

표준물질 조제를 위한 퇴적물 중 유기염소계 농약 및 Polychlorinated Biphenyls의 분석

김미옥* · 이성인* · 정기호* · 소현영**

*부산대학교 화학과, **한국표준과학연구원 물질량표준부

Analysis of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Sediments for Preparing Standard Reference Material

Mi-Ok Kim*, Sung-In Lee*, Gi Ho Jeong*, and Hun Young So**

*Department of Chemistry, Pusan National University, Kumjeong-gu Jangjeon-dong San-30,
Busan 609-735, Korea

**Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of
Standards and Science, Taejon 305-340, Korea

We collected sediments from the Nakdong River estuary and Ulsan Bay. The levels of polychlorinated biphenyls(PCBs) and organochlorine pesticides(OCPs) were determined to investigate the availability of SRM and its homogeneity. The 8 congeners of PCBs and chlordane, p,p'-dichlorodiphenyldichloroethane(DDD), p,p'-dichlorodiphenyldichloroethylene(DDE), p,p'-dichlorodiphenyltrichloroethane(DDT), dieldrin, hexachlorobenzene(HCB), and oxychlordane were determined by a capillary column gas chromatography/electron capture detector system. The environmental levels of these species and their relative standard deviations are discussed.

Key words: SRM, organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, sediments

1. 서 론

WWF가 내분비계 장애물질(endocrine disruptors, EDs)로 선정한 67종의 유해 화학물질 중 절반이 넘는 44종이 농약으로 사용되고 있다. 내분비계 장애물질은 생식기능저하, 기형, 성장장애 등의 유발을 통하여 모든 생물 중에 위협이 될 수 있다는 가능성 때문에 오존층 파괴, 지구온난화 문제와 함께 주요 환경문제로 대두되고 있다.¹⁾

유기염소계 농약과 PCBs와 같은 화학적으로 안정한 화합물들은 환경 중에 장기간 잔류하는 경향이 있다.²⁾ 대부분의 유기염소계 환경 오염물질들은 물에 대한 용해도가 매우 낮고 비극성 상을 선호하기 때문에⁴⁾ 수계로부터 퇴적물 입자로 쉽게 이동한다.⁵⁻⁶⁾ 따라서 환경 중에서의 유기염소계 농약 및 PCBs의 감시·규제를 위하여 이들에 대해 흡착제 역할을 하는 퇴적물의 분석이 중요하다. 이들 미량 성분의 분석결과는 공인된

기관에서 인증한 농도가 알려져 있는 표준물질(standard reference material, SRM)을 이용하여 그 정확성이 검증되고 있다.

퇴적물 내 유기염소계 오염물질의 표준물질을 조제하기 위해서는 신뢰할 수 있는 정밀도를 가지고 검출되기에 충분한 농도를 갖는 퇴적물의 채취가 필요하여, 균질성, 안정성, 정확성이 인정되어야 한다. 표준물질의 조제는 시료의 균질성, 장기 보존시 미생물에 의한 분해⁷⁻⁸⁾ 또는 변형의 문제 및 정확한 분석을 토대로 얻은 농도가 요구된다. 또한 이들에 대한 독성 평가를 위해서는 정확하고 간편한 분석법의 개발이 요구되는데, 새 분석 방법은 표준물질에 대한 분석결과로서 그 결과의 신뢰성이 입증되어야 한다. 그러나 이용 가능한 표준물질의 수는 아직도 충분하지 않다.⁹⁾

미국의 NIST(National Institute of Standards and Technology), 유럽의 BCR(Community Bureau of Reference), IAEA(International Atomic Energy Agency)

등은 환경 중 여러 매질 중에 존재하는 유기염소계 농약 및 PCBs에 대한 표준물질 개발을 사용하고 있다. 그러나 우리나라에서는 환경오염물질 분석을 위한 표준물질의 개발은 전무한 실정이다.

본 연구에서는 유기염소계 농약 및 PCBs의 분석을 위한 표준물질을 조제하기 위하여 낙동강 하구와 울산만의 퇴적물을 채취하여 건조, 분쇄, 균질화, 보관시의 문제점에 대하여 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 퇴적물 시료의 채취

낙동강 하구 퇴적물 시료는 2000년 9월에 Fig. 1에 나타난 S1부터 S7까지 7개 지점에서, 울산만 해양 퇴적물 시료는 1997년 10월에 Fig. 2에 나타난 U1부터 U16까지 16개 지점에서 그랩(grab) 시료 채취기로 표면 퇴적물(0~10 cm)을 채취하였다.

채취한 시료는 실온에서 약 4주일 동안 건조시킨 후 막자사발에 갈아서 눈금 간격 100 μm 표준체에 통과시킨 후 혼합하여 분석시료로 준비하였다. 건조시킨 퇴적물 내에 미량으로 존재하고 있는 미생물에 의한 분해 가능성과 빛으로부터의 분해를 최소화시키기 위하여 퇴적물 시료는 멸균시킨 갈색 유리병에 공기와 노출되지 않도록 밀폐시키고¹⁰⁾ 분석 전까지 -4°C로 냉장 보관하였다.



Fig. 1. Sampling sites in the Nakdong River estuary.

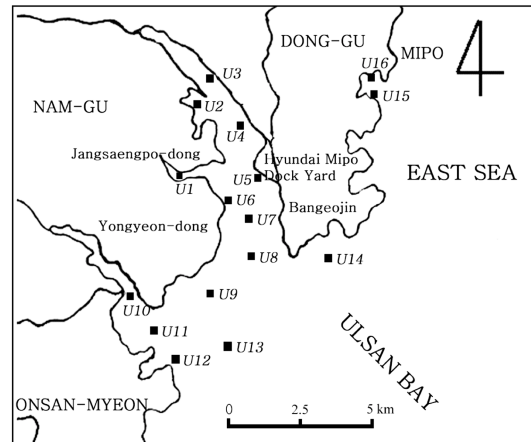


Fig. 2. Sampling sites in Ulsan Bay.

2.2. 총 유기탄소량 및 잔여 수분함량

낙동강 하구의 퇴적물은 각 채취 지점에 따라 시료의 상태가 사질 또는 진흙이나 유기물을 많이 함유한 점토질이었다. 퇴적물에 분포하고 있는 유기염소계 농약 및 PCBs의 농도는 매질의 유기물 함량과 상관관계를 갖는다.¹¹⁻¹²⁾ 그래서 가장 널리 사용되고 있는 Walkley-Black의 습식 산화 방법으로 유기탄소량을 측정하였다.^{13,14)} 퇴적물 중에서 유기탄소의 농도는 영양분, 오염물, 그리고 용존 산소의 농도 등에 의존한다. 낙동강 하구 퇴적물의 유기탄소 농도는 0.51~1.08%에 해당하였고, 울산만 해양 퇴적물의 유기탄소 농도는 0.18~2.69%로 나타났다.

표준물질의 농도는 대체로 건조 무게를 기준으로 보고되므로, 보관 후 사용되는 퇴적물의 수분함량을 측정할 필요가 있다. 잔여 수분량은 시료 1~2 g을 일정 무게가 되도록 18시간 동안 90°C에서 건조시킨 후의 무게 감소를 측정하여 결정하였다. 낙동강 하구 퇴적물의 잔여 수분량은 1.25~8.55%에 해당하였고, 울산만 해양 퇴적물의 잔여 수분량은 1.41~8.33%로 나타났다. 각 지점별로 약간의 차이가 있지만, 대체로 유기물 함량이 높은 점토 성분의 퇴적물이 비교적 높은 잔여 수분량을 보이고 있었다.

2.3. 실험방법

낙동강 하구의 퇴적물 시료로부터 표준물질을 조제하여, 유기염소계 농약 및 PCBs의 농도 및 전체 표준물질에 대한 균질성을 평가하기 위하여 각 지점별로 3~7개의 시료를 임의 선택하여 분석하였다. 그리고 울산만 해양 퇴적물 시료로부터 조제한 표준물질에 대해

서는 PCB congener 8종의 농도를 분석하였다.

2.3.1. 재료 및 시약

표준물질로서 유기염소계 농약 7종(Dr. Ehrenstorfer)과 환경 중 분포 비율이 높은 8종의 PCB congeners (Dr. Ehrenstorfer, 순도 96.5%~99.5%)를 선택하였다. 각 농약과 PCB congeners는 GC 머무름 시간이 중복되지 않는 3~4개의 표준물을 혼합하여 농도별 표준용액을 조제하였다.

낙동강 하구 퇴적물의 추출에는 속슬레 추출기를 이용하였고, 울산만 해양 퇴적물의 PCBs 추출은 환류 장치를 이용한 알칼리 분해로 시작하였다. 추출액의 농축에는 회전 진공 증발기(Buchi R-114)와 초고순도 질소 기체(99.999%)를 사용하였다. 유기염소계 농약의 표준용액 조제 및 추출 용매로는 잔류 농약 분석용 n-헥산(Merck Co.)과 아세톤(Merck Co.)을 사용했고, 정제 용매로는 잔류 유기물 분석용 디에틸에틸(J.T.Baker)을 사용하였다. PCBs 표준용액의 조제에는 HPLC 등급의 이소옥탄(Fisher Scientific Co.) 또는 시클로헥산(Fisher Scientific Co.)을 사용하였고, 알칼리 분해에는 특급 시약용 에탄올(Hayman Ltd.)과 수산화칼륨(Shinyo Pure Chemical Co. Ltd.)을 사용했다. 방해 물질을 제거하기 위해 특급 시약용 황산(Matsunden Chemicals Ltd.)을 사용하였다. 퇴적물 중에 존재하는 황을 제거하기 위해 구리(-10+40 mesh, Aldrich Chemical Co., Inc.) 알갱이를 사용하였다.

정제 과정에서 사용한 플로리실(Wako Pure Chemical Ind.)과 실리카 겔(Wakogel S-1, Wako Pure Chemical Ind.) 그리고 수분을 제거하기 위해 사용한 무수황산나트륨(Yakuri Pure Chemical Co., Inc.)은 모두 130°C에서 9시간 이상 건조시킨 것을 사용하였다. 오염을 피하기 위하여 모든 유리 기구 및 비등석(Samchun Pure Chemical Ind.)은 세정제로 세척하고, 오븐에서 건조시킨 후 아세톤과 n-헥산으로 각각 3회씩 세척하여 유기물을 제거하였다.

2.3.2. 전처리 과정 및 사용 기기

낙동강 하구의 퇴적물은 건조시킨 시료 10 g을 1:1 n-헥산:아세톤 용액 300 ml에 넣고 속슬레 추출기를 사용하여 유기염소계 농약은 4시간 이상, PCBs는 18시간 동안 60°C 정도에서 추출하였다. 추출액은 수분을 제거한 뒤 약 1 ml로 농축한 후 n-헥산 50 ml를 첨가하여 용매를 교환한 후 다시 1 ml로 농축하였다.

울산만 해양 퇴적물은 액-액 추출법으로써 50 g의 시료를 KOH/EtOH 용액으로 100°C에서 1시간 동안 알칼리 분해시켰다. 약 50°C가 되면 n-헥산 200 ml를 3회로 나누어 첨가한 뒤 수 차례 흔들어 여과시킨 후 분별 깔대기로 옮겼다. n-헥산으로 수증 유기물질을 세정한 3차 증류수 50~70 ml를 첨가하여 격렬하게 흔들 후 정지하여 수증과 유기층을 분리한 후 유기층은 보관하고, 수증은 따로 취하여 다시 n-헥산 50 ml를 첨가하여 역추출하여 보관중인 유기층에 모으는 과정을 2회 반복하였다.

PCBs 분석을 위한 추출액 중에 포함되어 있는 방해 유기물과 착색 물질을 제거하기 위해 낙동강 하구 퇴적물 시료의 추출액은 1:1 황산:물 용액 5 ml로 반응시켜 황산층의 착색이 투명해질 때까지 황산 처리를 반복하였다. 그리고 울산만 해양 퇴적물 시료의 추출액은 진한 황산(98%) 15~20 ml로 처리한 후, 유기층에 남아 있는 산 및 산 처리시 황산층으로 완전히 분배되어 제거되지 않은 극성물질을 제거하기 위하여 증류수 50~70 ml를 첨가하여 유기층을 분리한 후 수분을 제거하고 1 ml로 농축하였다.

구리 알갱이로써 황을 제거한 후, 유기염소계 농약은 n-헥산 60 ml로 플로리실 컬럼을 씻어주고, 용매가 상부의 무수황산나트륨 층에 도달하면 시료의 전처리액을 컬럼에 부하하고 4% 및 15% 디에틸에틸(J.T.Baker)·n-헥산 용액을 각각 100 ml 및 200 ml로 순차적으로 유출시켜 용출하였다. PCBs는 실리카 겔 컬럼을 통해 시료 농축액을 250 ml의 n-헥산 용액으로 용리시켜 회수하고 방해물질은 실리카 겔에 흡착시켜 제거하였다.

분획된 용리액은 회전 진공 증발기로 농축한 후 초고순도 질소 기체(99.999%)를 이용하여 1 ml로 농축하여 최종 분석시료로 준비하였다. 하천 퇴적물에 함유된 유기염소계 농약 및 PCBs와 해양 퇴적물에 함유된 PCBs를 분석하는 과정은 각각 Fig. 3~5에 정리되어 있다.

유기염소계 농약과 PCBs의 검출을 위한 표준용액과 최종 분석시료는 전자 포착 검출기(⁶³Ni electron capture detector, ECD)가 부착되고 자동 시료주입기가 장착된 기체 크로마토그래프(Hewlett Packard 6890)로 분석하였다. GC 컬럼은 낙동강 하구 퇴적물의 분석에는 30 m × 0.25 mm 내경, 0.25 μm 필름 두께의 HP-5 MS (5% phenylmethylsiloxane, Hewlett Packard) 모세관 컬럼을 사용하였고, 울산만 해양 퇴적물의 분석에는 2 m × 0.2 mm 내경, 0.33 μm 필름 두께의 Ultra-1

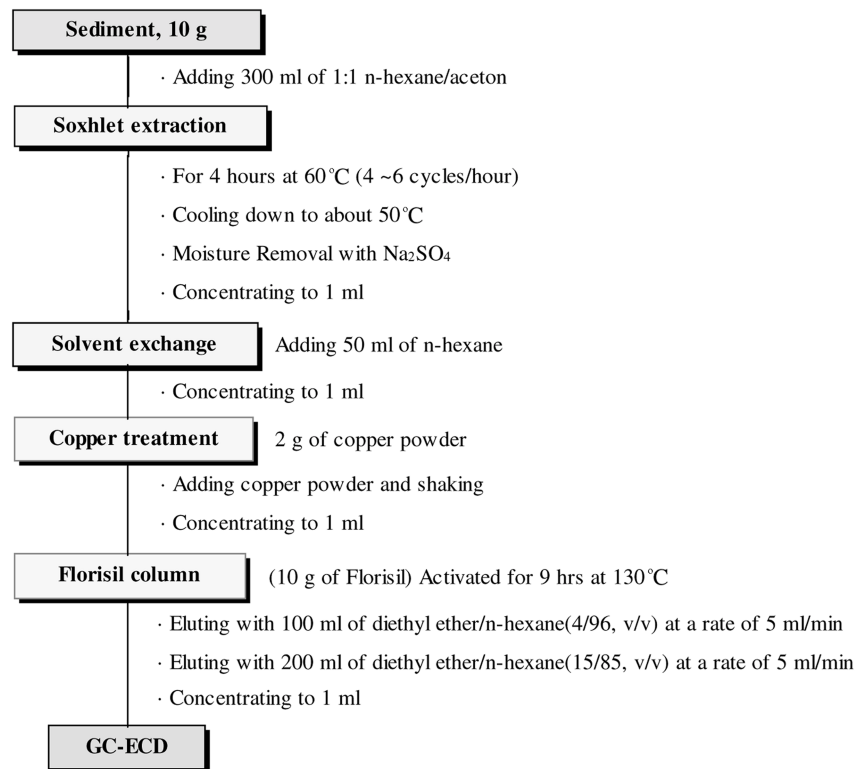


Fig. 3. Analysis procedure for the determination of organochlorine pesticides in sediments of the Nakdong River.

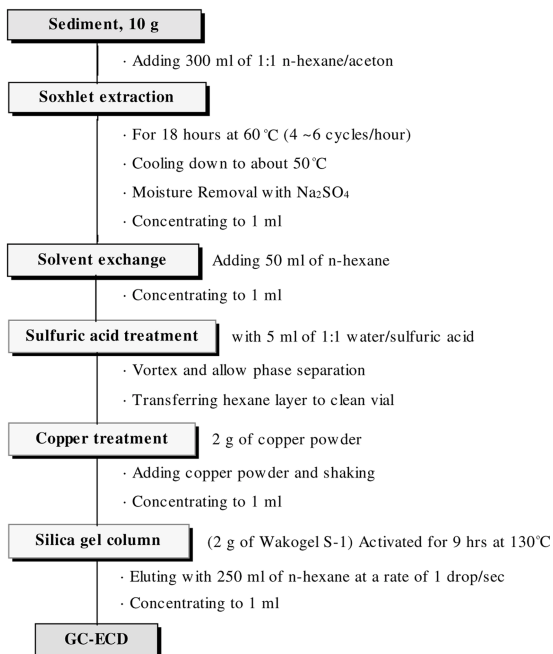


Fig. 4. Analysis procedure for the determination of PCBs in sediments of the Nakdong River using the Soxhlet extraction.

(100% dimethylpolysiloxane, Hewlett Packard) 모세관 컬럼을 사용하였다. 상업용 클로르단은 보통 11개의 주성분과 30개 이상의 부성분의 혼합물로 존재한다. 본 연구에서 보고한 클로르단의 농도는 크로마토그램에서 나타나는 클로르단의 주 피크인 α -클로르단, γ -클로르단, 그리고 헵타클로(heptachlor) 봉우리 면적의 합을 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

낙동강 하구 퇴적물은 U.S. EPA 8081A 방법으로 분석하여 7종의 유기염소계 농약에 대한 지점별 평균 농도를 Fig. 6에 나타내었다. 농도 범위는 최저 0.00610 ng/g에서 최대 4.20 ng/g의 수준으로 나타났다. 클로르단은 건조 무게를 기준으로 각 지역에 따라 불검출 ~2.34 ng/g으로 나타났고, 서낙동강 지류에 속하는 S5 ~S7 지점에서 상대적으로 높게 나타났다. DDT 대사물은 S3와 S4 지점에서 가장 높게 나타나, 건조 무게를 기준으로 4,4'-DDD는 S4 지점에서 2.06 ng/g, 그리고 4,4'-DDE와 4,4'-DDT는 S3 지점에서 각각 2.61

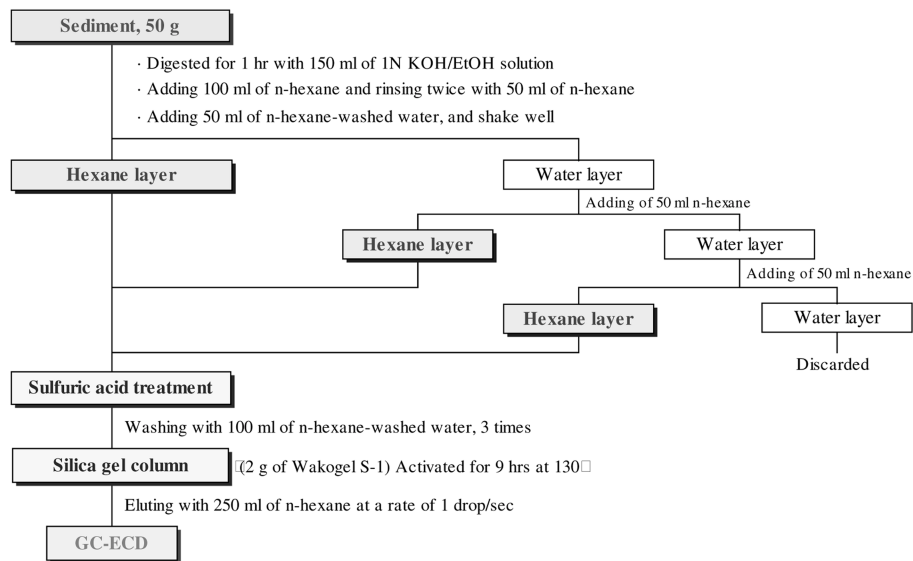


Fig. 5. Analysis procedure for the determination of PCBs in marine sediments of Ulsan Bay using the liquid-liquid extraction.

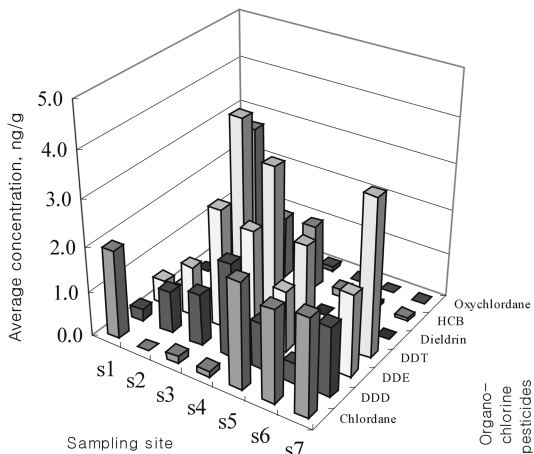


Fig. 6. Average concentrations of 7 organochlorine pesticides in sediments of the Nakdong River. (ng/g dry weight)

및 4.20 ng/g으로 나타났다. 디엘드린은 낙동강 하구의 모든 시료 채취 지점에서 불검출로 나타났다. 육염화벤젠(HCB)은 S2~S4 지점에서 1.36~3.16 ng/g으로 상대적으로 높게 검출되었고, 나머지 지점에서는 모두 0.2 ng/g 이하의 낮은 농도로 나타났다. 클로르단의 대사물인 옥시클로르단은 모든 시료 채취 지점에서 불검출~0.253 ng/g으로 비교적 낮게 나타났다.

낙동강 하구 퇴적물을 PCB congener 8종에 대하여 분석한 지점별 평균 농도는 Fig. 7에 나타내었다. 농도

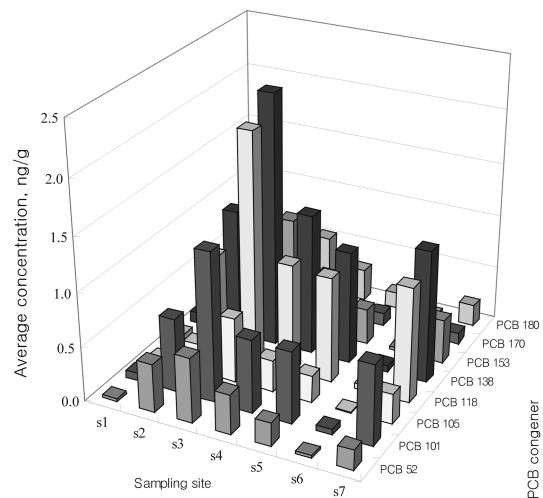


Fig. 7. Average concentrations of 8 PCB congeners in sediments of the Nakdong River. (ng/g dry weight)

범위는 최저 0.0100 ng/g에서 최대 2.33 ng/g 수준이었다. PCB congener에 따라 약간의 차이는 있지만 전체적으로 S2, S3, S4 지점이 비교적 높은 농도로 검출되었고, S1과 S6 지점이 상대적으로 낮게 나타났다. 낙동강 하구의 7개 시료 채취 지점 가운데 S3 지점이 8개 PCB congener 농도의 합이 건조 무게를 기준으로 8.95 ng/g으로 가장 높게 검출되었고, S6 지점이 0.263 ng/g으로 가장 낮게 검출되었다. 분석에 이용한 8개의 PCB congener 가운데 PCB 118과 138이 최대 2.13

및 2.33 ng/g으로 비교적 높게 나타났다.

울산만 해양 퇴적물을 PCBs congener 8종에 대하여 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 전체 16개 시료 채취 지점 가운데 U16 지점에서 PCB 118이 29.6 ng/g으로 가장 높게 검출되었다. 분석에 이용한 8개 PCB congener 농도의 합을 기준으로 U1, U15 및 U16 지점에서 각각 40.4, 50.5 및 90.7 ng/g으로 비교적 높게 나타났고, U3, U12 및 U13 지점의 경우 1 ng/g 이하로 상대적으로 낮게 검출되었다.

낙동강 하구 퇴적물을 각 지점에 따라 3~7개를 임의의 선택하여 분석하고 그 상대표준편차를 Table 1에 백분율로 표시하였다. 모두 불검출로 나타난 디엘드린

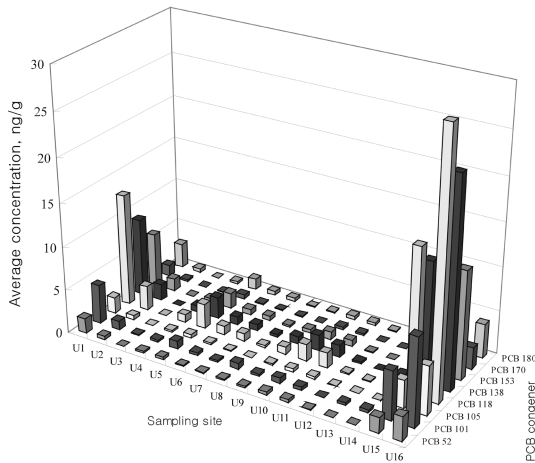


Fig. 8. Concentrations of 8 PCB congeners in the 16 sampling sites of Ulsan Bay (ng/g, dry weight)

을 제외한 나머지 6종의 유기염소계 농약의 RSD는 최저 3.5%에서 최대 34.6%로 나타났고, 8개 PCB congener의 RSD는 최저 2.63%에서 최대 42.8%로 나타났다. 클로르단의 S1과 S7, DDD의 S3과 S6, 옥시클로르단의 S7, 그리고 S1 지점의 PCB 105, 153을 제외한 나머지 congeners와 S2 지점의 PCB 170은 RSD가 20%를 초과하여 검출되었다. 이것은 낙동강 하구 퇴적물의 유기염소계 농약과 PCBs에 대한 농도의 절대값이 낮아 상대적으로 기인한 것이라 생각된다.

낙동강 하구의 7개 지점에 대한 유기염소계 농약 및 PCBs의 총 농도와 잔여 수분함량, 총 유기탄소량과의 상관 관계를 Fig. 9에 나타내었다. 유기염소계 농약과 PCBs의 총 농도는 대체로 S3, S4, S7 지점에서 높게 검출되었고 S1과 S6 지점에서 낮게 검출되었다. 이는

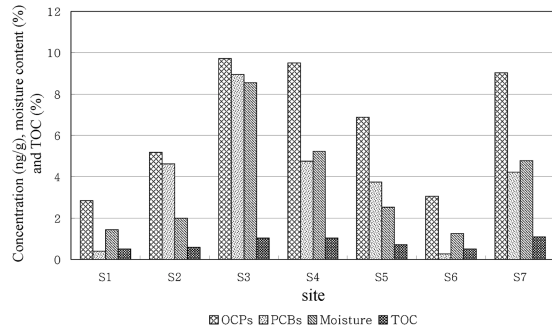


Fig. 9. Total concentrations (ng/g) of organochlorine pesticides and PCBs, moisture content (%), and TOC (%) in sediments of the Nakdong River estuary.

Table 1. Percent relative standard deviation(RSD) of OCPs and PCB congeners in sediments of the Nakdong River

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
PCB 52	42.8	2.85	7.88	4.22	7.30	6.48	4.64
PCB 101	22.0	9.93	7.43	5.22	6.86	3.05	4.51
PCB 105	18.6	2.63	6.25	9.98	10.2	12.8	7.51
PCB 118	29.2	15.0	7.13	8.25	6.84	9.82	6.16
PCB 138	23.0	10.4	10.2	7.03	9.89	5.27	4.05
PCB 153	16.2	6.77	6.82	8.83	8.72	9.4	9.85
PCB 170	26.3	22.2	8.05	7.47	10.9	5.98	10.4
PCB 180	32.6	11.2	11.1	3.36	12.5	4.34	5.91
Chlordane	34.6	ND	5.31	11.0	16.7	12.9	23.1
DDD	3.63	4.78	24.2	6.68	6.57	24.1	4.70
DDE	13.6	6.35	15.9	7.24	3.5	10.3	7.05
DDT	ND	ND	5.44	3.69	9.54	ND	11
Dieldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HCB	17.9	7.45	4.65	5.26	16.0	4.37	12.3
Oxychlordane	ND	ND	3.84	14.7	ND	ND	29.6

잔여 수분함량과 총 유기탄소량에서도 거의 비슷한 경향으로 나타났다.

4. 결 론

퇴적물로부터 유기염소계 농약 및 PCBs에 대한 표준물질 조제 과정을 확립하기 위하여 낙동강 하구 및 울산만 해양 퇴적물을 채취하여 건조·분쇄·균질화·보관 과정을 거치고, 퇴적물의 유기탄소 농도 및 잔여 수분량을 조사하였다. 이 표준물질에 대하여 유기염소계 농약 7종 및 PCB congener 8종의 분석을 수행하였다.

건조시킨 표준물질의 잔여 수분량은 각 지점별로 약간의 차이가 있지만 대체로 유기물 함량이 높은 점토성분의 퇴적물이 비교적 높은 잔여 수분량을 보이고 있었다. 낙동강 하구 퇴적물 중의 유기염소계 농약의 전체 농도는 S3, S4, S7 지점이 높게 검출되었고 PCBs의 전체 농도는 S2, S3, S4 지점이 비교적 높은 농도로 검출되었다. 반면 S1, S6 지점은 유기염소계 농약과 PCBs 모두 상대적으로 낮게 나타났다. 퇴적물에 분포하고 있는 유기염소계 농약 및 PCBs의 농도는 매질의 유기물 함량과 상관관계를 가지기 때문에 대체로 잔여 수분 함량이 높은 점토 성분 퇴적물의 유기염소계 농약과 PCBs 총 농도가 높고 총 유기탄소량 역시 높게 나타났다. 따라서, 표준물질 조제를 위한 퇴적물은 우선 점토 성분이 많은 것들을 1차 대상 물질로 선정해야 할 것으로 사료된다.

조제한 표준물질의 균질성은 각 지점에 따라 3~7개의 시료를 임의 분석하여 얻은 상대표준편차로부터 평가하였다. 분석 중에 따라 차이가 있지만 유기염소계 농약 및 PCBs의 농도가 낮게 검출된 지점의 상대표준편차가 비교적 높게 나타났다. 이것은 유기염소계 농약 및 PCBs의 농도가 낮게 검출된 데 기인하는 분석 오차로 생각된다. 따라서 표준물질 조제를 위한 시료는 해당 오염물질의 농도가 적절한 수준 이상을 유지하여 상대 표준편차 값이 적정 수준보다 낮은 값을 가질 수 있는 것을 선정할 필요가 있다. 실험 결과 채취 지점 중에서는 S3 지점의 퇴적물 농도가 가장 높게 검출되었으나 표준물질로서 이용하기 위해서는 보다 더 높은 수준의 농도가 함유된 퇴적물이 필요한 것으로 사료된다.

유기염소계 농약 및 PCBs를 함유한 퇴적물 표준물질을 조제하기 위해서는 수 ng/g 수준의 분석물을 함유하고 분석결과의 상대표준편차가 수 % 정도되는 퇴적물을 채취하는 것이 필요한 것으로 판단된다. 현재

국외에서 조제·시판되고 있는 표준물질이 유기오염물질로부터 직접 노출되어 개별 농도가 수 십 ng/g 또는 µg/g 정도로 오염되어 있는 퇴적물들이다. 따라서 고농도로 오염된 지역을 선정하기 위한 사전 조사가 선행되어야 더 진행되어야 할 것으로 판단된다. 본 연구는 표준물질의 조제를 위한 기초 자료로 이용될 것이며, 조제된 표준물질은 환경 오염물질들의 새로운 분석 방법의 개발 및 국내 환경 중의 유기오염물질에 대한 잔류성 평가 등의 후속 연구에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 한국표준과학연구원의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 박귀례, 박정규, 신동천 등, 1999, “내분비계 장애물질의 이해와 대응”, 국립환경연구원.
2. A. Robbat, G. Xyrafas and D. Marshall, *Anal. Chem.* **1988**, 60(10), 982-985.
3. L. B. Donna and J. M. Ralph, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30(1), 237-245.
4. S. Pedersen-Bjergaard and T. Greibrokk, *Chromatographia*, **1996**, 43, 44-52.
5. R. Burgess, R. Mckinney and W. Brown, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 2556-2566.
6. Wan Yin Shiu, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, 15(2), 911-929.
7. D. Bedard and R. May, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30(1), 237-245.
8. G. Sanders, J. Hamilton-Taylor and K. C. Jones, *Chemosphere*, **1997**, 35(4), 783-790.
9. J. Boer, and E. M. Govern, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2001**, 20(3), 140-159.
10. H. K. Lawrence, 1996, “*Principles of Environmental Sampling*”, 2nd ed., ACS Professional Reference Book, U.S.A., 740.
11. Bonifazi, *Chromatographia*, 1997, 44(11-12), 595-600.
12. R. Haque, D. Schmedding and V. Freed, *Environ. Sci. Technol.*, **1974**, 8(2), 139-142.
13. A. Walkley and I. A. Black, *Soil Science*, **1934**, 37, 29~38.
14. M. A. Sanchez-Monedero, A. Roig, C. Martinez-Pardo, J. Cegarra and C. Paredes, *Bioresource Technology*, **1996**, 57, 291~295.