

## IC와 LC-MS를 이용한 퍼클로레이트 분석 방법 비교 및 모니터링

김화빈 · 심원진 · 김민영 · 오정은<sup>†</sup>

부산대학교 환경공학과

(2007년 11월 12일 접수, 2007년 12월 18일 채택)

### Monitoring and Evaluation of Analytical Methods of Perchlorate with IC and LC/MS

Hwa Bin Kim · Won-Jin Sim · Min-Young Kim · Jeong-Eun Oh<sup>†</sup>

Department of Environment Engineering, Pusan National University

**ABSTRACT :** In this study, we tried to establish analysis methods of perchlorate with ion chromatography(IC) and liquid chromatography/mass spectrometry(LC/MS) and monitored perchlorate levels in various kinds of water and soil samples. The obtained method detection limit(MDL) of IC was 1 ppb and that of LC/MS was 0.005 ppb in water sample. We monitored the ground and spring water in Busan and the average perchlorate level in ground water was  $0.031 \pm 0.011$  ppb and that of spring water was  $0.013 \pm 0.014$  ppb. Wastewater samples were also examined and the levels of perchlorate ranged from 0.007 to 0.380 ppb. The perchlorate levels in all water samples investigated in this study were below the EPA guideline.

**Key Words :** Perchlorate, IC, LC-MS, Analysis Method

**요약 :** 본 연구에서는 퍼클로레이트 분석에 주로 사용되고 있는 IC와 LC/MS를 사용해 퍼클로레이트 분석법을 정립하고 각 분석법의 장단점 및 효율을 파악해 수질 및 토양 시료에서의 퍼클로레이트를 모니터링 하고자 하였다. 각 분석기기를 사용한 최적 분석 방법을 정립한 결과 IC에서의 MDL은 1 ppb였으며 LC-MS에서의 MDL은 0.005 ppb였다. 정립된 분석방법으로 부산시 내의 지하수 및 약수터, 하수처리장과 토양 시료를 대상으로 하여 퍼클로레이트 모니터링을 실시하여 퍼클로레이트에 대한 노출정도를 평가하였다. 평균 퍼클로레이트 농도는 약수터에서는  $0.013 \pm 0.014$  ppb, 지하수  $0.031 \pm 0.011$  ppb로 나타났고 하수처리장 폐수에서는 0.007~0.380 ppb의 범위로 퍼클로레이트가 검출되었다. 모든 시료에서의 퍼클로레이트 농도는 EPA 기준인 24.5 ppb 이하로 나타났다.

**주제어 :** 퍼클로레이트, 이온크로마토그래피, 액체 크로마토그래피/질량 분석기, 분석방법

### 1. 서론

퍼클로레이트( $\text{ClO}_4^-$ )는 염소 원자 한 개와 네 개의 산소 원자가 결합하여 발생하는 음이온 무기 물질인 염소 산화물의 일종으로 물에 쉽게 용해되고 환경적으로 안정한 것으로 보고되고 있다.<sup>1)</sup> 퍼클로레이트는 환경에서 다양한 염의 형태로 존재하기 때문에 질산염에 포함된 형태로 자연적으로 발생할 수도 있지만,<sup>2~7)</sup> 대부분은 제지, 펄프산업, 제초제 및 살충제, 로켓 추진제 등으로 사용하기 위해 나트륨, 칼륨, 암모늄염의 형태로 인공적으로 생산된다.<sup>5~11)</sup> 인공적, 자연적으로 발생하는 퍼클로레이트는 환경호르몬의 일종으로 갑상선의 요오드 섭취를 방해하여 갑상선 질환을 유발하고<sup>1,4,6)</sup> 태아의 뇌 발달 저해와 같은 인체 독성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>12,13)</sup> 또한 퍼클로레이트에 노출될 경우 갑상선 암 유발 가능성 및 갑상선에 관련된 부수적인 질병으로 인해 위해성의 범위가 상당히 크다

고<sup>11,12)</sup> 보고되고 있다.

미국에서는 90년대 말부터 퍼클로레이트에 관한 연구를 시작하였다.<sup>7,10)</sup> 특히 1997년 미국 네바다 주의 콜로라도 강 근처의 미사일 추진제 제조 공장에서 160,000 ppb를 상회하는 퍼클로레이트가 배출되어<sup>14,15)</sup> 인근 지역인 라스 베거스 내의 수질에서 80~90 ppb의 퍼클로레이트가 검출됨에 따라 US EPA(Environmental Protection Agency, 미국환경보호국)에서는 각 주의 지하수, 수 처리장, 지표수, 토양 등에서의 퍼클로레이트 오염 정도와 오염원 조사를 실시하였다.<sup>10)</sup> 조사 결과에 따르면 심각하게 오염된 지역의 지하수 퍼클로레이트 농도는 10,000 ppb 이상이었으며 주요 오염원인 로켓 관련 산업 공단의 토양에서도 고농도의 퍼클로레이트가 검출되었다.<sup>16)</sup> 이에 따라 US EPA에서는 1999년 3월, 퍼클로레이트를 오염 물질 후보 등재 목록에 포함시켰으며<sup>9,11,12)</sup> 2003년에는 각 주의 지하수, 수 처리장, 지표수, 토양을 대상으로 퍼클로레이트 농도를 조사하였다.

또한 US EPA에서는 양배추 및 우유 같은 여러 환경시료 등에서의 퍼클로레이트 오염 정도를 조사한 FDA 모니터

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: jeoh@pusan.ac.kr

Tel: 051-510-3513

Fax: 051-582-3965

링 결과 보고서<sup>17)</sup>와 2006년 미국 과학학회 기관(NAS, National Academy of Sciences)에서 발표한 인체에 보건적인 악영향을 미치지 않는 퍼클로레이트 1일 허용 노출 수준 농도인 0.0007 mg/kg/day를 근거로하여 음용수에서의 퍼클로레이트 허용 농도를 24.5 ppb로 규정하였다.<sup>18)</sup> 그러나 미국 각 주에서는 EPA에서 정한 가이드라인 보다 엄격한 가이드라인을 정해 먹는물에서의 퍼클로레이트를 관리하고 있다. 예로서 메사츄세츠와 메릴랜드, 뉴 멕시코 주의 경우 1 ppb의 매우 엄격한 권고 기준을 가지고 있다.<sup>3,19,20)</sup>

국내에서는 2006년 8월, 낙동강에서의 퍼클로레이트 오염 사건이 발생되었으며<sup>21)</sup> 이후 환경부에서 퍼클로레이트 배출 가이드라인 설정 회의를 통해 낙동강 왜관대교 갈수기 유량 기준 가이드라인을 6 ppb로 설정하였다. 그러나 아직 퍼클로레이트는 국내 먹는 물 수질 기준이나 수질 오염 물질로 규정되어 있지 않은 상태이다. 또한 유해 화학물질 관리법에서 퍼클로레이트는 유독물 등으로 관리되지 않고 단지 유통량 조사 대상으로만 분류되어 있다. 최근 퍼클로레이트에 관한 모니터링이 일부 진행되고 있으나 국외에 비해 미흡하며 분석법에 관한 연구는 거의 수행되고 있지 않은 실정이다.

최근 국외에서는 수질, 토양 및 생체와 같은 다양한 환경시료에서 퍼클로레이트 전처리 및 최적 분석을 위한 기기분석 연구가 활발하게 진행되고 있다. 퍼클로레이트 분석을 위해 주로 사용되는 기기는 이온 크로마토그래피(IC)이나 분석 감도를 높이고 불순물로 인한 영향을 배제하기 위해 LC/MS를 이용하는 방법 또한 최근에 사용되고 있다.<sup>22)</sup> US EPA에서는 수질 시료에서의 퍼클로레이트 분석을 위해 IC/Conductivity를 사용하는 EPA method 314 series와 MS를 사용하는 EPA method 331.0, 332.0을 제안하고 있다. 그러나 이들 EPA method는 수질시료에만 국한되어 있어 기타 환경 시료에서의 퍼클로레이트 분석과 더 나은 감도를 가지는 LC/MS를 사용한 분석법에 관한 연구가 현재 미국을 중심으로 활발하게 진행 중에 있다.

따라서 본 연구에서는 IC와 LC/MS를 이용한 퍼클로레이트의 최적 분석 방법을 정립하고 각 방법에서의 MDL (method detection limit) 산정 및 방해물질 제거효과 등을 평가하여 최적의 분석법을 제시하고자 하였다. 또한 정립된 분석법을 통해 부산시 수질 및 토양 시료에 대한 퍼클로레이트 모니터링도 함께 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료채취

부산시 각 구의 지하수와 약수터 총 31지점과 부산시내 하수처리장 유입·유출수 시료 총 20개와 토양 시료 7개를 대상으로 퍼클로레이트를 조사하였다. 지하수는 사람들의 이용도가 높은 아파트 내의 지하수 지점을 각 구마다 한 지점씩 채수하였고 약수터는 1일 이용인구 100인 이상 되는 약수터를 대상으로 하여 구별로 한 지점씩 선

정하였다. 단 약수터가 없는 중구는 제외하였으며 강서구는 약수터 대신 주민들이 사용하고 있는 우물에서 채수하였다.

하수처리장은 부산시 환경 시설 관리 공단에서 운영 중인 7개 하수처리장과 일반 사기업에서 운영하고 있는 1개 하수처리장에서 시료채수를 하였다. 이 중 B와 C 하수처리장은 두 개의 서로 다른 처리 공정을 가지고 있어 두 처리공정에서 각각 채수하였다. 토양시료의 채취는 군부대 인근 3지점과 농지 3지점, 공단지역 2지점을 대상으로 하였다. 시료 채취 기간은 지하수, 약수터, 토양 시료 모두 2007년 5월 9~12일에 거쳐 이루어 졌고 하수처리장 시료 채수는 6월 27~28일에 거쳐 이루어 졌다.

### 2.2. 분석방법

#### 2.2.1. 전처리

IC를 이용한 수질 분석의 경우 Ba > Ag > H 순으로 카트리지(Dionex, On Guard II cartridge)를 사용하여 간섭이온의 영향을 배제하고 0.45  $\mu\text{m}$ 인 여지(Sartorius AG 17765)에 걸러 부유물질을 제거하였다.<sup>23)</sup> LC/MS를 이용한 수질 분석의 경우 카트리지는 사용하지 않았고 0.45  $\mu\text{m}$  여지만을 사용하여 분석하였다. 토양시료는 채취 후 실온에서 5일 간 건조 하여 0.2 mm체로 거른 후 이 중 8 g에 3차 증류수 18.7 mL을 넣어 원심분리관과 진탕기를 사용하여 퍼클로레이트를 추출하였다. 원심분리관 추출법에서는 회석된 토양시료를 2,000 rpm으로 2시간 동안 원심분리 시켰고, 진탕기 추출법에는 시료를 250 rpm으로 5일 간 shaking 시킨 후 수질과 동일하게 Ba, Ag, H 카트리지를 사용하였다. 추출된 시료는 0.45  $\mu\text{m}$  여지를 거친 후 분석하였다.

#### 2.2.2. 기기분석

IC의 경우 EPA method 314를 수정하여 분석하였으며 Dionex사의 ICS-3000 RFIC를 이용해 퍼클로레이트 전용 컬럼인 DIONEX AS 16을 사용하여 분석하였다. ASRS-Ultra II 4 mm 썬프레스 시스템을 이용하였으며 검출기는 Dionex CD20을 사용하였고 용리액으로는 50 mM NaOH를 사용하였다.

LC/MS의 경우 EPA method 331을 사용하였으며 분석 기기로는 Agilent 1100 liquid chromatography/mass spectrometry를 사용하였고 ZORBAX Eclipse XDB-C18(4.6  $\times$  50 mm, 3.5  $\mu\text{m}$ )를 컬럼으로 사용하였다. 이동상 용매는 MeOH과 0.1% Formic acid를 20:80으로 혼합하여 사용하였으며 이동상의 유속은 0.25 mL/min로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전처리 방법 확립

#### 3.1.1. 카트리지 사용에 따른 방해물질 제거 평가

하·폐수 시료나 수계 시료 같이 간섭 이온의 농도가 높

은 시료의 경우 Ba > Ag > H 순으로 카트리지를 사용하는 데 이는 EPA method 에서 사용되는 기본적인 전처리 방법 중의 하나이다. Ba 카트리는 황산이온의 제거를 위해서 사용되며 Ag 카트리는 염소이온 제거에, 그리고 H 카트리는 전이금속 제거에 사용된다.<sup>24,25)</sup> 따라서 본 연구에서는 세 종류의 카트리지를 수질 및 토양 시료에 각각 적용하여 카트리에 의한 방해물질 제거효과를 IC 를 사용하여 평가하였다. 카트리지 사용 시 증류수 약 5 mL를 먼저 카트리에 여과 시킨 후 여과액은 버렸으며 이후 환경시료 6 mL를 여과하여 이 중 초기 여과액 5 mL를 제외한 나머지 1 mL을 시료로 사용하였다.

수질 시료 중 지하수와 약수터 시료는 비교적 깨끗하여 카트리지를 거치기 전, 후의 베이스 라인 차이가 전혀 나지 않아 카트리지를 따로 사용할 필요가 없었다. 그러나 하수처리장 유입수 시료의 경우 퍼클로레이트 검출시간인 11분 전후로 하여 많은 방해물질 피크들이 나타났으나 카트리지를 거친 시료에서는 방해물질 피크가 많이 사라짐을 확인할 수 있었다. Fig. 1은 녹산 하수처리장 유출수 시료에서의 카트리지 사용 전후를 비교한 것으로 카트리지를 사용하기 전에는 방해 피크가 존재하였으나 카트리지 사용한 후에는 방해 피크가 없어짐을 확인할 수 있어 IC 분석에 있어 카트리지 사용이 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 토양시료의 경우 카트리지를 거쳤음에도 방해 피크가 매우 높아 IC에서의 퍼클로레이트 분석이 불가능하여 카트리에 의한 방해 피크 제거 효과가 크지 않음을 확인할 수 있었다.

3.1.2. 토양 추출 방법

토양시료에서는 추출시간 및 추출 방법에 따른 추출 효율을 확인하기 위해 원심분리관과 진탕기를 이용한 방법을 통한 추출 효율을 비교하였다. 기존 연구에서는 일반적으로 진탕기를 사용해 5일 동안 shaking 하면 증류수로 추출 한 후 수질분석과 같은 방법으로 전처리하여 분석하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 이 추출법은 shaking 시간에 따른 회수율 차이가 있다고 알려져 있어<sup>19)</sup> 최근에는 원심분리관<sup>22)</sup> 및 SPE<sup>1)</sup>를 사용한 토양 추출 방법이 이용되고 있다.

**Table 1.** Recovery of perchlorate in soil samples with extraction methods

Extraction method	sample	conc(ppb)	recovery(%)
Shaker 5 days	a soil(5 ppb spiking)	0.30	5.98
	b soil(20 ppb spiking)	6.91	34.6
Centrifuge tube	a soil(5 ppb spiking)	4.76	95.1
	b soil(20 ppb spiking)	18.9	94.5

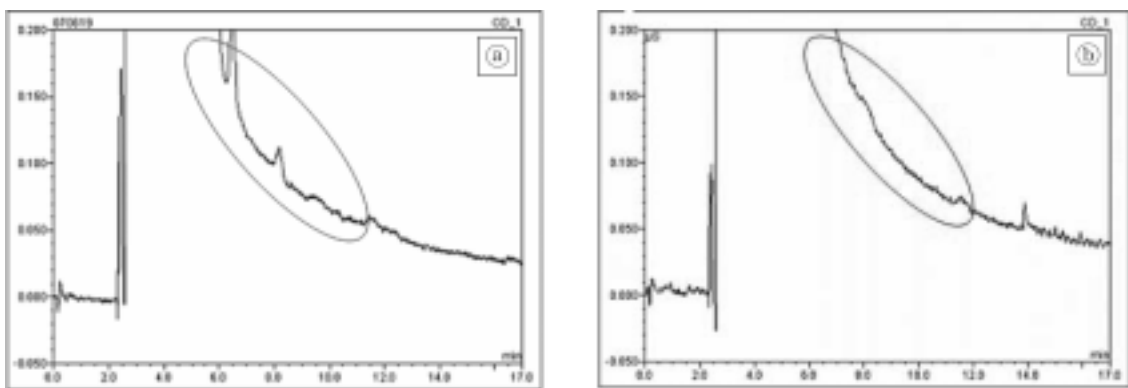
본 연구에서는 토양을 증류수로 shaking하여 추출하는 방법과 원심분리관을 통한 추출방법을 비교하여 최적의 추출효율을 조사하였다. 토양에 표준퍼클로레이트 용액 5, 20 ppb를 주입하여 Shaker를 통해 5일 간 추출하였던 시료에서의 회수율은 평균 20.3%로 나타났고 원심분리관을 이용하여 나이론 멤브레인 필터를 통과시켰던 시료에서의 회수율은 평균 94.8%로 4.7배 이상 높게 나타나 원심분리관을 이용한 추출법이 토양 중의 퍼클로레이트 추출에 더 효과적임을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서도 원심분리관을 통한 토양 추출법을 사용하여 토양 모니터링을 실시하였다.

3.2. 기기 분석법 확립

3.2.1. RFIC를 사용한 기기분석 조건 확립

퍼클로레이트 분석을 위해 기존 사용되는 DIONEX DX-500을 사용할 경우 용리액인 NaOH를 실험 할 때마다 직접 제조하여야 하는데 이로 인한 시간 소비가 크고 제조할 때마다 생기는 농도차이로 인해 미량을 분석하는 퍼클로레이트 모니터링에 오차가 발생할 수 있다. 이러한 단점을 보완해 나온 기기가 용리액 자동 제조기 성능을 결합시킨 RFIC(Reagent Free Ion Chromatography)이며 이 기능은 기기사용 전 3차 증류수를 기기에 연결해 놓으면 분석 내내 용리액 제조와 순환이 자동적으로 이루어져서 용리액의 농도에 의한 분석 오차가 줄어드는 장점을 가져 기존에 사용되는 기기보다 높은 감도를 보이기 때문에 본 연구에서는 RFIC를 사용해 분석하였다.

ICS-3000 RFIC를 사용한 분석법 확립을 위해 유속과 용리액 농도를 변경시켜 최적 조건을 확립하였다. RFIC에서 확립된 최적조건은 유속 1.2 mL/min, 용리액 농도 50 mM



**Fig. 1.** IC chromatogram before and after using cartridge(a)-before, (b)-after).

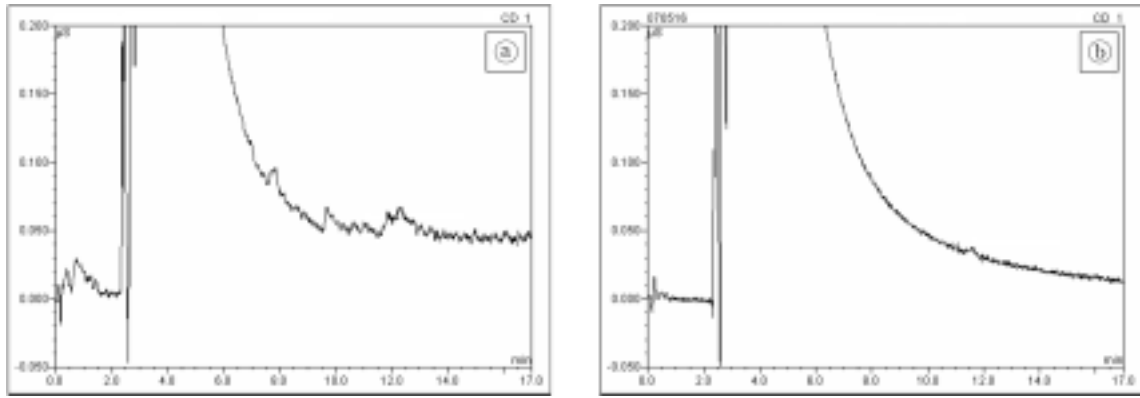


Fig. 2. IC chromatogram before and after changing the method of eluent circulation(a-before, b-after).

NaOH로써, 컬럼에서 음이온을 검출해 내는 과정 자체가 빨라지면서 검출시간이 11분으로 짧아졌고 베이스 라인이 낮아져 기기의 시그널이 나타난 기기 검출 한계 또한 낮아졌다. 유속과 용리액 농도 변경 외에도 용리액 순환 방법을 변경하여 깨끗한 베이스라인을 얻을 수 있었다. RFIC의 경우 분석하는 동안 용리액의 순환이 계속 이루어지므로 많은 시료를 분석할 경우 용리액 순환과정에서 용리액이 오염되는 경우가 있어 베이스 라인이 시간에 따라 변하게 된다. 따라서 베이스 라인 안정을 위해 기기의 써프레스에 연결되어 있는 용리액 순환선을 빼고 깨끗한 3차 증류수로 채워져 있는 외부의 농축펌프로 연결한 후, 농축펌프에 질소 가스를 흘려주어 오랜 순환 시간으로 인해 오염 가능성이 있는 용리액 대신 새로운 3차 증류수가 기기안으로 들어가 새로운 용리액을 만들어 내어 처음과 동일한 베이스 라인을 가질 수 있도록 하였다. 이 결과를 그림 Fig. 2에 나타내었다.

이를 통해 확립한 RFIC를 통한 퍼클로레이트 분석법과 기존 퍼클로레이트 분석법인 EPA method 314와 비교하여 Table 2에 나타내었다.

3.2.2. IC와 LC/MS에서의 분석 검출한계(MDL) 비교  
위에서 확립된 IC분석법과 EPA method 331.0를 사용한

Table 2. Comparison of perchlorate analysis methods

	EPA method 314.0	Method of this study
IC	DIONEX DX-500	ICS-3000 RFIC
Sample Loop	1,000 µL	500 µL
Eluent	50 mM NaOH	50 mM NaOH
Eluent Flow	1.5 mL/min	1.2 mL/min
Columns	Dionex AG, AS 16, 4 mm	Dionex AG, AS 16, 4 mm
Back pressure	2600 psi	2000 psi
Suppressor	ASRS ULTRA II	ASRS ULTRA II
Detectors	Suppressed Conductivity	Suppressed Conductivity
Method		
Detection Limit	4.00 ppb	1.00 ppb
Instrumental		
Detection Limit	0.50 ppb	0.33 ppb

LC/MS법으로 MDL을 각각 산정하였다. 이를 위해 1 ppb의 퍼클로레이트 표준 용액을 서구 지하수 시료에 주입하여 이를 7회 분석 후 식 (1)을 이용하여 MDL을 산정하였다.

$$MDL = t(0.01, n-1) \times s = 3s \tag{1}$$

여기서, t는 자유도 (n-1)과 유의수준 0.01에 대한 Student t분포에 적용한 값이고, n은 공시험 값의 개수이며, s는 공시험 값의 표준편차이다. 일반적으로, t(0.01, n-1)은 3을 이용한다.<sup>26)</sup>

식 (1)에 의거해 계산된 MDL값은 IC의 경우는 1 ppb, LC/MS의 경우 0.005 ppb로 LC/MS에서의 MDL이 IC에 비해 200배 더 낮아 뛰어난 감도를 보였으며 결과는 Table 3에 나타내었다. IC를 사용하는 EPA method 314.0에서는 MDL을 4 ppb로, LC/MS를 사용하는 EPA method 314.0에서는 MDL을 0.005 ppb로 보고하고 있으나 본 연구에서는 IC 분석 조건을 변경하여 기존의 method 331.0 보다 4배 낮은 1 ppb의 MDL을 도출하였다.

3.2.3. IC와 LC/MS 를 사용하여 분석한 결과 비교

본 연구에서 확립된 분석방법으로 환경시료를 IC/CD와 LC/MS로 분석하여 그 결과를 비교한 결과 대부분의 환경시료에서의 퍼클로레이트 농도가 IC의 기기검출한계인 0.03 ppb 이하로 나타나 단순 결과 비교는 어려웠다. 그러나 지하수 시료에서 IC 기기검출한계 이상인 농도 값을 비교해 보았을 때 IC/CD와 LC/MS의 분석 오차는 0~0.04 ppb였으며 평균 0.004 ppb의 차이를 보였다.

IC/CD와 LC/MS/MS로 퍼클로레이트를 분석하여 비교분석을 한 기존 연구에서는 오차의 범위가 0.1~10.0 ppb<sup>3)</sup>로 본 연구에 비해 다소 큰 범위의 오차를 보고하였다. 폐수와 토양 시료를 대상으로 IC와 LC/MS를 사용해 분석한

Table 3. MDL of Perchlorate in IC and LC/MS(unit ; ppb)

	1	2	3	4	5	6	7	Aver.	S,D	MDL
IC	0.936	0.873	0.890	0.900	0.900	0.897	0.980	0.911	0.033	1
LC/MS	0.9987	0.9964	1.0010	1.0011	0.9987	1.0001	0.9979	0.999	0.0017	0.005

**Table 4.** Comparison of perchlorate levels between LC/MS and IC in ground water

District	LC/MS(ppb)	IC(ppb)
dong	0.032	0.035
gangseo	0.031	0.040
yeongdo	0.004	N.D.
buk	0.035	0.075
suyeong	0.015	<0.03
saha	0.028	<0.03
nam	0.033	0.033
gijang	0.033	0.034
jung	0.022	<0.03
dongnae	0.046	<0.03
sasang	0.027	<0.03
yeonje	0.039	0.041
seo	0.047	0.042
haeundae	0.025	<0.03
busanjin	0.047	<0.03
geumjeong	0.031	<0.03

결과 폐수 및 토양 시료의 경우 카트리지를 거쳐도 IC로의 분석 시 방해물질이 완전히 제거되지 않아 퍼클로레이트 피크가 제대로 나오지 않는 경우가 대부분이었다. 따라서 방해물질이 많은 시료의 경우 LC/MS를 사용한 분석이 더 효과적임을 확인할 수 있었다.

3.3. 부산시 환경에서의 퍼클로레이트 모니터링

부산시민의 주 상수원으로 사용되고 있는 낙동강은 퍼클로레이트 발생원이었던 구미 공단의 폐수로 인해 2006년 부산시 수돗물에서의 퍼클로레이트 모니터링 결과 모든 구에서 평균 10 ppb로 퍼클로레이트가 검출 되었다.<sup>21)</sup> 퍼클로레이트 발생원이었던 공장이 1998년부터 가동된 점을 고려하면 저감 대책이 실행되기 시작한 2006년까지 9년 간 부산시는 고농도의 퍼클로레이트에 노출되었을 가능성이 클 뿐만 아니라 이 외의 다른 퍼클로레이트 배출원도 존재할 가능성도 있다. 따라서 본 연구에서는 부산시 여러 환경 시료(ex; 지하수 및 약수터, 하수처리장 및 토양)에서의 퍼클로레이트를 모니터링하여 퍼클로레이트에 대한 부산시의 노출 정도 및 퍼클로레이트 잔류성을 모니터링하고자 하였다.

3.3.1. 지하수 및 약수터

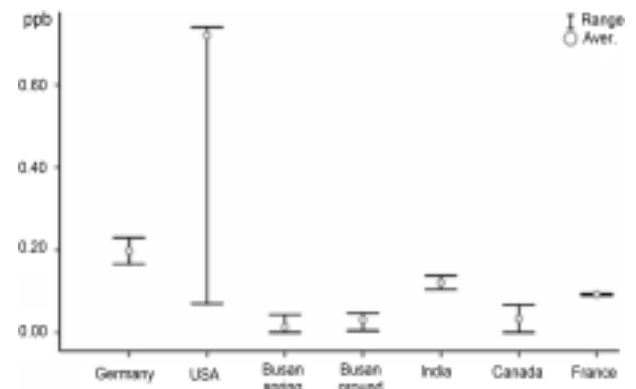
총 31곳의 조사 대상 지점에서 퍼클로레이트를 LC/MS로 분석한 결과 부산시 모든 구 지하수에서 퍼클로레이트가 검출되었으며 검출범위는 0.004~0.046 ppb로 나타났다. 약수터에서는 영도구와 남구, 사상구에서 불검출 되었으며, 이 외 지역 약수터에서의 검출범위는 0.004~0.043 ppb로 나타났다. 부산시 지하수와 약수터 각각의 평균 농도는 0.031 ± 0.011 ppb, 0.013 ± 0.014 ppb로 아파트 지하수 내

**Table 5.** Perchlorate levels in water sample using LC/MS

Sample Site(district)	Spring water(ppb)	Ground water(ppb)
dong	0.003	0.032
gangseo	0.043	0.031
yeongdo	N.D.	0.004
buk	0.003	0.035
suyeong	0.030	0.015
saha	0.022	0.028
nam	N.D.	0.033
gijang	0.009	0.033
dongnae	0.005	0.046
sasang	N.D.	0.027
yeonje	0.035	0.039
seo	0.002	0.047
haeundae	0.027	0.025
geumjeong	0.012	0.031
busanjin	0.010	0.047
jung	-	0.022
Avg.	0.013 ± 0.014	0.031 ± 0.011

퍼클로레이트 농도가 약수터에서의 퍼클로레이트에 비해 2배 이상 높게 검출되었는데 이는 지하수의 경우 토양오염과 관련이 있기 때문에 상대적으로 약수터에 비해 높게 검출된 것으로 판단된다. 지역적으로는 강서구, 수영구, 연제구 약수터에서 다른 구에 비해 퍼클로레이트 농도가 높게 나타났으며 지하수에서는 동래구, 서구, 부산진구에서 0.04 ppb 이상으로 다른 구에 비해 높게 나타났다. 부산의 각 구별 지하수 및 약수터 퍼클로레이트 모니터링 결과를 Table 5에서 나타내었다.

지하수의 경우 영도구를 제외한 나머지 구에서는 거의 비슷한 농도로 나타났으나 약수터의 경우는 각 구마다 편차가 있는 것으로 조사되었다. 음용수에서의 퍼클로레이트 농도는 현재 국내 음용수 내 퍼클로레이트 기준이 없어 직접적인 비교는 불가능하나 2005년 Shane 등에 의해 발표된 미국 내 음용수 농도 0.07~0.74 ppb, 지표수 0.06~6.8 ppb인 결과와<sup>23)</sup> 프랑스 음용수 농도 평균인 0.092 ppb,



**Fig. 3.** Comparison of perchlorate levels in drinking water between foreign countries and Busan city.

인도 0.121 ppb, 독일 0.198 ppb, 포르투갈 0.093 ppb<sup>24)</sup>와 비교해 볼 때 부산시 지하수 및 약수터에서의 퍼클로레이트 농도는 외국에 비해 낮은 것으로 평가되었다.

3.3.2. 하수처리장

부산시 내의 총 8군데의 하수 처리장에서 유입수와 유출수 총 20개 시료를 채수하여 LC/MS로 퍼클로레이트를 분석하였으며 이 때 각 하수처리장에서의 퍼클로레이트 제거율 및 염소 소독 등으로 인한 퍼클로레이트 생성 유무도 함께 조사하였다. 분석 결과 유입수 평균농도 0.118 ± 0.107 ppb, 유출수 평균농도 0.049 ± 0.021 ppb로 평균 58.5%의 제거율을 나타냈다. 그러나 실제 하폐수 처리장에서의 퍼클로레이트의 전체적인 제거율을 조사한 연구가 없어 기존 연구와의 제거율 비교는 불가능 하였다.

하수처리장에서 염소 살균 처리 과정에서 사용하는 하이포크로라이트(sodium hypochlorite, NaOCl)는 퍼클로레이트의 발생원 중 하나로서 불순물의 촉매효과로 자체 산화 반응을 일으키거나 오존 사용에 의한 산화로 퍼클로레이트 농도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.<sup>25)</sup> US EPA에서 발표된 2003년 퍼클로레이트 수질 모니터링에서도 염소처리공정을 주로 사용하는 미국의 하폐수 처리장에서 유출수의 퍼클로레이트 농도가 유입수에 비해 약 0.2~0.4 ppb 증가하는 것으로 보고하고 있다. 부산시 내 하수처리장 총 8개의 하수 처리장 중 염소 소독을 하는 곳은 A와 B, C-1 하수처리장이었으며 이들의 유입수와 유출수에서의 퍼클로레이트를 모니터링 한 결과 A와 C-1 하수처리장에서 유출수에서의 퍼클로레이트 농도가 오히려 0.03 ppb 정도로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 B 하수처리장의 경우는 예외적으로 염소 소독을 하였음에도 불구하고 유출수에서의 퍼클로레이트 농도가 평균 60% 감소하여 향후 염소 소독에 의한 퍼클로레이트 생성 및 장기적인 모니터링에 대해 추가 연구가 필요한 것으로 보인다.

**Table 6.** Perchlorate levels in wastewater from sewage treatment plants using LC/MS

Sewage Treatment Plant	Influent(ppb)	Effluent(ppb)	Removal efficiency(%)
A*	0.047	0.079	- 40.6
B - 1 *	0.107	0.047	56.1
B - 2 *	0.106	0.038	64.2
C - 1 *	0.007	0.032	- 78.1
C - 2	0.080	0.030	62.5
D	0.107	0.060	56.0
E	0.062	0.022	64.6
F	0.065	0.033	49.2
G	0.380	0.062	83.7
H	0.217	0.082	62.2
Avg.	0.118 ± 0.107	0.049 ± 0.021	49.85

\* ; Chlorine disinfection

**Table 7.** Perchlorate levels in representative soil samples using LC/MS

	Sample Site	Conc.(µg/kg dry soil)
Army	Dadae	0.094
	Sinpheng	0.147
Farmland	Gangseo isemi well	0.110
	Gangseo police	0.077
	Gangseo cleaning complex	0.441
Industrial complex	Saha janglim industrial complex	0.115
	Saha dyeing industrial complex	0.153
Avg. :		0.162 ± 0.126

3.3.3. 토양

토양에서의 퍼클로레이트 가이드라인은 국내는 물론 국외에서도 아직 설정되지 않은 상태이며 국내 토양에서의 퍼클로레이트 모니터링 연구는 현재까지 시행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 처음으로 부산시 토양 중 농지, 공단지역, 군부대 인근 지역에서 7개의 토양 시료를 채취하여 퍼클로레이트 노출정도를 평가하였다. 전체 토양 내 퍼클로레이트 모니터링 평균값은 0.162 ± 0.126 µg/kg로 나타났으며 이는 미국 내 51개 지점에서의 토양 퍼클로레이트 모니터링 평균값인 24.7 µg/kg<sup>1)</sup>에 비해 매우 낮은 농도이다.

군부대 인근 두 지점에서는 퍼클로레이트가 0.094, 0.147 µg/kg, 사하구 공단 지역의 경우는 평균 0.134 µg/kg로 검출되었으며 농지의 경우 지점별 편차가 컸고 평균 0.209 ± 0.201 µg/kg로 검출되어 농지에서의 퍼클로레이트 노출 정도가 군부대 인근 지역이나 산업지역 토양에 비해 다소 높게 검출되었다. 퍼클로레이트 배출원으로 잘 알려진 군부대 인근 지역에서의 퍼클로레이트 토양 분석 결과 역시 평균 0.1 µg/kg로 낮게 검출되었는데 이는 본 시료가 폭탄이나 총알이 사용된 군부대 내에서 채취된 것이 아니라 인근지역에서 채취되었기 때문으로 판단되며 이에 대한 정확한 평가를 위해 향후 사격 훈련을 하는 군부대를 중심으로 추가적인 모니터링 연구가 필요한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 IC와 LC/MS를 이용하여 수질 및 토양시료에서의 퍼클로레이트 분석법을 정립하였으며 정립된 분석법으로 부산시 내 지하수 및 약수터, 하수처리장 유입·유출수, 토양을 대상으로 퍼클로레이트를 모니터링 하였다. 확립된 분석방법을 바탕으로 수질 시료를 분석한 결과, 하폐수 처리장 유출수에서의 퍼클로레이트 농도가 가장 높았고 그 다음으로 유입수, 지하수, 약수터 순으로 검출되었다. 그러나 모든 수질 시료에서 EPA 기준인 24.5 ppb와 국내 퍼클로레이트 가이드라인인 6 ppb보다 더 낮게 나타나 부산시 수질에서의 퍼클로레이트 오염 가능성은 거의 없는 것으로 판단된다. 토양 시료 역시 외국에 비

해 낮게 검출되었으나 본 조사 결과는 부산시내 일부 토양 시료만을 대상으로 한 결과로 군 부대 내의 사격장 토양이나 지하수 등 퍼클로레이트 배출원 시료가 포함되지 않아 퍼클로레이트 배출원 지역 중심의 모니터링이 필요한 것으로 사료된다. 또한 농산물, 우유 등과 같은 기타 다른 환경 시료를 대상으로 퍼클로레이트 모니터링을 실시하여 그 결과를 바탕으로 한 국내 퍼클로레이트 노출 평가 연구도 필요하다고 판단된다.

사 사

본 연구는 부산 지역 환경 개발 센터 2007년 연구개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Phlip, N.S., Lu, Y., Scott T.M., and Todd, A.A., "Perchlorate in water, soil, vegetation and redents collected from the Las Vegas Wash, Nevada, USA," *Environ. Pollut.*, **132**(1), 121~127(2004).
2. Jason, V.D., Andrea, B.K., and Purnendu, K.D., "Sample processing method for the determination of perchlorate milk," *Anal. Chim. Acta*, **567**(1), 73~78(2006).
3. Oscar, Q., Oh, J.E., Brett, J.V., Joonha, K., Cho, J.W., and Shane, A.S., "Perchlorate Assessment of the Nakdong and Yeongsan Watersheds, South Korea," *Environ. Toxicol. Chem.*, **26**(7), 1349~1354(2007).
4. Sanchez, C.A., Crump, K.S., Krieger, R.I., Khandaker, N.R., and Gibbs, J.P., "Perchlorate and nitrate in leafy vegetables of North America," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(24), 9391~9397(2005).
5. Jackson, E. and John, J.E., "Determination of perchlorate at parts -per- billion levels in plants by ion chromatography," *J. Chromatogr.*, **898**(2), 193~199(2000).
6. Alexander, J.K. and Richard, A.N., "Determination of perchlorate anion in foods ion chromatography - tandem spectrometry," *Anal. Chem.*, **76**(18), 5518~5522(2004).
7. Kang, T., Pumendu, K.D., and Todd, A.A., "Preconcentration/preelution ion chromatography for the determination of perchlorate in complex samples," *Talanta*, **65**(3), 750~755(2005).
8. Sarah, J.S., Richrd, B.W., Dennis, R.H., Stephen, J.K., and Donald, L.M., "Stability of low levels of perchlorate in drinking water and natural water samples," *Anal. Chim. Acta*, **567**(1), 108~113(2006).
9. Maria, W.T., "Development of a drinking water regulation for perchlorate in California," *Anal. Chim. Acta*, **567**(1), 20~25(2006).
10. Alexander, J.K., Richard, A.N., David, A.N., "Streamlined sample preparation procedure for determination of

- perchlorate anion in foods by ion chromatography-tandem mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, **567**(1), 94~99(2006).
11. Cal, Baier-A, "Risk assessment, remedial decisions and the challenge to protect public health: The perchlorate case study," *Anal. Chim. Acta*, **567**(1), 13~19(2006).
12. Andrea, B.K., "Environment perchlorate: why it matters," *Anal. Chim. Acta*, **567**(1), 4~12(2006).
13. Jason, V.D. and Kazuaki, I., "Perchlorate in dairy milk. Comparison of Japan versus the united states," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(1), 88~92(2007).
14. 윤재경, Gary Amy, 윤여민, 김충환, 안효원, "RO, NF 멤브레인을 이용한 perchlorate 이온제거 및 운전조건에 따른 스케일 형성에 관한 연구," 대한환경공학회 학술연구 발표회 논문집, 1111~1112(2005).
15. US Environmental Protection Agency Region 9., "Perchlorate Monitoring Results Henderson, Nevada to the Lower Colorado River," Perchlorate Monitoring Report, US EPA Waste Management Division, San Francisco, pp. 3~7(2004).
16. Johnson, M., Jay, G., and Joe, H., "Trace level perchlorate analysis by ion chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1085**(1), 54~59(2005).
17. Yali, S., Ping, Z., and Yawei, W., "Perchlorate in sewage sludge, rice, bottled water and milk collected from different areas in China," *Environ. international*, **33**(7), 955~962(2007).
18. U.S. Environmental Protection Agency Home Page, [http://www.epa.gov/swerfftr/documents/perchlorate\\_links.htm#policies](http://www.epa.gov/swerfftr/documents/perchlorate_links.htm#policies).
19. Denise, K.M., Shana, R.D., Anthony, J.B., Scott, A.W., and Prem, N.A., "Influence of soil type and extraction conditions on perchlorate analysis by ion chromatography," *Chemosphere*, **67**(2), 344~350(2006).
20. Koji, K., Mari, A., Yukiko, M., Masahiro, K., and Shoichi, K., "Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan," *Water Res.*, **41**(15), 3474~3482(2007).
21. 김화빈, 오정은, 조재원, 이승윤, and Shane A. S., "낙동강 수계 및 수돗물에서의 Perchlorate 분석," 대한환경공학회지, **28**(7), 776~781(2006).
22. Robert, P.D, Kham, L., Thomas, T.M., and Richard, W.W., "Analysis of perchlorate in difficult matrices by LC/MS," Federal facilities environmental journal/winter, 27~42(2005).
23. Shane, A.S., Brett, J.V., and David, J.R., "Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, and perchlorate in natural and bottled waters," *Environ. Sci Technol.*, **39**(12), 4586~4593(2005).
24. Houssain, E.A., Yves, J.C., Blanc, L., Antonsen, S., and

- Sakuma, T., "Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry(IC-ESI-MS/MS)," *Anal. Chim. Acta*, **567**(1), 39~47(2006).
25. Susan, D.R., "Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water," *Trends Anal. Chem.*, **22**(10), 666~684(2003).
26. Gillett, A., Lakhani, M., Ahmed, M.S., and Raza, H., "Hypotriglyceridemic and hypocholesterolemic effects of anti-diabetic *Momordica charantia*(karela) fruit extract in streptozotocin-induced diabetic rats," *Diabetes*, **51**(3), 155~161(2001).