

수동시료채취기를 이용한 대기 및 수계 유기화학물질의 비표적 검색 모니터링 방법 적용성 검토

정인영¹ · 김혁¹ · 박유미¹ · 김일규¹ · 김상민¹ · 강은영¹ · 김순지¹ ·
이소화¹ · 석광설¹ · 최경희² · 황승울³ · 권정환^{4,†}

¹국립환경과학원 화학물질연구과, ²국립환경과학원 환경건강연구부, ³화학물질안전원 ⁴고려대학교 환경생태공학부

Application of Passive Samplers for Non-target Monitoring of Organic Chemicals in Air and Water

In-Young Chung¹, Hyuk Kim¹, Yu-Mi Park¹, Il-Gyu Kim¹, Sang-Min Kim¹,
Eun-Young Kang¹, Soon-Ji Kim¹, So-Hwa Lee¹, Kwang-Seol Seok¹,
Kyung-Hee Choi², Seung-Ryul Hwang³, and Jung-Hwan Kwon^{4,†}

¹Chemical Research Division Environmental Health Research Department,
National Institute of Environmental Research, Research Complex, Incheon, 22689, Korea
²Environmental Health Research Department, National Institute of Environmental Research,
Research Complex, Incheon, 22689, Korea

³Development and Education Division, National Institute of Chemical Safety, Gajeongbuk-ro, Daejeon, 34111, Korea

⁴Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

Received July 5, 2015/Revised July 12, 2015/Accepted September 10, 2015

The purpose of this study was to compare a few passive samplers that may be used for non-target screening of organic chemicals in air and water. In this study we customized passive sampling and subsequent analytical methods. The methods were applied to three sites (S sites) as potential pollution hotspots and three reference sites (H sites). The number of the chemicals accumulated in polyurethane foam (PUF) in the pollution hotspots was greater than those in the control sites by more than a factor of two. Passive sampling was found to be less affected by the seasonal variations. In S3 site, the results of grab sampling showed significant monthly variations, suggesting the necessity of passive sampling. Up to 90,000 peaks were detected for each site as a result of analyzing of pre-treated samples with two-dimensional gas chromatography time of flight mass spectrometer (2D-GC/TOF-MS) after passive sampling. Especially, there were 800 to 1,800 chemical compounds screened under the condition that the similarity was over 700 and the signal-to-noise ratio was over 1,000. These results suggest that passive samplers would be useful in non-target screening of residual organic chemicals in air and water although further research is needed.

Key words: Non-target screening, Passive sampler, Grab sampling, PUF, PDMS, SPMD

1. 서 론

화학물질의 개발 및 사용 증가에 따라 다양한 경로를 통해 많은 종류의 화학물질들이 환경으로 유입되고 있으며 환경 중에 배출된 화학물질의 잠재적 위해성에 대

비하기 위해 환경 모니터링을 통한 화학물질의 발생 및 유입, 잔류 및 소멸에 대한 정보 수집이 필요하다. 정확한 모니터링 결과값을 얻기 위해서는 시료채취 방법이 매우 중요하며 크게 수동 및 능동시료채취방법을 사용한다. 그러나 국내에서의 수질 모니터링은 주로 능동시

[†]To whom correspondence should be addressed.

료채취방법을 사용하고 있으며 수동시료채취방법(*passive sampling*)은 거의 사용되고 있지 않다. 수동시료채취방법은 시료채취의 시간적·공간적인 제약을 보완할 수 있으며¹⁾ 정량에 어려움이 있으나 추출 등 전처리 과정을 간편화 할 수 있고, 장기간 모니터링 할 수 있는 장점이 있어 잔류성유기오염물질(*persistent organic pollutants*; POPs)과 같은 미량유해물질의 모니터링에 사용하고자 하는 노력이 최근 활발하게 시도되고 있다.^{2,3)} 국내에서도 수동시료채취방법을 사용하여 모니터링을 한 연구들이 있으나 대부분의 연구가 대기 모니터링에 많이 사용되었으며 시화지구의 공단과 주거지역에서 휘발성 유기화합물 농도를 능동식과 수동식 시료채취기를 이용하여 모니터링한 결과 수동시료채취기가 대기오염 목적 성분의 오염관리에 도움이 된다는 연구 결과가 보고된 바 있으며⁴⁾ 국내 대기 중 잔류성유기오염물질 농도를 수동식 시료채취 방법을 사용하여 산정한 연구도 있다.⁵⁾ 반면, 국내에서 수계에서의 수동시료채취방법에 대한 연구는 초기 단계이나 2011년에 ISO(*Water quality-Sampling-part 23*) 방법으로 수동 시료채취 방법이 등재되는 등⁶⁾ 수동시료채취기를 이용한 미량오염물질 모니터링에 대한 연구가 국외에서는 활발히 진행되고 있다.⁷⁻¹¹⁾ 따라서 본 연구에서는 장기간 시료채취가 가능한 수동시료채취방법이 오염물질 모니터링 수단으로 적용 가능한지 검토하고자 하였다.

환경 중에 존재하는 다수의 화학물질을 전부 다 모니터링 할 수 없으며 환경에 존재하는 서로 상이한 물성을 가지는 물질을 총체적으로 파악 및 분석할 수 있

는 새로운 방법이 요구된다. 최근 환경 중에 존재하는 다양한 유기오염물질과 분해산물에 대한 정보를 얻기 위한 모니터링 수단으로 비표적 검색방법이 개발되었다. 비표적 검색방법은 분자구조와 질량스펙트럼에 대한 데이터베이스를 바탕으로 오염물질 검색과 예상되는 분자식을 도출할 수 있으며, 비표적 검색결과 축적된 자료는 표준물질을 이용하여 정성분석을 한 뒤 유기오염물질 목록에 포함되어 모니터링에 적용될 수 있다¹²⁾. 2차원 기체크로마토그래피와 고분해능질량분석기를 이용하면 1차원 크로마토그래피에서 분리되지 않았던 화학물질을 분리하여 선택성이 향상된 크로마토그램을 얻을 수 있다고 알려져 있으며¹³⁾ 최근 이 기기를 사용하여 영국에서 대기 중 입자상물질($PM_{2.5}$)을 대상으로 비표적 검색 방법을 사용한 결과 산업체에서 사용하는 다양한 물질과 잠재적인 점오염원을 확인한 연구 결과가 발표되었다.¹⁴⁾

따라서 본 연구에서는 대기 및 수계에서의 미규제 환경오염물질을 수동시료채취방법과 2차원 기체크로마토그래피/비행질량분석기(2D-GC/TOF-MS)를 사용하여 확인하고자 하였으며 또한 본 방법이 사전 모니터링 방법으로 적용 가능한지 검토하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사지점

조사지점은 Fig. 1과 같다. 산업단지가 인접한 시화호 인근 지역 3개소와 비교적 인위적 오염원이 적다고 판

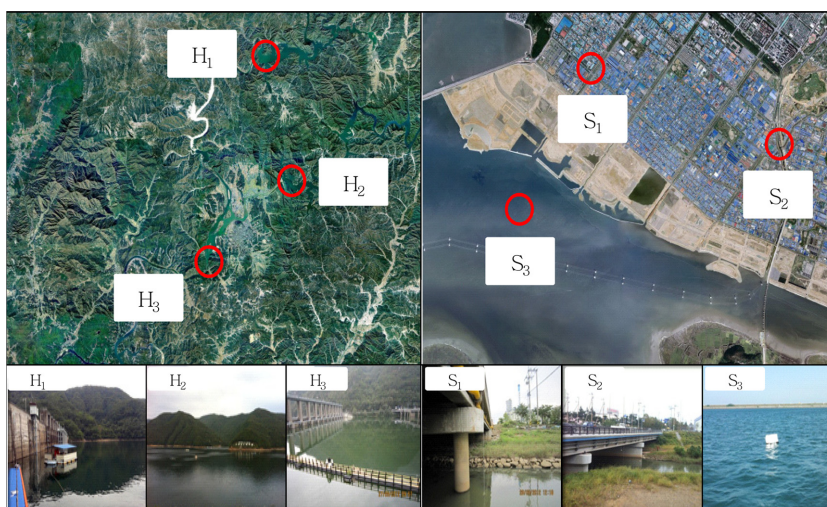


Fig. 1. Sampling sites (H_1 , H_2 , H_3 , S_1 , S_2 and S_3) in water and air.

단되는 지역인 한강 상류지역 3개소를 선정하였다. 자연 환경 중 화학물질 모니터링을 위해 북한강 상류 파로호(H₁; N 38° 072.0, E 127° 4636.4), 소양호(H₂; N 37° 5652.8, E 127° 495.0), 의암호(H₃; N 37° 5013.0, E 127° 4034.4)를 조사대상으로 선택하였으며 산업지역에서 화학물질 모니터링을 위해 시화호로 유입되는 옥구 7교(S₁; N 37° 1956.9, E 126° 4220.3), 시흥4교(S₂; N 37° 193.9, E 126° 4459.5) 및 시화호(S₃; N 37° 1751.7, E 126° 368.5)를 조사대상으로 선택하였다.

2.2. 시료채취

본 연구에서는 수질시료의 경우 기존의 모니터링 방법으로 주로 사용되었던 임의시료채취방법(grab sampling)과 수동시료채취방법(passive sampling)을 이용하여 시료를 채취하였다. 본 연구에서 사용된 대기 및 수질 수동시료채취기를 Fig. 2에 나타내었다. 수질 수동시료채취를 위한 흡착제는 종류별로 SPMD(semipermeable membrane device), POCIS(polar organic chemical integrative sampler)-HLB(hydrophilic lipophilic balance), Disk-DVB(divinylbenzene), Disk-C₁₈과 PDMS(polydimethylsiloxane)를 하나의 캐니스터 장치에 넣어 수동 수질시료채취 장치로 사용하였고, 대기 시료는 흡착제로 PUF(polyurethane foam)를 이용하였다. 대기 수동시료채취장치는 기본적으로 PUF가 장착된 접시형을 도입하였으며⁵⁾ 본 연구에서 사용된 방법은 스탁홀름 협약의 잔류성유기오염물질에 대한 전지구 모니터링(캐

나다 환경청)과 동일한 것으로 제작이 간편하고 설치 및 회수가 용이한 장점을 가지고 있다. 주로 채취되는 화학물질은 기체상에 분포하는 유기염소계농약, PCBs 등 준휘발성(semi-volatile) 화학물질이다. 수질 수동시료채취 장치는 SPMD와 디스크 형태의 POCIS 장착이 가능한 원통형 철망으로 국내 하천수 및 해양의 유기오염물질 수동시료채취를 위해 사용된 방법은 미국 지질조사국에서 개발한 것과 동일한 종류이다. 이러한 대기 및 수질 수동시료채취장치는 화학물질의 종류에 따른 흡착연구를 통해 확보된 검증 가능한 자료가 있으며 공통적인 사항은 ISO Guidance에도 반영되어 있다.⁶⁾

수동시료채취는 흡착부에 시료를 일정기간 동안 축적하여 채취하는데 흡착재질로는 옥탄올-물 분배계수(log K_{OW})가 3~10가지의 광범위한 물질을 흡착하는 SPMD(semipermeable membrane device)와 PDMS(polydimethylsiloxane), 옥탄올-물 분배계수(log K_{OW})가 3보다 작은 의약품질이나 제초제 등을 흡착하는 POCIS (polar organic chemical integrative sampler)-HLB(hydrophilic lipophilic balance), Disk-C₁₈, Disk-DVB(divinylbenzene)을 사용하였다.¹⁵⁾ SPMD는 5 cm × 1 mm × 200 m를 구매하였고, PDMS는 1 m × 1 m의 크기로 실리콘롤을 구매하여 필요한 양만큼 잘라 사용하였다. HLB는 Waters사(USA), Disk-C₁₈과 Disk-DVB는 Horizon technology사(USA) 47 mm를 구매하여 사용하였다.

대기시료의 경우 수동시료채취방법만 이용하여 시료를 채취하였는데 흡착부로 PUF (polyurethane foam)을

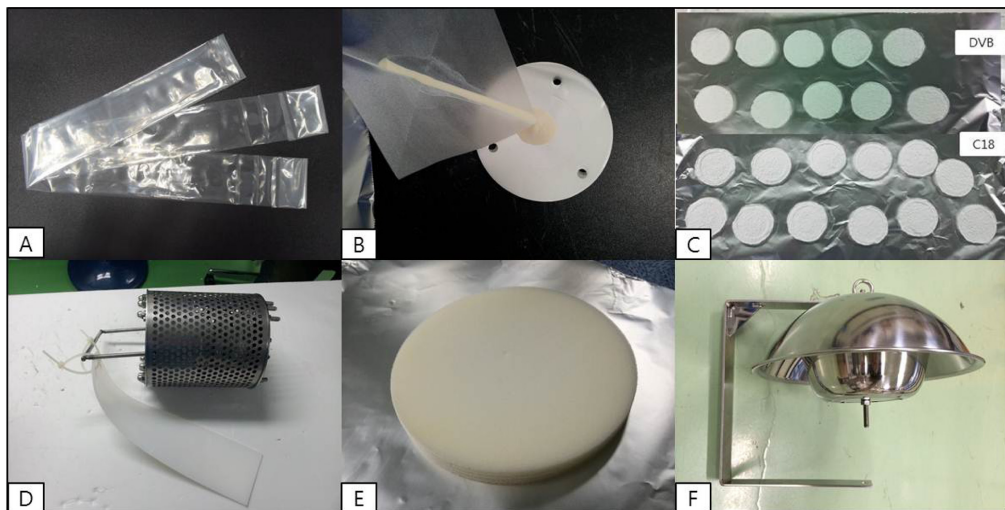


Fig. 2. Passive sampling devices. (A: SPMD, B: POCIS-HLB, C: Disk-DVB & Disk-C₁₈, D: PDMS & Canister with five membranes in water, E: PUF, F: Canister with PUF in air).

사용하였다. PUF는 Ziemer chromatographie사(Germany)에서 생산되는 13.5 mm × 140 mm 크기의 흡착제를 사용하였다. 수동시료채취의 경우 수질은 H지역과 S지역 각각 3지점에서, 대기는 S지역 2지점과 H지역 3지점에서 월별로 14~36일 동안 비치하여 채취하였다(2012.9~2013.7).

2.3. 분석방법

채취된 시료는 Fig. 3과 같이 전처리과정을 통하여 분석하였다.¹³⁾ 실험에 사용한 헥산, 디클로로메탄, 아세톤, 메탄올은 Wako(Japan)사, 염산은 Kanto(Japan)사에서 구매하여 사용하였으며, 실리카겔은 Merck(Germany)사에서 구매하여 사용하였다. SPMD는 미국의 지질조사국(United States Geological Survey)의 가이드라인을 참고하여 분석하였다.¹⁶⁾ 표면의 입자상 물질과 생물막 제거를 위해 손이나 부드러운 솔로 문지르고 염 제거를 위하여 0.1 N HCl에 넣어 신속하게 세척하였다. 또한 정제수로 씻어낸 후 아세톤과 헥산으로 다시 표면을 세척하였다. 세척된 SPMD는 투석을 위하여 헥산에 충분히 담기도록 하여 유리 용기에 넣고 밀봉시켜 18°C 항온기에 24시간 방치하였다. 첫 번째 투석이 끝난 SPMD는 다른 유리용기에 옮긴 후, 같은 방법으로 헥산에 충분히 담근 후 24시간 방치시켰다. 그리고 투석이 완료된 첫 번째와 두 번째 헥산을 합쳤다. HLB의 경우 내경 1 cm × 길이 30 cm인 유리 크로마토그래피 컬럼에 HLB를 넣고 추출용매와 섞이는 것을 방지하기 위하여 유리 섬유를 넣었으며 메탄올 40 mL를 추출용매로 사용하였

다. Disks (C_{18} 과 DVB)는 채취기 고정판에서 분리하여 충분히 잠기는 양의 아세톤과 메탄올을 이용하여 각각 두 번씩 40 KHz의 초음파 에너지로 추출하였다. PDMS는 표면을 손이나 부드러운 솔을 이용하여 입자상 물질을 제거하고 속슬랫 장치를 사용하여 아세톤/메탄올(5:5) 용액으로 24시간 추출하였다. PUF의 경우, 속슬랫 장치를 사용하여 디클로로메탄으로 24시간 동안 추출하였다. 임의채취 시료는 pH별로 디클로로메탄 70 mL로 두 번씩 액/액 추출하였다. 각각의 흡착제의 추출액과 임의채취 시료의 추출액은 회전증발농축기로 농축하여 실리카겔 컬럼으로 정제하였으며, 정제된 시료는 2차원 기체크로마토그래피 비행시간 질량분석기(2D-GC/TOF-MS)로 화학물질 질량스펙트럼을 확인하였다.

바탕시료는 실험실에서 수행되는 실험대조 표준시료인 실험실바탕시료, 시료채취 장소에서 노출하지 않고 운반 중의 오염도를 볼 수 있는 운반바탕시료, 분석의 모든 과정(채취, 운송, 분석)에서 생기는 문제점을 찾는 데 사용되는 현장바탕시료, 전처리 과정에서의 오염도를 확인할 수 있는 전처리 바탕시료를 분류 후, 분석하여 결과값에서 보정하는데 사용하였다.

2D-GC는 특성이 다른 두 개의 컬럼을 사용하여 1차에서 분리가 되지 않는 성분은 2차에서 분리가 가능하여 대량의 화학물질을 분석하는데 적합하다. 1차 컬럼은 비극성으로 bleed 현상이 매우 적고 반응성이 강한 화합물 분석에도 매우 안정적인 DB-5MS를 사용하였고 2차 컬럼은 중간 극성으로 농약류, PCBs, 의약품질 등을 분석하는데 적합한 Rtx-1701를 사용하여 2단계에 걸쳐 분

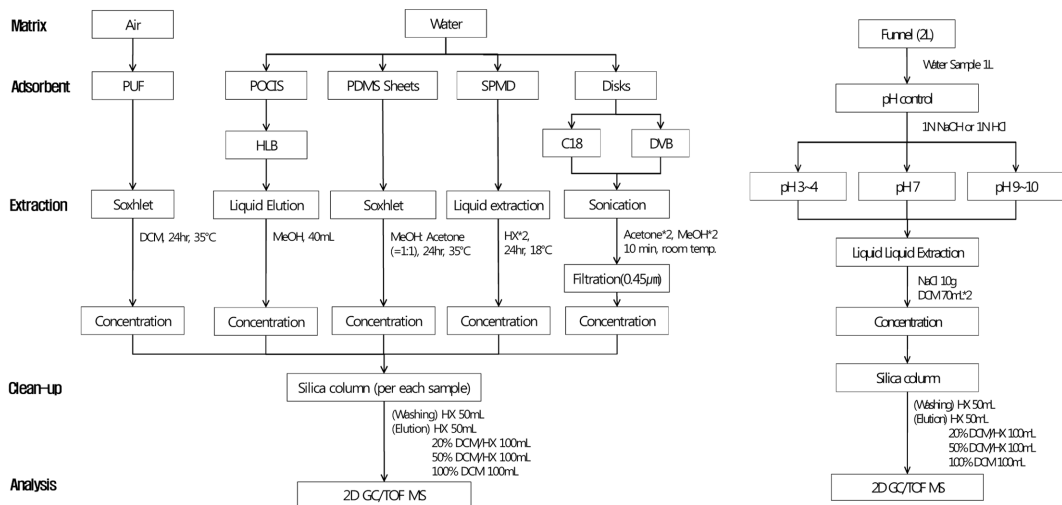


Fig. 3. Pre-treatment procedures used for passive sampling and grab sampling methods.

Table 1. Analytical parameters of 2D-GC

2D-GC	Analytical parameters
Inlet mode/Temp./Injected Vol.	Splitless / 250°C / 1 µl
Carrier Gas	Helium at 1 mL/min constant flow
1st Column	DB-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm
2nd Column	Rtx-1701, 1 m × 0.10 mm × 0.10 µm
1st Oven Temp.	35°C(10 min) → 5°C/min → 80°C(0 min) → 5°C/min → 100°C(3 min) → 10°C/min 270°C(20 min)
2nd Oven Temp.	55°C(10 min) → 5°C/min → 100°C(0 min) → 5°C/min → 120°C(3 min) → 10°C/min → 290°C(20 min)

Table 2. Analytical parameters of the mass spectrometer

TOF-MS	Analytical parameters
Mass Range Acquired	35-550 u
Acquisition Rate	100 spectra/second
Source Temperature	220°C
Ionization mode	Electron impact (70 eV)

리시었다. 분리된 피크는 비행시간 질량분석기(Time of flight (TOF)-MS)를 이용하여 m/z 35에서 550 범위의 광범위한 질량범위에서 확인하였다. 2D-GC와 TOF-MS의 분석조건을 Table 1과 2에 나타내었다.

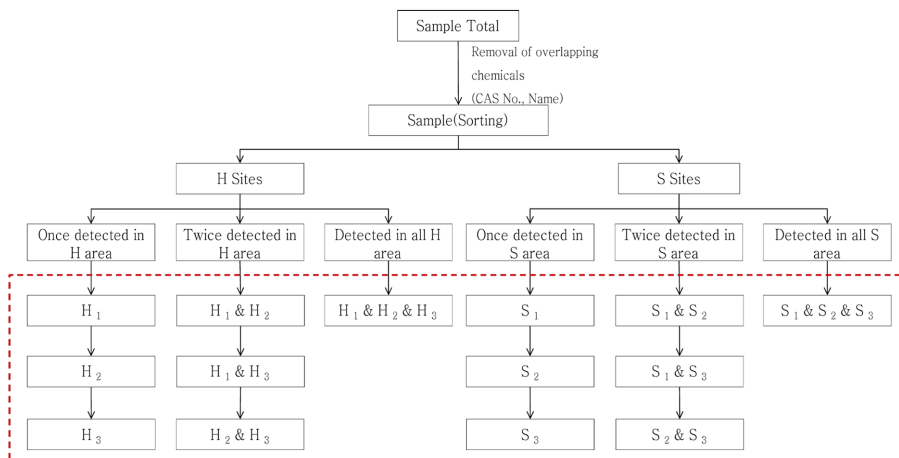
수동시료채취방법의 비표적 검색방법에 대한 적용성을 검토하기 위해 2D-GC/TOF-MS 분석을 통해 확인되는 피크 중 라이브러리 검토시의 유사도에 근거하여 해당물질일 확률이 높을 것으로 예상되는 피크를 기반으로 화학물질 수를 산정하였다. 따라서 표적 검색방법인 표준물질을 이용한 정성분석은 일부 중복물질들에 한하여 확인되었으며, 본 연구에서 검출된 물질에 대한 정확도는 한계점을 가지고 있다.

비표적 분석을 하기 위하여 기기분석 결과 나온 물질에 대하여 마이크로소프트사의 액세스 프로그램을 이용하여 Fig. 4의 절차에 따라 쿼리작업을 수행하였다. 2012년 9월부터 2013년 7월까지 확인된 화학물질들에 대하여 쿼리작업을 통하여 다빈도 물질을 검색하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기 시료 중 수동시료 채취에 의한 비표적 화학물질 확인

PUF를 이용하여 대기 중 오염의심지역인 S(S₁&S₂)지역과 대조구 지역인 H(H₁&H₂&H₃)지역에서 월별로 비

**Fig. 4.** Data treatment processes for identifying frequently detected chemicals using Microsoft TM Access.

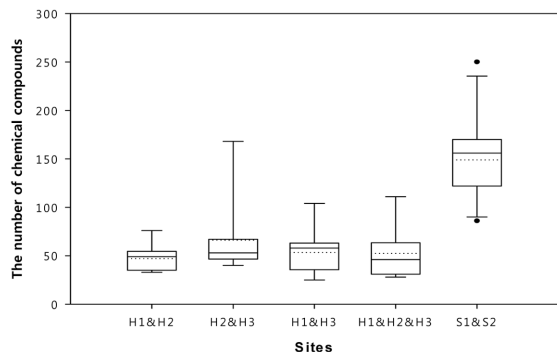


Fig. 5. Comparison of the number of chemical compounds using by PUF in S and H sites. (...: median, -: mean, •: outlier).

표적 화학물질을 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. S지역은 두 지점에서 동일하게 나온 화학물질의 개수를 측정하였으며, H지역은 H₁, H₂, H₃지점을 각각 2지점씩 묶어서 S지점과 비교하고, H₁~H₃지점에서 모두 공통적으로 나온 화학물질 개수도 S지점에서 나온 물질의 개수와 비교하였다. 2012년 9월에서 2013년 7월까지 H지역의 3지점에서 공통으로 나온 화학물질수의 범위는 28~124개를 나타내었다. H1&H2지점에서 공통으로 나온 화학물질수의 범위는 33~124개를 나타내었다. H2 & H3지점에서 공통으로 나온 화학물질수의 범위는 40~168개를 나타내었다. H1&H3지점에서 공통으로 나온 화학물질수의 범위는 25~104개를 나타내었다. 반면, S지역의 S1&S2지점에서는 공통으로 나온 화학물질수의 범위는 86~250개를 나타내었다. 오염의심지역의 대기 중에서 PUF에 축적된 화학물질수는 대조구역 화학물질수의 2배 이상 높게 나타났다.

3.2. 수질시료 중 임의시료채취 및 수동시료채취에 의한 비표적 화학물질 비교

오염의심지역인 S지역 3지점과 대조구역인 H지역 3지점에서 임의 채취한 결과와 2012년 9월부터 2013년 7월까지 매일 여러 가지 재질의 수동채취기를 이용하여 14일에서 36일간 수동시료 채취한 결과 3지점에서 확인된 화학물질 성분의 개수를 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 사전 모니터링시 가장 많은 수의 화학물질을 포집할 수 있을 것으로 생각되는 시료채취 방법을 확인하기 위하여 TOF-MS 라이브러리 검토시의 유사도에 근거하였으며, 해당물질일 확률이 높은 것으로 예상되는 피크를 기반으로 화학물질수를 산정하였고, 해당방법 및 흡착제를 향후 정성 및 정량분석에 활용가능한지 확인하고자 하였다.

2012년 9월부터 2013년 7월까지 대조지역인 H지역과 오염의심지역인 S지역의 3지점에서 확인된 채취기 흡착제별 화학물질의 개수를 비교한 결과, 두 지역 모두 임의채취 시료에서 가장 많은 수의 화학물질수가 확인되었으며, 다음으로 PDMS에서 많은 수의 화학물질이 확인되었고, SPMD에서는 가장 적은 수의 화학물질이 확인되었다. 환경매질에서 용존성 화학물질은 화학적 활동도에 의해 수동시료채취장치의 흡착매질과 평형에 도달하면서 화학물질이 환경매질에서 수동시료채취장치의 흡착매질로 이동하게 된다.⁴⁾ 이러한 결과만으로 직접적인 시료채취방법 간의 비교는 어렵다. 수동시료채취기는 대상화학물질의 시료채취기와 물 사이의 분배계수, 시료채취기의 부피 및 농축비, 추출에 사용된 용매에 따라 다양하게 영향을 받으므로 흡착매질의 종류에 따른 영향을 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

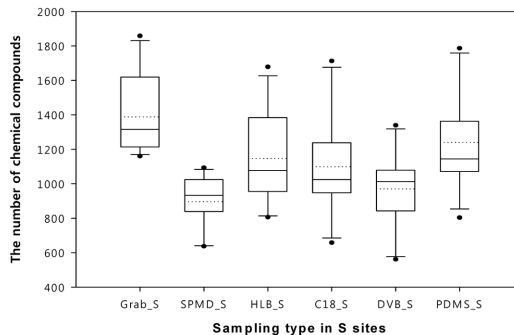
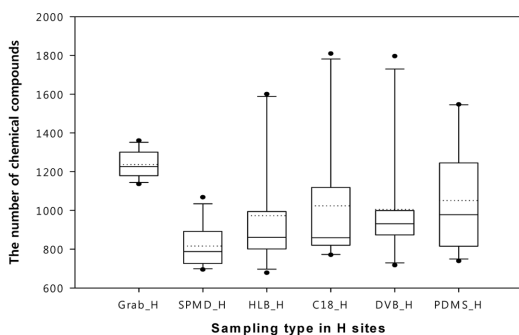


Fig. 6. Comparison of the number of chemical compounds according to sorbents in H & S water sites during September 2012~July 2013. (...: median, -: mean, •: outlier, Grab: grab sampling, SPMD: semipermeable membrane device, HLB: hydrophilic lipophilic balance, DVB: divinylbenzene, PDMS: polydimethyl siloxane).

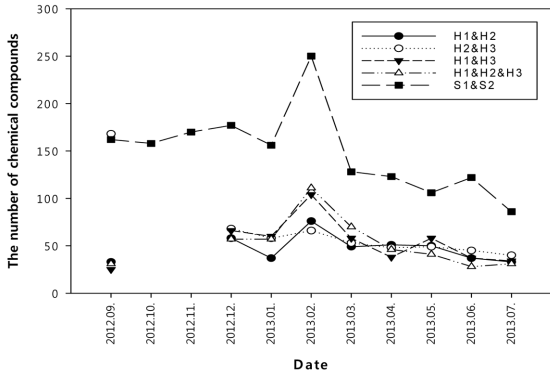


Fig. 7. Seasonal variation of the number of chemical compounds sampled using PUF at H and S air sites during September 2012~July 2013.

3.3. 계절에 따른 화학물질수 변화

앞서 확인한 방법과 마찬가지로 TOF-MS 라이브러리 검토시의 유사도에 근거하였으며, 해당물질일 확률이 높은 것으로 예상되는 피크를 기반으로 화학물질수를 산정하였고, 해당방법 및 흡착제를 향후 정성 및 정량분석에 활용가능한지 확인하고자 PUF 흡착제를 이용한 대기 중 화학물질 개수의 시간적인 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 오염의심지역인 S지역 2지점의 대기 중 화학물질수가 H지역보다 많게 나타났다. H지역은 S지역보다 적으나 겨울이 약간 많고, 봄과 여름이 상대적으로 적게 나타났다.

Fig. 8에 임의채취방법과 수동시료채취방법을 이용하여 H지역과 S지역에서 분석한 화학물질수의 시간적 변

화를 나타내었다. H지역에서는 임의채취 시료가 계절에 따른 변화 없이 거의 일정한 수준을 나타내었다. SPMD도 2012년 9월을 제외하고 거의 일정한 패턴을 나타내었다. 다른 흡착제들은 2012년과 2013년 다른 패턴을 나타내었는데 2013년은 거의 일정한 패턴을 나타내어 계절에 따른 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 오염의심지역인 S지역에서 나타난 화학물질수는 임의채취 시료의 경우 2013년 겨울과 봄에 1500 이상의 많은 수를 나타내었으나 다른 시기에는 1160~1353개로 일정한 수준을 유지하였다. SPMD 시료는 2012년 가을, 2013년 여름에 소폭 증가하였으나 다른 시기에는 일정한 수준을 유지하였다. PDMS 시료는 2012년 가을에 소폭 증가하였으나 그 외 다른 시기에는 1057~1363개로 일정한 수준을 나타내었다. S지역의 경우 임의채취 시료와 수동채취시료의 계절별 차이가 나타났으며 수동시료채취는 일정 시기를 제외하고 거의 비슷한 수준을 유지하여 계절에 의한 영향이 적게 나타났다. 전반적으로 2012년 가을에 많이 검출되었는데 이는 여름에 강수량이 많았기 때문에 지상의 화학물질들이 빗물에 쓸려 내려온 결과로 추정된다. 또한, 2013년 겨울 및 봄에 특징적으로 높게 나타났는데 겨울에 얼음이 녹으면서 하천으로 흘러들었기 때문으로 판단된다. S3지역의 경우 임의시료채취 시 변화폭이 매우 크게 나타나 수동시료채취방식의 필요성을 시사했다. 임의시료채취는 특정 시간에 시료를 채취하여 분석하는 방법인데 반해 수동시료채취는 채취기가 비치된 기간 동안의 시간 평균화된 물질의 매질 내 농도를 반영한다. 수질 시료의 경우 화학물질의 농도가 시간적으로 빠르게 변화할 수 있기 때

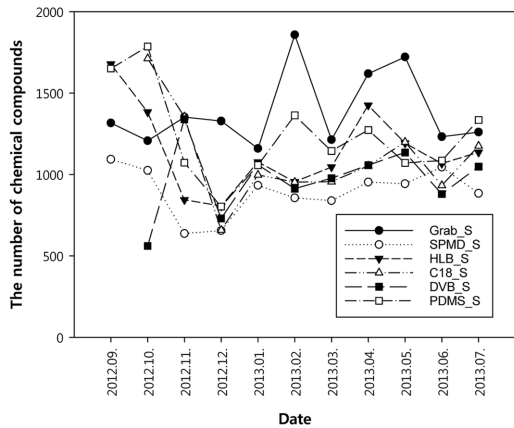
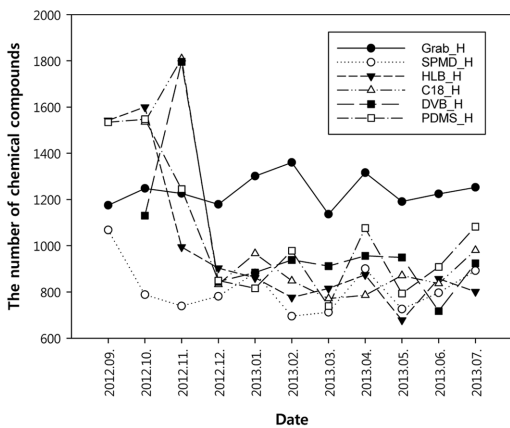


Fig. 8. Seasonal variations of the number of chemical compounds by using various absorbents at H & S water sites during September 2012~July 2013.

문에, 수동시료채취기를 이용한 분석이 보다 안정적으로 수중 화학물질을 확인할 수 있었던 것으로 보인다.

3.4. 수질 중 비표적 다중검색 결과

수동채취 시료를 2D-GC/TOF-MS로 분석하여 확인한 결과 지점별로 최대 9만개의 피크가 나타났고, 이중 유사도 700 이상, S/N비 1000 이상에 해당되는 물질을 정리한 결과 약 800~1800개의 물질이 스크리닝되었다. 비표적 검색 방법은 질량스펙트럼 결과를 기초로 분자식을 추정하고 최종적으로 표준물질을 사용하여 확인하는 절차로 진행되나 본 연구에서는 일부 물질만 표준물질로 정성을 하였으며 대부분의 물질들은 분자량과 지체시간(RT) 및 라이브러리 검토시의 유사도에 근거하여 해당물질일 확률이 높을 것으로 예상되는 피크를 기반

으로 확인하였다. 따라서 본 연구에서 검출된 물질들의 정확도는 한계점을 가지고 있으며 향후 표적 검색을 하기 위해 표준물질을 이용한 정성분석이 요구된다. 2012년 9월부터 2013년 7월까지 전 지점에서 사용된 모든 시료채취 방법에 대해 총 11회 중 5회 이상 중복되어 나온 화학물질들을 Table 3에 나타내었다.

2012년 9월부터 2013년 7월까지 수질 시료 중 모든 시료채취 방법에 대해 5회 이상 중복되어 나온 화학물질은 인산염 난연제(1-chloro-2-proanol phosphate), xylene과 같은 휘발성유기화학물질과 다환방향족탄화수소로 확인되었으며, 농약이나 염화탄화수소 등도 확인되었다. 다빈도로 검출된 물질의 대부분은 국내에서 화학물질 배출 이동량이 관리되고 있는 물질과 거리가 있다.¹⁷⁾ 따라서 본 연구에서 확인한 비표적 화학물질의 매질별

Table 3. Chemical compounds identified by 2D-GC/TOF-MS more than 5 times during September 2012 and July 2013

Compound	CAS NO.	tR ₁ (min)	tR ₂ (sec)	Formula	Similarity	S/N
1,1,3-trimethoxybutane	10138-89-3	15:12.00	0.710	C ₇ H ₁₆ O ₃	702	1415
1,2-benzenedicarboxylic acid, diethyl ester	84-66-2	36:33.00	0.830	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	889	76505
1,2-hexanediol	107-41-5	20:00.00	1.100	C ₆ H ₁₄ O ₂	924	3989
1h-pyrrole-2,5-dione, 3-ethyl-4-methyl-	20189-42-8	30:12.00	0.950	C ₇ H ₉ NO ₂	811	6520
2,2-dimethoxybutane	3453-99-4	11:18.00	0.850	C ₆ H ₁₄ O ₂	872	44461
2-d-2-pentadecyl-1,3-dioxane	41563-28-4	33:00.00	0.670	C ₁₉ H ₃₇ DO	724	2893
2-propanol,1-chloro-,phosphate (3:1)	13674-84-5	38:48.00	0.680	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P	861	3979
3-heptanol, 3-methyl-	5582-82-1	19:54.00	0.730	C ₈ H ₁₈ O	863	1173
4-hexen-3-one	2497-21-4	15:06.00	0.990	C ₆ H ₁₀ O	887	44225
4-penten-2-ol, 3-methyl-	1569-59-1	13:06.00	1.030	C ₆ H ₁₂ O	854	3085
5-nonanol, 5-methyl-	33933-78-7	27:12.00	0.860	C ₁₀ H ₂₂ O	703	1010
benzene,1,2,4-trimethyl-	95-63-6	23:00.00	0.830	C ₉ H ₁₂	913	1440
benzene,1-methyl-3-(1-methylethyl)-	535-77-3	25:36.00	0.930	C ₁₀ H ₁₄	924	23163
benzoic acid, methyl ester	93-58-3	26:06.00	0.840	C ₈ H ₈ O ₂	935	4173
butane,2-bromo-2-methyl-	507-36-8	11:06.00	1.130	C ₅ H ₁₁ Br	848	23238
cyclohexane,(1-methyl propyl)-	7058-01-07	28:12.00	0.760	C ₁₀ H ₂₀	835	8140
cyclohexene	110-83-8	6:42.00	0.720	C ₆ H ₁₀	868	1075
cyclopentanone, 2-methyl-	1120-72-5	15:06.00	0.850	C ₆ H ₁₀ O	833	13164
decane, 4-ethyl-	1636-44-8	28:12.00	0.730	C ₁₂ H ₂₆	899	35221
diethylene glycol dibenzoate	120-55-8	45:18.00	1.310	C ₁₈ H ₁₈ O ₅	818	3874
ether, tert-butyl isopropylidencyclopropyl	24524-56-9	11:54.00	0.850	C ₁₀ H ₁₈ O	765	2805
heptane, 3-methyl-	589-81-1	12:00.00	0.760	C ₈ H ₁₈	889	2597
hexane,3-ethyl-2-methyl-	16789-46-1	15:48.00	0.750	C ₉ H ₂₀	911	4918
N,N'-bis(2-methyl-2-nitro-sopentan-4-one)	94514-30-4	18:48.00	1.060	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₄	760	11966
nonane, 5-methyl-	15869-85-9	20:48.00	0.760	C ₁₀ H ₂₂	922	10262
pentanal,2,2-dimethyl-	14250-88-5	20:18.00	1.260	C ₇ H ₁₄ O	769	11120
propanoicacid,2-methyl-,1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	74381-40-1	36:30.00	0.730	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	806	5632
propanoic acid, propyl ester	106-36-5	14:06.00	0.880	C ₆ H ₁₂ O ₂	852	1464
p-xylene	106-42-3	16:54.00	0.830	C ₈ H ₁₀	949	50021
pyrene	129-00-0	41:42.00	0.910	C ₁₆ H ₁₀	822	10677
quinoline, 2-methyl-	91-63-4	32:18.00	0.620	C ₁₀ H ₉ N	903	2098

스크리닝 결과를 토대로 환경에 영향을 줄 수 있는 주요 관리대상 화학물질에 대한 추적연구가 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수질 및 대기 환경 중 각 시료채취 방식 가운데 상대적으로 더 많은 화학물질을 검출하여 비표적 모니터링에 가장 적합할 것으로 생각되는 방식을 검출된 화학물질수에 근거하여 비교하였다.

PUF를 이용한 대기 중 흡착시료 분석결과 오염의심 지역의 대기 중에서 PUF에 축적된 화학물질수가 대조 구역 화학물질수의 2배 이상 높게 나타났으며 수질시료의 흡착제별 분석결과 모든 흡착제에 대하여 대조지역인 H지역보다 오염의심지역인 S지역에서의 평균 화학물질 개수가 높게 나타났다.

수동시료채취는 일정 시기를 제외하고 거의 비슷한 수준을 유지하여 계절에 의한 영향이 적게 나타났다. S3지점의 경우 능동시료채취 결과가 월별 변화폭이 매우 크게 나타나 수동시료채취방식의 필요성을 시사했다.

수동시료채취 후 전처리된 시료를 2D-GC/TOF-MS로 분석하여 확인한 결과 지점별로 최대 9만개의 피크가 나타났고, 이중 유사도 700 이상, S/N비 1000 이상에 해당되는 물질을 정리한 결과 약 800~1800개의 물질이 스크리닝되었다.

2012년 9월부터 2013년 7월까지 전지점에서 사용된 모든 시료채취 방법에 대해 5회 이상 중복되어 나온 화학물질은 인산염 난연제(1-chloro-2-propanol phosphate), xylene과 같은 휘발성유기화합물질과 다환방향족탄화수소, 농약이나 염화탄화수소 등으로 확인되었다. 본 연구를 통하여 수동시료채취방법과 2D-GC/TOF-MS를 이용한 비표적 모니터링방법이 사전모니터링 방법으로서 적용 가능하다는 것을 알 수 있다.

참고문헌

1. Environmental Directorate-General, European Commission. http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm, 2013년 2월.
2. Huckins, J. N., Petty, J. D., and Booij, K., "Monitors of Organic Chemicals in the Environment-Semipermeable Membrane Devices", **2006**, Springer, New York, USA.
3. Heo, J. W. and Lee, G. W., "Field-measured uptake rates of PCDDs/Fs and dl-PCBs using PUF-disk passive air sampler in Gyeonggi-do, South Korea", *Science of the Total Environment*, **2014**, 491-492, 42-50.
4. 변상훈, 최현일, 문형일, 이정근, 김정근, "시화산업단지에서 주요 휘발성유기물질의 시간적, 공간적 농도 파악을 위한 능동식과 수동식 시료채취기 비교", *대한환경공학회지*, **2011**, 790-796.
5. 최성득, "수동대기채취기를 이용한 잔류성유기오염물질의 농도산정", *한국대기환경학회지*, **2013**, 29, 217-227.
6. INTERNATIONAL STANDARD, "Water quality-sampling-part 23: Guidance on passive sampling in surface waters", *International Organization for Standardization*, Geneva, ISO 5667-23:2011(E).
7. N. Estoppey, A. Schopfer, J. Omlin, P. Esseiva, E. L. M. Vermeirssen, O. Delémont, and L. F. D. Alencastro, "Effect of water velocity on the uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) by silicone rubber (SR) and low-density polyethylene (LDPE) passive samplers: An assessment of the efficiency of performance reference compounds (PRCs) in river-like flow conditions", *Science of the Total Environment*, **2014**, 499, 319-326.
8. D. Muir and R. Lohmann, "Water as a new matrix for global assessment of hydrophilic POPs", *Trends in Analytical Chemistry*, **2013**, 46, 162-172.
9. A. Assoumani, S. Lissalde, C. Margoum, N. Mazzella, and M. Coquery, "In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters", *Science of the Total Environment*, **2013**, 463-464, 829-835.
10. A. Jahnke and P. Mayer, "Do complex matrices modify the sorptive properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for non-polar organic chemicals?", *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 4765-4770.
11. B. Vrana, G. A. Mills, L. J. Allan, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, G. Morrison, and R. Greenwood, "Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water", *Trends in Analytical Chemistry*, **2005**, 24, 845-868.
12. G. I. Ball and L. I. Aluwihare, "CuO-oxidized dissolved organic matter (DOM) investigated with comprehensive two dimensional gas chromatography-time of flight-mass spectrometry (GC×GC-TOF-MS)", *Organic Geochemistry*, **2014**, 75, 87-98.
13. 국립환경과학원, "대량생산화학물질 다중검색 및 통합관리방안 연구(I)", **2012**, 13-14.
14. S. M. Alam, C. E. West, A. G. Scarlett, S. J. Rowland, and R. M. Harrison, "Application of 2D-GCMS reveals many industrial chemicals in airborne particulate matter", *Atmospheric Environment*, **2013**, 65, 101-111.

15. B. S. Stephens, A. Kapernick, G. Eaglesham, and J. Mueller, "Aquatic passive sampling of herbicides on nacked particle loaded membranes: Accelerated measurement and empirical estimation of kinetic parameters", *Environmental science and Technology*, **2005**, 39, 8891-8897.
16. D. A. Alvarez, "Guidelines for the use of the Semi-permeable Membrane Device (SPMD) and the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) in Environmental Monitoring Studies", **2010**, *U.S. Geological Survey*, Reston, Virginia.
17. 국립환경과학원, <http://www.nier.go.kr>, 2013년 11월.