

이온크로마토그래피를 이용한 토양 중 퍼클로레이트 정량에 관한 국제표준(안) 연구

최천일¹ · 이군택^{1*} · 박민기¹ · 정문주¹ · 김지양¹ · 강지영¹ · 류지영²

¹서울대학교 농생명과학공동기기원

²국가기술표준원

A Study on Developing the Draft of International Standard for the Determination of Perchlorate in Soil Using Ion Chromatography

Cheon-il Choi¹ · Goon-taek Lee^{1*} · Min-ki Park¹ · Moon-ju Jeong¹
Ji-yang Kim¹ · Ji-young Kang¹ · Ji-young Ryu²

¹NICEM, Seoul National University

²Korean Agency for Technology and Standards

ABSTRACT

Based on the literature study for the determination of perchlorate in soil we chose the ion chromatography as a measurement method and decided to use 70 mM KOH as an eluent to avoid the interference derived from the co-elution of pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$), tripolyphosphate ($P_3O_{10}^{5-}$). Also we proposed to use air dried soil through 0.15 mm sieve and distilled water as an extractant. Under the these basic concepts, we carried out the experiments to set up the detail procedure like solid to liquid ratio (S/L ratio), extraction time, device for extraction and indicating factors for quality control (e.g. precision, accuracy, MDL, LOQ). In case of time and device for extraction, 5 hours of mechanical shaking or 1 hour of centrifugation showed better precision and accuracy than that of sonication for 1 hour. According to these results, we proposed the extraction method combining 5 hours of mechanical shaking with 1 hour of centrifugation. From the aspect of S/L ratio, the ratio of 1/2 or 1/3 showed resonable precision and accuracy. In case of the ratio of 1/2, there would be some problems in the separation process when the proportion of fine particle is high. Therefore, we proposed the extraction ratio of solid to liquid as 1/3 instead of 1/2. With the consideration of cost effectiveness and soil salinity, we proposed the use of cartridge for removing the interfering anions like chloride, sulfate and carbonate in specific sample such as saline soil.

Key words : Perchlorate, Soil analysis, International standard, S/L ratio

1. 서 론

퍼클로레이트(Perchlorate, ClO_4^-)는 네 개의 산소(O) 원자에 염소(Cl)가 결합하여 생성되는 음이온 무기물질이다. 퍼클로레이트는 자연적 또는 인공적으로 생성되며 일반적으로 퍼클로릭산(perchloric acid) 및 암모늄, 칼륨, 나트륨과 결합한 염의 형태로 발견된다. 퍼클로레이트는 칠레(Chile)의 특정 지역에서만 유일하게 자연적인 형태로 존재한다고 알려져 있었지만 현재는 그 외 지역에서도 자

연적 형태의 퍼클로레이트가 발견되고 있다고 보고된 바 있다(ITRC, 2005). 퍼클로레이트는 비료, 화약, 질산용액, 불꽃놀이 폭약 등에 함유되어 사용되고 있으며(Dasgupta et al., 2005) 인공적으로 생산된 퍼클로레이트는 주로 군사 활동과 우주 산업 분야에서 이용되어 왔다(ITRC, 2005). 특히 로켓 추진체에 사용되는 암모늄퍼클로레이트의 처리 과정에서 환경에 노출되어 지속적인 환경오염물질로 존재하게 된다고 보고되고 있다(Jackson et al., 2000).

*Corresponding author : gtleee@snu.ac.kr

Received : 2015. 10. 2 Reviewed : 2015. 11. 5 Accepted : 2015. 11. 28

Discussion until : 2016. 1. 31

퍼클로레이트는 물에 대한 용해도가 높아서 이동성이 우수하며 매우 안정적인 물질이다. 퍼클로레이트에 의한 환경오염은 대부분 지하수 및 지표수 관점에 집중되어 왔으며 미국의 경우 퍼클로레이트의 환경 위해성을 인식하면서 먹는물에 대한 환경청(USEPA) 및 주별 권고치(advisory level)를 설정하여 관리하고 있으며 1998년도에는 퍼클로레이트를 오염물질 후보 등재목록(Contaminant Candidate List, CCL)에 포함시키고 퍼클로레이트 오염의 기원 및 영향, 정화 방법 개발에 관한 광범위한 연구를 진행하였다(USEPA, 1998b). 우리나라도 2014년도부터 먹는물의 안전성 확보 차원에서 퍼클로레이트를 먹는물 수질 감시항목(기준: 15 mg/L)으로 지정하여 관리하고 있다(KMOE, 2014).

그러나 퍼클로레이트는 물 이외에도 토양 및 식생을 오염시킬 수도 있으며 먹이사슬(food chain)을 통하여 사람에게 갑상선 기능 저하증을 야기시킬 수 있다고 보고되고 있다(ITRC, 2005). 유럽의 경우에는 시장에서 유통되는 과일과 채소 중에서 퍼클로레이트가 mg/kg 수준으로 검출되고 있고 비료에 함유되어 있는 퍼클로레이트가 그 원인 중의 하나로 추정되어 유럽표준기구(CEN)에서 이온크로마토그래프(ion chromatograph, IC)를 이용한 비료 중 퍼클로레이트 분석 표준을 만들기 시작하였다. 국내의 경우는 사격장연구단을 중심으로 토양 중 화약성분에 대한 평가 방법 및 정화기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 주요 조사 항목은 TNT, RDX 등 화약성분과 발사대 근처 토양에 한해서 퍼클로레이트 성분을 포함하고 있다.

토양 중의 화약 및 관련 성분의 경우에는 HPLC 및 GC-MS를 이용한 방법이 국제표준(ISO 11916-1, ISO 11916-2)으로 제정되어 있으나 퍼클로레이트 정량 방법은 국제표준화 된 것이 없다. 따라서 본 연구는 토양 중 퍼클로레이트를 정량하기 위한 국제표준(안)을 제안할 목적으로 수행되었으며 IC를 이용하여 토양 중 퍼클로레이트를 정량함에 있어 요구되는 추출비율, 추출 방법 및 조건, 정량인자(정밀도, 정확도, 방법검출한계) 도출을 주요 연구 내용으로 하였다.

2. 방 법

2.1. 국내의 분석 방법 조사

토양 및 수질 중의 퍼클로레이트 분석 방법에 관한 문헌 조사를 수행하였다. 주요 검토대상 방법은 US EPA method 314 시리즈(314.0, 314.1, 314.2), US EPA

Table 1. Information of used ion chromatograph

Ion chromatograph	Details
Model	Thermo Dionex ICS-5000
Column	AS 19
Suppressor	ASRS Ultra II, 4 mm
Detector	Conductivity detector
Eluent	70 mmol/L of KOH

method 331, US EPA method 6860 및 국내외 학술 논문에 소개된 방법을 중심으로 수행하였다. 문헌 조사를 통하여 시료량, 추출 방법, 간섭현상, 정도관리 요소 등에 대한 개략적 정보를 수집하고 이를 바탕으로 표준 분석 방법의 기본 방향을 정립하고자 하였다.

2.2. 시험방법 결정을 위한 단계별 효율 평가

퍼클로레이트를 일정농도로 주입하여 제조된 공시토양을 활용하여 추출방법별 효율 평가, 토양과 추출용매 비율(이하 고액비)에 따른 효율 평가, 카트리지 사용 효율성 평가, 정량인자[방법검출한계(MDL), 정량한계(LOQ), 정확도, 정밀도] 도출 시험을 수행하였다. 기기분석은 IC를 사용하여 아래 기술된 조건(Table 1, Fig. 1)에 따라 정량하였다.

2.2.1. 추출방법별 효율평가

추출방법 비교를 위해 토양 중 퍼클로레이트의 농도가 2 mg/kg가 되도록 조제한 매질 주입 시료(matrix spiked sample)를 원심분리(centrifugation), 기계식진탕(mechanical shaking), 초음파추출(sonication)의 세 가지 방법을 이용하여 추출하였다. 원심분리의 경우 매질주입 시료 10 g을 50 mL 코니컬 튜브에 넣고 탈이온수 30 mL을 혼합시킨 후 3000 rpm에서 1시간 동안 원심분리 하였다. 기계식진탕은 50 mL 코니컬 튜브에 원심분리와 같은 방식으로 토양과 탈이온수를 처리하고 진폭 10 cm, 100 rpm의 진탕 속도로 5시간 추출하였다. 초음파추출은 상기와 같은 방식으로 처리된 토양과 탈이온수 혼합액을 초음파수조(35 Hz, 유효 HF-power 140W)에 담근 후 온도를 약 25°C로 유지하면서 1시간 동안 추출하였다. 추출을 완료한 후 상등액을 시린지를 사용하여 멤브레인필터(pore size 0.22 μm)를 통과시키고 통과된 용액을 시험용액으로 사용하였다. 추출 방법마다 4반복 처리 시험을 수행하였으며 IC를 사용하여 측정된 후 정밀도와 정확도를 평가해 보았다.

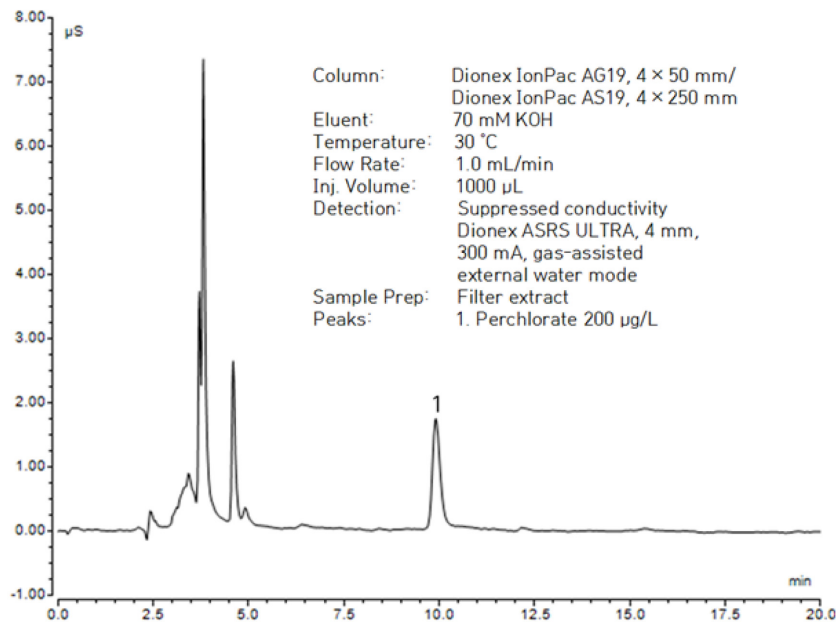


Fig. 1. Conditions and chromatogram of ion chromatography to determine the concentration of Perchlorate.

2.2.2. 고액비에 따른 효율 평가

고액비(증류수)의 비율에 대한 평가를 위하여 토양 중 퍼클로레이트의 농도가 2 mg/kg가 되도록 조제한 매질주입시료(matrix spiked sample) 10 g에 증류수를 주입하여 고액비가 각각 1:2, 1:3, 1:5, 1:10가 되도록 한 후 기계식진탕기에서 100 cycle/min으로 5시간 추출 후 원심분리기에서 3000 rpm에서 1시간 동안 추가 추출 및 분액 과정을 수행하였다. 추출 방법마다 4반복 처리 시험을 수행하였으며 IC를 사용하여 측정된 후 정밀도와 정확도를 평가해 보았다.

2.2.3. 정량인자 도출 시험

정량인자[방법검출한계(MDL), 정량한계(LOQ), 정확도, 정밀도] 도출 시험을 수행하기 위하여 퍼클로레이트에 의한 오염 개연성이 없는 토양을 채취하여 풍건시키고 0.15 mm 체거름을 수행하여 준비된 토양 50 g에 퍼클로레이트 표준용액(100 mg/L)을 각각 0.2 mL, 0.5 mL, 1.00 mL 주입하여 퍼클로레이트이 농도가 각각 0.4 mg/kg, 1.0 mg/kg, 2.0 mg/kg 수준이 되도록 조제하였다. 앞선 실험 결과에 근거하여 농도별로 조제된 시료 10 g에 3차 증류수 30 mL를 넣어 기계식진탕기에서 100 rpm으로 5시간 진탕 후 원심분리기에서 3000 rpm으로 1시간 동안 추가 추출 및 분액 과정을 수행하였다. 농도별로 9반복 시험을 수행하였으며 IC를 사용하여 측정된 후 정밀도와 정확도를 평가해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 국내외 분석 방법 조사 결과

환경매질에서 퍼클로레이트 분석에 관한 연구는 주로 수질에 대해서 이루어지고 있다. 퍼클로레이트는 음이온의 형태이므로 IC를 이용한 기기분석 방법이 많이 적용되고 있으며 분석감도를 높이고 불순물로 인한 영향을 배제하기 위해 LC/MS를 이용하는 방법 또한 사용되고 있다. US EPA 에서는 수질 시료에서의 퍼클로레이트 분석을 위해 이온크로마토그래피를 사용하는 EPA method 314.0, 314.1, 314.2와 액체크로마토그래피-질량분석법(LC-MS)을 사용하는 EPA method 331.0과 이온크로마토그래피-질량분석법(IC-MS)을 사용하는 EPA method 332.0을 제안하고 있다. 전기전도도(conductivity) 검출기를 장착한 IC를 이용하여 분석하는 방법이 가장 일반적인 방법이며 EPA method 314.0, 314.1이 해당된다. EPA method 314.0은 대용량의 시료주입루프(sample injection loop)를 사용하여 시료를 주입하고 4 mm 컬럼과 써프레스(suppressor)를 이용하는 분석방법이다. EPA method 314.0 시험방법은 먹은물 분석에 적용되는 방법이기 때문에 다양한 간섭물질(황산이온, 염소 이온 등)을 함유하고 있는 하천수나 폐수와 같은 수질 시료 중 퍼클로레이트 적용에는 어려움이 있다. EPA method 314.1은 314.0에 비해 시료의 조성이 복잡한 경우 농축, 매질 간섭물질 제거 등의 전처리가 추가적으로 적용되는 방법으로 농축 컬럼을 사용하여 미량

물질 분석이 용이하도록 고안된 방법이나 농축 컬럼이 퍼클로레이트와 유사한 이온성을 갖는 물질들도 흡착할 가능성이 있다. EPA method 331.0은 액체크로마토그래피-질량분석법(LC-MS; Liquid chromatography-mass spectrometry)으로 수질 시료에 내부표준물질을 첨가하여 주입 분석한다. EPA method 332.0은 IC에 질량분석기를 연결한 이온크로마토그래피-질량분석법(IC-MS; ion chromatography-mass spectrometry)으로 액상의 이동상과 고정상인 컬럼을 이용하여 시료의 목적성분을 분리하고 검출을 위해 질량 분석기를 사용하는 방법이다. 이들 방법은 시료의 조성에 의한 방해로 최소화할 수 있고 미량의 퍼클로레이트를 효과적으로 분석해 낼 수 있는 방법이다(USEPA, 2005b; USEPA, 2008).

토양 중 퍼클로레이트 분석을 위해서도 주로 사용하는 기기는 이온크로마토그래피이며, 분석 감도를 높이고 불순물로 인한 영향을 배제하기 위해 LC/MS, LC/MS/MS를 이용하여 분석하는 방법에 대한 연구도 수행되었다. 토양은 기기분석을 위해 추출이 필요하며, 대부분의 문헌에서 환경시료(비료, 토양, 저질토, 식생) 중 퍼클로레이트 추출시 추출용액으로 물을 사용한다. 토양은 음이온 교환능력이 낮아 퍼클로레이트를 약하게 흡착하므로 토양에서 퍼클로레이트를 추출하는데 강한 추출방법이 요구되지 않고 물로 기계적으로 교반함으로써 토양 중 총 퍼클로레이트를 충분히 추출할 수 있다고 한다. 따라서 토양에서 퍼클로레이트는 물을 이용하여 추출 방법이나 희석배수 등을 달리하여 추출한 용액을 IC, IC/MS 또는 LC/MS, LC/MS/MS를 사용하여 분석하고 있다. 국내외에 보고된 대표적인 방법 몇 가지를 정리해 보면 다음과 같다. EPA method 6860은 토양 및 고상폐기물에서 전기무기화질량 분석기를 장착한 IC(IC/ESI/MS 및 IC/ESI/MS/MS)를 이용하여 퍼클로레이트를 정량하는 방법으로 시료 1g을 15 mL 원심부리관에 넣고 추출액(물)을 넣어 10 mL로 맞춘다. 50 µL IRCS spiking solution(5.0 µg/L ClO₄)를 넣고 10분간 초음파추출(sonication)한다. 필요시 5분간 원심 분리하고, 0.45 µm 또는 0.2 µm PTFE 멤브레인 필터를 사용하여 상등액을 여과한 후 주입하여 측정한다. 단, 유기오염물질이 많을 경우 C18 카트리지가 컬럼 정제과정을 추가하여 분석하는 방법이다(USEPA, 2007). Canas 등은 토양상태(건토/생토, 분쇄/미분쇄), 추출비율(1:1, 1:2), 희석배수(5배, 3.3배, 2.5배), 기기분석(IC와 IC/PC/CE) 조건에 따른 퍼클로레이트 정량실험을 수행하였다(Canas et al., 2005). 시험결과 토양시료를 풍건하여 막사사발로 분쇄하여 2g~10g을 1:1(토양:물) 비율로 추출하고 20분

~30분간 원심분리한 후 5배 희석한 용액을 0.45 µm로 여과하여 EPA method 314.0에 따라 이온크로마토그래피(전기전도도검출기)로 분석한 시험방법을 퍼클로레이트 회수율이 높은 시험방법으로 제시하였다. Smith et al.(2004)은 채취한 토양시료를 유리병에 넣고 증류수로 1:2(토양:물) 비율로 추출하고 0.22 µm로 멤브레인 필터로 여과하여 바로 분석하거나 이온 간섭을 줄이기 위해 증류수로 희석하여 이온크로마토그래피(전기전도도검출기)를 이용하여 분석하였다. Kim et al.(2008)은 건조하여 0.2 mm 체 거름한 토양 10g과 증류수 30 mL(토양:물 1:3)를 50 mL 폴리프로필렌 코니컬 관에 넣어 250 rpm으로 24시간 충분히 교반하였다. 교반한 시료는 2000 rpm으로 135분간 원심분리시켜 수용액을 분리한 다음 0.22 µm 나일론 멤브레인 필터에 여과한 후 US EPA method 331.0을 바탕으로 HPLC와 LC/MS/MS로 분석하였다. Kim et al. (2008)은 실온에서 5일간 건조하여 0.2 mm 체로 거른 토양시료 8g에 3차 증류수 18.7 mL(토양:물 약 1:2)를 넣어 원심분리관과 진탕기를 사용하여 퍼클로레이트를 추출하였다. 원심분리관 추출법에서는 희석된 토양시료를 2000 rpm으로 2시간동안 원심분리시켰고, 진탕기 추출법에서는 시료를 250 rpm으로 5일간 진탕시켰다. 추출액을 Ba, Ag, H 카트리지를 사용하여 간섭이온의 영향을 배제하고 0.45 µm 여과지에 걸러 부유물질을 제거한 후 EPA method 314.0을 수정하여 이온크로마토그래피(전기전도도검출기)로 분석하였다.

한편 토양에서 퍼클로레이트를 정량하는 경우 다음과 같은 간섭현상이 발생할 수 있다. 염류토양의 경우 높은 농도의 염소, 황산, 탄산 이온은 퍼클로레이트 정량에 방해요인으로 작용할 수 있으며 이 경우 특정 카트리지를 이용하거나 추출액을 희석하는 방법으로 방해 요소를 해결할 수 있다(ISO/WD19340, 2015). 또한 퍼클로레이트가 함유된 비료를 사용한 토양에서는 pyrophosphate(P₂O₇⁴⁻), tripolyphosphate(P₃O₁₀⁵⁻) 등과 같은 성분이 퍼클로레이트와 같이 용출되어 나올 수 있으며 이와 같은 간섭은 65 mM KOH 또는 70 mM KOH를 용리액으로 사용함으로써 방지할 수 있다(ThermoScientific, 2012)

본 연구에서는 위와 같은 문헌 조사 결과를 근거로 토양 중 퍼클로레이트 정량을 위한 기기분석은 이온크로마토그래피(전기전도도검출기)를 사용하고 이 경우 인산염에 의한 간섭 방지를 위하여 70 mM KOH를 용리액으로 사용할 것을 도출하였다. 또한 풍건한 후 0.15 mm로 체 거름한 토양시료를 물로 추출하는 것을 기본 방법으로 결정하였다. 이런 기본 개념 하에 세부적인 추출비율, 추출

Table 2. Efficiency of extraction methods according to three types of devices

Extraction method	Centrifuge	Mechanical shaker	Sonication	
Measured value (mg/kg)	S1	1.74	1.69	1.39
	S2	1.76	1.68	1.40
	S3	1.70	1.72	1.38
	S4	1.68	1.70	1.35
Mean (mg/kg)	1.72	1.70	1.38	
Standard deviation (mg/kg)	0.03	0.01	0.02	
Nominal concentration of perchlorate in matrix spiked sample (mg/kg)	2	2	2	
Precision (%)	1.84	0.87	1.36	
Accuracy (%)	86	85	69	

Table 3. Efficiency of extraction methods according to soil to water ratio

Soil to water ratio	1 : 2	1 : 3	1 : 5	1 : 10	
Measured value (mg/kg)	S1	2.00	1.82	1.34	ND
	S2	2.02	1.78	1.45	ND
	S3	2.00	1.80	1.45	ND
	S4	2.00	1.81	1.41	ND
Mean (mg/kg)	2.00	1.80	1.41	-	
Standard deviation (mg/kg)	0.00	0.01	0.01	-	
Nominal concentration of perchlorate in matrix spiked sample (mg/kg)	2	2	2	2	
Precision (%)	0.43	0.82	3.18	-	
Accuracy (%)	100.25	90.13	70.63	-	

(*ND: not detected)

방법, 정도관리 요소(정밀도, 정확도, 방법검출한계, 정량 한계)를 결정하기 위한 실험을 수행하였다.

3.2. 추출방법별 효율평가

추출방법별 효율 평가를 위하여 토양 중 퍼클로레이트의 농도가 2 mg/kg가 되도록 조제한 매질 주입 시료를 원심분리, 기계식진탕, 초음파추출 방법으로 추출한 결과, 정밀도는 각각 1.84%, 0.87%, 1.36%로 나타났으며 정확도는 각각 86%, 85%, 69%로 나타났다. 이는 토양오염공정시험기준 상의 유·무기 화합물의 정밀도 30% 이내, 정확도를 70~130%로 규정하고 있는 바를 고려할 때 초음파추출방법을 제외하고는 모두 이들 기준을 충족하였다(MOE, 2013). 아래 Table 2는 세 가지 추출 장비에 따른 추출 방법의 효율을 평가한 결과이다. 퍼클로레이트의 경우 토양에 흡착되는 특성이 낮으므로 추출효율은 높게 나타났다. 다만 초음파추출의 경우 원추형 추출장치가 아닌 수욕조 형태의 초음파 추출 방식을 적용한 결과 추출 효율이 상대적으로 낮게 나타난 것으로 보여진다.

3.3. 고액비에 따른 효율 평가

고액비(W/V)에 따른 추출 효율 평가를 위하여 토양 중

퍼클로레이트의 농도가 2 mg/kg가 되도록 조제한 매질 주입 시료 10 g과 증류수의 부피비가 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 10이 되도록 하여 추출하여 측정된 결과, 고액비 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5 각각의 정밀도는 0.43%, 0.82%, 3.18%로 나타났다. 이는 토양오염공정시험기준 상의 유·무기 화합물의 정밀도 30% 이내, 정확도를 70~130%로 규정하고 있는 바를 고려할 때 이들 기준을 충족하였다. 다만, 고액비 1 : 10의 경우 지나치게 희석이 된 이유로 모두 불검출 되는 결과를 나타내어 정밀도와 정확도를 산출할 수 없었다. 아래 Table 3은 고액비에 따른 추출방법별 효율을 평가한 결과이다. 고액비 추출결과 1 : 5의 경우 상대적으로 추출액의 농도가 낮은 이유로 정확도가 1 : 2, 1 : 3의 경우보다 낮게 나타난 것으로 판단된다.

3.4. 정량인자 도출 시험

퍼클로레이트를 토양에 주입하여 0.4 mg/kg, 1.0 mg/kg, 2.0 mg/kg 농도로 조제한 시료를 대상으로 선행 실험 결과에 근거하여 시료 10 g에 3차 증류수 30 mL를 넣어 기계식진탕기에서 100 rpm으로 5시간 진탕 후 원심분리기에서 3000 rpm으로 1시간 동안 추가 추출 및 분액 과

Table 4. The indicating factors for the quality control to determine perchlorate contents in soil

Nominal concentration of perchlorate (mg/kg)	Sample	0.40	1.00	2.00
Measured value (mg/kg)	S1	0.46	1.02	1.61
	S2	0.46	1.05	1.64
	S3	0.47	1.07	1.64
	S4	0.59	0.97	1.84
	S5	0.63	0.95	1.93
	S6	0.63	0.96	1.93
	S7	0.43	0.96	2.27
	S8	0.46	0.99	2.19
	S9	0.49	0.97	2.24
Mean (mg/kg)	-	0.51	0.99	1.92
Standard deviation (mg/kg)	-	0.08	0.04	0.26
Method detection limit (MDL)	-	0.24	0.13	0.77
Limit of quantitation (LOQ)	-	0.81	0.44	2.64
Precision (%)	-	15.81	4.43	13.74
Accuracy (%)	-	128.58	99.32	95.99

정을 수행한 후 IC를 이용하여 퍼클로레이트를 정량하여 정확도, 정밀도, 방법검출한계, 정량한계를 도출하였다. 1.0 mg/kg으로 조제하여 분석한 결과가 정밀도와 정확도를 고려할 때 가장 최적의 분석결과를 나타냈으며 이 경우 방법검출한계(MDL)은 0.13 mg/kg, 정량한계(LOQ)는 0.44 mg/kg으로 산출되었다. 아래 Table 4는 토양 중 퍼클로레이트 정량을 위한 정도관리 지표를 나타낸 것이다.

4. 결 론

토양 및 수질시료에서의 퍼클로레이트 분석 방법에 대한 문헌 조사 결과를 근거로 토양 중 퍼클로레이트 정량을 위한 기기분석은 이온크로마토그래피를 사용하고 이 경우 인산염에 의한 간섭 방지를 위하여 70 mM KOH를 용리액으로 사용하는 방법을 제안하였다. 또한 풍건한 후 0.15 mm로 체거름한 토양시료를 물로 추출하는 것을 기본 방법으로 결정하였다. 이런 기본 개념 하에 세부적인 추출비율, 추출방법, 정도관리 요소(정밀도, 정확도, 방법검출한계, 정량한계)를 결정하기 위한 실험을 수행하였으며 시험 결과를 종합해 보면 추출 방법으로는 원심분리방법, 기계식진탕방법이 적정한 것으로 나타났으며 본 연구에서는 이 두 가지 방법을 병행 사용하는 방법을 제안하였다. 추출 고액비의 측면에서 볼 때는 토양시료와 추출용액(3차 증류수)의 비율이 1:2 또는 1:3 정도가 적절한 것으로 나타났다. 염소, 황산, 탄산 이온 제거에 사용되는 카트리지의 경우는 비용적인 측면, 시험절차의 단순

성을 고려할 때 모든 과정에 적용하는 것 보다는 염류 토양에 한정에서 적용할 것을 제안한다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업” 및 국가기술표준원 “학술연구용역사업”의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Canas, J.E., Patel, R., Tian, K., and Anderson, T.A., 2006, *J. Environ. Monit.*, **8**, 399-405.
- Dasgupta, P.K., Martinelango, P.K., Jackson, W.A., Anderson, T.A., Tian, K., Tock, R.W., and Rajagopalan, S., 2005, The origin of naturally occurring perchlorate: the role of atmospheric process, *Environ. Sci. Technol.*, **39**(6), 1569-1575.
- ISO WD 19340, 2014, Water quality-Determination of dissolved perchlorate-method using in chromatography(IC), International Organization for standardization.
- ITRC, 2005, Perchlorate: Overview of issues, status, and remedial options, Interstate Technology Regulatory Council.
- Jackson, P.E., Gokhale, S., Streib, T., Rohrer, J.S., and Pohl, C.A., 2000, Improved method for the determination of trace perchlorate in ground and drinking water, *J. Chromatogr. A.*, **888**, 151.
- Kim, H.B., Sim, Y.J., Kim, M.Y., and Oh, J.E., 2008, Monitor-

- ing and evaluation of analytical methods of perchlorate with IC and LC/MS, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**(1), 37-44.
- Kim, M.Y., Sim, Y.J., Lee, E.S., and Oh, J.E., 2008, Analysis of Perchlorate in River, Soil, and Dairy Products Samples using LC/MS/MS, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, **11**(4), 254-260.
- KMOE, 2013, Soil official testing method.
- KMOE, 2014, Regulation for the candidate contaminants in drinking water, Korean Ministry of Environment.
- Smith, P.N., Yu, L., McMurry, S.T., and Anderson, T. A., 2004, Perchlorate in water, soil, vegetation, and rodents collected from the Las Vegas Wash, Nevada, USA, *Environ. Pollut.*, **132**, 121-127.
- ThermoScientific, 2012, Determination of perchlorate in high ionic strength fertilizer extracts by ion chromatography, Application Note 144.
- USEPA, 1998b, Designation of hazardous substances, Code of Federal Regulations 40 CFR 116.4.
- USEPA Method 314.0, 2005a, Determination of perchlorate in drinking water using ion chromatography, Office of Research and Development.
- USEPA Method 331.0, 2005b, Determination of perchlorate in drinking water by liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry, United State Environmental Protection Agency.
- USEPA Method 331.0, 2005c, Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography with suppressed conductivity detection and electrospray ionization mass spectrometry, United State Environmental Protection Agency.
- USEPA Method 6860, 2007, Perchlorate in water, soils and solid wastes using ion chromatography ionization/mass spectrometry(IC/ESI/MS or IC/ESI/MS/MS), United State Environmental Protection Agency.
- USEPA Method 314.2, 2008, Determination of perchlorate in drinking water using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection, United State Environmental Protection Agency.