

총설

1,4-Dioxane의 분석방법 연구

박선구[†] · 김태호 · 임연택 · 명노일

국립환경과학원 환경측정기준부 유기물질분석연구과

A Study on the Research of Analytical Method for 1,4-Dioxane in Water

Sun-Ku Park[†] · Tae-Ho Kim · Yeon-taek Rim · Nho-Il Myung

Water Quality Research Department, National Institute of Environmental Research, Kyungseo-Dong, Incheon, 404-170, Korea
(Received 3 June 2005, Accepted 3 August 2005)

Abstract

The study was carried out to develop and standardize the analytical method of 1,4-dioxane in water. The National Institute of Environmental Research in Korea has monitored for 1,4-dioxane in water since 1998 and it has been detected in environmental water occasionally. But the environmental pollution and analytical method in water is not well known over the world. The trace analytical method at low- $\mu\text{g/L}$ level is prerequisite in order to evaluate the residue of 1,4-dioxane in water.

Evaluation of the method was demonstrated by comparing and analyzing with liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and purge & trap technique. As a result of experiment by standard solutions and raw samples, the precision and accuracy for three methods were obtained within error rate of about 10%. Therefore, three methods were standardized as official monitoring method in Korea.

Also, a convenient and simple liquid-liquid extraction method for the analysis of 1,4-dioxane in water was developed by combined with gas chromatography/mass spectrometry and applied to the water samples in Korea.

keywords : 1,4-dioxane, Liquid-liquid extraction, Solid-phase extraction, Purge & trap technique

1. 서론

인구도시 집중화와 더불어 급속한 석유화학공업의 발달에 따라 사용되어지고 있는 유해성 유기화학물질의 종류가 다양해지고 그 사용량도 점차 증가되고 있어 수질오염도 점차 심화되고 있는 실정이다. 따라서 상수원수로 사용되고 있는 하천수나 호수수 등에 무수하고 다양한 종류의 수질 오염물질 뿐만 아니라 새로운 오염물질도 발생되고 그 빈도도 증가되고 있는 추세이다.

세계보건기구(WHO)에 의하면 물 중에는 약 2000여 가지의 화학물질이 존재하며, 750여 가지의 물질이 먹는물 중에서 검출되고 있으며, 이중 600여 가지 이상이 유기오염물질로 알려져 있다. 이들 물질 중에는 발암성, 돌연변이성 및 유독성 물질이 포함되어 있어 우리가 매일 마시는 먹는물에 대한 관리의 중요성이 날로 증가되고 있는 실정이다. 특히, 먹는물 중에 휘발성 유기물질, 유기용제, 소독부산물, 페놀, 농약, 다환방향족 탄화수소, 프탈레이트 등의 유기합성화합물 및 중금속, 그리고 최근에 커다란 관심의 대상이 되기 시작한 내분비계장애물질 등 미량유해물질이 인체의 건강에 큰 영향을 미치게 되기 때문에 끊임없는 관심과 지속적인 연구의 대상이 되어 왔다(박, 2005a).

따라서 먹는물 중에 유해물질이 극미량으로 함유되었다 할지라도 인체 건강과 직결되기 때문에 이들에 대한 지속적인 함유실태조사와 인체에 미치는 영향에 대한 안전성 연구가 절대적으로 필요하다.

이러한 먹는물의 안전성을 판단하는 지표가 되는 것은 먹는물 수질기준이다. 먹는물 수질기준의 실효성을 얻기 위해서는 무엇보다도 간편하고 용이하며 신뢰도가 우수한 분석데이터를 산출할 수 있는 분석방법을 마련하는 것이 매우 중요하다.

즉 먹는물 수질기준 설정과 함께 시험방법이 동시에 마련되어야 한다. 따라서 분석방법은 최저의 농도까지 검출할 수 있으며, 일반적이며 가장 보편타당성이 있도록 체계적으로 확립되어야 하며, 이를 위해서는 지속적인 조사연구와 많은 관심도가 요구되어진다.

2004년 1월에 국립환경연구원(2003)에서 실시한 “수돗물에서의 미량유해물질 분석방법 연구 및 함유실태조사” 연구사업 수행결과인 1,4-dioxane이 낙동강수계에서 고농도로 검출되었다는 내용과 함께 외국에서도 수질기준에 없고, 경제적인 적절한 처리기술이 없는 등 세계적으로 관리방안이 없거나 수립하려는 시점에서의 새로운 미량유해물질의 검출 등이 언론에 보도됨에 따라, 1,4-dioxane에 대한 적극적이고 적절한 대처와 함께 새로운 미량유해물질이 포함된 먹는물에 대한 안전성과 신뢰성을 사전에 검증하는데 있어서 이들 미량유해물질에 대한 신뢰도 있는 분석방법 마련

[†] To whom correspondence should be addressed.
nierpsk@hanmail.net

을 위한 연구가 절대적으로 필요하다는 것을 인식하게 되었으며, 환경정책적으로도 좀더 과학적이며 지속적인 조사 연구를 통하여 이를 체계적으로 관리할 필요성과 커다란 관심을 갖게 되는 계기가 되었다(박 등, 2005b).

따라서 2004년 12월에 1,4-dioxane을 먹는물 수질감시항목으로 지정하였으며, 2005년 7월~8월에 시행하여 분기별로 모니터링 하도록 규정하였다.

본 연구에서는 수돗물의 안전성 확보와 신뢰도 향상을 위해, 현재 먹는물 수질기준으로 설정되어 있지 않으나 감시항목으로 설정된 미량유해물질인 1,4-dioxane에 대한 외국의 다양한 분석방법을 비교분석하고, 분석방법에 대한 신뢰도를 검증하는 등의 과학적이고 체계적으로 표준화된 분석방법을 마련하는 과정과 방법, 그리고 액-액 추출법에 의한 새로운 분석방법의 개발에 대하여 기술하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

1,4-Dioxane을 분석하는 4가지 시험방법인 액-액 추출법, 고상추출법, 퍼지 & 트랩 1법(25°C), 퍼지 & 트랩 2법(80°C)의 각각에 대하여 구체적으로 실험에 사용되는 시약 및 기구, 그리고 기기분석 조건 등은 다음과 같다.

2.1. 재료 및 기구

액-액 추출법의 경우, 1,4-dioxane을 분석하기 위해 사용되는 표준원액은 Supelco사의 2,000 mg/L(in methanol)을 사용하였다. 내부표준원액은 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane을 사용하였는데, 1,4-dioxane-d₈은 Aldrich사의 99 atom % D를 사용하였으며, 2-bromo-1-chloropropane은 Supelco사의 2,000 mg/L(in methanol)을 사용하였다. 표준원액과 내부표준원액은 Burdick & Jackson 사의 ACS/HPLC 등급의 methanol을 이용하여 100 mg/L의 농도로 각각 희석하여 표준용액을 제조하여 사용하였다.

추출 용매로는 J.T.Baker사의 methyl tert-butyl ether (MTBE, HPLC용)와 methylene chloride(MC, dichloromethane, HPLC용)를 사용하였다.

액체-액체 추출을 위하여 사용되는 용기는 50 mL의 분액여두를 사용하였으며, 유기용매는 0.1 mL 단위로 눈금이 새겨진 20 mL용 유리재질의 수기를 이용하였다. Sodium chloride는 Sigma사의 순도 99.0% 이상의 A.C.S reagent용을 사용하였고, sodium sulfate는 Sigma-Aldrich사의 99+%

A.C.S reagent의 분말을 사용하였다. 여지는 Whatman사의 IPS(∅90 mm) phase separator를 사용하였다. 농축시 사용되는 질소 가스는 Ultra High Purity을 사용하였다.

고상추출법의 경우, 1,4-다이옥산을 분석하기 위해 사용되는 표준원액 1,4-다이옥산과 내부표준원액 2-bromo-1-chloropropane은 액-액 추출법에서 사용한 시약과 같은 시약을 사용하였고, 액-액 추출법과 같은 방법으로 표준용액으로 희석하여 사용하였다.

고상추출법에서 사용되는 고상칼럼은 Waters사의 스틸렌 디비닐벤젠공중중합체 고상분리관(Sep-Pak®Plus PS-2 Cartridges)과 활성탄 고상분리관(Sep-Pak®Plus AC-2 Cartridges)을 사용하였고, 흡입장치로는 Supelco Visiprep SPE vacuum Manifolds를 사용하였다. 아세톤은 Wako사의 잔류농약시험용 2000인 Acetone 99.8%를 사용하였다. 농축시 사용한 질소 가스는 Ultra High Purity용을 사용하였다.

퍼지 & 트랩 장치는 Termar ALS 3100을 사용하였으며 시료 주입은 Termar Precept II 장치에 의해 자동 주입하였다. GC는 Perkin-Elmer사의 Autosystem을 사용하였고, MS는 Quadrupole type의 Turbomass를 사용하였다.

퍼지 & 트랩법의 경우, 1,4-dioxane을 분석하기 위해 사용되는 표준원액은 Supelco사의 2,000 mg/L(in methanol)을 사용하였다. 내부표준원액은 Supelco사의 fluorobenzene 2,000 mg/L(in methanol)을 사용하였으며, surrogate로는 1,4-dioxane-d₈을 사용하였는데, 1,4-dioxane-d₈은 Aldrich사의 99 atom % D를 사용하였다. 표준원액, 내부표준원액 그리고 surrogate는 Burdick & Jackson 사의 ACS/HPLC 등급의 methanol을 이용하여 100 mg/L의 농도로 각각 희석하여 표준용액을 제조하여 사용하였다(환경부, 2004).

2.2. 기기분석 조건

2.2.1. 액-액 추출법과 고상추출법

GC/MS에 의한 액-액 추출법과 고상추출법의 기기 분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 특히, 1,4-dioxane과 동위원소의 내부표준물질인 1,4-dioxane-d₈의 분리는 쉽지 않다. 그리고 GC는 다양한 종류가 있으므로 각 기기의 특성에 맞게 이들 두 물질을 분리 할 수 있는 최적의 조건을 맞추도록 하여야 하며 특히, purge flow와 purge time 조건에 그 분리가 민감하기 때문에 정밀하게 그 조건을 찾는 것이 매우 중요하다.

Table 1. Condition of GC/MS by liquid-liquid and solid phase extraction method

Column	Ultra-2(25 m × 0.2 mm I.D. × 0.33 μm film thickness)		
Carrier Gas Flow	He at 1 mL/min	Injection Mode	Splitless
Injection Port Temp	200°C	Transferline Temp.	280°C
Oven	35°C(7 min) → 20°C/min → 90°C → 30°C/min → 200°C		
Retention Time	13.42 min	Solvent Delay Time	3.50 min
SIM Mode		The First Selected Ion	The Second and Third Selected Ion
	1,4-Dioxane	88	58, 43
	1,4-Dioxane-d ₈	96	64, 46
	2-Bromo-1-chloropropane	77	79, 41

2.2. 퍼지 & 트랩 방법

퍼지 & 트랩(퍼지온도 20~25°C, 1법)과 퍼지 & 트랩(퍼지온도 80°C, 2법)의 분석조건은 Table 2, Table 3, Table 4과 Table 5에 구체적으로 나타내었다.

기기분석 조건에 따라 1,4-dioxane과 내부표준물질인 1,4-dioxane-d₈의 분리능이 크게 다르므로 물증의 1,4-dioxane의 농도가 비록 선택이온(Selected Ion Monitoring, SIM) 방법에 따라 검출할 지라도 정확하게 정량하기 위해서는 분해능이 좋은 정밀한 분석조건을 찾는 것이 매우 중요하다.

1,4-Dioxane에 대한 다양한 분석방법을 고찰하고 비교·분석한 결과, 크게 4가지 방법으로 분류가 가능하였고, 이

들 4가지 각각의 시험방법에 대한 신뢰도는 실제적인 실험으로 확인 및 검증하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 액-액 추출법

채수하여 냉장보관된 시료와 표준용액을 냉장고에서 꺼내어 상온으로 한 다음 시료 10 mL를 50 mL 분액깔때기에 넣고 내부표준용액을 넣은 후 sodium chloride을 넣어 흔들어 녹인다. MC 20 mL를 넣어 1~2분간 격렬하게 흔들어 추출한 후 물 층은 버리고 MC층은 취한 다음 다시 내부표준용액을 첨가한 시료 10 mL를 추출액에 첨가하여

Table 2. Condition of purge & trap at 20~25°C

Line Temp.	100°C	GC start	DesStart
Valve Temp.	100°C	Cryo focuser	OFF
MCS Line Temp.	100°C	Desorb preheat	220°C
Purge Ready Temp.	30°C	Desorb time	1.0 min
Purge Temp.	30°C	Desorb Temp.	225°C
Prepurge time	0.75 min	Sample drain	OFF
Preheat time	0 min	Bake time	10 min
Sample Temp.	40°C	Bake Temp.	225°C
Sample Heater	OFF	MCS Bake Temp.	180°C
Purge time	11 min	BGB on delay	2.0 min
Dry Purge time	5.0 min	MCS Desorb Temp.	35°C

Table 3. Condition of GC/MS by purge & trap at 20~25°C

Column	Ultra-2 (50 m × 0.2 mm I.D × 0.33 μm film thickness)		
Carrier Gas Flow	He at 0.5 mL/min	Injection Mode	Split (1:200)
Injection Port Temp.	200°C	Transferline Temp.	280°C
Oven	45°C (7 min) → 20°C/min → 180°C (5 min)		
SIM Mode		The First Selected Ion	The Second and Third Selected Ion
	1,4-Dioxane	88	58, 43
	1,4-Dioxane-d ₈	96	64, 46

Table 4. Condition of purge & trap at 80°C

Purge & Trap Condition (Tekmar ALS 3100)	Injection Condition (Tekmar Precept II)
1. Purge Time : 15 min 2. Bake Time : 10 min 3. Pre-Heat Temp : 235°C (1 min) 4. Desorb Temp : 240°C (4 min) 5. MCS Line Temp : 150°C 6. Mount Temp : 80°C 7. Purge Gas : He at 40 mL/min	1. Sweep Needle Time : 1 min 2. Syringe Volume : 5 mL 3. Syringe Rinse Volume : 15 mL (2 times) 4. Transfer Line Rinse : 0.5 min

Table 5. Condition of GC/MS by purge & trap at 80°C

Column	Fused Silica Capillary Column (Chrompack, 60 m × 0.32 mm I.D, CP-SELECT 624 CB DF = 1.8)		
Carrier Gas Flow	He at 1 mL/min	Injection Mode	Split
Source temp	200°C	Transferline temp.	200°C
Oven	50°C (4 min) → 8°C/min → 200°C (2 min)		
SIM Mode		The first Selected Ion	The Second and Third Selected Ion
	1,4-Dioxane	88	58
	1,4-Dioxane-d ₈	64	96
	Fluorobenzene	96	70

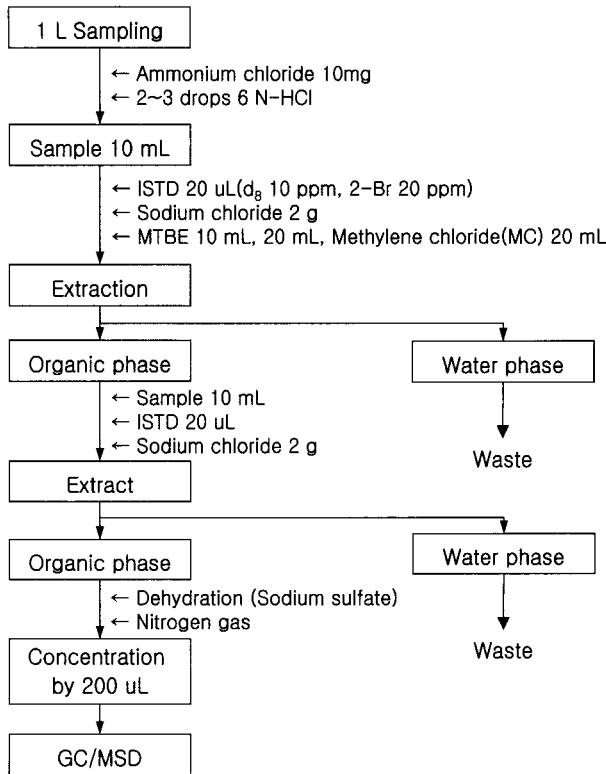


Fig. 1. Flow of 1,4-dioxane analysis by liquid-liquid extraction.

1~2분간 반복 추출하여 MC층을 취한다. MC층에 무수황산 나트륨을 가하여 수분을 제거하고 질소가스로 농축 한 다음 GC/MS로 분석한다. 이때 내부표준용액으로는 2-bromo-1-chloropropane과 동위원소인 1,4-dioxane-d₈을 사용할 수 있다. 이 시험방법에 대한 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.3.2. 고상추출법

스티렌디비닐벤젠공중중합체 고상분리관과 활성탄 고상분리관을 직렬로 연결하여 스티렌디비닐벤젠공중중합체 고상분리관 쪽으로 acetone 10 mL와 정제수 10 mL를 순차적으로 가압 또는 흡입하여 활성화시킨다. 냉장 보관된 시료를 꺼내어 상온으로 한 시료 200 mL에 내부표준용액을 첨가한 다음, 스티렌디비닐벤젠공중중합체 고상분리관 쪽으로 분당 10 mL의 유속으로 흐르게 한 후 활성탄 고상분리관을 분리하여 정제수를 흘려보낸 다음 질소가스를 20분 이상 불어 넣는다. 활성탄 고상분리관을 반대방향으로 한 후 acetone 2 mL로 흘려서 유출액을 질소가스로 1 mL까지 농축하여 GC/MS로 분석한다. 이때 내부표준용액으로는 동위원소인 1,4-dioxane-d₈을 사용한다. 이 시험방법에 대한 흐름도를 Fig. 2에 나타내었다.

2.3.3. 퍼지 & 트랩법

퍼지가스를 40 mL/min의 유속으로 조정 한 다음 퍼지장치에 트랩을 부착하고 퍼지장치의 시린지 밸브를 열어 내부표준용액이 함유된 시료 5 mL를 퍼지용기에 주입하고 퍼지장치의 시린지 밸브를 닫는다. 80°C에서 15분 동안 퍼

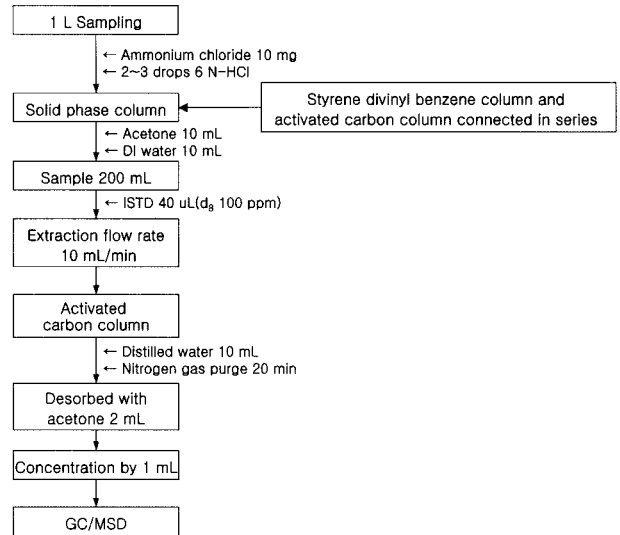


Fig. 2. Flow of 1,4-dioxane analysis by solid phase extraction.

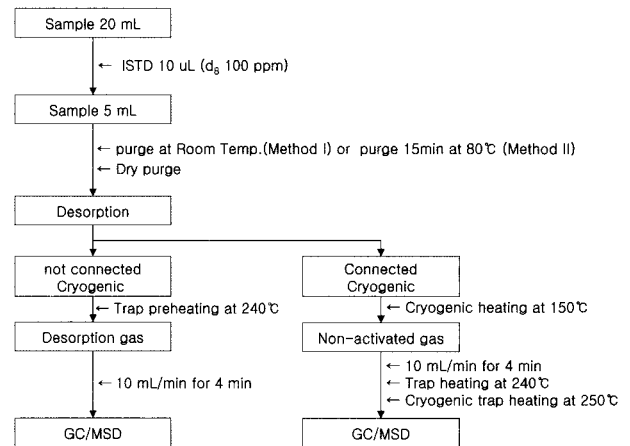


Fig. 3. Flow of 1,4-dioxane analysis by purge & trap.

지한다. 퍼지가 끝나면 트랩내부의 수분을 제거하기 위하여 5분간 드라이 퍼지를 실시한다. 퍼지 & 트랩장치를 탈착모드로 놓고 탈착가스를 통과시키지 아니하면서 트랩을 240°C로 예열한다. 이어서 탈착가스를 10 mL/min의 유속으로 4분 동안 통과시킨다. 이때 가스크로마토그래프의 승온조작을 하여 분리하고 질량분석기로 확인하여 정량분석을 하게 된다. 이때 내부표준용액으로는 동위원소인 1,4-dioxane-d₈을 사용한다. 이 시험방법에 대한 흐름도를 Fig. 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 각국의 1,4-dioxane 분석방법 비교

환경시료 중에 유해화학물질을 분석하는 방법에는 미국의 공정시험방법인 US EPA 방법(먹는물은 500 Series, 하천수는 600 Series, 폐기물은 SW-846 Series)과 미국의 standard 방법, 그리고 일본의 speed '98 방법 이외에도 다양한 방법들이 연구논문에서 소개되어 있다.

1,4-Dioxane을 분석하는 방법 중 미국 EPA의 1624C 방법은 퍼지 & 트랩에 의한 isotope dilution GC/MS법이다. 이 방법은 크게 물과 고체 시료를 대상으로 적용하는데, 물의 경우 5 mL를 스파저에 직접 주입한 다음 불활성 가스로 퍼징하여 분석한다. 고체의 경우 시료 중에 고체가 1% 이하 함유 시 동위원소인 1,4-dioxane-d₈의 내부표준물질이 첨가된 시료 5 mL를 20~25°C에서 퍼징하여 분석한다. 1% 이상의 고체를 함유한 시료는 어느 정도로 농도를 함유하고 있는가에 따라 크게 두 가지로 분류하고 있다. 낮은 농도를 함유하고 있는 경우 시료에 증류수 5 mL와 동위원소의 내부표준물질(1,4-dioxane-d₈)을 첨가한 혼합시료를 75~85°C에서 퍼징하여 분석한다. 높은 농도를 함유한 경우 혼합된 시료를 15~25 mL 원심분리기 튜브에 넣고 5 g ± 1 g까지의 무게를 측정한다. 여기에 methanol 10 mL를 가한 다음, 15~20초 동안 강하게 흔들여 준다. 이때 부유물질은 원심분리기로 가라앉힌다. Methanol 추출량을 10~15 µL 취하여 5 mL의 증류수가 함유된 실린지에 넣어 혼합한 다음, 스파저(sparger)에 넣고 퍼징(purging)시켜 분석한다(US EPA, 1991).

이 방법에 의한 검출 가능한 최소의 농도는 50 µg/L로 높는데, 이것은 1,4-dioxane이 물에 대한 용해도가 좋아 퍼징 효율이 낮기 때문이다. 즉 50 µg/L보다 높은 농도를 함유한 시료만 검출할 수 있는 단점을 갖고 있다. 그리고 많은 고체를 함유한 시료에 대한 검출한계는 140 µg/L로 보고하고 있다. 이상의 50 µg/L의 높은 검출한계는 가능한 낮은 농도까지 분석하여 먹는물의 안전성과 신뢰성을 확보하는데 적합하지 않는 것으로 판단되었다.

미국 EPA의 846 시리즈의 8240A는 주로 폐기물 등의 고체 시료에 적용되나 물과 슬러지 분석에도 적용되고 있다. 이 방법은 200°C 이하의 끓는점을 갖거나 불용성 또는 거의 물에 용해되지 않는 휘발성 유기화합물질을 대상으로 퍼지 & 트랩과 직접주입의 두 가지 방법에 의해 GC/MS로 분석한다. 직접주입방법은 액체의 폐기물을 10 µL 실린지로 취하여 GC에 직접 주입하여 분석한다. 퍼지 & 트랩 방법은 용해도가 큰 화합물의 경우 퍼징 효율이 좋지 않기 때문에 저 분자량의 에테르, 할로겐화 된 탄화수소 등과 같은 화합물은 정량한계가 10배 정도 높다. 이 8240A 방법은 1,4-dioxane 분석에 적용이 가능하지만 퍼지 효율이 낮기 때문에 1,4-dioxane에 대한 재현성이 좋지 않다는 것을 감안하여 정량한계 등 분석데이터의 신뢰도는 언급하고 있지 않고 있다(US EPA, 1992).

미국 EPA 8260B는 폐기물, 물, 지하수 등의 시료에 적용되며, 퍼지 & 트랩, 직접주입, 끓는점 내림 증류, 진공증류의 4가지 전처리방법에 의한 GC/MS로 분석하는 방법들을 기술하고 있다. 이 방법은 주로 끓는점이 200°C 이하인 휘발성유기화합물을 측정하는데 적용된다. 그러나 수용성인 ether(에테르), 할로겐화 된 탄화수소, 방향족, ketone(케톤) 등의 휘발성화합물은 끓는점 내림 증류, 진공증류에 의한 전처리방법을 이용하여 분석한다. 시료 5 mL를 스파저에 주입하여 퍼징시켜 분석하는 퍼지 & 트랩 방법은 그 검출

한계가 100 µg/L인데, 이것은 1624나 8240방법에서와 같이 1,4-다이옥산이 수용성이 매우 커 퍼지 효율이 낮은 결과에 기인된 것이다. 미국 EPA 5031 방법에 기술된 끓는점 내림에 의한 전처리방법을 이용하여 GC/MS로 분석하였을 경우 1,4-dioxane의 검출한계는 12 µg/L이었다. 또한 1,4-dioxane 25 µg/L의 표준용액으로 회수율을 시험한 결과 56%, 그리고 100 µg/L와 500 µg/L로 회수율을 시험한 결과 각각 55%와 54%로 나타났다(US EPA, 1996a).

미국 EPA 8270C는 고상폐기물, 토양, 물 시료에 적용되며, 주로 반 휘발성화합물을 분석하는데 사용되는 방법이며, 크게 시료의 직접주입법과 MC에 의한 용매추출법의 두 가지 전처리 방법이 있다. 시료 직접 주입법은 시료량을 10 µL 주입하여 분석하는 방법이며, MC의 추출법은 추출액을 1 mL까지 농축시킨 후 1~2 µL를 GC/MS에 주입하여 분석하게 된다. 이 방법은 다성분 화합물의 정량분석에는 적당하지 않으며, 특히 1,4-dioxane의 화합물 자체에 대한 분석방법은 언급하고 있지 않았다(US EPA, 1996b).

미국 EPA 5030C방법은 미국 EPA 8260방법을 개선한 것인데, 이 8260방법은 물과 잘 섞일 수 있는 유기화합물을 퍼지 & 트랩으로 분석하면 퍼징 효율이 낮아 검출한계가 10배정도 높을 뿐만 아니라, 검출 할 수 있는 농도가 높고 정밀도가 떨어지는 문제점이 있기 때문에 이를 5030C 방법에서 보완한 것이다. 따라서 스파저 온도를 80°C로 승온하여 가열시키면 퍼지 효율이 높아져 물과의 용해도가 좋은 alcohol, ketone 등의 화합물에 대한 휘발성을 크게하여 감도 및 정량한계를 낮게하여 주게 된다. 일반적으로 퍼지 & 트랩 방법은 한 개의 시료를 퍼지하여 분석한 다음, 다른 시료를 분석하기 전에 스파저내의 오염물질을 제거하기 위해 증류수로 반복해서 수회 세척하는 등의 반복적으로 스파저를 이용하여 분석하는 방법이다. 이때 많은 시료의 분석으로 스파저가 오염되어 세척이 잘 되지 않는 등의 오염물질 제거에 한계로 오염물질이 잔류하였을 경우 80°C로 승온하여 스파저 내의 오염물질을 깨끗이 세척하는 과정을 거치게 된다. 이처럼 80°C의 승온방법은 스파저 내의 오염물질을 제거하기 위한 방법인데, 이 5030C 방법은 80°C의 승온에 의한 퍼지 & 트랩 방법으로서 분석할 때 승온으로 인하여 발생하는 수분을 제거하는 장치가 있다 할지언정 GC/MS에 손상을 줄 가능성이 있을 것으로 판단된다. 이 5030C방법에는 1,4-dioxane 화합물 분석에는 적용하고 있지만 분석데이터의 신뢰도에 대한 내용을 언급하고 있지 않고 있다는 점을 감안할 때, 문제점을 개선할 여지가 있음을 암시하고 있는 것으로 판단되었다(US EPA, 2003).

미국 EPA 8260을 개선하고 향상시킨 방법인 modified 8260방법은 미국 EPA 8260과 5030C를 적절하게 혼합한 방법이며, 물 시료에 적용되는 방법이다. 이 방법은 물과 성질이 유사하여 물에 용해도가 매우 좋은 1,4-dioxane과 같은 화합물의 분석에 적용시키는 방법으로서, 감도를 좋게 하고 검출한계를 높이기 위해 스파저의 온도를 80°C로 승온시켜 분석하는 퍼지-트랩 isotope dilution GC/MS 방법이

다. 이 방법의 검출한계는 2 $\mu\text{g/L}$ 로 상당히 낮게 나타났다(WCAS, 2004).

미국 EPA 8270을 개선하고 향상시킨 방법인 modified 8270 방법은 주로 물 시료에 적용된다. 이 방법은 물 1 L 중에 함유된 1,4-dioxane을 MC 용매로 추출하여 분석하는 액-액 추출법으로 isotope dilution에 의한 GC/MS 방법이다. 이때의 검출한계는 1 $\mu\text{g/L}$ 이다. 1,4-dioxane 2 $\mu\text{g/L}$ 의 표준용액으로 7회 반복 측정하여 정밀도를 시험한 결과, 3.7%의 높은 상대표준편차(RSD %)를 나타내었고, 20 $\mu\text{g/L}$ 의 표준용액에 의한 회수율은 90~105%로 높게 나타났다. 이 modified 8270 방법은 액-액 추출법에 의한 isotope dilution GC/MS 방법으로서, 매우 낮은 농도로 1,4-dioxane이 함유된 먹는물 뿐만 아니라 하천수, 폐수 등의 시료에도 적용이 가능하다. 또한 비용 경제적으로 매우 저렴하기 때문에 미국 EPA에서도 가까운 시일 내에 적용될 것이라고 기술하고 있다(WCAS, 2004).

일본의 경우 일본 수도법은 고상추출법에 의한 isotope dilution GC/MS 방법이다. 이 방법은 먹는물 시료에 적용된다. 이 방법은 활성탄 카트리지와 스티렌디비닐벤젠 카트리지를 직렬로 연결한 다음, 일정한 장치에 연결하여 시료 200 mL를 분당 일정한 량이 유출되도록 가압시킨다. 유출이 완료된 후 활성탄 카트리지를 질소가스로 퍼지하여 건조시킨 다음, 역 방향으로 하여 아세톤을 흘려 보내주고 유출액을 일정량까지 농축하여 GC/MS로 분석한다. 이때의 유효측정농도범위는 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 이지만 실제로 100 $\mu\text{g/L}$ 까지는 분석이 가능하다. 그러나 이 유효측정농도범위를 벗어난 시료의 경우 일정한 비율로 희석하여 분석해야 한다(日本, 2004).

세계보건기구인 WHO에서 제시하고 있는 방법들 중의 하나의 방법은 일본 수도법의 고상추출법과 유사하나 물 1 mL를 hexane : MC를 80:20의 비율로 혼합된 유기용매로 추출한 다음, C18 카트리지에 주입하고 acetonitrile로 탈착하여 GC/MS로 분석하는 방법이다. 이 방법에 의한 정확도는 1 $\mu\text{g/L}$ 의 경우 $1.02 \pm 0.117 \mu\text{g/L}$ 이며, 10 $\mu\text{g/L}$ 와 75 $\mu\text{g/L}$ 에서는 각각 $9.68 \pm 0.72 \mu\text{g/L}$ 과 $71.4 \pm 6.19 \mu\text{g/L}$ 로 나타났다(Akemi ABE, 1997).

Harris 등(1974)에 의한 방법은 어떤 전처리 과정을 거치지 않고 GC/MS에 시료 5 μL 를 직접 주입하여 분석하는 방법이다. 이 연구에서는 3가지 방법으로 실험을 수행하였는데, 첫 번째 방법은 유기화합물 1 μL 를 주입구로 증기화하여 glass frit를 통하여 천천히 질량분석계의 ion source에 직접적으로 주입되도록 하는 방법이다. 두 번째 방법은 첫 번째 방법에서와 같은 방법인데 단지 물 1 μL 를 주입구에 주입하는 것이다. 세 번째 방법은 수용액이나 acetone 용액을 GC/MS에 직접 주입하여 각 유기화합물의 선택된 질량으로부터 측정하는 방법이다. 이러한 방법의 검출한계는 기기 조건 등에 따라 다르지만, 한 예로 시료 주입량이 5 μL 일 때 mass 40~400 amu 범위를 총 5초 동안 scan 하는 방법으로 5 ng까지 정량이 가능한 것으로 연구되어졌고, 깨끗한 지표수 또는 먹는물에 적용이 가능하다(Harris

et al., 1974).

이상에서와 같이 외국에서의 1,4-dioxane에 대한 분석방법을 비교하고 고찰해 본 결과, 미국 EPA에서도 명확하고 확실한 단일의 공인된 분석방법을 확립하지 않고 있었으며, 일본에서는 일반적으로 적용되는 방법이 아닌 일본 자체적으로 개발된 방법임을 알 수 있었다. 이처럼 지금까지 세계적으로 공인된 1,4-dioxane의 분석방법은 없는 것으로 판단되었다.

1,4-Dioxane에 대한 다양한 분석방법들에 대한 비교를 Table 6에 요약하여 나타내었다.

3.2. 1,4-Dioxane 분석방법별 장단점 비교

외국의 다양한 분석방법을 고찰하고 비교·분석한 결과, 1,4-dioxane을 분석하기 위한 전처리방법으로 크게 액-액 추출법, 고상추출법, 퍼지 & 트랩법(퍼지온도 20~25°C), 퍼지 & 트랩법(퍼지온도 80°C) 4가지로 나눌 수 있었으며, 이 4가지 전처리 방법에 대한 분석방법의 장단점은 다음과 같다.

액-액 추출법은 가장 보편적이며 널리 이용되고 경제적인 방법이며, 검출한계가 낮고 재현성이 높으며, 분석단가가 낮아 먹는물 시료뿐만 아니라 하천수, 폐수 등 다양한 시료에도 적용이 가능하나 숙련도가 필요하다. 퍼지 & 트랩법(퍼지온도 20~25°C)은 별도의 전처리가 필요하지 않고 숙련도를 요하지는 않지만 고가의 전처리 장치가 필요할 뿐만 아니라 검출한계가 높고 재현성이 좋지 않아 먹는물 분석에는 용이하지 않다. 퍼지 & 트랩법(퍼지온도 80°C)은 별도의 전처리가 필요하지 않으며 숙련도를 요하지 않고 검출한계가 낮으나 고가의 전처리 장치가 필요할 뿐만 아니라 폐수분석이 불가능하고 수분 발생으로 인한 GC/MS가 손상될 가능성이 있다. 고상추출법은 검출한계가 낮고 재현성이 높아 먹는물 분석에 이용될 수 있으나 분석단가가 높으며, 폐수분석에 적용이 어렵다.

이상에서와 같이 1,4-dioxane 분석을 위한 4가지 전처리 방법들에 대한 장단점을 비교하여 Table 7에 나타내었다.

3.3. 분석방법별 신뢰도 비교·분석

분석데이터의 신뢰도에 영향을 미칠 수 있는 요인은 여러 가지가 있는데, 일반적으로 시료채취 과정, 사용되는 시약의 순도와 초자의 세척 및 건조, 전처리과정, 분석과정, 검량선 작성 등이 있다. 미국 EPA에서는 분석데이터의 신뢰도를 확립하기 위하여 우수실험실 기준(GLP)을 제도적으로 마련하여 운영하고 있다.

1,4-Dioxane의 용도가 산업체에서 다양하게 쓰이고 있음을 감안할 때 분석에 사용되는 유기용매 자체에 1,4-dioxane이 함유되어 있으면 분석데이터의 신뢰도에 커다란 영향을 미칠 수 있기 때문에 이를 확인하는 것이 매우 중요하다. 추출에 사용되는 유기용매 중 1,4-dioxane을 분석한 결과, MTBE의 경우 3개 회사제품 중 1개 제품을 제외한 2개 제품은 1,4-dioxane이 검출되어 분석에 이용할 수가 없었다. 그리고 3개 회사의 MC에 대한 1,4-dioxane 함

Table 6. Comparison of various analytical methods for 1,4-dioxane

	US EPA 600 Series 1624C	US EPA SW 846 Series 8260B	US EPA 8270C ¹⁾	Modified US EPA 8260	Modified US EPA 8270
Pretreatment Method	<ul style="list-style-type: none"> Purge&Trap device · 20~25°C (yes) · 75~85°C (no) ⇒ 1,4-dioxane ※ Cleaning Temp. of sparger:100~125°C 	I. Purge&Trap (5030) II. Direct injection (3585) III. Azeotropic distillation (5031) IV. Vacuum distillation (5032)	I. Direct injection II. Dichloromethane extract · Concentrated by 1 mL, and then 1~2 µL injection · Introduction of various pretreatment method at 3500	<ul style="list-style-type: none"> Purge & trap · Heating of sparger : improvement of the sensitivity 	<ul style="list-style-type: none"> Liquid-liquid extraction method · Isotope dilution · Dichloromethane · Concentrated by 1 mL
Amount of Sample	<ul style="list-style-type: none"> Water : 5 mL • Solid · 1% below : 5 mL injection · 1% upper : methanol extract→mixed with water and then purging 	<ul style="list-style-type: none"> Purge & Trap : 5 mL 	<ul style="list-style-type: none"> Injection amount : within 10 µL 	-	<ul style="list-style-type: none"> · 1 L
Instrument	P&T Isotope Dilution GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Recovery	-	<ul style="list-style-type: none"> Method 5031 · 25 µg/L:56% (RSD 34%) · 100 µg/L:58% (RSD 11%) · 500 µg/L:61% (RSD18%) 	-	-	<ul style="list-style-type: none"> · 20 µg/L (90~105%)
MDL	<ul style="list-style-type: none"> Minimum level : 50 µg/L ※ MDL by solid : 140 µg/kg 	<ul style="list-style-type: none"> Method 5031 : 12 µg/L ※ no recovery by I, II and IV method 	<ul style="list-style-type: none"> Direct injection : ab. 10,000 µg/L 	<ul style="list-style-type: none"> · 2 µg/L ※ PQL : 2.5 µg/L 	<ul style="list-style-type: none"> · 1 µg/L
Accuracy or Precision	-	<ul style="list-style-type: none"> EQL : make Difference with Analytical Condition 	-	-	<ul style="list-style-type: none"> · RSD 3.7% (2 µg/L, 7 times)
Application Field	<ul style="list-style-type: none"> Soil Water etc 	<ul style="list-style-type: none"> Soil waste Water, and ground water etc. 	<ul style="list-style-type: none"> Solid waste Water 	<ul style="list-style-type: none"> Water 	<ul style="list-style-type: none"> Water

1) This method is to application for semivolatile organic compound (ethers), not 1,4-dioxane compound.

※ EQL : Estimated Quantitation limit

PQL : Practical Quantitation limit

(continued)

	Analytical Chemistry	J. Chromatography A	J. Environmental Chemistry	Japan Official method (2003 year)
Pretreatment Method	<ul style="list-style-type: none"> Direct injection 	<ul style="list-style-type: none"> Solid phase extraction ※ Hexane-dichloromethane (80:20) extraction by C18 cartridge and then desorbed with acetonitrile 	<ul style="list-style-type: none"> Solid phase extraction ※ Stylenedivinybenzene connected vertically with activated carbon column and pass the sample and desorbed with acetone 	<ul style="list-style-type: none"> Solid phase extraction ※ Stylenedivinybenzene connected vertically with activated carbon column and pass the sample, and desorbed with acetone
Amount of Sample	Water : 5 µL	Water : 1 mL	-	200 mL
Instrument	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Recovery	-	79~88%	100% upper	-
MDL	Variousness by analytical condition	0.05 µg/L	0.1 µg/L	-
Accuracy or Precision	-	<ul style="list-style-type: none"> 1.02±0.117 (1 µg/L) 9.68±0.72 (10 µg/L) 71.4±6.19 (75 µg/L) 	-	Effective measurement range : 0.5~50 µg/L
Application Field	<ul style="list-style-type: none"> Surface and drinking water Water 	<ul style="list-style-type: none"> Water 	<ul style="list-style-type: none"> Water 	<ul style="list-style-type: none"> Water

Table 7. Comparison of analytical methods for 1,4-dioxane

		NIER	US EPA SW 846 (1624C)	US EPA SW 846 (5030C)	Japan Official method
Analysis Method	Pre- treatment	Liquid-Liquid Extraction	Purge & Trap (method I)	Purge & Trap (method II)	Solid phase extraction
	Instrument	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Pretreatment Principle		<ul style="list-style-type: none"> Extraction of 1,4-dioxane in drinking water by t-butyl methyl ether, and concentration by nitrogen gas 	<ul style="list-style-type: none"> The volatile compounds are transferred from the aqueous phase into the gaseous phase where they are passed into a sorbent column and trapped. After purging completed at 20~25°C, the trap is backflushed and heated rapidly to desorb the compounds into a GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> An inert gas is bubbled through a portion of the aqueous sample at elevated temperature and the vapor is swept through a sorbent column where the volatile components are absorbed. After purging is completed at 80°C, the sorbent column is heated and backflushed with inert gas to desorb the components into a GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> Water sample were passed through activated carbon cartridge and styrene divinyl benzene polymer cartridge. 1,4-Dioxane on activated carbon cartridge was desorbed with 1 mL of acetone. The desorbed solution was directly subjected to GC/MS.
MDL		0.5 µg/L	50 µg/L	3 µg/L	0.5 µg/L
Advantages		<ul style="list-style-type: none"> Low MDL High reproducibility Application for drinking water Application for waste water Low cost 	<ul style="list-style-type: none"> Need not pretreatment like L-L Extraction Need not High quality techniques 	<ul style="list-style-type: none"> Low MDL Need not pretreatment like L-L Extraction Need not High quality techniques 	<ul style="list-style-type: none"> Low MDL High reproducibility Application for drinking water
Disadvantages		<ul style="list-style-type: none"> Low cost Need not pretreatment like L-L Extraction Need good quality techniques 	<ul style="list-style-type: none"> High cost by purge & trap instrument High MDL Non Application for drinking water Low reproducibility Non Application for waste water Poor purging efficiency 	<ul style="list-style-type: none"> High cost by Purge & trap instrument Non Application for drinking water Possibility of low reproducibility Damage of GC/MS caused originated moistures 	<ul style="list-style-type: none"> High cost Non Application for waste water
Analysis Time	Pre- treatment	2 hours	2 hours	2 hours	2 hours
	Instru- mental Analysis	20 min			

* Analysis time is to the best and stable condition of GC/MS.

유여부를 확인한 결과, 모든 제품에서 함유되어 있지 않아 이 용매를 추출용매로 이용하여 분석하는 것이 좋을 것으로 판단되었다.

4가지 전처리 방법에 의한 분석데이터의 정밀도 및 정확도 등의 신뢰도는 표준용액 및 실제시료를 이용하여 비교 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

3.3.1. 액-액 추출법

2개의 내부표준물질인 2-bromo-1-chloropropane(2-Br)과 1,4-dioxane-d₈(D₈)을 이용하고, 추출용매인 MTBE와 MC를 사용하였을 때 분석데이터의 신뢰도를 각각 비교한 결과는 다음과 같다.

내부표준물질 2-bromo-1-chloropropane과 1,4-dioxane-d₈이

함유된 0.5~400 µg/L 범위의 10개 농도로 검량선을 작성하여 직선성을 비교한 결과, 두 내부표준물질 모두에서 우수하게 나타났으나 2-bromo-1-chloropropane의 R²가 0.9989로 1,4-dioxane-d₈의 0.9999보다 다소 낮은 직선성을 보여주었다.

두 내부표준물질이 포함된 0.5 µg/L와 1.0 µg/L의 표준용액으로 용매 MTBE로 10회, MC로 8회 측정하여 정밀도(SD)와 검출한계를 비교한 결과, 정밀도(SD)는 두 용매와 두 내부표준물질 모두에서 좋게 나타났으나 용매별로 정밀도(SD) 비교시 MTBE가 MC보다 다소 좋았으며, 내부표준물질에서는 1,4-dioxane-d₈이 2-bromo-1-chloropropane 보다 더 좋게 나타났다. 검출한계는 MTBE가 MC보다 낮게 나타났다. 내부표준물질의 경우, 1,4-dioxane-d₈이 2-bromo-1-

chloropropane 보다 낮게 나타났다. 두 용매와 두 내부표준 물질에 대한 검량선, 정밀도(SD) 및 검출한계는 Table 8에 구체적으로 나타내었다.

두 내부표준물질이 포함된 표준용액 25, 50 및 100 µg/L와 실제시료인 DR 정수장의 원수 및 정수, 그리고 방류수 및 2개의 하천수는 MTBE로, 표준용액 10 µg/L는 MC로 추출하여 용매별 및 내부표준물질별로 정밀도와 정확도를 시험하여 비교한 결과, 정밀도는 MTBE와 MC에서 각각 4%와 7%이내였으며, 정확도는 두 용매 모두 약 10% 이내로 나타났다. 내부표준물질에서의 정밀도는 1,4-dioxane-d₈이 2-bromo-1-chloropropane 보다 다소 우수하게 나타났으나, 정확도는 MTBE에서 2-bromo-1-chloropropane이 1,4-dioxane-d₈보다 다소 우수하였으나, 일정한 차이에 의해 구별할 수 있을 정도로 나타나지 않았다.

국제적으로 정밀도가 10% 이하이면 신뢰도가 우수하다고 보고하고 있는 사실로 보아 이상의 용매별, 내부표준물질별로 정밀도가 10% 이내로 나타나 이 방법에 의한 분석 데이터의 신뢰도는 우수한 것으로 평가되었다. 그 구체적인 것은 Table 9에 나타내었다.

두 내부표준물질이 포함된 표준용액 5 µg/L, 50 µg/L는

MTBE 10 mL로, 표준용액 1 µg/L, 10 µg/L는 MTBE 20 mL, 그리고 MC 20 mL로 회수율을 비교한 결과, 용매별로는 MTBE 10 mL(50~60%) < MTBE 20 mL(65~75%) < MC 20 mL(94~101%) 순으로 회수율이 높게 나타났는데, 이것은 용매의 화학적 성질의 차이로 인한 solvent partitioning effect의 원인인 것으로 판단된다. 내부표준물질의 경우 회수율은 MTBE 20 mL에서 1,4-dioxane-d₈이 2-bromo-1-chloropropane이 비슷하였으나 2-bromo-1-chloropropane이 1,4-dioxane-d₈보다 약간 더 높게 나타났다. MC 20 mL에서의 회수율도 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane이 거의 비슷하게 나타났으나 1,4-dioxane-d₈이 2-bromo-1-chloropropane보다 약간 더 높은 회수율을 보여 주었다. 여기에 대한 구체적인 데이터는 Table 10에 나타내었다.

3.3.2. 고상추출법

일본의 수도법인 고상추출법에 대한 신뢰도를 확인하기 위해 먼저 내부표준물질인 1,4-dioxane-d₈을 이용하여 0.5~100 µg/L의 범위에서 8개 농도로 검량선을 작성한 결과, R²가 0.9999로 우수한 직선성을 보여주었다. 이때 검량선 작성은 일본의 방법대로 1,4-dioxane-d₈의 내부표준물질로

Table 8. Calibration curve, precision (SD) and method detection limit (MDL) by liquid-liquid extraction method

Solvent	MTBE 10 mL		MC 20 mL	
	0.5 µg/L		1.0 µg/L	
STDS Conc.	0.5 µg/L		1.0 µg/L	
ISTD	D ₈	2-Br	D ₈	2-Br
S.D	0.03	0.08	0.06	0.21
R ²	0.9999	0.9989	0.9993	0.9991
Calibration Curve	Y=0.051X+0.0817	Y=0.0044X+0.0086	Y=0.8650X+0.0518	Y=0.8758X+0.0087
MDL	0.12	0.66	0.19	0.70

※ STDS : Standard Solution, ISTD : Internal Standard

Table 9. Comparison of precision and accuracy by liquid-liquid extraction method

Solvent	Divides		One time	Two time	Three time	Four time	Five time	Average	S.D	RSD (%)	Accuracy (%)	
MTBE 10 mL	STDS	25 µg/L	D ₈	27.6	27.5	28.4	28.4	28.0	28.0	0.42	1.49	+12.0
			2-Br	24.5	23.2	24.0	24.9	23.4	24.0	0.71	2.95	-4.0
		50 µg/L	D ₈	53.4	56.1	57.0	56.6	54.8	55.6	1.49	2.67	+11.2
			2-Br	52.7	51.5	50.6	51.1	54.2	52.0	1.43	2.74	+4.0
		100 µg/L	D ₈	108.6	106.6	111.6	109.1	108.7	108.9	1.78	1.64	+8.9
			2-Br	111.5	107.7	108.4	104.9	104.9	107.5	2.76	2.56	+7.5
	RS	Treated water	D ₈	1155.9	1154.2	1147.3	1142.8	1161.6	1149.7	9.36	0.81	-
			2-Br	1327.7	1467.5	1403.5	1364.2	1390.0	1387.6	46.89	3.38	-
		Raw water1	D ₈	28.4	28.7	28.6	29.1	29.4	28.7	0.38	1.32	-
			2-Br	29.6	29.6	29.6	29.0	29.5	29.2	0.58	1.98	-
		Raw water2	2-Br	56.9	56.8	56.9	56.2	55.9	56.5	0.46	0.82	-
		DR raw water	2-Br	18.8	18.2	19.1	18.8	19.2	18.8	0.39	2.07	-
DR finished water	2-Br	20.5	19.3	19.6	20.6	20.2	20.0	0.57	2.84	-		
MC 20 mL	STDS	10 µg/L	D ₈	10.88	10.71	11.13	10.83	10.92	10.89	0.15	1.41	+8.94
			2-Br	10.83	10.77	9.61	9.25	9.43	9.98	0.76	7.63	-0.22

※ STDS : Standard Solution, RS : Raw Sample

Table 10. Comparison of recovery rate with MTBE and MC solvent by liquid-liquid extraction method

Solvent		STDS ($\mu\text{g/L}$)	ISTD	Rec-1 (%)	Rec-2 (%)	Rec-3 (%)	Rec-4 (%)	Rec-5 (%)	Average	S.D
MTBE	10 mL	5	2-Br	48.06	48.18	49.14	51.70	48.74	49.16	1.5
		50	2-Br	63.99	63.06	63.47	59.96	59.64	62.02	2.1
	20 mL	1	D8	63.47	60.27	70.56	72.38	67.11	66.76	5.0
			2-Br	71.43	63.79	65.23	82.64	72.80	71.18	7.5
		10	D8	77.03	70.94	69.88	66.53	77.07	72.29	4.6
			2-Br	76.23	72.76	78.07	68.60	79.01	74.93	4.3
MC 20 mL	1	D8	86.10	79.67	89.75	91.21	85.71	86.49	4.5	
		2-Br	82.06	79.60	87.90	86.19	91.43	85.44	4.7	
	10	D8	102.46	103.59	105.33	99.74	97.79	101.78	3.0	
		2-Br	96.27	95.79	95.66	93.77	92.90	94.88	1.5	

스파이킹(spiking)하지 않고 작성하였다. 그러나 좀더 정확한 정량분석을 하기 위해서는 스파이킹하여 검량선을 작성하는 것이 더 좋은 신뢰도를 산출할 수 있을 것으로 판단된다. 표준용액 0.5 $\mu\text{g/L}$ 를 이용하여 12회 반복 측정 하였을 때 검출한계는 0.22 $\mu\text{g/L}$ 를 나타내었다(Table 11).

내부표준물질 1,4-dioxane- d_8 이 함유된 표준용액 25, 50, 100 $\mu\text{g/L}$ 를, 50배 희석한 처리수, 그리고 하천수를 각각 5회 반복 측정하여 정밀도와 정확도를 비교한 결과, 표준용액에서의 정밀도와 정확도는 각각 5%와 8% 이내였으며, 처리수의 정밀도는 약 1%였고, 하천수는 1% 이내로 나타났다. 2회와 3회의 하천수 시험에서는 고상카트리지로부터 시료가 유출되는 시간이 4시간 이상 소요되어 하천수나 폐수에서의 고상추출법을 이용한 1,4-dioxane의 분석을 적용하는 것이 어려울 것으로 판단되었다. 2회와 3회의 하천수 시료의 정량분석시 1,4-dioxane- d_8 (M+98)의 면적과 1,4-dioxane(M+88)의 면적이 다른 시료의 면적보다 상대적으로 적었으나 M+98과 M+88의 두 면적이 동일하게 줄어들어 결국은 실제적인 농도는 다른 시료와 같은 결과 도출하게 되었다. 이때의 하천수 탁도는 2.4 NTU이었다. 그 구체적인 데이터는 Table 12에 나타내었다.

3.3.3. 퍼지-트랩법

스파이킹의 온도를 20~25°C(1법)와 80°C(2법)에서 퍼징하였을 때의 신뢰도를 비교하기 위해서, 1법의 경우 25~500 $\mu\text{g/L}$ 범위의 농도로, 2법은 1~30 $\mu\text{g/L}$ 범위의 농도로 검

량선을 작성한 결과, R2가 각각 0.9896과 0.9997의 직선성을 보여 주었다(Table 13). 1법의 경우 500 $\mu\text{g/L}$ 를 분석한 다음 스파이킹을 여러번 세척한 다음, blank 시험을 한 결과, 1,4-dioxane이 10%이상 검출되어 이전 실험에서의 1,4-dioxane 양이 완전히 제거되지 않고 잔류되어 있음을 알 수 있었다. 또한 내부표준물질 1,4-dioxane- d_8 을 2개의 증류수(blank-1과 2)에 각각 50 $\mu\text{g/L}$ 를 첨가하여 시험한 결과, 10배 정도 더 높게 나타났는데, 이것은 퍼징 효율이 낮아 시스템 내부의 오염에 의한 것으로 판단되었다(Table 14).

1법은 50 $\mu\text{g/L}$ 로, 2법은 1.5 $\mu\text{g/L}$ 로 수회 측정하여 검출한계를 비교한 결과, 각각 30.4 $\mu\text{g/L}$ 와 0.5 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다(Table 15).

따라서 퍼지-트랩 1법은 기기적인 분석과정에서 분석 데이터의 신뢰도에 커다란 오차를 유발 할 수 있어 1,4-dioxane의 시험방법으로는 적당하지 않음을 알 수 있었다.

1법은 내부표준물질 1,4-dioxane- d_8 이 포함된 표준용액 25, 50, 그리고 100 $\mu\text{g/L}$ 와 실제시료인 2개의 정수 및 원수로, 2법은 내부표준물질 D8이 포함된 표준용액 25, 50, 그리고 100 $\mu\text{g/L}$ 로 정밀도와 정확도를 비교한 결과, 1법의 경우 정밀도는 각각의 시료별로 매우 많은 차이가 있어 좋지 않은 것으로 나타났으며, 2법은 2.3~6.8%로 우수하게 나타났다. 여기에 대한 구체적인 데이터는 Table 16에 나타내었다.

Table 11. MDL by solid-phase extraction method

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ave.	S.D	MDL
Conc. ($\mu\text{g/L}$)	0.55	0.48	0.45	0.46	0.45	0.44	0.36	0.41	0.37	0.38	0.37	0.32	0.42	0.06	0.22

Table 12. Comparison of precision for standard solution, treated water and raw water by solid-phase extraction method

		One time	Two time	Three time	Four time	Five time	Average	S.D	RSD (%)	Accuracy (%)
STDS	25 $\mu\text{g/L}$	23.1	26.2	25.8	25.8	24.8	25.14	1.25	4.98	0.56
	50 $\mu\text{g/L}$	57.1	54.3	51.0	53.3	54.2	53.98	2.19	4.06	7.96
	100 $\mu\text{g/L}$	99.4	98.9	99.6	99.8	99.2	99.38	0.35	0.35	-0.62
Treated water		1127.3	1153.5	1126.4	1145.2	1128.1	1136.1	12.47	1.10	-
Raw water		29.38	29.13	28.90	29.45	29.47	29.27	0.25	0.84	-

Table 13. Comparison of calibration curve by purge&trap 1 at 25°C and 2 at 80°C

	Purge&Trap 1 at 25°C	Purge&Trap 2 at 80°C
Conc. (µg/L)	25, 50, 100, 200, 500	1, 5, 10, 20, 30
Calibration Curve	Y=0.0148X + 0.33	Y=0.0770X + 0.0228
R ²	0.9896	0.9997

Table 14. Reliability of calibration curve by purge&trap 1 at 25°C

Conc. (µg/L)	1,4-Dioxane	1,4-Dioxane-D ₈	Area ratio
0	0	28	0.0000
25	17	22	0.7727
50	52	61	0.8525
100	91	40	2.2500
200	124	36	3.4444
500	265	35	7.5714
Blank-1	502	440	1.1409
Blank-2	0	420	0.0000

3.4 정도관리 차트에 의한 분석데이터의 신뢰도 검증

1,4-Dioxane의 분석방법으로 산출된 분석데이터의 신뢰도 검증은 수질관리를 효율적으로 하는데 가장 기본적인면서도 중요한 밑바탕이 된다(Storer et al., 1993b; Tayler, 1987a). 따라서 분석데이터의 신뢰도를 검증하는 방법으로서 미국 EPA의 통계적인 방법을 이용한 정도관리차트(Quality Control Chart)에 따라 수회 측정하여 평균값과 표준편차로부터 허용한계값(CL)과 경고한계값(WL)을 산출한 다음, 분석자료 하여금 이들 값을 초과하였을 때 어느 시점에 어떻게 개

입하여 조치하는가로 검증하고 있다(Canada, 1994; Storer et al., 1993a; Tayler, 1987b). 허용한계값을 초과하였을 경우 재측정을 실시하며 그 값이 또 초과 하였을 때 동일한 방법으로는 더 이상 측정하지 않고 시정조치를 취한다. 경고한계값을 초과하였을 경우 2회 연속하여 반복 측정하고 또 그 결과가 초과하면 다시 한번 재측정하며 또 초과시에는 더 이상 측정하지 않고 시정조치를 내린다.

이상 미국 EPA에서와 같은 정도관리 차트에 따라 통계적인 방법에 의한 액-액 추출법과 고상추출법에 대한 신뢰도를 검증하는 수단은 다음과 같다.

- 산술평균 : $Average = \pm \frac{\sum X_i}{N}$
- 표준편차 : $S.D = \sqrt{\frac{\sum (X_i - Average)^2}{(N - 1)}}$
- 허용한계 : $CL = Average \pm (3XS.D)$
- 경고한계 : $WL = Average \pm (2XS.D)$

3.4.1. 액-액 추출법

액-액 추출법의 정도관리 차트에 따라 신뢰도를 검증하기 위해서 내부표준물질 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane이 포함된 표준용액 25, 50, 100 µg/L 각각에 5회 반복 측정된 결과, 표준편차는 0.64~5.69의 범위를 나타내었다(Table 17).

내부표준물질 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane이 포함된 표준용액 25 µg/L로 5회 측정된 결과, 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane의 평균값은 각각 24.0 µg/L

Table 15. Comparison of MDL by purge&trap 1 at 25°C and 2 at 80°C

	STDS	1	2	3	4	5	6	7	Aver.	S.D	MDL
P&T 1	50 µg/L	35.30	42.72	56.53	42.81	56.81	-	-	46.83	9.48	30.37
P&T 2	1.5 µg/L	1.99	1.72	1.49	1.61	1.80	1.96	1.66	1.75	0.18	0.47

Table 16. Precision of standard solution and raw water by purge&trap 1 at 25°C and 2 at 80°C

		One time	Two time	Three time	Four time	Five time	Average	S.D	RSD (%)	
P&T 1	STDs	25 µg/L	21.8	26.1	27.0	25.8	22.9	24.7	2.2	9.0
		50 µg/L	35.3	42.7	56.5	42.8	56.8	46.8	9.5	20.2
		100 µg/L	99.2	101.6	100.6	103.9	103.2	101.7	1.9	1.9
	RW	DR finished water	52.8	47.0	45.7	49.7	56.2	50.3	4.3	8.5
		CS Raw water	19.8	18.2	15.4	20.4	16.6	18.1	2.1	11.6
		CS finished water	28.6	24.6	21.9	32.9	18.1	25.2	5.8	22.8
P&T 2	STDs	25 µg/L	25.2	27.1	22.6	24.2	25.8	25.0	1.7	6.8
		50 µg/L	48.3	49.9	48.5	52.8	51.5	50.2	1.9	3.9
		100µg/L	101.0	96.5	102.8	99.4	100.3	100.0	2.3	2.3

Table 17. Precision of standard solution by liquid-liquid extraction method.

ISTD	D ₈			2-Br		
	Conc. (µg/L)	SD	RSD (%)	Conc. (µg/L)	SD	RSD (%)
Conc. (µg/L)	100	50	25	100	50	25
SD	2.00	2.70	0.64	5.69	1.81	0.96
RSD (%)	1.80	4.90	2.31	5.28	3.49	4.08

와 25.0 $\mu\text{g/L}$ 로, 표준편차는 각각 0.96와 0.64의 값을 나타내었다. 정도관리 차트에 따라 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane의 허용상한값(UCL)은 26.1 $\mu\text{g/L}$ 와 29.2 $\mu\text{g/L}$, 허용하한값(DCL)은 21.9 $\mu\text{g/L}$ 와 26.7 $\mu\text{g/L}$, 경고상한값(UWL)은 25.4 $\mu\text{g/L}$ 와 28.8 $\mu\text{g/L}$, 경고하한값(DWL)은 22.6 $\mu\text{g/L}$ 와 27.2 $\mu\text{g/L}$ 로 각각 산출되었다 또 다시 6회 반복측정한 결과 내부표준물질 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane 모두 경고상하한값 범위이내로 산출되었다. 표준용액 50 $\mu\text{g/L}$ 와 100 $\mu\text{g/L}$ 의 경우 5회 반복측정하여 평균값과 표준편차를 구한 다음, 정도관리 차트에 따라 6회 반복측정한 결과, 2-bromo-1-chloropropane이 함유된 50 $\mu\text{g/L}$ 만 경고상하한값 범위 이내로 들어오고, 나머지는 모두 허용상하한값의 범위내의 값을 나타내었다.

실제시료 하천수를 5회 측정된 결과, 내부표준물질 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane의 평균값은 각각 29.2 $\mu\text{g/L}$ 와 28.7 $\mu\text{g/L}$, 표준편차는 각각 0.58와 0.38의 값을 나타내었다(Table 18).

정도관리 차트에 따라 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane의 허용상한값은 31.0 $\mu\text{g/L}$ 와 29.9 $\mu\text{g/L}$, 허용하한값 27.5 $\mu\text{g/L}$ 와 27.6 $\mu\text{g/L}$, 경고상한값 30.4 $\mu\text{g/L}$ 와 29.5 $\mu\text{g/L}$, 경고하한값은 28.1 $\mu\text{g/L}$ 와 28.0 $\mu\text{g/L}$ 로 각각 산출되었으며 다시 6회와 5회 반복측정한 결과, 내부표준물질 1,4-dioxane-d₈이 1회에 허용상한값이내임을 제외하고는 모두 경고상하한값 범위 이내로 나타났다.

실제시료 처리수의 경우 5회 측정값으로부터 평균값과 표준편차를 구한 다음 정도관리 차트에 따라 신뢰도를 검증한 결과, 내부표준물질 1,4-dioxane-d₈과 2-bromo-1-chloropropane 모두 허용상하한 범위내의 값을 산출하여 분석데이터의 신뢰도가 우수함이 입증되었다.

따라서 상기방법에 의한 분석데이터의 신뢰도를 미국 EPA의 정도관리차트에 따라 통계적으로 검증한 결과, 우수한 것으로 평가되었다. 그 구체적인 결과는 Fig. 4와 5에

나타내었다.

3.4.2. 고상추출법

내부표준물질 1,4-dioxane-d₈이 포함된 표준용액 25와 50 $\mu\text{g/L}$ 로 5회 측정된 결과, 평균값은 25.1과 54.0 $\mu\text{g/L}$, 표준편차는 1.25와 2.19로 나타났으며, 이값으로부터 허용상한값은 28.9와 60.6 $\mu\text{g/L}$, 허용하한값 21.4와 47.4 $\mu\text{g/L}$, 경고상한값 27.6과 58.4 $\mu\text{g/L}$, 경고하한값 22.6과 49.6 $\mu\text{g/L}$ 로 산출되었다. 이 값을 토대로 분석데이터의 신뢰도를 확인 및 검증하기 위해서 다시 5회 측정된 결과, 모두 경고상하한값 범위 이내로 산출되었다.

내부표준물질 1,4-dioxane-d₈이 포함된 처리수와 하천수를 5회 측정된 결과, 평균값은 1136.1과 29.3 $\mu\text{g/L}$, 표준편차는 12.5와 0.2를 나타냈으며, 이 값으로부터 허용상한값은 1173.5와 30.0 $\mu\text{g/L}$, 허용하한값 1098.7과 28.5 $\mu\text{g/L}$, 경고상한값 1161.1과 29.8 $\mu\text{g/L}$, 경고하한값 1111.2와 28.8 $\mu\text{g/L}$ 로 산출되었다. 다시 5회 반복측정한 결과 모두 경고상하한값 범위 이내로 나타나 이 방법에 의한 분석데이터의 신뢰도는 우수한 것으로 검증되었다.

이상의 방법에 따라 분석데이터의 신뢰도는 미국 EPA의 정도관리차트에 따라 통계적으로 검증한 결과, 액-액 추출법과 유사하게 우수한 것으로 평가되었다. 그 구체적인 결과는 Table 19와 Fig. 6에 나타내었다.

3.5. 분석방법의 과학적 표준화 시스템 구축

먹는물 수질기준은 인체의 건강과 직결되기 때문에 먹는물 중에 수질오염물질이 어느정도 함유되어 있는가를 정확하게 파악하는 것이 먹는물의 안전성과 신뢰성을 확보하는데 매우 중요하다. 이러한 오염물질의 함유정도를 정확하게 파악하기 위해서는 신뢰도 있는 분석방법이 설정되어야 한다. 최적의 분석방법 설정은 다양한 방법과 과정을 통하여 측정분석데이터를 산출하고 그 산출된 분석데이터는 신뢰

Table 18. Precision of raw water by liquid-liquid extraction method

ISTD	2-Br-1-Cl-propane		1,4-Dioxane-d ₈	
	Treated water	Raw water	Treated water	Raw water
Average for 5 times test	1387.6	29.2	1149.7	28.7
S.D	46.89	0.58	9.36	0.38
UCL	1528.3	31.0	1177.7	29.9
DCL	1246.9	27.5	1121.6	27.6
UWL	1481.4	30.4	1168.4	29.5
DWL	1293.8	28.1	1130.9	28.0

Table 19. Comparison of precision for standard solution and raw water by solid-phase extraction method

	Standard Solution		Raw Water	
	25 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	Treated Water	Raw Water
Average	25.1	54.0	1136.1	29.3
S.D	1.25	2.19	12.5	0.2
UCL	28.9	60.6	1173.5	30.0
DCL	21.4	47.4	1098.7	28.5
UWL	27.6	58.4	1161.1	29.8
DWL	22.6	49.6	1111.2	28.8

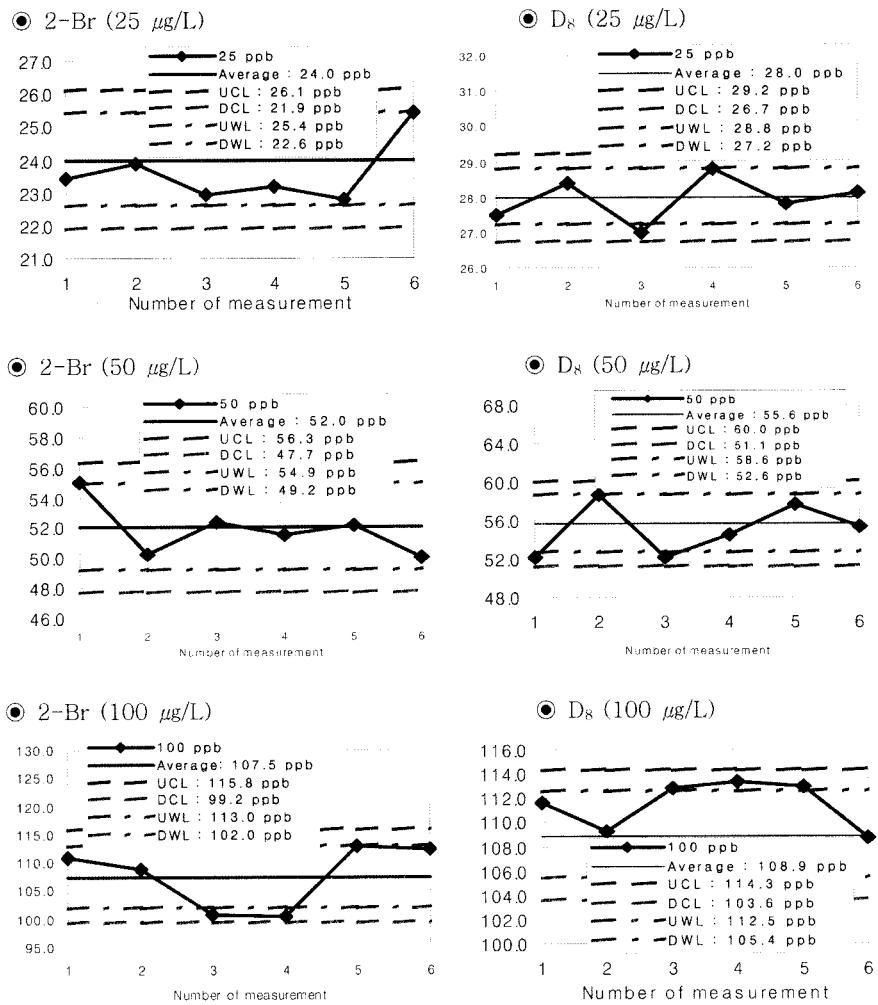


Fig. 4. Control chart for standard solution by liquid-liquid extraction method.

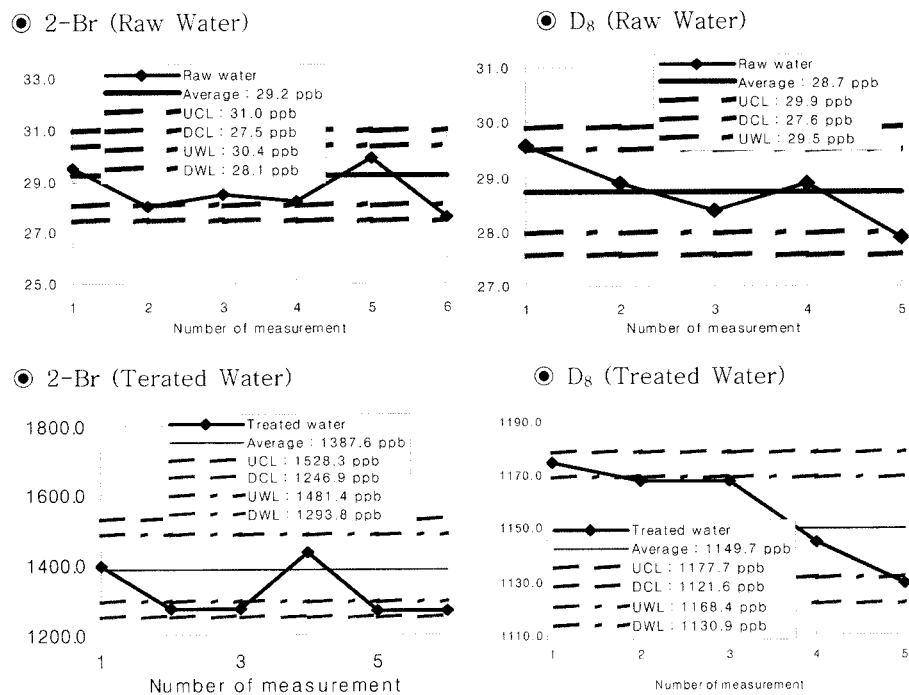


Fig. 5. Control chart for raw water and treated water by liquid-liquid extraction method.

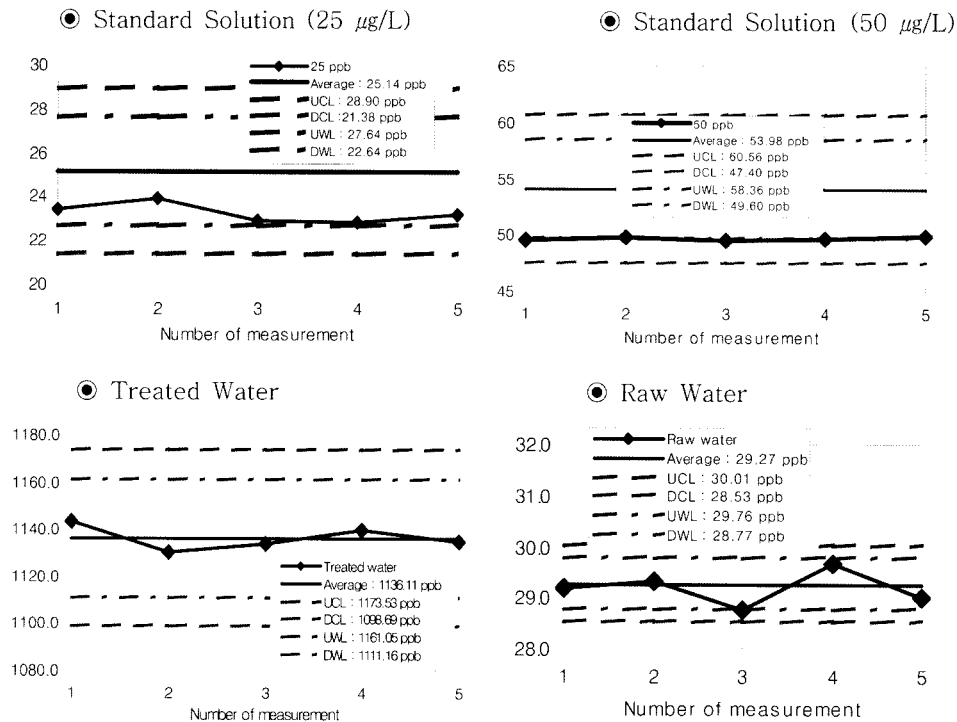


Fig 6. Control chart for raw water and treated water by solid-phase extraction method.

도를 검증하는 방법에 따라 확인하는 등의 과학적인 근거 하에 표준화하여야 공신력이 있을 뿐만 아니라 국제적으로 공인될 수 있다.

따라서 과학적인 근거하에 분석방법의 표준화는 다음과 같이 수행되어야 할 것으로 판단되어진다.

첫째, 외국의 분석방법을 조사하고 다양한 분석방법들을 비교·분석하는 등 분석방법들에 대하여 면밀한 조사가 이루어져야 한다. 둘째, 설정된 분석방법은 경제적이고 간편하며 용이한 동시분석방법 위주로 정밀도, 정확도 및 회수율 등을 통계적인 방법에 따라 확인하고 검증하여 분석데이터의 신뢰도가 우수한지를 검증하여야 한다. 셋째, 분석데이터의 신뢰도가 우수하다고 검증되고 확인된 방법을 최적의 분석방법으로 설정한다. 넷째, 측정분석 데이터 등의 자료를 토대로 관련 전문가들로부터 분석방법에 대한 자문의견을 수렴하여 개선 및 보완하여야 한다. 다섯째, 먹는물 수질공정시험방법 및 감시항목 시험방법으로 표준화하여야 한다. 여섯째, 정기적인 모니터링에 의한 신뢰도 있는 분석데이터를 산출할 수 있도록 측정분석관련 기관들에게 동 시험방법을 교육시켜야 한다.

지금까지는 분석데이터의 신뢰도를 확인하고 검증하여 분석방법을 설정하기 위한 조사가 매우 미흡하였으며 그 관심도도 매우 부족한 실정이었으나, 향후에는 보다 신뢰도 있는 분석방법을 설정하기 위해서 심도있는 조사를 위한 많은 예산 지원과 환경정책의사 결정자들의 많은 관심과 배려가 있어야 한다.

4. 결론

1,4-Dioxane의 분석방법은 국제적으로 공인된 공정시험방

법이 일본을 제외하고는 없는 실정이며, 일본도 그 나라 자체에서 개발된 기구나 재료를 사용해야하는 시험방법으로서 누구나 보편적이며 간편하게 이용할 수 있는 분석방법이 아니다. 미국 EPA에서도 이에 대한 다양한 분석방법을 연구하고 있으나 액-액 추출법이 신뢰도가 우수하고 경제적으로도 저렴하여 조만간에 이를 활용할 것이라 보고하고 있다. 본 연구에서는 신뢰도가 우수할 뿐만 아니라 가장 보편적이고 용이하며 간편하고 경제적으로도 비용이 저렴한 액-액 추출법을 개발하였다. 1,4-Dioxane에 대한 분석방법의 연구결과는 다음과 같다.

첫째, 액-액 추출법, 고상추출법 및 퍼지-트랩 2법은 측정 분석데이터의 정밀도가 10% 이내의 오차로 나타나 신뢰도가 우수하여 모두 표준화된 분석방법인 먹는물 수질감시항목으로 채택하였다.

둘째, 액-액 추출법의 경우 용매별 회수율은 MTBE 10 mL(50~60%) < MTBE 20 mL(65~75%) < MC 20 mL(94~101%) 순으로 높게 나타났다.

셋째, 퍼지-트랩 1법은 검출한계가 높고, 재현성이 좋지 않아 표준분석방법으로 부적당하였다.

넷째, 미국 EPA의 통계적인 방법에 의한 정도관리 차트에 따라 액-액 추출법과 고상추출법에 대한 분석데이터의 신뢰도를 검증한 결과 두 방법 모두 분석데이터가 경고상한값 또는 허용상한값의 범위내로 우수한 결과를 나타내었다.

다섯째, 분석데이터의 신뢰도를 검증하고 확인하는 등 과학적인 근거하에 분석방법을 개발하고 체계적으로 표준화하여 국제적으로 공인받기 위해서는 좀더 심도있는 조사연구와 많은 예산확보 등 환경정책적으로 커다란 관심과 배려가 있어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

- 국립환경연구원, 수돗물에서의 미량유해물질 분석방법연구 및 함유실태 조사 (2003).
- 박선구, 수돗물에서 미량유해물질 관리방안, *워터저널*, pp. 71-84 (2005a).
- 박선구, 임연택, 1,4-다이옥산 분석방법의 과학적 표준화 체계 구축, 수질측정 첨단 기술 동향과 정도향상 전략 (2005년 세계 물의 날 기념 국제 세미나), 국립환경연구원, pp. 75-98 (2005b).
- 환경부, 먹는물수질감시항목 운영지침 및 시험방법 (2004).
- 日本, 新しい水質基準の制度の制定・改正, 固相抽出-가스 크로마토그래프-質量分析法. ここで対象とする項目は, 1,4-ツオキサンである (2004).
- Akemi ABE, Determination Method for 1,4-Dioxane in Water Samples by Solid Phase Extraction - GC/MS, *Journal of Environmental Chemistry*, 7(1), pp. 95-100 (1997).
- Canada Centre for Inland Waters, *Manual of Analytical Methods, Major ions and Nutrients*, Ontario, Canada, 1, p. 1 (1994).
- Harris, L. E., Budde, W. L. and Eichelberger, J. W., Direct Analysis of Water Samples for Organic Pollutants with Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 46(13), pp. 1912-1917 (1974).
- Storer R. A. and Cornillot, J. L., *Annual Book of ASTM Standards, water(I)*, Fazio, C. f., Elizabeth, L. G., Sharon, L. K., Joanne, G. K., Christine, M. L., Vernice, A. M. and Patricia, A. M., Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA U.S.A., 11(01), p. 14 (1993a).
- Storer, R. A. and Cornillot, J. L., *Annual Book of ASTM Standards, water(I)*, Fazio, C. f., Elizabeth, L. G., Sharon, L. K., Joanne, G. K., Christine, M. L., Vernice, A. M. and Patricia, A. M., Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA U.S.A., 11(01), p. 21 (1993b).
- Taylor, J. K., *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Lewis Publishers, Inc., U.S.A., p. 1 (1987a).
- Taylor, J. K., *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Lewis Publishers, Inc., U.S.A., p. 15 (1987b).
- US EPA Method 1624, Volatile Organic Compounds by Isotope Dilution GC/MS (1991).
- US EPA Method 8240A, Volatile Organics by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) (1992).
- US EPA Method 8260B, Volatile Organics by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) (1996a).
- US EPA Method 8270C, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS) (1996b).
- US EPA Method 5030C, Purge-and-Trap for Aqueous Samples (2003).
- WCAS(West Coast Analytical Service) Lab., 1,4-Dioxane by GC/MS, <http://www.wcas.com/tech/DIOXANE.Htm> (accessed July, 2004).