

## EA-IRMS를 이용한 HCB와 PeCB 표준물질 탄소동위원소 분석 연구

김기준<sup>1</sup> · 김보경<sup>2</sup> · 박진주<sup>1</sup> · 박광수<sup>1</sup> · 김영희<sup>1</sup> · 이진선<sup>1</sup> · 석광설<sup>1,†</sup> · 최경희<sup>1</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 화학물질연구과, <sup>2</sup>국립환경과학원 환경측정분석센터

### Study on the Analysis of Carbon Isotopes for HCB and PeCB Standards using EA-IRMS

Ki-Joon Kim, Bo-Kyong Kim, Jin-Ju Park, Kwang-Su Park, Young-Hee Kim, Jin-Seon Lee, Gwang-Seol Seok<sup>†</sup>, and Kyung-Hee Choi

<sup>1</sup>Chemicals Research Division, National Institute of Environmental Research, Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea

<sup>2</sup>Environmental Measurement and Analysis Center, Incheon 404-708, Korea

Received August 16, 2013/Revised September 13, 2013/Accepted September 24, 2013

Hexachlorobenzene (HCB) and pentachlorobenzene (PeCB) are banned globally as POPs under the Stockholm Convention. Those are still emitted as a by-product from certain industrial activities such as waste incinerations, metal production etc and are undergone long-range atmospheric transport. It is difficult to identify the sources of those compounds due to the varieties of point sources. Recently, studies on stable isotopes of POPs have been carried out to get more information about the sources. In this study, the carbon isotopes of HCB and PeCB were analyzed using EA-IRMS (elemental analyzer - isotope ratio mass spectrometry) to examine the possibilities of application as a tracer for POPs sources. The carbon isotopic ratios of both HCB and PeCB were obtained through the EA-IRMS. The isotopic ratios of the standards produced from two different manufactures were compared. The  $\delta^{13}\text{C}$  values of HCB ranged from -26.05‰ to -25.28‰, and those of PeCB ranged from -29.20‰ to -29.19‰. The relative standard deviations were less than 0.24% for EA-IRMS analysis of carbon isotopes and the difference between the value of cross-product manufacturing company appeared.

**Key words:** Stable isotope, IRMS, HCB, PeCB, POPs

## 1. 서 론

헥사클로로벤젠(hexachlorobenzene, HCB)과 펜타클로로벤젠(pentachlorobenzene, PeCB)은 스톡홀름협약에 의해 POPs(persistent organic pollutants)로 지정되어 관리되고 있는 물질이다. 이들 물질은 잔류성과 장거리 이동특성을 보이는 물질들로<sup>4,5)</sup> 현재 사용 및 생산이 제한되어 있다. 그러나 이들 물질은 소각시설 등 다양한 산업시설에서 비의도적으로 대기 중으로 지속적으로 배출되고 있고,<sup>1-3)</sup> 특히 HCB는 중국 대기 중 농도가 높은 것으로 보고되고<sup>6)</sup> 있으므로 장거리 이동에 의

한 국내 유입 가능성도 존재한다. 이와 같이 국내에서 HCB와 PeCB는 직접적인 사용이 제한되어 있으나, 비의도적으로 발생하는 경로는 매우 다양하므로 정확한 오염원에 대한 정보를 얻는 것은 이들 물질의 관리 정책을 수립하는데 매우 중요하다. 그러나 다양한 오염원에 의해 혼합되어 있는 상황에서 개별 물질 농도 분석을 수행하는 기존 접근방법으로는 오염원에 대한 정확한 정보를 얻기가 어려운 상황이다. 최근에는 다양한 오염원으로부터 정확한 오염원을 구별하거나,<sup>12-13)</sup> 환경오염물질의 복잡한 반응 메커니즘을 규명하는데<sup>14)</sup> 안정 동위원소 기법이 효율적으로 활용되고 있다. PAHs(Poly-

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

cyclic aromatic hydrocarbons)과 PCBs(polychlorinated biphenyls) 등 일부 POPs 물질에 대한 안정동위원소 분석 연구 사례들은 드물게 보고되고 있으나,<sup>7-10)</sup> 현재까지 HCB나 PeCB에 대한 안정동위원소 분석 사례는 보고된 바가 없다. 오염원이 복잡한 HCB와 PeCB에 대한 탄소 및 염소 동위원소비는 향후 이들 물질의 오염원에 대한 정확한 정보를 얻는데 활용될 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 현재 HCB와 PeCB에 대한 정확한 탄소 동위원소 분석방법 정립이 되어 있지 않고, 분석값을 비교할 수 있는 참고문헌도 없는 상황이므로 기초적인 연구부터 단계적인 연구가 수행되어야 할 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 EA(elemental analyzer)-IRMS(isotope ratio mass spectrometry)를 이용하여 탄소동위원소 분석조건을 수립한 선행연구<sup>11)</sup> 결과를 토대로 표준물질 HCB와 PeCB의 탄소동위원소 분석을 수행하고자 하였다. 본 연구에 사용된 EA-IRMS는 IRMS에 연결된 EA를 GC(gas chromatography)로 교체하여 분석할 수 있도록 스위칭 시스템으로 구성되어 있으므로, 이를 통해 EA-IRMS의 정확한 탄소동위원소값을 기준으로 GC-IRMS의 분석 조건을 정립하는 것이 가능하다. 실질적으로 환경 시료 중 HCB와 PeCB의 탄소동위원소를 분석하기 위해서는 GC-IRMS를 사용하여 개별물질을 분리한 후 분석하여야 하므로, GC-IRMS에 대한 분석 조건을 정립하는 과정은 매우 중요하다고 판단된다. 본 연구에서는 이러한 과정의 1단계로 EA-IRMS의 분석을 수행하였다. 이를 위해 시중에서 판매되는 2개 제조사 표준물질을 구매하여 제품 간 제조사 간 탄소동위원소 특성을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 탄소동위원소비 계산

동위원소 존재량의 비(R)는 가벼운 동위원소 존재량(<sup>12</sup>C)에 대한 무거운 동위원소 존재량(<sup>13</sup>C)의 비를 나타낸 것으로, 시료의 동위원소비(isotopic composition)인

delta value ( $\delta$ )는 표준물질(reference standard)의 <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 비( $R_{std}$ )와 시료의 <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 비( $R_x$ )를 천분율(parts per thousand) 단위의 퍼밀(‰)로 표현한 것이다. 탄소동위원소비는 일반적으로 국제표준물질인 Pee Dee Belemnite(PDB)을 이용하여 작성하지만, 확보가 쉽지 않기 때문에 국제원자력기구에서 국제표준물질로 보정하여 인증값을 제공하는 USGS 24를 표준물질을 사용하였다. 시료의 탄소동위원소비( $\delta^{13}C$ ) 값은 IRMS로 지속적으로 주입되는 2차 표준물질인 이산화탄소 동위원소비를 이용하여 식 1과 같이 작성하였고, 이산화탄소의 동위원소비는 USGS 24를 이용하여 주기적으로 보정하였다.

$$\delta_{\text{sample-ref}} = (R_{\text{sample}} - R_{\text{ref}}) / R_{\text{ref}} \times 1000 \quad \text{식 (1)}$$

$\delta_{\text{sample-ref}}$  : 2차표준물질 대비 시료의 델타값

$R_{\text{sample}}$  : 시료의 탄소동위원소 비

$R_{\text{ref}}$  : 2차표준물질의 탄소동위원소 비

EA-IRMS의 정확도와 정밀도를 검증하기 위하여 인증표준물질 EMA-P1과 EMA-P2(Elemental Microanalysis)를 70°C 오븐에서 24시간 건조시켜 사용하였고 구체적인 결과는 기존 문헌에 자세히 제시되어 있다.<sup>11)</sup> EMA-P1과 EMA-P2의  $\delta^{13}C$ 값을 질량을 증가시키거나 분석하였을 때 각각 탄소질량 기준으로 102.1  $\mu\text{gC}$ 과 116.9  $\mu\text{gC}$  이상에서 인증값의  $\pm 2\sigma$  범위에 들어오는 것으로 보고되었다.<sup>11)</sup>

### 2.2. 표준물질 선정 및 제조

HCB와 PeCB의 탄소동위원소 분석을 위하여 2개 제조회사(Supelco, Fluka)에 대하여 각각 2개 제품(1, 2)을 준비하였고, 제품에 대한 정보는 Table 1에 정리되어 있다. 신뢰성 있는 분석값을 얻기 위하여 충분한 양이 주입될 수 있도록 탄소질량을 계산하였고, 약 1 mg (HCB 253  $\mu\text{gC}$ , PeCB 288  $\mu\text{gC}$ )의 시료를 분석하였다.

Table 1. Information of standard materials

Compound	Company	Sample ID	Purity (%)	Mass (mg)	Carbon Mass (gC)	Lot No.
HCB	Supelco	HS1, HS2	99.9	1	253	48508, LB93343V
	Fluka	HF1, HF2	99.9	1	253	45522, SZBC066XV
PeCB	Supelco	PS1, PS2	99.9	1	288	442739-U, LB85989V
	Fluka	PF1, PF2	99.9	1	288	35886, SZB8275XV

**Table 2.** Source parameter for IRMS

Source Parameter	CO <sub>2</sub>
Accelerating voltage (V)	3795.63
Extraction voltage	72
Half plate differential (V)	-96.57
Z plate voltage (V)	-69.94
Electron volts (eV)	73.89
Ion repeller voltage (V)	-5
Trap current (μA)	200
Magnet current (mA)	4000

### 2.3. EA-IRMS 분석 조건

동위원소(비)질량분석기(IRMS, isotope ratio mass spectrometer)는 영국 IsoPrime Ltd. 사의 IsoPrime 100모델을 사용하였다. EA는 Vario Micro Cube 모델, GC는 Agilent 7890 모델을 사용하였다. IRMS의 분석조건은 Table 2와 같고, EA 분석 조건은 산화튜브(combustion tube)는 1,150°C, 환원튜브(reduction tube)는 850°C, 흡착컬럼(adsorption column)은 45°C에서 흡착 후 90°C에서 탈착하였다. EA 분석을 위해 표준물질을 정밀저울(AT21, Mettler Toledo)을 이용하여 약 1 mg 측정 후 tin boat(4 mm × 4 mm × 11 mm)에 담아 봉(coating)한 뒤 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. HCB, PeCB 탄소동위원소

HCB와 PeCB에 대한 비교 가능한 탄소동위원소비( $\delta^{13}\text{C}$ ) 값이 없고 향후 GC-IRMS의 분석 조건 정립이 필요하므로 기초적으로 표준물질을 대상으로 EA-IRMS 탄소동위원소 분석을 수행하였다. 2개 제조사에 대하여

각각 2개의 제품을 대상으로 3회 이상 반복분석을 수행하였고, 이에 대한  $\delta^{13}\text{C}$  값과 비교값들이 Table 3에 제시되어 있다. EA-IRMS를 이용한  $\delta^{13}\text{C}$  값을 향후 GC-IRMS의 분석값과 비교하기 위하여 HCB와 PeCB에 대하여 각각 1개 표준물질(HF1, PF1)을 정하여 5회 반복분석을 수행하였다. HCB 표준물질에 대한  $\delta^{13}\text{C}$  값은 -26.07 ~ -25.26% 범위로 나타났고, PeCB 표준물질의  $\delta^{13}\text{C}$ 는 -29.20 ~ -29.18% 범위로 나타났다.  $\delta$ 값은 표준물질을 기준으로 볼 때 시료에 대한 가벼운 동위원소 존재량 대비 무거운 동위원소 존재량 비를 의미하는 것으로,  $\delta$ 값이 양의 값으로 갈수록 무거운 동위원소 존재량이 커짐을 의미한다. 판매되는 제품에 대한 단순한 비교이지만 2개 제조사 각각 제품의 분석값 모두에서 HCB의  $^{13}\text{C}$  존재량이 PeCB보다 상대적으로 많은 것을 알 수 있었다.

POPs의 동위원소 분석 연구에 대하여 발표된 결과는 아직까지 많지 않다. 특히, HCB, PeCB에 대한 동위원소 연구 결과는 아직까지 발표된 바가 없으므로 본 연구 결과와 직접적인 비교는 어렵다. 그러나 POPs 물질 중 HCB나 PeCB와 유사하게 benzene 고리를 가지고 있는 PAHs와 간접적인 비교를 하였다. 도심과 시골지역의 먼지에 포함된 PAHs의 탄소 동위원소를 분석한 연구에서<sup>7)</sup> 도심 도로 먼지는  $\delta^{13}\text{C}$  값이 -24.8 ~ -31.09% 범위, 시골 겨울 먼지는 -26.7 ~ -36.2% 범위, 시골 여름 먼지는 -26.4 ~ -35.8% 범위인 것으로 보고되었다. 대표적인 실내오염원인 cooking fume (CF)과 담배연기(environmental tobacco smoke, ETS)에 포함된 PAHs의 연구에서는<sup>9)</sup> PAHs 표준물질의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 -23.07 ~ -27.99% 범위, CF 시료는 -22.94 ~ -28.39% 범위, ETS는 -21.76 ~ -29.32% 범위로 보고되었다. 석탄연소와 coking 플랜트에서 배출되는 PAHs의 탄소동위원소 특

**Table 3.** Carbon isotopic ratios for HCB and PeCB standards

ID	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	N. of Sample	STDEV (%)	RSD (%)	Mean	%difference of sample	%difference of company
HS1	-25.26	3	0.003	0.01	-25.28	0.09	3.02
HS2	-25.29	3	0.006	0.02			
HF1	-26.07	5	0.063	0.24	-26.05	0.16	
HF2	-26.03	3	0.008	0.03			
PS1	-29.20	3	0.019	0.06	-29.20	0.02	
PS2	-29.20	3	0.026	0.09			
PF1	-29.18	5	0.013	0.05	-29.19	0.03	0.04
PF2	-29.19	3	0.009	0.03			

성을 연구한 결과에서는<sup>8)</sup> PAHs의  $\delta^{13}C$  값이 각각 -25.0~-28.8% 범위와 -24.0~-28.3% 범위로 보고되었다. 본 연구에서 나타난 HCB와 PeCB의  $\delta^{13}C$  값 범위는 -29.20~-25.26% 범위로 환경시료 중 PAHs의  $\delta^{13}C$  값 범위에 포함되어 있는 것을 알 수 있다.

4개 제조회사의 benzene 표준시약에 대한  $\delta^{13}C$  값을 분석한 연구결과에서는<sup>15)</sup> 제조사별로 약간의 차이는 있었으나 범위는 -28.59~-23.44%인 것으로 나타났다. HCB와 PeCB는 발생과정에서 benzene 고리에서 수소가 염소로 치환되어 생성되므로, 탄소만을 볼 때 benzene에 대한  $\delta^{13}C$  값을 비교하는 것은 의미가 있을 수 있다. 그런 의미에서 본 연구결과와 표준물질의 benzene 값을 비교할 때 PeCB의  $^{13}C$  존재량이 benzene보다 상대적으로 적은 것으로 비교되었다. 휘발성유기화합물의  $\delta^{13}C$  값을 분석한 연구결과에서는 시료 중 benzene의  $\delta^{13}C$  값은 -26.9%<sup>16)</sup>과  $-23.2 \pm 1.5%$ <sup>13)</sup>로 보고된 바 있고, 본 연구결과와 비교하면 PeCB의  $^{13}C$  존재량이 benzene보다 상대적으로 많은 것을 알 수 있다.

**3.2. 제품 간, 제조사 간 탄소동위원소비 비교**

Supleco사와 Fluka사의 HCB 표준물질을 각각 2개 구매하여 제품 간, 제조사 간 탄소동위원소비를 연구하였다. HS1과 HS2의 평균은 -25.28%이었고, 두 제품 간 차이는 0.09%이었다. 이원분산분석(Two-way ANOVA with replacement)을 통해 제품 간 차이를 확인한 결과  $F=36.682$ ,  $p=0.00375$ 로 유의한 수준으로 차이가 있는 것으로 나타났다. HF1과 HF2의 평균 값은 -26.05%로 제품 간 0.16% 차이가 나타났고, 유의한 수준의 차이가 없는 것으로( $F=4.996$ ,  $p=0.0891$ ) 확인되었다. HCB는 두 제조사 간 차이가 3.02%이었고, 유의한 수준의 차이( $F=2,176$ ,  $p=0.0000000005$ )가 있는 것으로 나타났다(Fig. 1).

PeCB에 대하여 HCB와 동일하게 2개 제조사에 대하

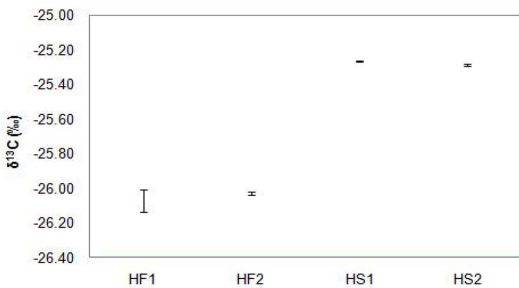


Fig. 1. Comparisons of carbon isotopic ratios for HCB.

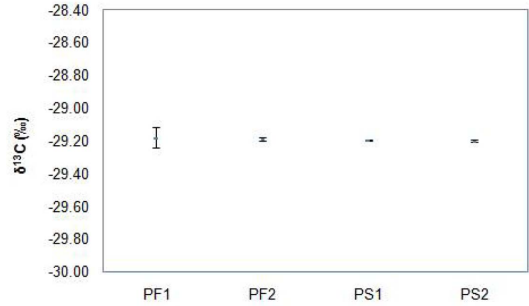


Fig. 2. Comparisons of carbon isotopic ratios for PeCB.

여 각각 2개의 제품의 탄소동위원소비를 비교하였다. PS1과 PS2에 대한 평균값은 -29.20%이고 제품 간 차이는 0.02%로 유의한 수준으로 차이가 없는 것( $F=0.092$ ,  $p=0.777$ )으로 나타났다. PF1과 PF2에 대한 평균은 -29.19%로 제품 간 0.03% 차이가 나타났고, 유의한 수준의 차이는 없는 것( $F=1.543$ ,  $p=0.282$ )으로 확인되었다. PeCB의 경우는 Supleco사와 Fluka사가 각각 -29.20%와 -29.19%로 제조사 간 차이는 0.04%로 나타났고, 유의한 수준의 차이( $F=1.680$ ,  $p=0.224$ )는 확인되지 않았다(Fig. 2).

**4. 결 론**

본 연구에서는 POPs 물질중 오염원이 다양한 HCB와 PeCB에 대하여 탄소동위원소 기초분석을 위하여 표준물질을 대상으로 탄소동위원소 비를 분석하였다. HCB와 PeCB에 대한 제조사별, 제품별 탄소동위원소 비를 EA-IRMS를 이용하여 분석한 결과 HCB는 -26.05%와 -25.28%로 제조사 간 차이가 3.02%로 유의한 수준의 차이가 확인되었고, PeCB는 -29.20%와 -29.19%로 차이가 확인되지 않았다. 결론적으로 표준물질을 대상으로 상대표준편차(RSD) 0.24% 이하의 정밀도 있는  $\delta^{13}C$  값 분석이 이루어졌고, 제조사 간 또는 제품 간  $\delta^{13}C$  값 차이가 분별될 수 있는 수준인 것을 확인하였다. 1단계로 본 연구를 통해 EA-IRMS를 이용하여  $\delta^{13}C$  값을 확보하였으며, 1단계 HF1과 PF1 값을 기준으로 향후 2단계로 GC-IRMS 분석 조건을 정립할 계획이다. 현재까지 HCB와 PeCB에 대한 안정동위원소 분석사례가 보고된 바가 없는 상황에서 향후 실제 시료에 대한 분석값이 확보되면 이들 물질에 대한 오염원 정보를 얻는데 기여할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. J. L. Barber, A. J. Sweetman, D. Wijk, K. C. Jones, *Science of the Total Environment*, **2005**, 349, 1-44.
2. R. E. Bailey, *Chemosphere*, **2001**, 43, 167-182.
3. G. Wang, L. Yonglong, H. Jingyi, L. Wei, S. Yajuan, W. Teyu, S. Yamei, *Environment International*, **2010**, 36, 122-130.
4. L. Shen, F. Wania, Y. D. Lei, C. Texeira, D. C. G. Muir, T. F. Bidleman, *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 409-420.
5. WHO, *Environmental Health Criteria*, **1997**, 195, 1-160.
6. F. M. Jaward, G. Zhang, J. J. Nam, A. J. Sweetman, J. P. Obbard, Y. Kobara, K. C. Jones. *Environmental Science and Technology*, **2005**, 39, 8638-8645.
7. A. Mikolajczuk, E. P. Przyk, B. Geypens, M. Berglund, P. Taylo, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **2010**, 46, 2-12.
8. L. Dameng, L. Zhihua, L. Yunyong, *Energy Procedia*, **2011**, 5, 734-741.
9. L. Zhang, Z. Bai, Y. You, J. Wu, Y. Feng, T. Zhu. *Chemosphere*, **2009**, 75, 453-461
10. M. Mandalakis, H. Holmstrand, P. Andersson, O. Gustafsson, *Chemosphere*, **2008**, 71, 299-305.
11. 김보경, 남용재, 이원석, 한진석, 황종연, *한국환경분석학회*, **2012**, 15, 245-255.
12. H. Kawashima and Y. Haneishi, *Atmospheric Environment*, **2012**, 46, 568-579.
13. C. V. Eckstaedt, K. Grice, M. I. Armanios, M. Jones, *Atmospheric Environment*, **2011**, 45, 5477-5483.
14. A. H. Goldstein and S. L. Shaw, *Chemical Reviews*, **2003**, 103, 5025-5048.
15. 신우진, 이광식, 고경석, *자원환경지질*, **2007**, 40, 699-703.
16. B. Giebel, P. Swart, D. Riemer, *Analytical Chemistry*, **2010**, 82, 6797-6806.