

## HS-SPME-GC/MS를 이용한 먹는 샘물 중 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 정량

김 종 훈\*

전주대학교 대체의학대학 환경보건학과  
(2010. 8. 24. 접수, 2011. 2. 22. 승인)

### Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in bottled waters by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry

Jong-Hun Kim\*

Department of Environment, health science, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea  
(Received August 24, 2010; Accepted February 22, 2011)

**요 약:** 국내 시중에 유통되어 음용되고 있는 먹는 샘물(생수) 30 종과 가정으로 공급되는 수도물 9종 중의 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌을 고체상미량추출법을 사용하여 정량하였다. 정지상은 100  $\mu$ m PDMS fiber를 이용하였고, 실험조건은 실온에서, 교반시간 1200 RPM G, 흡착시간 4 분, 탈착시간 1 분 이었다. 정량은 표준검량선법을 사용하였다. 평균검출한계는 벤젠 0.39 ( $\pm$ 0.04) ng/mL, 톨루엔 0.08 ( $\pm$ 0.04) ng/mL, 에틸벤젠 0.04 ( $\pm$ 0.01) ng/mL, o-자일렌 0.05 ( $\pm$ 0.02) ng/mL 이었다. 30 종의 먹는 샘물(생수)조사 결과 벤젠과 o-자일렌은 모든 시료에서 검출되지 않았으며, 톨루엔의 경우는 11 개의 시료, 에틸벤젠은 3 개의 시료에서 검출되었다. 검출된 물질의 각각의 농도범위는 0.24 ( $\pm$ 0.09)~2.95 ( $\pm$ 0.08) ng/mL, 0.08 ( $\pm$ 0.06)~0.93 ( $\pm$ 0.10) ng/mL였다.

**Abstract:** The amount of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene (BTEX) in 30 kinds of bottled waters purchased from market and 9 kinds of tap waters from home were determined using headspace solid phase microextraction (HS-SPME). The sample was stirred at 1200 RPM G for 4 min using a magnetic bar with 100  $\mu$ m PDMS as adsorbent for BTEX. Then it was desorbed from the fiber for 1 min at room temperature. Quantitation was achieved using standard calibration method. The limit of detection was determined as benzene 0.39 ( $\pm$ 0.04) ng/mL, toluene 0.08 ( $\pm$ 0.04) ng/mL, ethylbenzene 0.04 ( $\pm$ 0.01) ng/mL, and o-xylene 0.05 ( $\pm$ 0.02) ng/mL. Benzene and o-xylene were not detected in any samples, but toluene was detected in 11 samples, and ethylbenzene was detected just in 3 samples among 30 investigated bottled waters. The concentration range of investigated materials for toluene and o-xylene were 0.24 ( $\pm$ 0.09)~2.95 ( $\pm$ 0.08) ng/mL, 0.08 ( $\pm$ 0.06)~0.93 ( $\pm$ 0.10) ng/mL, respectively.

**Key words:** BTEX, bottled water, tap water, GC/MS, SPME

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)63-220-2522 Fax : +82-(0)63-220-2054

E-mail : mckim123@jj.ac.kr

www.kci.go.kr

## 1. 서 론

음용수 즉 먹는 물은 통상 사용하는 자연 상태의 물, 또는 자연 상태의 물을 먹는데 적합하게 처리한 수도물, 먹는 샘물 등을 말한다. 샘물이란 암반대수층 안의 지하수 또는 용천수 등 수질의 안전성을 계속 유지할 수 있는 자연 상태의 깨끗한 물을 먹는 용도로 사용하기 위한 원수를 말한다. 반면 먹는 샘물(생수)은 먹는 물에 포함되며 자연 상태의 깨끗한 샘물을 그대로 음용하는 것이 아니라 다시 한 번 물리적인 처리 과정을 거친 물이라는 점이 다르다. 최근 환경오염의 심각성과 지하수, 수도물 오염 등으로 먹는 샘물 제조 및 판매업자와 음용 인구가 급속도로 늘어나고 있다. 정부에서도 이러한 먹는 물에 대한 관리를 위하여 1995년 1월에 먹는 물 관리법을 제정하여 먹는 물의 수질관리기준, 제조와 영업활동, 환경영향 조사 등에 대한 기준을 정하여 법으로 관리하고 있다.<sup>1</sup> 대부분의 국가에서는 지표수 또는 지하수 등을 소독한 수도물을 음용수로 공급하고 있으며, 지표수와 지하수는 오염된 환경에 의해 다양한 종류의 오염물질이 유입되고 있다. 세계보건기구(World Health Organization, WHO)에서는 2000 여종의 오염물질이 유입될 수 있고 이 중 750 여종이 검출되었으며 그 중 발암성 물질, 변이원성 물질 등 많은 유독물질이 음용수에 포함되어 있다고 보고하고 있다.<sup>2</sup> 현재 각 국가에서는 인체에 유해한 화합물의 허용농도를 mg/L 또는 µg/L 단위로 규제하고 있다. 이들 중 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 물질의 주요 국가의 수질 기준을 Table 1에 나타냈다.

이들 물질 중 벤젠은 잘 알려진 발암물질이다. 또한 발암성 이외에도 빈혈, 혈소판 감소 등이 주된 건강영향으로 꼽힌다.<sup>3</sup> 국제암연구센터(IARC), 세계보건기구(WHO) 등에서도 명백한 인체 발암물질로 규정되어 있으며, 우리나라에서도 환경부에서 일상 생활용품 사용 규제를 위한 조사 계획을 밝혔을 정도의 유해화학물질이다. 이에 따라 우리나라는 환경부 고시 '먹는 물 수질 기준 및 검사 등에 관한 규칙'에 의해 벤젠의

먹는 물 기준을 10 ng/mL로 두고 있다. 미국의 경우는 우리나라보다 엄격하게 먹는 물 기준(최대오염물질 허용수준 MCL, maximum contaminant level)을 5 ng/mL로 두고 있다.<sup>4</sup> 그러나 벤젠은 발암물질로 미량이라도 인체 위해도를 증가시키므로 미국에서는 최대오염물질 허용량목표(MCLG, Maximum Contaminant Level Goal)를 0으로 설정하고 있다.<sup>5</sup>

휘발성 물질을 분석하기 위한 주요 시험법으로는 headspace extraction<sup>5</sup>과 purge and trap<sup>5,6</sup>을 사용하여 정량하며, 반 휘발성물질은 SPE (solid phase extraction),<sup>5</sup> liquid-liquid extraction<sup>5,7</sup>을 사용한다. 그러나 고체상미량추출법은<sup>5,8-10</sup> 휘발성과 반 휘발성물질 2가지 물질 모두다 적용이 가능하다. 고체상미량추출법은 1980년대 후반 C. L. Arthur와 캐나다 워터루 대학의 J. Pawliszyn에 의해 개발되어 현재까지 3,000 여편의 논문이 발표되어 있다.<sup>11,12</sup> 국내에서도 고체상미량추출법이 환경,<sup>13</sup> 식품,<sup>14,15</sup> 의학,<sup>16</sup> 전기전자<sup>12</sup> 등의 여러 분야에 광범위하게 적용되고 있다.

SPME 분석에서 중요한 부분은 다음 4가지를 들 수 있다. 첫째 흡착 섬유의 종류를 선택해야 한다. 흡착섬유의 종류로는 무극성인 PDMS와 극성인 Polyacrylate, CW-DVB, CW-TPR와 두 극성이 모두 존재하는 PDMS/DVB, CAR/PDMS, DVB/CAR/PDMS가 상용화되어 있다.<sup>17</sup> 둘째, 흡착 섬유와 수용성 시료간의 분배계수를 증가시키기 위한 정지상의 선택문제는 매우 중요한 실험인자가 된다.<sup>18</sup> 또한 분배계수를 변화시키는 실험인자들로 흡착 시 온도, 염석효과(salt effect)나 시료의 pH 조절이 있다. 셋째, 시료 매트릭스로부터 흡착 섬유로의 분석물들의 이동시간에 의해 추출속도가 결정된다.<sup>5</sup> 이는 고형체 시료에서는 고형체로부터 분석물질이 탈착되는 속도, 대기나 액체시료를 통한 분석물들의 이동속도, 흡착섬유상 내로 분석물질이 확산되는 속도로 이루어진다. 이와 같이 분석물들을 빠르게 추출하기 위해 휘젓기의 형태로 실험이 이루어진다.<sup>19</sup> 또한 휘젓기 방법은 자석 젓개, 용액 중 흡착 섬유 휘젓기, sonication 처리나 흐름 액체 시료에 흡착 섬유 담그기가 있다.<sup>9</sup> 넷째, 주입구 내에서 분석물질의 탈착문제는 크로마토그래피의 분리 효과와 정량의 정밀도에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup>

SPME는 분배평형을 이용한 기술이므로 특정 화합물, 특히 소수성 화합물에 대해 매우 선택적이며 분석물질이 흡착섬유와 시료 간에 평형에 도달하기까지 짧은 시간이 소요되기 때문에 시료채취와 추출이 빠르게 진행되며 현장 시료 채취에 이상적이다.<sup>20,21</sup> 또

Table 1. The established criteria of BTEX (unit: µg/mL)

Matter	Korea	WHO	U.S. EPA
Benzene	0.01	0.01	0.005
Ethylbenzene	0.3	0.3	0.7
Xylene	0.5	0.5	10
Toluene	0.7	0.7	1

smooth liquid coating을 사용할 수 있어서 막힘의 문제를 제거할 수 있고 headspace에서 채취 가능하여 매우 복잡한 물질에서 분석물질을 추출할 수 있으며 분석물질이 추출된 시료는 다른 분석에 사용될 수 있다.<sup>18,21,22</sup> 무엇보다 다른 시험법에 비해 우수한 점은 추출 및 주입에 용매가 필요하지 않아서, 사용된 용매에 의한 2차 오염물이 발생되지 않고 신속히 빠른 시간내에 분석할 수 있다는 것이다.<sup>14,17,23-26</sup>

음용수 및 토양에서 BTEX에 관한 정량적 연구가 PDMS,<sup>27</sup> PDMS-DVB,<sup>28</sup> CAR-PDMS,<sup>27,29</sup> DVB-CAR-PDMS,<sup>30</sup> PLAC(porous layer activated charcoal),<sup>31</sup> PA fiber 등 다양한 섬유를 사용하여 이루어졌다. 연구자는 100  $\mu$ m PDMS fiber를 이용하여 비타민 드링크제품 중 벤젠의 미량정량방법을 연구하였으며<sup>12</sup> 본 연구에서는 이를 확장시켜 시중에 유통되어 음용되고 있는 먹는 샘물(생수)과 가정에서 공급되는 수도물 중의 BTEX의 농도를 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 분석기기

기체크로마토그래프-질량분석기로는 17A 기체크로마토그래프와 QP 5000 사중극자 분석관(quadrupole) 질량분석기(Shimadzu, Tokyo, Japan)을 사용하였다. GC/MS 분석을 위한 모세관칼럼은 DB 5 cross linked 5% phenyl methylsilicone fused-silica capillary column (30 m $\times$ 0.25 mm I.D., 0.12  $\mu$ m film thickness, J & W Scientific, USA)을 사용하였다. 오븐 온도는 처음 70  $^{\circ}$ C에서 3분간 머물게 한 후 1분당 40  $^{\circ}$ C 씩 올려 200  $^{\circ}$ C 까지 상승하게 하였으며 시료 주입구(injector)와 검출기(detector)의 온도는 각각 250  $^{\circ}$ C로 하였다. 시료 주입 방법은 분할 주입법(split)으로 분할 비는 2:1로 하였다. 운반기체는 헬륨(99.9999%)을 사용하였고 유속은 1.5 mL/min 이었다. 이온화 에너지는 70 eV 이었으며 생성된 이온들을 SIM (selected ion monitoring)방법을 사용하여 정량하였다. SPME fiber에 흡착된 분석대상물질은 GC 주입구에서 탈착되어 GC 캐필러리 컬럼 내로 주입되며 Table 2의 분석조건에 따라 분석하였다.

### 2.2. 시약 및 기구

용매인 methanol ( $\geq$ 99.9%)과 분석물질 benzene ( $\geq$ 99.9%), toluene ( $\geq$ 99.9%), ethylbenzene ( $\geq$ 99.8%), o-xylene ( $\geq$ 98%)은 Sigma-Aldrich (Milwaukee, USA)사의 특급시약을 사용하였다. 또한 실험에 사용된

Table 2. GC/MS operating conditions for determination of BTEX

GC/MS	
GC/MS	- 17A Gas-Chromatography, QP 5000 Quadrupole Mass Spectrum (Shimadzu)
Column	- DB-5 cross-linked 5% phenyl methylsilicone fused-silica capillary column (30 m $\times$ 0.25 mm I.D., 0.25 $\mu$ m film thickness, J&W Scientific, USA)
Oven temp.	- BTEX : 70 $^{\circ}$ C (3 min) next 200 $^{\circ}$ C (40 $^{\circ}$ C/min)
Injector temp.	- 250 $^{\circ}$ C
Detector temp.	- 250 $^{\circ}$ C
Injection type	- split ratio 2:1
Carrier gas	- helium (99.9999%)
Flow rate	- 1.5 mL/min
Ionization mode	- EI (70 eV)

정제수는 모두 Milli-RO system을 통과한 3차 증류수를 사용하였다. 바이알은 40 mL 투명 바이알과 PTFE (polytetrafluoroethylene) 재질로 된 스크류 뚜껑과 Silicon 마개(Aldrich)를 사용하였다. 또 RPM 조절이 가능한 디지털 교반기와 옥타곤 스틸바 22 mm를 사용하였으며 SPME 추출을 위한 fiber는 Supelco (Chicago, USA)사로부터 100  $\mu$ m PDMS를 구입하여 사용하였다.

### 2.3. 기기분석방법

SPME fiber에 흡착된 분석대상물질은 GC 주입구에서 탈착되어 GC 캐필러리컬럼 내로 주입되며 Table 3의 기기분석 조건에 따라 분석하였다. Scan mode에서 대상물질 및 내부표준물질의 질량스펙트럼을 확인한 후, 각 물질별로 피크가 가장 큰 1 개의 특성이온을 선택하여 선택이온검출법(SIM)으로 검출하였다.

### 2.4. 시료

BTEX 분석에 사용된 시료인 시판 생수는 2008년 10월부터 11월까지 3차례에 걸쳐 전주시 대형마트, 편

Table 3. Molecular weight, Characteristic masses, Retention time of BTEX from 100 ppm standard solution

	Molecular weight	Characteristic masses	Retention time (min)
Benzene	78.11	78	1.5
Toluene	92.14	91	1.98
Ethylbenzene	106.17	*106, 91	2.88
o-Xylene	106.17	*106, 92	3.29

\*Selected masses

의점, 백화점 등에서 30여종을 구입하였으며 시판생수와 비교검토하기 위한 수돗물은 전주 시내 가정집 9곳, 또한 지하수 1곳을 선정하여 채수하였다.

## 2.5. 실험방법

### 2.5.1. SPME 분석조건 확립

디지털교반기를 이용하였으며 교반속도는 그 동안 BTEX와 벤젠 실험에서 보고된 1200 RPM G<sup>32</sup> 로 고정하였다. 교반속도를 1200 RPM G로 고정한 후 흡착시간 조건은 2, 4, 8분으로 하여 흡착량이 가장 크고 직선성이 우수한 값을 나타내는 경우의 흡착시간을 정하였다. 또한 시료의 분석 온도는 온도를 높이거나 낮추지 않은 실온상태 그대로 시험 하였다.

### 2.5.2. 표준용액 제조 및 검정곡선의 작성

benzen, toluene, ethylbenzene, o-xylene을 메탄올 용매에 녹여 100 µg/mL의 BTEX 저장용액을 만들었다. 이를 희석하여 1,000 ng/mL 표준용액을 제조하여 냉장보관하고 그 다음 40 mL vial을 이용 증류수로 전량 25 mL로 하여 각각의 vial에 0, 5, 10, 15, 20 ng/mL의 농도로 만들고 교반기에 1200 RPM G로 교반하여 4분 동안 흡착시키고 1분 동안 탈착시키는 방법으로 검정곡선을 작성하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 100 µm PDMS fiber에 의한 시간에 따른 물질별 흡착량

연구자는 기 발표된 논문에서<sup>15</sup> 비타민 드링크 제품 중 벤젠의 미량분석에서 100 µm PDMS fiber와 65 µm PDMS/DVB fiber의 흡착량과 정밀도를 측정 한 결과 흡착량에 있어서는 65 µm PDMS/DVB 가 100 µm PDMS fiber 보다 매우 우수하였다. 그러나 실제 시료인 비타민 드링크제품에 적용한 결과는 재현성 있는 결과를 얻지 못했고 오히려 100 µm PDMS fiber를 사용한 경우에 비록 흡착량은 적으나 재현성 있는 검량선 작성으로 비타민 드링크 제품 중 벤젠을 정량분석 하였다.

이 결과를 응용수에 확장시켜 100 µm PDMS fiber를 사용하여 시간에 따른(2분, 4분, 8분) 10 ng/mL benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene 용액이 함유된 시료 25 mL의 면적비를 Fig. 1에 나타냈다. 이때 선택한 바이알 내 자석막대의 교반속도는 1200 RPM G로 고정하였는데 이 값은 BTEX 분석 시 가장 좋은 효율을 나타내는 값으로 보고된바 있다.<sup>18</sup> Fig. 1에서

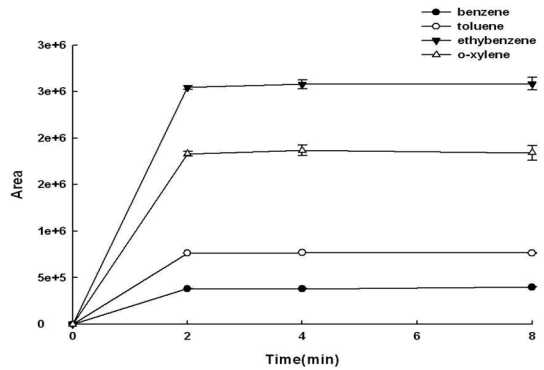


Fig. 1. Absorption time profiles obtained for standard solutions analysed by HS-SPME at 1200 RPMG.

보면 2 분에서 시작한 최대 봉우리면적이 4 분과 8 분까지 지속됨을 보이고 있다. 이것은 이들 물질의 흡착평형이 처음 2 분에 시작하여 최대 4 분과 8 분까지 지속된다고 판단된다. 따라서 본 실험에서는 안전성과 시간을 절약하기 위해 2 분과 8 분의 중간 흡착시간을 4 분으로 하였으며 교반속도를 1200 RPM G로 하였다.

이와 같은 전 처리법으로 0, 5, 10, 15, 20 ng/mL의 BTEX 혼합용액에서 작성된 표준검정곡선이 Fig. 2이고 각각의 물질(benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene)에 따른 회귀분석에 의한 상관계수( $R^2$ ) 값은 각각 0.9911, 0.9940, 0.9962, 0.9945이었다.

### 3.2. 검량선 및 검출한계

검출한계 또는 검출가능한 바탕과 “상당히 다른” 분석물질의 최소량이다. 즉 분석물질이 없는 시료의 약 1%만이 검출한계보다 더 큰 신호를 준다는 이론을<sup>33</sup> 표준검량선법에 적용 각각의 시료 농도를 계산하

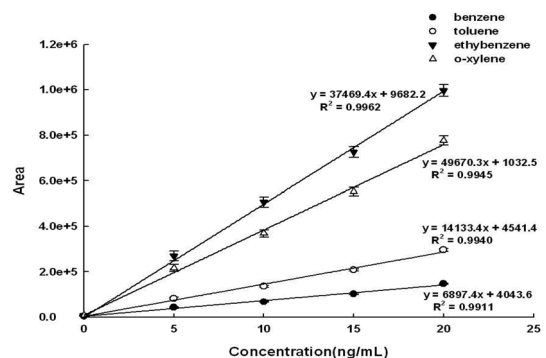


Fig. 2. Standard calibration curve for BTEX obtained by HS-SPME-GC/MS.

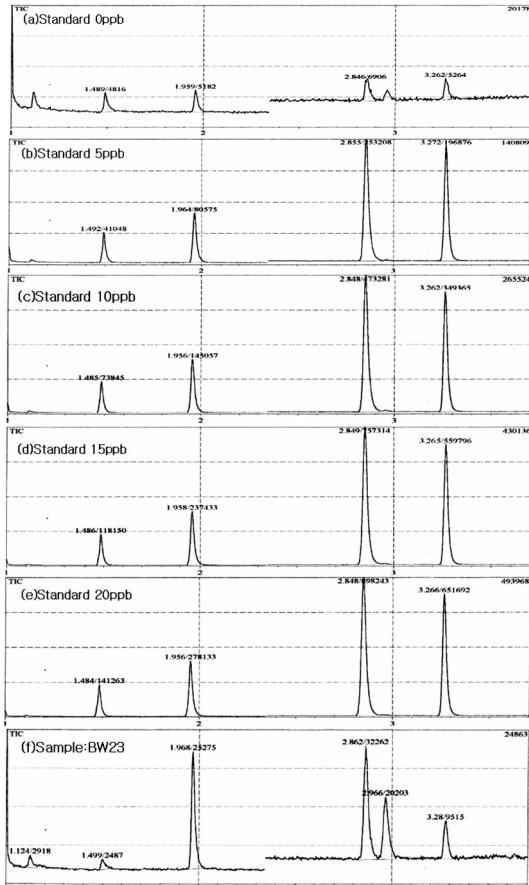


Fig. 3. GC/MS-SIM chromatogram of a) blank, b) 5, c) 10, d) 15, e) 20 ug/mL BTEX standard solution, and f) samples (BW23).

었다. 또 Table 3에는 BTEX 100 ppm의 standard solution을 이용하여 scan mode로 먼저 characteristic masses, retention time 으로 정성분석한 결과로부터 SIM mode 검출 시 필요한 BTEX 각각의 molecular weight, characteristic masses, retention time을 나타내었다.

먹는 샘물 중 BTEX의 정량분석 조건과, Table 2의 선택이온과 머무름 시간을 적용하여 얻은 BTEX의 농도별 표준용액의 크로마토그램과 시료 중 농도가 높은 대표적인 시료(BW23)의 크로마토그램은 Fig. 3과 같다.

표준검량선법에 의한 시료의 정량분석은 정량 시마다 BTEX 혼합용액의 농도 0 ~ 20 ng/mL 범위에서 직선성을 확인하였고, 이를 근거로 표준검량선법을 이용하여 정량하였다. 검출 한계값은 S/N 비가 3인 농도 3 ng/mL BTEX 혼합액을 5 회 측정하여 그 표준편차를 각각의 물질의 검량선 기울기로 나누는(3 s/m) 최소검출 가능 농도 값으로 계산하였고<sup>33</sup> 각각의 시료에 대한 정량결과와 일자, 회귀식, 상관계수, 검출한계를 Table 4에 나타냈다.

Table 4에서 상관계수( $R^2$ ) 값은 각각 benzene 0.9846 ~ 0.9934, toluene 0.9876 ~ 0.9940, ethylbenzene 0.9888 ~ 0.9945, o-xylene 0.9866 ~ 0.9962 범위이며 매우 좋은 직선성을 나타냈다. 검출한계 값은 benzene 0.34 ~ 0.42 ng/mL, toluene 0.04 ~ 0.14 ng/mL, ethylbenzene 0.03 ~ 0.05 ng/mL, o-xylene 0.03 ~ 0.07 ng/mL 의 범위였고 평균은 각각 0.39 ( $\pm 0.04$ ) ng/mL, 0.08 ( $\pm 0.04$ ) ng/mL, 0.04 ( $\pm 0.01$ ) ng/mL, 0.05 ( $\pm 0.02$ ) ng/mL로 ppt 수준의 낮은 농도까지 검출이 가능하였다.

Table 4. Simple linear regression results for standard calibration

Analysis date	Matter	Regression eqn.	Coefficient of correlation ( $R^2$ )	Detection limit (ng/mL)	Sample name
16, Oct, 2008	Benzene	$y = 8166.1x + 4836.2$	0.9846	0.34	TW1~GW1
	Toluene	$y = 15752 + 11830$	0.9876	0.07	
	Ethylbenzene	$y = 53535x + 28999$	0.9888	0.05	
	o-Xylene	$y = 39052x + 33445$	0.9866	0.07	
30, Oct, 2008	Benzene	$y = 7029.8x + 5783.4$	0.9934	0.42	BW1~BW23
	Toluene	$y = 14118x + 8430.4$	0.9915	0.14	
	Ethylbenzene	$y = 45761x + 17715$	0.9921	0.03	
	o-Xylene	$y = 33609x + 17450$	0.9912	0.03	
7, Nov 2008	Benzene	$y = 6776.2x + 5861.6$	0.9911	0.42	BW24~BW30
	Toluene	$y = 14133x + 4541.5$	0.9940	0.04	
	Ethylbenzene	$y = 496709x + 1032.5$	0.9945	0.05	
	o-Xylene	$y = 37469x + 9682.1$	0.9962	0.06	

### 3.3. 먹는 샘물(생수) 중 BTEX 농도

먹는 샘물 중 BTEX의 정량결과를 Table 5에 나타냈다. 이 시료들은 2008년 10월 ~ 11월 사이에 전주지역 대형마트, 편의점 등과 유명백화점에서 소비되고 있는 25 개사 30 종의 국산생수(25 개)와 수입생수(5 개)를 구입하여 함유량을 조사하였다. 조사 결과 먹는 샘물 30 개 제품 중에서 benzene과 o-xylene은 모든 제품에서 전혀 검출되지 않았고 toluene은 11 개 제품에서 검출되었으며 함유량이  $nd \sim 2.95 \text{ ng/mL}$ 의 농도 범위를 나타내었다. 그리고, ethylbenzene은 3 개의 제품에서 함유량이  $nd \sim 0.93 \text{ ng/mL}$ 의 농도 범위를 나타냈다.

먹는 샘물을 수입제품과 국산제품으로 나누어 보면 수입된 먹는 샘물의 경우 전체 5 종류 중 시료 BW23

은 toluene, ethylbenzene이 동시 검출되었으며 이 제품을 제외한 4 종류의 샘물에서는 BTEX가 검출되지 않았다. 국산샘물의 경우 25 종류 중 10 개의 제품에서 toluene과 ethylbenzene이 검출되었는데 대부분이 미량의 toluene이었으며 범위는  $nd \sim 2.27 \text{ ng/mL}$ 의 농도를 나타냈다. 시료 BW29에서는 toluene, ethylbenzene이 함께 검출되었다. 수입산 시료 BW23과 국산 시료 BW29 2개의 제품은 toluene, ethylbenzene이 동시에 검출되었는데 이 제품들은 일반적인 먹는 샘물이 아닌 탄산이 들어 있는 제품이었다. 그러나 toluene과 ethylbenzene은 우리나라 먹는 물 수질 기준인 toluene  $700 \text{ ng/mL}$ , ethylbenzene  $300 \text{ ng/mL}$ 과 비교해 볼 때 시중에 유통되고 있는 30 종의 먹는 샘물 제품의 BTEX 함량

Table 5. Analysis results of various bottled water (n=3\*)

(unit : ng/mL)

Sample name	Company	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-Xylene
BW1	NS사	nd	nd	nd	nd
BW2	CK사	nd	1.39( $\pm 0.08$ )	nd	nd
BW3	DW사	nd	0.24( $\pm 0.09$ )	nd	nd
BW4	SJ사	nd	1.11( $\pm 0.05$ )	nd	nd
BW5	HC사	nd	nd	nd	nd
BW6	LD사	nd	nd	nd	nd
BW7	SC사	nd	2.95( $\pm 0.08$ )	nd	nd
BW8	HT사	nd	0.65( $\pm 0.09$ )	nd	nd
BW9	SS사	nd	nd	0.93( $\pm 0.10$ )	nd
BW10	KH사	nd	nd	nd	nd
BW11	HT사	nd	2.27( $\pm 0.09$ )	nd	nd
BW12	PM사	nd	nd	nd	nd
BW13	DM사	nd	nd	nd	nd
BW14	SP사	nd	1.75( $\pm 0.06$ )	nd	nd
BW15	YR사	nd	nd	nd	nd
BW16	HI사	nd	nd	nd	nd
<sup>§</sup> BW17	LD사	nd	nd	nd	nd
<sup>§</sup> BW18	HS사	nd	nd	nd	nd
<sup>§</sup> BW19	LD사	nd	nd	nd	nd
<sup>§</sup> BW20	YB사	nd	nd	nd	nd
BW21	SF사	nd	nd	nd	nd
BW22	YH사	nd	0.71( $\pm 0.10$ )	nd	nd
<sup>§</sup> BW23	SF사	nd	1.21( $\pm 0.05$ )	0.31( $\pm 0.04$ )	nd
BW24	NY사	nd	0.67( $\pm 0.11$ )	nd	nd
BW25	PR사	nd	nd	nd	nd
BW26	KY사	nd	nd	nd	nd
BW27	DH사	nd	nd	nd	nd
BW28	DY사	nd	nd	nd	nd
BW29	YH사	nd	1.74( $\pm 0.06$ )	0.08( $\pm 0.04$ )	nd
BW30	MH사	nd	nd	nd	nd

\*Repeated 3 times for standard calibration method

<sup>§</sup>Imported bottled waters

www.kci.go.kr

Table 6. Analysis results of tap water &amp; ground water (n=3\*)

(unit : ng/mL)

Sample name	Sampling location	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	O-xylene
TW1	Jungnosong-dong 2street	1.18(±0.04)	nd	nd	nd
TW2	Hyoja-dong 3street	nd	nd	nd	nd
TW3	Songcheon-dong 1street	0.35(±0.08)	nd	nd	nd
TW4	Samchun-dong 1street	2.71(±0.07)	1.30(±.04)	nd	nd
TW5	Seoseohak-dong	nd	nd	nd	nd
TW6	Gim-je sinkog-dong	nd	nd	nd	nd
TW7	Im-sil kwanchon	nd	nd	nd	nd
TW8	Jungnosong-dong 1street	nd	nd	nd	nd
TW9	Hyoja-dong 3street	nd	nd	nd	nd
GW1	Pyeonghwa-dong 1street	nd	nd	nd	nd

\*Repeated 3 times for standard calibration method

은 음용수 기준값에 훨씬 못 미치는 양임을 알 수 있었다.

#### 3.4. 수돗물 및 지하수 중 BTEX 농도

음용수 중 먹는 샘물과 간접 비교하기 위해서 전주 인근의 가정집 수돗물과 지하수를 채수하여 정량하였다. 이들의 BTEX 정량결과를 Table 6에 나타냈다. 표에서 보는 바와 같이 수돗물 9 개, 지하수에서는 ethylbenzene과 o-xylene이 검출되지 않았다. 그러나 benzene이 3 곳에서, 그리고 toluene은 1 곳에서 검출되었으며 그 농도범위는 각각 nd~1.18 ng/mL, nd~1.30 ng/mL이었다. 또한 수돗물 중 benzene, toluene이 동시에 검출된 시료는 TW4 이다. 청정지역으로 판단되는 지하수 1 곳을 선택하여 분석한 결과 BTEX가 검출되지 않아 이를 기준 물질로 정하였다. 먹는 샘물에서는 벤젠이 전혀 검출되지 않았으나 가정집 수돗물에서는 일부 시료에서 벤젠이 미량 검출되기도 하였는데 이는 정수과정에서 유입된 것으로 추측된다. 수돗물 9 곳과 지하수 1 곳은 먹는 샘물과 마찬가지로 우리나라 수질 기준을 넘지 않아 BTEX 면에서는 음용수로 안심하게 음용할 수 있다고 판단된다.

이와 같이 먹는 샘물과 수돗물, 지하수에서의 BTEX 함유량 조사 결과 우리나라 먹는 물 수질 기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다. 또 먹는 샘물의 경우 toluene, ethylbenzene이 검출되고 수돗물에서는 toluene, benzene이 검출되었으나 이들 시료 모두가 음용수 수질기준을 상회하는 제품과 지역은 없었다.

## 4. 결 론

1. 현재 시중에 시판되고 있는 먹는 샘물(생수) 30

종류(국내25, 수입5)와 전주시 수돗물 9 곳, 기준물질로 지하수 1 곳을 선택하여 100 µm PDMS fiber를 이용하여 빠르고 간편하게 낮은 농도 범위까지 BTEX를 조사하였다.

2. 100 µm PDMS fiber를 이용하여 농축과정 없이 표준검량선법을 이용하여 정량분석 하였고 각 물질의 평균검출한계는 benzene 0.39(±0.04) ng/mL, toluene 0.08(±0.04) ng/mL, ethylbenzene 0.04(±0.01) ng/mL, o-xylene 0.05(±0.02) ng/mL 이었다.

3. BTEX가 생수에서는 toluene이 nd~2.95 ng/mL 농도 범위로 검출 되었고 ethylbenzene은 nd~0.93 ng/mL의 범위로 검출되었다. 그러나 수돗물의 경우는 benzene이 nd~2.71 ng/mL, toluene이 nd~1.30 ng/mL이 검출되었다. 즉 먹는 샘물의 경우 toluene, ethylbenzene이 검출되는 것에 반하여 수돗물에서는 toluene, benzene이 검출되는 특성을 갖고 있었다. 그리고 먹는 샘물(생수)의 조사에서는 일반 생수가 아닌 탄산이 첨가 되어 있는 먹는 샘물에서 toluene, ethylbenzene이 동시에 검출되는 특징을 보였다.

4. 먹는 샘물, 수돗물, 지하수에서 BTEX 조사 결과 먹는 물 수질 기준을 초과하는 제품은 없었다.

5. 현재 시판되는 먹는 샘물(생수)과 전주시에서 가정집으로 공급되는 수돗물은 최소한 BTEX에 대하여는 먹는 물 수질기준을 충분히 충족시키고 있음을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. 국립환경연구원, 1997, 먹는물 수질관리기법 개발에 관한 연구 (I).
2. World Health Organization, 2008, Guideline for Drink-

- ing Water Quality(3rd Ed.)
3. 한무영, WHO 음용수 수질 가이드라인(1권, 대한상하수도학회 수도연구회), pp. 79-81, 1999.
  4. <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-voc/benzene>
  5. K. Demeestere, J. Dewulf, Bavo De Witte and Herman Van Langenhove, *J. Chromatogr. A*, **1153**(1-2), 130-144(2007).
  6. Milena Povolo and Giovanna Contarini, *J. Chromatogr. A*, **985**, 117-125(2003).
  7. Sophie Guillot, Mary T. Kelly, Hlne Fenet and Michel Larroque, *J. Chromatogr. A*, **1101**, 46-52(2006).
  8. Ralf Eisert and Karsten Levsen, *J. Chromatogr. A*, **733**, 143-157(1996).
  9. Heather Lord and J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, **885**, 153-193(2000).
  10. J. Pawliszyn, "Applications of solid phase-microextraction", Department of Chemistry University of Waterloo, Waterloo, RSC CHROMATOGRAPHY MONOGRAPHS, 1999.
  11. E. E. Stashenko and J.R. Martinez, *J. of biochemical and biophysical method*, **70**(2), 235-242(2007)
  12. S. Y. Park, K. H. Kim, H. S. Yang, J. Y. Ha, K. H. Lee, and J. W. Ahn, *Anal. Sci. Technol.*, **21**(2), 93-101(2008).
  13. S. W. Ahn and S. W. Chang, *J. Kor. Soc. for Environ. Ana.*, **7**(2), 83-89(2004).
  14. L. K. Gardner and G. D. Lawrence, *J. Agric Food Chem.* **40**, 693-695(1993).
  15. J. H. Kim and K. M. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **20**(3), 237-245(2007).
  16. T. W. Kang, H. S. Pyo and J. K. Hong, *Anal. Sci. Technol.*, **21**(4), 259-271(2008).
  17. D. Louch, S. Moltagh and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **64**, 1187-1199(1992).
  18. G. Ouyang, Y. Chen, L. Setkova and J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, **1097**, 9-16(2005).
  19. J. Pawliszyn, *TrAC*, **14**, 113-122(1995).
  20. T. J. Kim, *Anal. Sci. Technol.*, **15**(5), 51A-62A(2002).
  21. M. Povolo and G. Contarini, *J. Chromatogr. A*, **985**, 117-125(2003).
  22. Z. Zhang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **65**, 1843-1852(1993).
  23. CL. Arthur, *Anal. Chem.*, **62**, 2145-2148(1990).
  24. Z. Zhang, M. J. Yang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **66**, 844-853(1994).
  25. K. F. Pratt and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **64**, 2101-2110(1992).
  26. M. J. Yang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **65**, 2538-2541(1993).
  27. P. Popp and A. Paschke, *Chromatographia*, **46**(7/8), 419-424(1997).
  28. Jie Ji, Chunhui Deng, Wenwen Shen and Xiangmin Zhang, *Talanta*, **69**, 894-899(2006).
  29. O. Ezequerro, B. Pons and M. M. Tena, *J. Chromatogr. A*, **1035**, 17-22(2004).
  30. O. Ezequerro, B. Pons and M. M. Tena, *J. Chromatogr. A*, **999**, 155-164(2003).
  31. D. J. Djozan and Y. Assadi, *Chromatographia*, **45**, 183-189(1997).
  32. Janusz Pawliszyn, "SOLID-PHASE MICROEXTRACTION: Theory and Practice", Course notes, Department of Chemistry University of Waterloo, April 2004.
  33. 김강진, 김하석, 이승호, 이원 역, 최신분석화학(4판, 자유아카데미) pp. 112-113, 2009.