



ORIGINAL ARTICLES

## 대청호와 금강유역 중 살충제, 과불화합물, 브롬화난연제의 모니터링

이혜리\* · 간종범 · 이보미 · 김소희 · 이준배<sup>1</sup> · 천세억

국립환경과학원 금강물환경연구소, <sup>1</sup>국립환경과학원 토양지하수연구과

## Monitoring for Insecticides, Perfluorinated Compounds, and Brominated Flame Retardants in the Water of Daechung Lake and Geum River Basin

Hyeri Lee\*, Jong Beom Khan, Bo-Mi Lee, Sohui Kim, Junbae Lee<sup>1</sup> and Se Uk Cheon

Geum River Water Environment Research Center, National Institute of Environmental Research, Ockcheon 29027, Republic of Korea

<sup>1</sup>Soil and Groundwater Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Republic of Korea

(Received on May 30, 2017. Revised on June 25, 2017. Accepted on June 26, 2017)

**Abstract** A multiresidue analytical method using LC-MS/MS was developed for insecticides perfluorinated compounds (PFCs), and brominated flame retardants (BFRs) in water samples with the simultaneous SPE method. The ranges of recoveries were 95.0~117.2% (Insecticides), 19.7~135.0% (PFCs), and 72.5~86.4% (BFRs) with coefficients of variation of less than 15%. Method detection limit (MDLs) of insecticides, PFCs, and BFRs were 3.0~3.7 ng/L, 0.3~7.1 ng/L, and 5.1~11.7 ng/L, respectively while limit of quantifications (LOQs) were 9.0~11.0 ng/L (insecticides), 0.9~21.4 ng/L (PFCs), and 15.4~35.0 ng/L (BFRs). For understanding the background levels of insecticides, PFCs, and BFRs in the river water, those compounds were monitored in Geum river main stream, So-ok stream, and Daechung Lake sites (Chu-dong, Mun-ui, and Dam) every month (March to December) utilizing the developed method. The compounds of the highest detection frequency were PFOA, PFHxA, PFHpA and dinotefuran (insecticide), whereas BFRs were detected only in March and December (So-ok and Dam). In conclusion, the trends were not observed on periodical and spatial characteristics and the background levels were secured for insecticides, PFCs, and BFRs in Geum river basin.

**Key words** Brominated flame retardants, geum river basin, insecticides, monitoring, perfluorinated compounds

### 서 론

살충제는 작물 재배시 작물을 해충으로부터 보호하기 위해 사용하는 화합물로 다양한 종류가 국내외에서 사용되고 있으며(Ware and Whitacre, 2004), 국내에는 총 2,965개의 농약이 등록되어 있다(RDA, 2017). 최근 재선충의 방제를 위하여 다양한 살충제를 산림지역에 살포하고 있어, 산림피복이 많은 부분을 차지하고 있는 금강수계는 이러한 살충제의 오염이 가능하다. 과불화합물(PFCs; Perfluorinated com-

pounds)은 탄화수소 사슬에 불소가 치환된 물질로서, 탄소와 불소 사이의 강력한 공유결합으로 인해 분자 안정성이 높아 분자 사이에 인력이 낮으며, 열·화학적으로 매우 안정하므로 다른 물질과 거의 반응을 하지 않는 물질이다(Kissa, 2001). PFCs는 단백질과 결합하여 먹이사슬을 따라 생물농축이 될 잠재성이 있으며(Kumar, 2005), 발달독성 등 독성이 보고(Lau et al., 2004)됨에 따라서, PFOS(Perfluorooctane sulfonate)는 스톡홀름 협약에 의하여 2009년 부속서 B에 등록되었다. 또한 브롬화난연제(BFRs; Brominated flame retardants)는 플라스틱, 건축자재, 가전제품 등 가연성 물질의 화재발생을 어렵게 하고 연소를 더디게 하는 물질로서, 국제적으로 HBCDs (Hexabromocyclododecanes), TBBPA

\*Corresponding author  
E-mail: hr4848@korea.kr

(Tetrabromobisphenol A), PBDEs (Polybrominated diphenyl ethers)이 사용되고 있다.

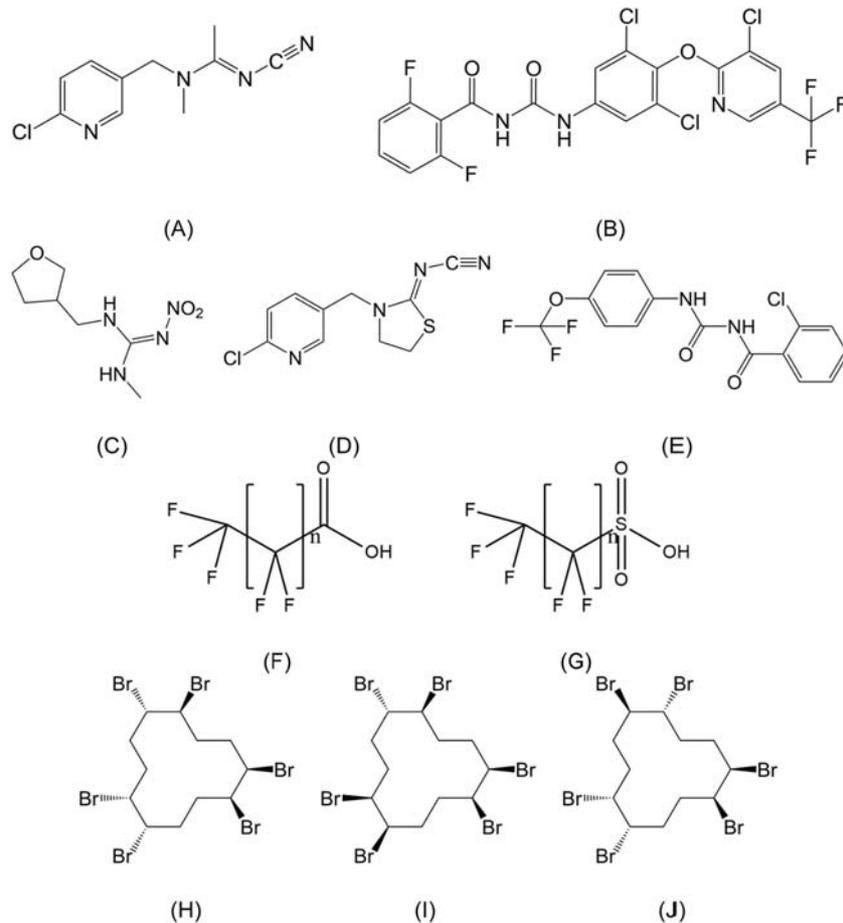
이러한 살충제, PFCs, BFRs의 분석에 LC-MS/MS (Liquid chromatography with tandem mass spectrometry)가 주로 사용되고 있으며, 특히 FPCs의 분석시에는 불소화합물의 오염 및 PFCs의 흡착을 방지하기 위하여 이동상 용기, degasser 튜브 등을 불소가 포함되지 않은 재질을 사용하거나, LC의 펌프와 주입구 사이에 오염물질을 흡착할 카트리지를 장착하기도 한다(Ahrens, 2011). 환경시료 중 수질시료를 전처리하는 방법은 액액추출법, 고상추출법(SPE, Solid phase extract) 등이 보고 되고 있으며(Ahrens, 2011; Hao et al., 2016; Seccia et al., 2005; Lee et al., 2016), 이들 화합물을

동시에 분석하는 방법은 현재까지 연구된 바가 없다.

살충제 등 농약성분에 대한 수계에서의 모니터링 연구는 영산강 및 섬진강 수계에서 82종의 농약에 대하여 연구된 바 있으며(Mamun et al., 2009), 캐나다 온타리오 지역에서 neonicotinoid계 농약을 고분해능질량분석기를 이용하여 분석한 연구가 있고(Hao et al., 2016), 독일에서는 농약류 및 의약품질 등을 포함한 35종의 미량유해물질을 LC-MS/MS로 분석한 바 있다(Valls-Cantenys et al., 2016). 또한 국내 수계에서 PFCs를 모니터링한 연구는 시화호(Rostkowski, et al., 2006), 서해안 및 하구지역(Naile et al., 2010, Naile et al., 2013), 한강 및 주요 하수처리장(Shin et al., 2009), 4대 강 유역 및 공단지역(Cho et al., 2009), 낙동강 수계(Son et

**Table 1.** Target compounds in insecticides, PFCs, and BFRs for water analysis

Insecticides	Dinotefuran, Acetamiprid, Thiacloprid, Triflumuron, Chlorfluazuron, Acetamiprid-d3 (IS)
Perfluorinated compounds (PFCs)	PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUdA, PFDaA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFOdA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS, <sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFOA (SS), <sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFOS (SS), <sup>13</sup> C <sub>8</sub> PFOA (IS), <sup>13</sup> C <sub>8</sub> PFOS (IS)
Brominated flame retardants (BFRs)	$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -HBCDs, TBBPA, <sup>13</sup> C <sub>12</sub> - $\alpha$ , $\gamma$ -HBCDs (SS), <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TBBPA (SS), <sup>13</sup> C <sub>12</sub> - $\beta$ -HBCD (IS)



**Fig. 1.** Structure of the insecticides, PFCs, and BFRs. (A) Acetamiprid, (B) Chlorfluazuron, (C) Dinotefuran, (D) Thiacloprid, (E) Triflumuron, (F) PFCA, (G) PFAS, (H)  $\alpha$ -HBCD, (I)  $\beta$ -HBCD, and (J)  $\gamma$ -HBCDs.

al., 2013), 영산강 수계(Kwon et al., 2015)에서 이루어졌으며, BFRs를 모니터링한 연구는 보고되고 있지 않다. 하지만 BFRs의 경우 환경시료 중 퇴적물(Kim et al., 2012; Lee et al., 2014) 및 붕어(Lee et al., 2014)에 대한 연구가 진행된 바 있다.

따라서, 본 연구에서는 충청지역에서 재선충 방제에 사용하는 살충제 5종 및 PFCs, BFRs를 분석대상물질(Table 1, Fig. 1)로 선정하고 수질시료 중 LC-MS/MS 기기분석법 및 동시 전처리법을 확립하였다. 그리고 금강분류, 소옥천, 대청호에서 모니터링을 수행하여 금강수계 중 살충제(5종), PFCs, BFRs의 배경농도를 확보하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 시약 및 재료

살충제(acetamiprid; 99.9%, chlorfluzuron; 98.9%, dinotefuran; 98.8%, thiacloprid; 99.9%, triflumuron; 99.9%, acetamiprid-d3; 98.0%)는 Sigma-aldrich (USA)에서 구입하였고, PFCs (PFAC-MXB, PFCA 12종, PFAS 4종),  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCDs, TBBPA와 내부 및 대표표준물질  $^{13}\text{C}_4\text{PFOS}$ ,  $^{13}\text{C}_4\text{PFOA}$ ,  $^{13}\text{C}_8\text{PFOS}$ ,  $^{13}\text{C}_8\text{PFOA}$ ,  $^{13}\text{C}_{13}$ - $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCDs,  $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 표준품은 Wellington Laboratories (Canada)에서 구입하였다. Methanol, water, ethyl acetate는 Burdick & Jackson (USA)로부터 HPLC 급을 구입하였으며, ammonium acetate는 LC-MS급을 Sigma-aldrich (USA)에서 구입하였

다. 수질시료 전처리를 위하여 Oasis HLB (200 mg/6 cc, Waters, Ireland) 카트리지를 사용하였으며, PFCs의 오염 및 흡착을 방지하기 위하여 초자기구 및 테플론의 사용을 최소화하고, 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 재질의 튜브를 사용하였다. 시료 추출액은 질소농축기(MG-2200, EYELA, Japan)를 이용하여 농축하였다.

### 시료 채취 및 방법

모니터링에 사용한 수질시료는 금강분류, 소옥천, 대청호 내 (추동, 문의, 댐앞) 지점(Fig. 2)에서 2016년 3월부터 12월 동안 한달 간격으로 채취하였다. 시료는 갈색유리병에 밀폐하여 분석 전까지 5°C에서 보관하였고, 분석법 검증에 사용한 바탕시료는 Burdick & Jackson에서 구입한 HPLC 급 water를 사용하였다.

### 시료 전처리

전처리 방법은 수질 시료 중 PFCs, BFRs, 살충제를 동시에 전처리 할 수 있도록 확립하였다. 우선 HLB (200 mg/6 cc) 카트리지에 methanol 10 mL, 증류수 10 mL를 차례로 흘려 활성화한 뒤, 시료 500 mL를 통과시켜 카트리지에 포집하였다. 이를 진공펌프를 이용하여 수분을 완전히 제거하고, methanol 10 mL와 ethyl acetate 10 mL로 용출하여 분석대상물질을 회수하였다. 용출액을 질소건조하고 내부표준 물질을 첨가한 뒤 methanol 1 mL로 재정용하여 LC-MS/MS로 분석하였다(Fig. 3).

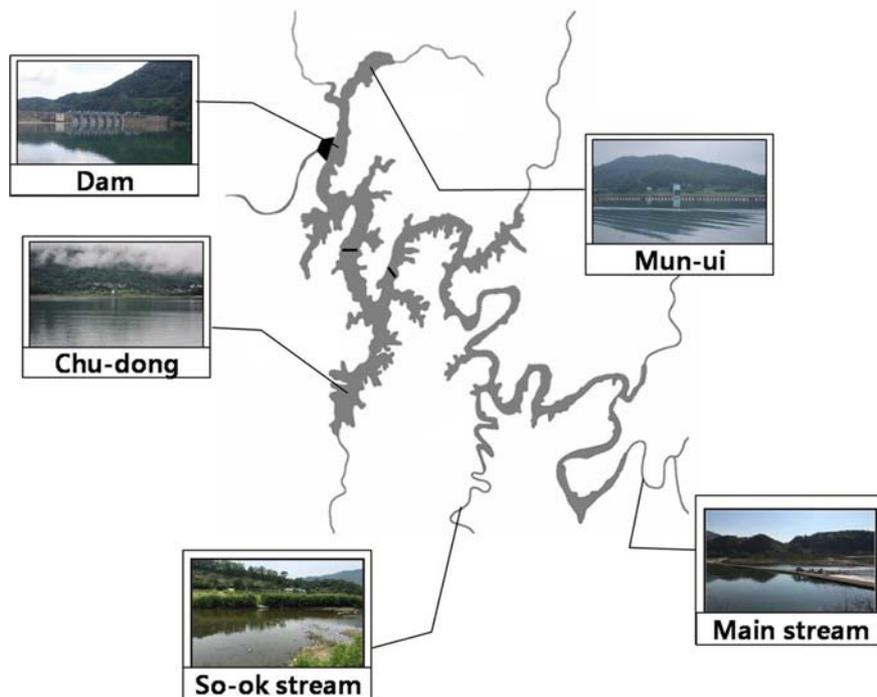


Fig. 2. The monitoring sites in Geum river basin.

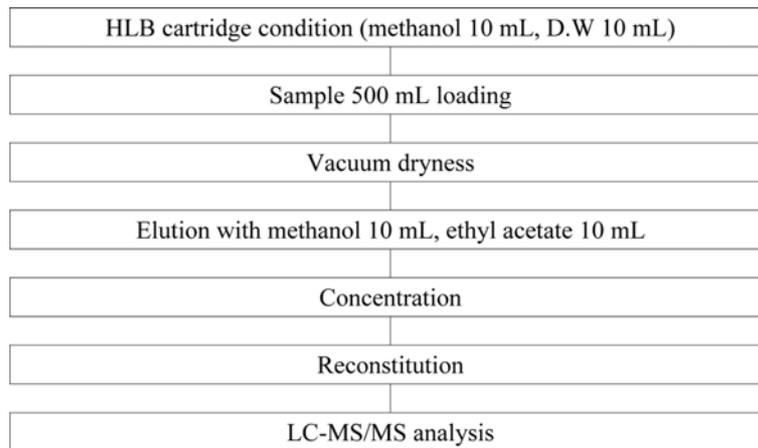


Fig. 3. Scheme of preparation method for water sample.

기기분석 조건

분석대상성분 중 PFCs의 분석시 바탕시료의 오염을 줄이기 위하여 LC내 이동상이 이동하는 부분을 Peek 튜브로 교체하고, 분석 컬럼 전에 isolate 컬럼을 장착하여 바탕시료내 존재하는 PFCs의 용출을 지연시켰다. 수질 시료 중 PFCs, BFRs, 살충제의 분석은 Xevo TQ-S with Acquity H class UHPLC (Waters, Ireland)를 사용하였으며, MRM (Multiple reaction monitoring) 모드를 이용하여 분석하였다(Table 2, 3).

회수율 및 방법검출한계

본 연구의 전처리 및 기기분석법을 검증하기 위하여 HPLC 급 water 500 mL에 살충제 40 ng/L, PFCs 20 ng/L, BFRs 100 ng/L을 첨가한 뒤, 위의 시료 전처리 방법에 따라 추출 및 기기분석과정을 거치고 회수율 및 상대표준편차를 산출하였다. 검출한계를 산출하기 위하여 HPLC 급 증류수 500 mL에 PFCs 2 ng/L, BFRs 10 ng/L, 살충제 4 ng/L을 첨가한 뒤, 위의 시료 전처리 방법에 따라 추출 및 기기분석과

Table 2. LC-MS/MS operating condition for the analysis of insecticides, PFCs, and BFRs

LC parameters									
Column	Waters BEH, C18, 2.1 × 100 mm, 1.7 μm								
Mobile phase	A: 2 mM ammonium acetate/Water, B: Methanol								
	Insecticides			PFCs			BFRs		
	Time (min)	A (%)	B (%)	Time (min)	A(%)	B(%)	Time (min)	A (%)	B (%)
	0	95	5	0	60	40	0	95	5
	0.5	60	40	2	0	100	2	95	5
	2	0	100	4	0	100	5	30	70
	4	0	100	5	60	40	8	30	70
	5	95	5	9	60	40	13	5	95
	9	95	5				15	95	5
							20	95	5
Column flow	0.3 mL/min								
Column oven temp.	40°C								
Injection volume	5 μL (insecticides and PFCs), 10 μL (BFRs)								
Total run time	9 min (insecticides and PFCs), 20 min (BFRs)								
MS parameters									
Ionization	Electrospray ionization mode								
Ionization mode	Positive mode (insecticides), Negative mode (PFCs, BFRs)								
Nebulizing gas flow	7 bar								
Desolvation temperature	400°C								
Desolvation gas flow	800 L/hr								
Cone gas flow	150 L/hr								

**Table 3.** MRM transitions and retention times of insecticides, PFCs, and BFRs

	Name	T <sub>r</sub>	Precursor ion > Product ion (CE, v)
1	Dinotefuran	2.59	203.16 > 96.96 (-28)
2	Acetamiprid	2.98	223.09 > 55.92 (-28), 125.85 (-36)
3	Thiacloprid	3.06	253.03 > 125.89 (-40), 185.9 (-36)
4	Triflumuron	3.85	359.09 > 138.85 (-58), 155.89 (-52)
5	Chlorfluazuron	4.13	540.03 > 157.89 (-74), 382.69 (-80)
6	Acetamiprid-d3	2.98	226.09 > 58.98 (-14), 126.01 (-22)
7	PFPeA	2.49	262.9 > 219 (10)
8	PFHxA	2.85	312.9 > 269 (10)
9	PFHpA	3.06	362.9 > 319 (5)
10	PFOA	3.20	413 > 369 (10)
11	PFNA	3.33	463 > 419 (11)
12	PFDA	3.41	513 > 469 (10)
13	PFUdA	3.49	563 > 519 (11)
14	PFDoA	3.56	613 > 569 (14)
15	PFTTrDA	3.61	663 > 619 (14)
16	PFTeDA	3.66	713 > 669 (15)
17	PFHxDA	3.74	813 > 769 (10)
18	PFODA	3.80	913 > 869 (10)
19	PFBS	2.57	298.8 > 79.9 (30), 98.9 (26)
20	PFHxS	3.06	398.8 > 79.9 (34), 98.9 (36)
21	PFOS	3.32	498.8 > 79.9 (42), 98.9 (38)
22	PFDS	3.48	598.8 > 79.9 (48), 98.8 (48)
23	m4PFOA	3.20	417 > 372 (10)
24	m4PFOS	3.32	503 > 99 (40)
25	m8PFOA	3.20	421 > 376 (11)
26	m8PFOS	3.32	507 > 99 (40)
27	α, β, γ-HBCDs	13.39, 13.80, 13.95	640.5 > 78.6 (12)
28	TBBPA	10.22	542.7 > 420 (38), 448.2 (34)
29	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -α, β, γ-HBCDs	13.39, 13.80, 13.95	652.6 > 81.2 (10)
30	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TBBPA	10.23	554.7 > 431.1 (42), 460.3 (34)

정을 거치고, 표준편차에 3.14 및 10을 곱하여 방법검출한계(MDL; Method detection limit) 및 정량한계(LOQ; Limit of quantification)를 산출하였다(Ministry of Environment, 2011).

## 결과 및 고찰

### 분석대상 물질

대청호 및 금강유역에서 잔류하는 살충제, PFCs, BFRs를 조사하기 위하여 선정한 분석대상물질은 충청지역에서 재선충 방제 등에 사용되는 살충제 5종(acetamiprid, chlorfluazuron, dinotefuran, thiacloprid, triflumuron), PFOA, PFOS 등 총 16종의 PFCs (12종의 PFCAs와 4종의 PFASs), HBCDs 입체이성질체 3종과 TBBPA를 포함하는 4종의

BFRs로 총 25종의 물질을 선정하였다(Table 1, Fig 1).

분석의 정확성 및 신뢰성을 확보하기 위하여 일반적으로 내부표준법을 이용하는데, Hao et al. (2016)은 neonicotinoid계 농약을 분석하기 위하여 acetamiprid-d3, clothianidin-d3, imidacloprid-d4, thiamethoxam-d3을 내부표준물질로 사용하였다. Park et al. (2012)은 PFOS와 PFOA를 포함하는 10종의 PFCs를 분석하기 위하여 <sup>13</sup>C<sub>8</sub>PFOS와 <sup>13</sup>C<sub>8</sub>PFOA를 내부표준물질로 사용하였으며, Kwon et al. (2015)은 10종의 PFCs를 분석하기 위하여 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>PFOS와 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>PFOA를 내부표준물질로 사용하였다. Lee et al. (2014)은 HBCDs 및 TBBPA분석을 위하여 내부표준물질을 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-γ-HBCD를 이용하였으며, Lee et al. (2016)은 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-α-, β-, γ-HBCDs를 대표표준물질로, d-α, β, γ-HBCDs를 내부표준물질로 사용하였다. 따라서 본 연구에서는 acetamiprid-d3,

**Table 4.** Recoveries, MDLs, and LOQs of insecticides, PFCs, and BFRs

	Name	Recoveries $\pm$ C.V.(%)	MDL (ng/L)	LOQ (ng/L)
1	Dinotefuran	95.0 $\pm$ 4.1	3.661	10.984
2	Acetamiprid	117.2 $\pm$ 7.3	3.292	9.877
3	Thiacloprid	115.7 $\pm$ 4.4	3.217	9.651
4	Triflumuron	101.6 $\pm$ 8.4	2.988	8.963
5	Chlorfluazuron	104.8 $\pm$ 14.2	3.442	10.327
6	PFPeA	38.5 $\pm$ 9.0	1.131	3.392
7	PFHxA	108.9 $\pm$ 3.8	7.143	21.429
8	PFHpA	106.2 $\pm$ 2.0	0.310	0.929
9	PFOA	135.0 $\pm$ 3.3	0.576	1.728
10	PFNA	105.7 $\pm$ 1.4	0.875	2.626
11	PFDA	99.9 $\pm$ 5.3	1.001	3.002
12	PFUDA	75.7 $\pm$ 7.2	0.863	2.589
13	PFDoA	55.2 $\pm$ 7.0	0.768	2.303
14	PFTTrDA	56.9 $\pm$ 7.7	0.657	1.970
15	PFTeDA	59.0 $\pm$ 8.6	0.545	1.636
16	PFHxDA	56.7 $\pm$ 9.2	1.054	3.161
17	PFODA	19.7 $\pm$ 12.4	0.880	2.640
18	PFBS	96.5 $\pm$ 8.3	0.492	1.475
19	PFHxS	105.3 $\pm$ 1.7	0.723	2.170
20	PFOS	95.1 $\pm$ 7.0	1.018	3.054
21	PFDS	67.6 $\pm$ 14.6	0.949	2.848
22	$\alpha$ -HBCDs	86.4 $\pm$ 9.2	11.674	35.022
23	$\beta$ -HBCDs	72.5 $\pm$ 3.2	8.008	24.023
24	$\gamma$ -HBCDs	82.3 $\pm$ 9.2	8.639	25.918
25	TBBPA	80.9 $\pm$ 4.6	5.136	15.407

$^{13}\text{C}_8\text{PFOS}$ ,  $^{13}\text{C}_8\text{PFOA}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$ 을 내부표준물질로 사용하였다.

#### 정확도 및 정밀도

본 연구에서 확립한 전처리법 및 기기분석법을 이용하여 HPLC water 500 mL에 살충제, PFCs, BFRs 표준용액을 첨가하고 회수율 시험을 수행하고, 정확도 및 정밀도를 산출하였다. 3반복으로 수행한 회수율 시험 결과, 살충제의 회수율은 95.0~117.2%, PFCs는 19.7~135.0%, BFRs는 72.5~86.4%이었으며, 상대표준편차 15% 미만으로 나타났다. PFCs의 경우 탄소개수가 11개 이상인 PFUDA~PFODA의 회수율이 19.7~59.0%로 다소 낮았으나, 상대표준편차가 7.0~12.4%로 정밀도는 높게 나타나 모니터링 분석이 가능한 것으로 판단하였다(Table 4). 잔류성유기오염물질공정시험기준의 「하천수/호소수 시료 중 과불화합물(PFCs) 시험방법-LC-MS/MS (ES 10374.1)」에는 회수율 시험은 정제용 내부표준물질의 회수율로 확인하며,  $^{13}\text{C}_{12}\text{-PFHxA}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}\text{-PFNA}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}\text{-PFHxS}$ 는 60~120%,  $^{13}\text{C}_{12}\text{-PFDA}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}\text{-PFUDA}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}\text{-PFDA}$ 은 40~120%의 범위를 만족하여야 하며 중간물

질인  $^{13}\text{C}_{12}\text{-8:2 FTUCA}$ ,  $^{13}\text{C}_{12}\text{-N-EtFOSAA}$ 는 20~120%를 만족하여야 한다고 되어 있다(Ministry of Environment, 2011).

Hao et al. (2016)은 neonicotinoid계 농약(acetamiprid, dinotefuran, thiacloprid)을 먹는물, 지하수, 지표수에서 회수율 시험을 한 결과 90~113%로 나타났다고 보고하였다. Kwon et al. (2015)은 10종의 PFCs의 회수율을 측정된 결과, 62.2~106.4%로 나타났으며, Dufková et al. (2012)는 8종의 PFCA를 SPE로 전처리하고 GC-MS로 분석하였을 때 2개의 첨가농도에서의 회수율이 53~111%로 보고하였다. Lee et al. (2016)은 수질 중  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCDs의 회수율을 용출용매별로 비교한 결과 ethyl acetate에서 가장 높게 나타났으며, dichloromethane은  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCDs의 순서로 높게 나타났다고 보고하였다. 그리고 Ichihara et al. (2014)는 하천수 시료 중  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -HBCDs의 회수율이 101, 105, 99.7, 82.1, 105%라고 보고하여 본 연구의 결과와 유사하였다.

#### 방법검출한계 및 정량한계

본 연구에서 확립한 전처리법 및 기기분석법을 이용하여

HPLC water 500 mL에 살충제, PFCs, BFRs 표준용액을 첨가하고 7번 반복실험하여 방법검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ)를 산출하였다(Ministry of Environment, 2011). 그 결과, 살충제의 방법검출한계는 3.0~3.7 ng/L이었고, PFCs의 방법검출한계는 0.3~7.1 ng/L, BFRs의 방법검출한계는 5.1~11.7 ng/L이었으며, 이들의 정량한계는 각각 9.0~11.0 ng/L, 0.9~21.4 ng/L, 15.4~35.0 ng/L이었다(Table 4).

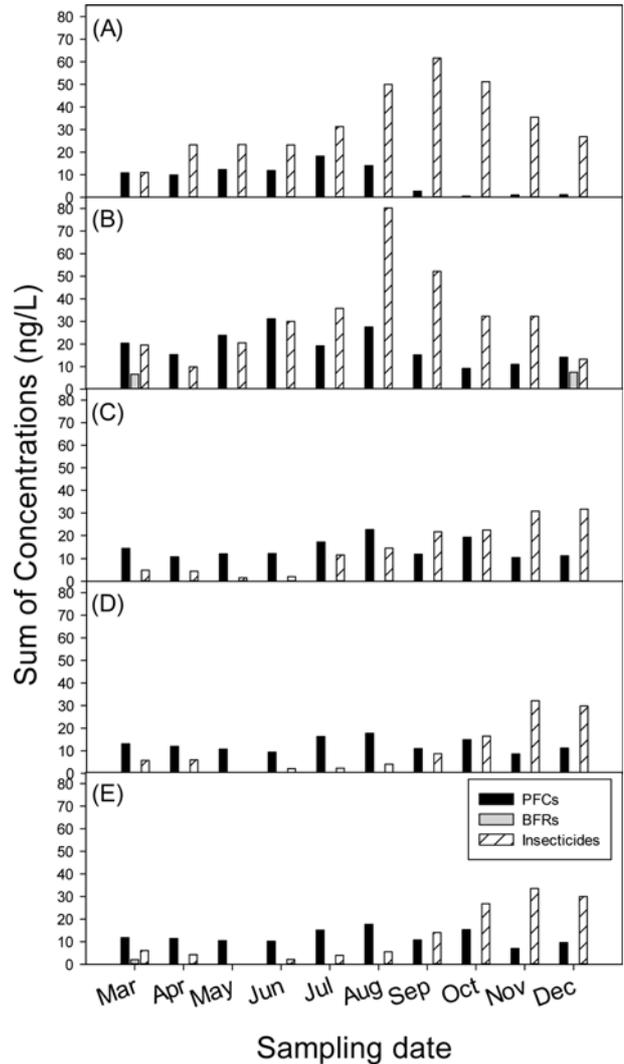
Hao et al. (2016)은 먹는물, 지하수, 지표수에서 neonicotinoid계 농약(acetamiprid, dinotefuran, thiacloprid)의 방법검출한계를 산출한 결과, 0.7~4.4 ng/L라고 하여 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. Son et al. (2013)은 on-line SPE 장치를 이용하여 11종의 PFCs를 전처리 한 결과 방법검출한계는 1.1~5.0 ng/L, 정량한계는 3.6~15.9 ng/L라고 보고하였으며, Naile et al. (2010)은 12종의 PFCs를 분석한 결과 수질시료의 방법검출한계가 0.2~2 ng/L라고 하였다. Ichihara et al. (2014)는  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCDs의 S/N (signal과 noise) 비가 10 이상일 때의 정량한계(LOQ)가 각각 10 pg이라고 보고하였고, Zhou et al. (2010)도 S/N 비가 10 이상 일 경우  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -HBCDs의 폐수 중 정량한계가 1.2, 1.2, 3.0 pg/mL라고 보고하였다.

**대청호 및 금강유역에서의 과불화합물, 브롬화난연제 및 살충제 농도 분포**

금강본류, 금강지류 중 가장 큰 소옥천, 대청호내 3지점(추동, 문의, 댐앞)에서 월 1회 분석한 분석대상성분의 검출농도는 ng/L로 매우 낮은 수준으로 금강수계에 대한 오염도는 미미한 수준이었다. 또한, 분석대상성분 중 BFRs의 경우 소옥천의 3, 12월 시료 및 댐앞 지점의 3월 시료에서만 검출되어 금강수계의 BFRs의 오염도는 매우 낮은 것으로 판단되었다.

살충제는 재선충 방제뿐 아니라, 벼, 고추, 오이, 사과 등 다양한 작물에 사용되는 dinotefuran이 가장 많이 검출되었고, 8월 이후에 높은 빈도로 검출되었다( $\Sigma$ Insecticides; 0~80.2 ng/L, Fig. 4, Supplementary data). 소옥천은 농경지 및 주거지 등을 포함하는 복합유역으로써 8월에 dinotefuran이 80.2 ng/L로 가장 높은 농도로 검출되었으며, 호내 지점은 갈수기가 시작되는 10월 이후에 다소 높은 농도로 검출되는 것을 확인하였다. 국내 모니터링 결과를 살펴보면, 영산강 및 섬진강에서 82종의 농약 다성분분석을 수행한 결과 butachlor, oxadiazon, alachlor, iprobenfos의 제조제 및 살균제가 검출되었다(Mamun et al., 2009).

PFOA 및 PFOS 등 16종의 PFCs 모니터링 결과( $\Sigma$ PFCs; 0.6~31.3 ng/L, Fig. 4, Supplementary data), PFOA, PFHxA, PHHpA가 주로 검출되었으며, PFDA~PFDOA 및 PFDS는 전 지점에서 조사기간동안 검출되지 않았다. 본류와 호내 3지점간의 PFCs 검출 농도 및 경향은 유사하였으나, 소옥천



**Fig. 4.** Sum of concentrations for PFCs, BFRs, and insecticides in Geum river main stream (A), So-ok stream (B), and Daechung lake sites {Chu-dong (C),Mun-ui (D), and dam (E)} from March to December.

은 더 다양하고, 높은 농도(최대 23.8 ng/L)로 검출되었다. Cho et al. (2009)은 금강의 2006년과 2007년동안(4회) PFOA와 PFOS 분석결과 0.9~13.8 ng/L로 검출되었으며, PFOA가 PFOS와 유사하거나 높은 농도로 검출되었다고 보고하였다. 또한, Kwon et al. (2015)은 영산강 수계에서 10종의 PFCs 모니터링 결과 PFOA, PFOS, PFHxS가 주로 검출되었으며, Senthilkumar et al. (2007)은 6종의 PFCs를 분석한 결과 주로 PFOA와 PFOS가 검출되었다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서도 PFOA와 PFOS가 주로 검출되어 수환경에서 주로 검출된다고 알려진 다른 연구 결과와 유사한 경향을 나타내는 것을 확인하였다(Ahrens 2011).

TBBPA 및 HBCDs의 브롬화난연제 분석결과, 본류, 추동, 문의 지점에서는 조사기간동안 정량한계 미만이었으며, 소옥천은 3월과 12월( $\Sigma$ BFRs; 6.6~7.5 ng/L)에, 댐앞 지점은 3

월( $\Sigma$ BFRs; 2.0 ng/L)에만 검출되어 금강수계의 브롬화난연제 오염은 미미한 것으로 판단되었다(Fig. 4, Supplementary data). 또한, 소옥천에서는 TBBPA, HBCD가 모두 검출되었지만, 땀알 지점에서는 TBBPA만 검출되었다. 국내에서는 하천수시료에서 HBCD 등의 브롬화난연제를 분석한 연구 결과가 보고되고 있지 않으나, 해수시료에서 TBBPA를 분석한 결과 불검출이었고(Han and Kong, 2015), 금강교, 미호천, 갑천하류의 퇴적물 시료에서 HBCDs가 0.34~4.32 ng/g-dw로 검출되었다(Kim et al., 2012).

따라서 본 연구에서는 수질시료 중 PFCs, BFRs, 살충제의 동시 전처리방법을 확립하고 금강수계에서의 모니터링을 수행한 결과 금강수계에서의 배경농도를 확보하였다. 또한, 이들의 검출농도는 시기별, 성분별 특성을 확인할 수 없었으며, 금강수계에 미치는 영향은 매우 미미할 것으로 생각된다.

## Literature Cited

- Ahrens, L. (2011) Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13:20-31.
- Cho, C. R., I. C. Eom, E. Kim, S. J. Kim, K. Choi, H. S. Cho and J. Yoon (2009) Evaluation of the level of PFOS and PFOA in environmental media from industrial area and four major river basin. *J. of the Korean Society for Environmental Analysis* 12(4):296-306.
- Dufková, V., R. Čabala and V. Ševčík (2012) Determination of C5-C12 perfluoroalkyl carboxylic acids in river water samples in the Czech Republic by GC-MS after SPE preconcentration. *Chemosphere* 87(5):463-469.
- Han, S. K. and C. S. Kong (2015) A study on exposure concentration and degradation characteristics of tetrabromobisphenol A in coast sea. *The Korean Society for Marine Environment & Energy Fall Symposium*. 198.
- Hao, C., M. R. Noesthedon, X. Zhao and D. Morse (2016) Liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of neonicotinoid pesticides and 6-chloronicotinic acid in environmental water with direct aqueous injection. *Anal. Chim. Acta* 925:43-50.
- Ichihara, M., A. Yamamoto, K. Takakura, N. Kakutani and M. Sudo (2014) Distribution and pollutant load of hexabromocyclododecane (HBCD) in sewage treatment plants and water from Japanese rivers. *Chemosphere* 110:78-84.
- Kissa, E. (2001) Fluorinated surfactants and repellents, Dekker, M., 2nd Eds; CRC Press: New York, USA.
- Kim, T. S., S. K. Shin, J. K. Oh and J. E. Park (2012) Study on distribution characteristics of brominated flame retardants in sediments. *Analytical Science & Technology* 25(4):242-249.
- Kumar, K. S. (2005) Fluorinated organic chemicals: A review. *Res. J. Chem. Environ.* 9(3):50-79.
- Kwon, B. G., C. S. Lim, H. K. Lim, S. H. Na, J. Kwon and S. Y. Chung (2015) Monitoring of perfluorinated compounds (PFCs) in the Yeongsan river water system. *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 37(5):303-311.
- Lau, C., J. L. Butenhoff and J. M. Rogers (2004) The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 198(2):231-241.
- Lee, S., S. Kim and G. H. Jeong (2014) Distribution characteristics of hexabromocyclododecanes in crucian carp and sediment from the major rivers. *Anal. Sci. Technol.* 27(6):321-332.
- Lee, D. H., I. Y. Chung, H. Lee, H. Kim, S. A. Park, I. K. Kim, Y. S. Do and W. Lee (2016) Analytical method for determination of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in water samples using solid-phase extraction and liquid-liquid extraction. *J. of the Korean Society for Environmental Analysis*. 19(2):80-89.
- Mamun, M. I. R., J. H. Park, J. H. Choi, H. K. Kim, W. J. Choi, S. S. Han, K. Hwang, N. I. Jang, M. E. Assayed, M. A. El-Dib, H. C. Shin, A. M. A. El-Aty and J. H. Shim (2009) Development and validation of a multiresidue method for determination of 82 pesticides in water using GC. *J Sep. Sci.* 32(4):559-574.
- Ministry of Environment (2011) Official method of perfluorinated compounds (PFCs) in water by LC/MSMS, ES 10374.1.
- Naile, J. E., J. S. Khim, T. Wang, C. Chen, W. Luo, B. O. Kwon, J. Park, C. H. Koh, P. D. Jones, Y. Lu and J. P. Giesy (2010) Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea. *Environ. Pollut.* 158:1237-1244.
- Naile, J. E., J. S. Khim, S. Hong, J. Park, B. O. Kwon, J. S. Ryu, J. H. Hwang, P. D. Jones and J. P. Giesy (2013) Distributions and bioconcentration characteristics of perfluorinated compounds in environmental samples collected from the water coast of Korea. *Chemosphere*. 90:387-394.
- Park, J. E., S. K. Kim, J. k. Oh, S. Y. Ahn, M. N. Lee, C. R. Cho and K. S. Kim (2012) Study on concentrations and mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in a wastewater treatment plant. *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 34(5):326-334.
- Rostkowski, P., N. Yamashita, I. M. K. So, S. Taniyasu, P. K. S. Lam, J. Falandysz, K. T. Lee, S. K. Kim, J. S. Khim, S. H. Im, J. L. Newsted, P. D. Jones, K. Kannan and J. P. Giesy (2006) Perfluorinated compounds in streams of the shihwa industrial zone and lake shihwa, South Korea. *Environ. Toxicol. Chem.* 25(9):2374-2380.
- Rural Development Administration (2017) National Institute of Agricultural Sciences, <http://pis.rda.go.kr/>.
- Seccia, S., P. Fidente, D. A. Barbini and P. Morrica (2005) Multiresidue determination of nicotinoid insecticide residues in drinking water by liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.*

- 553:21-26.
- Shin, M. Y., J. K. Im, Y. L. Kho, K. S. Choi and K. D. Zoh (2009) Quantitative determination of PFOA and PFOS in the effluent of sewage treatment plants and in Han river. *J. Env. Hlth. Sci.* 35(4):334-342.
- Son, H. J., Y. D. Hwang, H. S. Yoom, J. T. Choi and K. W. Kwon (2013) Detection of perfluorinated compounds (PFCs) in Nakdong river basin. *J. Kor. Soc. Environ. Eng.* 35(2):84-93.
- Valls-Cantenys, C. M. Scheurer, M. Iglesias, F. Sacher, H. J. Brauch and V. Salvadó (2016) A sensitive multi-residue method for the determination of 35 micropollutants including pharmaceuticals, iodinated contrast media and pesticides in water. *Anal. Bioanal. Chem.* 408(22):6189-6200.
- Ware, G. W. and D. M. Whitacre (2004) In *The pesticide book*, 6th ed.; MeisterMedia Worldwide: Willoughby, Ohio.
- Zhou, S. N., E. J. Reiner, C. Marvin, P. Helm, N. Rddell, F. Dorman, M. Misselwits, L. Shen, P. Crozier, K. MacPherson and I. D. Brindle (2010) Development of liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry for analysis of halogenated flame retardants in wastewater. *Anal. Bioanal. Chem.* 396:1311-1320.

## ● ..... ● 대청호와 금강유역 중 살충제, 과불화합물, 브롬화난연제의 모니터링

이혜리\* · 간종범 · 이보미 · 김소희 · 이준배<sup>1</sup> · 천세억

국립환경과학원 금강물환경연구소, <sup>1</sup>국립환경과학원 토양지하수연구과

**요 약** 본 연구에서는 수질 중 살충제(5종), 과불화합물(16종), 브롬화난연제(4종)의 LC-MS/MS기기분석법 및 동시전처리법을 확립하고, 금강분류, 소옥천, 대청호에서 모니터링을 수행하여 금강수계 중 이들 물질의 배경농도를 확보하고자 하였다. 이들 화합물은 고상추출법으로 전처리하고 LC-MS/MS로 분석하였으며, 내부표준법으로 정량하였다. 확립된 분석법을 이용하여 회수율 시험을 수행한 결과, 살충제의 회수율은 95.0~117.2%, 과불화합물은 19.7~135.0%, 브롬화난연제는 72.5~86.4%이었으며, 상대표준편차 15% 미만으로 나타났다. 그리고 7번 반복실험하여 얻은 방법검출한계는 살충제의 경우 3.0~3.7 ng/L, 과불화합물은 0.3~7.1 ng/L이었고, 브롬화난연제는 5.1~11.7 ng/L이었으며, 이들의 정량한계는 각각 9.0~11.0 ng/L, 0.9~21.4 ng/L, 15.4~35.0 ng/L이었다. 금강분류, 금강지류 중 가장 큰 소옥천, 대청호내 3지점(추동, 문의, 땀앞)에서 월 1회 모니터링을 한 결과, 살충제는 dinotefuran이 가장 많이 검출되었으며, 과불화합물 중에는 PFOA, PFHxA, PFHpA가 주로 검출되었다. 또한, 브롬화난연제는 3, 12월 시료(소옥천 및 땀앞)에서만 검출되어 금강수계의 BFRs의 오염도는 매우 낮았다. 결론적으로 살충제, 과불화합물, 브롬화난연제의 검출농도는 시기별, 지점별 특성을 확인할 수 없었지만, 금강수계 중 배경농도를 확보하였다.

**색인어** 과불화합물, 금강수계, 모니터링, 브롬화난연제, 살충제

● ..... ●









