

Determination of hazardous semi-volatile organic compounds in industrial wastewater using disk-type solid-phase extraction and GC-MS

Injung Lee[★], Taehyo Lim, Seongnam Heo, Sugyeong Nam, Jaegwan Lee¹ and Seuk Cheon

Nakdong River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research, Gyoubuk 717-873, Korea

¹National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

(Received June 8, 2012; Revised July 5, 2012; Accepted July 23, 2012)

디스크형 고상 추출법과 GC/MS를 이용한 공장폐수 중 반휘발성유기화합물질 분석

이인정[★] · 임태호 · 허성남 · 남수경 · 이재관¹ · 천세억

국립환경과학원 낙동강물환경연구소, ¹수질총량연구과
(2012. 6. 8. 접수, 2012. 7. 5. 수정, 2012. 7. 23. 승인)

Abstract: There are many industrial factories in the central Nakdong river basin and have been occurred water pollution accidents by hazardous chemicals such as phenol, 1,4-dioxane and perchlorate. In this study, ten compounds of semi-volatile organic compounds (SVOCs) (dichlorvos, toluene-2,4-diisocyanate, 4,4'-methylenedianiline, 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline), diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, butyl benzyl phthalate, bis(2-ethylhexyl) adipate, benzophenone, 4,4'-bisphenol A) of hazardous chemicals which may be potentially discharged into the Nakdong river, were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with disk-type solid-phase extraction. Accuracy and precision were in the range of 75.6~110.5%, and 4.6~12.7%, respectively and recovery was in the range of 72.4~127.9%. Three compounds (bis(2-ethylhexyl)adipate, benzophenone, 4,4'-bisphenol A) were detected in industrial wastewater such as wastewater treatment plants (WWTPs) and wastewater discharge facilities in the Nakdong River basin.

요 약: 낙동강 수계는 중·상류 지역에 대규모 공단이 입지하고 있어 그동안 phenol, 1,4-dioxane, perchlorate 등 유해물질에 의한 수질오염사고가 많이 발생하였다. 본 연구에서는 낙동강 수계에 유출 가능성이 있는 미규제 유해물질 중 반휘발성유기화합물질(semi-volatile organic compounds, SVOCs) 10종(dichlorvos, toluene-2,4-diisocyanate, 4,4'-methylenedianiline, 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline), diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, butyl benzyl phthalate, bis(2-ethylhexyl)adipate, benzophenone, 4,4'-bisphenol A)에 대하여 디스크형 고상 추출법과 GC/MS를 이용하여 분석하였으며, 정확도 75.6~110.5%, 정밀도 4.6~12.7%, 회수율 72.4~127.9%의 결과를 얻을 수 있었다. 낙동강 수계에 위치한 하·폐수처리장 및 폐수배출업소 등 공장 폐수 시료를 분석한 결과 bis(2-ethylhexyl)adipate, benzophenone, 4,4'-bisphenol A 등 3개 물질이 검출되었다.

Key words: SVOCs, GC-MS, disk-type solid phase extraction, industrial wastewater

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)54-950-9721 Fax : +82-(0)54-950-9725

E-mail : ijlee@me.go.kr

www.kci.go.kr

1. 서 론

현재 전 세계적으로 약 246,000여종의 화학물질이 유통되고 있는 가운데 우리나라에서 사용되는 화학물질은 약 4만여종에 이르며, 매년 400여종의 화학물질이 신규로 사용되고 있는 것으로 알려져 있다.¹ 화학물질은 산업의 발달과 더불어 우리사회에 다양한 편의를 제공하였지만, 최근 들어 국민의 생활수준이 높아지고 삶의 질에 대한 관심이 커지면서 화학물질의 위해성에 대한 관심이 증가하고 있다. 환경 중으로 배출되는 화학물질의 대부분은 대기로 배출되고, 총 배출량의 0.3% 정도가 수계로 배출되는 것으로 알려져 있으며, 이들 중 발암물질이나 내분비계 장애물질(endocrine disrupters, EDs) 등과 같은 유해물질은 인간의 건강 및 수생태계에 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에 이들 물질에 주목하고 있다.

낙동강은 유역 주민들이 상수원으로 이용하고 있는 하천으로 낙동강을 중심으로 도시 및 공단이 형성되어 있다. 이러한 낙동강은 1970년대 이후 급속하게 진행된 산업화로 인하여 환경오염의 대명사가 되었지만, 1991년 페놀오염사고를 계기로 수질에 관심이 집중되기 시작하면서 수질개선대책이 집중적으로 수행되었다. 다양한 수질개선의 노력으로 낙동강의 전반적인 수질은 1990년대 이후 상당히 개선되었지만, dichloromethane ('94년), 1,4-dioxane ('04년, '09년), perchlorate ('06년), phenol ('08년) 등 유해물질에 의한 수질오염사고가 계속

발생하고 있고, 중·상류 지역에 입지한 공단으로 인하여 미지의 유해물질에 의한 오염사고의 가능성은 여전히 크다고 할 수 있다.^{2,4} 이러한 낙동강 수계의 특성을 감안할 때 규제되고 있지 않은 다양한 미지의 유해물질에 대한 광범위한 조사연구가 필요한 실정이다.

국립환경과학원에서 수행한 이전 연구에서는 2006년도 화학물질 유통량 조사, 2008년 배출량 조사 자료 등을 통하여 낙동강 수계로 유출가능성이 있는 미규제 유해물질 20종을 선정한 바 있다.⁵⁻⁷ 본 연구에서는 이들 20종의 미규제 유해물질 중 반휘발성유기화합물질(semi-volatile organic compounds, SVOCs) 10종에 대하여 대구·경북·경남지역에 위치한 주요 폐수배출업소 및 하·폐수처리장을 대상으로 유해물질의 배출실태를 조사하였다(Table 1).

공장폐수와 같이 매트릭스가 복잡한 시료에서 분석물질을 검출하기 위해서는 방해물질을 제거하면서 분석물질을 농축시키는 전처리 과정이 매우 중요하며, 일반적으로 수질시료에서 SVOCs의 추출에는 액-액추출법(liquid-liquid extraction, LLE)이 이전부터 사용되어왔고,^{8,9} 카트리지형의 고상추출법(solid phase extraction, SPE) 또한 많이 사용되고 있다.¹⁰ 액-액추출법의 경우 추출과정에 사용되는 유기용매의 양이 많고, 많은 양의 시료를 사용하기가 힘들며, 시간과 노동력이 많이 필요한 단점이 있다. 카트리지형 고상추출법의 경우 액-액추출법에 비해 사용되는 유기용매의 양이 적고, 비교적 간편하여 폭넓게 이용되고

Table 1. Compounds investigated in this study

Compounds	CAS No	Hazard*	Class
Dichlorvos	62-73-7	2B	SVOCs
Toluene-2,4-diisocyanate	584-84-9	2B	SVOCs
4,4'-Methylenedianiline	101-77-9	2B	SVOCs
4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	101-14-4	2A	SVOCs
Diethyl phthalate	84-66-2	EDs	SVOCs (phthalates)
Di-n-butyl phthalate	84-74-2	EDs	SVOCs (phthalates)
Butyl benzyl phthalate	85-68-7	EDs	SVOCs (phthalates)
Bis(2-ethylhexyl)adipate	103-23-1	EDs	SVOCs (phthalates)
Benzophenone	119-61-9	EDs	SVOCs
4,4'-Bisphenol A	80-05-7	EDs	SVOCs

*IARC classifications and WWF list

있으나, 시료에 부유물질 등의 입자상 물질이 많이 존재할 경우 사용할 수 있는 시료의 양이 제한되거나 입자상 물질을 별도로 제거하여야 한다. 이를 개선하기 위하여 최근에 디스크형 고상추출법을 사용하기 시작하였으며, 다양한 분석에 활용되고 있다.¹¹⁻¹³

본 연구에서는 낙동강 수계에 유출 가능성이 있는 미규제 유해물질 중 SVOCs 10종에 대하여 디스크형 고상 추출법과 기체크로마토그래프/질량분석기(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)를 이용한 분석방법을 확립하고, 대구·경북·경남지역에 위치한 폐수배출업소 및 하·폐수처리장 등의 공장폐수시료를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 기구

용매는 Merck사(Darmstadt, Germany)의 잔류농약 분석용 시약 및 J. T. Baker사(NJ, USA)의 크로마토그래피 등급 시약을 사용하였으며, 내부표준물질(internal standard, IS)을 포함한 각종 표준물질은 Dr. Ehrenstorfer사(Augsburg, Germany), AccuStandard사(CT, USA) 및 Supelco사(Bellefonte, PA, USA)의 고순도 시약 및 표준용액을 희석하여 사용하였다. 고상추출법에는 Supelco사의 C₁₈ 디스크(ENVI-18 SPE Disk, 47 mm)와 추출장치(ENVI-Disk)를 사용하였다. 증류수는 Milli-Q system을 통과한 3차 증류수를 이용하였으며, 유리기구에는 3차 증류수로 세척한 후 건조시켜 사용하였다. 유기물질의 분석에 사용하는 모든 유리 기구는 사용하기 전에 n-hexane으로 세척한 후 180 °C에서 2 시간 이상 건조시킨 후 사용하였으며, 시료의 농축을 위해 Zymark사의 TurboVap LV 질소농축기를 사용하였다.

2.2. 시료채취

낙동강 수계 11개 하·폐수처리장 유입수/방류수 및 대구경북경남지역 총 9개 업종 36개 폐수배출업소의 원폐수/처리수를 채취하였다. 시료용기는 공인된 1 L 유리병(ESS)에 기포가 생기지 않도록 헤드 스페이스 없이 시료를 채취하였으며, 시료는 분석하기 전까지 4 °C 이하를 유지하며, 유기용매의 오염이 없는 냉암소에 보관하였다.

2.3. 시료 전처리

시료는 C₁₈ 디스크를 이용한 고상추출법으로 전처

리하였다. C₁₈ 디스크는 methanol 10 mL와 증류수 10 mL로 세척한 뒤 내부표준물질(IS, phenanthrene-d10, fluoranthene-d10)을 첨가한 시료 100 mL를 통과시켜 분석물질을 흡착시켰다. 증류수 10 mL로 디스크를 씻어준 뒤 말린 다음 methanol 5 mL로 용출시켜, 40 °C에서 TurboVap LV 질소농축기로 용매를 날려 100 µL로 농축시켰다.

2.4. GC/MS 분석

GC/MS는 Agilent Technologies사 (USA)의 7890A GC와 5975C MSD를 사용하였다. 컬럼은 VF-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)를 사용하였으며, 운반기체는 순도 99.999% He를 사용하였고, 유속은 1.0 mL/min로 일정하게 유지하였다. 시료는 split (20:1) mode로 주입하였으며, 주입구 온도는 250 °C, 컬럼 오븐온도는 100 °C에서 5분 동안 유지시킨 후 5 °C/min으로 승온시켜 280 °C에서 5분 동안 유지시켜 분석하였다. scan 모드와 SIM (selected ion monitoring) 모드에서 분석이 동시에 이루어지도록 하여 scan모드에서 각 물질의 질량스펙트럼을 확인한 다음 SIM모드로 정량분석 하였다. 정량분석에 사용한 SIM이온으로는 dichlorvos (m/z 109, 185), diethyl phthalate (m/z 149, 177), benzophenone (m/z 182, 105), toluene-2,4-diisocyanate (m/z 174, 145), di-n-butyl phthalate (m/z 149, 150), 4,4'-methylenedianiline (m/z 198, 197), 4,4'-bisphenol A (m/z 213, 228), butyl benzyl phthalate (m/z 149, 91), bis(2-ethylhexyl)adipate (m/z 129, 147), 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline)(m/z 231, 266)을 사용하였으며, 내부표준물질로는 phenanthrene-d10 (m/z 188)과 fluoranthene-d10 (m/z 212)을 사용하였다(Fig. 1).

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석방법의 유효화(method validation)

분석방법의 유효화(method validation)를 위한 검정곡선, 방법검출한계, 정량한계, 정확도, 정밀도 및 회수율 실험은 환경부에서 제정한 수질오염공정시험기준의 정도보증/정도관리(QA/QC) 방법에 따라 수행하였다.¹⁴ 정제수에 분석물질별로 2~200 µg/L 범위내의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 5개의 시료를 준비하여 전처리 과정을 거친 후 기기로 분석하여 검정곡선을 작성하였으며, 전 항목에서 r²값이 0.99 이상의 직선성을 나타내었다(Table 2). 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 동일하게 첨가한

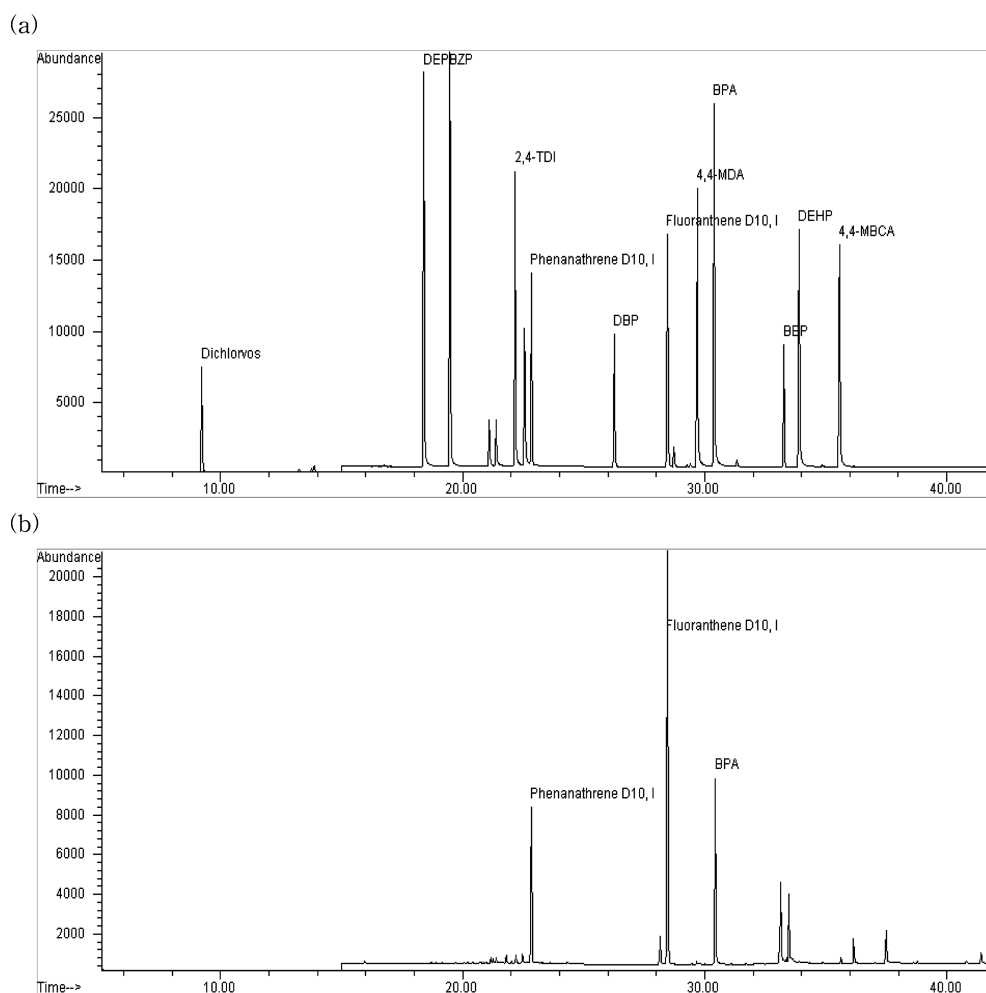


Fig. 1. GC-MS selected ion chromatograms for (a) water samples spiked in the concentration of 10 to 100 $\mu\text{g/L}$ and (b) industrial wastewater samples.

Table 2. Calibration curve data of SVOCs

Compounds	Conc. range ($\mu\text{g/L}$)	Calibration curves ($Y=aX+b$)		r^2
		a	b	
Dichlorvos	10 ~ 200	0.0426	-0.0294	0.9994
Toluene-2,4-diisocyanate	20 ~ 400	0.0198	-0.0640	0.9951
4,4'-Methylenedianiline	10 ~ 200	0.4365	-0.1124	0.9944
4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	5 ~ 100	0.3844	-0.0667	0.9987
Diethyl phthalate	5 ~ 100	0.6016	-0.3175	0.9834
Di-n-butyl phthalate	2 ~ 40	0.9170	0.1907	0.9940
Butyl benzyl phthalate	2 ~ 40	0.6059	-0.0613	0.9995
Bis(2-ethylhexyl)adipate	5 ~ 100	0.4483	0.1160	0.9972
Benzophenone	2 ~ 40	0.3522	-0.0003	0.9993
4,4'-Bisphenol A	5 ~ 100	0.6643	-0.3951	0.9942

Table 3. MDL and LOQ of SVOCs in water (n=7)

Compounds	Spiked Conc. (µg/L)	MDL (µg/L)	LOQ (µg/L)
Dichlorvos	10	2.37	7.55
Toluene-2,4-diisocyanate	20	2.12	6.76
4,4'-Methylenedianiline	10	2.24	7.14
4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	5	0.86	2.72
Diethyl phthalate	5	0.67	2.13
Di-n-butyl phthalate	2	0.33	1.06
Butyl benzyl phthalate	2	0.25	0.80
Bis(2-ethylhexyl)adipate	5	2.45	7.80
Benzophenone	2	0.35	1.11
4,4'-Bisphenol A	5	0.30	0.95

MDL : method detection limit (SD*3.14)

LOQ : limit of quantitation (SD*10)

7개 시료를 전처리한 후 분석하여 표준편차에 3.14 (7회 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 t 값)를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 계산한 결과,¹⁴ 방법검출한계 0.25~2.45 µg/L, 정량한계 0.80~7.80 µg/L의 값을 구할 수 있었다(Table 3). 본 연구에서 분석하고자 하는 시료는 부유물질이 많고, 다양한 방해물질이 존재하는 공장폐수로 하천수나 먹는물과 같이 매질이 비교적 깨끗한 시료를 분석한 다른 연구결과에 비해 정량한계가 높은 편이지만,⁸ 분석장비의 유지 및 시료의 특성을 고려하여 정량한계를 더 낮추지 않았다. 폐수에 정량한계 농도의 10배 정도가 되도록 표준물질을 첨가하여 시료 분석절차와 동일하게 측정하여 정밀·정확도를 조사한 결과,¹⁴ 정확도 75.6~110.5%, 정밀도 4.6~12.7%의 값으로 정확도 75~125%, 정밀도 25% 이내 정도관리 목표값을 만족하였다(Table 4). 폐수 시료에 정량한계 농도의 10배 정도가 되도록 표준물질을 첨가한 후 시료분석절차와 동일하게 측정하여 회수율을 조사한 결과,¹⁴ 72.4~127.9%의 값으로 70~130%의 정도관리 목표값을 만족하였다(Table 5). 공장폐수 시료와 같이 부유물질이 많고 매트릭스가 복잡한 시료에 C₁₈ 디스크를 이용한 고상추출법을 적용한 결과 정확도, 정밀도, 회수율 등에서 비교적 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

3.2. 공장폐수 시료 분석결과

11개 하·폐수리장의 유입수 및 방류수 시료를 분석한 결과, 4,4'-bisphenol A가 달성 폐수처리장의 유입수에서 122.90 µg/L의 농도로 검출되었다. 총 9개 업종, 36개 폐수배출업소를 대상으로 원폐수 38개,

Table 4. Accuracy and precision of SVOCs by proposed method (n=5)

Compound	Spiked Conc. (L)	Accuracy (%)	Precision (RSD, %)
Dichlorvos	50	97.2	12.7
Toluene-2,4-diisocyanate	100	75.6	10.2
4,4'-Methylenedianiline	50	101.6	5.3
4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	25	97.3	5.8
Diethyl phthalate	25	86.6	8.2
Di-n-butyl phthalate	10	104.6	9.8
Butyl benzyl phthalate	10	96.8	4.6
Bis(2-ethylhexyl)adipate	25	110.5	10.9
Benzophenone	10	94.6	9.6
4,4'-Bisphenol A	25	76.6	6.4

처리수 27개 등 총 65개 시료를 분석한 결과 bis(2-ethylhexyl)adipate, benzophenone, 4,4'-bisphenol A 등 3개 물질이 검출되었다. 4,4'-Bisphenol A는 전체 원폐수 시료의 13%에서 625.0~1618 µg/L의 농도로 검출되었으며, 방류수 시료의 11%에서 61.90~69.30 µg/L의 농도 범위로 검출되었다(Table 6). 4,4'-Bisphenol A는 폴리카보네이트, 에폭시 수지 등 합성수지의 원료로 사용되는 물질로 산업폐수 뿐만이 아니라 플라스틱 용기나 통조림과 같은 생활용품을 비롯한 여러 분야에서 검출되어 논란이 되고 있으며, 현재 국내에서는 유해화학물질관리법에서 관찰물질로 지정하고 있다. Bis(2-ethylhexyl)adipate는 일부 시료에서 낮은 농도로 검출되었는데, 합성고무나 폴리염화비닐(PVC)제품 등에 가소제로 첨가되는 물질로 미국 EPA에서 먹는물 수질기준(400 µg/L) 항목으로 지정하여 관리하고 있으며, 최근 국내에서는 먹는물 감시항목으로 지정하였다.

Table 5. Recovery of SVOCs in industrial wastewater by proposed method (n=5)

Compound	Spiked Conc. (L)	Recovery (%)	RSD (%)
Dichlorvos	100	127.9	11.1
Toluene-2,4-diisocyanate	200	120.3	14.5
4,4'-Methylenedianiline	100	95.4	12.6
4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	50	96.7	12.1
Diethyl phthalate	50	77.4	5.1
Di-n-butyl phthalate	20	94.2	7.7
Butyl benzyl phthalate	20	91.7	11.4
Bis(2-ethylhexyl)adipate	50	96.0	13.4
Benzophenone	20	94.3	3.6
4,4'-Bisphenol A	50	72.4	9.6

Table 6. Concentrations found in industrial wastewater ($\mu\text{g/L}$)

Compounds	Raw wastewater			Treated wastewater		
	$N_{\text{detected}}/$ N_{total}	Frequency (%)	Conc. (Median)	$N_{\text{detected}}/$ N_{total}	Frequency (%)	Conc. (Median)
Bis(2-ethylhexyl)adipate	1/38	3	17830	0/27	0	-
Benzophenone	0/38	0	0	1/27	4	6.30
4,4'-Bisphenol A	5/38	13	652.0~1618 (1105)	3/27	11	61.90~69.30 (65.10)

Benzophenone 또한 일부시료에서 낮은 빈도로 검출되었는데, 화장품, 비누 등에 자외선차단물질로 사용되고 있다. 본 연구에서 검출된 4,4'-bisphenol A, bis(2-ethylhexyl)adipate, benzophenone 등 3개 물질은 세계야생동물보호기금(world wildlife fund, WWF)에 내분비계 장애물질로 등재되어 있으며, 생태계 위해성의 측면에서 최근 관리의 필요성이 대두되고 있다.

4. 결 론

낙동강을 상수원으로 사용하고 있으며, 주변 공단이 발달하여 유해물질에 의한 오염사고의 가능성이 큰 낙동강 수계에 대하여 미규제 유해물질에 대한 광범위한 조사연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 낙동강 수계에 유출 가능성이 있는 미규제 유해물질 중 SVOCs 10종에 대하여 디스크형 고상 추출법과 GC/MS를 이용한 분석방법을 확립하고, 대구경북경남지역에 위치한 배출업소 및 하·폐수처리장 등의 공장폐수 시료를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 공장폐수 시료와 같이 부유물질이 많고 여러 가지 방해물질이 존재하는 시료의 전처리에 C_{18} 디스크를 이용한 고상추출법을 적용한 결과, 정확도 75.6~110.5%, 정밀도 4.6~12.7%, 회수율 72.4~127.9% 등의 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

2. 대구경북경남지역에 위치한 폐수배출업소 및 하·폐수처리장 등의 폐수시료를 분석한 결과 bis(2-ethylhexyl)adipate와 benzophenone 는 각각 1개 시료에서 17830 $\mu\text{g/L}$, 6.30 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 검출되었으며, 4,4'-bisphenol A는 61.90~1618 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 검출되었다.

3. 검출된 bis(2-ethylhexyl)adipate, benzophenone, 4,4'-bisphenol A 등 3개 물질은 세계야생동물보호기금(world wildlife fund, WWF)에 내분비계 장애물질로 등재되어 있는 물질로 인체 및 생태계에 미치는

영향을 감안할 때 국가적 차원의 관리 필요성이 요구된다. 수환경 뿐만 아니라 대기, 토양, 생물상 등 다양한 매체에서 검출되는 농도에 대한 조사와 함께 위해성평가를 통하여 수질환경기준 또는 배출허용기준 항목으로 지정하여 관리하여야 할 것이다.

참고문헌

1. Ministry of Environment (MOE), Korea, The Survey on the Distribution Amount of Chemical Compounds. 2006.
2. C.-H. Lee, S.-H. Lee and I.-H. Jang, *J. KSEE*, **31**(6), 401-408 (2009).
3. B. H. Kim, S. W. Hanl, J. Y. Park, S. H. Kim and J. Y. Kim, *J. KSEE*, **31**(6), 409-411 (2009).
4. J.-J. Yu, *J. KSEE*, **31**(6), 412-416 (2009).
5. Y.-C. Chung and D.-H. Ko, *J. Korean. Soc. Water Quality*, **21**(4), 305-313 (2005).
6. Y.-J. An, S.-H. Nam and J.-K. Lee, *J. Korean. Soc. Water Quality*, **24**(2), 247-259 (2008).
7. I. lee, C. Lee, S. Heo, J. Lee, H. Kim, D. Yang, J. Kim and Y. Lee, *J. Korean. Soc. Environ. Anal.*, **14**(3), 128-136 (2011).
8. S.-H. Lee and J.-K. Lee, *J. KSEE*, **29**(6), 618-629 (2007).
9. T.-S. Kim, S.-Y. Hong, J.-E. Kim, J.-A. Oh and H.-S. Shin, *Anal. Sci. Technol.*, **25**(1), 60-68 (2012).
10. K.-S. Yook, S.-M. Hong and J.-H. Kim, *Anal. Sci. Technol.*, **7**(4), 441-453 (1994).
11. E. M. Thurman and K. Snavely, *Trends in Anal. Chem.*, **19**(1), 18-26 (2000).
12. J. Choi, B. Moon, K. Kim, J. Kim, S. Kim and K. Baek, *J. Korean Soc. Water Quality*, **22**(5), 879-886 (2006).
13. J. Choi, B. Moon and K. Baek, *J. Korean. Soc. Environ. Anal.*, **9**(4), 261-267 (2006).
14. Ministry of Environment (MOE), Korea, Korean standard method of water pollutants. 2011.