

기체크로마토그래피/질량분석법에 의한 물시료 중 준휘발성유기물질의 다성분 동시 분석

홍지은 · 표희수 · 박송자[†]

한국과학기술연구원 생체대사연구센터

Multi-residue screening of semivolatile organic compounds from water samples by gas chromatography/mass spectrometry

Jee Eun Hong, Heesoo Pyo and Song-Ja Park*

*Bioanalysis and Biotransformation Research Center,
Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea*

A method is described for the screening of semivolatile organic compounds in water samples by GC/MS. The 160 compounds of semivolatiles including pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, phenols, phthalates, and nitrobenzenes could be separated by GC/MS within 33min. It was possible to distinguish of overlapped compounds using the extracted ion chromatogram of each compounds drew out by macro program. The sample preparation involved extraction of the basic compounds at pH 1 L followed by a second extraction of the acidic one at pH 3. After extraction, it was possible to concentrate by evaporation after adding 60 μ L of triethylamine. The method detection limits ranged from 0.001 to 1.0 ng/mL.

Key words: semivolatile organic compounds, LLE, GC/MS

1. 서 론

현대사회에서의 도시화, 공업화로 인한 환경오염은 날이 갈수록 각종 오염물질의 발생이 증가함에 따라 그 종류가 다양화, 복잡화되어가고 있으며 이들의 인체에 대한 직접적인 유해성이 계속적으로 연구, 보고되면서 심각한 사회문제를 야기하고 있는 실정이다. 특히 수질 환경의 오염은 식수원의 오염이라는 심각한 문제를 안고 있으며 미생물, 유기물질 및 무기물질 등 수백 종의 물질이 수질중에 함유되어 있는 것으로 조사되고 있다. 따라서 외국의 경우 세계보건기구(World Health organization, WHO)¹⁾나 미국환경보호청(US. EPA)²⁾에서 음용수의 수질기준을 정하여 규제하고 있다.

이들 중 농약, 페놀, 다환방향족탄화수소(PAHs), 프탈산 에스테르, polychlorinated biphenyls(PCBs), 니트로소아민 및 니트로벤젠류 등 준휘발성 유기물질들

은 대부분 내분비계장애물질로 알려져 있으며³⁾ 일상생활에서 인간과 항상 접하고 있는 실정이나 그 종류와 수가 매우 다양하여 동시에 검출하는 것이 어려운 현실이다.

이들 물질은 US EPA나 WHO 등에서 인체 및 동물에 대한 유해물질로 규정되어 guideline이 제시되어 있는 경우가 많다. 예를 들어 alachlor, chlordane 등의 유기염소계 농약들은 US EPA의 cancer group이 B2로 규정되어 있으며 최대오염허용기준(MCL)이 2 μ g/L로 나타나 있다. 이 외에도 자동차 배기가스나 담배 연기 중에서 많이 검출되며^{4,5)} 유기물질의 불완전연소시 발생하는 물질인 benzo(a)pyrene을 비롯한 다환방향족 탄화수소나 가스제로 많이 사용되는 bis-(2-ethylhexyl) phthalate⁶⁻⁷⁾ 등도 US EPA나 WHO에서 허용기준을 정하여 규제하고 있다.

다성분의 준휘발성 유기물질을 분석하기 위해서는 이

[†]Corresponding author : sjpark@kist.re.kr

들 물질을 분리할 수 있는 크로마토그래피법이 유용하며, 또한 분리된 각 물질을 확인할 수 있는 검출기의 선택도 중요하다. 100여종 이상의 물질을 동시에 분석하기 위해서는 GC와 같은 분리도가 우수한 기기를 사용하는 것이 필요하나 머무른 시간이 동일하여 완전 분리가 불가능하거나 matrix의 불순물과 겹치는 경우 정확한 물질 규명 및 정량분석이 불가능하다. GC/MS는 GC에 의해 분리된 물질을 질량스펙트럼에 의해 선택한 특성질량이온으로 정성 및 정량분석을 수행하므로 이러한 문제점을 보완할 수 있다. 특히 이 방법을 사용할 경우 카바메이트계를 포함한 농약류와 프탈산에스테르, 페놀류 및 PAH류를 동시에 분석하여 screening의 목적으로 사용함에 적합하다고 할 수 있다.

160여종의 대상물질은 각 물질의 구조에 따라 여러 가지 그룹으로 나뉠 수 있으며 그 물질들의 특성에 따라 분석이 용이한 분석방법들이 제시되어 있다. 농약류는 물질의 구조에 따라 유기염소계, 유기인계 및 유기질소계 등으로 구분되는데, 유기염소계 농약인 경우는 GC/ECD, 유기인계나 유기질소계는 GC/NPD 등의 기기를 사용하여 높은 감도의 분석이 가능하다. 또한 carbamate계 농약은 가수분해 후 유도체화 과정을 통해 형광검출기로 검출함으로써 감도를 높일 수 있는 방법인 HPLC/fluorescence detection 법이 사용되고 있으며,⁸⁻⁹⁾ 페놀류만 분석하기 위해서는 hydroxy기의 유도체화 후 GC/MS나 GC/ECD 등으로 분석하는 방법이 연구되고 있다.¹⁰⁻¹¹⁾ 그러나 이와 같이 여러 가지 실험방법에 의해 분석하는 경우 모든 내분비계장애물질을 비롯한 준휘발성 유기물질을 분석하는데는 많은 시간, 비용과 인력이 필요하며 여러 가지 기기가 구비되어야 하는 문제가 따른다. 따라서 본 연구에서는 이와 같이 다양한 성질의 준휘발성유기물질을 동시에 분석할 수 있는 전처리 및 기기분석방법을 연구하였다.

수질시료 중의 유기물질을 분석하는 대표적인 방법인 액체-액체 추출방법(liquid-liquid extraction, LLE)은 간단한 조작과 별다른 추출장치가 필요없는 장점이 있다. 이 외에도 고체상 추출방법(solid-phase extraction, SPE)이나 solid-phase microextraction (SPME) 등의 방법도 많이 사용되고 있으나 이 방법들은 추출장치가 별도로 필요하며 고체상이나 microfiber의 비용이 많이 소모된다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 별다른 장치없이 많은 성분을 동시에 분석할 수 있는 액체-액체 추출방법으로 160종의 준휘발성유기물질을 동시에 전처리할 수 있는 방법을

연구하였다.

본 연구에서는 수질 중에 함유된 유기염소계, 유기인계, 유기질소계 및 카바메이트계 등의 농약과 페놀류, 프탈산 에스테르 및 아디페이트, 다환방향족탄화수소(PAHs)류, 니트로벤젠류, 니트로소아민 및 에테르 등의 160여종의 중성, 염기성 및 산성유기물질을 동시에 분석하기 위하여 액체-액체 추출방법을 사용하여 최적조건을 조사하였으며 GC/MS로 정성 및 정량분석하는 방법을 연구하였다. 또한 확립된 분석방법을 이용하여 여러 가지 종류의 수질시료로부터 준휘발성유기물질을 검출 및 정량하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약

본 연구에서 사용된 표준물질은 Supelco, Chem Service 또는 Dr. Ehrenstorfer 사에서 구입하였으며, methylene chloride, n-hexane, diethylether, methyl t-butyl ether 및 methanol 등의 추출용매는 Baker사의 잔류농약급 시약을 사용하였다. 증류수는 Milli-Q 및 Milli-RO system을 통과한 3차 증류수를 사용하였고 무수황산나트륨, 인산칼륨, 염화나트륨, 시트르산 등은 Junsei사의 특급시약을 구입하여 사용하였다.

표준물질은 각각 1000 µg/mL의 methanol 표준용액을 만든 후, 이들을 혼합하여 10 µg/mL의 혼합표준용액을 만들어 사용하였다. 내부표준물질은 2,4-dichloronitrobenzene(2,4-DCNB)과 triphenylphosphate(TPP)를 각각 1000 µg/mL의 용액으로 제조한 후 희석하여 10 µg/mL 혼합용액을 제조하여 사용하였다.

Table 1에 160종의 대상물질을 나타내었다.

2.2. 분석기기 및 장치

본 연구에서 사용한 GC/MS는 Agilent사의 6890 GC와 5973N mass selective detector를 direct inlet으로 연결한 것으로서 시료는 7683 autoinjector 및 controller를 사용하여 주입하였다. 자료분석을 위하여 HP 사의 KAYAKPC와 G1701CA MS Chemstation과 printer를 사용하였다.

추출 시료의 농축은 Buchi 사의 회전 진공 증발기와 Zymark사의 Turbo Vap LV evaporator를 사용하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1 시료 전처리

Table 1. List of the target compounds.

PAHs (23)	Phenols (24)	Organochlorine pesticides (34)	Organonitrogen pesticides (22)		
Acenaphthene	Bisphenol A	Alachlor	Ametryn		
Acenaphthylene	2-t-Butylphenol	Aldrin	Atrazine		
Anthracene	3-t-Butylphenol	a-BHC	Butachlor		
Benzo(a)anthracene	4-n-Butylphenol	b-BHC	Carboxin		
Benzo(a)pyrene	4-sec-Butylphenol	r-BHC	Chlorotoluron		
Benzo(b)fluoranthene	4-Chloro-3-methylphenol	d-BHC	Clofentezine		
Benzo(e)pyrene	2-Chlorophenol	Bromacil	Cyanazine		
Benzo(g,h,i)perylene	2,4-Dichlorophenol	Chlordane, cis-	Dinoseb		
Benzo(k)fluoranthene	2,4-Dimethylphenol	Chlordane, trans-	Diphenamid		
6-Bromo-2-naphthol	2,4-Dinitrophenol	Chlordecon(Kepone)	Diuron		
Chrysene	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	Chlorothalonil	Fluometuron		
Dibenz(a,h)anthracene	2-Methylphenol	DCPA	Hexaconazole		
Fluoranthene	3-Methylphenol	4,4'-DDD	Hexazinone		
Fluorene	4-Methylphenol	4,4'-DDE	Ioxynil		
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	2-Nitrophenol	4,4'-DDT	Isoproturon		
Naphthalene	4-Nitrophenol	Dicofol(Kelthane)	Pendimethalin		
9-Nitroanthracene	4-Octylphenol	Dieldrin	Procymidone		
3-Nitrofluoranthene	4-t-Octylphenol	Endosulfan a	Prometon		
2-Nitrofluorene	Pentachlorophenol	Endosulfan b	Pronamide		
1-Nitropyrene	n-Pentylphenol	Endosulfan sulfate	Propanil		
Perylene	Phenol	Endrin	Propazine		
Phenanthrene	Phenylphenol	Heptachlor	Simazine		
Pyrene	4-Propylphenol	Heptachlor epoxide	Carbamates pesticides (12)		
Phthalates (11)	2,4,6-Trichlorophenol	Methoxychlor Metolachlor			
	Nitrosoamines(9)	Metribuzin	Aldicarb		
Bis-(2-ethylhexyl)adipate Bis-(2-ethylhexyl)phthalate Butylbenzylphthalate Dibutylphthalate Dicyclohexylphthalate Diethylphthalate Diethylphthalate Dimethylphthalate Di-n-octylphthalate Di-n-pentylphthalate Di-n-propylphthalate		N-Nitrosodibutylamine N-Nitrosodiethylamine N-Nitrosodimethylamine N-Nitrosodi-n-propylamine N-Nitrosodiphenylamine N-Nitrosomethylethylamine N-Nitrosomorpholine N-Nitrosopiperidine N-Nitrosopyrrolidine	Mirex	Aldicarb sulfone	
	Nitrofen		Aldicarb sulfoxide		
	Nonachlor, cis-		Bagon		
	Nonachlor, trans-		Butylate		
	Pentachloronitrobenzene		Carbofuran		
	Propachlor		Cartap		
	Terbacil		Chloroprotham		
	Vinclozolin		Methomyl		
	Organophosphorus Pesticides(12)		Dichlorovos Ethoprophos Terbufos Fonofos Diazinon Methyl parathion Fenitrothion Fenthion Chlorpyrifos Parathion Fenamiphos EPN	Molinate	Pesticides-others (7)
				Oxamyl	
Ethers(3)	1,3-Dinitrobenzene 2,4-Dinitrotoluene 2,6-Dinitrotoluene 2,4,6-Trinitrotoluene	Triforine Trifluralin Bentazon Permethrin, trans- Permethrin, cis- Pyridate Esfenvalerate			

물시료 200 mL를 취하여 250 mL분액 깔대기에 넣은 다음 내부표준혼합용액 20 μ L를 가한다. 인산칼륨을 0.1 g 넣어 약 pH 11으로 맞춘 다음 염화나트륨을 40 g을 넣고 흔들어 녹인다. methylene chloride 10 mL를 넣은 후 약 5분간 격렬하게 흔들어 추출한다. 두층이 분리되면 methylene chloride층을 취해 시험관에 담는다. 남은 물층에 시트르산을 0.2 g 넣어 pH 3으로 낮춘 후 다시 methylene chloride 10 mL를 넣고 2차로 추출한 후 두층이 분리되면 methylene chloride층을 취해 시험관에 모은다. methylene chloride층에 무수황산나트륨 약 0.5 g을 가하여 수분을 제거한 다음 다른 시험관으로 옮긴다. Triethylamine 60 μ L를 첨가한 후 질소건조기에서 용매를 증발시키고 잔유물에 methylene chloride 100 μ L를 넣어 다시 녹인 후 자동시료 주입기용 바이알에 옮겨 담는다.

2.3.2 GC/MS 분석

표준물질 혼합용액 또는 시료전처리에서 얻은 용액을 Table 2에 나타낸 기기조건에 따라 160종의 준휘발성유기물질을 분리하였다. 각 물질마다 mass range 40-700amu의 scan mode로 질량스펙트럼을 확인한 다음 각 물질별로 2개의 특성이온을 선택하여 SIM mode로 분석하였다.

2.3.3 검량선 작성 및 검출한계 조사

물시료 200 mL에 내부표준물질을 1 μ L/g의 농도로 첨가한 후 표준물질 혼합용액 10 mg/L을 농도별로 0.001 -10 μ g/L까지 되도록 첨가하고 앞에서 설명한 방법으로 시료를 전처리한 후 GC/MS에 각각 2 μ L씩 주입하여 분석하고, 용액중의 각 성분의 농도에 따른 피크 면적비에 따라 검량선을 작성하고 S/N 비가 3이상 되는 최저농도로 검출한계를 정하였다.

2.3.4 실제시료의 분석

전국 35개 정수장으로부터 채취한 140개의 정수시료와 28개의 원수, 그리고 전국의 주요하천에서 채취한 총 43개의 하천수시료, 그리고 2개의 폐수시료를 시료 전처리 방법에 따라 처리한 후 GC/MS로 분석하였다. 폐수시료의 전처리시에는 불순물제거를 위해 추출 후 잔사를 2 mL의 methylene chloride에 녹인 후 florisil을 통과시킨 다음 다시 10 mL의 methylene chloride로 용리하여 시험관에 모은 후 농축하여 GC/MS로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준시료의 분석

본 연구에서는 조사대상물질인 농약, 다환방향족탄화수소, 프탈산 에스테르, 페놀류, 니트로벤젠, 니트로소아민 및 에테르 등을 효과적으로 동시에 분리 및 정량하기 위하여 GC/MS를 이용하여 분석하였다.

이들 물질들을 동시에 분리하기 위하여 오픈 온도프로그램을 50°C에서 310°C까지 변화시켜 분리하였다. 분리칼럼은 310°C의 고온에서도 안정한 Ultra-2 칼럼을 사용하였고 검출한계를 낮추기 위하여 비분할주입법(splitless)을 사용하였다. 본 연구의 대상물질은 N-nitrosodimethylamine과 같이 GC의 오픈온도가 50°C 정도에서 용리되는 물질부터 benzo(g,h,i)perylene과 같이 끓는점이 높아 310°C의 고온에서 용리되는 물질 등으로 다양하다. 대상물질의 수가 160개에 이르기 때문에 33분안에 모두 분리하는 것은 불가능하였으나 분리가 되지 않는 물질의 경우 특성질량이온이 다르기 때문에 추출이온크로마토그램(EIC)에 의해 모두 분리가 가능하였고, 따라서 각 물질별 정성 및 정량에는 큰 문제가 없었다. 예를 들어 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이, 1,3-dinitrobenzene, n-phenylphenol, dimethylphthalate 및 propham은 머무른시간이 거의 같아 total ion chromatogram(TIC) 상에서는 분리가 불가능하나 각각의 특성정량이온이 m/z 168, 107, 163, 93 등으로 달리 나타나 각 이온을 추출하여 확인할 경우(Extracted Ion Chromatogram, EIC) 모두 분리되는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 160종의 대상물질에 대한 확인을 용

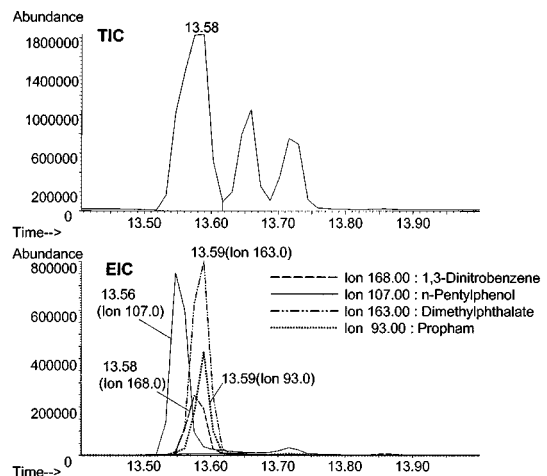


Fig. 1. GC/MS total ion chromatogram and extracted ion chromatogram for some compounds.

Table 2. GC/MSD operating parameters of target compounds.

• GC/MS: Agilent 6890 Gas Chromatograph/5973N Mass Selective Detector					
• Column: Ultra-2(Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 25 m × 0.2 mm I.D. × 0.33 μm film thickness)					
• Carrier gas: He at 0.8 mL/min					
• Splitless (Purge on at 0.75min.)					
• Injection port temp.: 280°C					
• Transfer line temp.: 280°C					
• Oven temp. program:					
	initial temp.	initial time	rate	final temp.	final time
	(°C)	(min)	(°C/min)	(°C)	(min)
	50	3.0	10.0	310	4.0
• Run Time: 33 min					
• SIM mode(solvent delay: 4.0 min)					
Group	Start time(min)	Selected Ions, m/z			
1	4.0	(42, 44, 68, 74, 88, 100, 102)			
2	7.2	(66, 69, 72, 88, 94, 98, 105, 128, 130)			
3	8.9	(41, 45, 69, 77, 88, 100, 105, 107, 108, 121)			
4	9.6	(41, 45, 56, 70, 77, 86, 88, 100, 105, 107, 108, 130)			
5	10.1	(42, 68, 80, 107, 109, 114, 122, 139, 162)			
6	11.2	(58, 63, 64, 68, 110, 122, 128, 137, 139, 146, 152, 162, 164)			
7	12.0	(70, 84, 107, 109, 128, 135, 136, 146, 161, 185)			
8	12.6	(57, 60, 70, 84, 88, 107, 135, 142, 149)			
9	13.0	(60, 70, 107, 121, 135, 142, 149, 150, 164, 174, 219)			
10	13.8	(97, 107, 146, 150, 156, 161, 163, 168, 174, 191, 196, 198, 219)			
11	15.2	(75, 76, 89, 93, 107, 135, 152, 154, 161, 163, 164, 165, 168)			
12	15.7	(109, 139, 152, 154, 164, 184)			
13	16.3	(55, 72, 89, 109, 126, 139, 140, 145, 165, 185)			
14	16.8	(83, 107, 110, 120, 135, 139, 149, 166, 169, 177, 198, 204, 206)			
15	17.3	(72, 77, 105, 107, 110, 120, 135, 152, 158, 168, 169, 198)			
16	17.6	(72, 97, 127, 154, 158, 167, 169, 199, 232, 48, 264, 306)			
17	18.2	(89, 141, 170, 181, 201, 210, 219, 248, 250, 306)			
18	18.6	(107, 149, 164, 170, 186, 187, 0200, 201, 210, 214, 215, 219, 225, 229, 266)			
19	18.9	(57, 107, 149, 181, 191, 200, 206, 214, 219, 229, 231, 237, 266, 268)			
20	19.1	(57, 89, 109, 137, 149, 173, 175, 178, 181, 219, 231, 237, 246, 249)			
21	19.3	(89, 137, 160, 160, 178, 179, 181, 211, 219, 222, 224, 263, 264, 266)			
22	20.0	(41, 57, 125, 160, 161, 198, 212, 227, 263, 266, 272)			
23	20.5	(72, 125, 146, 160, 188, 212, 227, 237, 263, 272)			
24	20.8	(72, 109, 117, 125, 149, 162, 205, 207, 212, 238, 263, 371)			
25	21.2	(72, 97, 125, 139, 162, 197, 205, 225, 238, 263, 278, 291, 293)			
26	21.4	(72, 109, 119, 139, 167, 197, 198, 225, 240, 250, 252, 291, 299, 301, 353)			
27	21.9	(67, 72, 96, 101, 162, 202, 252, 353, 355, 373)			
28	22.5	(96, 101, 149, 154, 160, 165, 176, 195, 202, 211, 223, 237, 303, 373, 375, 409)			
29	22.8	(83, 149, 154, 193, 213, 214, 223, 228, 246, 303, 373, 408, 409)			
30	23.1	(79, 143, 195, 213, 235, 245, 246, 263, 283, 285, 318)			
31	23.8	(149, 165, 195, 235, 237, 251, 263, 272, 273, 408, 409)			
32	24.5	(83, 91, 129, 147, 149, 171, 235, 237, 272, 326, 387)			
33	25.4	(67, 114, 115, 139, 149, 157, 169, 227, 228, 251, 317, 326)			
34	25.9	(139, 149, 167, 183, 201, 247, 272, 274)			
35	27.1	(57, 125, 126, 149, 163, 167, 183, 205, 206, 247, 252, 276, 278)			
36	30.5	(125, 138, 139, 206, 276, 278)			

이하기 하기 위하여 각 물질의 선택이온과 머무른시간에 따른 macro program을 작성하여 screening하였다.

1차 screening을 위해 각 물질별로 1개의 선택이온이 나타나며 모든 물질을 한번에 확인할 수 있는 macro

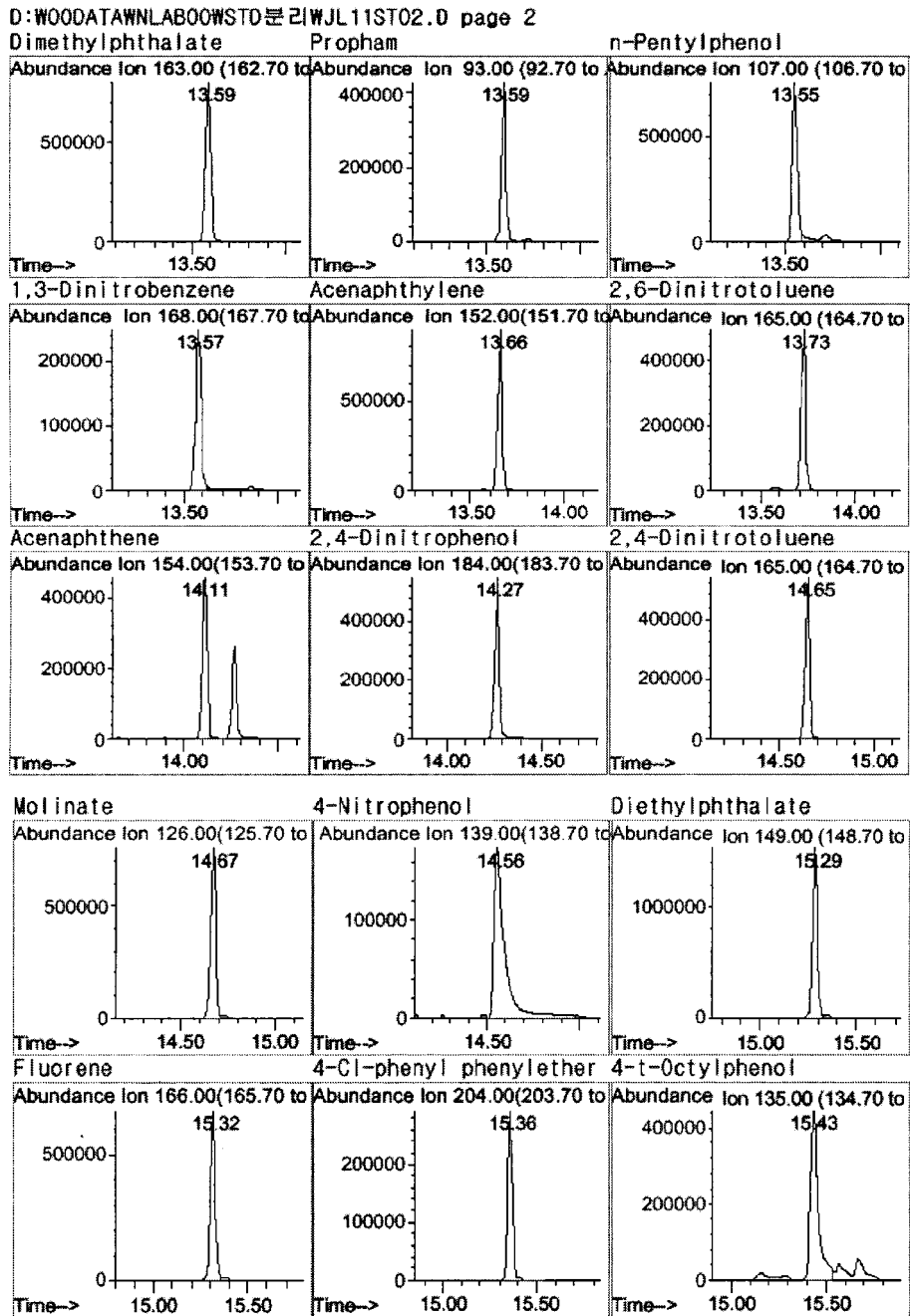


Fig. 2. Example of screening profiles for target compounds by GC/MS.

program을 작성하였으며, 1차 screening에서 물질이 검출될 경우 3개의 특성이온을 모두 나타냄으로써 더욱 정확히 확인할 수 있는 물질군별 program도 작성하여 필요에 따라 사용할 수 있도록 하였다. Fig. 2에 각 물질의 머무른 시간별 macro program에 의한 screening profile을 예로 나타내었으며, Fig. 3에 표준

물질 혼합용액의 SIM method에 의한 total ion chromatogram을 나타내었다.

3.2. 추출회수율 조사

200 mL의 물시료에 대상물질 160여종의 표준물질이 각각 1 ng/mL씩 되도록 첨가한 후 전처리한 다음 GC/

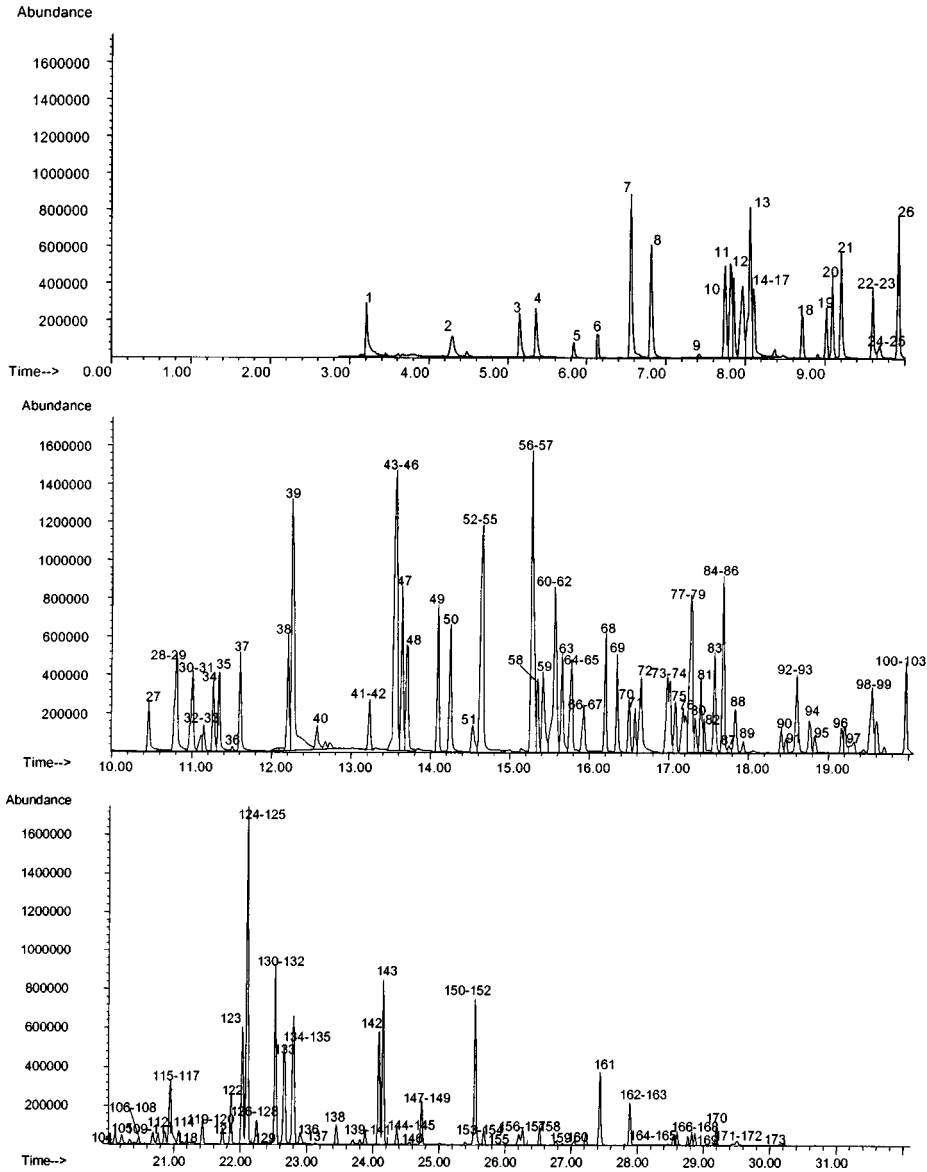


Fig. 3. GC/MSD total ion chromatograms for standard mixture of semivolatiles.

Table 3. Peak Identity.

Peak No.	Compounds	Peak No.	Compounds	Peak No.	Compounds
1	N-Nitrosodimethylamine	10	2-Methylphenol	19	Aldicarb sulfone
2	N-Nitrosomethylethylamine	11	Bis-(2-chloroisopropyl)ether	20	2-Nitrophenol
3	Aldicarb	12	Methomyl II	21	2,4-Dimethylphenol
4	N-Nitrosodiethylamine	13	N-Nitrosopyrrolidine	22	2,4-Dichlorophenol
5	Oxamyl I	14	3-Methylphenol	23	Aldicarb sulfoxide II
6	Methomyl I	15	4-Methylphenol	24	Bagon I
7	Phenol	16	N-Nitrosomorpholine	25	Clofentezine
8	2-Chlorophenol	17	N-Nitrosodi-n-propylamine	26	Naphthalene
9	Aldicarb sulfoxide I	18	N-Nitrosopiperidine	27	Isoproturon I

Table 3. continued.

Peak No.	Compounds	Peak No.	Compounds	Peak No.	Compounds
28	Dichlorovos	77	Atrazine	126	Butachlor
29	4-Propylphenol	78	Propazine	127	Endosulfan β
30	N-Nitrosodibutylamine	79	4-Octylphenol	128	Di-n-pentylphthalate
31	2-t-Butylphenol	80	β -HCH	129	cis-Chlordane
32	Cartap	81	Pentachlorophenol	130	trans-Nonachlor
33	Triforine	82	Di-n-propylphthalate	131	9-Nitroanthracene
34	4-Chloro-3-methylphenol	83	γ -HCH	132	Fenamiphos
35	3-t-Butylphenol	84	Terbufos	133	Hexaconazole
36	Carbofuran I	85	Pentachloronitrobenzene	134	Bisphenol A
37	4-sec-Butylphenol	86	Pronamide	135	4,4'-DDE
38	4-n-Butylphenol	87	Fonofos	136	Dieldrin
39	2,4,6-Trichlorophenol	88	Phenanthrene	137	Carboxin
40	Fluometuron I	89	Diazinon	138	Nitrofen
41	Butylate	90	Anthracene	139	Endrin I
42	Diuron I	91	Dinoseb	140	Endosulfan sulfate
43	Pentylphenol, n-	92	δ -HCH	141	4,4'-DDD
44	Dinitrobenzene, 1,3-	93	Terbacil	142	cis-Nonachlor
45	Dimethylphthalate	94	Chlorothalonil	143	Chlordecon(Kepone)
46	Propham	95	6-Bromo-2-naphthol	144	Dihexylphthalate
47	Acenaphthylene	96	Propanil	145	Butylbenzylphthalate
48	2,6-Dinitrotoluene	97	Metribuzin	146	Endosulfan a-
49	Acenaphthene	98	Vinclozolin	147	DDT, 4,4'-
50	2,4-Dinitrophenol	99	Methyl parathion	148	Bis-(2-ethylhexyl)adipate
51	4-Nitrophenol	100	Alachlor	149	Hexazinone
52	2,4-Dinitrotoluene	101	Ametryn	150	Endrin II
53	Chloroprotham I	102	Isoproturon II	151	Benzo(a)anthracene
54	Molinate	103	Heptachlor	152	EPN
55	Oxamyl II	104	Fenitrothion	153	Methoxychlor
56	Diethylphthalate	105	Dibutylphthalate	154	Chrysene
57	Fluorene	106	Ioxynil	155	Dicofol(Kelthane) II
58	4-Chlorophenyl phenylether	107	Bromacil	156	Dicyclohexylphthalate
59	4-t-Octylphenol	108	Chlorotoluron II	157	Bis-(2-ethylhexyl)phthalate
60	Bagon II	109	Aldrin	158	3-Nitrofluoranthene
61	Propachlor	110	Metolachlor	159	Mirex
62	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	111	Fenthion	160	1-Nitropyrene
63	N-Nitrosodiphenylamine	112	Chlorpyrifos	161	trans-Permethrin
64	Ethoprophos	113	Cyanazine	162	cis-Permethrin
65	Fluometuron II	114	Parathion	163	Di-n-octylphthalate
66	Chlorotoluron I	115	Dicofol(Kelthane) I	164	Benzo(b)fluoranthene
67	Chloroprotham II	116	DCPA	165	Benzo(k)fluoranthene
68	Trifluralin	117	Bentazon	166	Benzo(e)pyrene
69	4-Bromophenyl phenylether	118	Diphenamid	167	Benzo(a)pyrene
70	2,4,6-Trinitrotoluene	119	Pendimethalin	168	Perylene
71	α -HCH,	120	Heptachlor epoxide	169	Pyridate
72	Phenylphenol	121	Fluoranthene	170	Esfenvalerate
73	Prometon	122	Procymidone	171	Indeno(1,2,3-cd)pyrene
74	Simazine	123	trans-Chlordane	172	Dibenz(a,h)anthracene
75	Carbofuran II	124	2-Nitrofluorene	173	Benzo(g,h,i)perylene
76	Diuron II	125	Pyrene		

Table 4. Extraction recoveries and detection limits of semivolatile compounds with LLE.

Group	Extraction solvents	Extraction recovery(%)			RSD(%)
		Min	Max	Mean	
Pesticides	MC	73.6	125.7	91.9	1.3 - 15.1
	MTBE	40.0	117.5	86.2	0.0 - 13.7
	Hexane	20.1	120.4	76.9	0.0 - 16.3
	Ether	30.5	131.7	81.2	0.0 - 14.9
PAHs	MC	69.3	119.9	95.5	0.7 - 12.4
	MTBE	51.7	119.8	86.9	3.0 - 16.1
	Hexane	66.0	115.1	92.3	0.2 - 13.4
	Ether	55.3	116.9	97.7	2.9 - 17.1
Phenols	MC	62.6	109.9	79.7	2.8 - 13.7
	MTBE	57.6	115.5	91.8	0.5 - 14.0
	Hexane	0.0	93.5	50.1	0.0 - 15.0
	Ether	59.3	115.3	91.6	1.3 - 10.8
Phthalates	MC	73.8	116.6	86.8	1.6 - 12.7
	MTBE	68.1	120.8	85.0	2.5 - 12.9
	Hexane	53.8	94.4	80.0	1.4 - 9.6
	Ether	57.8	124.2	86.7	3.5 - 10.8
Ethers/ Nitrosoamines/ Nitrobenzenes	MC	43.6	108.5	67.4	3.7 - 14.2
	MTBE	7.5	99.8	59.3	2.6 - 14.7
	Hexane	0.0	94.5	60.8	0.0 - 14.7
	Ether	0.0	101.3	55.8	0.0 - 13.6

* concentration : 1ng/mL (n=5)

MS로 분석하여 추출 회수율을 구하였다. 먼저 pH를 3 이하의 산성과 11이상의 염기성 그리고 중성으로 조절 한 후 시료를 전처리하여 추출 회수율을 비교한 결과 대부분의 페놀류와 pKa값이 5이하인 bentazone(pKa 3.3)과 dinoseb(pKa 4.62)등 몇가지 농약은 pH 3 이하에서 추출율이 가장 높게 나타났으며 pH 11 이상에서는 추출이 거의 되지 않는 것으로 나타났다. 반면에 nitrosoamine과 농약인 cartap은 pH 11 이상에서 추출율이 높게 나타났고 pH 3 이하의 산성에서는 추출율이 낮았으며 특히 cartap인 경우는 5% 이하의 추출율로 거의 추출이 되지 않음을 확인하였다. 그외의 대부분의 물질은 pH에 상관없이 비슷한 추출율을 나타내었다.

다음으로 n-hexane, methylene chloride, diethyl ether 및 methyl-t-butyl ether 등 4종의 유기용매를 사용하여 추출회수율을 비교하였다. 각 용매별로 3회씩 실험하여 추출회수율을 구하고 상대표준편차를 구하였으며 그 결과를 Table 4에 수록하였다. 전체적인 평균 값을 비교할 경우 methylene chloride가 추출 회수율이 가장 높은 용매로 나타났다. 페놀류와 같이 비교적

극성인 물질은 n-hexane의 경우 추출율이 낮게 나타났으며, 프탈산 에스테르류나 다환방향족탄화수소류(PAH)는 전체적으로 높은 추출율을 나타내었다. 농약류중에서도 oxamyl과 같이 Kow값이 작은 물질은 methylene chloride에서 가장 높은 추출율을 나타내었고 n-hexane을 사용한 경우는 추출되지 않았다. 따라서 160종의 휘발성유기물질의 1차 screening을 위해서는 methylene chloride를 사용하되 pH 11이상 및 3 이하에서 연속 추출하여야 함을 확인하였다.

3.3. 검량선 작성 및 검출한계 조사

각 물질들의 검량선과 검출한계를 구하기 위하여 0.001~10 µg/L의 농도 범위에서 9개 농도를 선택하여 실험하였으며 Table 5에 물질군별 검량선의 상관계수 및 검출한계를 나타내었다. 농약류는 0.001~1.0 µg/L, 페놀류는 0.001~0.2 µg/L, 그리고 다환방향족탄화수소류는 0.001~0.4 µg/L의 검출한계를 나타냈다. 프탈산 에스테르 및 아디페이트는 0.001~1.0 µg/L, 니트로벤젠류는 0.002~0.25 µg/L의 검출한계를 나타내었다. 또한

Table 5. Correlation coefficients for calibration curves and detection limits of semivolatle compounds with LLE.

Group	Concentration range (ng/mL)	Correlation coefficient	MDL [*] (ng/mL)
Pesticides	0.001 - 10.0	0.990 - 1.000	0.001 - 1.0
PAHs	0.001 - 10.0	0.990 - 0.999	0.001 - 0.4
Phenols	0.001 - 10.0	0.992 - 1.000	0.001 - 0.2
Phthalates	0.001 - 10.0	0.992 - 1.000	0.001 - 1.0
Ethers/ Nitrosoamines/ Nitrobenzenes	0.002 - 10.0	0.991 - 0.999	0.002 - 0.25

* MDL : Method detection limit

이들 대상물질의 검량선도 모두 0.99 이상의 상관계수를 나타내고 있어 직선성이 양호함을 알 수 있다.

US EPA의 음용수중의 준휘발성 유기물질 분석방법인 Method 525에 따르면 물시료 1L를 사용하여 고체상 추출방법으로 전처리하여 최종 1mL로 농축하였을 경우 검출한계가 0.01-0.5 µg/L 범위로 나타나고 있다. 액체-액체 추출방법으로 준휘발성 유기물질을 추출한 방법인 EPA method 625에서는 1L의 시료를 최종 1mL로 농축하였을때의 검출한계를 1.5-7.8 µg/L 범위로 나타내고 있다. 더욱이 이 방법은 K-D 장치를 이용하여 농축하기 때문에 시료전처리에 많은 시간이 소요된다고 볼 수 있다. 또한 일본의 내분비계장애물질 분석방법인 SPEED '98에 따르면 1L의 시료를 액체-액체 추출방법으로 전처리할 경우의 검출한계를 0.001-0.5 µg/L 범위로 설정하고 있다. 이들의 검출한계를 본 연구의 결과와 비교하면 대부분의 물질이 훨씬 낮은 검출한계를 보여주고 있으며 대부분 10배 이상의 검출한계의 차이를 나타내고 있다. 또한 본 연구에서는 160여종의 물질을 동시에 분석하면서도 물시료를 200 mL만 사용하였고 질소증발기를 사용하여 100 µL까지 농축함으로써 시료 전처리 시간을 단축할 수 있었다.

3.4. 실제시료의 분석

본 연구에서는 이상에서 확인된 물시료중의 준휘발성유기물질의 분석방법을 토대로 실제시료인 정수, 원수, 하천수 및 폐수를 대상으로 시료를 전처리한 후 GC/MS로 분석하였다. 전국 35개 정수장으로부터 채취한 140개의 시료와 28개의 원수, 그리고 전국의 주요 하천에서 채취한 총 43개의 하천수로부터 160종의 대상물질을 분석한 결과 전 시료에서 모든 물질은 검출되지 않았다.

반면, 산업폐수 1개시료와 축산폐수 1개시료 등 폐수 2개를 분석한 결과, 두 시료에서 모두 diethylphthalate를 비롯한 5종의 프탈산 에스테르류와 fluoranthene과

Table 6. Analytical results of detected compounds in waste water.

Detected Compounds	Concentration (ng/mL)	
	Industrial wastewater	Livestock wastewater
Diethylphthalate	1.42	1.92
Fluoranthene	0.23	0.03
Bis-(2-ethylhexyl)adipate	22.6	43.3
Di-n-octylphthalate	68.7	17.9
4-Octylphenol	32.8	0.59
Di-n-butylphthalate	9.01	12.1
Pyrene	0.40	0.13
Bis-(2-ethylhexyl)phthalate	262.0	444.4
Bisphenol A	2.93	3.88

pyrene 등 2종의 다환방향족탄화수소, 그리고 4-octylpheno과 bisphenol A 등 2종의 페놀류가 검출되었다. 프탈산 에스테르류는 bis-(2-ethylhexyl)phthalate가 262.0ppb와 444.4ppb가 검출되는 등 높은 농도로 검출되었으며 다환방향족탄화수소류 2종은 0.03-0.40ppb의 농도로 검출되었다(Table 6).

4. 결 론

본 연구에서는 160종의 산성, 중성 및 염기성 유기물질을 물시료에서 동시에 분석하는 방법을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 160종의 대상물질을 GC/MS를 이용하여 33분 이내에 분리하고 질량스펙트럼을 확인한 결과 대부분의 물질이 분리가 가능하였으며 몇가지 머무른시간이 동일한 물질의 경우 선택이온의 차이로 정성 및 정량 분석이 가능하였다.

나. 물시료 200 mL를 사용하여 액체-액체 추출방법으로 전처리한 경우 대상물질의 검출한계는 최저 1 ng/L

까지 검출이 가능하여 기존의 EPA나 일본의 SPEED '98 실험방법에 비해 우수한 검출한계를 나타내었다.

다. 물시료의 pH를 염기성 및 산성으로 조절하고 methylene chloride로 2회 추출할 경우 대부분의 물질이 높은 추출율을 나타내었다.

라. 이상에서 확립한 분석방법에 의하여 정수, 하천수 및 폐수에서 대상물질을 분석한 결과 2개의 폐수시료에서 프탈산 에스테르류, 2종의 다환방향족탄화수소, 알킬페놀 및 bisphenol A 등이 검출되었다.

감사의 글

본 연구는 과기부의 국가지정연구실사업(과제번호 : 2000-N-NL-01-C-045) 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) WHO, "Guidelines for Drinking-Water Quality", 2nd ed, 1991, pp. 2-6, pp. 121-131, pp. 885-900, pp. 903-907, pp. 917-949, WHO, Geneva
- 2) <http://www.epa.gov/OST/Tools/dwstds-s.html>, US EPA, "Drinking Water Regulations and Health Advisories, EPA 822-B-96-002, 1996.
- 3) <http://www.epa.gov/scipoly/oscpendo/whatis.htm/>, US EPA, "What are Endocrine Disruptors?", 2002
- 4) H. Fromme, A. Oddoy, M. Piloty, M. Krause and T. Lahrz, *The Science of The Total Environment*, 1998, 217(1-2), 165-173
- 5) G. Grimmer, J. Jacob, K-W. Naujack, and G. Dettbarn, *Anal. Chem.*, 1983, 55, 892
- 6) K. Luks-Betlej, P. Popp, B. Janoszka and H. Paschke, *J. Chromatogr. A*, 2001, 938(1-2), 93-101
- 7) A. Penalver, E. Pocurull, F. Borrull and R. M. Marce, *J. Chromatogr. A*, 2000, 872(1-2), 191-201
- 8) M. Lee-Jeong and D. J. Chesney, *Anal. Chim. Acta*, 1999, 389(1-3), 53-57
- 9) C. Miller-Stein, V. K. Boppana and G. R. Rhodes, *J. Chromatogr. B*, 1994, 661(2), 291-297
- 10) M. I. H. Helaleh, Y. Takabayashi, S. Fujii and T. Korenaga, *Anal. Chim. Acta*, 2001, 428(2), 227-234
- 11) K-R. Kim and H. Kim, *J. Chromatogr. A*, 2000, 866(1-7), 87-961. WHO, "Guidelines for Drinking-Water Quality", 2nd ed, 1991, pp. 2-6, pp. 121-131, pp. 885-900, pp. 903-907, pp. 917-949, WHO, Geneva