

HPLC/ESI/MS를 이용한 물 중의 알킬페놀에톡실레이트 분석

이정애 · 박송자 · 정봉철*

한국과학기술연구원, 생체대사연구센터

(2004. 4. 19 접수, 2004. 4. 30 승인)

Determination of alkylphenol ethoxylate in water by high performance liquid chromatography/electrospray ionization/mass spectrometry

Jeongae Lee, Song-Ja Park and Bong Chul Chung*

Bioanalysis & Biotransformation Research Center, Korea Institute Science & Technology,

39-1 Haweolgok-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-791, Korea

(Received Apr. 19, 2004, Accepted Apr. 30, 2004)

요 약 : 알킬페놀에톡실레이트 (APEO)는 주로 비이온성 계면활성제로 쓰이고 있으며 세제, 액체 연료 및 농약에도 이용이 되고 있다. APEO 자체는 독성물질로 분류되어 있지 않지만, 그 대사생성 물질인 단사슬 APEO, 알킬페놀 및 카르복실 유도체 등은 폐수 또는 음용수를 염소처리하는 동안 mutagenic ring halogenated derivative를 생성한다. 이들 생성물들은 estrogenic effect를 나타내기 때문에 APEO를 제한 또는 규제하고 있는 추세이다. 본 연구에서는 APEO의 대사체로서 단사슬 APEO인 4-nonylphenol-di-ethoxylate (NP2EO), 4-octylphenol-di-ethoxylate (OP2EO)를 분석하기 위해서 *p*-nonylphenol-di-ethoxylate-ring-¹³C₆을 내부표준물질로 사용하여 HPLC/ESI/MS를 이용하여 분석하였다. 분석조건은 이온화 용매인 trifluoroacetic acid가 10 μM이 되도록 각각 물과 메탄올에 첨가시켜 사용하였다. 물시료 1 L에 진한 황산을 이용하여 pH를 2이하로 조정한 후, 아세톤, 메탄올 및 물 (pH 2)로 활성화시킨 Sep-Pak C₁₈에 loading 시킨 후 아세톤으로 용출하여 시료용액으로 하였다. 이 방법으로 농도범위가 20 ~ 500 ng/L 내에서 검량선의 직선성은 r=0.999 (OP2EO)와 0.990 (NP2EO)였으며, 검출한계는 OP2EO는 20 ng/L, NP2EO는 50 ng/L 이었다. 정확도 및 정밀도는 85.8 ~ 122.1% 및 8.2 ~ 18.8 %로 좋은 결과를 나타냈다. 이 방법은 환경시료로부터 미량의 APEO를 분석하는데 사용될 수 있고, APEO 오염실태 조사에 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract : A method is described for the analysis of short-chain alkylphenol ethoxylates (APEOs), 4-octylphenol-di-ethoxylate (OP2EO) and 4-nonylphenol-di-ethoxylate (NP2EO), in drinking water or wastewater using reversed phase high-performance liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry. The solvent system was water and methanol containing 10 μM trifluoroacetic acid

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-958-5067 Fax : +82+(0)2-958-5059

E-mail : bcc0319@kist.re.kr

as an ionization solvent. We acidified 1 L of water samples to less than pH 2 with concentrated H_2SO_4 and loaded onto Sep-Pak C_{18} , and eluted with acetone. The calibration of OP2EO and NP2EO was performed for the concentration range from 20 to 500 ng/L and the correlation coefficients were 0.999 and 0.990, respectively. The limits of detection were 20 ng/L (OP2EO) and 50 ng/L (NP2EO) at a signal-to-noise ratio of 3. Accuracy and precision of this analytical method were 85.8 ~ 122.1% and 8.2 ~ 18.8%, respectively. The proposed method allowed a sensitive and rapid detection of OP2EO and NP2EO and it could be applied for monitoring of APEOs from environmental samples.

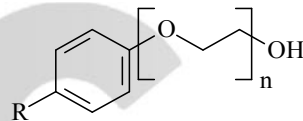
Key words : alkylphenol ethoxylate, electrospray mass spectrometry,

1. 서 론

알킬페놀에톡실레이트(APEO)는 주로 비이온성 계면활성제로서 산업용 및 가정용 세제류, 페인트, 제초제, 살충제, 펄프 및 종이 생산, 직물 생산, 또는 다양한 가정용품 등의 제조에 사용되고 있다.¹ APEO 계면활성제는 소수성인 알킬페놀 (alkylphenol; AP; 주로 nonylphenol과 octylphenol)에 연속적으로 ethylene oxide를 첨가시켜 생산하고 있다. 이렇게 생성되는 과정에서 다양한 이성질체가 만들어 지게 된다. 주원료인 APs, carboxylated APEOs 및 음용수를 염소로 소독할 때 mutagenic ring halogenated derivative인 염소화된 APs들이 생성되어 어류 및 기타 수산물등에 estrogenic effect를 일으키며, 해저 퇴적물에 잔류되어 먹이사슬로 전이 및 생체축적된다.² APEO 및 그 분해산물, 즉 주원료인 AP와 이들 생체축적물들에 대한 환경적인 관심사는 그 자체가 가지고 있는 독성보다는 미량에 노출되었을 때의 estrogenic potential에 더 큰 관심을 불러 일으킨다.^{3,5} 일단 APEO가 환경으로 배출되면 분해되어 ethylene oxide를 1-3개 함유한 단사슬 APEO ($n_{EO}=1-3$)을 형성하고 이들은 입자에 강하게 흡착되어 퇴적물에 축적이 된다.⁶ 즉 단사슬 APEOs ($n_{EO}=1-3$)들은 수중생물들에 내분비계장애물질로서 잠재적 효과를 가지고 있기 때문에 환경오염 측면에서 중요한 관심이 되고 있다.^{7,9}

APEO의 분석방법으로는 주로 고체상추출법으로 추출한 후 GC/FID 또는 GC/MS로 분석할 경우 APEO의 구조적 특징인 친수성 polyethoxylate chain과 소수성 aliphatic chain을 함유한 특성 때문에 유도체화 방법을 통해 분석을 하거나,¹⁰ 초임계유체크로마토그래피를 이용하여 APEO를 분리한 후 LC/UV

및 LC/Fluorescence 등을 이용하여 분석하고 있다.¹¹⁻¹⁴ 최근에 LC/MS가 개발됨에 따라서 다양한 이온화 방법, 즉 electrospray ionization (ESI)^{2,6,15-16} 또는 atmospheric pressure ionization (API) 방법을 이용한 분석들이 이루어지고 있다.¹⁷⁻¹⁸



$n=1$; mono
 $n=2$; di

R=octyl (OPEO)
R=nonyl (NPEO)

본 연구에서는 음용수내에 존재할 가능성이 있는 단사슬 APEO를 검출 및 분석하기 위한 기반조건을 확립하기 위하여, 우선 HPLC/ESI/MS 분석을 위한 최적의 이온화 용매를 선정하였고, 선정된 이온화 용매의 이온 강도를 조절함으로써 최적의 분석조건을 확립하였다. 또한 추출방법으로는 액상-액상 추출법 등이 이용되고 있지만,¹⁶ 본 연구에서는 Sep-Pak C_{18} cartridge를 이용한 고체상 추출법을 이용하여 추출하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 사용된 APEO 표준물질 (4-nonylphenol-mono-ethoxylate; NP1EO, 4-nonylphenol-di-ethoxylate; NP2EO, 4-octylphenol-mono-ethoxylate; OP1EO 그리고 4-octylphenol-di-ethoxylate; OP2EO)은 Dr. Ehren-

storfer GmbH (독일, Augsburg) 제품으로 농도는 10 ng/ μ L로서 아세톤에 녹여있는 표준품을 구입하여 사용하였다. 이 표준 용액은 아세톤을 사용하여 필요한 농도로 희석하여 실험에 사용하였으며, 표준용액은 -4 $^{\circ}$ C 이하의 냉장고에 보관하였다. 내부표준물질인 *p*-*n*-nonylphenol-di-ethoxylate-ring- 13 C₆ (NP2EO-ring- 13 C₆)는 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.사 제품 (Andover MA, USA)으로 농도는 100 μ g/mL로서 nonane에 녹아 있는 표준품을 구입하였다. HPLC의 용매로 사용한 메탄올은 Berdick & Jackson사 (Muskegon, MI, USA), 이온화 용매로 사용된 아세트산은 J. T. Baker사 제품 (Phillipsburg, NJ, USA), 포름산은 Wako사 제품 (일본) 및 trifluoroacetic acid (TFA)는 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, MO, USA) 제품을 구입하였다. 고체상추출법에 사용한 Sep-Pak C₁₈ cartridge는 Waters사 (Mildford, MA, USA)제품이었고, 활성화하기 위하여 사용된 물은 Milli-Q 시스템 (Millipore, Milford, MA, USA)을 통과시킨 증류수를 사용하였고 아세톤은 J. T. Baker사 (Phillipsburg, NJ, USA) 제품을 구입하였다. 시료전처리과정 중 pH 조절을 위해 사용된 진한 황산은 E. Merck사 (Darmstadt, Germany) 제품을 구입하여 사용하였다. 시료를 여과하기 위하여 0.45 μ m (Millipore) syringe filter를 사용하였다.

실험에 사용한 초자기구나 시료병은 세제를 사용하지 않고 메탄올 및 아세톤을 사용하여 세척하였고 110 $^{\circ}$ C 오븐에서 건조하여 보관하였으며, 실험 중 오염을 방지하기 위하여 플라스틱대신에 유리 및 테프론 또는 PEEK를 사용하였다.

2.2. 분석기기 및 장치

본 연구에서 사용한 HPLC/ESI-MS는 Shiseido사의 HPLC (Shiseido Nanospace SI-1 semi-micro HPLC system; Tokyo, Japan)와 ThermoFinnigan사의 LCQ ion-trap mass spectrometry (ThermoFinnigan, San Jose, CA, USA)가 직접 연결된 것이다. MS의 이온화 방식은 전자분무이온화 (electrospray ionization, ESI)법을 이용하고, 역상 HPLC에 의하여 분석하였다. HPLC system은 auto injector (200 μ L loop; model 2003), UV detector (model 2002) 와 dual six-port switching valve unit (model 2012)가 장착되어 있다. 컬럼오븐온도는 40 $^{\circ}$ C를 유지시켰고 (model 2004 column oven), UV 225 nm에서 검출하였다. 이때 분석용 컬럼은 Shiseido

Capcell Pak C₈ (1.5 mm i.d., 150 mm length, 5 μ m particle size; Tokyo, Japan)이며, 이동상 용매는 TFA의 농도가 10 μ M이 되도록 물 (용매 A)과 메탄올 용액 (용매 B)을 각각 제조하였다. 이동상의 유속은 200 μ L/min에서 처음 1분동안 용매 B를 70%를 유지시킨 다음 5분까지 80%로 증가시킨 후 다시 7분까지 유지하였다. 그 후 다시 12분까지 90%로 증가시킨 후 15분까지 유지시켰다. 전자분무 이온화법의 분석조건은 capillary 온도 200 $^{\circ}$ C, capillary 및 tube lens offset voltage는 각각 3.0 kV 및 15 V이며, sheath gas로는 질소를 이용하였으며 30 units 그리고 auxiliary gas는 15 units를 사용하였다.

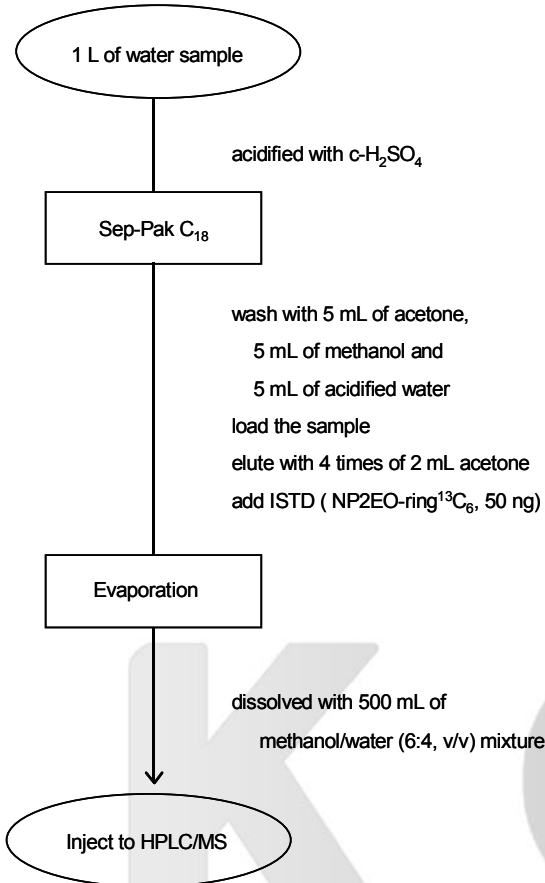
2.3. 이온화 용매 선정 및 이온 강도

최적의 이온화 용매 선정을 위하여 아세트산, 포름산 및 TFA를 각각 0.01 M, 0.1 M 및 10 μ M 이 되도록 용출 용매인 물과 메탄올에 첨가시켜 사용하고, 표준용액인 OP2EO 와 NP2EO 300 ng/L를 HPLC/ESI/MS에 주입하고 봉우리의 절대면적을 구하여 비교 분석하였다.

선정된 이온화 용매의 이온강도를 0, 1, 5, 10, 20, 50 및 100 μ M이 되도록 조절하여 앞서 기술된 방법으로 비교 분석하였다.

2.4. 시료 전처리

시료 1 L를 취한 후 진한 황산을 이용하여 pH 2가 되도록 조정한다. 고체상추출법을 위해 우선 Sep Pak C₁₈-cartridges을 아세톤, 메탄올 및 물 (pH 2)을 각각 1 mL씩 5번 컨디셔닝을 하고, 여기에 준비된 시료를 2 ~ 3 psi의 압력하에서 서서히 흘려주어 흡착시켰다. 흡착된 Sep-Pak C₁₈-cartridges는 용출하기 전 물을 제거하기 위하여 진공펌프를 이용하여 10 분 정도 진공을 걸어 주어 수분을 제거한 후 아세톤 2 mL씩 4번 흘려주어 용출하였다. 용출된 용액에 내부표준물질인 NP2EO-ring- 13 C₆ 50 ng을 첨가하고 증발건조기를 이용하여 건조시킨 후 메탄올과 물 혼합용액 (60:40; v:v) 500 μ L을 넣어 다시 녹였다. 이 시료용액을 0.45 μ m syringe filter를 사용하여 여과한 후 10 μ L를 HPLC/MS에 주입하여 분석하였다. Scheme 1에 시료 전처리 과정을 도식화하였다.



Scheme 1. Sample preparation procedures of alkylphenol-ethoxylate in water sample.

2.5. 검량선 작성 및 회수율 측정

증류수에 NP2EO 및 OP2EO 표준물질용액을 농도 별로 0.5 ~ 500 ng/L까지 되도록 첨가하여 시료분석과 동일한 방법으로 전처리한 후 HPLC/MS에 각각 10 μ L씩 주입하여 분석하고, 일정 농도의 내부표준물질의 봉우리면적에 대한 용액 중의 각 성분의 농도에 따른 봉우리면적비에 따라 검량선을 작성하고 S/N 비가 3이상 되는 최저농도를 검출한계로 정하였다.

2.6. 실제시료 분석

낙동강 지역의 하천수 및 염소소독된 처리수, 및 실험실에서 받은 수도물을 2.4에 언급한 방법에 따라서 추출 및 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준물질 분석 결과

역상 HPLC 조건에 의한 전자분무이온화법의 양이온 모드에서 이온화 효율을 좋게 하기 위하여 이동상에 첨가하는 휘발성 이온화 시약으로 10 μ M TFA를 사용하였다.¹⁹ 일반적으로 APEOs는 알칼리 금속이온에 대한 친화력이 크기 때문에 Na adduct인 $[M+Na]^+$ 이온이 특징적으로 나타났으며, 또한 H₂O adduct인 $[M+H_2O]^+$ 역시 특성이온으로 나타난다. Fig. 1에 나타난 것처럼 OP2EO의 질량분석 스펙트럼에서 $[M+H_2O]^+$ 와 $[M+Na]^+$ 인 m/z 312 와 317이온이 OP2EO의 분자이온을 나타내고 있으며, NP2EO의 질량스펙트럼 역시 $[M+H_2O]^+$ 와 $[M+Na]^+$ 인 m/z 326 과 331이온을 나타내고 있다.

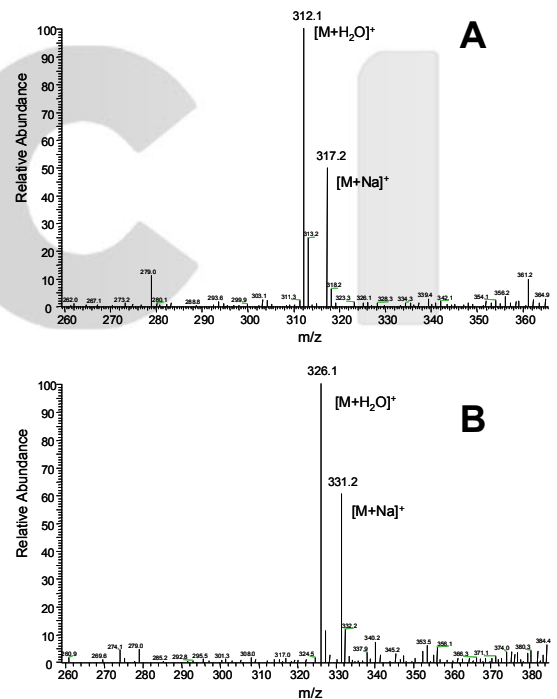


Fig. 1. Mass spectra of 4-octylphenol-di-ethoxylate (OP2EO; A) and 4-nonylphenol-di-ethoxylate (NP2EO; B) for positive-ion electrospray ionization detection. Both spectra show water adduct ($[M+H_2O]^+$) at m/z 312 for OP2EO and m/z 326 for NP2EO, and sodium adduct ($[M+Na]^+$) at m/z 317 for OP2EO and m/z 331 for NP2EO.

본 연구에서는 reversed-phase column을 이용하여 APEOs의 단사슬 ethoxylate의 분리를 시도하였는데 mono-ethoxylate인 OP1EO의 분자이온을 나타내는 $[M+H_2O]^+$ 인 m/z 268과 Na adduct 이온인 m/z 273 이온은 상대적으로 세기가 작은 반면 di-ethoxylate 형태인 m/z 312와 317이 주된 이온으로 나타나고 있다. (Fig. 2)

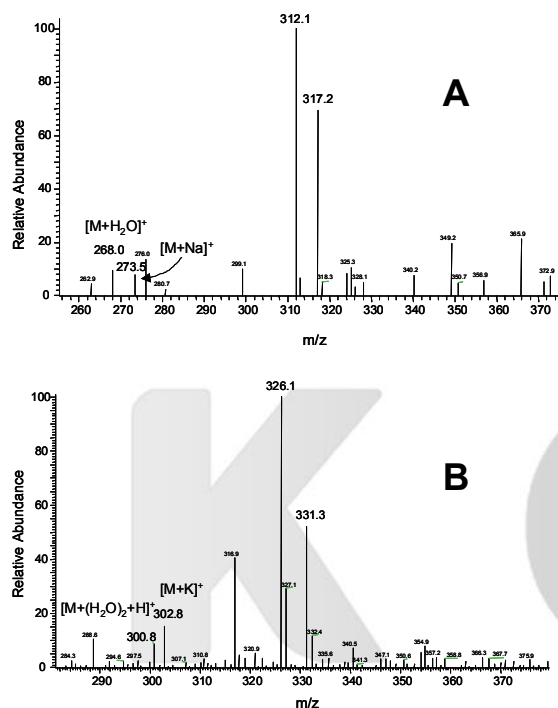


Fig. 2. Mass spectra of 4-octylphenol-mono-ethoxylate (OP1EO; A) and 4-nonylphenol-mono-ethoxylate (NP1EO; B) for positive-ion electrospray ionization detection. OP1EO shows water adduct ($[M+H_2O]^+$) at m/z 268 and sodium adduct ($[M+Na]^+$) at m/z 273, and NP1EO shows water adduct ($[M+(H_2O)_2+H]^+$) at m/z 301 and potassium adduct ($[M+K]^+$) at m/z 303 of molecule. Both spectra have di-ethoxylate forms that are water and Na adduct of OP2EO and NP2EO at m/z 312, 317 and at m/z 326, 331, respectively.

NP1EO는 di-ethoxylate와 머무름시간이 같고 분자이온으로 보이는 $[M+(H_2O)_2+H]^+$ 인 m/z 301과 K adduct인 m/z 303 이온이 작은 intensity를 나타내고 있으며 di-ethoxylate인 m/z 326과 331이 주된 이온으로 나타나고 있다. (Fig. 2) 이와 같이 mono-ethoxylate인 경우 분자

이온을 나타내는 이온들의 intensity가 작았고 주로 di-ethoxylate의 이온들이 주된 이온으로 나타났다. 이런 현상은 mono-ethoxylate인 경우 Na에 대한 친화도가 di-ethoxylate에 비하여 작기 때문에 분자이온을 거의 나타내지 않았다.¹⁷ 따라서 본 연구에서는 di-ethoxylate인 OP2EO와 NP2EO에 대한 검출방법을 주로 연구하였다.

3.2. 이온화 용매 선정 및 이온 강도

전자분무이온화법의 양이온 모드에 의한 검출은 일반적인 HPLC 분석에서 사용되는 phosphate, sulfate 또는 borate인 무기 첨가제를 사용하는 대신 전자분무이온화 장치의 막힘 또는 오염을 방지하기 위해서 휘발성 이온화 용매 첨가제(volatile solvent additives)를 사용하고 있다. 일반적인 이온화 용매는 0.1 M 아세트산과 0.01 M 포름산을 사용하는데, 이와 같은 용매의 pH 강도에 맞추어 TFA의 농도를 10 μ M로 정하여 용출 용매인 물과 메탄올에 첨가시켜 OP2EO와 NP2EO 표준용액 300 ng/L를 HPLC/ESI/MS에 10 μ L씩 주입하여 나타나는 절대 봉우리 면적을 비교분석하였다. Fig. 3은 이온화 용매의 종류에 따른 절대 이온화량을 도식화한 것으로 10 μ M TFA를 이온화

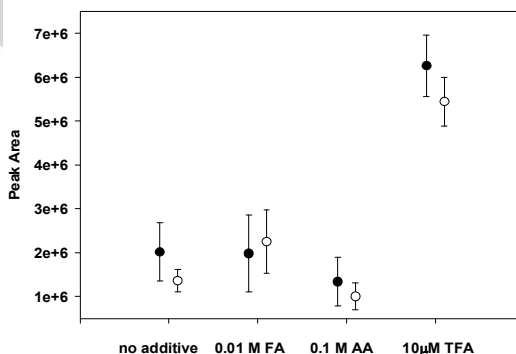


Fig. 3. Effect of various volatile solvent additives on electrospray ionization in positive-ion mode. Abbreviations are as follows: FA is formic acid, AA is acetic acid and TFA is trifluoroacetic acid. (Conditions: 150 mm \times 1.5 mm C_8 column with 5 μ m particles using a gradient of 70 ~ 90% each volatile additives in methanol in 30 min at a flow rate of 200 μ L/min.) Filled circles are 4-octylphenol-di-ethoxylate and open circles are 4-nonylphenol-di-ethoxylate.

Table 1. Selected ions, retention times, calibration curve and detection limit of 4-octylphenol-di-ethoxylate (OP2EO) and 4-nonylphenol-di-ethoxylate (NP2EO)

APEOs	Selected ions (m/z)	RT (min)	Concentration ranges (ng/L)	Y=aX+b			DL (ng/L)
				a	b	r	
OP2EO	312, 317	7.02	5-500	0.541	0.0368	0.999	20
NP2EO	326, 331	8.71	20-500	0.372	0.0311	0.990	50
NP2EO-ring ¹³ C ₆	332, 337	8.71					

용매로 사용할 경우 이온화가 가장 잘되는 것으로 나타났다. 이온화 용매의 pKa값은 아세트산 4.74, 포름산 3.75 및 TFA 0.30으로서 pKa값이 작을수록 해리가 잘되고 또한 양성자 생성을 잘하기 때문에 양이온을 만들기 쉽다. Fig. 3에도 나타난 것처럼 pKa값에 따라서 초산, 포름산 그리고 TFA 순서로 증가함을 보여주고 있다. Fig. 4는 TFA의 이온 강도에 따른 절대 이온화량을 나타낸 것으로 10 μM TFA에서 안정적이고 가장 큰 이온화량을 보여주고 있다. 따라서 OP2EO 및 NP2EO의 분석을 위한 최적의 조건으로서 용출 용매인 물과 메탄올에 이온화 용매인 TFA를 10 μM 함유시켜 분석하였다.

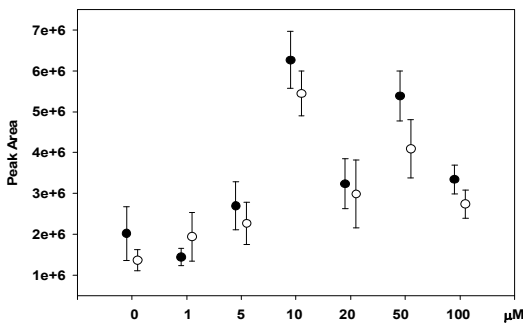


Fig. 4. Electrospray ionization effect of ionic strength of trifluoroacetic acid as a volatile solvent additive. (Conditions: 150 mm × 1.5 mm C₈ column with 5 μm particles using a gradient of 70 ~ 90% 10 M TFA in methanol in 30 min at a flow rate of 200 μL/min.) Open circles are 4-octylphenol-di-ethoxylate and filled circles are 4-nonylphenol-di-ethoxylate.

3.3. 검정곡선 및 회수율 측정

Table 1에 OP2EO 및 NP2EO의 정량선택이온, 머

무름 시간, 정량농도범위에 대한 봉우리 면적으로부터 얻은 검량선 및 상관계수와 검출한계 농도를 수록하였다. 각 물질은 5 ~ 500 ng/L 농도범위에서 상관계수 0.990 이상의 양호한 직선성을 보였으며, 검출한계는 각각 20 및 50 ng/L로 나타났다.

회수율은 표준물질 첨가방법에 의하여 측정된 결과는 Table 2에 나타내었다. 회수율은 90%이상으로 우수하였으며 반복시험에 대한 정확도는 85.8 ~ 122.1%를 나타내었으며, 정밀도는 8.2 ~ 15.3%으로 좋은 결과를 나타내었다.

3.4. 실제시료 분석

고체상추출법을 이용한 원수 및 정수장의 처리수와 수돗물의 추출물을 전자분무이온화법의 양이온 모드에 의한 검출방법으로 분석하였다.

Fig. 5는 삼차 증류수에 OP2EO 및 NP2EO를 첨가시켜, 확립된 추출방법에 의해서 얻은 이온크로마토그램이다. OP2EO는 7.02분의 머무름시간을 나타내며 NP2EO 및 내부표준물질인 NP2EO-ring-¹³C₆는 8.71분의 머무름시간을 나타내며, OP2EO와 NP2EO가 분리가 잘되어 있음을 보여준다. Fig. 6는 삼차 증류수와 수돗물을 전처리하여 얻은 이온크로마토그램이다. 그림에 나타난 것처럼 실제 시료에서 OP2EO 및 NP2EO가 검출되지 않았다.

4. 결론

물시료 중에서 단사슬 APEOs를 분석하기 위한 HPLC/ESI/MS의 검출 조건은 이온화 용매인 TFA를 사용하는 것이 가장 높은 이온화량을 확인할 수 있었고, 이때 TFA의 이온강도는 10 μM일 경우 안정적이고 높은 이온화량을 검출할 수 있었다. 즉, 이온화 용매의 pKa값이 작을수록 해리가 잘되고 또한

Table 2. Intra- and inter-day assay tests in distilled water spiked with known amounts of 4-octylphenol-di-ethoxylate (OP2EO) and 4-nonylphenol-di-ethoxylate (NP2EO)

APEOs	Added amounts (ng/L)	Intra-day (n=3)		Inter-day (n=3)	
		Amounts founds (ng/L) mean±SD (RSD %)	Recovery (%)	Amounts founds (ng/L) mean±SD (RSD %)	Recovery (%)
OP2EO	100	90.9±13.9 (15.3)	90.9	85.8±16.2 (18.8)	85.8
	300	298.2±25.6 (8.2)	99.4	298.6±44.6 (14.9)	99.6
NP2EO	100	114.4±13.6 (11.9)	114.4	111.0±13.5 (12.2)	111.0
	300	311.1±36.0 (11.6)	103.7	366.2±40.8 (11.2)	122.1

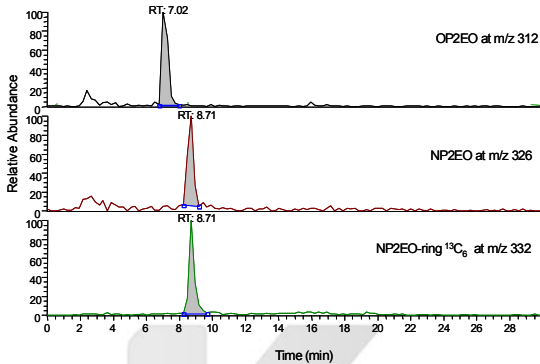


Fig 5. Selected ion chromatograms of standard 4-octylphenol-di-ethoxylate (OP2EO) at m/z 312, 4-nonylphenol-di-ethoxylate (NP2EO) at m/z 326 and 4-nonylphenol-di-ethoxylate-ring- $^{13}C_6$ (NP2EO-ring- $^{13}C_6$) at m/z 332 in distilled water.

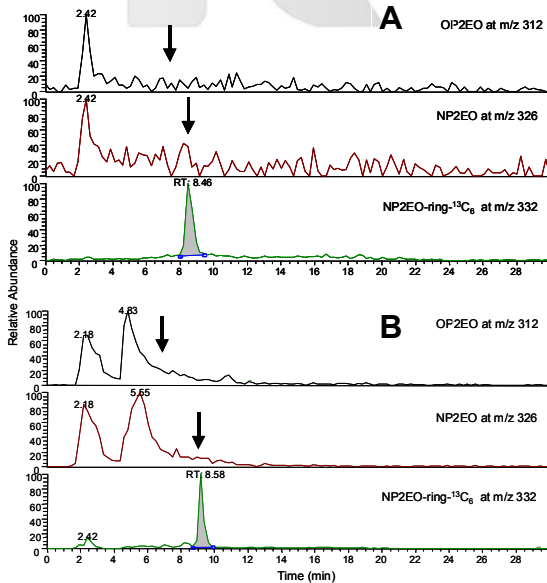


Fig. 6. Selected ion chromatograms at m/z 312, 326 and 332 of distilled water blank (A) and sample (B).

양성자 생성을 잘하기 때문에 단사슬 APEOs의 분석에 최적의 이온화 용매임을 확인 할 수 있었다. 본 연구는 정확도 및 정밀도가 각각 85.8 ~ 122.1 % 및 8.2 ~ 18.8 %로 우수하게 나타났다. 검출한계는 OP2EO는 20 ng/L였고 NP2EO는 50 ng/L로서 실제 시료인 낙동강 지역 하천수 및 정수장물과 수돗물의 추출물을 전자분무이온화법의 양이온 모드에 의한 검출방법으로 분석한 결과 모두 검출되지 않았으며 향후 검출한계 향상을 위한 연구가 지속적으로 연구될 것이다.

외국의 경우 알킬페놀류를 비롯한 APEOs를 내분비장애 우려 물질로 monitoring을 실시하고 있는 반면, 아직까지 국내에서는 알킬페놀류만 monitoring하는 실정이다. 많은 시료 분석을 통한 국내 수질중 APEOs의 환경오염실태 조사가 필요하며, 또한 물시료뿐만이 아니라 어류, 어폐류 및 해저 퇴적물등과 같은 환경시료로부터 극미량의 APEOs를 분석하는데 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

1. T. Tanghe, G. Devriese, W. Verstraete, *Water Res.*, **32**, 2889(1998).
2. P. L. Ferguson, C. R. Iden and B. J. Brownawell, *Anal. Chem.*, **72**, 4322-4330(2000).
3. M. Reinhard, N. Goodman, K. E. Mortelmans, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 351(1982).
4. C. Sonnenschein, A. M. Soto, *J. Steroid*

- Biochem. Mol. Biol.*, **65**, 143(1998).
5. S. Jobling, D. Sheahan, J. A. Osborne, P. Matthiessen, and J. P. Sumpter, *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 194(1996).
 6. D. Y. Shang, M. G. Ikonoumou and R. W. Macdonald, *J. Chromatogr. A*, **849**, 467-482 (1999).
 7. M. Petrovic, A. Diaz, F. Ventura and D. Barceló, *Anal. Chem.*, **73**, 5886-5895(2001).
 8. I. Moreno-Garrido, M. Hampel, L. M. Lubián and J. Blasco, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371**, 474-8(2001).
 9. M. J. La Guardia, R. C. Hale, E. Harvey and T. M. Mainor, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4798-4804(2001).
 10. S. A. Snyder, T. L. Keith, C. G. Naylor, C. A. Staples and J. P. Giesy, *Environ. Toxicol. Chem.*, **20**, 1870-3(2001).
 11. M. Ahel and W. Giger, *Anal. Chem.*, **57**, 2584(1985).
 12. A. A. Boyd-Boland and J. B. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **68**, 1521(1996).
 13. A. Marcomini, B. Pavoni, A. Sfriso and A. A. Orio, *Marine Chem.*, **29**, 307(1990).
 14. B. J. Hoffman and L. T. Taylor, *J. Chromatogr. Sci.*, **40**, 61-8(2002).
 15. B. Shao, J-Y. Hu and M. Yang, *J. Chromatogr. A*, **950**, 167-174(2002).
 16. A. Cohen, K. Klint, S. BÖwadt, P. Persson and J. Å. Jönsson, *J. Chromatogr. A*, **927**, 103-110(2001).
 17. M. Petrovic and D. Barceló, *J. Mass Spectrom.*, **36**, 1173-1185(2001).
 18. T. Reemtsma, *Trands in Anal. Chem.*, **20**, 500-517(2001).
 19. C. Crescenzi, A. Di Corcia and R. Samperi, *Anal. Chem.*, **67**, 1797(1995).