

온라인 액체크로마토그래프-고분해능 질량분석기를 이용한 하천수 중 극성유기화합물질의 동시분석

윤현정 · 오진아 · 정건희 · 이인정[†] · 유충석 · 박상현 · 강태구

국립환경과학원 물환경평가연구과

Simultaneous Determination of Polar Organic Compounds in River Water by Online Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry

Hyeonjeong Yun, Jinah Oh, Geonhee Jeong, Injung Lee[†], Chungseok Yu, Sanghyun Park, and Taegu Kang

Water Quality Assessment Research Division, Water Environment Research Department, National Institute of Environmental Research, Chilgok, 39914, Korea

Received September 6, 2019 / Revised November 13, 2019 / Accepted November 19, 2019

We categorized 78 hazardous polar organic compounds containing pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), pesticides, and industrial chemicals potentially discharged into a river. We developed an automated online liquid chromatography-high resolution mass spectrometric (LC-HRMS) method for the rapid simultaneous determination of 78 polar organic compounds. The method was validated in terms of calibration curve linearity, limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ), accuracy, and precision. The LOD and LOQ were in the range of 0.03-47.6 ng/L and 0.1-151 ng/L respectively. Good accuracy and precision were also obtained. The concentrations of 78 compounds were determined in river water samples, and 60 compounds were detected. Caffeine was the most frequently observed PPCPs in river water.

Key words: Polar organic compounds, Automated online LC-HRMS, River water

1. 서 론

현재 전세계적으로 약 30만여종의 화학물질이 유통되는 가운데 국내에서 사용되고 있는 화학물질의 종류는 약 44,000여종에 이르며, 매년 400여종의 화학물질이 신규로 사용되고 있다.¹⁾ 산업의 발달과 국민 생활 수준의 향상으로 사용되는 화학물질의 양이 크게 증가하면서 환경 중으로 배출되는 양 또한 증가하고 있다. 환경 중으로 배출되는 화학물질의 대부분은 대기로 배출되고, 총 배출량의 0.3% 정도가 수계로 배출되는 것으로 알려져 있다.²⁾ 최근에는 우리가 일상생활에서 사용하고 있는 화학물질 및 의약품질 등 신규 오염물질의 수계유입 가능성과 위해성에 대한 관심이 커지고

있다.³⁻⁷⁾ 급격하게 늘어나고 있는 화학물질의 사용량 및 배출량은 환경과 인체에 직·간접적으로 영향을 줄 수 있어, 이에 대한 대책 마련이 시급하다.

국내에서 환경 중 규제되고 있지 않은 물질의 상당 부분은 극성유기화합물질(polar organic compounds)로 주로 의약품질, 농약류 또는 산업용으로 사용되는 물질 등이 있다. 수환경 중에 극미량으로 존재하는 극성 유기화합물질을 효과적으로 모니터링하기 위한 고감도 분석방법이 현재 요구되고 있다. 최근에 극성유기화합물질을 극미량까지 분석하는 데에는 액체크로마토그래피-질량분석법(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)이 주로 사용되고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 기체크로마토그래피-질량분석법(gas chromatography-mass spectrometry,

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-54-977-9201, Fax: 82-54-977-9210, E-mail: ijlee@me.go.kr

GC-MS)에 비해, LC-MS법은 극성이 강한 물질이나 분자량이 큰 물질 등 분석할 수 있는 화합물의 종류가 많고, 물 시료의 경우 전처리 과정이 상대적으로 간편하다는 장점이 있다. 최근 환경 중에서 극성유기화합물 질의 검출 빈도가 증가하고 있고, 이들 중 상당수는 의약품질 대사체 등을 포함한 미규제 물질로 이에 대한 유해성이 점차 대두되고 있다. 이러한 물질들을 미량까지 분석하는 데에는 LC-MS법이 적합한 것으로 평가되고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 그 중에서도 고분해능 질량분석기(high resolution mass spectrometer, HRMS)를 사용하는 LC-HRMS법의 경우 MS의 분해능(resolution)이 좋아 보다 정확한 질량수를 측정할 수 있어 많은 종류의 화학물질을 구별하여 미량까지 측정할 수 있다.^{12,13)} 또한, 최근 국내 수계에서 과불화합물이 검출되는 등 그 동안 규제되고 있지 않던 물질들이 하천에서 검출되어 사회적 이슈가 된 바 있어, 하천으로 유입되는 다양한 오염물질들에 대해 실시간 또는 상시적으로 모니터링할 수 있는 시스템이 국내 수계에 필요한 실정이다.

본 연구에서는 환경기준이 설정되어 있지 않은 미규제 극성유기화합물질 78종에 대하여 시료채취부터 전처리, 분석기기 주입, LC-HRMS 분석까지의 과정을 자동화한 온라인 시료채취-분석 시스템을 구축하였으며, 본 시스템을 이용하여 실제 하천수 시료를 분석하여 그 적용성을 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상 물질 선정

국내에서 환경 중 규제되고 있지 않은 물질들의 상당부분은 극성유기화합물질로 주로 의약품질, 농약류 또는 일부 산업용으로 사용되는 물질들이 있다. 본 연구에서는 수계 내 미량유해물질 조사와 관련하여 수행한 이전의 연구결과를 바탕으로 조사대상 후보물질을 선정하였고¹⁴⁻¹⁸⁾, 이 중 라인강 유역의 스위스, 독일의 수질측정소 모니터링 항목¹⁸⁾ 및 수계에서 이전에 검출된 물질을 중심으로 단일 분석법으로 동시분석이 가능하며⁵⁻¹¹⁾, 분석용 표준물질을 확보할 수 있는 물질을 최종적으로 조사대상 물질로 선정하였다. 의약품질 37종, 농약류 38종, 산업용 3종 등 조사대상 미규제 극성유기화합물질 78종의 목록을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 시약 및 표준물질

총 78종의 표준물질 및 5종 대체표준물질(surrogate

standard, SS)은 Sigma-Aldrich사(St. Louis, USA)의 고순도 시약 및 고농도 표준용액을 구입하여 메탄올에 희석하여 사용하였다. 분석에 사용한 메탄올, 아세트니트릴, 증류수 등 용매류 및 포름산은 Thermo-Fisher Scientific사(MA, USA)에서 MS grade를 구입하여 사용하였다.

2.3. 온라인 시료채취 시스템 구축

하천수에 존재하는 극성유기화합물질을 효과적으로 검출하기 위하여 시료채취부터 전처리, 분석기기 주입, 기기분석까지의 과정을 자동화한 온라인 시료채취-분석 시스템을 구축하였다(Fig. 1). 강폭이 약 380 m에 달하는 국내 수계 본류 하천에 채수 시설을 설치하여 표층수가 자동 채수되도록 하였으며, 채수된 시료는 관로를 통해 실험실 내부로 운반되도록 하였다. 이 후 시료는 3단계의 여과과정을 거쳐 분석기기로 자동 주입되어 기기분석이 이루어지도록 하였다. 하천 가장자리로부터 안쪽으로 약 50 m 지점에 바지선을 고정하여 채수 펌프를 설치하였으며, 실험실까지 약 100 m의 직선거리를 채수 관로로 연결하였다. 시료 채수 펌프를 이용하여 하천에서 실험실까지 100 L/min의 유속으로 하천수를 공급하도록 하였으며, 이후 분석기기에 주입하기 전 전처리 필터까지는 20 L/min의 유속으로 하천수가 공급되도록 하였다. 시료는 스테인레스 스틸(SUS) 재질의 공극 크기 150 μm 필터와 40 μm 의 필터 2개를 직렬로 연결한 여과장치를 통과시켜 부유물질을 제거한 뒤 분석기기 앞단에 설치한 여과수조에서 5 μm 필터를 거치도록 하였다. 이후 시료주입펌프를 이용하여 2 mL/min로 8분간 샘플 루프를 세척하고 최종적으로 1 mL 샘플 루프를 통해 LC-HRMS 분석 장비에 주입되도록 설정하였다.

2.4. 분석시스템 구축

본 연구에서는 LC-HRMS 분석장비를 온라인 시료채취 시스템과 연결하여 시스템을 구축하였다. 5종의 surrogate 물질은 오토샘플러 장비의 기능을 사용하여 시료와 함께 샘플 루프에 주입되도록 설정하여 시료마다 회수율을 측정하였다. LC 시스템은 채수 장치와 연결하여 자동 채수된 시료가 여과장치를 거쳐 트랩칼럼에서 농축과 정제가 이루어진 후 분석칼럼에서 분리가 이루어지도록 하였다. Thermo Scientific(Waltham, USA)사의 UltiMate 3000 rapid separation dual system LC를 사용하였으며, 트랩칼럼과 분석칼럼으로 각각

Table 1. List of target compounds in this study

Classes	Compounds	CAS No.	Formula	PRM ion		
				Precursor ion	Production	
Pharmaceuticals	4-Acetaminoantipyrine	83-15-8	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₂	246.1237	228.1131	204.1131
	4-Dimethylaminoantipyrine	58-15-1	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O	232.1444	113.1073	111.0917
	4-Formylaminoantipyrine	1672-58-8	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₂	232.1080	214.0979	104.0492
	Antipyrine	60-80-0	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	189.1022	147.0917	104.0495
	Atenolol acid	56392-14-4	C ₁₄ H ₂₁ NO ₄	268.1543	191.0703	145.0648
	Caffeine	1958-08-02	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	195.0877	138.0662	110.0713
	Candesartan	139481-59-7	C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₃	441.1670	263.1291	235.1230
	Carbamazepine	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	237.1022	194.0964	192.0808
	Celiprolol	57470-78-7	C ₂₀ H ₃₄ ClN ₃ O ₄	380.2544	307.1652	251.1026
	Clarithromycin	81103-11-9	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	748.4842	158.1176	83.0491
	Climbazole	38083-17-9	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O ₂	293.1051	197.0728	155.0258
	Clopidogrel carboxylic acid	144457-28-3	C ₁₅ H ₁₄ ClNO ₂ S	308.0507	198.0316	152.0262
	Fexofenadine	83799-24-0	C ₃₂ H ₃₉ NO ₄	502.2952	466.2741	171.1168
	Lamotrigine	84057-84-1	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅	256.0151	156.9608	172.9670
	Levetiracetam	102767-28-2	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	171.1128	154.0863	126.0913
	Lidocaine	137-58-6	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	235.1805	86.0964	58.0651
	Losartan	114798-26-4	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₆ O	423.1695	405.1589	377.1528
	Mefenamic acid	61-68-7	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂	240.1030	196.1134	180.0819
	Mepivacaine	96-88-8	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O	247.1805	98.0643	70.0651
	Methylprednisolone	83-43-2	C ₂₂ H ₃₀ O ₅	375.2166	357.2060	339.1955
	Metoprolol	37350-58-6	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	268.1907	116.1075	74.0609
	Oseltamivir	204255-11-8	C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₄	313.2122	225.1234	166.0863
	Oxcarbazepine	28721-07-5	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	253.0972	236.0757	208.0757
	Primidone	125-33-7	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	219.1128	162.0913	119.0855
	Propranolol	525-66-6	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	260.1645	183.0804	116.1070
	Ranitidine	66357-35-5	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	315.1485	270.0907	176.0488
	Ranitidine N-oxide	73857-20-2	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₄ S	331.1434	270.0907	176.0488
	Ritalinic acid	19395-41-6	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂	220.1332	174.1277	84.0807
	Roxithromycin	80214-83-1	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	837.5318	158.1176	116.1070
	Sulfapyridine	144-83-2	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	250.0645	184.0869	156.0114
	Sitagliptin	486460-32-6	C ₁₆ H ₁₅ F ₆ N ₅ O	408.1254	235.0801	174.0525
	Sulfamethazine	57-68-1	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	279.0910	156.0114	204.0430
	Sulfamethoxazole	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	256.0209	156.0114	108.4440
Sulfathiazole	72-14-0	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	256.0209	156.0114	108.0444	
Trimethoprim	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	291.1452	261.0982	230.1162	
Valsartan	137862-53-4	C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₃	436.2343	235.0978	207.0917	
Vildagliptin	274901-16-5	C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O ₂	304.2020	154.0975	151.1117	
Pesticides	Alachlor	15972-60-8	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	270.1255	238.0993	162.1277
	Aldicarb-sulfoxide	1646-87-3	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	207.0798	132.0480	89.0420
	Azoxystrobin	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	404.1241	372.0929	344.1030
	Boscalid	188425-85-6	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	343.0399	307.0630	139.9898
	Butachlor	23184-66-9	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	312.1725	238.0993	162.1277
	Carbendazim	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	192.0768	160.0505	132.0556
	Carbofuran	1563-66-2	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	222.1125	165.0910	123.0441
	Chlorpyrifos	2921-88-2	C ₉ H ₁₁ C ₁₃ NO ₃ PS	349.9336	197.9276	114.9612
	DEET	134-62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	192.1383	119.0491	109.0648
	Diazinon	333-41-5	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	305.1083	169.0794	153.1023
	Dimethomorph	110488-70-5	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	388.1310	301.0626	165.0546

Table 1. Continued.

Classes	Compounds	CAS No.	Formula	PRM ion		
				Precursor ion	Production	
Pesticides	Diuron	330-54-1	C ₉ H ₁₀ C ₁₂ N ₂ O	233.0243	159.9715	72.0443
	Fluxapyroxad	907204-31-3	C ₁₈ H ₁₂ F ₅ N ₃ O	382.0973	362.0912	342.0851
	Hexazinone	51235-04-2	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	253.1659	171.0877	71.0603
	Imidacloprid	138261-41-3	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	256.0960	209.0589	175.0978
	Iprobenfos	26087-47-8	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS	289.1022	205.0083	91.0542
	Isopropalin	33820-53-0	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₄	310.1761	268.1290	226.0822
	Isoprothiolane	50512-35-1	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	310.1761	268.1291	226.0822
	Linuron	330-55-2	C ₉ H ₁₀ C ₁₂ N ₂ O ₂	249.0192	182.0241	159.9715
	MCPA	94-74-6	C ₉ H ₉ ClO ₃	199.0168	155.0269	141.0113
	Mefenacet	73250-68-7	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	299.0849	148.0758	120.0809
	Metalaxyl	57837-19-1	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	280.1543	220.1332	192.1383
	Metazachlor	67129-08-2	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	278.1055	210.0680	134.0964
	Methabenzthiazuron	18691-97-9	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ OS	222.0696	165.0486	150.0249
	Methiocarb	2032-65-7	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	226.0896	169.0682	121.0648
	Methomyl	16752-77-5	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	163.0536	106.0321	88.0215
	Metolachlor	51218-45-2	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	284.1412	252.1150	176.1434
	Metribuzin	21087-64-9	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	215.0961	187.1012	84.0807
	Orysastrobins	248593-16-0	C ₁₈ H ₂₅ N ₅ O ₅	392.1929	393.1962	394.1995
	Oxadiazon	19666-30-9	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ NO ₃	345.0767	303.0298	219.9563
	Pendimethalin	40487-42-1	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	282.1448	194.0560	71.0855
	Phosphamidon	13171-21-6	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₅ P	300.0762	174.0680	127.0155
	Propazine	139-40-2	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	230.1167	184.1193	142.0723
	Propiconazole	60207-90-1	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	342.0771	158.9763	69.0698
	Pyrimidinol	2814-20-2	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	153.1022	84.0443	70.0651
	Simazine	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	202.0854	132.0323	124.0869
	Tebuconazole	107534-96-3	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	308.1524	125.0153	70.0399
	Tricyclazole	41814-78-2	C ₉ H ₇ N ₃ S	190.0433	163.0325	136.0215
	Industrials	5-Methylbenzotriazole	136-85-6	C ₇ H ₇ N ₃	134.0713	106.0651
Benzotriazole		95-14-7	C ₆ H ₅ N ₃	120.0556	92.0489	65.0378
Diglyme		111-96-6	C ₆ H ₁₄ O ₃	135.1016	103.0754	59.0491
Surrogate standards (SS)	Alachlor-d ₁₃	1015856-63-9	C ₁₄ H ₇ D ₁₃ ClO ₂	283.2062	251.0845	175.1301
	Benzotriazole-d ₄	1185072-03-0	C ₆ HD ₄ N ₃	124.0556	96.0495	69.0368
	Carbendazim-d ₄	291765-95-2	C ₉ H ₆ D ₄ N ₃ O ₂	196.0767	164.0505	136.0556
	Carbofuran-d ₃	1007459-98-4	C ₁₂ H ₁₂ D ₃ NO ₃	225.1308	168.0898	126.0512
	Diuron-d ₆	1007536-67-5	C ₉ H ₄ D ₆ Cl ₂ N ₂ O	239.0243	78.0444	138.9606

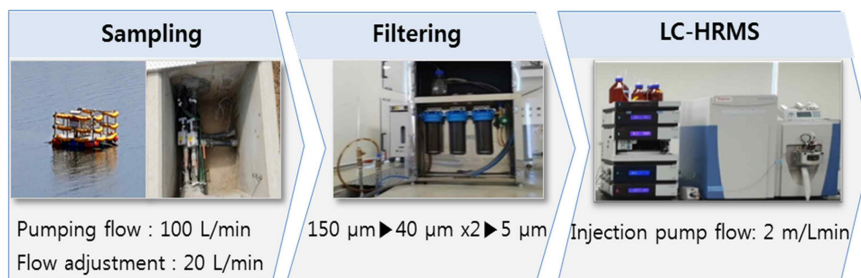


Fig. 1. Online analytical system.

Thermo Scientific(Waltham, USA)사의 Hypersil GOLD aQ(20 × 2.1 mm × 12 μm)과 Hypersil GOLD(50 × 2.1 mm × 3 μm) 칼럼을 사용하는 이중 시스템으로 구성하였다. LC의 검출기로 사용한 HRMS로는 Thermo Scientific (Waltham, USA)사의 Q Exactive Plus hybrid quadrupole orbitrap mass spectrometer을 사용하였으며, PRM(parallel reaction monitoring) mode로 정량 분석하였다. LC-HRMS 분석조건 및 PRM 분석이온을 Table 1~3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석방법의 유효화

본 연구에서 구축한 온라인 시료채취-분석시스템을 이용한 분석방법의 유효화(method validation)를 위하여 직선성(linearity), 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantitation, LOQ), 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision)를 구하였다. 실험방법은 환경부에서 고시한 수질오염공정시험기준의 정도보증/정도관리 (quality assurance/quality control, QA/QC) 방법에 따라 수행하였다.¹⁹⁾

증류수에 표준물질을 단계적으로 희석하여 분석물질 별로 1~1000 ng/L 범위내의 적정 농도로 제조한 5~7개의 시료를 분석하여 절대검정곡선법으로 검정곡선을 작성하였으며, 전 항목에서 r² 값이 0.98 이상의 직선성을 구할 수 있었다. 증류수에 예상되는 정량한계 부근의 농도가 되도록 혼합 표준액을 첨가한 7개의 시료를 동일 조건에서 분석하여, 표준편차에 3.14(7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 t값)를 곱한 값을 LOD로, 10을 곱한 값을 LOQ로 계산했다. LOD과 LOQ는 각각 0.03~47.6 ng/L, 0.1~151 ng/L로, chlorpyrifos

Table 3. Conditions of HRMS for the analysis of target compounds

Parameters	Conditions
Source	HESI (heated electrospray ionization)
Polarity	Positive/negative
Positive spray voltage (kV)	3.50
Negative spray voltage (kV)	3.30
Sheath gas flow rate (AU)	80
Aux gas flow rate (AU)	10
Aux gas temp. (°C)	300
Capillary temp. (°C)	320
S-lens RF level	50
<Full MS>	
Resolution	70,000
AGC target	1.00E+06
Scan range (m/z)	100 to 1000
<dd-MS ² / dd-SIM>	
Resolution	17,500
AGC target	1.00E+05
Isolation window (m/z)	1.5
(N)CE/stepped CE	15, 30, 50

을 제외한 대부분 항목에서 10 ng/L 이하의 낮은 검출한계 값을 구할 수 있었다. 증류수에 정량한계 농도의 2배, 5배 정도가 되도록 표준물질을 첨가하여 각각 저농도와 고농도 시료로 하였으며, 정확도 및 정밀도를 구하였다. 정확도는 첨가시료를 분석한 분석값과 첨가하지 않은 시료의 분석값과의 차이에 대한 첨가농도의 상대 백분율로서 나타내며 저농도와 고농도 시료에서 각각 78.6~124%, 73.2~124%의 범위를 나타내었다. 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(% RSD, relative standard deviation)로 계산하였으며, 저농도에서 0.8~19%, 고농도에서 0.3~25%의 값을 구할 수 있었다(Table 4). 또한, 5종의 surro-

Table 2. Conditions of LC for the analysis of target compounds

Parameters	Conditions							
Mobile phases	A : 5 mM formic acid in water, B: acetonitrile (ACN)							
Injection volume	1.0 mL							
Pumps	Left pump (analytical)				Right pump (loading)			
Columns	Hypersil GOLD (50 × 2.1 mm × 3 μm)				Hypersil GOLD aQ (20 × 2.1 mm × 12 μm)			
	Time(min)	A(%)	B(%)	Flow rate(ml/min)	Time(min)	A(%)	B(%)	Flow rate(ml/min)
Gradient	0.0	98	2	0.3	0.0	98	2	1.0
	1.1	98	2	0.3	1.1	100	0	1.0
	14.0	5	95	0.3	1.2	100	0	0.3
	17.0	5	95	0.3	17.0	100	0	0.3
	17.1	98	2	0.3	17.1	98	2	1.0
	20.0	98	2	0.3	20.0	98	2	1.0

gate 물질을 시료 분석 시 주입하여 함께 분석하여 회수율을 측정하였으며, 회수율 측정결과 75~105% 값을 나타내었다.

3.2 온라인 시료채취-분석시스템 구축 및 하천수 시료 분석

본 연구에서 구축한 시스템은 하천에서의 시료채취 및 전처리, 분석기기 주입, 기기분석까지의 과정을 자동화한 온라인 시료채취-분석시스템으로 하천 내에 설치

된 채수 펌프를 이용해 채수된 시료는 관로를 통해 실험실로 운반되며, 3단계의 여과과정을 거쳐 LC-HRMS 분석장비에 주입되도록 설정하였다. LC로 주입된 시료는 트랩칼럼에서 농축과 정제 등이 이루어진 후 분석칼럼에서 분리가 이루어지는 이중 시스템으로 구성하였으며, 검출기로는 분리능이 좋은 오비트랩 형식의 HRMS를 사용하였다. HRMS는 삼중-사중극자(triple-quadrupole) 방식의 질량분석기에 비해 분해능(resolution)이 좋아 보다 정확한 질량수를 측정할 수 있어 검출되는 물질

Table 4. Method quality datas for the quantification of compounds

Compounds	RT	Linearity			LOD ¹⁾	LOQ ¹⁾	Accuracy ²⁾ (%)		Precision ²⁾ (RSD, %)		
		Conc.	range (ng/L)	γ 2	(ng/L)	(ng/L)	Low	High	Low	High	
Ranitidine	4.35	10	-	1000	0.9989	6.5	20.7	86.9	95.2	19	25
Ranitidin N-oxide	4.62	2	-	1000	0.9972	0.7	2.3	116	101	4.8	2.3
Aldicarb-sulfoxide	4.68	5	-	1000	0.9979	1.7	5.5	99.2	102	5.4	2.9
Levetiracetam	4.76	10	-	1000	0.9955	1.8	5.7	99.4	102	2.8	3.1
Vildagliptin	4.77	2	-	1000	0.9995	0.8	2.5	101	101	2.7	1.5
4-Dimethylaminoantipyrine	4.89	1	-	1000	0.9892	0.2	0.5	104	100	3.4	3.3
Diglyme	4.89	100	-	1000	0.9972	5.4	17.3	111	99.3	4.5	2.8
Pyrimidinol	5.01	1	-	1000	0.9978	0.3	0.8	104	95.7	7.6	1.1
Carbendazim	5.01	1	-	1000	0.9987	0.2	0.6	112	98.7	2.2	1.4
Sulfapyridine	5.27	1	-	1000	0.9978	0.3	0.9	110	89.9	3.0	0.8
Sulfathiazole	5.28	10	-	1000	0.9997	2.9	9.2	100	101	2.9	3.2
Caffeine	5.30	10	-	1000	0.9993	1.5	4.7	91.7	106	2.5	2.9
Methomyl	5.33	10	-	1000	0.9995	3.0	9.7	90.8	99.5	0.8	2.9
Atenolol acid	5.36	5	-	1000	0.9999	1.6	5.1	89.2	105	1.6	1.0
4-Formylaminoantipyrine	5.42	1	-	1000	0.9984	0.2	0.7	103	90.3	1.6	0.3
4-Acetamidoantipyrine	5.45	1	-	1000	0.9978	0.3	0.8	106	93.4	3.4	1.1
Benzotriazole	5.54	10	-	1000	0.9949	0.9	2.8	90.8	113	0.8	2.1
Trimethoprim	5.54	1	-	1000	0.9936	0.3	0.9	113	101	8.4	1.2
Lidocaine	5.71	1	-	1000	0.9969	0.3	1.0	124	111	6.9	3.0
Sulfamethazine	5.74	2	-	1000	0.9997	0.5	1.5	92.6	94.8	2.9	1.5
Mepivacaine	5.77	1	-	1000	0.9951	0.2	0.7	123	109	3.3	3.8
Ritalinic acid	5.77	1	-	1000	0.9962	0.3	0.9	107	91.6	1.3	1.4
Antipyrine	6.04	1	-	1000	0.9953	0.1	0.4	108	101	3.0	3.0
Primidone	6.10	10	-	1000	0.9971	1.6	5.0	89.6	105	2.3	3.8
Lamotrigine	6.10	2	-	1000	0.9963	0.2	0.8	111	101	9.0	1.4
Metoprolol	6.15	1	-	1000	0.9989	0.5	1.7	101	106	5.6	3.7
Imidacloprid	6.39	5	-	1000	0.9993	0.9	2.8	91.8	104	2.2	2.4
5-Methylbenzotriazole	6.51	2	-	1000	0.9987	0.3	0.8	110	95.4	1.2	1.2
Sulfamethoxazole	6.51	1	-	1000	0.9997	0.5	1.6	114	96.5	10	2.2
Clopidogrel carboxylic acid	6.57	2	-	1000	0.9978	0.4	1.2	99.6	86.1	9.8	9.7
Sitagliptin	6.62	1	-	1000	0.9986	0.5	1.5	95.6	99.2	3.0	2.5
Celiprolol	6.69	2	-	1000	0.9991	0.5	1.5	112	93.9	5.5	1.1
Tricyclazole	6.89	1	-	1000	0.9959	0.2	0.8	113	94.6	2.9	1.9

Table 4. Continued.

Compounds	RT	Linearity			LOD ¹⁾	LOQ ¹⁾	Accuracy ²⁾ (%)		Precision ²⁾ (RSD, %)		
		Conc. range (ng/L)	γ 2	(ng/L)	(ng/L)	Low	High	Low	High		
Oseltamivir	7.16	1	-	1000	0.9929	0.3	0.9	115	97.2	3.0	1.3
Propranolol	7.20	2	-	1000	0.9998	0.3	1.1	99.5	95.3	5.5	5.0
Oxcarbazepine	7.48	1	-	1000	0.9912	0.2	0.8	101	88.9	3.9	4.1
Hexazinone	7.51	1	-	1000	0.9958	0.2	0.6	109	96.4	3.8	1.8
Simazine	7.57	2	-	1000	0.9965	0.4	1.2	108	97.4	2.8	1.6
Phosphamidon	7.63	2	-	1000	0.9974	0.4	1.3	106	94.9	3.5	1.4
Metribuzin	7.89	1	-	1000	0.9983	0.2	0.6	110	93.8	1.8	0.7
Carbamazepine	8.10	1	-	1000	0.9679	0.1	0.4	110	92.1	4.9	2.2
Methylprednisolone	8.22	5	-	1000	0.9942	1.0	3.3	94.9	112	2.3	3.5
Carbofuran	8.22	5	-	1000	0.9935	1.2	3.7	95.8	111	1.7	4.5
Methabenzthiazuron	8.34	1	-	1000	0.9993	0.3	0.9	108	96	8.1	1.6
Clarithromycin	8.42	5	-	1000	0.9948	2.8	8.8	109	98.5	5.3	2.4
Fexofenadine	8.48	2	-	1000	0.9991	0.1	0.4	107	88.7	1.9	2.3
Roxithromycin	8.51	10	-	1000	0.9919	3.5	11.0	78.6	104	16	10
Climbazole	8.66	1	-	1000	0.9963	0.03	0.1	107	101	10	2.0
Candesartan	8.70	5	-	1000	0.9999	1.8	5.7	96.9	99.8	2.8	2.2
DEET	8.77	2	-	1000	0.9974	0.4	1.2	113	103	2.2	0.9
Diuron	8.80	2	-	1000	0.9979	0.3	0.9	105	92.0	3.0	3.3
MCPA	8.82	5	-	1000	0.9988	2.5	7.9	95.5	112	7.9	5.6
Losartan	8.86	1	-	1000	0.9981	0.1	0.2	111	96.8	4.6	2.3
Metalaxyl	8.86	1	-	1000	0.9955	0.1	0.4	102	88.7	4.6	3.9
Metazachlor	9.18	2	-	1000	0.9972	0.3	1.0	107	90.1	4.6	1.9
Propazine	9.44	1	-	1000	0.9990	0.1	0.5	113	102	1.4	1.7
Dimethomorph	9.79	10	-	1000	0.9942	0.8	2.5	96.3	119	2.6	3.2
Linuron	9.82	5	-	1000	0.9964	1.8	5.9	93.7	114	1.3	3.1
Valsartan	9.82	5	-	1000	0.9990	1.0	3.2	94.3	94.1	1.1	3.6
Methiocarb	9.99	2	-	1000	0.9927	0.5	1.7	102	73.2	1.8	4.5
Mefenacet	10.19	1	-	1000	0.9991	0.2	0.8	103	99.9	4.2	1.8
Azoxystrobin	10.22	1	-	1000	0.9915	0.3	0.8	93.4	86.2	3.9	2.1
Boscalid	10.31	5	-	1000	0.9942	1.2	3.7	95.4	117	2.4	3.6
Orysastrobin	10.31	1	-	1000	0.9970	0.1	0.4	113	101	3.4	1.9
Fluxapyroxad	10.39	5	-	1000	0.9959	1.1	3.5	101	123	1.8	8.2
Tebuconazole	10.57	1	-	1000	0.9967	0.2	0.7	118	103	4.3	0.5
Alachlor	10.60	2	-	1000	0.9941	0.3	1.0	117	98.8	6.4	1.4
Isoprothiolane	10.62	2	-	1000	0.9999	0.6	1.8	113	105	3.2	5.1
Metolachlor	10.68	1	-	1000	0.9913	0.5	1.5	92.4	75.5	3.9	3.4
Iprobenfos	10.71	2	-	1000	0.9993	0.3	0.8	100	92.9	5.1	3.1
Propiconazole	10.83	2	-	1000	0.9980	0.2	0.8	114	99.9	3.4	1.3
Oxadiazon	10.83	5	-	1000	0.9971	1.3	4.1	103	112	1.9	5.4
Mefenamic acid	11.14	2	-	1000	0.9982	0.5	1.5	112	98.9	5.7	1.6
Diazinon	11.44	1	-	1000	0.9959	0.1	0.4	118	103	3.2	1.5
Butachlor	12.58	5	-	1000	0.9886	1.4	4.6	91.2	96	3.0	1.7
Chlorpyrifos	12.83	100	-	1000	0.9988	47.6	151	109	124	6.0	8.7
Pendimethalin	12.89	10	-	1000	0.9916	4.4	14.1	104	124	2.0	5.8
Isopropalin	13.67	5	-	1000	0.9981	1.3	4.2	99.1	103	10	12

1)n = 7, LOD (limit of detection) = SD * 3.14, LOQ (limit of quantitation) = SD * 10, spiked conc.: 1-100 ng/L.

2)n = 5, spiked conc. (low): 10-250 ng/L, spiked conc. (high): 50-500 ng/L.

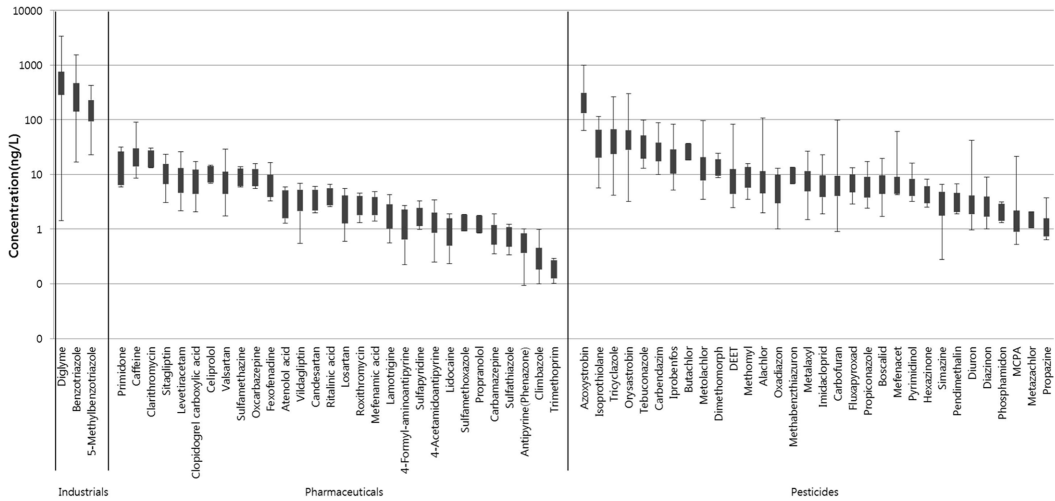


Fig. 2. Concentrations of target compounds in river water.

의 정성 확인까지 가능한 장비로 78종의 물질을 극미량까지 정성, 정량 분석할 수 있었다.^{12,13)}

본 연구에서 구축한 온라인 시료채취-분석시스템을 적용하여 실제 하천수 시료를 분석하였다. 온라인 시료채취 시스템이 설치된 하천의 시료를 2018년 7월부터 12월까지 주 2회씩 78종의 물질을 분석한 결과, 총 60종의 물질이 검출되었다. 의약품물질은 37종 중 25종, 농약류는 38종 중 32종이 검출되었으며, 산업용 물질 3종은 모두 검출되었다. 검출농도는 대부분의 물질에서 0.1~145.6 ng/L의 농도로 미량 검출되었으며, 산업용 물질 3종과 농약류인 azoxystrobin의 경우 2.0~3,380 ng/L의 농도범위로 검출되었다(Fig. 2). 조사대상 물질 중

carbofuran 등 7종의 경우 국외 WHO나 EPA 등에서 먹는물 기준으로 2~40 µg/L 범위내로 관리하고 있으며, 본 연구의 검출농도 수준과 비교할 때 검출최대농도가 국외 먹는물 기준의 1/100~1/1,000 수준으로 낮게 나타났다.^{22,23)} 의약품물질 중 검출빈도와 농도가 가장 높게 나타난 물질은 caffeine으로, 이 물질은 생활하수에 광범위하게 포함되어 있어 지표수에 대한 생활하수의 오염을 나타내는 지표물질로 사용되기도 한다(Fig. 3).

기존 온라인 시료채취-분석시스템의 경우 환경부 수질자동측정망 등에 도입되어 TOC, TN, TP와 같은 일반항목 및 휘발성유기화합물질(volatile organic com-

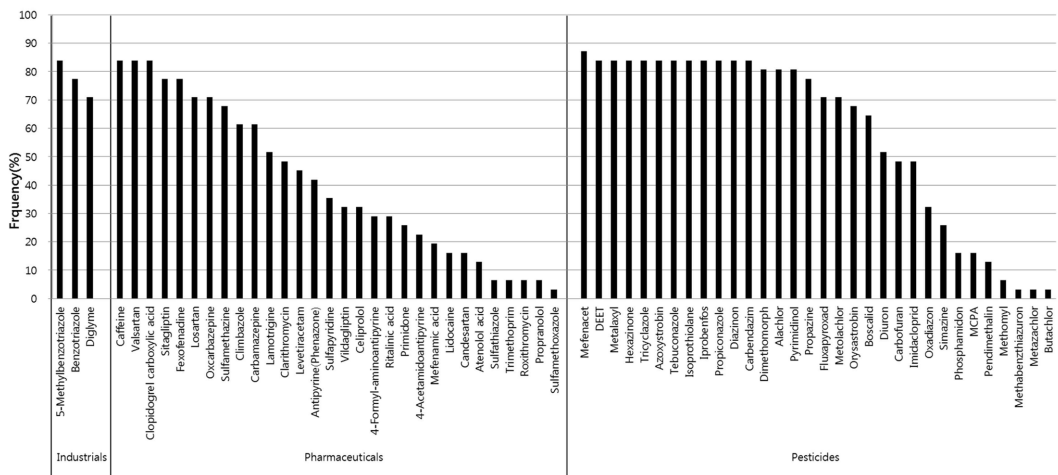


Fig. 3. Frequencies of target compounds in river water.

pounds, VOCs) 10여종 등을 실시간 모니터링하고 있으나, 분석항목에 한계가 있으며, 분석 가능한 농도범위가 $\mu\text{g/L}\sim\text{mg/L}$ 수준이다.²⁰⁾ 본 연구에서 구축한 온라인 시료채취-LC-HRMS 분석시스템의 경우 아직 국내에 적용된 사례가 없으며, 극성유기화합물질을 ng/L 수준의 미량까지 측정할 수 있다.

4. 결 론

산업의 발달과 국민 생활수준의 향상으로 사용되는 화학물질의 양이 크게 증가하면서 환경 중으로 배출되는 양 또한 증가하고 있으며, 삶의 질에 대한 관심이 커지면서 이들 화학물질의 위해성에 주목하고 있다.¹⁻⁷⁾ 최근에는 과불화합물과 같이 규제되고 있지 않던 물질들이 하천에서 검출되면서 유해물질로부터 안전한 상수원수 확보 등을 위한 효과적인 수질 모니터링 방법이 필요한 실정이다. 국내에서 환경 중 규제되고 있지 않은 물질의 상당부분은 극성유기화합물질로 수환경 중에 존재하는 극성유기화합물질을 극미량까지 분석하는 데에는 LC-MS를 이용한 방법이 주로 사용되고 있다.⁸⁻¹¹⁾

본 연구에서는 시료 채취부터 전처리, 분석기기 투입, 기기분석까지의 과정을 자동화한 온라인 시료채취-분석시스템을 구축하여 환경기준이 설정되어 있지 않은 미규제 극성유기화합물질 78종을 분석하였다. 분석방법의 유효화를 위해 검정곡선의 직선성, LOD, LOQ, 정확도, 정밀도 및 회수율을 구한 결과, 수질오염공정시험기준 또는 미국 EPA 분석방법 중 유사한 항목에서 요구하는 값을 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다^{19,21)}. 또한, 본 연구에서 구축한 온라인 시료채취-분석시스템을 이용하여 2018년 7월부터 12월까지 주 2회씩 실제 하천수 시료를 분석하여 그 적용성을 확인하였다.

본 연구에서 구축한 온라인 시료채취-분석시스템은 하천으로 유입되는 화학물질에 의한 수질오염사고 등에 대비하기 위하여 실시간 또는 상시적으로 수질을 모니터링 하는데 효과적으로 활용될 수 있을 것이라 판단되며, 추후 연구를 통해 극성유기화합물질 모니터링 항목을 추가할 예정이다. 또한, 온라인 시료채취 시스템을 다른 분석장비와 연결하여 다양한 종류의 수질오염물질을 실시간 또는 상시 모니터링하는 시스템을 구축하는 데 효과적으로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다 (NIER-2018-01-01-038).

참고문헌

1. 환경부, “2014년도 화학물질 통계조사 결과 보고서”, **2017**.
2. 환경부, “2016년도 화학물질 배출량 조사결과 보고서”, **2017**.
3. 국립환경과학원, “낙동강수계 지천중심 잠정관리 유해물질 분포 및 오염경로조사(V)”, **2017**.
4. 이인정, 이철구, 허성남, 이재관, “GC/MS를 이용한 수질 환경시료 중 personal care products의 분석”, *Anal. Sci. & Tech.*, **2009**, 23(5), 477-484.
5. T. Heberer, “Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data”, *Toxicol. Lett.*, **2002**, 131, 5-17.
6. S.D. Richardson, “Water analysis: emerging contaminants and current issues”, *Anal. Chem.*, **2009**, 81, 4645-4677.
7. P. Calza, C. Medana, E. Padovano, and V. Giancotti, “Fate of selected pharmaceuticals in river waters”, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2013**, 20, 2262-2270.
8. 최원석, 장제현, 김윤덕, 최재원, “실시간 이온화 소스(DART) 및 오비트랩 질량분석방법을 연계한 농약류의 신속-정확한 정성 방법”, *한국환경분석학회지*, **2012**, 15, 292-300.
9. 황운정, 신상희, 박종숙, “온라인 자동화 시료 전처리 및 HR LC-ESI/ Orbitrap MS를 이용한 환경시료 중 잔류 의약품물질 분석방법 확립”, *한국물환경학회지*, **2013**, 29, 409-419.
10. W. W. Buchberger, “Novel analytical procedures for screening of drug residues in water, waste water, sediment and sludge”, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 593, 129-139.
11. S. S. Caldas and C.M. Bolzan, “Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey”, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2013**, 20, 5855-5863.
12. 전준호, 박나리, 이선홍, “고분해능질량분석기 기반의 표적, 추정, 비표적 분석기법을 활용한 수환경 미량오염물질 및 환경변환체 탐색”, *한국환경분석학회지*, **2016**, 19(4), 225-245.
13. 정인영, 김혁, 박유미, 김일규, 김상민, 강은영, 김순지, 이소화, 석광설, 최경희, 황승을, 권정환, “수동시료채취기를 이용한 대기 및 수계 유기화학물질의 비표적 검색 모니터링 방법 적용성 검토”, *한국환경분석학회지*, **2015**, 18, 154-163.

14. 국립환경과학원, “낙동강수계 산업폐수유래 유해물질 관리방안 연구(II)”, **2016**.
15. 환경부, “미관리 수질오염물질 탐색체계 구축연구”, **2017**.
16. 국립환경과학원, “실시간 수질측정자료 정확도 향상을 위한 관리방안 연구(III)”, **2015**.
17. 국립환경과학원, “수질 및 수생태계 환경기준 후보항목 조사연구”, **2017**.
18. 국립환경과학원, “남조류 발생 메커니즘 규명을 위한 성장제어물질 조사연구”, **2016**.
19. 환경부, “수질오염공정시험기준”, **2017**.
20. 환경부, “물환경측정망 운영계획”, **2019**.
21. US Environmental Protection Agency, “Method SW 846, Quality Control”, **1992**.
22. US Environmental Protection Agency, <https://www.epa.gov>, November 2019.
23. World Health Organization, <https://www.who.int>, November 2019.