



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0043361
(43) 공개일자 2023년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 30/60 (2006.01) G01N 30/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 30/6039 (2013.01)
G01N 30/6091 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0126131
(22) 출원일자 2021년09월24일
심사청구일자 2021년09월24일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(72) 발명자
전준호
경상남도 양산시 물금읍 신주로 64, 102동 2502호(양산신도시현진에버빌)
강대호
경상남도 창원시 의창구 팔용로407번길 8, 1층 안채(팔용동)
최영훈
경상남도 양산시 평산회야로 17, 401동 809호(평산동, 경보4차그린타워)
(74) 대리인
정남진

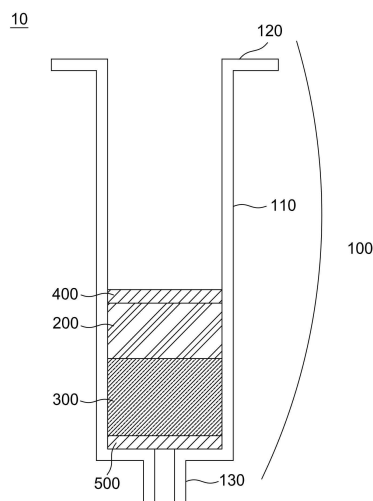
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리리지유닛

(57) 요약

본 발명은 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리리지유닛에 있어서, 튜브 형상의 카트리리지본체와, 미량오염물질을 포함하는 시료가 유입되도록 상기 카트리리지본체의 상단에 형성된 유입구와, 상기 시료가 유출되도록 상기 카트리리지본체의 하단에 형성된 유출구를 포함하는 카트리리지부; 상기 카트리리지본체 내에 배치되어 상기 시료로부터 미량오염물질을 1차로 포집하는 제1흡착층; 상기 제1흡착층의 하부에 적층되어 상기 시료로부터 이온성 및 극성 미량오염물질을 2차로 포집하는 제2흡착층;을 포함하는 것을 기술적 요지로 한다. 이에 의해 다층으로 이루어진 흡착층을 통해 친수성 및 소수성 미량오염물질 뿐만 아니라 미확인 양이온 미량오염물질, 음이온 미량오염물질 및 극성 미량오염물질 회수율을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 2030/484 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485017575
과제번호	ARQ201901209003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	환경산업기술원
연구사업명	상하수도 혁신 기술개발사업
연구과제명	표적/비표적 분석기법 활용 미확인(Unknown) 미량오염물질 측정 및 분석기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	광주과학기술원
연구기간	2019.04.11 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

튜브 형상의 카트리리지본체와, 미량오염물질을 포함하는 시료가 유입되도록 상기 카트리리지본체의 상단에 형성된 유입구와, 상기 시료가 유출되도록 상기 카트리리지본체의 하단에 형성된 유출구를 포함하는 카트리리지부;

상기 카트리리지본체 내에 배치되어 상기 시료로부터 미량오염물질을 1차로 포집하는 제1흡착층;

상기 제1흡착층의 하부에 적층되어 상기 시료로부터 이온성 및 극성 미량오염물질을 2차로 포집하는 제2흡착층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리리지유닛.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제1흡착층은,

친수성 및 소수성 미량오염물질을 흡착가능하도록 HLB(hydrophilic-lipophilic balance) 흡착제로 이루어진 것을 특징으로 하는 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리리지유닛.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제2흡착층은,

음이온 미량오염물질을 흡착가능한 양이온 흡착제와, 양이온 미량오염물질을 흡착가능한 음이온 흡착제와, 극성 미량오염물질을 흡착가능한 극성 흡착제가 균일하게 혼합되어 형성되는 것을 특징으로 하는 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리리지유닛.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 제2흡착층은,

상기 양이온 흡착제 : 상기 음이온 흡착제 : 상기 극성 흡착제 = 90 내지 110 : 90 내지 110 : 140 내지 160 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리리지유닛.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 카트리리지유닛은,

상기 제1흡착층의 상부에 적층되어 상기 제1흡착층과 화학적 접합이 이루어지도록 폴리머 분말을 통해 형성되는 제1프리츠층; 및

상기 제2흡착층의 하부에 적층되어 상기 제2흡착층과 화학적 접합이 이루어지도록 폴리머 분말을 통해 형성되는 제2프리츠층;을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리리지유닛.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리리지유닛에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다층으로 이루어진 흡착층을 통해 친수성 및 소수성 미량오염물질 뿐만 아니라 미확인 양이온 미량오염물질, 음이온 미량오염물질 및 극성 미량오염물질 회수율을 증가시킬 수 있는 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출

카트리지유닛에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 인구증가와 산업발전이 가속화됨에 따라 대기 및 수질 환경이 급속도로 열악해지고 있는 실정에서 이러한 환경에 대한 문제가 사회적 이슈로 대두되고 있다. 특히 수질오염은 식수 사용과 관련하여 인체의 건강을 크게 위협하고 있기 때문에 우물, 지하수 등과 같이 먹는물 공동 시설물을 비롯하여, 상수도사업, 하수처리사업과 관련한 시설물 및 하천이나 호수를 대상으로 의무적으로 수질검사가 행해지고 있다.
- [0003] 이와 같이 수환경에 존재하는 오염물질을 분석하기 위한 종래기술로는 '대한민국특허청 공개특허 제10-1997-0062688호 물속에 함유된 펜타클로로페놀의 분석방법'과 같이 수환경에 이미 알려진 오염물질이 포함된 경우 이를 분석하는 방법에 관한 것이 많이 알려져 있다.
- [0004] 하지만 수환경에 존재하는 오염물질의 경우 이미 알려진 종류가 있는 반면, 새로운 수환경의 분석이 이루어지거나 또는 기존 수환경에서 오염물질의 변종 등으로 인해 미확인(unknown) 오염물질이 존재하게 된다. 이러한 미확인 오염물질은 수환경으로부터 수집 및 분석이 이루어져야 하는데, 미확인 오염물질이 친수성인지 소수성인지, 또는 표면이 음전하인지 양전하인지 알 수 없는 상태이기 때문에 이러한 미확인 오염물질을 수집하기 어렵다는 문제점이 있다.
- [0005] 일반적으로 사용되고 있는 고상 추출(solid phase extraction, SPE)을 위한 카트리지(cartridge)는 단일 흡착제(sorbent)를 포함하고 있으며, 이와 같이 단일 흡착제로 사용되는 제품 중 예를 들어 HLB(hydrophile-lipophile balance)의 경우 넓은 스펙트럼의 물질에 대한 우수한 흡착효율을 나타낸다. 하지만 강한 친수성을 나타내는 극성 미량오염물질(hydrophilic, polar micro-pollutants)에 대해서는 상대적으로 낮은 회수율을 나타낸다고 알려져 있다.
- [0006] 일례로 강한 친수성을 나타내는 물질 중 하나인 당뇨치료제 성분 메트포르민(metformin)의 경우 하, 폐수처리장 내에서 다양한 고도처리 공정을 이용하여 제거를 시도하고 있지만, 높은 친수성에 의해 생물학적 처리공정 내에서 활성슬러지와와의 접촉이 일어나지 않으며, 오존산화 및 UV산화 등 고도처리에 의해서도 제거되지 않는다고 알려져 있다. 따라서 기존의 단일 HLB 흡착제를 이용한 분석의 경우 메트포르민 등과 같은 미량오염물질에 대한 검출 및 분석이 불가능하며, 이는 환경 중으로 배출되는 오염물질의 위해성 및 독성 평가에 충분한 정보를 제공하지 못하고 있는 실정이다. 따라서 환경 매체 내의 다양한 신종 미량오염물질의 동시분석이 가능하며, 준수한 회수율, 선택성 및 민감도를 갖는 전처리 기법의 개발과 적용이 요구되어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국특허청 공개특허 제10-1997-0062688호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 다층으로 이루어진 흡착층을 통해 친수성 및 소수성 미량오염물질 뿐만 아니라 미확인 양이온 미량오염물질, 음이온 미량오염물질 및 극성 미량오염물질 회수율을 증가시킬 수 있는 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리지유닛을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 목적은, 튜브 형상의 카트리지본체와, 미량오염물질을 포함하는 시료가 유입되도록 상기 카트리지본체의 상단에 형성된 유입구와, 상기 시료가 유출되도록 상기 카트리지본체의 하단에 형성된 유출구를 포함하는 카트리지부; 상기 카트리지본체 내에 배치되어 상기 시료로부터 미량오염물질을 1차로 포집하는 제1흡착층; 상기 제1흡착층의 하부에 적층되어 상기 시료로부터 이온성 및 극성 미량오염물질을 2차로 포집하는 제2흡착층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리지유닛에 의해서 달성된다.
- [0010] 여기서, 상기 제1흡착층은, 친수성 및 소수성 미량오염물질을 흡착가능하도록 HLB(hydrophilic-lipophilic

balance) 흡착제로 이루어진 것이 바람직하며, 상기 제2흡착층은, 음이온 미량오염물질을 흡착가능한 양이온 흡착제와, 양이온 미량오염물질을 흡착가능한 음이온 흡착제와, 극성 미량오염물질을 흡착가능한 극성 흡착제가 균일하게 혼합되어 형성되는 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 상기 제2흡착층은, 상기 양이온 흡착제 : 상기 음이온 흡착제 : 상기 극성 흡착제 = 90 내지 110 : 90 내지 110 : 140 내지 160 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0012] 이 뿐만 아니라, 상기 카트리지유닛은, 상기 제1흡착층의 상부에 적층되어 상기 제1흡착층과 화학적 접합이 이루어지도록 폴리머 분말을 통해 형성되는 제1프리츠층; 및 상기 제2흡착층의 하부에 적층되어 상기 제2흡착층과 화학적 접합이 이루어지도록 폴리머 분말을 통해 형성되는 제2프리츠층;을 더 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0013] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 다층으로 이루어진 흡착층을 통해 친수성 및 소수성 미량오염물질 뿐만 아니라 미확인 양이온 미량오염물질, 음이온 미량오염물질 및 극성 미량오염물질 회수율을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리지유닛의 단면도이고, 도 2는 비교예 및 실시예에 따른 카트리지유닛을 이용하여 획득가능한 모든 종류의 미량오염물질을 나타낸 그래프이고, 도 3은 실시예에 카트리지유닛을 이용하여 획득가능한 미량오염물질 중 분석회수율이 향상된 미량오염물질을 플롯한 그래프이고, 도 4 내지 도 12는 비교예 및 실시예에 따른 카트리지유닛을 이용한 미량오염물질 종류 및 회수율을 나타낸 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명의 기술적 사상을 첨부된 도면을 사용하여 더욱 구체적으로 설명한다. 첨부된 도면은 본 발명의 기술적 사상을 더욱 구체적으로 설명하기 위하여 도시한 일예에 불과하므로 본 발명의 기술적 사상이 첨부된 도면의 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리지유닛의 단면도이고, 도 2는 비교예 및 실시예에 따른 카트리지유닛을 이용하여 획득가능한 모든 종류의 미량오염물질을 나타낸 그래프이고, 도 3은 실시예에 카트리지유닛을 이용하여 획득가능한 미량오염물질 중 분석회수율이 향상된 미량오염물질을 플롯한 그래프이고, 도 4 내지 도 12는 비교예 및 실시예에 따른 카트리지유닛을 이용한 미량오염물질 종류 및 회수율을 나타낸 표이다.

[0018] 본 발명에 따른 미량오염물질 동시분석을 위한 카트리지유닛(10)은, 도 1에 도시된 바와 같이 카트리지부(100), 제1흡착층(200), 제2흡착층(300), 제1프리츠층(400) 및 제2프리츠층(500)을 포함한다.

[0019] 카트리지부(100)는, 상부로부터 제1프리츠층(400)-제1흡착층(200)-제2흡착층(300)-제2프리츠층(500)이 내부에 순차적으로 적층되는 공간을 제공하는 구성으로, 이러한 카트리지부(100)는 카트리지본체(110), 유입구(120) 및 유출구(130)를 포함한다.

[0020] 카트리지본체(110)는, 튜브 형상으로 이루어지며 일반적으로 카트리지를 제조할 때 사용하는 형상과 동일한 형상으로 이루어질 수 있다. 이러한 카트리지본체(110)는 실험 중 작업자가 다치지 않으며 내부를 확인할 수 있도록, 투명하고 내구성이 우수한 플라스틱 소재로 이루어지는 것이 바람직하나 이에 한정되지는 않는다.

[0021] 유입구(120)는, 미량오염물질을 포함하는 시료가 유입되도록 카트리지본체(110)의 상단에 형성된 구성으로, 카트리지본체(110) 내로 시료의 주입이 용이하도록 카트리지본체(110)와 동일한 직경을 가지는 것이 바람직하다.

[0022] 유출구(130)는, 시료가 유출되도록 카트리지본체(110)의 하단에 형성된 구성으로, 카트리지본체(110) 내의 제1흡착층(200) 및 제2흡착층(300)을 지나 미량오염물질이 제거된 시료가 외부로 유출되도록 카트리지본체(110)의

하단에 형성된다. 이러한 유출구(130)는 시료가 직접 주입되는 유입구(120)와 달리 카트리지지본체(110)로부터 시료를 유출시키는 구성이기 때문에, 카트리지지본체(110) 내부의 제1흡착층(200) 및 제2흡착층(300)이 시료와 함께 유출되는 문제를 방지하기 위해 카트리지지본체(110)의 직경보다 작은 직경으로 이루어진다. 바람직하게는 카트리지지본체(110)의 직경에 대해 1/5 내지 1/10배로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[0023] 제1흡착층(200)은, 카트리지지본체(110) 내에 배치되어 시료로부터 미량오염물질을 1차로 포집하는 구성으로, 친수성 및 소수성 미량오염물질을 흡착가능하도록 HLB(hydrophilic-lipophilic balance) 흡착제로 이루어지는 것이 바람직하다. HLB 흡착제의 경우 친수성 미량오염물질과 소수성 미량오염물질을 구분없이 범용적으로 대부분 흡착할 수 있는 흡착제로, 일반적으로 HLB 흡착제가 단일로 포함된 카트리지를 사용하고 있다. 이와 같이 HLB 흡착제를 이용할 경우 흡착이 쉬운 대부분의 미량오염물질들이 제1흡착층(200)을 통해 흡착되고, 제1흡착층(200)에 흡착되지 않은 미량오염물질들은 후술할 제2흡착층(300)으로 이동하게 된다.

[0024] 제2흡착층(300)은, 제1흡착층(200)의 하부에 적층되어 시료로부터 이온성 및 극성 미량오염물질을 2차로 포집하는 구성에 해당한다. 일반적으로 하천이나 호수와 같이 수환경에 용존할 것으로 예상되는 물질은 이온성 또는 극성 물질이며, pH 또는 환경인자에 의해 미량오염물질의 상태가 변화할 수 있다. 따라서 이를 효율적으로 검출하기 위해 이온교환수지용 흡착제를 포함하는 제2흡착층(300)을 구비하게 된다. 이러한 제2흡착층(300)은 음이온 미량오염물질을 흡착가능한 양이온 흡착제와, 양이온 미량오염물질을 흡착가능한 음이온 흡착제와, 극성 미량오염물질을 흡착가능한 극성 흡착제가 균일하게 혼합되어 형성된다.

[0025] 제1흡착층(200)의 경우 HLB 흡착제가 대부분의 미량오염물질을 1차로 포집하기는 하지만, 음이온, 양이온 또는 극성 미량오염물질의 경우 HLB 흡착제에 제대로 포집되지 않는 경우가 종종 생긴다. 특히 상태를 알 수 없는 미확인(unknown) 미량오염물질의 경우 해당 미량오염물질이 음이온, 양이온 또는 극성 중 어떠한 상태로 존재하는지 알지 못하며, 극미량 함유하고 있을 가능성이 높기 때문에 더더욱 HLB 흡착제로는 해당 미량오염물질을 포집하기 어려운 경우가 많다. 따라서 본 발명의 제2흡착층(300)은 양이온 흡착제, 음이온 흡착제 및 극성 흡착제가 혼합 형성되어 극미량 포함된 미확인 미량오염물질까지도 2차로 포집하여 실험의 정확도를 높일 수 있다.

[0026] 여기서 양이온 흡착제는 표면에 카르복시기(carboxyl group, $-COOH$) 또는 벤젠설포닐기(benzenesulfonyl group)를 가지는 실리카(silica)에 해당하는데, 벤젠설포닐기의 경우 1차 아민(1° amine), 2차 아민(2° amine), 3차 아민(3° amine)을 포함하는 미량오염물질의 포집이 용이하며, 카르복시기의 경우 4차 아민(4° amine)을 포함하는 미량오염물질을 포집하기 용이하다. 이러한 양이온 흡착제는 카르복시기를 포함하는 실리카와 벤젠설포닐기를 포함하는 실리카를 1:1중량비로 혼합하여 모든 아민을 골고루 포집할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

[0027] 또한 음이온 흡착제는 표면에 아미노기(amino group, $-NH_2$) 또는 암모늄기(ammonium group, $-NH_4^{+}$)를 가지는 실리카에 해당하는데, 아미노기의 경우 상대적으로 강한 음이온(strong anion)을 포집할 수 있으며, 암모늄기의 경우 아미노기가 포집하는 음이온 미량오염물질보다 약한 음이온(weak anion) 미량오염물질을 포집할 수 있다. 이러한 음이온 흡착제는 아미노기를 가지는 실리카와 암모늄기를 가지는 실리카를 1:1중량비로 혼합하여 모든 음이온을 골고루 포집할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

[0028] 극성 흡착제는 극성용매에 해당하는 수환경에 용존하는 극성 미량오염물질을 효율적으로 검출하기 위한 흡착제로, 이러한 극성 흡착제는 소수성 표면을 가지는 가교된 폴리머(cross-linked polymer)로 이루어지는 것이 바람직하는데, 상세하게는 가교된 폴리머 사이에 극성 미량오염물질이 유입된 후 나가지 못하고 포집된 상태가 되어 이를 통해 극성 미량오염물질을 획득할 수 있게 되는 구조로 이루어진다.

[0029] 이와 같은 제2흡착층(300)은 제1흡착층(200)을 이루는 HLB 흡착제 200중량부를 기준으로, 양이온 흡착제는 90 내지 110중량부, 음이온 흡착제는 90 내지 110중량부, 극성 흡착제는 140 내지 160중량부 포함되는 것이 바람직하다. 이와 같이 양이온 흡착제, 음이온 흡착제 및 극성 흡착제가 각각 해당 중량부 미만일 경우 분석하고자 하는 미량오염물질을 최대한 많이 포집하는 것이 어려울 수 있으며, 해당 중량부를 초과할 경우 카트리지지유닛(10)의 제조 단가가 증가하며 보다 많은 양의 시료를 주입해야 하기 때문에 실험 효율이 좋지 못하다는 단점이 있다. 이 중 가장 바람직한 중량비는 HLB 흡착제 : 양이온 흡착제 : 음이온 흡착제 : 극성 흡착제 = 200 : 100 : 100 : 150중량비로 혼합되는 것이다.

[0030] 제1프리즈층(400)은, 제1흡착층(200)의 상부에 적층되어 제1흡착층(200)과 화학적 접합이 이루어지도록 폴리머 분말을 통해 형성되는 구성으로, 카트리지지부(100)에 시료가 유입될 때 시료에 의해 제1흡착층(200)이 파이거나 유실되는 것을 방지하기 위해 구비된다. 이러한 제1프리즈층(400)은 제1흡착층(200)의 상부에 폴리머 분말을 적

층한 후 열처리를 하여 폴리머 분말과 제1흡착층(200)의 상부가 화학적 접합이 이루어지도록 형성된다. 이와 같은 방식을 통해 형성되는 제1프리즈층(400)은 기공이 형성된 폴리머 층으로 이루어지기 때문에, 액상의 시료가 제1프리즈층(400)을 지나 제1흡착층(200)으로 유입될 수 있으며 시료의 유입에 의해 제1흡착층(200)의 형상이 변하지 않도록 지지 가능하다. 여기서 폴리머 분말은 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE) 분말을 사용하는 것이 가장 바람직하나 이에 한정되지는 않는다.

[0031] 제2프리즈층(500)은, 제2흡착층(300)의 하부에 적층되어 제2흡착층(300)과 화학적 접합이 이루어지도록 폴리머 분말을 통해 형성되는 구성으로, 제2흡착층(300)이 시료와 함께 유출구(130)를 통과하여 유실되는 것을 방지하기 위해 구비된다. 이러한 제2프리즈층(500)은 카트리리지본체(110)에 가장 먼저 적층시킨 후, 그 다음에 적층되는 제2흡착층(300)의 하부와 열처리를 통해 화학적 접합이 이루어지도록 형성된다. 이와 같은 방식을 통해 형성되는 제2프리즈층(500)은 제1프리즈층(400)과 마찬가지로 기공이 형성된 폴리머 층으로 이루어지기 때문에, 액상의 시료가 유출구(130)로 유출될 때 제2흡착층(300)이 함께 유출되지 않도록 지지 가능하다. 여기서 폴리머 분말은 제1흡착층(200)과 마찬가지로 폴리테트라플루오로에틸렌 분말을 사용하는 것이 가장 바람직하나 이에 한정되지는 않는다.

[0032] 이와 같이 본 발명에 따른 미량오염물질 동시분석을 위한 다층 고상추출 카트리리지유닛(10)을 이용하여 미량오염물질을 획득 및 분석한 결과, 다음과 같은 미확인 미량오염물질이 검출되었다. 하기에 기재된 미량오염물질 중 양이온 또는 음이온 표면을 가지거나 극성 미량오염물질의 경우 제2흡착층(300)에 주로 포집되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 HLB 흡착제만 단독으로 사용하는 종래의 카트리리지유닛에 비해 미확인 미량오염물질의 회수율이 높은 것이 도 2 및 도 3을 통해 증명되었다.

[0033] 도 2는 비교예 및 실시예에 따른 카트리리지유닛을 이용하여 획득가능한 모든 종류의 미량오염물질을 나타낸 그래프로, 획득 가능한 모든 종류의 미량오염물질은 도 4 내지 도 12를 통해 상세하게 확인할 수 있다. 또한 도 3은 실시예에 카트리리지유닛을 이용하여 획득가능한 미량오염물질 중 분석회수율이 향상된 미량오염물질을 나타낸 그래프로, 하기와 같이 총 47종의 미량오염물질을 확인할 수 있다.

[0034] 2,6-Dimethylbenzenesulfonic acid, 3:3FTCA, 4-Chlorobenzoic acid, 6:2FTCA, 6:2FTUCA, 8:2FTUCA, Acetaminophen, Ampicillin, Bromuconazole, Cefaclor, Cephradine, Cephradine, Cyprodinil-OH(CGA 304075), Cyromazine, Edifenphos, Epoxiconazole, Etodolac, Fenbuconazole, Fenbufen, Fenhexamid, Fluoxetine, Fluquinconazole, Fluxapyroxad, Glyphosate, Ioxynil, Iprobenfos, Ketoprofen, Mefenamic acid, Metalaxyl COOH(CGA 108906), Metconazole, Metformin, Methidathion, Methyl-desphenyl chloridazon, Metoprolol Acid, N,N-Diisopropylethylamine, Oxpoconazole, Perfluorononanoic acid(PFNA), Perfluoropentanoic acid(PFPeA), Prothioconazole, Saccharin, Sitagliptin, Thiobencarb, Tiafenacil, Triethyl phosphate(TEP), Triphenylphosphine oxide(TPPO), Tris(2-butoxyethyl) phosphate(TBEP), Valsartan acid

[0035] 이하에서는 본 발명의 실시예를 좀 더 상세하게 설명한다.

[0037] <실시예>

[0038] 본 발명에 따른 다중흡착제로 구성된 카트리리지유닛은, 12cc 용량의 빈 카트리리지부 내에 PTFE 재질의 제2프리즈층을 바닥면에 고정시켜 카트리리지부 내의 흡착제 유실을 방지하도록 한다. 그 후 제2흡착제를 양이온 흡착제 : 음이온 흡착제 : 극성흡착제 = 100 : 100 : 150중량비로 균일하게 혼합한 후 카트리리지부 하단에 첨가하여 위치시킨 후 평탄한 단면을 이루도록 한다. 그 다음 제2흡착제의 상부에 제1흡착제를 200중량부로 첨가한 후 평탄한 단면을 이루도록 하고, 시료와 일정한 접촉면 유지 및 액상 시료에 의한 혼합방지를 위한 제1프리즈층을 제1흡착제 상단에 고정시킨다.

[0039] 시중에 유통되고 있는 OASIS 사의 HLB 카트리지를 '비교예'로 하고, 본 발명에 따른 다중흡착제로 구성된 카트리리지유닛을 '실시예'로 이용하여 회수율 효율 실험을 실시하였다. 시료의 경우 HPLC 등급의 1L 증류수로 개별 대조군을 구성하며, 미량오염물질 342종을 각각 개별농도 50ng/L로 혼합하고, 여기에 다양한 미량오염물질의 화학적 구조 고정을 위한 시트레이트 버퍼(pH = 7 ± 0.5) 80μl를 주입하여 시료를 형성하였다. 이러한 시료는 카트리리지유닛을 이용한 미량오염물질의 회수율 계산을 위해 비교예 및 실시예에 따른 카트리리지유닛에 주입하였다.

[0040] 회수율 실험 후 추가로 개별 미량오염물질의 농도 계산을 위한 내부표준물질 혼합용액을 형성하였다. 내부표준물질 혼합용액은 내부표준물질을 각각 100ng으로 주입하였으며, 추가되는 미량오염물질 342종을 각각 개별농도 1mg/L로 구성하였고, 총 100μl를 대조군 카트리리지유닛 및 실시예 카트리리지유닛에 각각 주입하였다. 이러한 미량

오염물질의 회수율 계산은 하기의 식 1을 이용하여 계산되었다.

<식 1>

$$\frac{\text{Conc. (spike before SPE)}}{\text{Conc. (spike after SPE)}} * 100 (\%)$$

진공 매니폴더 상부에 비교예 및 실시예에 따른 카트리리지유닛을 고정시킨 후 시료 주입을 위한 유리재질의 SPE 실험관을 위치시켰다. 카트리리지유닛 내부로의 시료주입 전 구성 흡착제 상태 고정 컨디셔닝을 위하여 메탄올 5ml와 증류수 10ml를 각각 흘려주었으며, 그 후 준비된 시료를 분당 5 내지 10ml로 주입시켰다. 시료 주입이 완료된 카트리리지유닛은 질소 분위기로 치환된 챔버 내에서 1시간의 건조 과정을 거친 후, 용출 및 농축이 진행되었다. 이때 카트리리지유닛 내 시료 용출에 이용된 용출 용액은 6ml의 알칼리 혼합용액(에틸아세테이트:메탄올=50:50중량비 + 암모니아 0.1중량부)과 3ml의 산성 혼합용액(에틸아세테이트:메탄올=50:50중량비 + 포름산 0.1중량부)을 이용하여 실시되었으며, 질소 농축기를 이용하여 35℃의 조건에서 0.3ml 이하로 농축 과정을 거쳤다. 농축된 추출액은 증류수:메탄올=90:10중량비 혼합용액을 이용하여 1ml로 재구성 되었으며, 0.2μm 공극을 가지는 유리섬유필터(glass fiber filter)를 이용하여 여과되었다. 해당시료는 HPLC 분석을 통해 도 4 내지 도 12와 같은 결과를 얻었으며, 실시예에 따른 카트리리지유닛을 이용한 미량오염물질 회수율은 비교예에 따른 HLB 카트리리지에 비하여 약 4.6% 향상된 회수율(median=85.2%)을 나타내었다.

종래에 따른 카트리리지유닛은 주로 HLB 카트리지를 단일로 쓰기 때문에 친수성 및 소수성 미량오염물질을 대부분 포집하기는 하지만, 극미량 및 미확인된 미량오염물질의 경우 포집 및 분석하지 못한다는 문제점이 있었다. 이에 본 발명은 다층 고상추출 카트리리지유닛(10)을 구성하고, 다층으로 이루어진 제1흡착층(200) 및 제2흡착층(300)을 통해 친수성 및 소수성 미량오염물질 뿐만 아니라 미확인 양이온 미량오염물질, 음이온 미량오염물질 및 극성 미량오염물질 회수율을 증가시킬 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

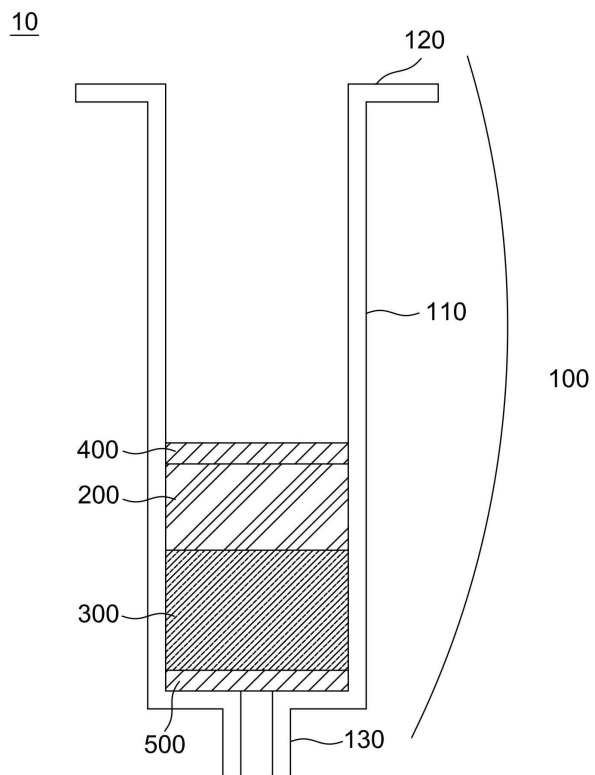
본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며, 적용범위가 다양함은 물론이고, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이다.

부호의 설명

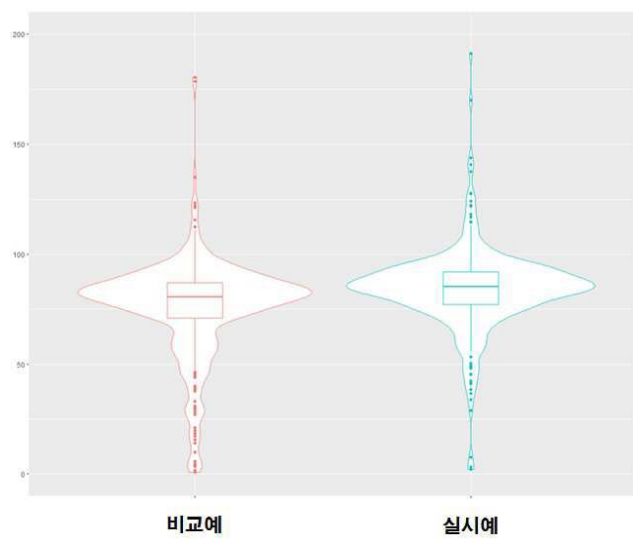
- 10: 카트리리지유닛
- 100: 카트리지부
- 110: 카트리지본체
- 120: 유입구
- 130: 유출구
- 200: 제1흡착층
- 300: 제2흡착층
- 400: 제1프리즈층
- 500: 제2프리즈층

도면

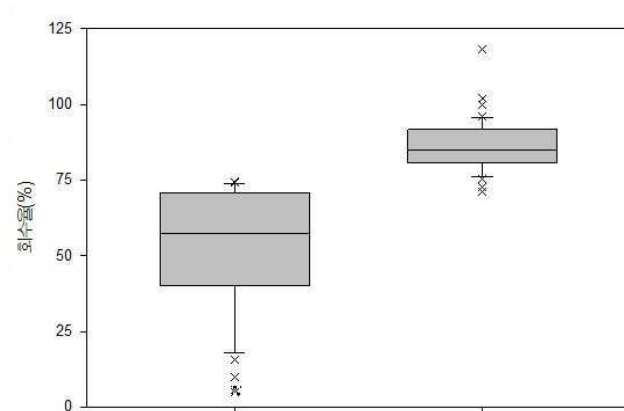
도면1



도면2



도면3



도면4

미량오염물질	Cas No.	Formula	실시예	비교예
Metformin	657-24-9	C4H11N5	81.3	15.6
Atrazine-deisopropyl-2-hydroxy	7313-54-4	C5H9N5O	36.7	1.6
N,N-Diisopropylethylamine	7087-68-5	C8H19N	71.1	9.9
Cyromazine	66215-27-8	C6H10N6	118.2	29.7
2-Methyl-4-isothiazolin-3-one	2682-20-4	C4H5NOS	7.7	4.4
Pymetrozine	123312-89-0	C10H11N5O	64.1	86.6
Hydroxymetronidazole	4812-40-2	C6H9N3O4	41.2	19.7
Sotalol	3930-20-9	C12H20N2O3S	103.4	83.9
Sulpiride	15676-16-1	C15H23N3O4S	88.3	79.8
Favipiravir	259793-96-9	C5H4FN3O2	2.3	4.3
Methyldesphenyl chloridazon	17254-80-7	C5H6ClN3O	72.6	30.5
Ranitidine	66357-95-5	C13H22N4O3S	59.1	62.2
Saccharin	1981-07-02	C7H5NO3S	83.6	18.5
Hydrochlorothiazide	58-93-5	C7H8ClN3O4S2	86.4	83.2
1H-1,2,4-Triazole-1-acetic acid	28711-29-7	C4H5N3O2	72.9	49.5
Metronidazole	443-48-1	C6H9N3O3	74.6	48.9
Atenolol	29122-68-7	C14H22N2O3	97.1	81.1
Acetaminophen	103-90-2	C8H9NO2	79.2	53.2
Cimetidine	51481-61-9	C10H16N6S	76.7	74.5
Vildagliptin	274901-16-5	C17H25N3O2	91.5	81.4
Propamocarb	24579-73-5	C9H20N2O2	92.1	72.4
Ricinine	524-40-3	C8H8N2O2	97.1	93.9
6-methylthioguanine	1198-47-6	C6H7N5S	76.5	83.5
Clevudine	163252-36-6	C10H13FN2O5	71.9	38.9
2-aminobenzimidazole	934-32-7	C7H7N3	91.5	78.9
Sulfathiazole	158269-46-6	C9H9N3O2S2	87.7	96.4
Trimethyl phosphate (TMP)	91316-44-8	C3H9O4P	42.3	17.2
Theophylline/Paraxanthine	58-55-9	C7H8N4O2	80.4	85.9
Sulfapyridine	144-83-2	C11H11N3O2S	85.7	85.5
4-hydroxybenzotriazole	2592-95-2	C6H5N3O	61	54.6
Benzenesulfonamide	1998-10-02	C6H7NO2S	88.5	94.1
Sulfamerazine	127-79-7	C11H12N4O2S	84.6	81
2-Aminobenzothiazole	136-95-8	C7H6N2S	88.3	91.2
Diethylene glycol dimethyl ether (Diglyme)	111-96-6	C6H14O3	33.7	29.3
Carbendazim	63278-70-6	C9H9N3O2	92	86.4
Albendazole-2-aminosulfone	80983-34-2	C10H13N3O2S	95.4	84.5
2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol (IMP)	16858-17-6	C8H12N2O	82.2	79.6
Benzamide	55-21-0	C7H7NO	88.1	62.9
Gabapentin	60142-96-3	C9H17NO2	28.9	1
2-Acetamidophenol	4746-61-6	C8H9NO2	79.8	91.1

도면5

미량오염물질	Cas No.	Formula	실시예	비교예
Retrorsine	480-54-6	C18H25N06	75.7	90
4-Formylamino antipyrine	1672-58-8	C12H13N3O2	109.7	101.2
Diethofencarb	87130-20-9	C14H21N04	95.9	27.3
Metoprolol Acid	56392-14-4	C14H21N04	95.9	27.3
Retrorsine N-oxide	15503-86-3	C18H25N07	94.1	103.6
Isoproturon	34123-59-6	C12H18N2O	101.6	71.3
Norlidocaine	7728-40-7	C12H18N2O	101.6	71.3
4-acetamidantipyrine	83-15-8	C13H15N3O2	89.1	80.6
Benoxyl	39357-40-9	C14H18N4O3	94.1	76.8
Lincomycin	859-18-7	C18H34N2O6S	85.7	79.7
Trimethoprim	738-70-5	C14H18N4O3	94.1	76.8
Cefadroxil	66592-87-8	C16H17N3O5S	69.6	21.2
Caffeine	71701-02-5	C8H10N4O2	88.5	90
Sulfamethazine	57-68-1	C12H14N4O2S	80.7	82.4
Thiamethoxam	153719-23-4	C8H10C1N5O3S	83.1	87.3
Triethylene glycol dimethyl ether	70992-85-7	C8H18O4	64.3	46.3
2-benzothiazolesulfonic acid	941-57-1	C7H5N3O3S2	92.4	71.7
Heptaethylene Glycol	5617-32-3	C14H30O8	107.9	88.6
2-hydroxybenzimidazole	5400-74-8	C7H6N2O	88.2	80.5
Lidocaine	137-58-6	C14H22N2O	94.9	81.6
Amisulpride N-oxide	71676-01-2	C17H27N3O5S	78.1	80.6
Benzotriazole	273-02-9	C6H5N3	84.7	96.8
2-hydroxytetrazine	2163-68-0	C8H15N5O	62	79.6
Salicylamide	65-45-2	C7H7N02	84.2	97.7
1,2,4-Triazolo[3,4-b]benzothiazole-5-methanol (TRI-M206A)	69243-49-8	C9H7N3OS	87	89.8
Sulfamethoxazole	129378-89-8	C10H11N3O3S	83.5	84.6
Imidacloprid urea	120868-66-8	C9H10C1N3O	85.2	86.8
Baricitinib	1187594-09-7	C16H17N7O2S	86.1	89.6
Flufenicol	73231-34-2	C12H14C12FN04S	76.9	93.3
Thiacloprid amide	676228-91-4	C10H11C1N4OS	86.8	90.3
2-(Trifluoromethyl)benzamide	360-64-5	C8H6F3NO	78.6	82.6
2-Amino-4-methylbenzothiazole	1477-42-5	C8H8N2S	84.1	85.6
Ritalinic acid	19395-41-6	C13H17N02	114.8	75.6
Tetraethylene glycol dimethyl ether	143-24-8	C10H22O5	73.6	77.7
Antipyrine	60-80-0	C11H12N2O	82.5	82.1
Imidacloprid	138261-41-3	C9H10C1N5O2	90.3	84.2
Clothianidin	205510-53-8	C6H8C1N5O2S	86.1	86.1
1-Methyl-1H-benzotriazole	39410-70-3	C7H7N3	104	80.3
Clenbuterol	37148-27-9	C12H18C12N2O	121.7	89.9
O-Desmethyl venlafaxine/Tramadol	93413-62-8	C16H25N02	87.7	78.4
Methyl 3,4-dihydroxybenzoate	2150-43-8	C8H8O4	103.1	90.6

도면6

미량오염물질	Cas No.	Formula	설시예	비교예
Lidocaine N-oxide	2903-45-9	C14H22N2O2	98.9	79.4
Methiocarb sulfoxide	2635-10-01	C11H15NO3S	85.3	82.3
2-hydroxybenzothiazole	4464-59-9	C7H5NOS	106.3	77.4
Tramadol	123134-25-8	C16H25NO2	88	78.4
Iprnidazole	14885-29-1	C7H11N3O2	85.1	83.2
Metoprolol	37350-58-6	C15H25NO3	97.4	78.5
Chloridazon	1698-60-8	C10H8ClN3O	113	85
Ticlopidine	55142-85-3	C14H14ClN3S	75.1	78.5
Fluconazole	86386-73-4	C13H12F2N6O	86.9	83.4
Lamotrigine	84057-84-1	C9H7Cl2N5	116.8	89.4
Sitagliptin	486460-32-6	C16H15F6N5O	76.3	54.8
Propazine-2-hydroxy	7374-53-0	C9H17N5O	65.8	83.8
Methiocarb sulfone	2179-25-1	C11H15NO4S	89.5	78.8
Cyprodinil-OH (C8A 304075)	195157-66-5	C14H15N3O	85	61.8
Atrazine-desethyl	6190-65-4	C6H10ClN5	84.9	87.9
Thiacloprid	111988-49-9	C10H9ClN4S	88.1	82.6
Ampicillin	69-53-4	C16H19N3O4S	90.4	46.2
Cephadrine	38821-53-3	C16H19N3O4S	91.9	44.6
Chloramphenicol	579-51-1	C11H12Cl2N2O5	84	87
4/5-Methyl-1H-benzotriazole	29878-31-7, 136-85-6	C7H7N3	114.5	102.4
Ethenzamide	938-73-8	C9H11NO2	110.6	95.5
Oxolinic acid	14698-29-4	C13H11NO5	69.1	82
Ketotifen	34580-14-8	C19H19NO3S	70.7	78.9
Mevinphos	7786-34-7	C7H13O6P	86.7	84.5
Tricyclazole	41814-78-2	C9H7N3S	89.1	86.6
4-chlorophenyl methyl sulfone	98-57-7	C7H7ClO2S	94.5	75.4
Pioglitazone	111025-46-8	C19H20N2O3S	90.9	84.4
Phenacetin	62-44-2	C10H13NO2	85.7	92.5
Metoxuron	19937-59-8	C10H13ClN2O2	82.7	89.4
Epinastine	134507-59-8	C16H15N3	3.2	89.8
Mesotrine	104206-82-8	C14H13NO7S	102.1	76.6
Bisoprolol	66722-44-9	C18H31NO4	127.6	94.8
3,4-Dimethoxycinnamic acid	2316-26-9	C11H12O4	127.5	92.7
Carbamazepine-10,11-epoxide	36507-30-9	C15H12N2O2	91.1	82.4
N-desmethyl-venlafaxine	149289-30-5	C16H25NO2	68.3	77.9
Oltmesartan	144689-24-7	C24H26N6O3	93.8	81.4
Triethyl phosphate (TEP)	78-40-0	C6H15O4P	84.3	43.9
Venlafaxine	93413-69-5	C17H27NO2	89	79.3
N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamide	4710-17-2	C8H12N2O2S	88.7	79
1,2-benzisothiazol-3(2H)-one	101964-01-6	C7H5NOS	79.1	87.8
Oxadixyl	77732-09-3	C14H18N2O4	85.2	87.3
Cyanazine	11096-88-1	C9H13ClN6	83.8	84.7

도면7

미량오염물질	Cas No.	Formula	실시예	비교예
Dimethyl phthalate (DMP)	131-11-3	C10H10O4	55.8	31
Estrone	53-16-7	C18H22O2	85.8	89.1
Estriol	50-27-1	C18H24O3	90.9	82.3
Isocarbovazid	59-63-2	C12H13N3O2	110.9	60.5
Oxcarbazepine	28721-07-5	C15H12N2O2	84	80.9
Valsartan acid	1111177-30-0	C14H10N4O2	87.4	27.2
Citalopram	59729-33-8	C20H21FN2O	68.9	76.3
Benthiavalicarb isopropyl	177406-68-7	C18H24FN3O3S	88.3	88
Pyroquilon	84930-99-4	C11H11NO	88.3	88
6-methylchromanone	314041-54-8	C10H8O2	77.5	95.5
Venlafaxine N-oxide	1094598-37-4	C17H27NO3	100.1	112.3
Terbutometon	33693-04-8	C10H19N5O	78.5	90.9
Thiensusulfuron-methyl	79277-27-3	C12H13N5O6S2	84.3	75.3
8-Methoxypsoralen	12692-94-3	C12H8O4	89.5	81.5
Diphenhydramine	58-73-1	C17H21NO	75	73.2
Metribuzin	21087-64-9	C8H14N4OS	90	92.4
Alprenolol	13707-88-5	C15H23NO2	83.3	76.3
Nicosulfuron	111991-09-4	C15H18N6O6S	94.8	79.5
Simazine	119603-94-0	C7H12ClN5	83.9	85.7
Dichlorvos	95828-55-0	C4H7Cl2O4P	49.3	71.4
Hexazinone	51235-04-2	C12H20N4O2	85.6	85.7
Alminoprofen	39718-89-3	C13H17NO2	105.8	37.7
Osetamivir	196618-13-0	C16H28N2O4	75.9	64.3
Isophorone	78-59-1	C9H14O	55.5	178.5
4-hydroxybenzoic acid	99-96-7	C7H6O3	84.1	90.4
Ethylparaben	120-47-8	C9H10O3	99.8	111
3-hydroxybenzaldehyde	100-83-4	C7H6O2	85	96.9
Carbofuran	1563-66-2	C12H15NO3	83.1	85.1
Salicylic acid	69-72-7	C7H6O3	82.5	94.1
Flumequine	143984-63-8	C14H12FN3O3	63.3	74.7
Piroxicam	36322-90-4	C15H13N3O4S	70.5	57.3
Triflumezopyrim	1263133-33-0	C20H13F3N4O2	82.5	82.8
Ametryn	834-12-8	C9H17N5S	86.8	91.8
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	68411-66-5	C6H12Cl3O4P	95.1	77.3
Fenthion sulfoxide	3761-41-9	C10H15O4PS2	98.5	80.9
Ethylidiphenylphosphine oxide	1733-57-9	C14H15OP	93.9	88.6
Penicillin G	113-98-4	C16H18N2O4S	143.7	105.3
Metolachlor ethanesulfonic acid (ESA)	171118-09-5	C15H23NO6S	103.9	82
Pyrimethanil	53112-28-0	C12H13N3	88.9	84.5
Propyphenazone	178928-70-6	C14H15Cl2N3OS	91.8	93.7
Carbamazepine	298-46-4	C15H12N2O	85.3	104.1

도면8

미량오염물질	Cas No.	Formula	설시에	비교예
Methoxy	16752-77-5	C5H10N2O2S	102.2	74.7
Thiodicarb	59669-26-0	C10H18N4O4S3	91.2	89.4
Monolinuron	1746-81-2	C9H11ClN2O2	82.3	73
Promethazine	107300-59-4	C21H27N3	38.4	45.3
Penoxsulam	219714-96-2	C16H14F5N5O5S	87.9	76.3
2,4,6-Tris(bis(methoxy methyl)amino	66565-50-2	C15H30N6O6	88.3	99.5
Clotrimazole	117829-71-7	C22H17ClN2	191.3	77.4
Fenthion-sulfone	3761-42-0	C10H15O5PS2	72.3	54.5
Metaxyl acid (CSA 62826)	87764-37-2	C14H19NO4	94.6	72.4
Imazali	35554-44-0	C14H14Cl2N2O	68.2	79.2
Cliabazole	38083-17-9	C15H17ClN2O2	55.9	79
Chlorotoluron	11111-56-1	C10H13ClN2O	84.1	86.4
Flubendazole	31430-15-6	C16H12FN3O3	80.5	82.8
Acetohexamide	968-81-0	C15H20N2O4S	80.9	79.5
Oryzalin	19044-88-3	C12H18N4O6S	82.2	82
Methabenzthiazuron	18691-97-9	C10H11N3OS	93.4	85
Propafenone	709-98-8	C9H9Cl2NO	67.3	59
Tolbutamide	64-77-7	C12H18N2O3S	89.3	80.2
Atrazine	1912-24-9	C8H14ClN5	84.2	84.2
Fexofenadine	159389-12-5	C23H39NO4	94.2	81.5
3-Iodo-2-propynyl N-butylcarbamate	104732-42-5	C8H12IN2O2	70.1	73.7
Ketorolac	74103-06-3	C15H13NO3	94.5	85
Metazachlor	67129-08-2	C14H16ClN3O	97.3	95
Flutriafol	87676-93-5	C16H13F2N3O	97.1	87.7
Pyoxasulfone	447399-55-5	C12H14F5N3O4S	73.7	55.4
Sofosbuvir	1190307-88-0	C22H29FN3O9P	77.5	78.1
Terbutryn	886-50-0	C10H19N5S	78.3	84.8
DEET	94271-03-1	C12H17NO	83.4	84.7
Amitriptyline	50-48-6	C20H23N	45.3	64.1
Darunavir	206361-99-1	C27H37N3O7S	83.5	88.3
Metaxyl	57837-19-1	C15H21NO4	82.3	85.5
Streptomycin	57-92-1	C21H39N7O12	98.4	93.8
Diuron	102962-29-8	C9H10Cl2N2O	83.4	83
Nifedipine	21829-25-4	C17H18N2O6	48.2	75.6
Bentazone-methyl	61592-45-8	C11H14N2O3S	70.7	57.8
Dibucaine	85-79-0	C20H29N3O2	50.4	68.4
Losartan	114798-26-4	C22H23ClN6O	89.7	81.1
Methidathion	950-37-8	C8H11N2O4PS3	76.4	58.3
Irgarol	28159-98-0	C11H19N5S	69.1	84.8
Candesartan	139481-59-7	C24H20N6O3	93.7	83.7
Irbesartan	138402-11-6	C25H28N6O	91.1	90.2

도면9

미량오염물질	Cas No.	Formula	실시예	비교예
Cetirizine	83881-51-0	C21H25ClN2O3	122.2	123.4
Bensulfuron methyl	104466-83-3	C16H18N4O7S	90.4	73.2
Gliclazide	21187-98-4	C15H21N3O3S	140.6	68.9
Clomazone	89493-06-1	C12H14ClN2O2	77.9	73.5
Pyraziflumid	942515-63-1	C18H10F5N3O	97.3	46.9
Sulindac	38194-50-2	C20H17FO3S	90.9	79.8
Flazasulfuron	104040-78-0	C13H12F3N5O5S	74.1	33.1
Ketoprofen	22071-15-4	C16H14O3	95.2	45.5
Telmisartan	144701-48-4	C33H30N4O2	80.9	86
Icaridine (Picaridin)	119515-38-7	C12H23NO3	78	84
Cyprodinil	121552-61-2	C14H15N3	124.2	78.8
Tolpyralate	1101132-67-5	C21H28N2O9S	86.3	55.3
Triphenylphosphine oxide (TPPO)	791-28-6	C18H15OP	89.7	61.6
Tiafenacil	1220411-29-9	C19H18ClF4N3O5S	86.4	53.1
Propazine	7374-53-0	C9H17N5O	74	76.8
Azoxystrobin	131860-33-8	C22H17N3O5	83.4	80
Fenobucarb	12773-35-2	C12H17N2O2	76.7	72
Linuron	56645-87-5	C9H10Cl2N2O2	83.6	85.7
Azithromycin	83905-01-5	C38H72N2O12	61.2	67.5
Furalaxyl	66063-54-5	C17H19NO4	86.3	94.7
Naproven	26159-31-9	C14H14O3	94.5	83.8
Tebuconazole Benzene(-OH)	N/A	C16H22ClN3O2	92.4	98.3
Praiquantel	55268-74-1	C19H24N2O2	89.1	86
Ethofumesate	26225-79-6	C13H18O5S	95	70.8
Propanil	139-40-2	C9H16ClN5	83.7	102.4
Dimethenamid	87674-68-8	C12H18ClN2O2S	80.9	82.5
Clarithromycin	81103-11-9	C38H69NO13	58.7	66.1
Dimethomorph	110488-70-5	C21H22ClN2O4	85.2	84.8
Methiocarb	2032-65-7	C11H15NO2S	85.9	84.5
Afidopyropen	915972-17-7	C33H39NO9	86.3	93.5
Fenamidone	161326-34-7	C17H17N3O3S	81.5	77.2
Fenbufen	36330-85-5	C16H14O3	84.9	46
Fenquinotriole	1342891-70-6	C22H17ClN2O5	84.9	89.3
Prothioconazole	178928-70-6	C14H15Cl2N3O3S	84.3	74.4
Boscalid	188425-85-6	C18H12Cl2N2O	74.4	72.6
Hydroxy tebuconazole	212267-64-6	C16H22ClN3O2	95	94
Isoprothiolane	50512-35-1	C12H18O4S2	74.2	66.2
Paclitubtrazole	76738-62-0	C15H20ClN3O	78.7	83.8
Malathion	121-75-5	C10H19O6PS2	74	67.8
Methoxyfenozide	161050-58-4	C22H28N2O3	75.1	91.2
Fluxapyroxad	907204-31-3	C18H12F5N3O	76.7	74.2

도면10

미량오염물질	Cas No.	Formula	설시예	비교예
Orysastrolin	248593-16-0	C18H25N5O5	81.1	85.5
Cyproconazole	113096-99-4	C15H18ClN3O	78.7	81.1
Bromuconazole	116255-48-2	C13H12BrCl2N3O	82.7	73.7
Cyazofamid-dessulfonamide	120118-14-1	C11H8ClN3	84	80.4
Valsartan	137862-53-4	C24H29N5O3	94.7	79.5
Myclobutanil	154144-93-1	C15H17ClN4	74.9	77.5
Fluquinconazole	136426-54-5	C16H8Cl2FN5O	75.3	60.9
Triadimenol	55219-65-3	C14H18ClN3O2	87.4	108.6
Fenhexamid	126833-17-8	C14H17Cl2N2O2	82.3	74.2
Fluopyram	658066-35-4	C16H11ClF6N2O	81.6	82.9
Fenarimol	162707-16-6	C17H12Cl2N2O	79.8	79.5
Triticonazole	131983-72-7	C17H20ClN3O	85.4	103.7
Ethoprophos	13194-48-4	C8H19O2P3S2	67.8	73.6
Halosulfuron-methyl	100784-20-1	C13H15ClN6O7S	97.5	93
Napropamid	15299-99-7	C17H21NO2	82	83
Alachlor	15972-60-8	C14H20ClN2O2	87.1	99.3
Epoxiconazole	133855-98-8	C17H13ClFN3O	92	57.3
Flufenacet	142459-58-3	C14H13F4N3O2S	80.7	83.5
Metolachlor	55762-76-0	C15H22ClN2O2	82.4	84.2
Atazanavir	198904-31-3	C38H52N6O7	94.7	79.3
Oxpoconazole	134074-64-9	C19H24ClN3O2	80.7	71.7
Prochloraz	67747-09-5	C15H16ClN3O2	81	78.1
Celecoxib	169590-42-5	C17H14F3N3O2S	61.4	47.5
Fenbuconazole	119611-00-6	C19H17ClN4	80.3	56.7
Difenoconazole alcohol	117018-19-6	C16H13Cl2N3O2	91.3	121.9
Fluoxetina	57226-07-0	C17H18F3NO	90.8	72.8
Etodolac	41340-25-4	C17H21NO3	91.8	70.9
Flusilazole	85509-19-9	C16H15F2N3Si	61	62.2
Tebufenozide	112410-23-8	C22H28N2O2	77.7	92.1
Picoxystrobin	117428-22-5	C18H16F3NO4	58.1	59.4
Phenthoate	61361-99-7	C12H17O4PS2	57.6	57.7
Iprobenfos	26087-47-8	C13H21O3PS	102	71.3
Kresoxim-methyl	143390-89-0	C18H19NO4	95.3	134.9
Diclofenac acid	15307-86-5	C14H11Cl2N2O2	90.1	85.7
Fipronil	120068-37-3	C12H4Cl2F6N4OS	66.9	97.9
Indomethacin	53-86-1	C19H16ClNO4	88.2	96.2
Etrimefos	38260-54-7	C10H17N2O4PS	90.6	121.3
Edifenphos	17109-49-8	C14H15O2PS2	91.1	62.6
Niflumic Acid	4394-00-7	C13H9F3N2O2	92.3	84.3
Penconazole	66246-88-6	C13H15Cl2N3	78.7	91.3
Tebuconazole	80443-41-0	C16H22ClN3O	82	82.3
Benlateyl	71626-11-4	C20H23NO3	89.2	91.7

도면11

미량오염물질	Cas No.	Formula	실시예	비교예
Diazinon	30583-38-1	C12H21N2O3PS	85.8	83.4
Penthiopyrad	183675-82-3	C16H20F3N3O3S	74.3	73.8
2,6-Dimethylbenzenesulfonic acid	25241-15-0	C8H10O3S	87.9	5.7
Perfluoro-n-butanoic acid (PFBA)	375-22-4	C4HF7O2	63.3	3.6
7H_PFBa	1546-95-8	C7H2F12O2	91.3	14.1
Albendazole sulfoxide	54029-12-8	C12H15N3O3S	85.9	85.1
Cephadrine	38821-53-3	C16H19N3O4S	82.4	40
Metalexyl COOH (CSA 108906)	104390-56-9	C14H17NO6	83.9	4.8
Perfluoropentanoic acid(PFPa)	2706-90-3	C5HF9O2	95.4	28.3
Perfluorobutylsulfonat (PFBS)	375-73-5	C4HF9O3S	95.1	75.2
Alachlor/Acetochlor ESA	142363-53-9, 187022-11-3	C14H21NO5S	96.1	80.5
5H_PFPa	376-72-7	C5H2F8O2	98.8	92.1
4-Chlorobenzoic acid	1974-11-03	C7H5ClO2	94.2	57.8
Propylparaben	94-13-3	C10H12O3	86.1	88.9
2,4-D	94-75-7	C8H6Cl2O3	95	81.9
Perfluoro-1-pentanesulfonate (PFPeS)	2706-91-4	C5HF11O3S	94.9	92.2
Ioxynil	1689-83-4	C7H3I2NO	82.9	50.3
MCPA	94-74-6	C9H9ClO3	102	81
9H_PFNA	76-21-1	C9H2F16O2	92.5	291.2
3:3FTCA	356-02-5	C6H5F7O2	87.7	63.1
Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS)	355-46-4	C6HF13O3S	94.5	87.9
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	375-85-9	C7HF13O2	96.8	87.1
Pentadecafluorooctanoic acid (PFDA)	335-67-1	C8HF15O2	95.6	87.3
Cefaclor	53994-73-3	C15H14ClN3O4S	89.3	67.9
Flubendiamide	272451-65-7	C23H22F7N2O4S	48.6	52.8
5:3FTCA	1869-04-1	C5F11ClCHClOOH	41.4	39.4
Perfluoro-1-octanesulfonate (PFOS)	2795-39-3	C8HF17O3S	89.2	79
6:2FTCA	53826-12-3	C6F13CH2COOH	81.5	38.4
6:2FTUCA	70887-88-6	C5F11ClCHClOOH	86.5	47.2
Perfluorononanoic acid (PFNA)	375-95-1	C9HF17O2	92.4	63.7
Perfluorodecanoic acid (PFDA)	335-76-2	C10HF19O2	88.5	98.2
Perfluorodecylsulfonat (PFDS)	335-77-3	C10HF21O3S	77	93.7
Perfluoroundecanoic acid (PFUnA)	2058-94-8	C11HF21O2	85.5	180.4
8:2FTCA	27854-31-5	C8F17CH2COOH	53.3	27.3
8:2FTUCA	70887-84-2	C7F15ClCHClOOH	75.4	57.3
PRZ_M325 (BTS 44595, BTS44595)	139520-94-8	C12H15Cl3N2O2	84.5	83.1
Glyphosate	40465-66-5	C3H8NO5P	77.6	73.8
Hexaconazole	79983-71-4	C14H17Cl2N3O	81	90.1
Metconazole	125116-23-6	C17H22ClN3O	77.6	73.8
Thiobencarb	28249-77-6	C12H16ClNOS	81.1	72.1
Bitertanol	55179-31-2	C20H23N3O2	73.6	77.8
Buprofezin	69327-76-0	C16H23N3OS	78.8	80.6

도면12

미량오염물질	Cas No.	Formula	실시예	비교예
Triflumizole	68694-11-1	C15H15ClF3N3O	48.3	51.4
Pencycuron	66063-05-6	C19H21ClN2O	74.6	83.1
Pydiflumetofen	1228284-64-7	C16H16Cl3F2N3O2	137.7	225
Diniconazole	70217-36-6	C15H17Cl2N3O	75.8	82.2
Difenoconazole	119446-68-3	C19H17Cl2N3O3	68.4	115.5
Mefenamic acid	61-68-7	C15H15NO2	100	73
Trifloxystrobin	141517-21-7	C20H19F3N2O4	45.6	58.9
Tri-n-butyl phosphate (TBP)	80094-39-9	C12H27O4P	74	74.5
Lopinavir	192725-17-0	C37H48N4O5	57.3	71.8
Galaxolidone	507442-49-1	C18H24O2	67.3	69.9
Tris(2-butoxyethyl) phosphate (TBEP)	31227-66-4	C18H39O7P	91.9	70.5
PRZ_M282 (N-(2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl)propan-1-amine, BTS 40348)	67747-01-7	C11H14Cl3NO	55.9	52.6