

국내 환경매질중 다이옥신 이성체 분포특성

장 성 기

국립환경연구원

Characterization of PCDDs/PCDFs Distribution in Environmental matrix from Korea

Seong Ki Jang

National Institute of Environmental Research

Sudokwon Landfill 2-1 Environmental Complex, Kyungseodong, Seogu, Incheon 404-170, Korea

1. 서론

다이옥신은 인간의 산업활동에 의해 비의도적으로 생성되는 유해화학물질로서 폐기물 소각등의 연소공정, 유기염소계 화합물 제조공정의 부산물로 생성되어 대기, 수질, 토양, 식품 등을 통해 인체에 축적되는 것으로 알려져 있으며, 물리화학적으로 매우 안정하여 생물체내에 축적되기 쉽고 급성, 만성, 면역, 유전독성 및 발암성 등의 독성을 나타내는 내분비계장애물질(EDCs, 일명 환경호르몬) 및 환경잔류성유기오염물질(POPs)로 많은 사람들의 관심의 대상이 되고 있는 환경오염물질이다.

다이옥신 배출원에서 환경중으로 배출된 다이옥신은 물리화학적으로 안정하여 환경매질에 오랫동안 잔존하며, 환경대기중 장단거리 이동을 하여 배출원이 없는 지역에서도 검출되고 있다. 그러나 다이옥신 이성체 들은 약간씩 물리화학적 성질이 다르기 때문에 대기, 수질 토양 등 환경매질중에 존재하는 이성체 패턴이 약간씩 다른 것으로 알려져 있다. 따라서 국내 환경매질중 다이옥신 이성체 분포특성을 조사하기 위해 대기, 수질, 토양, 저질시료를 채취한 후, 추출, 농축, 정제과정을 거쳐 HRGC/HRMS (SIM)로 분석하였으며, 분석결과를 통해 국내 환경매질중 다이옥신 이성체 분포특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기구

실험에 사용한 모든 시약은 300배 이상의 잔류농약급을 사용하였으며, 용매는 Merck(Darmstadt, Germany)사의 제품을, PCDDs와 PCDFs의 표준품은 Cambridge Isotope Lab.(CIL, USA EDF-9999, 8999, 5999, 6999)으로부터 구입하여 사용하였다.

사용된 내부표준물질은 Table 1과 같고 검량선 작성용 표준액은 Table 2와 같다.

정제를 위한 칼럼크로마토그래피용 alumina와 silica는 Aldrich(Milwaukee, USA), Merck(Darmstadt, Germany)사의 제품을 사용하였으며, 초순수는 1차 증류한 증류수를 Barn Stead(Austria)의 탈이온장치를 통과시켜 사용하였다.

시료의 농축은 감압회전농축기를 사용하였으며, autosampler가 장착된 HRGC/HRMS를 사용하여 시료를 분석하였다.

대기시료는 Sibata사의 HV-1000F high volume air sampler를 이용하여 채취하였으며, 이때 여지는 whatman사의 quartz microfiber filter(Cat. No. 1851-865)를 사용하였으며 PUF는 Sibata사의 8013-0921A polyurethane foam을 사용하였다.

Table 1. The concentration of internal standard

내부표준물질	이성체	주입량	
정제용 내부표준물질	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	2ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1ng	
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1ng	
	실린지첨가용 내부표준물질	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	1ng
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1ng

Table 2. The concentration of PCDDs/PCDFs in calibration standards

(unit: ng/ml)

PCDDs/PCDFs congener	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-PeCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.5	10	50	200	1000
OCDD	5	20	100	400	2000
2,3,7,8-TCDF	0.5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
2,3,4,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
OCDF	5	20	100	400	2000
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-peCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100

2.2 실험방법

대기시료인 경우는 시료채취한 여지 및 PUF를 톨루엔을 사용하여 16시간 이상 속슬렛 추출하였으며, 수질시료인 경우는 14ℓ를 취하여 고형분을 분리한 후 고형분은 톨루엔을 사용하여 16시간 이상 속슬렛 추출하였으며 수층은 액/액추출하였다. 고상시료인 토양 및 저질시료인 경우는 약 40g을 취하여 2N-염산 200ml를 가하여 교반하고 1시간 방치후 수층과 고형분을 분리한후, 수층은 디클로로메탄을 이용하여 액/액 추출하였으며, 고형분은 탈수한 후 톨루엔을 사용하여 16시간 이상 속슬렛 추출하였다. 액/액 추출액과 속슬렛 추출액을 합하여 농축한 후 핵산으로 용매 전환하였다. 대기, 수질, 토양, 저질

시료 각각의 농축액에 Table 1의 정제용 내부표준물질 1ng을 가한후, 진한황산을 가하여 무색이 될 때까지 황산처리하였다. 이 황산처리액을 증류수로 세척한후 무수황산나트륨으로 탈수후 농축하였다.

이 농축액을 활성화된 실리카겔 3g이 충전된 정제용컬럼(1cm×30cm)에 주입한 후 헥산 150ml를 가하여 시료를 용출시켰다. 이 용출액을 농축하여 활성화된 알루미나 14g이 충전된 정제용컬럼에 주입한 후 먼저 2% 디클로로메탄/헥산 용액 100ml를 흘려준 후, 50% 디클로로메탄/헥산 용액 150ml를 가한 후 시료를 용출시킨 후 농축하였다. 농축후 노란으로 용매 전환하고 Table 1의 실린지첨가용 내부표준물질 1ng을 첨가한 후 최종용액을 50 μ l로 농축하여 HRGC/ HRMS(SIM)로 분석하였다(Fig. 1, 2, 3 참조). HRGC/ HRMS 분석조건은 Table 3과 같다. 일반적으로 다이옥신 분석시 비극성컬럼 또는 강극성 컬럼을 사용하여 분석하는데, 저염화물인 경우 강극성컬럼에서 분리효율이 좋으므로 4염화물과 5염화물은 강극성컬럼인 SP-2331 컬럼을 사용하였고, 6염화물에서 8염화물까지는 비극성컬럼인 DB-5 컬럼을 사용하였다.

Table 3. The condition of HRGC/HRMS

Parameter	Condition	
	TCDD/F - PeCDD/F	HxCDD/F - OCDD/F
GC model	CE-8000	
Column	SP-2331 (60m× 0.32mm× 0.20 μ m)	DB-5 (30m× 0.32mm× 0.25 μ m)
Oven temp.	120 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C(2min) \rightarrow 3 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 260 $^{\circ}$ C (20min)	100 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C(20min)
Carrier gas	He	He
Inj. mode	Splitless	Splitless
Inj. temp.	260 $^{\circ}$ C	280 $^{\circ}$ C
Purge time	60 sec	60 sec
MS model	Micromass Autospec-Ultima(double focusing type)	
Resolution	10,000 이상(10% valley)	
Detection method	SIM(selective ion monitoring)	
Ionizing mode	EI(electron impact)	
Temp. of source	270 $^{\circ}$ C	

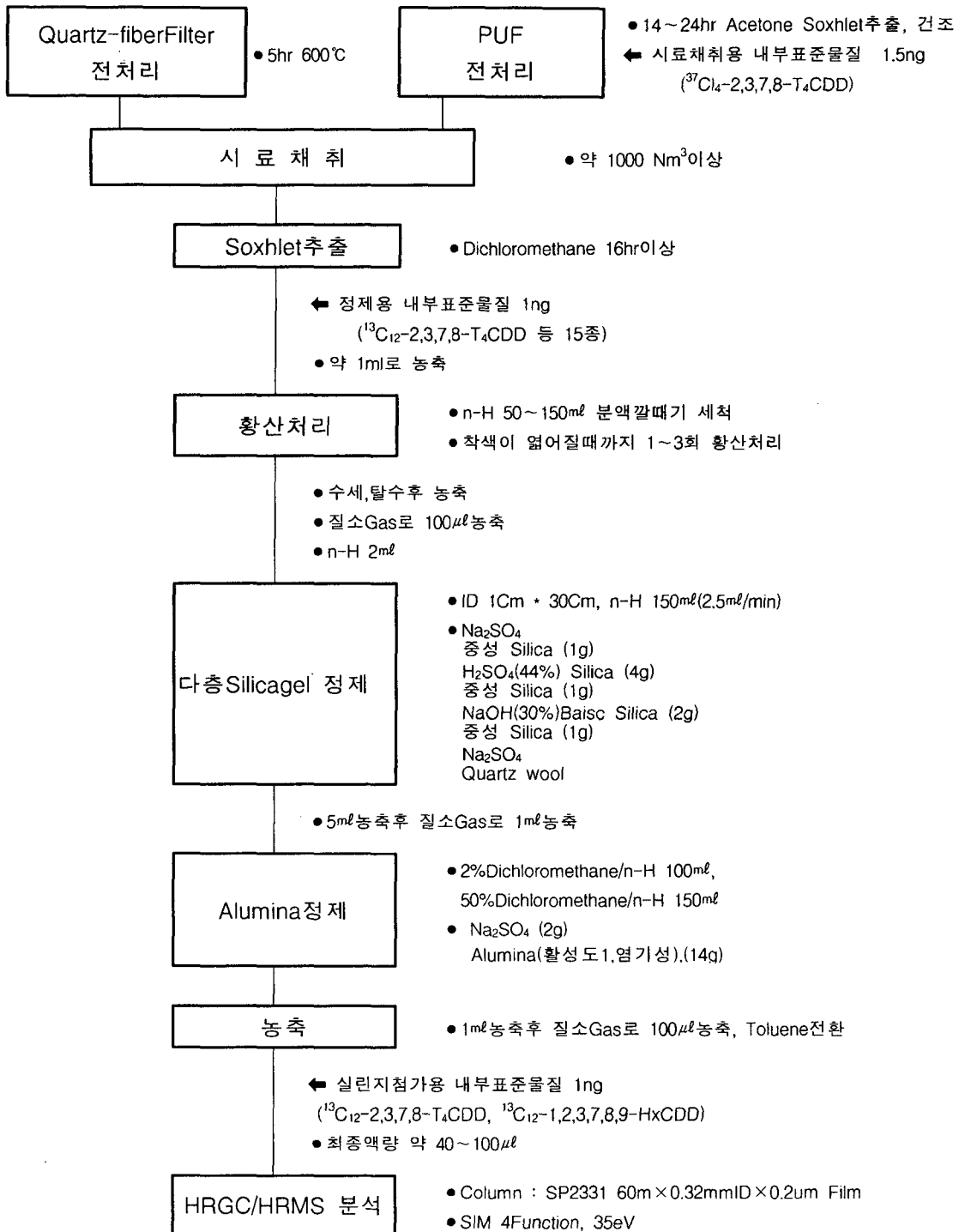


Fig. 1. 대기시료 전처리 및 분석 흐름도

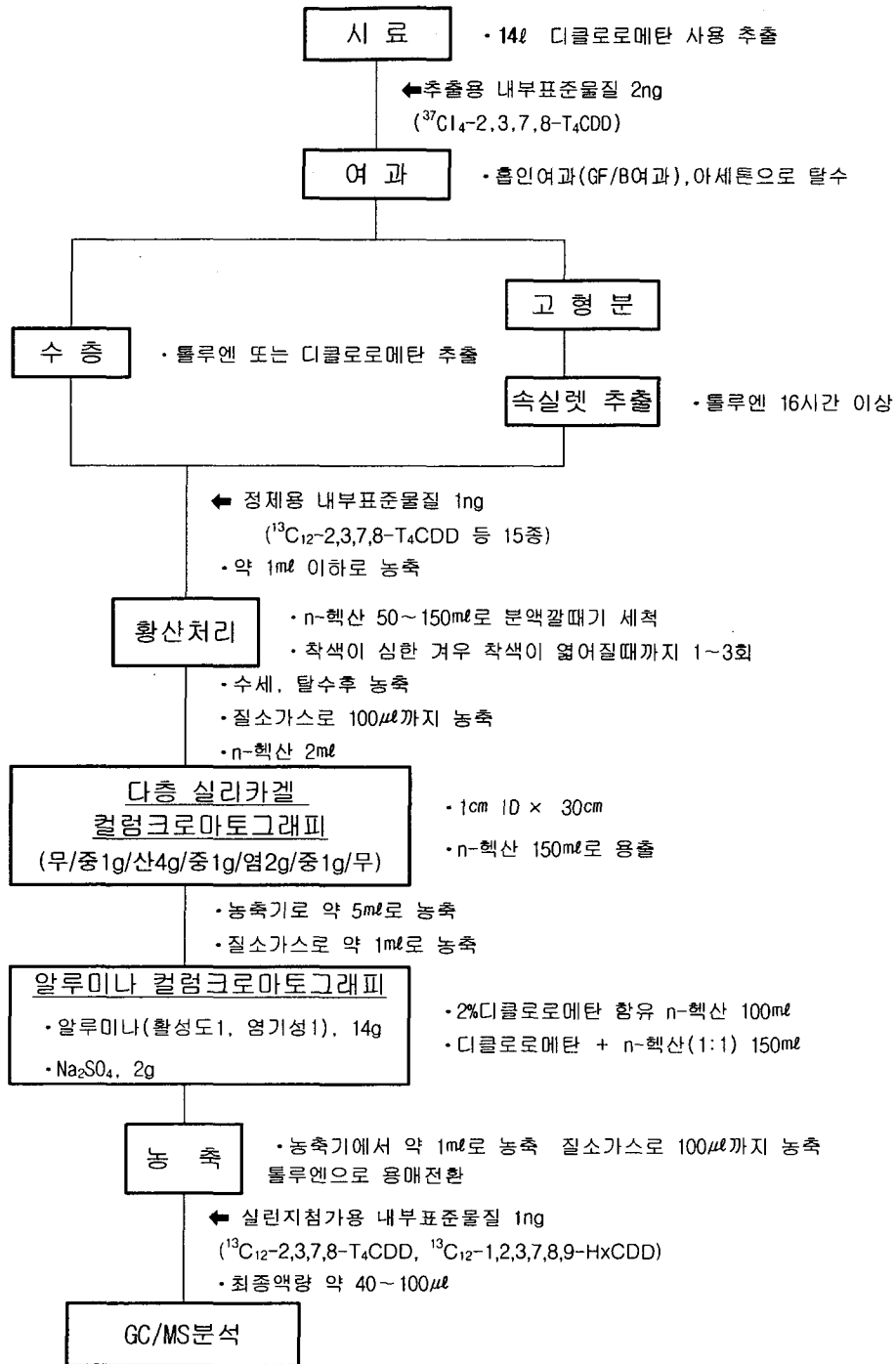


Fig. 2. 수질시료 전처리 및 분석 흐름도

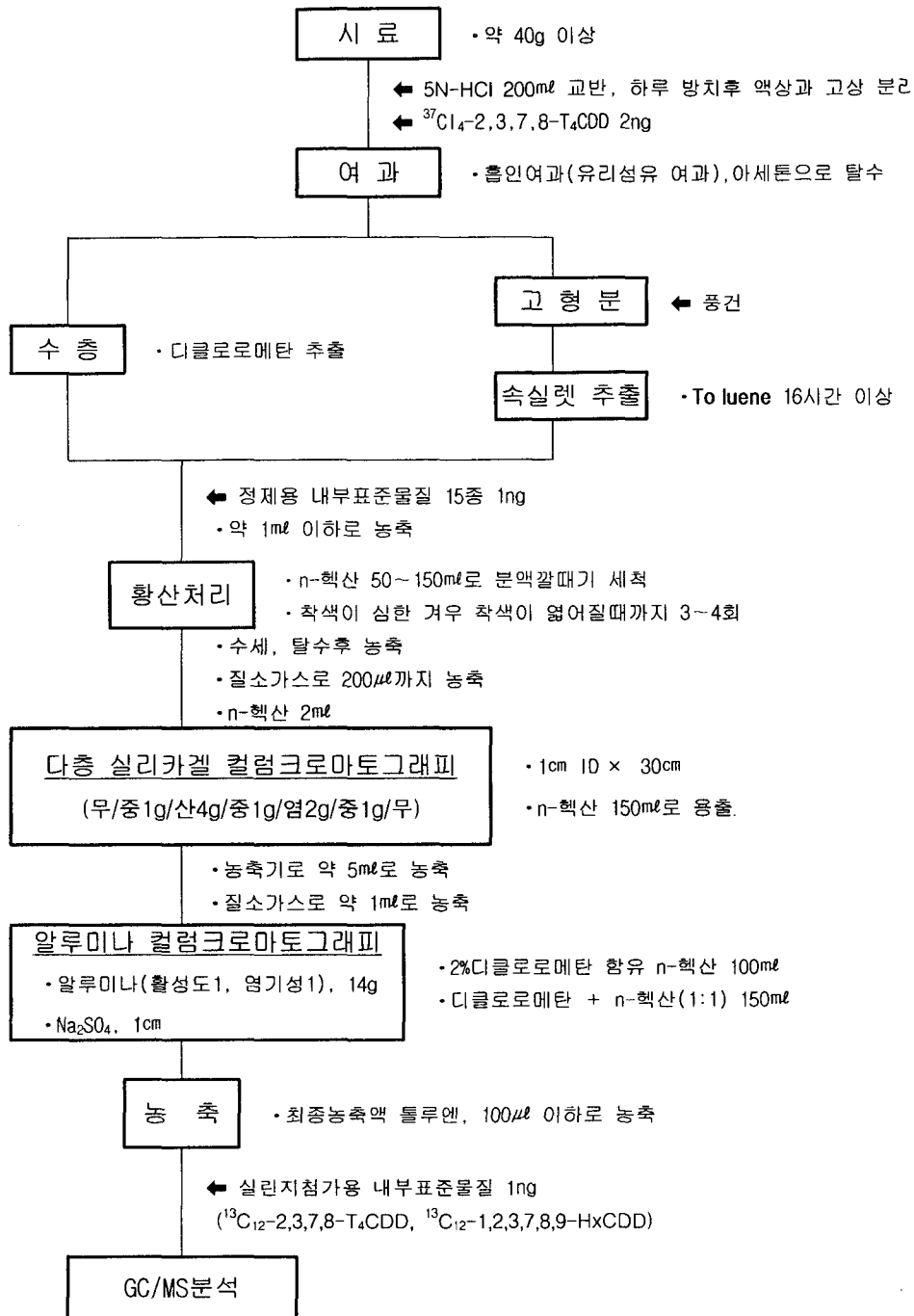


Fig. 3. 토양시료 및 저질시료 전처리 및 분석 흐름도

3. 결과 및 고찰

3.1 환경대기시료중의 다이옥신 이성체 분포특성

연구결과 대기시료인 경우 PCDDs/PCDFs 분포비율에서는 PCDFs가 전체 다이옥신의 57.2 ~ 86.4%를 차지하였으며, 이성체 분포 특성에서는 PCDFs인 경우 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF가 많은 비율을 차지하였으며, PCDDs인 경우 OCDD가 대부분을 차지하였다. 또한 TEQ 농도로 환산하였을 경우 2,3,4,7,8-PeCDF가 가장 많은 비율을 차지하였으며(Fig. 4, 5, 6 참조), 환경대기시료중의 다이옥신 이성체 분포특성은 소각시설 배출가스중의 다이옥신 이성체 분포특성과 일치하였다.

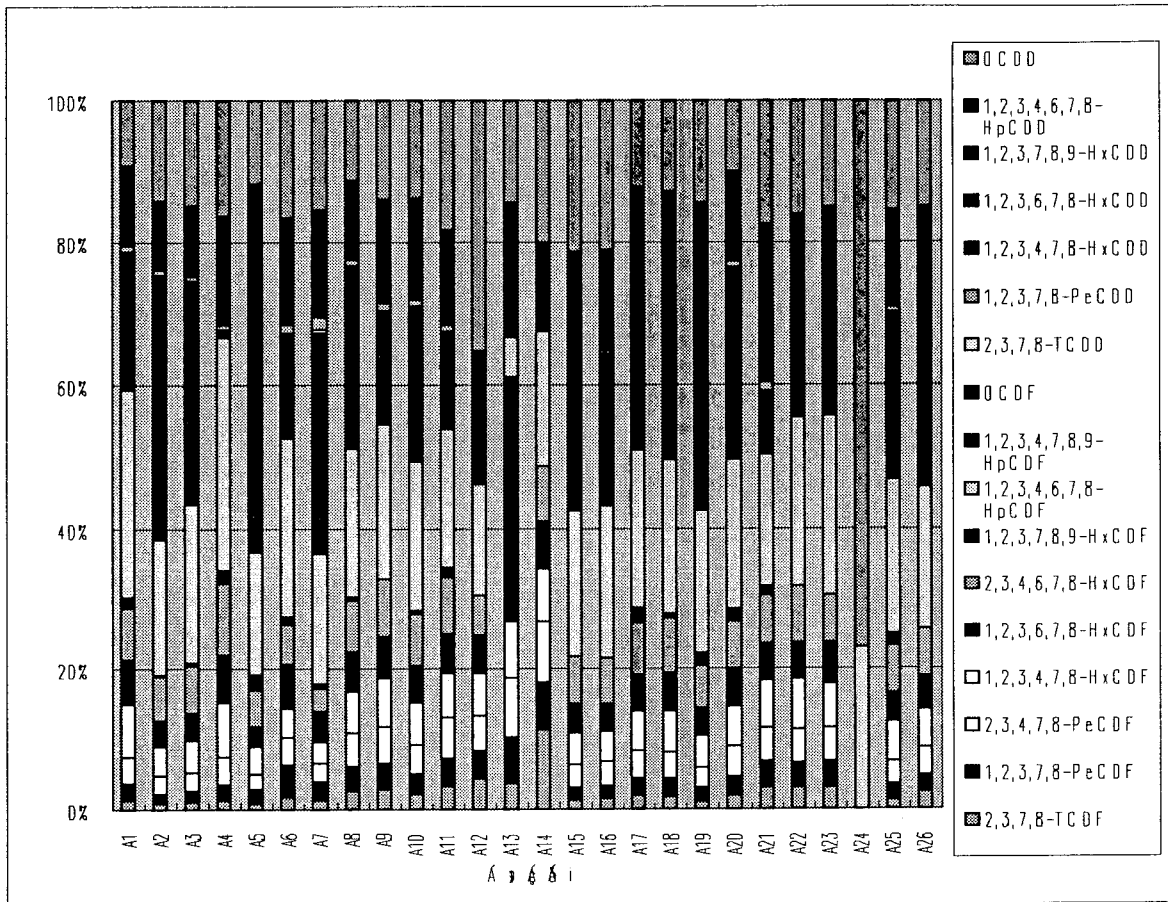


Fig. 4. Isomer profile of ambient air

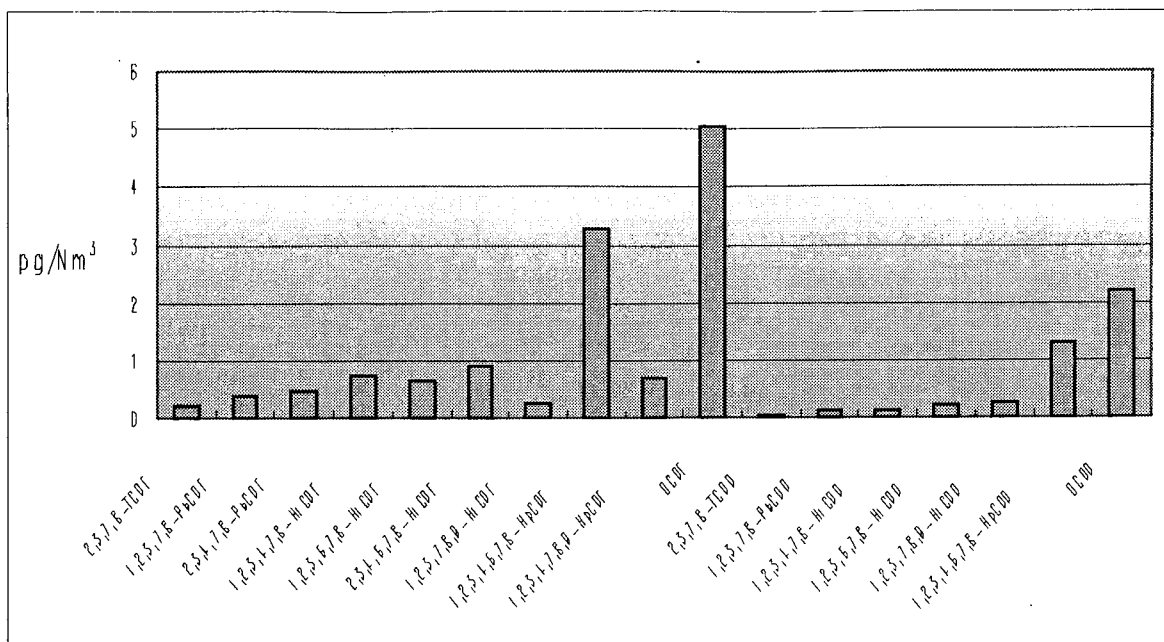


Fig. 5. Isomer profile of average concentration of ambient air

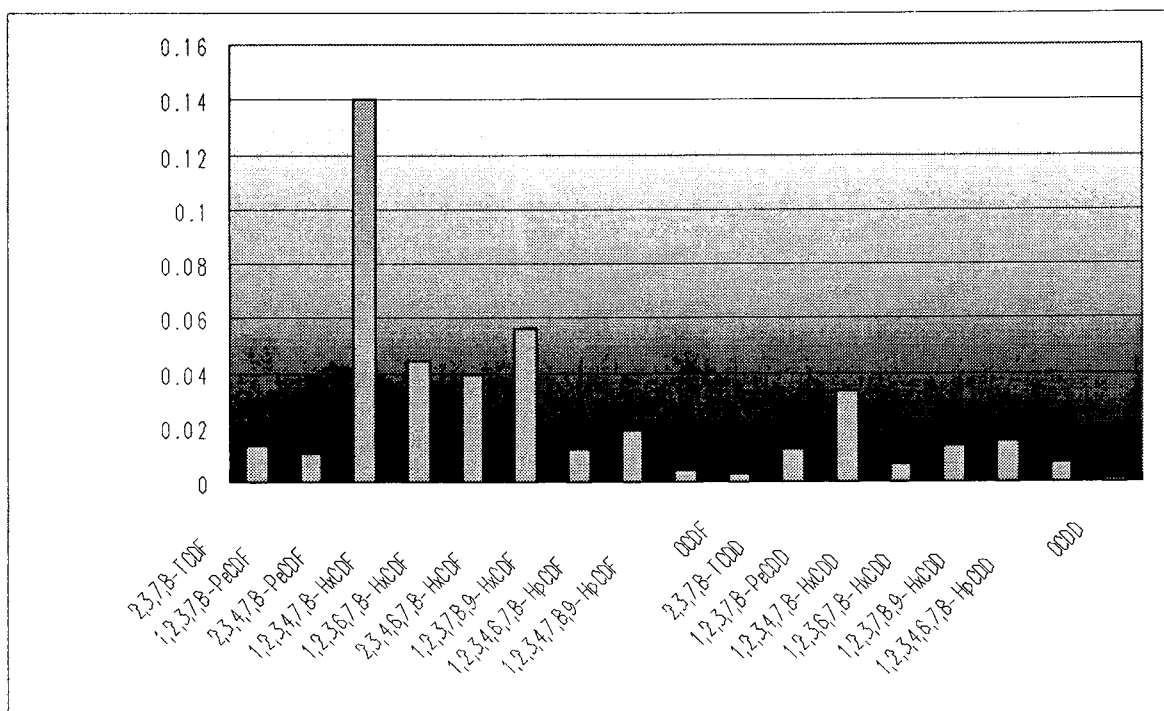


Fig. 6. Isomer profile of TEQ average concentration of ambient air

3.2 수질시료중의 다이옥신 이성체 분포특성

수질시료인 경우 PCDDs/PCDFs 분포비율에서는 PCDDs가 더 많은 비율을 차지하였으며, 이성체 분포 특성에서는 PCDFs인 경우는 1,2,3,4,6,7,8- HpCDF, PCDDs인 경우는 OCDD가 대부분을 차지하였다. 또한 TEQ 농도로 환산하였을 경우에는 PCDFs가 PCDDs보다 많았으며, 이중 2,3,4,7,8-PeCDF가 가장 많은 비율을 차지하였다.(Fig. 7, 8, 9 참조) 수질시료중의 다이옥신 이성체 분포특성은 소각시설 배출가스중의 다이옥신 이성체 분포특성과 유사하였다.

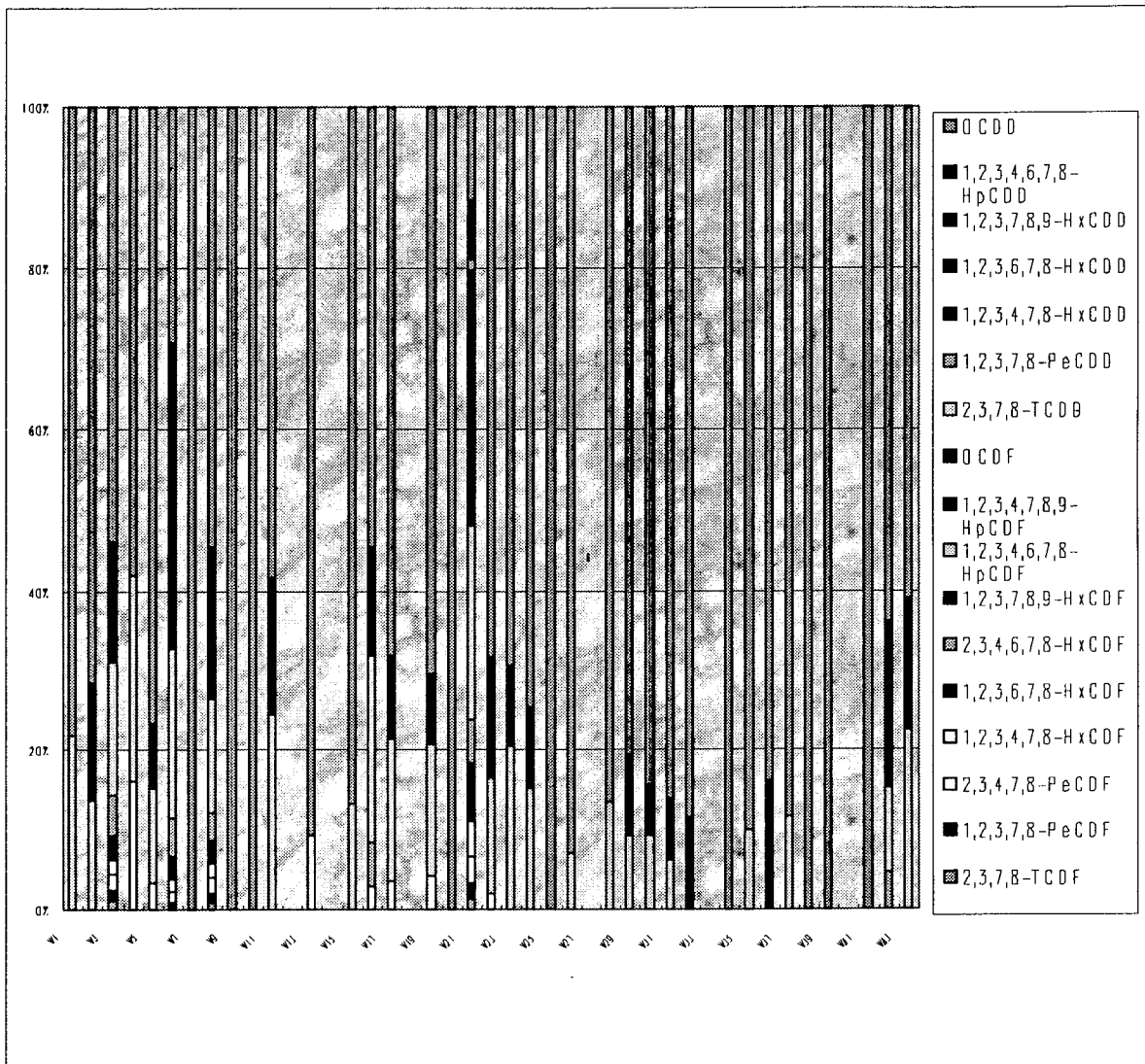


Fig. 7. Isomer profile of water

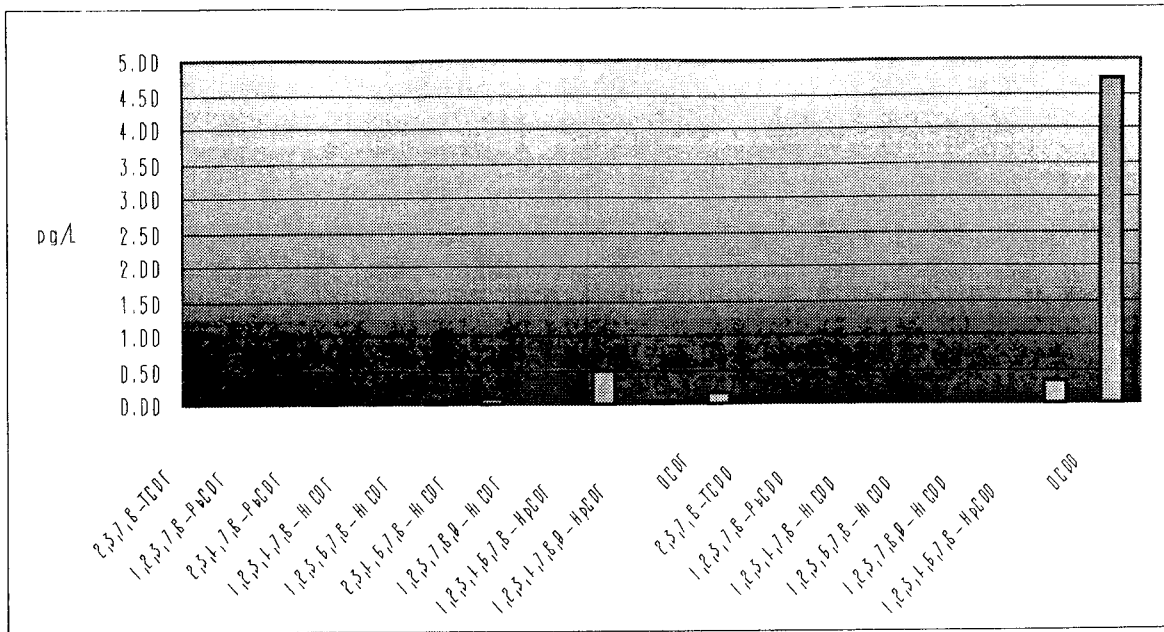


Fig. 8. Isomer profile of average concentration of water

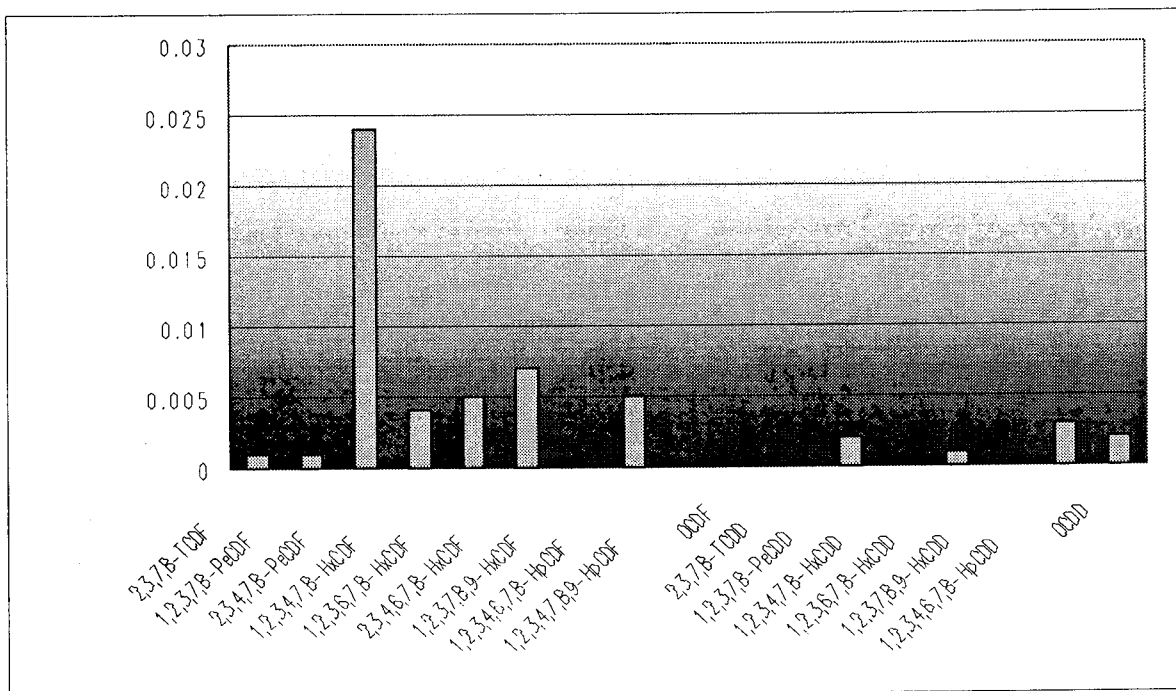


Fig. 9. Isomer profile of TEQ average concentration of water

3.3 토양시료중의 다이옥신 이성체 분포특성

토양시료인 경우 PCDDs/PCDFs 분포비율에서는 3개 지점을 제외하고는 PCDDs가 90% 이상을 차지하였으며(3개 지점 : 30~40%), 이중 OCDD가 대부분을 차지하였다. 또한 TEQ 농도로 환산하였을 경우에도 OCDD가 많은 비율을 차지하였다.(Fig. 10, 11, 12 참조) 토양시료중의 다이옥신 이성체 분포특성은 소각시설 배출가스중의 다이옥신 이성체 분포특성과 다른 패턴을 나타내었다.

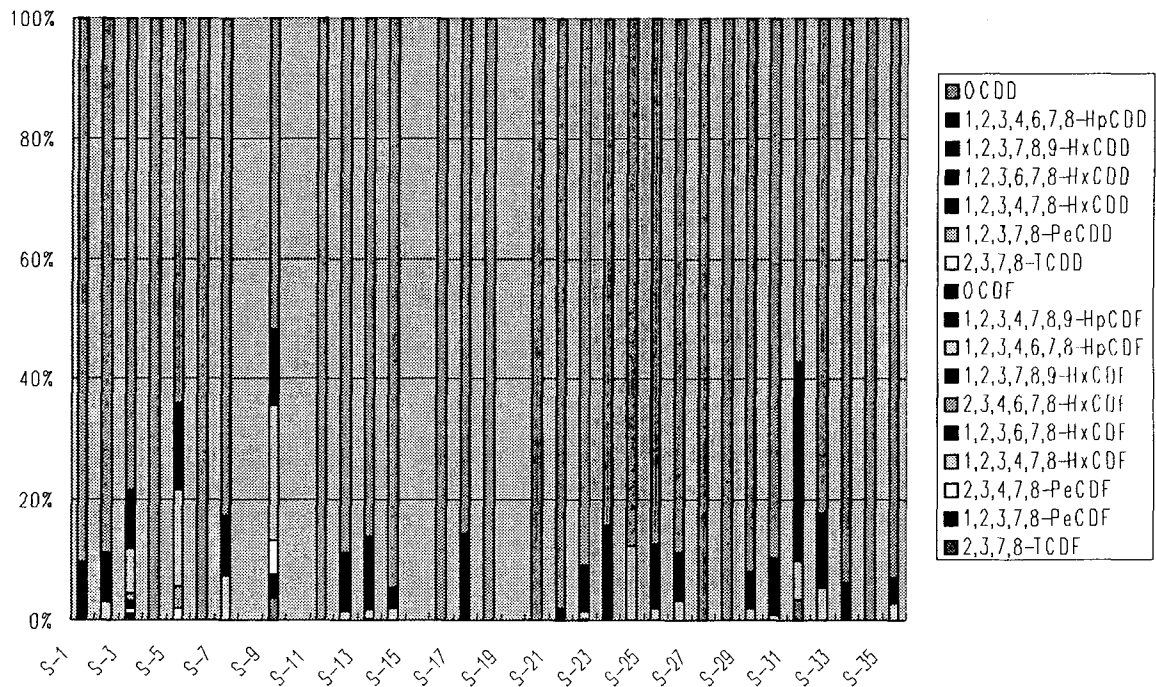


Fig. 10. Isomer profile of water

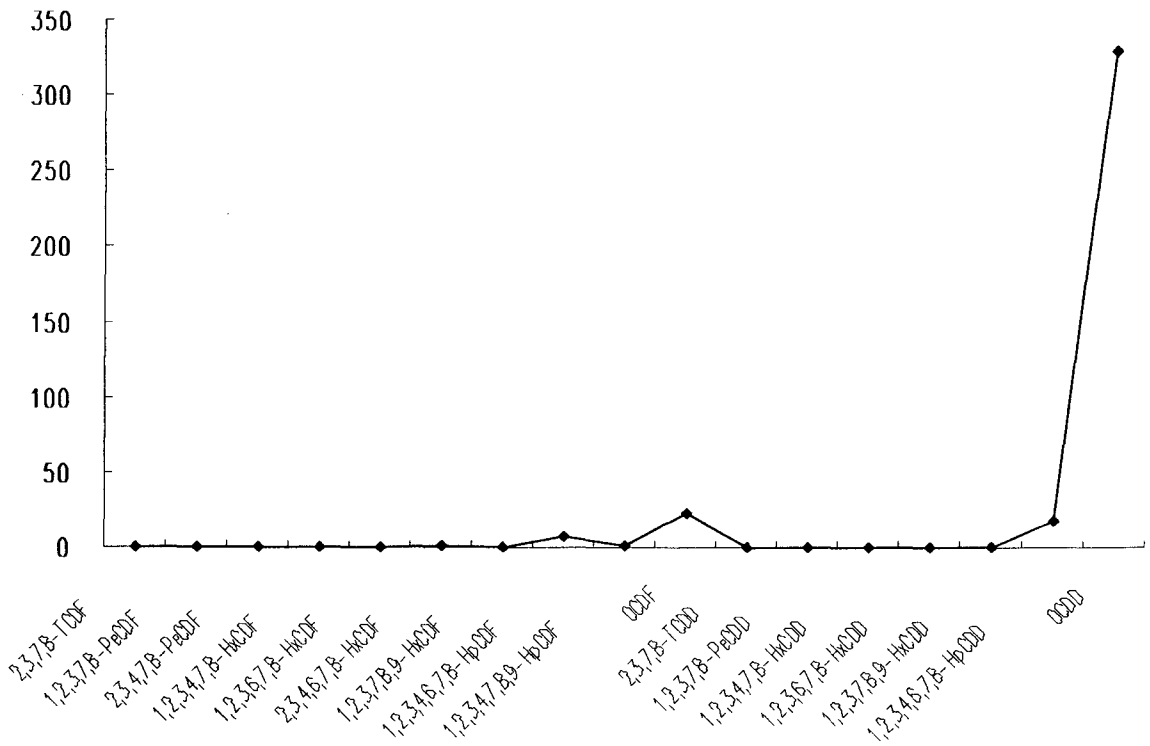


Fig. 11. Isomer profile of average concentration of water

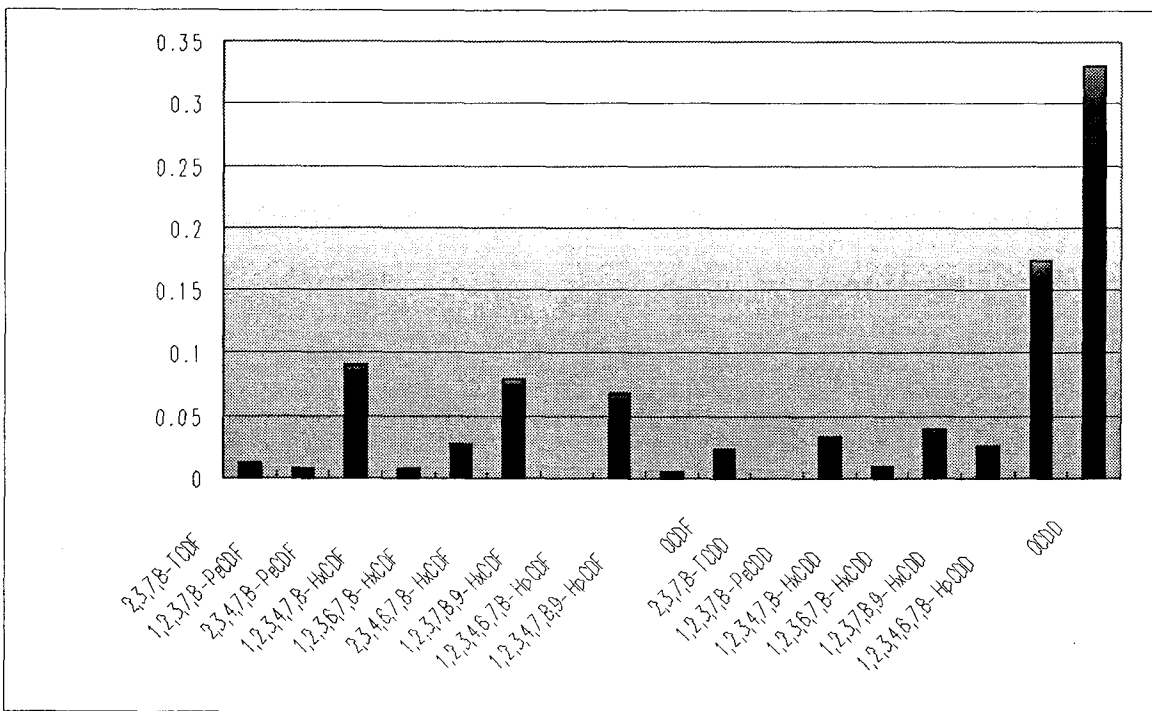


Fig. 12. Isomer profile of TEQ average concentration of water

3.4 저질시료중의 다이옥신 이성체 분포특성

저질시료인 경우 일부 이성체만이 검출되었는데 PCDDs/PCDFs 분포비율에서는 PCDDs가 90% 이상을 차지하였으며, 이성체 분포 특성에서도 OCDD가 대부분을 차지하였다. 또한 TEQ 농도로 환산하였을 경우에도 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 및 OCDD의 오염패턴을 나타내었다.(Fig 13, 14, 15 참조)

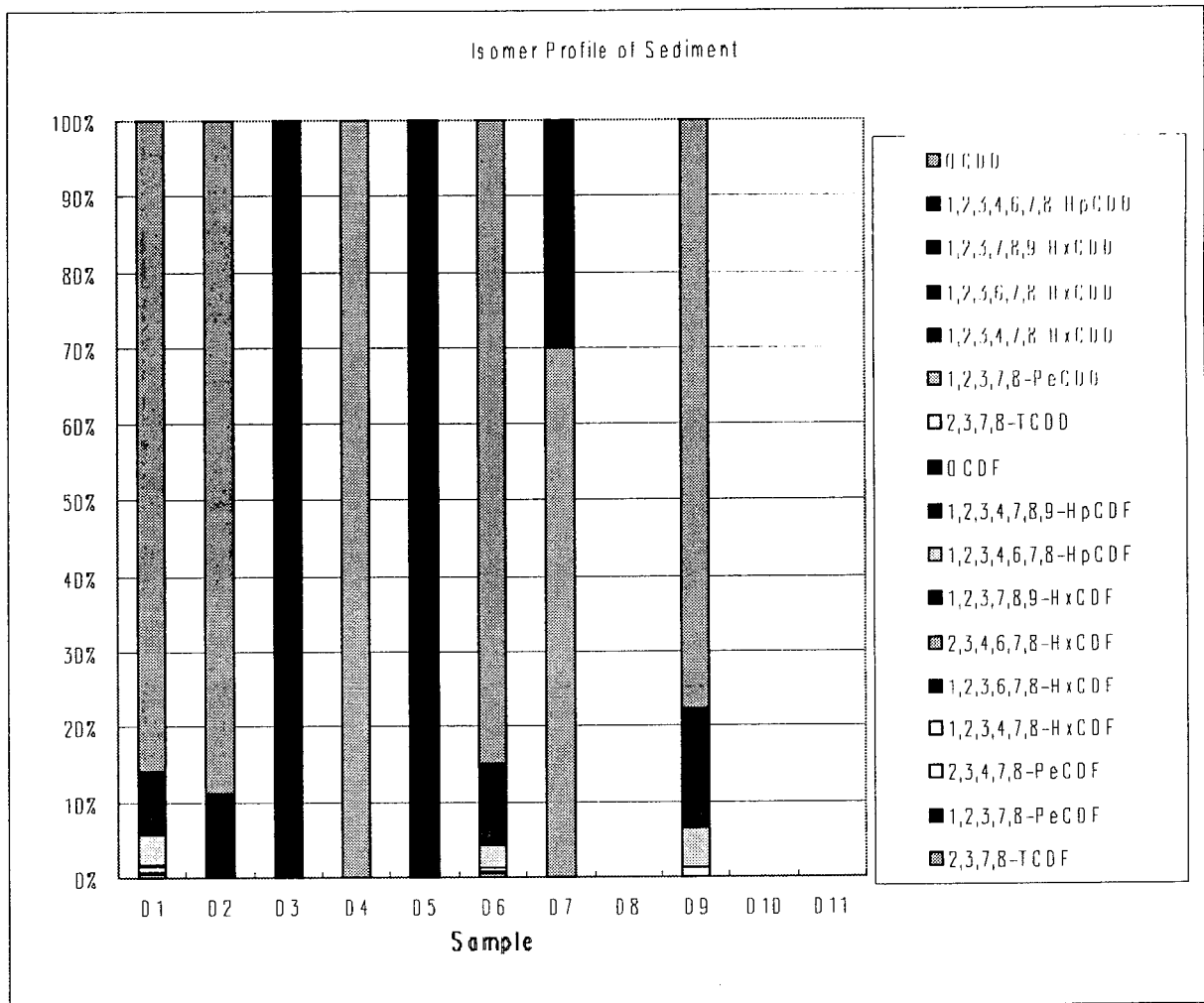


Fig. 13. Isomer profile of sediment

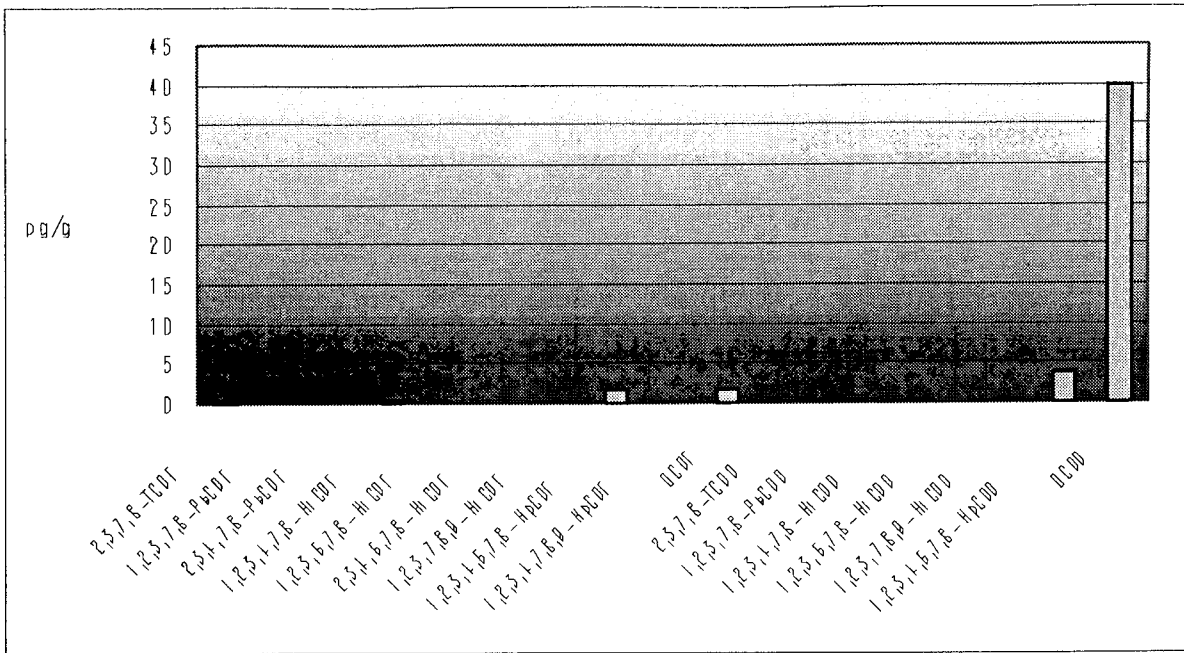


Fig. 14. Isomer profile of average concentration of sediment

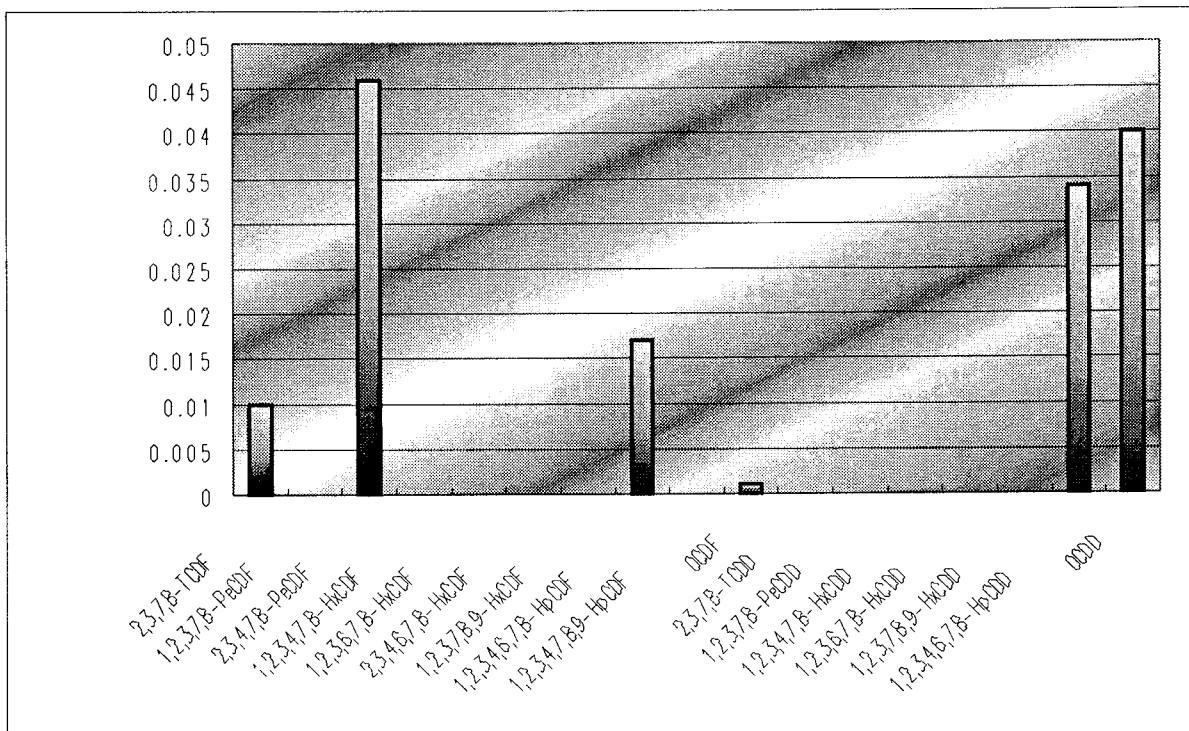


Fig. 15. Isomer profile of TEQ average concentration of sediment

4. 결론

본 연구에서는 대기시료 43개, 수질시료 45개, 토양시료 35개, 저질시료 11개로부터 다이옥신을 분석하여 다음과 같은 국내 환경매질중 다이옥신 이성체 분포특성을 얻었다.

1. 환경대기시료인 경우 PCDDs/PCDFs 분포비율에서는 PCDFs가 전체의 70%를 차지하였으며, TEQ 농도에서는 2,3,4,7,8-PeCDF가 제일 많았다. 또한 환경대기시료중의 다이옥신 이성체 분포패턴은 소각시설 배출가스중의 다이옥신 이성체 분포패턴과 일치하였다.
2. 수질시료인 경우 PCDDs/PCDFs 분포비율에서는 PCDDs가 더 많은 비율을 차지하였으며, TEQ 농도에서는 PCDFs가 더 많은 비율을 차지하였으며 2,3,4,7,8-PeCDF가 제일 많았다. 또한 수질시료중의 다이옥신 이성체 분포패턴은 소각시설 배출가스중의 다이옥신 이성체 분포패턴과 유사하였다.
3. 토양시료인 경우 PCDDs/PCDFs 분포비율에서는 PCDDs가 90% 정도를 차지하였으며, TEQ 농도에서도 PCDDs가 더 많은 비율을 차지하였다. 또한 토양시료중의 다이옥신 이성체 분포패턴은 소각시설 배출가스중의 다이옥신 이성체 분포패턴과 상이하였다.
4. 저질시료인 경우 PCDDs/PCDFs 분포비율에서는 PCDDs가 90% 정도를 차지하였으며, 일부 이성체만 검출되었다.(2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD)