

대기 중 PCBs와 유기염소계 살충제의 정량을 위한 분석방법 개발

Development of Analytical Method for Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Air

최민규* · 여현구 · 김태욱¹⁾ · 천만영¹⁾ · 선우영
건국대학교 환경공학과, ¹⁾한경대학교 환경공학과
(2002년 1월 24일 접수, 2002년 8월 26일 채택)

Minkyu Choi, Hyun-Gu Yeo, Taewook Kim¹⁾, Manyong Chun¹⁾ and Young Sunwoo
Department of Environmental Engineering, Konkuk University
¹⁾*Department of Environmental Engineering, Hankyong National University*
(Received 24 January 2002, accepted 26 August 2002)

Abstract

An analytical method was investigated for the measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) concentrations in air samples. Procedures required for column chromatographic clean up, silicagel (stage I) and gel permeation chromatography (stage II), were discussed. Identification and quantification of PCBs and OCPs were performed using a combination of gas chromatography/mass spectrometry/ selected ion monitoring.

Recovery tests calculated from six samples are 68~137% for PCBs and 58~130% for OCPs except for endrin aldehyde. Instrumental detection limits determined for the PCBs and OCPs varied from 0.05 to 0.18 pg/m³ and from 0.71 to 16.82 pg/m³, respectively. The method has been applied to the analysis of air samples collected at Ansung city, Kyonggi province, Korea. This method may serve as a screening protocol for the simultaneous determination of PCBs and OCPs in air.

Key words : PCBs, OCPs, air sample, column clean up, recovery, detection limit

1. 서 론

난분해성 유기오염물질 (Persistent Organic Pollutants : POPs)은 독성, 잔류성 및 생체 축적성 때문에

현재 많은 연구와 관심의 대상이 되고 있다. 이런 POPs의 대부분은 반휘발성 (semivolatile organic compounds, SVOC)으로 대기, 물, 토양 및 퇴적물 (sediment) 등 다양한 환경 매체에 존재하며 공기의 장거리 이동으로 극지방까지 오염되어 있다.

POP는 환경 중에서의 난분해성과 친지질성 (lipophilicity)으로 인한 생체내 축적성 때문에 먹이

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-453-2706, E-mail : mkchoi@kkuce.konkuk.ac.kr

사슬을 통하여 동물과 사람에게 축적되어 생식기능, 성장기능 및 면역학적 기능에 악영향을 미친다 (Anders *et al.*, 2000; 윤승모 등, 1993; Erichkson, 1991; Derek *et al.*, 1988). 그래서 1995년 미국의 워싱턴에서 개최된 유엔의 108개국 환경장관회의에서는 POPs의 제조와 사용을 제한하는 신조약의 체결을 촉구하였으며, 이미 선진국에서는 이들 물질에 대한 심각성을 지각하고 환경중 잔류실태를 지속적으로 파악하는 한편 이를 통한 위해성 평가와 관리대책을 수립하기 위한 연구를 지속적으로 하고 있다. 1997년 2월 United Nations Environmental Programme Governing Council Decision에서는 인간의 건강과 환경을 보호하기 위해 규제가 필요한 12개의 POPs를 지정하였으며, 그 성분들은 PCBs (polychlorinated biphenyls), Dioxin (TCDDs 및 TCDFs) 및 유기염소계 살충제들 (organochlorine pesticides, OCPs; DDT, chlordane, heptachlor, endrin, dieldrin, aldrin, hexachlorobenzene, toxaphene, mirex)이다 (Zimmerman *et al.*, 2000; 윤승모 등, 1993). 그리고 2001년 5월 스톡홀름에서는 92개국이 POPs에 대한 유엔협약인 스톡홀름협약에 서명하였다. 한편, 우리나라도 POPs에 대한 관심의 고조되어 2001년 10월에 동협약에 서명하였으며, 현재 협약의 발효추진을 위한 기술지침서작성, 의사, 재정규칙 마련 등의 논의에 참가하고 있으며, POPs 물질에 대한 기초조사를 시작하고 있다 (환경부, 2002).

POPs는 실온에서 대부분이 반휘발성 물질들이므로 대기, 수질 및 토양간 증발, 침착을 반복하며 공기의 이동에 의하여 발생원으로부터 수천 km를 장거리 이동한다 (Rainer *et al.*, 2000). 그러므로 대기 중의 POPs의 거동에 관한 연구는 전지구적인 오염물질의 확산과 관련하여 대단히 중요하다. 국내에서 OCPs는 식품과 농산물의 안전성에 대한 문제 때문에 1980년 후반부터 정부기관을 중심으로 이들중 분석방법 확립 및 농도수준 보고를 꾸준히 수행해 왔으며, 현재 농산물중 OCPs의 잔류허용기준도 있다 (김운성 등 2000; 전옥경과 이강문, 1999; 이동우 등, 1998). 그렇지만 수질, 퇴적물 및 어패류중 POPs의 분석방법은 최근에 와서야 소개되고 이들 농도에 대해서도 보고되고 있다 (Kim *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2001; 국립환경연구원, 1999; 林淑賢, 1996). 현재 소각로 및 연소와 관련하여 대기 중 다이옥신과

PAHs에 대한 연구는 다소 이루어지고 있으나, 이들에 비해 대기 중 PCBs나 OCPs의 분석방법이나 농도 분포에 대한 연구는 초기단계이다. 특히 국내에서는 이들 성분들의 분석은 같은 종류의 POPs가 아닌 서로 전혀 다른 성분들로 여겨 다른 목적에 따라 다루고 있어서 동시 분석의 필요성을 느끼지 못하고 있는 실정이다. 그러나, 외국에서는 이들을 POPs로 간주하고 있어 이미 이들 POPs에 대해 함께 분석하여 농도들을 보고해 왔다 (McConnell *et al.*, 1996; Monosmith and Hermanson, 1996; Hoff *et al.*, 1992).

그렇지만 대기 중 POPs를 분석하기 위하여 선진국에서 개발된 전처리 방법을 그대로 이용할 경우 방해물질의 영향으로 분석에 어려움을 당면한다. 특히 우리나라는 경유 차량수가 전체 차량의 30%에 달하며, 또한 자동차 오염물질 배출량 중 약 50% 정도를 경유 차량이 배출한다. 특히 경유 차량중 대형 버스와 트럭들이 차지하는 비율은 11% 정도이지만, 오염물질의 배출량은 약 70%로 대부분을 차지한다 (국립환경연구원, 2000). 따라서 우리나라의 대기에는 대형 경유 차량에 의해 매연 등 불완전연소 물질들이 많이 존재하며, 또한 대기 중 토양먼지 등의 부유분진들이 많이 존재하는 등 선진국과는 다른 대기질을 가지고 있다.

본 연구는 우리나라 대기 중에 존재하는 PCBs와 OCPs를 동시에 정량하기 위해, 보다 높은 효율성을 갖고 바람직한 분석방법의 확립에 도움이 되고자 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 시약 및 기구

실험에 사용된 모든 용매는 HPLC급을 구매후 한번 더 증류하여 사용하였고, 크로마토그래피용 실리카 (SiO₂, 70~230 mesh ASTM, Merck사)와 수분 제거용으로 사용된 입자상 무수황산나트륨 (Na₂SO₄, Duksan Pure Chemical Co.)는 각각 350°C와 450°C에서 24시간 이상 구운 것을 사용하였다. 다른 유기물과 PCB 및 OCPs의 분리에 사용된 GPC (Gel Permeation Chromatography) 칼럼용 충전물질로는 bio bead (S-X3, 40~80 μm, BIO-RAD사)를 사용하

였다.

PCBs 표준용액은 문헌고찰을 통해 환경중에 주로 잔류하는 것으로 보고된 동질체를 선택하여 Ultra Scientific사에서 동질체별로 구매하여 희석하여 사용하였다. OCPs 표준용액은 Supelco사에서 구매한 18가지의 TCL Pesticides Mix (Cat. No. 48913, 2,000 ppm), α -chlordane (Cat. No. 48192, 99.0%) 및 γ -chlordane (Cat. No. 48193, 99.0%)을 희석하여 제조하였다. 또한 회수율과 농도계산에 사용된 surrogate와 internal standard는 $^{13}\text{C}_{12}$ PCB Surrogate Cocktail (28, 52, 101, 138, 153, 180, 209; Cambridge Isotope Laboratories, Inc.), Lindane- $^{13}\text{C}_6\text{-d}_6$ (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) 및 4, 4'-dibromooctafluorobiphenyl (Supelco 사)을 희석하여 사용하였다. 또 모든 초자기구는 세척 후 450°C에서 24시간 이상 구운 후 사용하거나 초순수, 아세톤, 헥산 및 디클로로메탄으로 각각 3회 세척 후 사용하였다. 대기 시료 채취를 위해 glass fiber filter와 PUF (polyurethane foam)를 사용하였다. glass fiber filter (Whatman)는 450°C에서 12시간 이상 구워 불순물을 제거하였으며, PUF(독일 Klaus Ziemer GmbH사제, 5×6.5 cm)는 디클로로메탄 250 ml로 24시간 이상 Soxhlet에서 추출한 후 vacuum drier에서 용매를 제거한 후 사용하였다.

2.2 시료추출 및 정제

환경 대기 중에 존재하는 PCBs 및 OCPs의 정량에 내재된 가장 큰 어려움 중 하나는 시료 매질(matrices)로부터 추출된 공존 유기물과 이성질체 등과 같은 방해물질들중에서 각각의 target 성분들을 분리하고 정량하는 과정이다. 따라서 환경시료의 분석은 일반적으로 몇몇 단계들(추출, 정제, 분리 및 크로마토그래피 분석)을 거쳐 수행한다.

본 연구에서 사용한 PCBs 및 OCPs의 분석과정을 그림 1에 나타내었다. 분석법은 크게 시료추출단계, 각종 컬럼에 의한 정제단계 그리고 GC/MSD에 의한 분리 정량단계의 3단계로 나누어진다.

시료(GFF와 PUF plugs)는 헥산-디클로로메탄(9:1) 250 ml로 25 min/cycle의 속도로 24시간 동안 Soxhlet추출장치를 이용하여 추출하였다. 시료의 회수율(recovery)과 농도정량을 위하여 시료추출 전에 PCBs isotope mixture 및 γ -HCH isotope를 각각 5 ng

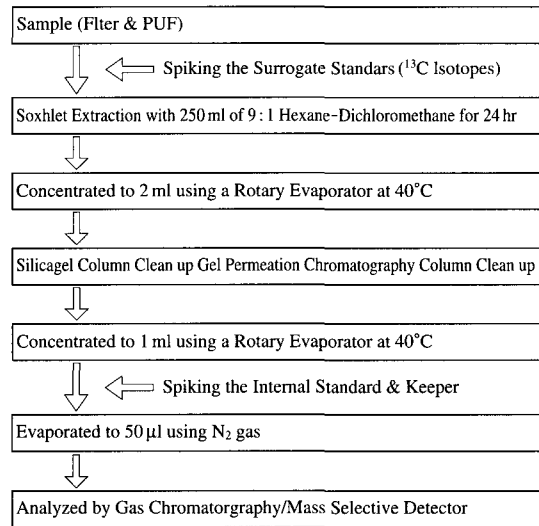


Fig. 1. Sample extraction and cleanup procedure for PCBs and OCPs.

과 30 ng을 spiking하였다. 추출된 시료는 회전증발 농축기에서 약 2 ml까지 농축하였다. 추출이 끝난 시료에는 PCBs 및 OCPs의 분석에 방해가 되는 물질들이 존재하므로 이들을 제거하기 위하여 실리카겔 칼럼(silicagel column)과 GPC 칼럼(gel permeation chromatography column)을 사용하였다. 실리카겔 칼럼은 350°C에서 24시간 활성화시킨 실리카겔 3 g과 450°C에서 24시간 불순물을 제거한 무수황산 나트륨 약간을 충전한 후, 시료를 극성과 비극성 용매로 용출시켜 방해물질을 실리카겔에 흡착시켜 제거하였다. bio-bead 80 g으로 충전한 GPC 칼럼(내경 26 mm, 길이 460 mm)은 시료 주입 후 1:1 헥산-디클로로메탄으로 용출시켜 회수하였다. 어느 정도 농축된 분석용 시료에 keeper로서 도데칸(dodecane) 50 µl와 internal standard로서 4, 4'-dibromo octafluorobiphenyl 2.5 ng을 주입하였으며, 질소로 용매를 증발시킨 후 최종부피를 50 µl로 하여 GC/MSD로 분석하였다. 이때 GC/MSD는 EI-SIM (electron impact-selected ion monitoring)법으로 분석을 수행하였으며, 분석조건은 표 1~2에 나타내었다. 각성분의 분석 이온들(m/z)은 이온의 크기가 충분히 크며, 다른 성분과 중복되지 않고 그 성분만의 특유한 이온들을 고려하여 선정하였다.

Table 1. The analytical conditions of GC/MSD.

GC/MSD		HP6980-MSD5973
Column		HP-5MS capillary column 5% diphenyl & 95% dimethylpolysiloxane. Length 30 m × 0.25 mm, Film thickness 0.25 μm
Injection volume	PCBs	1 μl (Splitless)
	OCPs	1 μl (Split 10 : 1)
Carrier gas		Helium 1.0 ml/min
Aux temp.		300°C
Injector temp.		250°C
Temp. program	PCBs	150°C for 2 min, 30°C/min to 170°C, 4°C/min to 200°C, 200°C for 13 min, 4°C/min to 268°C, 70°C/min to 320°C, 320°C for 4.09 min
	OCPs	150°C for 2 min, 30°C/min to 170°C, 4°C/min to 200°C, 4°C/min to 237°C, 70°C/min to 320°C, 320°C for 4.09 min
Ion source temp.		230°C
Quadrupole temp.		150°C
Detection		selective ion monitoring (SIM)

Table 2. SIM groups for analysis of PCBs and OCPs by GC/MSD.

Compound	Monitored ions (m/z)	Compound	Monitored ions (m/z)
PCB 18/27/28/33/38	256 [#] , 258, 186	PCB 28 isotope	268 [#] , 270, 198
PCB 52/49/47/44/61/74/66/60/77/79	292 [#] , 290, 220	PCB 52 isotope	304 [#] , 302, 232
PCB 101/87/110/123/118/114/105/126	326 [#] , 324, 256	PCB 101 isotope	338 [#] , 340, 266
PCB 155/151/153/149/138/141/167/156/157/169	360 [#] , 362, 290	PCB 153/138 isotope	372 [#] , 374, 302
PCB 187/183/180/170/189	394 [#] , 396, 324	PCB 180 isotope	406 [#] , 408, 336
PCB 194	430 [#] , 428, 360	PCB 209 isotope	510 [#] , 512, 440
α-, δ-HCH	219 [#] , 183, 181	p, p'-DDE	318 [#] , 246, 316
β-, γ-HCH	219, 183 [#] , 181	Endrin	263 [#] , 281, 345
γ-HCH isotope	230 [#] , 193, 228	Endosulfan II	237 [#] , 406, 243
Heptachlor	272 [#] , 274, 337	p, p'-DDD	235 [#] , 237, 320
Aldrin	263 [#] , 265, 293	Endrin aldehyde	345 [#] , 347, 245
Heptachlor epoxide	353 [#] , 355, 388	Endosulfan sulfate	387 [#] , 272, 422
α-, γ-Chlordane	373 [#] , 375, 410	p, p'-DDT	235 [#] , 237, 165
Endosulfan I	339 [#] , 341, 406	Endrin ketone	317 [#] , 345, 319
Dieldrin	384, 380 [#] , 263	Methoxychlor	227 [#] , 274, 344

target ion

3. 결과 및 고찰

3.1 실리카겔 컬럼에 의한 시료의 정제

실리카겔 컬럼은 크로마토그래피에서 가장 널리 사용되고 있으며, 광범위한 유기물의 정제에 유용하게 쓰인다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피는 산, 페놀, 염화페놀, 폴리클로로페녹시 페놀 등의 극성화합

물 및 착색물질 등을 제거할 목적으로 시료정제의 최초단계에 적용하였다. 실리카겔 컬럼에서는 극성 용매 및 비극성용매에 의해 시료중에 공존하는 방해물질, PCBs 및 OCPs를 분리하며 방해물질을 실리카겔 컬럼에 흡착시켜 제거하였다(국립환경연구원, 2001; 김운성 등, 2000). 이때 컬럼에서 PCBs 및 OCPs의 용출조건을 검토하기 위해 사용한 표준물질로는 PCBs isotope 혼합용액(28, 52, 101, 153, 138,

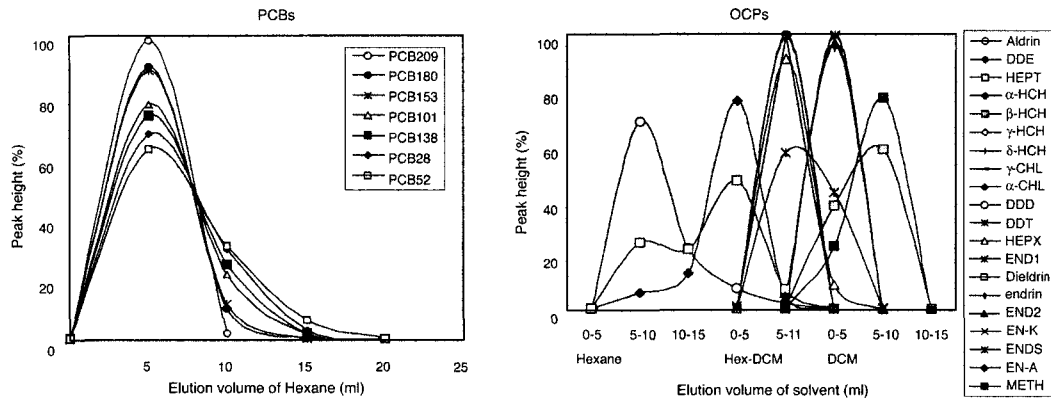


Fig. 2. Recovery of PCB isotopes and OCPs as functions of elution volume of solvents (hexane, 1 : 1 hexane-dichloromethane and dichloromethane) in silicagel column.

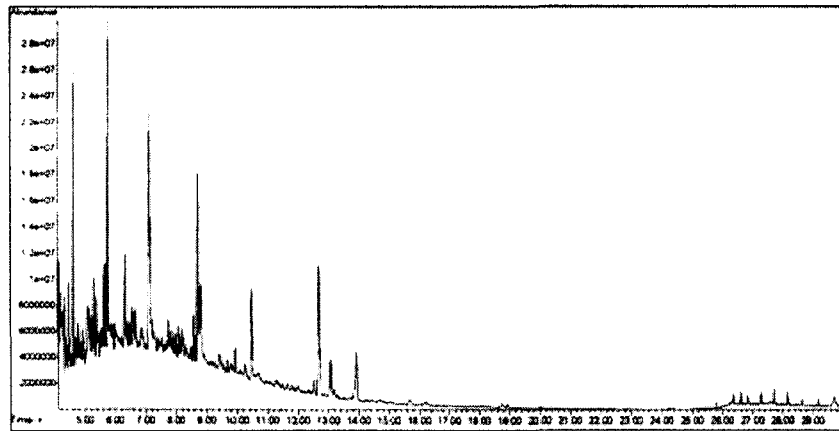


Fig. 3. The chromatogram of air sample after cleanup of silicagel column.

180 및 209)과 OCPs 20가지 혼합표준용액을 이용하였다. 그림 2에 나타내었듯이, 먼저 비극성성분인 PCBs isotope 혼합물을 실리카겔 컬럼에 주입 후 PCBs isotope 혼합물이 전량 회수되는 Hexane의 양으로 분획 (fraction)을 결정하였다. 다음에는 OCPs 혼합물을 실리카겔 컬럼에 주입후 비극성과 극성성분의 중간급으로 분류되는 heptachlor, heptachlor epoxide, HCHs, DDTs 및 chlordanes이 전량 회수되는 1:1 Hexane-디클로로메탄의 양으로 분획을 결정하였다. 마지막으로 나머지 OCPs 혼합물이 전량 회수되는 디클로로메탄의 양으로 분획을 결정하였다.

PCBs isotope 혼합물은 Hexane 15 ml에서 모두 회수되었으며, semipolar인 OCPs은 1:1 Hexane-디클로로메탄 11 ml에서 전량 회수되었다. 또한 나머지 OCPs 혼합물들은 디클로로메탄 15 ml에서 전량 회수되었다.

3. 2 GPC 컬럼에 의한 시료의 정제

선진 외국의 경우 대기 시료는 실리카겔 컬럼만으로도 방해물질을 제거할 수 있으나 우리나라의 대기시료에는 다양한 종류의 방해물질이 함유되어 있어서 실리카 컬럼만으로는 방해물질을 완전히 제거하기가 어려워 GPC 컬럼을 이용하여 다시 방해

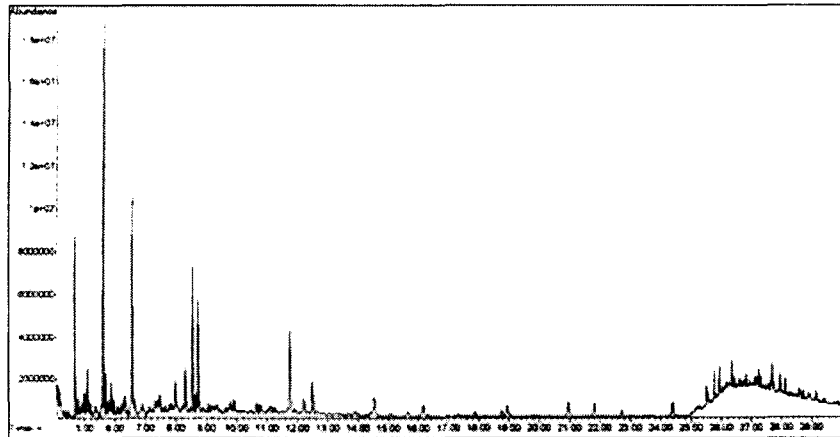


Fig. 4. The chromatogram of air sample after cleanup of silicagel column and GPC column.

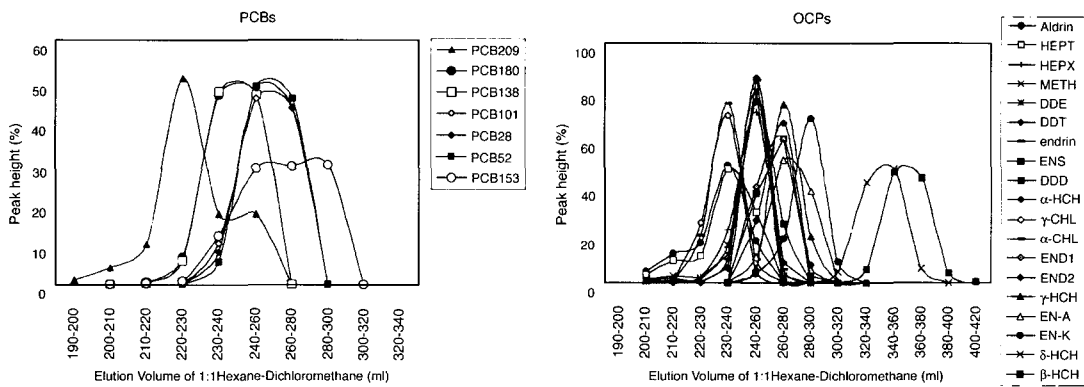


Fig. 5. Recovery of PCBs (left) and OCPs (right) as functions of elution volume of 1 : 1 hexane-dichloromethane in gel-permeation chromatography column.

물질을 분리·제거하였다. GC/MSD로 방해물질을 확인한 결과 주성분이 탄화수소로 확인되었는데, 탄화수소의 정확한 발생원은 알 수가 없었다. 그림 3은 시료를 실리카겔 컬럼을 통과한 후의 크로마토그램이고, 그림 4는 실리카겔 컬럼과 GPC 컬럼을 모두 통과한 후의 크로마토그램이다.

GPC 컬럼은 생체시료나 음식물에는 물론이고 토양, 침전물, 폐수와 같이 상당량의 유기성분을 함유하는 시료의 정제에 사용되어 왔는데, GPC 컬럼에서는 지방과 단백질과 같은 고분자들이 PCBs 및 OCPs보다 먼저 용출된다. 컬럼에서 PCBs 및 OCPs의 용출조건을 검토하기 위해 사용한 표준물질로는

실리카겔 컬럼에 사용한 것과 동일한 것이다. GPC 컬럼을 1:1 헥산-디클로로메탄 200 ml로 세척한 후 표준물질들을 주입하고 모든 표준물질이 회수되는 1:1 헥산-디클로로메탄의 양으로 분획을 결정하였다. 그림 5에서와 같이 PCBs isotope 혼합물들은 1:1 헥산-디클로로메탄 200~300 ml에서 99% 이상 회수되었다. PCB 209 isotope이 용출이 가장 빨랐으며, 다른 표준물질들은 비슷한 용출속도를 보였다. 반면 OCPs는 PCBs보다 매우 넓은 범위인 1:1 헥산-디클로로메탄 200~400 ml에서 99% 이상 회수되었다. Aldrin과 heptachlor (HEPT)가 가장 빨리 용출되었으며, δ-HCH와 β-HCH가 가장 늦게 용출되

었다. 또한 여러 번의 분획실험을 반복한 결과, 모두 매우 높은 재현성을 보였다. 따라서 방해물질을 포함한 1:1 헥산-디클로로메탄 0~200 ml는 버리고 200~420 ml는 시료로 회수하였다.

3.3 정량

3.3.1 바탕시험 및 검출한계

바탕시험의 목적은 실험 기자재 및 분석과정에서 얼마나 많은 PCBs 및 OCPs의 오염이 발생할 수 있는지 검토하는데 있다. 본 연구에서는 많은 실험기 자재가 사용되었기 때문에, 많은 기자재중 OCPs 및 PCBs의 농도수준을 검토할 필요가 있다. 분석순서는 실제 시료분석과 동일하게 수행하여 GC/MSD로 정량하였다. 정량순서는 PCBs 및 OCPs 표준물질들의 머무름시간 (retention time)과 분석한 3개 이온들 (m/z)의 상대비율을 비교해 성분을 확인후 (20%이내), 그때 정량이온 (target ion)의 양으로 그 농도를 계산하였다. 그 결과, PCBs 및 OCPs의 모든 성분들은 검출되지 않았는데, 이는 실험기 자재들에 존재할 수 있는 PCBs 및 OCPs의 농도는 매우 낮아서 본 실험 방법에 의한 정량에 어떠한 영향도 주지 않을 것으로 조사되었다.

또한 본 연구에서 채택한 GC/MSD/SIM를 이용한 PCBs 및 OCPs 분석방법의 기기적인 검출한계 (Instrumental Lower Detection Limits, IDL)는 peak height 검출에 적용된 signal-to-noise 값을 고려하여 추정하였는데, 각 성분들의 분석 가능한 최소 농도를 5회 분석하여 평균농도에 3배한 표준편차를 더하여 검출한계 농도를 산출하였다. 분석된 시료중 각각 PCBs 및 OCPs에 대한 검출한계 농도와 이들 농도에 상응하는 대기 중 농도로 환산된 값들을 표 3에 나타내었다.

GC를 이용한 농도의 정량시 피크의 면적을 이용하는 방법과 피크 높이를 이용하는 두가지 방법이 이용되고 있는데, 환경 시료의 경우 각 target 성분이 피크가 겹치는 경우가 많으므로 피크의 면적을 이용하는 것보다는 높이를 이용하는 것이 정확도를 높일 수 있으므로 이번 연구에서는 농도의 정량시 피크의 높이를 이용하였다.

PCBs 및 OCPs의 검출한계 범위는 각각 0.05~0.18 pg/m³과 0.71~16.82 pg/m³으로 PCBs가 OCPs

보다 약 4~340배의 높은 감도를 보였다. PCBs 검출한계는 동질체별 최대 약 4배로 유사한 값들을 보였지만, OCPs는 성분별 최대 24배의 큰 감도차이를 보였다. 이때, 2 pg/m³ 이하의 낮은 검출한계를 보이는 OCPs는 α -HCH, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide, α -/ γ -chlordane, p, p'-DDE, p, p'-DDT 및 methoxychlor였으며, 검출한계 10 pg/m³ 이상의 높은 검출한계를 보이는 OCPs는 dieldrin, endrin, endrin aldehyde 및 endosulfan I/II이었다. 염소계 화합물에 높은 선택(selectivity)성과 감도를 보여 이들의 분석에 자주 사용되는 GC/ECD (electron capture detector)와 비교해 볼 때, PCBs의 감도는 GC/MSD/SIM가 유사하거나 더 나은 반면, OCPs는 GC/MSD/SIM이 더 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그렇지만, Steven

Table 3. Lower limits of detection for PCBs and OCPs by GC/MSD.

Compound	Detection limit		Compound	Detection limit	
	pg/ μ l	pg/m ³ #		pg/ μ l	pg/m ³ #
PCB 18	0.6	0.05	PCB 118	1.1	0.09
PCB 27	1.1	0.09	PCB 123	1.0	0.08
PCB 28	1.0	0.08	PCB 126	0.8	0.06
PCB 33	1.1	0.09	PCB 138	1.2	0.10
PCB 38	0.8	0.06	PCB 141	1.1	0.09
PCB 44	1.3	0.11	PCB 149	1.4	0.12
PCB 47	1.1	0.09	PCB 151	1.4	0.12
PCB 49	1.0	0.08	PCB 153	1.0	0.08
PCB 52	1.5	0.12	PCB 155	1.1	0.09
PCB 60	0.6	0.05	PCB 156	0.9	0.08
PCB 61/74	0.9	0.08	PCB 157	1.0	0.09
PCB 66	0.8	0.07	PCB 167	2.1	0.18
PCB 77	0.8	0.07	PCB 169	0.9	0.07
PCB 79	0.7	0.06	PCB 170	1.9	0.16
PCB 87	1.3	0.11	PCB 180	0.9	0.08
PCB 101	1.1	0.09	PCB 183	1.4	0.11
PCB 105	1.2	0.10	PCB 187	1.4	0.11
PCB 110	1.1	0.09	PCB 189	2.2	0.18
PCB 114	1.0	0.08	PCB 194	2.0	0.17
α -HCH	12.1	1.0	p, p'-DDE	18.7	1.6
β -HCH	84.3	7.0	endrin	201.8	16.8
γ -HCH	68.0	5.7	p, p'-DDD	73.9	6.2
δ -HCH	77.2	6.4	endrin aldehyde	139.0	11.6
heptachlor	14.4	1.2	endosulfan I	187.4	15.6
aldrin	10.7	0.9	endosulfan II	179.6	15.0
heptachlor epoxide	8.6	0.7	endosulfan sulfate	52.7	4.4
γ -chlordane	17.0	1.4	p, p'-DDT	12.1	1.0
α -chlordane	11.0	0.9	endrin ketone	54.4	4.5
dieldrin	142.8	11.9	methoxychlor	14.9	1.2

Estimated by assuming that sampling volume of air is 600 m³

등(1998)은 토양중 OCP 분석을 위한 dual-column GC/ECD와 GC/MSD를 비교하였는데, GC/ECD가 GC/MSD보다 유사하거나 더 나은 감도를 보였지만 실시료에서는 방해물질들의 간섭으로 인해 농도가 과대 평가되는 경우들을 보고하였다. 즉, GC/MSD/SIM은 GC/ECD보다는 감도가 낮을 수 있지만, 선택성에서는 더 나은 결과를 제시할 수 있다.

본 연구에서 추정된 PCBs 및 OCPs의 검출한계 농도 혹은 검출기의 감도는 GC/MSD 운전조건에 따라 다소 변할 수 있으므로 절대적일 수 없다.

3.3.2 회수율

시료의 전처리 과정에는 시료의 추출, 농축 및 정제과정이 필연적으로 수반되므로 이에 따른 시료의 손실은 불가피하게 발생하며 그 손실정도는 PCBs 및 OCPs 성분들의 휘발성 및 극성 등에 따라서 각각 다르게 나타날 수 있다. 이러한 전처리 과정에서 PCBs 및 OCPs 시료의 손실정도를 비교평가하기 위하여, 혼합표준용액 일정량을 blank PUF와 filter에 spiking하여 실제시료의 분석과정과 동일한 조작을 행한 후 분석된 농도와 spiking한 농도를 비교하여 회수율(recovery)을 추정하였다.

blank 필터와 PUFs 6개에 OCPs 표준용액 2 ng/μl 과 PCBs 표준용액 50 pg/μl을 spiking하여 계산한 각성분들의 회수율 결과는 표 4에 나타내었다. PCBs 회수율은 68~137%으로 동일체별로 차이를 보였으며, 이때 전체 평균은 90%로 양호한 수준을 보였다. 또한 endrin aldehyde를 제외한 모든 OCPs 성분들은 58~130%의 회수율을 보였다. 그리고 대부분의 성분들이 10% 이하의 매우 낮은 표준편차를 보여 높은 재현성을 나타내었다. endrin aldehyde는 28±19%으로 회수율도 가장 낮을 뿐만 아니라 표준편차도 가장 높았는데, 이는 추출시 OCPs 중 가장 낮은 효율과 높은 편차를 보여 추출과정에서 문제점을 야기한 것으로 추측된다. 이 성분의 분석 결과는 타당하지 않는 결과를 제시할 가능성이 매우 높았지만, 이외성분들은 모두 양호한 회수율을 나타내었다.

3.4 시료분석결과

검량선 표준용액(calibration standards)은 PCBs의 경우에는 38개의 분석 대상물질이 포함되어 있으며

Table 4. The recoveries (%) of spiked PCBs and OCPs in filter and PUFs (n = 6).

Compound	Mean ± SD	Compound	Mean ± SD
PCB 18	74 ± 18	PCB 118	87 ± 12
PCB 27	71 ± 10	PCB 123	88 ± 10
PCB 28	91 ± 11	PCB 126	137 ± 21
PCB 33	101 ± 5	PCB 138	97 ± 13
PCB 38	84 ± 38	PCB 141	97 ± 14
PCB 44	87 ± 7	PCB 149	75 ± 10
PCB 47	89 ± 16	PCB 151	68 ± 16
PCB 49	75 ± 20	PCB 153	86 ± 9
PCB 52	73 ± 15	PCB 155	80 ± 7
PCB 60	97 ± 10	PCB 156	110 ± 12
PCB 61/74	94 ± 8	PCB 157	112 ± 12
PCB 66	114 ± 11	PCB 167	91 ± 12
PCB 77	116 ± 19	PCB 169	125 ± 24
PCB 79	123 ± 13	PCB 170	94 ± 10
PCB 87	80 ± 11	PCB 180	95 ± 11
PCB 101	86 ± 7	PCB 183	88 ± 9
PCB 105	84 ± 18	PCB 187	85 ± 8
PCB 110	79 ± 9	PCB 189	92 ± 10
PCB 114	68 ± 24	PCB 194	97 ± 9
α-HCH	73 ± 6	p, p'-DDE	65 ± 4
β-HCH	76 ± 8	endrin	102 ± 5
γ-HCH	62 ± 4	p, p'-DDD	73 ± 3
δ-HCH	78 ± 8	endrin aldehyde	28 ± 19
heptachlor	86 ± 7	endosulfan I	66 ± 5
aldrin	60 ± 4	endosulfan II	74 ± 3
heptachlor epoxide	64 ± 3	endosulfan sulfate	111 ± 13
γ-chlordane	57 ± 8	p, p'-DDT	86 ± 7
α-chlordane	59 ± 8	endrin ketone	130 ± 18
dieldrin	58 ± 5	methoxychlor	124 ± 18

7단계의 농도레벨(1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0 pg/μl)로 만들어졌으며, OCPs의 경우에는 20개의 분석대상물질이 포함되어 있으며 7단계의 농도레벨(20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 pg/μl)로 만들어 졌다. 검량선 표준용액내에는 또한 surrogate로 일정한 농도의 ¹³C₁₂ PCB 혼합물(28, 52, 101, 138, 153, 180, 209) 및 γ-HCH-¹³C₆-d₆ 그리고 내부표준 물질인 4, 4'-dibromooctafluorobiphenyl이 포함되어 있다. 이때 표준용액을 GC/MSD로 분석한 PCBs 및 OCPs의 표준용액들의 크로마토그램(chromatogram)은 그림 6과 7에 나타내었다.

본 연구에서 제안된 분석 방법을 이용하여 경기도 안성시 환경대학교 캠퍼스내에서 채취한 실제 대기시료를 분석하였다. 대기 중 시료는 glass fiber filter와 PUF plug를 이용하여 약 2주간 연속 채취

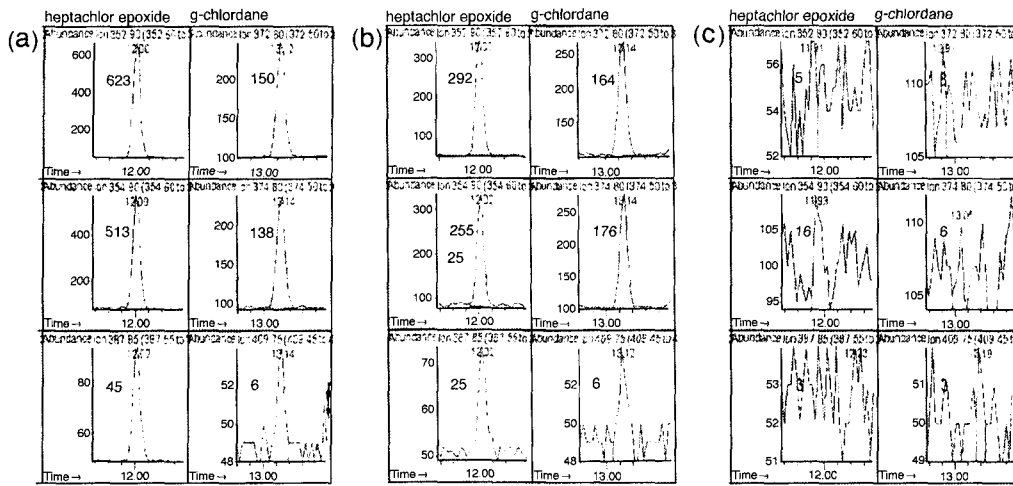


Fig. 8. Mass chromatograms of heptachlor epoxide and γ -chlordane from GC/MSD/SIM analysis of (a) standard, (b) air sample and (c) Blank sample.

Table 6. PCBs and OCPs concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in air samples ($n = 10$).

	PCB congeners									OCPs						
	28	52	61/74	66	60	87	101	110	118	Σ PCBs	END	HCHs	CHLs	HEPX	DDE	ENS
Mean	6.79	1.19	0.15	1.15	0.39	0.55	3.45	0.48	2.35	16.5	568.0	32.5	81.8	10.3	17.9	17.0
S.D.	7.34	0.54	0.10	1.43	0.29	0.39	3.08	0.28	1.67	10.3	1105.3	24.9	82.1	15.7	21.4	31.2

END : endosulfan I + II, HCHs : α -HCH + γ -HCH, CHLs : α -chlordane + γ -chlordane, HEPX : heptachlor epoxide, DDE : p, p'-DDE, ENS : endosulfan sulfate

equivalence factor)가 0.0001로서 독성이 강한 동질 체인데, 다른 동질체들에 비해 상당히 높은 농도를 보인 것은 상당히 주목해야 할 것으로 사료된다. 분석된 OCPs는 PCBs에 비해 매우 높은 농도수준을 보였는데, 특히 다른 OCPs에 비해 상대적으로 낮은 잔류성 때문에 현재도 사용중인 endosulfan이 가장 높은 농도를 보였으며, 다음은 Chlordanes, HCHs 순이었다. 그리고 이러한 OCPs는 식물, 토양, 포유류 등에서 서서히 독성이 더 강한 대사물질(metabolite)로 전환되는 경우도 있는데, 대기 중에서도 heptachlor epoxide (heptachlor의 대사물질), p, p'-DDE (p, p'-DDT의 대사물질) 및 endosulfan sulfate (endosulfan의 대사물질)도 상당량 존재하였다.

그동안 우리나라에서 환경중 POPs의 대부분을 수송하며, 여러 matrices를 오염시키는 대기 중 존재하는 POPs 특히, PCBs 및 OCPs에 대한 자료가 부족하였다. 그렇지만 대기 중 38종의 PCBs와 22종의

OCPs 분석을 대상으로 한 본 연구의 결과는 발생원의 추정 및 환경중에서의 거동 등을 포함한 환경관리 측면에서 유용하게 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

대기 중 PCBs 동질체 38종 및 OCPs 22종의 분석하기 위해 정제방법에 관하여 검토하고 실제 대기 시료에 대해 GC/MSD/SIM을 이용하여 분석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. PCBs 및 OCPs의 분석에 있어서 방해가 되는 시료중의 공존 물질을 제거하기 위해 실리카겔 및 겔투과크로마토그래피 컬럼의 용출조건을 이용하여 PCBs와 OCPs의 정제를 위한 분획을 검토한 결과, 두 컬럼에서 모두 매우 안정된 분획을 나타내었다. 또한 모든 전

처리에 대한 회수율도 대부분 양호한 수준을 보였다. GC/MSD/SIM를 이용한 기기적인 검출한계 농도를 대기 중 농도로 환산된 검출한계 농도범위들은 PCBs 0.06~0.18 pg/m³ 및 OCPs 0.71~16.82 pg/m³으로 GC/MSD/SIM은 OCPs에 비해 PCBs에 훨씬 높은 감도를 보였다.

참 고 문 헌

국립환경연구원 환경위해성연구부(1999) 내분비계 장애물질의 측정분석방법, 국립환경연구원 홈페이지.
 국립환경연구원 자동차공해연구소(2000) 대기오염물질 배출량 산출 자료.
 국립환경연구원 환경연수부(2001) 대기오염실험반(특별교육교재), 성진문화사.
 김운성, 문재진, 박선오, 이주돈, 이지연, 조영주, 최성희(2000) 알기쉬운 잔류농약분석법, 145-209, 도서출판홍익기술.
 윤승모, 이길철, 최성수, 김삼권, 김기영, 김상대, 이광수(1993) 환경잔류성 화학물질의 검색 및 관리체계 개발(I) - 유기염소계 화학물질의 분석방법 및 제어기술 개발, 국립환경연구원보, 15, 287-301.
 이동우, 윤재용, 장기봉(1998) 농산물중 유기염소계 농약의 잔류수준, 한국환경농학회지, 17(3), 205-210.
 전옥경, 이강문(1999) 식품 중의 유기인제, 유기염소계 및 카바메이트계 농약의 다성분 분석법 비교, 한국환경농학회지, 18(2), 154-163.
 환경부 화학물질과(2002) 환경부홈페이지 환경민원에서 다운로드(2002. 7. 26).
 林淑賢(1996) 韓國馬山灣とその周邊環境におけるDioxins, PCBs, DDTの環境動態, 愛媛大學大學院連合農學研究科 博士學位論文.
 Anders W.G., L. Wernroth, S. Atuma, C.E. Linder, M. Aune, I. Nilsson, and P.O. Darnerud(2000) PCB and chlorinated pesticide concentrations in swine and bovine adipose tissue in Sweden 1991-1997: spa-

tial and temporal trends, The Science of the Total Environment, 246, 195-206.
 Muir, D.C.G., R.J. Norstrom, and M. Simon(1988) Organochlorine contaminants in Arctic Marine Food Chains : Accumulation of Specific PCBs and Chlordane-related compounds, Environ. Sci. Technol., 22(9), 1071-1079.
 Hoff, R.M., D.C.G. Muir, and N.P. Grift(1992) Annual Cycle of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Air in Southern Ontario. I. Air Concentration Data, Environ. Sci. Technol., 26(2), 266-275.
 Kim, J.H. and A. Smith(2001) Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea, Chemosphere, 43, 137-140.
 Lee, K.T., S. Tanabe, and C.H. Koh(2001) Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyonggi Bay and nearby areas, Korea, Environmental Pollution, 114, 207-213.
 Mcconnell, L.L., J.R. Kucklick, B.F. Terry, G.P. Ivanov, and S.M. Chernyak(1996) Air-Water Gas Exchange of Organochlorine Compounds in Lake Baikal, Russia, Environ. Sci. Technol., 30(10), 2975-2983.
 Erichkson. M.D.(1991) Analytical Chemistry of PCBs, Lewis publishers.
 Monosmith Carrie L. and Hermanson Mark H.(1996) Spatial and Temporal Trends of Atmospheric Organochlorine Vapors in the Central and Upper Great Lakes, Environ. Sci. and Technol., 30(12), 3464-3472.
 Steven, M.P., A.B. Marcus, and G.L. Robertson(1998) ECD-Dual-Column Pesticide Method Verification by Ion Trap GC/MS and GC/MS/MS, Environ. Sci. and Technol., 32(20), 3213-3217.
 Zimmerman, L.R., E.M. Thurman, and K.C. Bastian, Detection of persistent organic pollutants in the Mississippi Delta using semipermeable membrane devices, The Science of the Total Environment, 248, 169-179.