

## GC/MS-SIM 방법에 의한 수돗물 중 알킬페놀, 클로로페놀과 비스페놀 A의 ppt 정량

김 협

국립상주대학교, TIC

### Part-Per-Trillion Level Determination of Alkylphenols, Chlorophenols and Bisphenol A using GC/MS-SIM in Tap Water Samples

Hyub Kim

Technology Innovation Center, Sangju National University, Sangju 742-711, Korea

#### ABSTRACT

A new technique was proposed for the determination of alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A in tap water samples. The sample preparation consists of a solid phase extraction (SPE) of alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A from a water sample with XAD-4 and subsequent conversion to isobutyloxycarbonyl (isoBOC) derivatives or *tert*-butyldimethylsilyl (TBDMS) derivatives for sensitive analysis with the GC/MS-SIM mode.

The recoveries were 86.6~105.2% (isoBOC derivatization) and 97.6~484.5% (TBDMS derivatization), respectively.

The limit of quantitation of alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A for SIM were 0.001~0.050 µg/l (isoBOC derivatization) and 0.003~0.050 µg/l (TBDMS derivatization). The SIM responses were linear with the correlation coefficient varying 0.9755~0.9981 (isoBOC derivatization), and 0.9908~0.9996 (TBDMS derivatization). When these methods were applied to tap water samples, the range of concentrations were 22.8~31.3 ng/l in 2,4-dichlorophenol, 28.6~70.3 ng/l in pentachlorophenol, 15.2~17.4 ng/l in *t*-butylphenol, 10.8~13.2 ng/l in *t*-octylphenol and 17.6~36.3 ng/l in bisphenol A, respectively.

**Key words** : solid phase extraction, isoBOC derivatization, TBDMS derivatization

#### 서 론

지난 수년동안 사람과 야생동물의 내분비계 장애 혹은 교란을 유발시키는 “내분비계장애물질”에

대한 관심이 증가하였다. 내분비계장애물질의 영향으로는 인간에 있어서 고환 암과 난소 암의 발병 증가와 정자 수 감소, 여성화, 면역기능 감소와 조류, 어류와 포유류에서는 부화율과 출생율 감소를 들 수 있다 (Vom Saal *et al.*, 1998).

이러한 내분비계장애물질에는 농약, polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins, plasticizers, pharma-

※ To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-54-530-5149, E-mail: khlyj@sangju.ac.kr

ceuticals, nonionic surfactants가 있다(SPEED 98/JEA, 1998; Illinois EPA Endocrine Disruptors, 1996).

이 중 자연에서 농약의 분해과정 시, 정수처리 과정 중 염소소독 시, 플라스틱, 염료, 약품, 향 산화제와 농약공장에서 부산물 혹은 불순물로 발생하여 내분비장애 효과 있다고 알려진 페놀류에는 알킬페놀류, 클로로페놀류와 비스페놀 A의 11종의 페놀류가 있다(SPEED 98/JEA, 1998; Illinois EPA Endocrine Disruptors, 1996).

특히, 정수처리 과정 중 부산물로 발생하여, 낚은 수도관 및 볼 탱크를 통하여 인간의 생활에 소모 되는 수도물 중에 클로로페놀류(Rodriguez *et al.*, 1997)와 비스페놀 A가(Shin *et al.*, 2001) 검출된다 고 보고되었다.

이들 페놀류의 수질시료 중 검출한계는 0.01 µg/L (노닐페놀은 0.1 µg/L) 이내가 되도록 규정(SPEED 98/JEA) 하고 있는 반면, 현재까지 개발된 분석방법들은 1회 분석으로 이러한 페놀들 몇몇 종류만을 target 화합물로 검출할 수 있어 11종의 페놀 모두를 동시에 profiling 할 수 있는 방법이(김 등, 2002; Heberer *et al.*, 1997) 미미하며, 검출한계가 너무 높은 단점을 가지고 있다(Penalver *et al.*, 2002; Shin *et al.*, 2001; Helaleh *et al.*, 2001; Rodriguez *et al.*, 1997). 이러한 단점을 극복한 1회 분석으로 11종 페놀류의 동시분석과 검출한계를 만족하는 동시에 false positive peak로 인한 peak 인식 시 오인으로 인한 오판을 줄일 수 있는 분석법의 개발이 시급한 실정이다.

수질시료에서 이들 페놀류의 분석을 위한 추출방법으로는 액체-액체 추출방법(liquid-liquid extraction, LLE) (Shin *et al.*, 2001; Helaleh *et al.*, 2001; EPA method 625, 1976) 및 고체상 추출(solid phase extraction, SPE) (김 등, 2003; 김 등, 2002; Kim *et al.*, 2000; Wissiack *et al.*, 2002; Heberer *et al.*, 1997; Rodriguez *et al.*, 1997) 등 다양한 추출법이 개발되었다.

이 중 최근 개발된 SPE는 소량의 용매를 사용하여 극미량의(ppt level) 원하는 화합물만을 높은 회수율로 선택적으로 추출할 수 있으므로 실리카 젤, 플로리실, XAD-수지 및 알루미늄 컬럼이 대표적으로 사용되었다(Masque *et al.*, 1998; Heberer *et al.*, 1997).

환경 시료 중 낮은 휘발성과 극성이 강한 hydrox-

yl기로 인한 분석시 발생하는 낮은 감도와 peak 끌림 현상을 극복하여 극미량 수준의 페놀류를 검출하기 위해서는 유도체화 방법이 도입되어야 한다. 일반적으로 페놀류의 유도체화 반응으로는 phenolic-OH의 활성수소를 silylation(김 등, 2003; 김 등, 2002; Heberer *et al.*, 1997), acylation(Masque *et al.*, 1998; Achilli *et al.*, 1995), cyanomethylation(Shin *et al.*, 2001), benzylation(Johnson *et al.*, 1973)과 isobutoxycarbonylation(김 등, 2003; 김 등, 2002; Kim *et al.*, 2000)을 이용하여 비극성 functional group으로 전환하고 있다.

Acylation, cyanomethylation과 benzylation은 강한 염기성 수용액에서 phenolate 이온 형태로서만 반응이 이루어지기 때문에 산화에 약한 ppt 수준의 페놀류들에 있어서 유도체화 반응의 재현성이 떨어지는 단점이 있으므로 보통 ppb 수준의 분석방법으로 많이 사용되었다(Penalver *et al.*, 2002; Shin *et al.*, 2001; Helaleh *et al.*, 2001; Rodriguez *et al.*, 1997).

반면, silyl유도체는 *tert*-butyldimethylsilyl(TBDMS) 유도체가 수분에 강하며 GC 및 mass spectrometry(MS) 분석 성질이 우수하고 유도체화 반응의 재현성도 매우 높으므로 최근에는 ppt 수준의 분석방법으로 많이 사용하였다(Heberer *et al.*, 1997).

그러나 acylation, cyanomethylation, benzylation, silylation은 전처리 과정인 추출과 컬럼 clean-up 이후에 남아있는 페놀류 및 극미량의 matrix에 의한 phenolic-OH functional group 뿐만 아니라 hydroxyl-OH functional group과도 반응하여 false positive peak가 발생하는 단점을 가지고 있다(김 등, 2003). 최근, 이러한 단점을 보완하기 위하여 페놀류의 phenolic-OH와 선택적으로 반응하는 isobutoxycarbonylation를 많은 matrix를 포함하는 환경시료 분석시 이용하고 있다(김 등, 2002; 김 등, 2003).

페놀류의 검출 분석기기로는 gas chromatograph(GC), high performance liquid chromatograph(HPLC), GC/mass spectrometer(GC/MS) 및 LC/mass spectrometer(LC/MS)(EPA method 625, 1976; Lee *et al.*, 1989; Boyd *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 1987; Lee *et al.*, 1984; Moder *et al.*, 1997; Yergey *et al.*, 1990)가 많이 사용되어졌으나, 최근 일본 "Speed

98 방법”(SPEED 98/JEA, 1998)과 미국 “EPA 방법”(EPA method 625, 1976)에서는 다 성분 페놀류의 분석장비로 분해능이 높은 GC/MS-SIM(selected ion monitoring) 방법을 선호하고 있다. 그러나 보통 GC/MS-SIM 방법은 하나의 peak에 대하여 머무름 시간과(retention time, RT) 2개 혹은 3개의 선택이온을 선정하여 ion ratio로 정성을 한 후, 그 중 1개의 이온으로 정량하는 방식을 취하고 있으므로 false positive peak에 의한 peak 인식시 오인으로 인한 오판을 할 가능성이 매우 높다고 보고되었다(김 등, 2003).

이러한 오판을 방지하고자 미국 분석화학회(Association of Official Analytical Chemists, AOAC)에서는 2가지 이상의 서로 다른 분석방법을 사용하여 비교하도록 규정하고 있다.

본 연구에서 정확한 정성 및 정량분석법으로 사용되어지는 GC/MS-SIM 방법을 사용하여 수질시료 중 ppt 농도의 알킬페놀류, 클로로페놀류와 비스페놀 A를 서로 다른 분석방법인 isoBOC 유도체화 분석방법과 TBDMS 유도체화 분석방법을 사용하여 표준 수질시료에서 isoBOC 유도체화 된 페놀들과 TBDMS 유도체화 된 페놀들의 정량검출한계(limit of quantitation, LOQ)와 회수율, 표준편차를 검토한 후, 서울, 원주, 대전, 대구 및 전주의 아파트에 공급되는 실제 수돗물 중 내분비장애 효과가 있다고 추정되는 11종의 페놀류들을 isoBOC 유도체화 TBDMS 유도체 분석방법으로 동시 분석하여 비교 정량하였다.

## 실험 및 방법

### 1. 시약

본 연구에 사용된 모든 용매는 MERCK사(Germany)의 잔류 농약 분석용을 사용하였으며, 분석 대상 물질 9종의 페놀 표준물질과 내부표준물질로 사용한 phenanthrene-d<sub>10</sub>, bisphenol A-d<sub>16</sub>는 Sigma-Aldrich사(Milwaukee, WI, USA)로부터 구입하였다. 4-n-hexylphenol 및 4-n-heptyphenol은 TCI사(Tokyo, Japan)와 Acros사에서 구입하였다.

유도체화 시약은 N-methyl-N-(tert-butyl-dimethylsilyl)-trifluoroacetamide (MTBSTFA) 용액을 Pierce사(Rockford, IL, USA), isobutylchloroformate

(isoBCF) 용액은 Acros사(Belgium)로부터 구입하였으며, triethylamine (TEA)은 Junsei사(Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다.

흡착제로 사용한 20~60 mesh의 AMBERLITE XAD-4 수지는 Sigma사(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다.

### 2. 수질시료

표준 수질시료로는 Water for chromatography를 MERCK사(Germany)에서 구입하여 사용하였다. 수돗물 시료로는 우리나라를 경기도, 강원도, 충청도, 경상도, 전라도의 5개 권역으로 나누어 각 권역별 대표적인 도시인 서울, 원주, 대전, 대구 및 전주의 아파트를 선택하여 수도꼭지에서 직접 채취하였다. 모든 시료는 세척된 채취 병을 수돗물로 3회 이상 세척한 후 채취하여 사용하였으며, 채취 후 14일 이내에 분석하였다.

### 3. 페놀 표준원액 및 내부 표준원액 조제

11종의 페놀 표준물질들 각각을 1 mg/ml의 농도가 되도록 아세토니트릴에 용해시켜 원액을 만든 후 각각의 원액에서 일정량을 취하고 희석시켜 50 µg/ml 농도의 페놀 혼합 표준용액을 조제하였다. 표준용액은 0°C 이하의 냉동고에 보관하면서 사용하였다. Phenanthrene-d<sub>10</sub>과 비스페놀 A-d<sub>16</sub>는 1 mg/ml의 농도가 되도록 아세토니트릴에 용해시켜 원액을 만든 후, 각각 100 µg/ml와 50 µg/ml의 농도가 되도록 아세토니트릴에 용해시켜 내부표준용액으로 사용하였다.

### 4. 수질시료 전처리 및 정량분석한계 실험

1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 pH 2로 조절한 수질시료 2 L에 페놀 혼합 표준 원액 100 ng/L를 첨가하고, 내부 표준 물질로서 비스페놀 A-d<sub>16</sub> 용액 1 µg/L를 첨가 하였다. 아세토니트릴, 메탄올, n-헥산, 증류수, pH 2 물 각각 20 ml로 세척한 0.5 g XAD-4 컬럼에 분당 5 ml의 유속으로 수질시료가 통과할 수 있도록 하였다. 통수가 끝난 후 고체상 추출 장치[solid-phase extractor (IST, UK)]를 이용하여, XAD-4 컬럼을 낮은 진공 상태(120~250 mm Hg)로 과량의 수분을 제거한 후, 10분간 질소 가스를 불어 주면서 잔여

수분을 완전히 제거시켰다. 수분이 제거된 XAD-4 컬럼에 아세토니트릴 5 ml를 5분간 정체시킨 후, 분당 0.5 ml 이하의 속도로 용출시켰다. 이 조작을 1회 반복하고 아세토니트릴층을 합하여 균질화하게 혼합한 후, 다시 5 ml씩 각각 분취하여 isoBOC 유도체화 반응 시료와 TBDMS 유도체화 반응 시료의 전처리액으로 하였다. 화학 유도체 방법에 의해 유도체화 한 후, 신호 대 잡음 비가 각각의 페놀에 대하여 2.5~5정도되는 농도까지 계속 반복하여 페놀 혼합표준용액을 희석하여 각각을 3개의 표준 수질시료 2 L에 첨가하여 실험하였다.

## 5. 화학 유도체 방법

### 1) isoBOC 유도체

위의 전처리 과정을 거친 isoBOC 유도체 반응 전처리액 5 ml를 테프론 코팅된 마개를 지닌 2 ml reacti-vial (Pierce Co., USA)에 triethylamine 40  $\mu$ l를 첨가한 후, pressure gas blowing concentrator (EYELA, JAPAN)에서 질소가스를 불어넣어 농축을 하면서 옮겼다. 약 40  $\mu$ l로 농축한 후, 다시 triethylamine 30  $\mu$ l를 첨가한 후 isobutylchloroformate 20  $\mu$ l를 첨가하였다. 이 용액을 5~200°C까지 조정할 수 있는 pressure gas blowing concentrator에서 100°C로 1시간 동안 가열한 다음 실온에서 식혔다. 유도체가 완료된 후 0.1  $\mu$ g/ $\mu$ l의 phenanthrene-d<sub>10</sub> 10  $\mu$ l를 첨가하였다.

### 2) TBDMS 유도체

위의 전처리 과정을 거친 TBDMS 유도체 반응 전처리액 5 ml를 테프론 코팅된 마개를 지닌 2 ml reacti-vial에 triethylamine 50  $\mu$ l를 첨가한 후, pressure gas blowing concentrator에서 질소가스를 불어넣어 농축을 하면서 옮겼다. 약 50  $\mu$ l로 농축한 후, N-methyl-N-(tert-butyl dimethylsilyl)-trifluoroacetamide 40  $\mu$ l를 첨가하였다. 이 용액을 pressure gas blowing concentrator에서 100°C에서 1시간 동안 가열한 다음 실온에서 식혔다. 유도체가 완료된 후 0.1  $\mu$ g/ $\mu$ l의 phenanthrene-d<sub>10</sub> 10  $\mu$ l를 첨가하였다.

## 6. 회수율 측정 실험

표준 혼합물 100 ng을 전처리 과정 없이 상기와

동일한 방법으로 희석 및 isoBOC 유도체화 및 TBDMS 유도체를 실시하여 GC/MS-SIM으로 분석한 후, 표준 수질시료 2 L에 100 ng/L의 농도로 첨가된 각각의 페놀류를 페놀류에 대하여 흡착력이 우수하고 탈착이 용이한 것으로 판명된(김 등, 2002) 20~60 mesh의 AMBERLITE XAD-4 수지를 사용하여 위와 동일한 방법으로 전처리 및 isoBOC 유도체화 방법 혹은 TBDMS 유도체화 방법을 거친 후 회수율을 알아보았다. 5개 권역의 실제 아파트 수돗물에 있어서는 pH 2로 조절한 각각의 수돗물 시료 2 L에 내부 표준 물질로서 비스페놀 A-d<sub>16</sub>을 1  $\mu$ g/L 첨가하여 위와 동일한 전처리 방법을 거친 뒤 GC/MS-SIM으로 분석하였다.

## 7. 표준검정곡선의 작성

검정 범위는 각 물질별로 표준물질을 혼합한 5개의 검정용 표준 혼합물(5, 20, 100, 200, 400 ng)을 만들었다. 이 혼합물에 비스페놀 A-d<sub>16</sub> 1  $\mu$ g를 넣고 유도체화 방법에 따라 isoBOC 유도체 혹은 TBDMS 유도체화하고 내부 표준물질로 사용한 phenanthrene-d<sub>10</sub> 용액 1  $\mu$ g를 첨가한 후 GC/MS-SIM로 분석하여 시료별 검정곡선을 얻었다.

## 8. 분석기기

수질시료 중 11종 페놀류를 측정하기 위한 GC/MS로는 HP-6890 plus 기체 크로마토그래피와 HP 5970 MS Chemstation이 연결된 5973 Network 질량 분석기(Agilent Technologies, USA)로 구성되어 있는 것을 사용하였다. GC/MS 분석을 위한 컬럼은 DB-5MS cross linked 5% phenyl methylsilicon fused-silica capillary column (30 m  $\times$  0.25 mm I.D., 0.25  $\mu$ m film thickness)을 사용하여, 이온원과 직접 연결하였다. 오븐 온도는 처음에 60°C에서 1분 동안 머물게 한 후 1분당 10°C씩 올려 280°C까지 올리고 20분 동안 머물게 하였다.

시료 1  $\mu$ l를 비분할(splitless) 주입법을 사용(purge delay time 0.7분) 주입하였다. 운반기체는 헬륨(99.999%)을 사용했고, 유속은 0.9 ml/min로 흘러주었다. 시료 주입구의 온도, 연결 부분의 온도, 이온원의 온도는 각각 260, 230, 200°C로 맞추었다.

이온화 전압을 70 eV를 가하여 특정 질량을 가지는 이온만 선택하여 검출하는 방법(selected ion

**Table 1.** Selected ion groups of phenols for GC/MS-SIM mode analysis

| Compound                     | Time range (min) |             | Selected ion ( <i>m/z</i> ) |                    |
|------------------------------|------------------|-------------|-----------------------------|--------------------|
|                              | isoBOC           | TBDMS       | isoBOC                      | TBDMS              |
| 2,4-dichlorophenol           | 13.50~16.50      | 12.50~16.00 | 164, 162                    | 221, 219           |
| 4- <i>t</i> -butylphenol     | 13.50~16.50      | 12.50~16.00 | 150, 135                    | 264, 151           |
| 4- <i>n</i> -butylphenol     | 13.50~16.50      | 12.50~16.00 | 150, 107                    | 264, 207           |
| phenanthrene-d <sub>10</sub> | 13.50~16.50      | 12.50~16.00 | 188                         | 188                |
| 4- <i>n</i> -pentylphenol    | 16.50~18.80      | 12.50~16.00 | 164, 107                    | 278, 221           |
| 4- <i>n</i> -hexylphenol     | 16.50~18.80      | 12.50~16.00 | 178, 107                    | 292, 235           |
| 4- <i>t</i> -octylphenol     | 16.50~18.80      | 16.00~20.50 | 235, 135                    | 320, 249           |
| 4- <i>n</i> -heptylphenol    | 16.50~18.80      | 16.00~20.50 | 192, 107                    | 306, 249           |
| pentachlorophenol            | 18.80~26.00      | 20.50~26.00 | 268, 266                    | 358, 357           |
| nonylphenol                  | 18.80~26.00      | 16.00~20.50 | 320, 220, 149, 135          | 334, 277, 263, 249 |
| 4- <i>n</i> -octylphenol     | 18.80~26.00      | 16.00~20.50 | 206, 107                    | 320, 263           |
| bisphenol A-d <sub>16</sub>  | 26.00~30.00      | 20.50~26.00 | 242, 224                    | 470, 453           |
| bisphenol A                  | 26.00~30.00      | 20.50~26.00 | 228, 213                    | 456, 441           |

monitoring, SIM)을 사용하여 분석하였다. SIM 방법에서 사용된 이온들은 각 화합물의 특성 이온을 선택하였고 (Table 1), 이들의 감도를 높이기 위하여 머무름 시간 (retention time)에 따라 isoBOC 유도체화는 4개의 그룹으로 TBDMS 유도체화는 3개의 그룹으로 나누어 검색하였다.

## 9. 계산

직선성 실험, 표준 수질시료 회수율 및 수돗물 시료에서 검출된 페놀류들은 내부표준물질로 사용한 phenanthrene-d<sub>10</sub>과 각 페놀간의 상대적 peak 면적 비를 이용하여 직선성, 회수율과 농도를 계산하였다.

실제 수돗물 시료의 회수율은 수돗물 시료 내부 표준물질로 사용한 phenanthrene-d<sub>10</sub> 면적과 비스페놀 A-d<sub>16</sub> 면적 간의 면적 비를 이용하여 회수율을 계산하였다.

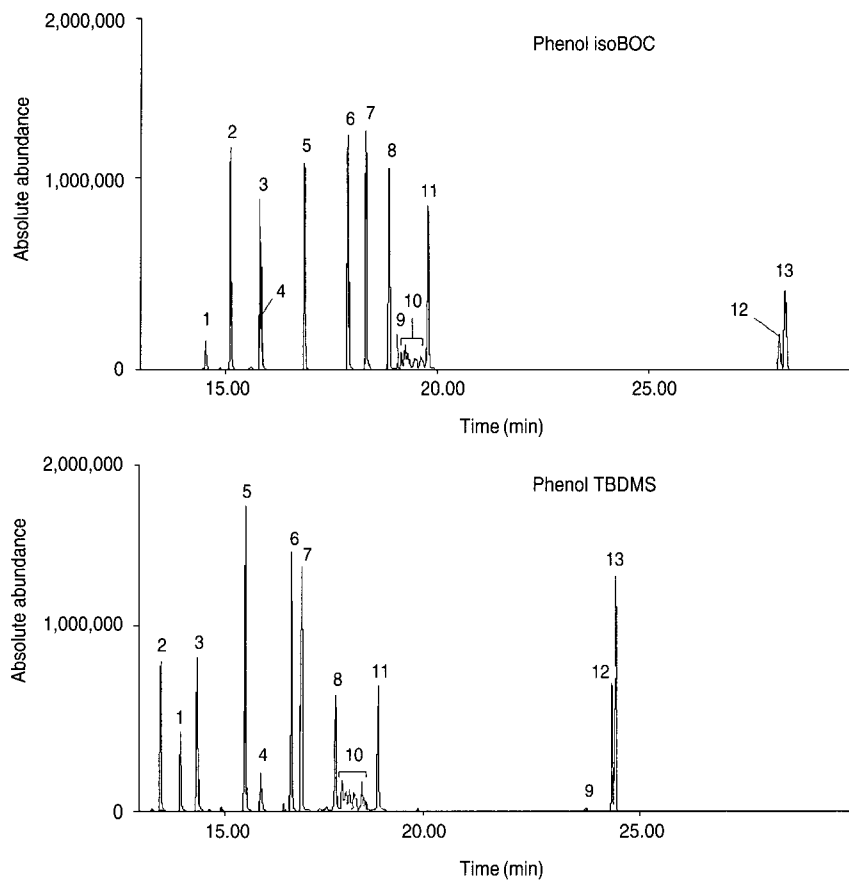
11종의 페놀류에 대한 정량은 1종 페놀 peak에 대하여 2개의 ion을 선정하여 그 중 감도가 큰 ion 1개로 정량을 한 반면, 노닐페놀의 경우 *n*-형태와 *tert*-형태가 동시에 존재하는 혼합물 노닐과 페놀을 알킬화 반응하여 *o*-위치와 *p*-위치에 1:3으로 합성하므로 많은 isomer가 존재한다. IsoBOC 유도체화 반응이나 TBDMS 유도체화 반응 이후에도 여러개의 peak가 검출되므로 노닐페놀을 정량할 때는 반드시 각각의 molecular ion과 isoBOC 유도체화 반응이나 TBDMS 유도체화 반응의 특징적인

ion을 반드시 확인하여야 하며, 정량시에도 확인 ion 이외에 *n*-형태와 이보다 독성이 10배 정도 강한 *tert*-형태의 정량이온을 동시에 정량하여야 한다. IsoBOC 유도체화 반응의 경우 노닐페놀 ion을 *m/z* 320과 220에서 ion을 확인한 후, *m/z* 135와 149에서 각각 6개의 ion을 동시 정량하였으며, TBDMS 유도체화 반응에서는 *m/z* 334와 277에서 ion을 확인한 후, *m/z* 263과 249에서 각각 6개의 ion을 동시 정량하였다 (Table 1).

## 결과 및 고찰

본 실험에서 11종 페놀류에 대한 isoBOC 유도체와 TBDMS 유도체의 GC/MS 분석결과는 (Fig. 1) 이전 보고한 연구와 같이 (김 등, 2002) isoBOC 유도체 분석방법과 TBDMS 유도체화 분석방법의 경우 각각 1~50 ppt와 3~50 ppt의 상호 보완적인 정량분석한계를 보여주고 있으며, 페놀류에 대한 전자충돌방식 (electron impact, EI)에 의한 질량 스펙트럼은, isoBOC 유도체인 경우 alkyloxy carbonyl기가 떨어져 나간 후, 알킬페놀의 경우 benzylic 위치의 알킬기가 떨어져 나간 이온이 기준 ion으로 나타난다. 반면, TBDMS 유도체인 경우에는 *tert*-butyl기와 여기서 떨어져 나온 methyl기의 [M-57]<sup>+</sup>와 [M-15]<sup>+</sup>의 특징적인 ion으로 나타난다.

표준 수질시료로 Water for chromatography를 사용하여 isoBOC 유도체화 분석방법과 TBDMS 유도



**Fig. 1.** Total ion chromatograms of 11 phenols as isoBOC derivatized phenols (upper trace) and TBDMS derivatized phenols (lower trace). Peaks identity as follow: 1. 2,4-dichlorophenol, 2. 4-*t*-butylphenol, 3. 4-*n*-butylphenol, 4. phenanthrene- $d_{10}$  (internal standard), 5. 4-*n*-pentylphenol, 6. 4-*n*-hexylphenol, 7. 4-*t*-octylphenol, 8. 4-*n*-heptylphenol, 9. pentachlorophenol, 10. nonylphenol, 11. 4-*n*-octylphenol, 12. bisphenol A- $d_{16}$  (internal standard), 13. bisphenol A

체화 분석방법에 대한 11종 각각의 페놀에 대한 회수율과 정량분석한계를 검토하여 본 결과, Table 2에서와 같이 회수율은 isoBOC 유도체화 분석방법은 86.6~105.2%이었고, 3회 분석시 표준편차 10% 이내의 양호한 결과를 보인 반면, TBDMS 유도체화 분석방법은 97.6~484.4% 이었고, 3회 분석시 표준편차 10% 이상의 결과를 보였다. 이러한 결과는 서론에서 언급하였듯이 중이시료와(김 등, 2003) 마찬가지로 표준 수질시료에서도 낮은 농도(100 ng/l) 범위에서는 matrix의 영향으로 인하여 각각의 TBDMS 유도체화 된 페놀류와 additive 효과로 회수율이 높게 검출된 것으로 생각되며, 실제 수돗물 시료의 분석에서는 isoBOC 유도체 분석방법과

TBDMS 유도체화 분석방법으로 분석한 후 isoBOC 유도체화 분석방법의 결과 값을 인용하였으며, TBDMS 유도체화 분석방법의 결과 값을 참고 값으로 하였다.

실제 수돗물 시료에 있어서의 회수율 측정은 내부 표준물질인 비스페놀 A- $d_{16}$ 와 syringe 내부표준물질인 phenanthrene- $d_{10}$ 이 isoBOC 유도체인 경우 이온 크로마토그램  $m/z$  224와  $m/z$  188에서 잘 나타났으며, TBDMS 유도체인 경우  $m/z$  453과  $m/z$  188에서 잘 나타났다. 이들의 내부 표준물질간의 peak 면적 비를 계산하여 전체적인 회수율을 측정하여 isoBOC 유도체화 분석방법은 85.2~118.7%의 결과를 얻었으며, TBDMS 유도체화 분석방법은 86.0

~97.8%로 각각의 유도체화 분석방법은 ppt (part per trillion) 수준에서 모두 US EPA에서 권고한 85% 이상의 회수율을 보였다 (Table 4).

페놀류의 정량분석을 위하여 각각의 페놀을

**Table 2.** Recoveries and limit of quantitation for alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A extracted from reference water samples using GC/MS-SIM

| Compound                  | Recovery (%)                   |                               | Limit of quantitation (ppt) |                    |
|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|
|                           | isoBOC <sup>a</sup><br>(% rsd) | TBDMS <sup>b</sup><br>(% rsd) | isoBOC <sup>c</sup>         | TBDMS <sup>d</sup> |
| 2,4-dichlorophenol        | 93.8 (6.8)                     | 97.6 (10.3)                   | 6                           | 25                 |
| 4- <i>t</i> -butylphenol  | 87.6 (2.6)                     | 142.7 (7.5)                   | 1                           | 50                 |
| 4- <i>n</i> -butylphenol  | 92.2 (8.3)                     | 102.4 (3.8)                   | 2                           | 13                 |
| 4- <i>n</i> -pentylphenol | 88.6 (2.8)                     | 104.0 (3.2)                   | 1                           | 3                  |
| 4- <i>n</i> -hexylphenol  | 101.3 (4.7)                    | 107.5 (2.8)                   | 1                           | 3                  |
| 4- <i>t</i> -octylphenol  | 86.6 (3.9)                     | 110.4 (5.3)                   | 1                           | 13                 |
| 4- <i>n</i> -heptylphenol | 88.0 (5.7)                     | 116.0 (4.7)                   | 1                           | 25                 |
| pentachlorophenol         | 95.0 (7.8)                     | 484.4 (11.3)                  | 6                           | 25                 |
| nonylphenol               | 95.1 (8.2)                     | 119.4 (2.6)                   | 50                          | 50                 |
| 4- <i>n</i> -octylphenol  | 105.2 (5.2)                    | 97.8 (5.5)                    | 1                           | 3                  |
| bisphenol A               | 93.0 (4.1)                     | 107.1 (5.4)                   | 2                           | 3                  |

<sup>a,b</sup>A aqueous spiked with alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A (100 ng/l)

<sup>c</sup>limit of quantitation for phenol-OisoBOC derivatives

<sup>d</sup>limit of quantitation for phenol-OTBDMS derivatives

<sup>a,b,c,d</sup>I.S. : phenanthrene-d<sub>10</sub>

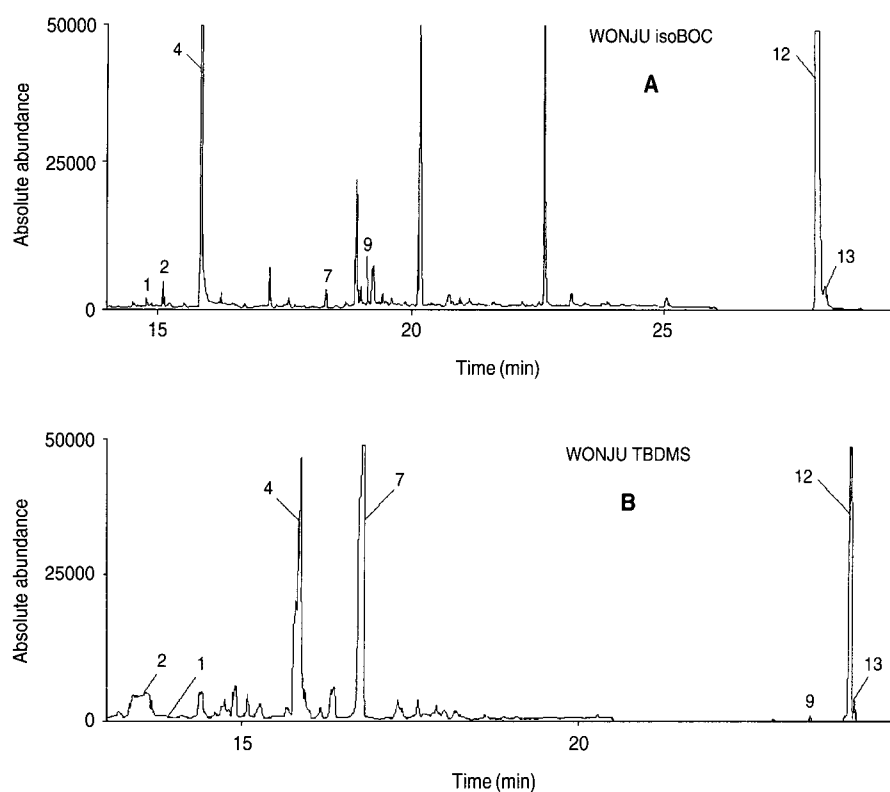
10~400 ng 범위에서 5 point의 직선성을 구하였으며, 이때 각 화합물의 ion chromatogram에서 나타난 peak와 내부표준물질인 phenanthrene-d<sub>10</sub>의 peak의 면적 비로 나타내어 최소자승법으로 검정 곡선을 작성하여 Table 3에 실었다. Table 3에서 보듯이, 위 농도범위에서 모든 페놀류는 isoBOC 유도체화 분석방법은 0.9717~0.9995이었으며, TBDMS 유도체화 분석방법은 0.9842~0.9980으로 두 분석방법 모두 양호한 결과를 보였다.

위 실험 방법을 우리나라 5개 대도시의 아파트 수돗물 시료에 적용하여 얻은 결과 (Fig. 2, Table 4) 클로로페놀류인 2,4-디클로로페놀의 경우 대전을 제외한 서울, 원주, 대구와 전주지역의 아파트 수돗물 모두에서 규정 검출한계 이상으로 검출된 반면, 펜타클로로페놀은 원주, 대전과 전주 지역의 아파트의 수돗물에서만 규정 검출한계 이상의 결과 값을 보였다. 이러한 결과에서 2,4-디클로로페놀은 정수장에서 염소소독시 발생하는 클로로페놀류가 잔류되는 것으로 생각되는 반면, 펜타클로로페놀은 각 지역별 상수로 이용하고 있는 하천의 잔류농약의 영향으로 생각되며, isoBOC 유도체화 분석방법과 TBDMS 유도체화 분석방법의 결과 값의 차이는 TBDMS 유도체화 분석방법의 matrix의 간섭으로 인한 잘못된 결과 값으로 생각된다. 알킬페놀류의 경우에는 각 지역별 상수로 이용하고 있는 하

**Table 3.** Linear regression analysis of relative response against relative weights of phenols as isoBOC and TBDMS derivatives

| Compound                  | isoBOC                       |          |                         | TBDMS           |          |                         |
|---------------------------|------------------------------|----------|-------------------------|-----------------|----------|-------------------------|
|                           | Regression line <sup>a</sup> |          | Correlation coefficient | Regression line |          | Correlation coefficient |
|                           | <i>m</i>                     | <i>b</i> |                         | <i>m</i>        | <i>b</i> |                         |
| 2,4-dichlorophenol        | 0.0003                       | -0.0054  | 0.9717                  | 0.0004          | 0.0049   | 0.9978                  |
| 4- <i>t</i> -butylphenol  | 0.0015                       | 0.0027   | 0.9920                  | 0.0006          | 0.0011   | 0.9922                  |
| 4- <i>n</i> -butylphenol  | 0.0009                       | 0.0013   | 0.9961                  | 0.0012          | 0.0017   | 0.9885                  |
| 4- <i>n</i> -pentylphenol | 0.0014                       | -0.0012  | 0.9962                  | 0.0018          | 0.0030   | 0.9980                  |
| 4- <i>n</i> -hexylphenol  | 0.0016                       | 0.0011   | 0.9995                  | 0.0017          | -0.0066  | 0.9938                  |
| 4- <i>t</i> -octylphenol  | 0.0022                       | -0.0114  | 0.9863                  | 0.0034          | 0.8175   | 0.9980                  |
| 4- <i>n</i> -heptylphenol | 0.0012                       | -0.0055  | 0.9915                  | 0.0016          | -0.0096  | 0.9945                  |
| pentachlorophenol         | 5E-6                         | -7E05    | 0.9833                  | 0.0003          | 0.0042   | 0.9922                  |
| nonylphenol               | 0.0004                       | -0.0034  | 0.9931                  | 0.0007          | 0.0075   | 0.9842                  |
| 4- <i>n</i> -octylphenol  | 0.0016                       | -0.0106  | 0.9888                  | 0.0012          | -0.0062  | 0.9905                  |
| bisphenol A               | 0.0020                       | -0.0344  | 0.9774                  | 0.0013          | -0.0148  | 0.9918                  |

<sup>a</sup>*m* = Slope = relative mass response = mean peak area ratio of phenol × mass of I.S./mass of phenol; *b* = *y*-intercept; *r* = correlation coefficient  
Calibration range: 5~400 ng



**Fig. 2.** Total ion chromatograms of the extracts of tap water samples after isoBOC derivatization (A) and TBDMS derivatization (B). Peaks identity as follow: 1. 2,4-dichlorophenol, 2. 4-*t*-butylphenol, 4. phenanthrene- $d_{10}$  (internal standard), 7. 4-*t*-octylphenol, 9. pentachlorophenol, 12. bisphenol A- $d_{16}$  (internal standard), 13. bisphenol A

**Table 4.** Concentration of target compounds in tap water samples and recovery

| Compound                  | isoBOC <sup>a</sup> |                   |       |         |       |        | TBDMS <sup>b</sup> |       |       |         |       |        |
|---------------------------|---------------------|-------------------|-------|---------|-------|--------|--------------------|-------|-------|---------|-------|--------|
|                           | Ref. <sup>c</sup>   | Seoul             | Wonju | Daejeon | Daegu | Jeonju | Ref.               | Seoul | Wonju | Daejeon | Daegu | Jeonju |
| 2,4-dichlorophenol        | ND <sup>d</sup>     | 23.9 <sup>e</sup> | 22.8  | ND      | 31.3  | 24.5   | ND                 | 18.8  | 19.4  | ND      | 27.7  | 21.1   |
| 4- <i>t</i> -butylphenol  | 15.5                | ND                | 17.0  | 17.4    | 15.2  | ND     | - <sup>f</sup>     | -     | -     | -       | -     | -      |
| 4- <i>n</i> -butylphenol  | ND                  | ND                | ND    | ND      | ND    | ND     | ND                 | ND    | ND    | ND      | ND    | ND     |
| 4- <i>n</i> -pentylphenol | ND                  | ND                | ND    | ND      | ND    | ND     | ND                 | ND    | ND    | ND      | ND    | ND     |
| 4- <i>n</i> -hexylphenol  | ND                  | ND                | ND    | ND      | ND    | ND     | ND                 | ND    | ND    | ND      | ND    | ND     |
| 4- <i>t</i> -octylphenol  | 10.8                | ND                | 13.2  | ND      | (8.3) | (8.9)  | 17.3               | ND    | 19.4  | ND      | 11.5  | 11.9   |
| 4- <i>n</i> -heptylphenol | ND                  | ND                | ND    | ND      | ND    | ND     | ND                 | ND    | ND    | ND      | ND    | ND     |
| pentachlorophenol         | ND                  | ND                | 70.3  | 32.5    | ND    | 28.6   | ND                 | 83.5  | 112.0 | 93.0    | 202.0 | 106.6  |
| nonylphenol               | ND                  | ND                | ND    | ND      | ND    | ND     | ND                 | ND    | ND    | ND      | ND    | ND     |
| 4- <i>n</i> -octylphenol  | ND                  | ND                | ND    | ND      | ND    | ND     | ND                 | ND    | ND    | ND      | ND    | ND     |
| bisphenol A               | 21.1                | 25.0              | 36.0  | 36.3    | 21.3  | 17.6   | 21.1               | 26.6  | 44.5  | 36.7    | 21.5  | 17.7   |
| recovery (%) <sup>g</sup> | 85.2                | 97.6              | 113.3 | 118.7   | 101.9 | 95.8   | 87.4               | 86.0  | 92.5  | 87.9    | 94.9  | 97.8   |

<sup>a,b</sup>I.S. : phenanthrene- $d_{10}$ , <sup>a,b</sup>A aqueous sample spiked with bisphenol A- $d_{16}$  (1  $\mu$ g/l), <sup>c</sup>Ref. : reference water sample, <sup>d</sup>ND : not detected, <sup>e</sup>Value : ng/l, <sup>f</sup>- : matrix peak, <sup>g</sup>I.S. : bisphenol A- $d_{16}$



천의 생활하수의 영향으로 생각된다. 반면, 비스페놀 A의 경우에는 isoBOC 유도체화 분석방법과 TBDMS 유도체화 분석방법 모두 17.6~36.3 ng/l과 17.7~44.5 ng/l의 규정 검출한계 이상의 결과 값을 보였다. 이러한 결과는 Shin 등(Shin *et al.*, 2001)의 논문과 비교하여 볼 때, 아마도 플라스틱 재질로 되어있는 낡은 수도관과 물탱크에서 비스페놀 A가 지속적으로 유출되는 것으로 생각되며, 본 연구에서의 결과 값과 10배 정도 높게 차이가 나는 것은 채취 지역(충남 공주), 채취시기, 채취 방법이 다른 수질시료에 기인한 이유라고 생각된다.

이러한 isoBOC 유도체화 방법과 TBDMS 유도체화 방법은 ppt 수준의 낮은 검출 한계에서 peak 인식 시 오인으로 인한 오판을 줄이고 환경 수질시료에 대한 정확한 정량분석을 할 수 있었다.

## 결 론

수질시료 중 내분비장애물질로 알려진 11종 페놀류를 SPE로 전처리하여 isoBOC 유도체화 분석 방법 방법과 TBDMS 유도체화 분석방법으로 낮은 검출 한계 (ppt 수준)에서 성공적으로 분석할 수 있었으며, isoBOC 유도체화 분석방법과 TBDMS 유도체화 분석방법에서는 대체로 85% 이상의 높은 회수율을 보여주었다. 또한 실제 시료분석에 있어서 isoBOC 유도체화 분석방법은 상대적으로 방해물질에 의한 선택성을 높일 수 있는 반면, TBDMS 유도체화 분석방법 방법은 false positive peak가 발생하였다.

AOAC에서 요구하는 peak 인식 시 오인으로 인한 오판을 줄이고자 서로 다른 두 가지 이상의 분석방법으로 분석하여 검증을 하도록 되어있는 규정에 따라 환경 수질시료에서 극 미량의 내분비장애 물질들을 분석함에 있어 isoBOC 유도 방법과 TBDMS 유도체 방법을 상호 보완적으로 적용함으로써, 낮은 농도(ppt)에서 peak 인식 시 오인으로 인한 오판을 줄일 수 있었다. IsoBOC 유도 방법과 TBDMS 유도체 방법을 상호 보완적으로 적용은 실제 현장에서 환경 시료의 rapid profiling analysis를 하여 환경 모니터링 및 risk assessment의 분석 방법으로 유용하게 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

- 김 협, 홍종기, 김용화, 김경례. 기체 크로마토그래피/질량 분석기를 이용한 field-screening 적용을 위한 알킬페놀류, 클로로페놀류 및 비스페놀 A의 isoBOC 유도체, TBDMS 유도체와 US EPA 방법의 비교, 분석과학회지 2002; 15(3): 196-213.
- 김 협, 김진호 기체 크로마토그래피/질량분석기를 이용한 종이류 중 알킬페놀류, 클로로페놀류 및 비스페놀 A 정량, 환경독성학회지 2003; 18(1): 45-55.
- Achilli G, Cetrino GP, d'Eril GM and Bird S. Simultaneous determination of 27 phenols and herbicides in water by high-performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical detection, J. Chromatogr. A 1995; 697: 357-362.
- Boyd ThJ. Identification and quantification of mono-, di- and trihydroxybenzenes (phenols) at trace concentrations in seawater by aqueous acetylation and gas chromatographic-mass spectrometric analysis, J. Chromatogr. 1994; 662: 281-292.
- EPA method 625, Base/Neutrals and acids; <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test>
- Heberer T and Stan HJ. Detection of more than 50 substituted phenols as their *t*-butyldimethylsilyl derivatives using gas chromatography-mass spectrometry, Analytica Chimica Acta 1997; 341: 21-34.
- Helaleh MIH, Takabayashi Y, Fujii S and Korenaga T. Gas chromatographic-mass spectrometric method for separation and detection of endocrine disruptors from environmental water samples, Analytica Chimica Acta 2001; 428: 227-234.
- Illinois EPA Endocrine Disruptors Strategy; <http://www.nihs.go.jp/hse/enviro/illiepatable.html>.
- John AF. Accelerated solvent extraction : An evaluation for screening of soils for selected U.S. EPA semivolatle organic priority pollutants, Environ. Sci. Technol. 1997; 31: 1120-1127.
- Kim K-R and Kim H. Gas chromatographic profiling and screening for phenols as isobutoxycarbonyl derivatives in aqueous samples, J. Chromatogr. A 2000; 866: 87-96.
- Lee HB, You RLH and Fowle PJA. Chemical derivatization Analysis of Phenols. Part VI. Determination of chlorinated phenolics in Pulp and paper effluents, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1989; 72(6): 979-984.
- Lee HB, Stokker YD and Chau ASY, Analysis of Phenols by Chemical Derivatization. V. Determination of Pentachlorophenol and 19 Other Chlorinated Phenols in Sedi-

- ments, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1987; 70(6): 1003–1008.
- Lee HB, Weng LD and Chau ASY, Chemical Derivatization Analysis of Pesticide Residues. IX. Analysis of Phenol and 21 Chlorinated Phenols in Natural Waters by Formation of Pentafluorobenzyl Ether Derivatives, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1984; 67(6): 1086–1091.
- Masque N, Pocurull E, Marce RM and Borrull F. Determination of eleven priority EPA phenolics at ng L<sup>-1</sup> levels by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with UV and electrochemical detection, *Chromatographia* 1998; 47: 176–182.
- Moder M, Schrader S, Franck U and Popp P. Determination of phenolic compounds in water by solid-phase micro extraction, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997; 357: 326–332.
- Penalver A, Pocurull E, Borrull F and Marce RM. Solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography to determine phenolic compounds in water samples, *J. Chromatogr. A* 2002; 976: 382–390.
- Rodriguez I, Mejuto MC, Bollain MH and Cela R. Evaluation of two solid-phase extraction procedures for the preconcentration of chlorophenols in drinking water, *J. Chromatogr. A* 1997; 786: 285–292.
- Shin H-S, Park C-H, Park S-J and Pyo H-S. Sensitive determination of bisphenol A in environmental water by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection after cyanomethylation, *J. Chromatogr. A* 2001; 912: 119–125.
- SPEED 98/JEA; <http://www.eic.or.jp/eanet/e/end/sp98.html>. Validation Requirements; <http://www.aoac.org>
- Vom Saal FS, Cooke PS, Buchanan DL, Palanza P, Thayer KA, Nagel SC, Parmigiani S and Weshons WV. *Texicol. Ind. Health* 1998; 14: 239.
- Wissiac R and Rosenberg E. Universal screening method for the determination of US environmental protection agency phenols at the lower ng l<sup>-1</sup> level in water samples by on-line solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry within a single run, *J. Chromatogr. A* 2002; 963: 149–157.
- Yergey AL, Edmonds CG, Lewis IAS and Vestal ML. *Liquid Chromatography/Mass Spectrometry*, Plenum Press, New York 1990.