한국환경분석학회지 제11권 (제4호) 247~253, 2008
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

IC-CD 및 IC-MS를 이용한 하천수 중 퍼클로레이트 분석특성

박재성† · 김영희 · 이정섭 · 강학구 · 차준석 · 정광용
국립환경과학원 무기물질분석연구과

Analytical Characteristics for Perchlorate in Surface Water using IC-CD and IC-MS

Jae Sung Park†, Young Hee Kim, Jung Sub Lee, Hak Gu Kang, Jun Seok Cha, and Kwang Yong Jung

Inorganics Analysis Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

Perchlorate is an environmental contaminant of growing concern due to its potential human health effect including respiratory stimulation, skin sensitization and thyroid malfunction. It is commonly found in waste-water from explosives- or LCD manufacturing-factories in Korea. In this research, EPA314.0 and EPA332.0 methods were applied to analyze perchlorate in surface fresh water collected from different locations. The collected samples contain high concentrations of matrix anions that would interfere with analysis via conventional Ion Chromatography (IC-CD). With field samples of various anions, the conventional IC-CD (EPA314.0) did not provide satisfactory quantifying ability; the method could not detect perchlorate at the level below 0.5 μg/L and overestimation close to 10 μg/L compared with while EPA332.0 method using Ion Chromatography-Mass Spectrometer(IC-MS) showed good analytical ability in the range of 0.1-10 μg/L. Perchlorate of 22.3 mg/L and 95.6 mg/L has been observed in samples from tap water source and Nak-dong River, respectively. Recently there has been considerable interest in the development of IC methods not only for measument of perchlorate in drinking water to check if it meets regulatory requirements, but also for that in surface water pollutant. For the accurate analysis of perchlorate in surface water, the EPA332.0 method using IC-MS should be considered as the official method in the future.

Key words : Perchlorate, IC-MS, River water, Surface water

1. 서 론

퍼클로레이트는 미국 EPA, 유럽연합, 세계보건기구에서 발암물질로 규정되어 있지는 않지만 호흡기, 피부 등에 자극성이며 장기 노출시 갑상선 기능 저하 유발 물질로 알려져 있다.[1] 또한, 이 화합물은 로켓이나 미사일, 조명탄 등에서 고체연료 추진제로 사용되는 물질로 물에 용해성이 높고 화학적으로 안정하여 쉽게 분해되지 않는 안정된 물질이다. 퍼클로레이트는 주로 과염소산암모니아(NH_4ClO_4), 과염소산 나트륨($NaClO_4$), 과염소산칼륨($KClO_4$) 및 과염소산($HClO_4$) 등과 같이 염의 형태로 존재하며, 국내에서는 화약제조 공정이나 LCD제조공장에서 제품의 세척공정 세정제로 사용되고 있다. 자연에서 유래는 칠레 Atacama 사막에서 사용된 퇴비인 질소산화물에서도 유래하는 것으로 보고되고 있고 대기 중에서 자연적인 반응에 의해 형성되는 것으로 알려져 있다.[2]

퍼클로레이트 분석방법으로는 EPA314.0과 EPA332.0 등의 방법이 있다. EPA314.0 방법은 SO_4이온으로 인한 퍼클로레이트 피크 간섭작용으로 일반적인 하천수나 폐수에 적용하기 어렵기 때문에 먹는물에 국한되어 적용되고 있는 시험방법이다.[3] 그러나 먹는물 이외에도 하천수나 폐수와 같은 시료에서 퍼클로레이트를 분석하기 위하여 MS검출기를 이용하여 정량하는 EPA

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gaia94@korea.kr

332.0 시험방법이 개발되었다.[4] EPA 332.0 시험방법은 기존 EPA314.0에 비하여 적용 가능한 수질시료의 범위가 넓고 내부표준물질을 이용하기 때문에 정확도 정밀도 측면에서 크게 보완되어 먹는물 뿐만 아니라 하천수나 폐수에 대해서도 적용한 사례가 보고되고 있다.[5]

국내에서는 EPA314.0 시험방법을 적용하여 한강, 금강, 영산강, 낙동강 등 주요 수계의 수돗물의 퍼클로레이트를 분석한 결과, 낙동강 수계의 수돗물에서는 최고 22.3 μg/L가 검출되었고 하천수에서는 최고 95.6 μg/L가 검출되었다는 보고가 있었다.[6] 하지만, EPA314.0 시험방법은 먹는물 분석을 위하여 공인된 방법이기 때문에, 다양한 간섭물질을 함유하고 있는 하천수나 폐수와 같은 수질 시료 중 퍼클로레이트에 적용하는 것은 어려움이 있다. 국내에는 퍼클로레이트를 위한 공인시험방법이 없는 실정이므로 원수에 함유된 퍼클로레이트의 오염원 관리를 위해서는 행정적 정책적으로 보다 정확한 시험분석방법의 도입이 시급하다. 미국 EPA에서는 이온크로마토그래피-전기전도도 검출기(IC-CD)의 피크 중첩에서 나타나는 퍼클로레이트 위양성(false positive), 위음성(false negative)결과로 인한 문제를 해결하기 위하여 이온크로마토그래프-질량분석기(IC-MS)를 이용한 EPA332.0 방법의 공인을 검토하고 있다.

MS 검출기를 이용하는 방법은 eluent로 인한 염 생성이 검출기 관로에 막힘 현상을 일으켜 분석 종료 즉시 관리해주어야 하고 이로 인해 한 분석배치에 시료수가 20개 전후로 제한되며 분석비용이 많이 드는 단점이 지적되어 왔다. 그러나 이러한 단점에도 불구하고 고농도의 간섭성분이 함유된 수질 시료에서 현존하는 방법 중에서 유일하게 퍼클로레이트를 분리정량 할 수 있는 시험방법이며[7], 수질시료 뿐 아니라 인체 요와 같은 생체시료 중 미량 퍼클로레이트 분석에서도 적용되는 방법이다.[8] 또한 내부표준물질을 이용하여 정확도와 정밀도를 높일 수 있고 분석결과에 대한 회수율을 파악하여 보다 정확한 분석결과를 제시할 수 있는 장점이 있기 때문에 수질관리를 위해서는 시료의 성상과 분석목적에 따라 IC-CD 또는 IC-MS를 선택하여 사용할 필요가 있다.

본 연구에서는 다양한 성분을 함유한 하천수 시료 중 퍼클로레이트 분석을 위하여 각각 IC-CD와 IC-MS를 이용하는 EPA314.0 시험방법과 EPA332.0 시험방법의 국내 하천수 시료 동시분석 결과를 비교 검토함으로써 시험방법의 현장 적용성을 검토하였다.

2. 실험재료 및 시험방법

2.1. 시약 초자 및 소모품

본 연구에서 사용한 퍼클로레이트는 997±6 μg/mL의 농도인 표준품(Inorganic Ventures, USA)을 사용하였고, $Cl^{18}O_4^-$ 0.5 μg/L을 내부표준물질(Dionex, Part No. 062923)로 사용하였다. 본 분석조건에서 다른 음이온의 영향을 보기위하여 이용된 음이온 표준물은 7개 음이온 표준물(7 Anion Standard II, Dionex)을 구입하여 사용하였다. 모든 시약은 GR급 이상의 것을 이용하였다. 실험에서 사용된 모든 증류수는 이온성분 오염을 최소화하기 위하여 Barnsted US/A56220-8(Iowa, USA)을 이용하여 2번 증류한 3차 증류수로 18.1MO 이상의 것을 제조하여 사용하였다. 이온크로마토그래피에 이용된 이온 가드컬럼은 IonPac AG20(2×50 mm, Dionex)이었고, 분리컬럼은 IonPac AS20(2×250 mm, Dionex)을 이용하였다. Conductivity Suppressor는 Dionex사의 ASRS-MS, 2-mm를 이용하였다.

2.2. 분석기기 및 장치

퍼클로레이트 성분의 분리 정량을 위하여 이용한 이온크로마토그래피(IC)분석기기는 Dionex사의 ICS-3000으로 RFIC-EG(Reagent Free Ion Chromatography-Eluent Generator)시스템을 사용하였다. Carbonate와 같은 이온 방해성분의 영향을 제거하기 위하여 CR-ATC(Continuously Regenerated Anion Trap Column)와 CRD(Carbonate Removal Device)를 사용하였다. EPA314.0에서 규정하고 있는 퍼클로레이트의 분석을 위하여 Conductivity 검출기의 Current를 56 mA로 유지하였고, 이온성분들의 분리검출을 위한 용매의 분석조건은 0~8분까지 Hydroxide Eluent를 23.262 mM 농도로 하고 8분에서 15.5분까지 75 mM로 흘려준 다음 16분까지 23.262 mM로 조정하여 흘려주었다. Eluent는 0.3 mL/min의 속도를 유지하였고, 보조펌프를 이용하여 분석전 1.5분동안 증류수로 MS를 세정한 후 분석하고, 분석종료 후 다시 증류수로 MS를 세정하도록하여 분석하였다. EPA332.0에서 규정하고 있는 MS 검출기는 Surveyor MSQ(Thermo, USA)를 이용하였다. MS는 SIM Mode로 퍼클로레이트는 분자량(m/z) 99, 101 이온들을 분석하고 내부표준물질인 ClO^{18-}의 확인을 위하여 분자량(m/z) 107 이온도 동시에 검출하였다.

2.3. 분석 시료

현장시료에 포함되어 있는 다양한 방해성분의 영향을 검토하기 위하여 2005년 내분비계 장애물질 실태조사를 위해 채취 보관된 하천수 시료를 이용하였다. 분석에 이용된 시료는 총 19건으로 자연하천, 생활하천, 공단인근 하천 등에서 채취되어 다양한 성분 특성을 가지고 있는 시료들이다. 본 시료들은 보관기일과는 관계없이 EPA314.0 및 EPA332.0 분석방법을 통한 퍼클로레이트 분석데이터 비교 검토가 목적인 시료들이다. 모든 시료는 0.2 μm 공극의 DISMIC-25 AS 시린지필터(Adventec, Japan)를 이용하여 거른 후 IC 자동 시료 주입기용 10 mL 용기(Dionex, USA)에 담아 분석하였다. 과량 간섭성분을 함유한 폐수의 경우 온가드 컬럼을 사용하도록 권장하기도 하나 본 연구의 분석대상 시료 중 이에 해당되는 시료는 없었다.

3. 결과 및 고찰

IC-CD와 IC-MS를 이용하여 분석한 퍼클로레이트 피크는 14.6분대에 분리 검출되었다. IC-MS에서 source voltage를 각각 50 및 70 V로 하고 SIM mode로 99 및 101 m/z에서 퍼클로레이트 농도를 0.1, 0.5, 1, 5, 10 μg/L로 하여 얻은 정량선의 R^2값은 0.9990~0.9997 범위에 있어 모두 양호한 직선성이 나타났다. 모든 시료들은 첨가된 내부표준물질인 $Cl^{18}O_4^-$을 107 m/z에서 정량하여 규정된 신호비를 만족하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 EPA 332.0에서 규정된 source voltage 70, 101 m/z에서 정량된 값을 선택하여 사용하였고 내부표준물질을 이용하여 회수율 체크하였다(Fig. 1).

검출기의 차이에서 나타나는 분리능을 검토하고자 표준물과 시료에서 얻은 IC-CD, IC-MS 각각의 피크를 비교한 결과는 Fig. 2와 같다. 간섭영향 파악을 위하여 7개 음이온 성분의 표준물을 수십 μg/L 수준으로 첨가하여 10 μg/L 농도의 표준물을 분석하였을 때(Fig. 2b), IC-CD와 IC-MS 모두에서 명확한 피크가 나타났다. 반면 0.1 μg/L의 퍼클로레이트 분석결과에서 IC-CD는 간섭피크에 중첩되어 분석하기 어려웠으나 IC-MS 피크

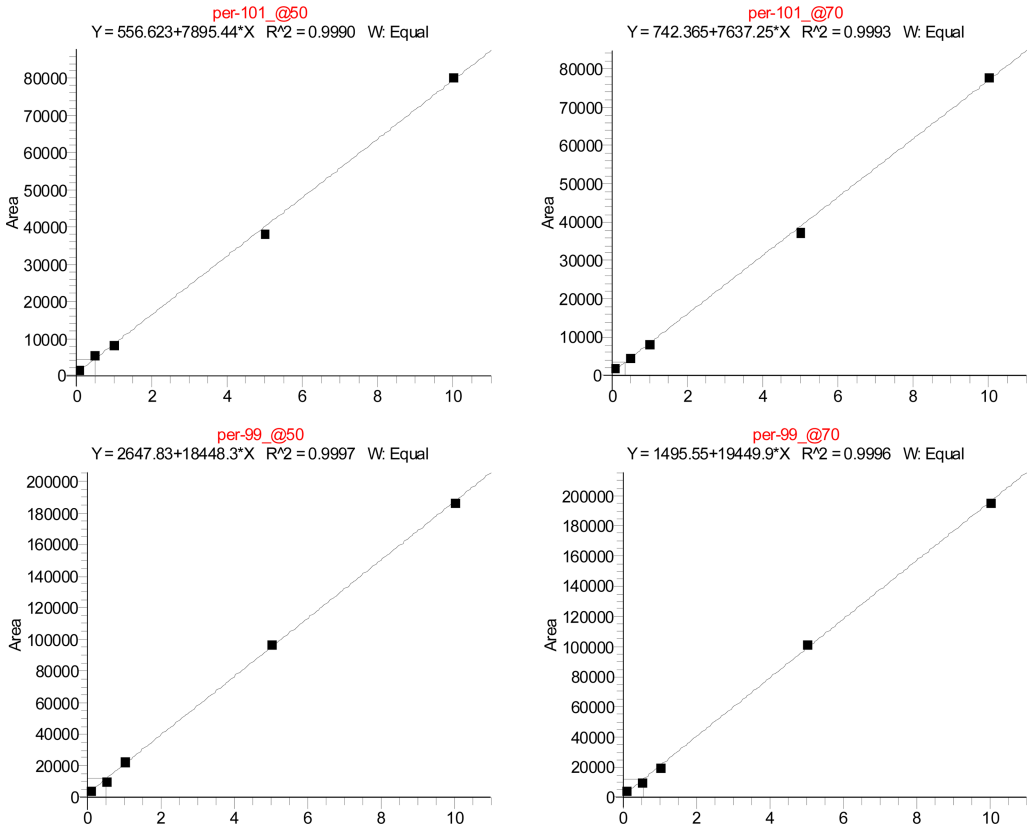
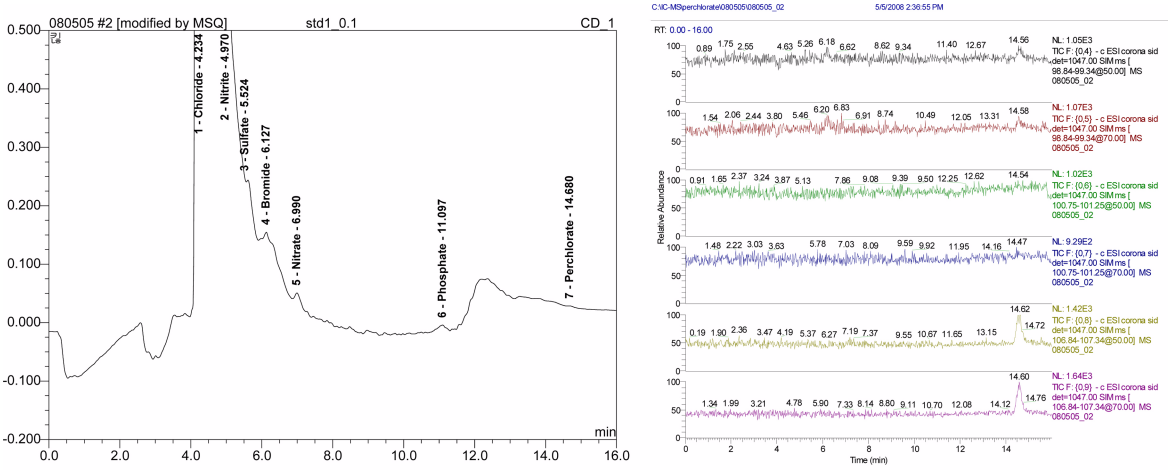
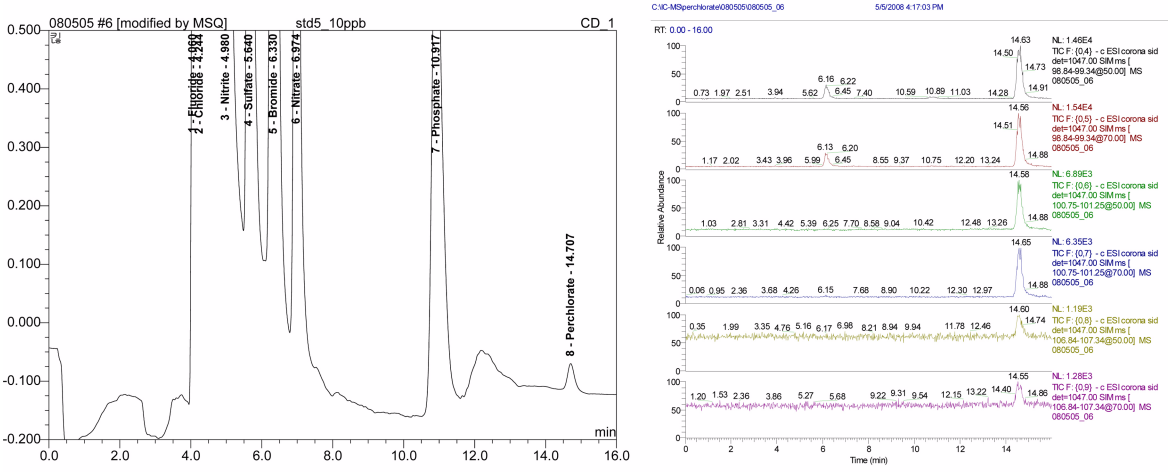


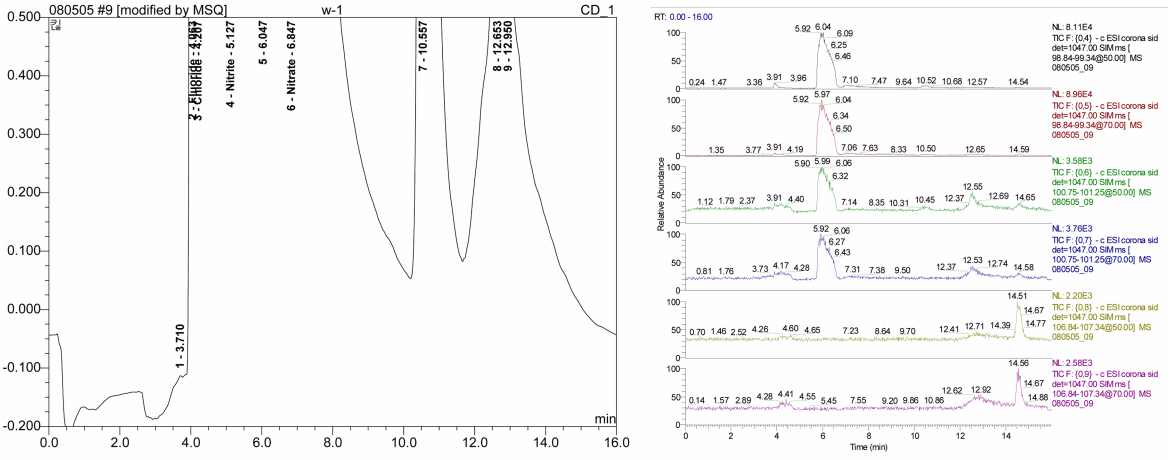
Fig. 1. Perchlorate standards curve with IC-MS.



(a) 0.1 ppb perchlorate standard IC-CD(left) and IC-MS(right) peak



(b) 10 ppb perchlorate standard IC-CD(left) and IC-MS(right) peak



(c) Perchlorate sample(S-1) IC-CD(left) and IC-MS(right) peak

Fig. 2. Perchlorate standard and sample peaks for IC-CD and IC-MS.

는 기저선에서 명확히 분리되어 나타났고 첨가된 0.5 μg/L의 내부표준물질도 14.5분대에 명확히 분리되어 나타났다(Fig. 2a). 고농도의 간섭성분을 함유하고 있는 하천수(S-1)의 분석결과에서도 IC-MS에서는 함유된 퍼클로레이트 뿐 만아니라 첨가된 내부표준물질까지 다른 간섭피크의 영향을 받지 않고 명확히 분리 정량되었다(Fig. 2c).

현장시료의 적용성 검토를 위하여 source voltage를 50, 70으로 하여 모든 시료를 분석하였다. 이 중에서 70에서 정량된 값을 선택하여 SIM mode 101에서 얻은 정량값을 기준으로 IC-CD 결과와 비교하였다(Table 1). IC-MS로 분석된 값은 0.1 μg/L 전후 농도부터 양호한 검출 피크가 나타난 반면 IC-CD는 1 μg/L 이상에서 검출 피크의 정량이 가능하였고 10 μg/L부터 양호한 검출 피크가 나타났다. 이 같은 결과는 먹는물과 달리 여러 간섭물질이 포함된 경우 퍼클로레이트 분석을 위해서 별도의 시험방법 조정이 필요함을 보여주는 결과이다. 특히 EPA314.0 시험방법에서 규정되어 있는 바와 같이 10 μg/L 이하에서 IC-CD로 검출하려면 시료량을 1 mL 전후로 증가시키면 분석 가능하다. 본 연구에서는 MS의 특성상 검출기 오염 가능성을 줄이고 동량의 시료에 대한 분석을 위해 시료량을 200 μL로 제한하여 동시 분석하였다. 또한 시료량을 증가시켜도 간섭물질량이 동시에 증가하기 때문에 피크의 분리능은 별 차이가 없는 경우도 검토해 볼 수 있다. 현장시료의 분석 피크를 비교한 결과 IC-MS는 200 μL의 적은 시료량에서도 타 음이온 성분과 관계 없이 양호한 검출 피크가 보였다. 반면 IC-CD에서는 분리가 되지 않아 대부분 정량이 불가능하였고 10 μg/L 전후 시료에서는 과다 정량하는 경향이 나타났다. 모든 시료에서 유사한 값을 보이는 결과가 없었고 S-2에서는 20배, S-6에서 78배, S-12에서 7배, S-16에서 2배이상 IC-CD가 높은 값을 보였다. 이외의 시료에서는 IC-MS가 0.5이하의 값을 보인 시료가 IC-CD에서는 검출되지 않았다. 이 같은 결과는 다른 연구에서도 지적되고 있는 것으로 낮은 수준의 퍼클로레이트를 함유하고 있는 하천수나 폐수처리장 방류수 시료에 함유된 간섭물질이 퍼클로레이트 분석에 장애가 될 수 있다. 차이가 나타나는 대부분 시료의 특성은 배경 피크가 떨어지지 않거나 미지의 피크가 크게 나타나 퍼클로레이트 피크가 어깨 피크로 나타나는 경우 적분값이 크게 차이나는 경우였다. IC-CD와 IC-MS를 이용한 방법간의 결과차이는 검출기의 차이에서 나타나는 것이며 특히 MS검출기는 시료중 검출대상물질의 질량을 정확하게 선택하여 분석할 수 있기 때문에 참값을 찾기 위해 적용되는 방법이다. 따라서 본 연구결과와 같이 기존 IC-CD를

Table 1. Comparison of perchlorate in surface fresh water using IC-MS and IC-CD (μg/L)

Sample IC	Results (μg/L)		Description for difference
	IC-MS(EPA 332.0)	IC-CD(EPA 314.0)	
S-1	0.316	ND	Not quantifiable with IC-CD
S-2	0.364	7.336	Over estimated with IC-CD
S-3	1.442	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-4	0.392	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-5	0.228	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-6	0.37	28.973	Over estimation of peak with IC-CD
S-7	2.714	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-8	0.266	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-9	0.015	2.973	Over estimation of peak with IC-CD
S-10	0.985	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-11	ND	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-12	3.464	21.821	Over estimation of peak with IC-CD
S-13	0.184	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-14	3.771	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-15	NA	2.046	Controversial separated peak with IC-MS
S-16	3.35	6.081	Over estimation of peak with IC-CD
S-17	0.26	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-18	0.418	ND	Too small peak to detect with IC-CD
S-19	NA	ND	Too small peak to detect with IC-CD

이용한 분석치가 방해성분으로 인한 간섭피크의 영향으로 선택성이 떨어지는 것을 보완하기 위해서는 MS 검출기를 이용하여 확인하는 것이 바람직하다. 그러나 IC-MS를 이용한 방법은 분석비용이 비싸고 장비의 유지관리가 어렵우므로 비용-편익을 고려하여야 한다.

컬럼의 특성에 따라 분리능의 차이가 나타나는 것도 검토해 볼 수 있다. 본 연구에서 사용된 AS20 컬럼은 교차 연결된 quaternary condensation polymer를 사용하는 컬럼으로 방향족 이온성분을 분리시키지 않는 특성을 가진다. EPA314.0에서 제시한 AS16 컬럼은 vinyl aromatic monomer를 이용하는 컬럼으로 퍼클로레이트와 같은 분극성 이온성분이나 방향족 성분이 보다 오래 머무르도록 하는 특성을 지니고 있다. 퍼클로레이트 피크가 1 ppm 전후의 chloride, bicarbonate, sulfate 등의 피크와 중첩이 되면 퍼클로레이트의 피크가 상대적으로 작게 나타나서 정확히 피크를 적분하기가 어렵다. AS20 컬럼과 IC-MS용으로 개발된 AS21 컬럼은 eluent의 농도에 따라 퍼클로레이트가 다른 성분보다 나중에 분리 정량되도록 설계되어 다른 이온성분 영향을 덜 받도록 할 수 있다. 비교분석 데이터를 보면 eluent의 농도를 조절하면 chloride, bicarbonate, sulfate로 인한 영향은 받지 않으나 상대적으로 저농도이기 때문에 미지 성분피크에서 분리 확인되지 못하였다.

본 연구의 분석대상 시료들은 모두 하천수 시료로 한정하여 분석하였기 때문에 폐수와 같은 고농도 방해 성분을 함유하고 있는 경우가 없었다. 따라서 방해 성분 제거를 위한 별도의 전처리는 필요하지 않았다. 그러나 기존 IC-CD로 분석이 어려웠던 원인은 기존의 검량한계 이하인 퍼클로레이트 시료를 적은량의 시료를 이용하여 분석하였기 때문에 분리 정량이 어려웠던 것으로 판단된다. 연구시설이나 분석장비의 제한으로 인해 IC-MS 사용이 어려운 경우에는 EPA314.0 시험방법에 따라 전처리 또는 주입량을 늘리는 등 분석조건을 조정하여 IC-CD로 분석할 수 있다. 실리카와 알루미나 흡착제 또는 이들을 상용화한 방해성분제거 카트리지를 사용하여 분석하는 것도 가능하다. EPA314.0 시험방법을 단순 적용하면 본 연구결과와 같이 상이한 분석결과가 나타날 수 있으므로 다른 분석조건으로 동일 시료에 대한 재현성을 검토한 후 최종 결과치를 선택할 필요가 있다. 하천수 보다 더 복합적인 매질 특성을 지닌 생체시료에서도 이 같은 방법으로 전처리하면 양호한 분리정량이 가능한 것으로 알려져 있다.[9] 그러나 전처리를 하더라도 미지 성분이 간섭작용을 일으키는 하천수 시료에서 미량의 퍼클로레이트 분리정량이 불가능한 경우에는 IC-MS로 분석하는 것이 해결책이 될 수 있다.

본 연구결과는 퍼클로레이트 분석을 위한 기존 먹는물 시험방법인 EPA314.0 및 EPA332.0을 이용하여 국내 하천수의 특성을 감안하여 현장시료를 직접 방법별로 비교 검토하였다는데 의의가 있다. 국내에서는 현재 퍼클로레이트에 대한 수질기준을 정하고 있지 않으나 하천수 가이드라인을 6 μg/L로 설정하여 정책적으로 관리를 유도하고 있다. 그러나 하천수에서 퍼클로레이트가 검출되고 있다는 점, 향후 수질기준설정이 필요하다는 점 등을 감안하여 기존 IC-CD로 분석이 어려운 경우 IC-MS를 이용한 시험방법을 도입하여 측정분석 기반을 구축할 필요가 있다.

4. 결 론

하천수 시료 중 퍼클로레이트 분석을 위하여 미국 EPA의 먹는물 공인방법인 EPA314.0 시험방법과 EPA332.0 시험방법을 이용하여 현장시료 동시분석 결과를 비교 검토하였다. IC-MS를 사용하는 EPA332.0 시험방법은 0.1~10ppb 범위의 하천수 퍼클로레이트 현장시료에 대하여 정밀도가 높은 검출결과를 나타내었다. 반면 IC-CD를 단순 적용하는 경우에는 0.5ppb 내외의 하천수 시료에서 검출을 못하였고 10ppb 전후 시료에서는 과다 정량하는 경향이 있어 하천수 시료에 적용하기 위해 별도의 분석조건 조정이 필요한 것으로 나타났다. 본 연구는 국내 퍼클로레이트 오염원관리에 필요한 하천수 수질시료의 시험방법 도입을 위하여 IC-CD와 IC-MS를 이용하는 기존 시험방법의 국내 현장시료 적용성을 비교 검토하였다는데 의의가 있다. 최근 한강, 금강, 영산강, 낙동강 등 국내 주요 수계에서 퍼클로레이트를 조사한 결과, 낙동강 수계의 수돗물에서 최고 22.3 μg/L가 검출되어 미국 EPA 권고기준인 24.5 μg/L에 근접하고 있었다. 또한 낙동강 하천수에서는 최고 95.6 μg/L까지 검출되었다는 결과를 감안하여 볼 때 수돗물 원수 및 하천수 수질관리를 위하여 보다 정확한 분석치를 확보할 필요가 있다. 향후 국내에서도 하천수 중 퍼클로레이트 분석을 위하여 본 연구에서 검토한 EPA 332.0 시험방법의 도입을 검토할 필요가 있다. 본 연구에서 제시된 비교 분석결과는 향후 국내 하천수 중 퍼클로레이트 실태 조사와 모니터링에 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. NRC, *2005, Health Implications of Perchlorate Digestion*, National Academies Press.
2. J. Mathew, J. Gandhi, J. Hedrick, *J. of Chromatography A*, **2005**, 1085, 54-59.
3. United States Environmetal Protection Agency, **1999,** *Determination of Perchlorate in Drinking Water using Ion Chromatography, Rev.1.0*, EPA-815-B-00-003.
4. United States Environmetal Protection Agency, **2005,** Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography with suppressed conductivity and electrospray ion mass spectrometry, rev.1.0, EPA-600-R-05-049.
5. R. Slingsby, C. Pohl, C. Saini, *Analytica Chimica Acta* **2006,** 567, 57-65.
6. 김현구, 김정화, 이연희, *한국물환경학회지,* **2007**, 23(6), 822-828.
7. R. Roehl, R. Slingsby, N. Avdalovic, P. E. Jackson, *Jr. of Chromatography A,* **2002**, 956, 245-254.
8. B. Ells, D. A. Barnett, R. W. Purves, R. Guevremont, *Jr. Environ. Monit.*, **2000**, 2, 393-397.
9. J. J. Ellington, J. J. Evans, *Jr of Chromatography A*, **2000**, 898, 193-199.