

## HS-GC/MS를 이용한 퇴적물 중 휘발성유기화합물 분석 - 외부 및 내부표준방법에서 매트릭스영향 확인 -

신명철<sup>1a,2a</sup> · 정다솜<sup>1b</sup> · 노혜란<sup>1c</sup> · 유순주<sup>1d</sup> · 서용찬<sup>2b</sup> · 이보미<sup>1e,\*</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 한강물환경연구소 · <sup>2</sup>상지대학교 환경공학과

## Analysis of Volatile Organic Compounds in Sediments Using HS-GC/MS - Confirmation of Matrix Effects in External and Internal Standard Methods -

Myoung-Chul Shin<sup>1a,2a</sup> · Da-som Jung<sup>1b</sup> · Hye-ran Noh<sup>1c</sup> · Soon-ju Yu<sup>1d</sup> · Yong-Chan Seo<sup>2b</sup> · Bo-Mi Lee<sup>1e,\*</sup>

<sup>1</sup>Han-river Environmental Research Center, National Institute of Environmental Research

<sup>2</sup>Department of Environmental Engineering, Sangji University

(Received 8 November 2021, Revised 30 November 2021, Accepted 30 November 2021)

### Abstract

Volatile Organic Compounds (VOCs) in sediments, which can cause human health problems, have been monitored in Korea since 2014. Measured VOC concentrations can be affected by matrix type and the volatility of target substances. In this study, (1) VOCs volatility and the influence of matrix interference were confirmed, and (2) internal standards (IS) method was applied to improve analytical method. For these purposes, method detection limit (MDL), calibration linearity, precision and accuracy of VOCs were compared in various matrices using the IS. Some of VOCs in sediments showed different peak areas and reduced rates compared to water matrix. It was suggested that adsorption properties of sediments hindered the migration to vapor during heat pretreatment in headspace method. A calibration curve was created in clean sand. Recovery rates for the calibration curve method and IS applying method were 64.1~83.1% and 99.1~119.3%, respectively. Relative standard deviations ranged from 11.1% to 21.6% for the calibration curve method and those for IS ranged 4.7% to 13.7%. In case of real sediment, calibration curve and 1,2-Dichlorobenzene-d4 (ODCB) among IS were not suitable. The average recovery rate of Fluorobenzene (FBZ) increased by 56.4% and Relative Standard Deviation (RSD) by 4.7%. However, the recovery rate was increased in the samples with large values of igniting intensity.

This study confirmed that influence of the matrix of VOCs in sediment, and addition of IS materials improved precision and accuracy. Although IS corrects volatilization and adsorption, it is recommended that more than two types of IS should be added rather than single.

**Key words** : Headspace, Matrix Interference, Sediment, Volatile Organic Compounds

<sup>1a,2a</sup> 박사과정(Ph.D. Student), shin8882@naver.com, <https://orcid.org/0000-0002-1757-150X>

<sup>1b</sup> 박사과정(Ph.D. Student), jds0934@naver.com, <https://orcid.org/0000-0002-3084-1578>

<sup>1c</sup> 연구관(Researcher), anran1@korea.kr, <https://orcid.org/0000-0002-7188-4849>

<sup>1d</sup> 소장(Director), ysu1221@korea.kr, <https://orcid.org/0000-0002-1860-131X>

<sup>2b</sup> 교수(Professor), yseo@sangji.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0003-2271-2503>

<sup>1e</sup> Corresponding author, 연구사(Researcher), leebm87@korea.kr, <https://orcid.org/0000-0002-1134-6889>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. Introduction

퇴적물은 육지의 암반 및 토양이 물리, 화학적으로 풍화되어 하천에 유입, 퇴적되어 생성된다. 퇴적물의 물리화학적 특성은 육상의 기원 광물과 부유물질 유입량, 그리고 바람의 방향 및 속도, 파도의 세기 등 퇴적 지역 부근의 물리적 수환경 조건에 따라 달라지나 기본적으로 넓은 표면적과 이온교환능력을 가져 수계로 유입된 유기물이나 미량금속과 결합하는 특성을 가지고 있다(Horowitz, 2008; Hwang and Kim, 2011; Kim et al., 2005; Lee et al., 2005). 따라서 퇴적물은 수계로 유입된 오염물질의 저장소로서 잠재적인 오염원이 될 수 있으며, 퇴적물에 축적된 오염물질은 수소이온농도 및 산화환원전위 등의 변화에 의해 물리화학적 환경조건에 따라 다시 수계로 탈착 및 용출될 수 있어 퇴적물은 수질에 영향을 줄 수 있다(Förstner and Wittmann, 2012; Kurán and Sojak, 1996; Oh et al., 2010; Ra et al., 2013; Soares, 1999).

퇴적물 내 유기오염물질 중 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 분자량이 약 16~250 g mol<sup>-1</sup>이며 휘발성이 크고 불용성인 물질로 인위적인 오염원과 자연적인 생성에 의해 퇴적물에서 발견될 수 있는 물질이다. 인위적인 오염원으로는 도시하수, 차량운행, 산업활동 및 농업활동이 있으며 오염된 토양, 대수층 내 지하수, 표층수가 퇴적물의 VOCs 농도에 영향을 줄 수 있다. 또한 자연적인 원인으로는 퇴적물 내 미생물의 대사활동에 의한 것으로 해양미생물의 대사과정에서 디클로로메탄, 클로로포름 등이 발생됨이 보고된 바 있다(Kurán and Sojak, 1996). 또한 일부 VOCs는 돌연변이, 기형을 유발시키는 발암물질로서 인체에 노출되는 경우(Kurán and Sojak, 1996), 치명적인 영향을 미치므로 잠재적 오염원인 퇴적물 분석과 모니터링이 필요하다. 퇴적물에서 VOCs 분석의 경우 물과 토양이 결합되어 있는 복잡한 매질의 영향과 흡착된 다양한 물질에 의한 간섭의 영향에 의해 수질에서의 분석에 비해 정확도와 정밀도가 낮아지는 어려움이 있다. 매질의 입자 내 공극 크기, 분포, 화학적 성질 등이 퇴적물의 VOCs 흡착에 기여한다(U. S. EPA., 2006). 일반적으로 퇴적물 입자가 작을수록 상대적으로 표면적이 넓어져 더 많은 오염물질이 흡착할 수 있으며(Ra et al., 2013) 이는 입자 크기에 따른 유기탄소가 입도에 직접적인 연관이 있다. 토양과 VOCs 흡착 연구 결과에 따르면, 점토 함량이 높고 휴믹 등 유기물을 포함한 토양이 그렇지 않은 토양에 비해 VOCs를 더 많이 흡착하는 것으로 알려져 있다(Bianchi et al., 1991; Karickhoff et al., 1979). 또한 VOCs는 기화와 증발이 쉬운 특성을 가지고 있어 이에 따른 농도 변화를 보정할 필요가 있다(Hwang and Kim, 2011).

VOCs를 분석은 매질과 휘발의 영향으로 인해 정량방법이 중요하며 그중 외부표준법(External Standard, ES)은 계산 및 분석이 간단하다는 장점이 있으나 매질, 휘발 등에 의한 영향을 반영하지 못하는 단점이 있다. ES법에 내부표준물질(Internal Standard, IS)을 사용하는 경우 추가적으로 물질을 첨가하는 번거로움과 분석이후 계산이 복잡하지만 ES법에서 반영할 수 없었던 매질과 휘발의 영향을 보정할 수 있다는 장

점이 있다. 특히 오염물질이 저 농도로 존재할 경우에는 ES법으로 분석할 때 매질의 영향과 휘발에 의한 오차가 크게 발생할 수 있다(Hall, 2012). 따라서 유기오염물질 분석에서는 매질에 의한 흡착과 시료의 휘발을 보완할 수 있는 IS의 사용을 권장하고 있다(Hajšlová and Čajka, 2007; Van Eeckhaut et al., 2009). 하지만 현재 물환경측정망에서 운영중인 호소 퇴적물 VOCs 분석은 ES법을 사용하고 있으며 사업화탄소 등 12종으로 대부분 정량한계 미만으로 검출되고 있다. 퇴적물의 특성상 매질과 휘발에 의한 영향을 보정하기 위하여 IS를 이용한다면 정밀한 분석이 가능 할 것으로 예상된다. IS는 분석물질과 유사한 특성을 가지고 있는 물질을 선택하며 수질 오염공정시험기준(NIER, 2018) 및 EPA Method (U. S. EPA., 2006)에서 가장 많이 이용하는 물질로 Fluorobenzene (FBZ) 및 1,2-Dichlorobenzene-d4 (ODCB)이며 최근 수질오염공정시험기준 퇴적물 VOCs 분석에 활용하는 IS는 FBZ이다. 따라서 본 연구는 퇴적물측정망에서 분석하는 12종의 VOCs를 대상으로 (1) 매질의 차이가 분석에 미치는 영향을 파악하고 (2) FBZ와 ODCB의 두 종류의 IS를 이용하여 현재공정시험기준과 비교하고 개선하며 (3)실제퇴적물(Real Sediment, RS)에 대한 적용성을 확인하였다.

## 2. Materials and Methods

본 연구는 퇴적물에서 VOCs 분석을 대상으로 검정곡선방법과 IS 2종을 선정하여 분석하였으며 매질은 3차 증류수(Distilled water, DW, Thermo Fisher Scientific, 가열증류), 바탕 퇴적물(Clean Sand, CS), 실제 퇴적물(Real Sediment, RS)을 비교분석하였다.

### 2.1 표준용액 및 재료

분석항목은 국내 퇴적물측정망의 분석항목과 동일한 12종을 선정하였으며 그 항목은 Table 1에 나타내었다. 분석법 비교를 위한 IS 2종은 Table 2와 같다. VOCs 표준용액(S-25726-

**Table 1.** Analytical characteristics of VOCs in the study

No.	Nomenclature		Formula	Number of C	MW
	Full name	Short name			
1	Dichloromethane	DCM	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	84.93
2	Chloroform	Chl, TCM	CHCl <sub>3</sub>	1	119.38
3	1,1,1-Trichloroethane	1,1,1-TCE	CCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	2	133.4
4	1,2-Dichloroethane	1,2-DCE	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2	98.96
5	Carbon Tetrachloride	CT	CCl <sub>4</sub>	1	153.82
6	Benzene	B	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6	78.11
7	Trichloroethylene	TCE	ClCH=CCl <sub>2</sub>	2	131.4
8	Toluene	T	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	7	92.14
9	Tetrachloroethylene	PCE	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	2	165.83
10	Ethylbenzene	EB	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8	106.17
11	m,p-Xylene	m,p-X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8	106.16
12	o-Xylene	o-X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8	106.16

**Table 2.** Analytical Characteristics of the Internal Standard in the Study

No.	Nomenclature		Formula	Number of C	MW
	Full Name	Short Name			
1	Fluorobenzene	FBZ	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	6	96.103
2	1,2-Dichlorobenzene-d4	ODCB	C <sub>6</sub> D <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	6	151.02

R24)과 IS은 Accustandard사에서 구매하였다. pH를 낮춰 VOCs의 휘발성을 감소시키기 위한 전처리 시약인 황화수소 나트륨(Sodium Bisulfate, NaHSO<sub>4</sub>, Junsei, EP) 1 g을 DW 5 g가 담긴 헤드스페이스용 20 mL 바이알(Agilent, screw cap)에 넣어 준비하였다. 여기에 매질의 영향을 파악하고자 일부 바이알에는 분석용 DW 5 g과 일부 바이알에는 분석용 CS를 5 g을 추가하였다. CS는 채취한 모래질의 퇴적물을 다음의 방법으로 정제하여 사용하였다. 모래질의 퇴적물을 건조기(WOF-155, 대한과학)에서 100°C로 2시간 동안 수분을 건조하고 회화로(F-63, 대한과학)를 이용하여 550°C에서 4시간 동안 태워 유기물을 제거하였다. 이를 가속용매추출기(Dionex ASE 350, Thermo)를 사용하여 아세톤, 헥산으로 세척하고 다시 회화로 550°C에서 2시간 이상 태워 잔류유기물과 아세톤과 헥산을 제거하였다.

## 2.2 퇴적물 VOCs 분석시스템 조건

장비는 가스크로마토그래피질량분석기(GC/MS, 7890B/5977A, Agilent)를 사용하였다. 전처리로 스테틱 헤드스페이스(7697A, Agilent)법을 이용하여 시료 내 VOCs를 예열, 혼합, 안정화 과정을 통해 헤드스페이스바이알을 공기층으로 추출한 상부기체를 사용하였다. 이를 자동주입기로 DB-624(Agilent, 60 m × 0.250 mm, 1.4 μm) 컬럼이 장착된 GC/MS에 주입하였다. 헤드스페이스법과 GC/MS 운영의 세부 조건은 Table 3과 Table 4에 기술하였다.

## 2.3 퇴적물 VOCs 분석방법

2.3.1 헤드스페이스 부피변화에 따른 검출 농도변화를 확인하기 위하여 표준용액은 각각 20 μg kg<sup>-1</sup>이 되도록 첨가하고 DW와 CS의 시료 5 g이 담겨있는 바이알에 DW를 단계적으로 1~5 g 증가시켜 헤드스페이스 공기층의 부피를 감소되게 하여 차이를 확인하였다.

2.3.2 시료채취에서 분석까지 온도 영향을 파악하기 위해 14일간 냉장보관(4±5°C), 이동시간(10±5°C), 상온(20±5°C)에 따른 VOCs의 농도변화를 확인하였다. 이 때 12개 분석항목에 대해 다른 매질인 DW, CS, RS에 표준용액 5 μg kg<sup>-1</sup>을 첨가하여 분석하였다.

2.3.3 매질의 영향과 IS의 효과를 확인하기 위한 방법으로 DW와 CS에 표준용액의 농도가 2 μg kg<sup>-1</sup>이 되도록 주입하고, 두 종류의 IS 2종(FBZ, ODCB)을 주입한 것과 주입하지

**Table 3.** The Static Headspace Method

Control Parameter	Condition	Control Parameter	Condition
Syringe Temperature	110°C	Plunger Fill Speed	100 μL/sec
Agitator Temperature	100°C	Viscosity Delay	1,000 sec
Incubation Time	10 min	Pre-injection Delay	0.500 sec
Incubation RPM	500 RPM	Plunger Injection Speed	250 μL/sec
Agitator On	2 sec	Post Injection Delay	0.500 sec
Agitator Off	4 sec	Syringe Flush Time	30 sec

**Table 4.** GC/MS Operation condition

Operation condition information	
Column info.	DB-624 (Length 60 m, ID 0.25 mm, film thickness 1.4 μm)
GC info	Agilent 7890B/5977A
OVEN Temp	35°C(0min) → 4°C/min → 100°C(0min) → 8°C/min → 115°C → 3°C/min → 140°C(0min) → 10°C/min → 250°C

않은 시료를 7개씩 제조하였다. 이를 분석하여 매질에 따른, 그리고 IS 종류와 주입 여부에 따른 정확도와 정밀도, 방법 검출한계, 정량한계를 계산하였다. 이 경우에는 표준물질을 DW와 CS에 단계별로 0~10 μg kg<sup>-1</sup>농도가 되도록 하여 검량선을 작성하였다.

2.3.4 실제 퇴적물에서 IS의 적용을 확인하고자 하였다. RS의 경우 현장에서 채취한 점토, 실트가 높은 퇴적물을 이용하였다. 앞선 실험과 동일하게 RS에 표준물질의 농도가 2 μg kg<sup>-1</sup>가 되도록 주입하고, IS의 주입여부에 따른 회수율과 정밀도를 비교하였다.

## 2.4 정도관리 계산방법

정확도는 시험·검사 결과가 얼마나 참값에 근접하는가를 나타내며 회수율(Recovery, % R)로 표현되는 것으로 시료의 매질로부터 시험·검사 결과 값이 참값 또는 기지의 첨가농도와 차이가 나지 않을 때 측정하여 평가한 것으로 평균값을 보고 참값과 비교하여 나타낸다.

$$\%R = \frac{\text{measured value}}{\text{true value}} \times 100\% = \frac{\text{spiked value} - \text{unspiked value}}{\text{spiked value}}$$

정밀도는 실제 참값과 반복 시험·검사를 결과의 일치도, 즉 재현성을 의미하며 일반적으로 이중/반복 실험에서 얻은 자료의 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)로 표현된다.

$$\%RSD = \frac{\delta}{x} \times 100$$

여기서, δ는 표준편차, x는 평균을 의미한다.

방법검출한계(Method Detection Limits, MDL)는 매질에 포함된 측정 대상 물질을 검출할 수 있는 최저농도로 다양한 매질 종류에서 측정항목이 포함된 시료를 시험방법에 따라 시험·검사한 결과가 99% 신뢰 수준에서 0보다 확실히 큰 최소 농도이다.

$$MDL = 3.143 \times s$$

여기서 계수 3.143은 7개 시료에 대한 98% 신뢰도(one side 99% 신뢰도)이며, 시료의 개수(n)와 신뢰도에 따라서 계수는 달라진다. s는 편차(deviation)로 변량에서 평균은 뺀 값으로 데이터에 존재하는 음수와 양수를 포함하여 평균보다 크거나 작음을 나타낸다. 여기서 편차는 측정값에서 평균을 뺀 값으로 아래와 같은 식에 의해 계산된다.

$$\text{편차} : X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$\text{편차} : s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left( \sum_{i=1}^n (X_i - X)^2 \right)}$$

여기서,  $X_i$ 는 변수 X에 대한 i 번째 시험·검사값, X는 n 회 측정된 X의 평균값

정량한계(Limit Of Quantification, LOQ)는 어떤 성분의 정량분석이 가능한 최소한의 농도로 7회 반복 측정된 표준편차의 10배를 최소 정량수준 또는 최소측정농도로 정의하고 있다. 본 연구에서는 방법검출한계(MDL), 정량한계(LOQ), 정밀도, 정확도를 알아보기 위하여 VOCs 표준용액 2 µg kg<sup>-1</sup>의 시료 7개를 제조하여 측정하였다.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 헤드스페이스 부피 변화에 따른 DW와 CS의 매질에서의 VOCs 검출비교

퇴적물의 경우 같은 무게를 넣어도 매질에 따라 헤드스페이스 내의 기체층의 변화가 있다. 따라서 매질의 비율과 바

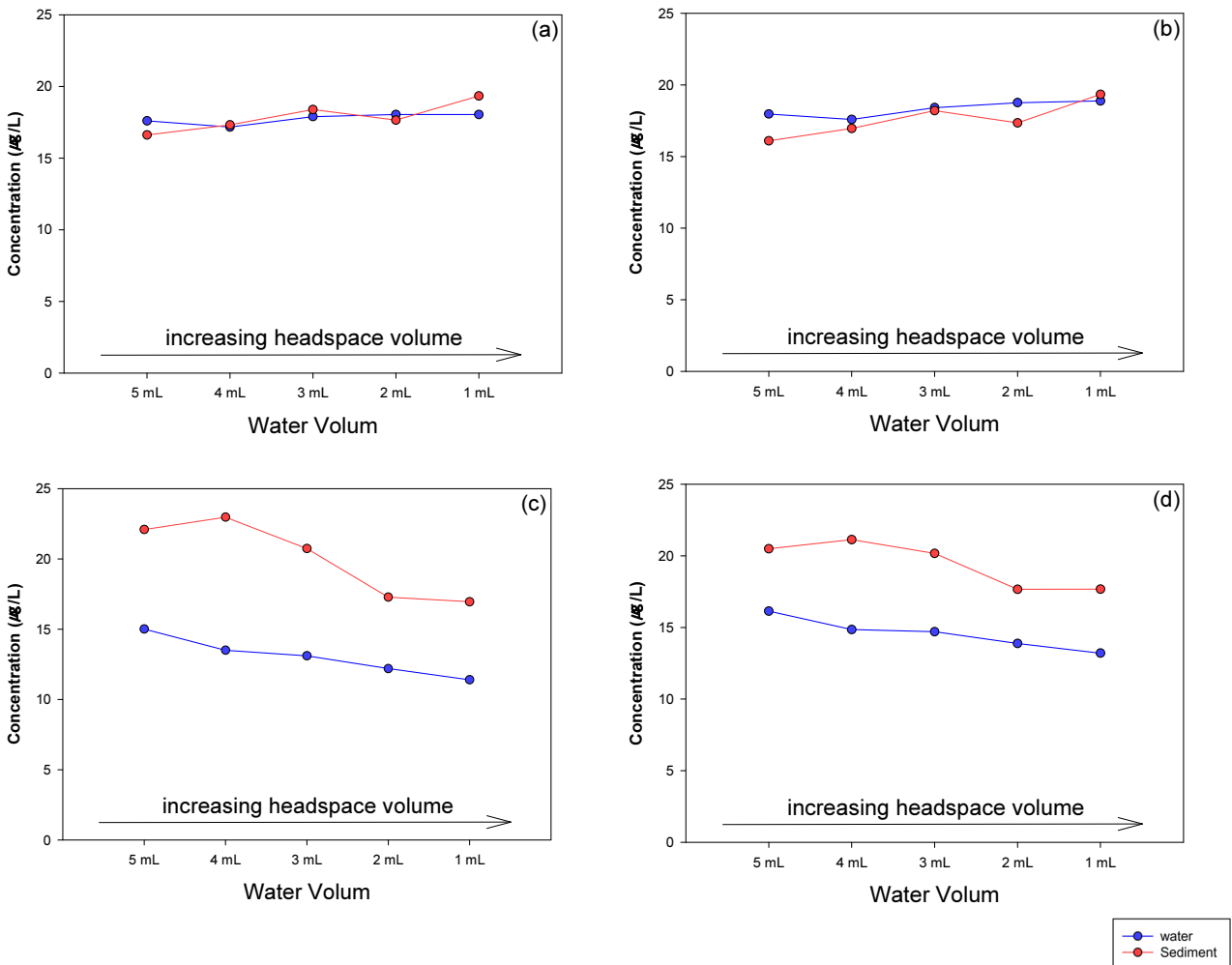


Fig. 1. Determination of the concentrations of volatile organic compounds in the water volume reduction (a) 1,1,1-TCA and (b) PCE are determined at a constant concentration from a change in water volume; (c) 1,2-DCM and (d) DCM are determined by decreasing water volume and concentration.

Table 5. Determination of VOCs concentration by reducing water volume

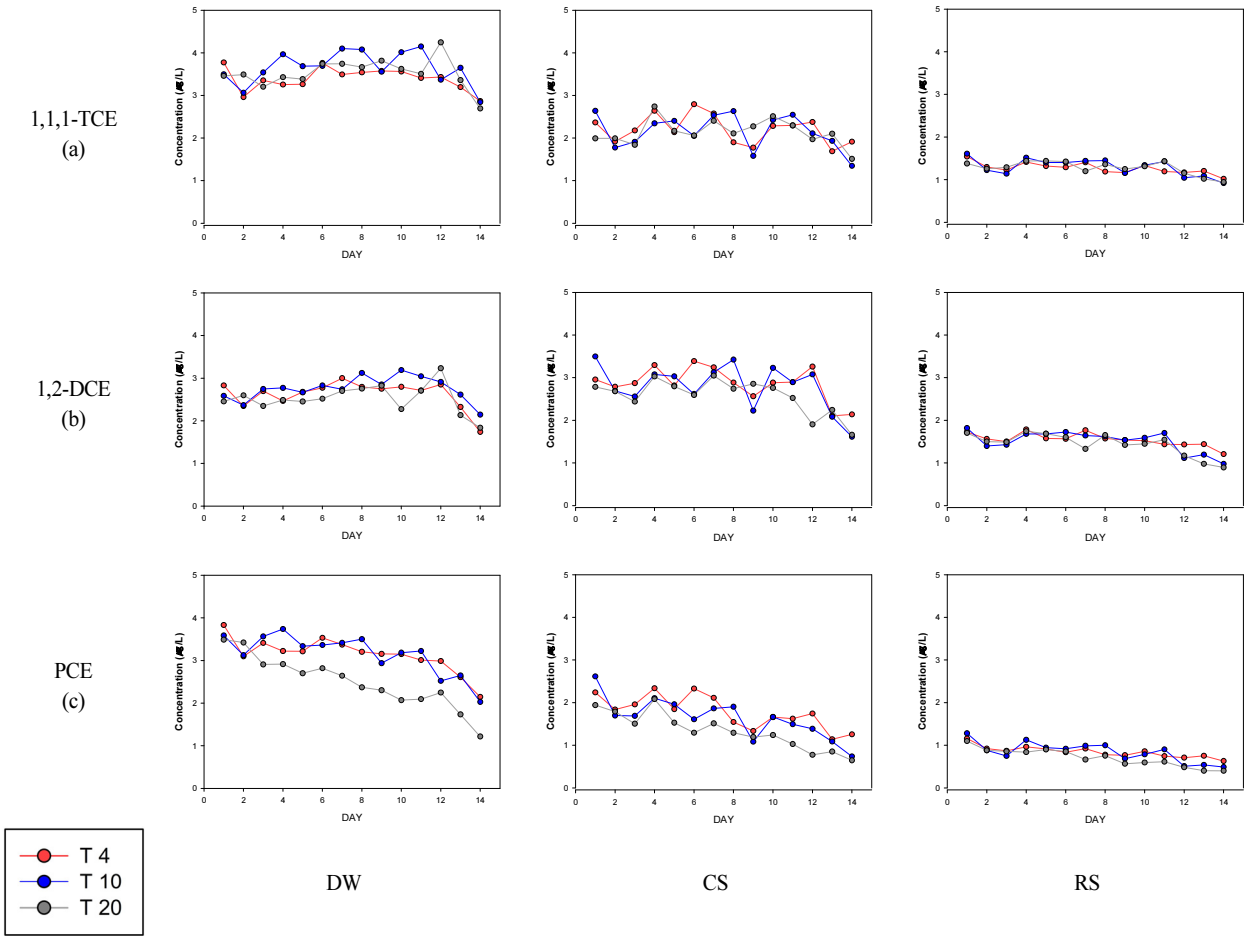
Increasing headspace volume			→					RSD(%)
			5 g	4 g	3 g	2 g	1 g	
<i>1,1,1-TCE</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	17.6	17.2	17.9	18	18	2.1
		CS	16.6	17.3	18.4	17.6	19.3	5.8
<i>1,2-DCE</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	15	13.5	13.1	12.2	11.4	10.5
		CS	22.1	23	20.7	17.3	17	13.8
<i>CT</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	17.9	17.7	18.8	19.3	19.6	4.5
		CS	15.9	16.6	18.1	17.5	19.6	8.2
<i>B</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	16.5	15.5	15.8	15.3	14.8	4.1
		CS	18.2	18.9	19.1	17.5	18.2	3.5
<i>Chl</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	17.4	16.4	16.8	16.3	16	3.3
		CS	18.6	19.9	19.7	18.1	18.9	4
<i>DCM</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	16.1	14.8	14.7	13.9	13.2	7.6
		CS	20.5	21.1	20.2	17.7	17.7	8.5
<i>EB</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	16.3	15.5	16.2	15.9	15.6	2.3
		CS	15.9	17.1	17.3	16.6	18	4.5
<i>m,p-X</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	33.4	31.7	33.2	32.5	32	2.3
		CS	32.4	34.8	36.1	33.7	36.7	5
<i>o-X</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	16.3	15.3	15.8	15.3	14.8	3.7
		CS	17	18.3	18.5	16.9	17.9	4
<i>PCE</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	18	17.6	18.4	18.8	18.9	3
		CS	16.1	17	18.2	17.3	19.3	7
<i>T</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	15.9	15	15.5	15.1	14.6	3.2
		CS	16.5	17.6	18	16.6	17.6	3.9
<i>TCE</i>	(μg kg <sup>-1</sup> )	DW	17.7	17	17.6	17.4	17.3	1.7
		CS	16.9	17.8	18.7	17.6	19	4.7

이알 내 헤드스페이스 부피변화에 따라 농도 값의 변화가 있는지 살펴보고자 하였다. 따라서 헤드스페이스용 바이알에 DW와 CS의 매질에 표준용액을 각각 20 μg kg<sup>-1</sup>이 되도록 첨가하고 12개의 분석항목에서 부피감소에 따른 농도의 변화를 확인하고자 하였다. 헤드스페이스 부피가 최소(주입 증류수 5 g)일 때 비해 4~1 g 범위에서 헤드스페이스 공기층의 부피가 증가하는 경우 두 매질에서 회수율은 76.0~123.5%로 측정되고 RSD는 1.7~13.8%로 측정되었다. 또한 1,2-DCE와 DCM을 제외한 10종의 물질은 정밀도가 8.2% 미만으로 측정되어 기체의 부피가 커짐에 따라 농도변화는 없는 것으로 판단된다. 다만 1,2-DCE와 DCM의 경우 RSD가 최대 13.8로 측정되었지만 무시할 수 있는 수준으로 판단된다. 또한 전체 항목에서 매질에서의 RSD의 편차는 DW에서 1.7~10.5%, CS에서 3.5~13.8%로 나타났으며 매질에 따른 편차가 커진 것으로 판단된다.

### 3.2 온도와 매질에서 일별 VOCs의 농도변화 비교

시료채취에서 분석까지 노출될 수 있는 온도 중 냉장보관(4±5°C), 이동시간(10±5°C), 상온(20±5°C)에 따른 VOCs의 농도변화를 확인하기 위하여 12개 분석항목에 대해 DW, CS,

RS를 각각의 매질로 하여 기간에 따라 농도를 확인하였다. 표준용액을 각각 5 μg kg<sup>-1</sup>이 되도록 첨가하여 매질을 DW, CS, RS로 달리하여 일별로 14일동안 분석하였으며 대표적인 물질은 Fig. 2에 표시하였다. 날씨가 지남에 따른 농도변화를 통해 분석물질의 감소정도를 확인하였으며 매질 차이에 따른 변화도 확인하였다. 모든 경우 매질의 차이에 따른 농도의 변화가 나타났으며 RS의 경우가 가장 낮은 측정값을 보였다. 분석물질 중 1,1,1-TCE, 1,2-DCE, CT, B, Chl, DCM은 14일 동안 기간경과에 따른 농도변화가 평균 최대 27.1%로 크지 않았다. 하지만 EB, m-p-X, o-X, PCE, T, TCE의 경우 매질별, 기간경과별 농도의 변화가 최대 45.8%로 큰 것으로 확인되었으며 그 중 PCE, TCE의 경우 특히 상온에서 일별 감소율이 크게 확인되었다(Fig. 2). 또한 전체 분석항목에서 DW, CS, RS 매질의 일별 감소율에 대한 측정농도 값은 변화가 적었다. 1,2-DCE와 DCM의 경우 다른 10개 항목과 다르게 DW, CS의 매질에서 측정농도의 변화가 없었다. 하지만 RS의 매질에서는 농도가 적었으며 다른 10개의 분석항목들은 DW, CS, RS의 매질순으로 농도가 감소하였다. 측정별 감소율은 DW를 매질로 하였을 때 계산하여 Table 6에 작성하였다. CS의 경우 DW대비 10.2~51.1%로 RS의 경우 전체



**Fig. 2.** Decreased peak area in volatile organic compounds for 14 days and determination of the peak area of various matrices (a) Reduction of area in 3 matrices with a constant area for 14 days of 1,1,1-TCA; (b) 1, 2-DCE has a constant area for 14 days, and the area of the RS matrix decreases; (c) PCE decreased in the area for 14 days and was also different in the 3 types of matrices.

항목에서 -25.5~77.8%까지 감소하였다.

일별 감소율의 경우 1,1,1-TCE, 1,2-DCE, CT, B를 제외한 나머지 물질에서는 14일 동안 감소되었으며 상온에서 물질이 많이 휘발되어 분석을 최대한 빠르게 진행해야 할 것으로 판단된다. 하지만 일별 감소율보다 매질로 인한 감소가 큰 것으로 보아 퇴적물과 같이 수분이 포함된 매질에서는 VOCs가 다량 흡착되어 휘발에 영향이 있는 헤드스페이스에서 측정값의 감소가 생기는 것으로 판단된다. 또한 RS에서 전체 분석 물질이 감소되었고 모래질의 경우 1,2-DCE, B, DCM을 제외한 9개 항목에서는 수질에 비하여 감소한 것으로 보아 유기물의 영향을 받지 않은 것으로 판단된다. 나머지 물질은 퇴적물 입자 자체의 표면에 유기물이 흡착되어진 것으로 판단된다. 따라서 온도, 매질에 의한 차이가 두드러지므로 외부표준물질

방법 이외의 대안이 필요하다고 판단된다.

### 3.3 DW와 CS에서 외부표준법과 내부표준법 비교

매질에 따라 IS의 첨가 여부와 종류가 VOCs 분석에 미치는 영향을 정확도와 정밀도, 방법검출한계, 정량한계로 파악하였다. 2 µg kg<sup>-1</sup>로 제조한 7개의 시료를 측정하여 MDL, LOQ, 회수율, RSD 등을 측정하였다(Table 7, Fig. 3). MDL 측정결과 DW에서 0.65~1.4 µg kg<sup>-1</sup>, CS에서 0.48~1.77 µg kg<sup>-1</sup>로 측정되었으며 IS인 ODCB로 보정된 DW는 0.30~0.74 µg kg<sup>-1</sup>, CS는 0.23~0.73 µg kg<sup>-1</sup>, FBZ으로 보정된 DW는 0.28~0.88 µg kg<sup>-1</sup>, CS는 0.47~1.65 µg kg<sup>-1</sup>로 측정되었다. IS을 첨가하지 않았을 경우 대체로 DW보다 CS의 MDL이 낮게 측정되었으며, 이는 CS에 흡착되어 분석값이 낮아지기 때문으로 사료된다. IS을 사용하여 보정한 경우 대부분의 항목에서 보정하지 않는 경우에 비해 DW와 퇴적물 모두 MDL이 낮아지는 것을 확인하였다. 그러나 톨루엔과 벤젠의 경우는 다른 항목에 비해 MDL의 감소폭이 적었는데 이는 시간에 따른 감소율이 적기 때문인 것으로 판단된다. LOQ 측정결과 DW에서는 2.07~4.44 µg kg<sup>-1</sup>, 퇴적물에서 1.54~5.65 µg kg<sup>-1</sup>, IS인

**Table 6.** Volatile Organic Compounds Reduction Rate by Matrix

	1,1,1-TCE(%)			1,2-DCE(%)			PCE(%)		
	4°C	10°C	20°C	4°C	10°C	20°C	4°C	10°C	20°C
CS	-36.7	-42.8	-41.1	10.2	1.5	2.2	-45.1	-51.1	-50.2
RS	-65.6	-67.9	-66.8	-43.6	-47.9	-45.6	-77.6	-77.8	-77.3

Table 7. MDL and LOQ result

	NO.	DW	CS	DW + IS(ODCB)	CS+ IS(ODCB)	DW + IS(FBZ)	CS + IS(FBZ)
1,1,1-TCA	MDL	0.88	0.75	0.38	0.46	0.33	0.76
	LOQ	2.80	2.40	1.20	1.46	1.04	2.42
1,2-DCE	MDL	0.74	0.72	0.41	0.33	0.42	0.59
	LOQ	2.34	2.29	1.29	1.05	1.32	1.88
CT	MDL	0.71	0.66	0.35	0.54	0.41	0.75
	LOQ	2.26	2.09	1.11	1.70	1.31	2.38
B	MDL	0.84	0.59	0.69	0.56	0.5	0.68
	LOQ	2.67	1.87	2.19	1.79	1.59	2.15
Chl	MDL	0.77	0.58	0.59	0.56	0.32	0.68
	LOQ	2.46	1.85	1.89	1.79	1.01	2.15
DCM	MDL	0.93	0.50	0.37	0.53	0.41	0.56
	LOQ	2.95	1.59	1.18	1.70	1.30	1.77
EB	MDL	0.75	0.89	0.37	0.38	0.32	0.85
	LOQ	2.39	2.83	1.17	1.21	1.03	2.71
m,p-X	MDL	1.40	1.77	0.74	0.73	0.63	1.65
	LOQ	4.44	5.65	2.37	2.33	2.02	5.24
o-X	MDL	0.65	0.77	0.30	0.23	0.29	0.7
	LOQ	2.07	2.43	0.97	0.73	0.92	2.22
PCE	MDL	0.72	0.61	0.34	0.33	0.33	0.59
	LOQ	2.29	1.93	1.07	1.06	1.04	1.88
T	MDL	0.81	0.80	0.65	0.65	0.88	0.71
	LOQ	2.58	2.55	2.05	2.06	2.81	2.27
TCE	MDL	0.88	0.48	0.46	0.29	0.28	0.47
	LOQ	2.79	1.54	1.47	0.91	0.89	1.50

ODCB로 보정된 DW는 0.97~2.37  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 퇴적물은 0.73~2.33  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , FBZ으로 보정된 DW는 0.89~2.81  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 퇴적물은 1.50~5.24  $\mu\text{g kg}^{-1}$ 로 측정되었다. MDL과 유사하게 IS을 첨가하지 않은 경우 DW보다 CS에서 낮은 값을 갖으며, IS을 첨가하였을 때는 두 매질 모두 LOQ가 감소하고 유사한 값을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 IS로 FBZ를 사용한 경우 오히려 m,p-X와 같이 LOQ가 증가하는 결과를 나타내기도 하였다.

결과적으로 IS을 첨가한 분석에서 MDL과 LOQ가 더 낮게 나왔으며 이는 휘발에서 기인한 오차가 보정된 것으로 판단된다. 두 매질에서 IS를 첨가하였을 때, MDL과 LOQ의 값의 차이가 감소하는 1,2-DCE, T, DCM의 경우 흡착 등 매질에 의한 영향이 반영되기 때문으로 사료된다. 매질을 CS로 사용하였을 때 DW에 약 20% 이상 농도가 감소하였다. 매질이 CS인 경우 IS을 ODCB보다 FBZ를 사용하였을 때 MDL 및 LOQ가 비교적 낮은 것을 확인하였다. DW와 CS에서 IS을 주입하였을 경우 모두 개선되었으며 CS에서 DW보다 MDL 및 LOQ의 측정결과가 더 잘 보정되었으며 이는 매질에 의한 영향으로 판단된다(Kim et al., 2011).

회수율 측정결과 DW에서는 89.0~107.1%, 퇴적물에서 64.1~83.1%, IS인 ODCB로 보정된 DW는 99.9~119.3%, 퇴적물은 99.1~119.3%, FBZ으로 보정된 DW는 90.1~106.2%, 퇴적물은 77.3~102.1%로 측정되었다. RSD 측정결과 DW에서는 11.5~18.6%, 퇴적물에서 11.1~21.6%, IS인 ODCB로 보정된 DW는 4.8~10.4%, 퇴적물은 4.7~13.7%, FBZ으로 보정된 DW는 4.5~9.18%, 퇴적물은 9.7~15.2%로 측정되었다. 이

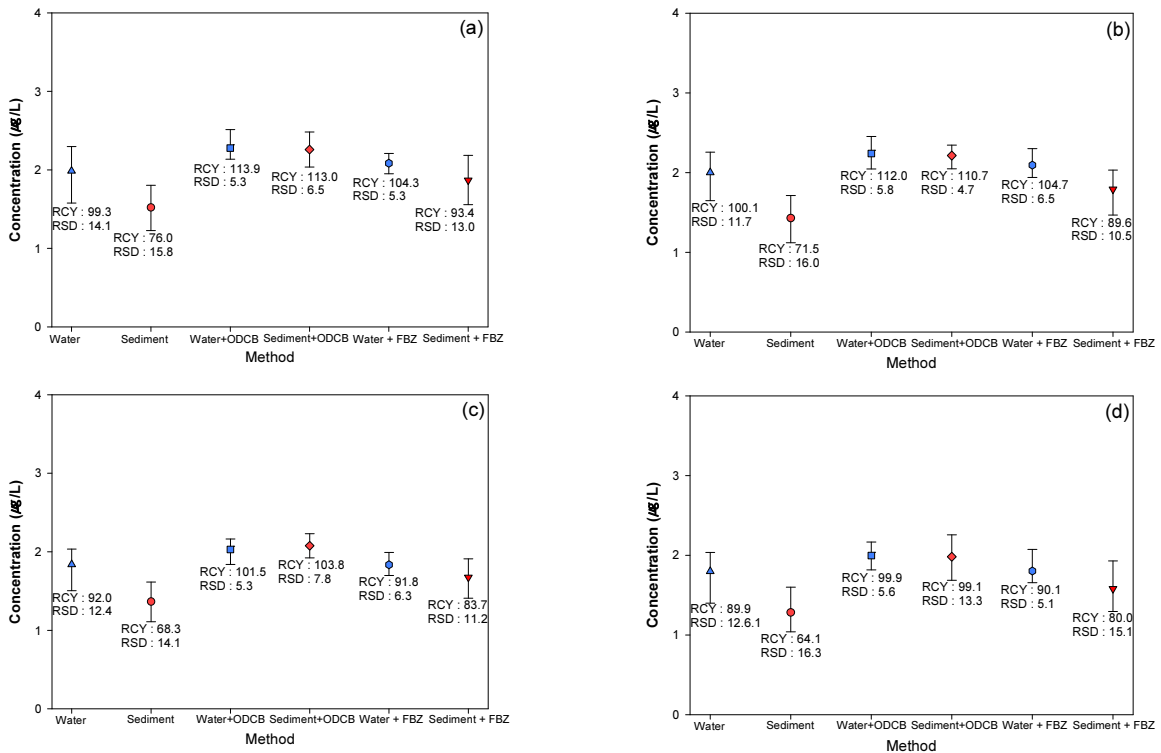


Fig. 3. Average values, recovery rates, and RSDs of internal standard materials and calibration curve methods of (a) 1,1,1-TCA, (b) 1,2-DCE, (c) PCE, and (d) CT.

결과 CS를 매질로 하였을 때 IS에 의한 보정 효과가 크게 나타났다(Van Eeckhaut et al., 2009). 따라서 정확도와 정밀도를 DW가 매질인 수준으로 향상하기 위해서는 IS을 이용한 보정이 필요하다. 또한 IS의 종류에 따라 CS를 매질로 하였을 때 정확도와 정밀도의 향상 정도가 다르게 나타났으며, 일반적으로 IS ODCB를 통해 보정한 회수율 및 RSD측정값이 더 정확하게 분석되었다. 그러나 일부 VOCs 항목은 IS FBZ로 보정하였을 때 좋은 회수율과 RSD값을 가졌다. 특히 회수율의 경우 DCM, Chl 등과 같이 머무름시간(Retention Time, RT)이 앞쪽인 경우 IS FBZ로 보정한 값이 더 정확하게 나왔으며 T와 PCE등과 같이 RT가 뒤쪽인 경우 IS ODCB로 보정한 값이 더 정확하였다. RSD는 IS ODCB로 보정한 값이 더 정밀하였다.

3.4 실제 시료에서의 IS 보정효과 비교

유기물 함량이 다른 시료에서 내부표준법의 적용을 확인하기 위해 완전연소가능량을 기준으로 유기물이 적은 지점인 시료(Sample 1)과 유기물이 중간정도 지점인 시료(Sample 2)와 유기물인 많은지점인 시료(Sample 3)을 선정하였다. 기타 시료의 정보는 Table 7에 작성하였다. 시료에 5 µg kg<sup>-1</sup>의 표준물질을 첨가하여 진행하였으며 검정곡선 방법과 2종의 IS을 첨가하여 분석하였다. 분석 전 시료에 분석물질이 포함되어 있을 경우를 대비해 시료를 측정하여 최종 회수율과 RSD 계산에 반영하였다.

회수율 측정결과 IS을 이용하지 않았을 때, Sample 1에서는 54.9~107.8%, Sample 2는 38.6~81.9%, Sample 3은 20.3~58.2%로 측정되었으며 IS인 ODCB로 보정된 Sample 1에서는 106.6~210.2, Sample 2는 223.2~450.8%, Sample 3은 300.7~774.7%로 FBZ으로 보정된 Sample 1에서는 68.4~104.5, Sample 2는 81.1~128%, Sample 3은 34.5~170.6%로 측정되었다. RSD 측정결과 Sample 1에서는 7.0~11.3%, Sample 2는 12.9~35.4%, Sample 3은 7.0~39.7%로 측정되었으며 IS인 ODCB로 보정된 Sample 1에서는 3.2~7.4, Sample 2는 13.6~40.2%, Sample 3은 0.3~19.5%로 FBZ으로 보정된 Sample 1에서는 0.1~4.3, Sample 2는 0.0~17.2%, Sample 3은 0.6~15.1%로 측정되었다.

측정결과 유기물의 농도가 높아질수록 sample 1 sample 3에서 정도관리 결과가 전반적으로 낮게 나왔다. Sample 3에서 정도관리 결과가 낮은 것은 유기물 함량에 따른 VOCs 흡착의 영향으로 판단된다(Delle Site, 2001; Van Eeckhaut et al., 2009).

측정된 결과를 수질오염공정시험기준에서 제시하는 수질 휘발성유기화합물 분석의 정도관리 정확도 75~125%와 정밀도 ±25%를 기준으로 검토하고자 하였다(Insam and Seewald,

2010). IS을 사용하지 않았을 때, 시료는 유기물의 농도가 높을수록 시료의 농도가 감소한 것으로 보아 VOCs를 흡착할 수 있기 때문에 사료된다. 토양과 VOCs 흡착 연구결과에 따르면, 점토함량이 높고 휴믹 등 유기물을 포함한 토양이 그렇지 않은 토양에 비해 TCE와 T등의 VOCs를 더 많이 흡착하는 것으로 알려져 있다(Insam and Seewald, 2010; Kim et al., 2009). 또한 IS를 사용하여 보정하였을 ODCB의 경우 전반적으로 시료의 농도가 높게 측정되었으며, FBZ의 경우 유기물의 함량이 높은 시료에서 보정이 어려운 것을 알 수 있었다. 또한 IS의 경우 분석물질과 유사한 크로마토그램 특성을 가져야 하며 머무름시간(Retention Time), 상대적 감응(Relative response)이 다름에 따른 오차가 발생하여 퇴적물에서의 IS는 다양한 종류의 사용이 필요할 것으로 판단된다.

4. Conclusion

본 연구는 퇴적물 중에서 VOCs 12여종 물질의 분석 시 정확도와 정밀도를 높이고자 하였다. 이에 따라 ES법과 두 종류의 IS을 이용한 IS법을 비교하고 매질의 영향을 확인하기 위하여 DW, CS와 RS를 매질로 비교분석하였다.

1) 헤드스페이스에서 부피에 따른 VOCs의 농도변화를 확인한 결과 1,2-DCE, DCM을 제외한 10개 항목의 RSD는 8.2% 이내의 값으로 일반적인 분석수준의 농도였으며 1,2-DCE와 DCM의 경우 RSD가 최대 13.8%로 측정되었지만 무시할 수 있는 수준으로 판단된다. 매질에 따라 전체 항목의 RSD 편차는 DW에서 1.7~10.5%, CS에서 3.5~13.8%로 나타났다. 따라서 헤드스페이스 부피에 따른 농도변화가 적어 분석에 문제는 없으나 매질에서 편차는 있어 정밀한 데이터의 측정방법이 필요하다.

2) 시료채취에서 분석까지 노출될 수 있는 온도변화를 확인한 결과, 1,1,1-TCE, 1,2-DCE, CT, B, Chl, DCM은 기간경과(14일)에 따른 변화가 크지 않았으며 EB, m,p - X, o-X, PCE, T, TCE는 큰 것으로 확인되었다. 또한 매질의 농도변화를 측정된 결과 DW대비 RS는 전 항목 농도가 감소하였고 DW대비 CS는 12항목 중 10개 항목에서 농도가 감소되었다. 이러한 결과를 바탕으로 온도, 매질에 의한 차이가 있어 ES법 이외의 대안으로 퇴적물 VOCs 분석 시 IS의 사용이 필요하다.

3) IS의 필요성은 1)과 2)의 결과를 통하여 확인하였고, 서로 다른 매질에서 ES법과 IS법의 정도관리를 비교하였다. DW의 회수율은 비슷한 값을 보였으며 RSD 값이 최대 8.2% 향상되었다. CS는 회수율이 최대 13.2% 증가하였으며 RSD가 8.1% 증가하여 휘발과 흡착에 의한 변화를 보정할 수 있었다. 따라서 DW와 CS의 매질 차이 비교결과, ES법보다 IS법을 이용하는 것이 분석을 질적으로 향상시킬 수 있을 것이라 판단된다.

4) 시료에 대한 적용성을 확인한 결과 검정곡선 방법보다 두 종류의 IS 중 ODCB는 퇴적물 시료에 적합하지 않았다. 하지만 FBZ의 경우 회수율이 평균 56.4% 상승하였고 RSD의 경우 4.7% 향상되어 휘발과 매질에 의한 변화를 보정할 수 있었다. 하지만 완전연소가능량이 높은 시료에서는 회수율이

Table 8. Sample Grain Size, Ignition loss and TOC information

Sample	Ignition loss	TOC	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)
Sample 1	1.7	0.59	80.4	19.6	0.0
Sample 2	4.9	0.65	63.2	36.1	0.8
Sample 3	13.1	3.73	21.5	71.3	7.2



Table 9. Recovery and precision of samples

	Sample	RS		RS + IS(ODCB)		RS + IS(FBZ)	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
1,1,1-TCA	Sample 1	76.4	8.1	151.5	6.7	97.5	0.9
	Sample 2	60.7	20.7	373.9	30.0	126.0	0.8
	Sample 3	58.2	31.4	774.7	15.5	170.6	10.8
1,2-DCE	Sample 1	61.9	7.0	121.0	7.4	78.7	0.1
	Sample 2	58.7	17.6	345.9	31.4	121.8	1.7
	Sample 3	45.4	7.0	556.4	6.0	124.8	10.8
CT	Sample 1	81.6	8.3	162.6	6.5	104.5	1.1
	Sample 2	55.5	23.6	322.1	26.4	113.4	4.2
	Sample 3	54.5	37.2	754.2	19.5	164.1	15.1
B	Sample 1	69.4	9.4	140.0	5.8	89.4	2.0
	Sample 2	52.0	21.7	334.6	30.8	112.7	0.0
	Sample 3	44.6	21.1	584.2	5.7	131.5	0.6
Chl	Sample 1	69.9	9.3	149.2	7.2	92.4	1.0
	Sample 2	49.6	23.8	388.5	33.8	121.8	2.6
	Sample 3	44.7	21.7	687.2	2.7	154.9	2.5
DCM	Sample 1	71.1	8.5	145.1	6.9	92.1	0.9
	Sample 2	38.6	13.9	450.8	40.2	128.0	9.9
	Sample 3	41.7	15.9	698.2	2.5	153.9	7.7
EB	Sample 1	57.7	10.4	113.7	4.5	73.5	3.2
	Sample 2	44.4	31.6	247.1	18.5	89.0	12.7
	Sample 3	22.8	32.9	368.3	11.3	80.6	6.5
m,p-X	Sample 1	107.8	11.3	210.2	3.2	68.4	4.3
	Sample 2	81.9	35.3	441.4	14.0	81.1	17.2
	Sample 3	20.3	30.6	309.2	10.9	34.5	5.9
o-X	Sample 1	54.9	10.5	106.6	3.9	69.5	3.6
	Sample 2	41.4	35.4	223.2	13.6	82.9	17.2
	Sample 3	20.5	25.5	300.7	6.9	67.1	2.0
PCE	Sample 1	75.6	9.8	150.7	5.2	96.6	2.5
	Sample 2	38.8	33.9	238.2	20.0	81.5	12.6
	Sample 3	32.5	39.7	501.0	18.1	107.6	13.7
T	Sample 1	64.9	9.5	130.5	5.7	83.4	2.1
	Sample 2	55.4	12.9	375.4	39.6	122.0	9.5
	Sample 3	36.3	17.2	437.3	0.3	102.6	5.7
TCE	Sample 1	74.9	9.9	147.1	4.8	95.1	2.8
	Sample 2	48.8	23.7	276.9	25.7	98.5	4.8
	Sample 3	40.4	28.6	567.8	11.6	124.8	6.9

All Spiked concentration is 5  $\mu\text{g kg}^{-1}$

높아져 농도가 고평가되는 것을 확인하였다.

그러므로 퇴적물 분석은 VOCs 특성과 매질의 영향에 따른 농도의 차이로 인한 농도 변화가 커 외부표준방법은 사용이 적합하지 않을 것으로 판단되며, 1개의 IS를 사용하는 경우 몇 개의 물질에서 오차가 생길 수 있다. 또한 외부표준방법이 아닌 내부표준방법을 사용하는 경우 단일보다 두 종류 이상

의 IS를 첨가하여 VOCs 항목별 선택적으로 보정에 이용하는 것이 분석의 질을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 퇴적물의 경우 매질의 영향이 다양하여 IS를 사용 시 다양한 조건이 고려되어야 하며 영향이 적은 IS가 연구되어야 할 것으로 판단된다.

## Acknowledgement

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2021-03-03-004).

## References

- Bianchi, A. P., Varney, M. S., and Phillips, J. (1991). Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 542, 413-450.
- Delle Site, A. (2001). Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants, A review, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30(1), 187-439.
- Förstner, U. and Wittmann, G. T. (2012). *Metal pollution in the aquatic environment*, Springer Science & Business Media.
- Hajšlová, J., and Čajka, T. (2007). *Gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS)*, Food toxicants analysis, Elsevier, 419-473.
- Hall, T. G., Smukste, I., Bresciano, K. R., Wang, Y., McKearn, D., and Savage, R. E. (2012). Identifying and overcoming matrix effects in drug discovery and development, *Tandem mass spectrometry - applications and principles*, 18, 390-419.
- Horowitz, A. J. and Stephens, V. C. (2008). The effects of land use on fluvial sediment chemistry for the conterminous US - results from the first cycle of the NAWQA Program: Trace and major elements, phosphorus, carbon, and sulfur, *Science of the Total Environment*, 400(1-3), 290-314.
- Hwang, D. W. and Kim, S. G. (2011). Evaluation of heavy metal contamination in intertidal surface sediments of coastal islands in the western part of Jeollanam province using geochemical assessment techniques, *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 44(6), 772-784. [Korean Literature]
- Insam, H. and Seewald, M. S. (2010). Volatile organic compounds (VOCs) in soils, *Biology and fertility of soils*, 46(3), 199-213.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S., and Scott, T. A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, 13(3), 241-248.
- Kim, C. K., Eom, S. W., Kil, H. K., and Lee, M. H. (2009). Comparison of calibration methods using external standards and internal standards, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 12(4), 307-313. [Korean Literature]
- Kim, H. D., Lee, D. Y., Kim, Y. K., Jeong, W. T., Ahn, J. H., and Kim, K. C. (2011). Numerical simulation and experimental study on an ejector system for VOC recovery, *Journal of the Korean Society of Visualization*, 9(2), 54-60. [Korean Literature]
- Kim, S. K., Lee, M. K., Ahn, J. H., Kang, S. W., and Jeon, S. H. (2005). The effects of mean grain size and organic matter contents in sediments on the nutrients and heavy metals concentrations, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 27(9), 923-931. [Korean Literature]
- Kuráň, P. and Sojak, L. (1996). Environmental analysis of volatile organic compounds in water and sediment by gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 733(1-2), 119-141.
- Lee, M. K., Bae, W. K., Jung, H. S., Ahn, J. H., Kim, S. K., and So, H. S. (2005). Characteristics of Heavy Metal Distribution in Sediments of Youngil Bay, Korea, *International Symposium on Soil and Groundwater Environment*, Korean Society of Soil and Groundwater Environment, 45-46. [Korean Literature]
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2018). *Water pollution standard method*, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- Oh, H., Shin, W., Kim, J., Hwang, I., Hur, J., Shin, H., and Kim, Y. (2010). Comparison of particle size analysis and distribution of heavy metals in river and lake sediments, *Journal of the Korean GEO-environmental Society*, 11(5), 15-23. [Korean Literature]
- Ra, K., Kim, E. S., Kim, J. K., Kim, K. T., Lee, J. M., and Kim, E. Y. (2013). Distribution and pollution assessment of trace metals in core sediments from the artificial lake Shihwa, Korea, *Ocean and Polar Research*, 35(2), 69-83. [Korean Literature]
- Soares, H. M. V. M., Boaventura, R. A. R., Machado, A. A. S. C., and Da Silva, J. E. (1999). Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): Multivariate analysis of data, *Environmental Pollution*, 105(3), 311-323.
- United States Environmental Protection Agency (U. S. EPA). (2006). *EPA Method 8260C: Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS)*, United States Environmental Protection Agency, U.S.A.
- Van Eeckhaut, A., Lanckmans, K., Sarre, S., Smolders, I., and Michotte, Y. (2009). Validation of bioanalytical LC - MS/MS assays: Evaluation of matrix effects, *Journal of Chromatography B*, 877(23), 2198-2207.