

## 고상추출법을 이용한 폐수 중의 여러고리 방향족 탄화수소의 분석에 관한 연구

신선경, 김삼권, 이준배, 박순철\*, 김기환\*\*

국립환경연구원 미량물질분석과, \*낙동강환경관리청 시험분석실, \*\*강원대학교 환경과학과

### A Study on the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Analysis in Waste Water by Solid Phase Extraction

S. K. Shin, Y. H. Chung, J. B. Lee, S. C. Gwoak\* and G. H. Kim\*\*

*National Institute of Environmental Research(NIER), Risk assessment Department  
Eunpyung-gu Bulkwang-dong 613-2, Seoul 122-706, Korea*

*\*Ministry of Environment, Nakdong River Environmental Management Office*

*Shinweol-dong 104-3, Changwon KyeongsangNam-do 641-060, Korea*

*\*\*Kangwon University, Environmental Science Department*

The solid phase extraction(SPE) is used effectively to pretreat the semi-organic pollutant such as polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and the recoveries of PAHs were surveyed in the different kinds of solvents and cartridge types. In the case of polycyclic aromatic hydrocarbons, the high recovery is obtained in the C18 cartridge(79%), but the distinct point is not find in the three types of cartridge. In the recovery of solvent, the selected solvents (dichloromethane, acetone:hexane, hexane, acetone) except for methanol were satisfied to the detecting limits of EPA 625 method.

In the case of using the SPE to pretreat, the high concentration samples obstructed the cartridge by limiting the absorbed capacity, the low concentration samples are spent much time(1.5 hr/ml) and the wastewater which contains a lot of suspended solid have to applied very seriously because of the blocking the cartridge.

**Key Words** : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs), Solid Phase, Extraction(SPE),  
Wastewater

### 1. 서론

현대 산업사회가 발달함에 따라 환경오염의 심각성은 날로 증대하고 있으며, 이로 인한 많은 오염물질 분석의 필요성도 증대되고 있다. 따라서, 토양이나 슬러리(slurry) 또는 폐수 중의 오염물질을 추출·분석하기 위한 많은 방법들이 연구되어지고 있으며, 이 오염물질을 보다 정성적으로, 정량적으로 분석하기 위해 다양한 종류의 분석기들이 활용되어지고 있다. 특히, 반휘발성 물질을 분석하기 위해서는 가스크로마토그래피(GC)나 가

스크로마토그래피/질량분석기(GC/MS)를 이용하여 분석하기 전에 시료의 전처리 과정을 거쳐야 하는데 이러한 과정은 많은 시간을 필요로 하고 있다.

토양이나 폐수 중의 미량유기오염물질을 추출·분석하기 위한 방법으로는 액체-액체 추출법이나 액체-고체 추출법이 가장 일반적으로 알려져 있으나<sup>1</sup>, 값비싼 독성의 유기 용매를 많이 사용함으로써 비용 부담이 크고, 인체와 환경에 유해하다는 단점뿐만 아니라 많은 시간과 노동력을 필요로 하고 있다<sup>2,3</sup>. 고상추출법(Solid Phase Extraction, SPE)은 이러한 단점을 보완하기 위해 개발 사용되

기 시작하였으며, 이는 소량의 유기용매로 원하는 분석물질을 선택적으로 추출하는 방법으로 고상추출 과정은 시료와 분석물질, 용매 사이의 극성 차이에 의해 이루어진다. 미국 환경청(Environmental Protection Agency, EPA)은 음용수나 수질 중의 유기오염물질 분석방법으로 제시하고 있다<sup>4</sup>. EPA 525.2(phthalate), 505와 508(organochlorine pesticides), 507(organophosphorous) 및 550(polycyclic aromatic hydrocarbons)를 C<sub>18</sub> 카트리지를 이용하여 시료를 추출·분석하기 위한 방법이다. 본 연구에서는 여러고리 방향족 탄화수소 수용액과 환경시료(산업폐수 4 건) 등을 고상추출법(C<sub>18</sub> cartridge, 300 mg)을 이용하여 추출하였으며, GC(FID), GC/MSD로 분석하여 미량유기오염물질의 회수율을 액체-액체 추출법의 경우와 비교·분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 측정기기 및 시료분석

본 연구에서 사용한 기기는 Table 1에서 나타낸 바와 같이 전처리 장치로 Hewlett Packard사의 HP7686 Prepstation을 사용하였으며, 분석은 GC (Varian, 3400 CX FID)와 GC/MSD(Varian, Saturn

III)를 사용하였다. 각 기기의 분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 분석 대상 시료는 여러고리 방향족 탄화수소의 표준용액(Supelco)을 사용하여 고상추출 전처리 장치를 작동시킨 후 적당한 작동 조건에서 4 건의 환경시료를 대상으로 분석하였다. 고상추출법을 이용한 분석은 세 종류의 카트리지(C<sub>18</sub>, C<sub>8</sub>, Si)에 따른 분석 효율, 그리고 dichloromethane, acetone, hexane, acetone:hexane(1:1)과 methanol 등의 추출 용매에 따른 효율에 관해서 조사하였다. 또한, 환경시료의 경우 고상추출법으로 전처리한 경우와 액체-액체추출법으로 전처리한 경우를 GC/MSD를 이용하여 분석 비교하였다.

### 2.2. 실험방법

C<sub>18</sub> 카트리지를 이용한 추출은 먼저 C<sub>18</sub> 카트리지와 유리병(vials)을 acetone과 hexane 5.0ml로 세척한 후 카트리지에 있는 용매를 질소 가스를 이용하여 제거하였다. C<sub>18</sub> 카트리지에는 dichloromethane을 이용하여 활성화시킨 다음 시료를 이 카트리지에 통과시켰다. C<sub>18</sub> 카트리지에 흡착되어 있는 유기오염물질은 dichloromethane, acetone, hexane, methanol 및 acetone:hexane 2 ml을 이용하여 탈착한 후 2  $\mu$ l의 시료를 GC와 GC/MSD에 주입하여 분석하였다.

Table 1. Operating conditions.

SPE (HP 7686 PrepStation)	GC-FID (Varian Model 3400 CX)	MSD (Varian Model Saturn III)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cartridge Type</li> <li>: C<sub>18</sub>, C<sub>8</sub>, Si</li> <li>• Extraction Solvent</li> <li>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH</li> <li>• Condition Flow</li> <li>: 10.0 ml/min</li> <li>• Load flow</li> <li>: 10.0 ml/min</li> <li>• Rinse Flow</li> <li>: 10.0 ml/min</li> <li>• Elute Flow</li> <li>: 2.0 ml/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Column</li> <li>: DB-5 60m x 0.32 mm ID x 0.25 <math>\mu</math>m thickness</li> <li>• Oven Temp.</li> <li>: 50°C <math>\longrightarrow</math> 300°C (10min) 2.5°C/min (10min)</li> <li>• Inj. Temp. : 300°C</li> <li>• Det. Temp. : 310°C</li> <li>• Att : 4<sup>o</sup></li> <li>• Range : 5</li> <li>• Splitless</li> <li>• Carrier flow : 1.2 ml/min</li> <li>• Make-up flow : 56 ml/min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Column</li> <li>: DB-5 60m x 0.32 mm ID x 0.20 <math>\mu</math>m thickness</li> <li>• Oven Temp.</li> <li>: 60°C <math>\longrightarrow</math> 130°C(7°C/min) <math>\longrightarrow</math> 200°C(5°C/min) <math>\longrightarrow</math> 260°C(6°C/min) <math>\longrightarrow</math> 320°C(20°C/min, 4min)</li> <li>• Inj. Temp. : 300°C</li> <li>• Ionization Mode : EI</li> <li>• Ionization Temp : 260°C</li> <li>• Carrier flow : 1.0 ml/min</li> </ul>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 고상추출법

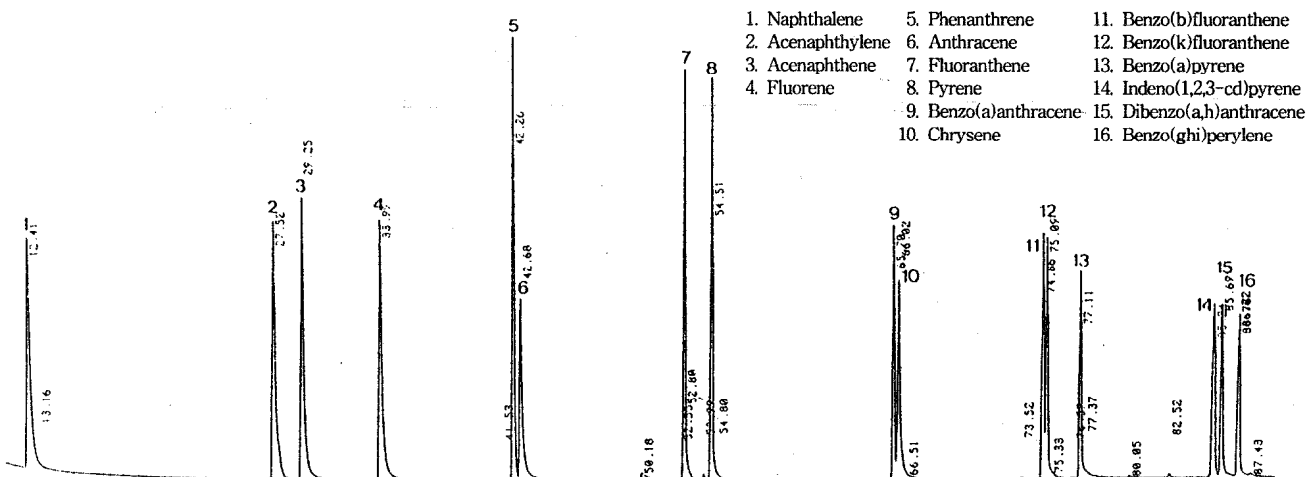
고상추출법(disk 또는 cartridge)을 이용하여 분석하는 phthalate, 여러고리 방향족 탄화수소 및 살충제 등과 같은 유기오염물질들은 높은 끓는점과 소수성을 가지고 있으므로 이들 물질들이 카트리지에 그대로 남아 있으려는 경향이 있으므로, 고상추출법을 이용한 보다 체계적인 연구를 위해서는 시료의 유입 속도, 유기물질의 추출속도, 추출용매,

카트리지의 형태 등을 고려하여 최적의 실험 조건을 확립하는 것이 중요하다<sup>5</sup>. 본 연구에서는 추출용매와 카트리지의 종류에 따른 변화만을 수행하였으며, 유입속도 및 추출속도 등에 관한 연구는 수행중에 있다.

다음의 Table 2는 이 연구에서 사용한 16종의 여러고리 방향족 탄화수소를 나타낸 것으로, 그 화학적 구조나 농업적, 산업적 응용범위가 매우 다양하다. Fig. 1은 16종의 여러고리 방향족 탄화수소 화합물의 기체 크로마토그래피를 나타낸 것이다.

**Table 2.** Compilation of the synthetic organic compounds investigated in the study.

PAHs Standards	Cartridge Types	Molecular Weight	Chem. Abstract Service registry no.	Retention Time(min.)
1 Naphthalene		128	91-20-3	12.41
2 Acenaphthylene		152	208-96-8	27.52
3 Acenaphthene		154	83-32-9	29.25
4 Fluorene		166	86-73-7	33.99
5 Phenanthrene		178	85-01-8	42.26
6 Anthracene		178	120-12-7	42.68
7 Fluoranthene		202	206-44-0	52.80
8 Pyrene		202	129-00-0	54.51
9 Benzo(a)anthracene		228	56-55-3	65.70
10 Chrysene		228	218-01-9	66.02
11 Benzo(b)fluoranthene		252	205-82-3	74.86
12 Benzo(k)fluoranthene		252	207-08-9	75.09
13 Benzo(a)pyrene		252	50-32-8	77.11
14 Indeno(1,2,3-cd)pyrene		276	193-39-5	85.24
15 Dibenzo(a,h)anthracene		278	53-70-3	85.69
16 Benzo(ghi)perylene		276	191-24-2	86.72



**Fig. 1.** Gas chromatogram of polycyclic aromatic hydrocarbons.

다음의 Table 3은 dichloromethane을 이용하여 세 종류의 카트리지에서 여러고리 방향족 탄화수소의 EPA 625 방법에서 규정한 검출범위를 비교한 결과이다. Table 3에서 보는 바와 같이 세 종류의 카트리지가 모두 EPA 625 방법을 만족하는 검출 범위를 나타내고 있다. 비극성물질을 추출하는데 이용되는 C<sub>18</sub>과 C<sub>8</sub> 카트리지 중에서는 C<sub>18</sub> 카트리지의 평균 회수율(79%)이 C<sub>8</sub> 카트리지의 평균 회수율(78%)에 비해 높은 것으로 나타났으며, 극성물질을 추출하는데 사용되는 Si 카트리지의 평균 회수율도 75%로 미국의 EPA 625방법을 만족하는 검출 범위를 보여주고 있다. 또한, 위의 세 종류의 카트리지의 분석자료를 LSD(least significance difference, 최소유의차) 방법을 이용하여 통계처리한 결과 세 종류의 카트리지가 모두 같은 군에 속하므로 여러고리 방향족 탄화수소를 추출하기 위해 세 종류의 카트리지를 모두 사용할 수 있음을 보여주었다( $p < 0.05$ ). 또한, Si, C<sub>18</sub> 및 C<sub>8</sub> 카트리지에서는 모든 종류의 여러고리 방향족 탄화수소가 검출되었으며, C<sub>18</sub> 및 C<sub>8</sub> 카트리지의 효율은 52~94%와 29~140%를 각각 나타냈으며, Si 카트리지의 경우는 32~120%의 회수율을 나타내었다.

추출용매의 종류에 따른 회수율을 알아보기 위

하여 C<sub>18</sub> 카트리지를 이용하여 실험하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 methanol을 제외한 dichloromethane(52~94%), acetone:hexane(1:1, 44~90%), hexane(64~117%) 및 acetone(41~123%)등의 추출용매가 미국 EPA 625방법에서 규정하고 있는 회수율을 모두 만족하는 것으로 나타났다. 또한, 각각의 추출용매 사이의 연관성을 알아보기 위해 LSD 방법으로 통계 처리한 결과 dichloromethane과 hexane(group A), acetone:hexane과 acetone(group B) 등의 추출용매가 각각 비슷한 추출효과를 나타내는 것으로 나타났으나, methanol의 경우에는 indeo-(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(ghi)perylene을 제외하고 13 종의 여러고리 방향족 탄화수소가 미국 EPA 625 방법의 검출 범위를 만족시키지 못하는 것으로 나타났으며, 통계분석결과도 다른 4 종류의 용매에 비하여 매우 낮게 나타났다. 이는 비극성인 여러고리 방향족 탄화수소를 극성인 methanol 용매로 추출한 것과 methanol의 정제효과가 낮은데 그 원인이 있는 것으로 판단되어지므로, methanol을 이용한 부분에 대해서는 정확한 원인 규명을 위해 보완 실험이 필요하리라 생각된다. 또한, 대부분의 환경오염 시료는 극성과 비극

**Table 3.** The recovery of the polycyclic aromatic hydrocarbons in three types of cartridges.

PAHs Standards	Cartridge Types			
	Range (EPA625)	C <sub>18</sub>	Si	C <sub>8</sub>
1 Naphthalene	21~196	91	77	29
2 Acenaphthylene	33~145	88	80	52
3 Acenaphthene	47~145	85	89	85
4 Fluorene	59~121	87	89	86
5 Phenanthrene	54~120	86	81	85
6 Anthracene	27~133	52	50	52
7 Fluoranthene	26~137	83	67	77
8 Pyrene	52~115	84	68	78
9 Benzo(a)anthracene	33~145	62	61	77
10 Chrysene	17~168	65	65	73
11 Benzo(b)fluoranthene	24~159	68	54	75
12 Benzo(k)fluoranthene	11~162	89	90	100
13 Benzo(a)pyrene	17~163	84	84	94
14 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	D~171	82	95	140
15 Dibenzo(a,h)anthracene	D~227	94	120	92
16 Benzo(ghi)perylene	D~219	65	32	60
Average Recovery		79	78	75

성물질을 모두 포함하고 있으므로 추출 용매의 선택에 신중을 기해야 되리라 생각되며, 본 연구 결과 methanol을 제외한 dichloromethane, hexane, acetone:hexane(1:1), acetone 등의 용매를 사용하여 환경시료 중의 유기오염물질을 추출하는 것이 적합하리라 생각된다. Rostad<sup>3</sup> 등의 실험 결과에 의하면 여러고리 방향족 탄화수소(disk type, C<sub>18</sub>=1000mg, CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=1:1)의 경우 79%의 평균 회수율을 나타내었으며, naphthalene 52%, acenaphthene 65% 및 acenaphthene 68%의 회수율을 각각 나타내었다. 이 결과는 본 연구결과의 평균회수율(C<sub>18</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 79%)과 같으나, 각 물질의 회수율에서는 차이를 보이고 있는데 이는 사용한 추출용매, 시료유입속도 등의 차이에 의한 것으로 생각된다.

한편, 이장치를 이용하여 전처리하는 경우 고농도의 시료는 카트리지의 흡착용량에 한계가 있고, 부유물질이 많은 원폐수와 같은 시료에는 카트리가 막힐 우려가 있으므로 시료를 미리 여과한 후에 SPE장치에 적용시키는 등 신중을 기해야 할 것으로 판단된다. 또한, 시료 중 유기오염물질의 양이 아주 극미량인 경우에는 유기물질을 효과적으로 전처리하지 못하는 단점(시료 50 ml에 약 1시간 30분 정도)을 가지고 있으므로, 방류수와 같은 환경시료의 전처리장치로는 적합하지 않은 것으로 판단되나, 비교적 고농도의 유기물질을 포함하고 있는 원폐수 등의 적은 양의 시료를 전처리하는 데는 적합하다고 생각된다.

**Table 4.** The comparison of waste water between liquid/liquid extraction and solid phase extraction.

Factory	Liquid/liquid Extraction <sup>*1</sup>	Solid Phase Extraction <sup>*2</sup>
A	1-Methyl brazine 1-Propyl benzene 4-Methyl phenol 1-Methyl-4-(1-propynyl) benzene Naphthalene Dimethyl naphthalene	1-Methyl brazine 4-Methyl phenol 1-Methyl-4-(1-propynyl) benzene Naphthalene Dimethyl naphthalene
B	Benzothiazole Benzothiazole compounds Tetrachlorobenzene Pyridine compounds	Benzothiazole Benzothiazole compounds Amine compounds
C	Branched benzene compounds Amine compounds Phenol Branched phenolic compounds (Methyl phenol, n-tert Butyl phenol, 4-(1,1-Dimethylethyl)-2-methylphenol) Naphthalenic compounds	Branched benzene compound Phenol Branched Phenolic compounds (Methyl phenol, n-tert Butyl phenol, 4-(1,1-Dimethylethyl)-2-methylphenol) Borneol
D	Branched benzene compounds (Dimethylbenzene, Tetramethylbenzene 1,2,4-Trimethylbenzene etc.) Phenol Branched phenolic compounds Naphthalene Branched alcoholic compound Methyl naphthalene Saturated hydrocarbon	Branched benzene compounds (Dimethyl benzene etc.) Branched phenolic compounds (n-tert butyl phenol etc.) Acenaphthene Fluorene Phenanthrene Fluoronthene Pyrene

\*1: Extracted with Dichloromethane

\*2: Extracted with C<sub>18</sub> and Dichloromethane

### 3.2. 액체-액체추출법과 고상추출법의 비교

액체-액체추출법과 고상추출법(C<sub>18</sub> 카트리지, 용출용매:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 시료유입속도=1 ml/min)에 의한 전처리방법을 비교하기 위해서 각각의 방법으로 원폐수 100 ml를 위의 두 방법으로 처리한 후 GC (FID)와 GC/MSD를 이용하여 분석하였다. 다음의 Table 5는 동일 시료를 고상추출법과 액체-액체추출법으로 전처리하여 분석한 결과를 비교한 것이다.

Table 5에서 보는 바와 같이 원폐수를 고상추출법과 액체-액체추출법으로 전처리한 후 정량한 결과 특정의 전처리방법이 보다 효과적이라고 판단하기는 어렵다고 생각된다. 산업용화학제품제조업인 A, B, C의 경우에는 액/액추출법과 고상추출법에서 거의 동일한 분석결과를 보여주었으나, 석유정제업인 업소 D의 경우는 고상추출법에서 액체-액체추출법 보다 특히 여러고리 방향족 탄화수소가 잘 검출되는 것으로 나타났으며, 액체-액체추출법에서는 포화 탄화수소류들이 고상추출법에서 보다 더 잘 검출되는 특성을 보여 주고 있다. 그러므로, 고상추출법에 의한 전처리 방법을 폭넓게 환경시료에 응용하고 보다 정확한 분석결과를 얻기 위

해서는, 시료의 특성에 알맞는 카트리지 종류(C<sub>18</sub>, C<sub>8</sub>, Si), 추출용매의 선정 등 최적의 실험조건을 찾아낼 수 있도록 보다 체계적으로 연구되어야 하고, 고상추출법을 효과적으로 실행할 수 있는 실험방법의 개발에도 연구가 이루어져야 되리라 생각된다. 또한, 극성물질과 비극성물질을 모두 포함하고 있는 환경시료중의 유기오염물질을 잘 추출할 수 있는 카트리지의 개발도 이루어져야 되리라 판단된다. Fig. 2는 액체-액체추출법과 고상추출법에 의한 업소 D의 원폐수를 GC/MSD로 분석한 크로마토그램이다.

## 4. 결 론

고상추출장치를 이용하여 16종의 여러고리 방향족 탄화수소를 전처리하여 분석한 결과, 카트리지 종류에서는 C<sub>18</sub> 카트리지의 평균회수율이 79%로 가장 높은 회수율을 나타내었으며, 다른 종류의 카트리지와 뚜렷한 차이점은 발견되지 않았다. 그러나, 값비싼 독성의 유기 용매를 적게 사용함으로써 비용 부담을 줄일 수 있으며, 인체와 환경에 유해하다는 것과 많은 시간과 노동력을 필요로 하는

**Table 5.** The recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons using various solvents.

PAH Standards	Solvents	Range (EPA625)					
			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Acetone:Hexane(1:1)	Hexane	CH <sub>3</sub> OH	Acetone
1 Naphthalene		21~196	91	84	84	17	57
2 Acenaphthylene		33~145	88	84	81	15	58
3 Acenaphthene		47~145	85	82	79	11	59
4 Fluorene		59~121	87	88	82	12	63
5 Phenanthrene		54~120	86	90	83	2	60
6 Anthracene		27~133	52	60	64	12	42
7 Fluoranthene		26~137	83	83	86	10	56
8 Pyrene		52~115	84	82	85	9	56
9 Benzo(a)anthracene		33~145	62	68	71	7	57
10 Chrysene		17~168	65	66	70	6	54
11 Benzo(b)fluoranthene		24~159	68	44	70	5	48
12 Benzo(k)fluoranthene		11~162	89	74	81	4	85
13 Benzo(a)pyrene		17~163	84	71	76	3	41
14 Indeno(1,2,3-cd)pyrene		D~171	82	96	117	4	122
15 Dibenzo(a,h)anthracene		D~227	94	81	78	5	123
16 Benzo(ghi)perylene		D~219	65	58	114	4	103
Average Recovery			79	76	83	8	68

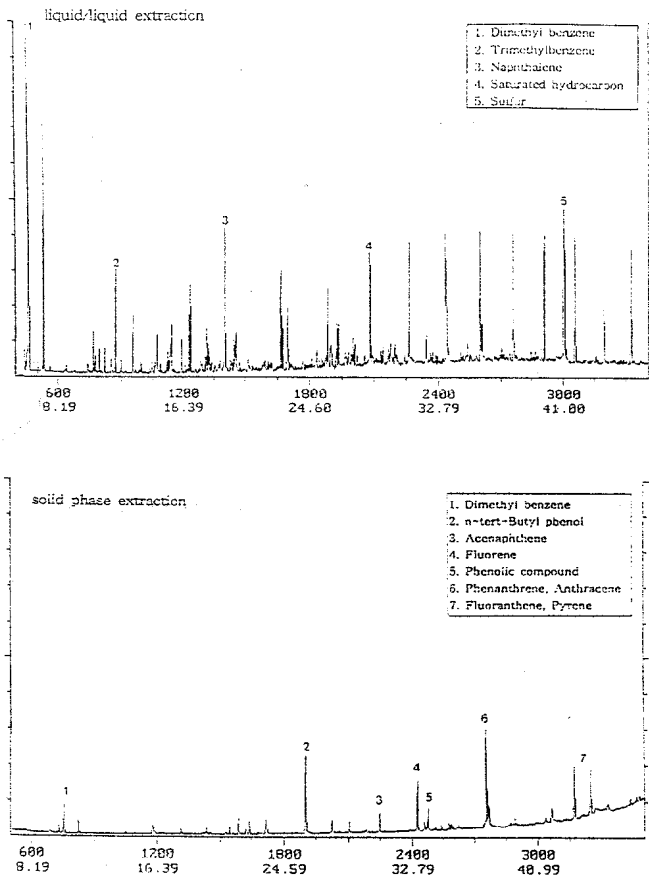


Fig. 2. Comparison of the Chromatogram of Wastewater between Liquid/Liquid Extraction and Solid Phase Extraction.

액체-액체추출법의 단점을 보완할 수 있는 장점도 있다. 또한, 전개용매별 회수율은 methanol을 제외한 dichloromethane, acetone : hexane(1:1), hexane 및 acetone 등의 추출용매가 미국 EPA 625방법에서 규정하고 있는 회수율을 모두 만족하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. D. R. Gere, C. R. Knipe, P. Castell, J. Hedrick, L. G. Randall Frank and H. Schulenberg-Schell, *J. Chromatogr. Sci.*, 1993, 31, 19-28.
2. L. Renberg and K. Lindarstrom, *J. Chromatogr.* 1981, 214, 327-334.
3. C. E. Rostad, W. E. Pereira and S. M. Ratoliff, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 2856-2863.
4. Method 525: Revision 2.1, U. S. Environmental Protection Agency, 1988, *Environmental Monitoring System Labortary*, Cincinnati, OH, U.S.A.
5. M. Raisglid, M. F. Burke and K. C. Van Horne, *American Laboratory*, 1994, 10, 24-41.