Journal of the Korean Chemical Society
2018, *Vol. 62, No. 6*
Printed in the Republic of Korea
https://doi.org/10.5012/jkcs.2018.62.6.453

Notes

Sequential Purge and Trap (SPT) 기술을 이용한 수용액 속의 Geosmin과 2-Methylisoborneol 포집법 개발

박선이 · 엄인용*
대구가톨릭대학교 생명화학부
(접수 2018. 9. 18; 게재확정 2018. 9. 28)

Sampling and Analysis of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Water by Using Sequential Purge and Trap (SPT) Technique

Seon I Park and In-Yong Eom*
Department of Life Chemistry, Daegu Catholic University, Gyeongsan 38430, Korea.
**E-mail: einyoung@cu.ac.kr*
(Received September 18, 2018; Accepted September 28, 2018)

Key words: 2-MIB, Geosmin, Needle trap device, Sequential purge and trap, GC-MS

유속이 느려지고 부영양화 된 강이나 호수등에서 녹조류와 남조류와 같은 식물성 플랑크톤이 크게 늘어나게 되어 일어나는 녹조현상은 매우 심각한 문제 중의 하나이다.[1] 녹조현상에서 독특한 냄새를 동반하는 원인은 이들 조류가 분해되는 과정에서 방출되는 2-methylisoborneol (2-MIB)와 geosmin (GSM)때문이다.[2,3] 2-MIB와 GSM은 휘발성 유기 화합물(volatile organic compound, VOC)로 곰팡이가 피어 있는 공간이나 진흙, 땅을 갈아엎을 때 맡을 수 있는 냄새이기도 하다. 대한민국의 강물에 대한 기준치는 20 pptr (pg/mL)이지만 후각세포에 대한 역치 농도는 매우 낮아 약 5 pptr 정도에도 민감하게 반응한다. 이 화합물들은 수돗물의 정수 과정에서 거의 대부분 제거된다고 알려져 있으며, 위해성도 그리 높지 않다고 보고되어 있다.[4–6]

수시료에서 VOCs sampling 방법으로 가장 널리 사용되는 것은 용액 상층부(headspace, HS)이며, 이는 정적인(static) 용액 상층부 시료 채취방법과 동적인(dynamic) 용액 상층부 시료 채취방법으로 나뉜다. 정적인 용액 상층부 시료 채취 방법은 용기에 수시료 용액을 넣고 밀폐시킨 후 용액 상층부 부분(HS)과 VOC가 평형에 이른 뒤에 HS의 일부분을 GC 주입구에 주입하여 분석한다. 정적인 방법은 재현성은 좋으나 높은 감도를 필요로 하는 경우에는 다소 제한적인 방법으로 알려져 있다.[7] 동적인 방법으로는 purge & trap 기술이 가장 널리 사용되고 있으며, 이는 시료용액에 purge flow를 넣어주어 흡착관 쪽으로 휘발성 물질들을 이동시켜 농축시키는 방법이다.[8] 정적인 방법에 비해 동적 용액 상층부 시료 채취 방법은 더 높은 감도를 가지고 있으며, 시간과 비용, 휘발성 물질의 포집이 더 효율적으로 알려져 있다.[9]

최근 보고된 needle trap device (NTD)는 VOCs를 포집하기 위해 비교적 최근에 고안된 시료 준비 도구이다.[10–12] SPME fiber[13]와 마찬가지로, NTD는 추출을 위한 용매를 따로 사용하지 않으며, 추출과 농축을 동시에 수행하므로 빠르고 편리하며 경제적이다. 그러나 SPME fiber와 비교했을 때 보다 견고한 샘플링 장치로 알려져 있다.[11] NTD는 기존의 상업용 흡착관과 비슷한 제작 방법과 원리로 작동하지만 흡착관의 내경이 400 마이크론 이하로 그 크기가 매우 작은 것이 특징이다. 따라서 기존의 purge & trap에서 사용하는 air pump는 사용 유량이 너무 커서 NTD와 함께 사용할 수가 없다. 이를 해결하기 위해 본 연구진은 내경이 매우 좁은 NTD에 특화시킨 순차기법에 의한 purge & trap 기법을 보고하였다.[14,15] 순차적인 purge & trap 기술은 주사기 펌프에 두 개의 연결 포트를 사용하여 하나는 NTD와 연결하여 (펌프의 aspiration mode를 통해) 시료의 HS로부터 VOC를 포집하고 다른 하나의 포트에는 dummy needle을 연결하여 (펌프의 dispensing mode를 통해) 시료용액 내의 VOC를 purging하여 HS로 이동시킨다. 위의 두 과정을 정해진 횟수만큼 반복하여 HS 부분의 VOCs가 NTD를 통과하여 지나가는 과정 중에 NTD 안의 충진된 흡착제 부분에 포집/농축된다.

이미 보고되어 있는 수시료 내의 2-MIB와 GSM을 포집 분석한 논문들은 종래의 purge & trap 기술을 그대로 이용한 것이 대부분이다.[16–18] 이와 달리 본 연구에서는 본 연구진에

의해 개발된 SPT 기술[14]에 소형 흡착관인 NTD를 접목하여 수시료 내의 2-MIB와 GSM을 포집한 뒤 GC/FID로 분석하는 방법을 개발하였다. 포집 효율을 증가시키기 위해서 여러 요인들 즉, 시료 용액의 부피, NaCl의 양, 순차 반복 횟수(HS 포집 부피), 시료의 온도 등을 변화시키는 최적화 실험을 수행하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

온도 변화에 따른 포집 효율

우선, GC/FID를 이용하여 시료 용액 100.0 ppb 농도로 2-MIB (5.7 min)와 GSM (7.0 min)의 머무름 시간을 확인하였다(*Fig.* 1).

시료 용액의 온도 증가에 따른 VOCs의 포집효율이 증가하는 것을 살피기 위해, 시료의 온도를 25 ℃에서 80 ℃까지 변화시켜 보았다. *Fig.* 2에서 보는 것처럼 60 ℃까지는 전반적으로 포집 효율이 증가하다가 70 ℃ 이후에는 낮아지는 것을 확인하였다. 높은 온도에서 효율이 낮아지는 것은 NTD의 온도도 함께 증가하면서 충진된 흡착제의 흡착능력이 저하되어 breakthrough가 일어난 것으로 추측된다. 따라서 시료의 최적 온도는 60 ℃로 결정하였다.

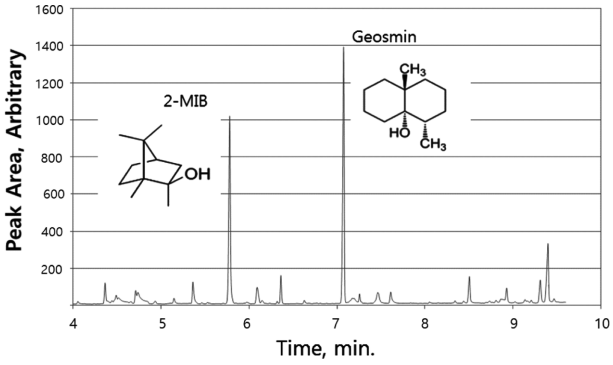


***Figure* 1.** Structures of 2-MIB and GSM and their and retention times under given instrumental conditions (See text for details).

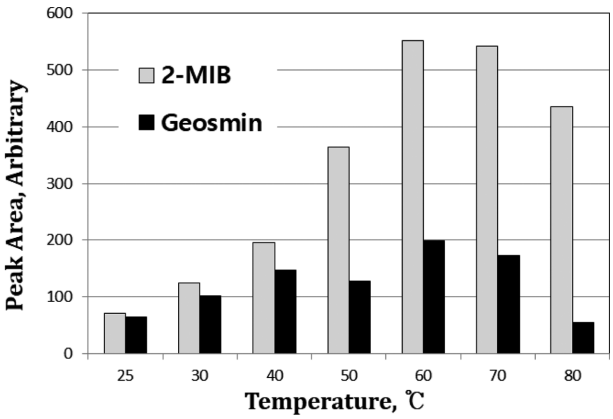


***Figure* 2.** Sampling efficiency vs. sample temperature: Concentration = 100.0 ng/mL, sample volume = 10.0 mL, Headspace sampling volume = 20.0 mL.

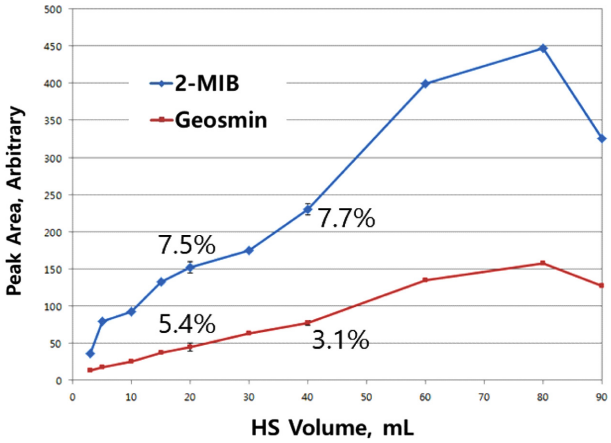


***Figure* 3.** Sampling efficiency vs. Head space sampling volume: Concentration = 100.0 ng/mL, sample volume = 10.0 mL, sample temperature = 60 ℃.

Headspace sampling 부피 변화에 따른 포집 효율

시료 용액의 온도를 60 ℃로 고정시키고 headspace sampling (HS)의 부피를 증가 시키면서 포집 효율 변화를 확인하여 보았다. HS의 부피는 3 mL에서 90 mL까지 변화시키면서 실험하였다: 즉 sampling & purging cycle을 3회에서 90회까지 증가시켰다. *Fig.* 3에서 보는 것처럼 HS의 부피가 증가할수록 2-MIB와 GSM의 포집되는 양은 약 80 mL까지는 증가하다가 그 이후 감소하는 것을 확인할 수 있다. 포집 부피를 늘리면 어느 순간 흡착관의 breakthrough가 일어나는 것은 일반적인 현상이다.[14] 포집 효율을 높여 분석 감도를 높이기 위해서는 주어진 실험 조건에서 HS의 부피를 80 mL까지 증가시키는 것이 유리하나 한번의 sampling & purging cycle에 걸리는 시간은 약 30 초로 전체적으로 분석 시간이 증가하게 되므로 HS의 부피는 20 mL로 결정하였다. 재현성 확인을 위해 20 mL와 40 mL의 HS 부피의 경우 3회 반복 포집 하였다. 2-MIB와 GSM의 백분율 상대 표준편차(%RSD) 값은 20 mL일 때 7.5%, 5.4%이고, 40 mL일 때 7.7%, 3.1%로 각각 확인되었다.

NaCl 첨가에 따른 포집 효율

시료 용액과 HS의 부피를 일정하게 유지시키고, 시료 용액에 sodium chloride (NaCl)를 첨가하는 양을 변화시켜 보았다. 수시료에 NaCl을 첨가하면 salting out 효과에 의해서 수용액 층의 VOC가 용액 상층부로의 이동이 높아진다. 이 실험 결과는 *Fig.* 4에 나와 있다. *Fig.* 4 안에 숫자는

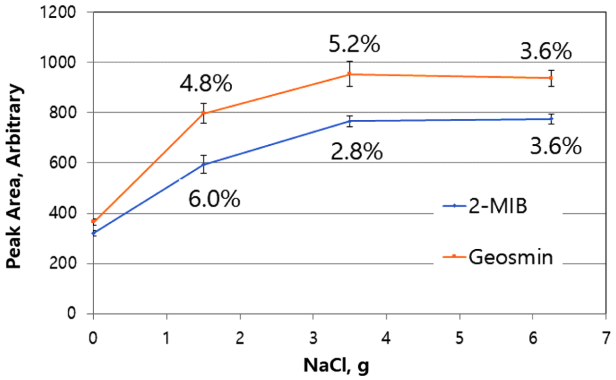


***Figure* 4.** Sampling efficiency vs. NaCl amount: Concentration = 100.0 ng/mL, sample volume = 10.0 mL, Headspace sampling volume = 20.0 mL, sample temperature = 60 °C.

해당 조건에서의 3회 반복 실험에 의한 %RSD로 2.8%에서 6.0%의 범위 사이 값으로 얻어졌다.

시료 용액 부피 변화에 따른 포집 효율

일반적으로 시료 vial의 부피가 고정된 상태에서 시료 용액의 부피를 증가시키면 VOC의 포집 효율은 증가한다. 하지만 시료 용액의 부피가 증가함에 따라 headspace의 부피는 감소하게 되므로 이 경향은 항상 증가할 수가 없다. 즉 특정 온도에서 VOC의 Henry 상수 값은 고정되어 있으므로 HS 부피가 줄어갈수록 HS에 분포하는 해당 VOC의 절대양(absolute mass)은 줄어들게 된다. 20 mL vial에 시료 용액의 부피를 2.0 mL에서 18.0 mL까지 증가시키면서 포집 효율의 변화를 살펴본 결과가 *Fig.* 5에 나타내었다. 포집된 2-MIB와 GSM의 양은 시료 부피의 양이 15.0 mL이 될 때까지는 증가하다가 18.0 mL에서 감소하는 것을 확

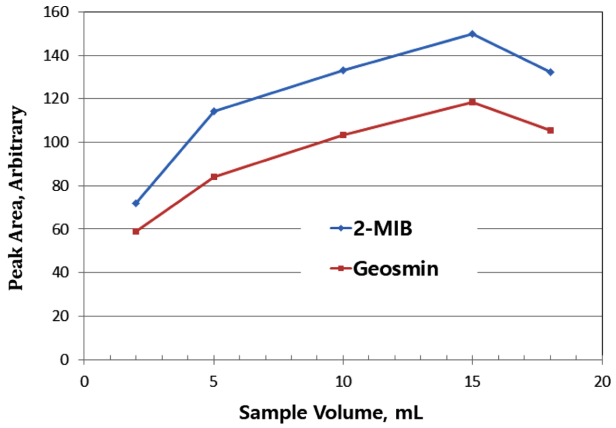


***Figure* 5.** Sampling efficiency vs. sample volume: Concentration = 100.0 ng/mL, sample volume = 10.0 mL, Headspace sampling volume = 20.0 mL, sample temperature = 60 °C, NaCl amount = 3.5 g.

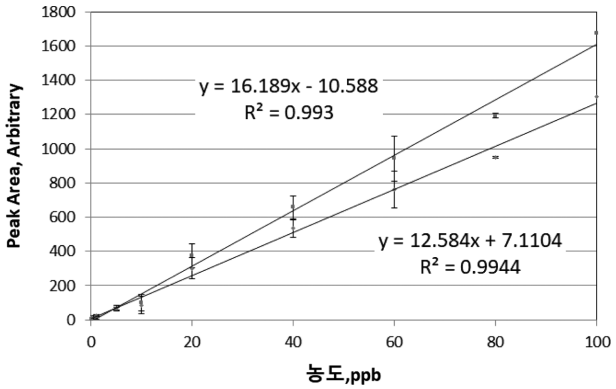


***Figure* 6.** Calibration curve of 2-MIB and geosmin.

인하였다. 위에 기술한 바와 같이 18.0 mL의 시료부피에서 VOCs가 휘발할 수 있는 HS의 공간이 줄어들어 결국 분포되는 VOC의 절대양이 줄어듦과 동시에 연속적인 HS의 sampling과 purging 과정에서 시료 손실도 어느 정도 일어났을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 흡착관 역할을 하는 NTD와 주사기 펌프로 순차적인 purge & trap 기술을 이용하여 2-MIB와 GSM의 포집 효율을 높이기 위한 조건을 찾는 실험을 수행하였다. NTD는 재사용이 가능하며 저렴하고 작동방법이 쉬워 분석하기 편리한 장치이다. 순차적인 purge & trap 기술은 효율적인 추출이 가능하고 시간이 적게 든다는 장점이 있다. 이와 같은 실험 장치로 2-MIB와 GSM을 포집하기 위해 시료 온도 60 °C에서 20 mL vial에 10.0 mL의 수시료에 NaCl을 3.5 g을 첨가하여 사용하고 HS sampling 부피는 20.0 mL로 하여 얻어진 검정곡선이 *Fig.* 6에 나와 있다. 0.2~100 ppb (ng/mL) 범위에서 2-MIB의 경우 0.9944, GSM의 경우 0.9930의 높은 상관계수를 보여 주었다.

해당 실험 장치와 조건하에서 2-MIB와 GSM 표준용액, 0.200 ppb (ng/mL)을 사용하여 확인한 검출한계는 2-MIB의 경우 97.8 pptr (pg/mL), geosmin은 62.8 pptr (pg/mL)를 얻었다. 기기검출한계를 보다 더 낮추기 위해서는 GC/FID 보다 감도가 높은 GC/MS를 이용하거나 sample vial의 용량을 높여 사용할 수 있는 시료의 양과 HS의 양을 증가시키는 방법을 고려할 수 있을 것이다.

EXPERIMENTAL

(+/-) Geosmin (GSM)과 2-methylisoborneol (2-MIB) 표준용액(100 μg/ml in methanol)을 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 추가 정제 없이 20 mL의 vial에 초순수(보통 10.0 mL)를 넣고 표준 용액을 spiking하여 원하는 농도로 희석하여 사용하였다. 시료 용기는 Wheaton에서 20 mL headspace vial과

seal은 Open Top 20 mm, septa는 20 mm PTFE silicone을 구입하여 사용하였다. NTD는 22 gauge의 스테인리스강 needle (SmartLab, Daegu, Korea)에서 구입하여 실험실에서 제작하여 사용하였다. GC liner는 시판되고 있는 splitless liner (2.0 mm i.d., recessed gooseneck, Supelco)를 이용하여 지역 유리 가공점 (Scott Duran, Daegu, Korea)에서 narrow neck 형태로 가공 후 사용하였다. 이 가공된 narrow neck liner는 NTD 안에 포집 되어 있는 VOCs를 side hole을 통해 GC 분배 컬럼으로 운반시켜주는 중요한 역할을 한다.[14,15,19]

NTD는 스테인리스강관 안에 흡착제를 채워 완성한 것으로 여러 곳에 그 제작법이 자세히 소개되어 있다.[7,11] 좁은 흡착관 안에 원하는 흡착제를 채우는 방법은 아스피레이터(Aspirator A-3S, Tokyo Rikakikai)를 사용하여 고체 흡착제 divinylbenzene (DVB, 80/100 mesh)와 carboxen (60/80 mesh)을 순차적으로 관 내부로 높은 압력으로 빨아들여 원하는 bed 길이가 되도록 충진하는 것이다. 이 연구에서는 각 흡착제의 길이를 각각 5 mm가 되도록 했으며 carboxen을 먼저 채우고 DVB로 마무리 하였다. 흡착제가 고정 될 수 있도록 끝부분에 에폭시 접착제(5-minute epoxy)로 처리를 한 뒤, 300 °C에서 한시간 이상 컨디셔닝(baking-out)을 해주고 나면 NTD는 기체상의 VOCs를 포집하는 소형 흡착관 역할을 한다.

NTD에 특화된 순차적인 purge & trap 장치를 이용한 용액 상층부 시료 채취 방법은 *Fig.* 7에 나와 있다. 주사기 펌프의 6-way distribution valve의 포트 (A)에 NTD를 연결하고 포트 (B)에는 purging needle을 연결한다. NTD는 vial의 위쪽에 purging needle은 VOC를 효율적으로 쫓아 낼 수 있도록 시료 용액 바닥 쪽에 위치하도록 넣어준다. 모두 연결한 다음, syringe pump를 이용하여 2.5 mL/min의 일정한 속도로 시료 vial의 HS 공기 부분 1.0 mL를 (A) 포트의 NTD를 통해 끌어당긴 뒤 20 초를 기다린다. 이는 감압에 의한 기압 차이를 상쇄하기 위함이다. (B) 포트를 이용하여 80 mL/min의 속도로 HS를 다시 vial로 불어 넣는다. 주사기 펌프의 속도를 빠르게 하는 것은 purging 효율을 높이고 포집 시간을 줄이기 위해서이다. 이 cycle을 반복 수행하여 HS volume을 결정한다. 예를 들면, 이 과정을 20번 반복 수행하면 20 mL를 포집하는 것이다. 원하는 반복 수행의 cycle이 모두 끝나면 (A) 포트로부터 NTD를 분리하여 GC 주입구로 주입하여 분석을 수행한다.

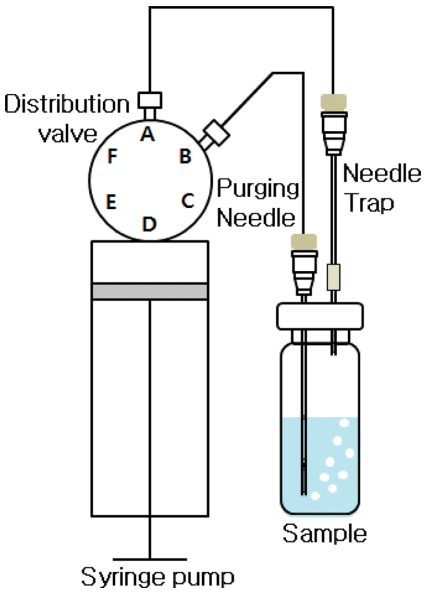


***Figure* 7.** Sequential headspace sampling apparatus for sampling aqueous VOCs via an NTD assisted by a syringe pump.

기체 크로마토그래피 분석은 split/splitless liner와 불꽃 이온화 반응 검출기 (FID)가 장착된 HP 6890 Series (Agilent)를 이용하여 분석하였다. 운반기체로 사용된 고순도 helium은 0.9 mL/min의 일정한 속도로 흐르며, 비분할 모드로 설정하였다. 분리 컬럼은 DB-5 (30 m × 0.250 mm × 0.25 μm, Agilent)를 사용하였다. GC injector의 온도는 260 °C로 맞추었고, FID의 온도는 310 °C로 유지하였다. 컬럼의 온도는 처음 1분은 70 °C로 유지되다가 25 °C/min의 속도로 260 °C까지 증가시킨 뒤, 260 °C로 1분 동안 유지하였다. 총 분리 시간은 9.6분이다. FID 검출기의 고순도 수소는 4.0 mL/min, 고순도 공기는 300 mL/min의 속도로 흐르도록 하였다.

Acknowledgments. This work was supported by the National Research Foundation (NRF) grant funded by the Korea government (MISP; Ministry of Science, ICT & Future Planning) (No. 2015R1D1A1A01059215).

REFERENCES

1. Ikal, Y.; Honda, S.; Yamada, N.; Onuma, S.; Tomita, B.; Kawamura, N.; Miyazaki, Y. *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.* **2003**, *51*, 174.
2. Lloyd, S. W.; Lea, J. M.; Zimba, P. V.; Grimm, C. C. *Water Res.* **1998**, *32*, 2140.
3. Jüttner, F.; Watson, S. B. *Appl. Environ. Microbiol.* **2007**, 4395.
4. Ligor, M.; Buszewski, B. *J. Environ. Stud.* **2006**, 429.
5. Saito, K.; Okamura, K.; Kataoka, H. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1186*, 434.
6. Sung, Y.; Li, T.; Huang, S. *Talanta* **2005**, *65*, 518.
7. Manzano P.; Diego J. C.; Bernal J. I.; Nozal M. J.; Bernal J. *J. Sep. Sci.* **2014**, *37*, 675.
8. Ma, H.; Zhang, H.; Wang, L.; Wang, J.; Chen, J. *Environ. Monit. Assess.* **2014**, *186*, 2813.
9. Kim, K.-H.; Lee, M.-H.; Szuleiko, J. E. *Anal. Chim. Acta*

2014, *835*, 46.
10. Wang, A.; Fang, F.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1072*, 127.
11. Eom, I.-Y.; Tugulea, A.-M.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1196-1197*, 3.
12. Ueta, I.; Mitsumori T.; Kawakubo S.; Saito Y. *Analytical Science* **2014**, *30*, 979.
13. Koziel J.; Jia M.; Khaled A.; Noah J.; Pawliszyn J. *Analytica Chimica Acta* **1999**, *400*, 153.
14. Eom, I.-Y.; Niri, V. H.; Pawliszyn, J. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1196-1197*, 10.
15. Go, U. J.; Eom, I.-Y. *J. Chromatogr. A* **2014**, *1361*, 88.
16. Ochiai et al. *Gerstel AppNote 1*, **2011**
17. Thavrin M.; Wilson J. *Hydrol. Current Res*. **2012**, *3*, 127.
18. Thavrin M.; Wilson J. *Hydrol. Current Res.* **2012**, *3*, 134.
19. Jamie M.; Pawliszyn J.; *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8982.