

## 토양 중의 비휘발성 염기/중성 유기 Priority Pollutants 동시 분석에 관한 연구

李承錫 · 朴敎範 · 李石根\*

한국화학연구소 분석실

(1993. 12. 10 접수)

### Simultaneous Analysis of Semi-Volatile Organic Base/Neutral Priority Pollutants in Soil

Seung-Seok Lee, Gyo-Beom Park, and Sueg-Geun Lee\*

Chemical Analysis Division, Korea Research Institute of

Chemical Technology, Daejeon 306-606, Korea

(Received December 10, 1993)

**요 약.** 미국 환경청이 지정한 129종의 priority pollutants 중 40종의 비휘발성 염기/중성 유기화합물을 대상물질로 선정하였다. 분석방법으로 초음파 추출법(sonication extraction)과 Soxhlet 추출법(Soxhlet extraction)을 이용하여 토양에 있는 유기물을 추출 및 농축하여 기체크로마토그래프/질량분석기-SIM(selected ion monitoring)법으로 검출하였다. 표준물질이 첨가된 토양시료에 두 추출법을 적용하여 회수율을 구하고 정확도, 정밀도 및 검출한계를 측정하여 미량 분석의 가능성을 조사하였다.

**ABSTRACT.** This study was aimed at the detection of 40 semi-volatile organic base/neutral compounds from soil among 129 priority pollutants listed by EPA. Two extraction procedures, sonication extraction and Soxhlet extraction, were studied as a extraction and concentration method for priority pollutants in soil. Extracts were analytied by GC/MS-SIM(selected ion monitoring). The analytical methods were tested by standard compounds spiked into blank soil. Accuracy and precision of the methods were measured by calculation of mean recovery and mean relative standard deviation. And the method detection limits were estimated.

#### 서 론

중화학 공업의 발전과 농약 사용량의 증가에 의해 많은 유기물들이 잔류 및 방출되므로 이로 인한 수질, 토양 등의 환경오염은 점차 악화되어 가고 있다. 이중 특히 priority pollutants는 독성이 강하고 생물학적 축적이 높을 뿐만 아니라 다른 유해물질의 존재 유·무 정도의 지표가 된다. 이와 같은 이유로 미국의 EPA에서는 환경시료에서 priority pollutants의 분석방법을 개발·확립하였으며, 이들 물질에 대한 규제치를 설정하여 감시·규제하고 있다. 1977년 미국 EPA에 의해 지정된 129종의 priority pollutants에 대한 선택기준은 다음과 같다<sup>1</sup>. (1) 물에서

발견되는 빈도, (2) 표준물질의 상품화 유·무, (3) 화합물의 최저 생산량, (4) 화학적 안정성, (5) 분석 가능성, (6) Consent Decree에 수록된 화합물 종류의 대표성. 129종의 priority pollutants는 114종의 유기물과 15종의 무기물로 구성되어 있다. 유기물은 다시 휘발성(volatile)과 비휘발성(semi-volatile)으로 구분되는데, 이때 끊는점이 200°C 이하이며 물에 대한 용해도가 2% 이하인 물질은 휘발성으로 정의된다<sup>2</sup>.

우리나라에서도 환경보전법을 실행하고 있으나 일반적인 환경유해물질의 규제치 설정 및 환경오염 실태조사만이 실행되고 있을 뿐 실제 응용면에서는

미비한 점이 많다. 더욱이 이제까지 분석장비의 미비와 분석기술의 결여로 극미량 priority pollutants에 대한 연구가 거의 관심의 대상이 되지 못하였다. 그러나 근래의 사회전반에 걸친 환경오염 중요도에 대한 인식의 증가로 규제물질의 수도 점차적으로 늘어나고 있는 실정이다. 이에 본 연구실에서는 수질에서 priority pollutants의 극미량 분석에 대한 연구를 하였고<sup>34</sup> 이 연구의 계속으로 토양에서 priority pollutants 중 40종의 비휘발성 염기/중성 유기 화합물들을 대상으로 회수, 추출 및 분석에 대하여 비교 조사하였다.

## 실 험

### 시약 및 기기

본 연구에 사용된 토양은 Environmental Resource Associates 제품<sup>5</sup> (Cat. No. BSS-56: Semi-volatile blank soil standard)으로 450°C에서 4시간 가열한 후 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 XRD(X-ray Diffractometry)로 가열전과 비교하여

토양의 변질이 없음을 확인한 다음 사용하였다<sup>6</sup>. 염기/중성 표준물질들은 상용화(Alltech)되어 있는 것으로 정제하지 않고 사용하였다. 내부 표준물질로는 1,4-dichlorobenzene-d<sub>4</sub>, naphthalene-d<sub>8</sub>, acenaphthene-d<sub>10</sub>, phenanthrene-d<sub>10</sub>, chrysene-d<sub>12</sub> 및 perylene-d<sub>12</sub>를 대용(surrogate) 표준물질로는 nitrobenzene-d<sub>5</sub>, 2-fluorobiphenyl과 4-terphenyl-d<sub>14</sub>를 Supelco사로부터 구입하여 냉동실에 보관하면서 사용하였다. 유기용매는 모두 잔류농약 분석용(High Purity, Merck, Baxter)으로 메틸렌클로라이드, 아세톤, 메탄올과 벤젠을 사용하였는데, 추출용매로 사용한 메틸렌클로라이드와 아세톤은 재증류하여 사용하였다. 추출액 중의 수분을 제거하기 위하여 사용되는 무수황산나트륨(ACS급, Merck)은 400°C에서 4시간 가열하여 사용하였다. 한편 본 연구에서 사용된 기기 및 분석조건은 Table 1과 같다.

### 실험방법

**표준용액의 제조 및 검정곡선의 작성.** 각 화합물의 표준용액, 내부 표준용액 및 대용 표준용액을 메틸렌클로라이드, 메탄올과 벤젠 중 적당한 용매를

Table 1. GC and GC/MS-SIM conditions for the analysis of base/neutral priority pollutants

	GC	GC/MS-SIM
Instrument	Hewlett-Packard 5880A	JEOL JMS-DX 303
GC conditions		
Column	Supelco PTE-5 capillary 30 m×0.25 mm I.D.	Supelco PTE-5 capillary 30 m×0.25 mm I.D.
Carrier gas	He, 1 ml/min	He, 1 ml/min
Type of injection	Splitless	Splitless
Purge time	30 sec	30 sec
Injection volume	1 μl	1 μl
Temperature program		
Start temperature	40°C	40°C
Rate	10°C/min	10°C/min
Final temperature	290°C, 10 min hold	290°C, 10 min hold
Type of detector	FID	—
Injector temperature	260°C	260°C
Detector temperature	300°C	—
MS conditions		
Mass range	—	35~500 m/z
Scan time	—	1 sec
Type of ionization	—	EI
Electron energy	—	70 eV
Source temperature	—	200°C
Interface temperature	—	260°C

사용하여 각각 50000, 4000, 1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 제조한 후 Teflon병 및 Teflon-lined screw cap의 갈색 유리병에 넣어  $-20^\circ\text{C}$ 의 냉동실에 보관하였으며, 이 용액을 사용하기 직전 냉동실에서 꺼내어 적합한 농도로 희석하여 실험에 사용하였다. 검정곡선을 작성하기 위한 표준검정용액은 사용 당일 제조하였다. 검정곡선은 각 검정용액의 크로마토그램에서 내부 표준물질에 대한 각 화합물의 농도비에 따른 피크의 면적비로 작성하였다.

**토양시료 제조.** 토양시료를 제조하기 위해서 500 ml 등근바닥 플라스크에 100~1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 염기/중성 표준용액 24 ml와 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 대용 표준용액 24 ml를 가한 다음, 토양이 충분히 적실 정도 양의 메틸렌클로라이드를 넣은 후 토양 240 g을 넣어 마개를 막고 잘 흔든 다음  $25^\circ\text{C}$ 에서 2주일 동안 방치하였다. 방치 후 마개를 열고 후드에서 자연 건조시킨 토양은 약  $4^\circ\text{C}$ 의 냉장고에 보관하면서 필요에 따라 사용하였다.

**초음파 추출법.** 500 ml의 비이커에 염기/중성 표준물질이 첨가된 토양시료 10 g을 넣은 후 추출용매인 아세톤/메틸렌클로라이드(1:1) 용액 100 ml를 가하여 초음파 수조에 넣고 1시간 동안 초음파 추출을 한 후 추출액은 약 10 cm 높이의 무수황산 나트륨이 들어있는 pyrex 컬럼을 통과시켜 수분을 제거하였다. 위 과정을 2회 더 반복 추출한 후 무수황산나트륨이 들어있는 컬럼은 최종 추출 후 50 ml 추출용매로 씻어주었다. 수분이 제거된 아세톤/메틸렌클로라이드 추출액은  $70^\circ\text{C}$  수조에서 rotary evaporator를 이용하여 약 0.5 ml로 농축시켜 1.0 ml 용량 플라스크로 옮긴 후, 추출용매를 사용하여 최종 부피를 1.0 ml로 만들었다. 1.0 ml의 농축액에 4000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  내부표준용액 10  $\mu\text{l}$ 를 가한 후 농축액 1  $\mu\text{l}$ 를 기체크로마토그래프/질량분석기에 주입하여 분석하였다.

**Soxhlet 추출법.** Soxhlet 장치의 500 ml 등근바닥 플라스크에 추출용매인 아세톤/메틸렌클로라이드(1:1) 용액 300 ml와 유리비등석 2~3개를 가하고 유리 thimble에 염기/중성 표준물질이 첨가된 토양시료 10 g을 넣어 장치한 후 추출회수가 4~6회/시간이 되게 맨틀의 온도를 조절하여 24시간 추출하였다. 추출액은 초음파 추출법의 방법에 따라 처리

하고 분석하였다.

## 결과 및 고찰

**혼합표준물질의 분리 및 검정곡선의 작성.** 토양시료 제조에서 염기/중성 표준용액과 대용 표준용액이 첨가된 토양을 2주일간 방치한 이유는 다음과 같다. 화합물의 토양에 대한 흡착정도를 알아보기 위해 화합물을 3개의 blank 토양에 첨가된 후, 표준물질이 첨가된 토양을 1, 2, 4주 방치한 후 건조시킨 다음 추출하여 추출된 화합물의 양을 GC로 비교하였다. 비교분석 결과는 차이를 보이지 않았으므로 방치기간이 1주일 이상이면 화합물의 토양에 대한 흡착량이 일정하다고 보고 본 실험에서는 방치기간을 충분하게 하기 위해 2주일간으로 정했다.

염기/중성화합물과 대용 표준물질들 그리고 내부 표준물질들을 메탄올에 녹여 기체크로마토그래프로 분리하고, 기체크로마토그래프/질량분석기로 확인한 크로마토그램 및 6종 화합물의 질량스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 본 연구에서 정립한 최적분석 조건에서 각각의 염기/중성 표준물질들은 30분 안에 대부분 잘 분리되고 머무름 시간 및 질량스펙트럼의 재현성도 양호함을 알 수 있었다. 비록 기체크로마토그래프/질량분석기 크로마토그램상에서 dimethylphthalate와 acenaphthylene, fluorene과 diethylphthalate, 3,3'-dichlorobenzidine과 chrysene이 겹쳐 나오지만 GC/MS-SIM 방법에 의하면 분리가 되므로 문제가 되지 않았다. 또한 각각의 화합물들은 독특한 토막이온(fragment ion)을 나타내므로 특징이온( $m/z$ )을 선정하여 GC/MS-SIM 방법에 의한 화합물 분석에 사용하였다. GC/MS-SIM 방법에 의해 분석된 염기/중성화합물, 대용 표준물질과 내부 표준물질의 머무름 시간 및 특징이온은 Table 2와 같다.

각 화합물의 검정곡선을 작성하기 위하여 각각의 혼합표준용액을 GC/MS-SIM 방법으로 측정하여 각 화합물 성분의 peak 면적을 얻었다. 내부표준물질에 대한 각 화합물의 면적비( $A_i/A_{is}$ )와 농도비( $C_i/C_{is}$ )의 관계를 단순 선형회귀분석(simple linear regression analysis)하였으며, GC/MS-SIM 방법에 의해 얻어진 대표적인 표준검정곡선은 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 화합물의 농도비와 면적비는 검정농도

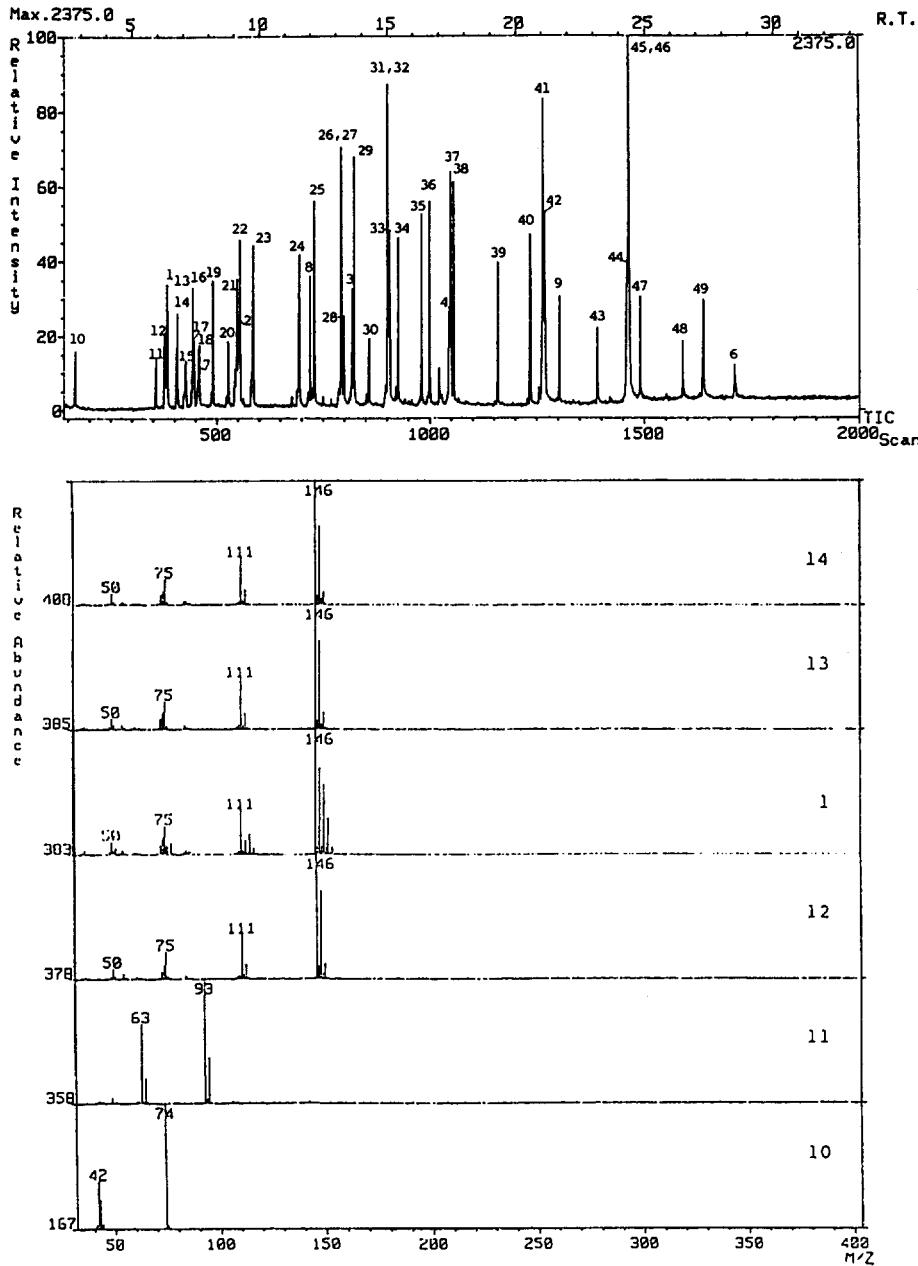


Fig. 1. GC/MS total ion chromatogram of base/neutral standard compounds, and mass spectra of 6 compounds. The names of numbered peaks are given in the Table 2.

비 범위내에서 일직선 관계가 있음을 알 수 있으며, 상관계수(correlation coefficient)는 모든 화합물의 경우에 대해서 0.9945보다 큰 값을 나타냈다.

초음파 추출법. 토양 중의 극미량 염기/중성화

합물 성분을 검출하려면 분석감도를 증가시켜야 하므로 시료 중의 분석성분을 추출하여 농축하는 과정이 필요하게 된다. 그러므로 추출 및 농축단계를 거친 후 시료 속에는 분석성분과 방해성분이 공존

Table 2. Retention times and selected ions of the analytes

Peak No.	Compound	Retention time (min : sec)	Selected ion (m/z)
<b>Internal Standards</b>			
1)	1,4-dichlorobenzene-d <sub>4</sub>	6 : 16	150
2)	naphthalene-d <sub>8</sub>	9 : 03	136
3)	acenaphthene-d <sub>10</sub>	13 : 28	164
4)	phenanthrene-d <sub>10</sub>	17 : 13	188
5)	chrysene-d <sub>12</sub>	24 : 08	240
6)	perylene-d <sub>12</sub>	28 : 17	264
<b>Surrogates</b>			
7)	nitrobenzene-d <sub>5</sub>	7 : 29	82
8)	2-fluorobiphenyl	11 : 50	172
9)	4-terphenyl-d <sub>14</sub>	21 : 29	244
<b>BN Analytes</b>			
10)	N-nitrosodimethylamine	2 : 52	74
11)	bis(2-chloroethyl)ether	5 : 50	93
12)	1,3-dichlorobenzene	6 : 10	146
13)	1,4-dichlorobenzene	6 : 17	146
14)	1,2-dichlorobenzene	6 : 39	146
15)	bis(2-chloroisopropyl)ether	6 : 58	45
16)	N-nitroso-di-n-propylamine	7 : 16	70
17)	hexachloroethane	7 : 20	201
18)	nitrobenzene	7 : 31	77
19)	isophorone	8 : 04	82
20)	bis(2-chloroethoxy)methane	8 : 39	93
21)	1,2,4-trichlorobenzene	8 : 59	180
22)	naphthalene	9 : 04	128
23)	hexachlorobutadiene	9 : 38	225
24)	hexachlorocyclopentadiene	11 : 25	237
25)	2-chloronaphthalene	12 : 00	162
26)	dimethylphthalate	13 : 02	163
27)	acenaphthylene	13 : 03	152
28)	2,6-dinitrotoluene	13 : 11	165
29)	acenaphthene	13 : 32	154
30)	2,4-dinitrotoluene	14 : 09	165
31)	fluorene	14 : 50	166
32)	diethylphthalate	14 : 52	149
33)	4-chlorophenylphenylether	14 : 55	204
34)	N-nitrosodiphenylamine	15 : 15	169
35)	4-bromophenylphenylether	16 : 11	248
36)	hexachlorobenzene	16 : 29	284
37)	phenanthrene	17 : 16	178
38)	anthracene	17 : 23	178
39)	di-n-butylphthalate	19 : 06	149
40)	fluoranthene	20 : 24	202
41)	benzidine	20 : 49	184
42)	pyrene	20 : 58	202
43)	butylbenzylphthalate	22 : 57	149
44)	benz(a)anthracene	24 : 05	228
45)	3,3'-dichlorobenzidine	24 : 09	252
46)	chrysene	24 : 13	228
47)	bis(2-ethylhexyl)phthalate	24 : 37	149
48)	di-n-octylphthalate	26 : 15	149
49)	benzo(b)fluoranthene	27 : 03	252

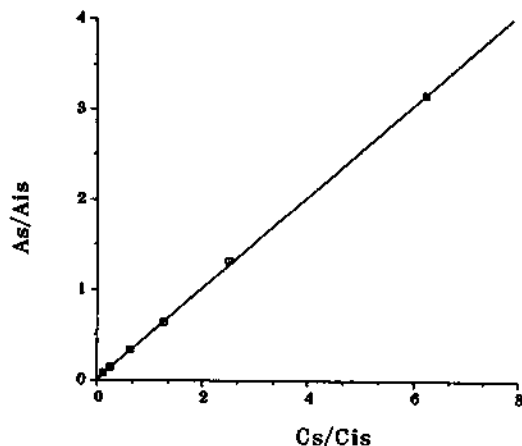


Fig. 2. Calibration curve for 1,2-dinitrobenzene standard compound by GC/MS-SIM.

하는 경우가 많다. 따라서 가능한한 방해물질을 제거하고 목적하는 성분만을 분리해 내야 한다. 토양 중의 비휘발성 물질의 추출에 보편적으로 활용되는 방법은 초음파추출법과 Soxhlet 추출법이 있으며<sup>7</sup>, 본 연구에서는 추출 및 농축과정으로서 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법을 비교 검토하였다.

대용 표준물질은 실제 시료에서 검출될 확률이 극히 희박한 물질을 사용하며, 모든 시료에 기지농도를 첨가하여 시료에 있는 다른 물질과 똑같은 방법으로 분석한다. 대용 표준물질의 사용목적은 각 시료의 method performance를 monitor하는데 있으므로 본 연구에서는 토양 10 g당 100~1000 µg/ml의 염기/중성화합물 혼합표준용액 1 ml와 100 µg/ml의 대용 표준용액 1 ml를 첨가하였다. 초음파 추출법에 따라 시료 중의 각 화합물 성분을 추출 농축하여 GC/MS-SIM으로 각 성분의 피크 면적을 측정하였으며, 이미 앞에서 작성한 표준검정곡선의 단순선형 회귀방정식에 대입하여 각 성분의 농도를 구하였다. 분석한 결과는 Table 3과 같으며, 각 화합물들의 회수율은 각각 6번씩 반복한 실험의 결과이고 1회 실험의 회수율은 농축액을 3번씩 GC/MS-SIM으로 분석한 값의 평균치이다.

대표적인 11종 화합물의 GC/MS-SIM 크로마토그램을 Fig. 3에 나타냈다. Table 3에서 실험의 지표가 되는 3종의 대용 표준물질의 회수율은 nitrobenzene-d<sub>5</sub>는 96%, 2-fluorobiphenyl는 39%, 4-terphe-

Table 3. Analytical results of base/neutral priority pollutants by GC/MS-SIM method after sonication extraction

Compound	Spiked amount (µg/g)	Mean recovery <sup>a</sup> (%)	RSD (%)	MDL <sup>b</sup> (µg/g)	Compound	Spiked amount (µg/g)	Mean recovery <sup>a</sup> (%)	RSD (%)	MDL <sup>b</sup> (µg/g)
<i>N</i> -nitrosodimethylamine	40	33	2.3	1.2	2,4-dinitrotoluene	10	81	8.3	2.7
bis(2-chloroethyl)ether	10	51	4.7	1.0	fluorene	10	54	4.9	1.1
1,3-dichlorobenzene	10	28	8.3	0.9	diethylphthalate	10	80	4.7	1.5
1,4-dichlorobenzene	10	35	3.0	0.4	4-chlorophenylphenylether	10	64	7.6	2.0
1,2-dichlorobenzene	10	53	4.7	1.0	<i>N</i> -nitrosodiphenylamine	10	35	8.5	1.2
bis(2-chloroisopropyl)ether	10	62	9.9	2.5	4-bromophenylphenylether	10	85	2.5	0.9
<i>N</i> -nitroso-di- <i>n</i> -propylamine	10	44	2.5	0.4	hexachlorobenzene	10	73	4.2	1.2
hexachloroethane	10	46	7.2	1.3	phenanthrene	10	51	5.7	1.2
nitrobenzene-d <sub>5</sub> <sup>c</sup>	10	96	2.7	1.0	anthracene	10	101	2.7	1.1
nitrobenzene	10	94	3.5	1.3	di- <i>n</i> -butylphthalate	10	100	7.9	2.7
isophorone	10	76	2.1	0.6	fluoranthene	10	68	4.1	1.1
bis(2-chloroethoxy)methane	10	102	2.4	1.0	benzidine	100	0.5	4.4	0.1
1,2,4-trichlorobenzene	10	60	1.8	0.4	pyrene	10	65	2.0	0.5
naphthalene	10	76	3.4	1.0	4-terphenyl-d <sub>14</sub> <sup>c</sup>	10	57	3.4	0.8
hexachlorobutadiene	10	71	4.7	1.3	butylbenzylphthalate	10	72	9.6	2.8
hexachlorocyclopentadiene	10	18	6.2	0.4	benz(a)anthracene	10	72	2.6	0.8
2-fluorobiphenyl <sup>f</sup>	10	39	7.7	1.2	3,3'-dichlorobenzidine	40	30	8.2	4.0
2-chloronaphthalene	10	60	8.5	2.0	chrysene	10	89	1.3	0.5
dimethylphthalate	10	90	7.4	2.7	bis(2-ethylhexyl)phthalate	10	75	5.3	1.6
acenaphthylene	10	40	7.1	1.1	di- <i>n</i> -octylphthalate	10	79	1.8	0.6
2,6-dinitrotoluene	10	85	8.5	2.9	benzo(b)fluoranthene	10	59	7.1	1.7
acenaphthene	10	53	6.9	1.5					

<sup>a</sup>Mean value from six extractions. <sup>b</sup>Method detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero. <sup>c</sup>Surrogate standard.

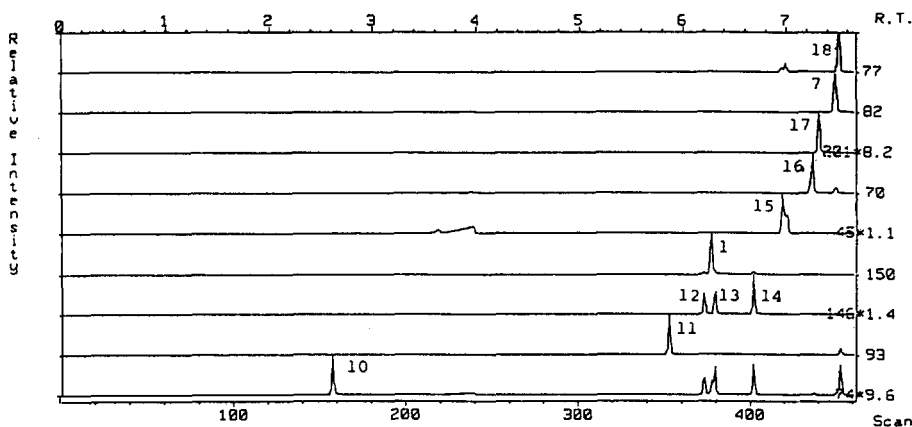


Fig. 3. GC/MS-SIM chromatogram of 11 base/neutral standard compounds. The names of numbered peaks are given in the Table 2.

nyl-d<sub>14</sub>는 57%로 평균회수율은 67%를 나타냈다. 이로써 토양에서 염기/중성화합물의 회수율도 전체적으로 양호하지 않을 것으로 예상되며 Table 5에서

보는 바와 같이 전체화합물의 평균회수율은 65.6%를 보이고 있다. 이들 중 70% 이상은 18종, 50~69%는 12종, 49% 이하는 10종을 보인다. 특히 benzidine은

Table 4. Analytical results of base/neutral priority pollutants by GC/MS-SIM method after soxhlet extraction

Compound	Spiked amount (μg/g)	Mean recovery (%)	RSD (%)	MDL <sup>b</sup> (μg/g)
<i>N</i> -nitrosodimethylamine	40	36	2.7	1.6
bis(2-chloroethyl)ether	10	60	1.8	0.4
1,3-dichlorobenzene	10	15	6.9	0.4
1,4-dichlorobenzene	10	15	5.2	0.3
1,2-dichlorobenzene	10	36	5.4	0.8
bis(2-chloroisopropyl)ether	10	61	4.2	1.0
<i>N</i> -nitroso-di- <i>n</i> -propylamine	10	58	0.9	0.2
hexachloroethane	10	25	7.7	0.7
nitrobenzene-d <sub>5</sub> <sup>c</sup>	10	92	2.3	0.8
nitrobenzene	10	96	2.4	0.9
isophorone	10	75	1.8	0.5
bis(2-chloroethoxy)methane	10	104	1.9	0.8
1,2,4-trichlorobenzene	10	54	2.0	0.4
naphthalene	10	72	0.9	0.3
hexachlorobutadiene	10	57	4.2	1.0
hexachlorocyclopentadiene	10	2	28.0	0.2
2-fluorobiphenyl	10	37	4.0	0.6
2-chloronaphthalene	10	54	3.1	0.7
dimethylphthalate	10	90	1.9	0.7
acenaphthylene	10	37	3.7	0.6
2,6-dinitrotoluene	10	97	1.9	0.7
acenaphthene	10	52	1.6	0.3
2,4-dinitrotoluene	10	99	1.6	0.6
fluorene	10	56	1.4	0.3
diethylphthalate	10	82	2.4	0.8
4-chlorophenylphenylether	10	64	3.8	1.0
<i>N</i> -nitrosodiphenylamine	10	43	1.5	0.3
4-bromophenylphenylether	10	88	2.0	0.7
hexachlorobenzene	10	77	2.1	0.7
phenanthrene	10	51	2.0	0.4
anthracene	10	102	0.7	0.3
di- <i>n</i> -butylphthalate	10	95	2.6	1.0
fluoranthene	10	63	2.7	0.7
benzidine	100	3.6	17.8	2.6
pyrene	10	64	1.6	0.4
4-terphenyl-d <sub>4</sub> <sup>c</sup>	10	53	0.9	0.2
butylbenzylphthalate	10	87	3.5	1.2
benz(a)anthracene	10	73	2.8	0.8
3,3'-dichlorobenzidine	40	58	3.8	3.6
chrysene	10	93	2.6	1.0
bis(2-ethylhexyl)phthalate	10	84	1.1	0.4
di- <i>n</i> -octylphthalate	10	87	3.1	1.1
benzo(b)fluoranthene	10	63	9.2	2.3

<sup>a</sup>Mean value from six extractions. <sup>b</sup>Method detection limit is the minimum concentration that can be measured with 99% confidence that the concentration is greater than zero. <sup>c</sup>Surrogate standard.

0.5%의 회수율을 보였는데 이는 추출액을 rotary evaporator에서 농축할 때 산화되기 때문이다<sup>8</sup>. 정밀도에 있어서는 9.9% 이하의 값을 나타내고 method detection limit<sup>9</sup>는 4 μg/g인 3,3'-dichlorobenzidine을 제외한 나머지 화합물들은 1~2 μg/g 범위에 있다.

**Soxhlet 추출법.** Soxhlet 추출법은 토양, 침전물, sludge 등의 고체 폐기물의 추출에 가장 선호하는 방법 중의 하나로 널리 이용되고 있다. 지금까지의 많은 연구들에 의하면 초음파 추출법보다 Soxhlet 추출법의 추출회수율이 우수하다고 발표되었다<sup>10-13</sup>.

염기/중성화합물의 표준물질 및 대용 표준물질이 첨가된 토양시료를 Soxhlet 추출기에 넣은 후 Soxhlet 추출법에 따라 시료 중의 각 화합물 성분을 농축시킨 후 상기 방법에 의해서 분석하였다. 분석한 결과는 Table 4와 같으며, 각 화합물들의 회수율은 각각 6번씩 반복한 실험의 결과이고, 1회 실험의 회수율은 농축액을 3번씩 GC/MS-SIM으로 분석한 값의 평균치이다.

Table 4에서 염기/중성화합물들의 회수율을 보면 초음파 추출법과 비슷한 현상을 보이는데 전체적으로 보면 초음파 추출법보다 약간 우수하다. Benzidine의 회수율은 3.6%로 초음파 추출법의 0.5%보다는 많은 향상을 보였다. 그러나 hexachlorocyclopentadiene은 초음파 추출법에서도 화합물 중 두번째로 낮은 18%의 회수율을 보였는데 Soxhlet 추출법에서는 2%의 제일 낮은 회수율을 보였다. 이는 두 가지 추출법 모두에서 hexachlorocyclopentadiene의 특성인 광분해(photochemical decomposition)와 GC inlet에서의 열분해(thermal decomposition) 그리고 아세톤 용액에서의 화학반응에 기인한다<sup>14</sup>. 회수율이 낮은 hexachlorocyclopentadiene과 benzidine을 제외한 화합물들의 정밀도를 보면 대부분이 1~5% 범위에 있고 method detection limit는 3,3'-dichlorobenzidine의 3.6 μg/g을 제외하면 모두 1~2 μg/g 범위에 있다. Table 5에서는 각 화합물을 구조나 공통적인 특징에 따라 그룹을 만들어 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법에서의 분석결과를 비교하였다. 초음파 추출법에서 염기/중성화합물의 평균회수율은 65.6%이며, 평균 RSD는 2.2%이다. Soxhlet 추출법에서 염기/중성화합물은 66.4%의 평균회수율과 0.8

Table 5. Accuracy and precision for the analyses of priority pollutants with sonication extraction and Soxhlet extraction

Group of compound	Sonication extraction			Soxhlet extraction		
	No. of cmpds.	Mean recovery(%)	Mean RSD(%)	No. of cmpds.	Mean recovery(%)	Mean RSD(%)
Substituted benzenes	8	63.6	5.3	8	61.1	0.6
PAHs	11	66.2	1.0	11	66.0	0.7
Phthalic acid esters,	10	68.4	1.5	10	73.7	0.8
<i>N</i> -nitroso compounds and isophorone						
Miscellaneous halogenated compounds and substituted biphenyls	9*	63.4	1.7	9*	63.4	1.1
Total	38	65.6	2.2	38	66.4	0.8

\*Excluded hexachlorocyclopentadiene and benzidine.

%의 평균 RSD를 보였다. Table 5에서 그룹별로 살펴보면 substituted benzene류의 회수율이 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법에서 공통적으로 평균치보다 낮으며, Soxhlet 추출법에서는 차이가 더 나는 것을 알 수 있다. 이것은 dichlorobenzene류의 휘발성과 다른 화합물과 비교할 때 낮은 끓는점을 갖는 것에 기인하며<sup>15</sup> 지속적으로 추출액을 끓여주는 Soxhlet 추출법의 경우가 더 큰 영향을 받음을 알 수 있다. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)류와 miscellaneous halogenated compound 그리고 substituted biphenyls류의 평균회수율과 평균 RSD는 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법에서 차이가 거의 없음을 보였다. *N*-nitroso 화합물들 중 *N*-nitrosodimethylamine은 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법에서 공통적으로 가장 낮은 회수율(33%와 36%)을 보이는데, 이것은 *N*-nitrosodimethylamine의 휘발성인 성질로 인해 추출물을 농축하는 과정에서의 손실 때문인 것으로 추측된다<sup>16</sup>. 또한 *N*-nitrosodiphenylamine은 GC inlet에서 열분해되는 특성이 있어서 낮은 회수율(35%와 43%)을 보였다<sup>8</sup>. Phthalic acid ester류와 isophorone은 두 가지 추출법에서 공통적으로 70% 이상의 양호한 회수율을 보이며 Soxhlet 추출법이 약간 우세함을 나타냈다.

## 결 론

40종의 염기/중성화합물 표준물질이 첨가된 토양

시료에서 비휘발성 priority pollutants를 분석하는 방법인 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법으로 실험한 결과, 초음파 추출법은 65.6%의 평균회수율과 2.2%의 평균상대표준편차를 보였고, Soxhlet 추출법에서는 66.4%의 평균회수율과 0.8%의 평균상대표준편차를 보였다. 그리고 검출방법으로 GC/MS-SIM을 사용하였을 때 검출한계는 두 방법 모두 몇 종의 화합물을 제외하고는 1~3 µg/g의 범위에 있으므로 미량 분석이 가능하다 생각된다. 시료의 추출 및 농축방법으로 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법을 비교하면 정확도, 정밀도 및 검출한계 등에서 Soxhlet 추출법이 약간 우세함을 나타냈다. 위의 평균 회수율에서 보듯이 토양시료에서 모든 화합물을 정량적으로 분석하기는 어렵고 염기/중성 화합물 중 평균회수율이 70% 이상인 약 45%만이 정량적 분석이 가능하였다. 특히 benzidine과 hexachlorocyclopentadiene의 초음파 추출법과 Soxhlet 추출법에서의 회수율이 각각 0.5와 3.6%, 18과 2%로 극히 낮으므로 정량 분석이 불가능하였다.

본 연구는 과학기술처의 특정연구개발 연구비로 이루어진 연구의 일부이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. Telliard, W. A. *Spectra* 1986, 10(4), 4.



2. Lichtenberg, J. J.; Bellar, T. A.; Longbottom, J. E. *Spectra* **1986**, 10(4), 10.
3. Lee, S. G.; Yook, K. S.; Kim, C. H. *J. Kor. Soc. Anal. Sci.* **1991**, 4, 169.
4. Kim, K. Y.; Kim, C. H.; Lee, S. G. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, 37, 590.
5. Environmental Resource Associates, 5540 Marshall Street, Arvada, Colorado 80002.
6. Nishita, H.; Haug, R. M. *Soil Sci.* **1972**, 113(6), 422.
7. Friedman, D. *Spectra* **1986**, 10(4), 40.
8. U. S. Environmental Protection Agency, *Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Method*; Report No. SW-846, Method 8270, EPA: Washington, DC, 1986.
9. Glaser, J. A.; Foerst, D. L.; Mckee, G. D.; Quave, S. A.; Budde, W. L. *Environ. Sci. Technol.* **1981**, 15, 1426.
10. Jenkins, T. F.; Grant, C. L. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1326.
11. Brilis, G. M.; Marsden, P. J. *Chemosphere* **1990**, 21, 91.
12. Coover, M. P.; Slim, R. S.; Doucette, W. J. *Assoc. Off. Anal. Chem.* **1987**, 70, 1018.
13. Richards, M.; Campbell, R. M. *LC-GC* **1991**, 9(5), 358.
14. Eichelberger, J. W.; Behymer, T. D.; Budde, W. L. U. S. Environmental Protection Agency, EPA Method 525, Revision 2.1 *Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water*; Finnigan MAT, 1988; p 325.
15. Kim, J. H.; Yook, K. S.; Kim, C. H.; Hong, S. M.; Park, K. B. *Development of Analytical Methods for Priority Pollutants (1st)*; Korea Research Institute of Chemical Technology, 1990.
16. Sheldon, D. W.; Edgar, Jr. W. D. *J. Agric. Food Chem.* **1979**, 27(5), 1075.