥(株), 日本) 및 trichloroethene(5.000mg/ml)(Sigma-Aldrich, USA) 등을 혼합한 후에 둑혀서 사용하였다. 이들 휘발성 할로겐 화합물들의 함량은 Gas Chromatograph(HP 5890 series II)-Electron Capture Detector(ECD)를 사용하여 측정하였다. Capillary Column (ultra 2, 5% crosslinked)을 사용하고, carrier gas로서 N<sub>2</sub> 기체를 30.5 ml/min의 속도로 통과시켰다.

시료는 SPME(solid phase micro extraction) red band(Supelco, USA) fiber syringe로 10분간 추출한 다음에 1 분간 200°C의 Injection port에 주입하고, 30°C의 column 을 2.0°C/min의 속도로 온도 프로그램 시킨후에 250°C의 ECD로 검출하였다. 시료의 추출시에는 magnetic stirrer(model DS-201 HS, DMS)를 사용하여 1300rpm에서 10분간 SPME fiber 위에 직접 추출하였다.

### 2.2 THM 표준용액의 조제

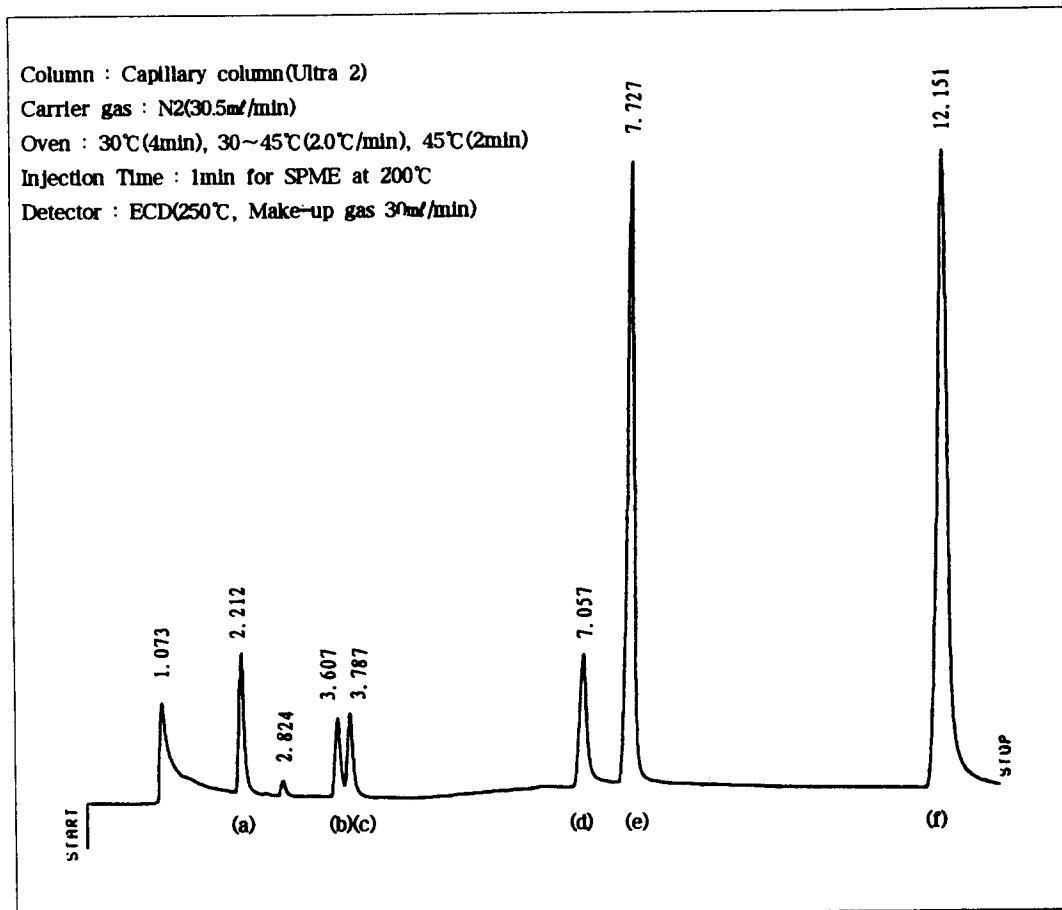


Fig. 1. Chromatogram of the six components in an aqueous solution of THM mixture.  
 a) 4ppb CHCl<sub>3</sub> b) 25ppb C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> c) 2ppb CHBrCl<sub>2</sub> d) 8ppb CHBr<sub>2</sub>Cl e) 25ppb C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> f) 40ppb CHBr<sub>3</sub>

SPME로 직접 추출하여 실험할 수 있도록 표준 용액들은 모두 수용액으로 조제하였다. 이들은 물에 대한 용해도가 낮으므로 원래 ethanol 혹은 methanol에 용해되어 있었던 표준 용액을 재증류수에 용해시켜서 6 종의 THM이 혼합된 저장용액(stock solution)을 조제하였다. 이 용액에 포함되어 있는 각 성분들의 농도는 Table 1과 같았다. 이 stock solution에 포함되어 있는 CHCl<sub>3</sub>의 농도는 2.0ppm이었으며, 이것을 단계적으로 뚫혀서 8ppb의 CHCl<sub>3</sub>로 부터 40ppb의 CHCl<sub>3</sub>가 포함되어 있는 일련의 혼합 표준용액들을 조제하였다. 산소의 방해를 제거시키기 위하여 N<sub>2</sub>(99.999%) gas line 중에 oxygen trap을 설치하여 바탕 신호를 20 이하로 유지시킨 다음

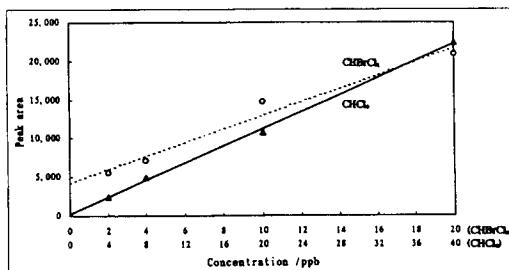
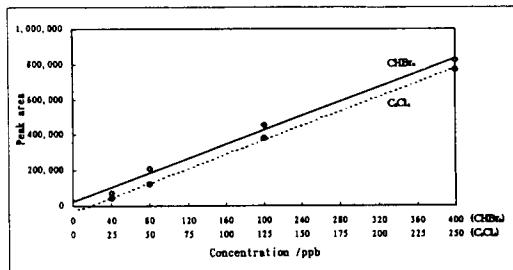
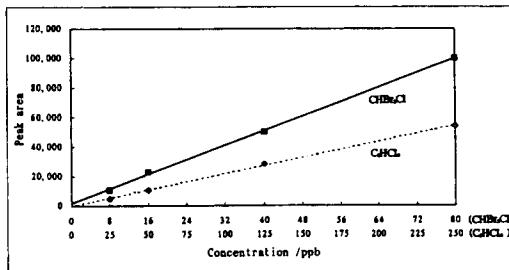
에 최종적으로 영이 되도록 조정하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

6종의 THM이 포함된 수용성 혼합 용액을 20.0ml씩 분취하여 vial에 넣고 SPME fiber holder(Supelco)를 이용하여 이를 성분들을 추출하였다. 100 $\mu$ m의 polydimethylsiloxane stationary phase로 구성되어 있는 이 fiber는 250°C에서 1 시간동안 conditioning 시켰다. 이와같이 처리한 SPME를 20.0ml의 시료가 들어있는 용기에 fiber 부분만 수용액에 잠기도록 holder를 조정하여 설치하고 용액은 1300rpm의 속도로 10분간 추출 시켰다. 이것을 꺼내어 fiber의 끝 부분만을 가볍게 물기를

Table 2. Chromatographic Data of The THM Mixture

Components Performance	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	CHBr <sub>3</sub>
Retention time /min	2.215	3.609	3.790	7.061	7.725	12.159
Area	2,436	4,765	5,534	10,611	43,786	72,927
Conc. / ppb	4	25	2	8	25	40
Retention time /min	2.208	3.604	3.783	7.056	7.726	12.150
Area	4,860	10,816	7,149	22,948	124,272	211,101
Conc. / ppb	8	50	4	16	50	80
Retention time /min	2.219	3.620	3.799	7.075	7.742	12.166
Area	10,711	28,297	14,728	50,276	384,543	453,928
Conc. / ppb	20	125	10	40	125	200
Retention time /min	2.215	3.612	3.791	7.070	7.733	12.155
Area	22,371	54,028	20,919	100,163	771,952	821,520
Conc. / ppb	40	250	20	80	250	400

Fig. 2. Calibration Graph of CHCl<sub>3</sub> and CHBrCl<sub>2</sub>.Fig. 4. Calibration Graph of C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> and CHBr<sub>3</sub>.Fig. 3. Calibration Graph of C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> and CHBrCl<sub>2</sub>.

제거시킨 다음에 200°C의 injection port에서 1 분간 탈착 시킨 후에 ECD로 검출하여 chromatogram을 얻었다.

THM 혼합 용액에 포함된 성분 중에서 CHCl<sub>3</sub>의 농도가 4ppb인 시료 용액을 앞에서 설명된 절차에 따라서 실험하여 얻은 chromatogram은 Fig 1과 같았다. C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>(25 ppb)의 감도는 다른 성분들에 비하여 불량한 편이었지만 표기된 농도 범위에서는 비교적 좋은 결과를 보였다. 각 성분들의 농도에 대한

chromatographic data는 Table 2와 같았다. 머무름 시간에 대한 성분별 농도는 일반적으로 봉우리의 적분 면적과 비례하는 관계를 보였으며, 이것을 성분별로 나타낸 calibration graph는 Fig 2 - Fig 4 등에서 보인 바와 같이 비교적 좋은 직선 관계를 보였다.

Fig 2에서 CHBrCl<sub>2</sub>는 2ppb에서 10 ppb까지는 비교적 좋은 직선 관계를 보였지만, 농도가 계속 증가되어 20ppb정도가 되면 음의 편차를 보이는 반면에, CHCl<sub>3</sub>는 4ppb에서 40ppb 범위에서도 농도와 봉우리 면적 사이에 직선관계가 유지됨을 알 수 있었다. Fig 3에서는 CHBr<sub>2</sub>Cl이 8 ppb에서 80 ppb까지, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>는 25 ppb에서 250 ppb까지 모두 농도가 10배나 증가되는 농도 범위에서도 면적이 비례하여 증가되는 관계를 보였다. C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>는 원래의 표준 혼합용액 중에 높은 농도로 포함되어 있었으며, 25ppb에서 250ppb 범위까지 농도 증가에 따라 면적이 증가되는 경향이 비교적 잘 일치되는 현상을 Fig 4에서 볼 수 있었다.

## 고상 미량 추출 장치를 이용한 물 중의 THM 분석

**Table 3. THM Content in River and Sea Water**

(unit : ppb)

Components Sample No.	CHCl <sub>3</sub> (2.20min)	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> (3.60min)	CHBrCl <sub>2</sub> (3.78min)	CHBr <sub>2</sub> Cl (7.05min)	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (7.71min)	CHBr <sub>3</sub> (12.15min)
W - 1	ND	ND	ND	ND	5.0	ND
W - 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
W - 3	ND	ND	ND	2.0	ND	ND
W - 4	ND	ND	ND	Tr	ND	ND
W - 5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
W - 6	ND	ND	ND	0.5	ND	ND
W - 7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
W - 8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
W - 9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
W - 10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SW - 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SW - 2	2.5	ND	ND	ND	ND	ND
SW - 3	2.0	ND	ND	ND	ND	ND
SW - 4	1.5	ND	ND	Tr	ND	1.0
SW - 5	10	ND	ND	Tr	ND	3.0
SW - 6	ND	ND	ND	ND	ND	ND

\* W : River water, SW : Sea water  
\* ND : No Detection, Tr : Trace

CHBr<sub>3</sub>는 다른 성분들에 비하여 함량이 많기 때문에 chromatographic peak가 높고, 좋은 분해능을 보이면서 이 계열의 화합물들 중에서 가장 큰 머무름 시간에서 봉우리가 나타났다. 다만 검량선의 감도는 예상한 바와 같이 낮은 편이었으며, 해수에서는 약간 음의 편차를 보이는 경향이 있었다.

SPME fiber를 이용한 이들 THM 성분들의 분석은 비교적 단 시간내에 만족할 수 있는 결과를 얻었다.

따라서 앞에서 설명한 바와 같이 작성된 calibration graph를 이용하여 오염된 강물(W-1~10)의 10 개 지점과, 역시 오염된 해역 중에서 해수(SW) 6개 지점의 시료를 채취하여 분석한 결과는 Table 3과 같았다.

강물에서는 CHBr<sub>2</sub>Cl과 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>만이 3개 지점에서 미량씩 검출되었다. 해수에서는 CHCl<sub>3</sub>가 4 개 지점에서 비교적 많은 양이 검출되었고, 혼적량의 CHBr<sub>2</sub>Cl과 수 ppb정도의 CHBr<sub>3</sub>가 검출되었으므로 하천수 보다는 해수에 좀 더 많은 양이 포함되어 있음을 알 수 있었다.

위에서 측정한 것과 동일한 방법으로 1996년 6 월에 울산 지방에 내렸든 강우를 6개소에서 총 13회 동안 수집하여 THM을 측정한 결과는 Table 4와 같았다.

미량이지만 CHCl<sub>3</sub>는 대부분의 시료에서 검출되었으며, CHBr<sub>2</sub>Cl 와 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>가 혼적량씩 검출되는

지점이 있음을 알 수 있었다. 강우 중의 CHCl<sub>3</sub>는 인간이 사용하고 있는 각종 생활용품과도 직접 관련이 있을 것으로 사료되며, 해수중의 동일 성분은 폐수 혹은 이들 성분이 누출의 형태로 유입되었을 것으로 추정된다.

본 연구에서 수행한 바와 같이 THM을 SPME fiber 상에 직접 추출하여 GC-ECD를 이용하여 분석하므로서 이들을 추적하는 연구 노력이 지속적으로 이루어 진다면, 폐 용매의 무단 방류를 방지하는 데에 기여할 뿐만 아니라 환경 정화 및 보존에도 큰 몫을 하게 될 것이다.

### 4. 결 론

1) 종래의 액체-액체 추출법은 절차가 다소 까다롭기 때문에 오차의 우려가 많았지만, SPME(Red) fiber를 사용하면 간단하면서도 재현성이 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

2) capillary column(ultra 2)를 사용하고, GC-ECD에서 6 종의 THM 성분들을 분석한 결과 13분 이내에 이들 모두를 비교적 좋은 분

Table 4. THM Concentration in Rain Water

(unit : ppb)

Components (Ret. Time /min)	CHCl <sub>3</sub> (2.20)	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> (3.60)	CHBrCl <sub>2</sub> (3.78)	CHBr <sub>2</sub> Cl (7.05)	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (7.71)	CHBr <sub>3</sub> (12.15)
Sample No.						
RW - 1	0.5	ND	ND	ND	Tr	ND
RW - 2	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
RW - 3	0.1	ND	ND	ND	Tr	ND
RW - 4	0.25	ND	ND	ND	Tr	ND
RW - 5	0.1	ND	ND	Tr	ND	ND
RW - 6	0.25	ND	ND	ND	Tr	ND
RW - 7	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
RW - 8	0.5	ND	ND	ND	ND	ND
RW - 9	0.1	ND	ND	ND	ND	ND
RW - 10	0.2	ND	ND	ND	ND	ND
RW - 11	0.2	ND	ND	ND	ND	ND
RW - 12	ND	ND	ND	ND	ND	ND
RW - 13	0.1	ND	ND	ND	ND	ND

\* ND : No Detection. Tr : Trace

\* RW : Rain Water

해능으로 완전히 분리 시킬 수 있었다.

3) CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub> 및 CHBr<sub>2</sub>Cl<sub>1</sub>등의 chromatogram은 수 ppb 농도에서도 현저하게 높은 봉우리를 보였지만, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>는 감도가 이를 중에서 가장 불량하여 25ppb에서도 낮은 봉우리를 보였다.

4) 이들 성분들에 대한 calibration graph는 측정된 농도 범위 이내에서는 대부분 좋은 직선 관계를 보였다.

5) 이 검량선을 이용하여 오염된 (a) 강물 10개 지점의 THM 함량을 분석해 본 결과 CHBr<sub>2</sub>Cl과 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>만이 극 미량씩 검출되었다. (b) 6 개소의 해수에서는 CHCl<sub>3</sub>가 4 개 지점에서 최고 10ppb 수준으로 검출되었으며, 2개의 시료에서는 CHBr<sub>2</sub>Cl이 흔적량으로, CHBr<sub>3</sub>는 수 ppb 수준으로 검출 되었다.

6) 1996년 5월 말경 부터 7월 초 사이에 울산 지방에 내렸든 강우를 6개 지점에서 13회 수집하여 THM 함량을 측정해 본 결과 CHCl<sub>3</sub>는 대부분의 시료에서 검출 되었으며, CHBr<sub>2</sub>Cl과 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>등이 흔적량씩 검출되는 지점이 있음을 알 수 있었다.

7) 이상의 연구 결과 우리 주변의 수질과 대기 환경은 이미 THM에 의하여 오염되고 있음을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 1996년도 울산대학교 학술 연구 조성비의 도움으로 이루어졌음을 밝히고, 이에 대하여 심심한 사의를 표하는 바이다.

## 참 고 문 헌

Chow, W. ; Mussalli, Y. G. ; Ram, N. M., "Total Trihalomethane Formation During Targeted and Conventional Chlorination of Seawater for Biofouling Control", Research J. of The Water Pollution Control Federation, JWPFA5, 1990, 62(6), 789-795.

Lepine, L.; Archambault, J. F., "Parts per Trillion Determination of Trihalomethane in Water by Purge and Trap Gas Chromatography with Electron Capture Detection", Anal. Chem., 1992, 64(7), 810-814.

Mcleod, B. R. ; Davis, E., "Pilot Plant Treatment Techniques for Trihalomethane Precursor Reduction-Some Financial Implications", Proceedings of the Second National Conference on Drinking Water, 1987, Edmonton, C., Canada.

## 고상 미량 추출 장치를 이용한 물 중의 THM 분석

- Oya, H. ; Sato, A.; Osawa, F. ; Hino, T.; Negishi, Y., "Characteristic of Low Pressure Reverse Osmosis Membrane for Removal of Trihalomethane Precursor", *J. of the Japanese Water Works Association*, 1991, 60(7), 2.
- Singer, P. C.; Barry, J. J. III; Palen, G. M. ; Scrivner, A. E., "Trihalomethane Formation in Water Treatment Plants in North Carolina", North Carolina Water Resources Research Institute, Raleigh, Report UNC-WRRI-82-179, 1982, p 127.
- Smith, V. L.; Cech, I.; Brown, J. H. ; Bogdan, G. F., 'Temporal Variations in Trihalomethane Content of Drinking Water", *Environmental Science and Technology*, 1980, 14(2), 190-196.
- Veenstra, J. N. ; Schnoor, J. L., "Seasonal Variations in Trihalomethane Levels in an Iowa River Water Supply", *J. of American Water Works Association*, 1980, 72(10), 583-590.

### [ 초 록 ]

수용액중의 THM을 분석하기 위하여 고상 미량 추출 (SPME)장치를 이용하였다. SPME fiber를 직접 시료 수용액에 담가 놓고 10 분간 추출한 다음에 capillary column(ultra 2)이 내장된 기체 크로마토그라프 - 전자 포획 검출기 (GC-ECD) 에 의하여 6종의 THM 성분 함량을 분석하였다. Oven의 온도를 30°C에서부터 45°C까지 programming하여 얻은 이들 6종의 THM은 13분 이내에 좋은 분해능을 보이면서 CHCl<sub>3</sub>로부터 마지막의 CHBr<sub>3</sub>성분 까지 잘 분리되어 나타났다. 선정된 6종의 휘발성 유기 할로겐 화합물들: CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 및 CHBr<sub>3</sub>은 SPME fiber 추출법으로 얻은 검량선이 모두 수 ppb에서 수십 ppb 범위 이내에서는 비교적 좋은 직선 관계를 보였다.

이 검량선을 이용하여 하천수 시료 10개를 분석해 본 결과 CHBr<sub>2</sub>Cl과 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>만이 몇 개소에서 미량씩 검출되었다. 6개의 해수 시료에서는 4개 지점에서 CHCl<sub>3</sub>가 최고 10ppb의 농도로 검출되었으며, 2 개 지점에서는 CHBr<sub>2</sub>Cl이 헷적량으로, CHBr<sub>3</sub>는 수 ppb 수준으로 검출되었다.