

SPME/GC-MS를 이용한 폐수 중 페놀 및 펜타클로로페놀 분석 방법의 연구

경지영[†] · 김요용 · 황선민 · 남우경 · 박기범 · 김태화

경기도보건환경연구원 물환경연구부

Comparative Study of Phenol and Pentachlorophenol Analysis Methods in Wastewater by SPME/GC-MS

Ji-Young Kyung[†], Yo-Yong Kim, Sun-Min Hwang, Wo-kyung Nam, Ki-Bum Park, and Tae-Hwa Kim

Department of Water Environmental Research, Gyonggi-do Institute of Health and Environment, Suwon, 16205, Korea

Received May 2, 2019 / Revised June 21, 2019 / Accepted August 27, 2019

The solvent extraction method for the analysis of phenol and pentachlorophenol in the present standard methods for the examination of water pollution is not easy to perform due to the use of a large amount of solvent and long pretreatment time. Therefore, the solid phase microextraction (SPME) method, which does not require an extraction solvent, was used a pretreatment approach and its applicability as an alternative to the conventional solvent extraction method was studied. The SPME conditions of fiber adsorption, concentration of NaCl, adsorption time, stirring speed, and stirrer temperature were optimized. Moreover, we assessed whether these conditions satisfied the QA/QC requirements of the standard methods. In addition, the recovery test was performed on the effluent, and the test results of the solvent extraction and SPME methods were statistically compared by the paired t-test for phenol and pentachlorophenol analyses. As a result, there was a difference in the results of the two methods for pentachlorophenol. Therefore, the SPME method was not adequate, but phenol was judged to be appropriate as it showed 0.948 µg/L of LOD, 3.020 µg/L of LOQ, 1.8% of precision and 97.7% of accuracy. In addition, the validation test indicated that the recovery of phenol in the effluent was better than 95% by SPME. Moreover, because the paired t-test showed that the SPME method was not different from the solvent extraction method, the SPME method can replace the solvent extraction method for phenol analysis.

Key words: SPME/GC-MS, Wastewater, Phenol, Pentachlorophenol, Solvent extraction method

1. 서 론

페놀은 강한 살균 소독 작용이 있어서 소독약으로 사용되었다. 그러나 악취가 강하고 고농도의 경우 피부에 화상 발생 우려로 현재 병원에서 소독 등 한정적 용도로 사용되고 있으며, 인체에 흡수 될 경우 심각한 장애 사망까지 이르는 맹독성 물질이다. 페놀류의 일종인 클로로페놀류는 살균 작용이 강하여 농업용 살균제나 제초제로 사용되는데 어독성이 높으므로 사용범위가 한정 되어 있고, 목재의 방부제·살충제가 배출원이다. 또한 인체에 유해한 물질로서 페놀에 비해서 300~500배의 불쾌한 냄새를 내고 피부점막, 위장관 등에서 흡수

되어 중추신경에 유독작용을 미칠 뿐만 아니라 발암물질로 분류되기 때문에 미국과 유럽연합에서도 이에 대한 규제를 강화하고 있다.¹⁾

한편, 미국환경보호청(USEPA)에서는 11가지 phenols (phenol, 2-chlorophenol, 2-nitrophenol, penta chlorophenol 등)를 수질 중 우선 오염물질로 분류하고 있고²⁾ 유럽연합(EU)에서 마시는 물의 경우 모두 합쳐서 0.5 µg/L, 각각의 함량을 0.1 µg/L 이내로 제한한다. 펜타클로로페놀은 미국캘리포니아주 환경보건유해평가국(OEHHA)에서 안전한 식수 및 독성물질 관리법에 유해화학물질로 규제하고 있다.³⁾ 일본 경제산업성(METI)도 제 1종 특정화학물질로 추가 지정했다.³⁾ 노르웨이 기후공해방

[†]To whom correspondence should be addressed.

지칭(klif)은 2020년까지 화학물질의 배출감소 및 금지를 목표로 하였다.³⁾ 우리나라는 낙동강 페놀오염 사건이 발생한 후 2016년까지 페놀류로 특정수질유해물질로서 특별대책지역 내 입지규제 등 강한 규제에 관리되었다. 그러나 녹차나 인삼 등의 인체에 유익한 물질인 폴리페놀도 특정수질유해물질로 관리되어 관내 특별대책지역인 여주 및 이천 등에 입지 불허와 과도한 규제에 법 개선이 요구되었고, 2017년 1월1일 페놀류는 기존 특정수질오염물질에서 제외되고 대신에 페놀과 펜타클로로페놀이 특정수질유해물질로 신규 지정되었다.

현재 수질오염공정시험기준의 페놀 및 펜타클로로페놀의 GC/MS 분석을 위한 방법은 용매추출방법이다. 페놀 및 펜타클로로페놀 등 클로로페놀류를 분석하기 위한 방법으로는^{4,7)} 액체-액체 추출법(Liquid-Liquid extraction) 또는 고체상 미량추출법(Solid phase microextraction, SPME)⁸⁻¹⁰⁾을 이용하여 GC/MS로 분석하거나 Stir Bar Sorptiv Extraction (SBSE)^{11,12)}을 이용하여 추출하는 방법, LC/MS(Liquid chromatograph/mass spectrometry)로 분석하는 방법 등이 있다. 특히 액체-액체 추출법(용매추출법)은 많은 양의 시료와 다량의 용매를 소모하여 비경제적이며 시료를 처리하는데 긴 시간과 처리과정이 복잡하고 추출과정에서 오염되기 쉽다.¹³⁾ 이와 비교하여 SPME방법은 빠르고 시료준비과정이 간단하며 매우 적은 시료 양에 적용시킬 수 있는 장점과 유기용매의 사용 없이 추출 할 수 있는 매우 경제적인 방법으로 환경오염물질 분석에 널리 사용되고 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾ 또한 추출과 농축이 한꺼번에 이루어질 수 있으므로 다양한 매질로부터 휘발성이 강한 유기화합물의 분석에 적합한 방법이다.¹⁸⁾ SPME분석방법은 고정상으로 코팅된 fiber를 사용하여 유기물질을 흡착시키고 흡착된 유기물의 fiber를 gas chromatograph(GC)의 높은 온도의 주입구(injection port)에 주입하여 분석물질을 열탈착시켜 컬럼으로 자동 주입하는 방법이다.

통상 이러한 SPME/GC-MS분석 연구는 먹는물에서는 클로로페놀류의 동시분석에 대한 연구들이 많이 수행되었지만 매질의 다양성이 있는 실제 폐수에서 페놀과 클로로페놀에 적용하여 액체-액체 추출법(용매추출법)과 SPME방법을 비교하고 유효성을 검증한 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 비용대 단시간 전처리방법인 SPME를 이용한 페놀과 펜타클로로페놀의 전처리방법의 최적 조건을 연구하고, 수질오염공정시험기준의 방

법인 용매추출 전처리방법과 비교 연구를 통해 새로운 전처리방법의 유효성을 검증하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 분석기기

페놀과 염화페놀류인 펜타클로로페놀의 표준시약과 내부표준물질인 페난트렌-d10은 Acc ustandard사의 1000 mg/mL 제품을 사용하였다. 용매추출을 위한 용매인 헥산과 디클로로메탄은 J.T. Baker 사, 무수황산나트륨과 염화나트륨은 Wako사로 사용하였으며, Supelco사의 SPME Fiber는 Polyacrylate 85 μ m, Polyethylene Glycol 60 μ m, Polydimethylsiloxane 100 μ m를 사용하였다. 분석시료는 염산(1+1)으로 조절하여 pH 3으로 맞추었으며, 분석기기로는 Perkin Elmer사의 기체크로마토그래프질량분석기(GC/MS) Clarus600 T를 사용하여 분석하였다.

2.1.1. 분석 조건

GC/MS와 SPME 전처리장치(Combipal auto sampler)의 조건은 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 용매추출 전처리방법은 수질오염공정시험기준의 방법대로 페놀은

Table 1. Operating conditions for GC/MS

Parameters	Conditions
Instrument	GC/MSD : Clarus680/Clarus 600T
Analytical Column	Elite-5MS(30m length*0.25mm I.D.)
Carrier gas	He(99.999%)
Injection port temp.	280°C
Injection mode	Split 10:1, 1 μ L injection
Oven temp. programing	40°C(1min)→250°C(1min) at 10°C/min
Interface temp.	250°C
Ionization mode	Electron Ionization
Electron energy	70 eV
Ion source temp.	250°C

Table 2. Operating conditions of autosampler for SPME

Parameters	Conditions
Pre Incubation Time	5 min
Agitator Temperature	30~55°C
Pre-Incubation Agitator speed	500 rpm
Extraction Agitator speed	250~750 rpm
Extraction Time	10~50 min
Desorb Time	1 min
Fiber Baker Time	10 min
Fiber Clean Temperature	300°C

디클로로메탄으로 추출 및 농축, 펜타클로로페놀은 유도체화하여 헥산으로 추출 및 농축 후 GC/MS로 분석하였다.

2.2. 최적조건연구 및 유효성 검증 방법

SPME 전처리방법의 최적조건 도출 연구와 유효성검증 Flow Chart를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.1. SPME 전처리방법의 최적조건 연구

SPME의 연구 인자는 SPME Fiber 종류, NaCl 농도, 흡착시간, 교반속도, 교반기온도 5가지로 설정하여 최적조건을 연구하였다. 최적조건 연구 Flow Chart를 Fig. 1의 1번에 나타내었다.

1) SPME Fiber는 Supelco사의 PA, PEG, PDMS를 사용하였으며, 해당사에서 제시한 Conditioning 및 Thermal Cleaning 조건에 따라 Polyacrylate 280°C 30분, Polyethylene Glycol 280°C 30분, Polydimethylsiloxane 250°C 30분씩 bake하여 안정화시켰다. SPME Fiber는 1차 조건으로 NaCl 농도 10%, 흡착시간은 20분, 교반속도 250 rpm, 교반기온도 35°C로 한 후 각각의 Fiber를 GC/MS로 탈착하여 Peak Area로 비교 후 선정하였다.

2) NaCl 농도는 1)에서 선정된 Fiber를 사용하고 나

머지는 1)번 1차 조건과 동일하게 고정 후 NaCl 0~40%로 하여 각각 분석하여 선정하였다.

3) 흡착시간은 1), 2)번에서 선정된 조건을 고정하고 나머지는 1차 조건과 동일하게 고정 후 10~50분 범위에서 분석 후 선정하였다.

4) 교반속도는 1)~3)번에서 선정된 조건과 교반기온도 35°C로 한 후 교반속도를 250~750 rpm 조건으로 각각 분석 후 선정하였다.

5) 교반기온도는 1)~4)번에서 선정된 조건으로 한 후 30~55°C 범위에서 분석 후 선정하였다.

2.2.2. 전처리 방법별 QA/QC

2.2.1에서의 연구결과 도출해낸 SPME 전처리 방법과 현행 수질오염공정시험기준의 용매추출 전처리방법에 대하여 각각 검출한계, 정량한계, 정밀도, 정확도를 평가하였다.

2.2.3. 폐수방류수의 유효성 검증

유효성검증 방법은 첫 번째 회수율 시험으로 평가하였고, 두 번째 현행 LLE(수질오염공정시험기준의 용매추출 전처리방법)와 SPME(SPME 전처리방법)로 분석한 결과 값의 차이를 통계적으로 평가하였다. 회수율

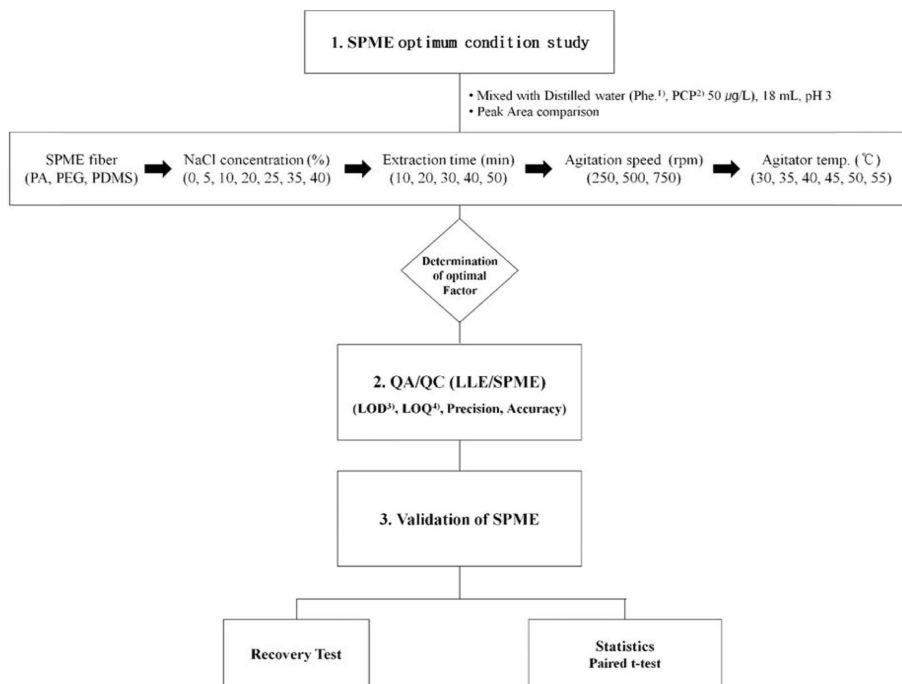


Fig. 1. Flow Chart of SPME optimization and validation. 1) Phenol, 2) Pentachlorophenol, 3) Limit of Detection, 4) Limit of Quantification)

시료는 석유화학, 전자, 제지업종 폐수방류수를 혼합하여 조제하였다. 조제된 시료에 표준물질을 각각 5 µg/L, 10 µg/L를 첨가하여 SPME와 LLE의 회수율을 시험하였다.

SPME와 LLE방법의 시험결과가 같은 값이 나오는지 평가하기 위하여 회수율 시험의 시료와 동일한 방법으로 각각 5 µg/L, 10 µg/L의 표준시료 10개를 조제하였다. 조제된 시료에 대하여 두 방법으로 시험하였으며 시험결과 대응표본 T-검정(Paired T-test)을 SPSS (Ver. 18.0) 통계패키지를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SPME/GC-MS Fiber 최적 조건 도출 시험

페놀과 펜타클로로페놀의 동시 분석조건으로 최적의 인자를 도출하고자 하였다.

3.1.1. SPME Fiber

분석하고자하는 물질별로 적정한 Fiber가 달라 극성과 비극성 시료에 따라 선택을 달리하여 사용해야한다. 본 연구에서는 페놀 분석에 상용화 되어 있는 Polyacrylate (PA)와 Polyethylene Glycol(PEG), Polydimethylsiloxane (PDMS)을 사용하여 흡착시험을 하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었으며, Polyethylene Glycol(PEG)이 GC/MS 크로마토램의 Peak Area가 가장 커서 최적 Fiber로 PEG를 선택하였다.

3.1.2. NaCl 주입농도

NaCl 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%,

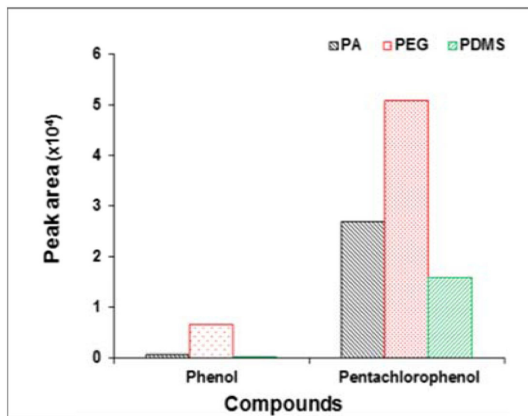


Fig. 2. Comparison of response of SPME analysis with different fibers.

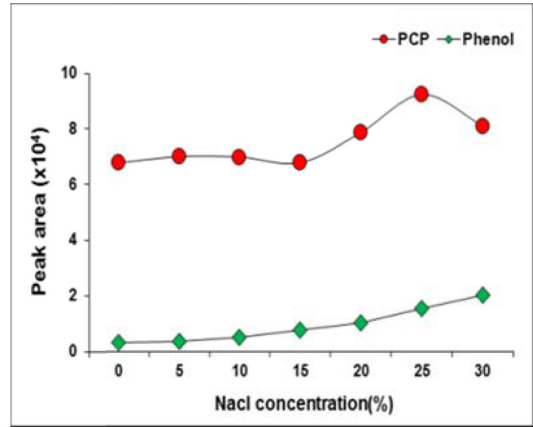


Fig. 3. Extraction effect according to NaCl concentration.

40%로 농도에 변화를 주어 각각 농도 변화를 확인하였다. 분석한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. NaCl 농도는 Fiber의 수명에 지장을 줄 수 있는 점과 용해성을 감안하였고, 페놀은 NaCl 농도가 높아질수록 추출효과가 증가하였지만, 펜타클로로페놀은 25%일 때 가장 많이 증가하였다가 30%일 때 감소 되어서 NaCl 주입농도는 25%로 결정 하였다.

3.1.3. 흡착(추출)시간

흡착시간을 10분, 20분, 30분, 40분, 50분으로 변화를 주어 분석한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 페놀은 흡착시간이 30분부터 추출효과가 증가하였고 펜타클로로페놀도 30분까지 증가하여 동시분석을 위한 조건으로 흡착(추출)시간은 30분으로 결정 하였다. 그러나 펜타클로로페놀은 30분 이후에도 계속 증가하는 양상을 보

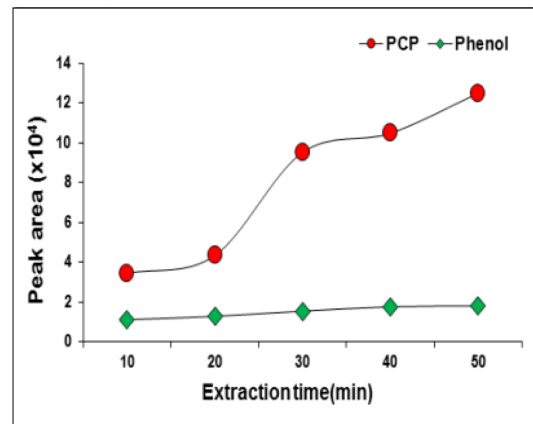


Fig. 4. Comparison of Adsorption by Extraction Time.

이므로 향후 50분까지도 비교시험을 해 볼 필요가 있을 것으로 판단된다.

3.1.4. 교반속도

교반속도는 장비의 최저 속도인 250 rpm과 500 rpm, 1000 rpm으로 변화를 주어 분석하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 페놀, 펜타클로로페놀은 모두 250 rpm 일 때 가장 추출효과가 좋았고 500 rpm, 750 rpm 일때는 감소해서 교반속도는 250 rpm으로 결정하였다.

3.1.5. 교반기온도

일반적으로 시료 매트릭스로부터 휘발성물질을 SPME의 Fiber로 흡착시킬 때 교반기 온도를 높이면 Fiber로 흡착되는 양은 증가하여, 매트릭스로부터 Fiber로의 물질이동은 온도의 증가에 따라 함께 증가하는 성질을 가지지만 무조건적으로 온도를 증가시키면 흡착효과를 오히려 떨어뜨릴 수 있어 클로로페놀류 분석에 일반적으로 사용하는 온도 근처에서 시험하였다.

교반기온도는 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C로 변화를 주어 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 페놀은 온도가 40°C까지 추출효과가 증가하다가 감소하였고, 펜타클로로페놀은 40°C부터 계속 증가하여서 동시분석을 위한 교반기온도는 40°C로 결정하였다.

최적조건 연구결과 Fiber는 Polyethylene Glycol (PEG) 85 µm로 결정하였으며, NaCl 주입농도 25%, 흡착(추출)시간 30분, 교반기온도는 40°C, 교반속도는 250 rpm 일때가 가장 효과적인 방법으로 조사되었다.

3.2. 전처리 방법별 QA/QC 검증

도출한 SPME 최적의 조건과 LLE 방법으로 QA/

QC의 검출한계(LOD), 정량한계(LOQ), 정밀도(Precision), 정확도(Accuracy)를 평가하였다.

표준물질은 정제수에 표준물질을 첨가하여 1 µg/L, 2 µg/L, 4 µg/L, 10 µg/L, 20 µg/L, 40 µg/L, 100 µg/L로 조제하였고, 페놀과 펜타클로로페놀의 검정곡선을 작성하였다. 방법의 검출한계(LOD), 정량한계(LOQ), 정밀도, 정확도를 분석하기 위하여 시료를 정량한계 부근 농도로 7개를 조제하여 분석하였다.

전처리방법별 QA/QC를 한 결과는 Table 3에 나타내었다.

SPME의 r2 값이 0.99538, 0.99893 으로 양호하였다. 페놀의 검출한계(LOD)는 0.948 µg/L, 펜타클로로페놀의 검출한계(LOD)는 0.237 µg/L, 정량한계(LOQ)는 3.020 µg/L, 0.756 µg/L으로 각각 측정되었다. 이는 수질오염공정시험기준의 페놀과 펜타클로로페놀의 정량한계(LOQ)가 각각 5 µg/L, 1 µg/L이므로 SPME Fiber 전처리시 상당히 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 정밀도는 페놀 1.8%, 펜타클로로페놀 5.4%, 정확도는 페놀 97.7%, 펜타클로로페놀 92.5%로 기준에 적합 하였다.

SPME와 LLE방법과의 LOD, LOQ 결과는 LLE방법이 우수한 것으로 나타났으나 Phenol 분석에서 정밀도는 SPME 1.8%, LLE가 5.5%로 SPME가 우수한 것으로 평가되었다.

3.3. 폐수방류수의 유효성 검증

3.3.1 회수율 시험

폐수방류수에 페놀과 펜타클로로페놀 표준용액을 첨가하여 5 µg/L, 10 µg/L로 조제 후 SPME 회수율 시험 결과를 Table 4에 나타내었다. 각각 10개 시료를 SPME 방법으로 반복하여 시험한 결과 페놀의 SPME 회수율

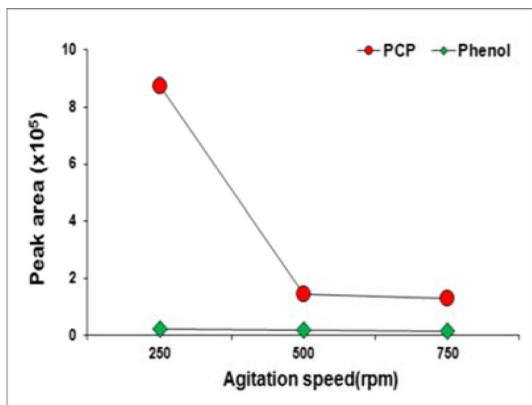


Fig. 5. Extraction effect on Agitation speed(rpm).

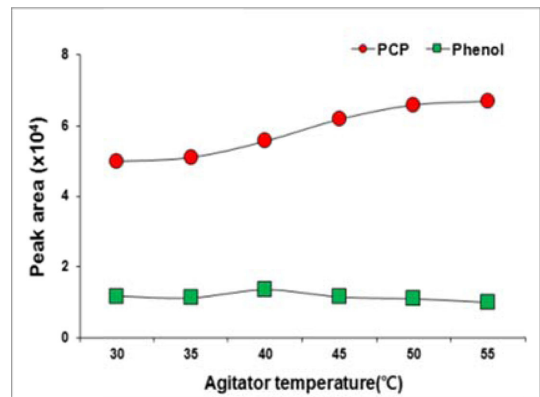


Fig. 6. Comparison of Agitator temperature.

Table 3. LODs and LOQs by SPME(solid phase microextraction) and LLE(Liquid-Liquid extraction) method

Compounds	Pretreatment method	Sample No.	Linearity (r ²)	LOD ¹⁾ (μg/L)	LOQ ²⁾ (μg/L)	Precision (%)	Accuracy (%)
Phenol	LLE	7	0.99965	0.220	0.700	5.5	97.5
	SPME	7	0.99538	0.948	3.020	1.8	97.7
Pentachloro phenol	LLE	7	0.99988	0.160	0.500	1.3	97.5
	SPME	7	0.99893	0.237	0.756	5.4	92.5

1) LOD : Limit of detection,

2) LOQ : Limit of quantitation

Table 4. Extraction recoveries of Phenol and Pentachlorophenol

Compounds	Pretreatment method	Sample No.	Concentration	Concentration
			(5μg/L) Recovery(%)	(10μg/L) Recovery(%)
Phenol	SPME	10	96.8	95.1
Pentachloro phenol	SPME	10	61.2	60.0

은 5, 10 μg/L가 각각 96.8%, 95.1%로 나타났으며, 펜타클로로페놀은 각각 61.2%, 60.0%로 적정범위인 75~125%를 벗어나는 것으로 확인되었다.

3.3.2 통계적 검증방법 중 대응표본 T-검정

T-검정이란 두 모집단간의 평균의 차이 유무를 판단하는 통계적 검증방법으로 “두 모집단간에 평균 간의 차이는 없다”, “두 모집단간의 평균 간의 차이가 있다”라는 가설 중 하나를 선택하는 통계적 검증방법이다.

Table 5는 페놀의 대응표본 통계량을 5 μg/L, 10 μg/L 농도에 대하여 전처리방법별로 나타낸 것으로 첨가농도 5 μg/L 표본에서 평균(Avg.)은 5.05 μg/L, 4.84 μg/L로 첨가농도 10 μg/L에서 9.22 μg/L, 9.41 μg/L로 나타났다. SPME의 표준편차(Standard Deviation)는 0.299 ~0.545 μg/L, 표준오차(Standard error of mean)는 0.095 ~0.172 μg/L로 LLE보다는 크게 나타났다. 이는 Fig. 7 페놀의 시험방법 평균 비교 그래프 box plot에서 SPME 방법이 LLE방법보다 데이터 값이 넓게 분포되어 있음

Table 5. Paired sample statistic of Phenol(5, 10 μg/L)

Method	Spkied sample concentration (μg/L)	Sample No.	Avg.(μg/L)	SD(μg/L)	Standard error of mean (μg/L)
LLE	5	10	5.05	0.127	0.040
SPME	5	10	4.84	0.299	0.095
LLE	10	10	9.22	0.181	0.057
SPME	10	10	9.41	0.545	0.172

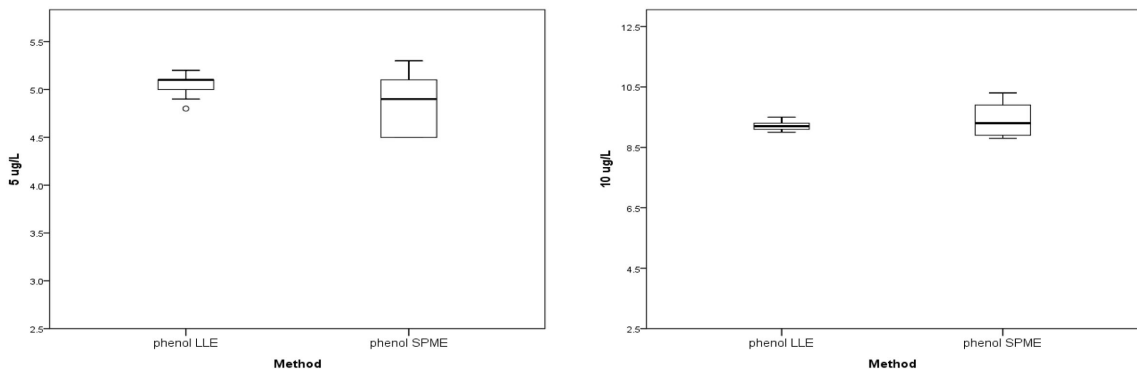


Fig. 7. Box plots of test methods for phenol 5 and 10 μg/L of wastewater effluent.

Table 6. Paired t-test result of Phenol LLE Method and Phenol SPME method(5, 10 $\mu\text{g/L}$)

		Paired difference					t	Degree of freedom	P-Value
		Avg. ($\mu\text{g/L}$)	SD ($\mu\text{g/L}$)	Standard error of mean ($\mu\text{g/L}$)	95% confidence interval of difference				
					Lower limit	maximum			
Response 1	LLE 5 $\mu\text{g/L}$ - SPME 5 $\mu\text{g/L}$	0.21	0.338	0.107	-0.032	0.452	1.964	9	0.081
Response 2	LLE 10 $\mu\text{g/L}$ - SPME 10 $\mu\text{g/L}$	-0.19	0.545	0.172	-0.580	0.200	-1.103	9	0.299

을 알 수 있다. 그러나 Table 6 대응표본 T-검정결과에서는 페놀의 유의확률이 5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$ 에서 각각 0.081, 0.299로 나타나 유의수준이 0.05보다 크므로 두 방법의 결과 값의 차이는 없는 것으로 나타났다. 즉, 수질오염공정시험기준의 방법(용매추출)과 동등한 결과가 나타나는 것으로 평가되었다.

한편, Table 7 펜타클로로페놀의 첨가농도 5 $\mu\text{g/L}$,

10 $\mu\text{g/L}$ 표본시료의 전처리방법별 대응표본통계량을 보면 SPME방법의 두 농도에서 각각 평균은 3.06 $\mu\text{g/L}$, 5.82 $\mu\text{g/L}$ 로 LLE방법 4.97 $\mu\text{g/L}$, 9.82 $\mu\text{g/L}$ 보다 크게 차이가 나며, 표준편차 또한 LLE보다는 크게 나타났다. 이는 Fig. 8 시험방법 평균 비교 그래프 box plot에서와 같이 SPME방법의 데이터 분포가 LLE방법보다 훨씬 못 미치게 낮은 농도임을 알 수 있다. 또한 Table

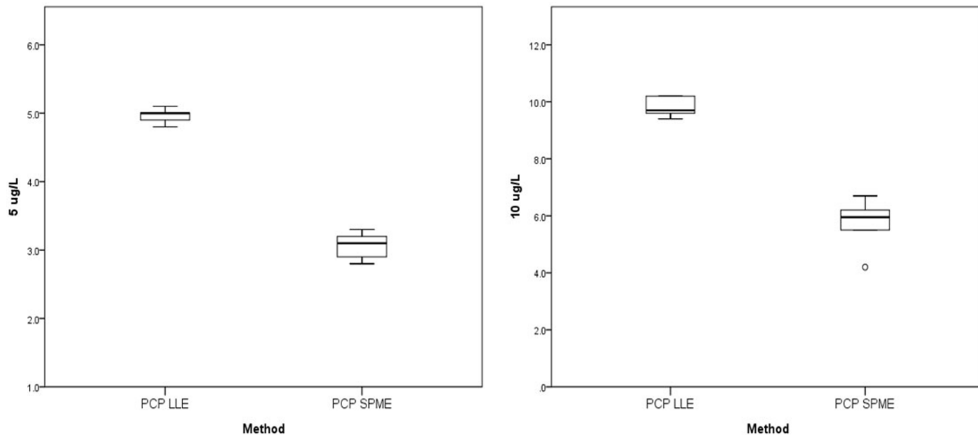


Fig. 8. Box plots of test methods for pentachlorophenol(PCP) 5 and 10 $\mu\text{g/L}$ of wastewater effluent.

Table 7. Paired sample statistic of Pentachlorophenol(5, 10 $\mu\text{g/L}$)

Method	Spkied sample concentration($\mu\text{g/L}$)	Sample No.	Avg.($\mu\text{g/L}$)	SD($\mu\text{g/L}$)	Standard error of mean ($\mu\text{g/L}$)
LLE	5	10	4.97	0.082	0.026
SPME	5	10	3.06	0.178	0.056
LLE	10	10	9.82	0.319	0.101
SPME	10	10	5.82	0.697	0.221

Table 8. Paired t-test result of Pentachlorophenol test (5, 10 $\mu\text{g/L}$)

		Paired difference					t	Degree of freedom	P-Value
		Avg. ($\mu\text{g/L}$)	SD ($\mu\text{g/L}$)	Standard error of mean ($\mu\text{g/L}$)	95% confidence interval of difference				
					Lower limit	maximum			
Response 1	LLE 5 $\mu\text{g/L}$ - SPME 5 $\mu\text{g/L}$	1.91	0.152	0.048	1.801	2.019	39.635	9	0.000
Response 2	LLE 10 $\mu\text{g/L}$ - SPME 10 $\mu\text{g/L}$	4.00	0.672	0.212	3.520	4.480	18.833	9	0.000

8에 펜타클로로페놀의 대응표본 검정 결과 유의확률이 두 농도에서 모두 0.000으로 나타나 유의수준이 0.05보다 작으므로 두 방법간의 결과가 다른 것으로 평가하였다.

즉, 수질오염공정시험기준의 방법(LLE)과 결과가 일치성이 없어 SPME방법은 유효하지 않은 것으로 나타났다.

4. 결 론

SPME/GC-MS를 이용하여 폐수방류수 중의 페놀 및 펜타클로로페놀에 대하여 최적조건을 찾고, 수질오염공정시험기준의 방법과 비교 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 수질오염공정시험기준의 용매추출법은 용매의 다량사용 및 긴 전처리 시간 등 문제가 있어 비용매 전처리방법인 SPME를 이용하여 페놀과 펜타클로로페놀의 최적조건을 시험결과 PA, PEG, PDMS fiber중 PEG fiber로 선정, NaCl 25%, 흡착시간 30분, 교반속도 250 rpm, 교반기온도 40°C로 결정되었다.

2. 검출한계, 정량한계, 정밀도, 정확도 시험평가 결과 SPME는 r^2 값이 0.995 이상으로 양호하였고, 페놀의 LOD는 0.948 $\mu\text{g/L}$, 펜타클로로페놀의 LOD는 0.237 $\mu\text{g/L}$, LOQ는 3.020 $\mu\text{g/L}$, 0.756 $\mu\text{g/L}$ 으로 수질오염공정시험기준의 페놀과 펜타클로로페놀의 정량한계와 비교시 상당히 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 정밀도 정확도 또한 각각 1.8~5.4%, 97.7~92.5%로 수질오염공정시험기준의 조건을 만족하였다.

3. 페놀배출사업장의 폐수방류수를 매질로 조제하여 전처리방법별 유효성 검증결과 페놀의 회수율은 SPME에서 95% 이상으로 양호, 펜타클로로 페놀은 60% 정도로 적정하지 않았다.

4. 대응표본 T-검정 결과 페놀 5 $\mu\text{g/L}$ 는 신뢰구간 95%에서 유의확률 0.081, 10 $\mu\text{g/L}$ 에서 0.299로 유의수준이 모두 0.05보다 크므로 두 방법간에 차이가 없어 수질오염공정시험기준의 방법과 동일한 결과를 얻어 SPME 시험방법은 유효함이 검증되었다. 반면 펜타클로로페놀의 유의확률은 모두 0.000으로 유의수준이 0.05보다 작으므로 동일하지 않은 결과를 얻어 SPME 시험방법은 유효하지 않았다.

5. 페놀분석에서 SPME전처리방법은 현재 수질오염공정시험기준의 용매추출방법과 병행하여 정성 및 정량 분석 시 사용 가능할 것으로 판단되며, 펜타클로로페놀은 이번 연구에서 도출한 최적조건으로는 적용이 곤란하였고, 향후 전처리 조건별 테스트를 더 진행해

볼 필요가 있다고 판단된다.

참고문헌

1. L. Montero, S. Conradi, H. Weiss, and P. Popp, "Determination of phenols in lake and ground water samples by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of chromatography*, **2005**, A 1071 (1-2), 163-169.
2. U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/waterscience/method/pollutants.htm>, june 2008
3. 국제환경규제기업지원센터(COMPASS)
4. H. Bagheri, A. Aghakhani, M. Baghernejad, and A. Akbarinejad, "Novel polyamide-based nanofibers prepared by electrospinning technique for headspace solid-phase microextraction of phenol and chlorophenols from environmental samples", *Acta*, **2012**, 716, 34-39.
5. N. G. Simeos, V. V. Cardoso, E. Ferreira, M. J. Benoliel, and C. M. M. Almeida, "Experimental and statistical validation of SPME-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water", *Chemosphere*, **2007**, 68, 501-510.
6. C. W. Jeon and J. H. Lee, "SPE and SPME Extraction of Phenols from water followed by Gas chromatography-FID", *Applied Chemistry*, **2007**, 317-320.
7. 주준형, 김민영, 이성희, 오정은, "국내 하폐수슬러지 중 다환방향족탄화수소 및 염화페놀류의 분포 특성", *대한환경공학회 학술대회*, **2008**, 735-742.
8. C. L. Arthur and J. Pawliszyn, "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers", *Analytical Chemistry*, **1990**, 62(19), 2145-2148.
9. C. L. Arthur, L. M. Killam, S. Motlagh, M. Lim, D. W. Potter, and J. Pawliszyn, "Analysis of substituted benzene compounds in groundwater using solid-phase microextraction", *Environmental Science & Technology*, **1992**, 26(5), 979-983.
10. A. A. Boyd-Boland, M. Chai, Y. Z. Luo, Z. Zhang, M. J. Yang, J. B. Pawliszyn, and T. Gorecki, "New solvent-free sample preparation techniques based on fiber and polymer technologies", *Environmental Science & Technology*, **1994**, 28(13), 569-574.
11. 이미나, 김윤석, "SBSE-TDU-GC/MS를 이용한 수질 중 알킬페놀류 및 벤조페논 신속 고감도 분석법 개발 (1)", *한국분석과학회 학술대회*, **2015**, 140-140.
12. 김지영, 김윤석, 최재원, "교반막대흡착추출법(SBSE)과 TDU-GC/MS를 이용한 수중의 니트로사민류 미량분석법개발", *한국분석과학회 학술대회*, **2011**, 185-185.
13. G. A. Eiceman, J. T. McConnon, M. Zaman, C. Shuey,

- and D. Earp, "Hydrocarbons and aromatic hydrocarbons in groundwater surrounding an earthen waste disposal pit for produced water in the Duncan oil field of New Mexico", *International journal of environmental analytical chemistry*, **1986**, 24(2), 143-162.
14. Z. Zhang, M. J. Yang, and J. Pawliszyn, "Solid-Phase Microextraction. A Solvent-Free Alternative for Sample Preparation" *Analytical Chemistry*, **1994**, 66(17), 844-853.
 15. M. Llompарт, K. Li, and M. Fingas, "Headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile and semi-volatile pollutants in water and air", *Journal of chromatography*, **1998**, A 824 (1), 53-61.
 16. 심원진, 이인석, 주준형, 김창원, 오정은, 윤영삼, "산업폐수처리장 유입수 및 유출수에서의 클로로벤젠류, 클로로페놀류, 다환방향족탄화수소류 분석 및 제거율 평가", *대한환경공학회 학술발표논문집*, **2006**, 972-976.
 17. 박선영, 김윤정, 정성진, 김희갑, "액-액 추출과 아세틸화 후 GC-MS를 이용한 물 중 phenol의 분석", *Korean J Environ Agric*, **2017**, 36(1), 63-66.
 18. D. J. Djozan and S. Bahar, "Monitoring Phenol and 4-Chlorophenol in Petrochemical Sewage Pipes by Solid State Micro extraction and Capillary Gas Chromatography", *Chromatographia*, **2003**, 58, 637-642.