Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2017;36(3):154-160. Korean
Published online 2017 September 28. https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.3.25

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

Open Access

GC-MS를 이용한 하천수 중 Bisphenol계 화합물의 동시분석 및 모니터링

김지현[1], 최정희[2], 강태우[1*], 강태구[1], 황순홍[1], 심재한[3*]

[1]국립환경과학원 영산강물환경연구소, [2]국립환경과학원 자연환경연구과, [3]전남대학교 농업생명과학대학 농식품생명화학부

Simultaneous Determination and Monitoring of Bisphenols in River Water using Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Jihyun Kim[1], Jeong-Heui Choi[2], Tae-Woo Kang[1*], Taegu Kang[1], Soon-Hong Hwang[1] and Jae-Han Shim[3*]
([1]Yeongsan River Environmental Research Center, National Institute of Environmental Research, Gwangju 61011, Korea, [2]Natural Environment Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea, [3]Division of Applied Bioscience and Biotechnology, College of Agriculture and Life Sciences, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea)

Received: 5 July 2017/ Revised: 14 September 2017/ Accepted: 21 September 2017

ORCID
Tae-Woo Kang
http://orcid.org/0000-0002-5021-2330

Jae-Han Shim
http://orcid.org/0000-0002-5361-2903

Abstract

BACKGROUND: This study was carried out to establish an efficient sample preparation for the simultaneous determination of bisphenols (BPs) in river water samples using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Sample preparation was examined with conventional extraction methods, such as solid-phase extraction (SPE) and liquid-liquid extraction (LLE), and their efficiency was compared with validation results, including linearity of calibration curve, method detection limit (MDL), limit of quantification (LOQ), accuracy, and precision.

METHODS AND RESULTS: The BPs (bisphenol A, BPA; bisphenol B, BPB; bisphenol C, BPC; bisphenol E, BPE; bisphenol F, BPF; bisphenol S, BPS) were analyzed using GC-MS. The range of MDLs by SPE and LLE methods was 0.0005～0.0234 μg/L and 0.0037～0.2034 μg/L, and that of LOQs was 0.0015～0.0744 μg/L and 0.0117～0.6477 μg/L, respectively. The calibration curve obtained from standard solution of 0.004～4.0 μg/L (SPE) and 0.016～16 μg/L (LLE) showed good linearity with r^2 value of 0.9969 over. Accuracy was 93.2～108% and 97.4～120%, and precision was 1.7～4.6% and 0.7～6.5%, respectively. The values of MDL and LOQ resulted from the SPE method were higher than those from the LLE method, particularly those values of BPA were highest among the BPs. Based on the results, the SPE method was applied to determine the BPs in river water samples. Water samples were collected from mainstream, tributary and sewage wastewater treatment plants (SWTPs) in the Yeongsan river basin. The concentration of BPB, BPC, BPE, BPF and BPS were not detected in all sites, whereas BPA was ranged 0.0095～0.2583 μg/L, which was 0.0166～0.0810 μg/L for mainstreams, 0.0095～0.2583 μg/L for tributaries, 0.0352～0.1217 μg/L for SWTPs.

CONCLUSION: From these results, the SPE method was very effective for the simultaneous determination of BPs in river water samples using GC-MS. We provided that it is a convenient, reliable and sensitive method enough to

*Corresponding author: Tae-Woo Kang
Phone: +82-62-970-3990; Fax: +82-62-970-3999;
E-mail: kangtw@korea.kr
*Co-Corresponding author: Jae-Han Shim
Phone: +82-62-530-2135; Fax: +82-62-530-0219;
E-mail: jhshim@jnu.ac.kr

monitor and understand the fate of the BPs in aquatic ecosystems.

Key words: BPA, GC-MS, Liquid-liquid extraction, Solid-phase extraction, Yeongsan River

서 론

Bisphenol계 화합물은 두 개의 hydroxyphenyl 그룹을 갖고 있는 유기합성 화합물로 무색의 고체이며 유기용매에는 잘 녹으나 물에는 거의 녹지 않는 특성이 있으며(Suzuki *et al.*, 2004; Cho *et al.*, 2016), 대표적인 내분비계 장애물질로 잘 알려져 있다(Park *et al.*, 2012). 이들 중 가장 잘 알려진 화합물은 bisphenol A (BPA)가 있으며, 그 이외에도 bisphenol AF (BPAF), bisphenol AP (BPAP), bisphenol B (BPB), bisphenol C (BPC), bisphenol E (BPE), bisphenol F (BPF), bisphenol P (BPP), bisphenol S (BPS) 그리고 bisphenol Z (BPZ) 등이 있다(Lee *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2017).

BPA는 1890년 처음 합성되어 1967년 이후 에폭시 수지(epoxy resin)와 폴리카보네이트 플라스틱(polycarbonate plastic)의 원료로 사용되었으며, 식료품캔, 병마개, 식품포장재 등 코팅제나 치과용 자재류 등에 다양하게 이용되고 있다(Kawaguchi *et al.*, 2006). BPA는 극소량으로 DNA 손상을 유도시켜 염색체 변이를 일으키는 물질로 알려졌으며, Hunt 등(2003)과 Jin 등(2004)의 연구결과에 의하면 BPA에 노출된 암컷 쥐는 모세포 염색체 이상으로 생식에 영향을 주었다고 보고하였다. BPA는 용해도가 140 mg/L로 수생태계에 쉽게 노출될 우려가 있고, 토양과 호소 또는 해양에 침적되어 흡착된 후 음용수를 통하여 인체로 유입될 수 있기 때문에 하천 환경에서 수질에 대하여 많은 관심을 받고 있다(Lee *et al.*, 2003; Park *et al.*, 2010). 최근에는 하천과 호소에서 BPA뿐만 아니라 BPB, BPC, BPF, BPS 등 다양한 유사체들에 대하여 조사되고 있는 실정이다(Jin and Zhu, 2016).

환경 시료 중 BPA 분석은 액체 및 가스크로마토그래피를 이용하여 활발히 연구되고 있으며, 액체크로마토그래피는 유도체화 반응이 없어 분석 시간을 감소시킬 수 있으나 낮은 분해능과 시료매질에 의한 영향으로 감도가 낮고 정성이 어려운 단점이 있다. 반면, 가스크로마토그래피는 유도체화 반응을 통하여 높은 감도와 정확한 정성이 가능하기 때문에 널리 사용되고 있다(Rudel *et al.*, 1998; Heemken *et al.*, 2001; Helaleh *et al.*, 2001; Kuch and Ballschmiter, 2001; Li *et al.*, 2001; Kawaguchi *et al.*, 2006).

BPA 분석을 위한 전처리 방법은 액액추출법(Liquid-Liquid Extraction, LLE), 고체상추출법(Solid-Phase Extraction, SPE) 및 분자각인고체상추출법(Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction, MISPE) 등 다양한 방법이 있다(Li *et al.*, 2001). LLE법은 수용성 시료에서 가장 많이 활용되는 방법으로 사용되는 용매가 많아 인체 및 환경 유해성 문제가 있으며, 많은 시료량이 필요한 단점이 있는 것으로 알려졌다. 하지만 SPE법은 고체 상태의 흡착제를 사용하여 시료 중에 용존되어 있는 화합물을 흡착시킨 뒤 용매로 분리하는 방법으로 적은 용매량과 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있어 최근에 많이 이용되고 있다(Kawaguchi *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2015).

따라서, 본 연구는 하천수 중 bisphenol계 화합물 6종의 효율적인 동시분석을 위한 전처리 방법을 평가한 후 영산강 수계 15개 지점에 대한 농도 분포 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

표준물질 및 시약

본 연구에 사용된 표준물질인 bisphenol계 화합물 6종(BPA, BPB, BPC, BPE, BPF, BPS) 및 내부표준물질 BPA-D16 (Bisphenol A-D16)은 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)사, SPE법에 사용된 Oasis Hydrophilic Lipophilic Balance (HLB, 200 mg, 6 mL) 카트리지는 Waters (Milford, MA, USA)사, 그리고 LLE법 등 모든 전처리에 사용된 HPLC급의 디클로로메탄(DCM), 메탄올(MeOH) 및 아세톤과 그 이외의 GR급의 시약들은 각각 Burdick & Jackson (Morris Plains, NJ, USA)사와 Junsei Chemical (Tokyo, Japan)사 제품을 구매하여 사용하였다. 유도체화 반응시약은 1% trimethylchlorosilane (TMCS)가 포함된 N,O-Bis (trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA)를 Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA)사 제품을 구매하였고, 증류수는 Milli-Q 초순수 제조장치(Merck Millipore, Darmstadt, Germany)를 이용하였다. 모든 표준물질들은 메탄올에 용해하여 1,000 mg/L의 표준원액을 제조한 후 같은 용매로 적당히 희석하여 표준용액으로 사용하였으며, 이들 용액들은 -18℃ 이하에서 보관하였다.

조사지점

조사지점은 영산강 수계 본류의 상류와 하류사이에 위치한 본류 7개와 농공폐수처리장, 산업 및 공업 단지 등 기타오염원의 영향을 받는 지류 6개 그리고 본류에 직접 영향을 주는 하수종말처리장 2개 지점을 포함하여 총 15개 지점을 선정하였다(Fig. 1). 시료채취는 2016년 9월에 세척된 경질 유리 재질의 갈색병을 사용하였고, 채취 시 현장항목으로 수온, pH 전기전도도, 용존산소 및 탁도를 측정한 후 각 지점의 물리적 수질 상태를 확인하였다(Table 1). 시료는 채취 즉시 실험실로 운반한 후 분석 전까지 4℃ 이하에서 보관하였다.

전처리 방법

전처리 방법은 SPE 및 LLE법으로 추출하여 유도체화 반응 후 bisphenol계 화합물 6종에 대한 동시분석을 비교하였다.

SPE법은 glass microfiber filter (GF5)로 감압 여과한 시료 500 mL에 암모니아 완충용액 5 mL를 가하여 pH 10으로 조절한 후 5.0 mg/L 농도의 내부표준물질 BPA-d16 20 μL을 첨가하여 준비하였다. HLB 카트리지는 증류수, 메

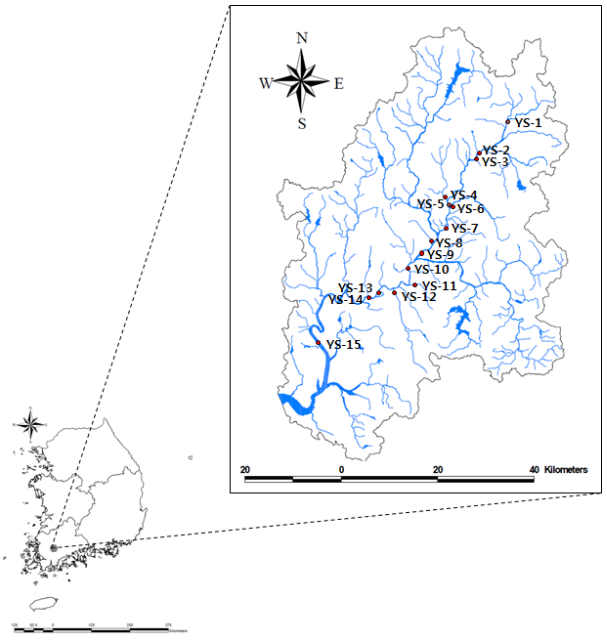

Fig. 1. Sampling sites of mainstreams, tributaries and SWTPs in the Yeongsan river basin.

Table 1. Water quality levels in water samples collected from mainstreams, tributaries and SWTPs in the Yeongsan river basin

Site	Temp. (℃)	pH	DO (mg/L)	EC (μS/cm)	Turbidity (NTU)
YS-1	25.4	7.5	7.4	775	0.6
YS-2	29.1	7.9	7.2	165	4.5
YS-3	26.6	7.3	8.0	213	3.9
YS-4	23.6	8.5	7.7	140	4.2
YS-5	26.0	7.0	6.9	584	0.8
YS-6	26.1	8.1	11.0	322	9.1
YS-7	27.9	8.1	11.3	317	4.4
YS-8	26.6	7.1	7.7	244	5.9
YS-9	28.3	8.8	12.9	270	5.1
YS-10	26.4	7.0	6.6	319	3.8
YS-11	25.9	7.8	9.3	370	10.4
YS-12	27.8	7.5	9.6	260	9.2
YS-13	28.7	7.7	7.4	267	9.3
YS-14	27.2	7.2	9.8	269	7.7
YS-15	27.0	7.4	9.2	565	18.8

탄올, 증류수 각각 4 mL와 pH 10 완충용액 5 mL을 순차적으로 흘려주어 세척하여 활성화하였다. 시료는 활성화하여 준비된 HLB 카트리지에 약 7 mL/min로 통과시킨 후 약 10분 동안 건조하였고, 건조된 HLB 카트리지는 메탄올 8 mL로 용리시켜 질소 농축기로 완전히 건고하였다(Liu *et al.*, 2004). LLE법은 SPE법과 같은 방법으로 내부표준물질과

Table 2. Instrumental conditions for the analysis of BPs using GC-MS

Column	HP-5MS			
Oven temp.	Unit	(℃/min)	Temp. (℃)	Hold (min)
	Initial	-	180	2
	Ramp 1	5	280	10
Inlet temp.	250℃			
Injection mode	splitless			
Injection volume	2 μL			
Transfer line temp.	250℃			
MS source temp.	230℃			
MS quadrupole temp.	150℃			
Electron impact ionization	70 eV			
Carrier gas	Helium			
Carrier flow	0.6 mL/min			

NaCl 30 g을 넣고 DCM 20 mL을 가하여 2분간 흔들어 혼합시켜 정치한 다음 충분히 층 분리가 일어나면 Na_2SO_4로 탈수하여 1차 추출하였다. 이와 같은 과정을 반복하여 2차 추출 후 각각을 혼합하였고, 혼합된 시료는 10 mL를 분취하여 질소 농축기로 완전히 건고하였다(Jin *et al.*, 2004).

SPE 및 LLE법으로 건고된 시료는 유도체화 반응 시약 1% TMCS가 포함된 BSTFA 50 μL를 가하여 용해하여 60℃ 항온수조에서 40분 동안 반응시킨 후 실온에서 냉각시켰다(Gatidou *et al.*, 2007). 냉각된 시료는 아세톤을 첨가하여 200 μL가 되도록 조제한 다음 실린지 필터(PTFE-lipophilic)로 여과한 후 GC-MS로 분석하였다.

GC-MS 분석

GC-MS는 가스크로마토그래프(Agilent 6890N, CA, USA)와 질량분석기 (Agilent 5973N, CA, USA)로 구성된 것을 사용하였다. 분석 컬럼은 길이 30 m, 내경 0.25 mm, 필름 두께 0.25 μm의 HP-5MS (Agilent, CA, USA)을 사용하였고, 이동상 가스는 헬륨, 유속은 0.6 mL/min, 시료량은 비분할 주입법으로 2 μL을 주입하였으며, 주입구 온도는 250℃이였다. 오븐 온도는 승온 조건으로 180℃에서 2분간 유지 후 5℃/min으로 280℃까지 승온하여 10분간 유지하였으며, 질량분석기를 포함한 분석기기 조건들은 Table 2에 나타내었다. 분석은 특정한 질량을 가지는 이온만을 선택하여 측정하는 방법(selected ion monitoring, SIM)으로 수행하였고, bisphenol계 화합물 6종과 BPA-d16의 정량이온은 각 화합물들의 선택이온들 중 감도가 가장 큰 한 개의 이온만을 선택하여 정량 분석하였다(Table 3).

유효성 검증 및 정도관리

Bisphenol계 화합물 6종의 동시분석을 위한 SPE 및 LLE 전처리 방법의 유효성 검증은 증류수에 표준용액을 첨가한

Table 3. Selected ion monitoring (SIM) parameters of GC-MS

Compounds	Selected ions (*m/z*)	Retention time
BPA	207, 357[a)], 372	12.71
BPB	191, 357, 386	14.00
BPC	221, 385, 400	13.99
BPE	193, 343, 358	12.13
BPF	179, 329, 344	11.63
BPS	182, 379, 394	16.85
BPA-d16	217, 368, 386	12.58

[a)]Selection of underlined ions for quantification.

표준시료를 이용하여 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL), 정량한계(Limit of Quantification, LOQ), 직선성, 정확도 및 정밀도 확인을 통하여 정도관리를 수행하였다.

MDL 및 LOQ 검증을 위한 표준시료는 SPE법인 경우 0.012 μg/L (BPA, BPB, BPC, BPE, BPF)과 0.06 μg/L (BPS), LLE법은 각각 0.048 μg/L와 0.24 μg/L 농도를 조제하여 사용하였다. 조제된 각각의 표준시료는 7회 반복 측정하여 표준편차를 산출한 후 3.14와 10을 곱하여 MDL과 LOQ를 계산하였다. 직선성 검증을 위한 표준시료는 SPE법인 경우 0.004～0.8 μg/L (BPA, BPB, BPC, BPE, BPF)과 0.08～4.0 μg/L (BPS) 그리고 LLE법은 각각 0.16~3.2 μg/L (BPA), 0.016~3.2 μg/L (BPB, BPC, BPF), 0.032~3.2 μg/L (BPE), 0.8~16.0 μg/L (BPS) 범위의 농도로 검량선을 작성하였다. 정확도 및 정밀도 검증은 SPE법인 경우 표준시료 농도를 0.16 μg/L (BPA, BPB, BPC, BPE, BPF)과 0.8 μg/L (BPS), LLE법은 각각 0.64 μg/L와 3.2 μg/L가 되도록 조제한 후 5회 반복 측정하여 수행하였다. 측정된 각각의 농도는 검량선에 내삽하여 계산한 후 회수율을 이용하여 정확도를 평가하였고, 정밀도는 상대표준편차(Relative Standard Deviation, RSD)를 이용하였다. 내부표준물질 BPA-d16은 SPE법 및 LLE법의 모든 표준시료에 각각 0.2 μg/L 및 0.8 μg/L 농도가 되도록 첨가하였다.

결과 및 고찰

유효성 검증

Bisphenol계 화합물 6종의 동시분석을 위한 SPE 및 LLE 전처리 방법에 대한 유효성 검증은 표준시료를 이용하여 MDL, LOQ, 검량선의 직선성, 정확도 및 정밀도로 확인하였다.

SPE 및 LLE 전처리 방법에 의한 MDL 값은 각각 BPA 0.0009 μg/L, BPB 0.0010 μg/L, BPC 0.0006 μg/L, BPE 0.0005 μg/L, BPF 0.0006 μg/L, BPS 0.0234 μg/L와 0.0409, 0.0040, 0.0043, 0.0091, 0.0037, 0.2034 μg/L이었고, LOQ는 각각 0.0030, 0.0032, 0.0018, 0.0015, 0.0018, 0.0744 μg/L와 0.1303, 0.0127, 0.0136, 0.0289, 0.0117, 0.6477 μg/L이었다. 그리고 검량선의 직선성 평가를 위한 표준시료는 각각 0.004~4.0 μg/L 및 0.016~16.0 μg/L 범위의 농도를 사용한 결과, 검량선의 결정계수(r^2)는 모두 0.9969 이상으로 허용할 수 있는 수준인 0.98 이상의 만족한 결과를 얻었으나, 전처리 방법이 달라 서로 상이한 직선성 범위를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 정확도는 각각 104%, 105%, 93.2%, 103%, 101%, 108%와 111, 108, 120, 111, 105, 97.4%이었으며, 정밀도는 각각 2.3%, 1.7%, 2.5%, 2.1%, 2.3%, 4.6%와 0.7, 1.1, 0.8, 1.9, 1.9, 6.5%이었다 (Table 4).

이상의 결과로부터 bisphenol계 화합물 6종의 동시분석을 위한 SPE 및 LLE 전처리 방법에 대한 유효성을 비교한 결과, MDL은 각각 0.0005～0.0234 μg/L와 0.0037～0.2034 μg/L, LOQ는 각각 0.0015～0.0744 μg/L와 0.0117～0.6477 μg/L, 검량선의 결정계수(r^2)는 두 방법 모두 0.9969 이상, 정확도는 각각 93.2～108%와 97.4～120%, 정밀도는 각각 1.7～4.6%와 0.7～6.5% 범위로 유기화합물에 대한 수질오염공정시험기준(NIER, 2017)의 정도관리 목표값에 충분히 만족할 만한 결과를 얻었다. LOQ의 경우, LLE법에 의한 결과는 Jin과 Zhu (2016) 및 Stachel 등(2003)에 의해 하천에서 조사된 최대 농도 0.1 μg/L 미만의 수준을 정량하기에는 높은 범위였으나, SPE법은 충분히 낮은 결과를 확인할 수 있었다. 그리고 SPE법에 의한 bisphenol계 화합물 6종의 MDL 및 LOQ 값은 LLE법보다 약 4～45배 정도

Table 4. The MDL, LOQ, linear equation, linearity (r^2), accuracy and precision for the analysis of BPs using SPE and LLE methods with GC-MS

Compounds	MDL (ng/mL)		LOQ (ng/mL)		Linear equation		Linearity (r^2)		Accuracy (%)		Precision (%)	
	SPE	LLE	SPE	LLE	SPE	LLE	SPE	LLE	SPE	LLE	SPE	LLE
BPA	0.0009	0.0409	0.0030	0.1303	y=6.3970x+0.0054	y=1.4179x+0.0619	0.9986	0.9998	104	111	2.3	0.7
BPB	0.0010	0.0040	0.0032	0.0127	y=5.9754x-0.0150	y=1.6341x+0.0236	0.9981	0.9999	105	108	1.7	1.1
BPC	0.0006	0.0043	0.0018	0.0136	y=4.4635x-0.0256	y=1.1715x+0.0436	0.9969	0.9985	93.2	120	2.5	0.8
BPE	0.0005	0.0091	0.0015	0.0289	y=6.9577x-0.0104	y=1.2921x+0.0398	0.9985	0.9995	103	111	2.1	1.9
BPF	0.0006	0.0037	0.0018	0.0117	y=3.8343x-0.0181	y=0.4328x+0.0039	0.9974	0.9999	101	105	2.3	1.9
BPS	0.0234	0.2034	0.0744	0.6477	y=1.0994x-0.0696	y=0.0088x-0.0031	0.9981	0.9984	108	97.4	4.6	6.5

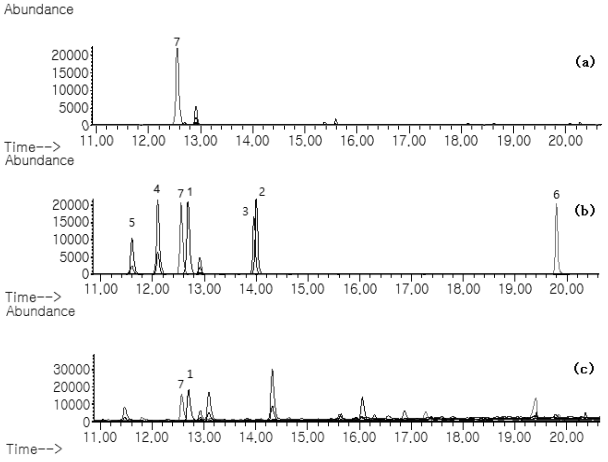

Fig. 2. Chromatograms of BPs analyzed by GC-MS after sample preparation with SPE; (a) field blank, (b) standard solution at 0.16 μg/L, (c) one of river samples (1: BPA, 2: BPB, 3: BPC, 4: BPE, 5: BPF, 6: BPS, 7: BPA-d16).

Table 5. Concentrations (μg/L) of BPs resulted from the SPE-GC-MS method in water samples collected from mainstreams, tributaries and SWTPs in the Yeongsan river basin

Site	BPA	BPB	BPC	BPE	BPF	BPS
YS-1	0.0352	N.D[a)]	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-2	0.2583	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-3	0.0166	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-4	0.0116	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-5	0.1217	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-6	0.0277	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-7	0.0614	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-8	0.0095	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-9	0.0525	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-10	0.0810	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-11	0.0482	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-12	0.0244	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-13	0.0567	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-14	0.0485	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
YS-15	0.0183	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

[a)]Not detected

높은 감도를 보였고, 특히 BPA는 다른 화합물들에 비해 45배 정도 높았다. 이러한 결과는 전처리 방법이 다르기 때문이라 생각되며 SPE법이 LLE법 보다 효율적인 전처리 방법임을 확인할 수 있었다.

따라서, 본 연구에서 하천수 시료 중 bisphenol계 화합물 6종의 동시분석은 SPE 전처리 방법을 적용하여 분석하였고, Fig. 2는 현장 바탕시료, 0.16 μg/L의 표준시료 및 대표적인 하천수 시료에 대한 GC-MS의 크로마토그램을 나타내었다.

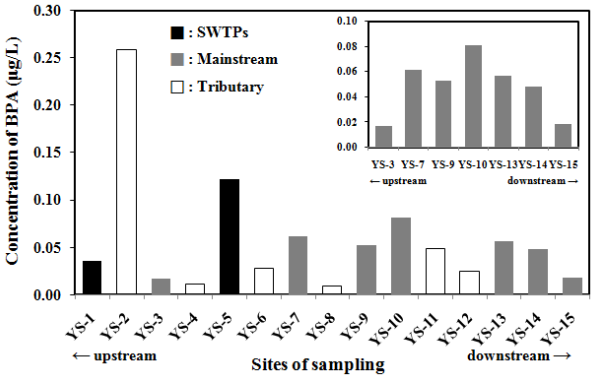

Fig. 3. The distribution of BPA concentration in water samples collected from mainstreams, tributaries and SWTPs in the Yeongsan river basin.

하천수 중 bisphenol계 화합물 6종 분석결과

영산강 수계 15개 지점에 대하여 bisphenol계 화합물 6종을 SPE 전처리 방법으로 추출하여 분석한 결과, Table 5과 같이 BPB, BPC, BPE, BPF 및 BPS는 전체 지점에서 모두 불검출 되었으나, BPA는 0.0095～0.2583 μg/L 범위로 전체 지점에서 검출되었다. BPA의 경우, 영산강 상류와 하류 사이 본류 7개 지점에 대한 하천수 농도 범위는 0.0166～0.0810 μg/L, 농공폐수처리장, 산업 및 공업 단지 등 기타 오염원의 영향을 받는 지류 6개 지점은 0.0095～0.2583 μg/L, 그리고 하수종말처리장 2개 지점은 각각 0.0352 μg/L와 0.1217 μg/L으로 미량 수준이었다. 본 연구 결과는 Jin과 Zhu (2016) 및 Stachel 등(2003)의 국외 결과들과 비슷하였고, Jin과 Zhu (2016)에 의하면 BPA, BPB, BPC, BPF, BPS 5종을 LC-MS/MS로 분석한 연구에서 호소 및 하천 시료들 중 BPA 농도는 각각 0.0042～0.0140 μg/L와 0.0044～0.1410 μg/L, BPS 농도는 0.0003～0.0670 μg/L와 0.0002～0.0520 μg/L 범위였으나, 그 외 3종은 대부분 검출되지 않았다. Stachel 등(2003)은 하천 및 지류에서 BPA와 BPF 농도를 조사하였는데, BPA는 각각 0.0038～0.0300 μg/L 및 0.0044～0.0920 μg/L 범위였으나, BPF는 대부분 불검출 되었다. 또한 국내의 경우도 Park 등(2012)과 Cho 등(2016)의 연구에서 하천과 농업용 저수지 중 BPA 농도는 각각 불검출～5.03 μg/L와 불검출～1.00 μg/L 범위로 조사되었다. 그리고 F rhacker 등(2000)은 다양한 점오염원에 대한 BPA를 조사한 결과, 제지공장은 28～72 μg/L, 화학공장은 2.5～50 μg/L, 하수종말처리장 방류수는 불검출～2.5 μg/L 수준으로 검출되었음을 보고하였다.

YS-2 지점을 제외한 BPA 농도는 지류, 본류, 하수종말처리장 순으로 높은 분포 특성을 보였으나, 상류에 위치한 하수종말처리장 YS-1 지점은 다른 지점들과 비슷한 수준으로 검출되었다. 그리고 점오염원들이 많이 분포되어 있는 영산강 중류 지점들은 이들의 영향으로 상류와 하류지점들보다 높게 검출되었으나, 하류로 갈수록 감소하는 경향을 보였다. 지류 지점인 YS-2 지점은 유량이 적고 상류 점오염원으로부터 직

접적인 영향을 받기 때문에 전체 지점들 중에서 0.2583 μg/L로 가장 높게 검출되었으나, 유량이 많은 하류 지점인 본류 YS-3 지점에는 영향이 미미한 것으로 나타났다(Fig. 2). Stachel 등(2003)에 의하면 Elbe 강에 위치한 하천들과 유입 지류들에 대한 BPA 농도는 유입 지류들의 영향으로 유량이 증가되어 희석 효과가 나타나 하류로 갈수록 감소하고, 산업폐수 및 하수종말처리장이 위치한 지류 지점들의 경우는 방류수의 영향으로 농도가 높다고 보고하였다.

요 약

본 연구는 하천수 중 bisphenol계 화합물 6종(BPA, BPB, BPC, BPE, BPF, BPS)을 동시분석하기 위하여 GC-MS를 이용하였다. 또한 최적의 전처리 방법을 확립하고자 SPE 및 LLE법을 이용하여 표준시료로부터 검량선의 직선성, MDL, LOQ, 정확도 및 정밀도를 비교하였다. SPE 및 LLE 전처리 방법에 의한 MDL은 각각 0.0005～0.0234 μg/L와 0.0037～0.2034 μg/L, LOQ는 각각 0.0015～0.0744 μg/L와 0.0117～0.6477 μg/L, 검량선의 결정계수(r^2)는 모두 0.9969 이상, 정확도는 각각 93.2～108%와 97.4～120%, 정밀도는 각각 1.7～4.6%와 0.7～6.5% 범위로 만족한 정도관리 결과를 얻었다. 하지만 SPE법에 의한 MDL 및 LOQ 값은 LLE법보다 약 4～45배 정도 높은 감도를 보였고, 특히 BPA의 경우는 다른 화합물들보다 45배 정도 높았다. 따라서, 본 연구에서는 SPE법을 적용하여 하천수 시료를 분석하였고, 조사지점은 본류 7개, 지류 6개, 하수종말처리장 2개 지점을 선정하였다. Bisphenol계 화합물 중에서 BPB, BPC, BPE, BPF 및 BPS는 모두 불검출 되었으나, BPA 농도는 0.0095～0.2583 μg/L 범위로 본류 0.0166～0.0810 μg/L, 지류 0.0095～0.2583 μg/L, 하수종말처리장 0.0352～0.1217 μg/L으로 미량 수준이었다.

Notes

The author declare no conflict of interest.

References

Cho, I. K., Nam, H. S., Jeon, Y. B., Park, J. S., Na, T. W., Kim, B. J., & Kan, E. (2016). Residue study for bisphenol A in agricultural reservoirs. Korean Journal of Environmental Agriculture, 35(4), 270-277.

Fürhacker, M., Scharf, S., & Weber, H. (2000). Bisphenol A: emissions from point sources. Chemosphere, 41(5), 751-756.

Gatidou, G., Thomaidis, N. S., Stasinakis, A. S., & Lekkas, T. D. (2007). Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1138(1), 32-41.

Heemken, O. P., Reincke, H., Stachel, B., & Theobald, N. (2001). The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. Chemosphere, 45(3), 245-259.

Helaleh, M. I., Fujii, S., & Korenaga, T. (2001). Column silylation method for determining endocrine disruptors from environmental water samples by solid phase micro-extraction. Talanta, 54(6), 1039-1047.

Hunt, P. A., Koehler, K. E., Susiarjo, M., Hodges, C. A., Ilagan, A., Voigt, R. C., Thomas, S., Thomas, B. F., & Hassold, T. J. (2003). Bisphenol A exposure causes meiotic aneuploidy in the female mouse. Current Biology, 13(7), 546-553.

Jin, H., & Zhu, L. (2016). Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in water and sediment from Liaohe River Basin and Taihu Lake, China. Water Research, 103, 343-351.

Jin, X., Jiang, G., Huang, G., Liu, & J., Zhou, Q. (2004). Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography–mass spectrometry with selected ion monitoring. Chemosphere, 56(11), 1113-1119.

Kawaguchi, M., Ito, R., Endo, N.i, Okanouchi, N., Sakui, N., Saito, K., & Nakazawa, H. (2006). Liquid phase microextraction with in situ derivatization for measurement of bisphenol A in river water sample by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1110(1), 1-5.

Kim, D. W., Chung, W. Y., & Kye, Y. S. (2015). Liquid-phase microextraction pretreatment techniques for analysis of chemical warfare agents and their degradation byproducts in environmental aqueous samples. Applied Chemistry for Engineering, 26(1), 17-22.

Kuch, H. M., & Ballschmiter, K. (2001), Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. Environmental Science & Technology, 35(15), 3201-3206.

Lee, H. J., Chattopadhyay, S., Gong, E. Y., Ahn, R. S., & Lee, K. S. (2003). Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor. Toxicological Sciences, 75(1), 40-46.

Lee, S. G., Liao, C., Song, G. J., Ra, K. T., Kannan, K., & Moon, H. B. (2015). Emission of bisphenol analogues including bisphenol A and bisphenol F from wastewater treatment plants in Korea. Chemosphere, 119, 1000-1006.

Li, D. H., Park, J. M., & Oh, J. R. (2001), Silyl derivatization of alkylphenols, chlorophenols, and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination. Analytical Chemistry, 73(13), 3089-3095.

Liu, R., Zhou, L., & Wilding, A. (2004). Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1022(1), 179-189.

Park, J. S., Yoon, Y. M., & Her, N. G. (2010). HPLC-MS/MS detection and sonodegradation of bisphenol A in water. Korea Society of Environmental Engineers, 32(6), 639-648.

Park, S. I., Chung, S. Y., Kstsuhiko, S., Hideto, S., & Na, S. H. (2012). Monitoring of endocrine disruptors (bisphenol A and styrene oligomers) in the streams of Cholla-namdo province in South Korea. Journal of Korea Society on Water Environment, 28(5), 669-675.

Rudel, R. A., Melly, S. J., Geno, P. W., Sun, G., & Brody, J. G. (1998). Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. Environmental Science & Technology, 32(7), 861-869.

Stachel, B., Ehrhorn, U., Heemken, O. P., Lepom, P., Reincke, H., Sawal, G., & Theobald, N. (2003). Xenoestrogens in the River Elbe and its tributaries. Environmental Pollution, 124(3), 497-507.

Suzuki, T., Nakagawa, Y., Takano, I., Yaguchi, K., & Yasuda, K. (2004). Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xeno-estrogenic activity. Environmental Science & Technology, 38(8), 2389-2396.

Wang, Q., Zhu, L., Chen, M. C., Ma, X., Wang, X., & Xia J. (2017). Simultaneously determination of bisphenol A and its alternatives in sediment by ultrasound-assisted and solid phase extractions followed by derivatization using GC-MS. Chemosphere, 169, 709-715.