

국내의 수질, 토양 및 저질시료들 중에 존재하는 DBCP 및 n-Butylbenzene의 분석

박현미 · 김지현 · 류재천 · 김영만 · 이강봉

한국과학기술연구원 특성분석센터, *생체대사연구센터

Analysis for DBCP and n-Butylbenzene Existing in Water, Soil and Sediment Samples of Korea

Hyun-Mee Park, Ji-Hyun Kim, Jae-Chun Ryu, Young-Man Kim and Kang-Bong Lee

Advanced Analysis Center, *Bioanalysis and Biotransformation Research Center,
Korea Institute of Science and Technology,
P. O. Box 131, Cheongryangri, Seoul 130-650, Korea

The volatile organic compounds, 1,2-dibromo-3-chloropropane(DBCP) and n-butylbenzene for 86 kinds of water, 70 kinds of soil and 22 kinds of sediment sampled in various place of Korea have been analyzed using GC-MS analytical method. In our analytical investigation, N-butylbenzene has never been detected in all samples, but DBCP has been detected in four soil samples. We present not only analytical results but also analytical methods and analytical conditions as a function of analytes and matrices.

Key words:

1. 서 론

내분비계 장애물질은 내분비계의 정상적인 기능을 방해하는 물질로서 환경 중 배출된 물질이 체내에 흡수되어 마치 호르몬처럼 작용한다고 하여 환경호르몬^{1,2,3}이라고도 불리워진다. 이러한 물질들은 생태계 및 인간의 생식기능저하, 기형, 성장장애, 암 등을 유발시키는 등 모든 생물 중에 위협이 될 수 있다는 인식이 제기되어 오존층파괴, 지구온난화문제와 함께 새로운 환경문제로 대두되고 있다. 내분비계 장애물질들 중 VOCs (Volatile organic compounds, 휘발성 유기화합물)는 생물학적으로 그리고, 환경학적으로 많은 영향을 끼치게 되는데 대기 중에 분포하여 암과 기형을 유발하고 생물축적 효과를 나타낸다고 알려져 있다⁴. 이러한 VOCs 중 그 동안 살충제로 사용하여 왔던 1,2-Dibromo-3-chloropropane(DBCP)는 인간의 정자 수를 감소시키는 것으로 알려져 더 이상 사용되지 않고 있는데, 미국의 Lake Apopka 악어에서 DBCP에 의한 생식장애가 보고된 바 있다⁵. 또한 DBCP는 *in vitro*에서 미토콘드

리아 및 Sertoli 세포 기능 장애를 일으키며 DNA를 손상시키는 것으로 알려져 있다⁶. N-butylbenzene은 석유화학 중간체나 액정제조용으로 사용하는 유해화합물로서 독성은 확실히 보고되어있지 않으나 Jobling⁷ 등의 연구에 의하면 환경호르몬으로 작용한다고 밝혀진 바 있다. 환경 중에 널리 분포되어 있는 이러한 내분비계 장애물질은 다양한 matrix속에 존재한다. 즉, 수질, 토양, 저질 및 공기 중에 다양하게 분포되어 있다. 이러한, 다양한 matrix속에 분포되어 있는 내분비계 장애물질의 극미량 분석은 효율적인 시료의 전처리를 통한 극미량 성분의 추출, 정제과정 그리고 분석장비를 이용한 분석 등의 단계를 거치며, 분석 과정에서의 오차를 줄이기 위해 각각의 matrix에서의 회수율 측정(recovery test), 검정선(calibration curve)의 작성, 각각의 성분들에 대한 내부표준물질로부터의 response factor의 결정, 방해물질의 완벽한 제거를 위한 clean-up 과정 등 다양한 단계를 거치게 되며, 이러한 과정에서 발생할 수 있는 오차를 최소화함으로써, 극미량 분석의 정확하고도 정밀한 분석이 가능하게 된다. 본 연구에서

는 다양한 내분비계 장애물질중 국내의 다양한 장소에서 두 차례에 걸쳐서 채취된 수질 86종, 토양 70종 및 저질 22종 중에 포함 되어 있는 1,2-dibromo-3-chloropropane (DBCP)⁸⁾ 및 n-butylbenzene의 휘발성 유기 화합물들을 Purge & Trap^{9,10,11)}으로 전처리하여 GC/MS로 분석하였고, 그들의 분석과정, 필요한 시약, 실험기구, 실험장치 및 분석기기의 조건, 각 물질에 대한 recovery test의 결과, calibration curve, 시료의 전처리방법 및 분석결과 등을 분석 물질과 matrix의 함수로써 보고 하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약, 시료 및 기구

DBCP 및 n-butylbenzene 표준시약은 Ultra Scientific 사(Northkingstown, RI, USA)에서 구입하였고, 내부 표준시약인 4-bromofluorobenzene은 Supelco사(Bellefonte, PA, USA)에서 구입하였다. 용매로 사용한 MeOH은 잔류농약분석용을 J. T. Baker사(Houston, TX, USA)에서 구입하였다. 시료는 1차와 2차에 걸쳐서 채취하였으며, 수질 86종, 토양 70종이었고, 저질시료 22종이었다. Purge & Trap장치는 Tekmar LSC 2000 (Cincinnati, OH, USA) 모델을 사용하였고, 분석에 사용한 GC/MS는 Finnigan사(San Jose, CA, USA)의 Magnum ion trap MS였다. 성분의 분리에 사용되는 column은 DB-1 (30 mm × 0.32 mm × 1.0 μm)이었다.

2.2. 표준용액의 조제

표준용액은 메탄올 30 mL를 넣어둔 100 mL의 메스 플라스크에 DBCP, n-butylbenzene 표준시약 100 mg을 정확히 달아 메탄올을 넣어 100 mL로 하여 원액으로 한다. 이 원액을 희석하여 0.25-250 ppm까지 희석하여 사용하였다. 내부표준용액은 메탄올 50 mL를 넣어 둔 100 mL의 메스플라스크에 4-bromofluorobenzene 100 mg을 정확히 달아 메탄올을 넣어 100 mL로 만든 후, 이 원액을 10배 희석하여 내부 표준용액으로 사용하였다.

2.3. 분석조건 및 시료 전처리

Purge & trap 및 GC/MS 분석조건은 Table 1과 같다. 수질시료는 5 mL를 조용히 거품이 나지 않도록 하여 퍼지 병에 syringe로 취하고, 내부표준액 1 μL를 첨가하였다. 저질 및 토양시료는 5 gr을 취하여 메탄올

Table 1. Experimental conditions of Purge & trap and GC-MS

Parameters	Conditions
퍼지 트랩조건	
-퍼지시간:	10분
-퍼지온도:	34°C
-드라이퍼지시간:	1분
-트랩 온도:	28°C
-트랩관 가열시간:	2분
-주입시간:	2분
-주입온도:	250°C
-트랩 굽는 시간:	8분
-트랩 굽는 온도:	225°C
GC/MS 조건	
-컬럼:	DB-1(30 × 0.32 × 1.0)
-컬럼온도:	40°C(5분)-7°C/분-230°C(5분)
-주입구온도:	250°C
-캐리어가스:	헬륨(선속도 40 cm/초)
-이온화법:	EI
-이온화에너지:	70 eV
-이온화전류:	300 uA
-이온원온도:	140°C
-정량이온:	DBCP(75+157) n-butylbenzene(134+91) 4-bromofluorobenzene(174, IS)

5 mL를 넣고 200 RPM에서 10분간 shaking한 후, 액층을 0.45 μm의 syringe filter(PVDF재질)로 filtering 하여 시료의 전처리액으로 한다. 퍼지 병에 물 4.9 mL 및 시료의 전 처리액 0.1 mL를 조용히 거품이 나지 않도록 하여 넣고, 내부표준용액 1 μL를 첨가하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Authentic compound의 GC/MS 분석

표준용액의 GC/MS 분석결과는 Fig. 1의 크로마토그램에서 보는 바와 같이 DBCP는 scan수 940에서 n-butylbenzene은 933에서 각각 나타났다. 각각의 성분에 대한 mass spectrum은 Fig. 2와 같다. DBCP의 특성 이온은 m/e가 75였으며, n-butylbenzene의 특성이온은 m/e가 91로서 각 성분을 확인하는데 이용하였다. 한편, 정량이온으로는 DBCP의 경우 m/e가 75와 157인 이온을 사용하였고, n-butylbenzene은 m/e가 91과 134인 이온을 사용하였다.

3.2. Blank, 검출한계 및 재현성

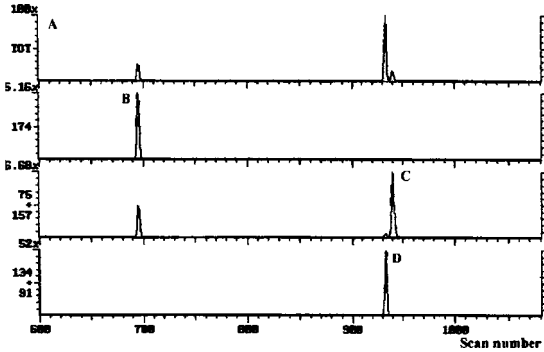


Fig. 1. Total ion chromatogram(TIC) and extracted ion chromatogram of authentic compounds by GC-MS (A: TIC, B: Internal standard(4-bromoflorobenzene), C: SIM mode of DBCP, D: SIM mode of N-butylbenzene).

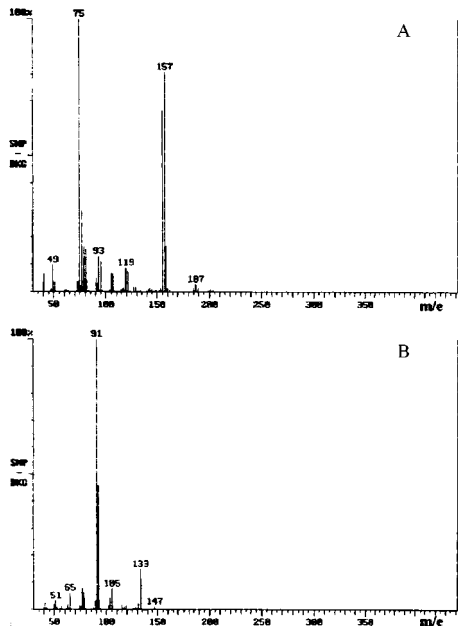


Fig. 2. Mass spectra of authentic DBCP and n-butylbenzene(A: DBCP, B: N-butylbenzene).

3.2.1. Blank

Blank 확인은 수질시료의 경우 증류수를 사용하여 최적의 분석조건하에서 수행하였다. 그 결과 DBCP는 검출되지 않았으며, n-butylbenzene은 소량이 검출됨을 확인하였다(Fig. 3). 토양 및 저질시료의 blank는 시료를 제외한 모든 과정을 시료전처리법과 동일하게 하여 확인한 결과 두 성분 모두 검출되지 않음을 확인할 수 있었다(Fig. 4).

3.2.2. 검출한계 및 재현성

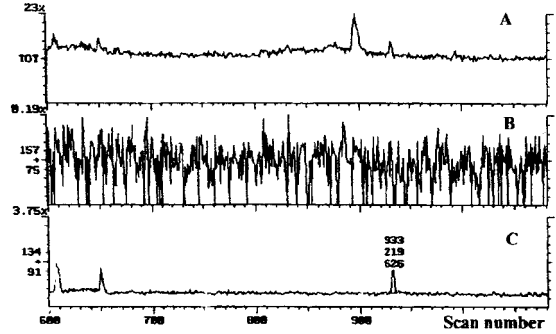


Fig. 3. GC-MS spectra for water blank sample(A: TIC, B: SIM mode of DBCP, C: SIM mode of N-butylbenzene)

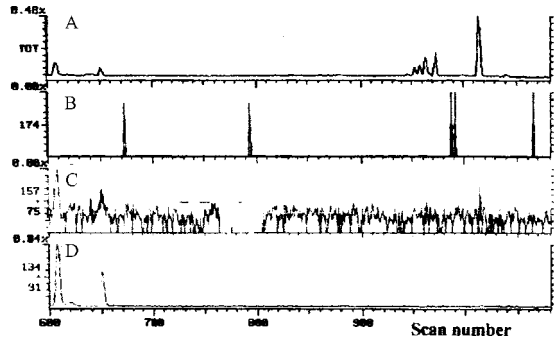


Fig. 4. GC-MS spectra for soil and sediment blank sample (A: TIC, B: SIM mode of DBCP, C: SIM mode of N-butylbenzene).

Table 2. Detection Limit, RSD and recovery for Water, Soil and Sediment samples

	DBCP		n-butylbenzene	
	Water			
RSD(%)	8.97		5.61	
DL($\mu\text{g/L}$)	0.01		0.01	
Soil and Sediment				
Recovery(%)	97.7		88.8	
RSD(%)	12.1		9.5	
DL(ng/g)	1.0		1.0	

0.25 ng의 표준시료를 수질시료에 첨가하여 구한 검출한계와 재현성은 Table 2와 같다. 검출한계는 3 σ 범위 위해 구하였으며, 재현성은 relative standard deviation (RSD,%)로 구하였다. 토양 및 저질시료는 표준시료 2.5 ng을 토양시료에 첨가하여 회수 실험한 후 검출한계와 회수율, 재현성을 구하였다(Table 2). RSD값이 5.61-12.1%로 좋은 재현성을 나타내었고, 검출한계는 수질시료의 경우 0.01 $\mu\text{g/L}$ 였으며, 토양 및 저질시료는 1.0 ng/g 이었다.

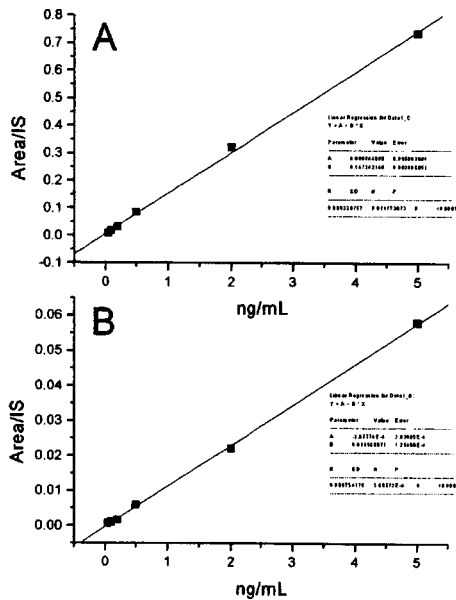


Fig. 5. Calibration curves for standard samples(A: N-butylbenzene, B: DBCP).

3.2.3. 검량선

표준시료 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 10, 25 ng을 준비하여 검량선을 작성한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 검량선의 직선성은 상관계수 R 값이 0.999이상으로 아주 양호하였다.

3.3. 시료분석 결과

Purge & trap-GC/MS를 이용하여 휘발성화합물(VOCs)인 1,2-dibromo-3-chloropropane 및 n-butylbenzene을 분석한 결과 토양 시료 중 4개의 시료에서 DBCP 성분이 검출(2-10 ng/g)되었으며, 나머지 수질 시료 및 토양시료에서는 DBCP 및 n-butylbenzene이 검출되지 않았다.

4. 결 론

국내의 다양한 장소에서 채취된 수질 86종, 토양 70종 및 저질 22종 중에 포함 되어 있는 1,2-dibromo-3-

chloropropane(DBCP) 과 n-butylbenzene등의 휘발성 유기화합물을 GC/MS를 이용하여 분석하였다. 분석결과 RSD값이 5.61-12.1%로 좋은 재현성을 나타내었고, 검출한계는 수질시료의 경우 0.01 µg/L였으며, 토양 및 저질시료는 1.0 ng/g이었다. 검량선의 직선성은 상관계수 R 값이 0.999이상으로 아주 양호하였다. 두 개의 성분 중 검출한계 내에서 2차의 토양 시료 중 4개의 시료에서 DBCP가 검출 되었으며, 나머지 수질 시료 및 토양시료에서는 DBCP 및 n-butylbenzene이 검출되지 않았다. 본 분석법은 간편한 VOCs 분석방법으로 환경시료 중 VOCs를 짧은 시간 내에 분석하는데 유익한 것으로 판단된다. 한편, 본 연구에서 분석된 총 178종의 시료 중 4개의 시료에서만 2-10 ng/g의 DBCP가 검출된 것으로 보아 오염 정도는 선진국 일본과 비교해서 상당히 낮은 것으로 판명 되었다.

참고문헌

- 1) A. Penalver, E. Pocurull and R. M. Marce, *J. of Chromatography A*, **2000**, 872, 191-201.
- 2) M. Castillo and D. Barcelo, *Trends Anal. Chem.*, **1997**, 16, 574-583.
- 3) S. Jobling, T. Reynolds, R. White, M. G. Parker and J. P. Sumpter, *Environ. Health Persp.*, **1995**, 103(6), 582.
- 4) G. A. Flegg and S. J. Rowland, *Mar. Pollut. Bull.*, **1996**, 32, 486-492.
- 5) R. W. Risebrough, *Human and Ecological Risk Assessment*, **1999**, 5(5), 869-883.
- 6) C. Bjorge, R. Wiger and E. J. Soderlund, *Reproductive Toxicology*, **1995**, 9(5), 461-473.
- 7) S. Jobling, T. Reynolds and J. P. Sumpter, *Environmental Health Perspectives*, **1995**, 103(6), 582-587.
- 8) K. Loague, D. A. Loyd and R. H. Abrams, *J. of Contaminant hydrology*, **1998**, 29, 109-136.
- 9) R. A. Ketola, V. T. Virrki and T. Kotiaho, *Talanta*, **1997**, 44, 373-382.
- 10) R. Borelli, T. Fiorani and P. Golfetto, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **1996**, 19, 457.
- 11) D. Djozan and Y. Assadi, *J. Chromatogr. A*, **1995**, 697, 525-532.