

## 캐필러리 컬럼 종류에 따른 다이옥신 이성체 분리능과 정량 특성 변화

김종국\* · 박진수 · 김경심 · 이근희\* · 김신조\*\*

전북대학교 환경공학과, \*부산광역시 청소관리과, \*\*경인지방환경관리청 측정분석과  
(2001. 9. 25 접수)

### Quantification and Resolution of Dioxins on Capillary Columns

Jong-Guk Kim\* · Jin-Soo Park · Kyoung-Sim Kim · Geun-Hee Lee\* · Shin-Jo Kim\*\*

Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk, 561-756, Korea

\*Wastes Management Department., Pusan Metropolitan City, 611-735, Korea

\*\*Monitoring and Analysis Division, Kyungin Regional Environmental Management Office, 522-1 Kojan-Dong, Ansan, Kyunggi, 425-020, Korea

(Received Sep. 25, 2001)

**요 약 :** 본 연구에서는 다이옥신 분석에 일반적으로 사용되고 있는 SP-2331, DB-5, DB-17, DB-DIOXIN 컬럼을 이용하여 소각로 배가스, 소각재, 대기, 토양, 어류 등을 대상으로 17개 2,3,7,8-치환 이성체에 대한 분리능과 다이옥신 농도의 정량특성 변화를 검토하였다. 컬럼 종류에 따른 각 시료별 정량값 차이는 소각로 배가스, 토양, 소각재, 대기 그리고 어류 순으로 나타났다. 동일 시료에 대한 각 컬럼의 정량값은 DB-5가 가장 높은 농도를 나타냈으며, DB-17과 DB-DIOXIN 그리고 SP-2331 순으로 나타났다. SP-2331 컬럼을 기준으로 DB-5 컬럼은 2,3,7,8-TCDF를 최고 10배까지 높게 정량하는 것으로 나타났으며, DB-17 컬럼은 1,2,3,6,7,8-HxCDF가 상대적으로 2~3배정도 과대 평가되었다. 또한 DB-DIOXIN 컬럼에서는 1,2,3,7,8-PeCDD가 상대적으로 약 1.5~2배 과대 평가하는 것으로 나타나 각 컬럼에 따라 특정 이성체를 상대적으로 과대 평가하는 것으로 나타났다.

**Abstract :** The analysis of polychlorodibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorodibenzo furans(PCDFs) was performed by using four different gas chromatographic columns (SP-2331, DB-5, DB-17 and DB-DIOXIN). The data reported is pertaining to flue gas, fly ash, ambient air, soil and fish. The difference in quantification of samples according to four columns was observed, it was noted that major difference was observed in the flue gas when compared with soil, fly ash, ambient air and fish. The quantification of the same samples according to four columns it was also found that DB-5 column have the highest concentration whereas SP-2331 column showed the lowest concentration. The quantification of DB-17 column for 1,2,3,6,7,8-HxCDF was found to be twice and three times higher when compared with other columns, whereas the quantification of DB-DIOXIN column for 1,2,3,7,8-PeCDD was also found to be over estimated twice when compared with other columns.

**Key words :** dioxin, capillary column, resolution, quantification

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)63-270-2448, Fax : +82+(0)63-270-2449

E-mail : kjongguk@moak.chonbuk.ac.kr

## 1. 서 론

다이옥신은 다수의 동족체 및 이성체로 구성되어 있고 초미량으로 존재하는 물질이기 때문에 그 분석법은 복잡한 전처리와 고분해능 가스크로마토그래피/질량분석기(HRGC-HRMS)를 필요로 한다. 이들 물질을 분석함에 있어 GC 컬럼의 역할은 다양한 이성체를 분리하는 수단으로서 컬럼에서 이성체가 분리되지 않으면 질량분석기에서 효과적인 분석이 이루어지지 않는다.

일반적으로 다이옥신 독성평가는 2,3,7,8-TCDD로 독성등가환산을 하기 때문에 이를 위해서는 독성이 강한 2,3,7,8-치환체를 비2,3,7,8-치환체 및 방해물질로부터 완전히 분리시켜 정량하는 isomer specific analysis가 필요하다. 이와 같이 2,3,7,8-치환체를 분리하여 정량하는데 사용되는 컬럼은 강극성 컬럼으로서 SP-2331이 가장 폭넓게 이용되고 있으며 무극성 컬럼은 DB-5, DB-17 등이 이용되고 있으나 모든 다이옥신 이성체를 완전히 분리 가능한 컬럼은 존재하지 않는 실정이다.

이들 GC 컬럼 중 강극성 컬럼은 무극성 컬럼에 비하여 독성이 강한 2,3,7,8-치환체 분리에 유리하나 컬럼의 사용 가능한 온도범위가 상대적으로 낮아 고온에서 용출되는 고염소화합물의 검출 감도가 낮다. 반면 무극성 컬럼은 컬럼 자체에서 발생하는 백그라운드 레벨이 낮고 피크 감도가 뛰어나며 이성체가 차례로 용출되는 장점이 있다. 이와 같이 다이옥신을 분석하는데 있어서 어떠한 종류의 GC 컬럼을 선택할 것인지는 분석 목적에 따라 달라질 수 있으나 GC 컬럼에 대한 정보가 부족하여 선택에 어려움이 있는 실정이다.

본 연구에서는 다이옥신을 분석하는데 일반적으로 사용되고 있는 SP-2331, DB-5, DB-17, DB-DIOXIN 컬럼을 이용하여 소각로 배가스, 소각재, 대기, 토양, 어류 등을 대상으로 시료 중에 존재하는 17개 2,3,7,8-치환 이성체를 분석하여 각 컬럼 특성에 따른 이성체 분리능과 다이옥신 농도의 정량특성 변화를 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시료 분석 방법

본 연구에서 사용한 다이옥신 분석방법은 EPA 1613에 준하여 수행하였으며 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.<sup>1</sup> 시료는 각각의 특성에 따라 적절한 방법으

로 전처리 한 후, 추출, 정제, HRGC/HRMS에 의한 분리·정량의 4단계로 나누어 수행하였으며 세부적인 방법은 다음과 같다.

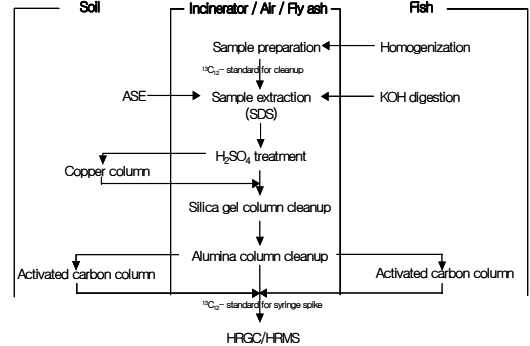


Fig. 1. Schematic diagram for analytical procedure.

### 2.1.1 추출

대기 시료는 다이옥신 채취용 high volume air sampler를 이용하여 24시간 동안 시료를 채취하여 여지와 PUF를 톨루엔으로 20시간 동안 추출하였다. 소각로 배가스 시료의 여지와 소각재 시료는 염산으로 처리한 뒤 톨루엔으로 20시간 동안 추출을 행하였다.

생물체 시료는 균일하게 분쇄한 후 1N-KOH 수용액 300ml로 2시간 진탕하여 알칼리분해에 의한 방법으로 시료 중에 포함된 지방과 단백질을 분해시킨 뒤 100ml 핵산으로 2회 추출하였다.<sup>2,3</sup> 토양시료는 실온에서 건조시켜 Soxhlet 추출기를 이용하여 톨루엔으로 20시간 동안 추출하였다.

### 2.1.2 시료 정제

정제용 컬럼은 실리카겔, 알루미나, 활성탄 세 종류를 사용하였다. 실리카겔 컬럼은 130 °C에서 4시간 활성화시켜 2 g을 충전한 후 핵산 150 ml로 용출시켰다. 알루미나 컬럼은 190 °C에서 22시간 활성화시킨 알루미나 5 g을 충전시킨 후 디클로로메탄/핵산(2%, v/v)용액 40 ml로 방해물질을 제거하고 디클로로메탄/핵산(50%, v/v)용액 30 ml로 다이옥신을 용출시켜 회수하였다. 활성탄 컬럼은 시료 특성에 따라 선택적으로 사용하였으며 유리컬럼에 활성탄 0.5 g을 건식으로 충전하여 디클로로메탄/핵산(25%, v/v)용액 30 ml로 방해물질을 제거한 후 톨루엔 300 ml로 다이옥신을 용출시켜 회수하였다

2.1.3 HRGC/HRMS 분석

HRGC/HRMS에 사용한 컬럼은 SP-2331, DB-5, DB-17, DB-DIOXIN 4개의 서로 다른 캐필러리 컬럼을 사용했으며 EI-SIM법에 의해 분석을 수행하였다. HRGC/HRMS 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. HRGC/HRMS conditions for determination of PCDDs/PCDFs

GC Instrument	HP6890
Injector	Splitless
Carrier gas	He, 1.8ml/min(SP-2331, DB-17), 1ml/min (DB-5, DB-DIOXIN)
Sample volume	2 $\mu$ L
Column	SP-2331:60m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.20 $\mu$ m DB-5:60m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu$ m DB-17:60m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 $\mu$ m DB-DIOXIN:60m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.15 $\mu$ m
Temp. program	SP-2331:120 $^{\circ}$ C(3min) 200 $^{\circ}$ C(10 $^{\circ}$ C/min, 3min) 265 $^{\circ}$ C(3 $^{\circ}$ C/min, 15min) DB-5:160 $^{\circ}$ C(3min) 200 $^{\circ}$ C(40 $^{\circ}$ C/min, 2min) 306 $^{\circ}$ C(2 $^{\circ}$ C/min, 1min) DB-17:160 $^{\circ}$ C(3min) 220 $^{\circ}$ C(40 $^{\circ}$ C/min, 2min) 280 $^{\circ}$ C(2 $^{\circ}$ C/min, 23.5min) DB-DIOXIN:140 $^{\circ}$ C(1min) 200 $^{\circ}$ C(20 $^{\circ}$ C/min, 1min) 260 $^{\circ}$ C(2 $^{\circ}$ C/min, 50min)
MS Instrument	VG Autospec Ultima
Ionization mode	Electron impact(EI)
Detection mode	Selected ion monitoring(SIM)
Ionization voltage	35eV
Accel. voltage	7kV
Resolution	>10000 (10% valley)

3. 결과 및 고찰

3.1 컬럼에 따른 정량값 비교

다이옥신 이성체는 모두 210개가 존재하나 이 중 독성을 가진 이성체는 2,3,7,8 위치에 염소가 치환된 것으로 PCDDs에 7개, PCDFs에 10개로 총 17개 이성체만이 독성학적 관점에서 분석대상물질로 관심을 모으고 있다. 그러나 이들 17개 이성체를 하나의 컬럼으로 완벽히 분리해 낼 수 없기 때문에 분석에 어려움

을 겪고 있는 실정이다.

Table 2에 각 컬럼별 다이옥신 분리능을 나타내었다. 컬럼에 따른 다이옥신 분리능은 SP-2331이나 CP sil 88과 같은 강극성 컬럼일수록 17개 이성체를 잘 분리할 수 있으나 이들 컬럼도 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF 이성체에 대한 완벽한 분리는 곤란한 것으로 나타났다.

Table 2. Separation of toxic congeners of PCDDs and PCDFs on capillary gas chromatographic columns of different polarity<sup>4~7</sup>

Congener	DB-1	DB-5	DB-17	DB-210	DB-225
<b>PCDDs</b>					
2,3,7,8	$\Delta$	-	-	-	$\Delta$
1,2,3,7,8	$\Delta$	$\circ$	$\Delta$	-	-
1,2,3,4,7,8	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	$\circ$	$\circ$
1,2,3,6,7,8	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	$\circ$	$\circ$
1,2,3,7,8,9	-	-	$\circ$	$\circ$	$\circ$
<b>PCDFs</b>					
2,3,7,8	-	-	$\circ$	$\Delta$	-
1,2,3,7,8	$\Delta$	$\Delta$	-	-	-
2,3,4,7,8	-	-	$\circ$	$\circ$	$\circ$
1,2,3,4,7,8	-	-	$\Delta$	-	$\Delta$
1,2,3,6,7,8	$\circ$	$\Delta$	-	-	-
1,2,3,7,8,9	$\circ$	$\circ$	$\circ$	-	$\circ$
2,3,4,6,7,8	-	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	-
<b>Congener DB-DIOXIN SP-2331 SIL 88 Smectic</b>					
<b>PCDDs</b>					
2,3,7,8	$\circ$	$\circ$	$\Delta$	$\circ$	
1,2,3,7,8	-	$\circ$	$\circ$	$\circ$	
1,2,3,4,7,8	-	$\circ$	$\circ$	$\Delta$	
1,2,3,6,7,8	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\Delta$	
1,2,3,7,8,9	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	
<b>PCDFs</b>					
2,3,7,8	$\circ$	$\Delta$	$\Delta$	-	
1,2,3,7,8	$\Delta$	-	-	$\circ$	
2,3,4,7,8	-	$\circ$	$\circ$	-	
1,2,3,4,7,8	$\circ$	-	-	$\circ$	
1,2,3,6,7,8	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\circ$	
1,2,3,7,8,9	$\Delta$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	
2,3,4,6,7,8	$\circ$	$\circ$	$\circ$	-	

$\circ$  : Baseline separated.  $\Delta$  : Partially separated.  
- : Co-elution with other congener.

Table 3. I-TEQ level(pg) of samples on SP 2331, DB-5, DB-17 and DB-DIOXIN columns

Samples	SP-2331	SP-2331 <sup>a</sup>	DB-5	DB-17	DB-DIOXIN	RSD(%)
Hazardous waste incinerator	64.71	60.37	104.41	75.66	78.45	22.4
Clinic incinerator	86878.91	79842.64	156087.49	100732.71	109476.43	28.1
Fish	28.29	27.63	31.14	31.13	31.87	6.4
Paper mill incinerator	37.51	36.08	65.34	39.66	50.35	26.8
Ambient air	422.42	392.90	546.29	457.34	504.51	13.3
Soil	1576.10	1404.71	1870.16	2083.11	1739.61	15.1
Fly ash	565.17	539.65	835.09	715.44	703.95	18.0

<sup>a</sup> : Quantified half the level for 1,2,3,7,8-PeCDF and 1,2,4,7,8-HxCDF

본 연구에서 수행한 각 시료별 컬럼에 따른 정량값 차이를 Table 3에 나타내었다. 유해폐기물 소각로 배가스의 경우 60.37~104.41pg-TEQ로 나타나 각 컬럼에 따라 그 정량값은 최고 40pg-TEQ 이상 차이가 나타났으며, 병원 소각로와 제지공장 소각로 배가스도 그 정량값에 많은 차이를 보였다. 그러나 어류는 27.63~31.87pg-TEQ 범위로 컬럼별 농도 차이는 크게 나타나지 않았다. 각 시료별 정량값 차이는 소각로 배가스, 토양, 소각재, 대기 그리고 어류 순으로 나타났으며 시료 중 다이옥신 농도가 높고 검출되어지는 이성체 수가 많을수록 그 농도 차는 큰 것으로 나타났다.

동일 시료에 대한 각 컬럼의 정량값은 DB-5가 가장 높은 농도를 나타냈으며, DB-17과 DB-DIOXIN 그리고 SP-2331의 순으로 나타났다. 이것은 저염소 화합물에 대한 컬럼의 분리능이 정량값에 많은 영향을 미치기 때문이며, 특히 DB-5는 2,3,7,8-TCDF가 검출되는 시간에 독성을 갖지 않은 5개의 비2,3,7,8-치환체가 하나의 피크에 포함되어 동시에 검출되기 때문에 정량값이 높은 것으로 나타났다.

현재 국내에서 소각로 배가스 중 다이옥신 농도를 분석할 때 가장 많이 사용되는 SP-2331은 다른 컬럼에 비해 상대적으로 농도가 낮게 나타났으며, 다른 이성체들과 분리가 어려운 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF 이성체에 대해 농도를 1/2로 정량할 경우 대부분 시료에서 가장 낮은 농도를 나타내었다.

### 3.2 소각로 배가스와 어류에 대한 컬럼의 상대 반응 컬럼에 따라 각 이성체에 대한 정량값이 다르게 나

타나기 때문에 분석자는 분석하고자 하는 시료의 특성을 고려하여 컬럼을 선택할 필요가 있다.

Table 3에 나타난 바와 같이 소각로 배가스의 경우 컬럼에 따라 정량치가 매우 큰 차이를 보이고 있으나 어류에 대해서는 컬럼 종류에 따른 정량치 변화가 상대적으로 적게 나타났다.

각 이성체에 따른 컬럼 정량치 변화를 살펴보기 위하여 Table 4에 SP-2331 컬럼의 정량치를 기준으로 병원 소각로 배가스와 어류에 대한 각 이성체의 상대값을 나타내었다.

본 연구에서 사용된 4개 컬럼 중 DB-5의 정량결과가 가장 높게 나타났고 병원 소각로 배가스에서 2,3,7,8-TCDF의 농도가 SP-2331에 비해 10배 이상 높게 나타난 반면 어류는 비슷한 값을 보여주고 있다.

이러한 결과는 병원 소각로 배가스에서 2,3,7,8-TCDF와 같은 용출시간을 갖는 2,3,4,8/2,3,4,7/2,3,4,6/1,2,4,9/1,2,7,9-TCDF가 많이 배출되기 때문이며 어류에서는 2,3,7,8-TCDF 만이 고농도로 검출되기 때문이다. 2,3,7,8-치환체가 생물체에서 상대적으로 고농도로 검출되는 특성을 고려하면 이와 같은 결과는 타당성이 있는 것으로 판단된다.<sup>8</sup>

또한 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDD 등도 병원 소각로 배가스에서는 높은 농도를 보이고 있으며, 어류에서는 상대적으로 낮게 검출되었다.

DB-17은 병원 소각로 배가스나 어류 모두 1,2,3,6,7,8-HxCDF과 2,3,7,8-TCDD이 높게 검출되었고, DB-DIOXIN은 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDD이 소각로 배가스에서 높게 검출되었다.

Table 4. The quantitative ratio of other columns to SP-2331 in clinic incinerator and fish

Congener	Clinic incinerator			Fish		
	DB-5	DB-17	DB-DIOXIN	DB-5	DB-17	DB-DIOXIN
2378TCDF	10.24	1.00	1.00	1.15	1.00	1.01
12378PeCDF	0.64	1.16	0.62	0.85	1.23	1.00
23478PeCDF	1.37	1.00	1.28	1.07	1.01	1.01
123478HxCDF	2.15	0.98	0.92	1.04	0.80	0.83
123678HxCDF	1.11	2.31	1.00	0.90	2.79	1.61
234678HxCDF	1.43	1.03	1.07	0.96	0.99	0.98
123789HxCDF	1.02	1.08	1.00	1.15	1.26	0.88
2378TCDD	1.00	1.40	0.93	1.34	1.41	1.33
12378PeCDD	1.00	0.99	2.16	0.92	1.03	1.49
123478HxCDD	0.98	1.03	1.22	0.95	0.95	1.02
123678HxCDD	1.03	1.02	1.00	0.96	0.95	1.07
123789HxCDD	2.32	0.97	0.99	0.96	1.01	1.24

3.3 각 컬럼의 과대 평가

Fig. 2에 SP-2331 컬럼을 기준으로 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8-PeCDD 이성체에 대한 컬럼별 정량치를 각 시료에 대해 나타내었다.

2,3,7,8-TCDF의 경우 DB-5 컬럼이 SP-2331 컬럼과 많은 차이를 보이고 있으며 검출 농도는 병원 소각로 배가스가 가장 높고, 유해폐기물 소각로 배가스, 대기, 소각재, 토양, 어류 순으로 나타났다. 소각로 배가스와

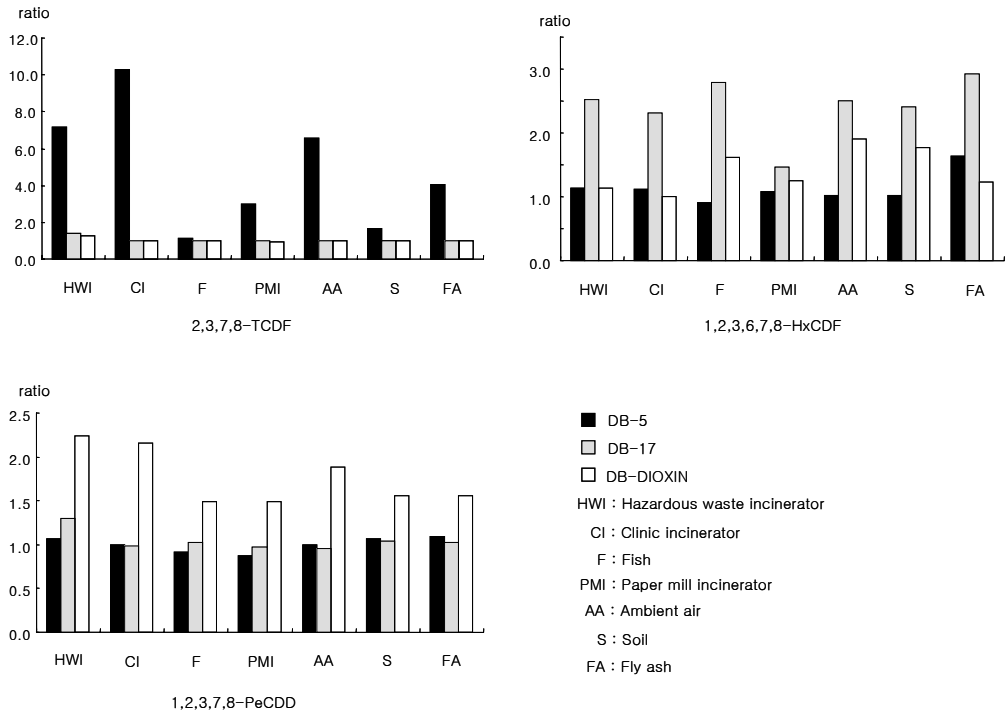


Fig. 2. The quantitative ratio of other columns to SP-2331 on 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,6,7,8- HxCDF and 1,2,3,7,8-PeCDD.

같이 저염소화합물이 많이 검출되는 시료에서는 정량값에 큰 차이를 보이고 있었으며 토양과 같은 고염소화합물이 주로 분포하는 시료에서는 상대적으로 정량값 변화가 적었다. 또한 어류에서는 2,3,7,8-치환체를 선택적으로 농축하는 어류 시료의 특성이 반영되어 DB-5와 SP-2331에서 정량치가 거의 비슷한 것으로 나타났다.

DB-17과 DB-DIOXIN은 유해폐기물 소각로에서 다소 차이를 보이고 있으나 다른 시료에 있어서는 SP-2331 컬럼과 비슷한 농도로 나타났다. 1,2,3,6,7,8-HxCDF는 DB-17 컬럼이 대부분 시료에서 SP-2331 컬럼에 비해 약 2배 이상 높은 정량값을 나타냈으며, 제지 슬러지 소각로의 경우에는 다른 컬럼과 비슷한 것으로 나타났다. 또한 1,2,3,7,8-PeCDD는 DB-DIOXIN 컬럼에서 가장 높은 정량값을 나타냈으며, 유해 폐기물 소각로 배가스와 병원 소각로 배가스에서 SP-2331 컬럼에 비해 2배 이상의 농도를 나타내었다.

이와 같이 시료에서 검출되는 다이옥신 중 TEF 값이 큰 저염소 화합물은 각 컬럼에 따라 정량 결과값이 큰 폭으로 변하는 것으로 나타났고 시료 종류에 따라서도 큰 차이가 발생하는 것을 알 수 있었다. 특히 우리나라의 경우 대형 폐기물 소각로 배가스 중 다이옥신 배출기준치가  $0.1\text{ng-TEQ/Nm}^3$ 인 것을 고려하면 컬럼의 선택 결과가 다이옥신 정량 결과에도 영향을 끼칠 것으로 사료된다.

### 3.4 컬럼 조합에 의한 정량

본 연구에서 사용된 4개의 캐필러리 컬럼 중 60m

DB-5 컬럼은 각 염소 수에 따른 이성체(tetra-, penta-, hexa-CDDs/CDFs)의 ion set time이 서로 겹치지 않기 때문에 4~8염소 화합물의 136개 이성체를 모니터링하는 데 많이 이용하고 있다. SP-2331 컬럼은 2,3,7,8-치환체의 분리능이 다른 컬럼에 비해 뛰어나기 때문에 독성 평가를 필요로 하는 시료에 주로 사용되어 진다. 그러나 SP-2331 컬럼은 강극성으로 수명이 짧고 특히 컬럼 교환 시 높은 산화력때문에 많은 주의와 관리가 필요하다.<sup>9,10</sup> 또한 강극성이기 때문에 높은 온도를 유지할 수 없어 고염소 화합물 감도가 다른 컬럼에 비해 낮은 단점을 가지고 있어 저농도 시료의 경우 OCDF, OCDD 등 고염소 화합물이 불검출되는 오류를 낳기도 한다.

이러한 이유들로 인해 최근에는 2개의 컬럼을 사용하여 각 컬럼별로 2,3,7,8-치환체를 개별적으로 정량하고 이들 중 분리능이 양호한 이성체 값을 선택하여 조합하는 경우가 증가하고 있다. 2개의 컬럼을 조합할 경우 DB-5/DB-17, DB-5/SP-2331 혹은 DB-5/DB-DIOXIN 컬럼을 조합하여 분석을 수행하게 된다.

Table 5에 서로 다른 7개 시료를 대상으로 SP-2331 컬럼을 이용한 정량 결과와 각 컬럼의 조합에 의한 정량 결과를 나타내었다. 조합에 의한 정량은 17개 2,3,7,8-치환체에 대해 Table 2의 결과를 이용하여 이성체 분리능이 양호한 컬럼의 정량값을 우선적으로 사용하고 나머지 이성체에 대해서는 DB-5값을 사용하였다.

컬럼을 조합한 경우 대부분의 시료가 비슷한 정량치를 나타내었다. 특히 소각로 배가스의 경우 Table 3에 나타난 바와 같이 RSD가 22.4~28.1%로 다른 시료

Table 5. I-TEQ level(pg) of samples using two columns

Samples	SP-2331	SP-2331 <sup>a</sup>	DB-5+DB-17	DB-5+DB-DIOXIN	DB-5+SP-2331	RSD(%)
Hazardous waste incinerator	64.71	60.37	68.02	71.70	64.71	6.4
Clinic incinerator	86878.91	79842.64	87886.76	95489.63	86872.94	6.4
Fish	28.29	27.63	29.51	29.69	28.28	3.1
Paper mill incinerator	37.51	36.08	37.50	47.18	37.53	11.6
Ambient air	422.42	392.90	416.61	462.47	423.07	5.9
Soil	1576.10	1404.71	1794.80	1660.05	1576.18	8.9
Fly ash	565.17	539.65	638.57	687.83	565.18	10.3

<sup>a</sup> : Quantified half the level for 1,2,3,7,8-PeCDF and 1,2,4,7,8-HxCDF.

에 비해 높은 편차를 보였으나 컬럼을 조합하여 정량한 결과 RSD가 6.4~11.6%으로 그 편차가 낮아져 컬럼에 따라 정량값의 변동이 적은 것으로 나타났다. 컬럼을 조합하여 사용한 경우 본 연구에서는 DB-5와 DB-DIOXIN의 조합이 가장 높은 정량치를 나타내었고, DB-5와 SP-2331의 조합이 가장 낮은 농도를 나타내었다.

17개의 2,3,7,8-치환체를 다른 이성체들로부터 완전히 분리하여 정량하기 위해 Table 2를 참조하여 DB-5와 DB-17을 조합한 결과 SP-2331의 단독 정량치와 동일한 결과를 나타내었다. 그러나 SP-2331컬럼에서 다른 이성체와 피크가 중복되는 1,2,3,7,8-PeCDF와 1,2,3,4,7,8-HxCDF를 1/2 값으로 정량한 경우와 비교하면 단독 정량치가 평균 약 8%정도 과대 평가되었다.

### 3.5 컬럼 종류에 따른 크로마토그램

병원 소각로 배가스를 4개의 GC 컬럼으로 분석하

여 얻어진 다이옥신 이성체 크로마토그램을 Fig. 3~Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 2,3,7,8-치환 PCDDs 이성체들은 몇몇 이성체를 제외하고는 대부분의 컬럼에서 분리가 이루어 졌다. 반면 PCDFs는 PCDDs에 비해 이성체 수가 많아 상대적으로 분리가 잘 이루어지지 않았다. 2,3,7,8-TCDF는 DB-5를 제외한 나머지 컬럼에서 모두 분리를 할 수 있었으며, SP-2331의 경우 2,3,7,8-TCDF와 2,3,4,8-TCDF가 겹치는 경우가 발생할 수 있으나 본 연구에서는 정량이 가능하였다. DB-5의 경우 Fig. 3에 나타난 바와 같이 2,3,7,8-TCDF 피크가 다른 이성체들과 분리되지 않아 하나의 피크로 검출되었다. 소각과정에서 발생하는 다이옥신은 모든 이성체를 포함하고 있는 점을 고려하면 2,3,7,8-TCDF의 경우 DB-5에서 분리되지 않는 6개의 이성체가 중첩되어 다른 컬럼에 비해 높은 농도를 나타내는 것으로 사료된다.

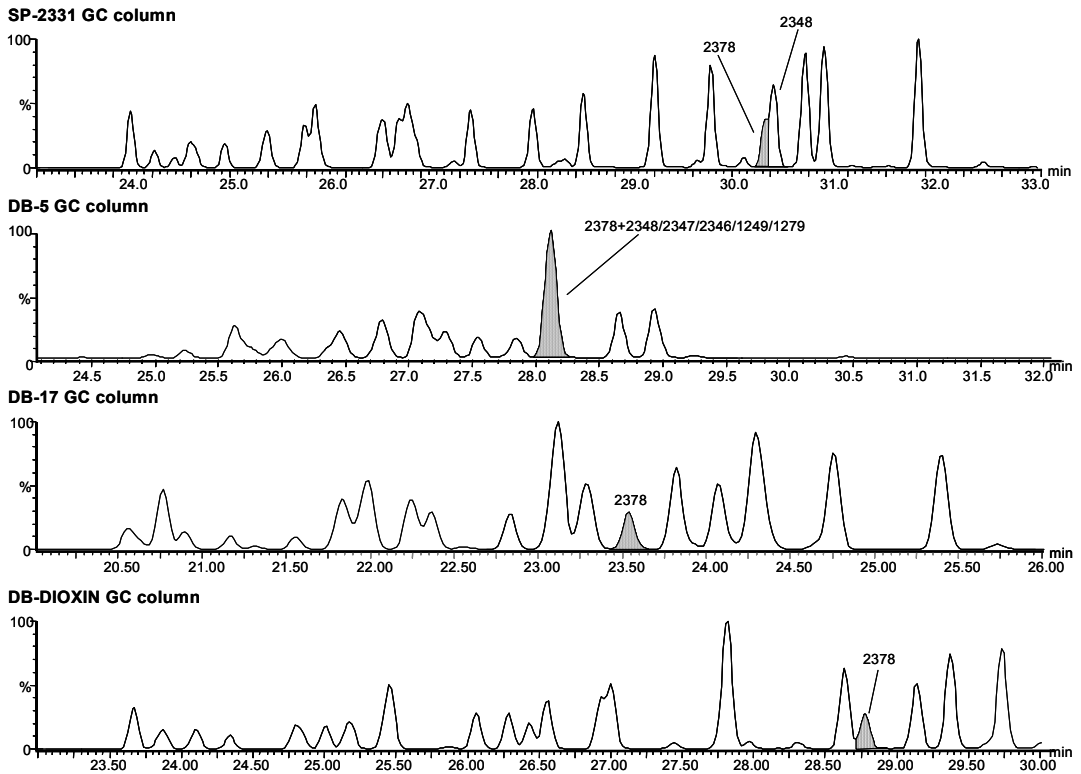


Fig. 3. HRGC-HRMS (EI)-SIR chromatogram of TCDF of a clinic incinerator emission extract on SP-2331, DB-5, DB-17 and DB-DIOXIN GC columns.

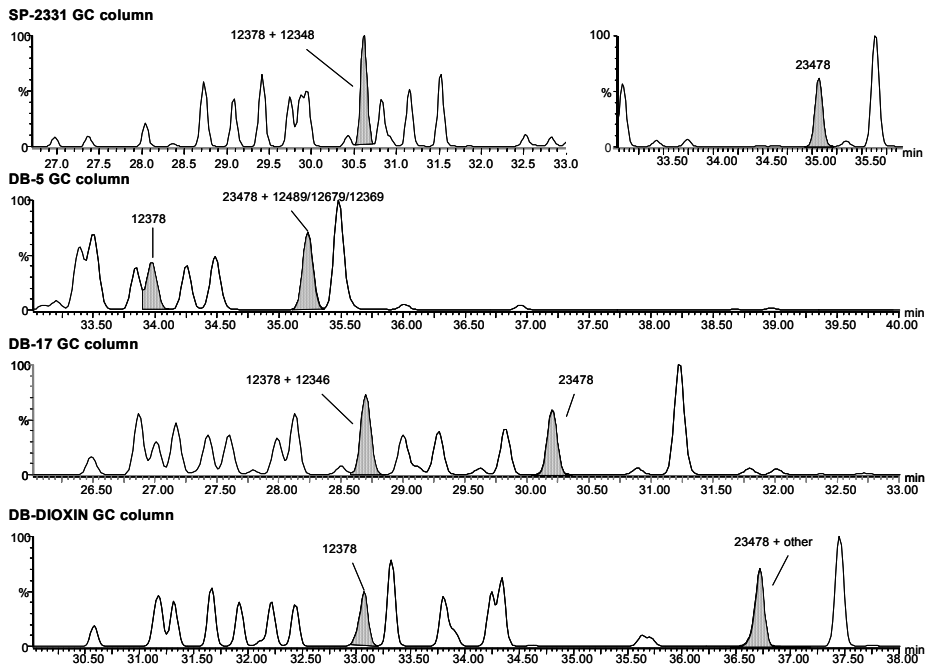


Fig. 4. HRGC-HRMS (EI)-SIR chromatogram of PeCDF of a clinic incinerator emission extract on SP-2331, DB-5, DB-17 and DB-DIOXIN GC columns.

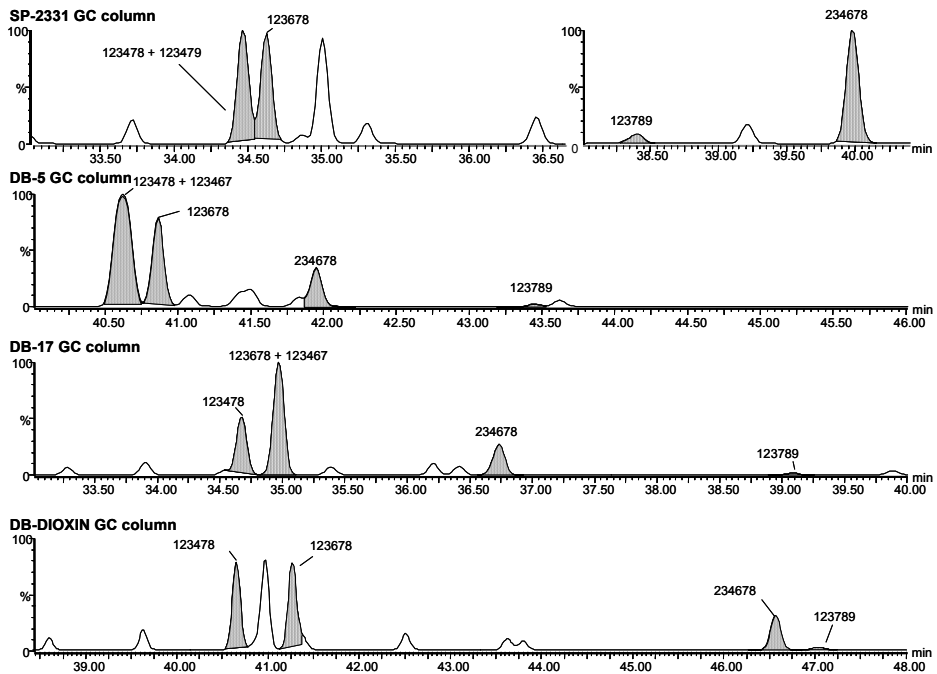


Fig. 5. HRGC-HRMS (EI)-SIR chromatogram of HxCDF of a clinic incinerator emission extract on SP-2331, DB-5, DB-17 and DB-DIOXIN GC columns.



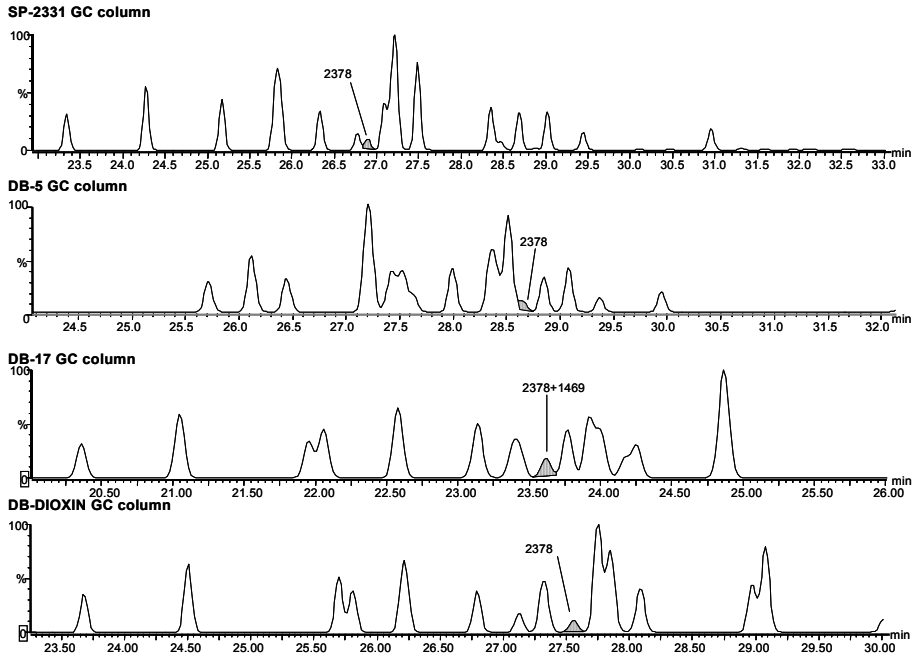


Fig. 6. HRGC-HRMS (EI)-SIR chromatogram of TCDD of a clinic incinerator emission extract on SP-2331, DB-5, DB-17 and DB-DIOXIN GC columns.

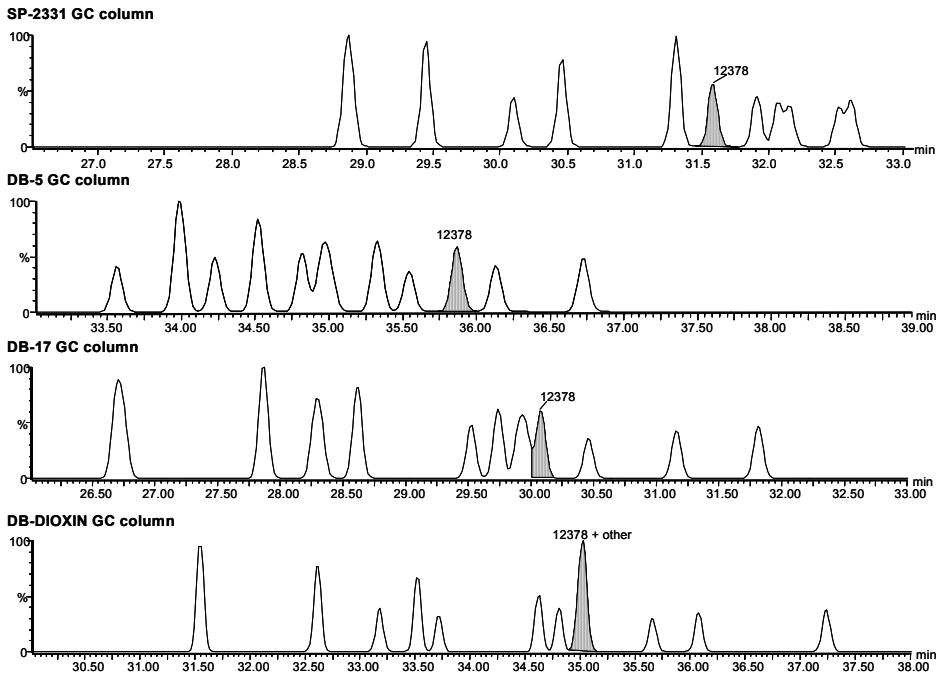


Fig. 7. HRGC-HRMS (EI)-SIR chromatogram of PeCDD of a clinic incinerator emission extract on SP-2331, DB-5, DB-17 and DB-DIOXIN GC columns.

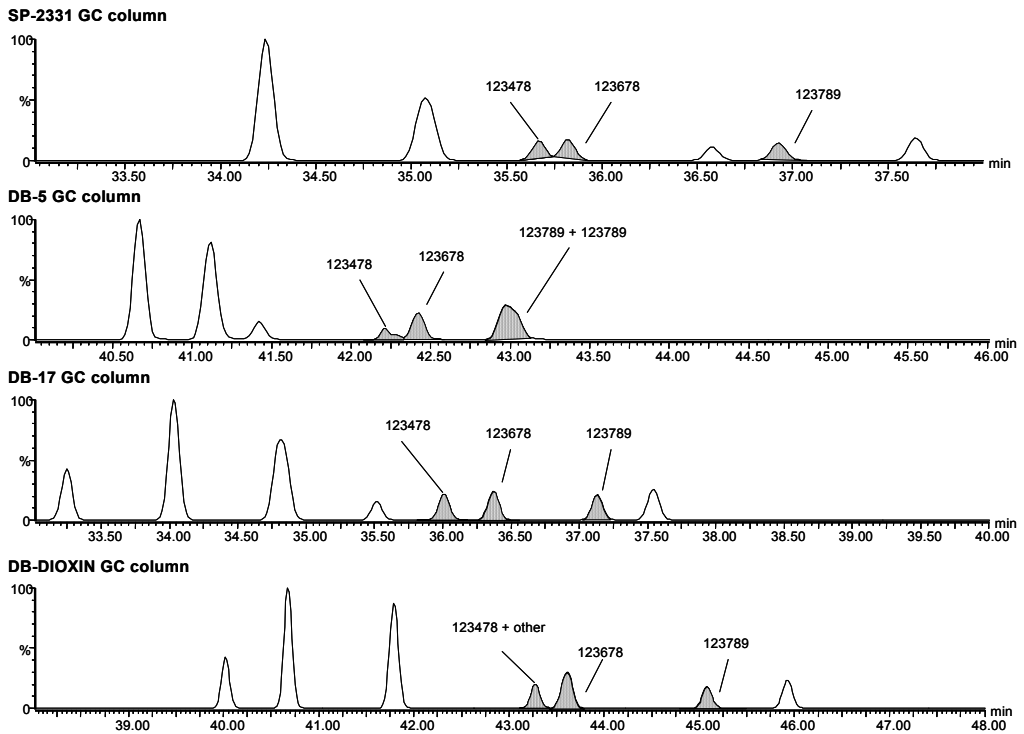


Fig. 8. HRGC-HRMS (EI)-SIR chromatogram of HxCDD of a clinic incinerator emission extract on SP-2331, DB-5, DB-17 and DB-DIOXIN GC columns.

#### 4. 결 론

1. 컬럼 종류에 따른 시료의 정량값 차이는 소각로 배가스, 토양, 소각재, 대기 그리고 어류 순으로 크게 나타났고 동일한 시료에 대해서는 DB-5 > DB-17 > DB-DIOXIN > SP-2331 순으로 큰 값을 나타내었다.
2. 컬럼별 이성체 정량값을 비교한 결과 다른 컬럼에 비해 DB-5 컬럼은 2,3,7,8-TCDF를 최고 10배까지 높은 정량 결과를 나타냈으며, DB-17 컬럼은 1,2,3,6,7,8-HxCDF을 2~3배정도 과대 평가하는 것으로 나타났다. 또한 DB-DIOXIN 컬럼은 1,2,3,7,8-PeCDD를 1.5~2배 과대 평가하는 것으로 나타나 컬럼에 따라 특정 이성체를 과대 평가하는 것으로 나타났다.
3. 컬럼을 DB-5/DB-17, DB-5/SP-2331 그리고 DB-5/DB-DIOXIN 형태로 조합하여 정량을 수행한 결과 대부분의 시료가 모든 컬럼에서 유사한 범위를 나타내었다. 특히 소각로 배가스의 경우 조합하여 정량한 결과 RSD가 6.4~11.6%으로 편차가 감소하여

컬럼을 조합한 경우가 정량값 변동이 적은 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 기초연구과제(과제번호: R02-2000-00350) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 한국과학재단에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. EPA Method 1613, "Tetra~Octa-CDs/CFs by Isotope dilution HRGC/HRMS", 1994.
2. Tekeo Sakurai, Jong-Guk Kim, Noriyuki Suzuki, Tomonori Matsuo, Dong-Qing Li, Yuan Yao, Shigeki Masunaga, and Junko Nakanishi, *Chemosphere*, **40**, 627~640(2000).
3. 김종국, 김경심, 이병호, *한국환경분석학회지*, **2**,

- 167~174(1999).
4. E.Abad, J.Caixach, J. Rivera, *J. Chromatogr. A*, **786**, 125~134(1997).
  5. Jacob de Boer, *J. Chromatogr. A*, **843**, 179~198 (1999).
  6. 김종국, 이정수, 홍희택, *대한환경공학회지*, **19**, 983~996(1997).
  7. John J. Ryan, Henry B. S. Conacher, Luz G. Panopio, Benjamin P. Y. Lau and Jacques A. Hardy, *J. Chromatogr.*, **541**, 131~183(1991).
  8. 金鍾国 “水生生物体中のダイオキシン類の分析と生物濃縮に関する研究”, 工学博士学位論文, 東京大学院工学系研究科, 1996.
  9. Ludwig Gruber, Helmut Santl, Janet Seidl, *Organohalogen Compounds*, **23**, 175~180(1995).
  10. Takumi Takasuga, Tsuyoshi Inoue, Etsumasa Ohi, *Journal of Environmental Chemistry*, **5**, 647~675 (1995).