

廢水中 揮發性 有機鹽素化合物의 分析에 관한 研究

水質保全科

金敎鵬 · 朴鍾泰 · 李承洲 · 鄭鍾弼 · 兪炳泰

The Study on the Analysis Method of Volatile Organic Chloride Compounds from Wastewater

Division of Water Preservation

Gyeo Bung Kim, Jong Tae Park, Sung Joo Lee

Jong Pil Jung and Byong Tae Yu

= Abstract =

This study was performed to see the separation characteristics from volatile organic chloride compounds and from kinds of trihalomethane by use of 4 kinds of column, a packed column of DC-550, and 3 kind of wide bore capillary columns of Vocol, DB-17 and DB-1. As a results of test of separation abilities from these columns, DB-17 was shown the best.

The recovery rates and reproducibilities of trichloroethylene and tetrachloroethylene by DB-17 column were very high as 88.7~92.5% and 87.2~93.2% respectively, their relative standard deviation were 1.38~2.11% and 0.84~2.41%. In case use of headspace method, the recovery rates were 86.4~92.5% and 88.7~94.4% respectively, 3.47~4.89%, 2.72~5.23% as relative standard deviation.

緒 論

揮發性 低級 鹽素系 炭化水素類 중에서 대표적인 물질인 Trichloroethylene (TCE)과 Tetrachloroethylene (PCE)은 脫脂力과 難燃性 등 우수한 성질을 갖고 있기 때문에 최근 각종 産業用 溶劑나 洗淨劑로서 다량 사용되고 있으며, 이들 물질은 최근의 發癌性 實驗에 의하여 사람에게 대한 有害性이 명확히 확인되었다^{1,2)}.

揮發性 有機鹽素化合物들은 粘度와 表面張力이 작고 比重이 크기 때문에 地下침투가 용이하여, 중요한 食水源의 하나인 地下水를 종종 汚染시켜 사회문제를 야기시

키고 있다^{3,4)}.

이들 물질에 오염된 地下水를 개선한다는 것은 쉽지 않으며, 그것도 오랜 기간과 막대한 경비를 요하며 더욱 완전한 제거는 不可能한 것으로 알려져 있다^{5,6,7)}.

세계각국에서는 環境汚染 防止對策의 일환으로서 이들 물질이 食水源인 地下水汚染이라는 문제로 대두되어 나온 문제이기 때문에 水質汚染의 문제로서 우선 취급되어지고 있다. 우리나라에서도 근래 保社部 飲用水 水質基準 項目에 이들 물질이 추가되어 시행되고 있으며, 水質環境保全法도 改正되어 폐수 배출허용기준 항목에 이들 항목이 추가되어 立法告示期間을 거쳐 1993년부터 시행되고 있다.

저자들은 1993년 1월부터 1년 동안 서울 각 지역에 소재하고 있는 각종 廢水 배출업소의 廢水를 의뢰받아 검사업무를 遂行하였다. 그 결과 이들 물질의 排出現況을 보면, Trichloroethylene은 주로 조립금속 및 도금폐수에서, Tetrachloroethylene은 세탁 및 섬유 염색폐수에서 많이 檢出되었고, 許容基準値를 초과하여 배출하는 업소도 상당수에 이르렀다.

산업폐수에서 이들 揮發性 有機鹽素化合物의 배출을 감시하고 환경보전의 입장에서 정확한 지도를 행하기 위해서는 이들 물질을 정밀하게 정량하는 것이 상당히 중요하다. 주요한 分析法으로서의 溶媒抽出法, Headspace法 및 Purge & Trap法에 의하여 前處理를 한 후 Gaschromatograph에 導入하는 分析法이 일반적으로 이용되고 있으며^{8,9)}, 현행 우리의 水質環境汚染公定試驗法에서는 溶媒抽出法으로 분석하도록 되어 있으며, 경우에 따라서는 headspace法 또는 Purge & Trap法도 사용할 수 있게 되어 있다.

이들 分析法 중 Purge & Trap法이 測定精度와 感도가 가장 좋기 때문에 微量分析에 많이 이용되고 있으나 기기나 초자의 오염을 받기 쉽다¹⁰⁾. 溶媒抽出法이나 Headspace法은 폐수에서 배출허용기준 適合與否를 검사하는데는 감도면에서 아무런 문제가 없으며, 많은 시료를 短時間에 再現性 좋게 定量하는데는 이들 방법에 의한 정량이 오히려 편리한 경우가 많다.

각종 산업폐수에서 이들 揮發性 有機汚染物質의 검사업무를 수행하면서 도출된 문제점은 溶媒抽出法에서는 폐수중의 高沸點 成分이나 油脂類, 色素 등까지 추출되기 때문에 종종 Gaschromatograph의 컬럼이나 檢出機를 오염시키는 경우가 많았으며, Headspace法은 방해물질의 영향과 回收率이 불충분한 경우가 많았다.

섬유염색, 표백과정과 화학업종 폐수에서 또는 배출수의 色도를 줄이기 위해 다량의 鹽素를 투입하는 경우가 많으며, 이때 동시에 Trihalomethane (THM) 생성량도 또한 많아지게 된다. 이와같은 폐수에서 揮發性 有機汚染物質을 정량분석할 때는 共存하는 Trihalomethane과 같은 물질이 방해하게 된다. 특히 Bromodichloromethane, Dibromochloromethane과 Trichloroethylene의 peak가 충분히 분리되지 않아 정량에 큰 방해받는 경우가 많다. 이때는 여러 종류의 컬럼을 교환, 사용하여 정량하여야만 한다.

본 報告는 低分子量 할로젠 탄화수소의 측정용 컬럼으로서 여러 종류의 컬럼을 선정하여, 각 컬럼에 대한 최

적의 分離特性을 찾아보았으며, 이들 컬럼에 의한 揮發性 有機物質의 回收率과 測定精度를 溶媒抽出法 및 Headspace法에 대해서 검토하였기에 보고하는 바이다.

材料 및 方法

1. 機器 및 試藥

본 실험에서 사용한 Trichloroethylene과 Tetrachloroethylene 및 Trihalomethane 표준용액은 日本 WAKO社 製品의 溶媒抽出用과 headspace用 표준원액을 N-hexane과 Methanol로 각각 단계적으로 稀釋하여 조제하였으며 抽出溶媒인 N-hexane은 WAKO社 製品의 殘留農藥試驗用을 사용하였다.

사용기기는 揮發性 有機汚染物質 정량에 Gas chromatograph (Varian 3700)와 Integrator (Varian 4270)를 각각 사용하였다.

정량에 사용한 Column은

- Packed Column: 80~100mesh의 Chromosorb W (AW-DMCS)에 고정상 액체로 Silicone DC-550을 20% 피복한 내경 2mm, 길이 3m의 Glass column.
- Wide bore Capillary Column: J & W Scientific社 제의 DB-1 (30m×0.53mm ID, Film 3 μ m), DB-17 (30m×0.53 μ m ID, Film 1 μ m), Supelco社 제의 Vocol (30m×0.53 μ m, Film 3 μ m) column을 각각 사용하였다.

2. 實驗方法

본 실험에서 여러가지 column의 分離能과 溶媒抽出法 및 headspace法을 비교, 검토하기 위하여 사용한 시료는 섬유염색, 화학, 금속, 세탁업종의 폐수에 각각 기지의 Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, Chloroform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane, Bromoform 표준액을 添加한 후 사용하였다.

溶媒抽出은 水質環境汚染公定試驗法에 준하여 실험하였다¹¹⁾. 즉 試料 40ml를 Cylinder에 取하여 N-hexane 10ml를 넣어 흔들어 섞고, 정치한 다음에 Hexane층을 Gaschromatograph에 도입하여 정량하였다.

Headspace法은 試料 15ml를 容量 20ml의 Vial에 넣어 rubber 및 aluminum cap으로 밀전한 후 강하게 진

탕하여 20°C의 항온조에 넣고, 1시간 후 기체부분을 Gas tight Syringe를 사용하여 Chromatograph에 주입시켜 표준용액의 Gaschromatogram과 비교하여 시험용액 중의 揮發性 有機物質濃度を 정량하였으며¹²⁾, 이 때 GC의 각 測定條件은 Table 1 및 Table 2와 같다.

Table 1. Gas chromatography condition with a packed column.

| | |
|-------------------|---|
| Column size | 300cm×2mm Glass column |
| Packing Material | Silicone DC-550 20% on Chromosorb W (AW-DMCS) |
| Injection temp | 180°C |
| Detector temp | 210°C |
| Oven temp | 100°C (12min)-4°C/min to 140°C |
| Detector | ECD |
| Carrier gas, Flow | N ₂ , 45ml/min |
| Injection Volume | 3μl |

Table 2. Gas chromatography condition with capillary columns.

| Column | DB-1 | DB-17 | Vocol |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Column Size | 30m×0.53mm ID | 30m×0.53mm | 30m×0.53mm |
| | 3μm film | 1μm film | 3μm film |
| Injection Temp | 180°C | 180°C | 180°C |
| Detector Temp | 210°C | 210°C | 210°C |
| Oven Temp | 45°C (8min)- 2°C/min to 60°C | 45°C (8min)- 2°C/min to 60°C | 45°C (8min)- 2°C/min to 60°C |
| Detector | ECD | ECD | ECD |
| Carrier gas | N ₂ , 8ml/min | N ₂ , 5ml/min | N ₂ , 8ml/min |
| Inj. volume | 1μl | 1μl | 1μl |

結果 및 考察

1. Column의 分離特性 檢討

Trichloroethylene과 Tetrachloroethylene 및 4종류의 THM 혼합표준액을 Packed column(Silicone DC-550) 및 3종류의 Widebore capillary column을 사용해서 측정분석한 Gas chromatogram은 Fig. 1~4와 같다.

DC-550의 packed column을 사용한 경우 6종류의 化合物은 完全하지는 않지만 거의 分離되었다. Capillary column을 사용하여 정량하였을 경우, DB-1

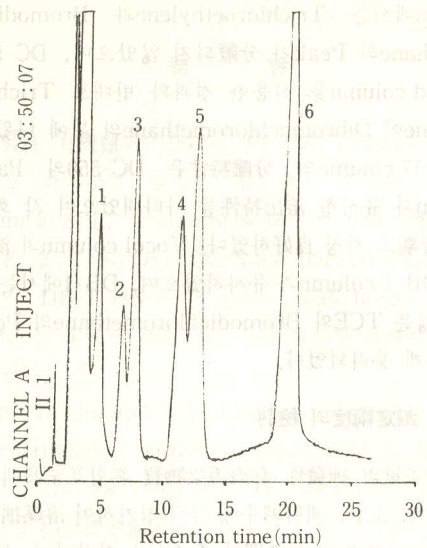


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile organic compounds with 20% silicone DC-550 on chromosorb W AW-DMCS

1. Chloroform, 2. Trichloroethylene, 3. Bromodichloromethane, 4. Tetrachloroethylene, 5. Dibromochloromethane, 6. Bromoform

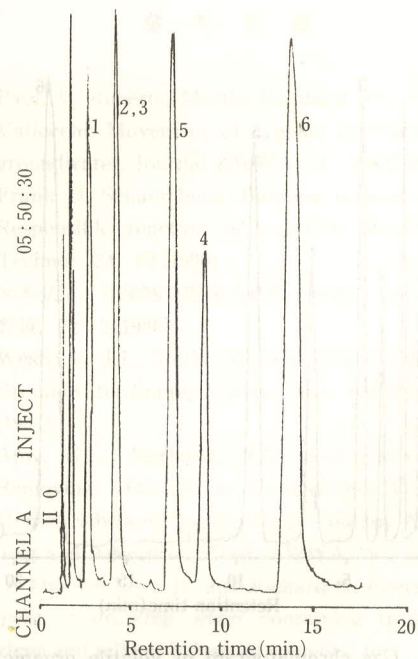


Fig. 2. Gas chromatogram of volatile organic compounds with wide bore capillary column of DB-1. The compound names corresponding to peaks are the same as in Fig. 1.

column에서는 Trichloroethylene과 Bromodichloromethane의 Peak가 分離되지 않았으며, DC-550의 Packed column을 사용한 결과와 반대로 Trichloroethylene이 Dibromochloromethane의 뒤에 나왔다.

DB-17 column의 分離特性은 DC-550의 Packed column과 유사한 溶出特性을 나타내었으며 각 化合物간의 分離도 가장 良好하였다. Vocol column의 溶出特性은 DB-1 column과 유사하였으며, DB-1에서는 分離되지 않은 TCE와 Bromodichloromethane의 Peak도 良好하게 분리되었다.

2. 測定精度的 檢討

低分子량의 揮發性 有機汚染物質 혼합표준용액을 섬유, 화학, 도금, 세탁폐수에 각각 첨가하여 溶媒抽出法, headspace法으로 前處理한 후 GC로 定量하여, 回收率

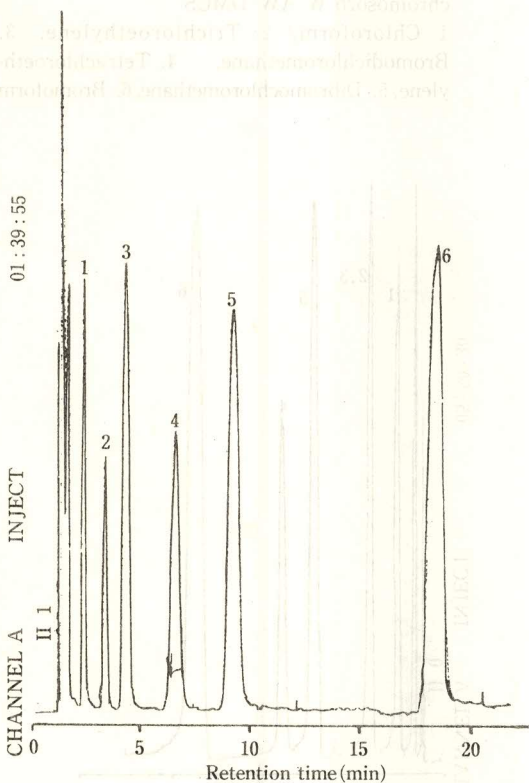


Fig. 3. Gas chromatogram of volatile organic compounds with wide bore capillary column of DB-17. The compound names corresponding to peaks are the same as in Fig. 1.

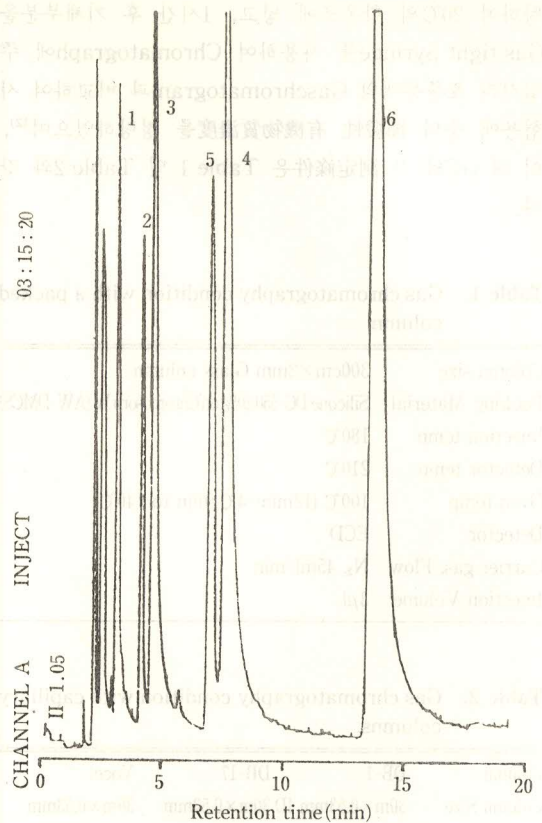


Fig. 4. Gas chromatogram of volatile organic compounds with wide bore capillary column of Vocol.

The compound names corresponding to peaks are the same as in Fig. 1.

및 Retention time에 대한 測定精도를 검토한 결과는 각각 Table 3과 Table 4와 같다.

溶媒抽出法을 사용한 경우의 回收率은 TCE가 88.7~92.5%, PCE가 87.2~93.2%의 범위로 비교적 良好한 回收率을 나타내었으며, 그 回收率에 대한 相對標準偏差도 TCE가 1.38~2.11%, PCE가 0.84~2.40%로 상당히 再現性이 良好한 결과를 나타내었다.

Headspace法을 사용한 경우의 回收率은 TCE가 86.4~92.3%, PCE가 TCE보다 약간 높은 88.7~94.4%로 回收率이 상당히 良好하였으며, 溶媒抽出法과의 차이를 발견할 수 없었다. 그 회수율에 대한 상대표준편차는 TCE가 3.47~4.89%, PCE가 2.72~5.23%로 溶媒抽出法을 사용한 결과보다 약간 높아 재현성에서는 headspace법 보다는 溶媒抽出法이 좀더 좋은 것으로

나타났다. 또한 retention time에 대한 상대표준편차는 용매추출법은 0.43~1.30%, headspace법을 사용한 결과는 0.09~0.25%의 범위로 양호한 결과를 얻었으며 headspace법이 용매추출법 보다 약간 더 양호한 결과를 나타내었다.

Headspace법이 용매抽出法보다 回收率이 적게 나타나는 경우는 대부분이 rubber 및 aluminum cap으로 vial를 충분히 밀전하지 못하여 vial내의 기체부분이 漏泄되기 때문이라 한다¹³⁾. headspace法으로 실험할 때 이러한 操作을 충분히 주의한다면, 용매抽出時 色素나 油脂 등이 함유되어 있어 抽出溶媒와 水相의 分離가 잘 되지 않는 試料나 화학이나 염색공장폐수와 같이 기기의 오염을 줄 우려가 있는 試料에서는 headspace法이 보다 더 유용하리라 생각한다.

Table 3. Mean recoveries and their relative standard deviation of low molecular weight halogenated hydrocarbons.

| Sample Source | n | Solvent extraction method | | Headspace method | | |
|-------------------|----|---------------------------|-----------|------------------|-----------|------|
| | | Recovery(%) | R.S.D.(%) | Recovery(%) | R.S.D.(%) | |
| Dye works | 8 | TCE | 92.4 | 1.70 | 91.7 | 3.47 |
| | | PCE | 93.6 | 0.84 | 94.4 | 2.72 |
| Chemical plant | 5 | TCE | 88.7 | 1.66 | 91.6 | 3.60 |
| | | PCE | 90.0 | 1.41 | 88.7 | 4.25 |
| Metalware factory | 10 | TCE | 92.5 | 2.11 | 86.4 | 4.89 |
| | | PCE | 93.2 | 0.90 | 90.1 | 5.23 |
| Laundry | 5 | TCE | 90.4 | 1.38 | 92.3 | 3.58 |
| | | PCE | 87.2 | 2.40 | 90.7 | 4.75 |

Table 4. Relative standard deviation of retention times of volatile organic compounds (VOC).

| VOC | n | Solvent extraction method | | Headspace method | |
|---------------------------------|----|---------------------------|-----------|------------------|-----------|
| | | Mean (%) | R.S.D.(%) | Mean (%) | R.S.D.(%) |
| CHCl ₃ | 10 | 2.36 | 0.43 | 2.37 | 0.14 |
| C ₂ HCl ₃ | 10 | 3.21 | 0.62 | 3.22 | 0.09 |
| CHCl ₂ Br | 10 | 4.08 | 0.84 | 4.10 | 0.15 |
| C ₂ Cl ₄ | 10 | 6.42 | 0.67 | 6.43 | 0.20 |
| CHClBr ₂ | 10 | 8.94 | 1.19 | 8.96 | 0.18 |
| CHBr ₃ | 10 | 18.09 | 1.30 | 18.11 | 0.25 |

結 論

揮發性 有機鹽素化合物과 4종류의 Trihalomethane 물질을 측정하는 방법을 검토하기 위하여 4종류의 column을 選定, 각 column에 대한 최적의 分離特性을 찾아본 결과, Silicone DC-550의 packed column과 3종류의 DB-1, DB-17, Vocol의 wide bore capillary column들 중에서 DB-17이 가장 良好한 分離性能을 나타내었다.

DB-17 column에 의한 Trichloroethylene과 Tetrachloroethylene의 回收率은 용매抽出法으로 정량하였을 경우 각각 88.7~92.5%, 87.2~93.2%, 그 回收率에 대한 相對標準偏差는 1.38~2.11%, 0.84~2.4%의 범위로서 높은 回收率과 良好한 再現性を 나타내었다. headspace法을 사용하여 나타난 결과는 回收率이 각각 86.4~92.3%, 88.7~94.4%로 양방법간에 차이가 없었으며, 相對標準偏差는 3.47~4.89%, 2.72~5.23%로 再現性は 용매抽出法이 더 良好한 결과를 나타내었다.

參 考 文 獻

1. Paul, V. Roberts, Martin Reinhard and Albert J., Vallocchi: Movement of organic contaminants in groundwater, Journal AWWA, 74 : 408 (1982).
2. Frank D. Schaumburg: Banning trichloroethylene Responsible reaction or overkill?, Environ. Sci. Technol., 24 : 63 (1990).
3. 反本弘道: 化學物質問題의 動向と今後의 方途, 公害と對策, 22 : 2 (1986).
4. Westrick, J.J., Mello, W. and Tomas, R.F.: The Groundwater Supply Survey, Jour. AWWA, 76 : 52 (1984).
5. Amy, G.L., Narbaitz, R.M. and Cooper, W.J.: Removing VOCs From Groundwater Containing Humic Substance by Means of Coupled Air Stripping and Adsorption, Jour. AWWA, 78 : 49 (1987).
6. O. Thomas Love Jr. and Richard G. Eilers: Treatment of drinking water containing trichloroethylene and related industrial solvents, Jour. AWWA, 74 : 413 (1982).
7. Carter, M.C., Weber Jr., W.J. and Olmstead, K.P.: Effects of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC, Jour. AWWA, 83 : 81

(1992).

8. Bromund, Richard H.: Determing Volatile Organics in Water, Environ. Sci. Technol., 15 : 6 (1981).
9. 川田邦明, 白井文雄: 工場排水中の低分子量鹽素化炭化水素の定量に関する共同実験, 分析化學, 39 : 127(1990).
10. 永井寛治, 服部幸和: パージ・トラップ自動分析装置を用いるキャピラリーガスクロマトグラフィー/質量

分析法による水試料中の低沸點有機ハロゲン化合物の定量, 分析化學, 40 : 137(1991).

11. 環境處: 水質環境汚染公定試験法(1991).
12. JIS K 0125, 用水, 排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法, p. 1(1987).
13. 服部幸和, 山本仁史: 大口キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフィーによる低分子量ハロゲン化炭化水素の測定, 分析化學, 39 : 113(1990).

参 考 文 献

1. Lauf, V., Kobay, Martin, Reinhard and Albert J.: Volatile Movement of organic contaminants in groundwater, *Journal AWWA*, 74 : 408(1982).

2. Frank D.: Substantiating Banning trihaloethylene responsible reaction or overkill, *Environ Sci Technol*, 24 : 63(1990).

3. 長小造: 公害物質環境動態と公害の発生, 公害と対策, 22 : 1(1987).

4. Westrick, J., Miller, W. and Thomas, R.R.: The Groundwater Supply Survey, *Journal AWWA*, 78 : 82(1986).

5. Amy, G.E., Dandekar, R.M. and Cooper, W.L.: Removing VOC's from Groundwater Containing Humic Substances by Means of Coupled Air Stripping and Adsorption, *Journal AWWA*, 78 : 39(1986).

6. G. Thomas Love Jr. and Richard G. Hester: Treatment of drinking water containing trihaloethylene and related industrial solvents, *Journal AWWA*, 74 : 413(1982).

7. Carter, M.C., Weber Jr., W.J. and Ginnard, R.L.: Effects of Background Dissolved Organic Matter on Trihaloethylene by GAC, *Journal AWWA*, 82 : 81

Table 1. Mean recoveries and their relative standard deviations for selected low molecular weight halogenated hydrocarbons.

| Compound | Recovery (%) | |
|-----------------------------|--------------|------|
| | Mean | SD |
| 1,1,1-Trichloroethane | 92.4 | 1.50 |
| 1,1,2-Trichloroethane | 93.8 | 0.98 |
| 1,1,1,2-Tetrachloroethane | 88.7 | 1.86 |
| 1,1,2,2-Tetrachloroethane | 90.8 | 1.41 |
| 1,1,1,2,2-Pentachloroethane | 92.5 | 2.11 |
| 1,1,1,2,2-Pentachloroethane | 93.2 | 0.90 |
| 1,1,1,2,2-Pentachloroethane | 90.4 | 1.36 |
| 1,1,1,2,2-Pentachloroethane | 87.2 | 2.40 |

Table 2. Relative standard deviation of retention times for selected volatile organic compounds (VOC).

| VOC | Mean | |
|-----------------------------|----------------------|--------|
| | Retention Time (min) | SD (%) |
| 1,1,1-Trichloroethane | 2.97 | 2.37 |
| 1,1,2-Trichloroethane | 3.21 | 2.25 |
| 1,1,1,2-Tetrachloroethane | 4.08 | 4.10 |
| 1,1,2,2-Tetrachloroethane | 6.45 | 6.43 |
| 1,1,1,2,2-Pentachloroethane | 8.94 | 8.95 |
| 1,1,1,2,2-Pentachloroethane | 18.08 | 18.11 |