

수질시료 중 다환방향족탄화수소류의 분석(I)

신선경* · 정영희 · 장성기 · 이원석 · 김상돈* · 이재인 · 이동훈 · 박진성

국립환경연구원 환경위해성연구부 미량물질분석과, *국립환경연구원 폐기물연구부 폐기물화학과

Analysis of Poly Aromatic Hydrocarbons in Water Samples(I)

S. K. Shin, Y. H. Chung, S. K. Jang, W. S. Lee, S. D. Kim, Jae In Lee,
Dong Hun Lee and Jin Seong Park

National Institute of Environmental Research,
Incheon 404-170, Korea

The recoveries of extraction solvent, clean-up solvent and real sample were surveyed to establish the analytical method of PAHs(poly aromatic hydrocarbons) in liquid samples. The average recoveries of extraction solvent were surveyed 70~102% in the selected solvents. The dichloromethane and n-hexane as non-polar solvents, and dichloromethane:acetone, n-hexane:acetone, cyclohexane :acetone, dichloromethane:methanol(1:1) and dichloromethane:methanol (10:1) as combined solvents were examined the extraction recoveries over 80%. Also, in the silicagel column process, the dichloromethane:pentane(2:3), 10% dichloromethane:n-hexane and 40% dichloromethane:n-hexane as elution solvents were represented over 87% recoveries. The analytical method in liquid sample, which extracted with dichloromethane:methanol(10:1) and eluted with 10% dichloromethane:n-hexane selected to get the highest recovery.

1. 서 론

1999년 11월 현재 화학물질목록(chemical abstract service)에는 2,200만종 이상의 화학물질이 등록되어 있으며¹⁾, 매년 100만종 이상의 새로운 화학물질이 추가되고 있다. 이중 약 10만여종의 화학물질이 상업적으로 유통되고 있으며, 이들 화학물질은 생산, 유통, 사용 및 폐기과정에서 대기, 수질, 토양 등 환경매체를 통해 인체까지 도달할 수 있어 결과적으로 인체 및 환경 모두에게 위해를 가할 수 있다. 우리나라에서도 3만 5천여종이 유통되고 있으며, 특히 산업의 고도화 추세에 따라 유기화학물질의 사용이 증대되고 있는 추세이다.

미국은 유해화학물질관리법(TSCA)을 개정하여 신규 화학물질에 대한 내분비계 장애 유무를 시험토록 하고, EPA에서는 1만 5천 종의 화학물질을 평가하고 있으며, 공기청정법(Clean Air Act)에서는 총 188종의 화합물을 독성대기오염물질로 정의하고 “통합 도시 대기 독성물 전략(Integrated Urban Air Toxic Strategy)”이라는 새로운 대책을 발표하였다. 일본에서도 1974년부터 화학

물질의 오염실태 추적조사를 수행하였으며, '98년도 판 “화학물질과 환경”에서 결과를 정리·발표하였고⁴⁾, '96년부터 여러 부처와 공동으로 내분비계 교란물질에 대한 시험법 확립 등에 집중적인 연구를 실시하고 있다. 또한, 여러 선진국에서도 이들 물질에 대한 규제 및 관리기준을 집중 연구하고 있다.

그러나, 우리나라의 경우 오염물질 항목이 제한되어 있어 건강과 환경에 악영향을 초래할 수 있는 미량유기오염물질에 대한 감시 및 규제기준이 거의 없는 실정이다. 국내·외 여건상 대기, 수질, 음용수 및 토양 등에 적용되는 규제기준의 국제화가 시급하다는 의견이 대두되고 있어 과학적인 방법에 기초한 규제대상항목의 설정 및 기준을 마련하는 노력이 필요하다.

다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 두 개 이상의 방향족고리를 포함하고 있는 유기화합물로 100종류이상의 다환방향족탄화수소류가 대기입자상물질 및 석탄연소 부산물에서 확인되었으며, 수백여종의 개별물질이 불완전연소 혹은 유기물의 열분해로 발생되어 인체에 대한 중요한 노출원이 되고 있

다.

석탄연소 배출물, 자동차 배출가스, 자동차 폐오일, 담배연기와 같은 여러 환경매체의 혼합물에 함유된 다환방향족탄화수소류가 발암잠재성이 있음이 밝혀졌으며, 이와같은 혼합물은 조성이 복잡하고 발생과정에 따라 서로 변하기 때문에 이들 다환방향족탄화수소류중 몇몇 물질을 우선대상물질로 하여 미국 EPA(16종) 및 WHO(33종)등에서 관리하고 있다.

다환방향족탄화수소류와 같이 새로운 환경오염 문제를 일으키는 경우 오염도조사를 위해 분석방법이 먼저 확립되어야 하며, 환경중의 유기화합물을 분석하기 위해서는 전처리방법이 매우 중요한 역할을 하므로 선진각국의 분석방법을 토대로 표준화된 분석방법을 제시하고자 하였다.

2. 실험

수질시료 중 다환방향족탄화수소류는 가스크로마토그래프/질량분석계(GC/MSD, Varian 3400CX)를 이용하여 DB-5 컬럼(60m×0.32mm ID×0.25µm thickness)으로 분석하였다. 오븐온도는 110°C에서 3분 동안 머물게 한 후 290°C까지 6°C/분 승온시켜 올린 후 7분 동안 머물게 하였다.

시료 주입은 비분할 주입법(splitless)을, 운반 기체는 헬륨(99.999%), 유속은 1 ml/min을 사용하였다. 시료 주입구, 연결부분 및 이온원의 온도는 280°C, 280°C

및 250°C로 하였으며, 이온화 전압은 70eV를 가하여 생성된 이온들은 특정 질량을 가지는 이온만을 선택하여 검출하는 선택이온검출법(selected ion monitoring, SIM)으로 분석하였다. 선택이온검출법에서 사용된 이온들은 각 화합물의 분자이온을 선택하였고, 이들의 감도를 높이기 위하여 머무름(retention time)에 따라 3개의 그룹으로 나누어 검색하였으며, Table 1에 선택이온검출법에서 사용한 선택이온을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

환경시료 중의 다환방향족탄화수소류를 분석하기 위해서는 시료의 추출 및 정제과정이 필수적이다. 시료의 전처리는 시료의 종류에 따라 다양한 방법들이 기존의 연구자료에서 언급된 바와 같이 개발되어 있다. 시료의 추출법으로는 액상시료의 경우 액/액 추출법으로 용매의 종류에 따른 추출 회수율 및 매질의 특성에 따른 추출 효율 등에 관한 연구가 광범위하게 수행되었으며, 고상시료의 경우 기존에는 속실팩추출법 및 초음파추출법이 널리 이용되었으나, 최근에는 가속용매추출법(accelerated solvent extraction, ASE) 및 초임계유체추출법(supercritical fluid extraction, SFE) 등이 개발되어 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 액상시료의 액/액 추출법 및 시료정제 과정에 대한 실험이 수행되어, 수질시료 중의 다환방향족탄화수소류의 분석법을 고찰하고, 수질시료에 실제

Table 1. Selected ion group in GC/MS analysis

Group	R.T	Analytical compound	Internal standard
1	3min~13min	· Naphthalene	· Naphthalene-d8
		· Acenaphthene	· Acenaphthene-d10
		· Acenaphthylene	
		· Fluorene	
2	13min~23min	· Anthracene	· Phenanthracene-d10
		· Phenanthracene	· Chrysene-d12
		· Fluoranthene	
		· Pyrene	
		· Benzo(a)anthracene	· Perylene-d12
3	23min~40min	· Chrysens	
		· Benzo(b)fluoranthene	
		· Benzo(k)fluoranthene	
		· Benzo(a)pyrene	
		· Indeno(1,2,3-cd)pyrene	
		· Benzo(g,h,i)perylene	
		· Dibenzo(a,h)anthracene	

적용·검토하였다.

3.1. 용매 종류에 따른 추출효율

액상시료 중 용매 종류에 따른 다환방향족탄화수소류의 추출효율을 얻기 위해, 디클로로메탄(dichloromethane), n-헥산(n-hexane), 시클로헥산(cyclohexane), 톨루엔(toluene), 디클로로메탄:아세톤(1:1), n-헥산:아세톤(1:1), 시클로헥산:아세톤(1:1), 톨루엔:메탄올(1:1), 디클로로메탄:메탄올(1:1) 및 디클로로메탄:메탄올(10:1) 등 10종의 추출용매를 문헌 및 자료조사를 통하여 선정, 실험을 수행하였다. 용매의 종류별 추출효율은 미국 EPA에서 선정된 16종의 다환방향족탄화수소류에 대해 액/액추출법을 이용하여, Table 2와 같은 결과를 얻었다.

Table 2에서 보는 바와 같이, 용매 종류별 다환방향족탄화수소류의 회수율은 70~102%로 나타났으며, 용매의 종류에 따라 다소 차이가 있는 것으로 조사되었다. 선정된 용매 중 비극성 용매인 디클로로메탄, n-헥산, 시클로헥산 및 톨루엔의 회수율은 89~95%의 범위로 나타나 액상시료 추출 용매로 적합한 것으로 판단되어진다. 특히, 디클로로메탄은 나프탈렌에 대한 추출효율이 56%로 비교적 낮은 것으로 조사되었으나 이는 이 물질의 휘발성과도 관련이 있을 것으로 생각되어지

며, n-헥산은 indeno(1,2,3-cd)pyrene 및 dibenzo(a,h)anthracene의 회수율이 전체 평균회수율 보다 낮게 조사되었고, 시클로헥산은 16종의 다환방향족탄화수소류에 대해서 가장 높은 회수율을 보여주고 있어, 액/액 추출 용매로 가장 적합한 것으로 판단되었다. 또한, 톨루엔의 경우에도 높은 회수율을 얻었으나, 톨루엔을 사용하는 경우 실험 수행상의 문제를 고려하여 가능한한 번거로움을 줄일 수 있는 용매를 선정하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

혼합용매의 경우에는 톨루엔:메탄올을 제외한 디클로로메탄:아세톤, n-헥산:아세톤, 시클로헥산:아세톤, 디클로로메탄:메탄올(1:1) 및 디클로로메탄:메탄올(10:1)의 회수율이 모두 80% 이상으로 나타나, 이들 중 한 가지를 추출용매로 선정하여 사용하면 만족할 만한 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한 같은 종류의 혼합용매일지라도 디클로로메탄:메탄올 혼합용매와 같이 혼합비율이 다르게 함에 따라 1:1 혼합용매는 80%, 10:1 혼합용매는 90%로 나타나 용매의 혼합비율이 시료의 추출 효율에 영향을 미치는 것으로 조사되었다.

본 연구에서 얻은 결과를 토대로 환경시료에 적용하기 위한 추출 용매로 비교적 높은 회수율을 얻은 n-헥산과 디클로로메탄:메탄올(10:1)을 선정하였으며, 이들 용매 외에도 상기에 제시된 추출 효율이 높은 용매를

Table 2. Solvent recoveries(%) in liquid/liquid extraction

Compound	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Naphthalene	56.20	90.98	89.21	80.57	99.48	66.38	92.11	45.56	91.58	85.02
Acenaphthylene	99.11	95.00	93.24	74.32	100.42	77.43	92.22	54.53	90.80	90.46
Acenaphthene	98.32	96.25	94.32	88.31	100.32	76.73	93.17	57.69	92.68	90.43
Fluorene	109.53	96.92	94.89	98.12	101.26	80.41	92.97	63.26	95.63	92.22
Phenanthrene	109.06	97.02	98.59	93.53	103.76	84.62	93.15	66.33	92.49	95.31
Anthracene	108.08	96.80	98.93	103.28	101.58	88.13	93.61	35.79	91.01	92.39
Fluorancene	97.74	92.98	98.83	96.26	104.09	82.90	88.22	68.97	85.64	94.21
Pyrene	95.42	92.31	98.85	95.33	104.80	83.43	97.41	69.50	84.29	93.73
Benzo(a)anthracene	87.93	90.42	99.59	112.49	102.94	84.39	81.91	72.61	81.77	90.65
Chrysene	87.84	90.29	100.01	96.64	103.95	83.95	83.61	76.71	81.96	91.91
Benzo(b)fluorancene	85.68	88.77	99.56	94.08	107.62	81.29	76.19	86.29	81.52	92.39
Benzo(k)fluorancene	83.26	87.34	98.50	94.34	103.44	81.64	78.44	89.41	77.51	89.53
Benzo(a)pyrene	79.26	84.85	92.47	84.90	98.46	79.27	74.90	75.99	72.56	85.38
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	78.72	79.10	90.26	93.29	96.54	74.57	67.72	97.63	69.70	82.59
Benzo(g,h,i)perylene	85.18	82.10	93.87	94.59	102.82	80.30	74.05	96.28	76.36	88.97
Dibenzo(a,h)anthracene	81.68	76.75	90.54	119.70	103.08	76.10	72.25	130.59	72.89	86.87
Average	90.19	89.87	95.73	93.34	102.16	80.10	83.87	70.46	83.65	90.13

A; Dichloromethane, B; n-Hexane, C; Cyclohexane, D; Toluene, E; Dichloromethane:Acetone(1:1), F; n-Hexane:Acetone(1:1), G; Cyclohexane:Acetone(1:1), H; Toluene:Methanol(1:1), I; Dichloromethane:Methanol (1:1), J; Dichloromethane:Methanol(10:1)

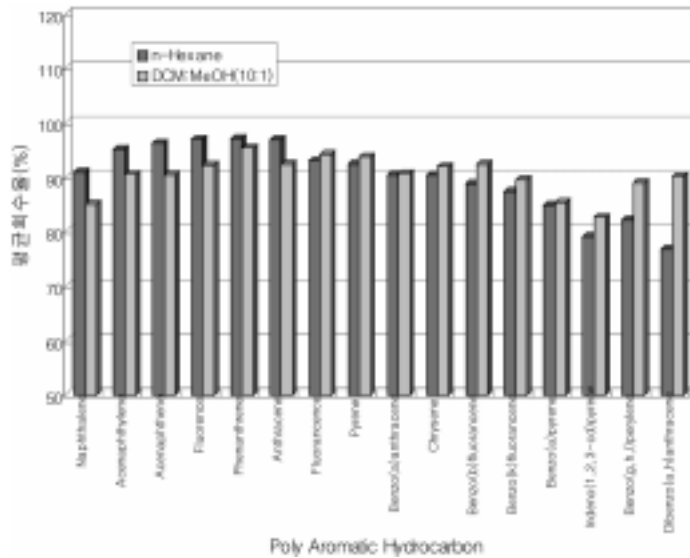


Fig. 1. The recoveries of n-hexane and dichloromethane:methanol(10:1) in liquid/liquid extraction.

사용하여 분석해도 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 디클로로메탄:메탄올(10:1) 혼합용매 대신에 디클로로메탄:아세톤(10:1)의 혼합용매를 사용하여도 유사한 결과를 얻을 것으로 판단된다.

또한, 디클로로메탄:메탄올(10:1) 혼합용매 대신에 디클로로메탄:아세톤(10:1)의 혼합용매를 사용하여도 유사한 결과를 얻을 것으로 판단된다.

Fig. 1은 추출 용매로 선정된 n-헥산과 디클로로메탄:메탄올(10:1)의 각 성분별 회수율을 나타낸 것으로, n-헥산은 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene 및 anthracene 등 비교적 분자량이 낮은 물질에서 혼합용매보다 높은 회수율을 나타내었고, 디클로로메탄:메탄올(10:1)은 fluorance, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)-fluorance, benzo(k)fluorance, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(g,h,i) 및 dibenzo(a,h)anthracene 등 분자량이 큰 물질에서 비교적 높은 회수율을 나타내었다.

3.2. 정제 컬럼 및 용출 용매별 결과

시료의 성상에 따른 다양한 정제방법이 있으나, 고체상 시료의 정제방법으로 비교적 극성이 강한 고정상을 가진 플로리실(Fluorisil)⁵⁾, 실리카겔(Silica gel)⁶⁾ 및 알루미나(Alumina)⁷⁾ 컬럼을 이용한 정제 방법이 많이 사용되고 있다. 이들은 비교적 비극성인 다환방향족탄화수소류 등의 화합물과 극성 방해물질의 분리에 매우 효

과적이다. 그러나 이들 컬럼을 준비하고 활성화시키는 데 많은 시간이 걸리는 단점이 있으므로, 상업적으로 시판되고 있는 고체상 카트리지를 사용하는 방법을 이용하면 정제효율과 분석시간을 줄일 수 있다.

3.2.1. 각국의 실리카겔 용출 용매 종류별 회수율 비교
문헌 및 자료조사를 통하여 정리한 미국^{8,9,10)} 일본^{11,12)} 캐나다¹³⁾ 및 스웨덴¹⁴⁾의 분석방법은 Table 3과 같으며, 여기서 실리카겔 정제과정 중 사용된 용출 용매에 따른 다환방향족탄화수소류의 회수율 실험 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 각국의 용출 용매를 이용한 회수율을 조사한 결과 다환방향족탄화수소류의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나, 평균 회수율은 미국 EPA 방법이 90.85%, 일본의 방법 I이 62.46%, 방법 II가 92.16%, 캐나다 방법이 87.26% 및 스웨덴 방법이 92.22%로 조사되었으며, 본 실험에서는 제시된 각국의 분석법에서 사용된 용출 용매량 보다 컬럼 제조자에 따라 충진 정도의 차이가 나타나므로 많은 양을 사용하여 용출 실험을 하였다.

실험 결과 일본 방법 I을 제외하고는 미국 EPA, 일본 II, 스웨덴 및 캐나다 방법에서 제시한 용매에 따른 회수율 범위가 87~92%로 만족할 만한 결과를 나타내었고, 일본 방법 I에서 사용된 2% 아세톤:n-헥산의 경우에는 300 ml의 용출 용매를 사용하여 평균 62%의 회수율을 얻었는데, 이는 용출 용매의 양을 늘리면 더

Table 3. The analytical methods of varies countries

	Matrix	Extraction	Extraction Solvent	Clean up	Elution Solvent	Instrument	Internal Standard
U S A	Soil, Sediment, Sludge	soxhlet	· 아세톤:헥산(1:1) · 디클로로메탄 :아세톤(1:1) · 톨루엔:메탄올(10:1) · 디클로로메(16~18hr)	S*	· 1st: pentane 25 ml(discard) · 2nd: DCM :pentane(2:3) 25 ml	GC(FID) GC/MS HPLC FT-IR	· Acenaphthene-d10 · Anthracene-d10 · Pyrene-d10 · Benzo(a)anthracene-d12
	water	liquid/ liquid	· dichloromethane	S*	· 1st: pentane 25 ml(discard) · 2nd: DCM :pentane(2:3) 25 ml	GC(FID) GC/MS HPLC FT-IR	· Benzo(a)pyrene-d12 · Dibenzo(a,h)anthra-cene-d14 · Benzo(ghi)perylene-d12
J a p a n	sediment (20 g)	soxhlet	· hexane	S* or F**	· 15% ether: hexane 50 ml · 1st: n-hexane 6 ml(discard)	GC/MS	· Dibenzo(a,h)anthra-cene-d14
	soil (20 g)	soxhlet	· toluene(8hr)	S*	· 2nd: 2% DCM :pentane 50 ml	GC/MS	-
	water (1)	liquid/ liquid	· hexane	S*	I · 2% acetone: n-hexane II · 10% DCM: n-hexane 100 ml	GC/MS	· Dibenzo(a,h)anthra-cene-d14
C a n a d a	soil	soxhlet	· cyclohexane · dichloromethane	S*	· 1st: hexane 5 ml +benzene 5 ml (discard) · 2nd: benzene 5 ml(2times)	GC(FID)	· Acenaphthene-d10 · Anthracene-d10 · Pyrene-d10 · Benzo(a)anthracene-d12
	sediment	micro wave	· acetone:hexane (1:1)	S*	· 1st: hexane 5 ml+benzene 5 ml(discard) · 2nd: benzene 5 ml(2times)	GC(FID)	· Benzo(a)pyrene-d12 · Dibenzo(a,h)anthra-cene-d14 · Benzo(ghi)perylene-d12
S w e d e n	soil, sediment	soxhlet	· toluene(18hr)	S*	· hexane 25 ml + hexane:DCM 25 ml	GC/MS	· Acenaphthene-d10 · Anthracene-d10 · Pyrene-d10 · Benzo(a)anthracene-d12 · Benzo(a)pyrene-d12 · Dibenzo(a,h)anthra-cene-d14 · Benzo(ghi)perylene-d12

높은 회수율을 얻을 수 있으리라 판단된다. 그러나, 많은 양의 용출 용매를 사용하는 경우 시료를 용출하고 농축하는 등의 전처리 시간이 많이 필요하므로 단시간 적은 용매로 용출하는 방법을 분석법으로 선정하는 것이 더욱 효과적일 것으로 판단되어진다.

또한, 용출 용매로 벤젠을 사용하는 캐나다의 분석법은 용매자체의 독성 때문에 배제하였으며, 일본 및 스웨덴은 같은 종류의 용매를 사용하고 있으므로(사용용매의 혼합 비율이 다름) 일본 방법 II의 용매를 선정하였다. 따라서, 다환방향족탄화수소류의 분석법 확립에

는 미국 EPA 및 일본 방법 II에 사용된 디클로로메탄:펜탄(2:3)과 10% 디클로로메탄:n-헥산의 용출 용매를 사용하였다.

일본 방법 II와 스웨덴 용출 용매의 혼합비율에 따른 결과를 비교해보면, 일본 방법 II는 10% 디클로로메탄을 사용하고, 스웨덴 방법은 40% 디클로로메탄을 사용하여 용출하였을때, 90%의 회수율을 얻기 위해 사용된 용매량은 10% 디클로로메탄인 경우 90 ml가 필요하고, 40% 디클로로메탄인 경우는 70 ml가 필요한 것으로 나타나, 용매의 혼합비율을 증가시키므로써 다환방향족탄

Table 4. Solvent recoveries of various countries

Compounds	USA ^{a)}	Japan		Canada ^{d)}	Sweden ^{e)}
		Method I ^{b)}	Method II ^{c)}		
Naphthalene	81.60	82.19	81.25	65.78	85.37
Acenaphthylene	83.61	68.49	95.06	72.87	89.50
Acenaphthene	85.55	68.32	92.06	74.77	90.00
Fluorene	90.04	72.28	80.86	82.46	91.56
Phenanthrene	90.64	66.75	93.60	90.73	92.98
Anthracene	86.62	68.33	92.94	92.63	91.80
Fluoranthene	91.75	61.02	86.72	94.61	94.10
Pyrene	91.93	58.40	99.79	94.58	94.57
Benzo(a)anthracene	94.14	63.73	89.77	98.15	97.02
Chrysene	96.40	63.91	99.40	94.07	96.97
Benzo(b)fluorancene	93.88	55.15	98.83	95.88	94.98
Benzo(k)fluorancene	93.58	58.01	97.44	94.42	95.23
Benzo(a)pyrene	90.94	53.46	93.58	93.38	93.74
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	88.63	49.70	91.72	89.52	89.68
Dibenzo(a,h)anthracene	99.05	61.97	86.54	84.88	89.75
Benzo(g,h,i)perylene	95.29	47.61	94.95	77.40	88.25
Average	90.85	62.46	92.16	87.26	92.22

a) Dichloromethane: Pentane(2:3) 25 ml→50 ml

b) 2% Acetone:n-Hexane(decide the solvent amounts after elution)→300 ml

c) 10% Dichloromethane:n-Hexane 50 ml→100 ml

d) Benzene 5 ml(2 times)→20 ml

e) n-Hexane 25 ml + n-Hexane:Dichloromethane 25 ml: total 50 ml→70 ml

※The large amount of elution solvent was used to present the original analytical method.

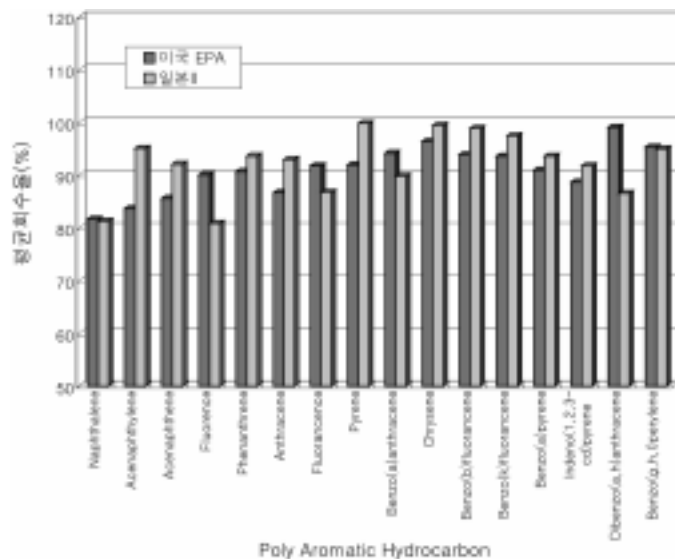


Fig. 2. The recoveries of elution solvent in silicagel cleanup process.

회수소류를 용출시키는데 사용되는 용출 용매량을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

다음 Fig. 2는 분석법 확립에 선정된 미국 EPA 및

일본 II 방법의 두 종류 용매에서 용출된 다환방향족탄화수소류 16종의 회수율 결과를 비교하여 나타낸 것이다.

(2:3)이 40 ml 및 10% 디클로로메탄:n-헥산이 90 ml로 조사되었으나, 이는 정제컬럼 준비시 분석자마다 충전시키는 정도가 다를 수 있으므로 좀더 좋은 결과를 얻기 위해서는 분석 전에 용출 실험 결과를 확보하고, 실제 정제과정을 수행하는 것이 바람직할 것으로 판단되어진다. 또한, 40% 디클로로메탄:펜탄의 경우 60% 이상의 화합물들이 20~30 ml범위에서 용출되었고, 10% 디클로로메탄의 경우에는 naphthalene, acenaphthylene 및 acenaphthene은 20~40 ml, fluorene, phenanthrene 및 anthracene은 30~50 ml, fluoranthene 및 pyrene은 30~60 ml, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluorancene, benzo(k)fluorancene 및 benzo(k)pyrene은 40~80 ml 및 indeno(1,2,3-cd) pyrene, dibenzo(a, h)anthracene 및 benzo(g,h,i)perylene은 50~90 ml의 범위에서 주로 용출되는 것으로 나타났다. 그러므로, 분석대상물질에 따라 용출 범위를 확보하고 분석항목에 따른 용출 용매량을 조절하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

3.3. 수질시료 중 다환방향족탄화수소류의 분석법

수질시료는 액/액 추출법으로 원폐수 100 ml를 3회 추출하였으며, 실리카겔 정제 후 GC/MSD를 이용하여 분석하였다. 추출용매는 앞장에서 언급된 바와 같이 디클로로메탄, n-헥산, 시클로헥산, 톨루엔, 디클로로메탄:아세톤 및 디클로로메탄:메탄올(10:1) 등 실험에 사용된 용매들 사이의 뚜렷한 차이점을 발견할 수 없었으므로, 본 연구에서는 비극성용매인 n-헥산과 극성 및 비극성 혼합용매인 디클로로메탄:메탄올(10:1)을 사용하여 전 과정의 회수율 실험을 수행하였다.

또한, 실리카겔 정제과정도 두 종류의 서로 다른 전개용매 디클로로메탄:펜탄(2:3)과 10% 디클로로메탄:n-헥산을 사용하였으며, 3개의 그룹으로 나누어 5종류의

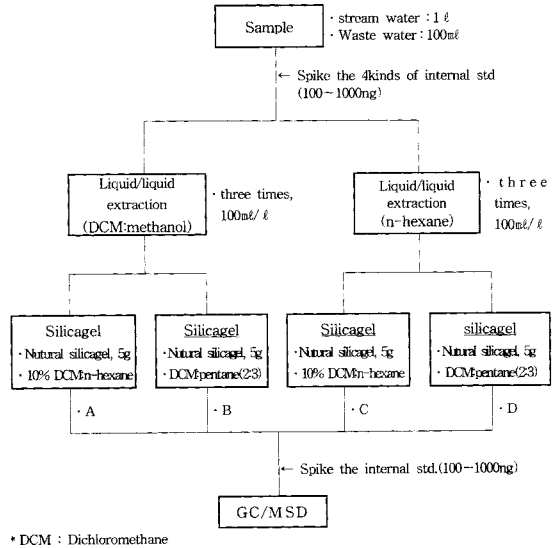


Fig. 3. Analytical method of PAHs in liquid sample.

내부표준물질을 사용하였다. 다음의 Fig. 3는 실제 수질시료의 분석 과정을 도표로 나타낸 것이며, 분석방법별 내부표준물질의 회수율은 Table 7에 나타내었다.

Table에서와 같이 제시된 분석방법에서 사용된 내부표준물질 평균 회수율은 디클로로메탄:메탄올(10:1)으로 추출하고 10% 디클로로메탄:n-헥산으로 용출한 A 방법이 80~98%, 디클로로메탄:펜탄(2:3)으로 용출한 B 방법이 36~74%, n-헥산으로 추출하고 10% 디클로로메탄:n-헥산으로 용출한 C 방법이 43~80%, 디클로로메탄:펜탄(2:3)으로 정제한 D 방법은 33~79%의 회수율을 얻었다.

Table 7의 결과와 같이 A 분석법이 가장 높은 회수율을 얻은 것으로 나타나, 이 분석법을 중심으로 액상시료 중의 다환방향족탄화수소류의 분석법을 확립하였으며, 하천수 및 방류수 등과 같이 비교적 깨끗한 시료

Table 7. Internal standards recoveries in liquid/liquid extraction(%)

	A	B	C	D
Naphthalene-d8	84.10	67.50	42.75	47.75
Acenaphthene-d10	76.56	63.75	61.69	60.24
Phenanthracene-d10	97.63	74.63	70.31	78.63
Crysene-d12	94.54	63.75	80.06	62.60
Perylene-d12	80.23	36.38	52.31	33.58
Average recovery	86.61	61.20	61.42	56.56

1. A method: dichloromethane:methanol(10:1) extraction/eluion of 100 ml 10% dichloromethane:n-hexane
2. B method: dichloromethane:methanol(10:1) extraction/elution of 100 ml dichloromethane:pentane(2:3)
3. C method: n-hexane extraction/elution of 100 ml 10% dichloromethane:n-hexane
4. D method: n-hexane extraction/elution of 100 ml dichloromethane:pentane(2:3)

는 상기에 제시된 A 방법 외에 B, C 및 D 방법을 이용하여 분석하여도 매질에 포함된 다른 방해물질로 인한 matrix effect가 거의 없으므로 높은 회수율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

수질시료 중의 다환방향족탄화수소류(PAHs) 분석방법 확립하기 위해 용매의 추출효율, 정제과정 및 실제 시료의 적용·검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 액/액 추출법을 이용하여 용매별 추출 효율 실험을 수행한 결과 용매 종류별 다환방향족탄화수소류의 평균 회수율은 70~102%로 나타났으며, 선정한 용매 중 비극성 용매인 디클로로메탄, n-헥산, 시클로헥산 및 톨루엔의 분석 결과는 89~95%의 범위로 나타났으나, 액상 시료 추출 용매로는 용매의 특성 및 시료 전처리 과정 등을 고려하여 디클로로메탄 이나 n-헥산이 적합한 것으로 판단되어진다.

2. 또한, 혼합 용매를 이용한 추출 효율은 톨루엔:메탄올의 혼합용매를 제외한 디클로로메탄:아세톤, n-헥산:아세톤, 시클로헥산:아세톤, 디클로로메탄:메탄올(1:1) 및 디클로로메탄:메탄올(10:1) 등의 회수율이 모두 80% 이상으로 나타나 이들 용매 중 추출 용매를 선정하여 시료 추출하면 높은 회수율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

3. 실리카겔 정제 컬럼에 사용되는 용출 용매의 종류를 선정하기 위해 디클로로메탄:펜탄(2:3), 2% 아세톤:n-헥산, 10% 디클로로메탄:n-헥산, 벤젠 및 40% 디클로로메탄:n-헥산을 사용하여 실험한 결과, 2% 아세톤:n-헥산을 제외한 선정 용매가 평균 회수율 87% 이상으로 나타나, 이들 용매를 이용하여 다환방향족탄화수소류를 분석하면 높은 회수율을 얻을 수 있을 것으로 판단되어진다.

4. 수질시료 중 다환방향족탄화수소류의 분석법은 추출용매로 n-헥산 및 디클로로메탄:메탄올(10:1), 실리카겔 정제과정의 용출용매로 10% 디클로로메탄:n-헥산과

디클로로메탄:펜탄(2:3)을 사용하는 확립된 A, B, C 및 D 분석법으로 분석한 결과, 내부표준물질의 회수율이 57~87%로 A 방법(디클로로메탄:메탄올(10:1) 추출, 10% 디클로로메탄:n-헥산)이 가장 높은 회수율을 나타내었다.

참고문헌

1. Chemical Abstracts. 1999.
<http://info.cas.org/casdb.html>
2. 미국 환경보호청, 새로운 도시 대기 오염 물질 방출 감소 대책 발표, 1999.
[출처: Lycos, <http://ens.lycos.com/ens/jul99/1999L-07-08-03.html>]
3. 일본 환경청, [화학물질과 환경], 1998.
[출처: <http://www.eic.or.jp/kisha/199812/53557.html>]
4. 미 환경보호국, 1만 5천 종의 화학물질에 대한 환경호르몬 평가 착수. 1998.
[출처: <http://www.academicpress.com/inscight/>]
5. H.G. Kicinski, S. Adamel and A. Kettrup, chromatographia, 1989, 28, 203-209.
6. Ph. garrigues and J. Bellocq, J. High Resolut. Chromatogr., 1989, 12, 400-406.
7. R. Leeming and W. Maher, Org. Geochem., 1990, 15, 469-475.
8. US EPA 8100 방법, 1994.
9. US EPA 8310 방법 "Polyaromatic hydrocarbons", 1994.
10. US EPA 8270B 방법 "Semi-volatile organic compound GC/MS", 1994.
11. 내분비계장애물질에 대한 분석방법, 일본 환경청, 1998.
12. Hidetsuru M. et al., 1997, "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Road-Side Atmosphere in Chiang-Mai, Thailand.
13. Natioanl Incinerator Testing and Evaluation Program., 1987, "The Combustion characterization of Mass Burning Incinerator Technology", Quebec City, Volume III 'Sampling and analytical Methodologies'.
14. Bert Van Bavel, 1995, "Analytical and Environmental chemistry of Polychlorinated Dibenzo-dioxins, Dibenzo-furans and Biphenyls".