

기체크로마토그래피/동위원소 희석 질량분석법을 이용한 토양 중 폴리브롬화 디페닐에테르의 분석법

나윤철 · 장윤석* · 김해동** · 홍종기*
한국기초과학지원연구원, 유해물질분석연구팀
*포항공과대학교 환경공학부
**경희대학교 화학과

(2003. 10. 28 접수, 2003. 12. 15 승인)

Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs) in Soil using Gas Chromatography/Isotope Dilution Mass Spectrometry

Yuncheol Na, Yoon-Seok Chang*, Hai-Dong Kim** and Jongki Hong*

Hazardous Substance Research Team, Korea Basic Science Institute, Seoul, 136-701, Korea

*School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang, 790-784, Korea

**Department of Chemistry, KyungHee University, Seoul, 130-701, Korea

(Received Oct. 28, 2003, Accepted Dec. 15, 2003)

요약 : 본 연구에서는 토양중에 존재하는 폴리브롬화 디페닐에테르 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)를 동위원소희석법을 이용한 기체크로마토그래피/질량분석기 선택이온검색법에 의해 검출하는 분석방법을 소개하였다. 토양 중 PBDE는 속실텯 장치로 추출하고 실리카와 플로리실 흡착제를 이용한 고체상 추출법을 비교하였다. 정제 후 추출물은 기체크로마토그래피/질량분석기 선택이온검색방법으로 분석하였으며, 동위원소로 치환된 4종의 PBDE를 내부표준물질로 이용한 동위원소 희석법으로 8종의 PBDEs를 정량하였다. 속실텯추출 후 플로리실과 실리카 카트리지를 통한 회수율은 각각 30.8~110.8%, 44.4~110.7%이었다. 이 분석법의 검출한계는 0.04~0.3 ng/g로 나타났다.

Abstract : An analytical method of polybrominated diphenyl ethers in soil samples by isotope dilution method using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)-selected ion monitoring (SIM) was described. PBDEs in soil were extracted with soxhlet extractor and then silica and florilal solid phase extraction (SPE) methods as purification of extract were compared. After clean-up, the extractions were analyzed by GC/MS with SIM mode. Quantitation was performed isotope dilution method using four ¹³C isotopically labeled PBDEs as internal standards. This developed method was validated for eight congeners of PBDEs in the concentration range 0.04~4 ng/g in soil and the average recovery of the analytes ranged 30.8~110.8% for florilal and 44.4~110.7% for silica, respectively. The method detection limits of PBDEs were 0.04~0.3 ng/g.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-920-0790 Fax : +82+(0)2-920-0789

E-mail : jongki@kbsi.re.kr

Key words : polybrominated diphenyl ethers, soil, GC/MS, isotope dilution method

1. 서 론

폴리브롬화 디페닐에테르류 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)는 플라스틱과 섬유 등에 첨가되어지는 난연제 중 가장 널리 사용되는 화합물이다.¹ 이들은 내분비계 장애물질로 잘 알려져 있는 PCBs (polychlorinated biphenyls)나 다이옥신과 유사한 매우 안정된 구조를 가지고 있으며, 자연계에서 쉽게 분해되지 않는 지속성 환경의 다양한 매체를 통한 원거리 이동가능성, 생체축적 및 독성을 지니고 있어 선진국을 중심으로 이 화합물의 사용을 점차 금지하고 있다.²

상업적으로 판매되고 있는 PBDEs는 penta-, octa- 그리고 deca-BDE이고 브롬계 난연제 시장의 약 30%를 차지하고 있으며, 이중 대부분이 deca-BDE로 연간 약 55,000톤이 생산되고 있다.³ 이러한 난연제는 고분자물질에 단순히 첨가하는 방법으로 제품을 성형하게 되므로 환경으로의 유출이 용이하여 다양한 환경매체에 널리 분포하여 발견되고 있으며,⁴ 특히 심해에 서식하는 향유고래, 돌고래 그리고 바다표범의 조직에서도 상당량의 PBDEs가 발견되고 있다.⁵ 가장 빈번하게 검출되는 화합물은 BDE 47 (2,2',4,4'-BDE)과 BDE 99 (2,2',4,4',5-BDE)이고, 이것은 난연제품 중 penta-BDE의 오염에 기인하는 것으로 보고되었다.⁶

환경시료 중 PBDEs의 분석방법은 현재까지 많이 소개되어 있지 않지만 물리화학적 성질이 비슷한 PCBs와 유사한 방법을 사용하거나 또는 일부 수정된 방법을 채택하여 사용하고 있다. 하지만 deca-BDE의 경우 저 브롬화 BDE에 비해 매질에서의 추출이 더 어렵고⁷ 열과 빛에 민감하여 GC 분석조건인 고온에서 탈 브롬화를 줄이기 위해 온-컬럼 주입법을 사용하거나 짧은 컬럼을 사용하여 독립적으로 분석해야 하고, 고분자량을 지닌 화합물이므로 사중극자 분석기로는 정확한 분자량 확인이 어려워 섹터타입의 분석기를 사용하여야 한다.⁵ 이와 같은 deca-BDE의 특성으로 저 브롬화 BDE와 동시에 검출하는데 한계가 있고, 따라서 대부분의 PBDEs 분석법은 저 브롬화물에 대한 연구이다.^{6,8}

시료 추출과정은 매질에 따라 다르지만 대부분 속실투장치를 이용하고, 이때 사용하는 추출용매는 n-헥산/

아세톤,^{9,10} 이염화메탄¹¹ 또는 톨루엔¹² 등이 유용하다. 짧은 시간내에 추출효과를 높이기 위해 용매가속 추출법 (accelerated solvent extraction, ASE),^{13,14} 초임계 유체추출법 (supercritical fluid extraction, SFE)¹⁵ 이나 초음파 추출법 (ultrasonic extraction)^{16,17}을 사용하기도 하지만 분석조건이 확립되지 않는 매질에서의 분석은 속실투 추출법이 일반적이다. 추출에 의한 방해물질을 정제하는 방법으로는 매질의 성상이나 제거하려는 방해물질의 종류에 따라 플로리실 (florisil),^{18,19} 실리카 겔 (silica gel)^{19,20} 이나 알루미나 (alumina)²¹와 같은 극성 컬럼을 많이 사용하고, 생체시료인 경우에는 과량의 지질성분을 제거하기 위해 황산처리¹⁸ 또는 겔 크로마토그래피 (GPC)^{22,23} 정제 단계를 추가로 수행한다.

또한 PBDEs의 환경중에 오염되어 있는 농도는 수 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 정도이고²⁴ 이와 같은 극미량을 정량하기 위한 다양한 검출법이 사용되었다. 다양한 동족체의 분리는 기체 크로마토그래피법이 널리 사용되고 있으며, 이때 사용하는 분리용 컬럼은 비극성 충전물로 된 100% 메틸-이나 5% 페닐 메틸계열의 모세관컬럼을 주로 사용한다.²⁵ 이렇게 분리된 PBDEs는 할로젠 화합물에 좋은 감도를 가진 전자포획검출기 (electron capture detector, ECD)로 검출이 가능하지만, 단지 머무름시간에 의한 확인만 가능하여 복잡한 매질에서 미량으로 존재하는 분석물을 분리하여 검출하기에는 부적합하다. 따라서 기체크로마토그래피와 연결된 질량분석법이 널리 이용되고 있으며, 더 낮은 검출한계를 얻기 위해 전자포획 음이온화법 (electron capture negative ionization, ECNI) 또는 고분해능 질량분석기를 사용하기도 한다.

본 연구에서는 토양중의 PBDEs를 추출하는 방법으로 속실투 장치를 사용하고 방해물질을 편리하고 정량적으로 제거하기위해 플로리실과 실리카겔 고체상 추출법을 도입하였으며, GC/MS의 선택이온검출법을 이용한 동위원소 희석법을 정량방법으로 선택하여 보다 정확하고 정밀한 검출법을 통한 분석법을 소개하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

모든 유기용매는 J. T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)사의 잔류농약 분석등급을 사용하였고, 분석 대상 표준물질은 문헌을 통해 환경중에 가장 널리 오염되어 있는 mono부터 hepta PBDEs 동족체중 8종을 선택하였으며, 동위원소 희석법을 적용하기 위해 첨가하는 내부표준물질은 4종의 ¹³C₁₂-PBDEs를 Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Andover, MA, USA)과 Wellington Laboratories Inc. (Guelph, Ontario, Canada)로 부터 구입하여 사용하였다. 자세한 각 동족체의 종류는 Table 1에 나타내었다. 또한 회수율 내부표준물질로 사용된 phenanthrene-d₁₀과 탈수용 무수황산나트륨은 Aldrich (Milwaukee, WI, USA) 에서 구입하였다. 무수황산 나트륨은 700 °C에서 24 시간 가열하여 수분과 잔류 유기물을 제거하였으며, 방냉한 다음 사용하기 전까지 데시케이터에서 보관하였다. 추출물 정제에 사용한 플로리실과 실리카겔 SPE는 Waters (Milford, Massachusetts, Ireland)사의 제품 중 1 g 흡착제를 사용하였고, n-헥산 10 mL로 활성화 시킨 후 추출물을 정제하였다.

각각의 PBDEs 표준물질을 n-헥산으로 적당한 농도로 희석 혼합하여 보관혼합표준용액을 제조하였으며, 이 보관용액을 희석하여 5단계 이상 (2~200 ng/mL)의 검량표준액을 조제하였다.

본 실험에 사용한 모든 유리기구는 세제, 메탄올, 아세톤 그리고 n-헥산의 순서로 용매로 세척하고 150 °C 오븐에서 10시간 이상 건조 시킨 후 사용하였다.

2.2. 추출과 정제

미리 톨루엔 용매로 세척해 놓은 속실텐 장치의 텀블에 무수황산나트륨 20 g과 토양 5 g을 차례로 넣고, 4종의 ¹³C₁₂-PBDEs 혼합용액 (100 ng/mL) 100 µL을 토양에 첨가한다. 속실텐 장치를 조립하고 톨루엔 200 mL로 시간당 4~6회 환류 되도록 온도를 설정하여 16시간 동안 추출한다. 추출액을 회전감압농축기 (Heidolph WB2000, Heidolph Elektro GmbH, Deutschland)에서 수 mL로 농축하고, 다시 질소가스를 불어주어 1 mL로 농축한다. 이 농축액을 n-헥산 용매로 활성화 되어진 플로리실이나 실리카겔 카트리지에 부하하고, 감압장치를 이용하여 분당 2 mL의 유속으로 흐르도록 하여, 플로리실의 경우 8 mL n-헥산, 그리고 실리카겔의 경우 10 mL n-헥산으로 추출물을 용출시킨다. 용출액을 모으고 회전감압농축기로 수 mL 까지 농축한 다음, 질소가스로 건조시키고, 회수율을 측정하기 위해 첨가용 표준용액인 phenanthrene-d₁₀ (50 ng/mL)를 100 µL 첨가하여 GC/MS 측정용 시료를 준비한다.

2.3. 기체크로마토그래피/질량분석기

본 연구에서 사용한 분석기기는 Agilent 6890 기체크로마토그래프와 Agilent 5973 사중극자형 질량분석기 (Palo Alto, CA, USA) 가 직접 연결되어 있는 장비를 사용하였다. 컬럼은 비극성인 DB-5MS 용융 실리카 모세관 컬럼 (5% phenylmethylsilicone, 30 m×0.25 mm, 0.25 µm film thickness)을 사용했으며, 오븐온도는 초기온도 100 °C에서 3분간 등온한 다음 분당 10 °C의 승온속도로 300 °C까지 올린 후 10분동안 머무르게 하였다. 이

Table 1. Retention times (RT) and selected ions for the GC/MS-SIM analysis

| | Compound | R.T. | Selected ion (m/z) | |
|---------|--|-------|--------------------|----------------------|
| BDE-3 | 4-monoBDE | 13.03 | 247.9 , 249.9 | [M] ⁺ |
| BDE-15 | 4,4'-diBDE | 16.37 | 325.8 , 327.8 | [M] ⁺ |
| | 4,4'-diBDE(¹³ C ₁₂) | | 337.9 , 339.9 | |
| BDE-28 | 2,4,4'-triBDE | 18.64 | 405.8 , 407.8 | [M] ⁺ |
| BDE-47 | 2,2',4,4'-tetraBDE | 20.76 | 483.7 , 485.7 | [M] ⁺ |
| | 2,2',4,4'-tetraBDE(¹³ C ₁₂) | | 495.7 , 497.7 | |
| BDE-99 | 2,2',4,4',5-pentaBDE | 22.75 | 403.7 , 405.7 | [M-2Br] ⁺ |
| | 2,2',4,4',5-pentaBDE(¹³ C ₁₂) | | 415.8 , 417.8 | |
| BDE-154 | 2,2',4,4',5,6'-hexaBDE | 24.00 | 481.7 , 483.7 | [M-2Br] ⁺ |
| BDE-153 | 2,2',4,4',5,5'-hexaBDE | 24.85 | 481.7 , 483.7 | [M-2Br] ⁺ |
| | 2,2',4,4',5,5'-hexaBDE (¹³ C ₁₂) | | 493.7 , 495.7 | |
| BDE-183 | 2,2',3,4,4',5,6-heptaBDE | 27.75 | 561.6 , 563.6 | [M-2Br] ⁺ |
| | phenanthrene-d ₁₀ | 14.03 | 188 | |

때 시료 주입방식은 비분할법 (splitless, 1분 후 퍼지)으로 1 μL 시료 주입하였으며, 주입구 온도는 280 $^{\circ}\text{C}$ 인터페이스온도는 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였고, 사용한 운반기체는 고순도 헬륨으로 유속은 1 mL/min이었다.

PBDEs의 검출에 사용한 질량분석기는 전자 충격법 (electron impact, EI)을 사용하여 70 eV로 이온화하였고, 이온원과 사중극자의 온도는 각각 230 $^{\circ}\text{C}$ 와 150 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였다. 또한 질량분석을 위해서 검출방법은 선택이온검출 (selected ion monitoring, SIM)법을 택했으며 정량 및 확인이온으로 선택된 이온들을 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GC/MS에 의한 PBDEs의 확인

이론적으로 가능한 PBDEs의 이성체는 209개가 존재하지만 이들을 분석할 수 있는 순수한 표준물질의 종류는 제한되어 있어서 지금까지의 대부분의 PBDEs의 정량이나 정성 분석은 Bromkal 70-5DE (BK70)와 같은 공업용제품을 사용하여 주성분인 BDE 47, BDE 99와 BDE100을 중심으로 분석하였다.²⁶ 최근에는 약 40종 이상의 PBDEs 표준용액의 구입이 가능하며, 몇몇 종류는 $^{13}\text{C}_{12}$ 가 치환된 PBDEs를 상업적으로 구입이 가능하여 보다 정확한 정량을 위하여 동위원소 희석법을 적용할 수 있게 되었다. 이에 따라 본 연구에서도 브롬화 정도에 따라 환경 매질중에서 가장 빈번하게 검출되고 있는 이성체 중 8종의 PBDEs를 선정하였으며, 동위원소 희석정량방법을 적용하기 위해 이에 대응하는 4종의 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE를 사용하여 실험하였다.

설정된 GC/MS 분석조건에서의 8종의 PBDEs와 4종의 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE에 대한 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다. 이들의 질량스펙트럼은 브롬원자의 동위원소 패턴을 잘 나타내며, 주로 $[\text{M}]^+$ 과 $[\text{M}-2\text{Br}]^+$ 조각이온의 상대세기가 크게 나타났다. 특히 ortho- 위치에 브롬이 치환되어 있는 이성체의 경우 $[\text{M}]^+$ 보다 $[\text{M}-2\text{Br}]^+$ 의 상대 세기가 더 크게 나타나며, 이러한 현상은 유기염소계 화합물이 이온화 과정에서 염소를 잃는 경우와 비슷하다 (Fig. 2).²⁷ 또한 GC 컬럼에서의 용출순서도 치환된 브롬의 수와 위치에 따라 달라지고, 치환수가 증가할수록 늦게 용출되며, 같은 동족체에서는 ortho- 위치에 브롬이 치환된 경우가 더 빨리 용출되는 것으로 알려져 있다.²³

본 연구에서는 극미량의 정량분석을 수행하기 위해 각 PBDEs 이성체의 질량스펙트럼에서 얻은 대표적인 두 이온을 선택하여 각 이온 당 50 msec 동안 검출하는 선택이온검출법을 사용하였다. 이때 PBDEs의 확인 기준은 S/N비가 3보다 크고 설정한 m/z에 대한 머무름 시간의 ± 1 초 이내에 봉우리가 존재하며 $[\text{M}]^+$ 또는 $[\text{M}-2\text{Br}]^+$ 의 이온클러스터에서 두 이온의 이론적 상대세기 비와 비교하여 15%이내인 것으로 하였다.

3.2. PBDEs의 검량선과 검출한계

내부표준물질이나 외부표준물질은 매질의 종류나 추출과 정제 효율에 따른 회수율의 편차에 영향을 받게 되는 반면 동위원소 희석법은 비슷한 구조를 가진 surrogate화합물을 사용함으로써 이런 문제점을 최소화하고 보다 정확한 정량을 할 수 있다. 본 연구에서는 4,4'- $^{13}\text{C}_{12}$ -DiBDE는 mono-와 di-BDE, 2,2',4,4'- $^{13}\text{C}_{12}$ -tetraBDE는 tri-와 tetra-BDE, 2,2',4,4',5'- $^{13}\text{C}_{12}$ -pentaBDE는 penta-BDE를 그리고 2,2',4,4',5,5'- $^{13}\text{C}_{12}$ -hexaBDE는 hexa-와 hepta-BDE에 대한 상대 봉우리 면적을 사용하여 동위원소 희석법을 적용하였다. 이들의 정량범위는 환경시료에서 검출되고 있는 정도의 미량을 검출할 수 있는 2~200 ng/mL로 하였고, 이때 각 이성체의 검량 직선성은 0.9963~0.9987로 나타났다.

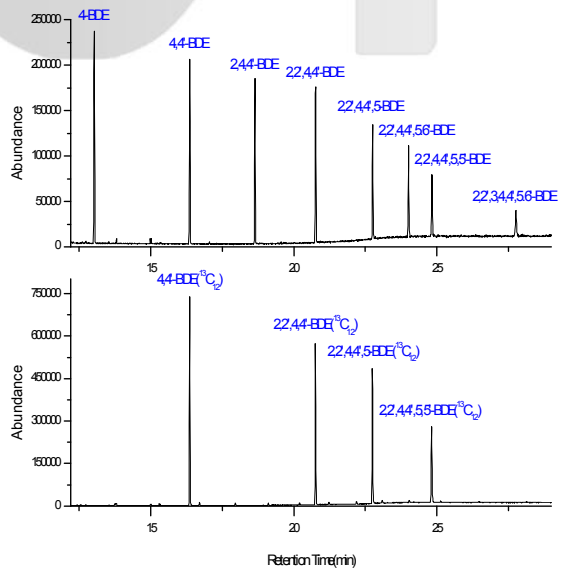


Fig. 1. Total ion chromatograms of eight native BDEs (1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) and four labeled BDEs (5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) obtained by GC/MS scan mode.

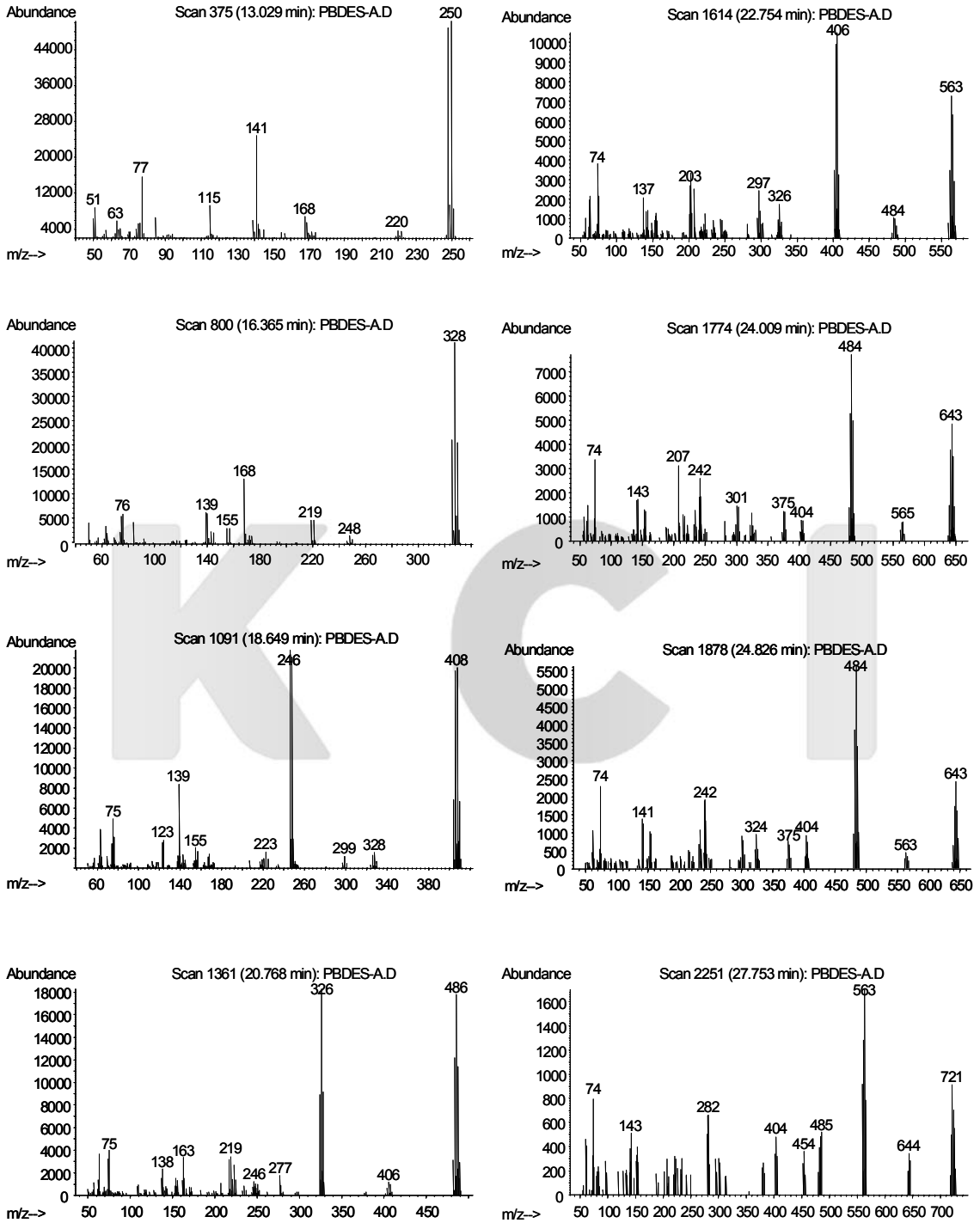


Fig. 2. Mass spectra of 8 PBDE congeners a) 4-BDE b) 4,4'-BDE ; c) 2,4,4'-BDE ; d) 2,2',4,4'-BDE ; e) 2,2',4,4',5-BDE ; f) 2,2',4,4',5,6'-BDE ; g) 2,2',4,4',5,5'-BDE ; h) 2,2',3,4,4',5',6-BDE.

Table 2. Calibration curves, linearity and detection limits of PBDEs obtained by GC/MS-SIM mode

| Compounds | Equation | Linear Coefficient (R^2) | Detection limits (DLs), ng/g |
|---------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 4-monoBDE | $y = 1.3464x - 0.0304$ | 0.9971 | 0.04 |
| 4,4'-diBDE | $y = 1.0709x - 0.0196$ | 0.9987 | 0.04 |
| 2,4,4'-triBDE | $y = 1.3223x - 0.0323$ | 0.9969 | 0.08 |
| 2,2',4,4'-tetraBDE | $y = 1.1037x - 0.0210$ | 0.9982 | 0.08 |
| 2,2',4,4',5-pentaBDE | $y = 1.1122x - 0.0336$ | 0.9972 | 0.1 |
| 2,2',4,4',5,6'-hexaBDE | $y = 1.2924x - 0.0261$ | 0.9964 | 0.1 |
| 2,2',4,4',5,5'-hexaBDE | $y = 1.1252x - 0.0286$ | 0.9976 | 0.1 |
| 2,2',3,4,4',5',6-heptaBDE | $y = 0.4124x - 0.0150$ | 0.9963 | 0.3 |

이 검량선을 사용한 정량한계는 S/N 10이상으로 설정하였고 고 브롬화물 일수록 검출한계가 높게 측정되었다 (Table 2). 이것은 질량분석기의 이온원에서 고 브롬화물이 더 많은 조각이온이 형성되어 선택이온검출모드에서 낮은 이온세기를 나타내고, 사중극자 (quadrupole) 질량분석기에서 나타나는 고질량에서의 질량 분별 (mass discrimination)에 의한 감도 저하로 추정된다.

3.3. 토양에서의 추출과 정제

본 실험에서 사용한 속실렛 추출방법은 추출효율이 우수하고 조작이 간단하며 손쉽게 사용할 수 있으며 매질에 큰 영향을 받지 않는 추출법으로 PBDEs의 추출에 가장 많이 사용하고 있다.⁶ 속실렛 장치에서 톨루엔 용매로 추출한 토양 추출액은 다양한 방해물이 과량으로 함유되어 있으므로 PBDEs만 선별적으로 정제하는 과정이 중요하다. 비교적 비극성 화합물인 PBDEs를 토양매질에서 효과적으로 정제하기 위해 극성 흡착제인 플로리실과 실리카젤을 사용하였다. 보편적으로 많이 사용된 컬럼 충전방법은 흡착제의 보관상태 및 충전과정에 의해 상당한 실험편차를 가져오게 되므로 충전물이 활성상태를 주기적으로 확인해야 하는 단점이 있다. 하지만 본 연구에서 사용한 고체상 추출법에 의한 정제방법은 용매의 사용을 줄이면서 사용이 간단하여 숙련된 분석자가 아니더라도 일정한 분석결과를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

고체상 추출법에 사용한 플로리실과 실리카젤 흡착제에서 PBDEs의 상호작용 및 용출패턴을 확인하게 위해 1mL PBDEs 혼합표준액 (20 ng/mL)을 각 카트리지에 부하하고 n-헥산용매로 용출시켜 1mL 씩 분취액을 모아 검량선 작성시 사용한 GC/MS-SIM의 방법에 따라 분석하였다 (Fig. 3).

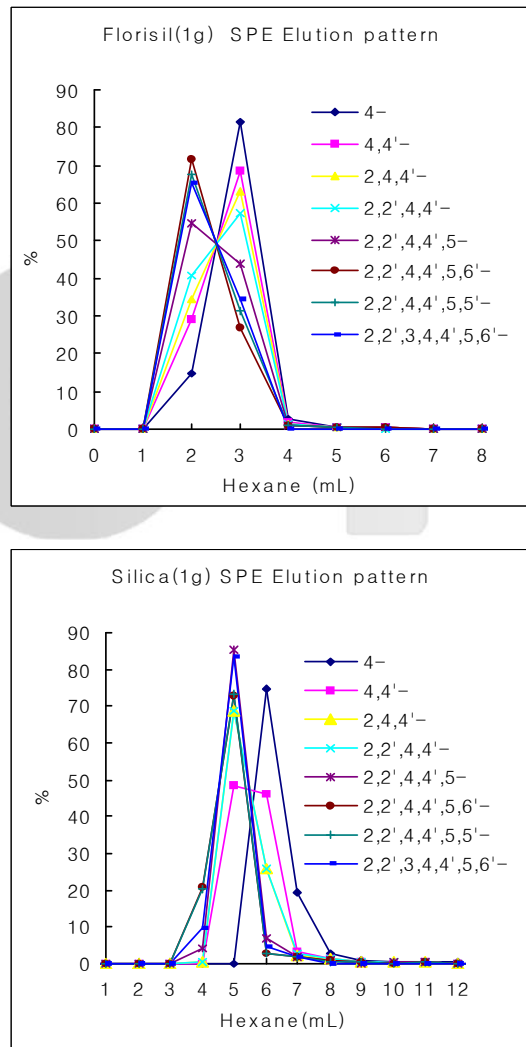


Fig. 3. Elution patterns of PBDEs on florisil and Silica SPE, respectively, with n-hexane elution.

흡착제의 성상에 비해 상대적으로 비극성인 PBDEs는 n-헥산용매에 의해 빠른 시간내에 용출이 가능하였지만, 플로리실과 실리카에서의 용출패턴은 다소 차이가 있었다. PBDEs는 구조상 두 벤젠고리에 산소의 존재로 PCBs나 PBBs 보다 더 극성이며 브롬의 치환 정도에 따라 각 이성체가 다양한 극성을 나타내어 PBBs에서는 모든 동족체가 거의 비슷한 시간에 용출되는²⁸ 반면, PBDEs는 보다 다양한 머무름 시간을 가지고 용출되었다. 특히, 플로리실보다 조금 더 비극성인 실리카 흡착제가 전체적인 용출속도도 느리고 제일 먼저 용출되는 hepta-BDE와 마지막에 용출되는 mono-PBDE의 분리가 더 잘 되는 경향을 보였다. 즉, 짧은 시간에 PBDEs를 효과적으로 분리 및 정제하는데 플로리실이 더 효과적이었지만, 복잡한 매질에서 다양한 극성의 방해물을 제거하고자 하는 경우 실리카 정제의 적용도 가능하다.

3.4. PBDEs의 정도관리

단계별로 설정한 분석법의 타당성 검증을 위해 PBDEs에 오염되지 않은 토양 시료 5 g에 100 uL 8종 PBDEs 혼합표준용액 (50 ng/mL)와 ¹³C₁₂가 표지된 100 uL 4종 PBDEs 혼합표준용액 (100 ng/mL)을 첨가하고 앞서 설정한 추출과 정제방법대로 전처리하여 얻어진 SIM 크로마토그램을 Fig. 4에 실었다

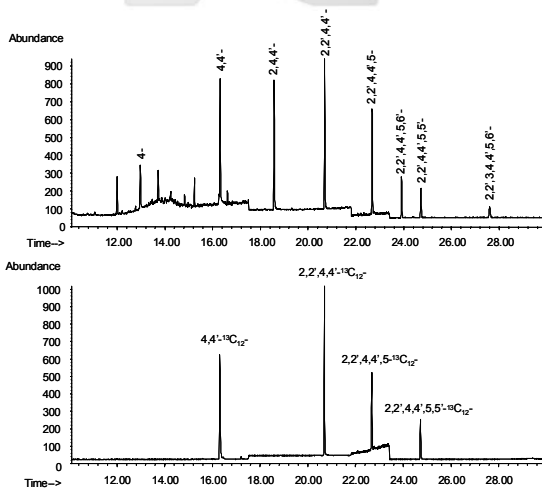


Fig. 4. Total ion chromatogram of native PBDEs and ¹³C₁₂-labeled internal standard extracted from spiked soil.

Fig. 4에서 보듯이 플로리실 SPE 방법으로 정제하였을 때 방해물질의 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났으며, 또한 이들의 spiked 농도를 동위원소 회석법에 의한 계산을 통하여 회수율을 측정하였다 (Table 3)고 브롬화 BDE에 대한 추출효율은 우수한 반면 저 브롬화인 4-BDE와 4,4-BDE의 추출율이 감소 되는 것을 볼 수 있다. 이는 고 브롬화에 비해 더 큰 극성도를 가진 저 브롬화가 톨루엔 용매를 사용한 속실판에서의 낮은 추출효과와 정제용 흡착제에 대한 더 강한 흡착력에 기인하여 낮은 추출율을 나타내었다. 하지만 동위원소 회석법에 의한 정량법을 적용함으로써 저 브롬화물에 대한 낮은 추출율을 보완할 수 있고, 과소 평가될 수 있는 정량값을 더 정확하게 계산할 수 있었다. 본 실험에서는 4종의 내부표준물질인 ¹³C₁₂-PBDEs만을 사용하였지만 검출하고자 하는 모든 PBDEs에 대한 ¹³C₁₂ 표지된 surrogate 표준물질을 사용이 가능하다면 각 PBDEs의 정량시 보다 정확한 검출값을 얻을 수 있을 것이다.

Table 3. Recoveries of PBDEs in soil purified by florisol and silica SPE, respectively

| Compounds | Recovery(%) | |
|---------------------------|--------------------|------------|
| | Soxhlet extraction | |
| | Florisol SPE | Silica SPE |
| 4-monoBDE | 30.8±15.2 | 44.4±12.2 |
| 4,4'-diBDE | 98.4±3.8 | 96.5±1.8 |
| 2,4,4'-triBDE | 106.1±7.0 | 101.8±5.1 |
| 2,2',4,4'-tetraBDE | 110.8±3.6 | 110.7±3.5 |
| 2,2',4,4',5-pentaBDE | 100.1±2.5 | 99.6±0.7 |
| 2,2',4,4',5,6'-hexaBDE | 99.1±0.7 | 93.7±0.8 |
| 2,2',4,4',5,5'-hexaBDE | 95.9±5.2 | 96.6±2.6 |
| 2,2',3,4,4',5',6-heptaBDE | 102.3±8.5 | 109.6±3.9 |

4. 결 론

토양 매질에서의 다양한 폴리브롬화 디페닐에테르류를 속실판 추출법과 플로리실 혹은 실리카 고체상 추출법을 사용하여 효과적으로 방해물을 정제할 수 있었으며, 또한 전처리 과정에서 완전히 제거 되지 않고 존재할 수 있는 방해물질은 GC/MS-SIM 검출기를 사용하여 분석하고자 하는 PBDEs만을 정확히 검출해 낼 수 있었다. 특히, 동위원소 회석법을 이용한 정량법을 적용하여 추출과 정제과정에서 분석물의 손실 가능성을 보완하여 보다 정확한 정량값을 얻을 수 있었으며, 이러한

방법은 토양뿐 아니라 생체시료 및 저질에도 적용이 가능할 것이다.

감사의 글

본 연구는 환경부 "환경측정자료의 품질관리 시스템 개발" 사업 중 수행된 연구결과의 일부이며 지원하여 주신 환경부에 감사드립니다.

참고 문헌

- Environmental Health Criteria 162 : Brominated Diphenyl Ethers, World Health Organisation, Geneva, 1994
- S. Kemmlin, D. Herzke, and R. J. Law, *Environment International*, **29**, 781-792(2003)
- C. A. de Wit, *Chemosphere*, **46**, 583-624(2002)
- C. A. de Wit, "Brominated Flame Retardants", Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, Sweden, 2000.
- J. de Boer, P. G. Wester, H. J. C. Klamer, W. E. Lewis, and J. P. Boon, *Nature*, **394**, 28-29(1998)
- J. de Bore, and W. P. Cofino, *Chemosphere*, **46**, 625-633(2002)
- K. Nylund, L. Asplund, B. Jakobsson, P. Jonsson, K. Litzen and U. Sellstrm, *Chemosphere*, **24**, 1721-1730(1992)
- J. de Bore, *Organohalogen Comp.*, **47**, 85-88(2000)
- I. Watanabe, T. Kashimoto, and R. Tatsukawa, *Chemosphere*, **16**, 2389-2396(1987)
- C. R. Allchin, and R. J. Morris, *Environ. Pollut.*, **105**, 197-207(1999)
- J. Choi, S. Fusimaki, K. Kitamura, S. Hashimoto, H. Ito, N. Suzuki, S. Sakai, and M. Morita, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 817-821 (2003)
- L. L. Needham, V. W. Burse, and H. A. Price, *Journal of the Association of Official Analytical Chemist*, **64**, 1134(1981)
- B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzell, N. L. Poter, N. Advalovid, and C. Pohl, *Anal. Chem.*, **68**, 1033-1039(1996)
- M. D. David, and J. N. Seiber, *Anal. Chem.*, **68**, 3038-3044(1996)
- S. B. Hawthorne, *Anal. Chem.*, **62**, 633A-642A (1990)
- G. A. Eiceman, A. C. Viau, and F. W. Karadek, *Anal. Chem.*, **52**, 1492-1496(1980)
- C. Golden, and E. Sawichi, *Anal. Lett.*, **A11**, 1051-1062(1978)
- O. Anderson, and G. Blomkist, *Chemosphere*, **10**, 1051-1060(1981)
- D. C. G. Muir, C. A. Ford, N. P. Grift, F. A. Metner, and W. L. Lockhart, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **19**, 530(1990)
- Y. C. Ling, M. Y. chang, and I. P. Huang, *J. Chromatogr.*, **669**, 119(1994)
- K. S. Nam, S. Kapila, A. F. Tander, and R. K. Puri, *Chemosphere*, **20**, 873(1990)
- A. Kazuhiko, O. Hirota, O. Masahiro, K. Mikiya, N. Hiroyuki, M. Yasuhiko, M. Tsumehisa, O. Hajime, and H. Shinjiro, *Chemosphere*, **44**, 1325-1333(2001)
- M. Alae, D. B. Sergeant, M. G. Lkonomou, and J. M. Luross, *Chemosphere*, **44**, 1489-1495 (2001)
- ICES, ACME Report, "Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers", 169-192, (1999)
- U. Sellstrom, " Polybrominated diphenyl ether in the Swedish environment" IMT-Rapport **45**, Stockholm University, Stockholm, Sweden(1996)
- A. Sjdin, E. Jakobsson, A. Kierkegaard, G. March, and U. Sellstrm, *J. Chromatogr. A*, **822**, 83-89(1998)
- E. Eljarrat, S. Lacorte, and D. Varcel, *J. Mass Spcrtom*, **37**, 76-84(2002)
- J. Hong, I. Baek, H. Kim, D. G. Kim, J. Seo, J. B. Seo, H. M. Park and K. B. Lee, *Analytical Science & Technology*, **13**, 666-674 (2000)