

물 중의 극미량 냄새 유발 물질인 Geosmin과 2-methylisoborneol의 GC/MS 분석법 연구

김대전* · 김병주* · 소현영 · 강호*

*한국표준과학연구원 물질량표준부, *충남대학교 환경공학과
(2002. 9. 6 접수)

Analysis of trace odorous compounds (geosmin and 2-methylisoborneol) in water by using GC/MS

Tae-Jon Kim*, Byung-joo Kim*, Hun-Young So and Ho Kwang*

Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of Standards and Science,
Taejon, 305-340, Korea

*Department of Environmental Engineering, Chungnam National University, Taejon, 305-764, Korea

(Received Sept. 6, 2002)

요 약 : 물 중에 극미량 존재하는 냄새 유발 물질인 geosmin (GSM)과 2-methylisoborneol (2-MIB)에 대한 GC/MS 분석법을 확립하였다. 시료는 *n*-헥산을 이용한 액체-액체 추출법 (liquid-liquid extraction, LLE)으로 추출하였으며, GC/MS 방법으로 분석하였다. 이 추출법의 회수율은 GSM과 2-MIB에 대하여 각각 $(87 \pm 8)\%$, $(78 \pm 8)\%$ 로 측정되었으며, 이 분석법에 의한 정량한계는 두 물질 모두 ~ 0.3 ng/L로 매우 향상되었다. 이 분석방법을 일부 강물과 강물을 정수 처리한 실제 시료에 적용하였다. 일부 강물 원수의 경우 GSM과 2-MIB의 농도가 각각 최고 (4.2 ± 0.4) ng/L와 (44 ± 4) ng/L까지 나타났으며, 이 물은 정수 처리를 거친 후에도 (1.3 ± 0.1) ng/L와 (18 ± 2) ng/L의 농도를 보여 기존의 정수 처리로 냄새 물질에 대한 제거가 효과적이지 못함을 알 수 있었다.

Abstract : We established an analytical method for the measurement of trace amounts of earthy/musty odorous geosmin (GSM) and 2-methylisoborneol (2-MIB) in water using GC/MS. Water samples were extracted with *n*-hexane (liquid-liquid extraction, LLE) and the extracts were measured by GC/MS. The extraction yields of the two compounds were tested to be $(87 \pm 8)\%$ and $(78 \pm 8)\%$, respectively. The limits of quantitation (LOQs) of the two compounds by this method were greatly improved to ~ 0.3 ng/L. The analytical methods were applied to analyze water samples from several rivers in Korea and waters after water treatment processes. The highest levels of geosmin and 2-methylisoborneol in raw water from a river were measured to be (4.2 ± 0.4) ng/L and (44 ± 4) ng/L, respectively. The levels only slightly decreased to (1.3 ± 0.1) ng/L and (18 ± 2) ng/L even after water treatment, indicating that the odorous compounds were not properly removed by the treatment processes.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-5367 Fax : +82+(0)42-868-5042

E-mail : byungjoo@kriss.re.kr

Key words : liquid-liquid extraction (LLE), geosmin (GSM), 2-methylisoborneol (2-MIB), odorous compounds, GC/MS

1. 서 론

최근 들어 생활수준의 향상과 수도물에 대한 불신으로 대체 음료가 개발되는 등 먹는 물에 대한 관심이 증가하고 있다. 먹는 물에서 발생하는 냄새는 경도, 탁도와 함께 소비자들의 불만을 일으키는 중요한 요인 중 하나이며, 이는 자신이 마시는 물에서 냄새가 난다는 사실이 곧바로 이 물이 안전하지 못하다는 믿음으로 소비자들에게 인식되어지기 때문이다.¹ 냄새 문제는 이제 갈수기의 수도물에만 국한되는 것이 아니라 지하수나 상수 원수를 원료로 사용하는 먹는 샘물업체나 음료회사에도 문제가 되어 종종 소비자들의 항의가 발생한다.

대표적 냄새 유발 물질인 GSM과 2-MIB의 경우 actinomycetes와 cyanobacteria에 의해 자연적으로 발생되며 이들은 수중에서 수 ng/L 정도의 농도 (후각 감지농도 4 - 20 ng/L)로도 흙 냄새나, 곰팡이 냄새를 낼 수 있는 것으로 알려 지고 있다.^{2,4} 그러나 이 물질들은 반휘발성을 보이고 있을 뿐만 아니라, 냄새가 감지되는 농도가 매우 낮아 분석에 많은 어려움이 따른다. 미국, 캐나다 및 유럽 국가들의 경우 GSM과 2-MIB의 발생율이 높아 음료 및 주류생산회사들은 이 냄새물질들에 대한 체계적인 분석시스템을 갖추기 위한 노력을 계속하고 있다. 본 연구 결과에 따르면 국내의 상수원에서 이 냄새유발 물질들이 발생되고 있으며 후각으로 감지될 수 있는 높은 농도를 보이는 상수원도 발견되었다. 그러나 아직까지 우리나라의 경우 수중에서 냄새를 유발하는 극미량 물질에 대한 관심과 연구가 부족할 뿐만 아니라, 냄새를 유발하는 대상 물질에 대한 정성/정량 분석도 체계화되지 못한 실정이다. 따라서 먹는 물이나 음료에서 냄새가 발생할 경우 지금의 먹는 물 수질 기준인 관능법⁵에 의한 방법으로는 물이 소비자들에게 공급되기 전에 적절한 대처를 하기가 어려운 현실이다. 그러므로 먹는 물이나 음료에서 발생할 수 있는 냄새 문제를 미연에 방지하고, 냄새를 유발하는 대상물질에 대한 체계적인 대처를 위해 정확하고 빠른 분석 방법이 필요하다.

냄새 유발 물질을 분석하는 기존의 방법에는 closed-loop and open-loop stripping analysis (CLSA and OSA), purge and trap (P&T), liquid-liquid and liquid-solid extraction 등의 전처리를 통한 GC/MS 법이 알려지고 있으나, 이런 방법을 이용한 냄새 유발 물질의 정성/정량 분석방법은 많은 양의 시료가 필요하고 (100 ~ 1000 mL), 농축과정에서의 시료의 손실과 방해물질의 유입은 정성/정량 등의 분석에 있어 감도에 매우 좋지 않은 결과를 나타내어, 결과적으로 GSM과 2-MIB와 같은 ng/L 수준 농도의 시료 분석에 많은 어려움이 따른다.^{1,6} 이러한 문제점을 보완하기 위해 최근 특별한 전처리 없이 추출과 농축을 동시에 할 수 있는⁷ solid phase microextraction (SPME)을 이용한 분석도 보고되어지고 있다.

위의 전처리를 통한 냄새 유발 대상 물질을 GC/MS로 분석함에 있어, 분석하고자 하는 특성이온 대부분이 m/z 100 근처에 위치하고 있으며, 이는 시료 자체에 존재하고 있거나, 전처리 과정에서 시료에 유입될 수 있는 이 영역의 많은 탄화수소류의 특성이온과 column bleeding으로 인한 방해물질 피이크와 종종 일치하거나 겹침으로 인해 정량분석에 있어 특성이온의 선택성에 많은 어려움을 주기도 한다.

본 실험에서는 냄새 유발 물질을 정성/정량 분석하기 위해 실험실에서 쉽게 수행할 수 있는 액체-액체 추출법을 이용하였으며, 선택이온검출법 (selected ion monitoring, SIM)을 사용한 GC/MS 법을 사용하여 앞에서 언급한 대상 물질에 대한 감도와 선택성을 향상시켰다.

또한 이러한 극미량 분석방법을 효율적으로 적용시키기 위하여 액체-액체 추출법의 분석조건을 최적화하고, 분석방법의 효용성을 평가하여 신속하고 정확한 분석법을 확립하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 시약 및 기기

본 실험에서 사용된 모든 용매는 Berdick & Jackson사 (Muskegon, MI, USA)의 분석용 용매를 사

용하였으며, 추출시 사용한 *n*-헥산, 염화나트륨, 및 무수황산나트륨은 Merck사 (Darmstadt, Germany)에서 구입하였다. 염화나트륨과 무수황산나트륨의 경우 시료의 오염을 최소화하기 위해 강열 오븐에서 750 °C로 12시간 이상 구워 사용하였다. GSM과 2-MIB 표준용액은 모두 Sigma사 (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였으며, GC/MS는 Hewlett-Packard HP6890 gas chromatograph / Jeol JMS-700 mass spectrometer를 사용하였다. 추출액의 농축에는 질소 가스 퍼지법 (Zymark사 TurboVap II)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 표준용액제조

GSM과 2-MIB 시약 자체는 상업적으로 판매되지 않는다. 따라서 GSM 2 mg/mL (in methanol) 표준용액과 2-MIB 2 mg/mL (in methanol) 표준용액을 Sigma사로부터 구입하여 사용하였다. 실험에서는 이 두 표준용액을 메탄올에 희석하여 각각의 농도가 2 µg/mL인 혼합표준용액을 1차로 만든 후 0.03 µg/mL로 다시 2차 희석하여 4 °C 냉장고에 밀봉된 상태로 보관하며 실험 때마다 적당량 희석하여 정량을 위한 외부표준용액과 회수율 결정을 위한 표준용액으로 사용하였다.

2.2.2 합성수의 제조

회수율 측정을 위하여 위의 2차 희석된 혼합표준용액 적당량을 2차 증류수 500 mL에 넣어 GSM과 2-MIB의 농도가 약 50 ng/L인 합성수로 제조하였다.

2.2.3 액체-액체 추출

500 mL용 분액깔대기에 위에서 제조한 합성수 또는 시료 (원수 및 정수) 500 mL를 넣고 *n*-헥산 20 mL와 75 g 염화나트륨을 첨가한 다음 20분간 강렬히 흔들어서 준다. 5분간 정치시켜 상층의 *n*-헥산만 따로 분리하고, 이 추출액에 무수황산나트륨을 적당량 넣어 주어 잔류 수분을 제거하였다. 추출 회수율을 높이기 위하여 각 단계에서 다음 단계로 넘어가기 전에 일정량의 *n*-헥산으로 2회씩 세척해 주었으며 세척에 사용한 용매도 함께 회수하였다. 추출용액은 0.1 mL로 농축하여 GC/MS 분석을 하였다.

2.2.4 GC/MS 분석

사용한 GC/MS는 Hewlett-Packard HP6890 gas

chromatograph / Jeol JMS-700 mass spectrometer 이다. 사용된 GC 조건은 Table 1에 나타내었다. MS의 이온화 방식은 전자 이온화법을 사용하였고, 이온화 에너지는 70 eV, 이온화 전류는 300 µA, 이온원의 온도는 250 °C로 유지하였다.

Table 1. Gas chromatographic conditions

GC (Hewlett-Packard HP6890) condition	
Column	RTX - 5 MS (30 mm × 0.25 mm × 0.17 µm)
Column temperature	50 °C (1 min) - 5 °C/min - 140 °C (0 min) - 50 °C/min - 250 °C (2 min)
Injection temperature	250 °C
Carrier gas	He, 1 mL/min
Split mode	splitless

GSM과 2-MIB의 질량스펙트럼은 각각의 농도가 200 µg/mL인 표준용액에 대한 GC/MS 측정으로 얻었으며, 이때의 분해능은 1000정도였다. 정량분석을 위한 GC/MS 측정 시에는 선택이온 검출법을 사용하였다. GSM과 2-MIB 각각의 질량스펙트럼에서 세기가 큰 이온 세 개를 각각 선택하여 검출하였다. 이 선택이온들의 정확한 질량 및 원소조성은 GSM과 2-MIB 표준용액에 대한 고분해능 (resolution = 10000) 질량스펙트럼을 측정하여 파악하였다. 정량분석에 사용된 GSM과 2-MIB의 검출이온을 Table 2에 정리하였으며, 이 중 정량분석을 위한 선택이온으로 GSM의 경우 *m/z* 112.0885를 2-MIB의 경우 *m/z* 95.0861을 사용하였다. 선택이온 검출법에 의한 GC/MS 정량분석에서 MS는 이온 피크의 선평(Δ*m/z*)이 약 0.2 정도이며, 직사각형의 모양(peak shape)을 갖는 저분해능으로 운영하였다.

Table 2. Selected ions of odor compounds in GC/MS-SIM mode

Geosmin	2-methylisoborneol
[M - C ₃ H ₁₀] ⁺ at <i>m/z</i> 112.0885*	[M - C ₄ H ₈ O] ⁺ at <i>m/z</i> 95.0861*
[M - C ₄ H ₈] ⁺ at <i>m/z</i> 125.0966	[M - C ₃ H ₆ O] ⁺ at <i>m/z</i> 108.0939
[M - C ₂ H ₆] ⁺ at <i>m/z</i> 149.1330	[M - CH ₃ O] ⁺ at <i>m/z</i> 135.1174

* Used for quantitation

실제시료에 대한 선택이온 검출법에 의한 GC/MS 분석 시에는 외부표준물질을 사용하였다. 2.2.1에서 제조된 표준용액을 희석하여 시료 추출액과 비슷한 농도 범위에서 검량선을 작성하여 실제시료 추출액의 정량 분석을 수행하였으며, 추출의 회수율을 보정하여 실제 시료에서의 농도를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질량 스펙트럼의 측정

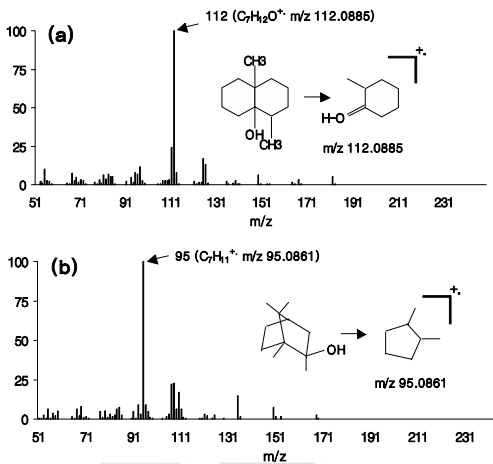


Fig 1. Mass spectra of geosmin (a) and 2-methylisoborneol (b).

Fig. 1은 본 실험실에서 측정된 GSM과 2-MIB의 질량스펙트럼이다. 이미 문헌에 알려진 스펙트럼과⁸ 잘 일치함을 알 수 있었다. 특성이온의 선택은 대상물질의 질량스펙트럼을 통해 주변으로부터 방해 요인이 가장 적으며, 상대적으로 세기가 큰 이온을 선택하였다.

GSM의 경우 m/z 112, 125, 149를 선택이온으로 사용할 수 있으며 2-MIB의 경우 m/z 95, 108, 135를 선택이온으로 사용할 수 있는데, 이 선택이온들의 이온조성을 밝히기 위해 고분해능 (high resolution, HR) 스펙트럼을 측정하였다. GSM [M, C₁₂H₂₂O]의 경우 저분해능에서 명목질량이 m/z 112, 125, 149로 나타나는 이온은 고분해능 질량스펙트럼에서 각각 m/z 112.09, 125.10, 149.13으로 나타나 그 화학조성이 [M - C₅H₁₀]⁺ (m/z 112.0885), [M - C₄H₉]⁺ (m/z 125.0966), [M - C₂H₉]⁺ (m/z 149.1330)인 것으로 밝힐 수 있었

다. 2-MIB [M, C₁₁H₂₀O]의 경우에도 저분해능에서 명목질량이 m/z 95, 108, 135로 나타나는 이온은 고분해능 질량스펙트럼에서 각각 m/z 95.09, 108.09, 135.12로 나타나 그 화학조성이 [M - C₄H₈O]⁺ (m/z 95.0861), [M - C₃H₈O]⁺ (m/z 108.0939), [M - CH₃O]⁺ (m/z 135.1174)인 것으로 밝힐 수 있었다.

3.2 회수율 및 검출한계

액체-액체 추출법의 경우 먼저 회수율과 검출한계를 결정하는 실험을 하였다. 회수율 측정을 위하여 GSM과 2-MIB 후각감지농도의 약 3배의 농도 (50 ng/L)인 합성수를 제조하였으며, n-헥산으로 추출하였다. 선택이온 검출법을 이용한 GC/MS 방법으로 정량하여, 그 회수율을 계산하였다. 실험적으로 얻은 본 추출법의 회수율을 Table 3에 검출한계와 함께 정리하였다. 7회 반복 측정된 GSM과 2-MIB의 회수율의 평균은 87%와 78%이며 상대표준편차는 두 물질 모두 8%로 나타났다.

Table 3. Extraction recoveries & detection limits for geosmin and 2-methylisoborneol

	Geosmin	2-methylisoborneol
recovery (%) [*]	87 ± 8	78 ± 8
detection limit (ng/L)	0.3	0.3

^{*} The numbers after "±" are the standard deviation of recovery

검출한계 측정을 위해 GSM과 2-MIB 농도가 각각 1 ng/L 농도의 합성수를 제조하여 분석하였으며, 신호대 잡음비가 (signal to noise, S/N) 3인 농도를 추정하였다. 추정된 검출한계는 GSM과 2-MIB 각각 ~0.3 ng/L이다. 이 검출한계는 기존의 문헌상에 조사된 검출한계인 10 - 100 ng/L^{4,8}보다 매우 향상된 것으로 나타났다. 후각감지농도보다 낮은 농도의 시료도 분석이 가능함을 알 수 있다.

본 실험에 사용된 분석법의 검출한계가 향상된 것은 SIM mode를 이용한 MS의 선택성 향상과, 분해능 향상에 의한 방해물질 제거효과에 의한 것으로 보인다. 또한 염화나트륨과 무수황산나트륨의 경우 구운 것을 사용하는 것이 오염물의 피이크에 의한 방해가 줄어든 것으로 보인다.

3.3 실제 시료의 분석

실제 시료의 경우도 회수율 및 검출한계 측정과 같은 방법으로 추출을 실시하였으며 외부표준물질을 이용한 정량분석 시 실험을 통해 결정된 회수율로 농도를 보정해 주었다. 또한 동일 시료에 대한 반복분석의 표준편차는 회수율의 표준편차와 비슷한 결과를 나타내었다. Fig. 2는 GSM과 2-MIB로 오염된 실제 하천수의 분석으로 얻은 선택이온 크로마토그램을 보여준다. 두 물질 모두 여러 가지 방해 물질로부터 잘 분리되어 검출되고 있음을 보여주어 이 분석법이 실제시료에도 유용하게 사용될 수 있음을 보여준다.

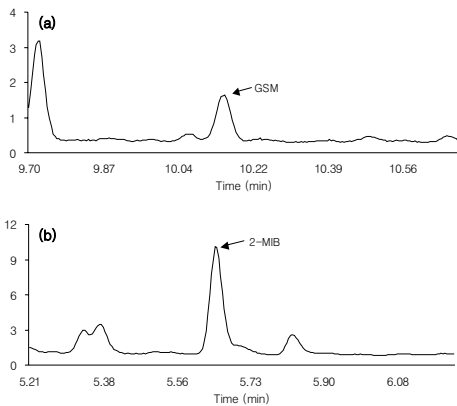


Fig 2. GC/MS-SIM chromatograms of geosmin, $[M - C_5H_{10}]^+$, at m/z 112.0885 (a) and 2-methylisoborneol, $[M - C_8H_{16}O]^+$, at m/z 95.0861 (b) from river sample: The measured concentrations of geosmin and 2-methylisoborneol were (4.2 ± 0.4) ng/L and (44 ± 4) ng/L, respectively.

이 분석법을 사용하여 2002년 겨울 국내 여러 곳의 하천과 강에서 채취한 물과 이를 실험실에서 정수한 물을 분석하였다. 대부분의 하천수에서는 이 실험법의 검출한계 내에서 GSM과 2-MIB이 검출되지 않았다. 그러나 일부 하천에서는 이 두 물질의 후각 감지농도인 4 - 20 ng/L보다 높지 않은 농도로 검출되었고 한 하천 (하천 A)에서는 후각 감지농도 보다 높게 나타났다. Table 4는 하천 A의 원수와 이를 실험실에서 정수한 후의 농도변화를 나타낸다. 일반적인 상수 처리 과정과 비슷한 입상상 제거과정을 거쳤을 때 GSM과 2-MIB 농도가 크게 낮아지지 않았지만 활성탄 필터를

통과한 이후에는 70% 정도 낮아졌음을 관찰할 수 있었다.

Table 4. Winter 2002: Concentrations of geosmin and 2-methylisoborneol in riverwater and water after treatment

	Raw water	Treatment 1 ^a	Treatment 2 ^b
Geosmin (ng/L)	4.2 ± 0.4	2.8 ± 0.3	1.3 ± 0.1
2-methylisoborneol (ng/L)	44 ± 4	33 ± 3	18 ± 2

* The numbers after "±" are the expanded uncertainties of the measurement results in the level of confidence of 95%

a. Treatment 1 : filtering particles using 1 μ m filter

b. Treatment 2 : treatment 1 + activated carbon filtering

4. 결론

수중에 극미량 존재하는 대표적인 냄새 유발 물질인 geosmin (GSM)과 2-methylisoborneol (2-MIB)에 대한 *n*-hex산 전처리에 이은 GC/MS 분석법을 연구하였다. 이 두 물질에 대한 이 분석법의 검출한계는 후각 감지농도 보다 매우 낮아 물 중의 냄새 유발물질의 분석은 물론 강이나 하천, 정수장의 모니터링에도 매우 유효할 것으로 기대된다. 본 실험실에서 국내 여러 곳의 하천수에 대한 GSM과 2-MIB 실태를 조사한 결과 겨울철 갈수기에 GSM과 2-MIB의 농도가 후각 감지농도 이상인 곳도 발견되었으며 일반적인 정수처리 후에도 이 오염물이 크게 줄어들지 않아 이런 경우에 특별한 정수처리가 요구됨을 알 수 있었다. 현재 본 실험실에서는 SPME, P&T 및 headspace 법을 이용한 추출법으로 분석 자동화를 연구하고 있으며, 추출법간 분석정확도 및 검출한계를 비교중이다.

참고 문헌

1. A. Bruchet, C. Hochereau, *Analysis Magazine*, **25**(7), M32-M34(1997)
2. I. H. Suffet, D. Khiari, A. Bruchet, *Wat. Sci. Tech.*, **40**(6), 1-13(1999)
3. A. J. Hassett, E. R. Rohwer, *J. Chromatogr.*, **A849**, 521-528(1999)
4. S. W. Lloyd, J. M. Lea, P. V. Zimba, C. C.

- Grimm, *Wat. Res.* **32**(7), 2140-2146(1998)
5. 환경부, “수질오염 공정시험법”, 1997, 환경부, 서울, 한국
6. S. B. Watson, B. Brownlee, T. Satchwill, E. E. Hargesheimer, *Wat. Res.* **34**(10), 2818-2828(2000)
7. Y.-G. Ahn, J.-B. Seo, J. Hong, *Anal. Sci. Tech.* **14**(5), 392-399(2001)
8. E. D. Conte, C.-Y. Shen, P. W. Perschbacher, D. W. Miller, *J. Agric. Food Chem.* **44**, 829-835(1996)
9. S. W. Lloyd, C. C. Grimm, *J. Agric. Food Chem.* **47**, 164-169(1999)

K C I