

1, 4-다이옥산의 분석방법 고찰 및 관리 동향

박선구 *·김태호·

표희수¹

국립환경연구원 물환경연구부 수질검사와

¹한국과학기술연구원 생체대사 연구센터

(2005. 4. 4 접수, 2005. 5. 13 승인)

Perspective of management and review of analytical methods for 1,4-Dioxane in water sample

Sun Ku Park *, Tae Ho Kim and Hee Soo Pyo¹

Water Quality Research Department, National Institute of Environmental Research, Kyungseo-Dong, Incheon
404-170, Korea

¹Bioanalysis and Biotransformation Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Korea

(Received Apr. 4, 2005, Accepted May 13, 2005)

1. 서 론

급속한 석유화학공업의 발달에 따라 사용되어지고 있는 유해성 유기화학물질의 종류가 다양해지고 그 사용량도 점차 증가되고 있어 수질오염은 점차 심화되고 있는 실정이다. 따라서 상수원수로 사용되고 있는 하천수나 호소수 등의 수질 중에 무수하고 다양한 종류의 오염물질 뿐만 아니라 새로운 오염물질도 발생되고 그 빈도도 증가되고 있는 추세이다.

세계보건기구(WHO)에 의하면 물 중에는 약 2000여 가지의 화학물질이 존재하며, 750여 가지의 물질이 먹는물 중에서 검출되고 있으며, 이 중 600여 가지 이상이 유기오염물질로 알려져 있다. 이들 물질 중에는 발암성, 돌연변이성 및 유독성 물질이 포함되어 있어 우리가 매일 마시는 먹는물에 대한 관리의 중요성이 날로 증가되고 있는 실정이다. 특히, 먹는물 중에 휘발성 유기물질, 유기용제, 소독부산물, 페놀, 농약, 다환방향족 탄화수소, 프탈레이트 등의 유기합성화합물 및 중금속, 그리고 최근에 커다란 관심의 대상이 되기 시작한 내분비계장애물질 등 미량유해물질이 인체의 건강에 큰 영향을 미치게 되기 때문에 끊임없는 관심과 지속적인 연구의 대상이 되어 왔다.¹

우리가 매일 마시는 먹는물의 안전성을 판단하는 지표가 되는 것은 먹는물 수질기준이다. 지금까지 먹는물 수질기준을 설정하는데 과학적으로 수행되어져 왔으나 좀 더 효율적이고 체계적인 수질기준을 설정하기 위해서는 지속적인 함유실태조사 및 인체 위해성 평가와 함께, 그리고 무엇보다도 중요한 것은 간편하고 용이하며 신뢰도가 우수한 분석데이터를 산출할 수 있는 분석방법을 마련하는 것이다. 즉 먹는물 수질기준 설정과 함께 시험방법이 동시에 마련되어야 한다. 따라서 먹는물로 인한 인체 건강의 안전성을 판단하는 수질기준을 효율적으로 설정하기 위해서는 최저의 농도까지 검출 할 수 있는 분석방법을 마련해야한다. 즉 과학적인 근거 하에 분석방법의 표준화를 체계적으로 구축하고 확립하기 위해서 지속적인 조사연구와 많은 관심도가 요구되어진다.

2004년 1월에 “수돗물에서의 미량유해물질 분석방법 연구 및 함유실태조사” 연구사업 수행결과인 1,4-다이옥산이 낙동강수계에서 고농도로 검출되었다는 내용과 함께 외국에서도

수질기준에 없고, 경제적인 적절한 처리기술이 없는 등 세계적으로 관리방안이 없거나 수립하려는 시점에서 새로운 미량유해물질의 검출 등이 언론에 보도됨에 따라, 1,4-다이옥산에 대한 적극적이고 적절한 대처와 함께 새로운 미량유해물질이 포함된 먹은물에 대한 안전성과 신뢰성을 사전에 검증하는데 있어서 이들 미량유해물질에 대한 신뢰도 있는 분석방법을 마련하기 위한 연구가 절대적으로 필요하다는 것을 인식하게 되었다. 그리고 환경 정책적으로도 좀더 과학적이며 지속적인 조사연구를 통하여 이를 체계적으로 관리할 필요성과 커다란 관심을 갖게 되는 계기가 되었다.²

또한 국내의 먹은물 관련 많은 전문가들에게도 먹은물 중 새로운 미량유해물질에 대한 신뢰도 있는 분석방법 마련이 필요하다는 관심을 크게 갖게 하였을 뿐만 아니라 좀 더 과학적이고 체계적으로 조사연구를 할 필요성이 있다는 인식의 동기를 부여하였을 것으로 기대된다.

따라서 본 논문에서는 수돗물의 안전성 확보와 신뢰도 향상을 위해, 현재 먹은물 수질기준으로 설정되어 있지 않으나 먹은물 수질감시항목으로 설정된 미량유해물질인 1,4-다이옥산에 대한 외국의 다양한 분석방법을 비교분석하고, 어떻게 관리하고 있는지에 대하여 기술하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 1,4-다이옥산의 일반적 개념

2.1.1. 물리화학적 성질

1,4-다이옥산은 상온에서 무색이며, 인화성 액체로서 $C_4H_8O_2$ (분자량 88.1)의 화학식을 갖고 있으며, 물과 유기용매, 그리고 기름에 녹는 특성이 있다. 녹는점은 $11.8^{\circ}C$ 이고, 끓는점은 $101^{\circ}C$, 그리고 밀도는 $20^{\circ}C$ 에서 1.03 g/mL 로 물보다 약간 무거우며, 빛에 안정하고 산소와 반응하여 peroxide를 생성한다.³ 또한 자연환경으로 배출되었을 때, 대기중에서 광화학반응을 일으켜 불완전한 물질인 OH 라디칼(hydroxyl radical)을 생성한다. 토양에 잘 흡수되어 지하수에 용해되고, 물에서는 가수 분해되지 않아 잔류하는 성질을 가지고 있다.

2.1.2. 주요용도

1,4-Dioxane은 염화화 용제의 안정제로 사용되며, 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose), 벤질 셀룰로오스(benzyl cellulose), 수지(resins), 왁스(waxes), 기름(oil) 그리고 염료(spirit-sol dye)의 용제로 이용되어지고 있다. 또한 전기, 농업 그리고 생화학적 중간생성물 용제로 사용되어지고 접착제, 밀폐제, 화장품, 약제제조, 고무화학 그리고 표면 코팅제의 용제로도 사용되고 있다. 일본에서는 인공가죽의 용제와 표면처리제로 사용되어졌으며 이전에는 trichloroethylene의 안정제로 사용되었다.⁴

2.1.3. 저감처리기술

물 중의 1,4-dioxane은 제거하기가 어려우나 생물학적 활성탄 여과방법에 의하여 미생물로 50% 정도 제거할 수 있다. 이 방법은 비록 50~60%가 제거되어 화학적 공정에서 활성화된 슬러지에 의해 나타나지만, 슬러지에서 물과 함께 쉽게 탈착되기도 한다. 따라서 효율적인 처리방법으로서 고급산화공정인 UV/과산화수소, 오존/과산화수소 방법 등이 알려져 있다.⁵

2.2. 각국의 1,4-다이옥산 분석방법 비교

환경시료 중에 유해화학물질을 분석하는 방법에는 미국의 공정시험방법인 US EPA 방법(먹은물은 500 Series, 하천수는 600 Series, 폐기물은 SW-846 Series)과 미국의 standard 방법, 그리고 일본의 speed '98 방법 이외에도 다양한 방법들이 연구논문에서 소개되어 있다.

1,4-다이옥산을 분석하는 방법 중 미국 EPA의 1624C 방법은 퍼지&트랩에 의한 isotope dilution GC/MS법이다. 이 방법은 크게 물과 고체 시료를 대상으로 적용하는데, 물의 경우 5 mL를

스파저에 직접 주입한 다음 불활성 가스로 퍼징하여 분석한다. 고체의 경우 시료 중에 고체가 1% 이하 함유 시 동위원소인 1,4-다이옥산-d₈의 내부표준물질이 첨가된 시료 5 mL를 20~25°C에서 퍼징하여 분석한다. 1% 이상의 고체를 함유한 시료는 어느 정도로 농도를 함유하고 있는가에 따라 크게 두 가지로 분류하고 있다. 낮은 농도를 함유하고 있는 경우 시료에 증류수 5 mL와 동위원소의 내부표준물질(1,4-다이옥산-d₈)을 첨가한 혼합시료를 75~85°C에서 퍼징하여 분석한다. 높은 농도를 함유한 경우 혼합된 시료를 15~25 mL 원심분리기 튜브에 넣고 5g ± 1g 까지의 무게를 측정한다. 여기에 메탄올 10 mL를 가한 다음, 15~20초 동안 강하게 흔들여 준다. 이때 부유물질은 원심분리기로 가라앉힌다. 메탄올 추출량을 10~15 µL 취하여 5 mL의 증류수가 함유된 실린지에 넣어 혼합한 다음, 스파저(sparger)에 넣고 퍼징(purging)시켜 분석한다.⁶

이 방법에 의한 검출 가능한 최소의 농도는 50 µg/L로 높인데, 이것은 1,4-다이옥산이 물에 대한 용해도가 좋아 퍼징 효율이 낮기 때문이다. 즉 50 µg/L 보다 높은 농도를 함유한 시료만 검출할 수 있는 단점을 갖고 있다. 그리고 많은 고체를 함유한 시료에 대한 검출한계는 140 µg/L로 보고되고 있다. 이상의 50 µg/L의 높은 검출한계는 가능한 한 낮은 농도까지 분석하여 먹음물의 안전성과 신뢰성을 확보하는데 적합하지 않는 것으로 판단되었다.

미국 EPA의 SW-846 series의 8240A는 주로 폐기물 등의 고체 시료에 적용되나 물과 슬러지 분석에도 적용되고 있다. 이 방법은 200°C 이하의 끓는점을 갖거나 불용성 또는 거의 물에 용해되지 않는 휘발성 유기화합물을 대상으로 퍼지&트랩과 직접주입의 두 가지 방법에 의해 GC/MS로 분석한다. 직접주입방법은 액체의 폐기물을 10 µL 실린지로 취하여 GC에 직접 주입하여 분석한다. 퍼지&트랩 방법은 용해도가 큰 화합물의 경우 퍼징 효율이 좋지 않기 때문에 저 분자량의 에테르, 할로겐화 된 탄화수소 등과 같은 화합물은 정량한계가 10배 정도 높다. 이 8240A 방법은 1,4-다이옥산 분석에 적용이 가능하지만 퍼지 효율이 낮기 때문에 1,4-다이옥산에 대한 재현성이 좋지 않다는 것을 감안하여 정량한계 등 분석데이터의 신뢰도는 언급하고 있지 않고 있다.⁷

미국 EPA 8260B는 폐기물, 물, 지하수 등의 시료에 적용되며, 퍼지&트랩, 직접주입, 끓는점 내림 증류, 진공증류의 4가지 전처리방법에 의한 GC/MS로 분석하는 방법들을 기술하고 있다. 이 방법은 주로 끓는점이 200°C 이하인 휘발성유기화합물을 측정하는데 적용된다. 그러나 수용성인 에테르, 할로겐화 된 탄화수소, 방향족, 케톤 등의 휘발성화합물은 끓는점 내림 증류, 진공증류에 의한 전처리방법을 이용하여 분석한다. 시료 5 mL를 스파저에 주입하여 퍼징시켜 분석하는 퍼지&트랩방법은 그 검출한계가 100 µg/L인데, 이것은 미국 EPA 1624나 미국 EPA 8240 방법에서와 같이 1,4-다이옥산이 수용성이 매우 커 퍼지 효율이 낮은 결과에 기인된 것이다. 미국 EPA 5031 방법에 기술된 끓는점 내림에 의한 전처리 방법을 이용하여 GC/MS로 분석하였을 경우 1,4-다이옥산의 검출한계는 12 µg/L이었다. 또한 1,4-다이옥산 25 µg/L의 표준용액으로 회수율을 시험한 결과 56%, 그리고 100 µg / L와 500 µg / L 로 회수율을 시험한 결과 각각 55%와 54%로 나타났다.⁸

미국 EPA 8270C는 고상폐기물, 토양, 물 시료에 적용되며, 주로 반 휘발성화합물을 분석하는데 사용되는 방법이며, 크게 시료의 직접주입법과 디클로로메탄에 의한 용매추출법의 두 가지 전처리 방법이 있다. 시료 직접 주입법은 시료량을 10 µL 주입하여 분석하는 방법이며, 디클로로메탄의 추출법은 추출액을 1 mL 까지 농축시킨 후 1~2 µL를 GC/MS에 주입하여 분석하게 된다. 이 방법은 다성분 화합물의 정량분석에는 적당하지 않으며, 특히 1,4-다이옥산의 화합물 자체에 대한 분석방법은 언급하고 있지 않았다.⁹

미국 EPA 5030C방법은 미국 EPA 8260방법을 개선한 것인데, 이 8260방법은 물과 잘 섞일 수 있는 유기화합물을 퍼지&트랩으로 분석하면 퍼징 효율이 낮아 검출한계가 10배정도 높을 뿐만 아니라, 검출할 수 있는 농도가 높고 정밀도가 떨어지는 문제점이 있기 때문에 이를 5030C 방법에서 보완한 것이다. 따라서 스파저 온도를 80°C로 승온하여 가열시키면 퍼지 효율이 높아져 물과의 용해도가 좋은 알코올, 케톤 등의 화합물에 대한 휘발성을 크게하여 감도 및 정량한계를

낮게하여 주게 된다. 일반적으로 퍼지&트랩 방법은 한 개의 시료를 퍼지하여 분석한 다음, 다른 시료를 분석하기 전에 스파저내의 오염물질을 제거하기 위해 증류수로 반복해서 수회 세척하는 등의 반복적으로 스파저를 이용하여 분석하는 방법이다. 이때 많은 시료의 분석으로 스파저가 오염되어 세척이 잘 되지 않는 등의 오염물질 제거에 한계로 오염물질이 잔류하였을 경우 80°C로 승온하여 스파저 내의 오염물질을 깨끗이 세척하는 과정을 거치게 된다. 이처럼 80°C의 승온방법은 스파저 내의 오염물질을 제거하기 위한 방법인데, 이 5030C 방법은 80°C의 승온에 의한 퍼지&트랩방법으로서 분석할 때 승온으로 인하여 발생하는 수분을 제거하는 장치가 있다 할지라도 GC/MS에 손상을 줄 가능성이 있을 것으로 판단된다. 이 5030C 방법에는 1,4-다이옥산 화합물 분석에는 적용하고 있지만 분석데이터의 신뢰도에 대한 내용을 언급하고 있지 않고 있다는 점을 감안할 때, 문제점을 개선할 여지가 있음을 암시하고 있는 것으로 판단되었다.¹⁰

미국 EPA 8260을 개선하고 향상시킨 방법인 modified 8260방법은 미국 EPA 8260과 5030C를 적절하게 혼합한 방법이며, 물 시료에 적용되는 방법이다. 이 방법은 물과 성질이 유사하여 물에 용해도가 매우 좋은 1,4-다이옥산과 같은 화합물의 분석에 적용시키는 방법으로서, 감도를 좋게 하고 검출한계를 높이기 위해 스파저의 온도를 80°C로 승온시켜 분석하는 퍼지-트랩 isotope dilution GC/MS 방법이다. 이 방법의 검출한계는 2 µg/L로 상당히 낮게 나타났다.¹¹

미국 EPA 8270을 개선하고 향상시킨 방법인 modified 8270 방법은 주로 물 시료에 적용된다. 이 방법은 물 1L중에 함유된 1,4-다이옥산을 메틸렌클로라이드 용매로 추출하여 분석하는 액-액 추출법으로 isotope dilution에 의한 GC/MS 방법이다. 이때의 검출한계는 1 µg/L이다. 1,4-다이옥산 2 µg/L의 표준용액으로 7회 반복 측정하여 정밀도를 시험한 결과, 3.7%의 높은 상대표준편차(RSD %)를 나타내었고, 20 µg/L의 표준용액에 의한 회수율은 90~105%로 높게 나타났다. 이 modified 8270 방법은 액-액 추출법에 의한 isotope dilution GC/MS 방법으로서, 매우 낮은 농도로 1,4-다이옥산이 함유된 먹는물 뿐만 아니라 하천수, 폐수 등의 시료에도 적용이 가능하다. 또한 비용 경제적으로 매우 저렴하기 때문에 미국 EPA에서도 가까운 시일 내에 적용될 것이라고 기술하고 있다.¹¹

일본의 경우 일본 수도법은 고상추출법에 의한 isotope dilution GC/MS 방법이다. 이 방법은 먹는물 시료에 적용된다. 이 방법은 활성탄 카트리지와 스티렌 디비닐벤젠 카트리지를 직렬로 연결한 다음, 일정한 장치에 연결하여 시료 200 mL를 분당 일정한 양이 유출되도록 가압시킨다. 유출이 완료된 후 활성탄 카트리지를 질소가스로 퍼지하여 건조시킨 다음, 역 방향으로 하여 아세톤을 흘려 보내주고 유출액을 일정량까지 농축하여 GC/MS로 분석한다. 이때의 유효측정농도범위는 0.5~50 µg/L이지만 실제로 100 µg/L 까지는 분석이 가능하다. 그러나 이 유효측정농도범위를 벗어나는 시료의 경우 일정한 비율로 희석하여 분석해야 한다.¹²

세계보건기구인 WHO에서 제시하고 있는 방법들 중의 하나의 방법은 일본 수도법의 고상추출법과 유사하나 물 1 mL를 헥산-디클로로메탄을 80:20의 비율로 혼합된 유기용매로 추출한 다음, C18 카트리지에 주입하고 아세토나이트릴로 탈착하여 GC/MS로 분석하는 방법이다. 이 방법에 의한 정확도는 1 µg/L의 경우 $1.02 \pm 0.117 \mu\text{g/L}$ 이며, 10 µg/L와 75 µg/L에서는 각각 $9.68 \pm 0.72 \mu\text{g/L}$ 와 $71.4 \pm 6.19 \mu\text{g} / \text{L}$ 으로 나타났다.¹³

Harris 등에 의한 방법은 어떤 전처리 과정을 거치지 않고 GC/MS에 시료 5 µL를 직접 주입하여 분석하는 방법이다. 이 연구에서는 3가지 방법으로 실험을 수행 하였는데, 첫 번째 방법은 유기화합물 1 µL를 주입구로 증기화하여 glass frit를 통하여 천천히 질량분석계의 ion source에 직접적으로 주입되도록 하는 방법이다. 두 번째 방법은 첫 번째 방법에서와 같은 방법인데 단지 물 1 µL를 주입구에 주입하는 것이다. 세 번째 방법은 수용액이나 아세톤 용액을 GC/MS에 직접 주입하여 각 유기화합물의 선택된 질량으로부터 측정하는 방법이다. 이러한 방법의 검출한계는 기기 조건 등에 따라 다르지만, 한 예로 시료 주입량이 5 µL 일 때 mass 40~400 amu 범위를 총 5초 동안 scan 하는 방법으로 5 ng 까지 정량이 가능한 것으로 연구되어졌고, 깨끗한 지표수 또는 먹는물에 적용이 가능하다.¹⁴

이상에서와 같이 외국에서의 1,4-다이옥산에 대한 분석방법을 비교하고 고찰해 본 결과, 미국 EPA에서도 명확하고 확실한 단일의 공정시험방법을 확립하지 않고 있었으며, 일본에서는 일반적으로 적용되는 방법이 아닌 일본 자체적으로 개발된 방법임을 알 수 있었다. 이처럼 지금까지 세계적으로 1,4-다이옥산의 분석방법은 각 나라별로 학술적인 연구결과에 의한 분석방법이지, 공정시험방법(Official Method)과 같은 유일한 분석방법은 없는 것으로 판단되었다.

1,4-다이옥산에 대한 다양한 분석방법들에 대한 비교를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

2.3. 1,4-다이옥산 분석방법별 장단점 비교

외국의 다양한 분석방법을 고찰하고 비교 분석한 결과, 1,4-다이옥산을 분석하기 위한 전처리방법으로 크게 액-액 추출법, 고상추출법, 퍼지&트랩법(퍼지온도 20~25°C), 퍼지&트랩법(퍼지온도 80°C) 4가지로 나눌 수 있었으며, 이 4가지 전처리 방법에 대한 분석방법의 장단점은 다음과 같다.

액-액 추출법은 가장 보편적이며 널리 이용되고 경제적인 방법이며, 검출한계가 낮고 재현성이 높으며, 분석단가가 낮아 먹는물 시료 뿐만 아니라 하천수, 폐수 등 다양한 시료에도 적용이 가능하나 숙련도가 필요하다. 퍼지&트랩법(퍼지온도 20~25°C)은 별도의 전처리가 필요하지 않고 숙련도를 요하지는 않지만 고가의 전처리 장치가 필요할 뿐만 아니라 검출한계가 높고 재현성이 좋지 않아 먹는물 분석에는 용이하지 않다. 퍼지&트랩법(퍼지온도 80°C)은 별도의 전처리가 필요하지 않으며 숙련도를 요하지 않고 검출한계가 낮으나 고가의 전처리 장치가 필요할 뿐만 아니라 폐수분석이 불가능하고 수분 발생으로 인한 GC/MS가 손상될 가능성이 있다. 고상추출법은 검출한계가 낮고 재현성이 높아 먹는물 분석에 이용될 수 있으나 분석단가가 높으며, 폐수분석에 적용이 어렵다.

이상에서와 같이 1,4-다이옥산 분석을 위한 4가지 전처리방법들에 대한 장단점을 비교하여 Table 2에 나타내었다.

2.4. 실험방법

4가지 전처리 방법의 시험방법을 고찰하고, 비교 분석하여 각 전처리방법별로 구체적인 시험방법과 실험에 사용되는 시약 및 기구, 그리고 기기분석 조건 등은 다음과 같다.

2.4.1. 재료 및 기구

액-액 추출법의 경우, 1,4-다이옥산을 분석하기 위해 사용되는 표준원액은 Supelco사의 2,000 mg/L(in methanol)을 사용하였다. 내부표준원액은 1,4-다이옥산-d₈과 2-Bromo-1-Chloropropane을 사용하였는데, 1,4-다이옥산-d₈은 Aldrich 사의 99 atom % D를 사용하였으며, 2-Bromo-1-Chloropropane은 Supelco사의 2,000 mg/L(in methanol)을 사용하였다. 표준원액과 내부표준원액은 Burdick & Jackson 사의 ACS/HPLC 등급의 methanol을 이용하여 100 mg/L의 농도로 각각 희석하여 표준용액을 제조하여 사용하였다.

추출 용매로는 J.T.Baker 사의 methyl tert-butyl ether (HPLC용)와 methylene chloride(Dichloromethane, HPLC용)를 사용하였다.

액-액 추출을 위하여 사용되는 용기는 50 mL의 분액여두를 사용하였으며, 유기용매는 0.1 mL 단위로 눈금이 새겨진 20 mL용 유리재질의 수기를 이용하였다. Sodium chloride는 Sigma 사의 순도 99.0% 이상의 A.C.S reagent용을 사용하였고, sodium sulfate는 Sigma-Aldrich사의 99+% A.C.S reagent의 분말을 사용하였다. 여지는 Whatman 사의 1PS(φ90 mm) phase separator를 사용하였다. 농축시 사용되는 질소 가스는 Ultra High Purity를 사용하였다.

고상추출법의 경우, 1,4-다이옥산을 분석하기 위해 사용되는 표준원액은 Supelco사의 2,000 mg/L(in methanol)을 사용하였다. 내부표준원액은 1,4-다이옥산-d₈을 사용하였는데, 1,4-다이옥산-d₈은 Aldrich사의 99 atom % D를 사용하였다. 표준원액과 내부표준원액은 Burdick & Jackson 사의 ACS/HPLC 등급의 methanol을 이용하여 100 mg/L의 농도로 각각 희석하여 표준용액을 제조하여 사용하였다.

고상추출법에서 사용되는 고상칼럼은 Waters사의 스틸렌디비닐벤젠공중중합체 고상분리관(Sep-Pak®Plus PS-2 Cartridges)과 활성탄 고상분리관(Sep-Pak®Plus AC-2 Cartridges)을 사용하였고, 흡입장치로는 Supelco Visiprep SPE vacuum Manifolds를 사용하였다. 아세톤은 Wako사의 잔류농약시험용 2000인 Acetone 99.8%를 사용하였다. 농축시 사용한 질소 가스는 Ultra High Purity용을 사용하였다.

퍼지&트랩 장치는 Tekmar ALS 3100을 사용하였으며 시료 주입은 Tekmar Precept II 장치에 의해 자동 주입 하였다. GC는 Perkin-Elmer사의 Autosystem을 사용하였고, MS는 Quadrupole type의 Turbomass를 사용하였다.

퍼지&트랩법의 경우, 1,4-다이옥산을 분석하기 위해 사용되는 표준원액은 Supelco 사의 2,000 mg/L(in methanol)을 사용하였다. 내부표준원액은 Supelco사의 fluorobenzene 2,000 mg/L(in methanol)을 사용하였으며, surrogate로는 1,4-다이옥산-d₈을 사용하였는데, 1,4-다이옥산-d₈은 Aldrich사의 99 atom % D를 사용하였다. 표준원액, 내부표준원액 그리고 surrogate는 Burdick & Jackson 사의 ACS/HPLC 등급의 methanol을 이용하여 100 mg/L의 농도로 각각 희석하여 표준용액을 제조하여 사용하였다.¹⁵

2.4.2. 기기분석 조건

2.4.2.1. 액-액 추출법과 고상추출법

GC/MS에 의한 액-액 추출법과 고상추출법의 기기 분석 조건은 Table 3에 나타내었다. 특히, 1,4-다이옥산과 동위원소의 내부표준물질인 1,4-다이옥산-d₈의 분리는 쉽지 않다. 그리고 GC는 다양한 종류가 있으므로 각 기기의 특성에 맞게 이들 두 물질을 분리 할 수 있는 최적의 조건을 조절하여야 하며 특히, purge flow와 time 조건에 그 분리가 민감하기 때문에 정밀하게 그 조건을 찾는 것이 매우 중요하다.

2.4.2.1. 퍼지&트랩 방법

퍼지&트랩(퍼지온도 20~25°C, 1법)법과 퍼지&트랩 (퍼지온도 80°C, 2법)법의 분석조건은 Table 4, Table 5, Table 6과 Table 7에 구체적으로 나타내었다.

기기분석 조건에 따라 1,4-다이옥산과 내부표준물질인 1,4-다이옥산-d₈의 분리능이 크게 다르므로 물종의

1,4-다이옥산의 농도가 비록 선택이온(Selected Ion Monitoring, SIM) 방법에 따라 검출할 지라도 정확하게 정량하기 위해서는 분해능이 좋은 정밀한 분석조건을 찾는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서 분해능이 좋은 최적의 조건을 찾기 위해 연구한 결과 Fig. 1과 같은 크로마토그램을 얻게 되었다. 또한 본 연구에서 얻은 분해능의 연구결과와 미국의 WCAS(West Coast Analytical Service) Lab.¹⁶에서 얻은 분해능 크로마토그램을 비교한 결과, 본 연구에서 얻은 분해능이 더 좋은 것으로 나타났다(Fig. 2 참조).

1,4-다이옥산에 대한 다양한 분석방법을 고찰하고 비교 분석한 결과, 크게 4가지 방법으로 분류가 가능하였고, 이들 4가지 각각의 분석방법에 대한 신뢰도를 실제 실험에 의한 연구결과로 장단점을 파악하였고 그 결과를 종합적으로 고려하였을 때 다음과 같이 시험방법을

정립 확립하였다. 4가지 시험방법에 대한 신뢰도 확인 및 검증에 대한 연구결과는 추후 게재할 예정이다.

2.4.3. 액-액 추출법

채수하여 냉장보관된 시료와 표준용액을 냉장고에서 꺼내어 상온이 되게 한 다음 시료 10 mL를 50 mL 분액깔때기에 넣고 내부표준용액을 넣은 후 염화나트륨을 넣어 흔들어서 녹인다. 디클로로메탄(*t*-부틸메틸에테르) 20 mL를 넣어 1~2분간 격렬하게 흔들어서 추출한 후 물층은 버리고 디클로로메탄 층은 취한 다음 다시 내부표준용액을 첨가한 시료 10 mL를 추출액에 첨가하여 1~2분간 반복추출하여 디클로로메탄 층을 취한다. 디클로로메탄 층에 무수황산나트륨을 가하여 수분을 제거하고 질소가스로 농축 한 다음 GC/MS로 분석한다. 이때 내부표준용액으로는 2-브로모-1-클로로프로판과 동위원소인 1,4-다이옥산- d_8 을 사용할 수 있다. 이 시험방법에 대한 흐름도를 Fig. 3에 나타내었다.

2.4.4. 고상추출법

스틸렌디비닐벤젠공중중합체 고상분리관과 활성탄 고상분리관을 직렬로 연결하여 스틸렌디비닐벤젠공중중합체 고상분리관 쪽으로 아세톤 10 mL와 정제수 10 mL를 순차적으로 가압 또는 흡입하여 활성화시킨다. 냉장보관된 시료를 꺼내어 상온이 되게 한 시료 200 mL에 내부표준용액을 첨가한 다음, 스틸렌디비닐벤젠공중중합체 고상분리관 쪽으로 분 당 10 mL의 유속으로 흐르게 한 후 활성탄 고상분리관을 분리하여 정제수를 흘려 보낸 다음 질소가스를 20분 이상 불어 넣는다. 활성탄 고상분리관을 반대방향으로 한 후 아세톤 2 mL로 흘려서 유출액을 질소가스로 1 mL까지 농축하여 GC/MS로 분석한다. 이때 내부표준용액으로는 동위원소인 1,4-다이옥산- d_8 을 사용한다. 이 시험방법에 대한 흐름도를 Fig. 4에 나타내었다.

2.4.5. 퍼지&트랩법

퍼지가스를 40 mL/분의 유속으로 조정된 다음 퍼지장치에 트랩을 부착하고 퍼지장치의 실린지 밸브를 열어 내부표준용액이 함유된 시료 5 mL를 퍼지용기에 주입하고 퍼지장치의 실린지 밸브를 닫는다. 80°C에서 15분 동안 퍼지한다. 퍼지가 끝나면 트랩내부의 수분을 제거하기 위하여 5분간 드라이 퍼지를 실시한다. 퍼지&트랩장치를 탈착모드로 놓고 탈착가스를 통과시키지 아니하면서 트랩을 240°C로 예열한다. 이어서 탈착가스를 10 mL/분의 유속으로 4분 동안 통과시킨다. 이때 가스크로마토그래프의 승온조작을 하여 분리하고 질량분석계로 확인하여 정량분석을 하게 된다. 이때 내부표준용액으로는 동위원소인 1,4-다이옥산- d_8 을 사용한다. 이 시험방법에 대한 흐름도를 Fig. 5에 나타내었다.

2.5. 물 중 1,4-다이옥산의 함유분포현황

2.5.1. 국내에서 1,4-다이옥산 등 분석대상물질의 선정방법

어느 물질을 분석대상물질로 선정하여야 하는가는 먹는물의 안전성과 신뢰성을 확보하는데 있어서 매우 중요한 기본요소이다. 또한 분석 또는 조사대상물질은 함유실태조사 뿐만 아니라

기술적 경제적 여건 등을 감안하여 현실성을 충분히 고려하여 선정하였을 때 먹는물 수질관리가 매우 효과적으로 이루어 질 것이다.

따라서 수돗물에서의 조사대상물질 선정은 우선적으로 국내에서 먹는물 수질기준이나 감시항목으로 지정되지 않는 항목이어야 하며, 둘째로 외국에서 수질기준으로 설정하여 관리하고 있는 항목, 셋째로 독성 및 발암성 등 인체 위해성이 큰 화합물로 분류되고 있는 것이며, 넷째, 국내의 산업체에서의 다양하게 사용되고 있거나 그 사용량이 많은 항목이어야 한다. 다섯째, 환경 중에 잔류성이 큰 화합물로 분류될 수 있는 항목, 여섯째, 정수장에서 소독공정과정 중에 2차적으로 발생가능성이 높은 소독부산물이어야 한다. 일곱째로 외국에서 수질기준으로

설정되지는 않았으나 인체 건강에 위해성이 커 모니터링하고 있는 항목이다. 여덟째로 비교적 간편하고 용이하며 가능한 한 검출한계가 낮고 비용경제적인 동시분석방법이 가능한 항목이어야 한다. 기타 사회적으로 관심도가 매우 높은 항목 등을 우선적으로 고려하여 선정한다.

최근 미국 등 환경선진국에서는 근원적인 환경질 개선을 하기 위해서 과거의 법적규제 및 기술적 처리 등을 수반한 수질관리에 치우치는 것보다 정수처리과정 등 수처리 과정 중에 2차적으로 독성이 더 강한 새로운 수질오염물질이 발생하는 메카니즘을 규명하는 쪽으로 중점적인 연구를 수행하고 있는데, 이는 사전에 발생가능성이 있는 다양하고 무수한 종류의 수질오염물질이 발생하지 못하도록 예방하는 데 크게 기여하고 있다. 따라서 국내에서도 2차적으로 발생 가능한 새로운 수질오염물질을 분석대상물질로 선정하기 위한 조사연구가 필요할 것으로 판단된다.

2.5.2. 외국의 함유실태조사 현황

일본에서는 전국적으로 1,4-다이옥산의 함유실태를 조사한 결과, 지표수에서, 1990년에 ND~35 µg/L, 1991년에 ND~8.8 µg/L, 1992년에 ND~19 µg/L, 1993년에 ND~13 µg/L, 1994년에 ND~15 µg/L, 1995년에 ND~7.6 µg/L, 1996년에 ND~9.02 µg/L, 1997년에 ND~42.8 µg/L로 나타났다. 1995~1996년에 전국적으로 조사한 또 다른 결과로는 6개 강 10개 지점의 19개 지표수 시료에서 ND~16 µg/L, 3개 지점의 바닷물 시료에서 0.3~0.9 µg/L, 25개 지점의 25개 지하수 시료에서 ND~79 µg/L로 검출되었다.¹⁷

1995~1996년 일본 Kanagawa 6개 도시의 수돗물에서는 0.2~1.5 µg/L가 검출되었다.¹³

2.5.3. 국내의 함유실태조사 현황

1998년부터 1999년까지 35개 정수장을 대상으로 년 4회씩 조사한 결과 모든 정수장에서 1,4-다이옥산이 검출되지 않았는데, 이때는 퍼지&트랩(Purge&Trap, 검출한계 50 µg/L)에 의한 기체크로마토그래피/질량분석계(Gas Chromatography /Mass Spectrometer, GC/MS)를 사용하여 분석하였다. 그러나 2000년 이후에는 일부 정수장 수돗물에서 1,4-다이옥산이 검출되었는데, 이때는 액-액 추출(Liquid-Liquid Extraction, 검출한계 0.5 µg/L)에 의한 기체크로마토그래피/질량분석계(Gas Chromatograph /Mass Spectrometer, GC/MS)를 이용하여 분석하였다.

이처럼 퍼지&트랩방법으로 1,4-다이옥산이 검출되지 않아 검출 가능한 새로운 분석방법을

개발하기 위하여 외국의 분석방법들을 정밀하게 비교 분석하고, 신뢰도 있는 시험분석 등 심도있는 조사연구로 새로운 액-액 추출법을 개발하였다.

이상에서와 같이 분석방법의 차이에 따라 분석결과가 다르게 나타날 수 있기 때문에 서로 다른 분석방법을 이용한 분석결과는 서로 비교분석하기가 어렵다. 따라서 분석결과의 비교는 반드시 동일한 분석방법을 사용해야 한다. 즉 신뢰도가 우수한 측정 분석데이터를 산출하고 물 중의 오염물질의 농도를 정확하게 파악하기 위해서는 심도있고 구체적이며 지속적인 조사연구를 통하여 과학적 근거 하에 표준화된 분석방법을 마련하는 것이 매우 중요하다는 단적인 예를 보여주는 것이라 할 수 있다.

35개 정수장의 수돗물을 대상으로 년 4회씩 1998년부터 2003년까지 조사한 결과, 1998년부터 1999년까지는 모든 정수장에서 검출되지 않았으나 2000년부터 2003년까지 정수장 수돗물에서 산발적으로 검출되었으며, 특히, 대구 두류 정수장(217.6 µg/L) 및 매곡 정수장(173.7 µg/L)과 마산 칠서 정수장(72.3 µg/L) 등 낙동강 수계에서 고농도로 검출되었다.¹⁸ 2000년부터 2003년까지 전국 수계별 35개 정수장의 정수에서 1,4-다이옥산을 조사한 결과를 Table 8에 구체적으로 나타내었다.

2.6. 분석방법별 신뢰도

분석방법에 의한 분석데이터의 신뢰도에 영향을 미칠 수 있는 요인은 여러 가지가 있는데, 일반적으로 시료채취 과정, 사용되는 시약의 순도와 초자의 세척 및 건조, 전처리과정, 분석과정, 검량선 작성, 데이터의 통계적 방법에 의한 검증 등이 있다. 그리하여 미국 EPA에서는 분석데이터의 신뢰도를 확립하기 위하여 우수실험실 기준(GLP) 등을 제도적으로 시스템을 마련하여 운영하고 있다.

4가지 전처리 방법에 의한 분석데이터의 정밀도 및 정확도 등의 신뢰도를 비교분석하는 등의 연구를 수행한 결과에 대해서는 다음에 게재할 예정이다.

1,4-다이옥산의 용도가 산업체에서 다양하게 쓰이고 있음을 감안할 때 분석에 사용되는 유기용매 자체에 1,4-다이옥산이 함유되어 있으면 분석데이터의 신뢰도에 커다란 영향을 미칠 수 있기 때문에 이를 확인하는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서 용매 중에 1,4-다이옥산의 함유여부를 확인한 결과는 다음과 같다.

추출에 사용되는 유기용매인 *n*-부틸메틸에테르(MTBE)의 경우 3개 회사제품 중 1개 제품을 제외한 2개 제품은 1,4-다이옥산이 검출되어 분석에 사용할 수 없었다. 그리고 3개 회사의 메틸렌클로라이드에 대한 1,4-다이옥산 함유여부를 확인한 결과, 모든 제품에서 함유되어 있지 않아 이 용매를 추출용매로 이용하여 분석하는 것이 좋을 것으로 판단되었다(Fig. 6 참조).

2.7. 전문가 회의 결과

2004년 5월과 8월 2차례에 걸쳐 1,4-다이옥산의 분석방법별로 비교하고, 분석한 결과를 근거로 자문회의를 개최한 결과, 전문가들의 주요 의견 내용은 다음과 같다.

첫째, 액-액 추출법, 고상추출법 및 퍼지&트랩 2법은 측정 분석 데이터의 신뢰도가 우수함으로 세 가지 방법을 표준화된 시험방법으로 채택하여 측정분석기관의 현실에 맞게 이 세 가지 방법 중 한 가지를 선택하여 적용하는 것이 바람직하다.

둘째, 퍼지&트랩 1법은 검출한계가 높고, 재현성이 좋지 않아 표준분석방법으로 부적당하다.

셋째, 액-액 추출법은 일반적으로 가장 널리 이용되는 보편화된 방법이며, 간편하고 편리하며 분석비용이 비교적 저렴한 방법이다.

넷째, 고상추출법은 일본에서 독자적으로 개발된 방법이며 카트리지 사용비용이 소요되는 경제적인 부담이 있다.

다섯째, 퍼지&트랩 2법은 수분제거를 위한 별도의 장치가 필요하며, 80°C 가열시 수분유입으로 GC/MS의 손상 가능성이 높다. 일반적으로 80°C의 가열은 퍼지장치의 오염을 세척하기 위해서 사용되는 승온방법이다.

따라서 일본에서 자체적으로 개발한 고상추출법처럼 각기 나라마다 분석방법이 있듯이 우리나라 기술에 의해 신뢰도가 입증된 액-액 추출법과 같은 시험방법을 국내 공정시험방법으로 채택하여 국제적으로 공인될 수 있도록 함이 매우 필요하다.

2.8. 외국의 관리동향

1,4-다이옥산은 산업체에서 다양하게 사용되어져 온 화학물임에 불구하고 아직까지 정확한 위해성에 대한 데이터가 부족한 실정이다. 현재까지 이 화학물이 인간에게 장기간 노출되었을 때 나타날 수 있는 부정적 영향에 대한 과학적 데이터는 거의 없는 실정이며, 단지 동물이 1,4-다이옥산에 매우 오랜 기간 동안 노출되었을 때 암이 유발되었다는 실험 결과만 있을 뿐이다. 또한 1,4-다이옥산의 동물 발암성과 인간 발암성과의 상관관계에 대한 근거도 빈약한 것이 사실이며 이러한 이유로 먹는물에서 1,4-다이옥산의 합의된 규제치는 없는 실정이다.

2.8.1. 위해성

사람에 대하여 6시간 동안 50 mg/L에 노출시 심전도, 호흡기능 시험, 혈액측정, 소변분석 결과 어떤 임상징후도 나타나지 않았으며, 또한 25년 동안 장기적으로 74명에 대한 군집연구결과

0.02 mg/m³(6~13,300 µg/L)로 노출시 임상 징후 또는 사망률은 화학적 노출과는 관계가 없는 것으로 나타났다.

즉 1,4-다이옥산의 위해성은 인체에 대한 역학적인 증거는 없으나 동물실험에서 폐장변색, 간장괴사, 중추신경 장애 등 독성 및 발암가능성이 있는 것으로 알려져 있다.

국제암연구기관(IARC)의 「발암물질의 5단계 분류기준」에 따르면 사람에 대한 발암 가능성이 있는 물질(동물실험에서만 발암성이 입증됨)로 ‘Group 2B’로 분류되어 있으며, 또한 미국 EPA에서도 미국 EPA는 발암물질의 분류기준에 따르면 사람에 대한 발암 가능성이 있는 물질(동물실험에서만 발암성이 입증됨)로 B₂로 분류되어 있다.¹⁹

2.8.2. 각국의 1, 4-다이옥산 수질기준

미국 EPA는 1,4-다이옥산을 B2 group으로 발암성이 높은 물질로 분류하고 있지만, 아직까지 1,4-다이옥산에 대한 최대 허용기준(maximum contaminant level, MCL)을 설정하지 못하고 있다. 다만 미국의 여러 주(州)에서 1,4-다이옥산에 대하여 다른 권고 기준치(advisory action level)를 정하고 있다. 각 주의 1,4-다이옥산의 권고 기준치를 살펴보면 California 3 ppb, Florida 5 ppb, Maine 70 ppb, Massachusetts 50 ppb, Michigan 85 ppb, North California 7 ppb 등으로 각각 정해 놓고 있다. 미국에서 각 주별 1,4-다이옥산의 권고기준을 Table 9에 구체적으로 나타내었다.

미국 캘리포니아 주에서는 음용수 중에 1,4-다이옥산이 action level인 3 µg/L의 100배를 초과하는 300 µg/L 이상으로 검출시에는 음용수로 사용하지 않도록 권고하고 있다.²⁰

WHO는 2003년 “Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition” 초안에서 1,4-다이옥산의 잠정기준치를 50 ppb로 검토하였으나, 위해성 및 처리기술 등을 좀 더 보완할 필요성이 있어 2004년에 발간된 Third Edition에서는 1,4-다이옥산 항목과 50 ppb의 기준치가 삭제되었다.²¹

일본에서는 먹는물 수질기준에 50 ppb로 설정하여 2004년 4월 1일부터 시행하고 있다.²²

우리나라에서는 2000년부터 2003년까지 낙동강 수계의 정수장에서 고농도로 검출되어 수돗물의 안전성을 확보하기 위해서 낙동강 수계의 왜관철교에서 50 ppb를 준수할 수 있도록 배출 사업장과 자발협약을 2004년도에 체결하여, 배출 사업장으로부터 1,4-다이옥산을 저감하여 배출할 수 있도록 조치하였다. 또한 먹는물 수질감시항목으로 2004년 12월에 지정하여 2005년 7월 이후부터 분기별로 모니터링하도록 정하였다.

3. 결 론

먹는물 수질기준은 인체의 건강과 직결되기 때문에 먹는물 중에 수질오염물질이 어느 정도 함유되어 있는가를 정확하게 파악하는 것이 먹는물의 안전성과 신뢰성을 확보하는데 매우 중요하다. 따라서 수질오염물질의 함유 정도를 정확하게 파악하기 위한 신뢰도 있는 분석방법이 과학적이고 체계적으로 설정되어야 한다.

외국의 1,4-다이옥산에 대한 다양한 분석방법을 조사하고, 비교분석하며, 각 나라별 관리방안을 고찰한 결과는 다음과 같다.

첫째, 1,4-다이옥산의 분석방법은 세계적으로 공인된 단일의 분석방법은 지금까지 없었으나, 이의 분석방법을 설정하기 위해 보고된 많은 연구결과 중에 크게 액-액 추출법, 고상추출법, 퍼지&트랩 1법(퍼지온도 20~25°C) 및 퍼지&트랩 2법(퍼지온도 80°C)으로 분류할 수 있다.

둘째, 4가지 분석방법 중 액-액 추출법은 일반적으로 가장 널리 이용되는 보편화된 방법이며, 간편하고 편리하며 분석비용이 비교적 저렴한 방법으로서 미국 EPA에서도 곧 채택하여 적용할 것으로 보고하고 있다.

셋째, 4가지 분석방법을 비교분석하고 신뢰도를 검증한 결과 액-액 추출법, 고상추출법 및 퍼지&트랩 2법 (퍼지온도 80°C)은 표준화된 분석방법으로 채택하여 먹는물 감시항목

시험방법으로 정하였다. 그러나 퍼지&트랩 1법(퍼지온도 20~25°C)은 검출한계가 높고, 재현성이 좋지 않아 표준분석방법으로 부적당하였다. 그리고 각각의 분석방법에 의한 분석데이터의 신뢰도 확인 및 검증결과는 추후에 게재할 예정이다.

넷째, 분석데이터의 신뢰도를 검증하고 확인하는 등 과학적인 근거하에 분석방법을 체계적으로 표준화하기 위해서는 가능한 한 최저의 농도까지 검출될 수 있고, 용이하고 간편하며 가장

일반적으로 이용될 수 있는 비용 경제적인 분석방법의 개발을 위한 심도 있는 조사연구가 필요하다.

다섯째, 분석방법에 대한 연구가 먹는물 수질관리에 가장 기본적인 요소임에도 불구하고 충분하게 예산을 지원하지 않아 관련 전문가들의 심도 있고 전문적인 조사연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 조사연구를 위한 많은 예산확보 등의 환경정책적으로 커다란 관심과 배려가 있어야 할 것으로 판단된다.

여섯째, 분석방법에 대한 과학적인 표준화를 구축하기 위해서는 관련분야의 많은 전문가를 확충하고, 세계적인 최신 분석장비를 구축하는 등의 체계적인 시스템 확립이 절실히 필요할 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 박선구, 수돗물에서 미량유해물질 관리방안, 워터저널, 71-84(2005).
2. 박선구, 임연택, 1,4-다이옥산 분석방법의 과학적 표준화 체계 구축, 세계 물의 날 기념 국제 세미나, 국립환경연구원, 75-98(2005).
3. The MERCK INDEX, TWELFTH Edition, 559, 3353 Dioxane, Merck Research Laboratories Division of MERCK & CO., INC., Whitehouse Station, NJ, 1996.
4. US EPA, OPPT Chemical Fact Sheets, 1,4-Dioxane (CAS No. 123-91-1), EPA 749-F-95-010, 1995.
5. M. T. Zenker, R. C. Borden and M. A. Barlaz, "Occurrence and treatment of 1,4-dioxane in aqueous environments", *Environmental Engineering Science*, **20**(5), 423-432(2003).
6. US EPA Method 1624, Volatile Organic Compounds by Isotope Dilution GC/MS, 1991.
7. US EPA Method 8240A, Volatile Organics by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 1992.
8. US EPA Method 8260B, Volatile Organics by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 1996.
9. US EPA Method 8270C, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 1996.
10. US EPA Method 5030C, Purge-and-Trap for Aqueous Samples, 2003.
11. WCAS, 1,4-Dioxane by GC/MS(<http://www.wcas.com/tech/DIOXANE.htm>).
12. 日本, 新しい水質基準の制度の制定改正, 固相抽出-가스 크로마토그래프-質量分析法 ここで象とする項目は, 1,4-ツオキサンである, 2004.
13. Akemi ABE, "Determination Method for 1,4-Dioxane in Water Samples by Solid Phase Extraction - GC/MS", *Journal of Environmental Chemistry*, **7**(1), 95-100(1997).
14. Lawrence E. Harris, William L. Budde and James W. Eichelberger, "Direct Analysis of Water Samples for Organic Pollutants with Gas Chromatography-Mass Spectrometry", *Analytical Chemistry*, **46**(13), 1912-1917(1974).
15. 환경부, 먹는물 수질감시항목 운영지침 및 시험방법, 2004.
16. WCAS, 1,4-Dioxane by GC/MS(<http://www.wcas.com/GIF/Dioxane.gif>).
17. WHO, Guidelines for Drinking Water Quality, Third Edition(DRAFT), 2003.
18. 국립환경연구원, 수돗물에서 미량유해물질 분석방법 연구 및 함유실태조사, 2004.
19. US EPA, The Proposed Guidelines for Carcinogen Risk Assessment, 1999.
20. Office of Environmental Health Hazard Assessment, Water-Action Levels for Chemicals in Drinking Water,

Memorandum, US California, 1998.

21. WHO, Guidelines for Drinking Water Quality, Third Edition, 2004.

22. 日本, 新しい水質基準及び水質査方法等, 水質基準にする省令, 2003.

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7488 Fax : +82+(0)32-560-7450

E-mail: sunku@me.go.kr

Table 1. The comparison of various analytical methods for 1,4-dioxane

	US EPA 600 Series 1624C	US EPA SW 846 Series 8260B	US EPA 8270C ¹⁾	Modified US EPA 8260	Modified US EPA 8270
Pretreatment Method	<ul style="list-style-type: none"> ● Purge&Trap device ● 20~25°C (yes) ● 75~85°C (no) ⇒ 1,4-dioxane ※ cleaning Temp. of sparger: 100~125°C 	<ul style="list-style-type: none"> ● I. Purge&Trap (5030) ● II. Direct injection (3585) ● III. Azeotropic distillation(5031) ● IV. Vacuum distillation(5032) 	<ul style="list-style-type: none"> ● I. Direct injection ● II. Dichloromethane extract ● Concentrated by 1 mL, and then 1~2 µl injection ● Introduction of various pretreatment method at 3500 	<ul style="list-style-type: none"> ● Purge & trap ● heating of sparger : improvement of the sensitivity 	<ul style="list-style-type: none"> ● Liquid-liquid extraction method ● Isotope dilution ● dichloromethane concentrated by 1 mL
Amount of Sample	<ul style="list-style-type: none"> ● Water : 5 mL ● Solid ● 1% below : 5 mL injection ● 1% upper : methanol extract →mixed with water and then purging 	<ul style="list-style-type: none"> ● Purge & Trap : 5 mL 	<ul style="list-style-type: none"> ● Injection amount : within 10 µL 	<ul style="list-style-type: none"> ● - 	<ul style="list-style-type: none"> ● 1L
Instrument	<ul style="list-style-type: none"> ● P&T ● Isotope Dilution GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> ● GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> ● GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> ● GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> ● GC/MS
Recovery	<ul style="list-style-type: none"> ● - 	<ul style="list-style-type: none"> ● Method 5031 ● 25 ppb : 56% (RSD 34%) 	<ul style="list-style-type: none"> ● - 	<ul style="list-style-type: none"> ● - 	<ul style="list-style-type: none"> ● 20 ppb (90~105%)

		100 ppb : 58% (RSD 11%)			
		500 ppb : 61% (RSD18%)			
MDL	Minimum level : 50 ppb ※ MDL by solid : 140 µg/kg	Method 5031 : 12 ppb ※ no recovery by I, II and IV method	Direct injection : ab. 10,000 ppb	2 ppb ※ PQL : 2.5 ppb	1 ppb
Accuracy or Precision	-	EQL : make Difference with Analytical Condition	-	-	RSD 3.7% (2 ppb, 7 times)
Application Field	Soil Water etc	Soil waste Water, Ground Water etc.	Solid waste Water	Water	Water

1) This method is to application for semivolatile organic compound(ethers), not 1,4-dioxane compound
 ※ EQL : Estimated Quantitation limit
 PQL : Practical Quantitation limit

Table 2. The comparison of analytical methods for 1,4-dioxane

		NIER	US EPA SW 846 (1624C)	US EPA SW 846 (5030C)	Japan Official method
Analysis method	Pretreatment	Liquid-Liquid Extraction	Purge & Trap (method I)	Purge & Trap (method II)	Solid phase extraction
	Instrument	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS

<p>Pretreatment Principle</p>	<ul style="list-style-type: none"> Extraction of 1,4-dioxane in drinking water by t-butyl methyl ether, and concentration by nitrogen gas 	<ul style="list-style-type: none"> The volatile compounds are transferred from the aqueous phase into the gaseous phase where they are passed into a sorbent column and trapped. After purging completed at 20~25°C, the trap is backflushed and heated rapidly to desorb the compounds into a GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> An insert gas is bubbled through a portion of the aqueous sample at elevated temperature and the vapor is swept through a sorbent column where the volatile components are absorbed. After purging is completed at 80°C, the sorbent column is heated and backflushed with inert gas to desorb the components into a GC/MS 	<ul style="list-style-type: none"> Water sample were passed through activated carbon cartridge and styrene divinyl benzene polymer cartridge. 1,4-dioxane on activated carbon cartridge was desorbed with 1 mL of acetone. The desorbed solution was directly subjected to GC/MS.
<p>MDL</p>	<p>0.5 ppb</p>	<p>50 ppb</p>	<p>3 ppb</p>	<p>0.5 ppb</p>
<p>Advantages</p>	<p>Low MDL</p> <p>High reproducibility</p> <p>Application for drinking water</p> <p>Application for waste water</p> <p>Low cost</p>	<p>need not pretreatment like L-L Extraction</p> <p>need not High quality techniques</p>	<p>Low MDL</p> <p>Need not pretreatment like L-L Extraction</p> <p>Need not High quality techniques</p>	<p>Low MDL</p> <p>High reproducibility</p> <p>Application for drinking water</p>
<p>Disadvantages</p>	<p>Need not pretreatment like L-L Extraction</p> <p>Need good quality techniques</p>	<p>High cost by Purge & trap instrument</p> <p>High MDL</p> <p>Non Application for drinking water</p>	<p>High cost by Purge & trap instrument</p> <p>Non Application for drinking water</p> <p>Possibility of low</p>	<p>High cost</p> <p>Non Application for waste water</p>

			reproducibility Low reproducibility Non Application for waste water Poor purging efficiency	Damage of GC/MS caused originated moistures	
Analysis Time	Pretreatment	2 hours	2 hours	2 hours	2 hours
	Instrumental Analysis	20 min			

*Analysis time is to the best and stable condition of GC/MS.

Table 5. The conditions of GC/MS by purge & trap at 20~25°C

Column	Ultra-2 (50 m × 0.2 m I.D × 0.33 μm film thickness)		
Carrier Gas Flow	He at 0.5 mL/min	Injection Mode	Split (1:200)
Injection port temp.	200°C	Transferline temp.	280°C
Oven	45°C (7 min) → 20°C/min 궂 180°C (5 min)		
SIM Mode		The first Selected Ion	The Second and Third Selected Ion
	1,4-Dioxane	88	58, 43
	1,4-Dioxane-d ₈	96	64, 46

Table 3. The conditions of GC/MS by liquid-liquid and solid phase extraction methods

Column	Ultra-2(25 m × 0.2 m I.D × 0.33 μm film thickness)		
Carrier Gas Flow	He at 1 mL/min	Injection Mode	Splitless
Injection port temp	200°C	Transferline temp.	280°C
Oven	35°C (7 min) → 20°C / min 궂 90°C 궂 30°C / min 궂 200°C		

Retention Time	13.42 min	Solvent delay time	3.50 min
SIM Mode		The first selected Ion	The second and third selected Ion
	1,4-Dioxane	88	58, 43
	1,4-Dioxane-d ₈	96	64, 46
	2-Bromo-1-Chloro propane	77	79, 41

Table 4. The condition of purge & trap at 20~25°C

Line Temp.	100°C	GC start	DesStart
Valve Temp.	100°C	Cryo focuser	OFF
MCS Line Temp.	100°C	Desorb preheat	220°C
Purge Ready Temp.	30°C	Desorb time	1.0 min
Purge Temp.	30°C	Desorb Temp.	225°C
Prepurge time	0.75 min	Sample drain	OFF
Preheat time	0 min	Bake time	10 min
Sample Temp.	40°C	Bake Temp.	225°C
Sample Heater	OFF	MCS Bake Temp.	180°C
Purge time	11 min	BGB on delay	2.0 min
Dry Purge time	5.0 min	MCS Desorb Temp.	35°C

Table 6. The conditions of purge & trap at 80°C

Purge & Trap Condition (Tekmar ALS 3100)	Injection Condition (Tekmar Precept II)
1. Purge Time : 15 min	1. Sweep needle Time : 1 min
2. Bake Time : 10 min	2. Syringe Volume : 5 mL
3. Pre-Heat Temp : 235°C(1 min)	3. Syringe rinse Volume : 15 mL(2 times)
4. Desorb Temp : 240°C(4 min)	4. Transfer line rinse : 0.5 min
5. MCS line Temp : 150°C	
6. Mount Temp : 80°C	
7. Purge gas : He at 40 mL/min	

Table 8. The results of 1,4-dioxane in finished water during 2000~2003 year

Area Code	No. of water treatment plant	2000 year	2001 year	2002 year	2003 year
-----------	---------------------------------	-----------	-----------	-----------	-----------

A-1	7	N.D	N.D~1.56	N.D	N.D
A-2	4	N.D~27.70	N.D~37.26	N.D~24.31	N.D~27.68
A-3	4	N.D~70.10	N.D~240.20	N.D~47.97	N.D~44.47
A-4	2	N.D	N.D~114.09	N.D	N.D
A-5	2	N.D	N.D	N.D	N.D
A-6	2	N.D	N.D~2.06	N.D	N.D
A-7	4	N.D~1.44	N.D~1.64	N.D	N.D
A-8	1	N.D	N.D	N.D	N.D
A-9	1	N.D	N.D	N.D	N.D
A-10	1	N.D	N.D~5.94	N.D~0.96	N.D~5.61
A-11	1	N.D	N.D	N.D	N.D
A-12	1	N.D	N.D	N.D	N.D
A-13	1	N.D	N.D~0.62	N.D	N.D
A-14	3	N.D~39.20	N.D~72.28	N.D~25.01	N.D~26.34
A-15	1	N.D	ND~0.72	N.D	N.D

MDL	0.5	0.2	0.05	1.0
Detection Range	N.D~70.10	N.D~240.20	N.D~47.97	N.D~44.47

Table 9. Provisional values of states for 1,4-dioxane in U.S.A.

States	Provisional values (µg/L)	Application level
California	3	Advisory Action Level
Florida	5	Advisory Action Level
Maine	70	Advisory Action Level

Massachusetts	50	Advisory Action Level
North Carolina	7	Advisory Action Level
Connecticut	20	Advisory Action Level
Minnesota	30	Advisory Action Level

※Actional levels : health-based advisory levels

Table 1. Continued

	Analytical Chemistry	J. Chromatography A	J. Environmental Chemistry	Japan Official method (2003 year)
Pretreatment Method	● Direct injection	● Solid phase extraction ※ hexane-dichloromethane (80:20) extraction by C18 cartridge and then desorbed with acetonitrile	● Solid phase extraction ※ stylenedivinybenzene connected vertically with activated carbon column, and pass the sample, and desorbed with acetone	● Solid phase extraction ※ stylenedivinybenzene connected vertically with activated carbon column, and pass the sample, and desorbed with acetone
Amount of Sample	water : 5 μL	water : 1 mL	–	200 mL
Instrument	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS
Recovery	–	79~88%	100% upper	–
MDL	Varioussness by analytical condition	0.05 ppb	0.1 ppb	–
Accuracy or Precision	–	1.02 ± 0.117(1 ppb) 9.68 ± 0.72(10 ppb) 71.4 ± 6.19(75 ppb)	–	Effective measurement range : 0.5~50 ppb
Application Field	Surface and Drinking water	Water	Water	Water

Water

Table 7. The conditions of GC/MS by purge & trap at 80°C

Column	Fused Silica capillary column (Chrompack, 60 m × 0.32 mm I.D, CP-SELECT 624 CB DF = 1.8)		
Carrier Gas Flow	He at 1 mL/min	Injection Mode	Split
Source temp	200°C	Transferline temp.	200°C
Oven	50°C (4 min) → 8°C/min 궂 200oC (2 min)		
SIM Mode		The first Selected Ion	The Second Ion
	1,4-Dioxane	88	58
	1,4-Dioxane-d 8	64	96
	Fluorobenzene	96	70