

환경 중 신규 POPs 분석방법 고찰

신선경 · 박진수★ · 강영렬 · 이수영 · 전진원 · 김동훈 · 연진모

국립환경과학원 환경건강위해성연구부 화학물질거동연구과
(2010. 2. 22. 접수, 2010. 3. 16. 승인)

Analytical method of New POPs in environmental samples

Sun Kyoung Shin, Jin Soo Park★, Young Yeul Kang, Su Young Lee, Jin Won Chun,
Dong Hoon Kim and Jin Mo Yeon

National Institute of Environmental Research of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea
(Received February 22, 2010; Accepted March 16, 2010)

요 약: 본 연구에서는 잔류성유기오염물질(POP_s) 관련 스톡홀름협약에 효율적으로 대응하고 POP_s 물질의 잠재적 위험으로부터 국민 건강과 생태계를 보존하기 위해, '09년 신규 POP_s 물질로 협약에 등재된 9종의 물질 중 우선적으로 POP_s 공정시험방법 마련이 필요한 chlordecone, endosulfan, hexachlorocyclohexane (α -HCH, β -HCH, γ -HCH) 5종의 분석방법 확립 및 환경시료의 적용성 평가를 통해 POP_s 공정시험방법을 마련하였다. 신규 POP_s 5종은 모두 유기염소계 농약류(OCP_s)로 기존 유기염소계 농약류의 다성분 동시분석방법에 추가하여 시험방법을 검토한 결과, 전처리과정에서 플로리실컬럼 및 활성탄컬럼 정제를 통해 본 연구에서 검토한 신규 POP_s 5종 중 α -HCH, β -HCH, γ -HCH 및 endosulfan에 대해서 동시전처리를 실시하여 GC/MS 및 HRGC/HRMS로 분석할 수 있는 방법을 제안하였다. 또한 chlordecone에 대해서는 현재 GC분석으로 높은 감도를 얻을 수 없는 문제점으로 인하여, 향후 LC/MS/MS 방법을 추가 검토한 후 최종 시험방법을 제시하되 이번 연구에서는 GC/MS 방법을 제시하였다.

Abstract: The purpose of this study is to set up the analytical method of new persistent organic pollutants (POP_s) such as chlordecone, endosulfan, α -HCH, β -HCH, γ -HCH. The analytical methods for these compounds listed as new POP_s by the Stockholm Convention need to be newly established. Therefore, we proposed the analytical method for 5 organic chlorinated pesticides (OCP_s) and then applied the analytical method to environmental samples. To do this, the pre-treatment such as florisil and activated carbon cleanup process in the Korean official method for classic POP_s had been reviewed. All of compounds except chlordecone were pre-treated simultaneously with reviewed cleanup process and detected by GC/MS and HRGC/HRMS respectively. There is a problem that chlordecone could not get a high sensitivity by GC analysis, but in this study GC/MS method was proposed.

Key words: New POP_s, HCH, endosulfan, chlordecone, GC/MS, HRGC/HRMS

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7188 Fax : +82-(0)32-562-7330

E-mail : js00725@korea.kr

1. 서 론

잔류성유기오염물질(POP, Persistent Organic Pollutants)은 환경 중에서 독성, 잔류성, 생물농축성 및 장거리이동성의 특징을 가진 물질로 인체 및 생태계에 위해한 영향을 주는 다이옥신, PCBs 및 유기염소계 농약류(OCPs)가 있다. 이들 물질의 저감 또는 근절을 목적으로 POPs의 생산, 사용 및 배출을 관리하는 스톡홀름협약이 '04년 발효되고 우리나라는 '07년에 비준하여 현재 잔류성유기오염물질관리법에 의해 관리하고 있다.

또한, 스톡홀름 협약에서는 이들 12종 이외의 POPs의 특성을 가지는 일부 화학물질에 대하여 UNEP의 POPs 물질 검토위원회(POPRC)에서 검토하고 있으며, 2009년에 열린 제4차 스톡홀름협약 당사국 총회에서 추가로 9개 물질이 등재되어 10년 5월부터 규제가 될 예정이다. 새롭게 등재된 화학물질은 chlordecone, hexachlorocyclohexane (HCH), polybromodiphenyl ether, polybromodiphenyl, pentachlorobenzene, perfluorinated chemicals이다. 또한 새롭게 등재 여부를 논의 중인 물질은 short-chained chlorinated paraffins와 endosulfan, hexabromocyclododecane 등이 있다.

이 중 신규후보 잔류성유기오염물질에 포함된 살충제는 HCH, chlordecone, endosulfan으로 HCH과 chlordecone은 부속서 A에 해당되는 생산, 수출입 및 사용 금지 대상으로 지정되었으며, endosulfan은 4단계(부속서 E)에 진행 중에 있다.

HCH은 신경독성, 간독성, 유방암 등을 유발시키는 물질로 알려져 있으며 전 세계적으로 광범위하게 사용된 것으로(1948~1997년, 약 1000 만톤) 보고되었다. Chlordecone은 mirex와 유사한 분자구조를 가지고 있으며 1993년에 사용이 금지된 농약으로 주로 바나나 재배에 사용되었다. endosulfan은 1954년 미국에서 살충제로 사용되기 시작하였으며 1980년대 이후 사용이 제한 및 금지되었다.¹⁻⁹

이러한 신규후보물질은 잔류성유기오염물질에 포함되어 국내 환경정책 수립과 잔류성, 위해성 등의 기초 조사를 위하여 우선적으로 분석방법의 확립이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 국제적으로 관심의 대상이 되고 있는 OCPs의 효율적인 관리를 위하여 유럽연합, 미국 등 선진국의 규제기준, 분석방법 등 관리현황을 파악하고 chlordecone, endosulfan, HCH 등 5종의 유기염소계 농약류의 분석방법을 확립하여, 대기토양토적물 등 환경시료의 적용성 평가를 통해 POPs 공정시

험기준을 마련하고자 수행하였다.

2. 연구내용 및 실험방법

2.1. 조사대상 신규 POPs 물질의 분석방법 확립

본 연구의 조사대상물질은 신규 POPs 9종 중 chlordecone, endosulfan, HCH (α -HCH, β -HCH, γ -HCH) 등 5종의 유기염소계 농약류이며, 기존의 POPs 규제 항목과의 다성분 동시분석 여부를 환경시료의 추출, 정제방법 등의 전처리 과정을 통해 검토하였다. 또한, 환경 매질별 시료채취방법, 시료채취용 표준물질의 사용여부, 검출한계·정량한계·정확도·정밀도 등 정도 관리 방법 및 기기분석방법을 확립하였다.

2.2. 환경시료 중 신규 POPs 물질 분석방법 적용성 평가

마련된 신규 POPs 물질 분석방법의 적용성 여부를 검토하고자 대기, 수질, 토양 등 환경 시료에 적용하여 분석하였으며, 최종 분석방법을 토대로 환경시료 중 신규 POPs 물질 시험방법 표준작업 절차서를 작성하였다.

2.3. 신규 POPs 물질 분석방법 제시

Chlordecone, endosulfan, HCH 등 신규 POPs 5종의 POPs 공정시험방법을 제시하였으며, 신규 및 기존 관리대상 유기염소계 농약류의 다성분 동시분석방법을 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조사대상물질의 분석방법 검토

3.1.1. 기존 전처리방법의 적용성 검토

현행 공정시험방법에 제시된 플로리실 정제 컬럼 과정에 본 연구 조사대상물질의 분석가능여부를 판단하기 위해 기존 POPs 물질 9종 및 신규물질 5종의 적용성 여부를 검토하였다. 또한, 현행 POPs 공정시험방법에 제시된 플로리실 정제과정만으로는 일부 환경대기 시료에서 불순물이 완전히 제거되지 않아 피크분리와 정량에 어려움이 나타나므로, 본 연구에서는 플로리실 정제 컬럼 이외에 별도의 정제과정이 요구되는 시료의 경우 활성탄 정제과정을 추가 하도록 제안하고 이를 현행 POPs 공정시험방법에 개정 반영하였다. 또한, 정제과정에 사용하는 컬럼으로 동등이상의 성능을 가진 경우에는 시판되는 카트리지를 사용

Table 1. Review of column cleanup process for classic POPs in official method

Type	Cleanup process
Test 1	<ul style="list-style-type: none"> • Florisil cartridge (5 g) : POPs STD 10 ng loading →Elution solvent 1 (Hexane 50 mL) →Elution solvent 2 (25% DCM/hexane 150 mL)
Test 2	<ul style="list-style-type: none"> • Florisil cartridge (5 g) : POPs STD 10 ng loading →Elution solvent 1 (Hexane 70 mL) →Elution solvent 2 (25% DCM/hexane 180 mL) added activated carbon cartridge (1 g) cleanup (Hexane 10 mL)
Test 3	<ul style="list-style-type: none"> • Florisil cartridge (1 g) : POPs STD 10 ng loading →Elution solvent 1 (15% ethyl acetate/hexane 20 mL)
Test 4	<ul style="list-style-type: none"> • Activated carbon cartridge (1 g) : POPs STD 10 ng loading →Elution solvent 1 (Hexane 10 mL)

할 수 있도록 제안하였다. 다음의 Table 1에 현행공정시험방법의 전처리방법 검토를 위해 수행한 사항을 표로 정리하였으며, 모든 실험은 3회 반복 실험하여 회수율을 나타내었다.¹⁰

3.1.2. 플로리실 정제과정 검토

다음의 Fig. 1에 나타난 바와 같이 현행공정시험방법에서 제시하고 있는 OCPs 분석방법을 적용하여 신규 POPs 물질과 기존 POPs 물질의 정제과정의 적절성을 평가하였다. 기존시험방법에서 제시된 정제 과정으로 분석대상물질이 회수되는지의 여부를 검토하였으나, 조사대상물질인 chlordane이 용출되지 않아 용출용매의 양을 늘려 반복 실험을 수행하였으며 GC/ECD로 분석하여 전체적인 용출회수율의 만족 여부를 우선적으로 검토하였다.

10 ng의 신규 POPs 및 기존 POPs 표준물질을 플로

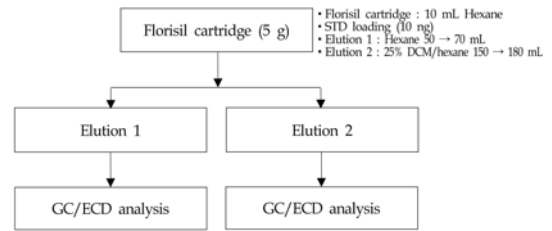


Fig. 1. Flowchart of experiment for test 1 and 2 in table 1.

리실 정제 시 첨가하여 용출액 1과 용출액 2의 분액으로 나누어 분석하였다. 그 결과 1, 2 용출액 모두에서 유기염소계 농약이 검출되었고, 현행 공정시험방법대로 두 용출액을 합하여 분석하는 것이 적절하다고 판단되었다. Fig. 2에는 Test 1의 회수율을 그림으로 나타내었다. 본 용출 실험에서 chlordane을 제외한 유기염소계 농약류의 회수율이 현행 POPs 공정시험방법의 회수율 범위인 50~120%를 만족하였다. 일부 기존 POPs 물질의 회수율이 100%를 초과하는 것으로 나타났는데 이는 GC/ECD로 분석하여 같은 시간대에 검출된 방해물질의 영향을 받은 것으로 보이며 GC/MSD 분석 시 이러한 단점이 보완되었다. Test 2에서는 용출용매의 양을 늘려서 Test 1에서 검출되지 않은 chlordane의 회수 여부를 확인하였으나 검출되지 않았고, chlordane의 물리·화학적 특성을 고려하여 적절한 용출 용매를 재선정하는 것이 적절한 것으로 판단되었다. 최종적으로 회수율을 고려하여 신규 POPs를 포함한 유기염소계 농약류의 다성분 동시분석 방법으로 용출액 1을 헥산 100 mL로 용출액 2를 25% DCM/hexane 200 mL로 정하였다.

Chlordane의 검출 여부를 더 확인하기 위해 시판되는 1g 플로리실 카트리지에 15% ethyl acetate/hexane 20 mL로 용출하여 Test 3을 수행하였다. 조사

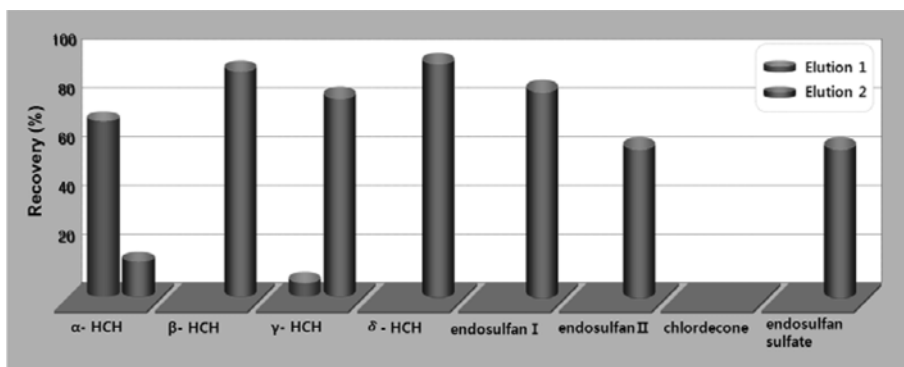


Fig. 2. Recoveries of new POPs when conducting cleanup procedure with test 1 (n=3).

Table 2. Recoveries of chlordecone according to elution solvent type

Cleanup process	Recovery (%)
Ref. 1 : 1 g Florisil cartridge (1% MeOH + 2% ACN + 4% Benzene/HEX : 60 mL elution)	38
Ref. 2 : 1 g Florisil cartridge (30 mL diethyl ether elution)	52
Ref. 3 : 1 g Florisil cartridge 2:1:1 (acetone : DCM : petroleum ether), 10 mL	11
Ref. 4 : 1.6 g Florisil column solvent 1 (2% MeOH + 4% benzene/HEX) 10 mL solvent 2 (1% MeOH + 2% ACN+ 4% benzene/HEX) 15 mL	solvent 1 : 39 (discard) solvent 2 : 15

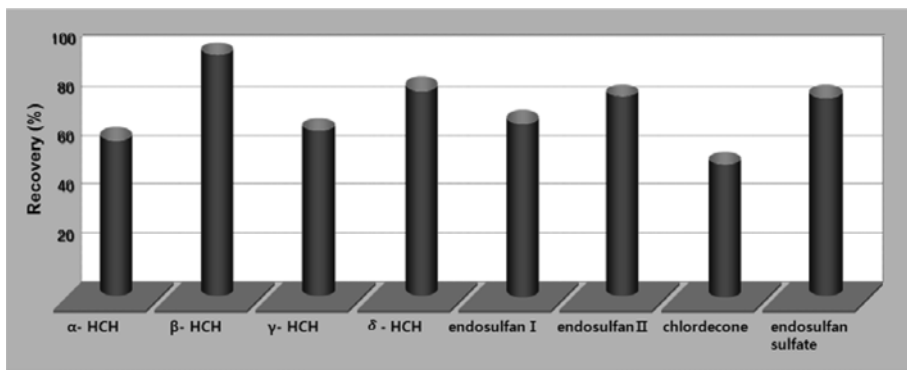


Fig. 3. Recoveries of OCPs(10 ng spiked) in activated carbon cleanup process(n=3).

대상 신규 POPs 물질 중 HCH, endosulfan 등은 70% 이상의 회수율을 나타내나 chlordecone은 20% 이하의 회수율을 나타내었다. 이는 기존의 용출용매에 비해 약간의 chlordecone이 용출되는 것으로서 극성정도가 큰 용매에서 더 잘 용출될 것으로 판단되었다.

따라서 다음의 Table 2에 나타난 바와 같이 참고 논문의 연구결과를 토대로 용출 용매별 회수율 검토 실험을 수행하였다.¹¹⁻¹⁴

그 결과 diethyl ether 30 mL로 용출한 경우가 52%의 회수율로 가장 높게 나타났으며, 최종적으로 신규 POPs 물질인 chlordecone을 HRGC/HRMS 및 GC/MSD를 이용하여 분석하는 경우 diethyl ether 50 mL로 용출하는 방법을 제안하였다.

3.1.3. 활성탄 정제 과정 검토

Test 4에 따라 활성탄 정제 과정을 통해 신규 및 기존 POPs 물질의 회수율을 검토하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 신규 POPs 물질의 회수율은 HCH 및 endosulfan이 60% 이상의 회수율을 나타내고 있으며, chlordecone은 50%의 회수율을 나타내고 있으며, 활성

탄 정제 과정은 일부 추가적인 전처리가 필요한 시료에만 적용하는 전처리 방법으로 제안하였다.

3.1.4. 검출한계 및 기기분석 조건

1) 검출한계

GC/ECD, GC/MS 및 HRGC/HRMS를 이용하여 검출한계를 산정한 결과 chlordecone을 제외한 신규 POPs 물질의 방법검출한계는 GC/ECD 및 MS에서는 1~10 pg/m³(대기), 0.3~30 µg/kg(토양, 저질), 1~10 ng/L(수질)을 나타내었고, HRGC/HRMS의 경우 1.0~5.0 pg/m³(대기), 20~100 ng/kg(토양, 저질), 0.1~1.0 ng/L(수질)이었다. 제안된 전처리 방법의 검출한계를 산정하기 위해 POPs 표준물질을 5 ng을 각 해당 환경시료에 첨가하여 시료와 동일한 전처리 방법으로 7회 반복 실험하여 표준편차를 이용하여 산정하였다.¹⁵⁻¹⁷

2) 기기분석조건

GC/ECD, GC/MS 및 HRGC를 이용하여 POPs 표준물질을 분석하였으며 분석결과는 내부표준법로 정량

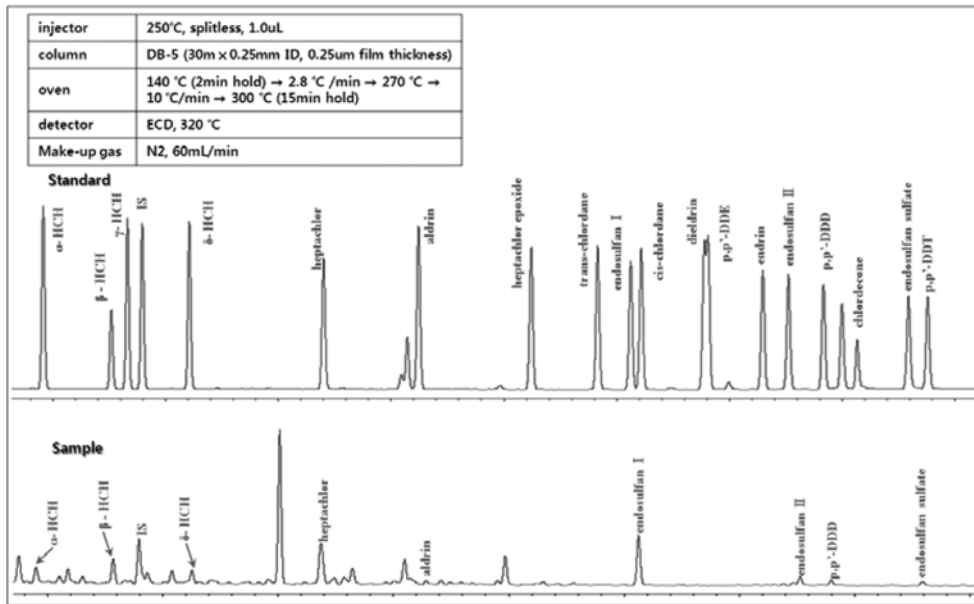


Fig. 4. GC/ECD chromatogram of POPs standard solution.

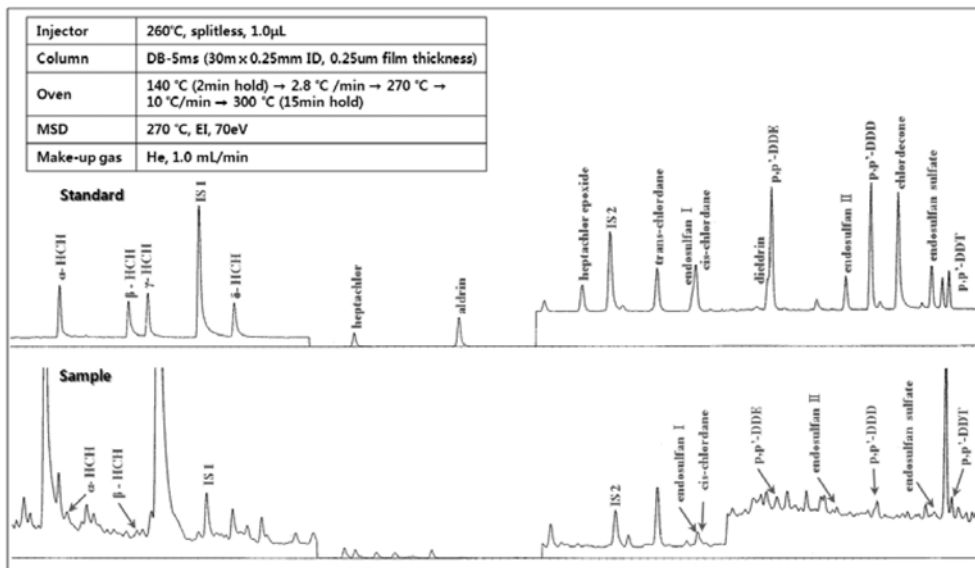


Fig. 5. GC/MS total ion chromatogram of POPs standard solution.

하였다. 내부표준물질은 GC/ECD의 경우 Accustandard에서 시판되는 pentachloronitrobenzene (M-8081-IS)을 사용하였고, GC/MS 및 HRGC/HRMS의 경우 CIL (Cambridge Isotope Laboratories)에서 시판되는 ¹³C로 치환된 PCB (IUPAC No. 15, 70)를 사용하였다. 기기분석조건 및 크로마토그램을 Fig. 4-6 및 Table 3에 순서대로 나타내었다.

3.2. 환경시료 중 신규 POPs 물질 분석방법 적용성 평가

3.2.1. 대기, 토양, 퇴적물 등 환경 시료 중 마련된 분석방법의 적용성 검토

1) 시료 전처리방법 검토

시료 전처리방법을 검토하기 위하여 대기, 토양, 퇴적물 등 환경 시료와 인증표준물질을 대상으로 새롭

Table 3. HRGC/HRMS conditions for analytical determination of OCPs

Item	Condition
Column	Rtx-CLPesticides2 capillary column 30 m × 0.25 mm × 0.2 μm
liner	Drilled unliner. Hole on Top, Siltek Deact.
Injection volume	1 μL(splitless)
carrier gas	Helium(99.9999%) at 1.0 mL/min
Injection temp	260 °C
Transfer line temp	260 °C
Oven temp.	100 °C(1 min)→20°C/min to 200 °C→2.5 °C/min to 270 °C for 5 min
Ionization mode	El
Detection	SIM
Ionization voltage	35~38 eV
Resolution	>10,000(5% valley)

계 제안된 분석방법을 적용하였다. 환경시료는 대기, 토양, 퇴적물 각 각 3개 시료였으며, 인증표준물질은 토양을 매체로 한 RTC-CRM818을 구매하여 시험하였다.

환경시료는 현재 환경부 고시에 따른 POPs 물질 측정망 운영 지침에 따른 시료채취 지점을 대상으로 시료를 채취하였으며 채취방법은 현행 POPs 공정시험방법에 따라 수행하였다. 특히 대기시료는 하이볼륨 에어 샘플러를 이용하여 유량 700 mL/min으로 24시간 채취하였다. 시료채취 시 하이볼륨에어 샘플러의 흡착제는 PUF (Poly Urethane Form)와 ACF (Active Carbon Felt)을 사용하였다. 인증표준물질은 14종의 유기염소계 농약류가 함유되어 있는 것으로 기존 POPs 물질은 aldrin, DDT 등 총 7종이 95.7~394 μg/kg 농도로 함유되어 있고, 신규 POPs 물질은 endosulfan I, II와 α-HCH, β-HCH, γ-HCH가 136~379 μg/kg 농도로 함유되어 있다.

인증표준물질을 제안된 분석방법에 따라 전처리·분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 분석기기의 종류에 따라 각 항목별 농도 값이 다소 차이는 있었으나 제시된 인증값의 범위를 모두 만족하는 것으로 나타났다. HCH는 분석기기의 종류와 관계없이 모두 양호한

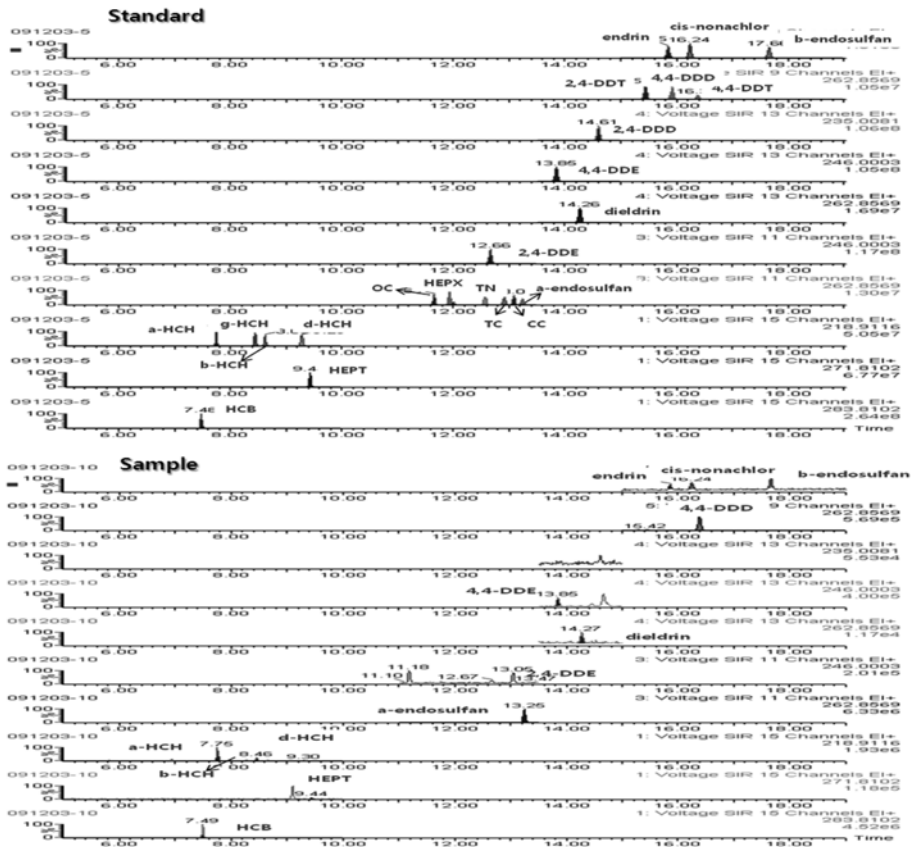


Fig. 6. HRGC/HRMS selected ion chromatogram of POPs standard solution.

결과를 보였으나, heptachlor epoxide, 4,4-DDT는 HRGC/HRMS로 분석한 결과가 다소 낮은 농도로 조사되었다. 또한 endrin은 GC/MS에서, endosulfan은 GC/ECD에서 분석결과가 다른 분석기기의 결과와 비교했을 때 다소 낮은 농도로 검출되었다. 그러나 제안된 분석방법에 따라 인증표준물질을 전처리하여 분석한 결과 모두 인증값의 범위를 만족하였으며, 특히 신규 POPs 물질인 HCH와 endosulfan은 매우 양호한 결과를 나타내어 본 연구에서 제시하는 전처리방법이 적절한 것으로 판단되었다.

대기, 토양, 퇴적물 등 환경시료 총 9건을 제안된 분석방법을 이용하여 시험한 결과 공정시험방법에서 제시하는 회수율 범위인 50~120%를 모두 만족하는 것으로 나타났다. 특히 HCH은 평균 72.7~82.5%, endosulfan은 70.5~77.0%로 양호한 결과를 보였다. 또한 HCB은 66.6%, heptachlor와 heptachlor epoxide는 69.0과 79.2%, drins는 81.9~97.8%, chlordanes는 78.9~86.0%, DDTs는 91.8~101.6%의 회수율을 보였다.

2) 기기분석방법의 검토

본 연구에서는 POPs 물질 분석 시 일반적으로 적용되는 분석기기인 GC/ECD, GC/MS와 최근 미량분석용으로 활용하고 있는 HRGC/HRMS를 대상으로 환경시료에 적용하여 각 분석기기의 적용성을 검토하였다. Fig. 7에 제시한 각 분석기기별 인증표준물질의 농도 결과는 GC/ECD, GC/MS 및 HRGC/HRMS 등의 분석기기에 따른 농도차이는 크지 않았다. 그러나 인증표준물질은 인증농도의 범위가 95.7~394 µg/kg으로 농도가 다소 높은 것으로 우리나라 환경매체의 농도와는 상당한 차이가 있다. 국립환경과학원이 1999년부터 2005년까지 조사한 국내 토양 중 DDTs의 농도

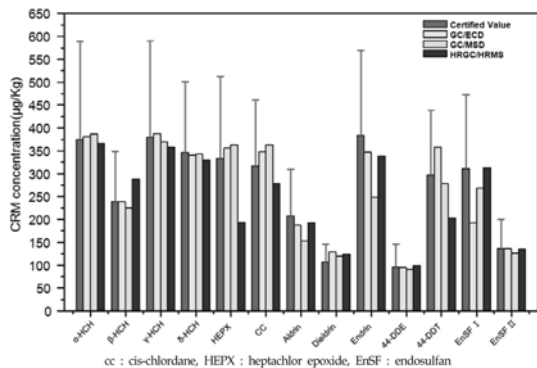


Fig. 7. Concentrations of CRM determined by GC/ECD, GC/MSD and HRGC/HRMS.

는 평균 불검출~4.76 µg/kg, chlordanes은 불검출~0.095 µg/kg, heptachlor는 불검출~0.025 µg/kg으로 각각 조사되었다. 따라서 본 연구에서 채취한 대기, 토양, 퇴적물 등의 환경시료를 이용하여 국내 현실에 맞는 농도를 검출하기 위해서는 각 분석기기의 적용성 검토가 필요하다.

일반적으로 GC/ECD로 분석하는 경우 대부분의 OCPs에 대하여 일정하면서 높은 감도를 가지고 있으나, 다른 물질과 분리가 어려운 경우 정성에 어려움이 있고 정량 시 과대평가될 우려가 있다. 또한 GC/MS는 GC/ECD에 비해 정성 및 정량에 큰 어려움은 없으나, POPs 물질에 대한 감도가 낮아 검출한계가 높다. 반면 HRGC/HRMS는 POPs 물질에 대한 감도가 우수하고 높은 분리능을 나타내어 매우 낮은 농도수준까지 분석이 가능하며, 각 물질의 소수 넷째짜리의 질량까지 구분할 수 있어 피크의 정성이 비교적 명확하다. 따라서 이는 신뢰도 높은 정성분석이 가능한 분석 장비로서 GC/ECD와 GC/MS의 단점을 보완할 수 있다.

본 연구에서 환경시료를 대상으로 적용성 평가를 실시한 결과, 가장 많이 검출되고 고농도로 검출된 시료의 분석결과를 각 분석기기별로 Fig. 8에 나타내었다. 본 연구에서는 각 분석기기의 장단점을 비교했을 때 가장 정성 및 정량이 우수한 HRGC/HRMS의 분석결과를 기준으로 각 분석기기의 결과를 비교 검토하였다.

GC/ECD 분석결과는 heptachlor, DDTs 등의 화합물에서 과대평가되는 것을 확인할 수 있었으며, 더욱이 불순물을 heptachlor epoxide, endrin과 같은 물질로 정성하는 경우도 발생하였다. 따라서 본 연구에서는 우

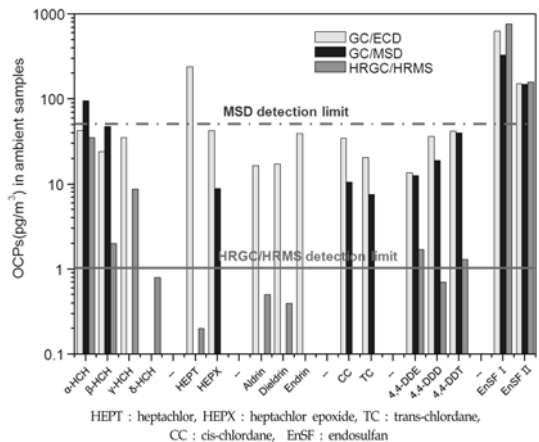


Fig. 8. Concentrations of POPs detected by GC/ECD, MSD and HRMS in ambient air.

Table 4. Comparison with levels determined by GC/MS and HRGC/HRMS in ambient sample

Detection limit	Compound	Concentration (pg/m ³)		MSD/HRMS (ratio)
		MSD	HRMS	
1-50 pg/m ³ •1 : MDL of HRMS •50 : MDL of MSD	β-HCH	47.5	2.0	23.7
	γ-HCH	0.0	8.8	0.0
	4,4-DDE	12.6	1.7	7.4
	4,4-DDT	39.9	1.3	30.7
> 50 pg/m ³ •50 : MDL of MSD	α-HCH	95.3	35.0	2.7
	endosulfan I	332.0	758.0	0.4
	endosulfan II	148.0	158.9	0.9

리나라 환경매체의 POPs 물질을 분석하는 경우 특히 농도가 낮은 시료에 대해서는 GC/ECD 방법이 적절치 않은 것으로 판단되었다.

우리나라 POPs 공정시험방법에 따르면 대기 중 OCPs의 경우 GC/MS의 방법의 검출한계는 20~50 pg/m³으로 정하고 있으며, HRGC/HRMS는 1.0~5.0 pg/m³으로 정하고 있다. 본 연구에서 GC/MS에 대해서는 POPs의 낮은 감도를 고려하여 공정시험방법에서 제시하는 검출한계 범위에서 가장 높은 50 pg/m³을 선택하고 HRGC/HRMS에 대해서는 1.0 pg/m³을 기준으로 서로 분석결과를 비교하여 Table 4에 나타내었다. HRGC/HRMS의 검출한계 보다 높고 GC/MS의 검출한계 보다 낮은 농도범위인 1~50 pg/m³에서는 α-HCH 등 4개의 항목이 HRGC/HRMS에서 검출되었다. 이들 항목에 대하여 GC/MS의 분석결과

와 비교해 보면 농도비가 0~30.7배로 GC/MS의 결과값이 과대평가되는 것으로 나타났으나, GC/MS의 검출한계인 50 pg/m³이상의 농도범위에서는 α-HCH 등 3개 항목이 검출되었고, HRGC/HRMS의 농도비는 0.4~2.7로 최대 2.7배 정도 차이가 나는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 구입한 인증표준물질의 인증범위농도가 α-HCH의 경우 161~588 µg/Kg으로 최대값과 최소값의 비는 약 3.7배인 점을 고려하면 GC/MS의 검출한계 이상에서는 신뢰할 수 있는 결과를 제시하는 것으로 판단되었다.

3.3. 신규 POPs 물질 분석방법 제시

신규 POPs 5종에 대한 시료의 전처리방법 및 기기 분석방법을 기존 POPs 분석방법을 토대로 검토하였다. 신규 POPs의 전처리방법은 endosulfan과 chlordecone

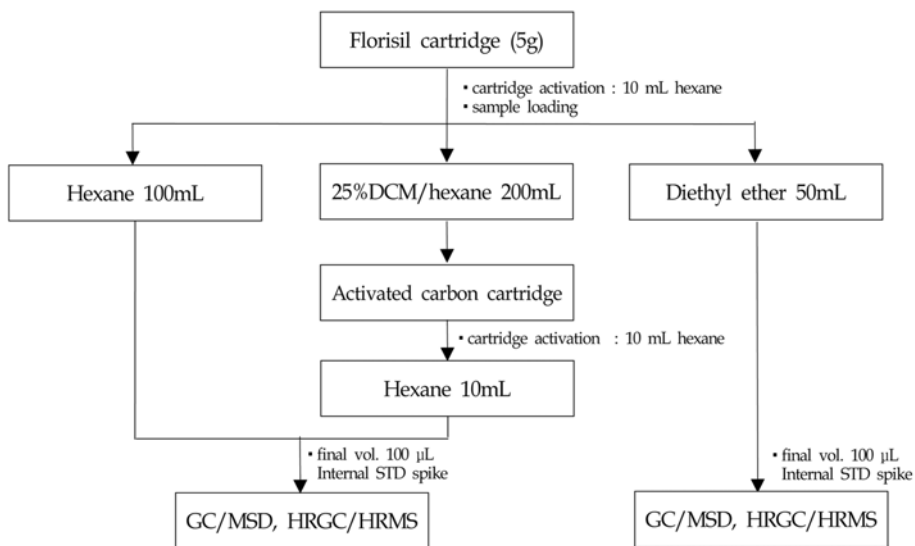


Fig. 9. Flowchart of pretreatment method for new POPs.

Table 5. Monitoring molecular ions and retention time of POPs analyzed by HRGC/HRMS

Function	Compound	M1(m/z)	M2(m/z)	RT(min)
1	HCB	283.8102	285.8072	7.48
1	α -HCH	218.9116	220.9086	7.74
1	γ -HCH	218.9116	220.9086	8.44
1	β -HCH	218.9116	220.9086	8.63
1	δ -HCH	218.9116	220.9086	9.29
1	Heptachlor	271.8102	273.8072	9.44
2	Aldrin	262.8569	264.8540	10.24
3	Oxychlordane	262.8569	264.8540	11.66
3	c-Heptachlorepoxide	262.8569	264.8540	11.94
3	t-Heptachlorepoxide	262.8569	264.8540	12.01
3	t-Nonachlor	262.8569	264.8540	12.57
3	2,4-DDE	246.0003	247.9974	12.66
3	t-Chlordane	372.8260	374.8230	12.92
3	c-Chlordane	372.8260	374.8230	13.09
3	endosulfan I	262.8569	264.8540	13.25
4	4,4-DDE	246.0003	247.9974	13.85
4	Dieldrin	262.8569	264.8540	14.26
4	2,4-DDD	235.0081	237.0058	14.61
5	Endrin	262.8569	264.8540	15.45
5	2,4-DDT	235.0081	237.0058	15.85
5	c-Nonachlor	262.8569	264.8540	15.92
5	4,4-DDD	235.0081	237.0058	16.24
5	endosulfan II	262.8569	264.8540	16.38
5	4,4-DDT	235.0081	237.0058	17.66
6	Mirex	271.8102	273.8072	21.54

등 기존 POPs 물질에 비해 극성이 큰 물질이 포함되어 있어, 시료 정제 시 플로리실 5 g을 충전하여 용출용매 1로 헥산 100 mL로 용출하고, 용출용매 2로 25% 디클로르메탄/헥산 200 mL를 추가로 용출시켜 endosulfan을 추출하고, 용출용매 3으로 diethyl ether 50 mL를 용리시켜 chlordane을 추출하였다. 불순물이 포함되어 용출되는 경우 용출용매 2로 정제한 용액을 추가적으로 활성탄 정제를 하여 분석하는 방법을 제안하였다. 신규 POPs에 대한 정제방법을 Fig. 9에 나타내었다.

기기분석방법은 HCH 및 endosulfan은 GC/MS와 HRGC/HRMS 방법을 제안하였으며, chlordane에 대해서는 GC/MS 방법을 제안하였다. chlordane은 현재 GC분석으로 높은 감도를 얻을 수 없는 문제점이 있으므로 향후 LC/MS/MS 방법을 추가 검토한 후 최종 시험방법을 제시할 필요가 있을 것으로 판단된다. 각 기기별 POPs 물질의 모니터링 분자량 및 검출시간을 Table 5, 6에 각각 나타내었다.

Table 6. Monitoring molecular ions and retention time of POPs analyzed by GC/MS

Compound	M1(m/z)	M2(m/z)	RT(min)
α -HCH	181	219	13.444
β -HCH	181	219	15.129
γ -HCH	181	219	15.603
heptachlor	272	274	20.607
aldrin	263	265	23.142
heptachlor epoxide	353	355	26.137
trans-chlordane	373	375	27.933
endosulfan I	241	239	28.832
cis-chlordane	373	375	28.880
dieldrin	263	265	30.619
p,p'-DDE	246	248	30.732
endrin	263	265	31.793
endosulfan II	241	237	32.515
p,p'-DDD	235	237	33.124
Chlordecone	272	274	33.778
endosulfan sulfate	272	274	34.613
p,p'-DDT	235	237	35.020
13C12-4,4'-DiCB (#15)	234	236	16.826
13C12-2,3',4'5-TeCB (#70)	304	302	28.816
13C12-trans-Chlordane	385	383	27.933

4. 결 론

국제적으로 관심의 대상이 되고 있는 신규 POPs물질의 효율적인 관리를 위해 UNEP, 미국, 일본 등의 신규 POPs 물질의 분석방법을 파악하고, chlordane, endosulfan, HCH 등 5종의 유기염소계 농약류의 현행 POPs 공정시험기준의 적용 가능성 여부, 플로리실 정제방법 등 전처리 방법, 검출한계, 기기분석조건 등을 검토하여 분석방법을 확립하였다. 또한, 제안된 분석방법의 환경시료의 적용성 평가를 통해 POPs 공정시험기준을 마련하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 플로리실 정제과정을 검토한 결과 신규 POPs를 포함한 유기염소계 농약류의 다성분 동시분석방법으로 용출용매 1을 헥산 100 mL로 용출용매 2를 25% DCM/hexane 200 mL로 용출하는 방법을 제안하였다.

2. 활성탄 정제 컬럼을 이용한 신규 및 기존 POPs의 분석방법을 검토한 결과 신규 POPs 물질의 회수율은 HCH 및 endosulfan이 60% 이상의 회수율을 나타내고 있으며, chlordane은 50%의 회수율을 나타내고 있어, 현행 POPs 공정시험방법에서 제시하고 있는 회수율 범위를 만족하였으며, 활성탄 정제 과정은 일부 추가적인 전처리가 필요한 시료에만 적용하는 방법으로 제안되었다.

3. 신규 POPs 물질 중 chlordecone이 용출되지 않아 diethyl ether 30 mL로 용출한 경우 회수율이 52%로 나타났다. 따라서 신규 POPs 물질인 chlordecone을 HRGC/MS 및 GC/MS을 이용하여 분석하는 경우 diethyl ether 50 mL로 용출하는 방법을 제안하였다.

4. 플로리실 컬럼 및 활성탄 컬럼 정제를 통해 본 연구에서 검토한 신규 POPs 5종 중 HCH 3종(α -HCH, β -HCH, γ -HCH) 및 endosulfan에 대해서 동시 전처리를 실시하여 최종 GC/MS 및 HRGC/HRMS로 분석할 수 있는 방법을 제안하였다. 또한 chlordecone에 대해서는 현재 GC분석으로 높은 감도를 얻을 수 없는 문제점으로 인하여, 향후 LC/MS/MS 방법을 추가 검토한 후 최종 시험방법을 제시하되 이번 연구에서는 GC/MS 방법을 제시하였다.

참고문헌

1. Lindane proposal, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (<http://chm.pops.int>).
2. Chlordecone proposal, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (<http://chm.pops.int>).
3. Endosulfan proposal, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (<http://chm.pops.int>).
4. George Charles Fonger, *Toxicology*, **103**, 137-145(1995).
5. Yahya R. Tahboub, Mohammad F. Zaater, Thaer A. Barri, *Analytica Chimica Acta*, **558**, 62-68(2006).
6. Material Safety Data Sheet, α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, α -HCH, β -HCH, γ -HCH (<http://www.kosha.net>).
7. The legacy of lindane HCH isomer production, International HCH & Pesticide Association, A global overview of residue management, formulation and disposal, 2006.
8. UNEP, 'Assessment of existing capacity and capacity building needs to analyse persistent organic pollutants(POPs) in developing contries', 2008.
9. Environmental health criteria 40, Endosulfan (<http://www.inchem.org>).
10. 환경부, '잔류성유기오염물질공정시험방법', 2008.
11. R. F. Moseman, M, K, Ward, H. L. Crist and R. D. Zehr, *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 965-968(1978).
12. A. Laurance, S. Emmanuel, H. Benoit and B. Anne, Determination of kepone and beta-HCH in soil by CPG/MS, *3rd European Conference on Pesticide and Related Organic Micropollutants in the Environment*, 53-58, 2004.
13. R. H. Rauschenberger, 'Developmental mortality in american alligators exposed to organochlorine pesticides', University of Florida, 2004.
14. R. F. Moseman, H. L. Crist, T. R. Edgeton and M, K, Ward, *Arch. Environm Contam and Toxicol*, **6**, 221-231(1977).
15. US EPA, 'Organochlorine pesticides by gas chromatography, method 8081A', 1996.
16. US EPA, 'Semivoatile organic compounds By gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS), method 8270C', 1996.
17. US EPA, 'Method 1699 : Pesticides in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS', 2007.