

고체상미량분석법(SPME)에 의한 NDMA(*N*-Nitrosodimethylamine) 최적 분석법 개발

장순웅[†]

경기대학교 환경공학과

The Optimal Analytical Method of NDMA(*N*-Nitrosodimethylamine) by Solid-Phase Microextraction Analysis (SPME)

Soon-Woong Chang[†]

Dept. of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon City, Korea

Chlorine disinfection of secondary wastewater effluent and drinking water can result in the production of the potent carcinogen *N*-Nitrosodimethylamine(NDMA) at the lower concentration ranges. Because of increasing concern of presence of NDMA in water, effective analytical method to determine NDMA should be developed. In this study, we have investigated to determine optimal condition for the analysis of NDMA(*N*-Nitrosodimethylamine) and by-products using SPME technique with GC-FID. Four fibers were compared and PDMS/DVB fiber was found to be the most sensitive when used direct-sampling. An absorption time of 30min and a desorption time of 5min provided to be the most sensitivity. The effects of experimental parameters such as the addition of salts, agitation, absorption time, composition on the analysis were investigated.

Key words: SPME, GC/FID, NDMA, DMA, DMF

1. 서 론

NDMA(*N*-Nitrosodimethylamine)는 인체에 매우 위험한 발암물질로 분류되고 있으며, 최근 상수원에서도 검출되고 있으며, 인체의 위해도는 Trihalomethane (THM)보다 훨씬 심각한 것으로 알려지고 있다. 1990년대 캐나다 온타리오의 상수원수에서 대표적인 *N*-니트로소아민 화합물인 NDMA가 발견되고, 1998년 미국 캘리포니아의 상수원수에서도 NDMA가 검출됨에 따라 NDMA는 새로운 수질오염물질로 주목받기 시작했다.^{1,2)} 현재, 캘리포니아와 온타리오주는 각각 NDMA에 대해 10 ng/L(10 ppt)와 9 ng/L(9 ppt)의 규제치를 적용하고 있으며, 미국에서는 NDMA 규제를 위한 연방정부 차원의 대책이 곧 수립될 것으로 예상하고 있다. 상수원수에서의 NDMA 검출 이후, 그 생성 경로 규명에 관한 많은 연구들이 진행되었으며 최근 연구에 따르면

NDMA는 상수원수의 염소 소독과정에서 발생하는 소독부산물임이 밝혀졌다.²⁾ 그러나 기존의 대표적인 소독부산물인 트리할로메탄, 할로아세트산 등은 수중 유기물들의 직접적인 염소치환반응에 의해 생성된 부산물 들임에 반해 NDMA는 염소의 촉매작용에 의한 수중 아민과 유무기 질소 화합물들과의 반응에 의해 생성된다. 결국, NDMA는 기존에 알려진 염소 소독부산물들과는 달리 염소 이외의 촉매반응에 의해서도 생성될 수 있기 때문에 그 문제가 더욱 심각하다고 할 수 있다. 실제로 활성탄공정에서 NDMA 생성이 보고된 적도 있다. 특히, 트리할로메탄(THM) 보다 독성이 몇 배 이상 강하여 환경기준도 천 배 낮은 농도로 외국에서 규제하고 있다. 또한 상수보다 하수에서 NDMA가 더 많이 발견되었다. 하수처리장 처리수 39개의 시료를 분석한 결과에 의하면, 27개의 시료에서 NDMA가 검출되었고, 최고검출농도는 220 ng/L에 이르렀다. 미국의 경우

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: swchang@kyonggi.ac.kr

도 유사한 결과를 나타내었다. 캘리포니아 주내에 위치한 하수처리장 방류수의 NDMA 농도를 조사한 결과에 의하면, 일부 처리장에서는 100 ng/L를 초과하는 고농도의 NDMA가 검출되기도 하였다.^{2,3)}

미국내 14개 하수처리장에서 발생한 건조 슬러지에 포함된 NDMA 농도를 조사한 결과에 의하면 하수 슬러지에서는 NDMA가 더 높은 농도로 발견되었다. 하수 슬러지는 0.6-45 µg/g에 이르는 고농도의 NDMA를 함유하고 있었다. 또한 상수, 하수와 마찬가지로 재이용수에서도 NDMA가 발견되었다. 아직까지 국내의 음용수에서 NDMA가 검출된 사례가 보고된 바가 없다.^{4,5)} 그러나 이것이 국내 상수원인 NDMA 오염으로부터 안전함을 말해주지는 않는다. 이는 국내에서도 염소에 의한 정수 소독공정이 운영되고 있으므로 그 생성 가능성은 분명히 존재할 것을 예상되며, 하수처리장의 방류수에서도 NDMA의 검출이 예상되나, 아직 국내에서는 NDMA에 대한 미량분석이 이루어지지 않고 있다.

SPME(Solid Phase Micro-Extraction) 기법은 조작이 용이하고, 값이 저렴하며 신속하게 분석을 할 수 있다. 이 기법은 용매를 사용하지 않으면서 쉽게 자동화할 수 있도록 알려진 방법으로 개발 초기에는 주로 휘발성 유기화합물(VOCs)을 대상으로 응용되었으나, 점차 다양한 fiber의 개발과 sampling 기술이 향상됨에 따라 여러 matrix로부터 다양한 분석물질을 추출하는 응용개발이 이루어지고 있다. 현재 환경물질, 농약, 작은 극성 물질, 맛과 향 성분 및 천연 물질, 체액 중의 약물 등 다양한 시료에서 다양한 범위의 분석물질을 추출하는데 사용되는 SPME는 분석물질의 휘발성 여부에 상관없이 적용이 가능한 유일한 추출 기술이다.^{6,8)}

SPME는 holder와 fiber로 구성되어 있으며, holder는 fiber의 위치를 조정할 수 있는 plunger가 있고 흡착과 탈착 중 fiber의 위치를 고정시켜주는 Z-slot으로 구성되어 있다. fiber는 분석물질을 흡착 추출하는 고정상(Stationary Phase)이 외벽에 입혀져 있는 용융 실리카 심을 말한다. 추출하고자 하는 분석종의 종류에 따

라서 fiber의 고정상의 종류와 두께를 정해야 한다. Sample의 흡착과정을 위해서 밀봉된 bottle에서 fiber가 holder안에 들어간 상태로 bottle의 septum을 뚫은 후에 Z-slot을 밀어 fiber를 일정시간 동안 분석종을 흡착한다. 다음에 fiber를 다시 holder안에 당겨넣고 bottle에서 뺀 다음에 GC-Injector로 옮겨 septum을 뚫고 주입한다. Z-slot을 밀어 fiber에 흡착된 분석종을 일정시간 동안 주입구에서 고온 상태로 열탈착시켜 carrier gas와 함께 column으로 주입시킨 후에 fiber를 다시 holder안에 넣고 주입구에서 뺀다(Fig. 1).

특히, NDMA의 경우 헨리상수가 Table 1에서 보는 바와 같이 2.63×10^{-7} atm·m³/mol로 매우 낮으므로 휘발이 거의 일어나지 않기 때문에 본 연구에서는 Direct extraction을 적용하기로 하였다. Direct extraction은 Fiber를 시료에 직접 넣어서 분석물이 흡착되는 방법으로 빠른 분석에 용이한 방법이다. 최적의 추출율을 얻기 위하여 Agitation의 적용시에는 빠른 샘플 유입이나, Fiber나 Vial의 빠른 움직임, 또는 보통 Agitation이나 Sonication을 통해 이를 만족시킬 수 있다. Agitation에 의해 빠른 평형을 유지하는 것은 “Depletion zone”에 의한 영향을 감소시키는데 필수적인 사항이다.

본 연구에서는 하수슬러지 및 방류수 등 상수원에서 비해 상대적으로 높은 농도로 존재가능한 NDMA 분석을 GC/MS 아닌 일반적인 GC-FID를 이용하여 ppb 수준의 농도로 분석 가능한 SPME법의 최적 분석 조건을 도출하는 것을 목표로 하였다.

2. 재료 및 방법

본 실험에서는 Agilent 6890N Gas Chromatography System을 사용하였으며, 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)를 사용하였다. 분석에는 HP-5 column(5% Phenyl Methyl Siloxane, Capillary, 50.0 m × 200 µm × 0.33 µm film)을 사용하였고 carrier gas는 1 mL/min의 속도로 99.999%의 nitrogen gas를

Table 1. Physicochemical properties of NDMA, DMA, and DMF

property	NDMA	DMA	DMF
Molecular weight	74.0822	45.084	73.0944
Vapor pressure	2.7 mmHg	1520 mmHg	3.87 mmHg
Solubility	1×10 ⁶ mg/L	1.63×10 ⁶ mg/L	1×10 ⁶ mg/L
Henry's constant	1.82×10 ⁻⁶ atm·m ³ /mole	1.77×10 ⁻⁵ atm·m ³ /mole	7.39×10 ⁻⁸ atm·m ³ /mole

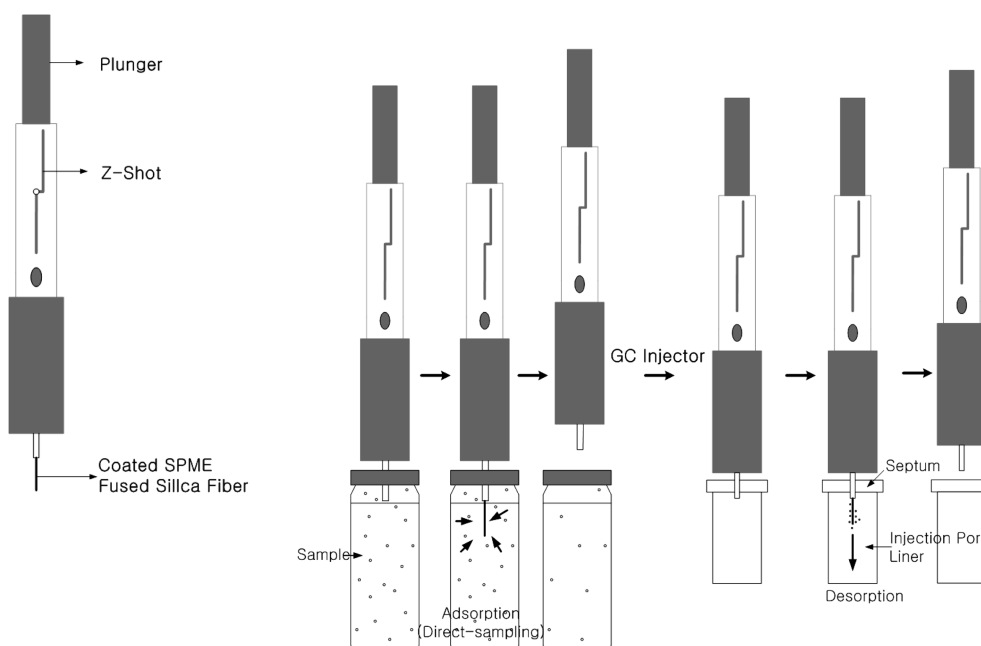


Fig. 1. Structure of SPME and process of adsorption and desorption using SPME.

사용하였으며, make-up gas는 30 mL/min으로 조절하였다. 시료주입부의 온도는 280°C, 검출기의 온도는 300°C로 하였으며, split ratio는 2로 유지하였다. oven 온도는 초기 40°C에서 1분을 유지하다가 5 °C/min으로 승온하여 200°C에서 3분간 유지하였다. SPME 장치는 Supelco사(U.S.A.)의 SPME manual holder를 사용했으며, Supelco사의 fiber를 사용하였다. 실험에 사용된 NDMA 및 부산물은 Sigma-Aldrich (U.S.A.)의 HPLC 등급이며, 3차 증류수를 사용하였다. fiber 선정과 흡·탈착시간 선정, 분석조건에 따른 영향을 알아보기 위해 100 mL amber serum bottle에 대상물질을 주입한 혼합시료 100 mL로 하여 teflon-silicon septa와 aluminum crimp cap으로 밀봉한 후 direct-sampling하여 분석하였다.

교반에 따른 효과를 보기 위해서 사용된 교반기는 Coling Co.(Korea)의 PL-351형을 사용하였으며, Soni-

cation을 위해 Branson Co.(U.S.A.)의 5210R-DTH를 사용하였다. 또한 염 (salts)의 영향을 살펴보기 위하여 혼합시료에 NaCl 30%(w/w)를 첨가하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적 Fiber 선정

최적의 감도를 지닌 fiber를 선정하기 위해 SPME fiber 중 PDMS/DVD, CAR/PDMS, PDMS를 선택하여 실험하였으며, NDMA 및 수계에 존재 가능한 1차 부산물인 DMA, DMF를 5 ppb~100 ppb 범위에서 혼합하여 분석하였다. Table 2에는 사용된 fiber의 종류별 온도범위와 일반적인 응용범위를 나타내었다.

다양한 SPME fiber 종류 중에서 분석하고자 하는 유기물질에 적용하기 위해서는 코팅된 고정상이 열쇠가 된다. 일정한 시간 후에 분석물질은 흡착평형을 이

Table 2. List of fibers used in the study

Stationary Phase/ film thickness	pH	Max. temp.	Rec. Operating temp.	Applications
PDMS 100 μm	2-10	280°C	220-280°C	Volatiles
7 μm	2-11	340°C	220-320°C	Nonpolar semivolatiles Nonpolar high molecular weight compounds
Polyacrylate 85 μm	2-11	320°C	220-310°C	Polar semivolatiles
CAR/PDMS 75 μm	2-11	320°C	250-310°C	Gases and low molecular weight compounds

루고 고정상에 분배 (partition)되어진다. 흡착평형에 도달하는 시간은 분석물질의 크기나 fiber의 두께에 따라 달라지는데, fiber의 두께가 두꺼워질수록 흡착평형에 도달하는 시간은 더 오래 걸린다. 분석물질의 추출량은 각 성분의 분배상수에 따라 다르게 나타나는데, 분배상수는 fiber 고정상 중 분석물질 농도와 시료 중 분석물질의 농도의 비이다. 분배상수가 클수록 분석물질은 잘 추출된다. 일반적으로 분자량이 크고 극성도가 낮은 시료일수록 분배상수가 크며, 분배상수가 클수록 흡착평형에 도달하는 시간이 더 오래 걸린다. Direct-sampling에서 흡착 평형 시간은 시료를 교반(agitating)시키거나 염의 첨가, pH의 조절, 적합한 fiber의 선택 등으로 증가시킬 수 있다.^{6,9)} 실험 결과는 PDMS/DVB(65 μm) > CAR/PDMS(75 μm) > PDMS(100 μm)의 순서로 흡착량을 보였다(Fig. 2).

3.2. 최적 추출시간 선정

Fiber의 흡착시간에 따른 흡착량의 변화량은 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 결과에 의하면 3가지 fiber 모두 흡착시간 30분에서 전체적으로 최대 흡착효율을 보여주고 있으며, NDMA가 다소 나은 흡착결과를 나타내었다. 서로 다른 화학적인 성질을 갖는 물질의 경우 SPME에서 다른 양상을 보일 수 있고, 그로 인해 fiber에서 평형시간이 더 오래 소요될 수 있다. 그러나 본 연구에서는 흡착시간에 따른 분배계수를 변화시킴으로써 시료가 fiber에 수착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자가 아닌 것을 확인하였다. 이는 Fig. 3에서 보여지듯이 단시간 내에 최대 흡착율을 이루는 결과를 바탕으로 확인하였으며, 최적 수착시간을 결정하기 위

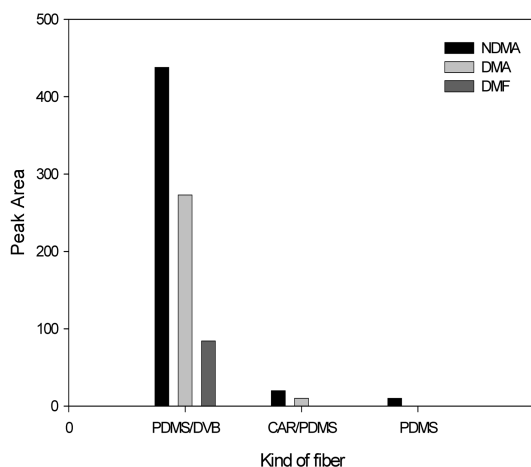


Fig. 2. Effect of fiber on the adsorption.

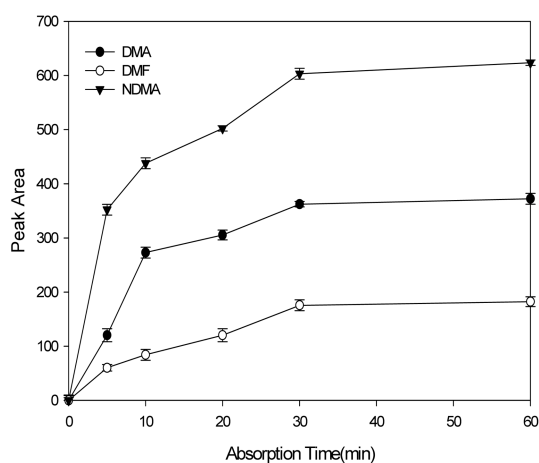


Fig. 3. Effect of extraction time from 0.5 to 60 min.

한 실험결과 두 물질간의 수착시간 변화에 따른 수착량의 경향이 다르기 때문에 분석시간과 물질의 감도를 고려하여 결정할 필요가 있다. PDMS/DVB(65 μm)의 경우가 가장 높은 흡착량을 보였으며 CAR/PDMS(75 μm)와 PDMS(100 μm)의 경우는 흡착량이 상대적으로 낮았다. 흡착시간에 따른 흡착량의 변화는 PDMS/DVB로 측정하였으며 시료의 농도는 50 ppb으로 동일하게 하였다. 시료는 흡착시간은 각각 5, 10, 20, 30 및 60분으로 하여 흡착량을 실험한 결과 최대 효율 흡착시간은 30분으로 나타났다(Fig. 3).

3.3. 최적 탈착시간 선정

Fiber로부터 분석물의 열적 탈착은 대부분의 경우에 매우 효과적이다. 온도가 증가함에 따라 코팅물/기체 사이의 분배계수는 감소하고, 따라서 코팅물에 의한 분석물의 수용에 대한 능력은 빠르게 감소된다. GC에서는 열적 탈착과정으로 주입부의 온도를 증가시키면 fiber와 운반기체간에 수착물들의 분배계수가 감소하며, 또한 운반기체의 일정한 흐름은 수착된 분석물들을 쉽게 탈착시키고 온도가 낮은 column의 머리부분에 재농축되게 하여 띠넓어짐 현상을 최소화시킴으로써 분석물의 탈착을 용이하게 해준다. 일반적으로 150~250°C 사이의 온도에서 fiber로부터 분석물이 탈착하게 된다. 그러나 분자량이 매우 큰 화합물인 경우 현재 Supelco사에서 시판중인 코팅물은 310°C 이상 가열을 못하므로 탈착 문제가 발생할 수 있다. 본 실험에서는 GC의 시료주입부와 검출부의 온도를 270°C로 유지하였으며, 이는 PDMS/DVB의 운전온도인 250~310°C 사이의

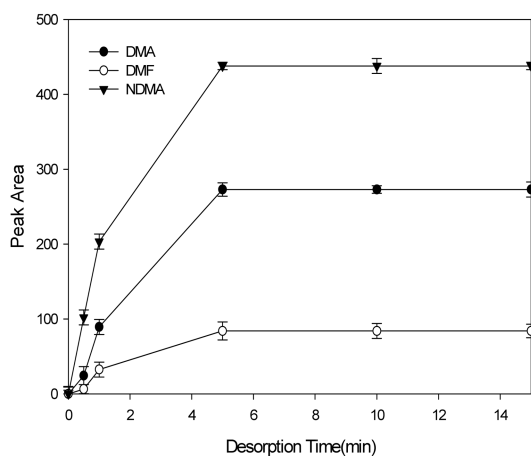


Fig. 4. Effect of desorption time from 0.5 to 30 min.

온도이며 분석물의 끓는점보다 높게 설정하였으므로 열적 탈착을 충분히 이뤄지도록 하였다. 따라서 본 실험에서는 270°C에서 5분에서 40분간 탈착시간의 변화에 따른 탈착량의 변화를 살펴보았다. 모든 분석시료가 시료주입부의 온도에 비하여 끓는점이 낮으므로 Fig. 4에서 보여지는 것과 같이 탈착시간에 따른 탈착량의 변화는 탈착시간 5분 이후에는 그 변화량이 없는 것으로 나타났다.¹¹⁾

3.4. 교반, Salt, Sonication의 영향

분배계수를 변화시킴으로써 시료가 fiber에 수착되는 양을 증가시킬 수 있는 실험인자로서는 추출시 온도, 염석효과가 있다. 시료 온도를 변화시킴으로써 SPME 기법의 감도문제에서 중요한 기여를 하게 된다고 알려져 있다.^{6,12)} Headspace SPME에서 시료온도의 증가는 공간부위로 분석물들의 농도를 증가시켜 보다 빠른 추출을 이룰 수 있으며, 분자량이 큰 분석물들의 추출되는 양은 승온으로 인하여 증가한다. 하지만, 일반적으로 시료의 온도 증가는 끓는점이 높은 분석물들의 감도를 증가시키지만 끓는 온도가 낮은 분석물들에서는 감도를 감소시킨다. 본 실험에서는 추출 시 온도를 10~40°C까지 변화시킴으로써 그 수착량을 살펴보았다. 상온에서의 추출율이 더 높게 나타났으며, 이는 휘발성 분석물에서는 온도 증가에 따른 분배계수(K_b)를 감소시킴으로써 fiber에 수착되는 시료의 양을 저감시키는 것으로 사료된다.

Headspace SPME의 분석에서 headspace의 부피는 매우 중요한 검출인자로 작용하게 된다. Headspace의 부피와 fiber에 수착되는 분석물의 양은 반비례 관계를

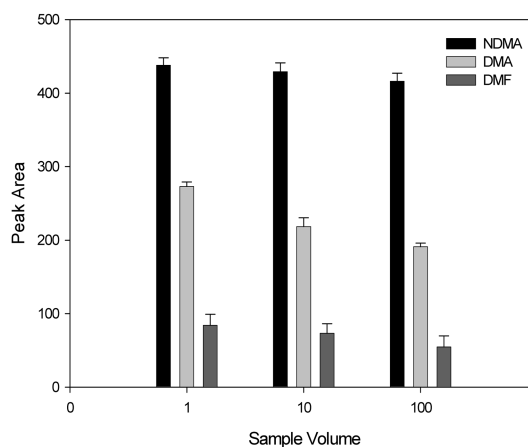


Fig. 5. Effect of vial volume from 1 to 100 mL.

가지므로 부피의 변화에 따른 추출량을 알아보았다. 동일한 농도(50 µg/L)를 120 mL bottle에 headspace의 부피를 50, 70, 90 mL로 하고, PDMS/DVB Fiber를 이용하여 흡착 30분과 탈착 5분으로 실험하였다. Fig. 5에서 보여지듯이 headspace의 부피가 줄어들어 따라 NDMA 및 부산물의 추출량이 증가하는 것으로 나타났다.

또한 분배계수를 변화시키는 염석효과에 대한 실험은 NaCl의 첨가량에 따른 효과와 교반에 의한 효과를 살펴보았다. 일반적으로 염의 첨가는 두 가지의 경향을 나타낸다. 염의 첨가로 인하여 물질의 극성 증가로 인하여 기상으로 분배계수가 증가하는 것과 그와 반대로 액상으로 분배계수가 증가하는 경우가 있다. 따라서 본 실험에서는 시료의 SPME에서의 염석효과를 보기 위하여 염화나트륨의 양을 0, 10, 25, 30(w/vol %)로 변화를 주어 실험을 하였으며, 염화나트륨은 550°C에서 30분간 회화처리한 것을 사용하였다. 각각의 50 µg/L의 시료를 PDMS/DVB를 사용하여 분석하였고, 흡착시간은 30분, 탈착시간은 5분으로 균일하게 실험을 수행하였다. 전체적으로 염의 농도가 증가함에 따라 흡착량 또한 전체적으로 소량 증가하는 것으로 나타났으며, 염화나트륨의 농도가 30%가 되면 감소하는 것으로 나타났다. 따라서, 염화유기용제의 경우 염석효과에 따른 추출량의 변화는 거의 없는 것으로 사료된다.

추출속도는 시료의 교반 효율에 의해 결정된다. Sonication이 사용될 경우에 평형 시간은 대략 1분정도이고 교반과 같은 좀 더 실용적인 방법에 의한 평형시간은 교반 속도와 분배계수에 따라 다르지만 보통 2~60분 정도이다. 평형에서 SPME sampling 방법은

최대 감도를 가지지만 실질적인 목적에서 추출 시간은 요구되는 감도에 따라 달라지며 더 짧아질 수도 있다. Microwave heating과 같은 기열은 액체시료의 대류 현상을 빠르게 하여 코팅물/기체 사이의 물질전달 속도를 높일 수 있다. 하지만 앞선 실험에 의하여 염화유기용제는 추출온도에 따른 fiber의 흡착되는 분석물의 흡착량의 변화가 거의 없는 것으로 나타났으며, 실질적인 sampling과정에서의 sonication의 어려움으로 인하여 염석효과와 교반의 따른 흡착량의 실험이 실시되었다. 각 bottle에선 혼합물질을 50 µg/L으로 균일하게 주입하였으며, 염의 농도는 25%로 하였으며 10분동안 교반을 실시하였다. static < static+salt < stirred < stirred + salt의 순으로 그 결과가 나타났으며, 염석효과보다는 교반에 의한 효과가 더 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. NDMA 및 부산물들은 염의 양에 따른 이온세기의 변화에 따라 물에 대한 용해도가 작아지므로 분석물질의 추출율이 높아지는 것을 의미하는 염석효과보다 상대적으로 교반에 따른 headspace에서의 확산에 의한 fiber의 추출율이 더 크다는 것을 알 수 있었다.

3.5 경쟁적 추출

자연 상태에서의 오염물질의 분석의 경우 오염물질이 단일 물질로 존재하는 경우는 극히 드물다. 또한 분석에 있어서 오염물질의 상태가 혼합일 때와 단일 물질일 때, 물질 상호간의 영향을 알아보기 위하여 경쟁적 추출에 대한 실험을 실시하였다.

Fig. 6~7은 각각의 분석물질의 조성이 단독으로 존재할 경우와 NDMA 및 부산물이 복합적으로 존재할 시 추출효과를 보여준다. 또한 single composition과

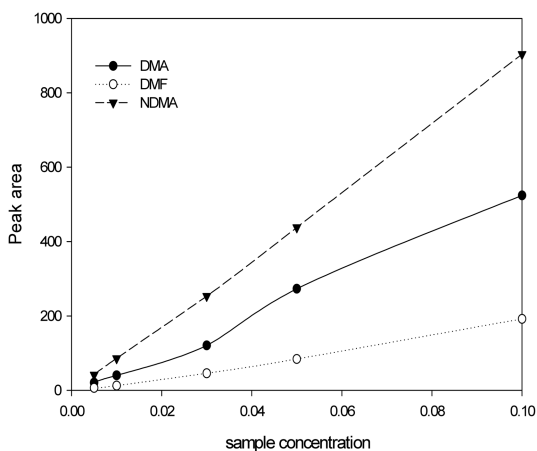


Fig. 6. Effect of single composition on the extraction.

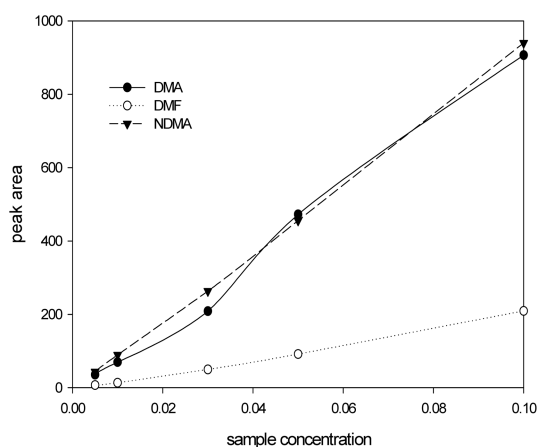


Fig. 7. Effect of multi composition on the extraction.

multi composition간의 추출의 차이를 나타내는 현상은 각각의 분석물이 서로 다른 물성을 가짐으로써 추출에 Inhibition을 일으키는 것으로 사료된다.

일반적으로 분석물의 분자량이 큰 화합물일수록 peak area는 비례하는 것으로 보고 되어있다. 그러나, DMA의 분자량이 NDMA나 DMF에 비하여 작음에도 불구하고 상대적으로 매우 큰 증기압과 헨리상수에 의해 분석값이 크게 나왔음을 예측할 수 있다.

본 연구에서는 SPME를 이용하였을 때 fiber-PDMS/DVB, 흡착-30 min, 탈착-5 min, vial volume-1.5 ml의 조건으로 분석시 가장 최적의 검출율을 나타내는 것으로 관찰하였다.

4. 결 론

PDMS/DVB Fiber가 NDMA를 비롯한 부산물을 대상으로 추출율이 가장 높았으며, NDMA가 상대적으로 효과적으로 추출되는 것으로 관찰되었다. 최적 추출시간은 30분으로 나타났으며, 탈착시간은 5분에서 가장 좋은 효율을 나타냈으며, 10분 이후에는 탈착량의 변화가 거의 없었다. 시료를 교반기로 교반할 경우에는 상대적으로 높은 흡착능을 지닌 NDMA의 흡착율이 증가하지만 상대적으로 소량이 흡착되는 DMA 및 DMF의 경우 흡착율이 떨어지는 것으로 관찰되었으며, 염의 첨가시 NDMA 및 기타 부산물의 흡착율이 다소 떨어지는 것으로 나타났다. Sonication 실험에서는 NDMA 및 기타 부산물은 교반했을 경우와 같은 흡착율을 보였다. 분석시료를 단일종과 혼합종으로 비교하여 실험하였는데, NDMA는 단일물질 및 혼합으로 존재하는 경

우에도 효과적으로 추출되는 것으로 나타났으며, 이와 반대로 DMF는 양쪽 모두 추출 효율이 가장 떨어지는 것으로 관찰되었다. 반면에, DMA는 단일물질에서보다 혼합물질로 존재시 NDMA와 비슷한 추출 효율을 보여 주었다. 본 연구에서의 결과는 GC/FID를 이용하는 경우 ppt 수준의 농도를 검출하는데는 한계가 있으나, SPME 추출법을 적용함으로써 저농도의 ppb 수준까지는 검출이 가능하여 하수 방류수 및 하수슬러지내의 NDMA 및 기타 부산물의 정량분석을 신속하고 효율적으로 수행할 수 있을 것이라고 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. J.Choi, R.L. Valetine, *Wat. Res.*, **2002**, 36(4), 817-824.
2. W.A. Mitch, D.L. Sedlak, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38(5), 1445-1454.
3. W.A. Mitch, D.L. Sedlak, D.L., *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36(4), 588-595.
4. 김승현, 유이준, 대한환경공학회지, **2002**, 24(4).
5. 엄철민, 변석중, 조순행, 윤제용, 상하수도학회지, **2003**, 17(1).
6. 김택제, 분석과학회지(별책), **2000**, 1515.
7. J. Pawliszyn., **1997**, Wiley-VCH, 37.
8. L. Liberatore, G. Procida, N. d'Alessandro and A. Cichelli, *Food Chemistry*, **2001**, 73, 119-124.
9. J. Dron, R. Garcia and E. Millán, *J. Chromatography. A*, **2002**, 963, 259-264
10. J. Ai., *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 1230-1236.
11. F. Fang, C.S. Hong, S. Chu, W. Kou and A. Bucciferro, *J. of Chromatography A*, **2003**, 1021(1-2), 157-164.
12. D. A. Cassada, Y. Zhang, D. D. Snow, and R. F. Spalding, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 4654-4658.