

GC/MS를 이용한 산업폐수중의 염화페놀류 분석

명 승 운*

경기대학교 화학과

(2005. 2. 24 접수, 2005. 8. 10 승인)

Determination of chlorophenols from the industrial wastewater by GC/MS

Seung-Woon Myung*

Department of Chemistry, Kyonggi University, Suwon-si, Kyonggi-do 442-760, Korea

(Received February 24, 2005, Accepted August 10, 2005)

요 약 : 산업폐수 중 염화페놀류 5종 (4-chloro-3-methylphenol, 2,4,5-trichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol)의 잔류량을 GC/MS를 사용하여 측정하였다. 산업폐수 시료는 석유화학, 섬유염색, 가죽피혁 분야의 공장에서 방류되는 원수 및 방류수를 채취하여 분석하였다. 본 논문에서는 USEPA 3510 방법을 변형하여 새로운 방법을 확립하였다. 각 시료들은 pH 2와 5~6조건에서 디클로로메탄을 사용하여 액체-액체 추출법으로 추출한 다음 GC/MS에 주입하여 SIM방법으로 분석하였다. 그 결과 0.1 ng/mL~10.0 ng/mL과 0.5 ng/mL~10.0 ng/mL 정량구간내에서 $R^2=0.9943$ 이상의 좋은 직선성을 나타내었으며, 검출한계는 0.1 ng/mL~0.5 ng/mL이었다. 실제 시료측정에 앞서서 1, 5, 10 ng/mL 농도에서 회수율을 측정하였는데, PCP의 경우를 제외하고는 71.6~98.9%의 양호한 절대회수율을 나타내었다. 상대표준편차(RSD)는 1.2~14.3% 범위의 좋은 재현성을 나타내었고, 정밀도를 나타내는 bias는 낮은 농도 (1 ng/mL)에서 약간 높은 값(11.3~22.1%)을 나타내었지만 그 이상의 농도에서는 좋은 정밀도를 나타내었다.

Abstract : The most common five chlorophenols (4-chloro-3-methylphenol, 2,4,5-trichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol) were determined from the industrial wastewater by GC/MS. The samples were collected from the petrochemical company, textile company and leather making company. The developed analytical method was modified by USEPA Method 3510. The samples were extracted with dichloromethane under pH 2 and pH 5-6, and determined by the GC/MS with SIM mode. There were good linearities (above $R^2=0.9943$) on the ranges of the 0.1 ng/mL~10 ng/mL and 0.5 ng/mL~10 ng/mL, and the limit of detection were between 0.1 ng/mL and 0.5 ng/mL. The absolute recoveries were measured at the concentration of 1, 5, and 10 ng/mL, and the recovery was 71.6~98.9% except for PCP. The relative standard deviation (RSD) was 1.2~14.3% and it gave a good reproducibility for the assay. The bias, which shows the accuracy, was a good although it was a little high values (11.3~22.1%) at the low concentration (1 ng/mL).

Key words : chlorophenol, waste water, GC/MS

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)31-249-9647 Fax : +82-(0)31-249-9647

E-mail: swmyung@kyonggi.ac.kr

1. 서 론

염화페놀(chlorophenols)은 염료·살리실산·피크르산 등의 유기물질, 코우크스, 가정용 가스, 페인트, 플라스틱 제조, 직물 및 목재, 제지, 제약, 제강, 정유 등의 산업에서 사용되고, 페놀수지, 에폭시수지, 카보네이트수지 등의 합성수지, 제조제 유탄유 정제시의 용매, 살리실산 등 각종 제품의 제조 원료로서 이용되고 있다. 염화페놀은 토양, 수질과 같은 환경 물질중에 포함되어 있는데 이들은 주로 산업활동 또는 살충제나 제조제등의 분해산물로서 유래되고 있다.¹ 페놀류 중 2,4,6-염화페놀(2,4,6-trichlorophenol, 2,4,6-TCP)은 임파종과 백혈병, 중앙 발생증가와 체온상승, 경련 등을 일으키며, 오염염화페놀(pentachlorophenol, PCP)은 살충, 살균제로서 주로 목재의 장기 보존 용도로 사용되는데, 에너지 대사 작용에 대한 억제 작용으로 인하여 생물체에 치명적인 독성을 나타내며, 잔류성이 강한 주요 환경 오염 물질중의 하나이다. 본 연구에서는 식유화학, 섬유염색, 가죽피혁, 제지·필프, 알루미늄·아연·구리 가공산업 분야의 공장에서 방류되는 원수 및 방류수에 존재하는 염화페놀류

의 잔류량을 측정하였다. 한편, 미국환경보호청(USEPA)에서는 2,4,6-TCP를 비롯한 11가지를 우선 오염물질로 분류하고 있다.²

염화페놀류에 대한 분석방법으로는 토양으로부터 SPME(solid-phase microextraction)으로 추출 후 GC(gas chromatograph)로 분석하거나,^{3,4} 헤드스페이스-SPME로 분석하는 방법,⁵ 가속용매추출법(accelerated solvent extraction, ASE)방법,⁶ 속슬렛 추출방법,⁷ 마이크로파 추출방법,^{8,9} 초임계유체추출법(supercritical fluid extraction, SFE) 방법¹⁰을 사용한 예들이 있다. 또한 LC/MS와 GC/MS를 이용하여 수질중에서 페놀류를 분석한 문헌들도 있다.¹¹⁻¹⁴

본 연구에서는 기존의 USPEA Method 3510C를¹⁵ 변형한 액체-액체 추출법과 GC/MS-SIM방법이 결합된 새롭고 간편한 염화페놀분석법을 통하여 여러 가지 산업폐수를 분석하였으며, 본 연구에서 측정된 염화페놀은 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP), 2,4,5-trichlorophenol (2,4,5-TCP), 2,3,4,6-tetrachlorophenol (2,3,4,6-TeCP), pentachlorophenol (PCP), 4-chloro-3-methylphenol 이었으며 구조는 Fig. 1과 같다.

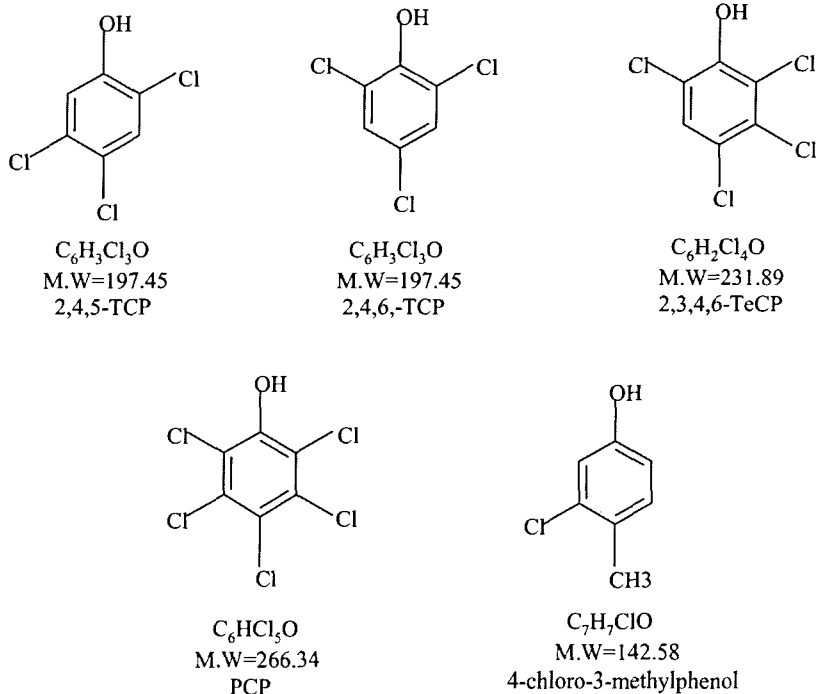


Fig. 1. Structures of five chlorophenols.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

무수황산나트륨과 추출에 사용된 디클로로메탄은 잔류농약용 용매로써 J. T. Baker 사(NJ, U.S.A.) 제품을 사용하였으며, 염화나트륨과 수산화나트륨은 Junsei Chemical 사(Tokyo, Japan) 제품을 사용하였고, 염산은 대정화금사(Seoul, Korea) 제품을 사용하였다.

사용된 염화페놀류 표준시약의 경우 2,4,5-trichlorophenol (2,4,5-TCP)와 2,3,4,6-tetrachlorophenol (2,3,4,6-TeCP)는 Riedel de Haen 사 제품을 사용하였으며, 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP), pentachlorophenol (PCP), 4-chloro-3-methylphenol는 Supelco 사 (Bellefonte, PA, U.S.A.) 제품을 사용하였으며, 내부표준물질(ISTD)인 phenanthrene-d₁₀도 Supelco 사 (Bellefonte, PA, U.S.A.) 제품을 사용하였다.

모든 유리 제품은 200°C 이상에서 2시간 이상 가열하여 오염이 없는 곳에서 방냉한 후 사용하였다. 분액 깔대기(250 mL) 뚜껑과 밸브가 테프론 재질로 되어 있는 것을 사용하였다. 유리섬유 여과지는 Whatman (GF/C) 1.2 µm를 사용하였으며, 시료의 부유 물질을 여과하는데 사용된 진공여과장치는 Whatman 사 제품이었다.

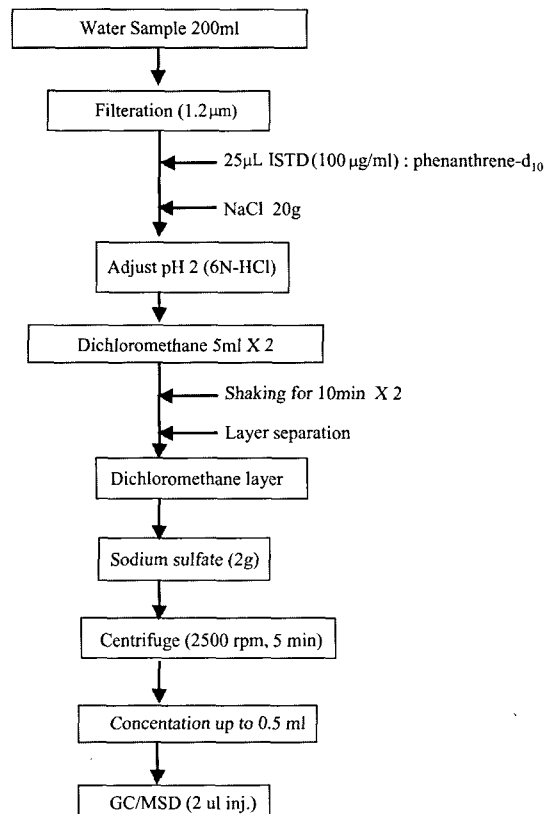
진탕기는 Edmund Buchler (Mannheim, Germany) 사 제품을 사용하였으며, 원심분리기는 Heraeus Sepatech 사의 Varifuge 3.0 모델을 사용하였고, 기체크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)는 Agilent 사의 Agilent 6890 GC/Agilent 5973 MSD를 사용하였다.

2.2. 표준용액의 조제

염화페놀 표준시약을 메탄올에 녹여 1000 µg/mL의 표준원액을 조제하였으며, 표준원액을 메탄올로 희석하여 100 µg/mL과 10 µg/mL의 작업표준혼합액을 만들었다. 내부표준물질(페난트렌-d₁₀)도 각 표준품과 같은 방법으로 메탄올에 녹여 표준원액을 만들고 메탄올로 희석하여 100 µg/mL의 표준원액을 만들었다. 모든 표준원액 및 표준액은 -5°C 이하의 암소에서 보관하였다.

2.3. 시료 전처리

시료 200 mL을 유리 섬유 필터(1.2 µm)를 통과하여 거른 후, 250 mL 분액 깔대기에 취하여 내부표준물질(페난트렌-d₁₀, 100 µg/mL) 25 µL와 염화나트륨 20 g을 넣고 녹인다. 6N-HCl로 pH를 2 (단, 4-chloro-3-methylphenol을 추출하기 위해서는 6N-HCl 또는 6N-NaOH를 사용하여 pH를 5-6으로 조정하였다)로 조정한다



Scheme 1. Schematic diagram of the determination of the chlorophenols from the industrial wastewater.

후, 디클로로메탄 5 mL을 넣고서 교반기에서 10분간 교반시켜 주었다(2번 반복). 디클로로메탄 추출액을 분취하여 5분 동안 2500 rpm에서 원심분리를 시킨 후, 무수황산나트륨을 2 g 정도 넣어서 탈수한 후 질소 가스를 불어넣어 용매를 0.5 mL까지 건조시키고 GC/MS에 주입하였다. 이를 도표로 살펴보면 Scheme 1과 같다.

2.4. 분석기기의 조건

사용된 분석장비는 Agilent 사의 Agilent 6890 GC/Agilent 5973 MSD이었으며 분석조건은 다음과 같다. 컬럼은 DB-5MS 모세관 컬럼으로써 길이는 30 m, 내경은 0.25 mm, 정지상의 두께는 0.25 µm 이었으며, 이동상 기체는 헬륨기체(99.999%)를 사용하였으며 유량은 0.9 mL/min 이었다. 컬럼의 초기온도는 60°C 이었으며 이 온도에서 1분간 머무른 후 10°C/min로 280°C까지 승온시킨 후 최종 온도에서 5분간 머무르게 하였다. 단, 4-chloro-3-methylphenol를 분석할 경우는 승온 속도를

Table 1. GC/MS Operating Parameters for chlorophenols

		Conditions		
GC	<ul style="list-style-type: none"> • Column • Carrier gas • Injection port temp. • Injection mode : 	DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) He (99.9999 %) at 0.9 mL/min 210 °C Splitless, 2 μL injection		
	• Oven temp. programing	Initial	Rate	Final
		60 °C 1 min	10 °C/min (15°C/min)	280 °C 5 min
MS	<ul style="list-style-type: none"> • Transfer temp. • Ionization mode • Electron energy • Ion source temp. • Analyzer • Detection mode 	250 °C Electron impact (EI) 70 eV 230 °C Quadrupole Selected Ion Monitoring (SIM) Solvent delay : 6 min		
	• SIM	Time (min)	Selected ion (m/z)	
		6.0	196, 198, 200	
		13.0	230, 232, 234	
		15.0	160, 188, 264, 266, 268	
		For 4-chloro-3-methylphenol		
Time (min)	Selected ion (m/z)			
5.0	77, 107, 142			
15.0	160, 188			

15 °C/min로 설정하였다.

질량분석기에서 이온화 방법은 전자이온화법(EI)을 사용하였으며 전자에너지는 70 eV 이었으며 질량검출기는 사중극자형(quadrupole)이었다. 이온원(ion source)의 온도는 230°C 이었으며, solvent delay time은 5분이었었다. 검출을 위해 사용된 방법은 SIM(selected ion monitoring) mode이었으며, 6.0분에서 12.9분까지는 선택이온으로서 m/z 196, 198, 200을 사용하였고, 13.0분에서 14.9분까지는 m/z 230, 232, 234이온이 사용되었으며, 15.0분 이후에는 m/z 160, 188, 264, 266, 268이온들이 정량과 확인 이온으로 사용되었다(Table 1). 단, 4-chloro-3-methylphenol를 분석할 경우는 5.0분에서 11.9분까지는 m/z 77, 107, 142이온이 선택되었고, 12.0분 이후에는 m/z 160과 188이 내부표준물질을 검출하기 위한 이온으로 선택되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 크로마토그램과 질량스펙트럼

앞에서 언급된 설정된 조건에서 5가지 염화페놀류와

내부표준물질을 DB-5MS 30 m 컬럼을 사용해서 분리하였는데, 4-chloro-3-methylphenol은 9.98분에서 검출되었으며, 2,4,6-TCP는 10.93분, 2,4,5-TCP는 11.00분에서 검출되었는데 크로마토그램에서 약간의 겹침은 보이지만 정량에는 거의 영향이 없이 분리되었다. 그리고 2,3,4,6-TeCP는 13.50분, PCP는 15.80분에서 검출되었으며 내부표준물질은 16.23분에서 검출되었다(Fig. 2). 이와 같이 분석하고자 하는 염화페놀류는 정성 및 정량분석에 어려움이 없도록 꼬리칼림(tailing)현상이 없이 잘 분리되었으며, 17분 이내에 모든 물질이 용리되었다.

EI모드로부터 얻어진 질량스펙트럼은 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었는데, 2,4,5-TCP와 2,4,6-TCP는 이성질체이므로 동일한 질량스펙트럼을 나타내었으며, 모든 염화페놀류가 분자이온(molecular ion)을 비롯한 정상적인 동위원소(³⁵C와 ³⁷C)비(isotope ratio)를 나타내 주는 스펙트럼이 생성되었다.

3.2. 검량곡선, 검출한계 및 회수율

본 실험에서 검출된 염화페놀류에 대한 회수율 실험은 분석물질이 포함되어 있지 않는 것이 확인된 증류수

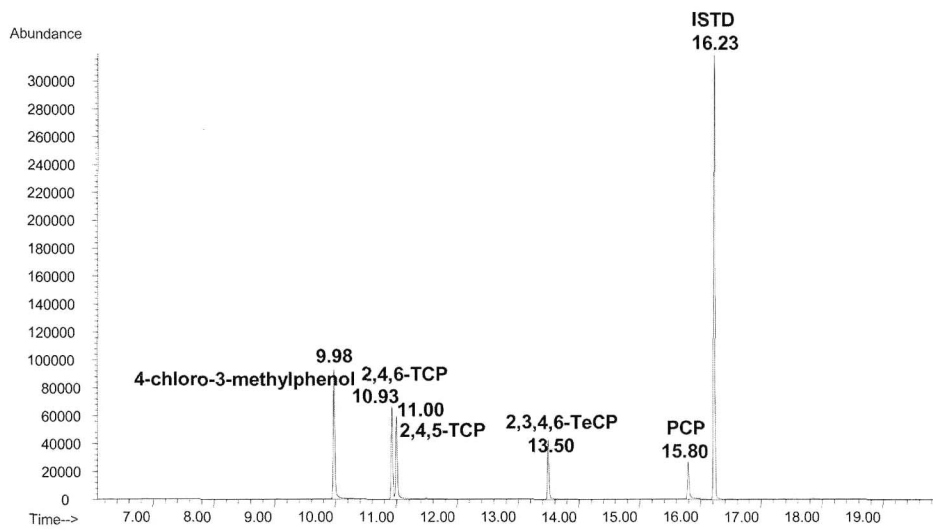


Fig. 2. Total ion chromatogram of ISTD and chlorophenols.

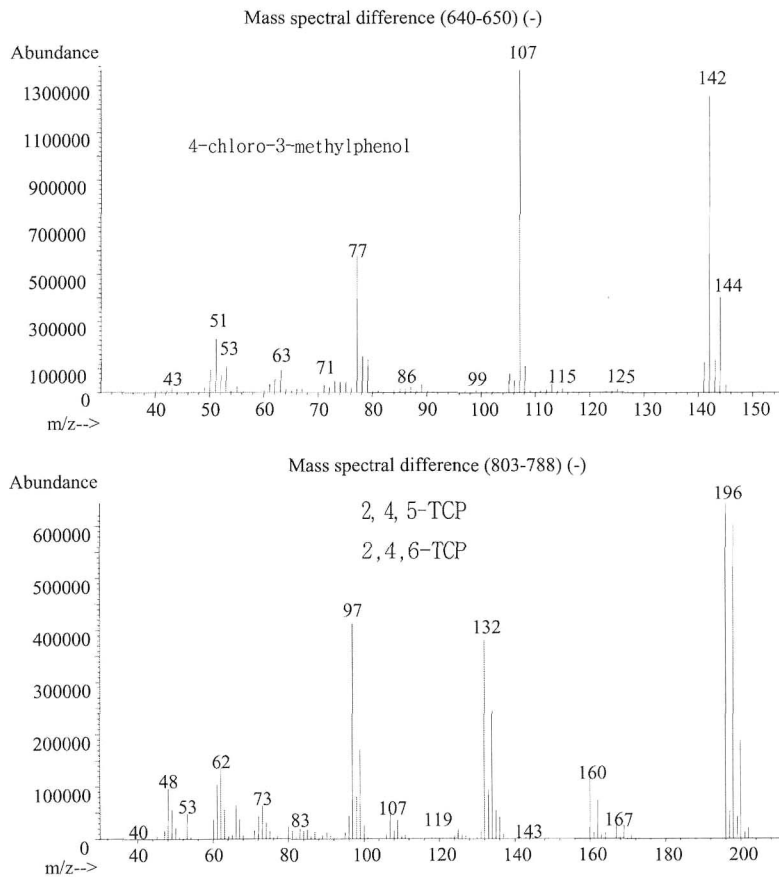


Fig. 3. Mass spectra of 4-chloro-3-methylphenol, 2,4,5-TCP and 2,4,6-TCP.

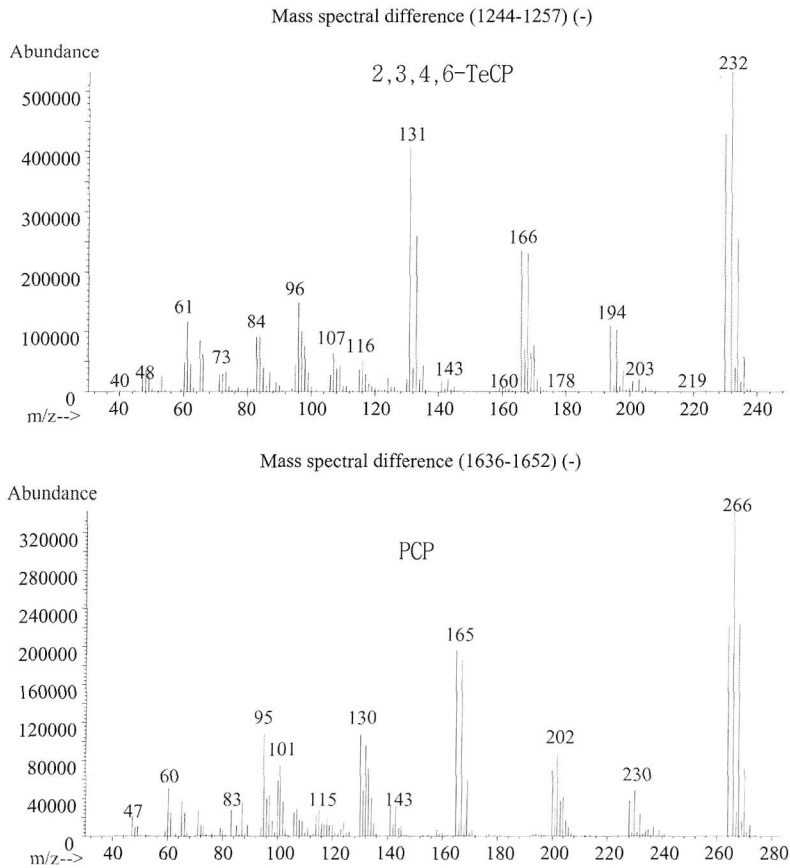


Fig. 4. Mass spectra of 2,3,4,6-TeCP and PCP.

Table 2. Extraction recoveries, precision, and accuracy of five chlorophenols (n = 3)

Chlorophenols	1 ng/mL			5 ng/mL			10 ng/mL		
	Recovery (%)	Bias (%)	RSD (%)	Recovery (%)	Bias (%)	RSD (%)	Recovery (%)	Bias (%)	RSD (%)
4-chloro-3-methylphenol	87.5	14.7	7.5	90.1	-2.07	1.7	85.9	0.0588	3.3
2,4,6-TCP	92.5	16.0	8.8	98.9	-4.63	1.2	92.0	0.790	1.6
2,4,5-TCP	88.4	19.6	8.7	96.2	-3.48	2.1	90.9	0.690	1.7
2,3,4,6-TeCP	71.6	22.1	9.1	79.1	-1.46	1.3	82.1	0	2.0
PCP	166.0	11.3	14.3	75.9	2.34	8.8	88.8	-0.829	2.8

(blank sample)에 표준물질을 spike한 후 디클로로메탄 추출과정을 거친 후 GC/MS에 주입 직전에 디클로로메탄 5 mL에 내부표준물질을 spike한 시료와 추출과정을 거치지 않고 주입직전에 같은 양의 내부표준물질과 분석물질을 동시에 디클로로메탄 5 mL에 spike한 시료로부터 얻어진 GC/MS의 피크 면적을 비교함으로써 절대회수율(absolute recovery)을 구하였다.

Table 2에 나타난 바와 같이, 4-chloro-3-methylphenol은 1, 5, 10 ng/mL에서 85.9-90.1%의 회수율과 1.7-7.5%의 상대표준편차(RSD)값을 나타내었으며, 2,4,6-TCP와 2,4,5-TCP는 거의 비슷한 회수율(88.4-98.9%)과 재현성(RSD=1.2-8.8%)을 나타내었으며, 2,3,4,6-TeCP는 비교적 낮은 회수율(71.6-82.1%)을 나타내었다. 한편, PCP는 낮은 농도(1 ng/mL)에서는 비교적 비정상적인 회수율

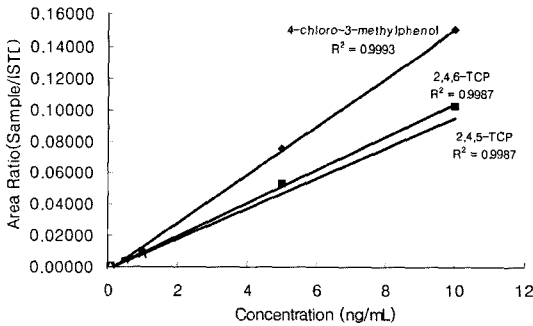


Fig. 5. Calibration curves for 4-chloro-3-methylphenol, 2,4,6-TCP and 2,4,5-TCP.

(166.0%)을 나타내었으며, 낮은 농도에서의 재현성도 대체적으로 다른 물질에 비해 좋지 않게 나타났다(Table 2).

한편, 정량한계 실험에서는, 4-chloro-3-methylphenol 와 2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP는 정량한계가 S/N가 5이상에서 0.1 ng/mL 이었으며, 2,3,4,6-TeCP와 PCP에 대해서는 0.5 ng/mL을 나타내었다.

정량을 위한 검량곡선의 범위는 4-chloro-3-methylphenol 와 2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP에 대해서는 0.1-10 ng/mL 농도 이었으며, 정량 이온은 각각 m/z 107, 196, 196이었으며, 직선식은 $y = 0.0153x - 0.0028$, $y = 0.0105x - 0.0015$ 그리고 $y = 0.0097x - 0.0019$ 이었다. 그리고 직선성을 나타내는 r^2 은 모두 0.9943 이상이였다(Fig. 5). 그리고, 2,3,4,6-TeCP와 PCP에 대해서는 m/z 232와 266이 정량 이온으로 사용되었으며, 0.5-10 ng/mL 범위에서 $y =$

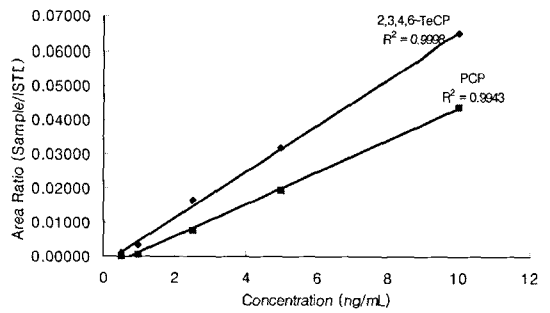


Fig. 6. Calibration curves for 2,3,4,6-TeCP and PCP.

$0.0067x - 0.0021$ 과 $y = 0.0047x - 0.0035$ 의 직선식을 나타내었다(Fig. 6).

한편, 정확성을 나타내는 bias 값도 Table 2에 나타내었는데 1 ng/mL에서는 비교적 낮은 정확도(bias = 11.3-22.1%)를 나타내었지만, 그 보다 높은 농도에서는 좋은 정확도를 나타내었다.

3.3. 시료의 분석 응용

4-chloro-3-methylphenol은 특성이온이 m/z 77, 107, 142이었으며, 2,4,5-TCP와 2,4,6-TCP는 m/z 196, 198, 200이 정량과 확인이온으로 사용되었으며, 2,3,4,6-TeCP는 m/z 230, 232, 234가 특성이온으로 사용되었고, PCP는 m/z 264, 266, 268이 SIM 모드에서 특성이온들로 선택되어 검출에 사용되었다.

각종 산업폐수에서 검출된 염화페놀들은 다음과 같다.

Table 3. Concentrations of five chlorophenols from the petrochemical waste water (concentration : ng/mL)

Sample	4-chloro-3-methylphenol	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TeCP	PCP
A1	N.D.	0.2	0.2	N.D.	1.0
A2	N.D.	3.2	0.5	3.7	1.7
A3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.8
A5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A9	N.D.	2.1	N.D.	2.8	2.6
A10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A16	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A19	N.D.	0.3	N.D.	N.D.	N.D.

Table 4. Concentrations of five chlorophenols from the textile company's waste water (concentration : ng/mL)

Sample	4-chloro-3-methylphenol	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TeCP	PCP
B1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B4	N.D	0.2	N.D	N.D	0.9
B5	N.D	1.2	N.D	0.9	N.D
B7	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B9	N.D	0.5	N.D	N.D	1.1
B10	N.D	0.3	N.D	N.D	N.D
B11	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B12	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B14	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B15	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B16	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B17	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B18	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B19	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B20	N.D	N.D	6.6	N.D	N.D
B21	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B22	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B24	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B25	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B27	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B29	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B30	N.D	N.D	0.5	N.D	N.D
B31	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B32	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B34	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B35	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B36	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B37	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B38	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

Table 5. Concentrations of five chlorophenols from the leather company's waste water (concentration : ng/mL)

Sample	4-chloro-3-methylphenol	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TeCP	PCP
B1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B4	N.D	0.2	N.D	N.D	0.9
B5	N.D	1.2	N.D	0.9	N.D
B7	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B9	N.D	0.5	N.D	N.D	1.1
B10	N.D	0.3	N.D	N.D	N.D
B11	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B12	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B14	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B15	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B16	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B17	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B18	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B19	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B20	N.D	N.D	6.6	N.D	N.D
B21	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B22	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B24	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B25	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B27	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B29	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B30	N.D	N.D	0.5	N.D	N.D
B31	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B32	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B34	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B35	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B36	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B37	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B38	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

3.3.1. 석유화학공장 폐수

석유화학공장에서부터 유래된 폐수 19개 시료에 대한 분석이 실시되었다. 폐수는 정화처리시설을 거친 후 폐수를 채취한 것에 대한 결과이다(Table 3). 그 중에서 2,4,6-trichlorophenol(2,4,6-TCP)가 4개의 시료에서 0.2~3.2 ng/mL 범위로 검출되었으며, 2,4,5-TCP는 2개의 시료에서 0.2~0.5 ng/mL 범위에서 검출되었다. 2,3,4,6-TeCP는 2개 시료에서 2.8~3.7 ng/mL 범위에서 검출되었으며, PCP는 0.8~2.6 ng/mL 범위에서 4개 시료에서 검출되었다. 하지만, 4-chloro-3-methylphenol이 검출된 시료는 없었다.

3.3.2. 섬유염색공장 폐수

30개 시료에 대한 염화페놀 측정이 이루어졌는데 4-chloro-3-methylphenol은 석유화학공장 폐수와 마찬가지로 어떤 시료에서도 검출되지 않았으며, 2,4,6-TCP는 0.2~1.2 ng/mL 범위에서 4개 시료에서 검출되었으며, 2,4,5-TCP는 2개 시료에서 0.5~6.6 ng/mL 농도범위로 검출되었고, 2,3,4,6-TeCP는 1개 시료에서 0.9 ng/mL 농도로 검출되었고, PCP는 2군데 지점에서 0.9~1.1 ng/mL 농도범위로 검출되었다(Table 4).

3.3.3. 피혁공장 폐수

피혁공장 폐수는 20군데에서 채취해서 분석하였는데, 2,4,5-TCP가 5군데에서 0.5~0.8 ng/mL 범위에서 측정되었고, 4-chloro-3-methylphenol은 1개 시료에서 51.0 ng/mL의 비교적 농도로 검출되었으며, 다른 페놀류는 검출되지 않았다(Table 5).

4. 결 론

본 연구에서는 폐수중에 함유된 주요 염화페놀류인 4-chloro-3-methylphenol, 2,4,5-TCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP 및 PCP에 대한 GC/MS 측정방법을 확립하였고, 실제 시료에 적용하였다. 확립된 방법은 정량한계(LOQ)가 0.1 ng/mL - 0.5 ng/mL이었으며, 작업구간(0.1 ng/mL - 10 ng/mL, 0.5 ng/mL - 10 ng/mL)에서 $r^2 = 0.9943$ 이상의 높은 직선성을 나타내었다. 재현성과 정확성도 정량하기에 적합한 값을 나타내었으며, 회수율도 좋았다.

실제 시료로서 석유화학공장 폐수 19개, 섬유공장 폐수 30개, 피혁공장의 폐수 20개에 대해서 적용하였다. 그 결과 제조업의 종류에 따라서 검출된 염화페놀의 종류가 달랐음을 알 수 있었다. 더 많은 시료를 대상으로

분석이 이루어지면 제조업에 따른 폐수 오염원의 지표로 사용될 수 있을 것이다.

확립된 추출방법과 GC/MS 분석 방법은 폐수나 기타 환경시료중에 잔류된 염화페놀의 분석에 널리 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. J. Jensen, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **146**, 25 (1996).
2. US Environmental Protection Agency, Environment Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH, 1977.
3. M.-R. Lee, Y.-C. Yeh, W.-S. Hsiang and B.-H. Hwang, *J. Chromatogr. A*, **806**, 317(1998).
4. R. Baciocci, M. Attina, G. Lomardi and M. R. Boni, *J. Chromatogr. A*, **911**, 135(2001).
5. M. Llompert, B. Blanco and R. Cela, *J. Microcol. Sep.*, **12**, 25(2000).
6. L. Wennrich, P. Popp and M. Moder, *Anal. Chem.*, **72**, 546(2000).
7. O. Jauregui, E. Moyano and M. T. Galceran, *J. Chromatogr. A*, **823**, 241(1988).
8. A. Buhr, C. Genning and T. Salthammer, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **367**, 73(2000).
9. V. Lopez-Avila, R. Young and N. Teplitsky, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **79**, 142(1996).
10. F. J. Santos, O. Jauregui, F. J. Pinto, M. T. Galceran, *J. Chromatogr. A*, **823**, 249(1998).
11. M. N. Sarrion, F. J. Santos, E. Moyano and M. T. Galceran, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **17**, 39-49(2003).
12. F. Lafont, M. A. Aramendia, I. Garcia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas and F. J. Urbano, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**, 562-567(2003).
13. K. R. Rogers, J. Y. Becker, J. Wang and F. Lu, *Field Analytical Chemistry and Technology*, **3**, 161-169(1999).
14. M. Czaplicka, *J. Sep. Sci.*, **26**, 1067-1071(2003).
15. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). METHOD 3510C SEPARATORY FUNNEL LIQUID-LIQUID EXTRACTION 1.0 SCOPE AND APPLICATION 1.1, 1996.