

표적/비표적 분석기법을 활용한 극지 신규
환경오염물질 연대기 및 거동 연구

Study on historical record and environmental behavior of
emerging contaminants in polar environments using target and
non-target analysis



한양대학교



제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “국내 학·연 극지연구진흥프로그램(PAP사업)”에 관한 연구 “표적/비표적 분석기법을 활용한 극지 신규 환경오염물질 연대기 및 거동 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.



연구기관명 : 한양대학교

연구책임자 : 문 효 방

참여연구원 : 이성규 정윤선 이현경
임재은 목소리 박근한
이재원 최우식 이영선
김소이 조영은

요 약 문

| | | | |
|-----------------------------|---|-------------|----------------------|
| 연구목표 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 북극/남극 주상 퇴적물 및 빙하 시료를 이용한 유기오염물질의 연대기 및 신규 환경오염물질의 거동 이해 ▪ 1차년도: 극지 환경시료에 적용할 수 있는 표적/비표적 분석기법을 최적화하고, 최적화된 분석기법을 이용하여 극지에서 검출될 가능성이 높은 다양한 환경오염물질에 대하여 D/B를 구축하며, 신규오염물질의 선정함 ▪ 2차년도: 극지 주상퇴적물 및 빙하코어 뿐만 아니라 다양한 극지방의 다매체 시료를 이용하여 최적화된 분석기법을 적용하여 극지방 연대별/지역별 오염도를 조사하고 인벤토리를 구축하여 극지방 신규 환경오염물질을 제안함 ▪ 3차년도: 제안된 신규 환경오염물질에 대하여 정량분석기법을 개발하고 실제 시료에 적용하여 극지방 다매체 중에서의 잔류실태 모니터링 및 거동을 이해함 | | |
| 연구내용 | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 극지방 환경(퇴적물, 빙하) 시료에 적용할 수 있는 GC/Q-TOF(비행시간형 질량분석기) 비표적 분석기법 최적화: 전처리, 기기분석조건, 빅데이터 자료에 대한 통계 처리 기법 등 ▪ 극지연구소 내부 연구원과의 과제 협의를 통한 보관된 극지 시료 활용 및 시료 채취 계획 수립 ▪ 최적화된 비표적 분석기법을 주상시료(퇴적물, 빙하)에 적용하여 화학물질에 대한 인벤토리 작성: 화학물질 종류, 용도, 물리화학적 특징 등 ▪ 비표적분석기법을 이용하여 극지환경에 우선적으로 정밀한 조사가 필요한 신규오염물질로서 siloxanes과 유기인계난연제인 OPFRs로서 평가됨 ▪ 구축된 인벤토리를 이용하여 극지방 연대별 오염물질 연대기 조사: 지역별(남극/북극)별 비교 및 매체(퇴적물/빙하)별 비교 연구 ▪ 비표적 분석기법에서 검출/확인된 신규 환경오염물질(siloxanes, OPFRs)에 대한 표적 분석방법 개발: 전처리, 기기(GC/MS/MS)분석조건, 정도관리기법 등 ▪ 극지방 다매체(물, 대기, 퇴적물, 생물)에 대한 신규 환경오염물질의 잔류형태 및 축적 프로파일 분석을 통한 환경 중 거동 이해 | | |
| 기대효과 (응용분야 및 활용범위 포함) | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 남극/북극 환경에 대한 다양한 유기오염물질 인벤토리 구축 및 오염 역사 이해 ▪ 남극/북극을 위협하는 신규 환경오염물질에 대한 전 세계적 관심 촉구 ▪ 극지환경 우선관리 신규 유기오염물질 선정을 위한 과학적 시스템 구축 ▪ 극지방 해양환경 위해성 평가를 위한 기초 자료로 활용 가능 ▪ 상위 국제학술지 논문 게재를 통한 극지 환경오염 연구 주도권 확보 ▪ 연구결과를 북극이사회(AMAP/PAME), COMNAP, Stockholm Convention, SIOS 공유하여 규제대상 오염물질 선정에 기초자료 제공 | | |
| 중심어 | 비표적분석 북극 | 주상퇴적물 남극 | 신규 오염물질 비행시간질량분석기 |

S U M M A R Y

| | | | |
|---|---|----------------------------|---|
| Purpose | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Understanding the chronology of organic pollutants and the behavior of emerging contaminants from sediment and ice cores using target and non-target screening analysis ▪ 1st year: Optimized target and non-target analysis techniques applicable to polar environmental samples and establish D/B for various environmental contaminants and prioritize emerging contaminants ▪ 2nd year: Conduction of target and non-target screening analysis for surface sediments and core sediment, and multiple polar samples ▪ 3rd year: Development of quantitative analysis techniques for the proposed emerging contaminants and finally, understand the behavior of those contaminants in polar environments | | |
| Contents | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Optimization of non-target analytical techniques using GC/Q-TOF ▪ Establishing inventory of organic contaminants with optimized non-target analytical techniques to surface and core sediment samples ▪ Prioritize emerging contaminants including siloxaens and organophosphate flame retardants (OPFRs) in Arctic and Antarctic environments ▪ Chronological survey of contaminants by polar age using constructed inventory ▪ Development of quantification method for emerging contaminants with GC/MS/MS ▪ Understanding environmental behavior and bioaccumulation of emerging contaminants in Arctic and Antarctic environments | | |
| Expected Contribution (응용분야 및 활용범위 포함) | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Sharing inventory of legacy and emerging organic contaminants in Arctic and Antarctic environments ▪ Suggesting on global concerns in emerging contaminants threatened to Arctic and Antarctic environments ▪ Establishing the scientific decision system for prioritization emerging contaminants in Arctic and Antarctic environments ▪ Providing fundamental data applying for risk assessment of emerging contaminants in Arctic and Antarctic environments ▪ Promoting achievements for Korean polar research activities through scientific publications ▪ Communications with international authorities, such as the Arctic Council (AMAP/PAME), COMNAP, Stockholm Convention, and SIOS to prioritize emerging contaminants to protect Arctic and Antarctic environments | | |
| Keywords | Non-target Arctic | Sediment core Antarctic | Emerging contaminants Time-of-flight (TOF) |

C O N T E N T S

| | |
|--|----|
| S U M M A R Y | 3 |
| C O N T E N T S | 4 |
| Chapter 1 Introduction | 7 |
| Chapter 2 Current R&D Status in Korea and Other Nations | 11 |
| Chapter 3 R&D Implementation Contents and Results | 17 |
| Chapter 4 Degree of R&D Goal Achievement and Degree of Contribution to Outside Research Institute | 35 |
| Chapter 5 Application Plans of R&D Results | 37 |
| Chapter 6 References | 40 |



목 차

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 제 출 문 | 1 |
| 요 약 문 | 2 |
| S U M M A R Y | 3 |
| C O N T E N T S | 4 |
| 목 차 | 5 |
| 제 1 장 서론 | 7 |
| 1절. 연구개발의 필요성 | 7 |
| 1. 연구개발의 필요성 및 기존 연구의 문제점 | 7 |
| 2. 관련 연구동향 및 독창성 | 8 |
| 3. 연구의 중요성 | 9 |
| 2절. 연구목표 | 10 |
| 1. 연차별 정성적 연구개발목표 | 10 |
| 2. 연차별 정량적 연구개발목표 | 10 |
| 제 2 장 국내외 기술개발 현황 | 11 |
| 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 | 17 |
| 1절. 연구 추진 체계 | 17 |
| 2절. 연구 내용 | 17 |
| 3절. 연구 수행 방법 | 17 |
| 1. 극지 시료를 위한 비표적스크리닝분석기법 최적화 | 18 |
| 2. 극지/해양 환경오염물질 데이터베이스 구축 | 19 |
| 3. 극지 환경 연대별/지역별 환경오염물질 인벤토리 구축 | 20 |
| 4. 신규 유기오염물질의 극지 환경 내 거동 연구 | 21 |
| 4절. 연구 결과 | 23 |
| 1. 1차년도 연구결과 | 23 |
| 2. 2차년도 연구결과 | 26 |
| 3. 3차년도 연구결과 | 32 |
| 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 | 35 |
| 1절. 정성적 성과 달성도 | 35 |
| 2절. 정량 성과 달성도 | 35 |
| 3절. 인력양성 추진 내용 | 36 |
| 1. 연도별 목표대비 달성내역 | 36 |
| 2. 인력양성 달성 및 활용 실적 | 36 |
| 제 5 장 연구개발결과의 활용계획 | 37 |
| 1절. 활용방안 및 기대효과 | 37 |

| | |
|---------------------------|-----------|
| 1. 활용방안 | 37 |
| 2. 기대효과 | 37 |
| 3. 연구 종료 후 성과 창출 계획 | 37 |
| 2절. 추가 연구의 필요성 | 38 |
| 제 6 장 참고문헌 | 40 |



제 1 장 서론

1절. 연구개발의 필요성

1. 연구개발의 필요성 및 기존 연구의 문제점

- 극지환경에 다양한 종류의 유기오염물질이 검출되고 있으며, 이들은 북극 환경과 생태계에 악영향을 미치고 있음
- 북극협의회(Arctic Council) 워킹그룹인 북극환경 모니터링 및 평가(AMAP)에서는 북극의 대기와 다양한 생물체 내의 잔류성유기오염물질(POPs)과 수은(Hg) 모니터링을 통하여 북극 생태계 영향 평가를 위한 오염 자료를 생산하고 있음



그림 2. 북극환경 모니터링 및 평가(AMAP)에서 발간한 북극 내 잔류성유기오염물질(POPs) 모니터링 보고서(좌)와 북극 생물 시료 종류 및 채취 정점 정보(우)

- 전 세계 화학정보 데이터베이스를 관리하는 화학물질초록서비스(CAS)에 따르면 2017년 현재 1억3천만 종 이상의 화학물질이 존재하고 있으며, 신규 화학물질의 개발 및 등록은 점차 빠르게 증가하고 있는 추세이며, 우리나라도 최근 10년간 화학물질 사용량이 매우 빠르게 증가하고 있음

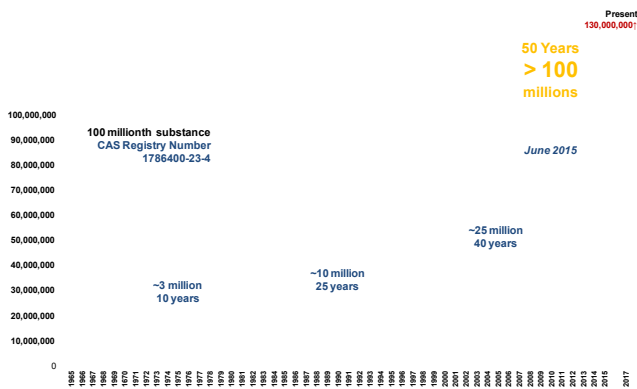


그림 3. 화학물질 초록서비스(CAS)에 등재된 화학물질의 증가 추세(좌), 우리나라 연도별 화학물질 사용량과 환경 중 배출량(우)

- 최근 급격히 증가하는 화학물질의 사용량을 감안하면 매우 다양한 신규 오염물질이 극지 환경으로 유입될 것으로 추정되며 이들 오염물질의 수, 종류, 형태, 거동에 대한 정보는 전무함
- AMAP에서도 이에 대한 관심을 가지고 다양한 신규 오염물질(eg. siloxanes, OPFRs 등)에 대한 모니터링을 일부 수행하고 있으며, 추가적으로 북극 우선 모니터링 유기오염물질 선정을 위한 과학적 방법으로 비표적 분석기법 도입의 필요성을 제안하고 있음
- 이와 같이 극지에는 다양한 종류의 유기오염물질의 잔류가 가능하지만, 시료 채취, 검출 기술, 대상 물질 선정의 어려움으로 인하여 극지 생태계를 위협하는 신규 오염물질 정보는 제한적임
- 비행질량분석기(Time of flight, TOF) 기반의 비표적 분석기법은 최첨단 환경 분석 기술로서 다양한 환경매체에 잔류하는 다양한(약 1000여개) 유기오염물질을 동시에 검출할 수 있는 기술임
- 기존의 극지 환경 연구는 북극을 중심으로 이루어지고 있으며, 대상물질의 오염도 및 생물 축적도 평가, 이동 경로(대기, 해양)를 추적하는 연구가 대부분임
- 남극과 북극의 주상 퇴적물과 빙하 시료에 대한 오염 연대기 연구가 일부 진행되었으나, 미량 금속과 일부 POPs (예: PCBs)로 제한되어 있으며, 연대별 다양한 신규 유기오염물질에 대한 정보는 전무함

2. 관련 연구동향 및 독창성

- 현재 극지 환경 오염물질관련 수행 중인 연구는 극지연구소, 한양대, 창원대가 공동연구를 수행 중에 있으며, 북극 환경 중 해수, 퇴적물, 슬러지 시료를 이용한 비표적 분석기법을 적용하는 연구임
- 본 연구에서 수행될 극지방 주상시료를 이용한 신규 유기오염물질 연대기 조사 연구는 현재의 공동연구에서 확립된 분석기법을 최적화하고, 남극/북극 환경에 유입된 다양한 종류의 유기오염물질에 대한 오염 역사를 파악할 수 있어 기존 과제와 뚜렷이 차별화됨
- 또한 극지연구소에서 수행 중인 주상시료(퇴적물, 빙하)를 활용한 연구 과제는 주로 화학물질 지시자(tracer)를 이용한 고기후·고환경 복원연구가 대부분임

- 남극/북극에서 채취된 주상 퇴적물/빙하 시료를 이용하여 다성분 유기오염물질을 표적/비표적 분석기법에 근거하여 오염 연대기를 파악하는 연구는 전 세계적으로 전무함

3. 연구의 중요성

- 남극/북극 환경에 유입된 환경오염물질의 분포 및 수준을 파악하고 오염역사를 파악하여 극지방 해양환경 위해성 평가를 위한 기초 자료로 활용 가능
- 극지환경 우선관리 신규 유기오염물질 선정을 위한 과학적 시스템 구축이 가능하고, 남극/북극을 위협하는 신규 환경오염물질에 대한 전 세계적 관심을 촉구할 수 있음
- 극지방 내에 존재하는 유기화학물질의 오염원 특성에 따라 산업 및 정책적인 규제를 위한 기초자료를 제공할 수 있음
- 첨단 분석장비(GC/Q-TOF)를 활용한 비표적 분석기법의 극지시료 적용은 극지연구의 저변을 확대하고 대학 내에서 극지 환경 전문 인력을 양성할 수 있는 기회임



2절. 연구목표

- 본 연구의 최종 목표는 북극/남극 주상 퇴적물 및 빙하 시료를 이용한 유기오염물질의 연대기 조사를 통한 극지방 내 신규 환경오염물질의 거동을 이해하는 것임
- 1차년도에는 극지 환경시료에 적용할 수 있는 표적/비표적 분석기법을 최적화하고, 최적화된 분석기법을 이용하여 극지에서 검출될 가능성이 높은 다양한 환경오염물질에 대하여 D/B를 구축하고, 우선 연구대상 신규오염물질을 결정함
- 2차년도에는 극지 주상퇴적물 및 빙하코어 뿐만 아니라 다양한 극지방의 다매체 시료를 이용하여 신규오염물질에 대한 최적화된 분석기법을 적용함
- 극지방 연대별/지역별 오염도를 조사하고 인벤토리를 구축하여 극지방 신규 환경오염물질을 제안함
- 3차년도에는 2차년도에서 제안된 신규 환경오염물질에 대하여 정량분석기법을 개발하고 실제 시료에 적용하여 극지방 다매체 중에서의 잔류실태 모니터링 및 거동을 이해함
- 본 연구를 수행하여 도출된 결과는 상위 국제학술지에 논문이 게재할 예정임
- 본 연구를 수행하기 위하여 총 10명 이상의 참여연구원을 투입할 것임
- 박사과정 및 석사과정 연구원이 투입되어 원활한 과제수행을 진행할 뿐만 아니라 극지방 환경 연구에 대한 실무적인 업무를 수행함으로써 극지연구에 대한 감각을 익혀 향후 극지 연구를 위한 인력 인프라에 큰 기여를 할 수 있을 것이라 판단됨

1. 연차별 정성적 연구개발목표

표 1. 연차별 정성적 연구개발목표

| 연차 | 정성적 연구개발목표 |
|------|------------------------------------|
| 1차년도 | 극지 환경시료에 대한 분석기법 최적화 |
| | 극지 오염물질 데이터베이스(D/B) 구축 및 신규오염물질 선정 |
| 2차년도 | 극지 환경오염물질의 연대별 오염도 조사 |
| | 극지 환경오염물질의 지역별 오염도 조사 |
| | 극지방 신규 환경오염물질 제안 |
| 3차년도 | 신규 오염물질 다매체 정량분석기법 개발 |
| | 극지 다매체 환경시료 중 신규 오염물질 정량분석 |
| | 신규 오염물질 거동 이해 |

2. 연차별 정량적 연구개발목표

표 2. 연차별 정량적 연구개발목표

| | 국외논문 | 국내논문 | 특허출원 | 기타 |
|------|------|------|------|----|
| 1차년도 | 0 | 0 | 0 | - |
| 2차년도 | 1 | 0 | 0 | - |
| 3차년도 | 1 | 0 | 0 | - |
| 총계 | 2 | 0 | 0 | - |

제 2 장 국내외 기술개발 현황

- NTSA 기법은 유해화학물질의 우선 모니터링 대상물질 선정을 위한 방법론으로 사용할 수 있을 뿐만 아니라 유기오염물질의 거동 및 대사체 연구를 포함한 다양한 연구 목적으로 사용할 수 있는 최신의 연구 기법임. 그러나 국내에서는 NTSA기법을 활용한 연구가 매우 제한적임. 국외의 경우에도 일부 그룹에서 비행시간질량분석기(TOF)를 활용하여 non-target screening 연구를 진행하고 있음
- Diaz et al. (2013)는 액체크로마토그래피/사중극자 비행시간질량분석기(UHPLC/Q-TOF)를 이용하여 하수, 인체 소변, 음식 시료에 대하여 비표적스크리닝 분석기법(NTSA)를 적용하였다. 대상 화합물로는 다양한 유기화합물과 금지된 약물류 등에 대하여 수행하였으며, 시료 전 처리에는 HLB카트리지를 이용한 고상추출법(SPE)을 사용하여 추출 및 정제를 진행하였다. 전체적인 NTSA를 진행하기 위한 절차를 아래 그림 3과 같이 나타내어 진행하였다. 전처리된 시료는 Post-target, Non-target screening으로 나뉘어 자료를 해석하였다. 디컨볼루션기법을 적용하였고 검출된 물질에 대해서는 정성자료를 목록화 하였다. 상용화된 표준물질이 있는 경우 NTSA를 통해 파악된 물질에 대하여 직접 확인하였고, Non-target contaminants의 경우 목록화 검색등을 통해서 대상물질을 규명하는 작업을 수행하였다.



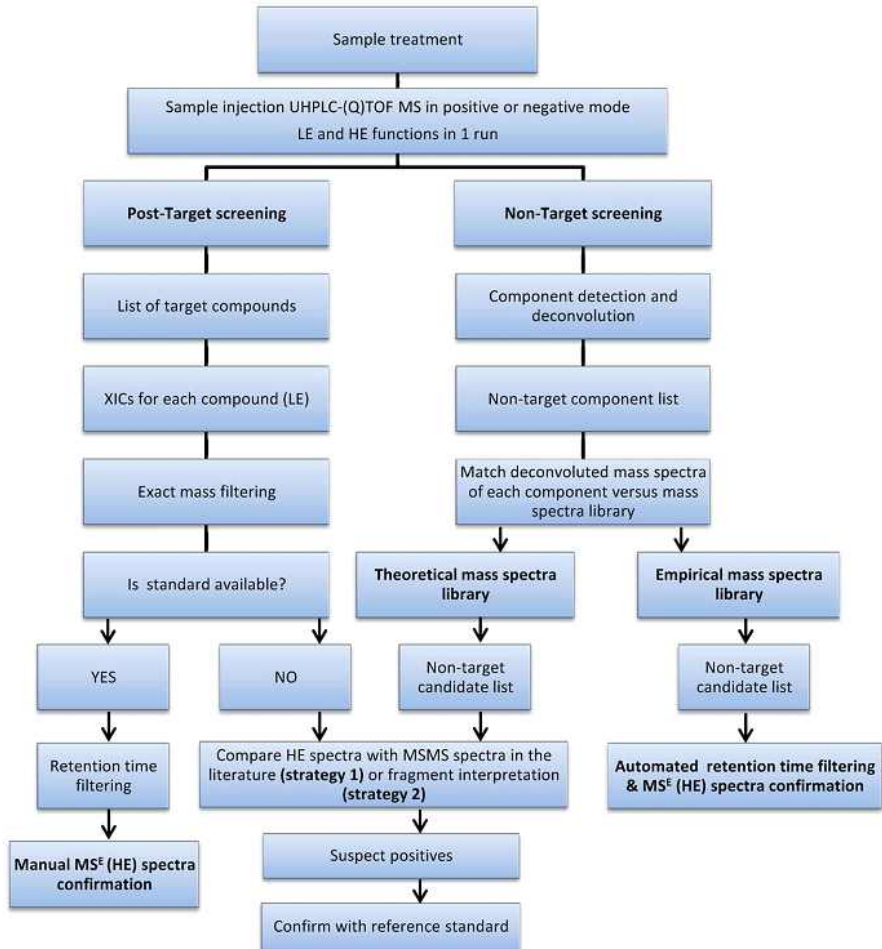


그림 4. 전체적인 스크리닝 방법의 절차도(Diaz et al., 2012)

○ Muller et al. (2011)는 액체크로마토그래피/사중극자 비행시간질량분석기(HPLC/Q-TOF)를 이용하여 지하수 및 정수 시설에서 처리된 물시료에 대하여 비표적스크리닝 분석기법(NTSA)를 적용하였다. 시료 전처리에는 Isolute ENV+카트리지를 이용한 고상추출법(SPE)을 사용하여 추출 및 정제를 진행하였다. NTSA기법을 적용하여 채취한 물시료에 대해서 아래 그림 4와 같이 Non-target screening을 진행하였다. 시간 및 장소를 다르게 채취한 물시료에 대하여 진행하였으며(그림 5), 유해화학물질의 발생원을 추적하는 목적으로 NTSA기법을 활용하였다.

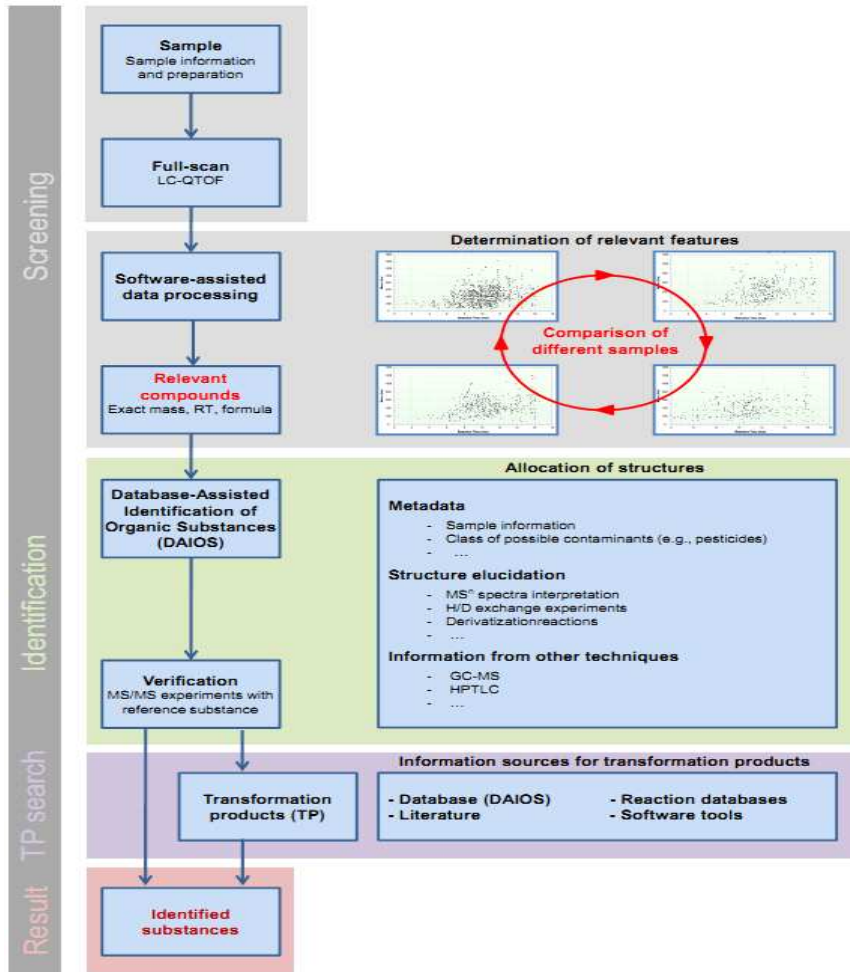


그림 5. Non-target screening을 위한 절차도(Muller et al., 2011)

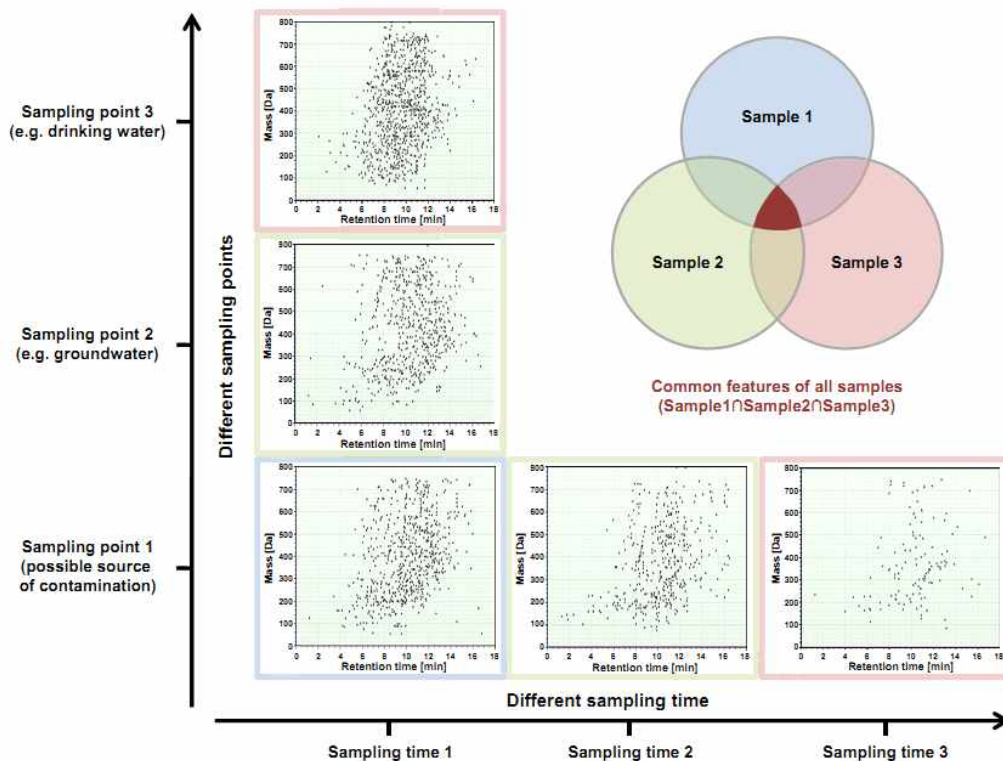


그림 6. 물시료의 시공간적 분포에 대한 벤다이어그램(Muller et al., 2011)

- Hernandez et al. (2011)는 액체크로마토그래피/사중극자 비행시간질량분석기(UHPLC/Q-TOF)를 이용하여 하수시료에 대하여 비표적스크리닝 분석기법(NTSA)를 적용하였다. 대상 화합물로는 약물류 및 그 대사체에 대한 총 76여종에 대하여 수행하였다. 시료 전처리는 Oasis MCX카트리지를 사용한 고상추출법(SPE)을 사용하여 추출 및 정제를 진행하였으며, MeOH를 용매로 사용하였다. NTSA기법을 활용하여 대상 시료 중의 약물류에 대하여 광범위한 screening을 진행하였으며, 다양한 종류의 약물류에 대하여 검출하였다.
- Portoles et al. (2014)는 기체크로마토그래피/사중극자 비행시간질량분석기(GC/Q-TOF)를 이용하여 시중에 판매하는 과일 및 채소에 대하여 비표적스크리닝 분석기법(NTSA)를 적용하였다. 대상 물질로는 132종의 농약류에 대해서 진행하였으며, 시료 전처리에는 QuEChERS방법을 사용하였으며, 추출에 사용한 용매는 acetonitrile을 이용하였다. 대상 물질에 대한 library 작업을 먼저 진행한 후, NTSA를 수행하였다.
- Portoles et al. (2014)는 기체크로마토그래피/비행시간질량분석기(GC/TOF)를 이용하여 지하수 시료에 대하여 비표적스크리닝 분석기법(NTSA)를 적용하였다. 대상 물질로는 농약류, PAHs, 개인기호품 등에 대해서 진행하였으며, 시료 전처리에는 HLB카트리지를 사용한 고상추출법(SPE)을 사용하였으며, 추출에 사용한 용매는 MeOH을 이용하였다. 대상 물질에 대한 library 작업을 먼저 진행한 후, 디컨볼루션 등의 기법을 활용하여 NTSA를 수행하였다.
- Zhang et al. (2014)는 기체크로마토그래피/사중극자 비행시간질량분석기(GC/Q-TOF)를 이용하여 시중에서 판매하고 있는 과일에 대하여 비표적스크리닝 분석기법(NTSA)를 적용하였다. 대상 물질로는 165종의 농약류에 대해서 광범위한 screening을 진행하였다. 시료는

Blending하여 acetonitrile을 용매로 사용하였다. 그림 6와 같은 절차로 디컨볼루션기법, 데이터베이스 검색 등의 기법을 활용하여 NTSA를 수행하였다.

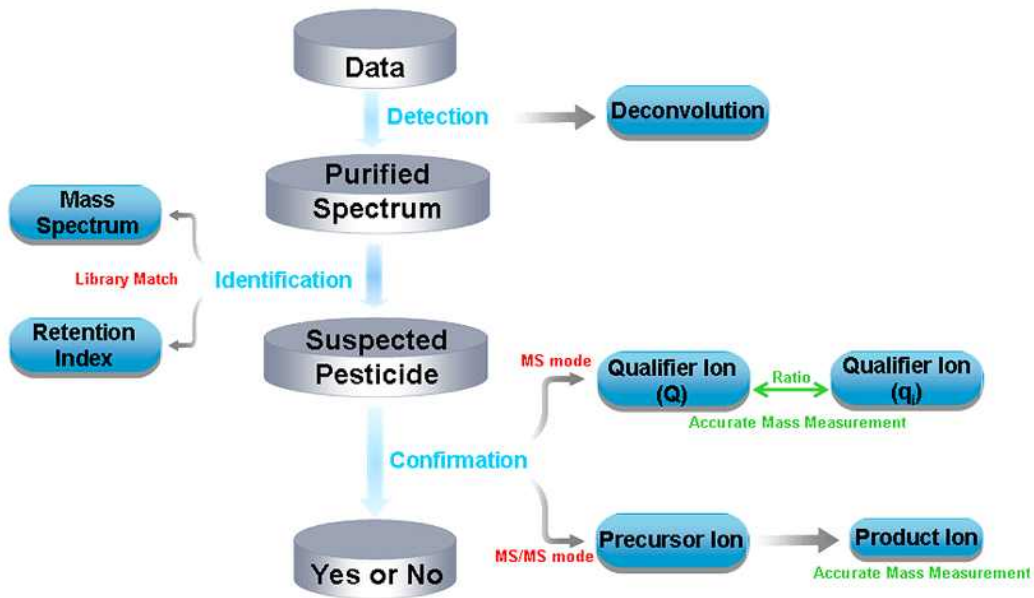


그림 7. GC/Q-TOF를 활용한 NTSA 절차도(Zhang et al., 2014)

- Hernandez et al. (2015)는 액체크로마토그래피/사중극자 비행시간질량분석기(UHPLC/Q-TOF)와 기체크로마토그래피/사중극자 비행시간질량분석기(GC/Q-TOF)를 동시에 활용하여 이용하여 지하수 및 표층수 시료에 대하여 광범위한 비표적스크리닝 분석기법(NTSA)를 적용하였다. 대상 화합물로는 LC의 경우 1600여종의 화학물질, GC의 경우 280여종의 화학물질류에 대하여 수행하였다. 시료 전처리는 Oasis HLB카트리지를 사용한 고상추출법(SPE)을 사용하여 추출 및 정제를 진행하였으며, MeOH를 용매로 사용하였다. 액체 및 기체크로마토그래피를 동시에 활용하여 광범위한 screening이 시도되었으며, 물시료 중 매우 다양한 오염물질에 대한 연구가 최신의 장비와 분석기법으로 가능해졌다는데 큰 의미가 있다.



제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1절. 연구 추진 체계

극지방 환경시료 비표적 분석기법 최적화

전처리 기법 최적화

TOF 조건 최적화

자료 처리 기법 개발

해양 오염물질 데이터베이스 구축 (표준물질, 제품 함유 물질, (합성) 대사체)

표적·비표적 스크리닝 분석기법 적용 연구

연대별 오염도 조사

- 주상퇴적물/빙하코어
- 오염물질 인벤토리 구축
- 오염 연대기 조사
- 신규 환경오염물질 파악

지역별 오염도 조사

- 퇴적물/생물
- 오염물질 인벤토리 구축
- 해역별 오염도 조사
- 환경오염물질 거동 파악

그림 8. 연구 추진 체계

2절. 연구 내용

- 극지방 환경시료 적용을 위한 표적/비표적 분석기법 최적화
- 표적/비표적 분석기법을 이용한 극지 주상 퇴적물에 대한 유기화학물질 인벤토리 구축 및 오염 프로파일 조사
- 극지 환경 중 환경오염물질의 연대별/지역별 오염 역사 조사
- 표적 분석기법을 이용한 극지 환경 중 신규 환경오염물질의 거동 이해

3절. 연구 수행 방법

- 비행시간형 질량분석기(GC/Q-TOF)를 이용하여 극지방 환경(퇴적물, 빙하) 시료에 적용할 수 있는 비표적 분석기법을 최적화함
- 분석기법 최적화에는 전처리, 기기분석조건, 빅데이터 자료에 대한 통계 처리 기법 등이 포함됨
- 선행연구 조사(문헌조사)를 통하여 극지방 환경 중 나타나는 다양한 종류의 환경오염물질과 현재 해양환경으로 유입이 많이 되어 극지방 환경에도 잔류할 가능성이 높은 환경오염물질을

조사함

- 최적화된 분석기법을 이용하여 조사된 다양한 환경오염물질의 표준물질을 이용하여 극지방 환경시료에 대하여 표적분석을 수행하기 위한 데이터베이스(In-house library)를 구축함
- 극지고환경 연구부에서 보유하고 있는 남극지역 코어시료를 활용하여 분석 수행
- 북극/남극 지역의 추가적인 주상시료 및 환경시료 채취를 위하여 실제 현장(북극/남극) 조사를 수행하기 위한 협의를 진행
- 최적화된 비표적 분석기법을 주상시료(퇴적물, 빙하)에 적용하여 연대별 오염도를 조사하고 화학물질에 대한 인벤토리를 작성함
- 구축된 인벤토리를 이용하여 극지방 연대별 오염물질 연대기 조사: 지역별(남극/북극)별 비교 및 매체(퇴적물/빙하)별 비교 연구 수행
- 비표적 분석기법에서 검출/확인된 신규 환경오염물질에 대한 표적 분석방법 개발: 전처리, 기기(GC/MS/MS)분석조건, 정도관리기법 등
- 극지방 다매체(물, 대기, 퇴적물, 생물)에 대한 신규 환경오염물질의 잔류형태 및 축적 프로파일 분석을 통한 환경 중 거동 이해

1. 극지 시료를 위한 비표적스크리닝분석기법 최적화

- 본 연구의 핵심 기술은 첨단분석장비(GC/Q-TOF)를 활용한 비표적스크리닝분석기법을 개발하여 극지환경에 잔류하는 다양한 오염물질을 찾아내고 이들 물질의 정보를 D/B화하여 활용하는 것임
- 비표적스크리닝분석기법과 관련된 선행연구 조사를 통해 극지방 해양환경에 잔류하는 유기오염물질을 파악하고 다양한 전처리 및 기기분석 조건을 검토하여 본 연구의 기법개발에 활용함
- 본 연구팀의 선행연구결과 다매체 해양시료에서 전처리, 기기분석 기법을 최적화하였으나, 시료량, 매체간섭효과 제거를 위한 정제과정 등에서 문제점(시료 추출량, 정제과정 중 손실 등)이 발견됨

| 극지방 환경시료 | 기기분석기법 확립 | 전처리기법 확립 | 자료처리기법 최적화 |
|------------------|-----------------------|--------------|----------------|
| Seawater/Ice/Air | GC condition | Pretreatment | Deconvolution |
| Core sediment | TOF condition | Extraction | Mass spectrum |
| Biota | Establish Database | Clean-up | Retention time |

극지방 환경시료에 대한 표적·비표적 스크리닝 분석기법 최적화

그림 9. 해양환경 시료에 대한 비표적스크리닝분석기법 확립 절차도

- 비표적스크리닝분석기법을 적용한 후 분석된 다양한 환경오염물질을 정성하기 위해 필요한 자료 처리에 대한 방법론을 확립하도록 하며, 검출된 물질을 정확하게 판별하는 자료 처리 방법과 기준(구조 형태, 이온 조각 유사성 등)을 확립하도록 함

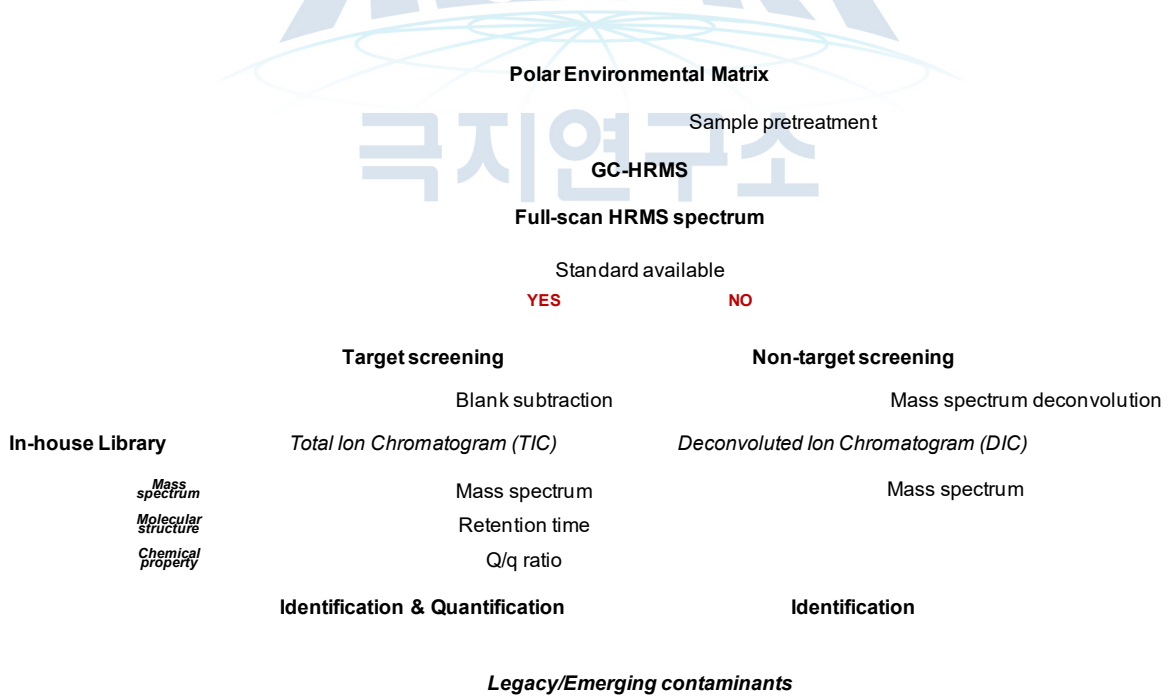


그림 10. GC/Q-TOF를 이용한 표적·비표적스크리닝분석기법 및 자료처리 절차도(안)

2. 극지/해양 환경오염물질 데이터베이스 구축

- 전 세계 문헌 조사를 통하여 극지방 환경에 잔류할 가능성이 높은 약 200여종의 각 개별 오

염물질에 대한 표준물질을 구매하여 확립된 GC/Q-TOF 조건에 근거하여 개별 물질의 정보 (머무름시간, 개별 질량 스펙트럼, 구조, 분자량, CAS번호, 물리화학적인 특성 등)를 D/B로 구축하여 향후 연구에 활용

- 새롭게 대두되는 신규 오염물질은 지속적으로 데이터베이스를 확대하며, 비표적스크리닝 분석기법에 의해 검출될 극지 환경 및 대사체도 추가하여 극지 환경오염물질의 정보를 확대해 나가도록 함

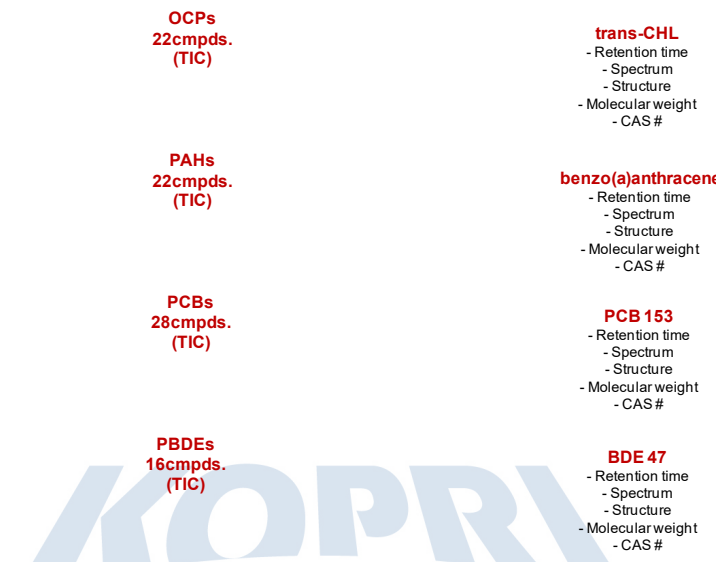


그림 11. 현재까지 구축된 잔류성유기오염물질 데이터베이스 구축 예시(약 90여종)

3. 극지 환경 연대별/지역별 환경오염물질 인벤토리 구축

- 환경 매체는 장기간에 걸쳐 다양한 오염물질에 노출되며, 노출 후에도 매체 내에서의 변환/대사과정을 통해 다성분의 원물질 혹은 대사물질이 잔류하게 되어 해양생태계 및 인간에 악영향을 끼침
- 단면적인 오염물질 분석은 오염물질과 해양생태계의 건강도를 평가함에 있어 직접적인 상관성이 없을 수도 있음(예: 독성 오염물질 농도와 생물 독성평가 실험의 결과 상이)
- 극지방(북극/남극) 주상퇴적물 및 빙하코어 시료를 이용하여 표적/비표적 스크리닝 분석기법을 적용하여 전반적인 환경오염물질을 파악하고, 오염물질의 인벤토리를 구축함
- 다양한 극지방 연구해역에서 채취된 다매체 환경시료(대기, 해수, 퇴적물, 생물 등)에 대하여 표적/비표적 스크리닝 분석기법을 적용하여 오염물질 인벤토리를 작성하고 지역별 오염도를 파악함
- 실제로 하나의 극지 환경 시료는 약 2000여개 이상의 화학물질을 함유하고 있으며, 기존 연구는 약 100여종의 물질만을 대상으로 진행되고 있어, 충분한 오염 정보를 주지 못하므로, 이를 위해 비표적스크리닝분석기법을 적용하여 unknown compounds에 대한 정성과 향후 정량 분석을 추진할 것임

그림 12. 해양 퇴적물 비표적스크리닝분석기법 적용에 의한 예시

4. 신규 유기오염물질의 극지 환경 내 거동 연구

- 비표적스크리닝분석기법을 적용하면 극지 환경에 잔류하는 환경오염물질의 노출 정보를 알 수 있으며, 이들 중 물질의 물리·화학적 특성을 고려하여 극지환경에 지속적으로 영향을 줄 가능성이 높은 물질을 신규 오염물질로 판정하여 GC/MS/MS로 정량분석을 수행함
- 선정된 물질에 대한 분석방법을 개발하여 대상 물질의 극지환경 오염도 조사, 오염 경로 조사, 오염 연대기 조사 등을 통하여 환경 내 거동을 이해하도록 함
- 정성, 정량 분석 등을 통하여 극지 환경 및 생태계에 영향을 미칠 수 있는 특성을 가진 오염 물질을 신규 오염물질로서 제안하며 이는 새로운 물질에 대한 전 세계적인 이슈를 가질 수 있을 것임
- 특히 극지방의 주상퇴적물 및 해빙코어 시료 등을 이용하여 수천 년 전, 산업혁명 이전과 이후를 구별하는 paleo-environmental chemistry 개념의 오염물질 연대기를 비표적스크리닝분석 기법으로 적용하여 다양한 오염물질의 고해양학 측면에서의 접근도 가능할 것임

0 cm
5 cm
10 cm
15 cm
20 cm
25 cm
30 cm
35 cm
40 cm
45 cm
50 cm
55 cm
60 cm
65 cm
70 cm
75 cm
80 cm
85cm

그림 13. 주상퇴적물에 비표적스크리닝 분석기법을 적용하여 환경오염물질에 대한 인벤토리 구축의 예시(좌)와 이를 통해 제안된 신규 오염물질(실록산)의 주상퇴적물 오염연대기 연구 결과예시(우)

KOPRI
극지연구소

4절. 연구 결과

1. 1차년도 연구결과

가. 극지시료를 위한 비표적스크리닝분석기법 최적화

- 본 연구의 핵심 기술은 첨단분석장비(GC/Q-TOF)를 활용한 비표적스크리닝분석기법을 개발하여 극지환경에 잔류하는 다양한 오염물질을 찾아내고 이들 물질의 정보를 D/B화하여 활용하는 것임
- 비표적스크리닝분석기법과 관련된 선행연구 조사를 통해 극지방 해양환경에 잔류하는 유기오염물질을 파악하고 다양한 전처리 및 기기분석 조건을 검토하여 본 연구의 기법개발에 활용하였음(표 5)
- 본 연구팀의 선행연구결과 다매체 해양시료에서 전처리, 기기분석 기법을 최적화하였으나, 시료량, 매체간섭효과 제거를 위한 정제과정 등에서 문제점(시료 추출량, 정제과정 중 손실 등)을 해결하였음
- 또한 다성분 환경오염물질에 대한 정량분석기법을 도입하여 향후 극지방에 존재하는 다양한 환경오염물질에 대한 농도수준을 파악할 수 있으며, 동시에 환경적인 거동을 이해 할 수 있을 것이라 사료됨
- 특히 첨단 분석 장비인 비행시간 질량분석기를 기체크로마토그래피와 연동하여 극지 환경 시료에 존재하는 극미량의 오염물질을 검출하려는 분석방법을 개발하였음



표 3. 정량분석 및 다성분 동시 전처리 관련 선행연구 문헌조사 결과

| Instrument | Matrix | Target compound | Extraction | Clean-up | Surrogate | ISTD | Reference |
|----------------------|--|--|---|---|---|--|-----------------------------|
| GC-Q/TOF LC-Q/TOF | - Ground water - Surface water - Waste water | -280 compounds (GC) -1600 compounds (LC) | Oasis HLB cartridge | | | | Hernández et al. (2015) |
| GC-MS/MS LC-Q/TOF | -Fish tissue (10 g) -Breast milk (3 g) | -51 compounds (GC) -26 compounds (LC) | Vortex (30 sec) Shake (1 min) ACN (10 mL)+MgSO ₄ (4 g)+NaCl(1 g) Centrifuge | For GC, Z-Sep (50 mg) MgSO ₄ (150 mg) For LC, Captiva ND lipid | For GC, 6 labelled compounds For LC, 8 labelled compounds | For GC, 13C-PCB 141 For LC, Diuron-d6 | Baduel et al. (2015) |
| GC-Q/TOF LC-Q/TOF | House dust (0.1 g, N=38) | -76 compounds (GC) -56 compounds (LC) | Sonication -HEX:ACE (3:1, 3 mL) -ACE (3 mL) Centrifuge | | For GC, 9 labelled compounds For LC, 16 labelled compounds | For GC, DBOFB | Moschet et al. (2018) |
| GC-TOF | Bee (2 g) | | Shaking ACN (5 mL) MgSO ₄ (2 g) NaCl (0.5 g) Trisodium citrate (0.5 g) Centrifuge | PSA (125 mg) Z-Sep (125 mg) MgSO ₄ (750 mg) | Triphenyl phosphate | | Hakme et al. (2017) |
| GCxGC-TOF | Sludge (1 g) | | PLE | GPC | Phenanthrene-d10 | 13C-PCB 97 13C-PCB 188 | Veenaas et al. (2018) |
| UPLC-Q/TOF | Tap water (500 mL) | -PAHs (17 compounds) -Alkyl-PAHs (4 compounds) | Oasis MAX cartridge MeOH (6 mL) Ethyl Acetate (12 mL) HEX:DCM (2:1, 6 mL) | | Phenanthrene-d10 Chrysene-d12 | | Wang et al. (2016) |
| LC-TOF | -Seawater -Sediment -Biota | Antibiotics -Oxytetracycline -Flumequine -Florfenicol | Oasis HLB cartridge | | Flumequine-(1,2-carboxy-13C3) | | González-Gaya et al. (2018) |
| LC-HRMS | River water (1 L) | 189 compounds | Oasis HLB (200 mg) Isolute ENV+ (150 mg) Strata-X-AW (100 mg) Strata-X-CW (100 mg) | | 5 labelled compounds | | Park et al. (2018) |

나. 극지/해양 환경오염물질 데이터베이스(D/B) 구축

○ 최근 5년간 발표된 전 세계 문헌 조사를 통하여 극지방 환경에 잔류하고 있는 기존 및 신규 환경오염물질의 종류를 파악하였고, 각 개별 오염물질에 대한 표준물질을 구매하여 확립된 GC/Q-TOF 조건에 근거하여 개별 물질의 정보(머무름시간, 개별 질량 스펙트럼, 구조, 분자량, CAS번호, 물리화학적인 특성 등)를 D/B로 구축하였음

| 현장시료기반(HYU) | 문헌조사기반(연구논문) | 문헌조사기반(AMAP) |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ Legacy contaminants - Old-POPs : PCBs - PAHs ▪ Emerging contaminants - OPFRs - Siloxanes - Phthalates | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Legacy contaminants - Old-POPs : OCPs, PCBs, PCDD/Fs - New-POPs : PBDEs, PFASs, HBCDs, SCCPs, Endosulfans, PCNs - PAHs ▪ Emerging contaminants - BFRs (NBFRs) - CFRs (DP) - OPFRs - Siloxanes - Phthalates | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Legacy contaminants - Old-POPs - New-POPs - PAHs ▪ Emerging contaminants - BFRs (NBFRs) - CFRs (DP) - OPFRs - Siloxanes - Phthalates - Chlorinated paraffins - Plastics and microplastic |

그림 14. 데이터베이스(D/B) 구축을 위한 극지 환경 신규 오염물질 선정 및 분류

표 4. 구축된 극지 신규 환경오염물질 데이터베이스(D/B)

| PCNs | CLBz | DPs | NBFRs | OPFRs | Phthalates | Siloxanes | SMCs | BUVSs |
|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|------------|
| PCN 2 | 123-CHB | anti-DP | ATE | TMP | DMP | D5 | HHCB | UV-P |
| PCN 6 | 124-CHB | syn-DP | PBT | TiPP | DEP | D6 | AHTN | UV-9 |
| PCN 13 | 135-CHB | | PBEB | TEP | DiPrP | D7 | MX | UV-234 |
| PCN 27 | 1234-CHB | | DPTE | TPrP | DAIP | L4 | MM | UV-320 |
| PCN 28 | 1235-CHB | | HBB | TBP | DnPrP | L5 | MK | UV-326 |
| PCN 36 | 1245-CHB | | HCDBCO | TCP | DnBP | L6 | | UV-327 |
| PCN 46 | PeCB | | BTBPE | TCEP | DiBP | L7 | | UV-328 |
| PCN 48 | | | BEHTBP | TPeP | DnPeP | L8 | | UV-329 |
| PCN 49 | | | EHTBB | TDCPP | BBzP | L9 | | |
| PCN 50 | | | | TPhP | DnHxP | L10 | | |
| PCN 52 | | | | TBOEP | DiHpP | L11 | | |
| PCN 53 | | | | EHDPP | DEHP | L12 | | |
| PCN 63 | | | | TEHP | DnOP | L13 | | |
| PCN 66 | | | | CDP | DCHP | L14 | | |
| PCN 69 | | | | ToCP | ATBC | L15 | | |
| PCN 72 | | | | TmCP | DEHA | L16 | | |
| PCN 73 | | | | TpCP | DEHT | L17 | | |
| PCN 75 | | | | TIPPP | DINCH | L18 | | |
| | | | | | TOTM | L19 | | |
| | | | | | | L20 | | |
| 18 ea | 7 ea | 2 ea | 9 ea | 18 ea | 19 ea | 20 ea | 5 ea | 8ea |

○ 새롭게 대두되는 신규 오염물질은 지속적으로 데이터베이스를 확대하며, 비표적스크리닝 분석기법에 의해 검출될 극지 환경 및 대사체도 추가하여 극지 환경오염물질의 정보를 확대해 나가도록 함

2. 2차년도 연구결과

가. 극지 환경 시료 확보 및 채취

○ 극지 환경 시료 중 신규 환경오염물질을 분석하기 위하여 연대별 시료(주상퇴적물) 및 지역별 환경 시료를 아래 표 7과 같이 확보하였음. 남극 세종기지 시료의 경우 직접 현장 조사를 통해 다양한 매체(해수, 담수, 하수처리장 방류수, 토양, 대기)의 환경시료를 확보하였음

표 5. 확보된 극지 환경 시료 목록

| 시료채취지역 | | 시료종류 | 시료 개수 | 비고 |
|--------|--------------|----------|-------|--------------------|
| 서북극 | 버포트해메켄지트로프해역 | 주상퇴적물 | 16 | 43 cm 코어 시료 |
| 남극 | | 저서동물 | 9 | 멍게, 해삼, 조개, 불가사리 |
| | | 어류 | 3 | 남극대구근육부 |
| | | 펭귄 | 5 | 턱끈, 아델리펭귄 간(Liver) |
| | | 조류 | 1 | 스쿠아 간(Liver) |
| | | 표층퇴적물 | 3 | 마리안소만, 맥스웰베이 |
| 남극 | 마리안소만 | 해수 | 5 | 2018년 12월 현장조사 |
| | 현대호, 세종호 | 담수 | 2 | 2018년 12월 현장조사 |
| | 세종기지 WWTP | WWTP 방류수 | 1 | 2018년 12월 현장조사 |
| | 기지인근, CZO 정점 | 토양 | 6 | 2018년 12월 현장조사 |
| | 기지인근, CZO 정점 | 대기 | 3 | 2018년 12월 현장조사 |

○ 확보된 극지 환경시료 및 생물시료의 사진 및 남극 세종과학기지에서 대기시료를 채취하는 현장사진을 아래 그림 15에 나타내었음



그림 15. 확보된 극지 환경시료 사진 및 채취 현장 사진

나. 극지 환경오염물질의 연대별 오염도 조사

- 연대별 시료: 극지연구소 고해양연구부 김정현박사팀과 협의하여 기확보된 서북극 버포트해 (Beaufort Sea) 메켄지 트로프(Mackenzie Trough) 해역에서 채취한 주상퇴적물 시료를 확보 하였음
- 주상퇴적물(코드명:ARA08C02-2BC)은 43cm의 깊이까지 채취되었으며, 약 3cm의 간격으로 나뉘어져 총 16개의 시료로 구성되어 있음
- 확보한 극지방 연대별 시료에 대하여 1차년도에 기 확립한 전처리 및 기기분석기법을 적용 하여 비표적 분석기법을 수행함

- 데이터 처리를 통하여 분석된 시료에 대한 환경오염물질 인벤토리 구축 및 오염물질 프로파일 조사를 진행함
- 서북극 주상퇴적물에 대한 비표적 분석결과 검출된 물질의 수를 아래 표 8에 나타내었음
- NIST D/B와 물질이 확인된 수는 평균 357개로 나타났으며, 주상퇴적물의 깊이에 상관없이 일정한 경향을 나타내었음

표 6. 서북극 주상퇴적물에 대한 비표적 분석결과 검출된 물질의 수

| 서북극주상퇴적물 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | Ave |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Identified compounds (Matched with NIST) | 337 | 339 | 326 | 371 | 363 | 352 | 354 | 382 | 342 | 350 | 367 | 353 | 374 | 353 | 373 | 375 | 357 |
| Unknown compounds | 3313 | 3053 | 3124 | 3283 | 3131 | 3246 | 3246 | 3492 | 3172 | 3378 | 3347 | 3235 | 3364 | 3269 | 3341 | 3315 | 3269 |
| Total compound | 3650 | 3392 | 3450 | 3654 | 3494 | 3598 | 3600 | 3874 | 3514 | 3728 | 3714 | 3588 | 3738 | 3622 | 3714 | 3690 | 3626 |

다. 극지 환경오염물질의 지역별 오염도 조사

- 지역별 시료: 본 연구 사업에서 2018년 동계 남극 세종과학기지에 현장조사를 통해 남극 환경시료(해수, 퇴적물)를 각 7지역에서 채취하였음
- 기지 주변 환경뿐만 아니라 인간 활동의 영향을 최소화한 환경에 이르기까지 다양한 남극 지역에 대한 시료를 확보하였음
- 생물시료의 경우 국내 여러 연구진들과의 협의를 통해 남극에서 채취된 시료(총 18종)를 확보하였음
- 확보한 남극 생물시료의 경우 저서동물류(benthos) 9종, 어류(fish) 3종, 펭귄시료 5종, 스쿠아시료 1종이 포함됨
- 확보한 극지방 지역별 시료에 대하여 1차년도에 기 확립한 전처리 및 기기분석기법을 적용하여 비표적 분석기법을 수행함
- 우선적으로 진행한 표적분석 결과, 대상물질의 농도를 아래 그림 16에 나타내었음. 표적분석 결과, 다매체에서 Siloxanes, OPFRs, PAHs, Phthalates가 검출되었음을 확인함

그림 16. 남극 다매체 환경시료에서의 표적 분석결과 신규 오염물질의 농도

- 표적분석 결과, 물과 퇴적물, 생물시료에서 검출된 대상오염물질의 오염패턴을 그림 17에 나타내었음. Siloxanes의 경우 세부적으로 D5-D7, L4-L10까지 총 10종이 주로 검출되었으며, 모든 매체에서 가장 우세하게 분포하고 있었음. OPFRs의 경우 TMP, TEP, TBP, TCPP, TPhP, TBOEP의 총 6종이 검출되었으며, PAHs는 7종, PHthalates는 3종이 주로 검출됨을 확인할 수 있었음

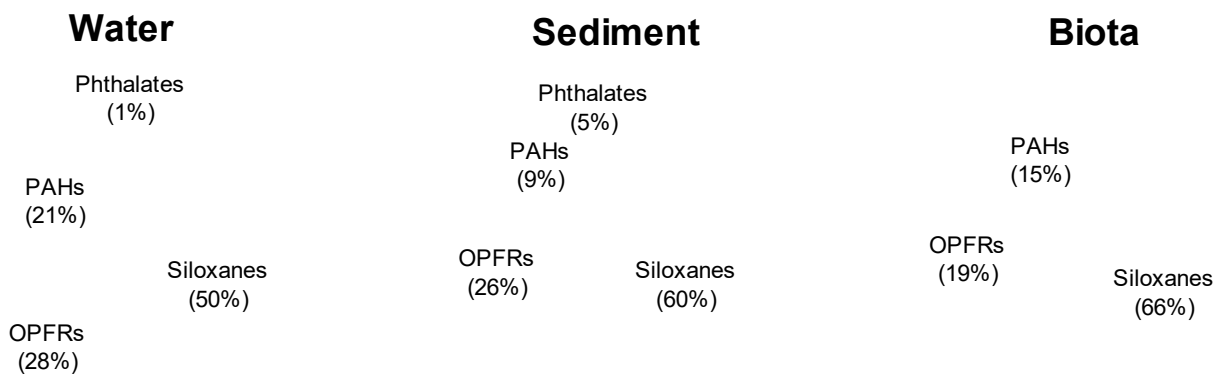


그림 17. 남극 다매체 환경시료에서의 표적 분석결과 신규 오염물질의 패턴

- 비표적분석 결과 매체별 검출된 물질의 수를 그림 18에 나타내었음. 비표적 분석으로 확인된 물질은 264-435개로 여러 매체에서 다양한 화학물질을 확인할 수 있었음. 그러나 특정 매체에서 더 높은 화학물질이 확인되었다거나 하는 특이사항은 발견되지 않음

그림 18. 비표적 분석 결과 매체별 검출된 물질의 수

- 데이터 처리를 통하여 분석된 시료에 대한 환경오염물질 인벤토리 구축 및 오염물질 프로파일 조사를 진행함

라. 극지방 신규 환경오염물질 제안

- 극지방 연대별, 지역별 오염도 조사 및 인벤토리 구축한 분석 결과를 토대로 현재의 오염도 수준, 장기적 오염 추세, 생물 축적 영향력을 기준으로 극지방 신규 환경오염물질을 제안함
- 극지방 신규 오염물질 제안을 위하여 다매체에서 동시에 검출된 물질을 파악하기 위하여 물, 토양, 생물 시료에서 검출된 화학물질을 아래 그림 19와 같이 비교해 보았음.
- 그 결과 총 7종의 화학물질이 다매체에서 동시에 검출되었으며, 그 목록은 표 9에 나타내었음. 대부분 Siloxanes 계열의 물질이 신규 오염물질로 확인되었음

생물

327

1 1

7

368

10

314

물

토양

그림 19. 다매체 동시 검출 물질

표 7. 극지방 신규 오염물질 제안을 위한 다매체 동시 검출 물질 목록

| Compound Name | CAS# | Formula | MW | Uses |
|--|--------------|--|-----|-----------------------|
| O O'-BIPHENOL, 4,4',6,6'-TETRA-T-BUTYL- | 6390-69-8 | C ₂₈ H ₄₂ O ₂ | 410 | - |
| 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,5-diphenyl-trisiloxane | 17977-72-9 | C ₁₈ H ₂₈ O ₂ Si ₃ | 360 | Siloxanes 계열 |
| 2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)- | 719-22-2 | C ₁₄ H ₂₀ O ₂ | 220 | Benzoquinone 관련 물질 |
| 3-Chloro-5-methyl-5-(4-nitrophenyl)isoxazoline | 2000331-27-2 | C ₁₀ H ₉ ClN ₂ O ₃ | 240 | - |
| Cyclodecasiloxane, eicosamethyl- | 18772-36-6 | C ₂₀ H ₆₀ O ₁₀ Si ₁₀ | 740 | Siloxanes 계열 |
| 2,6-di(t-butyl)-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadie n-1-one | 10396-80-2 | C ₁₅ H ₂₄ O ₂ | 236 | - |
| Cyclotetrasiloxane, octamethyl- | 556-67-2 | C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ | 296 | Siloxanes 계열 |

3. 3차년도 연구결과

가. 신규 오염물질 다매체 정량분석기법 개발

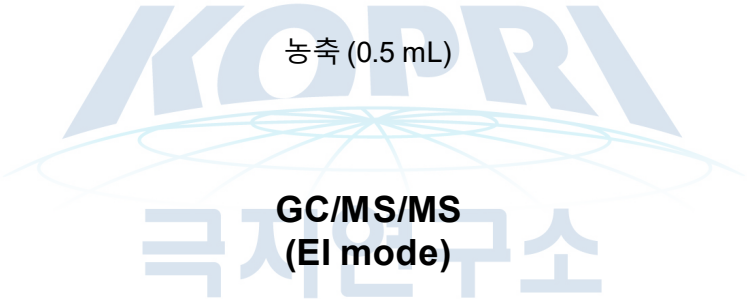
- 극지 다매체 환경시료 중 2차년도에 제안된 신규 오염물질인 Siloxanes을 정량분석하기 위한 전처리 및 기기분석법을 개발 완료하였음

**토양 & 퇴적물 (20 g)
생물 (1 g)**

내부표준물질 첨가
(¹³C-labelled Siloxanes)

액-액-고 추출
(Liquid-liquid-solid extraction)

농축 (0.5 mL)



**GC/MS/MS
(EI mode)**

그림 20. Siloxanes 전처리
흐름도

표 8. Siloxanes 기기분석 조건

| 기체크로마토그래피(GC)조건 | |
|------------------|---|
| 주입구 온도 | 200°C |
| 칼럼 | DB-5MS UI (길이 30 m, 내경0.25 mm, 필름두께 0.25 μm) |
| 승온 조건 | 40°C (2분) → 220°C (20°C/분) → 280°C (5°C/분, 10분) |
| 운반가스 | 헬륨 (1.0 mL/min) |
| 시료 주입량 | 1 μL |
| 탠덤질량분석기(MS/MS)조건 | |
| 이온화 방법 | 전자충격이온화(EI)법 |
| 이온화 전압 | 70 eV |
| 이온원 온도 | 230°C |
| 캐리어가스 | 헬륨(25psi) |
| 반응가스 | 헬륨(2.25 mL/min), 질소(1.5 mL/min) |

- Siloxanes 물질은 분석의 까다로움으로 인하여 전 세계적으로 정량분석을 하는 연구가 제한되어 있으나, 본 연구에서 정량 분석기법을 확립함

- GC/MS/MS를 이용한 정량분석 기기분석법 개발함
- 나. 극지 다매체 환경시료 중 신규 오염물질 정량분석
 - 극지 다매체 환경시료 중 비생물매체 8개(남극 표층 퇴적물 3개, 세종기지 주변 토양 5개), 생물매체 17개체(저서동물 9개체, 남극대구 3개체, 펭귄 간 4개체, 스쿠아 간 1개체)에 대하여 신규 오염물질 Siloxanes에 대한 잔류실태 모니터링을 수행함
 - 비생물 매체의 경우 모든 시료에서 Siloxanes이 검출되었으며, 고리형, 선형 실록산이 모두 검출되었음. 이는 곧 Siloxanes의 경우 남극 해양환경에 만연하게 존재하고 있음을 의미함



그림 21. 극지 비생물매체에서 확인된 Siloxanes의 농도

- 생물 매체의 경우 선형 실록산은 검출되지 않았으나 고리형 실록산이 모두 검출되었음.



다. 신규 오염물질 거동 이해

- 신규 오염물질로 제안된 Siloxanes에 대한 정량분석 결과 남극 해양 및 기지주변 환경뿐만 아니라 남극에 서식하고 있는 다양한 생물종 체내에서도 잔류하고 있음을 확인하였음
- 생물 체내에서 고리형 실록산이 주로 검출되었다는 의미는 이들 물질이 분해되지 않고 생물 체내에 축적되고 있는 물질임을 지시함
- 이들 물질이 정확히 남극에서의 과학기지 활동을 통해 주변 환경으로 배출된 것인지, 대기를 통한 장거리 이동을 통해 주변 환경으로 배출된 것인지에 대한 추가적인 연구가 필요함

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1절. 정성적 성과 달성도

표 9. 연차별 정성적 연구 성과 달성도

| 연차 | 연구개발목표 | 달성내용 |
|------|----------------------------|---|
| 1차년도 | 극지 환경시료에 대한 분석기법 최적화 | ○다양한 극지 환경시료에 대한 비표적 분석기법 최적화 완료 - 다성분 환경오염물질에 대한 정량분석 전처리 및 기기분석기법 개발 완료 - 비표적스크리닝분석기법을 활용한 극지 신규오염물질 탐색방안 마련 |
| | 극지 오염물질 데이터베이스(D/B) 구축 | ○극지방 신규 유기오염물질 조사 및 D/B 구축 완료 -현장기반, 문헌기반 연구내용을 조사하여 극지방 신규 유기오염물질 현황을 조사함 -조사된 내용을 중심으로 확립한 비표적스크리닝 기기분석법을 토대로 데이터베이스(D/B) 구축을 완료함 |
| 2차년도 | 극지 환경오염물질의 연대별 오염도 조사 | 극지 주상퇴적물에 대한 환경오염물질 인벤토리 구축 및 오염 프로파일 조사 |
| | 극지 환경오염물질의 지역별 오염도 조사 | 여러 지역의 극지 퇴적물에 대한 환경오염물질 인벤토리 구축 및 오염 프로파일 조사 |
| | 극지방 신규 환경오염물질 제안 | 극지방 환경 중 연대별/지역별 조사를 통한 신규 환경오염물질 제안(1종 이상) |
| 3차년도 | 신규 오염물질 다매체 정량분석기법 개발 | 극지 다매체 환경시료 중 신규 오염물질 정량분석을 위한 전처리 및 기기분석법 개발 |
| | 극지 다매체 환경시료 중 신규 오염물질 정량분석 | 극지 다매체 환경시료 중 신규 오염물질 잔류실태 모니터링 |
| | 신규 오염물질 거동 이해 | 극지방 환경 중 신규 오염물질 거동 파악 |

2절. 정량 성과 달성도

표 10. 연차별 정량적 연구 성과 달성도

| | 국외논문 | | 국내논문 | | 특허출원 | | 기타 |
|------|------|----|------|----|------|----|----|
| | 목표 | 달성 | 목표 | 달성 | 목표 | 달성 | |
| 1차년도 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - |
| 2차년도 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | - |
| 3차년도 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - |
| 총계 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | - |

3절. 인력양성 추진 내용

1. 연도별 목표대비 달성내역

표 11. 연차별 목표대비 인력양성 달성도

| | 석사(석사과정) | | 박사(박사과정) | | 계 | |
|------|----------|----|----------|----|----|----|
| | 목표 | 달성 | 목표 | 달성 | 목표 | 달성 |
| 1차년도 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2차년도 | 4 | 4 | 1 | 0 | 5 | 4 |
| 3차년도 | 2 | 5 | 1 | 1 | 3 | 6 |
| 총계 | 6 | 9 | 3 | 2 | 9 | 11 |

2. 인력양성 달성 및 활용 실적

표 12. 인력양성 달성 및 활용 실적

| 과제 참여연구원 | | | | 주요 활용실적 |
|----------|-----|--------|----|--|
| 소속 | 이름 | 전공 | 학위 | |
| 한양대학교 | 정윤선 | 해양환경화학 | 박사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 박사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 최우식 | 해양환경화학 | 석사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 석사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 이영선 | 해양환경화학 | 석사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 석사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 박근한 | 해양환경화학 | 석사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 석사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 이재원 | 해양환경화학 | 석사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 석사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 조영은 | 해양환경화학 | 석사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 석사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 김소이 | 해양환경화학 | 석사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 석사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 김영주 | 해양환경화학 | 석사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 석사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 조윤재 | 해양환경화학 | 석사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 석사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 김동민 | 해양환경화학 | 석사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 석사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |
| 한양대학교 | 이현경 | 해양환경화학 | 박사 | ① 과제수행을 통해 극지 환경오염물질관련 문헌조사를 수행하였음 ② 해당인력의 박사학위 취득, 극지 오염물질분야 분석기법에 기여함 |

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1절. 활용방안 및 기대효과

1. 활용방안

- 상위 국제학술지 논문 게재
- 북극/남극 지역의 연대별 다양한 유기화학물질 인벤토리 확보
- 극지환경 우선관리 신규 유기오염물질 선정을 위한 시스템 구축
- 극지환경 위해성 평가를 위한 기초 자료 확보
- 연구결과를 북극이사회(AMAP/PAME), COMNAP, Stockholm convention, SIOS 공유하여 규제대상 오염물질 선정에 기초자료 제공

2. 기대효과

- 남극/북극 환경에 대한 다양한 유기오염물질 인벤토리 및 오염 역사 이해
- 남극/북극을 위협하는 신규 환경오염물질에 대한 전 세계적 관심 촉구
- 극지환경 우선관리 신규 유기오염물질 선정을 위한 과학적 시스템 구축
- 극지방 해양환경 위해성 평가를 위한 기초 자료로 활용 가능
- 상위 국제학술지 논문 게재를 통한 극지 환경오염 연구 주도권 확보

3. 연구 종료 후 성과 창출 계획

표 13. 연구 종료 후 성과 창출 계획

| 구분 | 주요내용 | 의의(시사점) | 비고 |
|-------|---|---|----|
| 논문 | 1년 이내 SCI급 논문 1편 | 극지방 신규오염물질의 출현 및 거동관련 연구결과를 비표적스크리닝분석기법을 토대로 전 세계최초로 발표함 | |
| 지적재산권 | 해당사항 없음 | | |
| 인력양성 | 극지연구 해양오염분야 전문가 양성 (이성규박사 및 박사과정 3인) | 현재 극지연에 없는 연구인력임. 향후 극지 해양오염 및 고해양관련분야로 진출이 가능하며 전 세계적으로 주목을 받을 것으로 예상됨 | |
| 기타 | 국내 극지환경연구회를 설립 및 운영 기획 | KEEP Polar (Korean Experts on Environmental Pollutants in Polar) 연구회 창립을 통한 연구성과 확산 | |

2절. 추가 연구의 필요성

- 본연구에서 개발된 비표적스크리닝 분석기법을 활용하여 극지방(북극/남극)에 인간활동에 의해 생성된 다양한 유기오염물질의 존재를 확인하였으며, 이들의 환경거동 및 생태독성학적 연구의 필요성을 파악하였음
- 인간활동의 영향을 받지 않는 남극 환경에서의 유기오염물질의 확인은 전세계 환경협약 (Basel, Stockholm Convention, Minamata 협약 등)에서 다루고 있는 장거리 이동 가능성 (long-range environmental transport)을 반영하는 것으로 전세계 규제 대상물질의 우선순위를 가진다고 할 수 있어 본 연구에서 제안된 신규 오염물질을 포함하여 다양한 오염물질들을 파악하여 장거리 환경이동 가능성 평가, 주요 유입 경로, 다매체 환경 거동 연구를 포함하는 체계적인 연구가 필요하다고 할 수 있음
- 인간 기원 유기오염물질의 영향을 받지 않는 청정지역으로 알려진 극지환경 중 신규 오염물질의 존재 뿐만이 아니라 남극에 서식하는 펭귄, 스쿠아 등의생물 시료에서 이들 신규오염물질의 생물축적을 확인하였음
- 남극에 서식하는 생물들은 기후변화 및 서식지 손실 등 다양한 요인에 의해 생물의 종수 및 다양성에 영향을 받고 있으며, 이러한 위협요인과 함께 다양한 신규 유기오염물질의 노출은 직·간접적인 극지 생태계 영향이 될 수 있어 화학물질 노출과 양생동물의 군집 및 집단과의 개연성을 파악할 수 있는 영향 연구 등이 필요하다고 할 수 있어 생태계 전문가 등과 함께 추가적인 연구가 수행되어야 한다고 판단됨
- 특히, 남극에 서식하고 있는 해양생태계의 최상위 포식자인 웨델 물범, 황제 펭귄 등에 축적된 다양한 신규오염물질의 오염특성을 규명하고 이들 생물축적 프로세스에 대한 연구 및 화학물질 노출이 집단 유지 및 유전자 변이 등과의 개연성 유무를 평가할 수 있는 향후 연구 등이 필요하다고 할 수 있음
- 남극과 달리 북극 연구의 경우 우리나라 고유 기지를 가지고 있지 않아 많은 연구의 제한을 받고 있으나 현재 추진 중인 제2 아라온호 등을 이용한 다양한 북극 연구 등이 수행될 필요가 있으며, 기존 북극 연구의 경험을 보유하고 있는 다양한 국가(노르웨이, 미국, 캐나다 등)와의 국제협력 시스템을 구축하여 극지환경분야를 선도할 수 있는 연구과제 등을 아래와 같이 발굴하여 수행할 필요가 있음

- * 북극 기후환경변화에 의한 신규 환경오염물질 거동 및 생물다양성 영향 연구
 - 북극 기후환경변화 민감 환경오염물질 우선순위 인벤토리 구축
 - 기후환경변화에 의한 신규 환경오염물질 전지구적 응축 효과 파악
 - 북극 신규 환경오염물질 분포, 거동, 장거리 이동성 평가
 - 북극 기후환경변화 관련 신규 유/무기 오염물질 역사 복원
 - 북극 기후환경변화 관련 신규 오염물질에 의한 생물축적 및 확대 평가
 - 북극 생물 다양성과 기존/신규 환경오염물질 생태독성학적 관련성 평가
 - 미래 기후환경변화에 따른 환경오염물질의 북극 생태계 다양성 영향 파악

- 연구결과로부터 얻어진 유기오염물질 중 극지연구를 위해 수행되는 기지 활동(하수처리 등)로 인하여 발생하는 오염물질의 검출을 확인하였으며, 지속적인 생태계를 유지할 수 있는 기지활동을 위한 노력 등이 수반되어야 하며, 기지 활동 및 기지로부터 영향을 평가할 수 있는 극지방 환경 오염물질 모니터링이 수행되어야 함



제 6 장 참고문헌

- Casado, J., Rodriguez, I., Carpinteiro, I., Ramil, R. Cela, 2013. Gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry determination of benzotriazole ultraviolet stabilizers in sludge samples. *J. Chromatography A* 1293, 126-132.
- Cervera, M.I., Portoles, T., Pitarch, E., Beltran, J., Hernandez, H., 2012. Application of gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for target and non-target analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *J. Chromatography A* 1244, 168-177.
- Diaz, R., Ibanez, M., Sancho, J.V., Hernandez, F., 2012. Target and non-target screening strategies for organic contaminants, residues and illicit substances in food, environmental and human biological samples by UHPLC-QTOF-MS. *Anan. Methods* 4, 196-209.
- Hashimoto, S., Zushi, Y., Fushimi, A., Takazawa, Y., Tanabe, K., Shibata, Y., 2013. Selective extraction of halogenated compounds from data measured by comprehensive multidimensional gas chromatography/high resolution time-of-flight mass spectrometry for non-target analysis of environmental and biological samples. *J. Chromatography A* 1282, 183-189.
- Hernandez, F., Portoles, T., Pitarch, E., Lopez, F.J., 2007. Target and nontarget screening of organic micropollutants in water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography/high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.* 79, 9494-9504.
- Hernandez, F., Bijlsma, L., Sancho, J.V., Diaz, R., Ibanez, M., 2011. Rapid wide-scope screening of drugs of abuse, prescription drugs with potential for abuse and their metabolites in influent and effluent urban wastewater by ultrahigh pressure liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 684, 96-106.
- Hernandez, F., Ibanez, M., Portoles, T., Cervera, M.I., Sancho, J.V., Lopez, F., 2015. Advancing towards universal screening for organic pollutants in waters. *J. Hazard. Mat.* 282, 86-95.
- Muller, A., Schulz, W., Ruck, W.K.L., Weber, W.H., 2011. A new approach to data evaluation in the non-target screening of organic trace substances in water analysis. *Chemosphere* 85, 1211-1219.
- Portoles, T., Mol, J.G.J., Sancho, J.V., Lopez, F.R., Hernandez, F., 2014. Validation of a qualitative screening method for pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography quadrupole-time of flight mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Anan. Chim. Acta* 838, 76-85.
- Zhang, F., Wang, H., Zhang, L., Zhang, J., Fan, R., Yu, C., Wang, W., Guo, Y., 2014. Suspected-target pesticide screening using gas chromatography - quadrupole

time-of-flight mass spectrometry with high resolution deconvolution and retention index/mass spectrum library. Talanta, 128, 156-163.



주 의

1. 이 보고서는 극지연구소 PAP사업 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 PAP 사업으로 수행한 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.