

흡착제를 이용한 수중의 미량 이취물질 분석법 개발에 관한 연구

김은호 · 손희종* · 김영웅* · 김형석** · 성낙창

동아대학교 환경공학과
*부산광역시 수질검사소
**신라대학교 환경학과

A Study on the Development of Analytical Method for Micro-odorous Compounds in Water

Eun Ho Kim, Hee Jong Son*, Hyeong Seok Kim** and Nak Chang Sung

Dept. of Environmental Eng., Dong-A Univ.

*Pusan Water Quality Institute

**Dept. of Environmental Science, Silla Univ.

ABSTRACT

Even if odorous compounds remain very low concentration in water, it cause strong odor. Because Geosmin and most of odorous compound had very low vaporization, those were difficult to analyze with GC/MSD and Purge & Trap. So, we needed pre-treatment method for decreasing amounts of extracting solvents, improving recovery efficiencies and increasing analytical efficiencies. This study developed efficient technology for analyzing odorous compounds, using various adsorbents and extracting solvents. The optimum adsorbent was XAD resins. Especially, XAD-2, XAD-7 and XAD-2010 were superior, but XAD-2 of these and the optimum extraction solvent is MTBE. Other extraction solvents' efficiency is in order of MTBE>Dichloromethane>n-Hexane>Diethylether. The optimum NaCl dosage for increasing efficiency is 5 g in liquid-liquid extraction method. The shaking time(0~24hr) has no concern with adsorption efficiency. The optimum adsorbent is XAD-2 resin and extraction solvent is MTBE. Dosing NaCl, adsorption efficiency is increased in liquid-liquid extraction method, but NaCl has no effect on liquid-solid extraction method. In this experimental results, this method will apply to not only Geosmin but other well-known odorous compounds(2-MIB, IBMP, IPMP, TCA) and algae toxins(Microcystin, Anatoxin etc.).

Keywords : Geosmin, GC/MSD, Adsorbent, Extraction solvent

I. 서 론

하절기에 주로 하천이나 호소에 많이 출현하는 조류 중 남조류로 알려진 *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Phormidium* 등이 증식하여 우점할 경우에 이들의 대사과정에서 자연적으로 발생하는 이취물질로 알려진 Geosmin 이나 2-MIB (2-Methylisoborneol)가 생성되어 심한 곰팡이냄새 혹은 흙냄새를 유발시킨다.^{1,3)} 이들 이취물질은 수중에서 10~20 ng/l의 아주 낮은 잔류농도에서도 악취를 유발하기 때문에 수질에 대한 불신감을 가지는 주요 원인이 될 수 있다.⁴⁾

대표적 이취물질인 Geosmin을 분석할 경우에 그 물질 자체가 가지는 낮은 휘발성과 수중의 잔류농도가 너무 낮아 분석이 용이하지 않다. 질량분석기(GC/MSD)

와 퍼지트랩(Purge & Trap)을 이용할 경우 Trap의 탈착과정에서 잔류하고 있는 이취물질을 완전히 제거하기 위해 증류수를 사용하여 2중으로 Bake를 시켜야 하는 문제점을 가지고 있으며, 또한 용매추출법(액추출법)을 이용하여 Geosmin을 분석할 경우 전처리 과정에서의 낮은 회수율로 극미량의 잔류농도는 확인하기가 어려우며, 용매추출의 번거로움으로 많은 시료를 분석할 경우, 많은 전처리 시간의 소요와 많은 양의 용매 사용으로 분석자의 건강에도 위험한 요소가 많다.

따라서, 이러한 문제점을 보완하기 위하여 적은 용매 사용량과 높은 회수율 그리고 분석의 용이성을 높일 수 있는 전처리 방법의 개발이 필요하게 되었으며, 이를 위해 다양한 흡착제들과 추출용매들을 사용하여 이취물질의 효율적인 분석기술을 개발코자 하였다.

II. 실험방법

1. 이취물질 선정

여러가지 이취물질 중 가장 많이 알려져 있고, 다른 이취물질에 비해 휘발성이 약해 비교적 분석이 어려운 Geosmin(SIGMA, Approx. 2 mg/ml in methanol Lot 16H3828)을 대상물질로 선정하여 실험하였다.

흡착제는 XAD 수지, Celite-545, 황토 및 폐굴껍질을 이용하였으며, XAD 수지의 특성은 Table 1에 나타난 바와 같다.

특히, XAD-2 수지는 수지의 전형적인 형태인 일정한 거대망상형(macroreticular particle)의 그물구조를 하고 있으며, 비중이 가벼워 물에 뜨는 특성을 지니고 있다.

황토는 일반적으로 SiO₂(50~60%), Al₂O₃(8~12%), Fe₂O₃(2~6%) 및 FeO(0.8~1.1%) 등의 물질이 다량으로 함유되어 있으며 400°C에서 1시간 동안 소성하여 실험에 사용하였으며 공극이 전혀 관찰되지 않고, 미세한 크기의 불규칙한 입자들이 모여있는 형태로 구성되어 있어서 흡착제로서의 활성은 없을 것으로 예상되나 최근에 해양 조류억제에 응용되고 있다.

굴폐각은 다공질체로서 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 유기물에 대한 흡착효율이 뛰어나다는 장점을 가지고 있다.¹⁰⁾ 이 실험에 사용된 굴폐각은 천연상태를 400°C에서 1시간 동안 소성하여 공극을 발달시켜 실험에 사용하였으며 10Å 이하의 micropore를 관찰할 수 있다. 활성탄의 경우 용해성 유기물의 흡착제거에는 10Å 이하의 pore size가 최적이다.¹¹⁾

추출용매는 MTBE(tert-Butylmethylether, Sigma-Aldrich, 99.8%, HPLC grade), n-Hexane(MERCK), Dichloromethane(MERCK) 및 Diethylether(MERCK)를 이용하였다.

2. 원수의 성상

본 연구에서는 실제적으로 원수중에 존재하는 이취물질 분석방법의 개발로서 원수는 초순수와는 달리 다양한 유기물질들이 잔존해 있기 때문에 흡착효율에도 영

향이 있을 것으로 여겨진다. 따라서, 수회에 걸쳐 초순수(Merck) 테스트를 거쳐 흡착제와 추출용매의 흡착 및 추출효율을 확인한 후에 직접 낙동강 원수를 사용하여 실험을 하였다. 실험에 사용하였던 원수의 성상은 Table 2에 나타난 바와 같다.

Table 2. Properties of raw water

Items	Concentrations
pH	8.0~8.5
Temp.(°C)	23~25
DO(mg/l)	8.7~9.4
BOD(mg/l)	2.5~3.0
CODMn(mg/l)	4.0~5.0
Chl-a(mg/l)	30~50
T-N(mg/l)	3.5~4.0
T-P(mg/l)	0.1~0.2
Dominant species	<i>Synedra</i> sp.

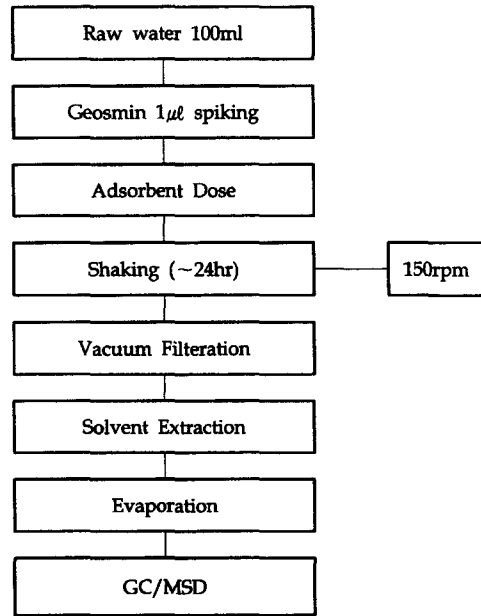


Fig. 1. Step of experimental procedure.

Table 1. Characteristics of polymeric adsorbent resins

Resin	Chemical Nature	Approx. Pore Volume [m ³ /g]	True Wet Density [g/ml]	Skeletal Density [g/ml]	Mean Surface Area [m ² /g]	Mean Pore Diam. [Å]	Mesh Size
XAD-2	polyaromatic	0.65	1.02	1.07	300	90	20~60
XAD-4	polyaromatic	0.98	1.02	1.08	725	40	20~60
XAD-7	acrylic ester	1.14	1.05	1.24	450	90	20~60
XAD-2010	polyaromatic	1.80	-	1.09	660	280	20~60
XUS-493	polyaromatic	1.16	-	-	1100	46	20~50

3. 실험방법

우선적으로 실험에 사용된 모든 흡착제는 증류수에서 전처리를 거친 다음 실험에 사용하였다. Fig. 1은 실험 과정에 대한 전반적인 개요도를 나타내었다. 우선, 낙동강 원수(매리지점) 100 m에 인위적으로 정량의 이취미 물질 1 μ를 spiking하여 여러 종류의 흡착제를 100, 200, 300 및 500 mg으로 변화시켜 투여하였으며, 염석제 첨가시에는 흡착제를 투여하기 전에 염석제를 첨가하였다.

Shaking incubator에서 150 rpm으로 0~24시간까지 진탕한 다음 진공여과기에서 GF/C 여지(ID 47 mm)로 수층은 제거하고 흡착제만 여지 위에 남긴다.

여지 위의 흡착제에 흡착된 Geosmin을 용매 20 ml로 탈착시킨다. 이때 용매를 가해서 흡착제층을 용매에 충분히 잠기게한 다음에 1분 정도 탈착시간을 주고 진공여과기로 용매를 걸러서 무수황산나트륨으로 수분을 제거시킨 후에 N₂ 농축기(TurboVap LV Evaporator, Zymark)를 사용하여 N₂ 가스로 완전히 휘산시킨 후 추출용매 30 ml로 mass-up하여 Table 3과 같은 조건의 GC/MSD로 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 흡착제 종류별 Geosmin 흡착능 비교

Fig. 2는 Geosmin에 대한 여러 흡착제의 흡착능을 보여주고 있다. 흡착제 투여량을 각 흡착제 마다 100 mg, 200 mg, 300 mg 및 500 mg의 순으로 투여하여 실험을 하였으며, 추출용매로는 Dichloromethane을 사용하여 추출하였고, 추출작업 후 질소농축기에서 N₂ 가스로 Purge시킨 후 Dichloromethane 30 μ로 채운 후에 GC/MSD로 분석하였다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이, 다른 흡착제에 비하여

Table 3. Operating parameters of GC/MSD for Geosmin

▶ GC : HP 5890 series II plus
▶ MSD : HP 5972,
▶ Column : HP-1, 50m×0.25 μm
▶ Carrier gas : He
▶ Injection port temp. : 230°C
▶ Transfer line temp. : 250°C
▶ SIM mode. (Selected Ion : 97, 112, 125, 149, 182)
▶ Oven Temperature
· Initial Temp. 100°C
· 1st rate 5°C to 250°C
· 2nd rate 4°C to 270°C

XAD-2 수지가 Geosmin에 대해 월등한 흡착능을 가지는 것으로 나타났으며, 또한 용매만 사용한 추출시에 비하여 흡착제(XAD-2)를 이용할 경우에 Geosmin의 회수율을 약 2배 정도 높일 수 있었다.

실험에 사용된 여러 흡착제 중 황토, 폐굴껍질 및 Celite-545 등은 Geosmin에 대한 흡착능이 거의 없는 반면에 XAD-2 수지가 가장 좋은 효율을 나타내었다.

이러한 이유는 일정한 크기의 그물망 구조가 잘 발달되어 있기 때문으로 평가되었다.

2. 추출용매별 Geosmin 회수율 비교

Fig. 3에서는 흡착제중 Geosmin에 대한 흡착효과가 가장 뛰어난 XAD-2 수지에 대한 용매별 추출효과를 비교해 보았다. Dichloromethane을 추출용매로 사용하

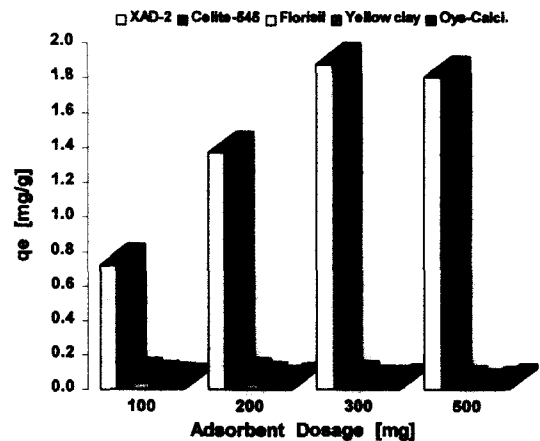


Fig. 2. Geosmin adsorption capacity of Adsorbent.

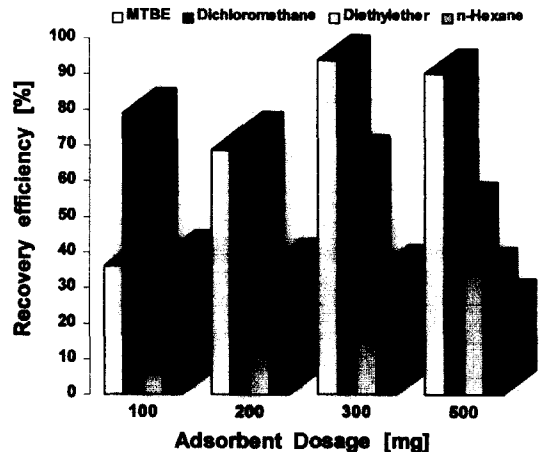


Fig. 3. Geosmin extraction efficiency of Solvent.

였을 경우에 흡착제로 XAD-2 수지 100 mg을 투여하였을 때 79%로 가장 추출효과가 뛰어났으며, 흡착제 투여량이 200, 300, 500 mg으로 많아 질수록 회수율이 떨어지는 것을 알 수 있다.

MTBE를 추출용매로 사용하였을 경우에 추출효과는 XAD-2 수지 300 mg을 투여하였을 때가 94% 정도로서 다른 추출용매에 비하여 가장 회수율이 높게 나타났다.

Diethylether의 경우에는 흡착제 투여량에 비례해서 회수율이 증가하는 것으로 나타났으며, XAD-2 수지 500 mg을 투여하였을 때 35% 정도로 가장 높은 효율을 나타내었다.

n-Hexane을 용매로 사용하였을 경우에 흡착제 투여량에 별 영향을 받지않는 것으로 나타났으며, 최고 39% 정도의 회수율을 나타내었다.

3. 염석제 첨가시 Geosmin 추출능 비교

Fig. 4는 진탕시 염석제를 첨가하였을때 각 흡착제 및 추출용매별로 Geosmin에 대한 회수율을 비교한 것이다.

염석제의 첨가없이 고액추출법 및 액액추출법으로 실험하였을 때의 결과에서는 XAD-2 수지를 투여한 고액추출법으로 실험을 한 경우가 액액 추출법으로 실험을 하였을때 보다 회수율이 거의 2배 가까이 높게 나타났으며, 액액 추출법에서는 MTBE나 Dichloromethane 두 용매의 회수율은 50% 미만으로 비슷하게 나타났으며, 시료 100 ml 당 염석제를 첨가하여 추출용매로 MTBE를 사용한 액액 추출법에서는 염석제 5 g을 투여하였을 때가 회수율이 75% 정도로 가장 높게

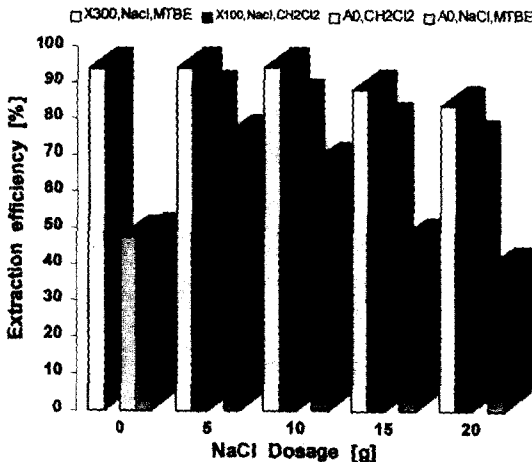


Fig. 4. The effect of extraction efficiency on NaCl dosage.

나타났다.

또한, 염석제를 첨가한 고상추출 실험에서는 염석제에 의한 추출효과는 거의 없는 것으로 나타났으며, 염석제의 투여량이 많아질수록 Geosmin에 대한 회수율이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 시료 중에 포화되고 남은 염석제가 흡착제의 흡착능을 떨어뜨리는 것으로 생각된다.

액액 추출시 염석제를 투여하지 않은 경우 보다 염석제를 투여하였을 때가 추출율이 높아지는 것을 알 수 있으며, 염석제 5g을 첨가하였을 경우가 가장 추출율이 우수하였다. 이는 염석제가 물에 포화되어 물의 비중을 높임으로써 Geosmin이 용매 중에 쉽게 추출되도록 하기 때문인 것으로 사료된다.

4. XAD-2 수지의 진탕(shaking) 시간별 Geosmin의 흡착실험

Fig. 5는 XAD-2 수지의 진탕(shaking)시간별 Geosmin의 흡착실험 결과를 나타낸 것이다.

진탕시간 30분 후의 흡착량이나 24시간 진탕 후의 흡착량에는 거의 큰 변화를 나타내지 않았다. 따라서, 30분 이내의 짧은 시간내에 흡착·추출이 가능한 XAD-2 수지를 흡착제로 사용하여 전처리 작업에 응용하게 되면 작업이 용이하게 될 것이며, 효율적일 것으로 생각되어 진다.

5. XAD 계열의 수지에 대한 종류별 Geosmin의 흡착능 비교

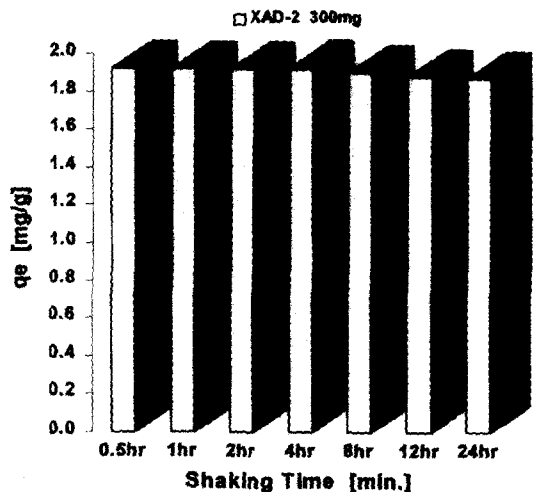


Fig. 5. The effect of Geosmin adsorption capacity on shaking time(0~24hr).

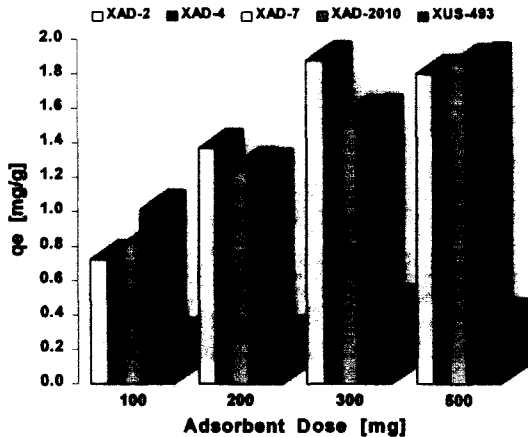


Fig. 6. Geosmin adsorption capacity of XAD resins.

Fig. 6은 흡착제 종류별 Geosmin의 흡착능 실험을 보여주고 있다. XAD 수지계통이 다른 흡착제들보다 월등히 우수한 흡착능을 가진 것으로 나타났다.

따라서, Fig. 6에서는 XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-2010 등의 XAD 수지를 사용하여 Geosmin에 대한 흡착능 실험을 하였으며, 추출용매로는 MTBE를 사용하였다.

XAD-2 수지는 투여량이 300 mg일 때가 가장 흡착능이 우수하였고, XAD-7과 XAD-2010 수지는 투여한 흡착제량에 비례하여 Geosmin에 대한 흡착량이 증가하는 것을 볼 수가 있다. 그러나, XAD-4 수지와 XUS-493 수지는 흡착제 투여량에 비해 큰 변화없이 매우 낮은 Geosmin 흡착량을 나타내었다.

IV. 결 론

1. Geosmin의 흡착능 실험에서는 XAD 수지계통이 월등히 우수한 흡착능을 가진 것으로 나타났으며, 이중에 XAD-2 수지는 시료 100 ml 당 300 mg을 투여하였을 때 Geosmin 흡착능이 가장 뛰어났다.

2. 추출용매별 Geosmin의 추출능 실험에서 액상 추출법으로 실험하였을 때 MTBE와 Dichloromethane은 48%, 47%로 거의 비슷한 회수율을 나타내었고, XAD-2 수지를 이용한 고액추출법의 경우에는 MTBE가 94% 정도로 회수율이 가장 높았고, Dichloromethane 79%, n-Hexane 39%, Diethylether 35% 순으로 나타

났다.

3. 염석제(NaCl)를 첨가하였을 경우에 Geosmin의 회수율 실험에서 MTBE를 이용하여 액상 추출법으로 실험하였을 때 염석제 5 g 첨가시 회수율이 75%로 가장 높았고, XAD-2 수지를 사용한 고액추출법의 경우에는 추출용매 MTBE와 Dichloromethane에 대해 염석제의 투여에 의한 회수율의 증가는 없는 것으로 나타났다.

4. XAD-2 수지의 진탕시간별 Geosmin의 흡착실험에서는 24시간 동안에 Geosmin에 대한 흡착량에는 거의 큰 변화를 나타내지 않았다.

5. 최적의 흡착제는 XAD-2 수지이고 용매는 MTBE가 가장 안정적이고 우수한 것으로 평가되었으며, 액/액 추출법의 경우에 염석제를 첨가하였을 때가 첨가하지 않은 경우 보다 회수율이 높게 나타났다. 고상추출시 분석감도도 용매만 사용하여 추출한 결과보다 2배 가까이 높게 나타나 극미량 함유물질 분석시 전처리 기술로 응용 가능한 것으로 평가되었다.

참고문헌

- 1) K. Ashitani, Y. Hishida, and K. Fujiwara : Behavior of Musty Odorous Compounds during the Process of Water Treatment, *Wat. Sci. Tech.*, **20**, 261, 1988.
- 2) 濟 昭二 : 藻類による淨水處理障害-カビ臭, 濾過閉鎖, 着濁, *水道學會誌*, **62**(6), 705, 1993.
- 3) F. Pollak and R. G. Berger : Geosmin and Related Volatiles in Bioreactor-Cultured *Streptomyces citreus* CBS 109.60, *American Society for Microbiology*, **13**(6), 1295, 1996.
- 4) 김남천, 이진하 : 일본상수시험법, 동화기술, 1993.
- 5) 임재빈, 정영모, 윤석진 : 환경화학, 동화기술, 1996.
- 6) 北川陸夫 : 活性炭 水處理技術과 管理, 신광문화사, 1995.
- 7) 北川陸夫 : 水處理技術, **11**(11), 53, 1970.
- 8) 장철현, 신남철 : 유해가스처리공학, 동화기술, 1992.
- 9) Supelco chromatography products, 1996.
- 10) 김은호 : 굴껍질을 이용한 도금폐수의 중화 및 중금속이온 제거, *한국환경 위생학회지*, **22**(3), 1996.
- 11) S. D. Faust, J. V. Hunter : *Organic Compounds in Aquatic Environments*, Marcel Dekker Inc, N. Y.
- 12) 박재순 : 남해안의 적조발생과 황토살포에 의한 적조방제 대책, *여수수산대 수산과학연구소*, 39~61, 1996.
- 13) Daniel Hillel : *Fundamental of soil physics*, Academic Press, 1980.
- 14) 유명호 : 활성탄에 의한 메타치환피리딘류의 흡착특성에 관한 연구, 동아대 석사학위논문, 1994.