大韓環境工學會誌 · 特輯 - Special Feature - pp. 618~629. 2007.

수질 준거치 확대를 위한 유해물질 실태조사 방법

신호상 · 이재관*

공주대학교 사범대학 환경교육과 · *국립환경과학원 수질환경과

The Experimental Method for the Survey of Pollutants in Surface Water for the Extension of Water Quality Criteria

Ho-Sang Shin · Jae-Kwan Lee*

Department of Environmental Education, Kongju National University

**Water Quality Division, National Institute of Environmental Research Ministry of Environment*

1. 서 론

환경기준은 새로운 오염현상, 국민의 요구수준, 안전성의 과학적 근거에 따라 기준항목과 기준치, 지역기준치가 변해야 한다. 최근 먹는물이나 산업폐수 등 수질기준에서는 외국의 수질기준에 부합하는 개정이 이루어졌으나 하천수나 호소수에서는 환경기준의 변화가 미흡하다. 우리나라의 하천수 및 호소수는 농약류 및 유기용매를 포함한 각종 유기 및 무기화합물의 오염에 취약하다. 유해화학물질은 거의 대부분이 산업폐수에 의해 배출되는데 업종에 따라 원료와 생산품이 다른 만큼 발생되는 오염물질의 종류와 농도도 달라진다.

우리나라에서 현재 수질항목으로 설정되어 있는 4개 금속류인 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 납(Pb), 6가 크롬(Cr^{+6})과 비소(As), 시안(CN), 유기인, 포리크로리네이트비페닐(PCB), 음이온 계면활성제(ABS) 등이 건강 보호항목으로 분류되어 있는데 이 외의 유해화학물질의 규제의 검토가 필요하다. 이를 위해서는 우리나라의 하천수 및 호소수의 수질측정을 통해 오염물질의 종류와 농도에 대한 정보가 필요하다.

본 연구에서는 국내외 수질측정방법의 검토를 통해 수질측정 매뉴얼 및 공정시험법을 검토하고자 한다. 주로 검토할 시험법은 수질오염공정시험법, 먹는물공정시험방법, 먹는물수질감시항목 시험방법, 내분비장애물질 검사방법, US EPA method, 독일의 DIN method, 일본 환경수질시험법이다.[1-18]

여기에서 확립한 시험법을 사용하여 한강, 낙동강, 금강, 영산강/섬진강의 실태조사를 수행하여 신환경 수질기준의 건강 보호항목으로 추가하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 시료 채취 및 보관

2.1.1. 휘발성 유기화합물

유리병에 공간이 없도록 총 300 mL 이상 채취하고 공기가 들어가지 않도록 주의하여 밀봉한 후 인산(1+10) 또는 황산(1+5)을 1방울/10 mL로 가하여 4℃ 냉암소에서 보관한다. 모든 시료는 채취 후 14일 이내에 분석한다.

2.1.2. 페놀

모든 시료는 유리병에 공간이 없도록 채취한 후 추출하기 전까지 4℃ 냉암소에서 보관한다. 모든 시료는 채취 후 7일 이내에 추출하고 40일 내에 분석한다.

2.1.3. 산성농약 및 할로초산

염화암모늄을 100 mg/L가 되도록 넣은 유리병에 시료 300 mL 이상을 공간이 없도록 채취한 후 TFE 재질의 마개를 사용하여 밀봉한다. 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 4℃ 냉암소에서 보관하고 14일 이내에 추출하며 추출물을 4℃에서 보관 할 때에는 7일 이내에 그리고 -10℃에서 보관 할 때에는 14일 이내에 분석한다.

2.1.4. 유기염소계 농약, 프탈레이트, 방향족 탄화수소 및 유기인계 농약

시료는 새로 구입한 1,000 L의 깨끗한 갈색유리병에 채취하고 TFE 재질의 마개를 사용하여 밀봉한다. 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 4℃ 냉암소에서 보관한다. 만약 시료채취 후 72시간 내에 추출하지 않으면 시료는 수산화나트륨이나 황산으로 pH 5.0-9.0의 범위로 조절한다. 모든 시료는 채취 후 7일 이내에 추출하고 40일 이내에 분석한다.

2.1.5. 안티몬

시료는 진한 질산 2 mL/L를 가한 500 mL의 폴리에틸렌병에 채취하여 4℃ 냉암소에서 보관한다.

E-mail: hshin@kongju.ac.kr
Tel: 041-850-8811 Fax: 041-850-8810

2.2. 시약 및 장치

2.2.1. 시약

본 연구에 사용된 용매는 Merck사의 잔류농약 분석용 시약을 이용하며, 각종 표준물질은 Supelco사의 1000 mg/L의 표준용액을 희석하여 사용하였다. 무수황산나트륨(Sigma, USA)은 400℃에서 4시간 가열한 후 방냉한 것을 사용하였으며 정제수는 초순수 Milli-Q(Millipore Corp., Milford, MA)을 사용하였다.

2.2.2. 기구 및 장치

분액깔때기 및 모든 초자 기구는 세제, 증류수, 아세톤, 메탄올로 연속하여 세척한 후 105℃에서 2시간 이상 가열하여, 오염이 없는 곳에서 방냉한 것을 사용하였고 프탈레이트의 실험을 위해서는 350℃에서 4시간 이상 가열한 후 오염이 없는 곳에서 방냉한 것을 사용하였다. 가스크로마토그래프/질량분석계(GC/MS)는 Agilent사의 6890GC와 5973N MSD를 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 휘발성 유기화합물

시료 5 mL를 기밀실린지를 이용하여 스파저에 주입한다음 상온에서 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 벤젠, 사염화탄소, 디클로로메탄 및 1,1-디클로로에틸렌을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 신속히 가열 탈착시켜 가스크로마토그래프/질량분석계로 분석한다. 선택이온 또는 이온질량수의 정량이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 벤젠, 사염화탄소, 디클로로메탄 및 1,1-디클로로에틸렌의 머무름시간에 해당하는 위치의 피이크로부터 피이크 높이 또는 면적을 측정하고, 미리 작성한 검정곡선으로부터 각각의 양을 구하여 시료중의 농도를 산출한다.

2.3.2. 페놀

검수 200 mL를 250 mL 분액깔때기에 취하고 인산이수소칼륨을 1 g을 넣어 pH 4.5(혹은 pH 2.0)로 조정한다. 내부표준법을 이용할 때에는 내부표준물질을 가한다. 검수에 염화나트륨 10 g을 넣은 후 디클로로메탄 10 mL를 넣고 10분간 세게 흔들어 추출한다. 디클로로메탄층을 시험관에 옮기고 무수황산나트륨 2 g을 넣고 잘 흔들어 섞은 다음 정치하여 층을 분리하여 추출액을 다른 시험관에 옮긴다. 추출액을 구테루나 다니쉬 농축기 또는 진공회전증발기로 1 mL까지 농축한 다음 필요하면 정제과정을 거친다.

2.3.3. 산성농약 및 할로초산

검수 100 mL를 250 mL 분액깔때기에 취하고 내부표준용액 5 mL를 넣는다. 검수에 황산 2.5 mL를 가하여 pH 2 이하로 조정하고 무수황산나트륨 25 g을 넣어 녹인다. t-부틸메틸에테르 5 mL를 넣은 후 약 1~2분간 격렬히 흔들어 2번 추출한다. 두 층이 분리되면 아래 물층은 버리고 위의 용매층을 취한다. 용매층에 유도체시약 1 mL를 가하여 60℃에서 2시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 식힌 후 탄산수소나트륨포화용액 4 mL를 서서히 가하여 중화시킨다. 원심분리기에서 두 층을 분리한 다음 구테루나 다니쉬 농축기에 옮기고 1 mL까지 농축하여 시험용액으로 한다.

2.3.4. 유기염소계 농약, 프탈레이트, 방향족 탄화수소 및 유기인계 농약

검수 200 mL를 250 mL 분액깔때기에 취하고 내부표준용액 2 mL를 넣고 섞는다. 인산이수소칼륨 1 g을 넣어 pH 4.5정도로 맞춘다. 염화나트륨 10 g을 넣은 후 잘 녹인다. 디클로로메탄 10 mL를 넣고 10분간 격렬히 흔든다. 층 분리가 완전히 될 때까지 기다린 후 아래층의 디클로로메탄층을 시험관에 옮긴다. 이 추출용액에 무수황산나트륨 2 g을 넣고 잘 섞어 수분을 제거한다. 2,500 rpm으로 5분간 원심분리한 다음추출액을 구테루나 다니쉬 농축기에 옮기고 1 mL까지 농축하여 시험용액으로 한다.

2.3.5. 안티몬

검수 500 mL를 600 mL 비이커에 취하고 시계접시로 덮는다. 질산 2 mL를 넣은 다음 액량이 약 50 mL가 될 때까지 가열 농축한다. 식힌 후 100 mL 메스플라스크에 옮기고 정제수로 표선까지 채운다.

2.4. 기기분석 조건

2.4.1. 퍼지 · 트랩장치

퍼지부, 트랩관, 탈착부 및 냉각응축부(cryofocus) 등으로 구성된다. 퍼지부는 5~25 mL의 시료를 주입할 수 있는 스파저(sparger)와 시료를 일정온도로 가온할 수 있는 가온장치가 있어야 한다. 트랩관은 길이 5~30 cm 이상, 내경 2 mm 이상의 스테인레스강관에 휘발성유기화합물을 흡착 · 농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것이어야 한다. 탈착부는 트랩관에 포집된 휘발성 유기화합물을 가열 · 탈착할 수 있는 가열장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것이어야 한다. 냉각 응축부는 부착되는 내경 0.20~0.53 mm의 모세관컬럼을 -50~-150℃ 정도로 냉각이 가능하고, 또한 200℃로 가열 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것이어야 한다. 경우에 따라 냉각 응축과정은 생략해도 좋다. 퍼지 · 트랩장치의 온도, 시간 및 가스 유량 조건은 다음과 같다. 퍼지온도는 30℃, 퍼지시간은 11분, 탈착온도는 180℃, 탈착시간은 4분, 트랩가열(bake)온도는 220℃, 트랩가열시간은 7분, 퍼지유량은 약 40 mL/분, 탈착시 유량은 약 20 mL/분으로 하나 사용하는 장치에 따라 다소 변형하여 사용할 수 있다. 트랩의 종류는 Tenaxs나 OV-1/Tenax/Silicagel/Charcoal 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다. 분석대상 물질에 대한 흡착효율이 뛰어난 트랩을 선정하여 사용한다. Table 3과 같이 실시할 수 있다.

Table 1. 휘발성 유기화합물의 퍼지 · 트랩장치의 실험조건

Parameter	Condition
Purge gas	40 mL/min(He gas)
Desorb gas	20 mL/min(He gas)
Standby	< 32℃
Prepurge	0.75 min
MCS standby temp.	100℃
Purge	11 min
Dry purge	5 min
MCS desorb temp.	35℃
Capillary Cooldown	-150℃
Desorb preheat	220℃
Desorb	1 min at 225℃
Inject	0.7 min at 200℃
Bake	10 min at 225℃
BGB	Off
Auto drain	On

2.4.2. 가스크로마토그래프

컬럼은 유리제로서 내경 0.25～0.53 mm, 필름두께 1.0～3.0 μm, 길이 30～100 m의 VOCOL, DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관 컬럼이나 1% SP-1000/Carbopack B(60/80)등의 충전관 컬럼 또는 이와 동등한 분리성능을 가진 컬럼으로서 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 선택하여 시험한다. 운반가스는 99.999 v/v% 이상의 질소 또는 헬륨으로서 유량은 0.5～5 mL/min, 시료도입부 온도는 200～240℃, 컬럼온도는 35～220℃로 사용한다. Table 1과 같이 수행할 수 있다.

Table 2. 휘발성 유기화합물의 기체크로마토그래피 실험조건

Parameter	Condition				
Column	HP5-MS(Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 30 m × 0.25 mm I.D × 0.25 μm, film thickness)				
Carrier Gas flow	He at 1.0 mL/min.				
Injection mode	Split ratio of 1/10				
Injection port temp.	200℃				
Transferline temp.	250℃				
Oven temp. program	initial temp.(℃)	initial time(min)	rate (℃/min.)	final temp.(℃)	final time(min.)
	35	7	5.0	50	0
			10.0	150	0

Table 3. 페놀류, 산성 농약류, 유기염소계농약류, 유기인계농약류, 프탈레이트류 또는 벤조(a)피렌의 기체크로마토그래피 실험조건

Parameter	Condition				
Column	DB-5(Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 30 m × 0.25 mm I.D × 0.25 μm, film thickness)				
Carrier Gas flow	He at 1.0 mL/min.				
Split ratio	1/10				
Injection port temp.	300℃				
Transferline temp	300℃				
Oven temp. program	initial temp.(℃)	initial time (min.)	rate (℃/min.)	final temp. (℃)	final time (min.)
	50	5	10.0	150	0
			20.0	300	5
Post run	2.0 min at 310℃				

Table 4. 각 분석물질의 특성 이온들

구분	물 질 명	분자량	제1선택이온	제2선택이온
휘발성유기화합물	플루오르벤젠	96	96	77
	1.2-디클로로벤젠-d4	150	152	115, 150
	디클로로메탄	84	84	86,49
	벤젠	78	78	77
	톨루엔	92	91	92
	에틸벤젠	106	91	106
	o - 크실렌	106	106	91
	m - 크실렌	106	106	91
	p - 크실렌	106	106	91
	클로로포름	118	83	47, 85
	브로모디클로로메탄	162	83	85, 127
	디브로모클로로메탄	206	129	127, 131
	브로모포름	250	173	171, 175
	1.1.1-트리클로로에탄	132	97	99, 61
	트리클로로에틸렌	130	95	130, 132
	테트라클로로에틸렌	164	166	129, 168
	1.1-디클로로에틸렌	96	61	96, 98
	사염화탄소	152	117	119, 121
	염화비닐	62	62	64
	스티렌	104	104	51, 78, 103
	클로로에탄	64	64	66
페놀류	클로로페놀	128	128	130
	2,4-디클로로페놀	162	162	164
	2,4,6-트리클로로페놀	196	196	198
	펜타클로로페놀	264	266	167
산성농약	2,4-D	234	199	175, 234
	디클로로아세트산	142	59	83, 85
	트리클로로아세트산	176	59	117, 119
유기염소계농약	알라클러	269	180	160, 269
프탈레이트류	비스에틸헥실프탈레이트	390.54	149	167
	비스에틸헥실아디페이트	370.58	129	147
다환방향족탄화수소	벤조(a)피렌	252	126	252
유기인계농약	다이아지논	304	304	179
	파라치온	291	291	109, 97
	페니트로티온	277	277	109, 125

2.4.3. 질량분석기

질량분석기는 자기장형(magnetic sector), 사중극자형(quardrupole) 및 이온트랩형(ion trap) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다. 이온화방식은 전자충격법(Electron Impact, EI)을 사용한다. 이온화에너지는 35～70 eV을 사용한다. 검출방법은 선택이온검출법(Selected Ion Monitoring, SIM) 또는 질량 크로마토그래피법(Mass Chromatography, MC)을 이용한다. 이온선택법을 사용 할 때에는 아래 Table 2의 이온을 선택할 수 있다.

3. 결과 및 토론

3.1. 휘발성유기화합물

3.1.1. 크로마토그램

Table 5. ICP-MS의 운전 조건

분류	설정인자	설정 값
가스유속(L/min)	Plasma Flow	16.5
	AuXiliary Flow	1.60
	Neubulizer Flow	0.95
	Sheath Flow	0.26
RF	RF Power(kW)	1.32
시료도입	Sampling Depth(mm)	5.0
	Pump Rate(rpm)	3
	Stabilization Time(s)	30
	Spray chamber(℃)	3
이온광학(volts)	1st Extration Lens	-1
	2nd Extration Lens	-101
	3rd Extration Lens	-198
	Corner Lens	-223
	Mirror Lens Left	69
	Mirror Lens Right	23
	Mirror Lens Bottom	52
	Entrance Lens	0
	Entrance Plate	-30
	Fringe Bias	-5
	Detector Focus	-500
	Pole Bias	0
Quadruple Scan	Scan Mode	Peak Hopping
	Dwell Time(ms)	100(As, Se) 20(others)
	Points per peak	1
	Scans/Replicate	30
	Repllicates/Sample	5

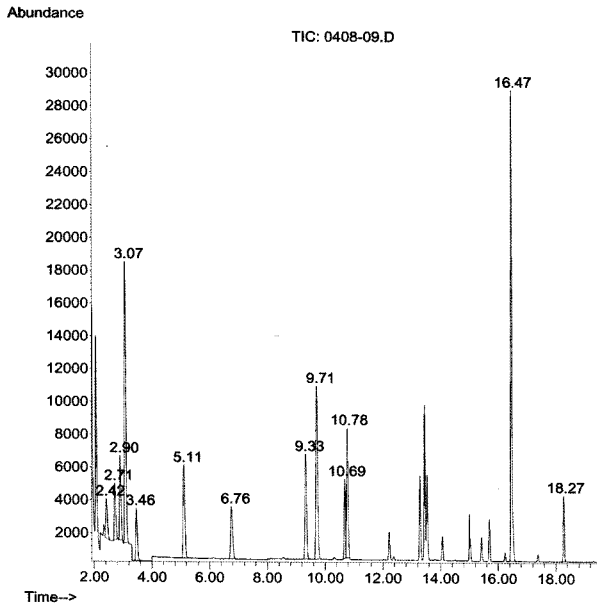


Fig. 1. 휘발성유기화합물의 GC-MS chromatogram.
2.42: Chloroform 2.71: 1,1,1-Trichloroethylene, 1,2-Dichloroethylene, 2.90: Carbon tetrachloride, Benzene, 3.07: ISTD(Fluorobenzene) 3.46: Trichloroethylene, 5.11: Toluene, 6.76: Tetrachloroethylene, 9.33: Ethylbenzene, 9.71: m,p-Xylene, 10.69: o-Xylene, 10.78: Styrene, 16.47: ISTD(Dichlorobenzene-d4), 18.27: Dibromochloropropane

Table 6. P&T법에 의한 VOCs의 검정곡선 및 검출한계

Compounds	Conc. range (μg/L)	Calibration curves	R2	MDL (μg/L)
Vinyl chloride	0.5-4.0	y = 0.0157x + 0.0001	0.9984	0.1
Chloroethane	0.5-2.0	y = 0.0142x + 0.0007	0.9957	0.1
1,1-Dichloroethylene	0.2-2.0	y = 0.0393x + 0.0008	0.9995	0.1
Methylene chloride	0.5-4.0	y = 0.1445x + 0.0935	0.9846	0.1
Chloroform	0.1-4.0	y = 0.0777x - 0.0042	0.9975	0.08
1,1,1-Trichloroethane	0.1-4.0	y = 0.1016x - 0.0092	0.9919	0.07
1,2-Dichloroethane	0.1-4.0	y = 0.0319x - 0.0019	0.9979	0.07
Carbon tetrachloride	0.1-4.0	y = 0.0772x - 0.0025	0.9984	0.04
Benzene	0.1-4.0	y = 0.1311x - 0.0049	0.9950	0.05
Trichloroethylene	0.1-4.0	y = 0.0813x - 0.0033	0.9984	0.06
Toluene	0.1-4.0	y = 0.1311x + 0.0075	0.9966	0.06
Tetrachloroethylene	0.1-4.0	y = 0.0813x - 0.0033	0.9984	0.09
Ethyl benzene	0.1-4.0	y = 0.1301x - 0.0010	0.9988	0.06
m,p-Xylene	0.1-4.0	y = 0.1896x - 0.0008	0.9991	0.08
o-Xylene	0.1-4.0	y = 0.1042x - 0.0008	0.9993	0.07
Styrene	0.1-4.0	y = 0.0616x + 0.0010	0.9992	0.01

MDL : Method Detection Limit(SD*3.14, n=7)

휘발성유기물질의 GC 분리는 5% phenyl methylsilicon 컬럼이 적절하였다. 이에 대한 크로마토그램은 Fig. 1에 제시하였다. 그림에서 VOC의 피이크들은 모두 대칭적이고 서로간의 분리능도 우수함을 알 수 있다.

3.1.2. 검정곡선 및 검출한계

정제수에 VOC를 농도별로 첨가한 후 각 성분들의 면적의 합을 내부표준물질의 면적 비로 나타내어 성분농도에 대한 검정곡선을 P & T법으로 작성하였을 때 Table 6과 Fig. 2와 같다. 전 항목에서 직선성이 모두 0.99 이상의 우수한 값을 보였다. VOC의 검출한계를 조사한 결과 0.01-0.1 ng/mL이었다(Table 6).

3.1.3. 정밀 · 정확도

정제수에 VOCs 표준용액을 6개의 동일한 조건으로 첨가한 후 실험방법으로 처리하여 계산한 농도 값과 참값과의 편차 값을 구하여 Table 7에 제시하였다. 이때 상대편차 값이 8.5% 이내의 값을 보였다.

3.2. 페놀

3.2.1. 크로마토그램

페놀을 5% phenyl methylsilicon 컬럼을 사용하여 분리한 후의 크로마토그램을 Fig. 3에 제시하였다. 그림에서 페놀의 피이크들은 모두 대칭적이고 서로간의 분리도 잘 되었음을 알 수 있다.

3.2.2. 회수율

회수율은 첨가된 시료의 알려진 양과 매질에 의해 생긴 측정값의 차이를 말한다. 이는 다음의 식에서 구한다.

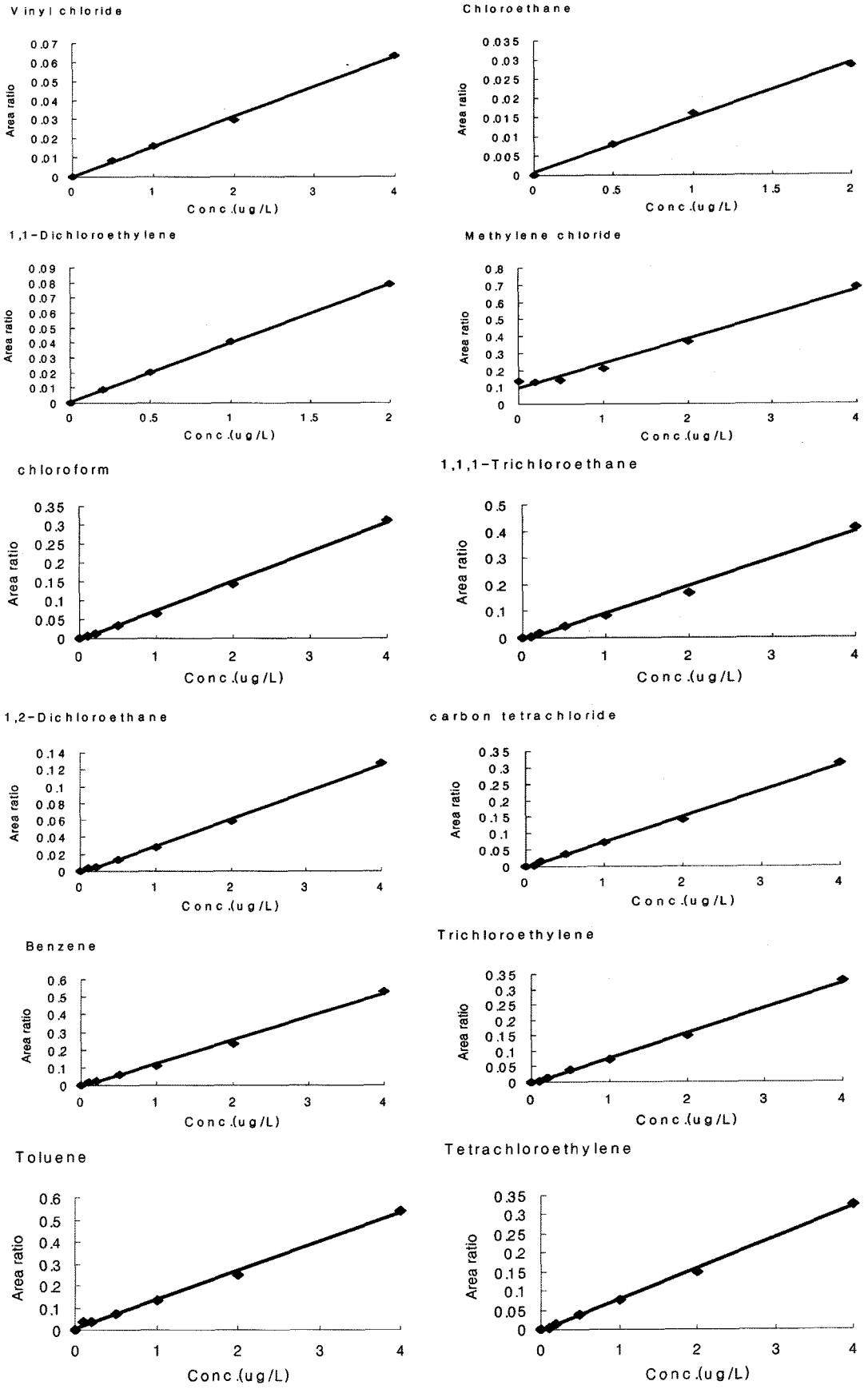


Fig. 2. P&T법에 의한 휘발성유기화합물의 검정곡선.

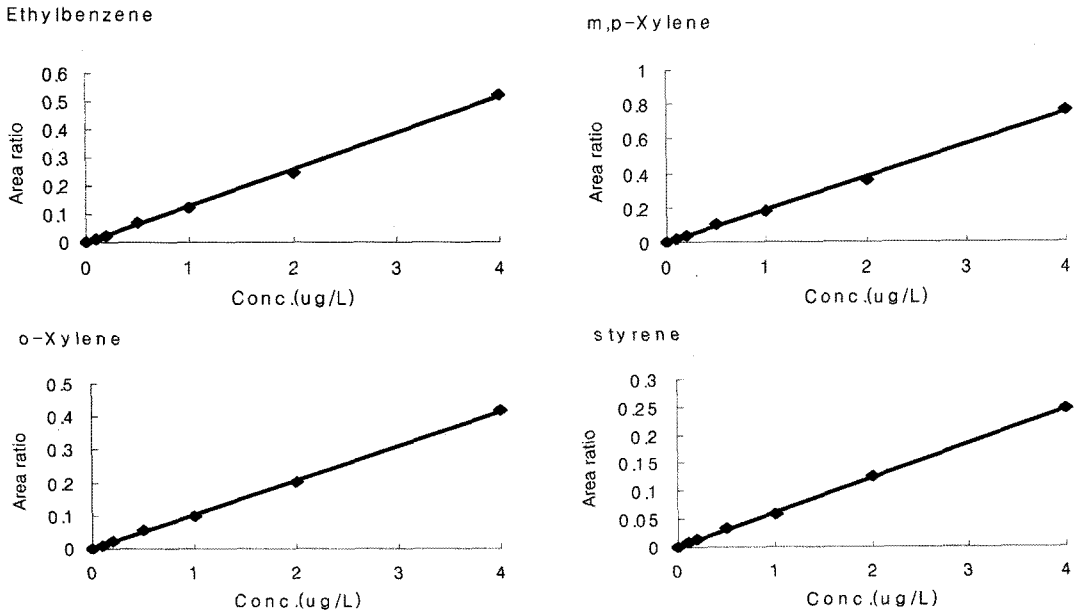


Fig. 2. P&T법에 의한 휘발성유기화합물의 검정곡선(계속).

Table 7. P&T법에 의한 VOCs의 정밀도 및 정확도(n = 6)

Compounds	Spiked Conc. (μg/L)	Calculated Conc.(μg/L)						Mean±SD (RSD%)
Vinyl chloride	2.0	2.0	2.2	1.9	1.8	2.0	2.1	2.0±0.15(7.3)
Chloroethane	2.0	1.5	1.6	1.5	1.6	1.6	1.7	1.6±0.08(4.8)
1,1-Dichloroethylene	2.0	1.6	1.8	1.7	1.6	1.7	1.8	1.7±0.08(4.8)
Methylene chloride	2.0	-	-	3.2	3.3	3.2	3.0	3.2±0.12(3.6)
Chloroform	2.0	1.91	2.10	1.94	1.88	1.87	1.90	1.93±0.09(4.5)
1,1,1-Trichloroethane	2.0	1.92	2.09	2.07	1.86	1.95	2.04	1.99±0.09(4.6)
1,2-Dichloroethane	2.0	1.74	1.83	1.59	1.64	1.50	1.61	1.65±0.12(7.0)
Carbon tetrachloride	2.0	2.23	2.44	2.45	2.23	2.37	2.39	2.35±0.10(4.2)
Benzene	2.0	1.76	1.84	1.73	1.69	1.59	1.66	1.71±0.09(5.0)
Trichloroethylene	2.0	1.96	2.08	2.06	1.83	1.92	1.89	1.96±0.10(5.1)
Toluene	2.0	2.15	2.32	2.22	1.99	2.03	2.05	2.13±0.13(6.0)
Tetrachloroethylene	2.0	2.53	2.62	2.72	2.23	2.44	2.30	2.47±0.19(7.6)
Ethyl benzene	2.0	2.25	2.35	2.32	1.97	2.13	2.02	2.17±0.16(7.3)
m,p-Xylene	2.0	2.25	2.42	2.36	1.98	2.14	2.02	2.19±0.18(8.1)
o-Xylene	2.0	2.23	2.46	2.33	2.02	2.21	2.09	2.22±0.16(7.1)
Styrene	2.0	2.15	2.26	2.23	1.93	1.94	1.97	2.08±0.15(7.2)

$$\% R = 100(X_s - X_u) / K$$

여기에서 R = Recovery
X_s = 첨가된 시료의 측정값
X_u = 첨가되지 않은 시료의 측정값
K = 시료중 첨가량

정제수에 페놀을 1.0 μg/mL의 농도가 되게 첨가한 후 회수된 농도의 백분율로 계산하였을 때에 Table 8의 결과와 같으며, 실험결과 평균 70% 이상의 회수율을 보였다.

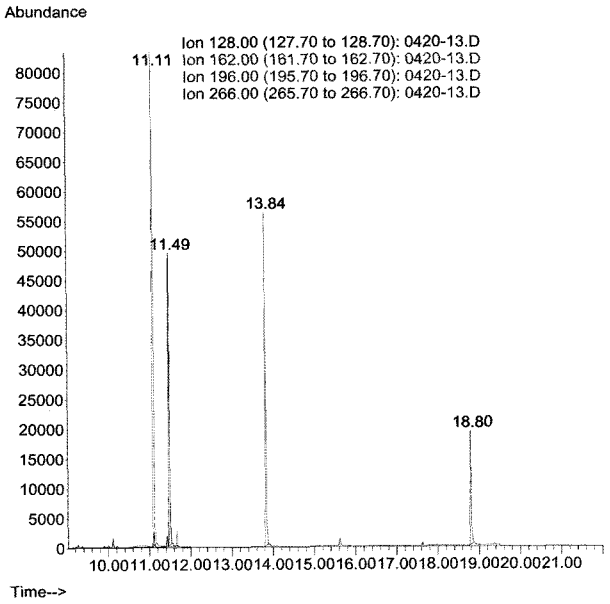


Fig. 3. 페놀 추출 후 잔류물의 GC-MS chromatogram. 11.11: 2,4-Dichlorophenol, 11.49: Chlorophenol; 13.84: 2,4,6-Trichlorophenol, 18.80: Pentachlorophenol

Table 8. 추출법에 의한 페놀의 회수율(n = 5)

Compounds	Recovery(%)					Mean±SD(%)
Chlorophenol	76.1	87.8	93.5	82.9	74.2	82.9 ± 8.0
2,4-Dichlorophenol	74.8	84.7	87.0	77.8	68.9	78.6 ± 7.4
2,4,6-Trichlorophenol	79.9	83.9	88.4	77.3	69.8	79.8 ± 7.0
Pentachlorophenol	62.1	71.3	76.0	80.2	63.3	70.6 ± 7.9

3.2.3. 검정곡선 및 검출한계

정제수에 페놀을 농도별로 첨가한 후 각 성분들의 면적의 합을 내부표준물질의 면적 비로 나타내어 성분농도에 대한

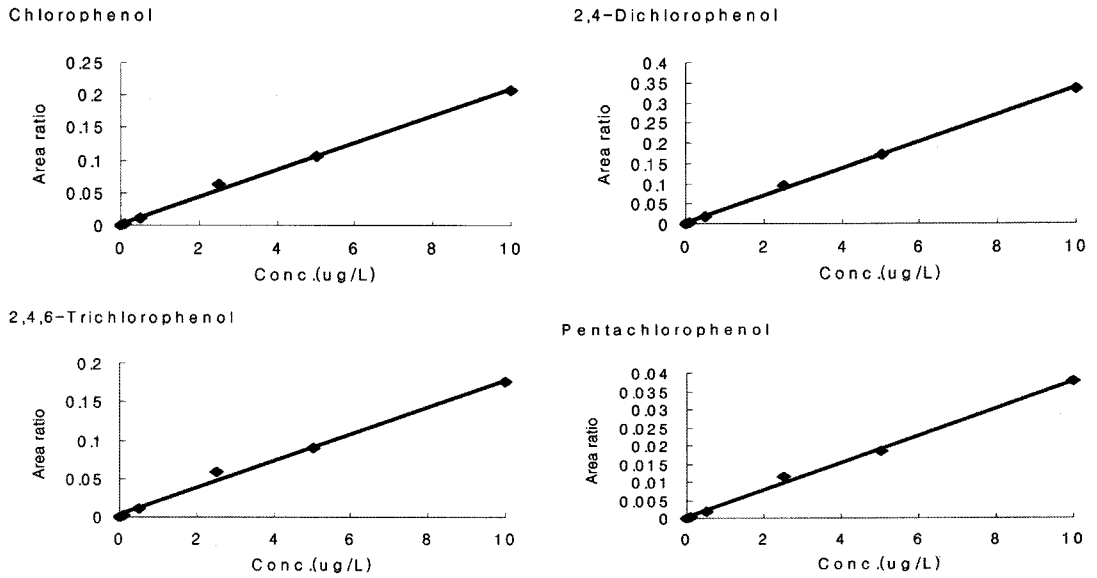


Fig. 4. 페놀의 검정곡선.

검정곡선을 작성하였을 때에 Table 9, Fig. 4와 같다. 전 항목에서 직선성이 모두 0.993 이상의 값을 보였다.

정제수에 페놀을 첨가한 후 추출하여 검출한계를 계산하였으며 시료 200 mL를 사용하였을 때에 검출한계가 0.005-0.01 ng/mL이었다(Table 9).

3.2.4. 정밀 · 정확도

정제수에 페놀 표준용액을 동일한 조건으로 첨가한 후 실험방법으로 처리하여 계산한 농도 값과 참값과의 편차 값을 구하여 Table 10에 제시하였다. 2 μg/L에서 상대편차 값들은 모두 10% 이내의 값을 보였다.

3.3. 유기염소계 농약

3.3.1. 크로마토그램

Table 9. 추출법에 의한 페놀의 검정곡선 및 검출한계

Compounds	Conc. range (μg/L)	Calibration curves	R^2	MDL (μg/L)
Chlorophenol	0.1-10	y = 0.0207x + 0.0027	0.9967	0.01
2,4-Dichlorophenol	0.1-10	y = 0.0334x + 0.0028	0.9990	0.01
2,4,6-Trichlorophenol	0.1-10	y = 0.0174x + 0.0037	0.9934	0.005
Pentachlorophenol	0.1-10	y = 0.0038x + 0.0003	0.9962	0.01

MDL : Method Detection Limit(SD*3.14, n = 7)

Table 10. 추출법에 의한 페놀의 정밀도 및 정확도(n = 5)

Compounds	Spiked Conc. (μg/L)	Calculated Conc. (μg/L)					Mean±SD (RSD%)
Chlorophenol	2.0	2.43	2.48	2.13	1.97	2.35	2.27±0.22(9.5)
2,4-Dichlorophenol	2.0	2.42	2.38	2.18	2.09	2.38	2.29±0.15(6.4)
2,4,6-Trichlorophenol	2.0	2.38	2.29	2.10	2.01	2.31	2.22±0.15(6.9)
Pentachlorophenol	2.0	1.80	1.61	1.57	1.55	1.80	1.67±0.12(7.5)

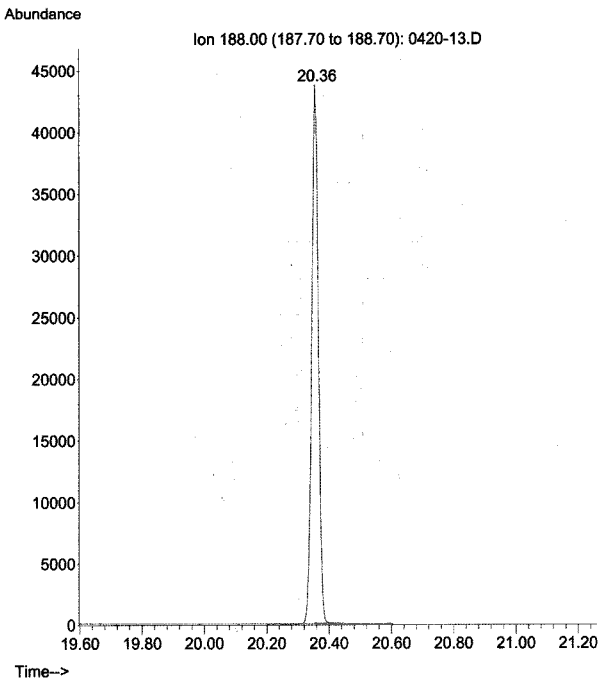


Fig. 5. 알라클러의 GC-MS chromatogram(20.36: Alachlor).

농약류는 5% phenyl methylsilicon 컬럼을 사용하여 분리하였으며 이에 대한 크로마토그램은 Fig. 5에 제시하였다.

Table 11. 추출법에 의한 알라크로아의 회수율(n = 5)

Compounds	Recovery(%)					Mean±SD(%)
Diazinone	115.3	111.3	111.0	100.3	103.3	108.3 ± 6.2
Parathion	109.4	77.8	86.1	64.5	77.6	83.1 ± 16.6
Carbaryl	120.7	108.6	128.3	96.0	102.4	111.2 ± 13.2
Alachlor	80.8	78.8	94.7	76.8	72.3	80.7 ± 8.5
Fenitrothion	78.9	72.3	90.9	68.2	62.8	74.6 ± 10.8

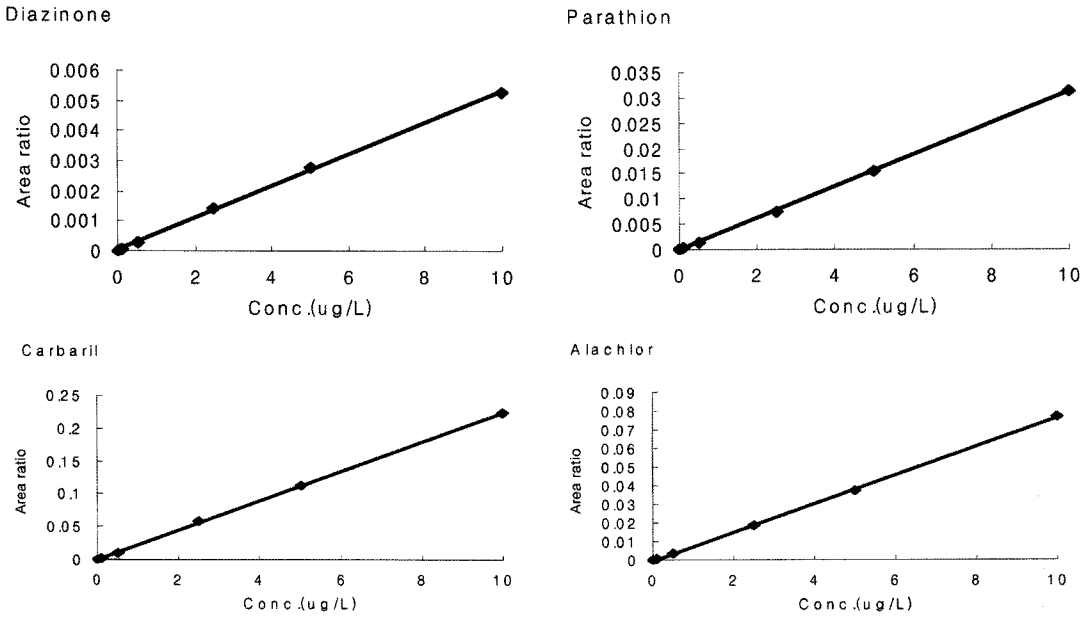


Fig. 6. 농약류의 검정곡선.

Table 12. 추출법에 의한 농약류의 검정곡선 및 검출한계

Compounds	Conc. range (μg/L)	Calibration curves	R^2	MDL(μg/L)
Diazinone	0.1-10	y = 0.0005x + 0.0001	0.9990	0.02
Parathion	0.1-10	y = 0.0031x - 0.0001	0.9999	0.01
Carbaryl	0.1-10	y = 0.0224x + 0.0002	0.9998	0.01
Alachlor	0.1-10	y = 0.0077x - 0.0005	0.9996	0.01
Fenitrothion	0.1-10	y = 0.0061x - 0.0002	1.000	0.01

MDL : Method Detection Limit(SD*3.14, n = 7)

3.3.2. 회수율

회수율은 페놀의 방법과 동일하게 실험하여 구하였다. 정제수에 농약을 1.0 μg/mL의 농도가 되게 첨가한 후 회수된 농도의 백분율로 계산하였을 때에 Table 11과 같으며, 실험결과 74% 이상의 회수율을 보였다.

3.3.3. 검정곡선 및 검출한계

정제수에 농약류를 농도별로 첨가한 후 각 성분들의 면적의 합을 내부표준물질의 면적 비로 나타내어 성분농도에 대한 검정곡선을 작성하였을 때에 Table 12와 Fig. 6과 같다. 직선성이 0.999 이상의 값을 보였다.

정제수에서 첨가하여 농약류의 검출한계를 계산하였는데 시료 200 mL를 사용하였을 때에 검출한계가 0.01-0.02 ng/mL 이었다(Table 12).

3.3.4. 정밀 · 정확도

정제수에 농약류를 동일한 조건으로 첨가한 후 실험방법으로 처리하여 계산한 농도 값의 참값과의 편차 값을 구하여 Table 13에 제시하였다. 두 농도에서 상대편차 값들은 모두 10% 이내의 값을 보였다.

Table 13. 추출법에 의한 농약의 정밀도 및 정확도(n = 5)

Compounds	Spiked Conc. (μg/L)	Calculated Conc.(μg/L)					Mean±SD (RSD%)
Diazinone	2.0	2.40	2.50	2.10	2.13	2.18	2.26 ± 0.18(7.8)
Parathion	2.0	1.67	1.45	1.55	1.46	1.73	1.57 ± 0.13(8.0)
Carbaryl	2.0	1.95	1.78	1.73	1.54	1.96	1.79 ± 0.17(9.7)
Alachlor	2.0	2.16	2.07	1.93	1.82	2.02	2.00 ± 0.13(6.6)
Fenitrothion	2.0	1.82	1.58	1.62	1.51	1.78	1.66 ± 0.13(8.0)

3.4. 프탈레이트와 아디페이트

3.4.1. 크로마토그램

프탈레이트와 아디페이트의 GC 분리는 비극성 stationary

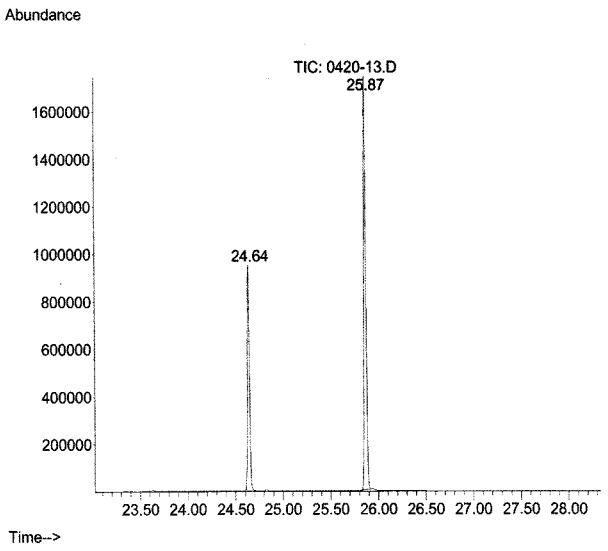
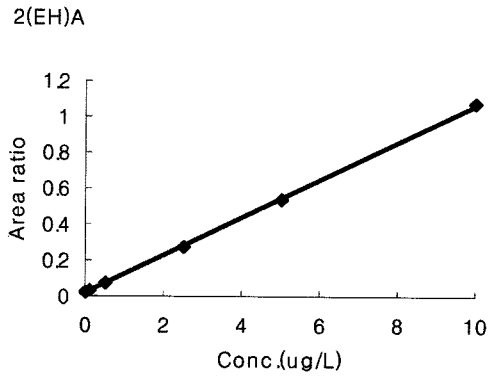


Fig. 7. 프탈레이트와 아디페이트의 추출물의 GC-MS chromatogram. 24.64: 2(EH)A, 25.87: 2(EH)P



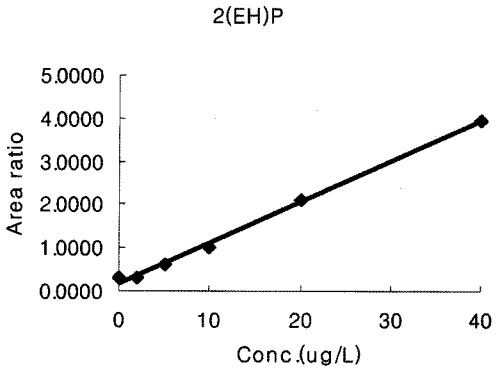


Fig. 8. 프탈레이트와 아디페이트의 검정곡선.

phase(DB-5)로서 수행하였다. 이에 대한 크로마토그램은 Fig. 7에 제시하였다.

3.4.2. 회수율

회수율은 2) 페놀 나) 회수율의 방법과 동일하게 실험하여 구하였다.

정제수에 프탈레이트와 아디페이트를 1.0 μg/mL의 농도가 되게 첨가한 후 회수된 농도의 백분율로 계산하였을 때에 Table 14와 같으며, 실험결과 90% 이상의 회수율을 보였다.

3.4.3. 검정곡선 및 검출한계

정제수에 프탈레이트와 아디페이트를 농도별로 첨가한 후 각 성분들의 면적의 합을 내부표준물질의 면적 비로 나타내어 성분농도에 대한 검정곡선을 작성하였을 때에 Table 15, Fig. 8과 같다. 전 항목에서 직선성이 모두 0.996 이상의 값을 보였다. 정제수에서 프탈레이트와 아디페이트의 검출한계를 계산하였는데 시료 200 mL를 사용하였을 때에 검출한계가 0.01 ng/mL이었다(Table 15).

3.4.4. 정밀 · 정확도

정제수에 프탈레이트와 아디페이트를 동일한 조건으로 첨가한 후 실험방법으로 처리하여 계산한 농도 값의 참값과의 편차 값을 구하여 Table 16에 제시하였다. 두 농도에서 상대편차 값들은 모두 15% 이내의 값을 보였다.

Table 14. 추출법에 의한 프탈레이트와 아디페이트의 회수율 (n = 5)

Compounds	Recovery(%)					Mean±SD(%)
2(EH)A	106.1	88.9	96.8	82.7	84.8	91.9 ± 9.6
2(EH)P	-	119.6	115.9	97.6	-	111.0 ± 11.7

Table 15. 추출법에 의한 프탈레이트와 아디페이트의 검정곡선 및 검출한계

Compounds	Conc. range (μg/L)	Calibration curves	R^2	MDL (μg/L)
2(EH)A	0.1-10	y = 0.1044x + 0.0198	0.9997	0.01
2(EH)P	0.1-40	y = 0.0946x + 0.1644	0.9969	0.01

MDL : Method Detection Limit(SD*3.14, n = 7)

Table 16. 추출법에 의한 프탈레이트와 아디페이트의 정밀도 및 정확도(n = 5)

Compounds	Spiked Conc. (μg/L)	Calculated Conc.(μg/L)					Mean±SD (RSD%)
2(EH)A	10.0	10.4	10.2	10.3	11.0	9.6	10.30 ± 0.48(4.6)
2(EH)P	10.0	10.6	13.4	10.6	13.5	10.0	11.62 ± 1.68(14.5)

3.5. 다환방향족탄화수소

3.5.1. 크로마토그램

벤조에이파이렌을 비극성 stationary phase(DB-5)로 분리하여 Fig. 9에 제시하였다.

3.5.2. 회수율

회수율은 페놀의 방법과 동일하게 실험하여 구하였다. 정제수에 벤조에이파이렌를 1.0 μg/mL의 농도가 되게 첨가한

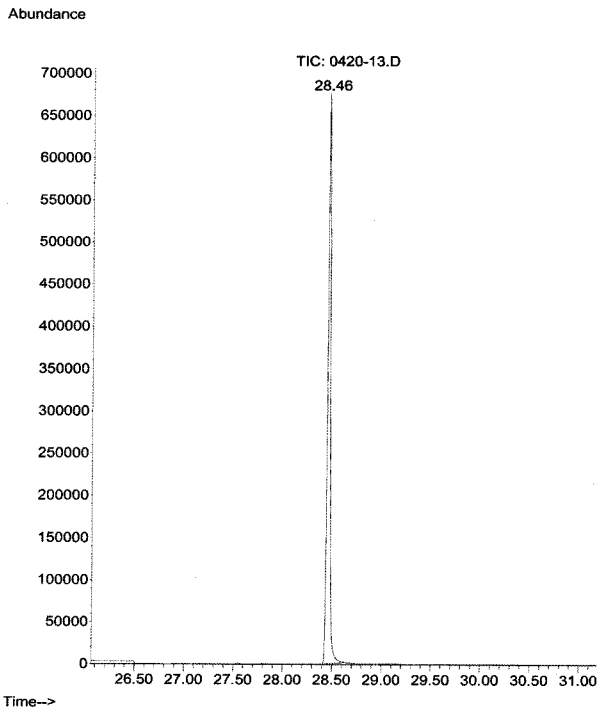


Fig. 9. 벤조에이파이렌의 GC-MS chromatogram.
28.46: Benzo[a]pyrene

Table 17. 추출법에 의한 벤조에이파이렌의 회수율(n = 5)

Compounds	Recovery(%)					Mean±SD(%)
Benzo[a]pyrene	102.3	96.3	86.4	81.2	91.4	91.5 ± 8.2

Table 18. 추출법에 의한 벤조에이파이렌의 검정곡선 및 검출한계

Compounds	Conc. range (μg/L)	Calibration curves	R^2	MDL (μg/L)
Benzo[a]pyrene	0.1-10	y = 0.0343x + 0.0045	0.9974	0.02

MDL : Method Detection Limit(SD*3.14, n = 7)

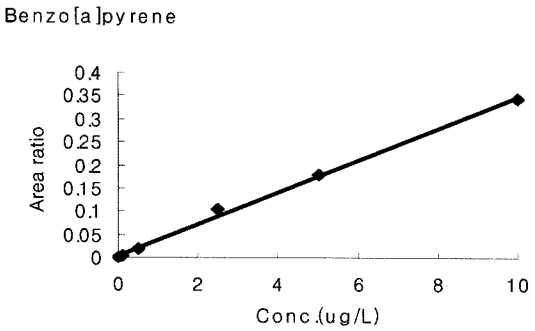


Fig. 10. 벤조에이파이렌의 검정곡선.

후 회수된 농도의 백분율로 계산하였을 때에 Table 17과 같고, 90% 이상의 회수율을 보였다.

3.5.3. 검정곡선 및 검출한계

정제수에 벤조에이파이렌을 농도별로 첨가한 후 각 성분들의 면적의 합을 내부표준물질의 면적 비로 나타내어 성분농도에 대한 검정곡선을 작성하였을 때에 Table 18과 Fig. 10과 같다. 직선성이 0.997 이상의 값을 보였다.

정제수에서 벤조에이파이렌의 검출한계를 계산하였는데 시료 200 mL를 사용하였을 때에 detection limit가 0.02 ng/mL이었다(Table 18).

3.5.4. 정밀 · 정확도

정제수에 벤조에이파이렌를 동일한 조건으로 첨가한 후 실험방법으로 처리하여 계산한 농도 값의 참값과의 편차 값을 구하여 Table 19에 제시하였다. 상대편차 값은 3% 이내의 값을 보였다.

3.6. 산성농약 및 할로초산

3.6.1. 크로마토그램

산성농약 및 할로초산의 메틸 에스터의 GC 분리는 비극성 DB-5가 적절함을 알 수 있었다. 이에 대한 크로마토그램은

Table 19. 추출법에 의한 벤조에이파이렌의 정밀도 및 정확도(n = 5)

Compounds	Spiked Conc. (μg/L)	Calculated Conc.(μg/L)					Mean±SD (RSD%)
Benzo[a]pyrene	2.0	2.01	2.01	2.00	1.92	1.96	1.98 ± 0.04(2.1)

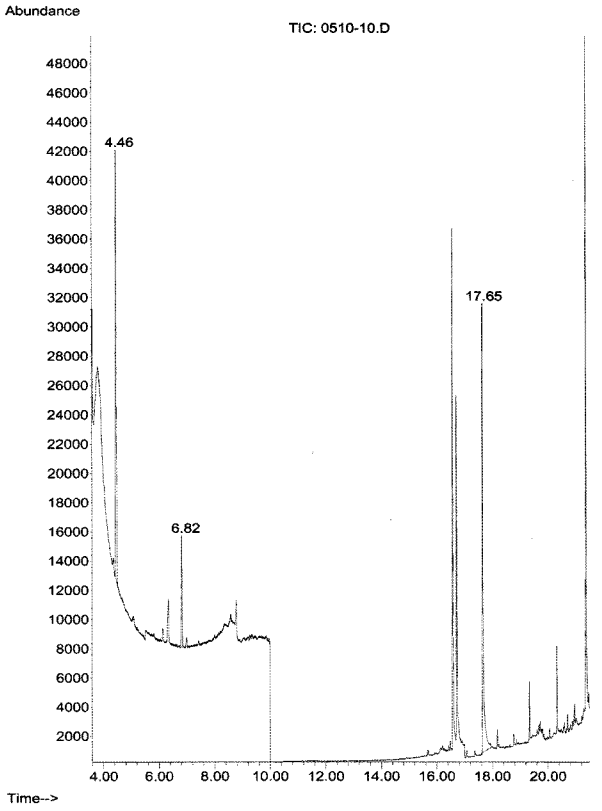


Fig. 11. 산성 농약 및 할로초산의 GC-MS chromatogram. 4.46: Dichloroacetic acid-Me, 6.82: Trichloroacetic acid-Me, 17.65: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid-Me

Fig. 11에 제시하였다. 그림에서 산성농약 및 할로초산의 피이크들은 모두 대칭적이고 서로간의 분리도 잘 되었음을 알 수 있다.

3.6.2. 회수율

정제수에 산성농약 및 할로초산을 1.0 μg/mL의 농도가 되게 첨가한 후 회수된 농도의 백분율로 계산하였을 때에 Table 20의 결과와 같으며, 실험결과 91% 이상의 회수율을 보였다.

3.6.3. 검정곡선 및 검출한계

정제수에 산성농약 및 할로초산을 농도별로 첨가한 후 각 성분들의 면적의 합을 내부표준물질의 면적 비로 나타내어 성분농도에 대한 검정곡선을 작성하였을 때에 Table 21과 Fig. 12와 같다. 전 항목에서 직선성이 모두 0.993 이상의 값을 보였다. 정제수에서 산성농약 및 할로초산의 검출한계를 계산하였는데 시료 200 mL를 사용하였을 때에 검출한계가 0.1 ng/mL이었다(Table 21).

Table 20. 추출 후 산 메칠화에 의한 산성농약 및 할로초산의 회수율(n = 5)

Compounds	Recovery(%)					Mean±SD(%)
2,4,-D	106.1	88.9	96.8	82.7	84.8	91.9 ± 9.6
Dichloroacetic acid	-	119.6	115.9	97.6	-	111.0 ± 11.7
Trichloroacetic acid	102.3	96.3	86.4	81.2	91.4	91.5 ± 8.2

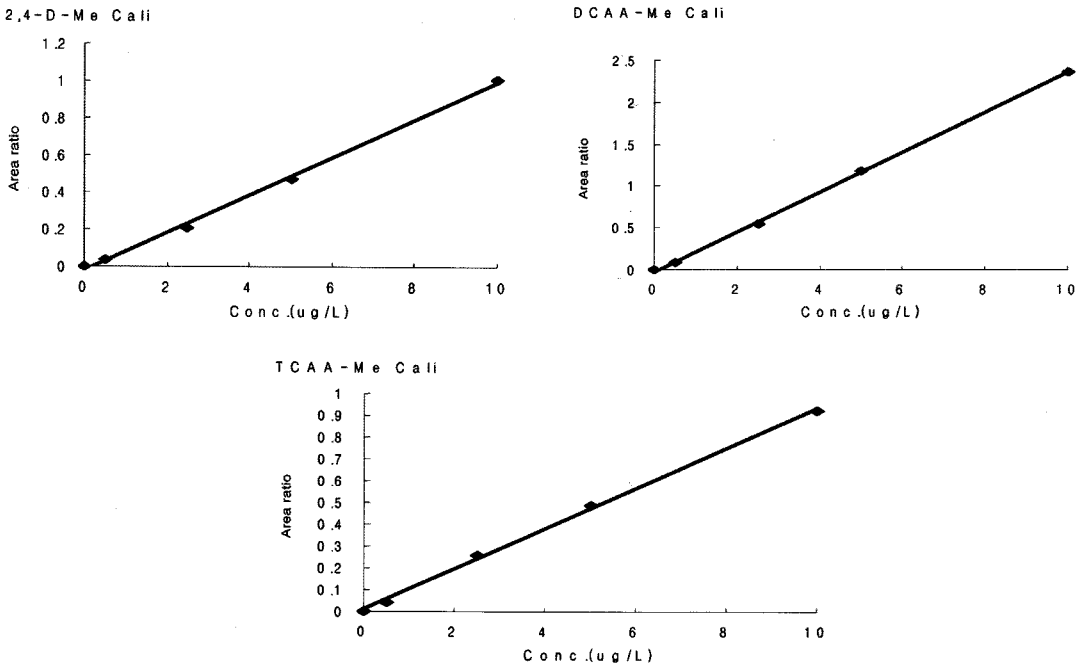


Fig. 12. 산성농약 및 할로초산의 검정곡선

Table 21. 추출법에 의한 산성농약 및 할로초산의 검정곡선 및 검출한계

Compounds	Conc range (μg/L)	Calibration curves	R^2	MDL (μg/L)
2,4,-D	0.5-10	y = 0.1023x - 0.0311	0.9928	0.1
Dichloroacetic acid	0.5-10	y = 0.2639x + 0.0634	0.9966	0.1
Trichloroacetic acid	0.5-10	y = 0.0890x - 0.0097	0.9974	0.1

MDL : Method Detection Limit(SD*3, n=5)

Table 22. 추출법에 의한 산성농약 및 할로초산의 정밀도 및 정확도(n = 5)

Compounds	Spiked Conc. (μg/L)	Calculated Conc.(μg/L)					Mean±SD (RSD%)
2,4,-D	5.0	4.7	5.8	4.4	5.3	5.1	5.1 ± 0.5(10.1)
Dichloroacetic acid	2.0	1.8	1.9	2.2	1.7	1.8	1.9 ± 0.2(9.8)
Trichloroacetic acid	2.0	1.8	2.1	1.8	1.7	1.7	1.8 ± 0.2(10.0)

3.6.4. 정밀 · 정확도

정제수에 산성농약 및 할로초산을 동일한 조건으로 첨가한 후 실험방법으로 처리하여 계산한 농도 값의 참값과의 편차 값을 구하여 Table 22에 제시하였다. 상대편차 값들은 모두 11% 이내의 값을 보였다.

3.7. 안티몬

3.7.1. 검출한계

정제수에 안티몬 표준액을 농도별로 첨가한 후 검출한계를 구하였다. 안티몬의 검출한계는 0.15 ng/mL이었다.

3.7.2. 정밀 · 정확도

정제수에 안티몬을 동일한 조건으로 첨가한 후 실험방법으로 처리하여 계산한 농도 값의 참값과의 편차 값을 구하여 Table 23에 제시하였다. 두 농도에서 상대편차 값들은 모두 10% 이내의 값을 보였다.

Table 23. 안티몬의 정밀도 및 정확도(n = 5)

Compounds	Spiked Conc. (μg/L)	Calculated Conc.(μg/L)					Mean±SD (RSD%)
Antimony	2.0	1.82	1.58	1.62	1.51	1.78	1.66 ± 0.13(8.0)

4. 결 론

국내외 수질측정방법의 검토를 통해 수질측정 분석법을 작성하였다. 수질측정 분석법은 방해물질, 시료 채취 및 보관, 농도계산 및 정도관리에 대한 내용을 보완하여 작성하였다. 또한 확립한 시험법을 사용하여 정도관리 값을 도출하였다.

휘발성유기화합물의 검정곡선을 P&T법으로 작성하였을 때 전 항목에서 직선성이 모두 0.99 이상의 우수한 값을 보였고 검출한계는 0.01-0.1 ng/mL의 범위를 보였으며, 정밀도 조사 결과 상대편차 값이 8.5% 이내의 값을 보였다.

페놀 1.0 μg/mL의 농도에서 회수율 측정결과 70.6-82.9%의 범위를 보였고, 검정곡선을 작성한 결과 전 항목에서 직선성이 모두 0.993 이상의 값을 보였으며, 검출한계가 0.005-0.01 ng/mL이었고, 2 μg/L에서 상대편차 값들은 모두 10% 이내의 값을 보였다.

유기염소계농약의 회수율을 측정한 결과 74.6-111.2%의 범위를 보였고, 검정곡선을 작성한 결과 직선성이 0.999 이상의 값을 보였으며 검출한계가 0.01-0.02 ng/mL의 범위를 나타내었으며 상대편차 값들은 모두 10% 이내의 값을 보였다.

프탈레이트와 아디페이트의 회수율 실험결과 91.9-111%의

범위를 보였고. 검정곡선을 작성한 결과 전 항목에서 직선성이 모두 0.996 이상의 값을 보였다. 시료 200 mL를 사용하였을 때에 검출한계가 0.01 ng/mL이었고, 상대편차 값들은 15% 이내의 값을 보였다.

벤조에이파이렌의 회수율을 측정한 결과 91.5%를 보였고, 검정곡선을 작성한 결과 직선성이 0.997 이상의 값을 보였다. 시료 200 mL를 사용하였을 때에 검출한계가 0.02 ng/mL이었고 상대편차 값은 3% 이내의 값을 보였다.

산성농약 및 할로초산의 회수율을 측정한 결과 91.5-111%의 범위를 나타났으며, 검정곡선을 작성한 결과 전 항목에서 직선성이 모두 0.993 이상의 값을 보였다. 시료 200 mL를 사용하였을 때에 검출한계가 0.1 ng/mL이었고 상대편차 값들은 모두 11% 이내의 값을 보였다.

안티몬의 검출한계는 0.15 ng/mL이었고 상대편차 값들은 모두 10% 이내의 값을 보였다.

확립된 방법을 사용하여 지속적인 모니터링과 노출평가를 통해 신환경 수질기준의 건강 보호항목의 후보항목으로 검토가 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Andrew, D. E., Lenore, S. C., and Arnold, E. G., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 20th Eds, American Public Health Association, Washington, DC(2002).
2. APHA, AWWA, and WEF, "Standard Methods for the examination of Water and Wastewater," 20th Eds(1998).
3. USEPA, USEPA Method 552.2, "Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction, Derivatization And Gas Chromatography With Electron Capture Detection," (1995)
4. USEPA, USEPA Method 604, "Phenols" (1991).
5. USEPA, USEPA Method 608, "Organochlorine Pesticides and PCBs" (1991).
6. USEPA, USEPA Method 615, "The Determination of Chlorinated Herbicides in Industrial and Municipal Wastewater" (1982).
7. USEPA, USEPA Method 504, "1,2-Dibromoethane(EDB) and 1,2-Dibromo-3-chloropropane(DBCP) in Water by Microextraction and Gas Chromatography" (1989).
8. US EPA METHOD 505, 1989, "Analysis of Organohalide Pesticides and Commercial Polychlorinated Biphenyl(PCB) Products in Water by Microextraction and Gas Chromatography" (1989).
9. USEPA, USEPA Method 508, "Determination of Chlorinated Pesticides in Water by Gas Chromatography With an Electron Capture Detector" (1989).
10. USEPA, USEPA Method 610, "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons" (1991).
11. USEPA, USEPA Method 614, "The Determination of Organophosphorus Pesticides in Industrial and Municipal Wastewater" (1982).
12. USEPA, USEPA Method 617, "The Determination of Organohalide Pesticides and PCBs in Industrial and Municipal Wastewater" (1982).
13. USEPA, USEPA Method 624, "Purgeables" (1991).
14. US EPA METHOD 632, "The Determination of Carbamate and Urea Pesticides in Industrial and Municipal Wastewater" (1982).
15. WHO, 2nd Eds, "Guideline for Drinking-water Quality" (1996).
16. 환경부, "내분비계장애물질의 측정분석방법" (1999).
17. 환경부, "먹는물공정시험방법" (2001).
18. 환경부, "먹는물수질감시항목 운영지침 및 시험방법" (2001).