

Quantitative determination of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) in chlorinated drinking water using sample enrichment followed by liquid-liquid extraction and GC-MS

Hekap Kim[★] and Byeong-yeol Song

Department of Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon-do 24341, Korea

(Received November 30, 2015; Revised February 15, 2016; Accepted February 15, 2016)

시료 농축 후 액-액-추출과 GC-MS를 이용한 염소 소독 음용수 중 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone(MX)의 정량 분석

김희갑[★] · 송병열

강원대학교 환경학과

(2015. 11. 30. 접수, 2016. 2. 15. 수정, 2016. 2. 15. 승인)

Abstract: This study explores the means by which MX can be effectively extracted from chlorinated water 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX), a potent mutagen commonly found in chlorinated drinking water at concentrations of up to a few hundred ng/L, was quantitatively determined using sample enrichment followed by liquid-liquid extraction (LLE), derivatization to methylated form, and analysis with GC-MS. A 4-L water sample was enriched to a concentration of 0.4 L using a vacuum rotary evaporator at 30 °C. MX in the water was extracted using ethyl acetate (100 mL × 2) as a solvent and MX in the extract was methylated with 10 % H₂SO₄ in methanol. MX was recovered at a rate of 73.8 %, which was higher than that (38.1 %) for the resin adsorption method. The limit of quantification and repeatability (as relative standard deviation) were estimated to be 10 ng/L and 2.2 %, respectively. This result suggested that LLE can be used for the determination of MX in chlorinated water as an alternative to more time-consuming resin adsorption method.

요 약: 염소로 소독된 음용수에서 수백 ng/L의 농도까지 검출되는 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone(MX)를 시료 농축 후 액-액 추출(LLE), 메틸 유도체화 및 GC-MS로 정량 분석하였다. 4 L의 물 시료를 감압회전증발기를 사용해 30 °C에서 0.4 L로 농축하였다. 물 중의 MX는 ethyl acetate (100 mL × 2)를 용매로 사용하여 추출하였으며, 추출액 중 MX는 10 % H₂SO₄ in methanol로 methyl 유도체를 만들었다. MX의 회수율은 73.8 %이었으며, 이는 수지 흡착법의 38.1 %보다 높았다. 정량한계와 반복성(RSD)은 각각 10 ng/L와 2.2 %로 추정되었다. 이 결과는 시간이 더 많이 소요되는 수지 흡착법의 대체 방법으로 LLE가 사용될 수 있다는 것을 보여 주었다.

Key words: chlorinated drinking water, GC-MS, liquid-liquid extraction, MX, sample enrichment

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)33-250-8577 Fax : +82-(0)33-259-5670

E-mail : kimh@kangwon.ac.kr

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. 서 론

지표수를 원수로 사용하여 염소(Cl_2)로 소독한 음용수는 동물실험 결과 변이원성 및 발암성을 나타내는 것으로 보고되었는데, 이는 지표수 중에 함유된 부식질(humic substances)이 잔류염소와 반응하여 다양한 종류의 소독부산물(disinfection by-products, DBPs)을 생성하기 때문이다.¹ DBPs 중에서도 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)은 물 전체 변이원성의 최대 67%까지 설명할 수 있을 정도로 변이원성이 매우 강한 편이다.^{2,4}

MX의 농도는 지역에 따라 다르게 분포하지만, 보통 수백 ng/L 이하의 낮은 수준으로 분포한다. 핀란드의 수도 꼭지에서 채취한 물 시료 중 MX의 농도는 최대 67 ng/L까지 분포하였으며 평균은 약 25 ng/L이었다.⁵ 러시아에서의 농도는 비교적 높아서 86-586 ng/L의 분포를 나타냈다.⁶ 미국 전역 및 매사추세츠주에서는 각각 최대 310 및 80 ng/L까지 분포했다.^{7,8} 반면에 아시아 지역에서의 농도는 비교적 낮은 편이었다. 일본 10 개 지점에서 계절별로 채취한 수돗물 중 MX의 농도는 불검출에서 최대 33 ng/L까지 분포하였으며, 계절적인 분포의 특징은 보이지 않았다.⁹ 반면에 중국에서는 3.8-58.4 ng/L의 농도 분포를 나타내었고,¹⁰ 한국에서는 22-30 ng/L의 농도를 나타냈다.¹¹

물 중 MX의 농도는 ng/L의 낮은 수준으로 존재하기 때문에, 정량 분석을 위해서는 시료를 농축하는 과정이 필수적이며 매우 중요하다. 시료의 농축에는 수지 흡착 방법(resin adsorption, RA)과 액-액 추출 방법(용매 추출법, liquid-liquid extraction, LLE)이 가장 널리 사용되어 왔다.

수지 흡착 방법에서 시료의 흡착에는 XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-8 등이, 용출 용매로는 methyl *t*-butyl ether (MTBE), ethyl acetate (EtOAc), acetone 등이 사용되었다.^{2,7,8-11} 이 방법에서는 분석 기기에 따라 2 L에서 20 L까지의 시료가 사용되었으며, 수지의 정제, 시료의 농축 및 용출 과정에 긴 시간이 소요되는 단점이 있다.

Diethyl ether를 유기 용매로 48 시간 연속 액-액 추출(continuous liquid-liquid extraction, CLLE)하여 얻은 농축액과 XAD-4나 XAD-8 수지로 추출한 농축액에 대한 변이원성은 유사하게 나타나,¹² 두 방법 간의 추출 효율은 크게 다르지 않은 것을 알 수 있었다. 액-액 추출 방법으로 MX를 추출하는 데에는 dichloromethane (DCM), diethyl ether, MTBE, EtOAc 등의 유기 용매

가 사용되었다.¹³⁻¹⁶ 그렇지만, 이 방법에서는 적은 부피(0.1-1.2 L)의 시료를 분별 깔때기로 추출하기 때문에, 시료의 부피와 분석에 사용되는 기기에 따라 검출 한계가 결정되며, 효율적인 추출을 위해서는 많은 양의 용매를 사용해야 하는 단점이 있다.

물 시료로부터 추출한 후 농축한 시료 중 MX는 GC로 분석하기 전에 유도체를 만드는데, 가장 널리 사용되는 방법은 농축 시료를 2% 또는 5% H_2SO_4 in CH_3OH (MeOH)의 존재 하에서 60-70 °C에서 가열하여 methyl화 하는 것이다.^{5,7,9,11,17} 또한 methyl화를 위해 14% BF_3 in MeOH를 첨가한 후 12 시간 이상 가열하기도 하였다.^{13,15} MeOH 대신에 다른 알코올(isopropanol, isobutanol, *sec*-butanol, *n*-butanol 등)을 사용하여 유도체를 만들었을 때 감도가 약 10 배 정도 증가한다고 보고하였다.^{18,19} 또한 일부 연구에서는 *N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSFTA)를 사용하여 trimethylsilyl MX 유도체를 만들기도 하였다.¹⁶ 위와 같이 다양한 유도체화 방법들이 제시되었지만, 그 중에서도 methyl화가 가장 널리 사용되고 있다.

위와 같이 MX의 분석을 위해서는 많은 양의 시료와 긴 전처리 시간이 필요하다. 따라서 이 연구에서는 물 시료를 감압회전증발기를 사용하여 농축한 후에 액-액 추출하고, methyl 유도체를 만든 후에 GC-MS로 정량 분석함으로써, 더 적은 시료를 사용하여 더 짧은 시간에 MX를 분석하고자 하였다. 분석 방법의 효율성을 검증하기 위해 기존의 수지 흡착 방법과 비교하였으며, 확립된 방법을 일부 정수장과 수돗물 시료에 대해 적용하였다.

2. 방 법

2.1. 재료 및 시약

MX 표준물질은 Wako (Tokyo, Japan)에서, 대체표준 물질(surrogate standard, SS)로 사용된 mucobromic acid (MBA)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)에서 구입하였다. 이 두 물질은 acetonitrile (ACN, Fairfield, USA)에 녹여 2,000 mg/L의 농도로 제조한 후 영하 20 °C에서 보관하였다. 수지 흡착제로 사용된 XAD-7HP (20-60 mesh, Rohm & Haas Inc., Philadelphia, USA)는 길이 50 cm, 직경 3.5 cm의 유리관 칼럼(Omnifit, Inc., Danbury, USA)에 넣어 사용하였다. 물 시료의 도입 및 용출에는 Masterflex Easy Load pump (Cole-Parmer, Vernon Hills, USA)를 사용하였다. 분석 물질의 유도체화에 사용된 황산(H_2SO_4)과 MeOH, 액-액 추출에서

용매로 사용된 EtOAc는 Fluka Chemical (Buchs, Switzerland)에서, sodium sulfate (Na_2SO_4)와 MTBE는 Junsei Chemical (Tokyo, Japan)의 것을 구입하여 사용하였다.

2.2. 수지 흡착 방법

XAD-7HP 수지는 Soxhlet 장치를 사용하여 MeOH와 ACN으로 각각 48 시간씩 정제한 후 하루 동안 상온에서 건조하였다. 건조한 수지 100 mL를 유리관에 넣어 MX의 흡착에 사용하였다. 초순수 또는 물 시료 20 L에 대체표준물질 용액(200 mg/L)을 5 μL 가한 후(50 ng/L), 진한 황산으로 pH를 2에 맞추었다. 물 시료를 유속 3.3 mL/min으로 칼럼에 통과시켜 분석 물질을 흡착시켰다. 질소 가스를 시료 도입의 흐름과 반대 방향으로 유리관에 20분 동안 흘려 주어 수지를 건조한 후, ACN 100 mL를 용매로 사용하여 3.3 mL/min의 유속으로 흘려 주어 목적 성분을 용출했다. 용출액은 감압회전증발기(HS 200, Hahnshin S&T Co., Bucheon, Korea)와 질소 가스로 농축하였고, 3 mL의 MTBE에 재용해한 후 15 mL 원심분리관으로 옮겨 질소 가스로 1 mL까지 농축하였다.

2.3. 액-액 추출 방법

초순수 또는 물 시료 4 L에 대체표준물질 용액(200 mg/L)을 2 μL 가한 후(100 ng/L), 30 °C에서 감압회전증발기를 사용하여 400 mL로 농축하였다. 1 L의 분별 깔때기로 옮긴 농축 시료에 EtOAc 100 mL와 Na_2SO_4 70 g을 가한 후, Taitec사의 strong shaker SR-D(Koshigaya, Japan)를 사용하여 250 rpm에서 60분 동안 흔들며 주었다. 유기 용매 층을 비커에 옮긴 후, 100 mL의 EtOAc를 사용하여 추출 과정을 한번 더 반복하였다. EtOAc 추출액은 Na_2SO_4 (5 g)로 건조한 후 여과하였다. 여과액은 감압회전증발기로 농축하였고, 3 mL의 MTBE에 재용해한 후 15 mL 원심분리관으로 옮겨 질소 가스로 1 mL까지 농축하였다.

2.4. 유도체화 및 기기 분석

농축 시료 1 mL가 들어있는 원심분리관에 10% H_2SO_4 in MeOH 용액 1 mL를 넣은 후, 수욕조에서 60 °C에서 1시간 동안 가열하였다. 용기를 식힌 후 10% NaHCO_3 용액 1 mL를 가하고, Na_2SO_4 0.5 g과 MTBE 3 mL를 가한 후 vortex mixer로 1분 동안 추출하였다. 상층 2 mL를 취하여 5 mL의 vial에 옮긴 후 소량의 Na_2SO_4 를 첨가하였고, 질소 가스로 용매를

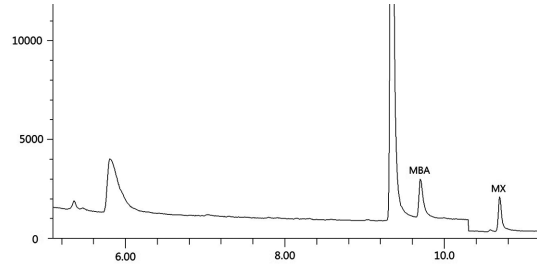


Fig. 1. A gas chromatogram of mucobromic acid (MBA) and 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-5H-furan-2-one (MX). The mass spectrometer was operated in SIM mode.

제거한 후 0.2 mL의 MTBE로 재용해하고, GC-MS에 2 μL 를 주입하였다.

제조된 분석 시료는 Agilent 7890 GC-5975C MS (EI mode)를 사용하여 분석하였다. 칼럼으로는 길이 30 m \times 직경 0.25 mm \times 필름 두께 1 μm 의 DB-5 (J&W Scientific, Santa Clara, USA)을 사용하였고, 이동상으로는 유속 1 mL/min의 헬륨을 사용하였으며, 시료는 splitless 방식으로 주입하였다. 질량 분석기의 m/z 범위는 35-400으로 정하였고, selected ion monitoring (SIM) 방식으로 정량 분석하였다. 오븐의 온도 조건은 100 °C에서 5분 동안 머무르고, 250 °C까지 분당 10 °C로 올려주고 7분 동안 머무르도록 하였다. 정량 분석을 위해 MBA에 대해서는 m/z 191을, MX에 대해서는 m/z 199, 201 및 203을 선택하였다. Fig. 1에는 한 개의 수돗물 시료에 대한 크로마토그램을 나타냈다.

2.5. 먹는물 시료 중 MX의 농도 분포

2008년 10월에 강원도 춘천에 있는 정수장 두 곳의 처리수(Trt 1과 Trt 2)와 한 곳의 정수장으로부터 각각 약 3, 12 및 20 km 떨어진 지점들(Tap 1-1, 1-2 및 1-3)로부터 수돗물을 채취하였다. 또한 2009년 2월에 강원도 홍천 및 원주에서 각각 3 개씩의 수돗물 시료를 채취하였다. 채취한 시료에는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 g을 첨가하여 시료 중 잔류염소를 제거하였으며, 실험실로 운반 후 2일 이내에 감압회전증발기로 농축하여 액-액 추출법을 따라 분석하였다. 농축 전까지 시료는 4 °C에서 보관하였다.

2.6. 정도 관리

검량선은 다섯 농도 수준(10, 25, 50, 75 및 100 ng/L)에서 바탕 시료(초순수)에 표준물질을 주입한 후 모든 전처리 및 분석 절차에 따르는 procedural standard

calibration에 따라 작성하였다. 회수율(recovery)과 반복성(repeatability)은 30 ng/L에 대해 7개의 시료를 분석하여 구하였다. 방법검출한계(method detection limit, MDL)는 S/N 비 3을 기준으로 하여 그 값을 추정 후, 이의 3 배에 해당하는 농도에 대해 7개의 시료를 만들어 분석하여 얻은 반응의 표준편차에 3.14를 곱하여 구하였다. 또한 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 이 표준편차에 10을 곱하여 구하였다. 이를 수식으로 나타내면,

$$MDL = t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \times s$$

$$LOQ = t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \times s$$

여기에서,

n : 반복 측정 횟수

α : 유의수준

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$: 신뢰수준 99%에서 $n-1$ 자유도에 대한 student's t 값 (n 이 7일 때, $t = 3.14$)

s : 7개 반복 측정값의 표준편차

3. 결과 및 고찰

3.1. 수지 흡착 방법과 액-액 추출의 비교

Table 1에는 수지 흡착 방법과 액-액 추출 방법 간의 QA/QC 결과, 총 분석 시간 및 사용한 시료의 부피를 비교하였다. 액-액 추출 방법의 회수율은 73.8%로 수지 흡착 방법의 회수율(38.1%)보다 약 2배 높았다. 또한 액-액 추출 방법의 반복성(RSD, %)은 2.2%로 수지 흡착 방법의 RSD(4.9%)보다 좋았다. 액-액 추출 방법과 수지 흡착 방법의 정량한계는 각각 10 ng/L 및 14 ng/L로 거의 유사한 수준이었다. 속슬랫 추출 장치를 사용하여 수지를 정제하는데 소요되

Table 1. Comparison of resin adsorption and liquid-liquid extraction for the extraction of MX from water

	Resin adsorption	Liquid-liquid extraction
Recovery (%) ^{a)}	38.1	73.8
RSD (%) ^{b)}	4.9	2.2
Method detection limit (ng/L)	4.2	3.1
Limit of quantification (ng/L)	14	10
Total analysis time (h)	~98	~10
Sample volume (L)	20	4

^{a)}Average of seven replicate measurements for 30 ng/L.

^{b)}Relative standard deviation of seven replicate measurements for 30 ng/L.

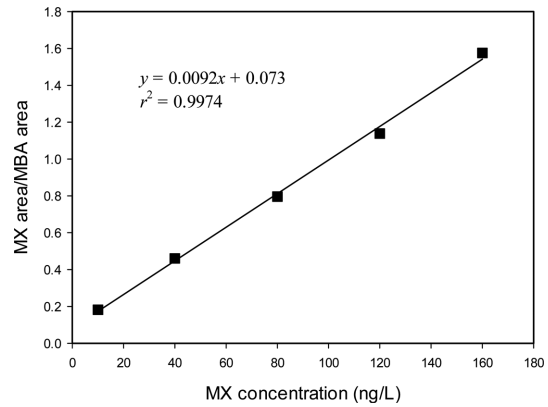


Fig. 2. A calibration curve for quantitative determination of MX in chlorinated water following liquid-liquid extraction. The MX concentration was plotted against the ratio of MX area and MBA area.

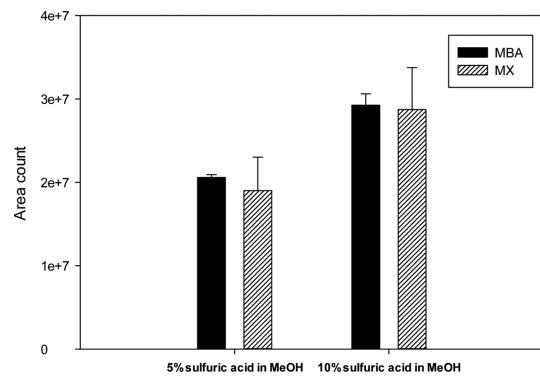


Fig. 3. Comparison of area counts for MBA and MX in gas chromatograms between 5% sulfuric acid in MeOH and 10% sulfuric acid in MeOH as derivatizing agents for methylation.

는 시간을 포함하여 수지 흡착 방법으로 분석할 경우 시료 당 약 98시간의 시간이 소요되었고, 물 시료를 농축하는 시간을 포함하여 액-액 추출 방법으로 분석할 경우에는 시료 당 약 10시간이 소요되었다. 분석 표준물질(MX)과 대체표준물질(MBA)을 초순수 4 L에 주입한 후, 모든 실험 절차에 따라 분석하여 검출기로부터 얻은 반응의 비를 MX의 농도에 대해 작성한 검량선의 결정계수(r^2)는 0.9974로 비교적 좋은 직선성을 나타냈다.

이 연구 결과를 통해 물 시료로부터 MX를 추출하기 전에 시료 농축 과정이 효율적으로 이루어진다면, 액-액 추출 방법은 시간과 효율 면에서 기존에 흔히 사용되어 왔던 수지 흡착 방법을 대체할 수 있다는

Table 2. Concentrations of MX in treated water and tap water samples^{a)}

Sample type	Sample ID	Concentration MX (ng/L)
Treated water	Trt 1	90.6
	Trt 2	36.0
Average±SD		63.0±38.2
Tap water	Tap 1-1	30.0
	Tap 1-2	19.0
	Tap 1-3	14.3
	Tap 2-1	12.9
	Tap 2-2	13.2
	Tap 2-3	14.1
	Tap 3-1	19.2
	Tap 3-2	19.3
	Tap 3-3	18.4
Average±SD		18.9±0.6

^{a)}Each of treated samples (Trt 1 and Trt 2) was collected from two water treatment plants in Chuncheon, and nine tap water samples were collected from Chuncheon, Hongcheon, and Wonju (three from each region), Kangwon-do.

것을 알 수 있었다. 이 연구에서 물 시료 4 L를 0.4 L로 10 배 농축하는 과정에는 약 6시간의 시간이 소요되었다. MX는 열에 대해 안정한 화합물이 아니기 때문에,⁸ 상온에 가까운 온도인 30 °C에서 농축해 다소 긴 시간이 소요되었다. 따라서 효율적으로 물 시료를 농축할 수 있는 방법(예, 역삼투)을 사용한다면, 분석 시간을 크게 단축시켜 효율적으로 분석할 수 있을 것으로 생각한다.

이 연구에서는 MX의 methyl 유도체를 만들기 위해 10% H₂SO₄ in MeOH를 사용했는데, 이는 기존의 2% 또는 5% H₂SO₄ in MeOH에 비해 더 높은 효율로 methyl화 반응을 일으켰다. Fig. 3은 100 ng/L의 농도 수준에 대해 5%와 10%의 유도체화 시약의 효율을 비교한 결과, MBA 및 MX 모두에 대해 10%에서의 면적이 5%에 대한 면적의 약 1.5 배 높았다.

액-액 추출 방법에서 회수율은 물과 추출 용매 사이에서 MX의 분배 계수에 의해 결정되기 때문에, 용매의 비율이 증가함에 따라 MX의 회수율은 증가한다. 현실적인 상황을 고려하여 물과 용매의 부피 비를 5:1로 하여 두 번 추출하였을 경우, MTBE에 대해서는 83%, 그리고 EtOAc에 대해서는 94%의 회수율을 나타냈다.¹⁴ DCM을 용매로 사용하였을 경우에는 MX가 흔히 측정되는 농도 범위 내에 있는 10 및 50 ng/L에 대해 약 52%의 회수율을 보였다.¹³ 이 연구에서는 농

축한 물 시료 400 mL에 대해 추출 용매로 EtOAc를 100 mL 사용하였고(물:용매=4:1), 두 번 추출하여 74%의 양호한 회수율과 2.2%의 좋은 반복성을 얻었다. 반면에 수지 흡착 방법을 사용할 경우, 연구자에 따라 회수율이 크게 달라서, 최소 18%에서 최대 90%의 넓은 분포를 나타내, 실험 시 세심한 주의와 기술이 필요함을 알 수 있다.^{2,10,11}

액-액 추출법에서 정량한계를 낮추는 방법은 물 시료의 부피를 증가시키거나 고감도의 검출기를 사용하는 것이다. 대부분의 기존 연구에서는 0.1-1.2 L 범위의 물 시료를 별도의 농축 과정 없이 추출하였고,¹²⁻¹⁵ 분석 장비로는 GC-low resolution MS (LRMS),¹² GC-high resolution MS (HRMS),¹³ GC-ECD,¹⁴ GC-triple quadrupoleMS/MS (QqQ-MS/MS)¹⁵ 등을 사용하였다. 특히 GC-QqQ-MS/MS를 이용한 방법에서는 500 mL의 물 시료를 50 mL의 DCM으로 추출하여 MX에 대한 방법검출한계를 0.3 ng/L까지 얻을 수 있었다.¹⁵ 그렇지만, 이러한 분석 장비는 고가이기 때문에 일반 실험실에서는 범용적으로 사용될 수 없는 한계가 있다. 따라서 정성 및 정량분석을 동시에 할 수 있는 GC-LRMS를 사용하여 이 정도의 낮은 수준까지 도달하려면, 최소 20-30 L의 시료를 분석해야 한다. 따라서 액-액 추출 방법을 도입하기 전에 시료를 효율적으로 농축하기 위한 기술 및 시스템을 개발하는 것이 앞으로 필요하다.

3.2. 현장 시료 분석

이 연구에서 확립한 액-액 추출 방법을 사용하여 염소를 소독제로 사용하는 일부 정수장의 처리수와 수도꼭지에서 채취한 물 시료 중 MX의 농도를 측정하였다.

춘천 지역 두 정수장에서 채취한 시료 Trt 1과 Trt 2에서 MX의 농도는 각각 90.6과 36.0 ng/L이었고 평균은 63.0 ng/L이었다. 반면에, 세 지역에서 채취한 수도물에서의 농도는 13-30 ng/L이었으며, 평균은 18.9 ng/L이었다. 이러한 농도 수준은 유럽 및 북미에서의 농도에 비하면 낮은 편이지만,^{4,7} 일본, 중국, 우리나라 등의 아시아 지역에서의 농도와는 유사한 수준이었다.⁸⁻¹⁰

정수장에서의 MX의 농도가 수도꼭지에서의 농도보다 높은 것은 MX가 염소 소독의 결과 생성되는 초기의 부산물이라는 것을 암시한다. 또한 생성된 MX는 pH 조건에 따라 안정성이 달라지는데, 중성의 pH에서는 시간에 따라 서서히 분해되는 것으로 알려져 있다.⁸ 따라서 초기에 생성된 MX가 수도관에서 공급되는 동

안에 분해되어 그 농도가 감소하는 것을 추정할 수 있다. 그렇지만 아직까지 이에 대한 연구는 거의 수행되지 않았다. 물 소비에 따른 인체 건강 영향을 연구할 경우에는 반드시 이에 대한 것을 고려하여야 한다. MX는 pH 2 정도의 산성 조건에서는 비교적 안정하기 때문에, MX를 물로부터 추출하고자 할 경우에는 이러한 낮은 pH 조건 하에서 실시할 것을 추천하고 있다.¹⁴

4. 결 론

이 연구에서는 기존에 물 중 MX의 분석을 위한 추출에 널리 사용해 온 수지 흡착 방법을 대체할 방법으로 유기 용매를 이용한 액-액 추출 방법을 확립하였다.

액-액 추출 방법의 단점인 높은 정량한계를 극복하기 위하여 추출 전에 감압회전증발기를 사용하여 물 시료를 4 L에서 400 mL로 농축하였다. 농축한 시료는 100 mL의 ethyl acetate를 용매로 사용하여 2번 반복 추출한 후 MX methyl 유도체를 만들어 GC-MS (SIM mode)로 분석하였다.

이 분석 방법으로 얻은 74%의 회수율과 2% 대의 좋은 반복성과 10 ng/L의 정량한계는 20 L 내외의 많은 양의 시료를 사용하는 기존의 수지 흡착 방법을 대체할 만하였다. 오히려 회수율과 반복성은 액-액 추출법이 더 좋았으며, 무엇보다도 총 분석 시간이 기존에 비해 크게 단축되었다.

따라서 액-액 추출 방법에서 물 시료를 농축하는 방법을 개선한다면, 기존의 수지 흡착 방법보다 총 분석 시간 및 경제적인 면에서 훨씬 더 뛰어나, 물 중의 MX를 효율적으로 분석하게 될 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. S. D. Richardson and C. Postigo, Chapter 4, In 'Emerging Organic Contaminants and Human Health - The Handbook of Environmental Chemistry 20', Vol. 20, p. 93, D. Barceló, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2012.
2. J. R. Meier, R. B. Knohl, W. E. Coleman, H. P. Ringhand, J. W. Munch, W. H. Kaylor, R. P. Streicher and F. Kopfler, *Mut. Res.*, **189**, 363-373 (1987).
3. A. Smeds, T. Vartiainen, J. Mki-Paakanen and L. Kronberg, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1033-1039 (1997).
4. L. Kronberg and R. F. Christman, *Sci. Total Environ.*, **81/82**, 219-230 (1989).
5. L. Kronberg and T. Vartiainen, *Mut. Res.*, **206**, 177-182 (1988).
6. D. P. Samsonov, E. M. Pasyukova and G. V. Bornovalova, *J. Anal. Chem.*, **57**, 513-517 (2002).
7. J. M Wright, J. Schwartz, T. Vartiainen, J. Mki-Paakanen, L. Altshul, J. J. Harrington and D. W. Dockery, *Environ. Health Perspect.*, **110**, 157-164 (2002).
8. S. W. Krasner, H. S. Weinberg, S. D. Richardson, S. J. Pastor, R. Chinn, M. J. Scilimenti, G. D. Onstand and A. D. Thurston Jr., *Environ. Health Perspect.*, **40**, 7175-7185 (2006).
9. N. Kinae, C. Sugiyama, M. Y. Nasuda, K. Goto, K. Tokumoto, M. Furugori and K. Shimoi, *Water Sci. Technol.*, **25**, 333-340 (1992).
10. Z. Huixian, X. Xu, Z. Jinqi and Z. Zhen, *Chemosphere*, **30**, 2219-2225 (1995).
11. E.-A. Yoo and J. Won, *Anal. Sci. Technol.*, **19**, 290-300 (2006).
12. T. Vartiainen, A. Liimatainen, S. Jskelinen and P. Kauranen, *Water Res.*, **7**, 773-779 (1987).
13. M. J. Charles, G. Chen, R. Kanniganti and D. Marbury, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1030-1035 (1992).
14. A. L. Rezemini, J. M. Vaz and L. R. F. Carvalho, *J. Chromatogr. A*, **972**, 259-267 (2002).
15. G. D. Onstad and H. S. Weinberg, *Anal. Chim. Acta*, **534**, 281-292 (2005).
16. C. Planas, F. Ventura, J. Caixach, J. Martn and R. Boleda, *Talanta*, **144**, 145-156 (2015).
17. J. Hemming, B. Holmbom, M. Reunanen and L. Kronberg, *Chemosphere*, **15**, 549-556 (1986).
18. J. Nawrocki, P. Andrzejewski, L. Kronberg and H. Jelen, *J. Chromatogr. A*, **790**, 242-250 (1997).
19. J. Nawrocki, P. Andrzejewski, L. H. Jele and E. Wasowicz, *Water Res.*, **35**, 1891-1896 (2001).