大韓環境工學會誌・論文 - Original Paper - 64～69. 2009.

교반막대추출법(SBSE)과 GC/MS를 이용한 수중의 Geosmin과 2-MIB의 분석

이화자・강임석†,*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소・*부경대학교 환경시스템공학부

(2008년 10월 23일 접수, 2009년 1월 30일 채택)

Analysis of Geosmin and 2-MIB in Water by Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) and GC/MS

Hwa-Ja Lee・Lim-Seok Kang†,*

Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan
**School of Environmental System Engineering, Pukyong National University*

ABSTRACT : Musty and earth odors caused by geosmin and 2-MIB are the major complaints from the drinking water consumers. Therefore, early detection of geosmin and 2-MIB is the key to prevent off-flavor occurrence. In this study, a rapid method using stir bar sorptive extraction (SBSE) in combination with the GC/MS was investigated to analyze geosmin and 2-MIB in water. The SBSE method, a solventless extraction technique, was optimized and then applied to the analysis of geosmin and 2-MIB in water. The SBSE technique was found to be a simple and fast procedure that allows many samples to be extracted simultaneously using very small volume (10～20 mL). In addition, the SBSE method offered high recovery and good linear regression coefficient for the geosmin and 2-MIB. The good repeatability of this method can be deduced from the low RSD (7.2～7.6%) at 10 ng/L for geosmin and 2-MIB. The limit of detection was determined 1～2 ng/L and the limit of quantitation was 3～6 ng/L. Above all, the SBSE method proved to be a very practical technique for the analysis of geosmin and 2-MIB in water.

Key Words : *Taste and Odor, Geosmin, 2-MIB, SBSE*

요약 : 수돗물에서 geosmin과 2-MIB에 의한 곰팡이와 흙냄새는 소비자들에 대한 수돗물불신의 주된 요인이다. 따라서 geosmin과 2-MIB의 조기 검출 및 분석방법은 이취미 문제를 예방하는데 있어서 중요한 부분이다. 본 연구에서는 교반막대 추출법(SBSE)과 GC/MS를 이용하여 geosmin과 2-MIB의 분석방법에 대하여 살펴보았다. 용매를 사용하지 않고 시료를 추출하는 SBSE 방법을 최적화하여 수중의 geosmin과 2-MIB를 분석하는데 적용하였다. 실험 결과 SBSE 방법은 간단하고 신속한 분석이 가능하여 소량(10～20 mL)의 시료를 사용하여 한 번에 많은 시료를 동시에 분석할 수 있었다. 그리고 SBSE 방법은 높은 회수율과 재현성을 보였다. 검출한계는 1～2 ng/L 이었으며 정량한계는 3～6 ng/L 이었다. 무엇보다도 SBSE는 수중의 geosmin과 2-MIB를 분석하는 데에 매우 신뢰성이 있고 실용적인 방법이라고 판단된다.

주제어 : 이취미, Geosmin, 2-MIB, 교반막대추출법(SBSE)

1. 서 론

상수원수와 정수에 함유되어 있는 이취미 물질은 대부분이 생물과 인체에 유해하지는 않으나 심미적으로 악영향을 미쳐 수돗물의 안정성에 불신을 갖게 하는 주된 요인이다. 이러한 이취미 중 국내외에서 가장 빈번하게 보고되고 있는 것은 흙과 곰팡이 냄새라고 잘 알려져 왔다. 흙과 곰팡이 냄새를 유발 시키는 물질들 중 가장 흔하고 광범위하게 보고되는 물질은 geosmin과 2-MIB(2-methylisoborneol)이다.[1,2] Geosmin과 2-MIB는 수원에서는 주로 조류(특히 남조류)와 방선균(actinomycetes)의 대사산물로서 수중에 존재한다고 알려져 있다. Geosmin과 2-MIB의 역취농도(threshold concentration)는 사람들마다 편차가 크나 일반적으로 4～9 ng/L인 것으로 알려져 있다.[1,2] 따라서 일본의 경우 먹는물 기준에 geosmin과 2-MIB의 농도를 10 ng/L로 규정하고 있으나, 우리나라에는 현재 먹는물 수질기준 항목에는 설정되어 있지 않으나 향후 감시항목으로 지정 예정되어 있다.

Gosmin과 2-MIB는 수돗물 중의 역취농도가 매우 낮으며 또한 저농도에서는 검출이 매우 어렵다고 알려져 있다. 이러한 이취물질의 분석은 다양한 관능법과 정량분석법이 이용되고 있다. 일반적으로 geosmin과 2-MIB의 농도를 분석하기 위하여 사용되는 물질 추출방법으로는 CLSA (Closed-loop stripping analysis), LLE (Liquid-liquid extraction), SDE (Steam distillation extraction)과 purge and trap 방법 등이 있으나 이러한 기술들은 용매를 사용하고 많은 시료 량이 필요하며 시간이 많이 소요되는 등의 단점이

† Corresponding author
E-mail: kangls@pknu.ac.kr
Tel: 051-629-6527 Fax: 051-629-6523

있다.[3] 따라서 이러한 단점들을 극복하기 위하여 최근에는 보다 신속하고 용매를 사용하지 않으며 극미량의 농도를 경제적으로 분석할 수 있는 고상추출법(Solid phase extraction)이 사용되고 있는데, 이중 가장 보편적으로 이용되는 방법이 SPME (Solid phase micro-extraction) 추출법이라고 알려져 있다.[4,5] SPME 방법은 실린지 끝부분에 흡착성이 강한 물질이 입혀진 fiber를 이용하여 분석대상 물질을 선택적으로 흡착시킨 후 GC의 주입구를 통하여 탈착시키는 시료 전처리 방법이다. 그러나 SPME에 의한 추출방법은 추출 회수율이 대체로 낮으며 옥타놀 분배계수가 500 보다 큰 물질들에 적합하다고 알려져 있다. 따라서 옥타놀 분배계수가 300 이하인 geosmin과 2-MIB등의 물질들에는 최적의 방법은 아닌 것으로 보고되고 있다.[6,7] 본 연구에서 사용한 SBSE (Stir bar sorptive extaction)는 용매를 사용하지 않고 고체상 추출매개체로 PDMS (Polydimethylsiloxane)를 사용한다는 점에서는 SPME와 추출원리는 유사하나 SPME의 fiber에는 PDMS가 0.5 μm의 두께로 피복되어 있으나 SBSE의 교반막대(bar)에는 50～300 μm의 두께로 피복되어 있어 용질의 회수율이 매우 높다는 장점이 있다. 전처리 방법은 일정량의 시료를 SPME용 vial에 분취한 후 PDMS가 코팅된 교반 막대를 사용하여 일정시간 동안 교반시켜 줌으로써 분석하고자 하는 물질을 교반막대에 흡착시킨다. 흡착 과정이 끝나고 나면 GC 본체에 설치된 주입부에서 흡착된 물질을 고온으로 탈착시켜 GC/MS로 주입함으로써 분석을 하게 된다. Sandra 등[8]의 연구결과에 따르면 60 mL의 시료를 사용하여 중합방향성 탄화수소의 회수율 실험을 실시한 결과 SBSE에서는 거의 모든 물질이 비슷하게 추출되었지만 SPME의 경우는 극성과 휘발성이 큰 물질보다는 비휘발성 물질이 더 많이 추출되었으며 감도도 SBSE에 비해 100배 정도 낮게 나타났다. 따라서 교반막대 흡착추출법은 수분을 함유한 환경시료의 분석에 있어서 휘발성과 비휘발성의 유기화합물의 추출과 분석에 탁월한 효과가 있다고 하였다. 특히 이 방법의 특징은 몸에 유해한 용매를 전혀 사용하지 않는다는 점과 적은 양의 시료(일반적으로 10～20 mL)를 사용하여 50개 이상의 시료를 동시에 전처리 할 수 있다는 장점이 있다. 국내에서도 최근 Choi 등[9]도 PDMS등으로 피복된 SPME 방법을 사용하여 저농도의 geosmin과 2-MIB에 대한 분석결과를 발표한 바 있다. 그러나 geosmin과 2-MIB등을 포함한 이.취미에 관한 대부분의 연구는 CLSA 추출법과 관능법을 사용하여 이루어져왔다.[10～12]

본 연구에서는 이취미 물질 중 검출빈도가 가장 높은 geosmin과 2-MIB를 정량분석 하기위하여 GC/MS의 전처리 방법으로서 SBSE 방법을 사용하여 극미량의 농도에서도 효과적이며 정확한 분석방법을 적용하였다. SBSE 방법의 최적적용을 위하여 순수 및 수돗물을 사용하여 미량의 geosmin과 2-MIB에 대한 최적 추출시간, 각 농도별 회수율, 농도별 선형성 및 상관관계, 재현성 및 GC/MS를 이용한 분석 전 교반막대에 흡착된 시료의 보관기관 등에 대하여 자세히 검토하였다. 따라서 본 연구결과 도출된 SBSE의 최적 적용기술에 대한 제반 인자는 향후 다양한 이취물질의 검출 및 거동과 제거에 관한 연구에 효과적으로 이용될 수 있을 것이다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 냄새 유발물질의 분석(SBSE와 GC/MS)

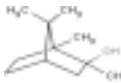
2.1.1. 표준물질 및 희석수

본 실험에 사용된 대표적인 냄새 유발물질인 geosmin과 2-MIB는 일본 Wako사의 순도 99%, 농도 0.1 mg/mL의 수질시험용 표준용액을 사용하였으며 Table 1에 실험에 사용된 geosmin과 2-MIB의 특성을 나타내었다. 실험에 사용된 희석수는 순수와 낙동강 하류 매리 지역의 원수, 그리고 이 원수를 300 m^3/day 규모로 정수 처리 하는 pilot plant의 최종 처리수 이었다.

2.1.2. 전처리방법 및 분석조건

SBSE (MPS2, MultiPurpose Sampler, GERSTEL GmBH) 장치를 이용한 시료의 전처리에 사용된 교반막대(Twister™, Gerstel, Germany)는 내부에 자석이 장착된 유리막대에 50～300 μL 두께의 PDMS가 코팅되어있다. 시료의 전처리를 위하여 먼저 시료 10 mL를 SPME용 20 mL vial에 취한 후 길이 10 mm, 두께 3.2 mm인 교반막대를 넣어 1,200 rpm으로 90분 동안 회전시켜 목적성분을 추출하였다. 추출 후에 교반막대는 수분을 제거한 다음 열 탈착관에 넣어서 흡착되어 있던 목적성분을 열탈착 시켰다. 탈착은 TDS-2 시스템(Gerster GmBH)을 이용하여 280℃에서 3분 동안 실시하였다. 탈착된 냄새 유발물질은 GC 도입부(in-

Table 1. Characteristics of geosmin and 2-MIB

Compound	Structure	Formular	M.W.	Nomenclature	OTC* (ng/L)
Geosmin		$C_{12}H_{22}O$	182.3	trans-1,10-dimethyl-trans-9-decanol	4
2-MIB		$C_{11}H_{20}O$	168.3	2-methyliso borneol	9

* OTC: the odor threshold concentration

Table 2. Analysis conditions of GC/MS

GC (6890N, Agilent, USA)	MS (5973N, Agilent, USA)
- Column : HP-5MS, 30 m (L)×0.25 mm (ID) ×0.25 μm (film thickness) - Oven Temp. : Initial Temp. 50℃, Hold 1.6 min, - 1st rate 20 to 100℃/min, 2nd rate 10 to 140℃/min, 3rd rate 5 to 160℃/min	- SIM mode - Selected ion : geosmin (111, 112, 125), 2-MIB (95, 108, 135)

jector)에 설치되어 있는 CIS4 PTV(Gerstel, Germany)에서 액체질소에 의해 -120℃로 응축되어 있다가 일시에 GC/MS로 주입되어 분석되도록 하였다. 본 실험에 사용된 GC/MS (Agilent technologies, Palo Alto, CA, USA)의 분석조건은 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Geosmin과 2-MIB에 대한 GC/MS chromatogram

SBSE 방법으로 geosmin과 2-MIB를 추출한 후 GC/MS로 mass spectra를 비교하였을 때 scan mode상의 mass spectra를 바탕으로 abundance 값이 크면서 다른 물질들과 중복되지 않는 2~3개의 이온을 sim mode 상에서 정량이온 및 확인이온으로 선택함으로써 GC/MS로 정량 분석 시 감도를 높일 수 있도록 하였다. Fig. 1(a)는 순수에 geosmin과 2-MIB를 spiking하여 10 ng/L의 농도로 희석한 다음 SBSE/GC/MS system을 이용하여 분석한 TIC(Total Ion Chromatogram)을 나타낸 것이다. 그 결과 geosmin과 2-MIB 모두 10 ng/L의 저농도에서도 base line이 매우 안정되어 분석하고자 하는 냄새 유발물질 모두 거의 방해를 받지 않고 아주 잘 분리되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 1(b)에는 DOC 농도가 3.4 mg/L인 상수원수에 geosmin과 2-MIB를 주입하여 10 ng/L 농도로 희석한 다음 SBSE/GC/MS system을 이용하여 분석한 TIC를 나타내었다. 이렇게 matrix를 달리하여 분석한 이유는 background 물질이 존재하는 시료의 경우 냄새 유발물질의 분리능과 감도에 어느 정도 영향을 미치는지 알아보기 위해서이다. 상수원수의 경우에서도 Fig. 1(a)에 나타낸 순수에서의 분리능과 비교하면 냄새 유발물질 이외의 다른 유기물질들의 영향으로, 얻고자 하는 peak 외에 다른 peak들이 다소 검출되긴 하였으나 retention time의 흔들림 없이 양호하게 분리되는 것을 확인할 수 있었다.

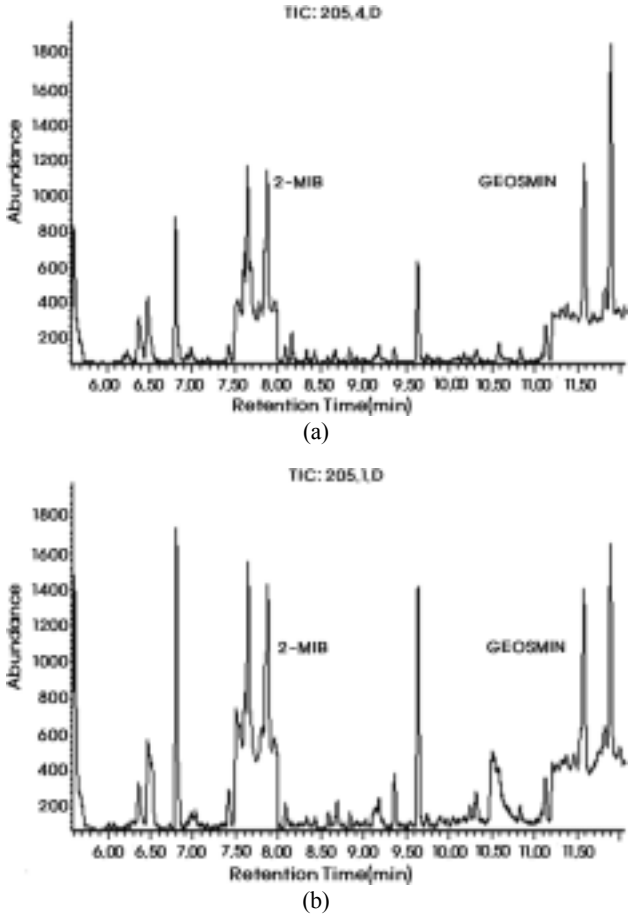


Fig. 1. Total ion chromatogram of geosmin and 2-MIB extracted from (a) deionized water of 10 ng/L, (b) raw water of 10 ng/L.

3.2. SBSE 방법의 최적화

SBSE 방법은 GC/MS를 이용한 정량분석을 위하여 전처리로서 최적의 조건하에 교반막대의 PDMS 층에 대한 용질의 흡착평형기술을 이용하게 된다. 따라서 다양한 조건하에서 SBSE 방법의 최적화를 위하여 최적 추출(흡착)시간, 회수율, 검출한계 등에 대하여 살펴보았다. 먼저 SBSE 장치를 이용하여 geosmin과 2-MIB를 전처리할 때 실온에서의 최적의 추출시간을 결정하기 위하여 이들 물질을 순수에 spiking하여 250 ng/L로 희석한 다음 30분 단위로 300분까지 교반막대에 흡착시킨 뒤 GC/MS로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Geosmin과 2-MIB 모두 90분까지는

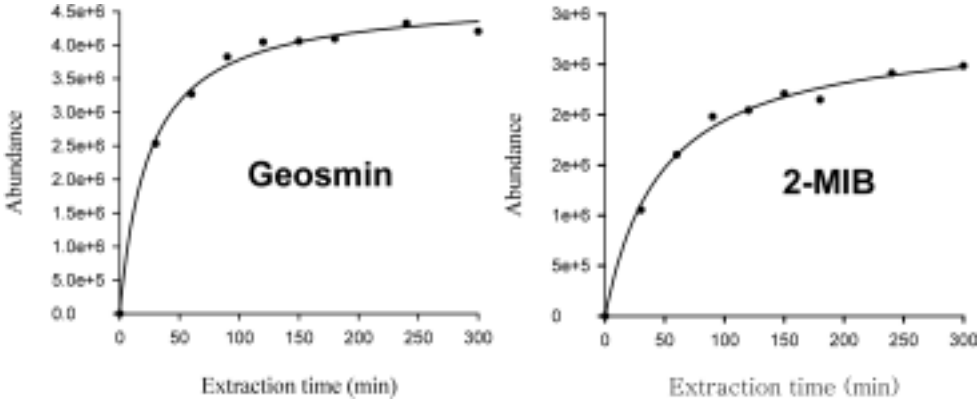


Fig. 2. Influence of extraction time on peak area of geosmin and 2-MIB using SBSE.

Table 3. Comparison of recovery for geosmin and 2-MIB in deionized, treated, and raw waters

Compounds	log $K_{o/w}$	Recovery (%)					
		Deionized Water		Treated Water		Raw Water	
		50 ng/L	250 ng/L	50 ng/L	250 ng/L	50 ng/L	250 ng/L
Geosmin	3.57	89.3	93.1	84.0	91.9	84.8	94.5
2-MIB	3.31	78.4	81.5	72.0	85.1	74.3	80.6

$K_{o/w}$: Octanol-water partitioning coefficient

흡착율이 빠르게 진행되다가 그 뒤로는 흡착율의 변화가 거의 나타나지 않았다. 따라서 본 연구에서는 geosmin과 2-MIB에 대한 최적추출시간을 90분으로 결정하였다. SBSE에 의한 2종류 물질의 흡착율을 비교하면 geosmin이 2-MIB보다 빨리 흡착·추출되었다. Nobuo 등[13]은 SBSE를 사용하여 20 mL의 시료를 사용했을 때는 60분, 40 mL의 시료를 사용했을 경우는 120분을 최적의 추출시간으로 선택하여 냄새 유발물질 3종(geosmin, 2-MIB, TCA)을 분석하였다. 이와 같이 취하는 시료의 양과 분석하고자 하는 물질에 따라서 추출시간은 달라질 수 있으므로 각각의 분석조건에 따라 최적의 추출 시간을 선정해 주어야 할 것으로 판단된다.

Geosmin과 MIB의 회수율(recovery)을 확인하기위하여 저농도에서는 5～50 ng/L 범위에서 20 ng/L 단위로 분석하여 검량선(calibration curve)을 작성하였으며, 고농도에서는 100～500 ng/L 범위에서 50～100 ng/L 단위로 분석하여 검량선을 작성하였다. 냄새 유발물질 이외의 다른 유기물 성분의 방해가 없는 순수에서의 회수율을 알아보기 위해 0.1 mg/mL의 표준용액을 syringe를 이용하여 순수에 spiking하여 50 ng/L와 250 ng/L로 희석한 다음 SBSE 장치를 이용하여 전 처리한 후 GC/MS로 분석하였다. 이렇게 얻어진 분석 결과와 수중의 용존 유기물 성분이 냄새 유발물질의 회수율에 미치는 영향을 알아보기 위해 동일한 방법으로 상수원수와 최종 처리수에 각각의 표준물질을 동일한 농도로 spiking하여 분석한 결과를 서로 비교하여 회수율을 구하였다. 이때 처리수의 DOC는 0.9 mg/L이었으며, 낙동강 원수의 DOC 농도는 3.2 mg/L였다. Geosmin과 2-MIB에 대한 회수율에 대한 실험 결과를 Table 3에 나타내었다. 먼저 초순수에서 geosmin과 2-MIB의 농도가 50 ng/L일 때의 회수율은 각각 89.3%과 78.4% 이었으며, 250 ng/L 농도에는 93.1%와 81.5%였다. 이와 같이 저농도에서 보다 고농도에서의 회수율이 다소 높았으며, geosmin의 회수율이 2-MIB보다 상대적으로 더 높게 나타났다. 물질별로 회수율이 다르게 나타난 이유는 각 물질이 가지는 고유한 화학적 특성이 다르기 때문이며, 보편적으로 극성이 큰 물질이 비극성이 큰 물질에 비해 회수율이 낮은 것으로 나타났다.[5] Nobuo 등[13]은 SBSE 방법으로 40 mL의 시료를 사용하여 수돗물중의 2-MIB, geosmin, TCA의 회수율을 구하였는데, 그 결과 각각 102%, 104%, 101%의 회수율을 얻어 본 연구 결과 보다 다소 높았다. 이는 본 연구에서는 10 mL의 시료를 사용한데 반해 4배 많은 40 mL의 시료를 사용하였기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 SBSE를 이용한 geosmin과 2-MIB에 대한 회수율은 Watson 등[5]에 의하여 SPME를 이용한 회수율 실험결과에서 geosmin은 40～43%, 2-MIB는 27～31% 보다도 매우 높은 것으로 나타났다. Nakamura 등[7]도 SPME와 SBME에 대한 geosmin과 2-MIB의 이론적인 최대회수율은 SBSE가 매우 더 높다고 하였다. 따라서 SBSE 전처리 장치를 이용할 경우 얻고자 하는 회수율에 따라 시료량을 달리하면서 물질별 목적 회수율을 충분히 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한 배 등[11]은 CLSA/GC-FID system을 이용하여 2-MIB와 geosmin의 회수율 실험을 실시하였는데, 400 ng/L 농도의 평균 회수율이 geosmin 76.3%, 2-MIB 58.8%로 나타나 본 연구 결과보다 20% 이상 낮게 나왔다. Table 3에서 나타난 것처럼 최종처리수와 상수원수에서의 geosmin과 2-MIB에 대한 회수율은 순수에서 보다 다소 낮았지만 대체로 높은 회수율을 나타내었다.

본 연구에서 Geosmin과 MIB의 검출한계(Limit of Detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantification, LOQ)를 구하기 위하여 검량선 작성 시의 최저농도(5 ng/L)에서 SBSE 장치로 전 처리한 후 GC/MS에 주입하여 측정값을 구하였다. 각각의 냄새 유발물질에 대하여 7번씩 측정하여 구한 표준편차(s)를 이용하여 검출한계와 정량한계를 구하였는데, 각 물질별 검출한계는 표준편차의 3배수(3s), 그리고 정량한계는 표준편차의 10배수(10s)를 적용하여 각각 산정하였다.[14] 그 결과 geosmin과 2-MIB의 평균 검출한계 값은 1～2 ng/L, 정량한계 값은 3～6 ng/L로 나타났다. Parmentier 등[15]은 CLSA-GC/LRMS system을 이용하여 2-MIB와 geosmin의 검출한계를 3 ng/L까지 낮추었다고 보고하였다. 그러나 이때 사용된 시료량이 1 L이며 소요된 전처리 시간이 2시간 정도인데 반해, 본 연구에서는 10 mL 시료를 사용하여 비슷한 검출한계를 얻을 수 있었다. 또한 SBSE 전처리 장치는 50개 이상의 시료를 동시에 전 처리할 수 있기 때문에 시간적인 측면에서도 높은 절감 효과를 얻을 수 있다고 생각된다.

3.3. 각 농도에 대한 선형성과 상관계수

Fig. 3에는 SBSE-GC/MS로 분석한 geosmin과 2-MIB의 검량선을 나타내었다. 50 ng/L이하의 저농도에서도 상관계수인 R^2 값이 geosmin과 2-MIB 모두 0.999 이상으로 나타나 매우 높은 선형성을 나타내었다. 이는 Nobuo 등[13]이 SBSE-GC/MS system을 이용하여 수돗물 중의 2-MIB, geos-

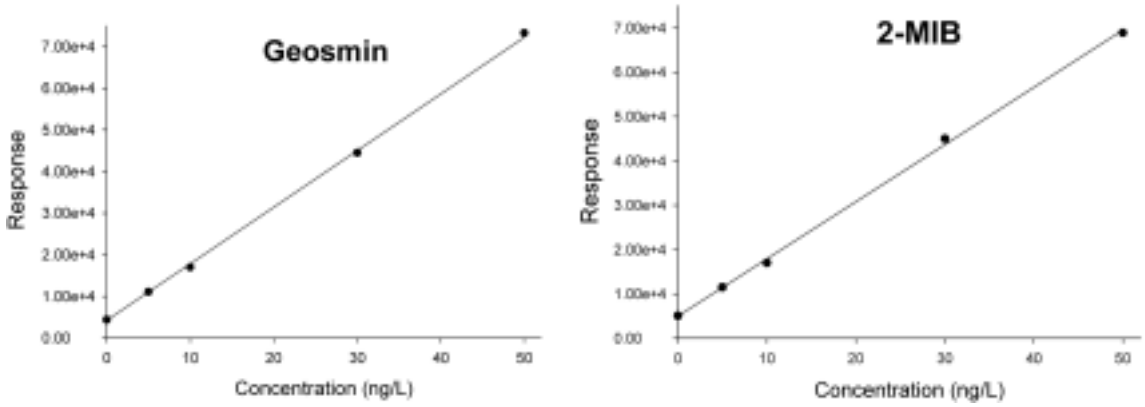


Fig. 3. The calibration curves for geosmin and 2-MIB using SBSE.

min, TCA를 분석할 때, 100 ng/L 이하의 농도에서 검량선 작성 결과 R^2 값이 0.9987 이상으로 나타난 결과와 유사하였다. Lin 등[4]은 PDMS를 코팅한 SPME 방법을 사용하여 5～200 ng/L의 농도범위의 geosmin과 2-MIB를 추출한 결과 R^2 값이 0.995 이상의 높은 상관관계를 나타냈다고 하였다.

3.4. 분석의 재현성

SBSE-GC/MS를 이용하여 geosmin과 2-MIB의 분석 시 재현성(repeatability)을 확인하기 위하여 순수와 처리수에 표준물질을 주입하여 10 ng/L, 50 ng/L 및 250 ng/L로 희석한 다음 각각 7회씩 분석한 결과 값을 이용하여 각 물질에 대한 상대표준편차백분율(RSD: Relative Standard Deviation)을 구하였다. Table 4에 각 실험조건별 재현성 실험결과를 나타내었다. 전반적으로 SBSE 방법에 의한 이들 분석물질들의 재현성은 대체로 우수하였으며, 저농도에서 보다는 고농도에서, 처리수에서 보다는 순수에서 재현성이 높게 나타났다. 이처럼 처리수에서의 재현성이 다소 떨어진 이유는 순수의 경우 냄새 유발물질 이외의 유기물질들이 거의 존재하지 않는 반면 처리수의 경우 냄새 유발물질 이외의 유기물질(DOC: 0.9 mg/L)들이 재현성에 영향을 미치는 방해물질로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 순수의 경우 10 ng/L의 저농도에서도 geosmin과 2-MIB의 RSD가 7.2%와 7.6%로 우수하였으며, 2-MIB에 비해 geosmin의 재현성이 우수한 것으로 나타났다. Nobuo 등[13]도 SBSE-GC/MS system을 이용하여 수돗물에서 geosmin과 2-MIB에 대한 재현성 실험을 실시하였는데 그 결과 RSD값이 2.0～3.5% 정도로 나타나 본 연구결과와 비슷하였다. Nakamura 등[7]은 SBSE로 geosmin과 2-MIB 농도범위 0.5～100 ng/L를 이용하여 실험한 결과 RSD에 대한 값이 각각 9.6%와 9.7%로 나타났다고 보고하였다. 한편 Lin 등[4]은 PDMS가 코팅된 SPME 방법을 이용하여 200 ng/L의 geosmin과 2-MIB를 2회 분석한 결과 각각 3.6%와 4.3%의 RSD 값을 나타내었다.

Table 4. Comparison of repeatability for various concentrations of geosmin and 2-MIB

Compounds	Repeatability, RSD(%)					
	Deionized Water			Treated Water		
	10 ng/L	50 ng/L	250 ng/L	10 ng/L	50 ng/L	250 ng/L
Geosmin	7.2	2.5	2.3	7.6	2.7	2.5
2-MIB	7.6	4.2	2.9	8.5	6.3	4.8

3.5. SBSE 추출 후 분석까지 경과시간이 측정결과에 미치는 영향

SBSE장치를 이용하여 냄새 유발물질들을 분석할 때 SBSE 교반 막대에 시료를 흡착시킨 후 GC/MS로 분석하기 전에 시료 보존기간 동안 교반 막대에 일단 흡착된 물질들의 안정성에 대하여 알아보았다. 실험 방법은 먼저 순수에 냄새 유발물질을 spiking하여 100 ng/L가 되게 희석한 다음, 각각 10 mL씩 vial에 분취하여 90분 동안 교반 막대에 흡착시킨 후 경과된 시간에 따라 GC/MS로 분석하여 분석결과 값을 비교하였다. Fig. 4의 실험결과에 나타난 바와 같이 교반 막대에 흡착 된 후 48시간이 경과한 뒤에도 흡착된 geosmin과 2-MIB의 농도는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. Geosmin과 2-MIB등의 냄새 유발물질들과 같이 휘발성이 있는 물질들은 시료 채취 후 분석까지 소

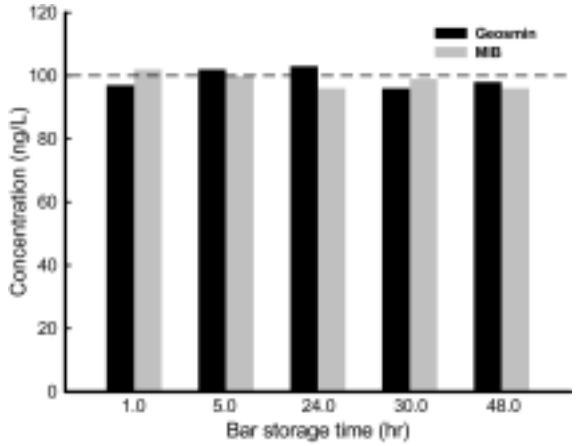


Fig. 4. Effect of storage time on the changes in concentration of geosmin and 2-MIB at ambient temperature.

요되는 시간이 분석결과에 많은 영향을 미치게 되므로 시료채취 후 즉시 분석을 해 주어야 한다. 따라서 즉각적인 분석이 어려울 경우에는 SBSE 장치를 이용하여 전처리하여 보관함으로써 소요시간 경과에 따른 분석 오차를 최대한 줄일 수 있을 것으로 판단된다. Benali 등[16]은 SBSE로 halophenols과 haloanisols에 대한 실험결과를 통하여 PDMS층에 일단 흡착된 물질들은 280℃에서야 탈착되며 상온에서는 안정하다고 보고한 바 있다.

4. 결 론

GC/MS로 이취미 유발물질인 geosmin과 2-MIB를 분석할 때 전처리 시료추출을 위하여 SBSE 방법을 사용한 결과, 용매를 사용하지 않고도 소량의 시료를 사용하여 많은 시료를 신속하고 저농도까지 정확하게 분석할 수 있었다. 본 실험 결과 도출된 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 실온에서 시료 10 mL를 사용한 최적의 추출시간은 90분으로 결정되었다.

2) 시료 회수율의 실험 결과 geosmin과 2-MIB의 농도가 50 ng/L에서 각각 89.3%와 78.4%였으며, 250 ng/L에서는 93.1%와 81.5%였으며, 순수에서의 회수율이 처리수와 상수원수에서 보다 높게 나타났다.

3) Geosmin과 2-MIB의 검출한계는 1～3 ng/L, 정량한계는 3～6 ng/L으로 나타났다.

4) 50 ng/L 이하의 저농도에서 검량선을 통하여 구한 상관계수 R^2 값이 geosmin과 2-MIB 모두 0.999 이상으로 나타나 매우 높은 선형성을 나타내었다.

5) SBSE-GC/MS에 대한 분석결과의 재현성 실험결과 10 ng/L의 저농도에서도 geosmin과 2-MIB의 RSD가 7.2%와 7.6%로 우수하였으며, 2-MIB에 비해 geosmin의 재현성이 좋은 것으로 나타났다.

6) SBSE 교반 막대에 geosmin과 2-MIB를 추출한 후 실온에서 48시간이 경과 하여도 GC/MS에 의한 분석농도는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Mallevialle, J., and Suffet, I. H., "Identification and treatment of taste and odors in drinking water," AWWA research foundation, Denver, Colorado(1987).
2. Suffet, I. H., Corado, A., Chou, D., McGuire, M. J., and Butterworth, S., "AWWA taste and odor survey," *J. AWWA.*, **88**(4), 168～180(1996).
3. Suffet, I. H., Mallevialle, J., and Kawczynski, E., "Advances in taste and odor treatment and control," AWWA research foundation, Denver, Colorado(1995).
4. Lin, T. F., Liu, C. L., Yang, F. C., and Hung, H. W., "Effect of residual chlorine on the analysis of geosmin, 2-MIB and MTBE in drinking water using the SPME technique," *Water Res.*, **37**(1), 21～26(2003).
5. Watson, S. B., Brownlee, B., Satchwill, T., and Hargeshemer, E. E., "Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME," *Water Res.*, **34**(10), 2818～2828(2000).
6. Benanou, D., Acobas, F., Roubin, M. R., David, F., and Sandra, P., "Analysis of off-flavors in the aquatic environment by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC/MS olfactometry," *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 69～77(2003).
7. Nakamura, S., Nakamura, N., and Ito, S., "Determination of 2- methylisoborneol and geosmin in water by gas chromatography-mass spectrometry using stir bar sorptive extraction," *J. Sep. Sci.*, **24**, 674～677(2001).
8. Sandra, P., Tienport, B., Vercammen, J., Tredoux, A., Sandra, T. and David, F., "Stir bar sorptive extraction applied to the determination of dicarboximide fungicides in wine," *J. Chromatogr., A*, **928**, 117～126(2001).
9. Choi, Y. J., Nam, S. H., Hwang, T. M., and Oh, H. J., "Determination of 2-Methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid-phase microextraction and GC/MS/MS," in Proceedings of the 8th IWA Symposium on Off-flavors in the Aquatic Environment, Daejeon, Korea (2008).
10. 전대영, 이현주, 홍성호, 윤제용, "PAC를 이용한 2-MIB와 geosmin의 흡착특성과 제거에 관한 연구," 대한환경공학회지, **22**(11), 2097～2104(2000).
11. 배병욱, 김영일, 김현영, 김계남, "CLSA(closed-loop stripping apparatus)와 GC/MS를 이용한 상수원수 내 이취미 물질의 분석," 한국물환경학회지, **15**(4), 479～487(1999).
12. 배병욱, 김영일, "상수원수의 조류 이취미 분석을 위한 새로운 실용적인 측정법의 평가," 대한환경공학회지, **23**(12), 2045～2055(2001).
13. Nobuo, N. and Ochiai, S., "Determination of trace amounts of off-flavor compounds in drinking water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS," The Royal Society of Chemistry, **126**, 1652～1657(2001).
14. 환경부, "수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사 (10차)," **15**(1998).
15. Parmentier, F. P., Vince, Y. T., Steve, W. D. Steve, W. D. Jenkins., David T. W., Ngo, K. P., and Robinson, D., "The determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water using isotope dilution high resolution mass spectrometry," *Water Res.*, **32**(2), 287～294(1998).
16. Benali, D., Benanou, D., and Cantet, J., "Novel method for in-situ capture of taste and odor (T&O) in drinking water: implementation of an enrichment tool," in *Proceedings of the 2008 IWA World Water Congress and Exhibition*, Vienna, Austria(2008).