

Headspace-SPME와 GC-ECD를 이용한 수중의 미량 Halonitromethane (HNM)류 분석 Analysis of Trace Levels of Halonitromethanes (HNM) in Water using Headspace-SPME and GC-ECD

강소원 · 손희종*[†] · 서창동* · 김경아* · 최진택*
So-Won Kang · Hee-Jong Son*[†] · Chang-Dong Seo* · Kyung-A Kim* · Jin-Taek Choi*

프리드리히-알렉산더대학교 생명화학공학과

*부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

Department of Bio-chemical Engineering, Friedrich-Alexander University

*Water Quality Institute, Water authority, Busan

(Received May 18, 2015; Revised May 27, 2015; Accepted May 29, 2015)

Abstract : Halonitromethanes (HNMs) are one of the most toxic groups of disinfection by-products. Recently, various studies have been fulfilled. An automated headspace-solid phase microextraction (SPME) gas chromatography/electron capture detector (GC-ECD) technique was developed for routine analysis of 9 HNMs in water samples. The optimization of the method is discussed. The limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) range from 90 ng/L to 260 ng/L and from 270 ng/L to 840 ng/L for 9 HNMs, respectively. Matrix effects in tap water and sea water were investigated and it was shown that the method is suitable for the analysis of trace levels of HNMs, in a wide range of waters. The method developed in the present study has the advantage of being rapid, simple and sensitive.

Key Words : Halonitromethanes (HNMs), Disinfection By-products, Analysis, Solid Phase Microextraction (SPME), Gas Chromatography

요약 : HNMs는 독성이 강한 소독부산물들 중의 하나로 최근에 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 headspace-solid phase microextraction (SPME) 전처리장치와 GC-ECD를 이용하여 9종의 HNMs를 동시분석할 수 있는 분석법을 개발하였다. 9종의 HNMs에 대한 검출한계(LOD)는 90~260 ng/L였으며, 정량한계(LOQ)는 270~840 ng/L였다. 수돗물과 해수를 이용하여 시료수의 matrix 영향을 살펴본 결과, 9종의 HNMs에 대해 80%~127%의 양호한 회수율을 나타내어 시료수의 matrix에 영향을 받지 않았다. 또한, 본 연구에서 개발된 headspace SPME GC-ECD 분석법은 용매류를 이용한 별도의 전처리 과정이 필요하지 않아서 친환경적이며 간편하고 빠른 자동화된 방법으로 HNMs 분석에 적합한 것으로 나타났다.

주제어 : 할로니트로메탄류, 소독부산물, 분석, 고상 미량추출, 가스 크로마토그래피

1. 서론

정수처리 공정에서 소독공정은 다양한 병원성 미생물들로부터 안전성을 확보하는 매우 중요한 공정이다. 정수처리에서 사용되는 소독제들은 염소, 이산화염소, 클로라민 및 오존 등 매우 다양하며, 특히 염소, 이산화염소, 클로라민과 같은 염소계 소독제들은 정수처리시 비교적 낮은 생산단가와 수중에서의 긴 잔류성으로 인해 가장 많이 사용되고 있다. 이들 소독제들은 수중에 잔존하는 유기물질들과 반응하여 발암성 및 돌연변이성을 가지는 600여종의 소독부산물들을 생성시키는 것으로 알려져 있으나,^{1,2)} 법적으로 규제를 받는 물질들은 극히 일부이다.²⁾ 최근에는 법적 규제대상이 아닌 염소 소독부산물들 중 높은 독성을 나타내며, 수돗물에서의 검출빈도가 높은 halonitromethane류(HNMs)에 대한 관심이 증가되고 있다.³⁾ 이들 HNMs는 chloronitromethane (CNM), dichloronitromethane (DCNM), bromonitro-

methane (BNM), trichloronitromethane (TCNM), bromochloronitromethane (BCNM), bromodichloronitromethane (BDCNM), dibromonitromethane (DBNM), dibromochloronitromethane (DBCNM) 및 tribromonitromethane (TBNM)으로 총 9종이며, 이들 중에서 chloropicrin (trichloronitromethane, TCNM)의 경우는 다른 8종에 비해 잘 알려져 있으며, 비교적 검출빈도가 높은 물질이다.⁴⁾ 또한, 최근에는 브롬계 HNMs가 가지는 세포독성(cytotoxicity)과 유전독성(genotoxicity)으로 인해 이들에 대한 관심이 증가하고 있다.^{5,6)}

이들은 수돗물, 하수 및 수영장 물 등에서 검출된 것으로 보고되었고,⁷⁻⁹⁾ 특히 수돗물에서 검출되는 HNMs의 농도는 일반적으로 trihalomethanes (THMs) 농도의 3~4%로 알려져 있으며,¹⁰⁾ 대부분이 1 µg/L 이하이지만 몇몇 연구결과에서는 5 µg/L에 육박하는 것으로 보고하고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 또한, 염소처리 공정의 전단에 오존처리 또는 UV처리 공정을 운전할 경우 HNMs 생성농도가 증가하는 것으로 알려져 있

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4788 Fax: 051-669-4669

다.^{7,14,15}) HNMs의 전구물질들로는 질산염이나 아질산염,¹⁶) 1차 아민류,¹⁷) 조류 유래유기물질(algal organic matter)¹⁸) 및 천연유기물질(natural organic matter, NOM)¹⁹) 등이 있으며, NOM의 경우는 친수성 NOM이 소수성 NOM에 비하여 월등히 높은 생성능을 가지는 것으로 보고되었다.¹⁹)

최근에는 수중에 함유된 HNMs의 극미량 분석을 위한 분석법 개발에 관한 연구결과들이 일부 보고되고 있다. Luo 등²⁰)은 HS-SPME (headspace-solid phase microextraction) 전처리법과 GC-MSD (gas chromatograph-mass selective detector)를 이용하여 6종의 HNMs에 대해 검출한계(limit of detection, LOD)가 1~50 ng/L 정도인 고감도 분석법을 개발하였다. 또한, Montesinos 등¹³)은 HS-SDME (headspace-single drop microextraction) 전처리법과 GC-MSD를 이용하여 9종의 HNMs에 대해 미량(LOD: 60~1,200 ng/L) 함유된 물에서도 분석이 가능한 분석법을 개발하였다.

본 연구에서는 유기염소계 화합물에 대해 감도가 높고, 정수장의 실험실에서 기존의 규제대상 THMs 분석에 사용되고 있는 gas chromatograph-electron capture detector (GC-ECD)를 사용하여 9종의 HNMs를 동시분석할 수 있는 분석법을 개발하고자 하였다. 특히, 고체상 미량추출장치(solid-phase microextraction, SPME) 전처리장치를 이용하여 별도의 전처리 과정이 필요하지 않은 간편하고 자동화된 분석법을 개발하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 표준물질 및 시약

실험에 사용된 9종의 halonitromethanes (HNMs)인 chloronitromethane (CH₂ClNO₂), dichloronitromethane (CHCl₂NO₂), bromonitromethane (CH₂BrNO₂), bromochloronitromethane (CHBrClNO₂), bromodichloronitromethane (CBrCl₂NO₂), dibromonitromethane (CHBr₂NO₂), dibromochloronitromethane (CBr₂ClNO₂) 및 tribromonitromethane (CBr₃NO₂)는 Cansyn사 (Canada)에서 구매하였으며, trichloronitromethane (CCl₃NO₂)은 Wako chemical (Japan)에서 구매하였다. 또한, internal standard로 사용된 1,2-dibromopropane은 Sigma-Aldrich사

(USA)의 제품을 사용하였으며, 염석제로 사용된 NaCl, Na₂SO₄ 및 NH₄Cl은 순도 99% 이상의 Merck사(Germany)의 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 9종류의 HNMs에 대한 물리·화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. SPME fiber

HNMs 분석시 최적의 SPME fiber 선정을 위해 재질 및 특성이 다른 6종의 SPME fiber들을 실험에 사용하였다. 6종의 SPME fiber들은 Supelco사(USA)에서 구매하였으며, polydimethylsiloxane (PDMS, 100 μm, 24 Ga), polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB, 65 μm, 24 Ga), carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS, 85 μm, 23 Ga), carboxen/polydimethylsiloxane/divinylbenzene (CAR/PDMS/DVB, 50/30 μm, 23 Ga), polyethylene glycol (PEG, 60 μm, 23 Ga) 및 polyacrylate (PA, 85 μm, 23 Ga)이다. 각각의 SPME fiber의 컨디셔닝은 제조사의 사용 매뉴얼에서 제시한 온도 240 °C~300 °C, 시간 30분~60분의 범위내에서 실시하였다.

2.3. 표준물질 용액 조제 및 시료수 전처리

9종의 HNMs 표준물질 각각에 대해 1,000 mg/L의 농도로 메탄올에 녹여 stock solution을 만든 후 1,000 mg/L로 조제된 각각의 stock solution을 이용하여 9종의 HNMs에 대해 1 mg/L의 혼합용액을 제조하였으며, 이 혼합용액을 이용하여 검량선을 작성하였다. 내부 표준물질(IS)인 1,2-dibromopropane의 경우는 5 mg/L의 농도로 조제하여 HNMs 검량선 작성용 시료 및 분석시료에 대해 1 μg/L의 농도로 spiking하였다. 또한, 몇몇 HNM류들은 염기성 또는 중성 pH 부근에서는 물질 자체의 불안정화로 인해 다른 물질로 전환되거나 자가분해가 이루어진다.^{21,22}) 따라서 제조된 표준물질들 및 분석에 사용된 다양한 시료수들을 6 N-인산을 사용하여 시료수들의 pH를 산성 부근(pH 3 이하)으로 조절하여 실험에 사용하였다.

2.4. SPME 전처리장치 및 GC-ECD의 분석조건

9종의 HNMs 분석은 SPME 전처리 장치(GC sampler 80, Agilent, USA)가 부착된 GC-ECD (7890A, Agilent, USA)를

Table 1. Physico-chemical properties of 9 HNMs

Compound	Abbreviation	CAS No.	Formula	M.W.	Boiling point (°C)
Chloronitromethane	CNM	1794-84-9	CH ₂ ClNO ₂	95.5	122.5 ^{a)}
Dichloronitromethane	DCNM	7119-89-3	CHCl ₂ NO ₂	129.9	107 ^{a)}
Bromonitromethane	BNM	563-70-2	CH ₂ BrNO ₂	139.9	146~148 ^{a)}
Trichloronitromethane	TCNM	76-06-2	CCl ₃ NO ₂	164.4	112 ^{a)}
Bromochloronitromethane	BCNM	13551-25-8	CHBrClNO ₂	174.4	-
Bromodichloronitromethane	BDCNM	918-01-4	CBrCl ₂ NO ₂	208.8	115.5 ^{a)}
Dibromonitromethane	DBNM	598-91-4	CHBr ₂ NO ₂	218.8	152.7 ^{a)}
Dibromochloronitromethane	DBCNM	1184-89-0	CBr ₂ ClNO ₂	253.3	-
Tribromonitromethane	TBNM	464-10-8	CBr ₃ NO ₂	297.7	156 ^{a)}

^{a)} Values from <http://en.wikipedia.org>

Table 2. Analytical conditions of the SPME sampler and GC-ECD

SPME sampler				
Vial size	20 mL (sample volume: 10 mL~16 mL)			
Incubator temp. & time	50~90°C & 3 min (agitation mode)			
Extraction time	1~10 min			
GC-ECD				
Injection mode	splitless			
Inlet temp. (desorp. temp.)	150~230°C			
Column flow	1.0 mL/min (constant)			
	Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold time (min)	Run time (min)
Oven temp.	Initial	-	40	5
	Ramp 1	5	80	7
	Ramp 2	40	300	3
	Post run	-	310	1.5

사용하였으며, 컬럼은 DB-5MS (Agilent, 30 m (L) × 0.25 mm (ID) × 0.25 µm (film thickness))를 사용하였다. 9종의 HNMs 분석을 위한 SPME 전처리장치와 GC-ECD의 변화 조건을 Table 2에 나타내었다.

실험에 사용된 SPME 전처리장치의 vial은 20 mL 용량인 것을 사용하였고, 시료수를 10~16 mL까지 변화시켜 가면서 최적조건을 조사하였다. SPME 전처리장치에서 vial 내의 기·액 평형(equilibration)을 위한 조건변화의 경우, SPME 전처리장치의 incubator 온도(extraction 온도)는 50°C~90°C, vial incubation 시간은 3분으로 고정하여 실험하였으며, extraction 시간은 1분~10분간 agitation 모드로 설정하여 시료 수내의 9종의 HNMs를 vial내의 headspace 부분으로 기화시켜 최적의 추출 조건을 조사하였다. 또한, SPME fiber에 흡착된 9종의 HNMs에 대한 최적 탈착온도 및 탈착시간 조사를 위해 GC-ECD의 inlet 온도조건 및 시간을 각각 150°C~230°C 및 0.5분~4분의 범위로 변화시켰다. 염석제 투입실험에서는 NaCl과 Na₂SO₄를 사용하여 투입량 0~5 g의 범위내에서 최적의 염석제 및 투입량 결정 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HS-SPME GC-ECD 분석조건 최적화

3.1.1. SPME fiber 재질에 따른 HNMs 추출효율

SPME fiber의 선택은 target 물질에 대한 최적의 추출효율, peak 분리도 및 검출한계를 얻기 위해서 매우 중요한 인자로 작용한다.²³⁾ 몇몇 재질의 SPME fiber들은 염소 소독 부산물 분석을 위해 여러 연구들에 이용되었다.²³⁻²⁸⁾

9종의 HNMs 분석시 최적의 추출효율을 나타내는 SPME fiber 선정을 위해 6종의 SPME fiber를 사용하여 9종의 HNMs 각각에 대한 추출효율을 PDMS/DVB 재질의 SPME peak 면적비율(area/area_{PDMS/DVB})로 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 PDMS/DVB와 CAR/PDMS/DVB 재질의 경우는 전반적으로 양호한 추출효율을 나타내었고, 특히 고분자 계열로 갈수록 다른 재질의 SPME fiber에 비해 우수한 추출효과를 보였다.

CAR/PDMS 재질의 경우는 저분자 계열인 CH₂CINO₂ (CNM), CHCl₂NO₂ (DCNM) 및 CH₂BrNO₂ (BNM)에 대해서는 우수한 추출효율을 나타내었으나 고분자 계열들의 HNMs에 대해서는 매우 낮은 추출효율을 보였다. PDMS 재질은 9종의 HNMs에 대해 전체적으로 낮은 추출효율을 나타내었으며, PDMS 재질의 경우는 주로 비극성(non-polar) 물질들의 전처리에 사용되는 것으로 알려져 있다.²⁰⁾ 또한, PEG 재질과 PA 재질의 추출결과는 Fig. 1에 나타내지는 않았으나, PDMS/DVB와 CAR/PDMS/DVB 재질의 결과들에 비해 HNMs 9종 모두 매우 낮게 나타나 HNMs류의 추출에는 적합하지 않았다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 SPME fiber 재질의 평균 공극크기(pore size)가 큰 PDMS/DVB와 CAR/PDMS/DVB가 고분자 계열의 HNMs류들의 추출에 효과적으로 나타났다.²³⁾ CAR/PDMS 재질의 SPME fiber는 주로 분자량이 30~225 정도의 분자량대 물질들, PDMS/DVB 재질은 50~300 정도의 분자량대 물질들의 분석에 사용된다.²⁰⁾

DVB (divinylbenzene)와 CAR (carboxen)이 코팅된 fiber

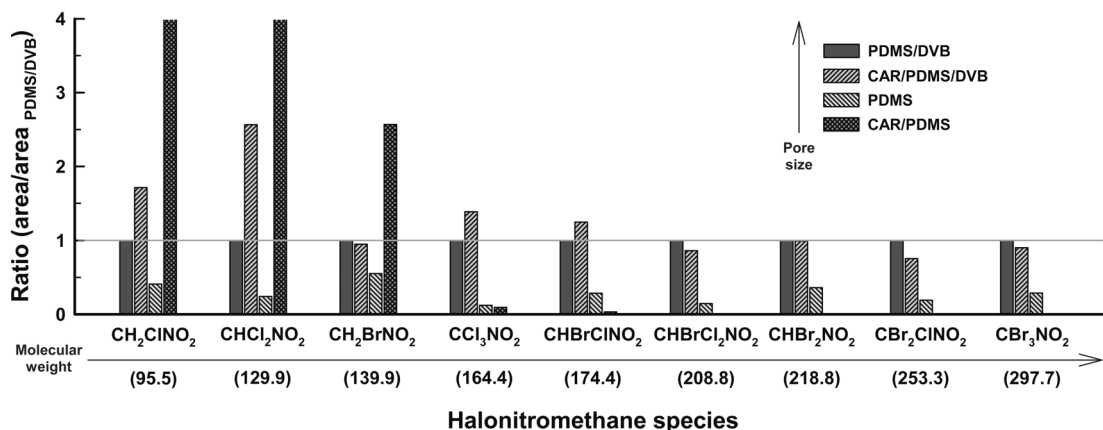


Fig. 1. Effect of material of the SPME fibers on the peak area counts of 9 THMs (sample vol.: 10 mL, incubation temp.: 50°C, extraction temp. and time: 50°C and 1 min, desorption temp. and time: 170°C and 1 min).

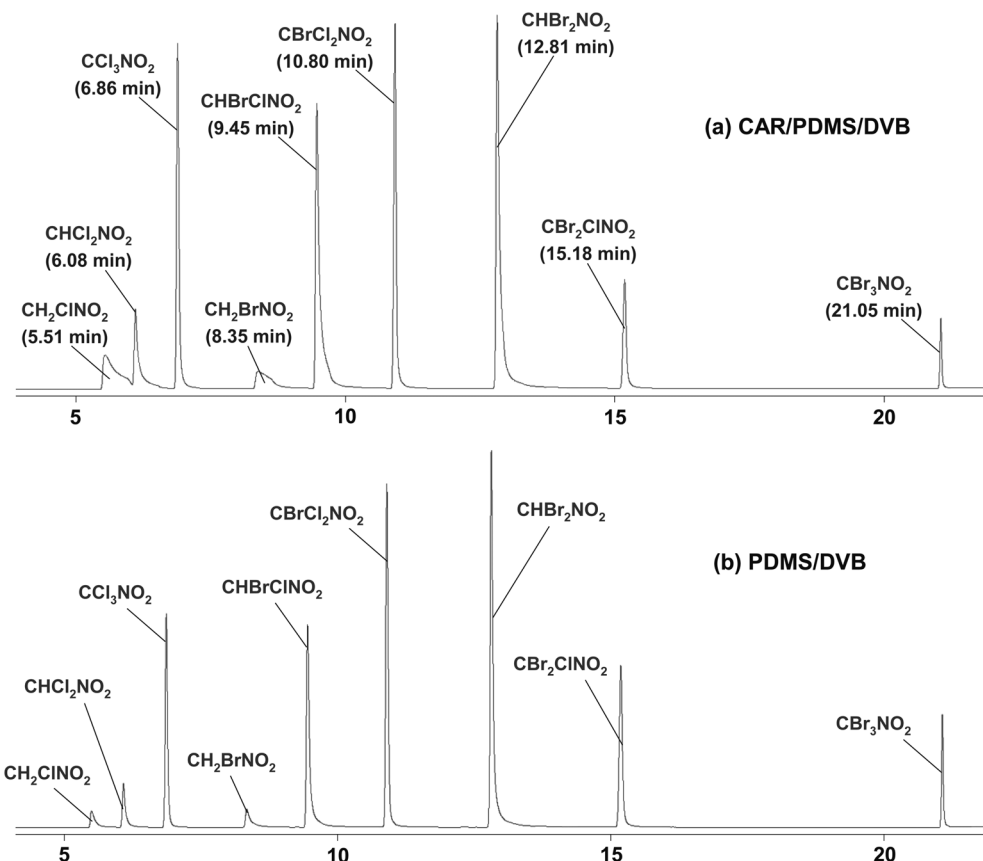


Fig. 2. Chromatographic separation of 9 halonitromethane species using headspace-SPME GC-ECD analysis.

의 평균 공극크기는 각각 17Å 과 10Å으로 이들 재질로 코팅된 fiber들은 PDMS (polydimethylsiloxane), PA (polyacrylate) 및 PEG (polyethylene glycol)와 같이 단일 재질의 fiber들에 비해 비교적 넓은 분자량 범위에 대해 효과적인 것으로 알려져 있다.^{23,29)}

6종의 SPME fiber 재질별 HNMs에 대해 높은 추출효율을 나타낸 CAR/PDMS/DVB 재질과 PDMS/DVB 재질의 SPME를 사용하여 분석한 chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 Fig. 2(a)에 나타낸 CAR/PDMS/DVB 재질을 사용한 chromatogram의 경우는 분석 초기에 검출되는 저분자 HNMs의 peak들의 꼬림(tailing) 현상으로

인해 분리능이 매우 낮았다. Fig. 2(b)에 나타낸 PDMS/DVB 재질의 SPME fiber를 사용한 경우에는 분석 초기에 검출되는 저분자 HNMs의 peak 끌림현상이 현저히 감소하였다. 따라서 분석의 재현성과 정확성을 고려하여 이후의 모든 실험에서는 PDMS/DVB 재질의 SPME fiber를 사용하였다.

3.1.2. 시료수 양의 최적화

Headspace-SPME 분석은 SPME fiber 코팅재질(고상), 기상 및 액상의 세 가지 상(phase)에서의 분석 대상물질들의 화학평형(equilibrium)을 원리로 한 전처리법으로 headspace 내의 분석물질들의 농도는 headspace volume에 의존적이

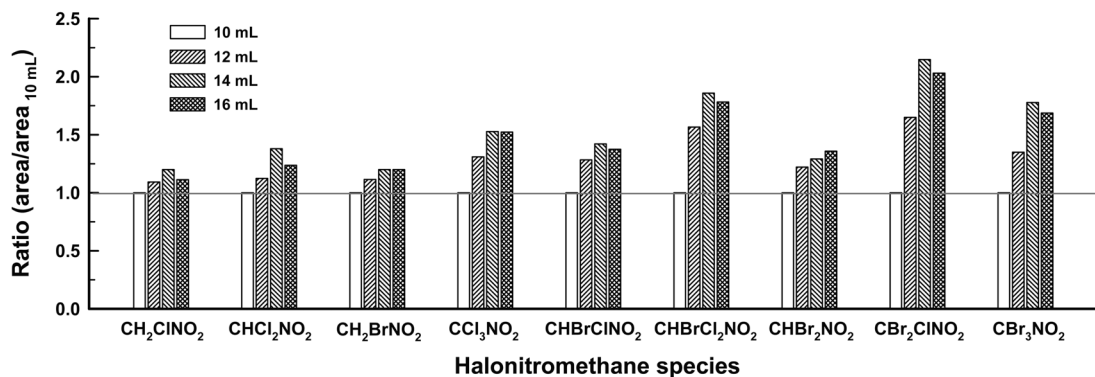


Fig. 3. Effect of the sample vol. on the extraction efficiency of 9 HNMs (SPME fiber: PDMS/DVB, incubation temp.: 50°C, extraction temp. and time: 50°C and 1 min, desorption temp. and time: 170°C and 1 min).

다. 따라서 본 연구에서는 최적 시료수 양의 도출을 위해 20 mL 용량의 vial을 사용하여 시료수 양을 10~16 mL로 변화시키면서 실험한 결과를 시료수 양 10 mL 조건에 대한 peak 면적비율(area/area_{10 mL})로 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 시료수 양이 증가할수록 9종의 HNMs의 추출효율은 증가하였으나, 최적 시료수 양은 이후의 염석제 투입을 고려하여 12 mL (vial 용량의 60%)로 정하였다.

3.1.3. 추출 온도 및 시간의 최적화

Headspace-SPME 분석시 수중에 존재하는 HNMs를 수층(liquid phase)에서 기층(gas phase)으로 기화시켜서 SPME fiber에 흡착시켜 분석키는 것을 추출(extraction)이라 하며, 일반적으로 추출 온도와 SPME fiber가 headspace 부분에 머무르며 목표물질을 흡착하는 추출시간이 추출 효율에 큰 영향을 준다. Fig. 4에는 9종의 HNMs의 추출 효율을 높이기 위해 SPME 전처리장치 oven의 온도를 50°C~90°C까지 변화시켜 각각의 HNMs에 대한 추출 효율을 oven 온도 50°C에 대한 peak 면적비율(area/area_{50°C})로 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 낮은 분자량인 CNM (CH₂CINO₂), DCNM (CHCl₂NO₂) 및 BNM (CHBrNO₂)의 경우는 추출 온도가 증가할수록 추출 효율이 점진적으로 감소하였으나, 높은 분자량인 DBNM (CHBr₂NO₂), DBCNM (CBr₂CINO₂)

및 TBNM (CBr₃NO₂)의 경우는 추출 온도가 증가할수록 추출 효율이 점진적으로 증가하였다. 일반적으로 저분자 물질들은 비교적 낮은 온도에서도 고분자 물질들에 비해 쉽게 기화하기 때문에 50°C~60°C의 oven 온도에서 최적의 추출 효율을 나타내었으며, 고분자 물질들의 경우는 70°C~80°C의 oven 온도에서 최적의 추출 효율을 나타내었다. 염소소독부산물들의 동시 분석을 위해 HS-SPME 전처리법을 이용하여 GC-MS로 분석법을 정립한 Allard 등²³⁾과 Luo 등²⁰⁾의 연구결과들에서도 추출 온도가 상승할수록 저분자 물질들의 추출 효율이 감소한 것으로 보고하고 있다. 따라서 추출 온도는 저분자 및 고분자 HNMs의 추출 효율을 고려하여 70°C로 선정하였으며, 이후의 실험에서는 추출온도를 70°C로 고정하여 실험하였다.

Vial 내의 headspace 부분에 기화된 9종의 HNMs의 추출 효율을 높이기 위해 SPME fiber의 흡착시간을 1분에서 10분까지 변화시켜 각각의 HNMs에 대한 추출 효율을 흡착시간 1분에 대한 peak 면적비율(area/area_{1 min})로 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 저분자 HNMs의 경우는 흡착시간을 증가시켜도 추출효율에는 큰 변화가 없었으나 고분자 HNMs로 갈수록 흡착(추출)시간의 증가에 비례하여 추출효율이 상승하였다. 여러 연구결과들에서 고분자 물질들의 경

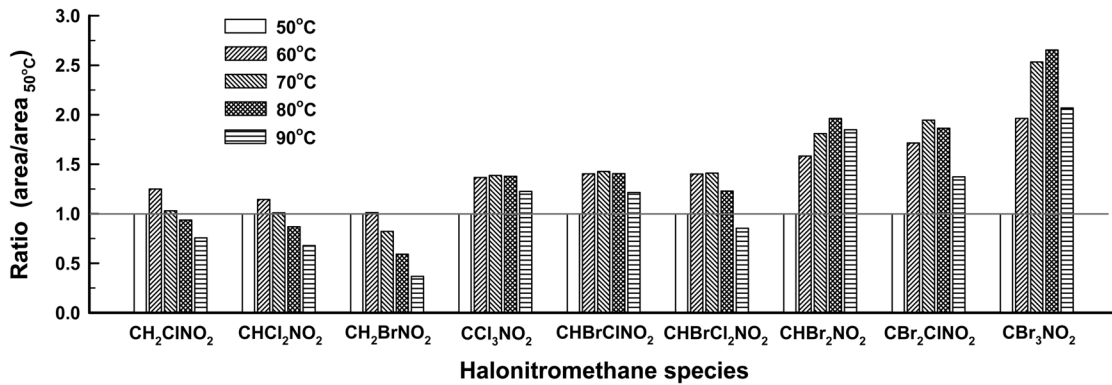


Fig. 4. Effect of the extraction temp. on the extraction efficiency of 9 HNMs (SPME fiber: PDMS/DVB, sample vol.: 12 mL, extraction time: 1 min, desorption temp. and time: 170°C and 1 min).

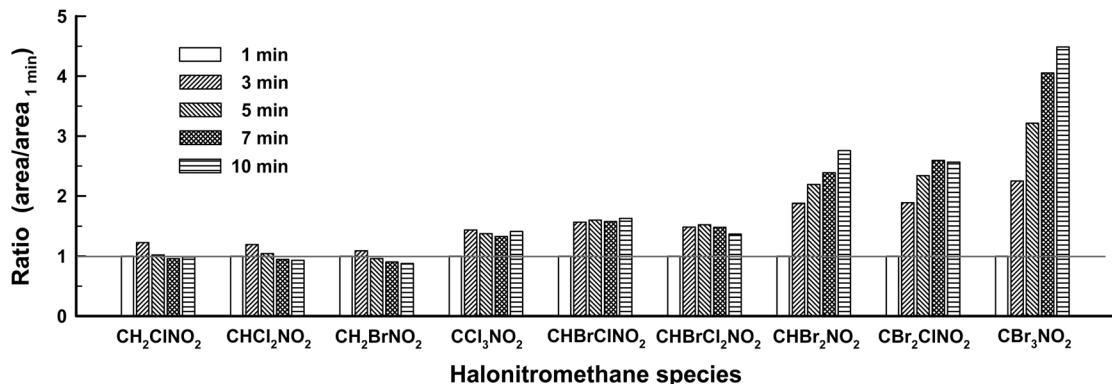


Fig. 5. Effect of the extraction time on the extraction efficiency of 9 HNMs (SPME fiber: PDMS/DVB, sample vol.: 12 mL, incubation temp.: 70°C, extraction temp.: 70°C, desorption temp. and time: 170°C and 1 min).

우 동일한 전처리 조건들에서 저분자 물질들에 비해 SPME fiber에서 분석물질들이 흡착평형에 도달하는 시간은 30분 이상으로 보고하고 있다.³⁰⁾ Allard 등²³⁾과 Luo 등²⁰⁾의 연구 결과들에서도 고분자 물질들의 경우 저분자 물질들에 비하여 추출시간이 길어질수록 추출효율이 상승하는 것으로 보고하고 있으며, 본 실험에서 또한 고분자 물질군에서 추출시간이 길어질수록 추출 효율이 상승하는 것을 확인할 수 있다. 추출 효율은 평형상태 도달한 이후에는, 추출 효율이 대체적으로 일정하며 DBNM (CHBr_2NO_2)과 TBNM (CBr_3NO_2)을 제외한 나머지 7종의 HNMs는 추출시간 7분에서 안정화가 되는 것을 볼 수 있다. 비록 DBNM과 TBNM의 경우에는 SPME fiber와 흡착평형에는 도달하지 못하였으나, Fig. 2에 나타내었듯이 저분자 물질군인 CNM (CH_2ClNO_2), DCNM (CHCl_2NO_2) 및 BNM (CH_2BrNO_2) 등에 비하여 감도(sensitivity)가 높기 때문에 효율적인 분석을 및 분석시간 절감을 위해 추출시간을 7분으로 결정하였으며, 이후의 실험에서는 추출시간을 7분으로 고정하여 실험하였다.

3.1.4. 탈착 온도 및 시간의 최적화

SPME-GC 시스템에서 SPME fiber에 흡착된 분석물질은 승온된 GC의 injection port(주입부)에서 SPME fiber로부터 열탈착(thermal desorption) 후에 휘발되어 GC 컬럼으로 이동된다. 따라서 SPME fiber에서 분석물질의 탈착을 위한 탈착

온도와 탈착 시간은 분석 감도에 영향을 주는 중요한 인자들 중 하나이다. 또한, 탈착 온도는 SPME fiber의 열손상과 분석물질의 열적 안정성을 고려하여 적절하게 제한된다.^{20,23)}

Fig. 6에는 9종의 HNMs의 추출 효율을 높이기 위해 GC-ECD injection port의 온도를 150°C~230°C까지 변화시켜 각각의 HNMs에 대한 추출 효율을 GC injection port 온도 150°C에 대한 peak 면적비율(area/area_{150°C})로 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 CNM (CH_2ClNO_2), DCNM (CHCl_2NO_2) 및 BNM (CH_2BrNO_2)과 같은 저분자 HNM군에서는 탈착 온도가 높을수록 탈착 온도에 비례하여 추출 효율이 상승하였으나 TCNM (CCl_3NO_2), BDCNM ($\text{CHBrCl}_2\text{NO}_2$), DBCNM ($\text{CBr}_2\text{ClNO}_2$) 및 TBNM (CBr_3NO_2)과 같은 tri-HNM들은 GC injection port의 온도(탈착 온도)가 상승할수록 점진적으로 추출 효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이들 tri-HNM들은 고온에서 열적으로 매우 불안정한 것으로 알려져 있으며, 일반적인 GC injection port의 운전온도인 200°C~250°C 정도에서도 50% 이상이 열분해(thermal decomposition)되며,²⁰⁾ 140°C~170°C 사이의 온도에서는 비교적 안정적인 것으로 보고되었다.^{20,31)} 따라서 tri-HNM들의 열분해를 고려하여 탈착 온도는 170°C로 선정하였으며, 이후의 실험에서는 탈착 온도를 170°C로 고정하여 실험하였다.

최적 탈착 시간의 선정을 위하여 탈착 시간을 0.5분에서 4분까지 변화시켜 각각의 HNMs에 대한 추출 효율을 탈착

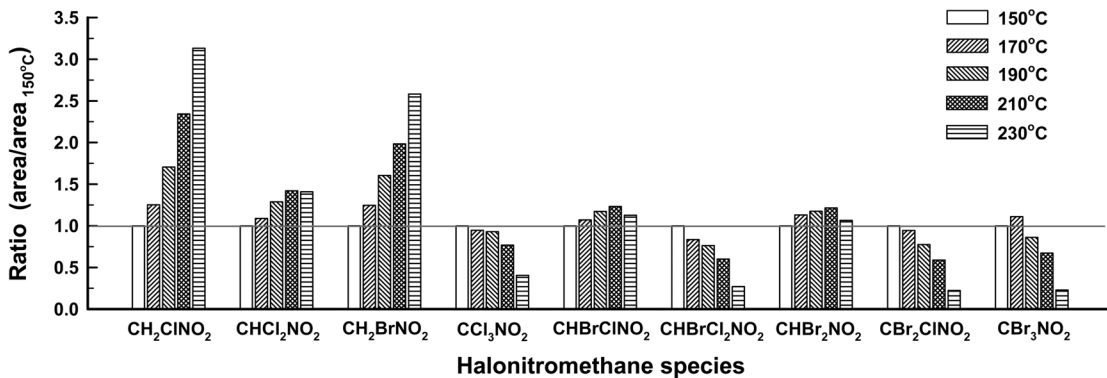


Fig. 6. Effect of the desorption temp. on the extraction efficiency of 9 HNMs (SPME fiber: PDMS/DVB, sample vol.: 12 mL, incubation temp.: 70°C, extraction temp. and time: 70°C and 7 min, desorption time: 1 min).

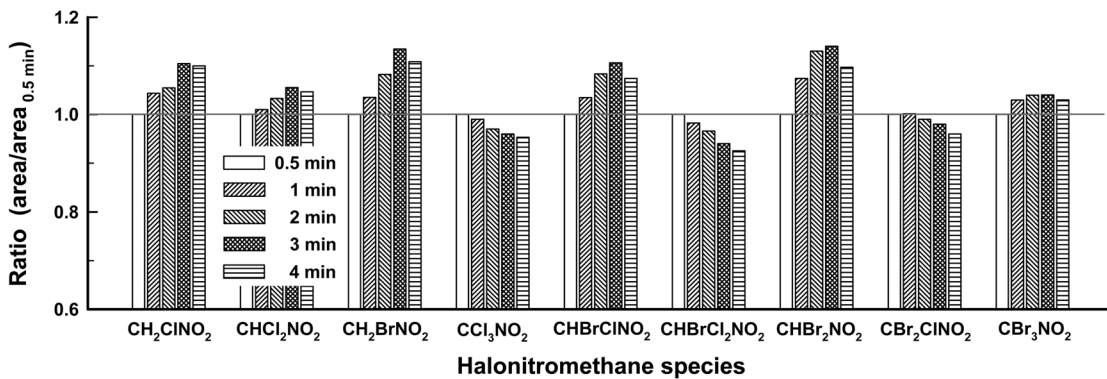


Fig. 7. Effect of the desorption time on the extraction efficiency of 9 HNMs (SPME fiber: PDMS/DVB, sample vol.: 12 mL, incubation temp.: 70°C, extraction temp. and time: 70°C and 7 min, desorption temp.: 170°C).

시간 0.5분에 대한 peak 면적비율(area/area_{0.5 min})로 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 탈착 시간의 경우 0.5분 이상의 조건에서는 9종의 HNMs의 추출 효율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보이며, 몇몇 물질들은 탈착 시간이 길어질수록 오히려 추출 효율이 감소하는 것으로 나타났다. Allard 등의 연구결과²³⁾에서는 SPME 탈착 시간이 길어질수록 물질들의 carry-over 현상이 나타나며, 추출 효율에는 별 영향이 없는 것으로 보고하고 있다. 따라서 최적의 탈착 시간은 0.5분으로 고정하여 실험하였다.

3.1.5. 염석제 투입량 최적화

9종의 HNMs의 추출효율을 높이기 위해 NaCl과 Na₂SO₄를 염석제로 사용하여 염석제 투입량에 따른 HNMs 추출 효율을 염석제를 투입하지 않은 조건에 대한 각각의 염석제 투입량에서의 peak 면적 비율(area/area_{salt 0 g})로 Fig. 8에 나타내었다. 추출효율을 높이기 위해 염석제를 투입할 경우, 수중의 이온 강도(ionic strength)의 증가로 인해 수중의 용존물질들에 대한 휘발도(volatility)가 증가한다.²³⁾ Fig. 8에서와 같이 염석제로 사용된 NaCl과 Na₂SO₄의 투입량이 증가할수록 Fig. 8에 나타낸 5종의 HNMs의 추출효율이 증가하는 것을 볼 수 있으며, Na₂SO₄에 비해 NaCl을 사용한 경우가 5종의 HNMs에 대한 추출효율이 훨씬 높게 나타났다. SPME 전처리법을 이용하여 요오드계 THMs 분석법을 최적화한 Cancho 등의 연구결과³²⁾에서도 NaCl과 Na₂SO₄를 25%의 농도로 투입하여 추출효과를 비교한 결과에서 Na₂SO₄에 비해 NaCl을 염석제로 사용한 경우가 더 높은 추출효율을 나타내었다고 보고하고 있어 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 그러나 SPME 전처리법을 이용하여 halonitrile 류의 분석법 최적화를 연구한 Kristiana 등의 연구결과³³⁾에서는 이와 상반되는 결과를 보고하고 있다.

또한, Fig. 8에는 나타내지 않았으나 DBCNM (CHBr₂CINO₂)과 Fig. 8(e)에 나타낸 TBNM (CHBr₃NO₂)의 경우, NaCl을 염석제로 사용하여 3 g 이상을 투입하였을 때 추출효율이 오히려 감소하는 것으로 나타났다. Headspace 전처리법과 GC-ECD를 이용하여 요오드계 THMs 분석법을 최적화한

Son 등의 연구결과³⁴⁾에서도 몇몇 물질들의 경우, 염석제가 적정 투입량 이상으로 투입될 경우에는 오히려 추출효율이 감소되는 것으로 보고하고 있다. 따라서 염석제 선정 및 투입량 결정은 시료수 12 mL에 대해 NaCl을 3 g 투입하는 조건으로 하였다.

3.2. Headspace SPME 전처리법을 이용한 GC-ECD 분석법 테스트

3.2.1. 직선성, 검출한계 및 정량한계

Headspace SPME 전처리법을 이용한 GC-ECD 분석법의 정확성을 평가하기 위해 분석농도의 직선성 범위(linearity range), 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification, LOQ) 및 시료의 반복측정에 따른 재현성(repeatability)을 9종의 HNMs에 대하여 조사하였다.

9종의 HNMs에 대한 분석농도의 직선성 범위 평가실험은 초순수에 각각의 HNMs를 10²-10⁶ ng/L의 농도범위(14 point)로 투입하여 실험하였으며, 9종의 HNMs에 대한 직선성 범위와 상관계수(r²)를 Table 3에 나타내었다. 9종의 HNMs 중에서 CBr₂CINO₂ (DBCNM)와 CHBr₃NO₂ (TBNM)

Table 3. Demonstration of method performance. Linearity range, LOD, LOQ and repeatability based on a 1,000 ng/L standard for 9 HNMs

Compound	Linearity		LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Repeatability	
	Range (ng/L)	r ²			Mean (ng/L)	RSD (%)
CH ₂ CINO ₂	10 ² ~10 ⁴	0.9974	190	610	860	6.1
CHCl ₂ NO ₂	10 ² ~10 ⁴	0.9930	120	390	1,100	4.0
CH ₂ BrNO ₂	10 ² ~10 ⁴	0.9952	260	840	770	8.4
CCl ₃ NO ₂	10 ² ~10 ⁴	0.9908	170	550	1,170	5.5
CHBrCINO ₂	10 ² ~10 ⁴	0.9914	120	390	1,020	3.9
CHBrCl ₂ NO ₂	10 ² ~10 ⁴	0.9979	130	410	1,021	4.1
CHBr ₂ NO ₂	10 ² ~10 ⁴	0.9964	130	420	980	4.2
CBr ₂ CINO ₂	5 × 10 ² ~2 × 10 ⁴	0.9996	150	480	1,140	4.8
CHBr ₃ NO ₂	5 × 10 ² ~2 × 10 ⁵	0.9986	90	270	1,190	2.7

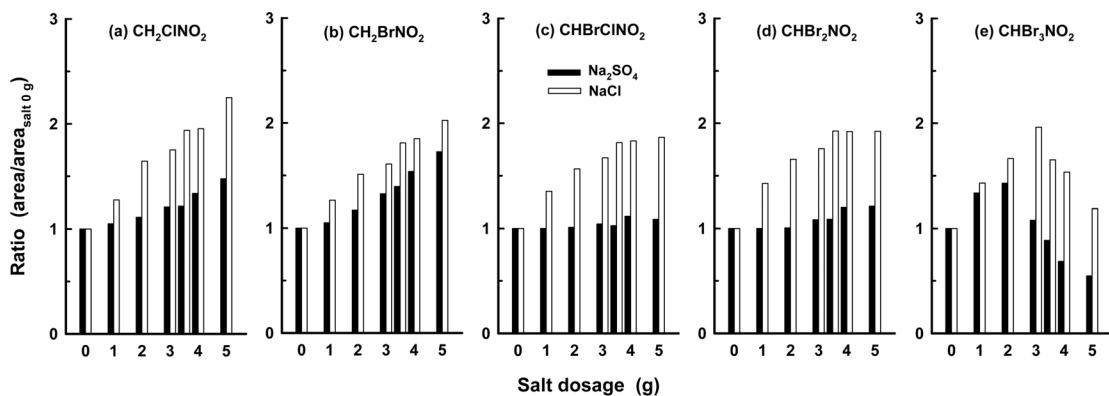


Fig. 8. Effect of the addition of sodium chloride and sodium sulfate on the extraction efficiencies of 9 HNMs (SPME fiber: PDMS/DVB, sample vol.: 12 mL, incubation temp.: 70°C, extraction temp. and time: 70°C and 7 min, desorption temp. and time: 170°C and 0.5 min).

Table 4. Estimated concentrations and relative standard deviations (RSD) of 9 HNMs spiked at 1,000 ng/L in 3 different water (n=5)

Compound	Water matrices								
	Ultrapure water (DOC = 0.15 mg/L)			Tap water (DOC = 1.65 mg/L)			Sea water (DOC = N.A.)		
	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)	Mean (ng/L)	Recovery (%)	RSD (%)
CH ₂ CINO ₂	960	96	6.1	1160	116	9.1	840	84	6.8
CHCl ₂ NO ₂	1100	110	4.0	1120	112	1.9	1270	127	0.7
CH ₂ BrNO ₂	970	97	8.4	820	82	9.6	870	87	6.1
CCl ₃ NO ₂	1170	117	5.5	1140	114	1.8	1160	116	5.8
CHBrCINO ₂	1020	102	3.9	1100	110	5.9	1240	124	0.9
CHBrCl ₂ NO ₂	1021	102	4.1	1160	116	8.9	1100	110	4.4
CHBr ₂ NO ₂	980	98	4.2	1060	106	3.7	1180	118	2.4
CB ₂ CINO ₂	1140	114	4.8	1160	116	9.3	940	94	2.7
CHBr ₃ NO ₂	1190	119	2.7	1050	105	8.6	800	80	1.4

*N.A.: not analyzed

경우는 각각 500~20,000 ng/L 및 500~200,000 ng/L의 농도 범위에서 양호한 직선성을 보였으나, 나머지 7종은 100~10,000 ng/L의 농도범위에서 양호한 직선성을 나타내었다.

9종의 HNMs의 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)의 경우 CHBr₃NO₂ (TBNM)가 각각 90 ng/L 및 270 ng/L로 가장 낮게 나타났으며, CH₂BrNO₂ (BNM)가 각각 260 ng/L 및 840 ng/L로 가장 높게 나타났다.

본 분석법의 정확도를 평가하기 위해 사용된 시료의 반복 측정에서 따른 재현성(repeatability)을 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. 시료의 반복측정에 따른 재현성의 경우 9종의 HNMs가 1,000 ng/L의 농도로 함유된 8개의 시료를 동일한 날 분석하여 구한 결과이며, 평균농도가 770 ng/L~1,190 ng/L였으며, 상대표준편차(RSD)가 2.7%~8.4%로 양호하게 나타났다.

3.2.2. 시료수의 matrix 영향 평가

Headspace SPME 전처리법을 이용한 GC-ECD 분석법의 시료수의 matrix 변화에 따른 분석감도에 대한 영향을 평가하기 위하여 수돗물 및 해수 같은 2종류의 시료에 1,000 ng/L의 농도로 9종의 HNMs를 투입하여 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 수돗물 및 해수에 spiking한 경우와 초순수에 spiking한 경우를 비교해 볼 때 9종의 HNMs에 대해 평균농도(mean), 회수율(recovery) 및 상대표준편차(RSD) 값에 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 headspace SPME 전처리법을 이용한 GC-ECD 분석법의 경우 시료수 matrix의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 headspace SPME 전처리장치와 GC-ECD를 이용하여 9종의 HNMs를 동시분석할 수 있는 분석법을 개발하기 위해 기기조건 및 염석제 투입과 같은 전처리 방

법을 최적화한 분석법을 개발하였다.

9종의 HNMs에 대해 가장 적합한 SPME fiber는 PDMS/DVB 재질이였으며, 20 mL vial을 사용하여 최적 염석제 투입량 및 시료수 양은 각각 3 g 및 12 mL였다. SPME 전처리 장치에서의 최적의 추출 온도 및 추출 시간은 각각 70 °C 및 7분이었다. GC-ECD 주입부에서의 최적의 탈착 온도 및 탈착 시간은 각각 170 °C 및 0.5분이었다.

9종의 HNMs에 대한 검출한계(LOD)는 90~260 ng/L였으며, 정량한계(LOQ)는 270~840 ng/L였다. 수돗물과 해수를 이용하여 시료수의 matrix 영향을 살펴본 결과, 9종의 HNMs에 대해 80%~127%의 양호한 회수율을 나타내어 시료수의 matrix에 영향을 받지 않았다.

또한, 본 연구에서 개발된 headspace SPME GC-ECD 분석법은 용매류를 이용한 별도의 전처리 과정이 필요하지 않아서 친환경적이며 간편하고 빠른 자동화된 방법이라는 장점을 가진다.

KSEE

References

1. Son, H. J., Roh, J. S., Kim, S. G., Bae, S. M. and Kang, L. S., "Removal characteristics of chlorination disinfection by-products by activated carbons," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(7), 762~770(2005).
2. Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R. and DeMarini, D. M., "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research," *Mutat. Res.*, **636**, 178~242(2007).
3. Plewa, M. J., Wagner, E. D., Jazwierska, P., Richardson, S. D., Chen, P. J. and McKague, A. B., "Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 62~68(2004).

4. Cole, S. K., Cooper, W. J., Fox, R. V., Gardinali, P. R., Mezyk, S. P., Mincher, B. J. and O'Shea, K. E., "Free radical chemistry of disinfection byproducts. 2. Rate constants and degradation mechanisms of trichloronitromethane (chloropicrin)," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 863~869(2007).
5. Richardson, S. D., "Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water," *Trends Anal. Chem.*, **22**, 666~684(2003).
6. Woo, Y. T., Lai, D., McLain, J. L., Manibusan, M. K. and Dellarco, V., "Use of mechanism-based structure-activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by-products," *Environ. Health Perspect.*, **110**, 75~87(2002).
7. Krasner, S. W., Weinberg, H. S., Richardson, S. D., Pastor, S. J., Chinn, R., Sclementi, M. J., Onstad, G. D. and Thurston, A. D., "Occurrence of a new generation of disinfection by-products," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(23), 7175~7185(2006).
8. Krasner, S. W., Westerhoff, P., Chen, B. Y., Rittmann, B. E. and Amy, G., "Occurrence of disinfection byproducts in United States wastewater treatment plant effluents," *Environ. Sci. Technol.*, **43**(21), 8320~8325(2009).
9. Liviak, D., Wagner, E. D., Mitch, W. A., Altonji, M. J. and Plewa, M. J., "Genotoxicity of water concentrates from recreational pools after various disinfection methods," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(9), 3527~3532(2010).
10. Bond, T., Huang, J., Templeton, M. R. and Graham, N., "Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water-a review," *Water Res.*, **45**, 4341~4354(2011).
11. Williams, D. T., LeBel, G. L. and Benoit, F. M., "Disinfection by-products in Canadian drinking water," *Chemosphere*, **34**, 299~316(1997).
12. Simpson, K. L. and Hayes, K. P., "Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective," *Water Res.*, **32**, 1522~1528(1998).
13. Montesinos, I., Cardador, M. J. and Gallego, M., "Determination of halonitromethanes in treated water," *J. Chromatogr. A*, **1218**, 2497~2504(2011).
14. Chiang, P. C., Chang, E. E., Chuang, C. C., Liang, C. H. and Huang, C. P., "Evaluating and elucidating the formation of nitrogen-contained disinfection by-products during pre-ozonation and chlorination," *Chemosphere*, **80**, 327~333(2010).
15. Reckhow, D. A., Linden, K. G., Kim, J., Shemer, H. and Makdissy, G., "Effect of UV treatment on DBP formation," *J. Am. Water Works Assoc.*, **102**, 100~113(2010).
16. Choi, J. and Richardson, S. D., "Formation of halonitromethanes in drinking water," Proceedings of AWWA Water Quality Technology Conference, AWWA, San Antonio, Texas (2004).
17. Joo, S. H. and Mitch, W. A., "Nitrile, aldehyde, and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1288~1296(2007).
18. Fang, J., Ma, J., Yang, X. and Shang, C., "Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa*," *Water Res.*, **44**(6), 1934~1940(2010).
19. Hu, J., Song, H., Addison, J. W. and Karanfil, T., "Halonitromethane formation potentials in drinking waters," *Water Res.*, **44**, 105~114(2010).
20. Luo, Q., Chen, X., Wei, Z., Xu, X., Wang, D. and Wang, Z., "Simultaneous and high-throughput analysis iodo-trihalomethanes, haloacetonitriles, and halonitromethanes in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: an optimization of sample preparation," *J. Chromatogr. A*, **1365**, 45~53(2014).
21. Glezer, V., Harris, B., Tal, N., Iosefzon, B. and Lev, O., "Hydrolysis of haloacetonitriles: linear free energy relationship, kinetics and products," *Water Res.*, **33**, 1938~1948(1999).
22. Fang, J., Ling, L. and Shang, C., "Kinetics and mechanisms of pH-dependent degradation of halonitromethanes by UV photolysis," *Water Res.*, **47**, 1257~1266(2013).
23. Allard, S., Charrois, J. W. A., Joll, C. A. and Heitz, A., "Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1238**, 15~21(2012).
24. Stack, M. A., Fitzgerald, G., O'Connell, S. and James, K. J., "Measurement of trihalomethanes in potable and recreational water using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry," *Chemosphere*, **41**, 1821~1826(2000).
25. Cho, D., Kong, S. and Oh, S., "Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography," *Water Res.*, **37**, 402~408(2003).
26. Antoniou, C. V., Koukouraki, E. E. and Diamadopoulos, E., "Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace-solid phase microextraction-gas chromatography," *J. Chromatogr. A*, **1132**, 310~314(2006).
27. San Juan, P. M., Carrillo, J. D. and Tena, M. T., "Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water," *J. Chromatogr. A*, **1139**, 27~35(2007).
28. Lara-Gonzalo, A., Sánchez-Uría, J. E., Segovia-García, E. and Sanz-Medel, A., "Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS," *Talanta*, **74**, 1455~1462(2008).
29. Garcia, E. M., Ansorena, D., Astiasarana, I., Ruiz, J. and Ruiz, J., "Study of the effect of different fiber coatings and extraction conditions on dry cured ham volatile compounds extracted by solid-phase microextraction (SPME)," *Talanta*, **64**(2), 458~466(2004).
30. San Juan, P. M., Carrillo, J. D. and Tena, M. T., "Fibre selection based on an overall analytical feature comparison for the solid-phase microextraction of trihalomethanes from drinking water," *J. Chromatogr. A*, **1139**, 27~35(2007).
31. Chen, P. H., Richardson, S. D., Krasner, S. W., Majetich, G.

- and Glish, G. L., "Hydrogen abstraction and decomposition of bromopicrin and other trihalogenated disinfection byproducts by GC/MS," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3362~3371 (2002).
32. Cancho, B., Ventura, F. and Galceran, M. T., "Solid-phase microextraction for the determination of iodinated trihalomethanes in drinking water," *J. Chromatogr. A*, **841**, 197~206(1999).
33. Kristiana, I., Joll, C. and Heitz, A., "Analysis of halonitriles in drinking water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1225**, 45~54(2012).
34. Son, H. J., Song, M. J., Kim, K. A., Yoom, H. S. and Choi, J. T., "Analysis of trace levels of iodinated trihalomethanes in water using headspace-GC/ECD," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(1), 35~41(2014).