

## SPME를 이용한 Geosmin과 2-MIB분석 시 잔류염소의 영향에 관한 연구

### Effect of Residual Chlorine on the Analysis of Geosmin and 2-MIB Using SPME (Solid Phase Microextraction)

김성진<sup>1</sup> · 홍성호<sup>1,\*</sup> · 민달기<sup>2</sup>

Kim, Sung-Jin<sup>1</sup> · Hong, Seong-Ho<sup>1,\*</sup> · Min, Dal-Ki<sup>2</sup>

1 숭실대학교 환경·화학공학과

2 가천길대학 환경시스템과 (문학향토보전회)

(2005년 6월 8일 논문 접수: 2005년 11월 23일 최종 수정논문 채택)

#### Abstract

SPME (Solid phase microextraction) has been used in the analysis of many volatile organic compounds, such as geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB), trihalomethanes (THMs) in drinking water. SPME fiber is characterized by high adsorption capacity (DVB/CAR/PDMS, DVB/PDMS etc.). Although the highly active adsorption capacities of the SPME fiber are often to the chemical functional group, surface properties play a significant role in determining the surface adsorption capacities. The objectives of this study were to evaluate effect of residual chlorine on analysis of geosmin and 2-MIB. Image taken by SEM before preloaded with chlorine, the surface and porous media was almost perfect spherical shape and no clogging of pores. However, after preloaded with chlorine the surface was aggregated and pore was blocked. The recovery rate of geosmin and 2-MIB coexisting with chlorine was reduced by 35 to 62%. The recovery rate with preloaded with chlorine was reduced by 25 to 43%. The lower concentration of geosmin and 2-MIB and the higher concentration of chlorine existed in water, the lower the recovery rate was.

**Key words:** SPME, Geosmin, 2-MIB, SEM

**주제어:** 고상추출, Geosmin, 2-MIB, 전자현미경

#### 1. 서 론

현재 우리나라에서는 보통 초여름과 이른 가을에 정제된 수역에서 조류의 대량 번식으로 인한 수화현

상으로 이·취미 문제를 발생 시킨다. 수화현상은 수질 부영양화의 상징적인 현상으로 심한 이·취미를 유발시키며 독성물질을 생성하는 등 수자원으로서의 가치는 물론 전체 수중생태계의 균형과 질서를 파괴한다. 그러나 남조류에 의한 수화현상은 우리나라에

\*Corresponding author Tel: +82-2-820-0628, Fax: 82-2-812-5378, E-mail: shong@ssu.ac.kr (Kim, S.J.)

국한된 환경 파괴적인 수질사고가 아니라 아열대 및 온대 지역에 위치한 국가는 어디든지 발생하는 일반적인 현상으로 알려져 있다. 최근 들어 수돗물에 대한 민원 중 상당수를 차지하는 이·취미 문제는 주로 원수의 조류 대량번식으로 발생되며 일반적으로 이·취미를 유발하는 조류는 남조류로 보고되어지고 있다. 그 중 특히 *Microcystis*와 *Anabaena*, *Cylindrospermum*, *Aphanizomenon* 등으로 알려져 있다. 이들 남조류는 Geosmin과 2-methylisoborneol(2-MIB)와 같은 물질을 주로 유발하는 것으로 보고되고 있으나 아직 이·취미 발생 메카니즘에 대한 완전한 이해는 충분하지 않다. 이러한 이·취미 물질 분석에는 CLSA, Purge and trap, SPME(Solid-phase microextraction) 등 다양한 방법이 사용되고 있으며, 분석절차의 용이성과 분석시간 단축면에서 그리고 용매가 필요 없다는 점에서 CLSA와 Purge and trap법의 대안으로 SPME법이 널리 사용되고 있다(Lloyd, 1998). SPME fiber의 종류로는 polydimethylsiloxane(PDMS), divinylbenzene(DVB), 그리고 Carboxen(CAR) 등이 있으며, 이들은 음용수에 포함된 휘발성 유기물 분석에 주로 사용되고 있다. Geosmin과 2-MIB분석에 사용되는 fiber는 DVB/CAR/PDMS 재질로 fiber 내에 mesopore와 macropores가 상당히 발달되어 있으며 DVB/CAR/PDMS fiber의 공극들에 휘발성 유기물이 흡착되었다가 GC 시료주입부에서 탈착되어 GC/MS로 분석된다(Lin, 2002). 염소는 수돗물 살균에 주로 사용되며 암모니아와 이취미를 조절하는데 매우 효과적인 것으로 알려져 있으나 수중에 존재하는 염소는 흡착제에서 유기물질의 흡착에 상당히 부정적이 영향을 미친다고 보고 되고 있다(Shirey R, 2000). 가장 좋은 예제로 분말활성탄을 이용하여 수중에 존재하는 이·취미 물질을 제거하는 경우에 염소에 의하여 분말활성탄의 흡착용량을 감소시킨다고 많은 연구자들에 의해서 보고 되어지고 있다(Shirey R, 2000). 이러한 현상은 흡착제 뿐만 아니라 Geosmin과 2-MIB의 분석시에 사용되는 fiber에도 상당한 영향을 미칠 수 있다. Geosmin과 2-MIB는 극미량으로 발생되기 때문에 분석 수행 시 상당한 주위를 필요로 하고 특히 배·급수에서 발생하는 이·취미 분석은 수중에 잔류염소가 존재하기 때문에 이·취미 분석에 대한 정량적 평가에서는 상당한 분석적 오차를 나타낼 수 있다. 따라

서 본 연구에서는 Geosmin과 2-MIB 분석에 널리 사용되고 있는 DVB/CAR/PDMS fiber를 이용하여 잔류염소 흡착 후 SEM 분석을 통한 fiber의 표면상태를 고찰하고, 휘발된 잔류염소가 Geosmin과 2-MIB 흡착에 미치는 영향을 평가하고자 한다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1. Chemical

Geosmin과 2-MIB의 표준시약은 Wako(analytical grade, Japan) 0.1mg/ml, 그리고 Sigma(analytical grade, Germany) 0.1mg/ml를 사용 하였다. 휘발성 유기물질의 염색효과를 위해 NaCl(Duksan, Korea)이 사용하였다. 또한 실험에 사용된 염소는 차아염소산나트륨용액(NaOCl, Sodium Hypochlorite solution, Duksan)과 탈염소를 위하여 사용된 시약은 Sodium thiosulfate로 Baker사의(Pentahydrate form, Reagent Grade, USA) 제품을 이용하여 분석을 수행하였다.

### 2.2. SPME fiber

Geosmin과 2-MIB 분석을 위해 사용된 SPME fiber는 NO. 57248-U(DVB/CAR/PDMS)이었으며, SPME holder는 NO. 57330-U이었다. 또한 코팅된 SPME fiber의 표면을 분석하기 위하여 Scanning electron microscope(JEOL, Japan)을 이용하였다.

### 2.3. 분석방법

본 실험에서 Geosmin과 2-MIB 분석은 50ml 샘플 병에 NaCl 10g 주입 후 약 1분 동안 교반 후 55~60°C의 수욕상에서 30분간 이·취미 물질(Geosmin, 2-MIB)을 fiber에 흡착시켜 GC/MS(HP 5890 II /MSD 5972)를 이용하여 분석을 수행하였으며, 기흡착 실험은 초순수에 일정농도의 염소를 투입 후 30분간 SPME fiber에 흡착시켜 Geosmin과 2-MIB 분석을 수행하였다. 또한 SPME fiber에 대한 잔류염소의 영향을 평가하기 위하여 제조된 일정농도의 염소와 함께 Geosmin과 2-MIB를 주입한 후 50ml 샘플에 환원제 Sodium thiosulfate를 10~20mg을 투여하여 잔류염소를 완전히 제거 된 것을 확인한 후 분석을 수행하였다. 정량분석을 위해 GC/MS에서 SIM mode를 이용하여 Geosmin의 경우 112m/z와 2-MIB의 경우

**Table 1.** The operating condition of GC/MS

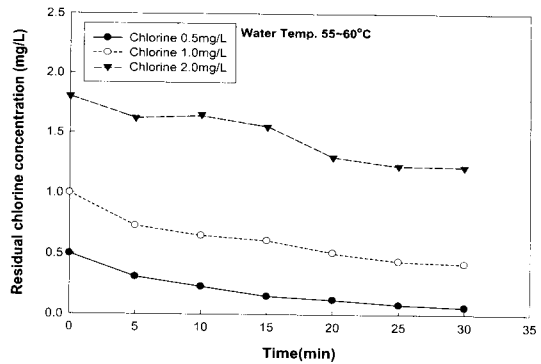
Items	Condition
Column	HP5 (30m 0.25mm I.D 0.25 $\mu$ m)
Carrier gas	99.999% He
Injector temp.	250°C
Detector temp.	260°C
Oven temp.	Init.; 2.0min at 40°C 1 step; 10°C/min to 90°C at 1min 2 step; 30 /min to 260°C at 6min
Quantitation	Selected Ion Monitoring mode
Mass range	10~250
Pressure	8psi

95m/z 이온을 선택하여 정량평가를 하였으며 GC/MS의 운전조건은 다음 Table 1에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 이·취미 분석 조건에서의 염소 휘발성

본 실험에서는 이·취미 분석 시 염소농도와 온도에 따른 염소의 휘발성을 고찰하기 위하여 초순수에 일정농도의 염소를 투여한 후 잔류염소농도변화를 고찰하였다. 실험수행방법은 다음과 같다. 일정농도의 Sample을 이·취미 분석용 시료병에 주입한 후 수욕상의 온도를 55 ± 60°C 유지하여 0.5, 1.0 그리고 2.0mg/L의 염소를 투여 한 후 염색효과를 위해 NaCl 10g을 주입 하여 30분 동안 잔류염소농도의 변화를 고찰하였다. 본 실험결과 초기염소농도 0.5mg/L의 경우 15분에서는 0.35mg/L, 30분의 분석 시간 동안 0.48mg/L가 감소하였으며, 초기염소농도 1.0mg/L에서는 15분에서는 0.4mg/L, 30분 후에는 0.57mg/L가 감소하였다 또한 초기염소농도 2.0mg/L에서는 30분간 휘발된 농도는 0.78mg/L가 감소되는 경향을 나타내었다. 동일 온도조건에서 염소농도에 따른 휘발된 농도를 비교해 보았을 때 염소농도가 높을수록 휘발된 염소의 양은 증가 하였으며, 이는 물질전달 측면에서 driving force(농도구배)의 영향으로 인하여 염소농도가 증가 할수록 기상으로 휘발된 염소의 양이 증가 된 것으로 사료되어진다. 또한 본 실험을 통하여 Geosmin과 2-MIB 분석에서 휘발된 염소에 의해 fiber의 흡착에 미치는 영향을 정량적으로 평가하기 위한 기초적인 자료로 사용되었다.



**Fig. 1.** Comparison of chlorine decay with 0.5, 1.0 and 2.0mg/L of initial concentration.

#### 3.1. 잔류염소 흡착 전후의 DVB/CAR/PDMS fiber의 표면 상태 고찰

본 실험은 잔류염소를 흡착 전과 후로 나누어 DVB/CAR/PDMS fiber의 표면을 백금 코팅 한 뒤 SEM을 통하여 fiber의 표면상태를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 잔류염소 흡착 전 SEM 분석 결과 fiber의 표면은 Carbon과 PDMS 재질로 이루어진 상당히 많은 다공성 공극들이 발달되어 있음을 관찰 할 수 있었다. 그러나 잔류염소 흡착 후 fiber의 표면을 관찰한 결과 휘발된 염소로 인하여 fiber의 표면에 상당부분 산화물이 축적되어 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 심지어는 공극자체를 전체적으로 막아 공극자체가 덮여있는 상태를 관찰할 수 있었다. 이는 DVB/CAR/PDMS fiber의 특성상 휘발성 유기물을 흡착시키기 위하여 fiber 표면에 Carbon을 코팅하는데 이러한 Carbon류는 염소와의 반응성이 상당히 우수하여 Carbon의 공극과 표면을 산화시키고(Snoeyink, 1975) 휘발된 잔류염소에 의해 Carbon 표면이 산화되면 여러 가지 유기 화합물에 대한 흡착능을 감소시킨다고 보고되고 있다(McGuire, 1984). 따라서 본 실험결과 휘발된 잔류염소로 인하여 Carbon으로 코팅된 fiber 내부에 산화물이 축적 되어 이·취미물질 흡착에 상당한 영향을 주었을 것으로 사료되어진다.

Fig. 4, Fig. 5, 그리고 Fig. 6에서는 DVB/CAR/PDMS fiber를 이용하여 Geosmin과 2-MIB의 분석 결과를 나타내었다. 수중의 염소농도 0.5, 1.0 그리고 2.0mg/L에서 Geosmin과 2-MIB의 농도를 12.5, 25 그리고 50ng/L로 하여 염소농도에 따른 Geosmin과

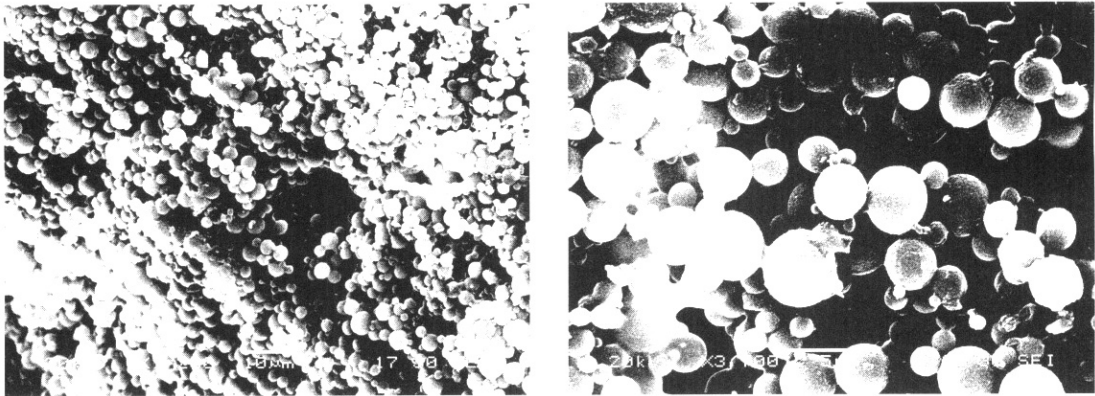


Fig. 2. Scanning electron micrographs of new SPME fiber before adsorption chlorine at 1200-3,700 × magnification.

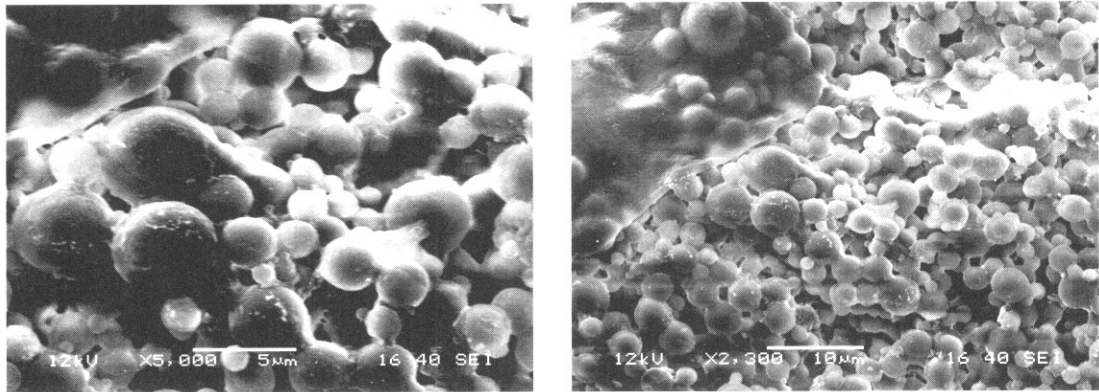


Fig. 3. SEM micrographs after preloaded with chlorine from DVB/CAR/PDMS fiber at 2,300-5000 × magnification.

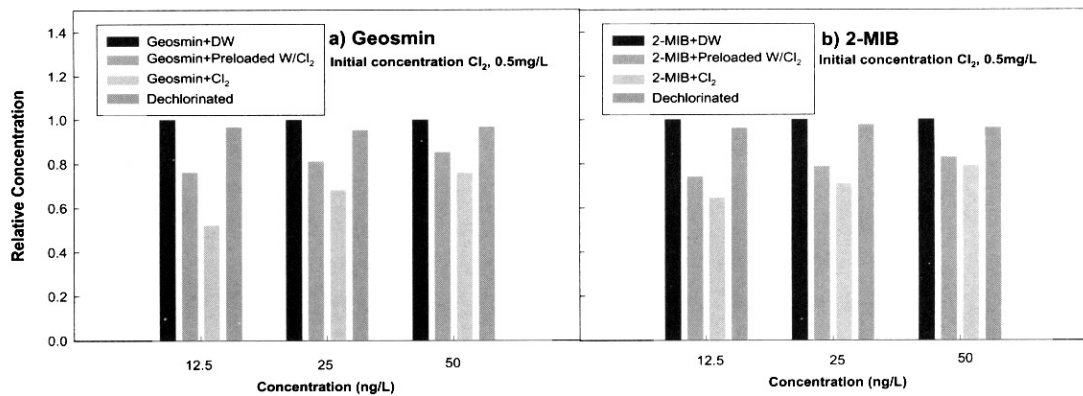


Fig. 4. Evaluation of recovery efficiency on the analysis of Geosmin and 2-MIB with 0.5mg/L of Chlorine.

2-MIB의 회수율 평가 하였으며, 수중에 염소가 존재할 때 DVB/CAR/PDMS fiber를 이용하여 Geosmin과 2-MIB의 물질 분석 시 휘발된 잔류염소가 DVB/

CAR/PDMS fiber에 흡착되어 fiber의 흡착용량이 감소될 수 있기 때문에 본 실험에서는 일정농도의 염소를 시료병에 주입 후 이·취미 분석 조건과 동일하

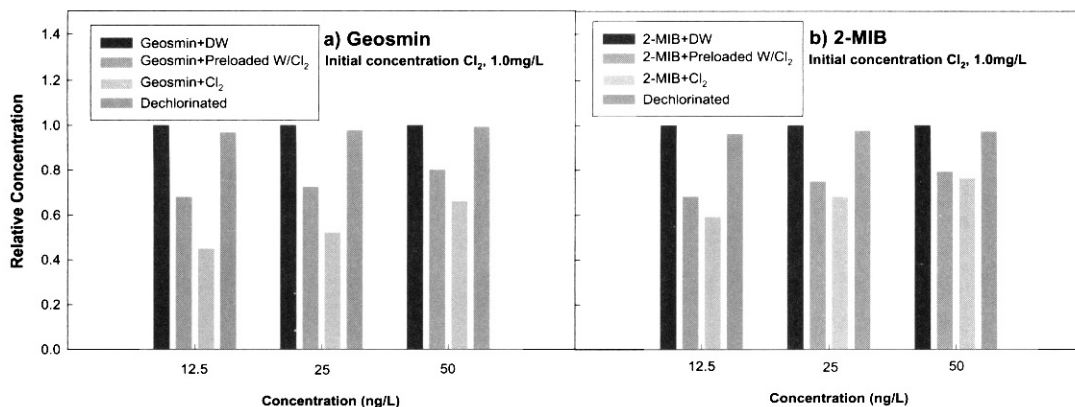


Fig. 5. Evaluation of recovery efficiency on the analysis of Geosmin and 2-MIB with 1.0mg/L of Chlorine.

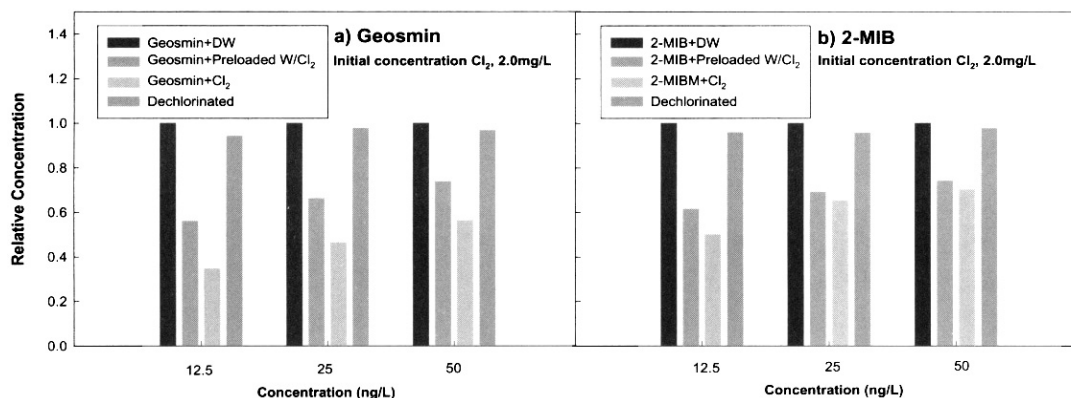


Fig. 6. Evaluation of recovery efficiency on the analysis of Geosmin and 2-MIB with 1.5mg/L of Chlorine.

게 DVB/CAR/PDMS fiber에 염소를 기흡착 시킨 후 이·취미 Geosmin과 2-MIB의 회수율 평가를 실시하였다. 또한 수중에 존재하는 염소를 탈염소시킨 후 Geosmin과 2-MIB의 회수율 평가를 실시하여 잔류염소가 fiber에 미치는 영향을 정량적으로 평가 하였다.

### 3.2. DVB/CAR/PDMS fiber의 회수율 평가

SPME를 이용하여 Geosmin과 2-MIB에 대한 회수율 평가를 위해 이·취미물질에 초순수를 넣고 (Geosmin, 2-MIB+DW) 회수율을 평가하였으며, 잔류염소가 fiber에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 잔류염소를 fiber에 기흡착 시킨 후(Geosmin, 2-MIB+pre(Cl<sub>2</sub>)) 회수율을 평가하였다. 또한 잔류염소와 이·취미물질 공존 시(Geosmin, 2-MIB+Cl<sub>2</sub>) 그리고 탈염소후(Dechlorinated) 회수율 평가를 수행하

여 다음과 같은 결과를 도출하였다. Fig. 4는 DVB/CAR/PDMS fiber를 대상으로 초기염소농도 0.5mg/L에서 이·취미물질(Geosmin, 2-MIB)의 회수율을 비교 평가한 결과이다. Geosmin 12.5ng/L에서 염소와 공존시 회수율은 50%를 나타내었으며, 염소를 기흡착 시킨 후에는 75% 그리고 탈염소 후 회수율을 평가한 결과 97%를 나타내었다. 또한 2-MIB의 경우 염소와 공존시 회수율은 68%, 염소 기흡착 후 73%, 탈염소 후에는 96%의 회수율을 각각 나타내었다. Geosmin농도 25ng/L와 50ng/L에서는 염소와 공존시 65%와 75%, 염소 기흡착 후, 82%와 85% 그리고 탈염소 후 96%와 97%를 나타내었으며, 2-MIB농도 25ng/L와 50ng/L에서는 염소와 공존시 70%와 78%, 염소 기흡착 후 78%와 82% 그리고 탈염소 후 98%와 96%를 나타내었다. 염소농도가 0.5mg/L인

경우 Geosmin과 2-MIB의 농도가 낮을수록 fiber의 이·취미물질 회수율은 감소되는 경향을 고찰 할 수 있었으며, 이·취미물질의 농도에 따라 차이는 보였지만 염소와 공존 시 그리고 기흡착 후 fiber의 회수율이 크게는 50% 작게는 15% 정도 감소되는 경향을 나타내었다. 또한 잔류염소와 이·취미물질 공존으로 인하여 회수율이 감소되는 부분과 기흡착 후 감소되는 부분을 비교평가 한 결과 10~25%의 차이를 보였는데, 이는 수중에 잔류염소와 이·취미물질과의 산화반응으로 감소된 것으로 사료되어진다. Fig. 5은 초기염소농도를 1.0mg/L에서 Geosmin과 2-MIB의 회수율을 비교평가 하였다. Fig. 4에서 나타난 바와 같이 Geosmin과 2-MIB의 농도를 12.5, 25 그리고 50ng/L에서 DVB/CAR/PDMS fiber의 회수율을 비교평가한 결과 Geosmin의 경우 염소와 공존 시 45~68%의 회수율 나타내었고, 염소 기흡착 후에는 70~80%의 회수율을 나타내었다. 2-MIB의 경우 염소와 공존 시 58~74% 그리고 기흡착 후에는 73~82%의 회수율을 나타내었으며, 탈염소 후에는 모두 95~97%의 회수율을 나타내었다. Fig. 6에서는 초기염소농도를 2.0mg/L로 하여 Geosmin과 2-MIB의 회수율을 비교 평가한 결과이다. Geosmin과 2-MIB의 농도를 12.5, 25 그리고 50ng/L에서 각각의 회수율을 비교한 결과 Geosmin의 경우 염소와 공존 시 38~55%, 염소를 기흡착 후에는 57~72%의 회수율을 나타내었으며, 2-MIB의 경우 염소와 공존 시 50~70%, 염소를 기흡착 후에는 61~78%의 회수율을 나타내었다. 또한 탈염소 후에는 96~97%의 회수율을 나타내었다. 본 실험 결과 염소농도가 증가 할수록 그리고 Geosmin과 2-MIB의 농도가 낮을수록 회수율이 감소되는 경향을 나타내었으며, 염소와 Geosmin과 2-MIB 공존 시 그리고 기흡착 후 전체적으로 회수율이 크게는 62% 작게는 18% 정도 감소되는 경향을 나타내었다. 또한 잔류염소와 Geosmin과 2-MIB 공존 시 그리고 잔류염소 기흡착 후 전체적인 회수율을 비교 한 결과 잔류염소와 Geosmin과 2-MIB 공존 시 Geosmin의 경우 12~30% 회수율이 감소되었으며, 2-MIB의 경우 4~8% 정도 회수율이 감소되었다. 이는 실질적으로 Geosmin과 2-MIB의 물리적 특성상 샘플분석 시간 동안 염소에 의하여 산화되는 부분으로 사료되어지며, 2-MIB보다 Geosmin의 회수율

이 감소 폭이 큰 이유는 수중에 Geosmin과 2-MIB가 공존 시 염소에 의해서 Geosmin이 더 빠르게 산화반응을 일으킨 것으로 생각되어진다. 그러나 본 실험결과 Geosmin과 2-MIB 분석 시 DVB/CAR/PDMS fiber에 영향을 미치는 인자는 염소에 의해서 산화되는 부분 보다는 휘발된 염소에 의해 fiber 표면에 산화물 축적 또는 공극의 폐쇄로 인하여 흡착용량의 감소가 주된 원인일 것으로 판단되어진다.

#### 4. 결 론

수중에 극미량으로 존재하는 Geosmin과 2-MIB 물질 분석에 널리 사용되고 있는 DVB/CAR/PDMS fiber를 대상으로 SEM 분석을 통하여 기흡착 후 fiber의 표면 상태와 잔류염소 존재 시, Geosmin과 2-MIB 흡착에 미치는 영향을 정량적으로 평가한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. SEM 분석을 통하여 염소 기흡착 후 2가지 유형으로 인한 Geosmin과 2-MIB의 흡착을 방해하는 원인을 관찰하였는데, 첫째, 휘발된 염소로 인한 fiber의 공극들이 상당부분 산화물이 축적되어 있었으며, 둘째 공극과 공극사이에 산화물로 덮여 fiber의 흡착용량을 저감시키고 있는 상태를 고찰하였다.
2. SEM 분석 후 염소와 공존 시 그리고 염소를 기흡착 후 DVB/CAR/PDMS fiber의 회수율에 대한 상관관계를 정량적으로 평가한 결과 잔류염소와 Geosmin, 2-MIB가 동시에 존재 할 때 Geosmin의 회수율은 50~62%가 감소하였으며, 2-MIB의 회수율은 35~50%의 회수율이 감소되었다. 또한 잔류염소 농도가 높을수록, Geosmin과 2-MIB의 농도가 낮을수록 회수율이 감소되는 경향을 나타내었다.
3. DVB/CAR/PDMS fiber에 염소를 기 흡착시킨 후 회수율을 평가한 결과 휘발된 염소가 fiber의 흡착용량 감소로 인하여 Geosmin의 경우 25~43%, 2-MIB의 경우 27~39%의 회수율이 감소되었다.

결론적으로 염소와 Geosmin과 2-MIB 공존시 잔류된 염소에 의해서 Geosmin과 2-MIB가 산화될 수는 있지만 염소와 Geosmin, 2-MIB 그리고 DVB/CAR/PDMS fiber에 대한 간접적인 상관관계를 통하여

DVB/CAR/PDMS fiber의 회수율 감소는 휘발된 잔류 염소가 fiber 내부에 존재하는 탄소성 물질에 영향을 미쳐 공극들의 흡착용량을 감소시킨 것으로 판단되어진다. 또한 수중에 존재하는 잔류염소를 탈염소 시킨 후 회수율을 비교 평가한 결과 약 97~98%의 회수율을 나타내어 수중에 존재하는 Geosmin과 2-MIB 등과 같은 휘발성 유기물 분석 시 반드시 잔류염소를 제거한 후 측정하여야만 수중에 존재하는 극미량의 정량적 평가에 대한 오차를 최소화할 수 있을 것으로 판단되어진다.

### 사 사

본 연구는 숭실대학교 교내 연구비 지원으로 이루어 졌음.

### 참고문헌

- Lloyd S. W., Lea J.M., Zimba P.V., Grimm C.C. (1998) Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneolin waterusing solid phase micro extraction procedures. *Water Res* **32**, pp. 2140-6.
- McGuire, M.J. and Suffet, I.H. (1984) Aqueous chlorine activated carbon interactions. *Jour. Envir. Engrg.*, **110**(3), pp. 629-642.
- Shirey, R. (2000) Optimization of extraction conditions and fiber selection for semivolatile analytes using solid-phase microextraction. *J Chromatoger Sci.*, **38**, pp. 79-88.
- Suffet I. H., and Wable O. (1995) Removal of taste-and-odor compounds by activated. *AWWA*.
- Snoeyink, V.L. and Suidan, M.T. (1975) Dechlorination by activated carbon and other reducing agents disinfection. *Water and Wastewater*, Johnson J.D. (Ed), Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, Mich.
- Tsair-Fuh Lin, Chia-Ling Liu, Feng-Chen Yang and Hsu-wen Hung (2003) Effect of residual chlorine on the analysis of geosmin, 2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique. *Water Research*, **37**, pp. 21-26.
- 이정규, 김동윤 (2000) 자연수중 이취미 물질의 분말활성탄 흡착시 염소의 영향. *상하수도학회지*, **14**(4), pp. 350-355.