한국지하수토양환경학회지 Vol. 14(6), p. 35~44, 2009 ≪原著≫

HPLC-FLD와 MSD를 이용한 지하수 중 나프탈렌 및 TNT의 미량 분석법 개발

박종성[1] · 오재일[2] · 정상조[3] · 최윤대[1] · 허남국[1]*

[1]육군3사관학교 화학환경과학과, [2]중앙대학교 건설환경공학과, [3]육군사관학교 토목환경학과

Development of Analytical Methods for Micro Levels of Naphthalene and TNT in Groundwater by HPLC-FLD and MSD

Jong-Sung Park[1] · Jeill Oh[2] · Sangjo Jeong[3] · Yoon Dae Choi[1] · Nam Guk Her[1]*

[1]Department of Chemistry and Environmental Sciences, Korea Army Academy at Young-Cheon

[2]Department of Civil and Environmental Engineering, Chung-Ang University

[3]Department of Civil Engineering and Environmental Sciences, Korea Military Academy

ABSTRACT

Naphthalene and TNT (2,4,6-trinitrotoluene) are defined by U.S. EPA as possible carcinogenic compounds known to have detrimental effects on the aquatic ecosystem and human body. There are, however, few researches on methods of analyzing micro-levels of naphthalene and TNT dissolved in groundwater. This study introduces and evaluates the newly developed analytical methods of measuring naphthalene and TNT in groundwater by using HPLC-FLD (Fluorescence detector) and MSD (Mass detector). The MDL, LOQ and salt effect of these methods, respectively, are compared with those of conventional methods which use HPLC-UV. For the analysis of naphthalene, HPLC-FLD was set in the maxima wavelength (Ex: 270 nM, Em: 330 nM) obtained from 3D-Fluorescence to be compared with HPLC-UV in 266 nM wavelength. The MDL (0.3 μg/L) and LOQ (2.0 μg/L) of naphthalene by using HPLC-FLD were approximately 80 times lower than those analyzed by HPLC-UV (MDL: 23.3 μg/L, LOQ: 163.1 μg/L). HPLC-MSD were used in comparison with HPLC-UV in 230 and 254 nM wavelength for the analysis of TNT. The MDL (0.13 μg/L) and LOQ (0.88 μg/L) of TNT analyzed by using HPLC-MSD were approximately 130 times lower than those obtained by using HPLC-UV in 230 nM (MDL: 16.8 μg/L, LOQ: 117.5 μg/L). The chromatogram of TNT analyzed by using HPLC-UV in 230 nM displayed elevated baseline as the concentration of NO_3^- increases beyond 21 mg/L, while the analysis using HPLC-MSD did not demonstrate any change in baseline in presence of NO_3^- of 63.7 mg/L which is 3.5 times higher than average concentration in groundwater. In conclusion, HPLC-FLD and HPLC-MSD may be used as suitable methods for the analysis of naphthalene and TNT in groundwater and drinking water. These methods can be applied to the monitoring of naphthalene and TNT concentration in groundwater or drinking water.

Key words : Naphthalene, TNT (2,4,6-trinitrotoluene), HPLC-FLD (Fluorescence detector), HPLC-MSD (Mass Detector), Salt effect

요 약 문

나프탈렌과 TNT는 미국 환경청(U.S. EPA)에서 규정한 발암가능성 물질로(Group C), 환경으로 방출될 경우 수생태계와 인체에 심각한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 그러나 지하수 내 두 물질의 미량 분석법에 대한 기존연구는 매우 미비한 실정이다. 이에 본 연구에서는 HPLC-FLD(Fluorescence etector)와 MSD(Mass detector)를 이용한 지하수 내 나프탈렌 및 TNT의 미량분석법을 개발하여, MDL과 LOQ 및 이온영향을 조사하고, 현재 사용되고 있는

*Corresponding author : namgukher@hanmail.net

원고접수일 : 2009. 8. 19 심사일 : 2009. 8. 26 게재승인일 : 2009. 10. 5

질의 및 토의 : 2010. 2. 28 까지

HPLC-UV 분석법과 비교·평가하였다. 나프탈렌의 경우, 3D-Fluorescence를 통하여 확인된 최고의 파장(Ex: 270 nM, Em: 330 nM)이 HPLC-FLD에 적용되었고, 0.3 μg/L의 MDL과 2.0 μg/L의 LOQ가 획득되었다. 이는 현재 방법(HPLC-UV; MDL: 23.3 μg/L, LOQ: 163.1 μg/L)보다 약 80배 우수한 결과이며, U.S. EPA의 음용수 권고기준(700 μg/L)의 약 350배 이하까지 정량분석이 가능한 수치이다. TNT의 경우, 새롭게 제시된 HPLC-MSD로 측정한 방법(MDL: 0.13 μg/L, LOQ: 0.88 μg/L)이 HPLC-UV(MDL: 16.8 μg/L, LOQ: 117.5 μg/L at 230 nM)보다 약 130배 우수한 것으로 조사되었고, U.S. EPA의 음용수 권고기준(20 μg/L)보다 약 23배 낮은 농도까지 정량분석이 가능한 것을 확인하였다. 또한 HPLC-UV(230 nM)의 분석법은 NO_3^- 농도가 증가할수록(특히 21 mg/L 이상) 크로마토그램의 기준선이 증가하여 정량에 방해를 주었으나, HPLC-MSD 분석법은 국내 지하수 평균 농도보다 약 3.5배인 63.7 mg/L에서도 분석의 영향 없이 안정한 크로마토그램을 보여주었다. 따라서 새롭게 제시된 HPLC-FLD와 MSD에 의한 나프탈렌과 TNT 분석법은 지하수 및 음용수 미량분석에 적합하며, 관련분야 연구에 크게 도움이 될 것이다.

주제어 : 나프탈렌(Naphthalene), TNT (2,4,6-trinitrotoluene), HPLC-FLD (Fluorescence detector), HPLC-MSD (Mass Detector), 이온영향(Salt effects)

1. 서 론

나프탈렌(Naphthalene)은 PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) 중 하나로 대부분 Coal tar와 Petroleum 공정 과정에서 발생되며, 유럽(2003년 기준)에서 연간 200,000 ton, 미국(2004년 기준)에서 연간 97,770 ton이 생산되고 있다(ATSDR, 2005; EC-JRC, 2003). 나프탈렌은 주로 방충제(Mothball)로 사용되어 대기오염을 일으키지만 살충제와 폭죽제의 효과증진에 이용되어 토양오염을 유발하고, 폐기물 매립지 등에서 물과 함께 토양 내부로 유입되어 지하수 오염을 유발하기도 한다(EC-JRC, 2003). 이 외에도 석유정제과정이나 군 항공기 연료관리 과정에서 나프탈렌에 의한 지하수 유류오염이 예상된다. 보통 나프탈렌은 호흡기 독성물질로 알려져 있지만 오염된 음용수를 섭취할 경우 조혈기계 장애를 유발할 수 있고, 수생태계에도 심각한 영향을 줄 수 있다(ATSDR, 2005).

TNT(2,4,6-trinitrotoluene)는 대표적인 폭발성 화약물질로 탄약 및 폭탄 제조에 사용된다. 화약물질을 제조하는 시설의 폐수에는 100 mg/L 이상의 TNT가 검출되기도 한다(Palazzo and Leggett, 1986). 특히 TNT는 사격훈련시 화약물질의 불완전연소 또는 불발탄의 처리 등으로 가장 많이 환경으로 유출되며, 인근 지역의 토양 및 지하수 오염을 일으킬 수 있다(Brannon et al., 2000). 또한 장기간 노출시 간(Liver)독성을 일으키며 빈혈 증상을 유발할 수 있다(Jenkins et al., 2001).

이러한 독성 영향에 따라 미국 환경청(U.S. EPA)에서는 두 물질을 발암가능성 물질로(Group C, possible carcinogen) 규정하고 있으며, 특히 TNT에 대한 음용수 권고기준을 20 μg/L로 설정하여 관리하고 있다(U.S. EPA, 2004). 미국 국방부(U.S. DOD)에서도 2007년부터 나프탈렌을 신규오염물질(Emerging Contaminants, EC) 항목에 포함시켜 중점 관리하고 있다(Leeson and Hatzinger, 2007).

최근 나프탈렌 분석과 관련된 기존 선행연구에서는 주로 UV-spectrometer(Maillacheruvu et al., 2002; Coopera et al., 2002), HPLC-UV(Hykrdová et al., 2002) 및 GC/MS(Goela, et al., 2003; Psillakis et al., 2004)가 사용되었다. TNT 분석은 주로 254 nM 파장의 HPLC-UV(Ultraviolet) 분석법을 이용하였고(Harvey et al., 1990; Vasilyeva et al., 2002; Halasz et al., 2002; Gaurav et al., 2007), 최근에는 230 nM 파장의 HPLC-UV 분석법을 이용한 연구가 국내에서 보고되었다(조정현 외, 2008; 박석효 외, 2008; 배범한과 조정현, 2009).

그러나 HPLC-UV를 이용한 나프탈렌 및 TNT 분석법은 환경 중에 존재하는 여러 가지 방해물질(예: Salts)로 인해 분석에 영향을 받을 수 있어 분석대상물질의 감도(Sensitivity)가 낮거나 미량농도 분석에 한계가 있다(Marple and Lacourse, 2005). 또한 GC/MS에 의한 나프탈렌 분석은 낮은 검출한계를 보이나 시료의 전처리가 필요하여 분석시간이 길고 분석방법에 번거로움이 있다. 따라서 지하수 및 음용수 내에 존재하는 나프탈렌과 TNT의 미량 분석법 개발 필요성이 제기되고 있지만, 이에 대한 기존 연구는 매우 미비한 실정이다.

이에 따라 본 연구에서는 HPLC-FLD(Fluorescence Detector)와 MSD(Mass Detector)를 이용한 지하수 내 나프탈렌 및 TNT의 미량 분석법을 새롭게 제시하여, 기존에 사용된 HPLC-UV 분석법과 MDL(Method Detection Limit) 및 LOQ(Limit of Quantification) 값을 비교/평가하고자 한다. 또한 자연계에 존재하는 이온들의 영향(Salt effects)을 평가하여 현장 지하수 분석법으로서의 적합성을 판단하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 나프탈렌과 TNT는 순도 99.9%의 Sigma Aldrich(U.S.A.)와 Accustandard를 사용하였고, 분석용매로 사용된 Acetonitrile과 Methanol은 J.T Baker(HPLC grade)를 사용하였다. Salt 효과를 평가하기 위해 사용된 NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4는 모두 순도 99.9%의 Sigma Aldrich(U.S.A.)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1 분석방법

본 연구에서 새롭게 제시한 나프탈렌 및 TNT 분석법을 기존 분석법과 함께 측정하여 비교/분석하였다. 나프탈렌의 분석은 HPLC Agilent 1200 series에 의하여 측정되었으며, HPLC-UV 검출기와 HPLC-FLD가 동시에 사용되었다. TNT 분석은 HPLC(Agilent 1200) 및 Mass spectrometer(Agilent 6130)로 측정하였고, 현재까지 많이 사용되고 있는 HPLC-UV(254 nM) 분석법과 최근 국내연구(조정현 외, 2008; 박석효 외, 2008; 배범한과 조정현, 2009)에서 사용된 HPLC-UV(230 nM) 분석법을 추가로 조사하여 새롭게 제시된 HPLC-MSD 결과와 비교/분석하였다.

2.2.2 MDL 및 LOQ 산출

본 연구에서 제시한 분석법(HPLC-FLD, HPLC-MSD)과 기존 분석법(HPLC-UV)을 비교하기 위하여 MDL, LOQ, %RSD, %Recovery를 산출하였다. MDL은 분석대상물질의 정성이 판단되는 최저검출한계를 의미하며, LOQ는 정량검출한계로서 분석기관마다 차이가 있으나 최소 MDL의 5배 이상의 값으로 설정되며, 배수의 계수가 높을수록 보다 정밀하고 정확한 분석법임을 의미한다.

$$MDL = Standard\ Deviation\ of\ Measured\ Concentration \times 3.143 \quad (1)$$

$$LOQ = MDL \times 7 \quad (2)$$

$$\%RSD = \frac{Standard\ Deviation\ of\ Measured\ Concentration}{Average\ Concentration} \times 100 \quad (3)$$

(Acception Range: %RSD < 20 %)

$$\%RSD = \frac{Average\ Measured\ Concentration}{Fortified\ Concentration} \times 100 \quad (4)$$

(Acception Range: 80 % < %Recovery < 120 %)

나프탈렌 및 TNT 분석법에 따라 각 7개의 동일시료 평균과 표준편차를 구하여 (1)~(4) 식(ACS Committee on Environmental Improvement, 1980)에 의해 MDL, LOQ, %RSD, %Recovery를 산출하였다. 이 때 제조된 동일 시료는 검출된 피크(peak)와 기준선(baseline)의 비율이 10 : 1 되는 농도를 적용하였다. 이것은 크로마토그램 분석법에서 검출된 피크와 기준선 비율이 3 : 1이 되는 농도를 정성 가능한 피크로 간주하고, 10 : 1이 되는 농도를 신뢰성 있는 정량 가능한 피크로 인정하기 때문이다(Ribani et al., 2007). 이 기준에 따라 적용된 시료의 농도는 나프탈렌의 경우 HPLC-UV 분석법은 150 μg/L, HPLC-FLD는 3 μg/L이었고, TNT의 경우 HPLC-UV(230 nM)는 100 μg/L, HPLC-UV(254 nM)는 150 μg/L, HPLC-MSD는 3 μg/L이었다. LOQ는 MDL의 7배수로 설정하여 산출하였다.

2.2.3 TNT 분석법의 Salt effect 평가

Salt 이온들이 TNT 분석에 미치는 방해를 평가하기 위하여 100 μg/L TNT 용액에 NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4를 각각 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1 M, 1.5 M씩 투입한 후 HPLC-UV의 230 nM 및 254 nM와 HPLC-MSD 분석법의 검량결과를 비교/분석하였다. 또한 국내 지하수에서의 평균 이온 농도를 산출하여 인공지하수 환경으로 조사된 이온 방해영향과 비교함으로써 현장 지하수 및 음용수 분석법으로서의 적합성을 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나프탈렌 및 TNT 분석조건 결정

3.1.1 나프탈렌 분석조건

나프탈렌 분석시 HPLC-UV의 최적 분석파장 및 HPLC-FLD의 여기(Excitation, Ex)와 방출(Emission, Ex) 파장을 결정하기 위하여 UV-spectrometer(Hewlett Packard, German)와 3-D. Fluorescence(Hitachi F-2500, Japan) 장비로 나프탈렌 용액을 스캔(Scan)하였다(Fig. 1). 이 때, 나프탈렌의 초기농도는 각각 2.5 mg/L(UV-spectrometer)와 25 μg/L(3-D Fluorescence)이었다.

UV 스캔 결과 266 nM에서 가장 좋은 피크를 보였고, 3-D. Fluorescence의 최고 정점은 여기파장 270 nM, 배기파장 330 nM에서 나타났다(Fig. 1). 이러한 결과에 의거하여 HPLC-UV와 HPLC-FLD의 최적 파장조건을 결

Table 1. Analytical conditions of naphthalene by HPLC-UV and FLD

Contents	HPLC-UV	HPLC-FLD
Mobile phase	Acetonitrile : M.Q. water = 70 : 30(%/%) (isocratic mode)	
Column	C-18 reversed column (150 mM × 4.6 mM, i.d. 5 μm particles)	
Column Temp.	46°C	
Flow rate	1 mL/min	
Injection volume	10 μL	
Running time	6 min	
Detector	Diode Array Detector	Fluorescence
Wavelength	266 nM	Excitation : 270 nM Emission : 330 nM

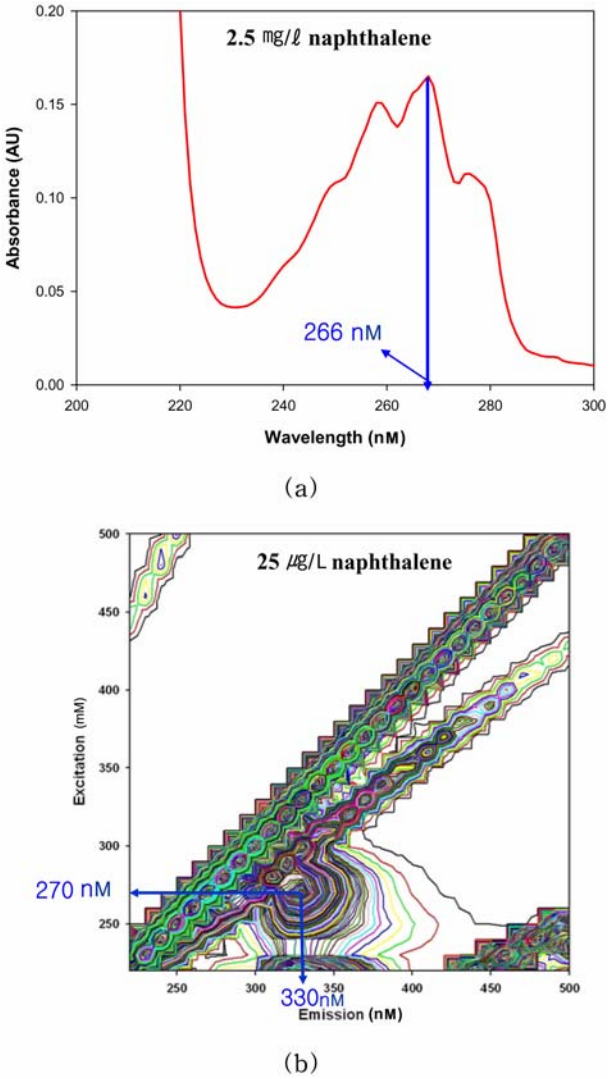

Fig. 1. Results of Naphthalene scanning by (a) UV-spectrometer (2.5 mg/L naphthalene) and (b) 3-D. Fluorescence (25 μg/L).

정하였다. Table 1은 나프탈렌 분석을 위한 HPLC-UV와 FLD의 조건을 정리한 것이다.

3.1.2. TNT 분석조건

TNT 분석을 위하여 Explosives E1(Dionex) 전용칼럼이 사용되었고, 시료 주입량은 20 μl, 칼럼온도는 32°C의 조건으로 분석하였다. HPLC-UV는 230 nM와 254 nM에서 동시에 측정하였다. Mass spectrometer는 TNT 검출을 위해 전자분무이온화-negative 방법이 사용되었고, Drying gas flow는 5 mL/min, Drying gas temperature는 350°C이었다. HPLC의 이동상은 Methanol과 M.Q. water를 43 : 57(%/%)로 혼합하여 일정용매 조성법(Isocratic mode)으로 측정하였다. Table 2는 HPLC-UV와 MSD를 이용한 TNT 분석조건을 정리한 것이다.

3.2. HPLC-UV 및 FLD의 나프탈렌 분석결과 비교

3.2.1. 나프탈렌 측정을 위한 검량선

8가지 농도의 나프탈렌 표준용액(0.01 mg/L, 0.05 mg/L, 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 2.5 mg/L, 5.0 mg/L, 10 mg/L)을 HPLC-UV와 FLD로 검출한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 두 검출기 모두 약 4.5분에서 나프탈렌이 검출되었고(Fig. 2a), 표준용액의 검량선을 산출한 결과 HPLC-UV(R^2 = 0.9999) 및 FLD(R^2 = 1) 모두 매우 높은 상관관계를 보여주었다(Fig. 2b). 하지만 HPLC-FLD 검량선의 기울기가 21.4로 HPLC-UV(2.3)보다 훨씬 우수하게(약 10배) 나타났으며, 특히 10 μg/L의 미량 나프탈렌 분석시 HPLC-FLD는 매우 안정한 피크를 나타냈으나 HPLC-UV는 나프탈렌을 검출하지 못하였다(Fig. 2c).

3.2.2. 나프탈렌의 MDL과 LOQ 산출결과 비교

Table 3은 HPLC-UV와 FLD에 의한 나프탈렌의 MDL과 LOQ를 비교한 결과이다. 7개의 동일한 시료(HPLC-UV: 150.0 μg/L, HPLC-FLD: 3.0 μg/L)를 분석한 결과, HPLC-FLD의 MDL(0.3 μg/L)은 HPLC-UV(23.3 μg/L)보다 약 78배 우수한 결과를 보였으며,

Table 2. Analytical conditions of TNT (2,4,6-trinitrotoluene) by HPLC-UV and MSD

Contents	HPLC-UV	HPLC-MSD
Mobile phase	Methanol : M.Q. water = 43 : 57 (%/%) (isocratic mode)	
Column	Explosives E1 (Dionex) column (250 mM × 4.6 mM, i.d. 5 μM particles)	
Column	32°C	
Flow rate	1 mL/min	
Injection volume	20 μL	
Wavelength	230 and 254 nM	·
Drying gas flow & Temp.	·	5 ml/min & 350°C
Fragmentor	·	90 V
Vaporizer Temp.	·	250°C
Nebulizer Pressure	·	60 psig

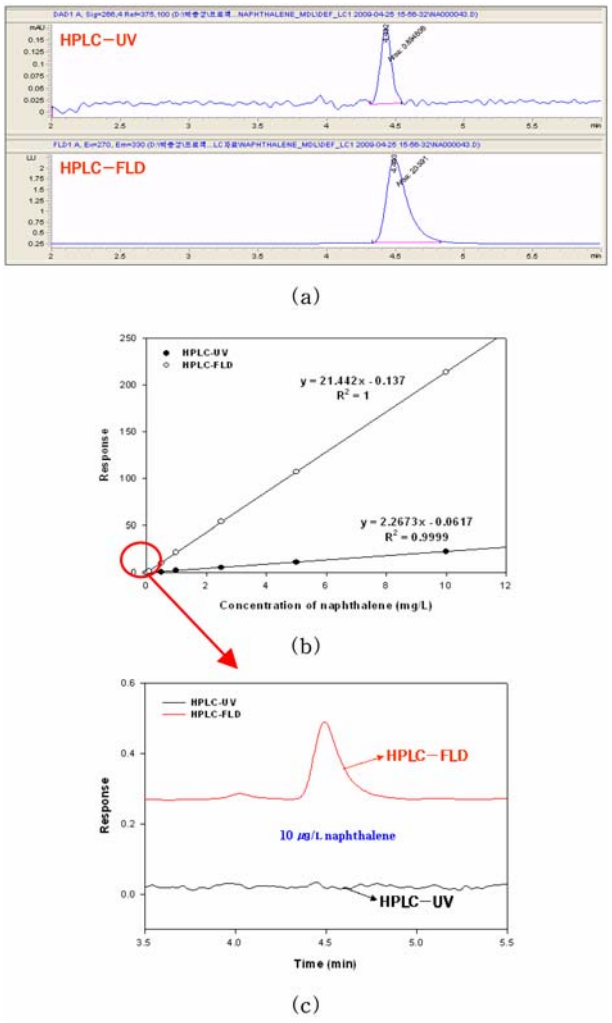

Fig. 2. Comparison of naphthalene analysis results by HPLC-UV and FLD: (a) the real screening of HPLC chromatograms, (b) calibration curve (0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, and 10 mg/L naphthalene standard solutions), and (c) chromatograms of 10 μg/L naphthalene.

Table 3. Comparison of MDL and LOQ of naphthalene analyzed by HPLC-UV and FLD (unit : μg/L)

Naphthalene	HPLC-UV	HPLC-FLD
True conc. (μg/L)	150.0	3.0
Mean	153.0	3.1
S.D.	7.4	0.1
MDL	23.3	0.3
LOQ	163.1	2.0
%RSD	4.8	2.9
%Recovery	102.0	104.2

HPLC-FLD의 LOQ(2.0 μg/L)는 HPLC-UV(163.1)보다 약 82배 우수한 결과를 보였다. %RSD는 각각 4.8% (HPLC-UV)와 2.9%(HPLC-FLD)로 두 검출기 모두 적합범위(< 20%) 내에 포함되었고, %Recovery도 102% (HPLC-UV)와 104.2% (HPLC-FLD)로 적합수준(80% < x < 120%)을 보여주었다.

나프탈렌은 발암유발 가능성 물질이기 때문에 U.S. EPA는 나프탈렌 음용수 권고기준을 700 μg/L로 설정하고 있다(U.S. EPA, 2004). 일반적으로 분석능력은 법적 규제기준이나 권고기준보다 최소 10배에서 100배 이상 낮은 수준을 갖추어야 하기 때문에 나프탈렌의 경우 7~70 μg/L 이하까지 측정되어야 한다. 본 연구결과 HPLC-UV의 LOQ는 163.1 μg/L로 충분한 분석능력을 갖추지 못하였다. 이에 반해, 새롭게 제시된 HPLC-FLD의 LOQ는 2 μg/L로서 권고기준보다 약 350배 이하 농도까지 정량분석이 가능하여 권고기준에 충분한 분석법임을 확인하였다.

3.3. HPLC-UV 및 MSD의 TNT 분석결과

3.3.1. TNT 측정을 위한 검량선

Fig. 3은 8가지 농도의 TNT 표준용액(1 μg/L, 5 μg/L,

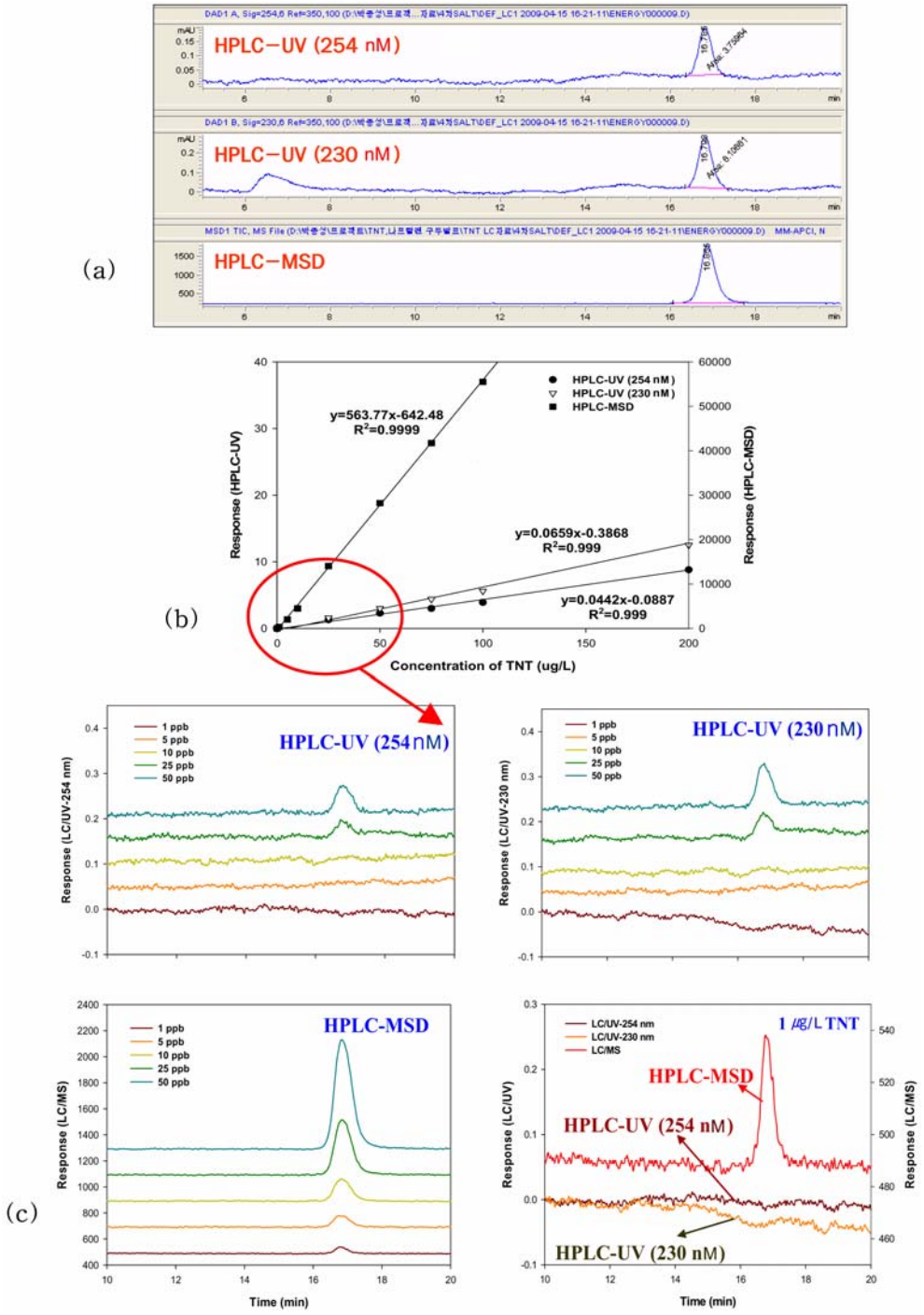

Fig. 3. Comparison of TNT analysis results by HPLC-UV (230 & 254 nM) and HPLC-MSD: (a) the real screening of HPLC chromatograms, (b) calibration curve (1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, and 200 μg/L TNT standard solutions), and (c) TNT analysis chromatograms under 50 μg/L.

10 μg/L, 25 μg/L, 50 μg/L, 75 μg/L, 100 μg/L, 200 μg/L)을 HPLC-UV(230 nM와 254 nM)와 HPLC-MSD로 검출한 결과이다. 세 조건 모두 비슷한 retention time(16.8 min)에서 TNT가 검출되었고(Fig. 3a), 표준용액의 검량선을 산출한 결과 $R^2 = 0.999$ 이상으로 매우 높은 상관관계를 보여주었다(Fig. 3b). HPLC-UV의 230 nM에서 측정된 검량선의 기울기는 254 nM에서 측정된 결과보다 약 1.5배 높게 조사되었으며, HPLC-MSD의 검량선의 기울기

는 HPLC-UV 분석법보다 매우 우수한 감도를 보였다. 특히 HPLC-UV(230 nM와 254 nM) 방법은 25 μg/L 미만의 TNT 용액을 검출할 수 없었으나 HPLC-MSD는 1 μg/L TNT 용액도 매우 안정하게 정량이 가능하였다(Fig. 3c).

3.3.2. TNT의 MDL과 LOQ 산출결과 비교

Table 4는 HPLC-UV(230 nM와 254 nM)와 HPLC-MSD에 의한 TNT의 MDL과 LOQ를 비교한 결과이다. Table 4에서 보는바와 같이 HPLC-UV의 MDL은 16.8 μg/L(at 230 nM)이었고, HPLC-MSD에서는 0.13 μg/L이었다. LOQ의 경우 HPLC-UV는 117.5 μg/L(at 230 nM)이고 HPLC-MSD의 경우 0.88 μg/L로 조사되었다. %RSD는 세 조건 모두 적합범위(< 20%) 내에 포함되었고, %Recovery도 98~103%로 적합수준(80% < x < 120%)을 보여주었다.

기존에는 TNT 분석시 주로 HPLC-UV를 이용하여 254 nM의 분석파장을 사용하였다(Harvey et al., 1990; Vasilyeva et al., 2002; Halasz et al., 2002; Gaurav et al., 2007). 그러나 최근 국내 연구(조정현 외, 2008) 결과에서 230 nM 분석파장의 MDL이 254 nM보다 우수한 것으로 조사되었다. 본 연구결과 역시 230 nM 분석파장의 MDL과 LOQ값이 254 nM보다 각각 1.4배씩 우수하게 나타났다(Table 4). 이러한 이유는 TNT의 스펙트럼이 230 nM에서 peak maxima를 갖기 때문으로 판단된다(조정현 외, 2008).

Table 4. Comparison of MDL and LOQ of TNT analyzed by HPLC-UV and MSD (unit : μg/L)

TNT	HPLC-UV (254 nM)	HPLC-UV (230 nM)	HPLC-MSD
True conc.(μg/L)	150.0	100.0	3.00
Mean	147.5	102.8	3.00
S.D.	7.5	5.3	0.04
MDL	23.7	16.8	0.13
LOQ	165.6	117.5	0.88
%RSD	5.1	5.2	1.3
%Recovery	98.3	102.8	100.0

HPLC-MSD에 의한 TNT의 크로마토그램은 새롭게 제시된 조건에서 HPLC-UV보다 훨씬 높은 감도를 보였으며(Fig. 3b), 특히 MDL과 LOQ값은 약 130배씩 우수한 것으로 조사되었다(Table 4). HPLC-UV에 의한 LOQ(at 230 nM)는 117.5 μg/L로 U.S. EPA(U.S. EPA, 2004)에서 권고하는 TNT 음용수 수질기준(20 μg/L)조차 측정하지 못하였다. 이에 반해, HPLC-MSD의 LOQ는 0.88 μg/L로 EPA 권고기준보다 약 20배 낮은 농도까지 정량분석이 가능하였다. 결론적으로 지하수 및 음용수 내 TNT 분석을 위해서는 HPLC-UV에 의한 방법의 적용은 불가능하며, 새롭게 제시된 HPLC-MSD 방법만이 적용 가능한 것을 확인하였다.

3.4. TNT 분석법의 Salt effect 평가

Fig. 4는 100 μg/L TNT 수용액에 salts($NaNO_3$, NaCl, Na_2SO_4)를 주입하여 HPLC-UV(230 nM와 254 nM) 및 HPLC-MSD로 분석한 크로마토그램을 보여주고 있다. UV-230 nM의 분석파장 결과에서 $NaNO_3$ 농도가 증가할수록(0.5 M 이상) 기준선이 증가하여 TNT 정량에 영향을 주었다(Fig. 4a).

Table 5는 4대강(낙동강, 금강, 섬진강, 영산강)유역 인근 지하수 이온들의 평균농도를 산출한 값을 보여주고 있다. 우리나라 평균 지하수 이온 농도는 Ca^{2+}이 30.6 ± 8.0 mg/L, Mg^{2+}이 7.0 ± 2.0 mg/L, NO_3^-이 18.2 ± 6.7 mg/L, SO_4^{2-}이 20.9 ± 17.8 mg/L로 조사되었다(modified from 국가지하수정보센터 자료, www.gims.go.kr).

Fig. 4에서 보는바와 같이 UV-230 nM 분석파장에 NO_3^-의 영향을 주기 시작한 0.5 M(21 mg/L) 농도는 국내 지하수 NO_3^-의 평균값에 근접한 수치이다(18 mg/L). 더욱이 금강 유역 지하수의 NO_3^- 평균농도는 27.5 mg/L로서 230 nM에서 HPLC-UV를 사용할 경우 크로마토그램의 기

Table 5. Average concentrations of ions in the groundwater near the range of four rivers, Korea (Modified from GiMS, www.gims.go.kr)

	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Nakdong-river range	41.5	25.7	10.7	16.5	47.3	–
Geekang-river range	28.1	15.7	6.4	27.5	13.8	26.5
Seomjin-river range	22.3	15.6	5.3	17.3	8.2	16.8
Yeongsan-river range	30.3	17.8	5.5	11.4	14.4	24.8
Average	30.6	18.7	7.0	18.2	20.9	22.7
S.D.	8.0	4.8	2.5	6.7	17.8	5.2

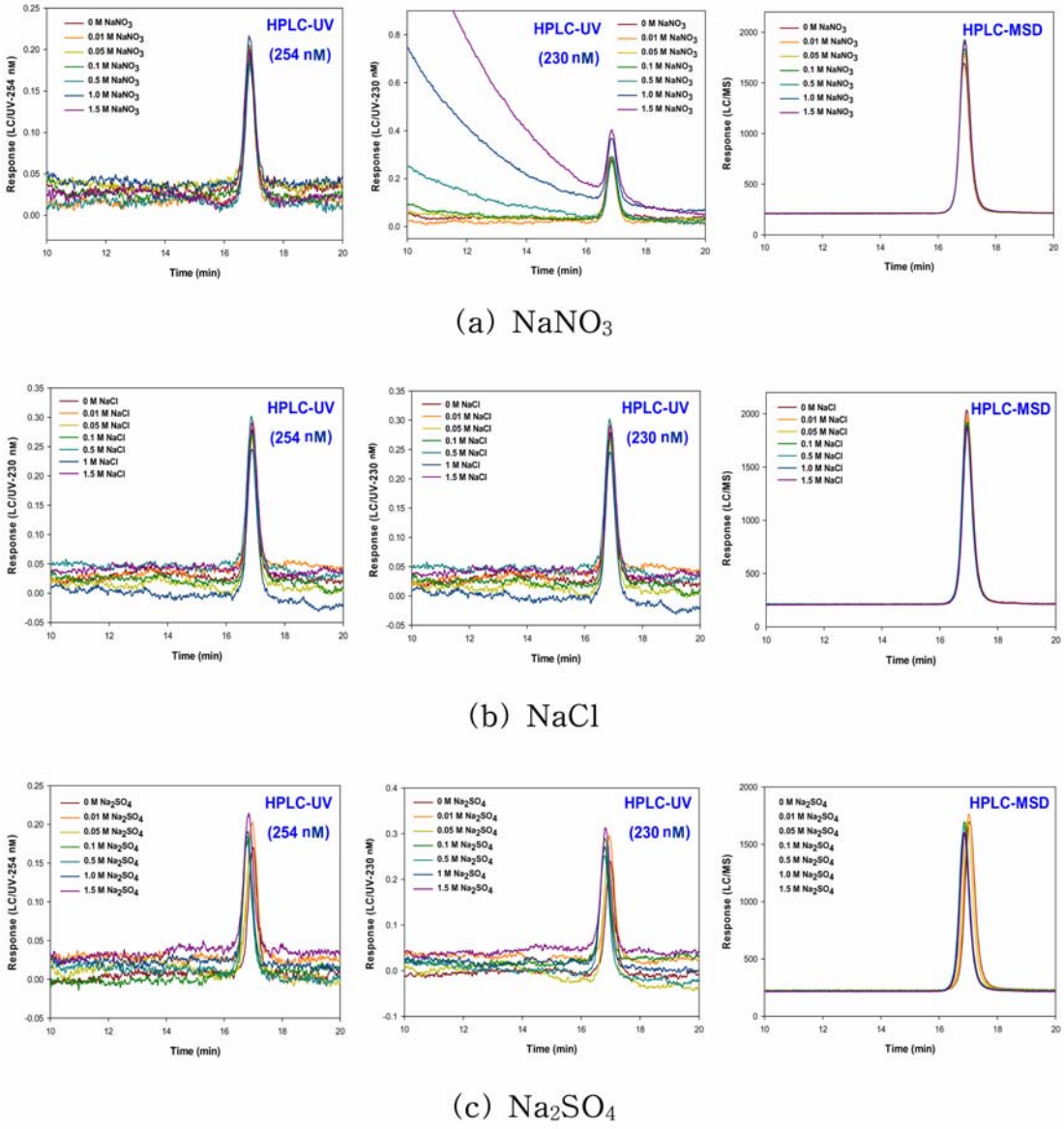

Fig. 4. Results of salt effects (0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, and 1.5 M (a) $NaNO_3$, (b) NaCl, and (c) Na_2SO_4) on the analysis of 100 μg/L TNT solution by HPLC-UV (254 & 230 nM), and HPLC-MSD.

준선에 많은 영향을 미칠 것으로 보인다. 따라서 230 nM 파장에서의 감도나 MDL이 254 nM에서보다 우수하다고 할지라도 현장 지하수에서의 TNT 분석은 매우 제한될 것으로 보인다.

이에 반해 HPLC-MSD를 이용한 TNT 분석법은 이온(NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-})들의 영향 없이 크로마토그램의 기준선이 매우 안정한 모습을 보여주었다(Fig. 4). 특히, NO_3^- 이온의 국내 지하수 평균 농도보다 약 3.5배인 63.7 mg/L에서도 분석의 영향 없이 안정한 크로마토그램을 보여주어 국내 지하수 및 음용수 내 TNT 미량분석법으로 적절함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 HPLC-FLD와 MSD를 이용한 지하수 내 나프탈렌 및 TNT의 미량 분석법을 새롭게 제시하고, 기존에 사용된 HPLC-UV 분석법과 MDL/LOQ 및 이온들의 방해영향을 비교/평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) HPLC-FLD 검량선의 기울기가 21.4로 HPLC-UV(2.3)보다 훨씬 우수하게(약 10배) 나타났으며, 특히

10 μg/L의 미량 나프탈렌 분석시 HPLC-FLD는 매우 안정한 피크를 나타냈으나 HPLC-UV는 나프탈렌을 검출하지 못하였다.

(2) HPLC-FLD로 분석한 나프탈렌의 MDL 및 LOQ는 HPLC-UV보다 약 80배 우수한 결과를 보였고, 특히 HPLC-FLD의 LOQ는 2 μg/L로서 U.S. EPA의 나프탈렌 음용수 권고기준(700 μg/L)보다 약 350배 이하까지 정량분석이 가능하였다.

(3) HPLC-MSD의 검량선의 기울기는 HPLC-UV 분석법보다 매우 우수한 감도를 보였다. 특히 HPLC-UV (230 nM와 254 nM) 방법은 25 μg/L 미만의 TNT 용액을 검출할 수 없었으나 HPLC-MSD는 1 μg/L TNT 용액도 매우 안정하게 정량이 가능하였다.

(4) 새롭게 제시된 HPLC-MSD로 측정한 방법(MDL: 0.13 μg/L, LOQ: 0.88 μg/L)이 HPLC-UV(MDL: 16.8 μg/L, LOQ: 117.5 μg/L at 230 nM)보다 약 130배 우수한 것으로 조사되었고, U.S. EPA의 음용수 권고기준(20 μg/L)보다 약 23배 낮은 농도까지 정량분석이 가능한 것을 확인하였다.

(5) HPLC-UV(230 nM)의 분석법은 NO_3^- 농도가 증가할수록(특히 21 mg/L 이상) 크로마토그램의 기준선이 증가하여 정량에 방해를 주었으나, HPLC-MSD 분석법은 국내 지하수 평균 농도보다 약 3.5배인 63.7 mg/L에서도 분석의 영향 없이 안정한 크로마토그램을 보여주었다.

본 연구결과에서 새롭게 제시한 HPLC-FLD와 MSD에 의한 나프탈렌과 TNT 분석법은 지하수 및 음용수 미량분석에 적합하며, 관련분야 연구에 크게 도움이 될 것이다.

사 사

본 연구는 환경부 환경기술개발사업(GAIA Project, 과제번호 02-141-081-021)의 지원으로 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

국가지하수정보센터, GiMS, National Groundwater Information Management and Service Center, www.gims.go.kr

조정현, 배범한, 김계훈, 2008, 토양중 화학물질 HPLC 분석방법 국내 표준제안 개발, 2008년 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회, 포항공과대학교, p. 90-91.

박석효, 배범한, 김민경, 장윤영, 2008, 국내 소규모 군사격장 복합오염물질(화약물질 및 중금속)의 분포 및 거동, 한국물환경학회, **24**, 523-532.

배범한, 조정현, 2009, 화약물질 현장검출시약 EXPRAY를 이용한 토양내 화약물질 스크리닝 및 준정량화 가능성, 한국지하수토양환경학회, **14**(2), 45-53.

ACS committee on Environmental improvement and subcommittee on environmental analytical chemistry, 1980, Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry, *Anal. Chem*., **52**, 2242-2249.

ATSDR, 2005, Toxicological profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2- Methylnaphthalene, U.S. Department Of Health And Human Services Public Health Service.

Brannon, J.M., Jenkins, T.F., Parker, L.V., Deliman, P., Gerald, J.A., Ruiz, C., Porter, B., and Davis, W.M., 2000, Procedures for determining integrity of UXO and explosives soil contamination at firing ranges. U. S. Army Corps of Engineers. ERDC TR-00-4.

Coopera, W.J., Nickelsena, M.G., Greenb, R.V., and Mezykc, S.P., 2002, The removal of naphthalene from aqueous solutions using high-energy electron beam irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, **65**, 571-577.

EC-JRC, 2003, European Chemicals Bureau. European Union Risk Assessment Report, naphthalene, European Commission Joint Research Centre, EUR 20763 EN, 1st priority List, (33).

Gaurav, V.K., Kumar, A., Malik, A.K., Rai, P.K., 2007, SPME-HPLC: A new approach to the analysis and of explosives, *J. Hazard. Mater*., **147**, 691-697.

Goela, R.K., Floraa, J.R.V., and Ferryb, J., 2003, Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration, *Water Research*, **37**, 891-901.

Hykrdová, L., Jirkovský, J., Mailhot, G., and Bolte, M., 2002, Fe(III) photo induced and Q-TiO2 photocatalysed degradation of naphthalene: comparison of kinetics and proposal of mechanism, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 181-193.

Halasz, A., Groom, C., Zhou, E., Paquet, L., Beaulieu, C., Deschamps, S., Corriveau, A., Thiboutot, S., Ampleman, G., Dubois, C., and Hawari, J., 2002, Detection of explosives and their degradation products in soil environments, *J. Chromatogr. A*, **963**, 411-418.

Harvey S.D., Fellows, R.J., Cataldo, D.A., and Bean R.M., 1990, Analysis of 2,4,6-trinitrotoluene and its transformation products in soils and plant tissues by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, **518**, 361-374.

Jenkins, T.F., Pennington, J.C., Ranney, T.A., Berry, T.E., Miyares, P.H., Walsh, M.E., Hewitt, A.D., Perron, N.M., Parker, L.V., Hayes, C.A., and Wahlgren, E.G., 2001, Characterization of Explosives Contamination at Military Firing Range, Tech Rep. ERDC TR-01-5, USACE Engineering Research and Development Center, Vicksburg. MS.

Leeson, A. and Hatzinger, P., 2007, DOD's Perspective on Development of Innovative Approaches for Treatment of Emerging Contaminants, 17th Annual Training Conference 2007 National Association of Remedial Project Managers, Baltimore, Maryland.

Marple, R.L. and Lacourse, W.R., 2005, A platform for on-site Environmental analysis of explosives using performance liquid chromatography with UV absorbance and photo-assisted electrochemical detection, *Talanta*, **66**, 581-590.

Maillacheruvu, K. and Safaai S., 2002, Naphthalene removal from aqueous systems by sagittarius sp., *J. Environ. Sci. Health*, **37**(5), 845-861.

Psillakis, E., Goula, G., Kalogerakis, N., and Mantzavinos, D., 2004, Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation, *J. Hazard. Mater.*, **108**, 95-102.

Palazzo, A.J. and Leggett, D.C, 1986, Effect and Disposition of TNT in a Terrestrial Plant, *J. Environ. Qual.*, **15**, 49-52.

Ribani, M., Collins, C.H., and Bottoli, C.B.G., 2007, Validation of chromatographic methods: Evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole, *J. Chromatogr. A*, **1156**, 201-205.

Vasilyeva, G.K., Kreslavski, V.D., and Shea, P.J., 2002, Catalytic oxidation of TNT by activated carbon. Chemos. **47**, 311-317.

U.S. EPA, 2004, 2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, EPA 822-R-04-005, Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.