한국해양환경공학회지
Journal of the Korean Society
for Marine Environmental Engineering
Vol. 14, No. 3. pp. 163-175, August 2011

해양퇴적물내 다환방향족탄화수소 분석을 위한 표준작업절차서 제안

이효진 · 김기범† · 최윤석[1]
경남 통영시 인평동 경상대학교 해양과학대학 해양환경공학과 해양산업연구소
[1] 전북 군산시 소룡동 국립수산과학원 갯벌연구소

Proposal of Standard Method for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediments

Hyo-Jin Lee, Gi Beum Kim† and Yoon Seok Choi[1]
Department of marine Environmental Engineering, Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University,
[1]Tidal-Flat Research Center

요 약

현재 국내의 수많은 연구기관과 대학에서 다양한 화학분석법과 기기를 이용하여 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)자료를 산출해 내고 있으나, 자료에 대한 엄격한 정도관리가 이루어지지 않은 관계로 자료를 산출한 상대 기관에 대한 신뢰가 부족하고, 농도에 대한 절대 비교가 불가능한 경우가 많았다. 그러므로 본 연구에서는 최신의 분석방법으로 국내외학술지 및 연구보고서에 게재되어진 20여 편의 참고문헌으로부터 보편적으로 받아들여지는 분석방법과 자료질을 조사하여 이를 반영한 표준작업 절차서를 제시하였다. 이 절차서에 따라 표준물질 첨가법으로 회수율을 검정하였을 때 좋은 회수율 값을 보여주었다. 또한 PAHs 분석하고 있는 기존의 연구기관들의 경우 굳이 실험법을 바꾸지 않더라도 표준시료의 사용 등 환경정도관리를 통해 산출되어진 자료가 신뢰성을 획득할 수 있는 방안을 절차서 내에 포함하였다.

Abstract – Though polycyclic aromatic hydrocarbon compounds (PAHs) in marine sediment has been produced by many colleges and institution in Korea, it is difficult to compare PAHs data in a study area with those in other areas due to the lack of confidence for the quality of data from the other organization. Therefore, we suggested the protocol for PAHs analysis in marine sediment through examining the method of PAHs analysis described in over twenty scientific papers and reports. When a known amount of 23 PAHs were spiked into a sediment and anlyzed following this new protocol, very good recoveries were obtained. In addition, for college and institution with their own method to analyze PAHs can keep producing PAHs data without exchanging to this new PAHs protocol, the method to get a full confidence through the QA/QC for the PAHs data produced by these organization is included to the protocol.

Keywords: PAHs(다환방향족탄화수소), Sediment(퇴적물), Standard reference material(표준인증시료), Internal standard(내부표준물질), Quality assurance/quality control(정도보증/정도관리)

1. 서 론

2007년 12월 7일 대형 예인선과 26,000 톤의 원유를 운반중이던 유조선 허베이스피리트호의 충돌로 인해 유조선의 유류탱크가 파공되어 아랍에미레이트산 원유(UEA upper Zakum)와 쿠웨이트산 원유(Kuwait Export Crude), 이란산 원유(Iranian Heavy Zakum) 총 3종의 원유가 약 12,547,000 L 유출되어 태안 지역 70 km 이상 해안지대에 심각한 영향을 주었다(해양경찰청[2008]). 해양으로 유출되어진 원유들은 해양 연안과 외양생태계에 단기/장기적으로 심각한 영향을 주며(Jackson *et al*.[1989]; Houghton *et al*.[1991]; Peterson *et al*.[2003]), 원유의 직접적인 영향으로 인해 해양 생물이 치사하거나, 간접적으로는 먹이사슬을 통해 오염을 일으켜 바다새나 해양 동식물에게 큰 영향을 끼친다.

일반적으로 원유에는 주로 탄화수소 화합물로 구성되어 있으며,

†Corresponding author: kgb@gnu.ac.kr

benzene, toluene, ethylbenzene, xylene과 같은 가벼운 휘발성 화합물뿐만 아니라, 포화탄화수소 및 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)를 포함하고 있다(Lemiere *et al*.[2005]). 원유 뿐만 아니라, 연소에 의해서도 발생되는 PAHs는 생물체의 유기물에서 기원한 것으로 인공합성물질(예 살충제)에 비해서는 낮은 독성을 보이는 것이 일반적이다. 하지만 PAHs 중 benzo (a)pyrene을 비롯한 몇 종은 발암성 또는 돌연변이성 물질로서 낮은 농도에서도 생물독성을 일으킨다. 또한 PAHs는 많은 해양 무척추 동물에게 축적되었으며(Meador *et al.*[1995]; Solé *et al*.[1996]; Law *et al.*[2002]; Scarpato *et al.*[2009]), 먹이사슬을 통해 PAHs가 상위포식자로 이동될 수 있어 관심의 대상이 되고 있다(Nunn *et al.*[1996]). 이밖에도 PAHs는 이매패류에서 유전독성 뿐만 아니라(White[2002]), 포유류에서 신경독성(Saunders *et al*.[2002])과 인간의 DNA chip을 이용한 실험에서 면역독성 등 다양한 생물영향을 나타내었다(Iwano *et al*.[2010]). 장기간 유류에 노출된 해양생물의 경우에는 생존율의 감소 및 생식의 감소로 인해 최종적으로는 개체군의 감소로 이어져 생태계에 큰 영향을 미치기도 하였다(Peterson *et al.*[2003]). PAHs의 잔류성과 독성으로 인해 실제 국내에서도 수많은 연구기관과 대학에서 다양한 화학분석법 및 기기를 이용하여 자료를 산출해 내고 있으나, 엄격한 정도관리가 이루어지지 않아 상대 기관의 자료에 대한 신뢰가 부족하고, 농도에 대한 절대 비교가 불가능한 경우가 많았다.

이러한 이유로 최근 김 등[2010]에 의해 해양환경시료에서의 석유계총탄화수소분석법에 대해 공정시험기준안이 제안된 것은 적절한 시기에 맞추어 잘된 일이라 하겠다. 하지만, 이 연구에서 제시된 분석법은 유효측정 농도가 10 mg/kg로써 국내 퇴적물에서의 일반적인 PAHs의 잔류농도범위(16종 PAHs: 9~18,500 ng/g dry wet.)를 고려한다면(Yim *et al*.[2007]) 저농도까지 분석이 가능한 분석법을 새롭게 제시하여야 할 필요가 있을 것으로 판단된다. 가장 최근 개정된 해양환경공정시험기준[2010] 분석법에는 국내에서 검출되는 저농도까지 분석이 가능하도록 서술되어 있으나(국토해양부[2010]), 환경정도관리 측면에서는 추가되어야 할 점이 상당부분 존재한다. 이에 본 연구논문에서는 원유 속 구성성분, 총탄화수소화합물보다는 낮은 농도를 가지지만 발암성 등의 생물독성으로 인해 분석대상 물질 중 주 관심대상물질이 되는 PAHs의 분석법과 그에 대한 환경정도관리를 위한 기준안을 제시하여 효율적이고 체계적인 해양환경 관리가 가능하도록 하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1 PAHs 분석법 기준안 마련

최근 해양퇴적물 시료에서 PAHs 자료를 산출한 SCI급 논문 20여 편에 설명되어진 분석법을 면밀히 검토하여 가장 일반적이고 적용가능한 분석절차를 제시하였다. 또한 환경정도관리를 위해 각 연구자들에 의해 이용되어진 다양한 내부표준물질(surrogate), GC 표준물질(GC-internal standard) 그리고 표준인증시료(standard reference material, SRM)중 대표적인 것을 제시하였다.

2.2 회수율 측정

자료질 검정을 위한 교차분석을 위해 NIST에서 판매되는 표준인증시료(SRM 1944, New York-New Jersey Waterway Sediment)를 구매하여 총 4개 기관에 배포하여 분석에 임하도록 하였다. 이 중 3개 기관은 기관 고유의 분석방법에 따라 그리고 1개 기관은 본 논문에서 제시할 해양환경공정시험기준(안) 분석방법에 따라 분석하여 그 결과를 비교하였다. 또한 각 기관별로 제시한 내부표준물질의 회수율도 제시하였다.

추가적으로 분석회수율 정도를 파악하기위해 유기용매로 10회 이상 충분히 세척되어진 퇴적물에 23종의 PAHs가 포함된 SRM 1491 표준용액을 각각 저용량(약 60 ng)과 고용량(약 600 ng)으로 첨가되도록 하여 효율적으로 검출되는지를 확인하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 표준인증시료 분석에 따른 회수율 검증

퇴적물 표준인증시료(SRM 1944)를 가지고 고유의 분석기법을 적용한 3개 기관(A, B, D기관)과 위 새 기준안을 적용한 1개(C기관)에 분석을 의뢰한 결과를 Table 1에 제시하였으며, 각 분석기관별 PAHs 분석방법을 요약하여 Table 2에 나타내었다. 각 기관에 따라 추출용매 및 추출시간은 다소 차이가 있었으나, 추출에 사용한 장치는 속실렛으로 일정하였으며, 정제과정 또한 시약 사용량 및 활성화 조건에서 약간의 차이가 있었으나, 정제과정서 공통적으로 실리카겔이 사용되었다. 기기분석 과정은 모든 기관에서 GC(gas chromatograph)/MS(mass spectrometry)를 이용하여 정량/정성분석을 실시하였다. 본 연구에서 분석이 의뢰되어진 기관은 상당 기간 동안 PAHs 화합물을 분석해 오면서 연구논문을 산출한 곳으로 모든 기관에서 표준인증시료(SRM)이나 내부표준물질 첨가 등의 기타 방법으로 정도관리를 수행하고 있는 곳이다. 또한 각 기관이 이용하는 분석법은 기관별로 고유의 정도 관리가 수행되고 있다. 그러므로 이번 결과에서 실제 값과 다르게 나타난 것은 분석법이 잘못 되었다기보다 분석과정의 오류에 의한 것으로 판단된다. 4개 기관의 평균회수율은 49%~89%을 보였으며, B기관이 상대적으로 낮은 값을 보인 반면 기타 3개 기관은 모두 준수한 회수율을 보여주었다. 본 연구에 참여한 기관은 모두 대학과 정부출연 연구기관으로 다년간 PAHs를 분석하여 왔기에 이와 같은 좋은 결과가 나온 것으로 판단되어진다. 하지만, 분석되어진 모든 자료를 면밀히 살펴보면 저분자량 PAHs 화합물(naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene)의 경우 모든 기관에서 회수율이 60% 미만을 보였으며 C와 D기관의 경우 dibenzo[a,h] anthracene의 경우 회수율이 200%가 넘어가는 값을 보여주었다. D기관에서의 평균 회수율이 89%로 상대적으로 가장 좋았음에도 불구하고, 각 화합물별 회수율의 범위(32%~208%)는 매우 컸다. 이는 많은 경험이 있는 기관에서도 많은 화합물을 동시에 분석하

Table 1. Recoveries in analysis of standard reference material (SRM 1944) (unit : %)

Compound	A기관 (n=1)	B기관[1] (n=2)	C기관[2] (n=1)	D기관 (n=1)
Naphthalene	10	24.4 ± 10	53	32
Acenaphthylene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Acenaphthene	49	35.2 ± 0.6	42	44
Fluorene	no data	27.3 ± 0.2	44	41
Phenanthrene	82	63.9 ± 1.6	75	80
Anthracene	70	28.1 ± 0.8	61	46
Fluoranthene	77	59.9 ± 1.0	68	89
Pyrene	90	58.8 ± 2.0	66	88
Benz[a]anthracene	106	65.0 ± 1.3	97	81
Chrysene	100	80.7 ± 0.4	92	98
Benzo[b]fluoranthene	99	87.6 ± 4.6	125	91
Benzo[k]fluoranthene	66	48.2 ± 9.4	67	110
Benzo[a]pyrene	88	46.0 ± 1.1	76	63
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	79	61.6 ± 0.8	106	152
Dibenzo[a,h]anthracene	no data	96.8 ± 1.3	227	208
Benzo[ghi]perylene	89	61.9 ± 0.5	82	106
2-Methylnaphthalene	no data	15.7 ± 3.9	94	no data
1-Methylnaphthalene	no data	17.6 ± 3.9	96	no data
2,6-Dimethylnaphthalene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2,3,5-Trimethylnaphthalene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1-Methylphenanthrene	no data	25.8 ± 0.4	63	no data
Biphenyl	no data	no data	47	no data
Benzo[e]pyrene	no data	no data	78	no data
Perylene	no data	23.6 ± 0.6	78	no data
평균회수율	77	48.8 ± 0.4	83	89

n: 반복실험 횟수
n.a : not available, 표준인증값이 없음
no data : 기관에서 분석되지 않음
[1]B기관에서는 내부표준물질의 회수율로부터 시료 농도를 보정하지 않음
[2]C기관에서는 내부표준물질의 회수율로부터 시료 농도를 보정함

Table 2. Summaries of analytical method used in each organization

단계	추출(용매/시간/부피/장치)	정제(시약/활성방법/용출용매/부피)	농축/기기분석
A기관	아세톤/헥산=1:1/ 20시간/350ml/속실렛	실리카겔, 알루미나/130도 4시간/ 25% 염화메틸렌 함유 헥산/120ml	자동회전농축기/GC-MS
B기관	염화메틸렌:헥산=3:1/ 16시간/200ml/속실렛	실리카겔/600도 2시간/ 10% 염화메틸렌 함유 헥산/50ml	
C기관	염화메틸렌/ 16시간/200ml/속실렛	실리카겔, 알루미나/450도 4시간/ 염화메틸렌/100 ml	
D기관	아세톤/헥산=1:1/ 16시간/150ml/속실렛	실리카겔/130도 15시간/ 40% 염화메틸렌 함유 헥산/25ml	

다보면 이와 같은 이상치가 발견될 수 있다는 것을 의미하므로 분석시마다 항상 주의를 할 필요가 있음을 보여주는 예라고 하겠다.

3.2 내부표준물질 첨가에 따른 회수율 검증

B기관과 C기관의 경우 중수소로 치환된 내부표준물질 5개를 모든 분석시료에 첨가하여 분석을 실시한 후 각 시료에서의 회수율을 측정하였다(Table 3).

두 기관(B기관와 C기관)의 결과만을 놓고 볼 때 표준인증시료내 PAHs 화합물의 회수율(Table 1)은 16%-227%, 시료에 첨가되어진 내부표준물질의 회수율(Table 3)은 40%-120%를 나타냈다.

Table 3. Recoveries of surrogate (unit : %)

Compound	B기관 (n=2)	C기관 (n=1)
Naphthalene-d8	48.9 ± 22.6	43.4
Acenaphthene-d10	39.5 ± 1.6	108.5
Phenanthrene-d10	106.5 ± 2.5	119.8
Chrysene-d12	94.2 ± 0.0	88.4
Perylene-d12	58.3 ± 2.5	96.8
평균회수율 (%)	69.4 ± 3.8	91

각 시료에 첨가되어진 내부표준물질의 회수율은 표준인증시료내의 회수율에 비해 회수율 범위 차이가 좁게 나타나 보다 좋은 정

밀도를 나타내었다. 이는 퇴적물의 유기물과 결합되어져 존재하는 PAHs를 추출하는 것보다는 분석 직전 시료에 첨가되어져 퇴적물과 화학적 결합이 생기기 이전에 유기용매에 의해 내부표준물질을 추출하기 때문에 회수율이 상대적으로 높게 나타나게 된 것으로 판단되어진다. 평균회수율은 C기관이 약 20% 높게 나타났으며, C기관은 표준인증시료의 분석에서도 B기관 보다 약 30% 높은 회수율을 보여주었다.

표준인증시료와 내부표준물질의 회수율 모두를 고려한 결과 C기관의 분석법이 시료로부터 PAHs를 더 효율적으로 추출하는 것으로 판단되므로, 본 연구진은 C기관의 분석방법을 기준으로 한 후 20여편의 SCI급 연구논문과 보고서 등을 참고하여 표준화작업절차서를 제작하였다.

3.3 해양퇴적물내 PAHs 표준화 작업절차서 개발

표준인증시료와 내부표준물질의 회수율 실험으로부터 가장 좋은 회수율을 보인 기관의 분석법을 기초로 하여 SCI급 논문(Boonyatumanond *et al.*[2006]; Cardellicchio *et al*.[2007]; Culotta *et al*.[2006]; Franco *et al*.[2006]; Gaspare *et al*.[2009]; Gu *et al.*[2003]; Guo *et al*.[2007]; Jiang *et al.*[2009]; Kim *et al*.[2008]; Luo *et al*.[2006]; Macías-Zamora *et al*.[2002]; Qiao *et al*.[2006]; Qiu *et al*.[2009]; Unlu and Alpar 2006, Wang *et al*.[2001]; Wu *et al*.[2001]; Xu *et al.*[2007]; Yan *et al*.[2009]; Yim *et al.*[2005]; Zhou and Maskaoui[2003])의 분석법과 기존 해양환경공정시험법의 PAHs 분석법을 참고하여 환경정도관리부분을 새롭게 추가하였다(Table 4).

새롭게 제시된 분석법의 <제1항>에는 측정원리와 방해요인이 포함되어진 개요를 서술하여 본 실험에 앞서 실험법의 원리와 분석과정 중에 유의하여야 할 것에 대해 설명하였다. 기존안에서는 측정범위 및 정밀도에 대해 간략이 서술되었으나, 본 안에서는 <제6항 정도보증/정도관리>로 분리하여 보다 상세하게 서술하여 정도관리방법과 원리에 대해 상세히 서술하였다. <제2항 분석 기기 및 기구>에서는 분석에 사용되어지는 초자기구의 종류와 준비과정에 대해 상세히 서술하였고 그 외 사용되어지는 재료나 기구등에 대해서도 필요성에 대해서 추가 설명하였다.

<제3항 시약 및 표준용액>은 실제 실험과정에 있어서 가장 중요한 농축, 정제과정에 필요한 용매와 시약에 대해 사용전 유의해야 할 부분에 대해 설명을 추가하였으며, 기존분석법에서는 제시되지 않은 다양한 표준물질을 소개하였다. 특히 표준물질을 4가지로 나누어 설명하면서 실제 분석에 사용할 수 있는 물질명을 제시하였다. 시료첨가용 내부물질은 시료가 처음 추출부터 최종 GC 주입전까지의 단계를 거치면서 생길 수 있는 손실을 계산 혹은 보정하기 위해 첨가되어지는 표준물질로서 본 안에서는 중수소(^{2}H)로 치환되어진 5개의 화합물을 추천하였다. 이들 5개의 화합물들은 분자량에 따라 24종 PAHs 화합물 및 그 외 알킬화된 PAHs의 회수율을 측정하는데 이용되어질 수 있다. 최종추출액 첨가용 GC 내부표준물질은 GC 주입후 최종 분석때까지의 시간동안 GC의 감도가 시간에 따라 변화할 수 있으므로 이를 보정하기 위해 사용되어지는 것으로 중수소로 치환된 terphenyl-d_{14}를 사용하였다. 검량선을 작성하기 위해 검량선용 표준물질이 사용되어지며, 시료내에 포함된 PAHs의 정량분석을 위해 표준용액 제작시 사용되어진다. 끝으로 표준인증시료(standard reference material, SRM)은 앞의 3가지 표준물질을 사용하여 시료를 일정한 방법으로 분석하였을 때 시료의 추출, 농축, 정제 및 기기분석에 이르기까지 전 과정에 있어서 분석이 순조롭게 이루어졌는지를 확인하기 위해, 미리 공인되어진 측정값과 분석기관에서 분석되어진 결과 값이 어느 정도 일치하고 또한 신뢰할 수 있는지를 밝혀주는데 이용된다.

<제4항>과 <제5항>은 기존의 방법과 거의 유사하며 다양한 표준물질이 소개되어져 환경정도관리가 가능하도록 수정되었다.

본 수정안에서 가장 핵심이 되는 <제6항 정도보증/정도관리>는 기존의 <제7항 검량선> 내용을 수정 보완하여 환경정도관리 방법을 제시하였다. 첫 번째로 <제6.1항>에 두 종류의 검출한계에 대해 설명하였고, <제6.2항>에는 일정 수의 시료분석시 항상 바탕시료가 포함되도록 하였으며, <제6.3항>에는 검량선에 대해 설명하였다. 검량선은 항상 GC내부표준물질과 분석대상물질의 상대적인 양의 비와 상대적인 피크면적비를 이용하여 검량선의 기울기($RF_{s\text{-}is}$: GC 내부표준물질(Terphenyl-d_{14})에 대한 표준물질의 감응계수)를 구하도록 하였다. <제6.4항>에서는 내부표준물질의 회수율, 표준인증시료의 회수율, 끝으로 시료에 첨가되어진 표준물질의 회수율 등 3가지의 방법을 이용하여 실험의 정확도를 평가할 수 있도록 하였다. <제6.5항>에서는 정밀도를 변동계수로 대체하여 계산하는 방법을 제시하였다.

<제7항>에서는 시료중 분석대상물질의 농도를 계산하는 방법을 이론적으로 설명하였다. 최근 GC를 이용한 분석시에는 함께 설치되는 컴퓨터 내의 실행프로그램에 의해 자동으로 계산되어지므로 이러한 부가설명이 꼭 필요하지는 않지만, 프로그램의 밑바탕에 깔려있는 계산원리를 이해하는데 도움을 주고자 농도계산방법을 제시하였다. 분석결과를 보고할 때에는 검량선식, 결정계수, 분석물질농도, 검출한계, 정확도, 정밀도가 포함되어 분석의뢰자나 자료를 평가하는 자들이 신뢰할 수 있도록 근거자료를 제시하도록 하였다.

<제8항>에서는 이러한 모든 분석절차를 한 눈에 알아볼 수 있도록 절차흐름도를 제시하였고 <제9항>에서는 본 연구에서 제시되어진 분석법이외의 다른 분석법에 대해서도 몇 가지 유의사항을 지키면 신뢰할 수 있는 자료가 나올 수 있도록 추가설명을 하였다.

3.4 표준작업절차서에 따른 실험법 검증

위와 같이 제안되어진 표준작업절차서의 효율을 검토하기 위하여 퇴적물에 23종의 PAHs를 첨가하였다. 이 때 표준용액 SRM 1491을 구매하여 시료당 첨가되어진 각 PAHs 화합물의 양은 60 ng, 600 ng가 되도록 하였다. 이 때 사용되어진 퇴적물에서의 23종 PAHs의 농도는 20 ng/g dry wt 수준이었다. 저농도(60 ng)과 고농도(600 ng)를 2반복으로 첨가한 후 회수율을 산출하였다.

Table 4. Comparison of new method with the method used in present

기존 해양환경공정시험기준	해양환경공정시험기준(안)
1. 측정원리 속실렛 추출법을 이용하여 퇴적물 중의 다환방향족탄화수소(PAHs; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)를 추출한 후 추출액 중의 색소류, 지방, 황 등의 분석방해 물질을 제거하고 기체크로마토그래프(Gas Chromatograph)에서 분리되어 나오는 다환방향족탄화수소를 질량분석기(Mass Spectrometer)를 사용하여 선택적 이온모니터링(SIM, Selected Ion Monitoring)으로 분석한다.	1. 개요 1.1. 측정원리 퇴적물 중의 다환방향족탄화수소(PAHs; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)을 고순도 염화메틸렌(잔류농약분석용)으로 추출한 후에 추출액 중의 황과 같은 분석방해 물질 등을 환원구리 및 column chromatography와 고순도 액체크로마토그래피(HPLC, High Performance Liquid Chromatography)를 이용하여 정제한 후 GC/MS(기체크래마토그래피/질량분석기)를 이용하여 정량 정성·분석을 실시한다. 1.2. 방해 요인 1.2.1. 실험 방법상 방해 : 사용되는 유기용매 혹은 시약의 순도, 초자기구의 이물질에 의해 방해받을 수 있다. 1.2.2. 매질에 의한 방해 : 유기용매 추출 시 동시에 추출되어진 원치 않는 물질에 의해 분석결과의 정확성이나 재현성이 저하될 수 있으며, 이러한 문제는 기기분석 전에 정제과정을 통하여 제거할 수 있다. 1.2.3. PAHs는 광분해 혹은 퇴적물 중의 미생물등에 의해 분해될 우려가 있으므로 미리 세척된 차광용기를 사용하여야 한다. 1.2.4. 질량분석기를 이용한 분석법에서는 퇴적물 중의 황에 의한 방해를 심각하게 받을 수 있으므로 반드시 구리를 이용하여 황을 제거하여야 한다.
2. 측정범위 및 정밀도 기체크로마토그래프/질량분석기(Gas Chromatograph-Mass Spectrometer)를 이용한 퇴적물 중의 각각의 다환방향족탄화수소(PAHs)의 검출한계는 99% 신뢰구간에서 2 ng/g(건중량) 정도이며 표준편차율은 10% 정도이다.	정밀도 관련부분은 <6. 정도보증/정도관리(QA/QC)>에서 자세히 설명
3. 기기 및 기구 3.1. 초자기구 : 실험에 사용되는 모든 초자기구는 세제로 깨끗이 세척하고 증류수로 잘 헹군 후에 건조기에서 건조시키고 사용하기 전에 고순도 염화메틸렌으로 닦아서 사용한다. 3.1.1. 250 mL 유리 차광용기 3.1.2. 250, 500 mL 넓적 바닥 플라스크 3.1.3. 2 mL 유리바이알 3.1.4. 유리깔때기 3.2. 막자와 막자사발 3.3. 속실렛 추출기 3.3.1. 원통여지 : 유리 혹은 석영 경질제의 것을 사용하며, 속실렛 추출기로 예비세정 하거나 혹은 400에서 수시간 가열처리하여 사용한다. 3.3.2. 냉각기 3.4. 유리 컬럼 : 하부에 유리 스톱콕이 달린 길이가 30 cm이고 내경이 1 cm인 경질 유리 컬럼 3.5. 회전증발농축기 (Rotary Evaporator) 3.6. 기체크로마토그래프/질량분석기 검출기 : 질량분석기 (GC/MS) 칼 럼 : 모세관칼럼 (내경 0.25 mm, 필름두께 0.25 μm, 길이 30 m) 충진제 : 5% phenyl, 95% methyl polysiloxane 운반기체 : 헬륨 (99.999 %) 운반기체 유속 : 1.2mL/분 시료주입구 온도 : 250 ℃ 검출기 온도 : 280 ℃ transfer line 온도 : 250 ℃ 오븐 초기온도 : 80 ℃, 1분 오븐 온도 승온속도 : 5 ℃/분 오븐 최종 온도 : 280 ℃, 20분	2. 분석 기기 및 기구 2.1. 초자기구 시험에 사용되는 모든 유리 초자 기구는 세제로 깨끗이 씻은 후 초음파 세척기를 이용하여 초자기에 남아있는 물질들을 제거한 뒤 증류수를 이용하여 다시 세척한다. 세척된 초자 기구는 450 ℃에서 4시간이상 태운 후 사용하기 전에 고순도 염화메틸렌과 노르말헥산 (잔류농약분석용)으로 세척하여 사용한다. 2.1.1. 유리 시료병 : 시료병은 입구가 넓은 차광용기를 사용하며, 뚜껑 안에 테프론 덮개가 있는 것을 사용한다. 2.1.2. 막자와 막자사발: 퇴적물 시료의 수분을 제거하기 위하여 무수황산나트륨과 섞어줄 때 사용한다. 2.1.3. 속실렛 (Soxhlet) 추출기 : 시료에서 유기오염물질의 추출을 위해 사용한다. 2.1.4. 넓적 바닥 플라스크 (100, 250 mL) : 추출된 시료 혹은 정제과정 후 용출되는 시료를 받기 위해 사용한다. 2.1.5. 유리피펫 : 추출액을 시험관에 옮길 때 사용한다. 2.1.6. 유리시험관 : 8 mL, 15 mL 2.1.7. 유리깔때기 2.1.8. 유리컬럼 : 하부에 테프론재질의 스톱콕(stopcock)이 부착되어 있으며, 길이가 30 cm이고 내경이 1.3 cm인 경질 유리 컬럼을 사용한다. 2.1.9. GC 바이알(vial) : 최종추출액을 담아 GC 주입시 보관용으로 사용한다. 2.2. 시약스푼 : 시료를 추출기에 옮길 때 사용하며, 사용 전 미리 건조시킨 후 유기용매로 깨끗이 세척한다. 2.3. 저울 (balance) : 퇴적물 시료의 무게를 측정하기 위하여 사용한다. 2.4. 증발접시 (evaporating dish) : 퇴적물 시료의 함수율을 측정하기 위해 사용한다. 2.5. 오븐 (oven) : 증발접시에 있는 퇴적물의 수분을 제거하기 위해 사용한다. 2.6. 비등석 (boiling stone) : 추출 시 유기용매가 급격히 끓는 것을 방지한다. 2.7. 와류 혼합기(vortex mixer) : 시험관의 세척 혹은 시료와 내부표준물질을 균질화시킬 때 사용한다. 2.8. 환류냉각장치 : 추출된 유기용매를 냉각시켜 다시 아래의 추출기 안으로 흘러내리게 한다. 2.9. 회전식증발농축기(rotary evaporator) : 플라스크 내 유기용매를 농축할 때 사용한다. 구데르나-데니쉬(Kuderna-Danish) 농축기를 사용하여도 무방하다. 2.10. 질소 농축기(nitrogen condenser) : 시료를 미량으로 농축할 때 사용한다. 2.11. 초음파 세척기 : 초자기구 세척에 사용한다. 2.12. 고순도 액체크로마토그래피(HPLC, High Performance Liquid Chromatography) : 크기배제 크로마토그래피(size exclusion column, 250 mm ×22.5 mm, Phenogel 100 Å)를 장착하여 방해물질 제거에 사용한다.

Table 4. Continued

기존 해양환경공정시험기준	해양환경공정시험기준(안)

2.13. 기체크로마토그래프/질량분석기

기체크로마토그래프	조건
컬럼	DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm film)
운반기체	헬륨 (99.999 %)
운반기체 유속	1.0 mL/분
시료주입구 온도	300 ℃
시료주입 모드	splitless
시료주입량	2ul
초기 오븐 온도	60 ℃에서 2분간 유지
오븐 온도 1차 승온속도	분당 6 ℃로 300 ℃까지 승온
오븐 최종온도	300 ℃에서 13분간 유지
검출기	조건
인터페이스 온도	280 ℃
스캔 범위	30~300 amu, 2 cycle/sec
이온화 전압	70 eV
모니터링 방법	SIM mode (Selected Ion Monitoring)

4. 시약

4.1. 유기용매

4.1.1. 톨루엔 : 잔류농약분석용

4.1.2. 노르말헥산 : 잔류농약분석용

4.1.3. 염화메틸렌 : 잔류농약분석용

4.1.4. 노르말-노난 : 특급

4.2. 실리카겔 : 중성이고 무활성인 70~230 메쉬 실리카겔을 130 ℃에서 2시간 동안 활성화한 후 진공데시케이터에서 24시간 방치 후 사용한다.

4.3. 무수황산나트륨 : 잔류농약분석용

4.4. 표준용액과 내부표준용액

4.4.1. 표준용액: 표준물질(순도 95%이상)을 0.1~5 ng/μL되게 조제하여 사용한다.

다환방향족탄화수소류	모니터 이온 분자량	
	M	M+1
나프탈렌	128.06	127.05
아세나프틸렌	152.06	151.05
아세나프텐	154.08	153.07
플루오렌	166.08	165.07
페난트렌	178.08	176.06
안트라센	178.08	179.09
플루오란텐	202.08	203.09
피 렌	202.08	203.09
벤조(a)안트라센	228.09	229.10
크리센	252.09	253.10
벤조(b)플루오란텐	252.09	253.10
벤조(k)플루오란텐	252.09	253.10
벤조(a)피렌	252.09	253.10
인데노(1,2,3-c,d)피렌	276.09	277.10
디벤조(a,h)안트라센	276.09	277.10
벤조(g,h,i)페닐렌	276.09	277.10

4.4.2. 내부표준용액: 내부표준물질을 100ng/μL농도로 만들어 사용한다.

내부표준물질	모니터 이온 분자량	
	M	M+1
나프탈렌 (D_8, 98%)	136.24	137.24
아세나프틸렌 (D_8, 98%)	160.26	161.26
페난트렌 (D_{10}, 98%)	188.32	189.32
플루오란텐 (D_{10}, 98%)	212.34	213.34
피렌 (D_8, 98%)	212.34	213.34
벤조(a)피렌 (D_{10}, 98%)	264.41	265.41
벤조(g,h,i)페닐렌 (D_{12}, 98%)	288.41	289.41

4.4.3. 생물표준물질 : IAEA-MEL (국제원자력기구), NIST (미국), NRC (캐나다) 등에서 구입하여 사용한다.

5. 시료의 보관 및 전처리

5.1. 퇴적물 시료는 스텐레스 스파튤라를 이용하여 표층 2 cm를 취해서 250 mL 차광용기에 담아 즉시 드라이아이스에 냉장 보관한다. 시료는 분석 전까지 -20 ℃ 이하에서 보관한다.

5.2. 냉동된 시료를 실험실로 운반하여 시료를 동결건조기를 사용하여 건조시켜 2 mm 체로 거른 다음 막자사발을 이용 분쇄 균질화한다.

3. 시약 및 표준용액

3.1. 시약

3.1.1. 노르말헥산 : 잔류농약 분석용 용매를 정제하지 않고 사용한다.

3.1.2. 염화메틸렌 : 잔류농약 분석용 용매를 정제하지 않고 사용한다.

3.1.3. 무수 황산나트륨 : 잔류농약 시험용을 450 ℃에서 4시간 가열 후 180 ℃에서 보관한다.

3.1.4 정제수 : 증류수 또는 화학분석용 물을 염화메틸렌과 노르말헥산으로 각 1회씩 세정하여 사용한다.

3.1.5. 구리 : 유기원소분석용 구리(60~80 mesh)를 사용하기 전에 적당량의 염산 원액으로 세척한 다음, 흐르는 증류수에 염산을 씻어낸다. 그 후 메탄올로 수 회 씻고 다시 노르말헥산으로 수 회 세척하여 노르말헥산 중에 보관한다.

3.1.6. 5% 함수 실리카젤 : 컬럼크로마토그래프용 실리카젤(70~230 mesh)을 130 ℃에서 15시간 가열하여 활성화시킨 후 95g을 차광용기에 넣고 실온까지 냉각한다. 차광용기에 유리피펫을 사용하여 정제수 5 mL를 첨가시키고 마개를 막고 충분히 혼합하여 활성을 낮추어준다(예: 텀블러(tumbler)가 있는 경우 4시간 이상 충분히 섞여지도록 한다).

3.1.7. 1% 함수 알루미나 : 컬럼크로마토그래프용 알루미나를 130 ℃에서 15시간 가열하여 활성화시킨 후 99 g을 차광용기에 넣고 실온까지 냉각한다. 차광용기에 유리피펫을 이용하여 정제수 1 mL를 넣어 첨가시키고 마개를 막고 충분히 혼합하여 활성을 낮추어준다(예: 텀블러 (tumbler)가 있는 경우 4시간 이상 충분히 섞여지도록 한다).

3.2. 표준물질

3.2.1. 시료첨가용 내부표준물질 (surrogate standard, 이하 내부표준물질로 표현): 각 표준물질 (Naphthalene-d_8, Acenaphthene-d_{10}, Phenanthrene-d_{10}, Chrysene-d_{12}, Perylene-d_{12})을 노르말헥산에 녹여 10 ug/mL가 되도록 준비한다. 실험과정에 있어서 회수율을 고려하여 농도를 보정하기 위한 표준물질로 사용하며한다.

3.2.2. 최종추출액 첨가용 GC 내부표준물질 (GC-internal standard, 이하 GC 내부표준물질로 표현) : Terphenyl-d_{14}를 노르말헥산에 녹여 10 ug/mL가 되도록 준비한다. 실험과정에 있어서 회수율 검정과 기기분석시 기기의 감도를 보정하기 위한 표준물질로 사용한다.

3.2.3. 검량선용 표준물질 : 분석대상 PAHs 총 24종 (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[ghi]perylene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, 2,3,5-trimethylnaphthalene, biphenyl, 1-methylphenanthrene, Benzo[e]pyrene, Perylene)

3.2.4. 공인된 표준인증시료(Standard Reference Material, SRM) : 퇴적물 표준인증시료는 환경시료의 분석자료에 대한 질관리를 위해서 한 세트에 동시에 실시되어야 하며, 국제원자력기구 해양환경연구소(International Atomic Energy Agency-Marine Environment Laboratory, IAEA-MEL), 미국 NIST (National Institute of Standard and Technology) 등에서 구매하여 사용한다.
(예: IAEA-417, IAEA-383, IAEA-408, SRM-1941a, SRM-1944 등)

4. 시료채취 및 관리

4.1. 퇴적물 시료는 스텐레스 스푼으로 표층 2 cm를 취해서 250 mL의 차광용기에 담아 즉시 영하 20 ℃ 이하로 냉동 보관한다.

4.2. 냉동된 상태의 퇴적물 시료는 분석을 위하여 상온에서 해동한 후 시약스푼으로 균질화하여 사용한다.

Table 4. Continued

기존 해양환경공정시험기준	해양환경공정시험기준(안)
5.3. 용매 추출 5.3.1. 건조된 시료 약 10 g을 원통여지에 평량하여 속실렛에 넣는다. 5.3.2. 농축액에 내부표준용액 5~10 μL을 가하여 조심스럽게 실리카켈 컬럼에 부하하고 소량의 노르말헥산으로 시료용기를 세정하여 역시 컬럼에 부하한 다음 액면을 무수황산나트륨층까지 내린다. 5.3.3. 넓은 바닥 플라스크에 테프론 비등석과 톨루엔 100 mL를 넣고 여지의 시료를 용매에 완전히 적신 후 냉각관을 부착하여 온도를 속실렛 추출기의 1회 용매 순환속도가 4~6분이 되도록 맞추고 16시간이상 속실렛 추출한다. 5.3.4. 추출이 끝나면 회전증발농축기로 추출액 전량을 거의 농축한 후, 노르말헥산 5 mL를 가하여 용매를 노르말헥산으로 치환한다. 5.4. 정제 5.4.1. 유리컬럼에 실리카켈 10 g을 건식충진하고 상부에 무수황산나트륨을 2 cm 두께로 적층한 후 노르말헥산 40 mL로 세정한다. 충진 시 발생되는 기포는 제거하여 사용하여야 한다. 5.4.2. 컬럼하단에 250 mL 넓적바닥 플라스크를 받치고 15% 염화메틸렌 : 노르말헥산 70 mL를 매분 2.5 mL 유속으로 유출시켜 분석대상물질을 용출시킨다. 5.4.3. 용출액을 회전증발농축기를 사용하여 0.1~1 mL로 농축한 다음 농축액을 바이알에 옮기고 마개를 봉한 후 측정용 시료액으로 한다. 5.4.4. 황 용출에 의한 GC/MS 측정의 방해가 염려될 경우는 환원구리 컬럼을 통과시킨다. 6. 시험방법 6.1. 농축액 1 μL를 가스크로마토그래피/질량분석기에 주입한다. 6.2. 얻어진 크로마토그램에서 각각의 다환방향족탄화수소에 대하여 검정용 표준용액의 머무름 시간(retention time)을 기록한다. 6.3. 검정용 표준용액의 머무름 시간과 같은 시간에 출현하는 모니터 이온 분자량을 비교하여 성분을 확인한다. 6.4. 피크의 면적과 각 성분의 농도별 상관관계식을 이용하여 시료 중의 농도를 계산한다.	5. 시험방법 5.1. 해동 후 균질화된 퇴적물 시료 약 20 g을 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 후 200 ml의 염화메틸렌을 이용하여 16시간 동안 속실렛 추출하고, 약 2 g의 퇴적물은 함수율 측정에 사용한다. 5.2. 추출전 모든 시료와 바탕시료에는 10 μg/mL 농도의 내부표준물질 (Naphthalene-d8, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, Perylene-d12)을 각각 30 μl 첨가한다. 5.3. 회전식증발농축기를 이용하여 추출액을 대략 2 mL 이하로 농축한다. 농축된 시료는 실리카/알루미나 컬럼 크로마토그래피 과정을 거친다. 5.3.1. 퇴적물 중의 황에 의한 방해가 예상될 때에는 추출액에 세척되어진 구리를 첨가하여 황을 제거한다. 5.3.2. 미리 세척된 유리컬럼에 유리 섬유와 무수황산나트륨 1 g을 넣은 후 1% 함수 알루미나 10g과 5% 함수 실리카젤 20 g을 염화메틸렌을 사용하여 충진하고 최상부에 무수황산나트륨 1g 을 충진한다. 컬럼의 세척은 염화메틸렌으로 실시한다. 5.3.3. 농축액을 실리카/알루미나 컬럼에 주입하고 염화메틸렌 100 mL를 흘려준다. 시료용기는 소량의 염화메틸렌으로 세척한 둥근바닥플라스크를 컬럼 아래에 배치하여 용출액을 2초에 2~3방울의 속도로 떨어지게 하여 분석대상물질을 받아낸다. 5.4. 추가적인 정제가 필요한 경우 용출액은 회전증발농축기를 사용하여 1 mL로 농축하고 HPLC를 이용하여 분석대상물질이 아닌 기타 방해물질을 제거한다. 머무름 시간 측정용 표준용액을 이용하여 결정되어진 시간 이전과 이후에 나오는 용출액을 버리고 PAHs가 용출되는 시간대의 용액을 받아 다시 회전증발농축기를 사용하여 1 mL까지 농축한다. 5.4.1. HPLC 운영조건

컬럼(Phnemonex)	phenogel™ 10 μm, 100Å, 250 mm×22.5 mm
컬럼 온도	40 ℃
용매	염화메틸렌, 7mL/분
PAH 분획시간	(*DBOFB검출시간-1분)부터 (perylene 검출시간+1.2분)까지

*4,4-dibromooctofluorobiphenyl

5.5. 회전식증발농축기를 이용하여 용출액을 농축한 후 헥산을 다시 첨가하여 용매치환을 실시한다.
5.6. 용매치환 된 시료를 농축하여 GC 내부표준물질 (Terphenyl-d_{14}) 10 μg/mL을 30 μl를 첨가하고 혼합한 다음 기기분석용 2 mL 바이알에 농축액을 옮긴 후 마개를 봉한다.
5.7. 최종 2 μl를 GC/MS에 주입한다.
5.8. 얻어진 크로마토그램에서 각 PAHs 화합물의 정성 이온과 정량 이온의 비, 머무름 시간 (retention time)을 이용하여 성분을 확인한다.
5.8.1. PAHs 분석에 이용한 질량분석기의 정량·정성이온값

24PAHs	Target (m/z)	Confirmation (m/z)
Naphthalene	128	127
2-Methyl naphthalene	142	141
1-Methyl naphthalene	142	141
Biphenyl	154	152
2,6-Dimethyl naphthalene	156	154
Acenaphthylene	152	151
Acenaphthene	154	153, 152
2,3,5-Trimethyl naphthalene	170	
Fluorene	166	164
Phenanthrene	178	176
Anthracene	178	176
1-Methylphenanthrene	192	191
Fluoranthene	202	101
Pyrene	202	101
Benz[a]anthracene	228	226
Chrysene	228	226
Benzo[b]fluoranthene	252	250
Benzo[k]fluoranthene	252	250
Benzo[e]pyrene	252	250
Benzo[a]pyrene	252	250
Perylene	252	250
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276	138
Dibenz[a,h]anthracene	278	139
Benzo[ghi]perylene	276	138
Internal standard	Target m/z	Confirmation m/z
Naphthalene-d_8	136	
Acenaphthene-d_{10}	164	162
Phenanthrene-d_{10}	188	
Terphenyl-d_{14}	244	
Chrysene-d_{12}	240	
Perylene-d_{12}	264	

Table 4. Continued

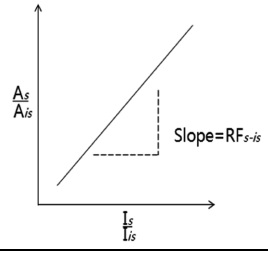
기존 해양환경공정시험기준	해양환경공정시험기준(안)
	5.8.2. 알킬치환된 다환방향족탄화수소 분석에 이용한 정량이온 값. Alkyl-PAHs / Target m/z C1-Naphtalene 142 C2-Naphtalene 156 C3-Naphtalene 170 C4-Naphtalene 184 C1-Fluorene 180 C2-Fluorene 194 C3-Fluorene 208 3-Methyl phenanthrene 192 2-Methyl phenanthrene 192 4/9-Methyl phenanthrene 192 1-Methyl phenanthrene 192 C1-Phenanthrene 192 C2-Phenanthrene 206 C3-Phenanthrene 220 C4-Phenanthrene 234 C0-Dibenzothiophene 184 4-Methyl dibenzothiophene 198 2/3-Methyl dibenzothiophene 198 1-Methyl dibenzothiophene 198 C1-Dibenzothiophene 198 C2-Dibenzothiophene 212 C3-Dibenzothiophene 226 C1-Chrysene 242 C2-Chrysene 256 C3-Chrysene 270 5.9. 크로마토그램에서 얻은 각 피크의 면적과 각 성분의 농도별 관계식을 이용하여 시료 중의 농도를 계산한다.
7. 검량선 <제20항 유기염소계 농약 - 7. 검량선(아래)>에 따른다. 7.1. 크로마토그램의 피크 면적과 농도의 상관관계식을 구하기 위하여 표준 용액을 6.1~6.2 항의 과정에 따라 분석한다. 성분별로 주입된 정량에 대해 각 피크의 면적이나 피크 높이를 표로 만든다. 각 성분별로 회귀직선법으로 해석하여 상관관계식을 구한다. 7.2. 얻어진 상관관계식은 측정 당일에 한 개 이상의 내부표준용액을 분석하여 검증해야 한다. 검증의 빈도는 검출기의 종류에 따라 다르다. 만약 검증 결과 분석되는 성분의 결과가 ±15%이상일 경우 상관관계식을 다시 구해야 한다. 7.3. 72시간에 걸쳐 검정용 표준용액을 3회 주입한 후 각 성분에 대해 얻어진 3개의 머무름 시간의 표준편차를 계산한다. 이 표준편차에 ±3을 곱하여 각 성분별로 머무름 시간 범위(retention time window)를 구한다. 머무름 시간 범위는 혼합 성분의 확인을 위하여 사용하며 새로운 칼럼으로 교체할 때마다 다시 구해야 한다. 7.4. 바탕실험에서는 각 성분별로 검출한계의 3배 이상의 농도가 검출되어서는 안된다. 만약 바탕실험에서 이러한 조건을 만족시키지 못할 경우 시료 분석과정에서 오염된 것으로 간주하고 오염의 원인을 찾아내어 문제점을 해결해야 한다. 7.5. 회수율 검정을 위한 내부표준용액과 퇴적물표준물질을 이용하여 추출과정과 실험과정의 회수율을 산출한다. 7.2 항에서 구해진 상관관계식을 이용하여 계산된 각 성분별 농도 계산 값을 회수율로 나누어 시료중의 최종 농도를 계산한다. 회수율이 60~130%이내에 들어오지 않을 경우 계산과정과 분석과정의 문제점을 점검해야 한다. 특히 회수율 검정을 위한 내부표준용액이 분해되었거나 오염되었는지 기기의 상태를 점검해 보아야 한다. 문제가 있는 시료에 대해서는 재분석을 실시한다. 7.6. 분석할 시료중 임의로 선택하여 소분한 후 일정량의 검정용 표준용액을 첨가하고 동일한 방법으로 분석한다. 각 성분별로 회수율이 60~130%이내에 들어오지 않을 경우 재분석을 실시한다. 7.7. 바탕용액과 검정용 표준용액은 각 농도별로 2개 이상 복수로 분석되어야 한다. 7.8. 검출한계는 바탕용액을 7개 복수 분석하여 농도의 표준편차를 구한 후 3.707을 곱한 값(99% 신뢰구간)에 바탕농도의 평균값을 더하여 유의숫자 첫자리로 표현한다.	6. 정도보증/정도관리 (QA/QC) 6.1. 검출한계 6.1.1. 방법검출한계 (Method Detection Limit, MDL) 바탕시료에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 분석절차에 따라 시험하여 표준편차를 구한다. 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로 정의한다. 6.1.2. 기기검출한계 (Instrumental Detection Limit, IDL) 측정장치에서 분석 물질의 존재를 감지할 수 있는 최소 물질양으로 시료처리를 위한 화학분석과정에서는 나타날 수 있는 오차를 나타내는 방법검출한계와는 다르다. 기기검출한계는 분석신호와 바탕신호의 비 (signal to noise ratio)에 3배 (혹은 5배)로 정의한다. 6.2. 방법바탕시료의 측정 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (Method blank 혹은 Procedural blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 시료를 첨가하지 않은 상태에서 시료와 동일한 분석절차 하에 측정하며, 이 때 얻은 값이 방법검출한계 이하이어야 한다. 6.3. 검량선의 작성 및 검증 6.3.1. 검량선의 작성 분석 전에 3개 이상의 농도구배에 대해 검량선을 작성한다. x축은 GC 내부표준물질에 대한 표준물질의 질량비를 나타내며, y축은 스펙트럼에서 GC 내부표준물질에 대한 표준물질의 면적비를 나타낸다. 일반적으로 GC 내부표준물질의 첨가량은 일정하게 하고 분석하고자 하는 표준물질의 양을 3개 이상의 농도구배로 하여 시행한다. 

Table 4. Continued

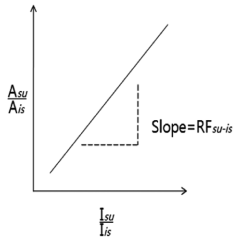
기존 해양환경공정시험기준	해양환경공정시험기준(안)
7.9. 정밀도는 검정범위의 중간 표준용액을 7개 복수 분석하여 농도의 표준편차를 구한 후 3.707을 곱하여(99% 신뢰구간)±유의숫자 첫자리로 표시한다. 7.10. 시료 분석시 표준물질(standard reference material : SRM)을 동시에 분석하여 분석 정확도를 검증해야 한다. 인증된 표준시료의 경우에는 인증값(certified value)의 50~125%에 포함되어야 하며, 참조값 (reference value)에 대해서는 ±35% 이내에 포함되어야 한다. 7.11. 결과 보고시에는 검량선식, 상관계수(r^2), 정밀도, 검출한계를 기재하도록 한다.	$$RF_{s-is}=\frac{\frac{A_s}{A_{is}}}{\frac{I_s}{I_{is}}}$$ RF_{s-is} : GC 내부표준물질 (Terphenyl-d_{14})에 대한 표준물질의 감응계수 I_s : GC 바이알에 첨가되어진 표준물질의 양(ng) I_{is} : GC 바이알에 첨가되어진 GC 내부표준물질의 양(ng) A_s : GC 바이알에 첨가되어진 표준물질의 면적 A_{is} : GC 바이알에 첨가되어진 GC 내부표준물질의 면적 6.3.2. 검량선의 검증 검량선의 직선성을 평가하여 검증한다. 각 시료군마다 1회의 검량선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검량선의 중간농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검량선 작성시의 값과 20% 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검량선의 재작성이 요구된다. 6.4. 정확도 (Accuracy) 6.4.1. 내부표준물질의 회수율 분석전 시료에 첨가되어진 내부표준물질의 회수율을 측정함으로써 시료 분석의 정확도를 검증한다. x축은 GC 내부표준물질에 대한 내부표준물질의 질량비를 나타내며, y축은 스펙트럼에서 GC 내부표준물질에 대한 내부표준물질의 면적비를 나타낸다. 일반적으로 GC 내부표준물질의 첨가량은 일정하게 하고 내부표준물질을 3개 이상의 농도구배로 하여 시행한다.  $$RF_{su-is}=\frac{\frac{A_{su}}{A_{is}}}{\frac{I_{su}}{I_{is}}} \rightarrow I_{su}=\frac{1}{RF_{su-is}}\times\frac{A_{su}}{A_{is}}\times I_{is}$$ RF_{su-is} : GC 내부표준물질 (Terphenyl-d_{14})에 대한 내부표준물질 (Naphthalene-d_8, Acenaphthene-d_{10}, Phenanthrene-d_{10}, Chrysene-d_{12}, Perylene-d_{12})의 감응계수 A_{su} : 내부표준물질의 면적 A_{is} : GC 내부표준물질의 면적 I_{su} : 시료에 첨가되어진 내부표준물질의 양 (ng) I_{is} : 시료의 최종추출액에 첨가되어진 GC 내부표준물질의 양 (ng) 6.4.2. 표준인증시료 (Certified reference material, CRM)의 회수율 공인되어진 표준인증시료를 분석하여 얻어진 값과 공인값을 비교하여 시료 분석의 정확도를 검증한다. $$\text{CRM의 회수율(\%)}=\frac{\text{기기분석에서 관측되어진 값}}{\text{공인되어진 값}}\times 100$$ 기기분석에서 관측되어진 값은 제 7.1항으로부터 계산되어진다. 퇴적물 표준인증시료는 환경시료의 분석자료에 대한 자료질관리를 위해서 한 세트에 동시에 실시되어야 하며, 측정된 농도는 표준물질의 공인값에 만족하는 결과를 나타내어야 한다. 국제원자력기구(IAEA)에서 생산된 IAEA-417, 미국 표준기술원(NIST)에서 생산된 SRM-1941a 등 다양한 CRM을 구입하여 사용할 수 있다. (예: IAEA-417, IAEA-383, IAEA-408, SRM-1941a, SRM-1944 등) 6.4.3. 시료에 첨가되어진 표준물질의 회수율 낮은 PAHs 농도를 가지는 퇴적물 시료에 알려진 양의 표준물질을 첨가한 후 동일한 실험을 수행한 후 회수되어진 양을 비교함으로써 시료 분석의 정확도를 검증한다. $$\text{첨가된 표준물질의 회수율(\%)}=\frac{M_{spiked}-M_{unspiked}}{M}\times 100$$ M : 첨가한 표준물질의 양 M_{spiked} : 표준물질을 첨가한 퇴적물시료에서의 측정값 $M_{unspiked}$: 표준물질을 첨가하지 않은 퇴적물시료에서의 측정값 M_{spiked} 와 $M_{unspiked}$은 제 7.1항으로부터 계산되어진다.

Table 4. Continued

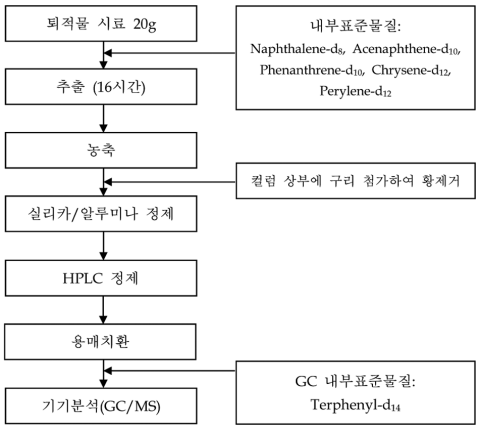
기존 해양환경공정시험기준	해양환경공정시험기준(안)
	6.5. 정밀도(Precision) 정밀도는 규정된 조건하에서의 측정값들 간의 근접정도를 나타내는 것으로써 검량곡선에 사용한 농도범위에서 최소 3개의 농도에 해당하는 표준물질을 대상으로 최소 3회 이상 반복하여 평가한다. 실험으로부터 얻은 평균값과 표준편차로 변동계수를 구하여 재현성을 확인하고 이를 정밀도로 이용한다. $\text{정밀도(\%)} = \text{CV} = \frac{SD}{x'} \times 100$ CV : 변동계수 (Coefficient of variation) SD : 표준편차 (Standard Deviation) x': 평균값
	7. 결과 7.1. 농도계산 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)의 농도는 다음의 식에 의해 구해진다. $RF_{su\text{-}is} = \frac{\frac{A_s}{A_{is}}}{\frac{I_s}{I_{is}}} \rightarrow I_s = \frac{\frac{A_s}{A_{is}}}{\frac{RF_{s\text{-}is}}{I_{is}}}$ $C_s = \frac{I_s}{W} = \frac{\frac{A_s}{A_{is}}}{\frac{RF_{s\text{-}is}}{I_{is}}} \times \frac{1}{W}$ C_s : 시료 (sample)의 농도 (ng/g) A_s : 표준물질 (PAHs)의 면적 A_{is} : GC 내부표준물질 (Terphenyl-d_{14})의 면적 $RF_{s\text{-}is}$: GC 내부표준물질에 대한 분석하고자 하는 표준물질의 감응계수, 표준용액 검량곡선의 기울기에 해당함 I_{is} : 시료 최종추출액에 첨가되어진 GC 내부표준물질의 양 (ng) I_s : 시료에서의 표준물질 (PAHs)의 양 (ng) W : 시료의 건중량 (g) 이 때 시료중에서의 내부표준물질 회수율이 많은 변동을 가진다면, 위 식에서 사용된 표준물질 (PAHs)의 면적 (A_s)은 제6.4.1항에서 계산되어진 내부표준물질 회수율에 의한 보정된 값 (A_s/내부표준물질의 회수율(%))을 이용하여야 한다. 7.2. 결과보고 : 시료에서의 농도와 함께 농도 계산에 사용된 검량선에 관련된 검량식 및 결정계수 그리고 자료질 검정을 위한 자료들을 함께 제시한다. 7.2.1. 검량식 7.2.2. 결정계수 (R^2) 7.2.3. 분석물질 농도 7.2.4. 검출한계 7.2.5. 정확도- 제6.4항에 제시되어진 3가지 중 적어도 한 가지 이상 7.2.6. 정밀도
	8. 분석절차 흐름도  <그림 1> 해양 퇴적물 중 PAHs 분석절차 흐름도.

Table 4. Continued

기존 해양환경공정시험기준	해양환경공정시험기준(안)
8. 참고사항 8.1. 5.3.3와 5.4.4항의 농축과정은 회전증발농축기 또는 구데르나-데니쉬 (Kuderna-Danish, K-D) 농축기를 사용하여도 되며 농축기는 해수 편 제 4장 항목별 시험방법 제31항의 3. 기구 및 기기에 기구 및 기기에 나타난 바와 같다. 8.2. 5.3.2항의 실리카겔의 용출량은 컬럼상태에 따라 달라질 수 있으므로 사전에 표준물질을 사용하여 용출패턴에 따른 용출량을 확인해 두어야 한다. 8.3. 이 방법 이외의 분석방법으로 분석하였을 때 검출한계와 정밀도가 이 방법과 비교하였을 때 동등 이상일 경우 사용할 수 있다.	9. 참고사항 9.1. 제5.1항에서 사용되어진 속실렛 추출법 대신 가속용매추출법 (Accelerated Solvent Extraction, ASE)등의 기타 장비를 이용하여도 무방하나, 추출효율을 검정하기 위해 정확도 (제6.4항)를 반드시 제시하여야 한다. 9.2. 제5.2항에 사용되어진 내부표준물질 대신 분석되어지는 표준물질과 피크가 겹치지 않고 시료 중에 존재하지 않는 다른 화합물을 내부표준물질로 사용하여도 무방하다. 9.3. 제5.3.1.항의 방해물질인 황 제거를 위한 구리사용은 실리카/알루미나 컬럼 단계 이전에 별도의 단계로 실시하여도 무방하다. 9.4. 제5.3.1항에 사용되어진 실리카/알루미나 컬럼 대신 황산이 포함되어진 4층 카트리지 컬럼 (GL Science)과 같은 multi-layer 컬럼을 사용하여도 무방하다. 9.5. 제5.4항의 HPLC를 이용한 기타 방해물질의 제거를 위해서는 분석물질들의 용출시간을 예비실험을 통해 적절한 용출시간의 구간을 파악하여야 한다. HPLC의 실험실 여건에 따라 사용하지 않아도 무방하다. 9.6. 내부표준물질의 회수율 및 농도계산시 사용하는 검량식 (제7.1항)은 기기분석 사용자에 따라 절편을 추가하거나 지수함수를 사용할 수도 있다. $\frac{A_s}{A_{is}} = RF_{s\text{-}is} \times \frac{I_s}{I_{is}}$ (제7.1항) $\frac{A_s}{A_{is}} = RF_{s\text{-}is} \times \frac{I_s}{I_{is}} + B$ (절편추가) $\frac{A_s}{A_{is}} = RF_{s\text{-}is} \times \left(\frac{I_s}{I_{is}}\right)^B$ (지수함수사용)

Table 5. Recoveries of standard solution (SRM 1491) spiked into blank sediment (unit : %)

첨가된 양		10 μL (약 60 ng)			100 μL (약 600 ng)		
PAHs	농도(μg/mL)	1차	2차	평균±STD*	1차	2차	평균±STD*
Naphthalene	6.9	108.9	100.2	104.6 ± 6.2	115.6	129.2	122.4 ± 9.6
1-Methylnaphthalene	8.3	305.5	184.3	244.9 ± 85.6	263.2	233.2	248.2 ± 21.2
Biphenyl	7.0	59.6	64.8	62.2 ± 3.7	70.8	81.0	75.9 ± 7.2
2,6-Dimethylnaphthalene	7.2	66.1	74.5	70.3 ± 5.9	74.6	82.9	78.8 ± 5.9
Acenaphthylene	6.9	61.0	64.4	62.7 ± 2.4	67.0	74.3	70.7 ± 5.1
Acenaphthene	7.3	65.4	67.7	66.5 ± 1.6	70.3	74.0	72.2 ± 2.6
2,3,5-Trimethylnaphthalene	6.6	130.9	118.5	124.7 ± 8.8	126.9	124.1	125.5 ± 2.0
Fluorene	7.3	100.4	86.9	93.7 ± 9.6	91.0	90.1	90.6 ± 0.6
Phenanthrene	7.0	85.6	84.5	85.0 ± 0.8	86.0	89.6	87.8 ± 2.5
Anthracene	7.8	74.2	77.1	75.7 ± 2.0	76.6	84.3	80.4 ± 5.4
1-Methylphenanthrene	7.0	97.4	95.3	96.3 ± 1.5	96.7	102.5	99.6 ± 4.1
Fluoranthene	5.9	102.1	103.3	102.7 ± 0.9	101.7	108.2	105.0 ± 4.6
Pyrene	5.9	100.7	101.9	101.3 ± 0.9	99.3	106.5	102.9 ± 5.1
Benz[a]anthracene	3.6	89.7	91.2	90.5 ± 1.1	93.5	102.5	98.0 ± 6.3
Chrysene	7.0	82.7	85.5	84.1 ± 2.0	87.1	91.0	89.1 ± 2.7
Benzo[b]fluoranthene	5.3	83.8	80.3	82.1 ± 2.4	88.6	96.0	92.3 ± 5.2
Benzo[k]fluoranthene	5.6	80.9	81.3	81.1 ± 0.3	85.1	90.3	87.7 ± 3.6
Benzo[e]pyrene	5.6	81.0	82.6	81.8 ± 1.1	87.3	92.2	89.8 ± 3.5
Benzo[a]pyrene	6.8	56.0	67.7	61.8 ± 8.2	62.8	77.6	70.2 ± 10.5
Perylene	7.1	95.4	106.3	100.9 ± 7.7	102.5	115.0	108.8 ± 8.8
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6.3	86.8	84.8	85.8 ± 1.4	95.8	99.7	97.8 ± 2.8
Dibenzo[a,h]anthracene	5.2	100.7	102.7	101.7 ± 1.5	115.3	119.6	117.4 ± 3.1
Benzo[ghi]perylene	5.3	86.1	86.7	86.4 ± 0.4	90.5	94.1	92.3 ± 2.5
평균 (%)		95.7	91.0	93.3 ± 3.3	97.8	102.5	100.1 ± 3.4

*STD: Standard deviation (표준편차)

Table 4에 제안된 표준작업절차서에 따라 화학분석을 실시한 결과 표준용액(SRM 1491)이 첨가되어진 양에 관계없이 평균 회수율은 91%에서 103%의 매우 양호한 범위 안에 들었다(Table 5). 하지만, 각 PAHs 화합물 종에 따라서는 최저 56%(benzo[a]pyrene, 퇴적물)에서 최대 306%(1-methylnaphthalene, 퇴적물)의 넓은 범위를 보여주었다. 하지만, 휘발성이 아주 강한 나프탈렌을 제외하고는 모든 화학종에서 평균 62%에서 125% 범위 내에 존재하여 EPA의 기준(70~130%)을 만족하였다. 반복 분석 결과 또한 매우 낮은 변동계수(표준편차/평균)를 보여주어 표준작업절차서에 따라 PAHs를 분석하면 낮은 변동계수과 좋은 추출효율을 보일 것으로 판단되었다. 하지만, 1-methylnaphthalene의 매우 높은 회수율의 원인에 대해서는 현재 유추할 수 없으며, 이에 대해서는 추가 연구가 필요할 것으로 판단되어진다.

3.5 기타 유의사항

해양퇴적물에서는 퇴적환경조건에 따라 높은 농도의 황을 함유하고 있으며, 이를 적절히 제거하지 않았을 때에는 크로마토그램에서 바탕선 들뜸현상이 발견되어 석유계총탄화수소화합물(TPH)의 정량에 있어서 50% 정도 과다 정량될 수 있음을 보여주었다(김 등, 2010). 그러므로 이러한 방해를 막기 위해 적절한 황의 제거가 필요하다. 이를 위해 구리 입자 혹은 구리선 사용 방법이 사용되고 있으며, 구리입자의 경우 입자의 크기, 추출액에 구리의 노출 방법(컬럼 사용유무 등) 등 다양한 조건으로 실험에 임할 수 있으므로 이는 각 실험기관에서 익숙한 방법을 사용하도록 한다.

4. 결 론

현재 해양환경공정시험기준에 있는 PAHs의 분석법을 대신하고 환경정도관리를 위해 새로운 공정시험법을 제안하였다. 본 안에서 <2장 분석기기 및 기구>를 통해 사용되는 초가기구나 분석기기에 대한 보다 상세한 설명을 실었으며, <3장 시약 및 표준용액>를 통해 정도관리에 필요한 표준용액 및 표준인증물질에 대해 종류별로 상세히 설명하였다. 특히 <6장 정도보증/정도관리>에서는 이러한 공정시험법(안)에 따라 산출되어진 자료를 이용하여 구체적으로 정도보증/관리를 하는 방법에 대해 기술하였다.

후 기

본 연구는 국토해양부 정책과제 “해양환경 자료의 정도관리 체제 구축 연구” 사업의 지원으로 시행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

[1] 국토해양부, 2010, 해양환경공정시험기준, pp. 495.
[2] 김창준, 홍기훈, 전지연, 김석현, 2010, “해양환경시료(해저퇴적물과 해양생물)에 축적된 석유계총탄화수소(TPHs) 분석에 대한 공정시험기준 제안”, 한국해양환경공학회지 제13권 4호, 249-262.
[3] 해양경찰청, 2008, 해양경찰백서, pp. 523.
[4] Boonyatumanond, R., Wattayakorn, G., Togo, A. and Takada, H., 2006, Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand, Marine Pollution Bulletin, Vol. 52, 942-956.
[5] Cardellicchio, N., Buccolieri, A., Giandomenico, S., Loperz, L., Pizzulli, F. and Spada, L., 2007, Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy), Marine Pollution Bulletin, Vol. 55, 451-458.
[6] Culotta, L., Stefano, C.D., Gianguzza, A., Mannino, M.R. and Orecchio, S., 2006, The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy), Marine Chemistry, Vol. 99, 117-127.
[7] Franco, M.A., Vinas, L., Soriano, J.A., de Armas, D., Gonzalez, J.J., Beiras, R., Salas, N., Bayona, J.M. and Albaiges, J., 2006, Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (NW Spain) after the Prestige oil spill, Marine Pollution Bulletin, Vol. 53, 260-271.
[8] Gaspare, L., Machiwa, J.F., Mdachi, S.J.M., Streck, G. and Brack, W., 2009, Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination of surface sediments and oysters from the inter-tidal areas of Dar es Salaam, Tanzania, Environmental Pollution, Vol. 157, 24-34.
[9] Gu, S.H., Kralovec, A.C., Christensen, E.R. and Van Camp, R.P., 2003, Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio, Water Research, Vol. 37, 2149-2161.
[10] Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X. and Wang, H., 2007, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China, Chemosphere, Vol. 68, 93-104.
[11] Houghton, J.P., Lees, D.C. and Driskell, W.B., 1991, Impacts of the Exxon Valdez spill and subsequent cleanup on intertidal biota-1 year later. In: Proceeding of the 1991 International Oil Spill Conference: Prevention, Behavior, Control, Clean up. America Petroleum Institute, Washington, pp. 467-475.
[12] Iwano, S., Ichikawa, M., Takizawa, S., Hashimoto, H. and Miyamoto, Y., 2010, “Identification of AhR-regulated genes involved in PAH-induced immunotoxicity using a highly-sensitive DNA chip, 3D-Gene™HumanImmunity and Metabolic Syndrome9k”, Toxicology in Vitro, Vol. 24, 85-91.
[13] Jackson, J.B.C., Cubit, J.D., Keller, B.D., Batista, V., Burns, K., Caffey, H.M., Caldwell, R.L., Garrity, S.D. and Getter, C.D., 1989, “Ecological effects of a major oil spill on Panamanian coastal marine communities”, Science, Vol. 243, 37–44.
[14] Jiang, J.J., Lee, C.L., Fang, M.D. and Liu, J.T., 2009, Polycyclic

aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: An appraisal of diagnostic ratios in source recognition, Marine Pollution Bulletin, Vol. 58, 752-760.

[15] Kim, M., Kennicutt II, M.C. and Qian, Y., 2008, Source characterization using compound composition and stable carbon isotope ratio of PAHs in sediments from lakes, harbor, and shipping waterway, Science of the total environment, Vol. 389, 367-377.

[16] Law, R.J., Kelly, C.A., Baker, K.L., Langford, K.H. and Bartlett, T., 2002, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, mussels and crustacea around a former gasworks site in Shoreham-by-Sea, UK", Marine Pollution Bulletin, Vol. 44, 903-911.

[17] Lemiere, S., Cossu-Leguille, C., Bispo, A., Jourdain, M.J., Lanhers, M.C., Burnel, D. and Vasseur, P., 2005, DNA damage measured by the single-cell gel electrophoresis (Comet) assay in mammals fed with mussels contaminated by the 'Erika' oil-spill, Mutation Research, Vol. 581, 11-21.

[18] Luo, X.J., Chen, S.J., Mai, B.X., Yang, Q.S., Sheng, Q.Y. and Fu, J.M., 2006, Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China, Environmental Pollution, Vol. 139, 9-20.

[19] Macías-Zamora, J.V., Mendoza-Vega, E. and Villaescusa-Celaya, J.A., 2002, PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B.C., Mexico, Chemosphere, Vol. 46, 459-468.

[20] Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L. and Varanasi, U., 1995, "Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms", Reviews of Environmental Contamination & Toxicology, Vol. 143, 79-165.

[21] Nunn, J.W., Livingstone, D.R. and Chipman, J.K., 1996, "Effect of genetic toxicants in aquatic organisms", Soc. Exp. Biol. Semin. Ser., Vol. 57, 225-251.

[22] Peterson, C.H., Rice, S.D., Short, J.W., Esler, D., Bodkin, J.L., Ballachey, B.E. and Irons, D.B., 2003, "Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill", Science, Vol. 302, 2082-2086.

[23] Qiao, M., Wang, C., Huang, S., Wang, D. and Wang, Z., 2006, Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China, Environment International, Vol. 32, 28-33.

[24] Qiu, Y.W., Zhang, G., Liu, G.Q., Guo, L.L., Li, X.D. and Wai, O., 2009, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China, Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 83, 60-66.

[25] Saunders, C.R., Ramesh, A. and Shockley, D.C., 2002, "Modulation of neurotoxic behavior in F-344 rats by temporal disposition of benzo(*a*)pyrene", Toxicology Letters, Vol. 129, 33-45.

[26] Scarpato, R., Migliore, L., Alfinito-Cogneti, G. and Barale, R., 2009, "Induction of micronuclei in gill tissue of Mytilus galloprovincialis exposed to polluted marine waters", Marine Pollution Bulletin, Vol. 21, 74-80.

[27] Solé, M., Porte, C., Biosca, X., Mitchelmore, C.L., Chipman, J.K., Livingstone, D.R. and Albaiges, J., 1996, "Effects of the "Aegean Sea" oil spill on biotransformation enzymes, oxidative stress and DNA adducts in digestive gland of the mussel (Mytilus edulis L.)", Comparative Biochemistry and Physiology, Vol. 113C, 257-265.

[28] Unlu, S. and Alpar, B., 2006, Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey), Chemosphere, Vol. 64, 764-777.

[29] Wang, X.C., Zhang, Y.X. and Chen, R.F., 2001, Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Sediments from Boston Harbor, United States, Marine Pollution Bulletin, Vol. 42, 1139-1149.

[30] White, P.A., 2002, "The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures", Mutation Research, Vol. 515, 85-98.

[31] Wu, Y., Zhang, J., Mi, T. and Li, B., 2001, Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea, Marine Chemistry, Vol. 76, 1-15.

[32] Xu, J., Ping, Y.Y., Guo, W., Dai, S. and Sun, H., 2007, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China, Chemosphere, Vol. 67, 1408-1414.

[33] Yan, W., Chi, J., Wang, Z., Huang, W. and Zhang, G., 2009, Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China, Environmental Pollution, Vol. 157, 1823-1830.

[34] Yim, U.H., Hong, S.H. and Shim, W.J., 2007, "Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea", Chemosphere, Vol. 68, 85-92.

[35] Yim, U.H., Hong, S.H., Shim, W.J., Oh, J.R. and Chang, M., 2005, Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea, Marine Pollution Bulletin, Vol. 50, 319-326.

[36] Zhou, J.L. and Maskaoui, K., 2003, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China, Environmental Pollution, Vol. 121, 269–281.

2011년 3월 22일 원고접수
2011년 4월 28일(1차), 2011년 8월 10일(2차) 심사수정일자
2011년 8월 11일 게재확정일자