

가스 크로마토그래피-질량 분석기를 이용한 하천의 알킬 페놀류 및 비스페놀-A의 모니터링

유연웅 · 이정애 · 표희수 · 정봉철[†]
한국과학기술연구원 생체대사연구센터

Monitoring of Alkylphenols and Bisphenol-A in Confluent by using Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Yean Woong You, Jeongae Lee, Hee-Soo Pyo, and Bong Chul Chung[†]

*Bioanalysis and Biotransformation Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Haweolgok-Dong, Sungbuk-Gu, Seoul 136-791, Korea*

Alkylphenols, the degradation products of alkylphenol ethoxylate as surfactants, have raised public concern due to their environmental and human health effects. The present work is described for the detection of 8 alkylphenols (alkylphenols: t-butylphenol, n-butylphenol, n-pentylphenol, n-hexylphenol, t-octylphenol, n-heptylphenol, nonylphenol, and n-octylphenol) and bisphenol-A in water and dirt sample of Tan-Cheon by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The method involved solid-phase extraction (SPE) with Sep-Pak C₁₈ and subsequent conversion to trimethylsilyl derivatives for sensitive analysis in the selected ion-monitoring (SIM) mode. The practical quantitative limits for SIM of most of the alkylphenols lower than 0.01 ng/mL (for water) and 0.8 ng/g (for dirt). The SIM responses were linear with the correlation coefficient ranged from 0.9884 to 0.9981. When applied to samples investigated, the concentrations of t-butylphenol, bisphenol-A and nonylphenol detected were different in the range of 0.006~96.1 ppb in some samples.

Key words : alkylphenols, bisphenol-A, solid-phase extraction (SPE), gas chromatography-mass spectrometry, endocrine disrupters

1. 서 론

내분비계 장애물질(Endocrine-disrupting chemicals; EDCs)은 호르몬 조절 기능에 변화를 주는 환경 중에 발생한 화학물질로 체내에서 호르몬처럼 작용한다고 하여 환경 호르몬이라고 한다. 대표적인 내분비계 장애물질로는 각종 산업용 화학물질, 농약류, 유기금속류, 다이옥신류, 그리고 알킬 페놀류가 있으며, 이들의 오염으로 인하여 어류의 생식기능 저하를 유도하여 집단 폐사를 유발 시키고, 인간의 성욕의 감소, 정자의 감소, 암 등을 유발시켜 새로운 환경문제로 떠오르고 있다.¹⁻³⁾ 유럽 위원회(European Commission)는 내분비계 장애 물질을 “정상적인 생물 개체나 그 자손의 건강에 위해

한 요인으로 내분비계 기능의 변화를 주는 외인성 물질(exogenous substance)”이라 정의 하였으며, 미국 환경청(Environmental Protection Agency)에서는 “체 내의 항상성 유지와 발생과정을 조절하는 생체 내 호르몬의 생산, 분비, 이동, 대사, 결합작용 및 배설을 간섭하는 외인성 물질”로 정의하여 배출에 대한 규제가 시행되고 있다.

알킬페놀류(alkylphenols)는 세제, 접착제, 안료, 도료, 잉크의 산화 방지제나 계면 활성제로 사용되고 있으며, 알킬페놀 에폭시레이트(alkylphenol ethoxylate) 계열의 계면 활성제의 분해에 의해서 주로 생성된다.⁴⁾ 알킬페놀 에폭시레이트의 분해 산물중 대표적인 물질은 노닐페놀(nonylphenol)과 옥틸페놀(octylphenol)로

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bcc0319@kist.re.kr

각각 80%와 20%의 비율을 차지하고 있다.⁵⁾ 우리나라에서는 노닐페놀과 4-t-옥틸페놀을 유해화학물질관리법에 의해 유독물로 규정하고 규제하고 있다.⁶⁾

비스페놀 A(bisphenol-A, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)는 에폭시 수지(epoxy resin), 폴리카보네이트 플라스틱(polycarbonate plastic)의 원료로써, 음료용 병 내부의 코팅제나 치과의 봉합제로 사용되어 왔다.⁷⁻⁹⁾ Bisphenol-A는 1998년 국내사용량이 약 8만 4천톤이었으나 2002년도에는 19만톤으로 증가하였다. 우리나라에서 bisphenol-A는 octylphenol이나 nonylphenol과 비교하여 매우 낮은 독성을 나타내어 규제 대상으로 분리 되지 않았으며, 생식 독성의 가능성 보여주는 연구가 발표됨에 따라 1998년 6월부터 유해화학물질관리법에 의해 관찰 대상물질로 지정되었다.⁶⁾

Alkylphenols와 bisphenol-A는 생산물을 용해하는 제조 과정에서 환경으로 노출되며 주로 수질로 오염된다.¹⁰⁻¹²⁾ Alkylphenols와 bisphenol-A는 포유동물 등에서 estrogenic activity을 가지고 있기 때문에 estrogen receptor와 결합하여 steroidal sex hormone의 교란을 가져오며, 어류에서는 페로몬(pheromone)처럼 sulphated steroid로 작용하여 sulphotransferase에 교란을 가져온다.^{1,13,14)}

본 연구에서는 도심 하천의 수질과 저질의 alkylphenol와 bisphenol-A에 대한 농도를 모니터링 방법으로 평가하였다. “내분비계 장애물질 측정분석방법(99)”에 의한 alkylphenols와 bisphenol-A의 분석 방법은 많은 양의 시료를 필요로 하고 수차례의 걸친 추출로 인하여 많은 전처리 시간과 노동력이 필요하다.¹⁵⁾ 본 연구에서는 적은 양의 시료를 사용하여 원스텝 추출 방법으로 전처리 시간을 최소화하였으며, 전처리 후 농축된 시료를 TMS(trimethylsilyl) 유도체화하여 가스 크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)로 정량 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용한 표준물질인 4-t-octylphenol, nonylphenol, 4-n-octylphenol, bisphenol-A은 Aldrich (St. Louis, MO, USA)사로부터 4-n-butylphenol, 4-t-butylphenol, 4-n-pentylphenol, 4-n-heptylphenol, 4-n-hexylphenol은 TCI(Tokyo, Japan)사로부터 구입하였다. 내부표준물질로 bisphenol-A-d₁₆을 사용하였으며

Aldrich에서 구입하였다. 고체상 추출을 위해 사용한 카트리지는 Waters사의 Sep-Pak Vac 6 cc(500mg) C₁₈ (Milford, Massachusetts, USA)을 구입하여 사용하였으며, 저질시료의 추출을 위해 사용한 필터는 PTFE 25 mm 0.45 µm filter로 Whatman(Brentford, Middlesex, UK)사의 제품을 사용하였다. 질소 농축 시 첨가해준 시약은 Triethylamine이며, 유도체화 반응시 사용한 시약은 N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide(contained 1% trimethylchlorosilane)로 모두 Sigma(St. Louis, MO, USA)사에서 구입하였다. 그 외 실험에 사용한 모든 유기 용매는 HPLC등급으로 Burdick & Jackson(Muskegon, MI, USA)사 제품을 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

본 연구에 사용된 분석 기기는 HP 6890 Series gas chromatography에 직접 연결된 HP 5973 mass selective detector를 사용하였고 data system으로 HP G1701AA MSD ChemStation으로 구성된 Hewlett-Packard GC-MS system(Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA, USA)을 사용하였다. 또한 모든 시료는 HP 6890 Series Injector를 사용하여 GC에 주입하였고, 분석 컬럼은 Ultra-2(Agilent, Santa Clara, CA, USA)로 길이 25 m, 내경 0.25 mm, 필름 두께 0.33 µm을 사용하였다. 시료의 추출 과정에서 사용한 장치로는 Visiprep 24-Port Vacuum Manifold(Supelco, St. Louis, MO, USA), Varifuge 3.0 원심분리기(Heraeus, Hanau, Germany), Turbo Vap LV 질소 증발기(Zymark, Russelsheim, Germany), Heating block (Gebr. Liebsch, Bielefeld, Germany), Branson 5510 초음파 세정기(Branson, Danbury, CT, USA) 등을 사용하였다.

2.3. 시료의 수집

성남 하수 처리장 인근부터 탄천1교 인근까지의 탄천을 대상으로 7차에 걸쳐 총 107개의 수질(water) 및 저질(dirt) 시료를 채취하였다. 시료를 채취한 장소는 총 9지점으로 Fig. 1에 나타내었으며, A(탄천1교 인근 수계), B(탄천 하수처리 방출수), C(광평교 인근 수계), D(장지천 합류지점), E(대왕교 인근 수계), F(성남 하수 처리장 방출수), G(성남시 탄천 수계), W(탄천1교 인근 KIST 설치 우물), S(탄천1교 빗물받이 토양)로 표시하였으며, 시료 채취 일시는 Table 1에 나타내었다.



Fig. 1. Sampling spot.

Table 1. Date of sampling

	Date of sapling	
	water sample	dirt sample
1st sampling	2006. 04. 24	2006. 04. 24
2nd sampling	2006. 05. 24	2006. 05. 24
3rd sampling	2006. 06. 20	2006. 06. 20
4th sampling	2006. 07. 25	2006. 07. 25
5th sampling	2006. 08. 18	2006. 08. 18
6th sampling	2006. 09. 11	2006. 09. 11
7th sampling	2006. 10. 09	2006. 10. 09

2.4. 실험방법

2.4.1. 표준시료의 제조

9종의 표준물질 10 mg을 10 mL acetone에 각각 녹여 1000 µg/mL 용액을 만든 후, 이들을 혼합하여 8종의 혼합표준용액과 nonylphenol을 각각 100 µg/mL로 제조하여 희석하여 사용하였다. 내부표준물질인 bisphenol-A-d₁₆은 1000 µg/mL로 제조후 10 µg/mL로 희석하여 사용하였으며, 모든 표준용액은 사용하기 전까지 -20°C의 냉암소에서 보관하였다.

2.4.2. 수질 시료의 전처리 방법

수질 시료 500 mL에 내부표준물질인 bisphenol-A-d₁₆ 10 µg/mL 용액을 20 µg 첨가한다. 고체상 추출을

위해 vacuum manifold에 Sep-Pak C₁₈ 카트리지를 장착하고, 6 mL의 메탄올 과 증류수로 카트리지의 활성화 및 안정화를 시킨다. 카트리지 아답터와 튜빙을 사용하여 시료병에 연결 하고 시료를 2~3 mL/min의 속도로 카트리지에 흘려준다. 통수가 끝난 카트리지에 정제수로 세척하고, 원심 분리기를 사용하여 카트리지 흡착제 내의 수분을 완전히 제거 한다. 에틸아세테이트 용액 2 mL로 2회 걸쳐 용출하고 triethylamine을 50 µL 첨가 시켜준 후 Turbo Vap LV 질소 증발기를 사용하여 유기 용매를 증발 시키고 데시케이터에 보관하여 완전히 건조 시킨다. 완전히 건조된 시료를 N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide(BSTFA)/1% trimethylchlorosilane(TMCS) 50 µL를 사용하여 60°C에서 30분간 유도체화 반응을 시킨 후 GC-MS로 분석하였다.

2.4.3. 저질 시료의 전처리 방법

미른 저질 시료를 10 g을 취한 후 내부표준물질인 bisphenol-A-d₁₆ 10 µg/mL 용액을 20 µg 첨가한다. 디클로로메탄 10 mL을 첨가 시키고 sonicator를 사용하여 저질 시료 표면 물질을 녹여 낸 후, 실린지와 PTFE 실린지 필터를 사용하여 유기 용매만을 취한다. 위와 같은 추출 방법으로 2회 반복한다. 추출을 통해 얻어진 20 mL의 유기 용매에 triethylamine을 50 µL 첨가 시켜준 후 Turbo Vap LV 질소 증발기를 사용하여 유기 용매를 증발 시키고 데시케이터에 보관하여 완전히 건조 시킨다. 완전히 건조된 시료를 BSTFA/1% TMCS 50 µL를 사용하여 60°C에서 30분간 유도체화 반응을 시킨 후 GC-MS로 분석하였다.

2.5. GC-MS 분석 방법

각각의 표준물질을 유도체화하여 GC-MS의 scan mode로 분석하고 정량하기 위하여 물질의 특징적인 조개짐 이온을 선정하여 SIM(Selected ion monitoring)를 작성하였다. 전처리 방법으로 얻은 농축된 용액 2 µL를 GC-MS에 주입하여 Table 2에 나타낸 기기조건으로 분리하여 정량 분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GC-MS 분석

본 연구에서는 수질 및 저질 중에 잔류하는 alkylphenol류 8종과 bisphenol-A의 농도를 분석하였다. 실

Table 2. GC-MS operating parameters for alkylphenols and bisphenol-A

		Conditions			
GC	Column	Ultra-2 (25 m × 0.25 I.D., crosslinked 5% phenylmethyl polysiloxane, film thickness 0.33 μm)			
	Carrier gas	Helium at 0.8 mL/min			
	Injection port temp.	280°C			
	Injection mode	split ratio(1:5), 2 injection			
	Oven temp. programing		rate (°C/min)	Next temp. (°C)	Hold time (min)
	Initial		120	2	
	Ramp 1	10	280	0	
	Ramp 2	25	300	4	
MS	Detector temp.	300 °C			
	Ionization mode	Electron impact (EI)			
	Electron energy	70 eV			
	Ion source temp.	250 °C			
	Analyzer	Quadrupole			
	Detection mode	Selected Ion Monitoring (SIM)			
		Solvent delay : 6 min			
			Time (min)	Selected ion(m/z)	
			6	207, 179, 222, 151	
		SIM	9	164, 179, 160, 162, 236, 179, 221	
		10.5	207, 179, 250, 235, 263, 278		
		11.8	179, 188, 221, 278, 160, 179, 184, 193, 249, 263, 264		
		13.5	357, 368, 372, 207, 386, 217		

험대상은 107개의 수질 및 저질 시료이며 각 시료별로 위에서 설정된 전처리과정을 거친 뒤 TMS 유도체화를 실시하여 gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS)의 selected ion monitoring(SIM) 방법을 이용하여 분석하였다.

BSTFA/TMCS(100:1, v/v) 혼합액으로 유도체화를 시킨 결과, 대상 물질 모두에서 TMS 유도체화된 분자 이온 $[M^+]$ 및 $[M^+-15]$ 이온을 특징적으로 나타내었다. 또한 그 구조상에서 alkyl 기에 따라, branched chain 형태인 4-t-butylphenol, 4-t-octylphenol 의 경우는 m/z 207에 해당하는 $[(CH_3)_3Si-C_6H_5CH(CH_3)_2]^+$ 가 특성 이온(characteristic ion)으로 나타나고, 4-n-butylphenol, 4-n-pentylphenol, 4-n-hexylphenol, 4-n-heptylphenol 그리고 4-n-octylphenol과 같이 unbranched chain인 경우에는 m/z 179에 해당하는 $[(CH_3)_3Si-C_6H_5CH_2]^+$ 가 특성 이온으로 나타나기 때문에 분자이온을 포함하여 이들 이온들을 SIM 이온으로 선택하였다. 또한 실제 시료의 분석에서는 두 개의 확인 이온 중 intensity 가 보다 높은 한 이온을 택하여 정량이온과 이온강도 및 머무름 시간을 비교하여 검출하였다. Fig. 2에서 9종의 분석 대상 물질 및 내부표준물질의 질량 스펙트

럼을 나타내었으며 모든 분석 물질은 17분 이내에 깨끗이 분리되어 정확하고 빠른 분석이 가능하였다.

3.2. 표준검정 곡선 및 회수율

수질 및 저질 시료 내에 잔류하는 alkylphenol류와 bisphenol-A을 정량하기위해 증류수와 blank 토양에 표준용액의 농도를 단계적으로 첨가하여 전처리한 후 GC-MS로 분석하여 검량선을 작성하였다. 9종의 대상 물질의 표준검정 곡선은 $r^2=0.988\sim0.998$ 이상의 좋은 직선성을 보였다. 정량한계(PQLs)는 GC-MS으로 측정된 신호(signal)가 신호대 잡음비(signal to noise) = ≥ 10 으로 측정된 농도를 측정하여 Table 3에 정리하여 나타내었다.

8종의 혼합표준용액은 수질에서 0.005~0.3 ng/mL, 저질에서는 0.5~30 ng/g의 농도 범위를 가지고, nonylphenol은 수질에서 0.01~3 ng/mL, 저질에서 0.5~100 ng/g의 농도 범위를 설정하였다. alkylphenols 및 bisphenol-A에 대한 회수율 실험은 표준검정 곡선 농도 범위에서 0.05 ng/mL, 0.25 ng/mL의 농도와 nonylphenol에서 0.5 ng/mL, 2.5 ng/mL 농도를 대상으로 3회씩 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다.

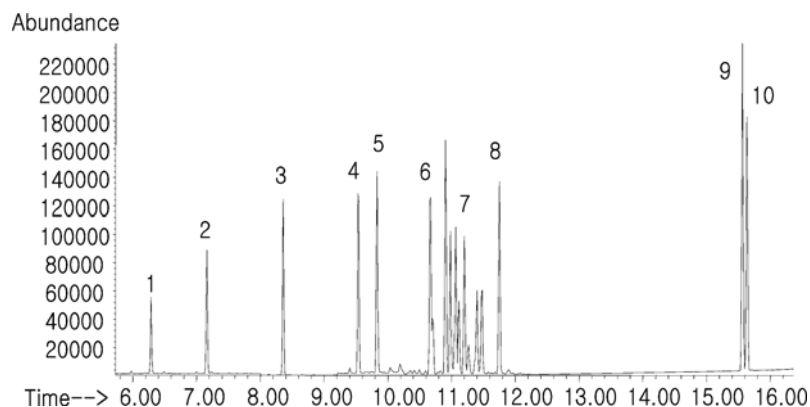


Fig. 2. Total ion chromatogram of alkylphenol and bisphenol-A. Peak identification : 1. t-butylphenol, 2. n-butylphenol, 3. n-pentylphenol, 4. n-hexylphenol, 5. t-octylphenol, 6. n-heptylphenol, 7. nonylphenol, 8. n-octylphenol, 9. bisphenol-A-d₁₆, 10. bisphenol-A

Table 3. Calibration and detection limits of alkylphenols and bisphenol-A in water and dirt sample

Compounds	Ion (m/z)	Conc.range (ng/mL, ng/g)	y = ax + b			PQLs (ng/mL)
			a	b	r ²	
water	4-t-Butylphenol	0.005 - 0.3	0.7774	0.0037	0.9985	0.011
	4-n-Butylphenol	0.005 - 0.3	1.0945	0.001	0.9979	0.0027
	4-n-Pentylphenol	0.005 - 0.3	1.6134	-0.006	0.9958	0.0019
	4-n-Hexylphenol	0.005 - 0.3	1.7953	-0.01	0.9931	0.0034
	4-t-Octylphenol	0.005 - 0.3	2.3264	-0.0091	0.9975	0.031
	4-n-Heptylphenol	0.005 - 0.3	1.8813	-0.0135	0.9944	0.0020
	Nonylphenol	0.5 - 3	0.5499	-0.0306	0.9884	0.28
	4-n-Octylphenol	0.005 - 0.3	1.8821	-0.0077	0.997	0.0029
	Bisphenol-A	0.005 - 0.3	2.6474	-0.013	0.9962	0.017
	dirt	4-t-Butylphenol	0.5 - 30	0.0393	0.0035	0.9958
4-n-Butylphenol		0.5 - 30	0.0345	-0.0095	0.9979	0.69
4-n-Pentylphenol		0.5 - 30	0.039	-0.0081	0.9978	0.58
4-n-Hexylphenol		0.5 - 30	0.0438	-0.0086	0.9971	0.80
4-t-Octylphenol		0.5 - 30	0.0534	-0.0122	0.9973	1.4
4-n-Heptylphenol		0.5 - 30	0.0479	-0.0115	0.9981	0.20
Nonylphenol		0.5 - 100	0.0111	0.1771	0.9947	7.5
4-n-Octylphenol		0.5 - 30	0.0407	-0.0121	0.9975	0.41
Bisphenol-A		0.5 - 30	0.0629	0.0398	0.9944	0.33

PQLs : Practical Quantitation Limits

3.3. 수질 시료의 분석

수질 시료 중에서 alkylphenol류는 총 5종이 검출되었으며, 그중 t-butylphenol과 bisphenol-A는 매월 거의 모든 지점에서 검출되었다. n-Hexylphenol은 7월 이후부터 검출되었으며, t-octylphenol은 5월의 E지점에서만 검출되었다. 검출된 농도 범위는 0.0065-0.35 ng/mL로 정량 한계수준을 조금 넘어서는 낮은 농도로 검출되었다. 또한 nonylphenol은 매월 한 두지점에서 검출되었으나 역시 정량한계 수준을 조금 넘는 농도를 보

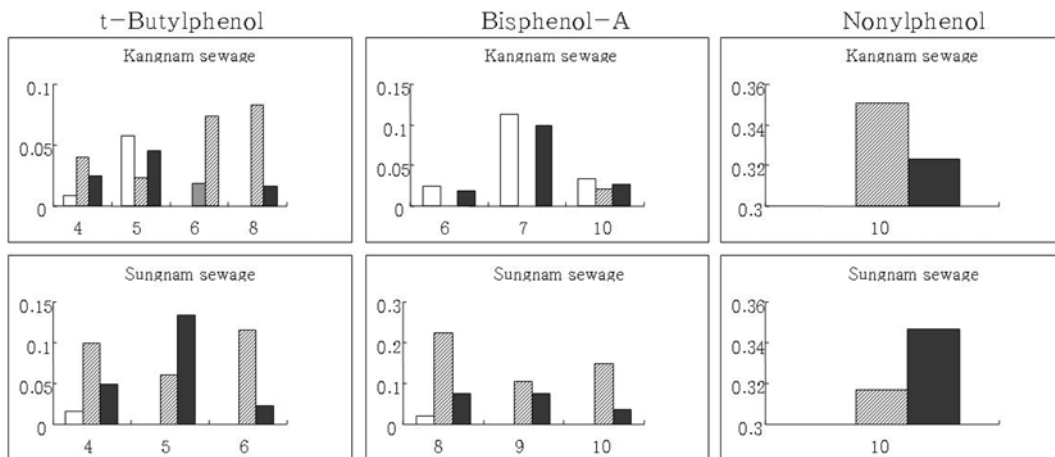
였다.

수질 시료에서 alkylphenol류의 노출량 평가를 위해 유입수(성남하수, 강남하수)지점을 중심으로 Fig. 3에 나타내었다. t-Butylphenol은 강남 하수 4월, 5월, 6월, 8월, 성남 하수 4월, 5월, 6월 시료에서 유입수가 합류되기 전에 미량 검출되거나 미검출 되었으며, 유입수가 합류 및 합류된 후 지점에서 높은 농도분포를 나타내었다. Bisphenol-A는 강남 하수 6월, 7월 시료에서 합류 전 시료에서 검출 되었으며, 합류 후 지점에서의 농

Table 4. Extraction recoveries of alkylphenols and bisphenol-A in water sample(n=3)

Compounds	Low concentration recoveries		High concentration recoveries	
	Average	RSD	Average	RSD
4-t-Butylphenol	84.8	17.9	89.9	17.3
4-n-Butylphenol	82.3	13.6	79.8	7.6
4-n-Pentylphenol	83.6	9.5	83.0	1.3
4-n-Hexylphenol	95.3	11.1	92.4	5.9
4-t-Octylphenol	91.5	10.8	88.2	5.1
4-n-Heptylphenol	87.4	9.9	95.6	7.8
Nonylphenol	89.9	11.9	87.8	6.2
4-n-Octylphenol	91.6	11.4	89.5	6.8
Bisphenol-A	93.6	11.6	96.0	5.8

RSD : Relative standard deviation

**Fig. 3.** Distribution of t-butylphenol, nonylphenol, and bisphenol-A in water sample of Tan-Cheon according to before-sewage (□), sewage (▨), and after-sewage (■).

도는 합류 전의 농도분포 보다 낮게 검출되었다. 성남 하수 8월, 9월, 10월 시료는 합류 전 미량 검출되었으나 bisphenol-A를 함유한 유입수와 합류 후 지점에서 높은 농도 분포를 나타내었다. Nonylphenol은 강남 하수 10월과 성남 하수 10월 시료 모두 합류 전에 미검출 되었으며, nonylphenol을 함유한 유입수가 합류 함에 따라 합류 후 지점에서 검출됨을 알 수 있다.

3.4. 저질 시료의 분석

저질시료에서는 t-butylphenol은 9월 S지점, n-butylphenol은 9월 S지점과 10월 C와 E지점, t-octylphenol은 4월 C지점, n-octylphenol은 8월 B지점에서 검출되었다. Bisphenol-A와 nonphenol은 매일 거의 모든 지점에서 검출되었다. Bisphenol-A는 4월 다소 높은 농도를 보였으나 시간이 지날수록 낮은 농도로 분

포로 변화하였다. Nonylphenol은 4월 A지점이 98 ng/g 과 5월 F지점이 79.3 ng/g 등 거의 모든 지점에서 높은 농도로 검출되었으나 10월 F지점과 9월 시료에서는 검출되지 않았다. 즉 처음에 높았던 nonylphenol의 농도가 시간이 지날수록 검출되는 지점 및 검출 농도가 감소한다는 것을 나타낸다.

저질 시료에서 alkylphenol류의 노출량 평가를 위해 유입수(성남하수, 강남하수)지점을 중심으로 Fig. 4에 나타내었다. Nonylphenol은 강남 하수 7월 시료에서 합류 전과 유입수에서 검출되었으며 합류 후에 전보다 높은 농도 분포를 보였다. 또한 성남 하수 5월 시료에서 nonylphenol을 함유하고 있는 유입수가 유입되어 합류 후에도 검출되었다. Bisphenol-A는 강남 하수 4월 시료에서 합류전에 검출농도가 높았으나 합류 후 지점에서 현저히 낮은 수준의 농도 분포를 보였다. 강남 하수

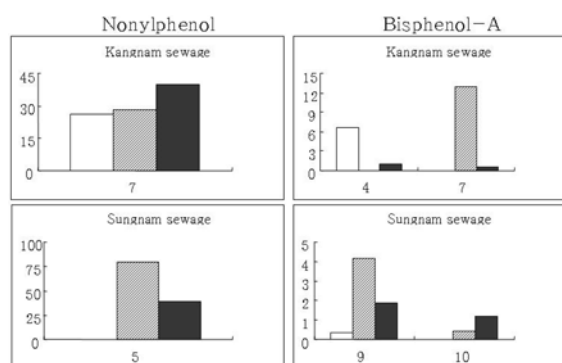


Fig. 4. Distribution of nonylphenol and bisphenol-A in dirt sample of Tan-Cheon according to before-sewage (□), sewage (▨), and after-sewage (■).

7월 시료에서 bisphenol-A을 함유하고 있는 유입수가 합류되어 합류 후 지점에서 검출되었다. 성남 하수 9월과 10월 시료에서 합류 전 미량 검출 되거나 미검출 되었으나 bisphenol-A을 함유하고 있는 유입수가 합류되어 합류 후에 전보다 높은 농도 분포를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 수질 및 저질 중에 잔류하는 alkylphenol류 8 종과 bisphenol-A를 고체상 추출방법(수질 시료)과 추출법(저질시료)을 이용하여 GC-MS 분석 방법을 확립하였으며, 본 연구의 방법은 국립환경연구원 에서 제시한 기존의 분석방법보다 간단한 전처리 분석 방법을 제시 하였다. 수질시료 분석을 위한 표준검정곡선의 0.005~3 ng/mL의 범위 내에서 0.98 이상의 직선성을 보였으며 0.0019~0.28 ng/mL의 정량한계를 구 하였으며, 저질시료 분석을 위한 표준검정곡선의 0.5~100 ng/g의 범위 내에서 0.99 이상의 직선성과 0.2~7.5 ng/g의 낮은 정량한계 값을 구하였다.

도심 하천을 대상으로 채집한 107개의 수질 및 저질 시료에 확립된 분석 방법을 적용하였으며, 그 결과 수

질 시료에서 bisphenol-A와 4종의 alkylphenol이 검출되었고, 저질 시료에서는 bisphenol-A와 5종의 alkylphenol이 검출되었다. 지점별 농도 변화 분석과 월별 농도 변화 분석 등의 모니터링 방법을 적용한 결과 특정 지점(하수 방출수)에서의 오염원이 서로 다름을 알 수 있었다. 따라서 본 연구는 하천의 오염 물질 추적 및 모니터링을 위한 효과적인 모니터링 모델을 제시하였다.

참고문헌

- White, R., Jobling, S., Hoare, S.A., Sumpter, J.P., Parker, M.G., *Endocrine* **1994**, 135, 175-182.
- Guzelia, P.S., *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol* **1982**, 22, 89-113.
- Singer, P.L., *J. Am. Med. Assoc.* **1949**, 140, 1249.
- Fiedler, S., Foerster, M., Glaser, B., Zech, W. *Chemosphere* **2007**, 66, 212-218.
- Cantero, M., Rubio, S., Perez-Bendito, D. *J. Chromatogr. A* **2006**, 1120, 260-267.
- 제6차년도 내분비계장애물질 조사사업(말뚱) 결과보고. **2005**, 국립환경과학원.
- Howe, S.R., Borodinsky, L., Lyon, R.S., *J. Coat. Technol.* **1998**, 70, 69-74.
- Sajiki, J., Yonekudo, J., *Chemosphere* **2003**, 51, 55-62.
- Arenholt-Bindslev, D., Breinholt, V., Preiss, A., Schmalz, G., *Clin. Oral Invest.* **1999**, 3, 120-125.
- Guenther, K., Heinke, V., Thiele, B., Kleist, E., Prast, H., Raecker, T. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 1676-1680.
- Staples, C. A., Dorn, P. B., Klecka, G. M., O'Block, S. T., Harris, L. R. *Chemosphere* **1998**, 36, 2149-73.
- Maguire, R. J. *Water Qual. Res. J. Can.* **1999**, 34, 37-78.
- Soto, A.M., Justicia, H., Wray, J.W., Sonnenschein, C., *Environ. Health Persp.* **1991**, 92, 167-173.
- Jobling, S., Sumpter, J.P., *Aquat. Toxicol.* **1993**, 27, 361-372.
- 내분비계장애물질 측정분석방법. **2002**, 국립환경과학원.