

IC-MS/MS를 이용한 수중의 과염소산이온 분석방법 최적화 및 한강수계내 분포조사

Determination of Trace-Level Perchlorate by IC-MS/MS and Distribution in the Han River

김현희 · 한인섭^{†,*} · 정관조 · 박 현 · 한선희 · 조완선

Hyunhee Kim · Ihnsup Han^{†,*} · Gwanjo Jeong · Hyeon Park · Sunhee Han · Wanseon Cho

서울특별시 상수도연구원 · *서울시립대학교 환경공학과

Waterworks Research Institute, Seoul Metropolitan Government

*Department of Environmental Engineering, University of Seoul

(2009년 11월 24일 접수, 2010년 4월 14일 채택)

ABSTRACT : Ion chromatography (IC) coupled with conductivity detector (CD) is a common system for the determination of perchlorate in water samples. Although the IC method with CD has been widely used for the determination of trace level perchlorate ion in water, sensitivity decreases dramatically as the complexity of the matrices increases. Here we proposed the application of ion chromatography coupled with mass spectrometry (IC-MS/MS) to significantly improve selectivity of perchlorate. The mean recovery of the method was $104.4 \pm 5.7\%$ and the relative standard deviation (RSD%) was $1.9 \pm 1.3\%$. The calculated method detection limit (MDL) was $0.0207 \pm 0.0099 \mu\text{g/L}$. The concentrations of perchlorate were minimum $<0.1 \mu\text{g/L}$ and maximum $18.3 \mu\text{g/L}$ in source water (Namhan, Bukhan and Han River). Hongreung showed higher concentrations (1^{st} - $14.3 \mu\text{g/L}$, 2^{nd} - $18.3 \mu\text{g/L}$) than the other places. And the concentrations of perchlorate were $0.18\sim0.34 \mu\text{g/L}$ in the samples taken from the six water treatment plants and six intake stations in Seoul.

Key Words : IC-MS/MS, perchlorate, ion-chromatography, Han River

요약 : 과염소산이온의 분석을 위해 전기전도도 검출기(CD; conductivity detector)를 연결한 이온크로마토그래피(IC; ion chromatography) 방법이 지금까지 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나 이 방법은 시료의 조성에 영향을 받을 수 있고, 정량한계를 낮추는데 한계가 있다. 따라서, 본 연구에서는 미량의 과염소산이온 분석을 위해 이온크로마토그래피 질량분석법(IC-MS/MS; ion chromatography mass spectrometry)을 제시하였다. IC-MS/MS를 이용한 과염소산이온의 분석방법을 적용한 결과 평균회수율 $104.4 \pm 5.7\%$, 상대표준편차 $1.9 \pm 1.3\%$ 를 얻었으며, 검출한계(MDL; method detection limit)는 $0.0207 \pm 0.0099 \mu\text{g/L}$ 를 얻을 수 있었다. IC-MS/MS를 한강수계 지류천과 본류에 적용시킨 결과, 최소 $<0.1 \mu\text{g/L}$ 에서 최고 $18.30 \mu\text{g/L}$ 범위로 나타났다. 서울시 6개 아리수정수센터의 취수원수와 정수에서는 과염소산이온이 $0.18\sim0.34 \mu\text{g/L}$ 의 농도로 존재하는 것으로 나타났다.

주제어 : IC-MS/MS, 과염소산이온, 이온크로마토그래피, 한강

1. 서 론

과염소산이온(ClO_4^-)은 자연상에 존재하기도 하지만 주로 화학적으로 합성되어 존재한다.¹⁾ 자연상에 존재하는 대표적인 예로는 칠레초석을 들 수 있다. 과염소산이온은 로케트 추진제 및 불꽃놀이용 폭약에 주로 사용되고, 가축처리제, 고무생산, LCD 패널 세정제, 전기도금업, 염료, 비료제조업 등의 공정에 사용되거나 발생된다.^{1,2)}

과염소산이온은 호흡기와 피부를 자극하고 과다 노출시 인체의 요오드 섭취를 방해하여 갑상선 호르몬의 생산과 대

사작용에 장애를 유발할 수 있다고 알려져 있다.^{3,4)} 과염소산이온은 아직 세계적으로 법적 규제기준이 마련되어 있지 않다. 다만 미국 환경청(US EPA)에서는 reference dose (RfD)를 0.0007 mg/kg/day ^{3,5,6)}로 규정하고, 잠정적 먹는 물 권고기준(interim drinking water health advisory)을 $15 \mu\text{g/L}$ ²⁾로 두고 있다.

미국의 경우 California, Nevada, Arizona, Texas주 등의 지하수가 과염소산염에 의해 널리 오염되어 있는 것으로 보고된 바 있다. 또한, 과염소산암모늄(NH_4ClO_4 ; ammonium perchlorate)이 하천수에 유입되어 최소한 15만명의 사람들

[†]Corresponding author : E-mail : ishan@uos.ac.kr Tel : 02-2210-2418 Fax : 02-2244-2245

에게 공급되는 결과를 초래하였다.^{7,8)} 국내에서도 2006년 낙동강수계에서 취수원수를 포함한 여러 지역에서 과염소산이온이 검출되어 먹는물에서 중요하게 관리되어야 할 항목으로 대두되기 시작하였다.⁹⁾

이와 같이 과염소산이온이 하천수에 유입되어 여러 사람의 건강을 위협하고 있으나 하천수와 먹는물에 존재하는 미량의 농도를 분석해낼 수 있는 적절한 분석방법이 보급되어 있지 않아 과염소산이온의 분포를 파악하고 관리하는데 어려움을 겪고 있는 실정이다. 지금까지 과염소산이온을 분석하기 위한 가장 일반적인 방법은 이온크로마토그래피 전기전도도법(IC-CD; ion chromatography-conductivity detector)이다.^{10,11)} IC-CD법은 일반적으로 먹는물 분야에 음이온 분석을 위하여 사용해 왔던 이온크로마토그래피를 간단히 응용하여 분석할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 우리나라의 경우와 같이 하천수 및 먹는물 중에서 미량 존재하는 과염소산이온을 IC-CD법만으로 분석하는 데는 한계가 있다. 또한 시료의 조성이 복잡할 경우 다른 물질들이 방해물질로 작용할 수도 있으므로 분석법의 적용에 어려움이 있다. IC-MS/MS (ion chromatography mass spectrometry) 법은 IC-CD법에 비해 낮은 농도의 과염소산이온을 분석해낼 수 있고, 시료의 조성에 의한 방해를 최소화할 수 있을 것으로 판단된다.¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 물속에 미량으로 존재하는 과염소산이온을 분석하기 위해 시료조성에 의한 방해를 최소화 할 수 있는 IC-MS/MS 분석법을 정립하였다. 또한, 정립된 분석법으로 한강수계 본류와 지류천 및 서울시 6개 아리수정수센터의 취수원수와 정수를 분석하여, 한강수계에서 과염소산이온의 분포를 조사하고, 서울시 정수의 과염소산이온에 대한 안전성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 분석방법(IC-MS/MS 법) 정립

2.1.1. 분석방법

본 연구에서는 EPA method 332.0을 응용한 이온크로마토그래피 질량분석법(IC-MS/MS; ion chromatography mass spectrometry)을 한강수계 본류 및 지류천과 서울시 6개 아리수정수센터 취수원수와 정수의 과염소산이온을 분석하는데 적용하였다.

2.1.2. 표준용액 및 시약

과염소산이온은 1,000 mg/L 표준원액(Spex, USA)을 희

석하여 100 µg/L의 2차 표준용액을 조제하였다. 2차 표준용액을 단계별로 희석하여 표준용액을 조제하고 검정곡선을 작성하였다.

Acetonitrile은 LC-MS 등급(Sigma-Aldrich, USA)을 90% acetonitrile + 10% deionized water로 제조하여 사용하였다.

2.1.3. 시료 준비

시료는 채취 후 되도록 즉시 분석하였으며, 즉시 분석이 어려울 경우 6℃ 이하로 냉장 보관하였다. 시료는 0.45 µm의 필터를 사용하여 분석 전에 여과하였다.

2.1.4. 기기분석 조건

기기 운전조건은 Table 1, 2, 3에 나타내었다. 이온크로마토그래피는 ICS-3000 (Dionex)을 사용하였으며, 용리액 제조기(EG50)를 사용하여 IC에 들어가는 용리액을 공급할 수 있도록 하였다. 컬럼은 내경이 2 mm인 것을 사용하였고, suppressor에 공급되는 탈이온수는 external water mode

Table 1. IC operating parameters and conditions

Parameter	Setting / Type
Model	ICS-3000
Auto sampler	AS40
Loop size	100 µL
Guard column	IonPac AG16 (2 × 50 mm)
Analytical column	IonPac AS16 (2 × 250 mm)
Eluent	KOH 45 mM
Eluent Flow rate	0.3 mL/min
Controller current	100 A
Suppressor	ASRS 300, 2 mm (external water mode)

Table 2. Mass operating parameters and conditions

Parameter	Setting / Type
Model	API-2000
Source Temp.	500℃
Polarity	Negative ion mode
Curtain gas	25 psi
Declustering potential	-50 V
Gas supply 1	50 psi
Gas supply 2	75 psi
Ion spray voltage	-4500 V
Collision gas thickness	5
Focusing potential	-400 V
Entrance potential	-10 V
Collision energy	-50 V
Collision exit potential	-4 V
Dwell time	150 ms
Run time	20 min
MRM transition	98.9 → 82.9, 100.9 → 84.9

Table 3. Auxiliary pump operating parameters and conditions

Parameter	Setting / Type
Model	Dionex AXP
Eluent	90% acetonitrile + 10% deionized water
Eluent Flow rate	0.2 mL/min

로 하여 미량분석이 용이하도록 하였다. MS는 MDS SCIEX API 2000 (Applied Biosystems)을 사용하였다. Auxiliary pump의 유량은 0.2 mL/min으로 하였다.

3. 결 과

3.1. 검정곡선 작성

1,000 mg/L 과염소산이온 표준원액(Spex, USA)을 100 배 희석하여 과염소산이온의 농도가 10 mg/L이 되도록 1차 표준용액을 조제하였으며, 1차 표준용액을 100배 희석하여 100 µg/L의 2차 표준용액을 조제하였다. 2차 표준용액을 단계 별로 희석하여 각각 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 µg/L의 표준용액을 조제하여 검정곡선을 작성하였다. Mass spectrometer의 scan 방법을 통해서 MRM쌍 98.9/82.9($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^- / ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_3^-$)와 100.9/84.9($^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_4^- / ^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_3^-$)를 선택하였고, 검정곡선의 작성 결과를 Fig. 1에 나타냈으며 r^2 값이 0.999 이상으로 나타났다.

3.2. 검출한계(MDL; method detection limit) 산출

검출한계를 산출하기 위하여 탈이온수에 0.1, 0.5, 1.0 µg/L의 농도로 과염소산이온을 주입(spike)한 시료와 취수원수와 정수에 각각 0.1, 1.0 µg/L의 농도를 spike한 시료를 7회 반복 분석하여 그 결과를 Table 4에 정리하였다. 분석결

Table 4. Accuracy, precision and MDL in deionized, treated and raw water (n=7)

Matrix	Perchlorate spiked (µg/L)	Mean recovery (%)	SD (µg/L)	RSD (%)	MDL (µg/L)
DI water	0.1	108.2	0.0034	3.2	0.0108
	0.5	110.1	0.0093	1.7	0.0292
	1.0	108.9	0.0090	0.8	0.0283
Treated water	0.1	98.7	0.0056	1.4	0.0175
	1.0	100.0	0.0097	0.7	0.0306
Raw water	0.1	99.1	0.0062	1.4	0.0194
	1.0	108.4	0.0075	0.6	0.0237

MDL = (t) × (s)

* t = Student's value for a 99% confidence level and a standard deviation estimate with n-1 degree of freedom

[t=3.14 for seven replicates]

* s = Standard deviation of the replicate analysis

과 평균회수율 104.4 ± 5.7%, 상대표준편차 1.9 ± 1.3%, MDL 0.0207 ± 0.0099 µg/L로 나타났고, 본 방법을 이용한 과염소산이온의 정량한계(MRL; minimum report level)는 MDL의 3배 이상인 0.1 µg/L로 정하였다.

Fig. 2에 탈이온수에 과염소산이온의 농도가 0.1 µg/L가 되도록 조제한 시료의 크로마토그램을 나타내었다. 머무름시간(R.T.; retention time)이 14.2 min이 되는 지점에서 과염소산이온의 peak을 확인할 수 있었고, 7회 반복 분석결과 평균회수율 108.2%, 상대표준편차 3.2%로 나타났다. 과염소산이온은 머무름시간으로도 확인할 수 있지만, 시료에 방해물질이 존재할 경우 과염소산이온의 구분을 위해 MRM (multiple reaction monitoring)쌍의 면적비가 이용되기도 한다. 즉, 크로마토그램에 과염소산이온과 유사한 peak이 나타났을지라도 MRM 98.9/82.9과 MRM 100.9/ 84.9의 면적비가 3대 1로 일치하여야 과염소산이온으로 판단될 수 있다.

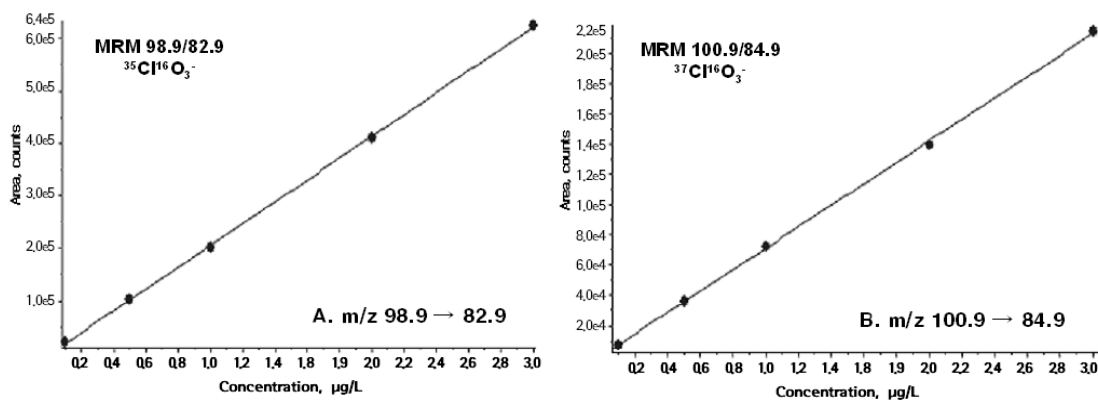
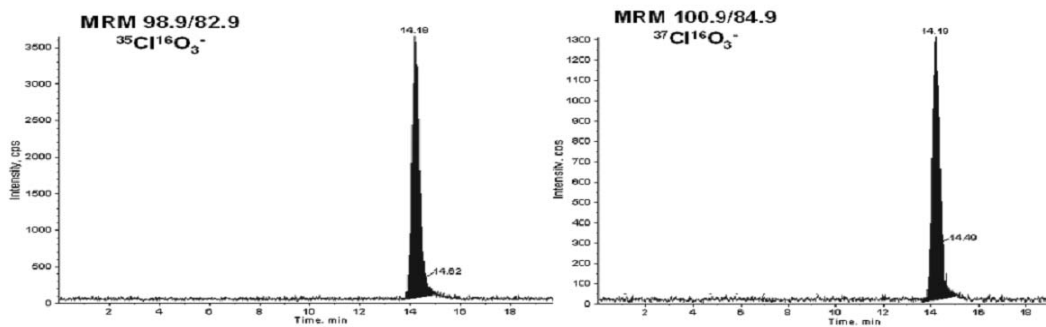


Fig. 1. Calibration curves of perchlorate for two MRM transition.

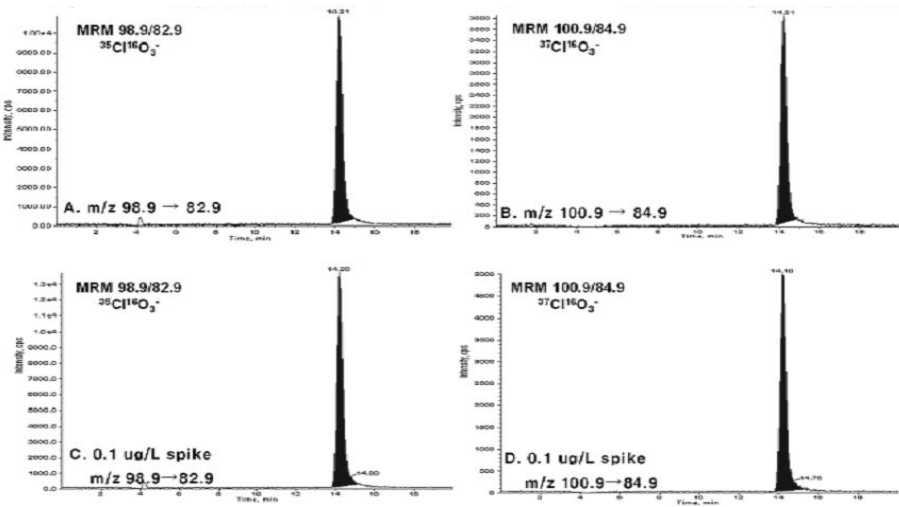


	Retention Time (min)	Area (counts)	Height (cps)
MRM 98.9/82.9	14.2	7.36×10^4	3.58×10^3
MRM 100.9/84.9		2.66×10^4	1.29×10^3

Fig. 2. Chromatograms of 0.1 µg/L perchlorate spiked to deionized water.

Fig. 3에는 정수장 정수에 spike한 과염소산이온의 크로마토그램을 나타내었다. A는 MRM 98.9/82.9, B는 MRM 100.9/84.9, C와 D는 정수장 정수에 0.1 µg/L의 과염소산이온을 spike 하였을 경우 MRM 98.9/82.9과 MRM 100.9/84.9을 나타내고 있다. C와 D는 A와 B에 비하여 peak의 area와 height가 증가하였으며, 7회 반복 분석결과 평균회수를 98.7%, 상대표준편차 1.4%를 얻을 수 있었다.

Fig. 4에는 취수원수에 spike한 과염소산이온의 크로마토그램을 나타내었다. A는 MRM 98.9/82.9, B는 MRM 100.9/84.9, C와 D는 취수원수에 0.1 µg/L의 과염소산이온을 spike 하였을 경우 MRM 98.9/82.9과 MRM 100.9/84.9을 나타내고 있다. C와 D는 A와 B에 비하여 peak의 area와 height가 증가하였으며, 7회 반복 분석결과 평균회수를 99.1%, 상대표준편차 1.4%로 나타났다.



	Retention Time (min)	Area (counts)	Height (cps)
A	14.2	2.30×10^5	1.08×10^4
B		8.00×10^4	3.79×10^3
C		2.97×10^5	8.00×10^4
D		1.07×10^5	4.96×10^3

Fig. 3. Chromatograms of perchlorate in treated water.

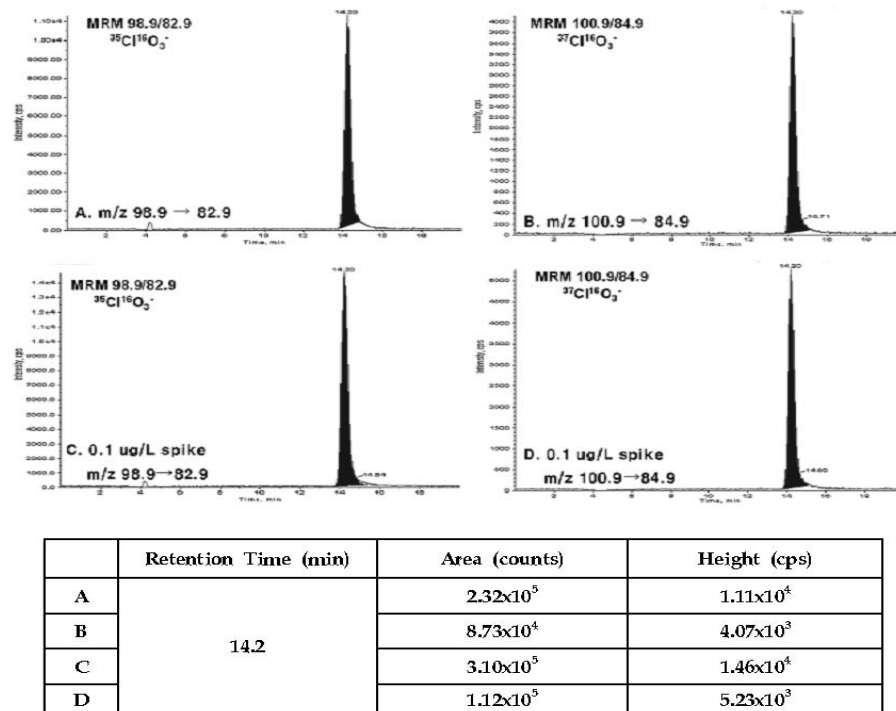


Fig. 4. Chromatograms of perchlorate in raw water.

3.3. 한강수계내 농도 실태조사

IC-MS/MS를 이용하여 한강수계 분류와 지류천, 그리고 한강을 취수원으로 하는 서울시 6개 아리수정수센터의 취수

원수와 정수에서 과염소산이온의 실태조사를 실시하였으며, 채수지점은 Fig. 5와 같다.

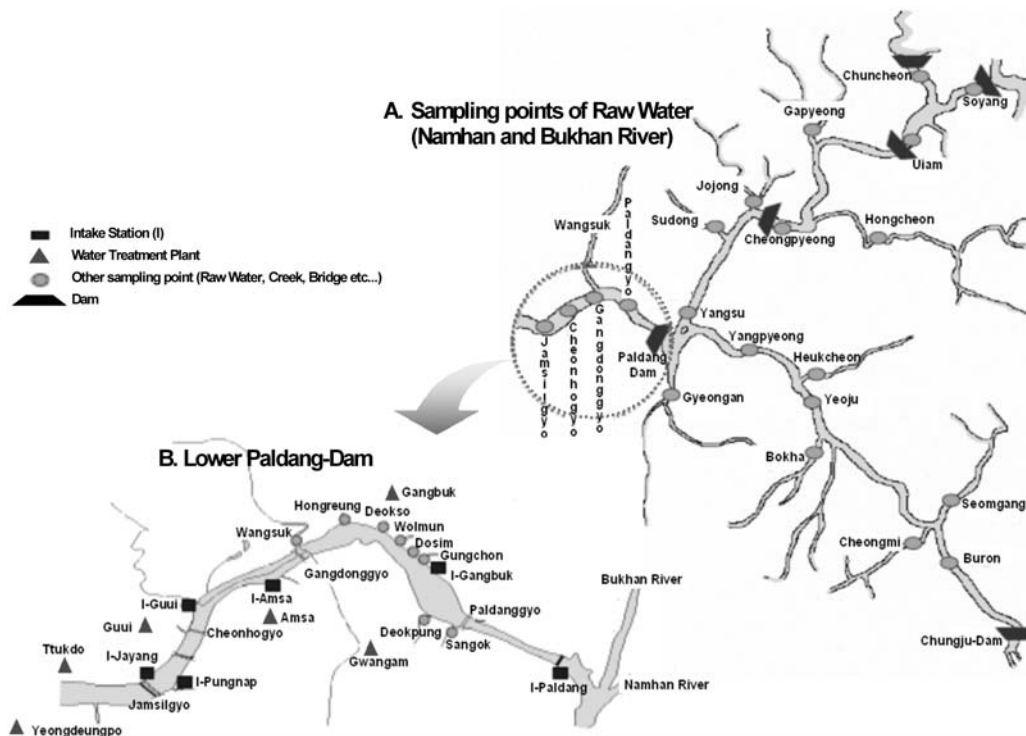


Fig. 5. Location of sampling points in the Han River.

3.3.1. 한강수계 분류 및 지류천

한강수계 본류와 지류천 29개 지점에 대해 2008년 9월과 2008년 10월 2회 분포조사를 실시하였다. 한강 본류와 지류천에 대한 결과는 Table 5와 같다.

분석결과 최소 불검출(<0.1 µg/L)에서 최고 18.30 µg/L의 범위로 나타났다. 홍릉(Hongreung)이 2008년 9월 14.30 µg/L, 2008년 10월 18.30 µg/L으로 29개 지점 중 가장 높은 농도를 나타내었고, 월문(Wolmun)이 2008년 9월 3.16 µg/L, 2008년 10월 2.85 µg/L로 두 번째로 높은 지점으로 나타났다. 나머지 27개 지점은 2차례 분석에서 모두 1.0 µg/L 이하로 매우 낮은 농도를 나타내었다. 다른 지점들에 비해 높은 농도로 나타난 월문천과 홍릉천의 크로마토그램을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈다. 각각의 그림에서 A는 MRM 98.9/82.9 이고, B는 MRM 100.9/84.9 이다. 뚜렷하게 솟은 peak을 확인할 수 있었고, MRM 98.9/82.9과 MRM

100.9/84.9의 면적비가 약 3:1로 나타나서 과염소산이온임을 확인할 수 있었다. 홍릉천은 구리시 금곡동, 초지동 주거 지역의 생활하수와 특히 지천 옆으로 유리가공, 석재가공, 간판제조, 의약품제조등의 소규모 공장들이 산재되어있고 배출지점이 확실하지 않은 폐수가 방류되고 있다. 월문천은 최근 인접지역에 건설된 고층아파트들의 생활하수와, 석재가공, 콘크리트 제품제조, 분체도장, 금속용품가공 등의 소규모 공장들이 산재되어 있어 정화되지 않은 하폐수가 방류되고 있다. 홍릉천과 월문천은 다른 지천들에 비해 비교적 높은 농도를 나타내고 있어 주변에 산재하는 공장 폐수에 의한 오염이 의심되며, 구체적인 배출원 분석을 위해서는 추가 조사가 필요할 것으로 판단된다.

3.3.2. 한강수계 정수장의 원수 및 정수

서울시 6개 아리수정수센터의 취수원수와 정수에 대하여

Table 5. Concentration of perchlorate in source waters

Sampling point			Perchlorate (µg/L)	
			2008.09	2008.10
Nam Han Riv.	Main stream	Buron	0.32	0.30
		Yeoju	0.33	0.28
		Yangoyeoung	0.26	0.32
	Creek	Seomgang	0.11	0.12
		Cheongmi	0.34	0.29
		Bokha	0.26	0.49
		Heukcheon	0.22	0.22
		Gyeongang Creek	0.16	0.65
Buk Han Riv.	Main stream	Soyang	0.21	0.13
		Chuncheon	0.14	0.13
		Uiam	<0.1	0.10
		Cheongpyeong	<0.1	0.23
		Yangsung	0.22	0.24
	Creek	Hongcheon	0.21	0.31
		Gapyeong	0.29	<0.1
		Jojong	<0.1	0.69
		Sudong	0.73	0.21
		Paldanggyo	0.21	0.23
Han Riv. main stream	Main stream	Gangdonggyo	0.19	0.16
		Cheonhogyo	0.17	0.26
		Jamsilgyo	0.18	0.24
		Gungchon	0.19	0.16
	Creek	Dosim	0.49	0.31
		Wolmun	3.16	2.85
		Deokso	0.88	0.44
		Hongreung	14.30	18.30
		Wangsuk	0.36	0.18
		Sangok	0.16	0.73
		Deokpung	0.60	0.71

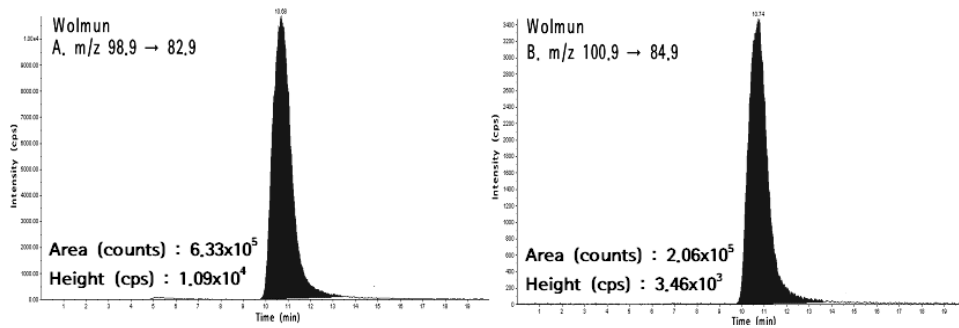


Fig. 6. Chromatograms of Wolmun.

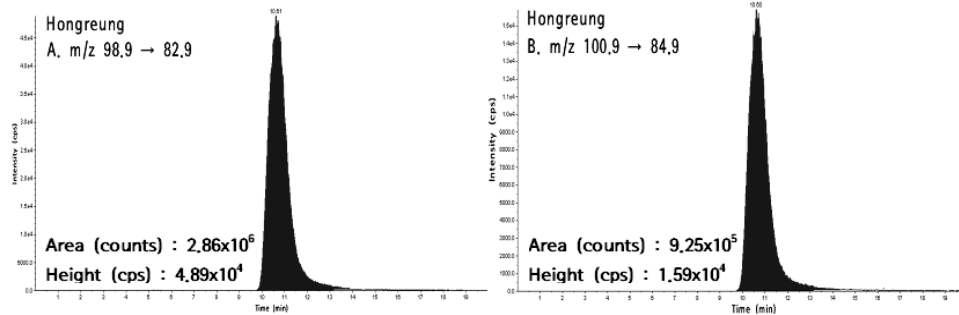


Fig. 7. Chromatograms of Hongreung.

2008년 3월, 9월 그리고 10월 3회 과염소산이온의 농도조사를 실시하였고, 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

분석결과 취수원수는 과염소산이온이 0.21~0.34 $\mu\text{g/L}$ 범위에서 존재하는 것으로 나타났고, 정수는 0.18~0.34 $\mu\text{g/L}$ 범위에서 존재하는 것으로 나타나 정수처리 공정에서 과염소산이온의 농도에 큰 변화가 없는 것으로 판단되며, 일반적인 정수처리 공정을 통해서는 과염소산이온이 거의 제거되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 6. Concentrations of perchlorate in raw and treated waters of Seoul

Sampling point		Perchlorate ($\mu\text{g/L}$)		
		2008.03	2008.09	2008.10
Raw water (Intake stations)	Paldang intake	0.24	0.28	0.21
	Gangbuk intake	0.26	0.22	0.25
	Amsa intake	0.26	0.23	0.26
	Guui intake	0.23	0.29	0.28
	Jayang intake	0.23	0.28	0.32
	Pungnap intake	0.22	0.23	0.34
Treated water	Gwangam	0.19	0.26	0.23
	Gangbuk	0.22	0.21	0.24
	Amsa	0.20	0.19	0.26
	Guui	0.23	0.25	0.30
	Ttukdo	0.23	0.18	0.31
	Yeongdeungpo	0.23	0.23	0.34

4. 결 론

본 연구에서는 미량의 과염소산이온을 분석하기 위해 IC-MS/MS (ion chromatography mass spectrometry)를 이용하여 분석방법을 정립하고, 정립된 분석방법을 이용하여 한강수계 본류와 지류천 및 한강을 취수원으로 하는 서울시 6개 아리수정수센터의 취수원수와 정수에서 과염소산이온의 농도를 확인하였다. 또한, 본 연구에서는 IS (internal standard)를 사용하지 않고 분석하였다. 연구에 이용된 시료는 하천수와 먹는물로서 조성이 비교적 단순하여 IS를 사용하지 않고도 우수한 분석결과를 얻을 수 있었다.

IC-MS/MS법은 시료의 조성에 크게 영향을 받지 않고, 미량의 과염소산이온을 효과적으로 분석할 수 있는 방법으로 향후 하천수와 먹는물 시료뿐만 아니라 다양한 종류의 시료에도 확대 적용이 가능할 것으로 판단된다.

1. 탈이온수에 0.1, 0.5, 1.0 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 과염소산이온을 spike한 시료와 취수원수와 정수에 각각 0.1, 1.0 $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 spike한 시료를 분석한 결과, 평균회수율 104.4 \pm 5.7%, 상대표준편차 1.9 \pm 1.3%, MDL 0.0207 \pm 0.0099 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다. 정량한계는 MDL의 3배 이상이 되는 0.1 $\mu\text{g/L}$ 로 정하였다.

2. IC-MS/MS를 이용한 분석법을 한강수계 본류와 지류 천 시료에 적용하였다. 분석결과 2008년 9월과 2008년 10월 두 차례에 걸쳐 한강본류와 지류천에서 최소 불검출($<0.1 \mu\text{g/L}$)에서 최고 $18.30 \mu\text{g/L}$ 의 범위로 존재하는 것으로 나타났다. 최고농도를 기록한 지점은 홍릉으로 2회 분석에서 각각 14.30 , $18.30 \mu\text{g/L}$ 를 기록하였다. 두번째로 높은 지점은 월문으로 3.16 , $2.85 \mu\text{g/L}$ 를 기록하였으며 나머지 지점은 모두 $1.00 \mu\text{g/L}$ 이하로 나타났다.

3. 한강을 취수원으로 하는 서울시 6개 아리수정수센터의 취수원수와 정수장 정수를 분석하였다. 서울시 6개 아리수정수센터 취수원수와 정수를 2008년 3월부터 2008년 10월 까지 3회 분석한 결과 취수원수는 $0.21 \sim 0.34 \mu\text{g/L}$ 범위로 나타났고, 정수는 $0.18 \sim 0.34 \mu\text{g/L}$ 범위로 나타나 취수원수와 정수가 비슷한 농도로 존재하는 것으로 나타나 과염소산 이온은 기존정수처리 공정으로는 처리가 어려운 것으로 판단된다.

KSEE

참고문헌

1. Trumpolt C. W., Crain M., Cullison G. D., Flanagan S. J. P., Siegel L. and Lathrop S., "Perchlorate: Source, uses, and occurrences in the environment", *Wiley interscience*, 65~89 (2005)
2. "Interim drinking water health advisory for perchlorate", US EPA(2008)
3. "Perchlorate and perchlorate salts", US EPA(2005)
4. Kirk A. B., "Environmental perchlorate: Why it matters", *Anal. Chim. Acta*, **567**, 4~12(2006)
5. Tikkanen M. W., "Development of a drinking water regulation for perchlorate in california", *Anal. chim. Acta*, **567**, 20~25 (2006)
6. "Assessment Guidance for Perchlorate", US EPA(http://www.epa.gov/fedfac/pdf/perchlorate_guidance.pdf)(2006)
7. Logan B. E. and LaPoint D., "Treatment of perchlorate-and nitrate-contaminated groundwater in an autotrophic, gas phase, packed-bed bioreactor", *Water Res.*, **36**, 3647~3653(2002)
8. Xu J., Trimble J. J., Steinberg L. and Logan B. E., "Chlorate and nitrate reduction pathways are separately induced in the perchlorate-respiring bacterium *Dechlorosoma* sp. K J and the chlorate-respiring bacterium *Pseudomonas* sp. PDA", *Water Res.*, **38**, 673~680(2004)
9. "매일경제 <낙동강서 발암물질 대량검출-장마특타 구미공단업체가 배출한 듯...> 기사에 대하여", 환경부(해명자료) (2006)
10. Daniel P. H., David J. M., Andrew D. E and Ali W.H., "Determination of perchlorate in drinking water using ion chromatography", US EPA method 314.0(1999)
11. Herbert P. W., Barry V. P., Chris P., Douglas L., Robert J., Kannan S., Brian D., Dave T., Andy W. and David J. M., "Determination of perchlorate in drinking water using inline column concentration/matrix elimination ion chromatography with suppressed conductivity detection", US EPA method 314.1(2005)
12. Elizabeth H., Thomas B., Rosanne S. and David M., "Determination of perchlorate in drinking water using by ion chromatography with suppressed conductivity and electrospray ionization mass spectrometry", US EPA method 332.0(2005)