

토양 중의 Polychlorinated Biphenyls 분석 방법 비교

정기호 · 김영복 · 주여정 · 소현영*

부산대학교 화학과, *한국표준과학연구원 물질량표준부

Comparison of Analysis Methods for Polychlorinated Biphenyls in the Soils

Gi Ho Jeong, Young Bok Kim, Yeo Jeong Joo and Hun Young So*

Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation,

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-340, Korea

1. 서 론

토양 오염은 유해 폐기물, 쓰레기 등의 인위적 폐기, 매립 혹은 대기 오염 물질의 침강, 농약·비료의 살포 등에 의해 주로 유발되는데 최근에 문제시 되는 토양 오염 물질은 중금속류와 PCBs(polychlorinated biphenyls), 다이옥신 등과 같은 유기할로젠 화합물들이다.

유기할로젠 화합물들은 대부분 물에 대한 용해도가 낮고, octanol-water 분배계수나 헨리 상수 값이 크기 때문에 생물농축계수가 크며, 토양 반감기가 비교적 길어 토양에 매우 오랜 기간 동안 머무르게 된다.¹⁻³⁾ 생체 축적률이 큰 오염 물질에 대해서는 대기 또는 수질에 비해 토양의 인체 노출 기여도가 크기 때문에 토양에 대한 오염 관리가 매우 중요하다. 토양 또는 퇴적물 중의 PCBs 분석 방법의 표준화는 잔류 실태를 조사하기 전에 미리 구축해야 할 중요한 연구작업이다. PCBs는 209 가지의 congener가 존재하는 주요 내분비계 장애물질(endocrine disrupter)이며, 이 중에서 일부 congener들은 독성과 환경 내 잔류성이 다이옥신에 버금가는 유기오염 물질이다. PCBs가 퇴적물에 가장 높은 농도로 발표된 곳은 이탈리아의 Venice Lagoon으로서 5,500 ng/g에 달한다.⁴⁾ 한편, 우리나라 울산만에서 관찰된 최대 농도는 200 ng/g 수준이었다.⁵⁾

지금까지 토양과 퇴적물로부터 PCBs를 분석하는 방법으로는 알칼리분해로써 시작하는 액-액 추출(liquid-liquid extraction),⁶⁾ 속슬레 추출(S Soxhlet extraction)^{7,8)} 등 두 방법이 주로 사용되고 있으며, 임계점 아래의 물로써 추출하는 Subcritical Water 추출법^{9,10)}이 시험되고 있다.

본 연구에서는 현재 이용되고 있는 위의 세 가지 분석 방법을 표준 토양에 적용한 결과를 비교·분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

표준퇴적물 SRM 1939a(NIST, U.S.A.)을 사용하여 액-액 추출, 속슬레 추출, 그리고 Subcritical Water 추출 방법으로써 PCBs를 분석하였다. 표준퇴적물의 인증된 PCB congeners의 농도는 Table 1에 나타내었다. PCBs 표준물질은 개별 congener 표준물질(Dr. Ehrenstorfer, 순도 96.5%~99.5%)을 각각 이소옥탄(Fisher Scientific, HPLC grade) 또는 시클로헥산(Fisher Scientific, HPLC grade)으로 희석하여 농도별 표준용액을 제조하였다.

추출 용매로는 n-헥산(Aldrich Chemical Co.,

Inc., Organic trace analysis grade)과 아세톤 (Aldrich Chemical Co., Inc, Pesticide residue analysis grade)을, 알칼리 분해에는 에탄올 (Hayman Ltd., Special grade)과 수산화칼륨 (Shinyo Pure Chemical Co. Ltd., Special grade)을 사용하였다. 수분을 제거하기 위해서 130°C에서 4 시간 동안 건조시킨 무수황산나트륨(Yakuri, 1급)을 사용하였고, 방해 물질의 제거를 위해서는 황산 (Matsunden Chemicals Ltd.)을 사용하였다. 퇴적물 중에 존재하는 황을 제거하기 위해서는 구리 (-10+40 mesh, Aldrich Chemical Co., Inc.)를 사용하였다. 정제 과정에서 사용한 실리카 겔(Wakogel S-1, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)은 PCBs 분석용으로 130°C에서 9 시간 이상 활성화시킨 뒤 실험하기 직전 오븐에서 꺼내어 사용하였다. 유리섬유는 톨루엔에 24 시간 담구어 둔 후 공기 중에서 건조시켜서 보관하였다가 실험 직전 아세톤과 n-헥산으로 세척하여 사용하였다. 비등석 (Samchun Pure Chemical Industries, Ltd.)과 Subcritical Water 추출 담체(White sea sand) 역시 아세톤과 n-헥산으로 세척하여 건조시킨 후 사용하였다. 증류수는 유기물을 제거하기 위하여 3차 증류수에 n-헥산을 20:1(v/v)로 첨가하여 분별 깔대기 속에서 격렬하게 흔들어진 뒤 하루 이상 정치시켜 사용하였다. Subcritical Water 추출용 물은 n-헥산으로 세정한 3차 증류수를 추출 직전에 질소 기체로 완전히 탈기(degasing)시켜 사용하였다.

모든 유리 기구는 세정제로 세척하고, 오븐에서 건조시킨 후 아세톤과 헥산으로 각각 3 회씩 세척한 후 사용하였다. 추출액의 농축에는 회전 진공 증발기(Büchi R-114)와 초고순도 질소 기체(99.99%)를 사용하였다. Subcritical Water 추출셀은 추출 전에 5% 질산 용액에 담아서 1 시간 동안 초음파 세척하여 사용하였다.

PCBs 표준용액과 최종 분석시료는 전자 포착 검출기(⁶³Ni Electron Capture Detector)와 자동 시료주입기(Automatic Liquid Sampler)가 장착된 기체 크로마토그래프(Hewlett Packard 6890 series, U.S.A.)로 측정하였다. GC 컬럼은 25 m × 0.2 mm i.d., 0.33 μm 필름 두께의 Ultra-1(100% dimethylpolysiloxane, Hewlett Packard) 모세관 컬럼과

60 m × 0.32 mm i.d., 0.25 μm 필름 두께의 HP-5(5% diphenyldimethylsiloxane, Hewlett Packard) 모세관 컬럼의 2 종류를 사용하였으며, 각각의 분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

PCB congeners에 대한 정성은 개별 congener 표준물을 이용하여 두 컬럼에 대하여 모두 확인하였다. 그리고 크로마토그램상에서 보다 분리가 완전히 이루어진 봉우리를 선택하여 정량하였다.

Table 1. Certified concentrations(mass fractions) for selected PCB congeners in SRM 1939a.

IUPAC PCB No.	Substitution	No. of Cl	Certified Concentration ^a (μg/kg)
18	2,2',5	3	3210 ± 940
28	2,4,4'	3	2461 ± 78
31	2,4',5	3	6440 ± 490
44	2,2',3,5'	4	1131 ± 74
49	2,2',4,5'	4	3740 ± 280
52	2,2',5,5'	4	4320 ± 130
66	2,3',4,4'	4	840 ± 130
95	2,2',3,5',6	5	1210 ± 420
99	2,2',4,4',5	5	380 ± 96
105	2,3,3',4,4'	5	201 ± 28
110	2,3,3',4',6	5	1068 ± 70
118	2,3',4,4',5	5	423 ± 88
128	2,2',3,3',4,4'	6	91.2 ± 8.4
138	2,2',3,4,4',5'		
163	2,3,3',4',5,6	6	258.1 ± 6.9
164	2,3,3',4',5',6		
149	2,2',3,4',5',6	6	427 ± 47
151	2,2',3,5,5',6	6	192.1 ± 2.6
153	2,2',4,4',5,5'	6	297 ± 19
156	2,3,3',4,4',5	6	37.0 ± 6.6
159	2,3,3',4,5,5'	6	
182	2,2',3',4,4',5,6'	7	156.4 ± 2.6
187	2,2',3,4',5,5',6	7	
170	2,2',3,3',4,4',5	7	107 ± 17
180	2,2',3,4,4',5,5'	7	140.3 ± 6.1
183	2,2',3,4,4',5',6	7	47.3 ± 2.3
194	2,2',3,3',4,4',5,5'	8	35.5 ± 4.1
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6	9	29.7 ± 5.6

Table 2. GC/ECD conditions using HP-5 and Ultra-1 capillary column.

Gas Chromatograph		
Hewlett-packard 6890 series Gas Chromatograph with a ⁶³ Ni electron capture detector(ECD)		
Column 1		
HP-5 (5% diphenyldimethylsiloxane, Hewlett-packard)		
60 m(length) x 0.32 mm(i.d.), 0.25 μm(film thickness)		
Column 2		
Ultra-1 (100% dimethylpolysiloxane, Hewlett-packard)		
25 m(length) x 0.2 mm(i.d.), 0.33 μm(film thickness)		
Instrumental Settings	Column 1	Column 2
Injection tech.	splitless	pulsed splitless
Pulse time	--	5.00 min
Injector temp.	250°C	280°C
Detector temp.	280°C	300°C
Carrier gas	N ₂	N ₂
Carrier gas flow	1 ml/min	1 ml/min
Injection volume	1 μl	1 μl
Temperature Program	Column 1	Column 2
Initial temp.	1 min at 60°C	5 min at 80°C
First rate	20°C/min to 160°C	30°C/min to 200°C
Isothermal pause	1 min	1 min
Second rate	6°C/min to 220°C	3°C/min to 275°C
Isothermal pause	5 min	5 min
Third rate	2°C/min to 260°C	
Isothermal pause	20 min	
Post run	10 min at 260°C	5 min at 300°C

2.2. 시료의 전처리

액-액 추출(liquid-liquid extraction)

표준퇴적물로부터 PCBs를 분석하기 위하여 Figure 1에 나타낸 것처럼 알칼리 분해, 액-액 추출, 황산 처리, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 방법으로 순차적으로 시료를 처리하였다.

알칼리 분해 및 액-액 추출: 표준퇴적물 5 g을 1 N KOH/EtOH 용액 150 ml로 100°C에서 1 시간 진탕시켜 지방 성분을 분해한 후 실온에서 방냉시켰다. 약 50°C가 되면 n-헥산 200 ml를 3 회 나누어 첨가한 뒤 흔들어 여과시킨 후 분별 깔대기로 옮긴다. n-헥산으로 세정한 3차 증류수 50~70 ml를 첨가하여 격렬하게 흔든 후 정치하여 수층과 유기층을 분리하였다. 수층만을 취하여 다른 분별 깔대기로 옮기고 수층에 다시 n-헥산 50 ml를 첨가하여 역추출하였다. 약 30 분간 정치시킨 후에 분리된 유기층을 앞의 유기층과 합치고 남아있는 수층에 다시 n-헥산 50 ml를 첨가하여 유기층이 잘 분리되면 수층은 버리고 유기층만을 모아서 합쳤다.

황산 처리: 시료 추출액에 진한 황산(98%, 특급 시약) 15~20 ml를 첨가하여 분별 깔대기 속에서 15-20분 동안 격렬하게 흔든 후 30분 동안 정치하였다. 층분리가 완전하게 일어나면 황산층은 버리고 다시 진한 황산 15~20 ml를 유기 추출액에 첨가하여 앞의 조직을 반복하였다. 황산에 의한 방해 물질의 제거는 황산층의 색깔이 투명해질 때가

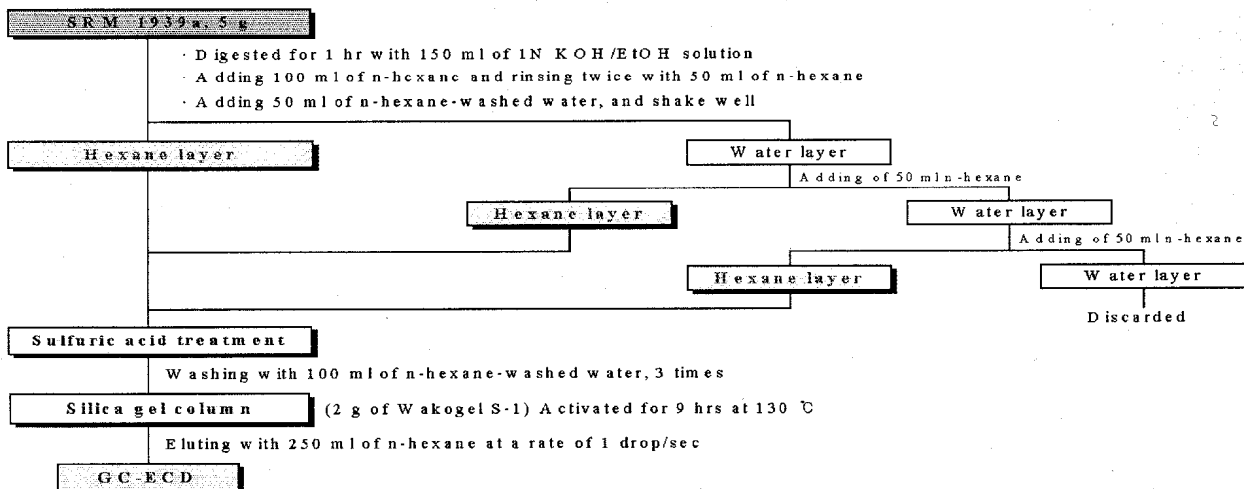


Fig. 1. Analysis procedures for the determination of PCBs using the liquid-liquid extraction.

지 처리한 후, 유기층에 남아있는 산 및 산 처리 시 황산층으로 완전히 분배되어 제거되지 않은 극성물질을 제거하기 위하여 증류수 50~70 ml를 첨가하였다. 분별 깔대기 속에서 잘 흔든 후 수층과 유기층이 분리되면 수층은 폐기하고 유기층은 무수 황산나트륨을 통과시켜 남아있는 수분을 제거하였다. 이 시료 추출액은 먼저 회전 감압 증발기로 농축한 후 초고순도 질소(99.995 %) 기체로 퍼징(purging)하여 시료의 부피를 1 ml로 하였다.

실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 정제: 컬럼은 내경 10 mm, 길이 340 mm인 유리관 하부에 잠금꼭지가 부착된 것을 사용하였고, 실리카 겔은 130°C에서 약 9 시간 활성화시켜서 사용하였다. 유리관 하부에 유리섬유를 깔고 무수황산나트륨 1 g을 넣은 후 실리카 겔 2 g을 n-헥산으로 충전하고 다시 무수황산나트륨 1 g을 넣어 컬럼을 제작하였다. 시료 농축액을 250 ml의 n-헥산 용액으로 용리시켜서 PCBs를 회수함과 동시에 방해물질은 실리카 겔에 흡착시켜 제거하였다. 용리액은 회전진공 증발기로 시료의 부피가 3~5 ml가 될까지 농축시킨 후 초고순도 질소 기체를 이용하여 1 ml로 농축하여 최종 분석시료로 하였다.

속슬레 추출(S Soxhlet extraction)

속슬레 추출법으로 표준퇴적물의 PCBs를 분석하기 위하여 Figure 2에 나타난 것처럼 속슬레 추출, 황산 처리, 구리 처리, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 방법으로 시료를 전처리하였다.

속슬레 추출: 시료를 추출하기 전, 먼저 thimble을 n-헥산:아세톤(1:1) 300 ml로 4 시간 동안 추출하여 불순물을 제거하였다. 표준퇴적물 5 g과 무수황산나트륨 5 g을 속슬레 추출기의 thimble에 넣고, n-헥산:아세톤(1:1) 300 ml로 16시간 동안 추출하였다. 추출 온도는 60°C로 유지하면서 용매는 시간당 4~6 회 정도로 순환하도록 조절하였다. 추출액은 무수황산나트륨을 통과시켜서 수분을 제거한 뒤 회전 감압 증발기로 3~5 ml까지 농축하였다. 그리고 n-헥산 50 ml를 첨가한 후 회전 감압 증발기 및 질소 기체로 1 ml까지 농축하였다.

황산처리 및 황 제거: 농축된 추출액을 두껍이 있는 10 ml 바이알에 옮기고, 1:1 황산/물 용액 5

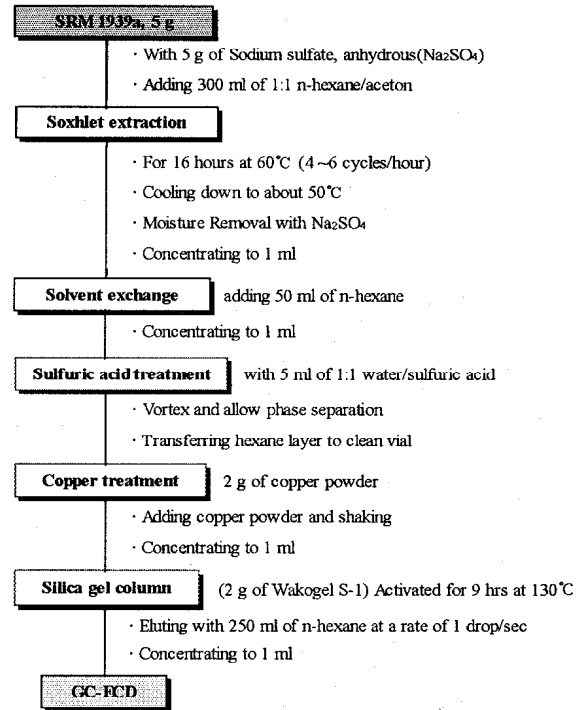


Fig. 2. Analysis procedures for the determination of PCBs using the Soxhlet extraction.

ml를 첨가하였다. 바이알의 마개를 꼭 잠그고 1 분간 격렬하게 흔든 후 상이 분리되도록 정치시켰다. 헥산층의 착색이나 에멀전이 지속되면 바이알에서 황산층을 제거하고 1:1 황산/물 용액 5 ml를 더 첨가하였다. 헥산층이 더 이상 색을 띠지 않으면 헥산층을 깨끗한 바이알로 옮기고, 황산층에 n-헥산 1 ml를 첨가하고 마개를 한 후 흔들어 주었다. 이 역추출은 PCBs를 정량적으로 추출하기 위해 수행하는 것이다. 이 헥산층을 앞의 헥산층과 합하였다. 황을 제거하기 위해서 구리 입자(Copper granules)를 이용하였다. 구리는 묽은 질산으로 처리하여 산화물을 제거한 후 세정수로 남아 있는 산을 씻어내고 아세톤으로 세척하여 질소 기체로 건조시켜서 사용하였다. 황산 처리 후의 시료를 정확하게 1 ml로 농축한 후 약 2 g의 구리 입자를 첨가하였다. 그리고 1 분 이상 격렬하게 흔들고 상이 분리될 때까지 기다렸다가 피펫으로 추출액을 빼내어 깨끗한 바이알로 옮겼다.

실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 정제: 액-액 추출 과정의 컬럼 크로마토그래피 정제와 동일한 방

법으로 실리카 겔을 충전시키고, n-헥산으로 용리시킨 후 농축하여 최종 분석시료로 준비하였다.

Subcritical water extraction (SWE)

SWE는 초임계 유체 추출(supercritical fluid extraction, SFE), 가속 용매 추출(acceleration solvent extraction, ASE), 그리고 고체상 추출(solid phase extraction, SPE) 등과 함께 용매 사용량이 적고 복잡한 환경 시료 중의 미량 성분을 선택적으로 추출하는 새로운 방법으로 이용되고 있다. SWE는 온도와 압력에 따른 물의 유전상수(dielectric constant, ϵ)의 변화를 이용하여 고체 시료에서 특정 유기물을 단시간 내에 추출할 수 있는 방법이다. 물은 액체와 기체가 공존하는 임계점(218.3 atm, 374.2°C) 이하의 subcritical 조건(50~150 atm, 200~300°C)에서 분자간 수소결합이 끊어지면서 본래의 극성을 잃게 되어 유전상수의 급격한 감소가 일어난다.¹¹⁾ 이때 물의 유전상수는 $\epsilon=2.5$ 이하가 되어 친유기성 용매의 성질을 나타내므로 특정 유기물에 대한 추출 용매로서 사용할 수 있다.¹²⁾

SWE 장치 및 추출: 추출에 사용한 실험장치는 실험실에서 제작한 것으로 사용하였다.⁹⁾ 펌프(HPLC M-600, Waters U.S.A.)를 이용하여 일정한 압력과 유량이 유지되도록 하였다. 스테인레스 스틸관(내경: 0.04, 외경: 0.16 인치, 길이: 4 m)으로 추출셀과 펌프를 연결하여 충분히 예열된 물이 추출셀을 통과하도록 하였다. 추출셀은 HPLC용 공 칼럼(Waters IC-PAK anion column)을 사용하였고, 셀에서 추출되어 나오는 부분이 위쪽으로 향하도록 GC 오븐 내에 수직으로 장착시켜 프리트의 막힘으로 인한 압력변동의 폭을 최소화하였다.¹³⁾ 추출셀로부터 용출되어 나오는 용매는 고온이므로 셀 후단에 연결된 20 cm의 U자 스테인레스 스틸관을 냉각수에 통과시켜 추출액이 증기상태가 되는 것을 막았다. 냉각된 추출액은 스테인레스 스틸관의 끝을 n-헥산 용액이 채워진 25 ml 바이알에 넣어서 수집하였다. 추출 후 재흡착에 의한 분석물의 손실을 줄이기 위해 추출셀의 후단에 펌프(Waters post pump, U.S.A.)를 연결시켜 n-헥산으로 관 내부를 세척하였다. 압력 조절 밸

브를 사용하여 추출이 진행되는 동안 subcritical 조건이 유지되도록 하였다. GC 오븐을 이용하여 온도를 유지하고, 추출셀의 온도는 열전기쌍을 장착하여 측정하였다.

표준퇴적물 0.4 g과 담체(white quartz sand)로 가득 채운 추출셀을 오븐에 장착하고 260°C, 50 atm에서 0.8 ml/min의 유속으로 15분 동안 물을 흘려서 추출하였다. 추출이 진행되는 동안 용출액을 n-헥산 3 ml에 분배시켜 수집하였다. 추출 후 냉각관과 압력 조절 밸브 기벽에 남아 있는 추출 물질을 회수하기 위해 실온까지 공냉시킨 다음, 3 ml의 n-헥산으로 세척하여 추출액과 합쳤다. 추출액이 들어있는 25 ml 바이알을 격렬하게 흔든 후 방치하여 n-헥산층과 물층의 분리가 일어나면 n-헥산층을 분리하였다. 남아있는 물층에 n-헥산 2~3 ml를 첨가하고 2~3 회 반복하여 추출한 후 n-헥산층을 모아서 회전감압 증발기 및 질소 기체로 시료의 부피를 1 ml까지 농축시킨다. 추출셀에 남은 시료 잔여물은 무수 황산나트륨과 1:1로 혼합하고, 디클로로메탄·아세톤(1:1, v/v) 용액 5 ml를 첨가하여 초음파 추출하고, 여과시킨 후 농축하여 SWE로 추출되지 않은 잔류 PCBs의 농도를 측정하였다.

실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 정제: 액-액 추출 과정의 컬럼 크로마토그래피 정제와 동일한 방법으로 실리카 겔을 충전시키고, n-헥산으로 용리시킨 후 농축하여 최종 분석시료로 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

액-액 추출법, 속슬레 추출법, 그리고 Subcritical Water 추출법을 이용하여 표준퇴적물로부터 10 가지 PCBs congener를 분석하여 표준퇴적물의 인증된 농도에 대한 회수율을 Table 3에 나타내었다. 회수율은 각각의 방법으로 3 번씩 추출하여 평균과 표준편차로 나타내었다.

속슬레 추출법의 경우 분석에 이용한 모든 PCB congener의 회수율이 65-132%로 나타났으며, 2-14% 범위의 표준편차를 보였다. 액-액 추출법은 평균 회수율이 67-134% 그리고 표준편차 3-17%로 속슬레 추출법과 유사하게 나타났다.

Subcritical Water 추출법은 73-123%의 높은 회수율을 보이고 있지만, PCB congener 28, 153, 그리고 187의 경우 20% 이상의 표준편차를 보여 속슬레 추출법, 액-액 추출법 보다 다소 재현성이 낮은 것으로 나타났다. Subcritical water 추출법은 매우 소량의 용매를 사용하는 장점에도 불구하고 기기의 안정성 및 측정 데이터의 재현성을 개선하는 노력이 더 필요한 것으로 판단된다. 속슬레 추출법 및 액-액 추출법은 회수율과 데이터의 재현성 면에서 고찰하면 서로 비슷한 정도의 신뢰성 있는 정보를 제공하고 있다.

함유된 유기물의 양에 따라 수많은 횟수의 황산 처리 과정을 반복해야 한다. 따라서, 사용되는 유기 용매의 양이 대단히 많고 시간이 많이 소요되며 분석 과정의 자동화가 어려운 문제점들이 있다. 속슬레 추출은 초기에 16 시간 동안 추출하는 과정에서 시간이 많이 소요되지만 이 과정은 자동화가 가능하기 때문에 문제가 되지 않는다. 결론적으로, 회수율, 결과의 재현성, 그리고 용매의 사용량 등을 고려하면 속슬레 추출법이 토양 또는 퇴적물 중의 PCBs를 추출하는 데 가장 적절한 과정이라고 판단된다.

Table 3. Average percent recovery from three replicate analyses for selected PCB congeners in a sediment sample, SRM 1939a.

IUPAC No.	No. of Cl	Soxhlet Extraction	Liq-Liq Extraction	Subcritical Water Extraction
28	3	87.0±3.5	87.4±8.6	78.0±22.6
44	4	64.6±2.7	67.0±5.6	75.7±17.6
52	4	75.0±3.4	77.3±7.4	72.7±10.7
105	5	78.9±3.5	78.5±9.4	79.0±14.7
128	6	125±2	131±16	102±10
153	6	130±8	134±17	117±24
156	6	132±14	119±3	123±9
170	7	97.2±5.6	89.0±11.8	77.7±9.5
180	7	103±7	99±12	83±13
187	7	124±2	129±16	96±24

4. 결 론

Subcritical 상태의 물을 추출 용매로 사용한 SWE 방법으로 추출하는 경우, 주 용매로 물을 사용하고 소량의 유기 용매를 수집 용매로 사용함으로써 환경적으로 가장 유리한 조건을 갖추고 있지만 분석 결과의 재현성이 좋지 못하여 아직 안정적인 방법으로서 사용하기는 이르다고 생각된다. 속슬레 추출법과 액-액 추출법은 회수율, 분석 결과의 재현성이 비슷하고 결과도 신뢰할 수 있는 수준이어서 어느 방법으로 토양 중의 PCBs를 추출하여도 좋은 결과를 얻을 수 있는 점에서는 서로 비슷하다. 그러나 액-액 추출법은 토양 또는 퇴적물에

감사의 글

본 연구는 한국표준과학연구원의 '99 연·학 협동연구사업에 의해 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) W. Y. Shiu and D. Mackay, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, 15, 911-929.
- 2) S. Pedersen-Bjergaard and T. Greibrokk, *Chromatographia*, **1996**, 43, 44.
- 3) W. J. Doucette, and A. W. Andren, *Environ. Sci., Technol.*, **1987**, 21, 821-824.
- 4) A. Domenico, *Organohalogen Compounds*, **1998**, 39, 205-210.
- 5) Y. J. Joo, M. E. Gu, D. H. Kwak, H. J. Kim, and G. H. Jeong, *Organohalogen Compounds*, **1998**, 39, 271-276.
- 6) S. Tanabe, N. Kannan, T. Wakimoto and R. Tatsukawa, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1987**, 29, 199.
- 7) U.S. EPA, *SW-846, 3rd Ed.*, **1986** Method 3540
- 8) H. Weil and K. Haberer, *Fresenius, J. Anal. Chem.*, **1991**, 339, 405.
- 9) 김영복, 이성인, 조선영, 정종학, 정기호, *한국환경분석학회지*, **1998**, 1(3), 197-202.
- 10) Y. Yang, M. Belghazi, A. Lagadec, D. J. Miller and S. B. Hawthorne, *J. Chromatogr.*

A, **1998**, 810, 149-159.

11) D. J. Miller and S. B. Hawthorne, *Anal. Chem*, **1998**, 70, 1618-1621.

12) A. M. Dietrich and D. S. Millington, *J.*

Chromatog., **1998**, 436, 229.

13) Y. Yang, S. Bowadt, S. B. Hawthorne and D. J. Miller, *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31, 430-437.