

## 고상미량추출장치(SPME)를 이용한 유류 오염 지하수 평가 기법 연구

조현정, 백기태, 박지연, 양지원  
한국과학기술원 화학공학과  
e-mail : jwyang@kaist.ac.kr

### 요 약 문

Solid-phase microextraction (SPME) was investigated to understand the BTEX extraction behavior of SPME in groundwater. Analytical procedure was conducted in both conventional and headspace mode. And the conventional direct extraction method and the headspace analysis method were compared. Data obtained with direct and headspace SPME were very similar and showed successful results. In headspace analysis, the linearity was better and RSD (relative standard deviation, %) was smaller than direct extraction.

**key word** : solid-phase microextraction(SPME), BTEX, groundwater, headspace analysis, monitoring

### 1. 서론

1987년 고상미량추출장치(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)에 관한 논문이 처음으로 게재된 이후, 최근 10여년 동안 이 새로운 추출기법에 관한 연구는 놀라운 속도로 발전해 왔다. SPME를 이용할 경우 시료의 전처리 없이 다양한 유기물질들을 수용액으로부터 직접 추출할 수 있으므로, 시간과 비용이 절감되며 오염물의 손실이 적다. 따라서 SPME를 이용한 분석 기법의 적용이 다양한 오염물질과 환경 매체에 대해 활발히 고려되고 있으며, 대기 및 수질 오염 농도 측정 분야에서는 이미 어느 정도 그 신뢰성을 인정받고 있다.

뿐만 아니라, SPME를 이용할 경우 사용이 매우 간편하고 휴대가 쉬우므로 현장에서 실시간 분석에 응용이 가능할 것으로 기대된다. 특히 SPME는 BTEX와 같은 휘발성 유기 화합물에 대한 성능이 탁월한 것으로 알려져 있는데, BTEX는 누유가 일어나는 주유소 등의 유류 오염 지역에서 흔히 발견되는 대표적인 독성 오염물질이며, 물에 대한 용해도가 높아서 지하수 오염의 주범으로 인식되고 있다. 따라서 본 연구에서는 지하수의 오염도 조사에 SPME를 적극적으로 활용하기 위해서 다양한 분석 조건에 따른 특성을 비교·검토하기 위한 기초연구를 수행하였다.

### 2. 재료 및 방법

표준 시료 제작에 이용된 Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene은 Sigma Aldrich에서 제조된 순도 99.9% 이상의 시약을 이용하였고, Merck사의 분석용 메탄올에 희석하여 표준 용액으로 제조하였다. 증류수는 3차 처리를 거친 초순수를 이용하였으며, SPME fiber로는 Supelco사에서 제공되는 100 $\mu$ m PDMS(polydimethylsiloxane)를 이용하였다.

수용액으로부터 직접 추출을 위해 먼저 시료 20ml를 Teflon coated silicon septa를

장착한 20ml open top screw vial에 채우고, SPME와 일정 시간 반응시켰다. 또한 headspace 분석을 위해서는 시료 20ml에 55ml의 open top screw vial을 이용하였고, 기체-액체 평형을 위하여 약 12시간 정치한 후 SPME로 추출하였다. 반응 온도는 25°C로 하였으며 각 실험은 5회 반복하였다.

분석은 HP6890 GC와 FID 검출기를 이용하여 수행하였고, 분석 컬럼은 HP-1, 운반 가스는 헬륨, 운반속도는 1ml/min이었다. 시료 주입부와 검출기의 온도는 각각 250°C로 설정하였다. BTEX 분석을 위한 컬럼의 온도는 40°C에서 5분간 유지한 후 4°C/min으로 승온하여 100°C에서 10분간 유지하였으며, 주입부에서의 split ratio는 30:1로 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. SPME 추출을 위한 평형 시간 측정

실험 결과 수용액과 headspace에서 BTEX는 모두 30분 이내에 거의 대부분 평형에 도달하였으며, headspace에서 평형에 도달하는 속도가 훨씬 빠른 것을 확인할 수 있었다. 이후의 실험은 모두 동일한 조건으로 30분간 추출하여 실시하였다.

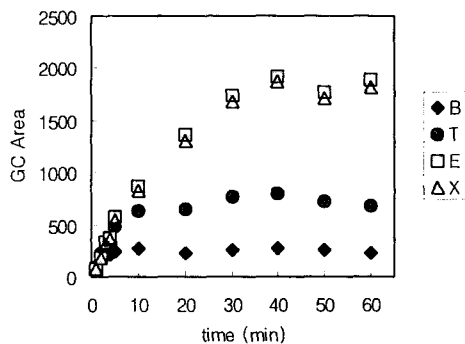


그림 1 직접 추출에서의 평형 시간

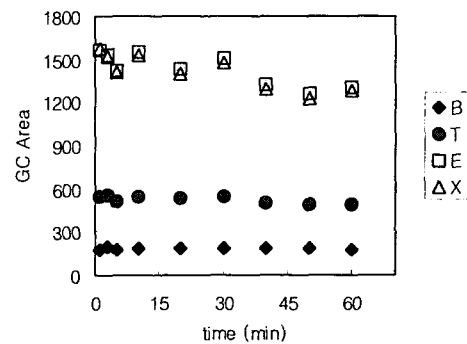


그림 2 headspace 추출에서의 평형 시간

#### 3. 2. SPME를 이용한 BTEX의 직접 및 간접 추출 특성 비교·분석

그림 2와 그림 3에서 보는 바와 같이 SPME는 수용액과 headspace에서 모두 뛰어난 검량 특성을 보였다. 또한 BTEX의 총 검출량은 headspace에서 약간 작은 것으로 나타났으나, 수용액에서와 큰 차이를 보이지 않았다.(그림 4) 따라서 headspace 분석을 통해 높은 감도를 유지하면서도 용액 내 방해 물질의 영향을 최소화할 수 있으므로 보다 빠르고 정확한 오염도 분석이 가능할 것으로 기대된다. 또한 반복 실험을 실시한 결과 headspace 분석에서의 상대표준편차 값이 더 낮은 것으로 나타나, headspace 분석이 오차 범위가 작음을 확인할 수 있었다. 그러나, headspace 분석의 경우 직접 추출에 비해 정량 범위가 좁다는 단점이 있다.

본 연구에서는 유류 오염 지역의 지하수 분석에 SPME를 적극적으로 활용하기 위하여, 주요 오염물질인 BTEX에 대한 수중에서의 직접 추출 및 headspace의 간접 추출 특성을 관찰하고 비교하였다. 이러한 연구 결과를 토대로 향후 지하수 분석에 영향을 미칠 것으로 판단되는 여러 가지 조건이 SPME 분석에 미치는 영향을 검토하여, 실제 현장에서 오염 현황을 파악하고 분석하는 데 기초자료로 활용할 수 있는 연구를 수행할 예정이다.

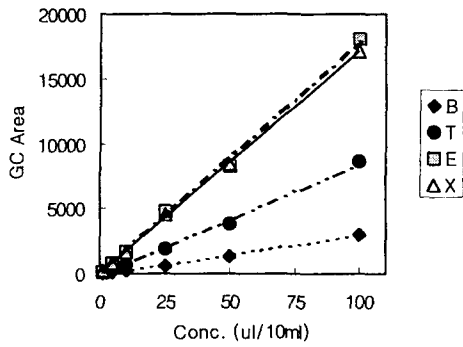


그림 2 수용액에서 BTEX 농도에 따른 SPME 추출 특성

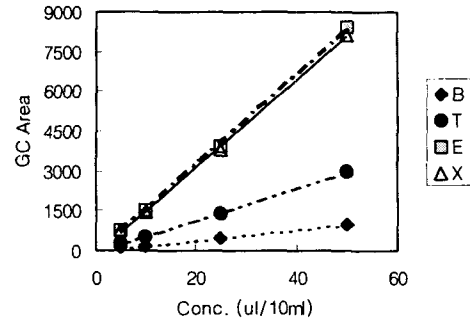


그림 3 headspace에서 BTEX 농도에 따른 SPME 추출 특성

표 1 BTEX에 대한 SPME의 검량 특성

		eqn.	R <sup>2</sup>
직접추출	B	Y=30.059X-58.481	0.9967
	T	Y=85.269X-130.43	0.9964
	E	Y=179.14X-55.109	0.9975
	X	Y=172.21X+98.21	0.9942
간접추출 (headspace analysis)	B	Y=19.695X-17.646	0.9991
	T	Y=59.978X-57.142	0.9989
	E	Y=169.78X-159.78	0.9988
	X	Y=164.69X-162.6	0.9987

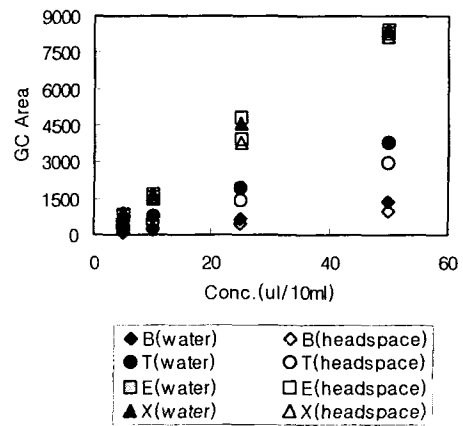


그림 4 수용액과 headspace에서의 SPME 추출 특성 비교

#### 감사의 글

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 한국과학재단 우수 연구센터 지원금에 의한 것입니다.

#### 4. 참고문헌

- 1) Maria Llompарт, Ken Li, Merv Fingas, "Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile and semi-volatile pollutants in water and air", Journal of Chromatography A, vol. 824, 53-61, 1998
- 2) A. Penalver, E. Pocurull, F. Borrull, R.M. Marce, "Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples", Trends in Analytical Chemistry, vol. 18, no. 8, 557-568, 1999
- 3) Graham A. Mills, Valerie Walker, "Headspace solid-phase microextraction procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials", Journal of Chromatography A, vol. 902, 267-287, 2000