

## 환경시료 중 다이옥신류의 정량을 위한 시료 전처리방법의 개선 및 고분해능 GC/MS 분석에 관한 연구 I

金珍英·張倫碩\*·李大云†

기초과학지원센터 질량분석그룹

†연세대학교 이과대학 화학과

(1994. 8. 8 접수)

### Sample Pretreatment and HRGC/HRMS Analysis for Determination of Dioxins in Environmental Samples

Jin-Young Kim, Yoon-Seok Chang\*, and Dai-Woon Lee†

Mass Spectrometry Group, Korea Basic Science Center, Taejon 305-333, Korea

†Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received August 8, 1994)

**요 약.** 환경시료 중 수질시료속에 미량으로 존재하는 다이옥신류를 정량하기 위한 분석법의 연구로써 시료의 유형에 관계없이 적용시킬 수 있는 보다 간단하고 효율적인 전처리 방법을 조사하고 HRGC/HRMS-SIM 방법으로 검출한계를 낮추며 정성과 정량이 동시에 이루어지도록 하였다. 초기농축단계로 dichloromethane(DCM)을 이용한 액체-액체추출법을, 정제단계로 강양이온교환수지, 실리카 직렬 카트리지컬럼, Florisil 카트리지컬럼을 이용한 고체상 추출법을 사용하였다. 각각의 회수율과 방해물제거에 대한 선택성으로부터 본 분석법의 효율성을 조사했으며 TCDD의 손실없이 페놀류, 농약류, PCB류를 제거, 분리할 수 있었다. 해수 1 L에 1,2,3,4-TCDD 10 ng을 첨가시킨 다음 농축 및 정제의 모든 단계를 거친 후 평균회수율은 92(±1.6)%였다. 또한 광양만에서 채취한 해수시료에 대해 본 분석법을 적용시킨 결과 4.5(±1.1)pg/L의 2,3,7,8-TCDD를 검출할 수 있었다.

**ABSTRACT.** This study described a simple, rapid and cost effective analytical technique for the ultra-trace analysis of dioxins in environmental samples. Liquid-Liquid extraction methods were used for the initial extraction and enrichment of the analyte. Subsequent clean-up procedures were achieved by using strong cation exchanger, silica and Florisil cartridges. Extracts were analysed by HRGC/HRMS-SIM. The efficiency of these analytical methods was tested by recovery and selectivity for elimination of interferences such as phenols, pesticides and PCBs in each step. The mean recovery of 1,2,3,4-TCDD spiked at 10 ppt in sea water was about 92(±1.6)%. This analytical method was applied to Kwangyang sea water and 4.5 pg/L of 2,3,7,8-TCDD was determined.

### 서 론

중화학 공업의 발전은 자원의 소비와 불가피한 폐기물 유출 과정에서 많은 공해 물질을 발생시키며 대기, 토양 및 수질 등의 환경을 오염시키고 있다.

환경오염 유기물 중 다이옥신류(dioxins)는 도시 쓰레기 소각시설, 석유화학제품, 농약관련산업의 폐수나 제지산업에서의 염소표백 공정 등에서 발견되

며 높은 화학적 안정성과 생화학적 잔류성으로 인해 자연계에서 먹이사슬을 통해 축적된다. 1970년 이후 세계적으로 가장 관심을 끌고 있는 환경오염문제로는 1976년 이태리 Seveso 지역의 화학공장 폭발사고로 인한 다이옥신 유출사건이 있었고, 1962~1972년의 월남전에서 다이옥신이 함유된 고엽제의 살포, 1983년 미국 Times 해변의 농약공장 폐액산포에

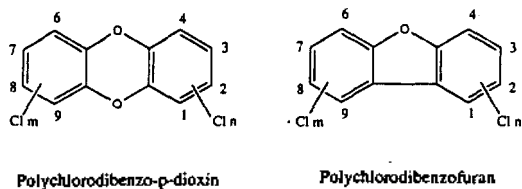


Fig. 1. Structure of dioxins and furans.

의한 토양오염으로 인한 다이옥신의 유출사건 등이 있었다<sup>2</sup>. 한편 다이옥신류는 인공적인 발생원 뿐만 아니라 산불과 같은 자연적 발생도 상당하다. 캐나다의 경우 연간 산불로 발생하는 다이옥신과 퓨란의 양은 대략 130파운드 정도로 추정되는데 이 양은 Seveso 사고로 발생한 양의 10배나 된다. 따라서 다이옥신은 지역적인 환경오염문제에서 확대되어 어디서나 발견할 수 있는 물질로 알려지고 있다<sup>3</sup>. 단지 그 양이 아직은 극미량이나 다이옥신류의 심각성을 고려할 때 더욱 많은 역학조사, 분석 및 생화학적 활성에 관한 연구가 계속되어야 한다.

다이옥신은 기본구조에 8개까지 염소원자가 치환될 수 있으며 2,3,7,8-위치에 염소원자가 치환된 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin(2,3,7,8-TCDD)이 가장 독성이 크고 그 구조에 다른 염소원자가 추가 치환된 다이옥신류만이 독성을<sup>4</sup> 가지므로 이들이 주요 연구대상이 되고 있다. 다이옥신과 화학적 구조와 성질이 매우 비슷하여 같은 경향성을 가지는 화합물로 퓨란이 있으며 Fig.1에 그 구조를 나타내었다. 다이옥신은 구조적으로 비슷한 많은 이성질체를 가지며, 유사한 특징을 가지는 polychlorinated biphenyls (PCBs), 염소계농약류, chlorinated benzylphenylether 등과 실제 시료에서 공존하므로 어떤 분석에서 보다도 주의 깊고 선택성 있는 시료 전처리가 필요하다. 또한 같은 동족체라도 독성이 크게 다르므로 정확한 구조확인 및 개별적인 양의 측정이 매우 중요하다.

다이옥신은 소수성과 친지질성을 가지며 세포내 단백질에 결합하여 핵에 침투한 후 DNA 구조를 변화시켜 발암, 출산결함, 태아 사망 등 인체에 치명적인 피해를<sup>5</sup> 줄 수 있다고 보고되어 왔다. 그러나 인간에 대한 위해평가(risk assessments)의 불투명성과 어려움으로 인해 많은 논란이 있어 왔고 계속하여 사례발표와 연구보고가 진행중에 있다. 한편

최근 미국 EPA에서는 다이옥신의 건강위해(health risks)에 대한 연구조사에서<sup>6</sup> 다이옥신이 인간과 환경에 해를 끼치며 발암의 위험성을 가지는 화합물로서 인정된다고 공식적으로 언급하고 있다.

환경시료중 ppt나 ppq 이하의 낮은 농도에서 다이옥신류의 분석은 천연화합물에서부터 산업오염물에<sup>7,8</sup> 이르는 수많은 화합물에 의한 방해효과 때문에 실험조건이 까다롭고 많은 어려운 점들이 있다. 실제로 EPA를<sup>9</sup> 비롯 지금까지 많은 연구실에서 보고된 시료 전처리 과정들은 복잡한 장치와 많은 시간 및 숙련된 기술과 경험을 필요로 한다. 대부분의 유기오염물들은 시료속에 미량으로 존재하고 복잡한 매질을 갖기 때문에 GC/MS 등의 분석기기에 적용하기 위해선 먼저 추출, 농축 및 정제(clean-up)와 같은 시료 전처리<sup>10</sup> 요구되는데 다이옥신류의 분석을 위한 시료 전처리로는 용매추출법이나 고체상추출법이 가장 많이 쓰이며 HPLC 컬럼을<sup>11</sup> 이용하거나 초임계유출법(SFE)이<sup>12</sup> 이용되기도 한다.

본 연구는 환경시료속에 미량으로 존재하는 다이옥신류를 정량하기 위한 기존의 분석법을 개선하기 위한 것으로 시료의 유형에 관계없이 적용시킬 수 있는 효율적인 전처리 방법을 조사하고 <sup>13</sup>C으로 치환된 내부표준물질과 고분해능 가스 크로마토그래피/고분해능 질량분석법(high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry : HRGC/HRMS)을 이용한 selected ion monitoring (SIM) 방법으로 검출한계를 낮추며, 정성분석과 정량분석이 동시에 이루어지도록 하였다. 환경시료로부터 다이옥신류를 분석하기 위한 간단하고 경제적이며 효과적인 전처리 방법의 개발로써 초기농축단계로는 용매추출법을, 정제단계로는 강양이온교환수지(SCX), 실리카, Florisil 카트리지를 이용한 고체상추출법을 사용하였다. 그리고 각각의 회수율과 방해물 제거에 대한 선택성으로부터 그 효율성을 조사했다. 한편 광양만 해수 시료에 대해 본 분석법을 적용시켜 보았다.

## 실 험

### 분석기기

본 연구에서 사용된 기기 및 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. HRGC/LRMS and HRGC/HRMS SIM conditions for the analysis of dioxins

	HRGC/LRMS	HRGC/HRMS
Instrument	VG Trio-1000	VG Autospec-Ultima E
GC conditions		
Column	Supelco SPB-5 J & W DB-5 capillary 30 m×0.25 mm I.D.	Supelco SPB-5 J & W DB-5 capillary 30 m×0.25 mm I.D.
Carrier gas	He, 1 ml/min	He, 1 ml/min
Type of injection	Splitless	Splitless
Injection volume	1 µl	1 µl
Temperature program		
Start temperature	100 °C, 4 min hold	90 °C, 1 min hold
Rate	15 °C/min	20 °C/min to 220 °C 4 °C/min to 300 °C
Final temperature	300 °C, 2 min hold	300 °C, 10 min hold
Injector temperature	280 °C	230 °C
MS condition		
Type of analyzer	Quadrupole	Magnetic sector
Scan time	0.9 sec	0.58 sec
Type of ionization	EI positive	EI positive
Electron energy	70 eV	35 eV
Source temperature	200 °C	270 °C
Trap current	200 µA	1000 µA
Resolution	unit	10,000

TCDD의 정량과 정성을 위해 SIM 방식으로 monoisotopic 이온 M과 M+2 이온을 선택하여 검출하였으며 이들의 동위원소비가 이론값의 ±10% 안에 해당되고 GC에서의 머무름 시간이 표준물질과 같은지 확인하였다. OCDD(octachlorodibenzodioxin)의 경우에는 M+2와 M+4 이온을 선택했다.

**시약 및 기구**

모든 용매(메탄올, 아세토니트릴, 헥산, dichloromethane, 아세톤)는 잔류농약분석용(B & G Chemical Co., 미국, Muskegon)을 사용하였다. 1,2,3,4-TCDD, 2,3,7,8-TCDD, <sup>13</sup>C-2,3,7,8-TCDD, <sup>13</sup>C-2,3,7,8-TCDF(tetrachlorodibenzofuran) Cambridge Isotope Laboratories(미국, Cambridge)에서 구입하였고 nonane에 녹여 각각 100 ppb, 500 ppb의 농도가 되도록 시험용액을 조제한 후 사용하였다.

고체상 추출법에 사용된 카트리지는 J. T. Baker (미국, Phillipsburg)사의 Aromatic sulfonic acid 강양이온교환수지(SCX, 0.5 g), Supelco(미국, Bellefonte)사의 실리카(Si, 1 g), Florisil(Fl, 1 g) 카트리지이다.

**시료용액**

해수시료는 1994년 3월 광양만 낙포부두 지역에서 채취된 것으로 냉장고에서 4 °C 이하로 보관하였으며 실온과 평형을 이룬 후 필터로 여과하여 0.45 µm 이상의 입자를 제거하였다.

**정량**

다이옥신의 정량은 농축 회수한 용액과 표준용액의 내부표준 물질과의 봉우리높이 비를 측정하여 계산하였다.

위의 실험 전과정은 반드시 배기(hood) 시설이 잘 갖추어진 곳에서 진행되어야 한다. 본 실험실의 경우 실험대에 배기장치를 설치하고 두 부분으로 나눈 뒤 각각 고농도와 저농도의 시료를 다룰 수 있도록 하였다. 실험폐액은 활성탄 컬럼에 통과시켜 흡착시킨 후 분리하여 따로 모아두고 1회용 소모품들은 이중 비닐막에 보관하여 특수 폐기물용으로 표시하여 처리하였다.

**실험 방법**

**추출 및 농축.** 1 l 분액알대기에 내부표준물질(<sup>13</sup>C-2,3,7,8-TCDF 10 ng)이 첨가된 해수시료용액(1 l)을 넣고 각각 60 ml의 dichloromethane으로 3번 반복 추출한다. 추출액을 1 N-KOH 용액으로 50 ml씩 두 번, 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 50 ml씩 두 번, 증류수로 100 ml씩 두 번 닦아준 후 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(3 g)가 충전된 컬럼에 통과시켜 수분을 제거한다. 추출액은 증발장치로 용매를 날린 후 헥산을 첨가하여 1 ml로 만든다.

**정제(clean-up).** SCX 카트리지는 메탄올 12 ml, 아세톤 6 ml, 헥산 12 ml의 순서로, 실리카 카트리는 헥산 12 ml로 각각 사용전에 활성화 시킨다. 두 카트리지를 직렬(SCX → Si)로 연결한 후 시료를 통과시키고 헥산 1 ml씩으로 용기(vial) 세척을 3번 하여 카트리지에 계속하여 통과시킨다. 헥산 8 ml를 직렬카트리지에 통과시킨 후 SCX 카트리는 제거하고 실리카 카트리지에 헥산 1.5 ml를 더 통과시킨다. 이 용리액을 1 ml로 농축시킨다.

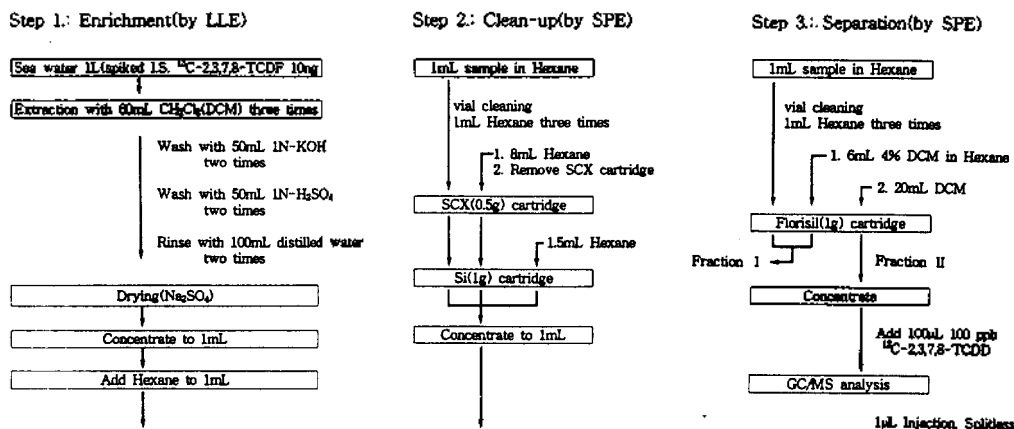


Fig. 2. Experimental procedure of sample pretreatment.

Florisil 카트리지는 dichloromethane 12 ml, 4% dichloromethane/헥산용액 6 ml, 헥산 12 ml의 순서로 사용전에 활성화 시킨다. 1 ml로 농축된 시료를 통과시키고 위에서의 같은 방법의 용기세척으로 시료의 손실이 없도록 한다. 4% dichloromethane/헥산용액 6 ml(Fraction I)를 통과시킨 후 이 용리액은 따로 분리한다. Dichloromethane 20 ml(Fraction II)를 계속하여 통과시킨 후 용리액을 농축시킨다. N<sub>2</sub> 기체로 용매를 모두 날려보낸 후 회수율표준물질 (<sup>14</sup>C-2,3,7,8-TCDD 10 ng)을 첨가하고 nonane으로 최종부피를 100 μl가 되도록 한다.

이상의 실험과정을 요약하여 Fig. 2에 나타내었다.

### 결과 및 고찰

본 연구에서는 해수, 하천수, 공업폐수를 포함하는 수질시료 및 토양, 재, 생체시료 등 환경시료 전반에 걸쳐 다이옥신을 분석하고자 할 때 적용시킬 수 있는 시료 전처리법을 선택하고자 하였으며 간단하고 경제적이면서 신속한 분석이 이루어지도록 하는데 중점을 두고 우선 해수를 포함한 수질시료를 그 대상으로 하였다.

**시료 전처리 및 효율성에 대한 평가.** 본 실험에서는 수질시료에서의 초기농축을 위해 100% dichloromethane을 이용한 용매추출법을 사용하였다. 용매추출법은 장치가 간단하고 극성이 광범위한 유기 화합물들을 포함한 시료에 대해 비교적 높은 회수율을 보인다. 추출용매로 dichloromethane을 사용한

Table 2. Recovery of 1,2,3,4-TCDD<sup>a</sup> in each step

	% Recovery				± STD <sup>c</sup>
	1	2	3	MR <sup>b</sup>	
LLE	102	94.7	94.0	96.9	3.62
SCX-Si	70.3	93.6	92.9	85.6	10.8
Florisil	86.4	94.8	-	90.6	4.2

<sup>a</sup>Concentration of compound spiked 10 ng/1l, <sup>b</sup>Mean recovery, <sup>c</sup>Standard deviation.

경우 Table 2와 같이 95% 이상의 높은 회수율을 얻었으며 헥산을 사용할 때와 비교하여 에델전형성이 적어지며 dichloromethane층이 분액깔대기의 바닥으로 가라앉으므로 독성물질에 대한 노출이 적고 실험횟수가 줄어드는 장점이 있다. 이때 시료용액의 pH에 의한 회수율에 변화가 없음은 이미 보고된 바 있다<sup>13</sup>.

추출액은 pH를 변화시킴으로써 해리가 가능한 산성과 염기성의 공추출물을 제거하기 위해 각각 1.0 N KOH와 1.0 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 세척과정을 더 거치도록 하였다.

고체상 추출법은 여러가지 흡착제를 사용하여 각 흡착제에서의 특정상호작용 메커니즘을 연속적으로 제거하므로써 실제 시료에 공존하는 여러 물질들을 분획하여 동시분석할 수 있을 뿐 아니라 공추출물에 의한 방해물도 효과적으로 제거할 수 있는 시료 전처리 방법이다<sup>14</sup>.

다이옥신의 경우 실리카<sup>8</sup>, 알루미늄<sup>9</sup>, 활성탄<sup>15</sup> 등의

흡착제가 2종류 이상 단계적으로 사용되는데 총진 물질의 정제, 보관 및 총진과정 등이 번거롭고 시간을 요하는 경우가 있다. 활성탄은 구조적 특징 때문에 PCB를 비롯 평면구조를 갖는 여러 유사한 방향족 화합물과 다이옥신류의 분리에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나 벤젠이나 톨루엔과 같은 독성용매를 사용해야 하는 단점이 있다.

본 실험에서는 Chang 등이<sup>16</sup> 생체시료중 다이옥신류의 분석에 관한 연구에서 보고한 시료 전처리 과정의 일부를 수질시료에 적용시켜 보았다. Chang 등은 동물세포와 혈액 등의 생체시료중 다이옥신류의 분석에 관한 연구에서 아세트니트릴을 추출용매로 사용하였으며 C<sub>18</sub> 카트리지 컬럼을 이용하여 농축과 동시에 지질(lipids)과 단백질이 제거되도록 하였다. 그 후 추출액의 정제를 위해 강양이온교환수지, 실리카 및 Florisil 흡착제를 사용했는데 소량의 1회용 카트리지를 이용하므로써 비교적 간단한 과정이 되도록 한 것이 특징이다.

본 실험에서 benzenesulfonyl 작용기를 가지는 강양이온교환수지와 실리카 카트리지 컬럼의 직렬 연결은 다이옥신류와 비극성 방향족 탄소화합물을 용매 추출액으로부터 분리할 수 있다. 양이온교환수지 표면의 벤젠고리는 비극성 화합물과 상호작용하며 sulfonyl기는 염기성 방해물질을 제거하는 기능을 가진다<sup>17</sup>. 한편 극성인 방해물들은 실리카 컬럼에 남게 되므로 다이옥신과 분리된다. 이 두 직렬컬럼에 대한 회수율은 Table 2와 같다.

구조적으로 다이옥신과 유사한 다른 화합물의 분리는 Florisil 카트리지 컬럼에서 이루어진다. Florisil은 알루미늄과 비슷한 특징을 가지는 흡착제이나 알루미늄보다 활성이 덜하고 용질(analyte)의 염기도가 클수록 잘 흡착시키는 경향이 있다<sup>17</sup>. 염소계 농약이나 PCB로부터 다이옥신류의 분리를 가능하게 하며 그 결과는 본 실험에서도 확인할 수 있었다. Florisil 컬럼에 대한 회수율은 Table 2와 같다.

본 실험은 복잡한 매질속에서 다이옥신류만을 선택적으로 농축, 분리하기 위한 것으로 용매추출법과 고체흡착제들의 특성을 상호 연관지어 보다 효과적인 시료 전처리를 시도하고자 하였다. 이 분석법의 선택성을 평가하기 위해 실제 환경시료속에 존재하는 공해성 유기화합물들을 방해물질로 첨가, 공존시

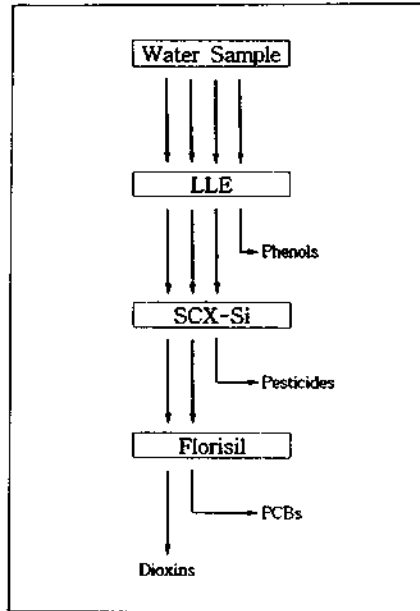


Fig. 3. Clean-up procedure of interference compounds in each sample pretreatment steps. Concentration of compounds spiked, phenols: 50 ng/l, pesticides: 50 ng/l, PCBs: 20 ng/l, dioxin: 20 ng/l.

켜 TCDD만의 농축, 분리를 검사하였다. 방해물질로 3가지 페놀류, 4가지 농약류, 8가지 PCB류를 선택하였으며 아래와 같다.

Dimethylphenol, Trichlorophenol, Pentachlorophenol, DDVP, Diazinone, IBP(Kitazin), EDDP(Hinosan), 2-Monochlorinated biphenyl, 2,3-Dichlorinated biphenyl, 2,4,5-Trichlorinated biphenyl, 2,2', 4,4'-Tetrachlorinated biphenyl, 2,2',3',4,6-Pentachlorinated biphenyl, 2,2',4,4',5,6'-Hexachlorinated biphenyl, 2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorinated biphenyl, 2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachlorinated biphenyl.

중류수 1l에 1,2,3,4-TCDD와 함께 15가지 방해물질을 일정농도로 첨가하여 만든 시료에 대해 본 분석법을 적용한 결과 방해물들은 Fig. 3에서 나타낸 것과 같이 각각의 단계에서 분리되었으며 GC/MS 크로마토그램을 통해 확인할 수 있었다. 페놀류는 pH가 높아짐에 따라 해리되어 극성을 띠게 되므로 용매추출과정의 1N KOH의 염기성용액 세척단계에서 제거되는 것으로 생각된다. 또한 용매추출단계에서 같이 추출되었던 농약류는 강양이온교환수지와

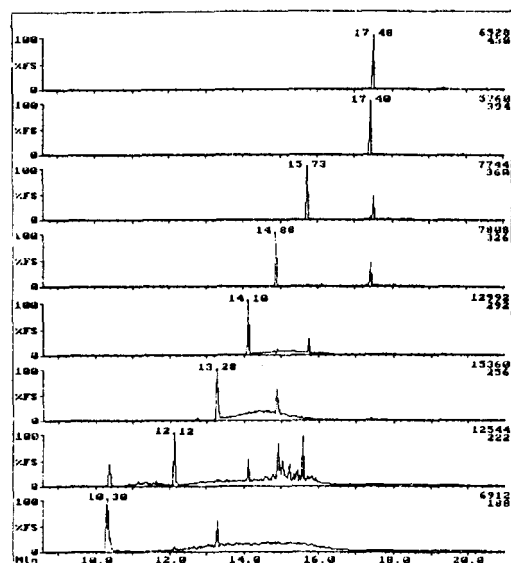


Fig. 4. GC/MS chromatogram of fraction of 6 ml 4% DCM/Hexane in Florisil separation procedure. Peak I.D. 10.30 (retention time): 2-Monochlorinated biphenyl, 12.12: 2,3-Dichlorinated biphenyl, 13.28: 2,4,5-Trichlorinated biphenyl, 14.10: 2,2',4,4'-Tetrachlorinated biphenyl, 14.88: 2,2',3',4,6-Pentachlorinated biphenyl, 15.73: 2,2',4,4',5,6'-Hexachlorinated biphenyl, 17.40: 2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorinated biphenyl, 17.48: 2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachlorinated biphenyl.

실리카 적렬컬럼 정제과정을 거치고 난 후 제거할 수 있었다. 이 농약류는 우리나라에서 많이 사용되는 것들 중 4가지를 선택한 것인데 다이옥신이나 PCB와 비교할 때 더 큰 극성을 갖는 경향으로 실리카 컬럼에 남게 되어 분리된다. Fig. 4는 강양이온교환수지와 실리카 적렬컬럼 정제과정을 거치고 난 후의 용출액을 농축시켜 Florisil 컬럼에 적용시킨 후 4% dichloromethane/헥산용액 6 ml로 용리시킨 분획 I 부분의 GC/MS 크로마토그램이다. 8가지 PCB류 모두가 분리됨을 확인할 수 있다. 이때 다이옥신이 함께 용리되는지 여부를 보기 위한 GC/MS 크로마토그램의 분석결과, 대부분의 경우 TCDD는 발견되지 않았으며 발견된 경우도 전체 회수율의 1% 미만이었다.

Fig. 5는 시료 전처리 과정의 마지막 단계로 dichloromethane 20 ml로 용리시킨 분획 II 부분의 GC/MS 크로마토그램이다. 중간 농축이나 정제단계에

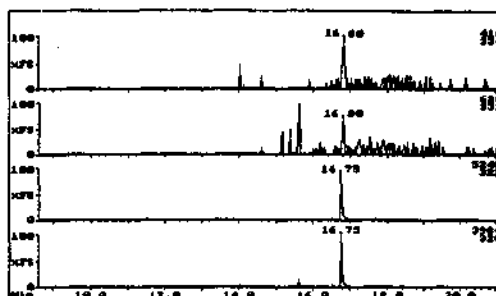


Fig. 5. GC/MS chromatogram of fraction of 20 ml DCM in Florisil separation procedure. Peak I.D. 16.75: 1,2,3,4-TCDD, 16.80:  $^{13}\text{C}$ -2,3,7,8-TCDD.

Table 3. Recovery of 1,2,3,4-TCDD<sup>a</sup> in Kwangyang sea water after pretreatment

	% Recovery			MR <sup>b</sup>	± STD <sup>c</sup>
	1	2	3		
Sea water	90.5	94.0	91.0	91.8	1.6

<sup>a</sup>Concentration of compound spiked 10 ng/l, <sup>b</sup>Mean recovery, <sup>c</sup>Standard deviation.

서의 손실없이 TCDD를 정량적으로 검출할 수 있었다.

해수시료 분석. 본 연구에서는 이 분석법을 광양만에서 얻은 해수시료에 적용시켜 보았다. Table 3은 해수 1l에 1,2,3,4-TCDD 10 ng을 첨가시킨 다음 농축 및 정제의 모든 단계를 거친 후의 회수율이다. 평균 회수율 92%와 표준편차 ± 1.6의 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

한편 내부표준물질로  $^{13}\text{C}$ -2,3,7,8-TCDF를, 회수율 표준물질로  $^{13}\text{C}$ -2,3,7,8-TCDD를 첨가한 해수시료에 대해 같은 방법으로 시료 전처리를 한 후 HRGC/HRMS를 이용하여 분석하였다. 다이옥신은 구조에 따라 독성이 크게 다르므로 구조확인 및 개별적인 양의 측정이 매우 중요하다. TCDD는 M+2 이온의 분자량이 321.8936인데 Heptachlorinated biphenyl( $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_7$ )의 경우는 M-Cl<sub>2</sub> 이온의 분자량이 321.8678이고, dichlorodiphenyltrichloroethane(DDT)은 M-H<sup>35</sup>Cl 이온의 분자량이 321.9219이므로 저분해능 질량분석기의 경우 모두 322의 같은 위치에서 피크가 나타나기 때문에 각 화합물의 구별이 불가능하다. 또한 실제 시료는 많은 종류의

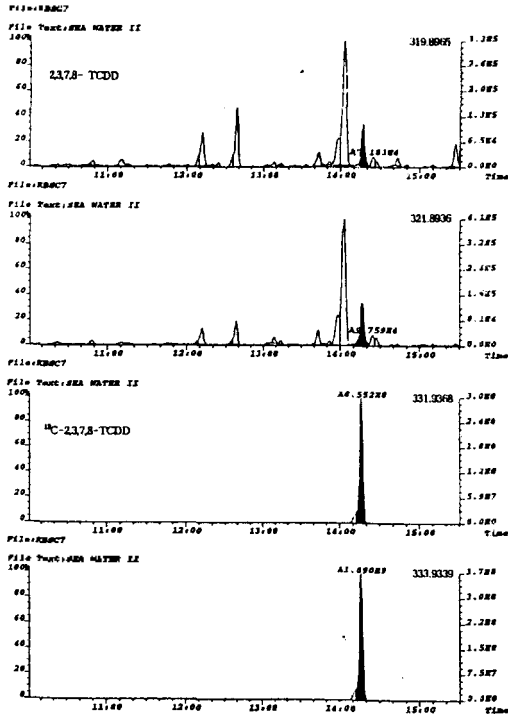


Fig. 6. HRGC/HRMS chromatogram of 2,3,7,8-TCDD in sea water sample extract.

다른 방해화합물들을 포함하는 복잡한 매질을 갖고 있다. 그러므로 극히 미량인 분석대상의 2,3,7,8-TCDD만을 분석하기 위해서는 주의 깊은 시료 전처리와 감도와 선택성이 좋은 고분해능 질량분석기가 필수적이다. 고분해능 질량분석기를 사용하는 경우는 GC 컬럼에서 크로마토그래피에 의해 분리가 되지 않는 화합물이라도 미세한 질량의 차이에 의한 구별이 가능하므로 더욱 정확한 정성분석과 정량분석을 할 수 있다.

실험결과 해수시료에서는 평균  $4.5(\pm 1.1)$ pg/l의 2,3,7,8-TCDD가 검출되었으며 2회 반복실험에서 회수율은 각각 107%, 129%였다. Fig. 6은 그 결과의 크로마토그램이다. 2,3,7,8-TCDD와  $^{13}\text{C}$ -2,3,7,8-TCDD에 대해 monoisotopic 이온 M(319.8965)과 M+2(321.8936) 이온을 선택하였으며 검출된 2,3,7,8-TCDD의 경우 동위원소비(M/M+2)는 0.74였다. 계산된 이론값은 0.77이다. 시료용액을 만든 후 2주 후의 분석결과이므로 회수율이 다소 높게 측정되었으나 관심의 대상인 2,3,7,8-TCDD를 비교적 간단한

시료 전처리 과정을 거친 후에도 다른 방해물의 영향없이 분석할 수 있음을 확인하였다. 또한 해수시료에서 2,3,7,8-TCDD와 비교하여 과량의 OCDD가 검출되었는데 이러한 경향은 다이옥신류의 분석에서 일반적으로 관찰되며 외부표준물질로 정량했을 때 약 0.31 ng/l 정도였다.

다이옥신이 인체로 들어오는 경로는 90% 이상이 음식물에 의한 것으로 밝혀져 있어<sup>18</sup> 어류, 육류나 우유 등의 생체시료에 비해 공기나 수질의 환경시료를 대상으로 하는 연구 및 보고는 다소 미비한 실정이다. Harless 등은<sup>19</sup> 여러가지 시료를 대상으로 한 다이옥신의 정량에 관한 연구에서 수질시료(water sample)의 경우 0~10 ppq 정도의 2,3,7,8-TCDD로 오염되어 있음을 발표하였다. 그리고 Miyata 등은<sup>20</sup> 일본 도시지역의 음용수에 대한 실험결과 2,3,7,8-TCDD, PCDD(pentachlorodibenzodioxin) 및 HxCDD(hexachlorodibenzodioxin)가 각각 0.01~0.23 ppq 정도로 있음을 분석하였으며 OCDD의 경우는 0~12 ppq(거른액: 0.19~1.33, 거른분획물: 0~11.33) 정도임을 보고하였다. 그리고 뉴욕 수질시료의 경우 거른액에서 0~26 ppq, 거른분획물에서 0~26 ppq 정도, 스웨덴 강표면수의 경우는 1.8 ppq의 OCDD가 발견된 결과와 비교하였다. 한편 미국과 독일은 2,3,7,8-TCDD에 대한 하루 허용섭취량을 1 pg/kg/day로 정하고 있으며 캐나다와 WHO는 10 pg, 일본은 100 pg/kg/day로 정하고 있다.

다이옥신은 주 오염경로가 공기와 수질을 통한 자연계로의 유출에서 비롯됨을 고려할 때 이를 대상으로 하는 위와 같은 연구자료와 보고가 환경오염 방지와 정책수립을 위해 기본적으로 선행되어야 한다. 이 결과는 본 연구실에서 결정된 분석법의 선택성 및 효율성을 평가하고자 한 것이므로 환경학적 평가를 위해서는 더욱 광범위한 지역에서의 전문적 방법으로의 시료채취가 이루어져야 하며 더 많은 분석 결과가 필요할 것으로 생각된다.

### 결 론

환경시료 중 미량으로 존재하며 자연계와 인체에 심각한 문제를 일으키는 독성 오염물질인 다이옥신류의 분석을 위해 보다 간단하고 경제적인 시료 전

처리 방법을 결정하고 우선적으로 수질시료에 대해 적용시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 해수 1l에 10 ng의 1,2,3,4-TCDD를 첨가시켜 10 ppt의 농도로 만든 시료에 대한 실험결과 약 92%의 회수율로 분석이 가능했다.

2. 100% dichloromethane을 이용한 용매추출법과 SCX-silica 직렬 카트리지 컬럼, Florisil 카트리지 컬럼에 의한 시료 전처리의 효율성을 조사하기 위한 실험에서도 TCDD의 손실없이 캐놀류, 일부 농약류, PCB류의 방해물을 효과적으로 제거, 분리할 수 있었다.

3. HRGC/HRMS를 이용하여 광양만 해수시료에 본 분석법을 적용해 본 결과 4.5 pg/l의 2,3,7,8-TCDD를 포함한 미량의 다이옥신류를 검출할 수 있었다.

4. 사용 및 보관이 편리하고 경제적인 소량의 카트리지를 사용하므로써 분석시간을 짧게 하며 실험 조작에 의한 오차 및 오염문제를 줄일 수 있으므로 독성시료 및 용매에의 노출을 최소화할 수 있고 많은 시료를 신속하게 처리해야 하는 환경시료의 분석 요구를 만족시킬 수 있다.

5. 본 실험에서 결정한 시료 전처리 과정은 비교적 간단하면서도 그 효율성 면에서 좀 더 복잡한 메질을 갖는 토양, 재 및 생체시료 등에도 적용이 가능하다고 평가된다. 따라서 여러 종류의 시료에 적용할 수 있는 다이옥신류의 분석표준방법으로 확립하여 다이옥신의 오염경로 및 유출상태에 관한 연구를 가능케 하도록 계속적인 연구의 필요성을 느낀다.

해수시료를 채취해 주신 부산수산대학교 박미옥 교수에게 감사드리며 본 연구는 과학기술처 특정연구개발사업(93~94) 연구비로 수행하였습니다.

## 인 용 문 헌

1. Kimbrough, R. D.; Jensen, A. A. *Halogenated Bi-*

*phenyls, Terphenyls, Naphtallenes, Dibenzodioxina and Related Products*; Elsevier: Amsterdam, 1989; pp 3~102.

2. Clement, R. E. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1130.
3. Gribble, G. W. *J. Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*(7), 310A.
4. Rawls, R. L. *C & EN*. **1983**, June 6, 37.
5. Hanson, D. C. & *EN*. **1991**, August 12, 7.
6. Hanson, D. C. & *EN*. **1994**, May 30, 13.
7. Noren, K.; Sjovall, J. *J. Chromatogr.* **1987**, *422*, 103.
8. Smith, L. M.; Stalling, D. L.; Johnson, J. L. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1830.
9. Method 8280, U.S. Environmental Protection Agency, September 1986.
10. Poole, S. K.; Dean, T. A.; Oudsema, J. W.; Poole, C. F. *Anal. Chim. Acta.* **1990**, *236*, 3.
11. Kimata, K.; Hosoya, K.; Tanaka, N. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2502.
12. Holst, C. V.; Schlesing, H.; Liese, C. *Chemosphere* **1992**, *25*, 1367.
13. Choudhary, G.; Keith, L. H.; Rappe, C. *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment*; Butterworth: Boston, 1983; pp 165~180.
14. Schmid, P. *Chemosphere* **1989**, *18*, 1741.
15. Velde, E. G.; Marsman, J. A.; Jong, A. P. J. M.; Hoogerbrugge, R. *Chemosphere* **1994**, *27*, 693.
16. Chang, R. R.; Jarman, W. M.; Hennings, J. A. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2420.
17. Snyder, L. R. *Principles of Adsorption Chromatography The Separation of Nonionic Organic Compounds*; Marcel dekker, Inc.: New York, 1968; Chap. 7, pp 155~184.
18. Jones, D. H.; Gerlache, J. *Chemosphere* **1993**, *26*, 1491.
19. Harless, R. L.; Oswald, E. O.; Wilkinson, M. K.; Dupuy, A. E. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1239.
20. Miyata, H.; Aozasa, O.; Ohta, S.; Chang, T.; Yasuda, Y. *Chemosphere* **1993**, *26*, 1527.