

Headspace SPME GC/FID를 이용한 Chlorinated Solvents의 경쟁적 추출효과에 관한 연구

Competitive Extraction of Chlorinated Solvents by Headspace SPME GC/FID

안 상우¹⁾ · 김 영주²⁾ · 천석영³⁾ · 이시진⁴⁾ · 박재우⁵⁾ · 장순웅[†]

An, Sangwoo · Kim, Youngju · Chun, Sukyoung · Lee, Sijin · Park, Jaewoo · Chang, Soonwoong

ABSTRACT : In this study, Solid-phase microextraction (SPME) with GC/FID was studied as a possible alternative to liquid-liquid extraction for the analysis of chlorinated solvents (PCE and TCE) and these by-products (cis-DCE, VC, and Ethylene). Experimental parameters affecting the SPME process (such as kind of fibers, adsorption time, desorption time, volume ratio of sample to headspace, salt addition, and magnetic stirring) were optimized. Experimental parameters such as CAR/PDMS, adsorption time of 20 min, desorption time of 5 min at 250°C, headspace volume of 50mL, sodium chloride (NaCl) concentration of 25% combined with magnetic stirring were selected in optimal experimental conditions for analysis of chlorinated solvents and these by-products. The general affinity of analytes to CAR/PDMS fiber was high in the order PCE>TCE>cis-DCE>VC>Ethylene. The linearity of R² for chlorinated solvents and these by-products was from 0.912 to 0.999 when analyte concentrations range from 10µg/L to 500µg/L, respectively. The relative standard deviation (% RSD) were from 2.1% to 3.6% for concentration of 500µg/L (n=5), respectively. Finally, the limited of detection (LOD) observed in our study for chlorinated solvents and these by-products were from 0.5µg/L to 10µg/L, respectively.

Keywords : Chlorinated Solvents, GC/FID, PCE, SPME, TCE

요 지 : 본 연구는 GC/FID에서 염화유기용제(PCE와 TCE)와 그 부산물(cis-DCE, VC, 그리고 Ethylene)의 분석을 위하여 액-액추출법의 대안인 SPME방법을 연구하였다. 실험인자로써 fiber의 종류, 흡착 및 탈착시간, headspace의 부피, 염석효과, 그리고 교반효과에 대하여 실험을 실시하였다. 염화유기용제와 부산물의 분석을 위하여 fiber는 CAR/PDMS, 흡착과 탈착시간은 250°C에서 20분과 5분, 염첨가량 25%와 교반이 병행되었을 때에 최적의 분석조건으로 도출되었다. CAR/PDMS fiber에서 분석물의 추출감도는 PCE>TCE>cis-DCE>VC>Ethylene순으로 조사되었다. 염화유기용제와 부산물의 농도 10µg/L에서 500µg/L까지의 직선상의 상관계수(R²)는 0.912에서 0.999로 조사되었으며, 500µg/L(5회 분석)일 때에 상대표준편차(% RSD)는 2.1%에서 3.6%로 나타났다. 마지막으로 본 연구에서 염화유기용제와 부산물의 검출한계(LOD)는 0.5µg/L에서 10µg/L로 관측되었다.

주요어 : 염화유기용제, GC/FID, PCE, 고체상미량추출법, TCE

1. 서 론

20세기부터 현재까지 산업의 고도화와 다양화로 많은 종류의 유기화학물질들이 생산, 소비, 폐기됨에 따라 대기 및 수질오염에 의한 직·간접적인 토양 및 지하수의 오염이 심화되고 있다(안상우와 장순웅, 2004). 최근에는 산업계에서 주로 유기용제로 다량 사용되어온 염화유기용제들의 오염이 심화되고 있다. 유류물질과 더불어 염화 유기용제의 하나인 PCE(tetrachloroethylene)와 TCE(trichloroethylene)는 금

속표면 세척제와 원모세정용제로써 그 효능이 탁월하여 1940년대부터 사용되기 시작하여 현재까지 광범위하게 사용되고 있는 물질이다(안상우 등, 2004).

국내의 경우, 1992년까지는 염화유기용제 중 가장 널리 사용되는 PCE와 TCE 등에 대하여 무방비 상태였으나 1993년부터 수질환경보전 배출규제로 선정되어 이들 물질에 의한 규제가 법에 TCE는 생활용수와 농업용수 기준이 0.03mg/L의 농업용수 기준이 0.06mg/L이고 PCE는 생활용수와 농업용수 기준이 0.01mg/L의 농업용수 기준이 0.02mg/L로 설정

1) 정희원, 한양대학교 건설환경공학과 박사과정

2) 비희원, 한양대학교 건설환경공학과 석사과정,

3) 비희원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 박사과정

4) 비희원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 교수

5) 정희원, 한양대학교 건설환경공학과 교수

† 정희원, 경기대학교 환경에너지시스템공학과 교수(E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr)

되었다(환경부, 2000). 실제로 2008년에 환경부가 전국의 지하수 오염도를 조사한 결과에서 오염우려지역의 경우, 공단 지역 및 도시주거지역에서 PCE와 TCE 오염물질 초과가 많아 타 지역에 비해 유기용제의 오염이 높은 것으로 나타났다(환경부, 2008).

또한, 이들 물질이 지닌 독성과 발암성 및 난분해성으로 인해 자연환경 내에서 쉽게 분해되지 않아 장기간에 걸쳐 토양 및 지하수 내에 축적되었다. 또한 고밀도비수용성유체(dense non-aqueous phase liquids: DNAPLs)의 형태로 존재하는 PCE와 TCE는 물에 대한 용해도가 낮고(PCE=약 150mg/L, TCE=약 1,100mg/L), 토양에 대한 흡착율이 낮아 자연계에 상당히 오래 존속되고 있다(Yeh 등, 2003; 송경호 등, 2009).

Chlorinated solvents 처리공정으로는 대량의 지하수를 펌프로 양수한 후, 지상의 반응조를 이용하여 처리하는 pump and treat 공정과 영가철(zero valent iron)과 같은 반응매질을 이용한 반응성 투수벽체공정, 그리고 미생물을 이용한 생물학적 처리공정 등으로 알려져 있다. Chlorinated solvents의 처리공정에서 가장 많이 사용되는 혐기공정에서 PCE나 TCE는 hydrogenolysis라는 메커니즘을 통하여 PCE가 TCE, cis-DCE(cis-dichloroethylene), VC(vinyl chloride), 그리고 Ethylene으로 순차적으로 환원된다(Vogel 등, 1987). 또한, 부산물 중 VC는 TCE보다 더욱 유해한 물질로 보고되고 있어, TCE 처리공정에서 부산물의 모니터링은 매우 중요하다.

TCE 오염정도 관리와 더불어 TCE 처리공정의 성능평가 및 모니터링을 위한 방법으로 가장 많이 사용되고 있는 GC/ECD의 경우에는 저급 할로젠화 화합물질의 경우에 GC 감도의 하락으로 인하여 부산물까지 미량 분석하는데 한계를 갖고 있으며, 부산물까지 동시에 정량화할 수 있는 GC/FID의 경우에는 PCE와 TCE의 분석에 한계를 갖고 있다. 따라서 GC/FID에서 chlorinated solvents 뿐만 아니라 그 부산물까지 분석할 수 있는 방법의 개발이 필요하다.

이러한 시료를 분석 방법으로 사용이 간단하고 값이 저렴한 것으로 알려진 방법이 바로 1990년 Pawliszyn이 개발한 SPME(solid phase microextraction)기법으로써 기체나 액체시료에서의 분배계수에 의한 평형 분배에 의한 추출방법이다(김택제, 2000). 고·액·기체 내에 존재하는 VOC와 다른 유기물질을 성공적으로 추출한 것으로 알려져 있으며(김택제, 2000; 박교범과 이석곤, 2000), 시료의 전처리 과정이 매우 간단하고 추출과 농축이 동시에 이루어지게 되므로 방해물질의 영향이 적고 분석물의 손실이 없어 감도가 높고 검출한계가 낮으므로 수용액과 더불어 다양한 매질로부터 휘발성 유기물의 분석에 적용할 수 있다(김택제, 2000; 안상우 등, 2004; Carolyn 등, 2003).

따라서 본 연구에서는 물 시료 중 유기물들의 분석(Carolyn 등, 2003), 환경시료 중 trazin 제초제들의 분석(Rodriuez 등, 2003)과 휘발성 유기물질이나 반휘발성 유기물질 분석(Jack 등, 2004), 잔류농약 분석(Marco 등, 1999)과 식품분석(Debora 등, 2004) 등 광범위하게 이용되고 있는 SPME를 이용하여 염화 유기용제인 PCE와 TCE 그리고 그 부산물인 cis-DCE, VC, 그리고 Ethylene을 미량 정량할 수 있는 방법을 도출함으로써 오염된 지하수·토양 내에 신속하며 정확하게 분석함을 연구 목표로 하였다.

2. 연구방법

2.1 시약 및 표준용액

본 실험에 사용된 시약은 가능한 분석용 고순도의 시약을 구입하여 사용하였다. PCE(≥99%), TCE(≥99%), cis-DCE(≥99%), VC(≥99.5%), 그리고 Ethylene(≥99.99%)는 Aldrich Chemical Co. U.S.A.로부터 구입하였다. Standard는 표준시약을 120mL bottle에 탈염수 100mL로 Henry 상수를 고려하여 용해도를 넘지 않는 범위 내에서 stock solution을 제조하였으며, 120mL amber serum bottle에 넣어 냉장보관되었다.

2.2 분석방법

본 연구에서 사용된 기기로서 기체 크로마토그래피(GC)는 Agilent 6890N gas chromatography system을 사용하였으며, 검출기로는 FID(flame ionization detector)를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Agilent사의 HP-5를 사용하였고, 컬럼의 길이는 50m이며 내경은 0.2mm이고 column의 두께는 0.33 μ m를 사용하였다. 운반 기체(carrier gas)는 99.999%의

표 1. GC 운전조건

Class	Condition
Carrier gas	Nitrogen 1.0mL/min, set constant flow
Make-up gas	Nitrogen 30mL/min
Split ratio	2:1
Septum	11mm high temp/low bleed septa (Agilent part NO:5182-3413)
Inlet liner	Split/splitless, ID 4mm (Agilent part NO:5062-3587)
Injector temperature	270 $^{\circ}$ C
Detector temperature	270 $^{\circ}$ C
Oven	40 $^{\circ}$ C for 8min, 4 $^{\circ}$ C/min to 60 $^{\circ}$ C, held to 2min, 2 $^{\circ}$ C/min to 70 $^{\circ}$ C, held to 5min and post run 120 $^{\circ}$ C 1min

질소를 사용하였다.

시료의 수착을 위해 사용된 SPME 장치는 Supelco사 (U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, fiber 역시 Supelco사의 fiber를 사용하였다. GC의 분석조건은 표 1에 나타난 것과 같이 운반 기체로는 질소를 유속 1mL/min로 조절하여 사용하였고 make-up 기체는 30mL/min으로 조절하고 컬럼의 온도는 초기 40°C에서 8min을 유지하다가 4°C/min으로 승온하고 60°C에서 다시 2min간 유지하다가 2°C/min으로 승온하며 최종적으로 70°C에서 5min간 유지하였다. 시료주입구와 유출부의 온도는 270°C로 하였다. Standard는 Sigma-Aldrich의 것을 희석하여 사용하였다.

2.3 실험방법

모든 시료는 500µg/L로 bottle은 aluminium cap과 silicon/PTFF septum으로 밀봉한 다음 상온에서 혼합하여 실험 조건으로 하였다. 최적의 fiber는 사용하기 전에 270°C에서 30분간 GC 주입부에서 불순물 peak이 검출되지 않을 때까지 평균 30분간 안정화시켜 사용하였으며, fiber종류별로 흡착 시간 10min으로 하여 각각의 fiber별 흡착량을 비교하였다. 그리고 chlorinated solvents와 그 부산물의 염색효과를 보기 위해서 550°C에서 30min간 회화 처리한 NaCl를 첨가하여 경향을 살펴보고, 흡착시간에 따른 흡착량과 추출온도에 따른 흡착량, 그리고 분석물이 단일 물질과 혼합 물질로 존재하였을 때의 흡착량의 변화도 살펴보고, 또한, 경쟁적 추출효과를 살펴보기 위하여 chlorinated solvents와 그 부산물이 단독물질과 혼합물질을 각 조건별 추출율을 상호 비교하였다. 마지막으로 대상물질의 pH는 0.1N NaOH와 HCl을 이용하여 pH 7로 고정하여 실험을 하였으며, 모든 실험은 bottle에 500µg/L로 맞추어 실험을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 최적의 분석조건을 도출하기 위하여 분석물질별 추출율에 영향을 주는 fiber의 종류, 흡착 및 탈착시간, 그리고 분배계수 변화조건(headspace 부피와 염색효과)에 관한 실험을 실시하였으며, 물질별 경쟁적 추출효과를 살펴보기 위하여 분석물질의 농도변화에 따른 추출율을 조사하였다.

3.1 Fiber의 종류별 흡착실험

Fiber의 흡착실험을 위하여 chlorinated solvents와 그 부산물을 각각 500µg/L로 혼합하고 상온에서 흡착 10min, 탈

착 5min으로 결정하여 실험을 수행하였다. SPME를 이용한 환경시료에서 분석물의 분석은 분석물의 종류 및 특징에 따라서 각기 다른 fiber를 선택 및 적용하여 분석하게 된다. 표 2는 본 실험에서 사용된 fiber의 종류 및 특징을 나타내었다. SPME fiber의 경우에 non-bonded type(PDMS 100µm)과 bonded type(PDMS 100µm를 제외한 fiber)으로 구분되는데, bonded type의 fiber의 경우에 모든 유기용매에 안정하지만 무극성 용매를 사용할 경우에는 fiber의 결합이 약해질 수 있는 단점을 갖고 있다.

본 실험에서는 fiber 4종을 사용하여 흡착실험을 실시하였다. 실험 결과 여러 종류의 fiber 중에서 CAR/PDMS가 전체적으로 가장 높은 흡착량을 보였으며 다음으로 PDMS, DVB/PDMS, 그리고 Polyacrylate 순서로 나타났다(그림 1). 이는 chlorinated solvents와 그 부산물이 탄화수소류의 무극성과 휘발성의 특징을 나타내어 선택적인 흡착이 가능한 fiber에서도 동일한 결과를 나타내는 것으로 사료된다. 따라서 향후 실험에서는 CAR/PDMS를 사용하여 모든 실험을 수행하였다.

표 2. Fiber의 종류별 분석물질 및 운용조건

Stationary Phase	pH	Max. Temp.	Operating Temp.	Used
PDMS 100µm	2~10	280	220~280	Volatiles Nonpolar semi-volatiles High molecular weight compound
PDMS/DVB 65µm	2~11	270	200~270	Volatiles Amine and aromatic compound
CAR/PDMS 75µm	2~11	320	220~310	Gases Low molecular weight compound
Polyacrylate 85µm	2~11	320	250~310	Polar semi-volatiles

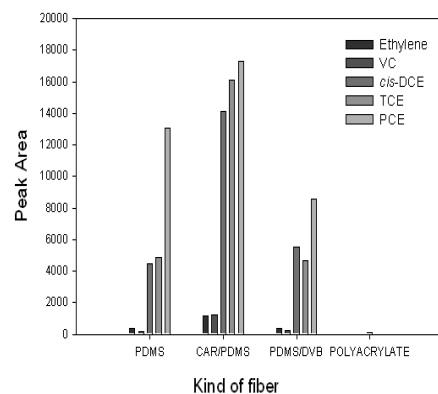


그림 1. Fiber 종류에 따른 chlorinated solvents와 그 부산물의 흡착 경향

3.2 흡착 및 탈착시간에 따른 흡착량의 변화

Fiber의 흡착시간에 따른 흡착량의 변화는 그림 2(a)에서 보여주듯이 흡착시간 10min 이전에는 급격한 증가를 나타내었으며, 그 후에는 약간 증가하였지만 분석물질과 수착제 사이의 흡착평형에 도달하는 것을 보여주었다. 본 연구에서는 각 물질마다 흡착시간의 변화에 따라서 흡착량의 변화가 각기 다르기 때문에 분석물질의 감도와 신속 정확한 분석을 위한 최적 흡착시간을 20min으로 결정하였다.

GC system에서 열적 탈착과정은 시료 주입부(injector)의 온도를 증가시키면 fiber와 운반기체간의 수착물의 분배계수가 감소하여 fiber의 분석물질의 탈착을 용이하게 해준다(김택제, 2000). 일반적으로 열적탈착은 150~250°C 사이의 온도에서 분석물질이 탈착되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 분석물질의 끓는점 보다 높은 270°C로 시료 주입부와 검출부의 온도를 설정하여 열적탈착을 충분히 이뤄지도록 하여 그림 2(b)에서 나타내듯이 탈착시간 5min 이후에는 그 변화량이 없는 것으로 나타났다.

3.3 분배계수 변화에 따른 흡착량 실험

Headspace SPME에서 분배계수를 변화시킴으로써 분석물질이 fiber에 흡착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자로

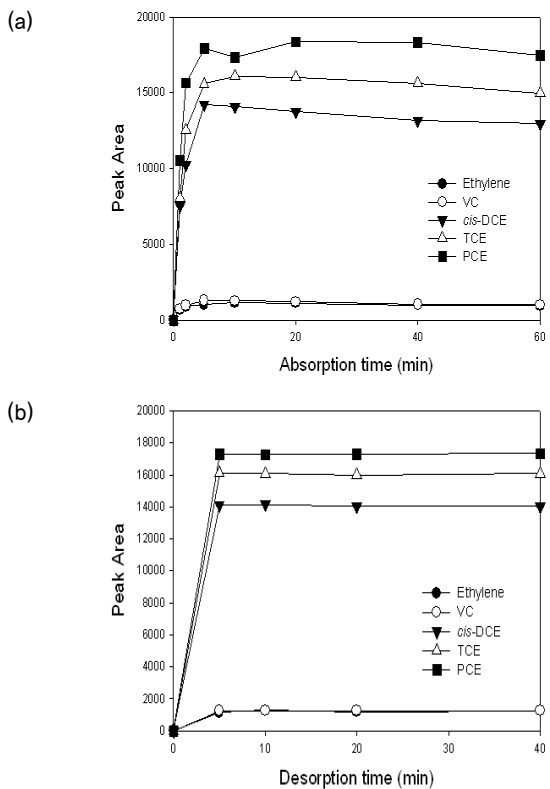


그림 2. 흡착(a) 및 탈착시간(b)에 따른 chlorinated solvents와 그 부산물의 흡착과 탈착경향

는 기-액 부피의 변화, 염석효과, 그리고 추출속도 등이 있다(안상우 등, 2004).

Headspace의 부피와 fiber에 흡착되는 분석물질의 양은 반비례관계를 가지므로 부피의 변화에 따른 추출량을 알아 보았다. Headspace 부피를 50, 70, 90mL로 조절한 120mL bottle에 동일한 농도(500µg/L)를 주입하였으며, 시료의 흡착과 탈착은 각각 20min과 5min으로 실험하였다. Headspace 부피변화에 따른 chlorinated solvents와 그 부산물의 추출량의 변화는 headspace의 부피가 증가하면 추출량이 감소하는 것으로 나타났다(그림 3(a)).

분배계수를 변화시키는 염석효과에 대한 실험은 NaCl의

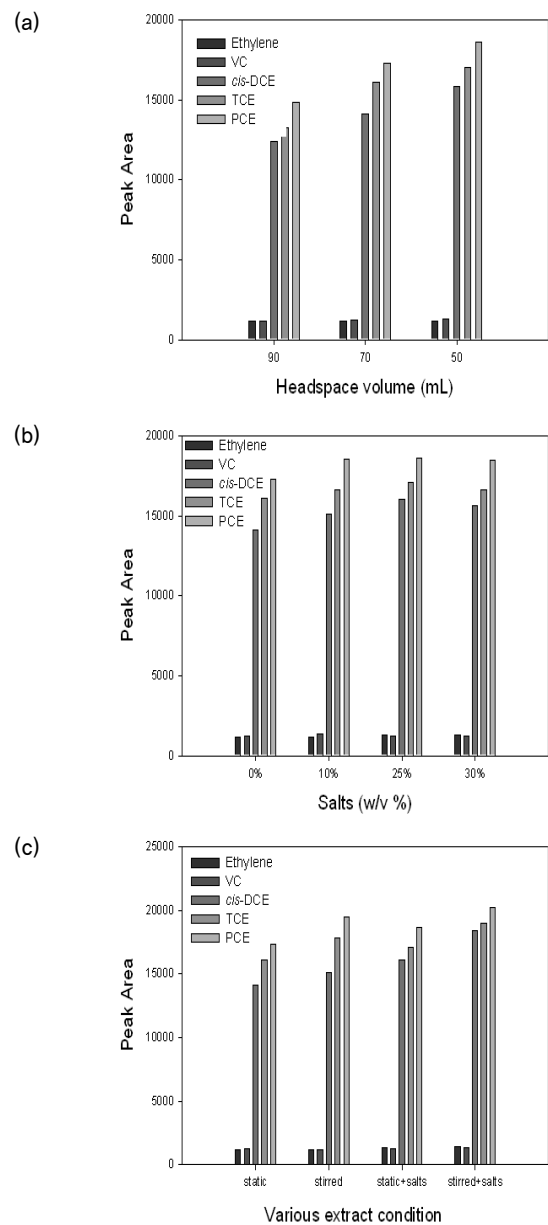


그림 3. 분배계수 변화조건에 따른 chlorinated solvents와 그 부산물의 흡착특성; (a) Headspace 부피변화, (b) 염석효과, 그리고 (c) 추출조건 변화

첨가량에 따른 chlorinated solvents와 그 부산물의 추출율 변화를 통하여 살펴보았다. 일반적으로 염의 첨가는 두 가지의 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다. 염의 첨가로 인하여 분석물질의 극성이 증가하여 기상의 분배계수가 증가하는 경우와 반대로 액상의 분배계수가 증가하는 경향을 나타내는 것으로 조사되고 있다. 하지만 이는 실험을 통해서만 확인이 가능하여(안상우와 장순웅, 2004), 본 실험에서는 염석효과를 살펴보기 위한 실험을 실시하였다. NaCl의 양을 0, 5, 10, 25, 30%(w/vol %)로 변화하였으며, 분석물질의 농도는 각각 500 μ g/L로 동일하게 주입하였다. 그림 3(b)에서 나타나듯이 chlorinated solvents와 그 부산물 모두 염의 농도가 증가함에 따라 추출되는 양이 지속적으로 증가하여 염 첨가량 25%일때 최대의 추출량을 나타내었으며, 염의 농도가 30%에서는 감소되는 현상이 관찰되었다. 즉, chlorinated solvents와 그 부산물의 경우에 염이 첨가됨에 따라 분석물질의 극성변화로 인하여 기상으로 분배가 되려는 성질이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

분배계수를 증가시키는 추출속도의 경우에는 시료의 교반효율에 의하여 결정된다. Stirring bar를 이용한 방법의 경우에는 분석물질의 분배계수와 교반속도에 따라 평형 시간은 다르지만 보통 2~60min 정도이다. 본 실험에서는 염석효과와 더불어 stirring bar를 이용한 교반에 따른 효과를 살펴보았다. 교반과 더불어 염을 첨가함에 따라서 chlorinated solvents와 그 부산물의 추출량의 변화를 살펴보기 위하여 4개의 bottle을 준비하여 실험을 실시하였다. 교반과 흡착시간은 동일하게 20min간 실시하였으며, 탈착시간은 5min으로 하였다. 그림 3(c)에서 보여주듯이 static < salt < stirred < stirred+salt의 순으로 chlorinated solvents와 그 부산물의 추출량이 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 이온세기 변화에 따른 분석물질의 추출율이 상대적으로 높아지는 염석효과가 headsapce에서 분석물질의 확산을 증가시켜 추출율을 높여주는 교반효과 보다 chlorinated solvents와 그 부산물의 추출효과가 상대적으로 적은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이러한 분석물질의 분배계수의 변화는 다른 화합물에 비하여 VC와 Ethylene의 추출율에 대한 영향은 미미한 것으로 조사되었다.

3.4 Chlorinated Solvents의 경쟁적 추출효과

Chlorinated solvents와 그 부산물의 조성이 복합적으로 존재할 경우에 물질의 상호 경쟁적 반응으로 인하여 추출율에 방해작용을 일으키는 것으로 알려져 있다. 이러한 물질의 상호 경쟁적 반응은 환경시료의 chlorinated solvents와 그 부산물을 정량화하는데 있어서 어려움을 줌으로 보다 정

확한 분석물질의 정량화를 위해서는 분석물질의 경쟁적 추출효과를 살펴보고, 경쟁적 추출효과에 영향을 받는 물질을

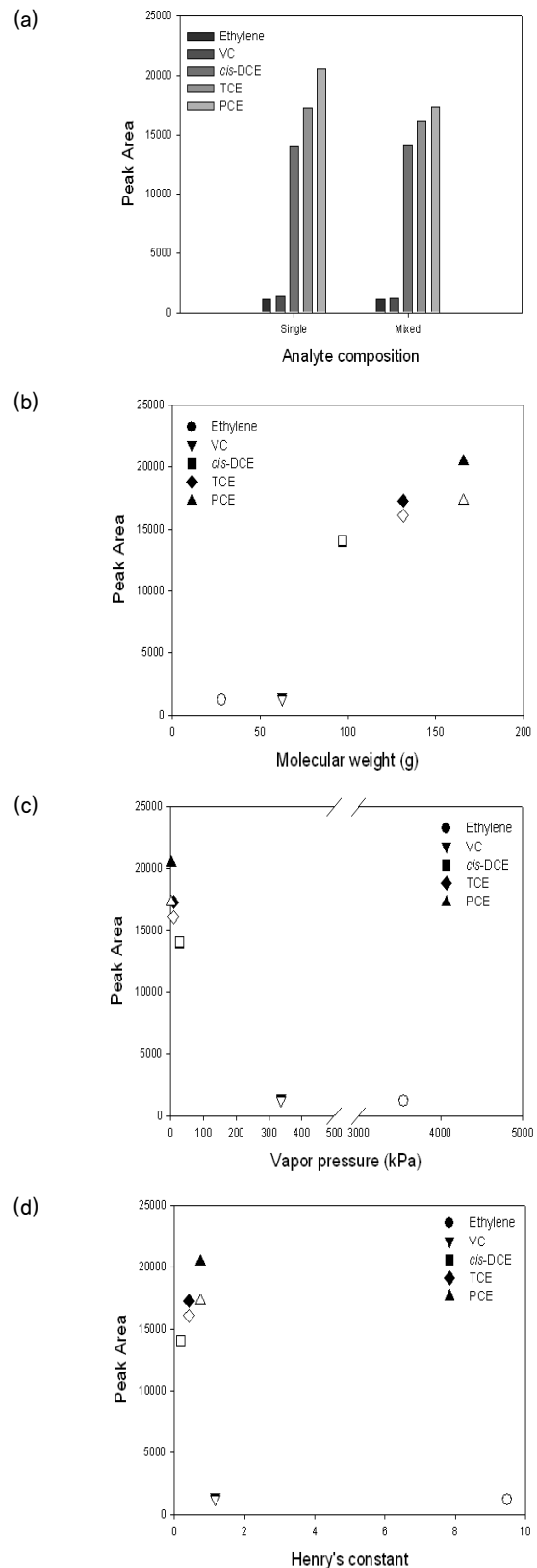


그림 4. Chlorinated solvents와 그 부산물의 (a) 물질조성, (b) 분자량, (c) 증기압, 그리고 (d) Henry 상수 영향에 따른 경쟁적 추출 영향; 열린 기호=혼합 조성, 닫힌 기호=단독 조성

규명하여야 한다.

SPME 분석에 있어서 시료와 세 개의 상인 고상(fiber), 기상(headspace), 그리고 액상(수용액)의 분석물의 화학적 특성의 차이가 분석물의 분배계수와 직접적인 관련을 갖게 되므로 이러한 화학적 특성과 분석물의 조성(단독 혹은 복합 조성)의 변화에 따른 추출양을 비교하였다(그림 4). 대상 분석물의 화학적 특성 중 분자량, 증기압 그리고 Henry 상수가 큰 화합물일수록 추출감도(peak area)는 비례하는 것으로 알려져 있다.

Chlorinated solvents와 그 부산물의 분석성분 중, PCE, TCE 그리고 *cis*-DCE는 복합적으로 존재할 경우에 물질상호간의 경쟁적 반응에 의하여 추출양이 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 상대적으로 저급 분자량을 갖는 VC와 Ethylene의 경우에는 복합조성 혹은 단독조성으로 존재할 경우에도 분석물의 추출양의 변화는 크게 없는 것으로 나타났다. 복합조성으로 존재하는 PCE는 TCE와 *cis*-DCE에 비하여 상대적으로 높은 분자량, 증기압, 그리고 Henry 상수의 물질 성상의 특성에 변화에 따라서 headspace에 분석물이 평형되는 농도와 더불어 GC/FID에서의 감도가 높아지는 것으로 나타났다. 이는 SPME의 경우 세 개의 상(수착섬유, headspace 상과 수용액)은 각 상에 대한 분석물의 화학적 특성 차이가 시료에서 fiber로 분석물의 분배계수와 직접적인 관련을 가지게 된다. Henry 상수는 분석물의 지용성과 휘발성 성질에 의해 결정되며 수용액에서 대부분의 물질은 매우 작은 K_{hs} (headspace에서의 분석물의 분배계수)값을 가지게 되는데, 이는 direct SPME의 감도와 추출량이 같게 된다. 이에 반하여 headspace SPME의 경우 Henry 상수가 크면 클수록 상대적으로 큰 K_{hs} 값을 갖게 되어 SPME의 감도가 좋아지는 것으로 사료된다.

하지만 상온에서는 기상으로 존재하는 저급 분자량인 VC와 Ethylene의 경우에는 PCE, TCE 그리고 *cis*-DCE에 비하여 상대적으로 증기압과 Henry 상수의 값을 갖어도 분석물질의 감도와 더불어 경쟁적 추출효과를 나타내지 않았다. 이는 CAR/PDMS의 흡착 가능한 site는 분석물의 chemical potential이 PCE, TCE, 그리고 *cis*-DCE에 더 크게 작용하여 상대적으로 저급 분자량인 VC와 Ethylene에 영향을 미치지 못하는 것으로 사료된다.

3.5 검정곡선, 정확도 및 정밀도

SPME 방법을 이용한 chlorinated solvents와 그 부산물의 미량분석의 검정곡선의 작성을 위하여 10 μ g/L, 50 μ g/L, 100 μ g/L, 500 μ g/L(n=4) 농도로 제조한 혼합물을 분석하였으며, 재현성은 chlorinated solvents와 그 부산물의 500 μ g/L을 5회 분

석하여 상대표준편차(% RSD)로, 검출한계(limits of detection; LOD)는 signal/noise(s/n)>3으로 선정하였다.

Chlorinated solvents와 그 부산물의 농도가 증가함에 따라서 SPME에 흡착되는 물질의 조성과 흡착량은 변화하게 되는데, 이는 각 물질별 화학적 성질이 CAR/PDMS에 흡착되는 경향이 틀려지기 때문이다. 본 연구의 실험결과에서 PCE, TCE, 그리고 *cis*-DCE의 경우에 혼합물의 농도가 저농도일 경우에는 CAR/PDMS에 흡착되는 분석물이 *cis*-DCE>PCE>TCE 순으로 나타났으나 고농도로 존재할 경우에는 PCE>TCE>*cis*-DCE로 흡착량이 변화하는 것을 확인할 수 있었다(그림 5).

Cho 등(2003)의 연구에 의하면 CAR/PDMS에서 혼합물의 농도 증가는 CAR/PDMS의 흡착 가능한 site의 감소와 더불어 각 물질별 경쟁적 반응에 의하여 결정된다고 보고하였다. 따라서 이러한 연구결과를 고려할 때에 혼합물의 농도 변화에 따라서 CAR/PDMS의 흡착 site의 감소와 더불어 각 물질별 경쟁적 반응에 의한 분석물질별 선택성이 좌우되는 것으로 판단된다.

Headspace SPME방법에 의해 분석된 chlorinated solvents와 그 부산물의 상관계수(R^2)는 Ethylene=0.999, VC=0.999, *cis*-DCE=0.967, TCE=0.912, 그리고 PCE=0.983으로 직선성에 대하여 우수하게 나타났다. 또한, 상대표준편차(RSD%)는 Ethylene=2.2%, VC=3.6%, *cis*-DCE=2.6%, TCE=2.1%, 그리고 PCE=3.4%로 다소 높은 재현성을 보여주었다. Headspace

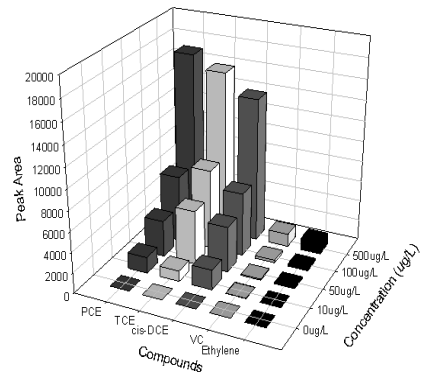


그림 5. Chlorinated solvents와 그 부산물의 농도변화에 따른 CAR/PDMS의 흡착량의 변화

표 3. 표준물 30 to 500 μ g/L에서 상관계수(R^2), 상대표준편차(% RSD), 그리고 검출한계(LOD)

Compounds	Linear (R^2) 30 ~ 500 (n=5)	% RSD 500 μ g/L (n=5)	LOD (μ g/L)
Ethylene	0.999	500.24 (2.2%)	10
VC	0.999	501.66 (3.6%)	10
<i>cis</i> -DCE	0.967	502.27 (2.6%)	1.5
TCE	0.912	500.74 (2.1%)	1.0
PCE	0.983	504.62 (3.4%)	0.5

SPME방법에 의해 분석된 chlorinated solvents와 그 부산물의 검출한계는 Ethylene=10 μ g/L, VC=10 μ g/L, cis-DCE=1.5 μ g/L, TCE=1.0 μ g/L, 그리고 PCE=0.5 μ g/L로 GC/MS 그리고 GC/ECD에 의한 검출한계 보다 높게 나타났지만, PCE와 TCE의 지하수 규제기준에 비하여 낮은 농도까지도 검출할 수 있는 것으로 나타났다(표 3).

4. 결 론

본 연구에서는 GC/FID에서 headspace SPME법을 이용하여 chlorinated solvents인 PCE와 TCE, 그리고 그 부산물인 cis-DCE, VC, Ethylene을 신속하고 미량 정량화할 수 있는 최적의 분석조건을 도출하고자 하였다.

Fiber별 chlorinated solvents와 그 부산물의 흡착실험을 통하여 fiber 중에서 CAR/PDMS가 가장 높은 흡착량을 보였으며, PDMS>DVB/PDMS>Polyacrylate 순서로 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Fiber의 최적 흡착 및 탈착시간은 20min과 5min으로 조사되었으며, headspace의 부피가 작을수록 추출양이 증가하는 것으로 나타났다. 분배계수를 증가시키기 위한 방편으로 실시된 염석효과와 교반의 효과를 실험한 결과, 염의 농도가 증가하고 시료의 교반이 병행될 경우에 추출량 또한 증가하는 것으로 조사되었다. chlorinated solvents와 그 부산물의 상관계수는 0.912~0.999로 직선성이 매우 우수하게 나타났으며, 상대표준편차는 2.1~3.6%로 높은 재현성을 보여주었다.

VOCs와 chlorinated solvents의 분석에 가장 많이 사용되는 GC/MS의 TCE 검출한계인 0.01 μ g/L(Pecoraino 등, 2008) 보다는 상대적으로 높은 1.0 μ g/L의 검출한계를 나타냈으나, PDMS 100 μ m fiber를 사용한 SPME GC/FID의 검출한계인 4.2 μ g/L(Avila 등, 2007) 보다는 상대적으로 낮은 검출한계를 나타냈다. 하지만 이는 GC/MS 보다 낮은 민감도를 갖는 GC/FID의 한계와 분석물과 fiber의 선택성에 기인한 것으로 판단된다. 또한, TCE는 생활용수와 농업용수 기준인 0.03mg/L 이하의 검출한계를 나타내어 GC/FID에서도 다양한 환경시료 및 환경실험에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 김택제(2000), 고체상 미량추출법의 이론과 활용, *분석과학회지*, Vol. 15, No. 5, pp. 51~62.
2. 송경호, 도시현, 이흥균, 조영훈, 공성호(2009), 과황산(persulfate) 산화반응을 이용한 염소계 화합물(TCE, PCE) 분해에 관한 연구, *대한환경공학회지*, Vol. 31, No. 7, pp. 549~556.
3. 안상우, 장순웅(2004), SPME-GC/FID를 이용한 MTBE 및 TBA 분석에 관한 연구, *한국환경분석학회지*, Vol. 7, No. 2, pp. 83~89.
4. 안상우, 이시진, 장순웅(2004), 고체상미량분석법(SPME)을 이용한 GC/FID에서 PCE 및 TCE 최적 분석법, *한국환경과학회지*, Vol. 13, No. 10, pp. 903~909.
5. 환경부(2000), *지하수환경보전법*, 제 11조, 별표 4.
6. 환경부(2008), *2008년도 전국 지하수 수질측정망 운영결과 보도자료*.
7. Avila, M. A. S., Breiter, R. and Mott, H.(2007), Development of a Simple, Accurate SPME-Based Method for Assay of VOCs in Column Breakthrough Experiments, *Chemosphere*, Vol. 66, No. 1, pp. 19~29.
8. Carolyn, J. K., Simonich, S. L. and Esser, B. K.(2003), Environmental Analysis, *Analytical Chemistry*, Vol. 75, No. 12, pp. 2813~2829.
9. Debora, T., Prenzler, P. D., Bedgood, D. R., Antolovich, M. and Robaeds, K.(2004), Processing Effects on the Volatile Profile of Australian Olive Oils, *Food Chemistry*, Vol. 84, No. 3, pp. 341~349.
10. Pecoraino, G., Scalici, L., Avellone, G., Ceraulo, L., Favara, R., Candela, E. G., Provenzano, M. C. and Scaletta, C.(2008), Distribution of Volatile Organic Compounds in Sicilian Groundwaters Analysed by Head Space-Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography massspectrometry (SPME/GC/MS), *Water Research*, Vol. 42, No. 14, pp. 3563~3577.
11. Vogel, T. M., Criddle, C. S. and McCarty, P. L.(1987), Transformation of Halogenated Aliphatic Compounds, *Environmental Science and Technology*, Vol. 21, No. 8, pp. 722~736.
12. Yeh, C. K., Wu, H. M. and Chen, T. C.(2003), Chemical Oxidation of Chlorinated Non-Aqueous Phase Liquid by Hydrogen Peroxide in Natural Sand Systems, *Journal of Hazardous Material*, Vol. 96, No. 1, pp. 29~51.

(접수일: 2010. 2. 18 심사일: 2010. 2. 23 심사완료일: 2010. 4. 7)