

= 단신 =

HRGC/HRMS에 SP-2331 및 DB-5MS 컬럼 사용시 다이옥신 결과의 비교

홍종기^{1,*} · 양정수² · 신정화¹ · 안윤경¹ · 이대운²

¹한국기초과학지원연구원, 유해물질분석연구팀

²연세대학교, 화학과

(2003. 9. 15 접수, 2003. 10. 16 승인)

Comparison of Dioxin Analytical Results Between SP-2331 and DB-5MS Capillary Columns in the HRGC/HRMS Analysis

Jongki Hong^{*}, Jeong-Soo Yang⁺, Jung-Hwa Shin, Yun-Gyong Ahn and Dai-Woon Lee⁺

Hazardous Substance Research Team, Korea Basic Science Institute, Seoul 136-701

⁺Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749

(Received Sep. 15, 2003, Accepted Oct. 16, 2003)

요 약 : 본 연구에서는 HRGC/HRMS에 의한 다이옥신분석에 있어 가장 널리 사용되고 있는 SP-2331 및 DB-5MS 컬럼에 의한 독성 2,3,7,8-다이옥신 동족체 분리의 영향에 대하여 조사하였다. 컬럼분리성능평가 표준용액과 비산재 시료의 분석을 통하여 이들 컬럼에 의한 tetra, penta 및 hexa-2,3,7,8-동족체의 분리에 대한 부분과 I-TEQ값의 영향을 중심으로 설명하였다. 이들 두 컬럼에 의한 분석에서 컬럼분리성능평가 표준용액의 경우 DB-5MS에 의해서는 총 2,3,7,8-치환이성체의 농도는 508.4 ng/mL로 나타났으며, SP-2331에 의해서는 515.8 ng/mL로 나타났다. 이들을 I-TEQ 값으로 환산하였을 때 거의 동등하게 나타났다. 비산재 시료의 경우에서도 이들 두 컬럼에 의한 2,3,7,8-치환이성체의 총 농도와 I-TEQ값이 거의 비슷하게 나타났다.

Abstract : In this study, the separation of toxic dioxin 2,3,7,8-congeners by DB-5MS and SP-2331 GC columns which are widely used in HRGC/HRMS analysis was examined. Through the dioxin analysis of column performance check standard solution and fly ash sample, the isomer specific separation of 2,3,7,8-substituted dioxins from tetra to hexa-isomers on DB-5MS and SP-2331 columns were studied. The effect of I-TEQ value by these columns was also studied. The total concentrations of toxic dioxins for the column performance check standard solution were 508.4 ng/mL analyzed by DB-5MS and 515.8 ng/mL analyzed by SP-2331, respectively. The I-TEQ value obtained by both columns was shown to be almost equivalent for the column performance check standard solution and fly ash sample.

Key words : DB-5MS, Sp-2331, dioxin separation, fly ash, column performance check standard solution

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-920-0790 Fax : +82+(0)2-920-0789

E-mail : jongki@kbsi.re.kr

1. 서 론

다이옥신은 chlorodibenzo-p-dioxin (CDD)와 chlorodibenzofuran (CDF)를 통칭하고 있으며, 총 210개의 이성질체로 구성되어 있다. 이들 중 tetra-CDD의 이성질체는 22개, penta-CDD는 14개, hexa-CDD의 경우 10개이며, 퓨란류의 경우 tetra-CDF의 이성질체는 38개이며 penta-CDF는 28개, hexa-CDF는 16개의 이성질체로 존재하므로 다른 동족체에 비해 많은 이성질체를 가지고 있다. 환경 중 극미량으로 (일반적으로 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ g/g 수준) 존재하는 다이옥신의 분석에 있어서 고감도의 분석 장비는 필수적이기에 HRGC/HRMS에 의해 분석이 이루어진다. 따라서 이들의 분리분석에 있어서 고분해능 GC 컬럼의 선택은 매우 중요한 요인이 된다. 특히 2,3,7,8-tetra 및 penta-동족체의 독성등가 (toxicity equivalent factor, TEF)는 다른 2,3,7,8-hexa-, hepta- 및 octa-CDD/F 동족체에 비해 훨씬 높으므로 tetra- 및 penta-다이옥신의 농도가 환경 영향 평가에서 절대적인 비율을 차지한다고 해도 과언이 아니다. 국내에서도 다이옥신의 분석에 있어서 주로 극성 컬럼인 SP-2331과 저극성인 DB-5MS 컬럼을 사용하고 있으며, 간혹 서로 다른 극성의 컬럼을 사용하여 분석 결과의 논란을 야기 시키기도 하였다. 그러나 US-EPA Method 1613¹에서도 SP-2331과 DB-5 및 이들과 동등한 컬럼의 사용을 권장하고 있는 실정이라, 어느 컬럼을 사용해야 보다 정확한 다이옥신 분석결과를 얻을 수 있는가는 알 수 없는 실정이다.

일반적으로 다이옥신의 분석에 있어서 특성의 장점만 가지는 GC 컬럼은 없으며, 각각의 컬럼은 장단점을 지니고 있어 어느 컬럼을 사용하느냐에 따라 약간의 차이를 나타낼 수 있다. 이러한 차이가 분석값의 허용오차 범위내에서 있는 것인지 아닌지 판별할 필요가 있다. Bicyanopropylphenyl polysiloxane의 정지상을 가진 SP-2331 컬럼의 경우, 2,3,7,8-TCDD/F 및 1,2,3,7,8-PeCDF와 다른 비-2,3,7,8-동족체의 이성질체들과 분리를 잘 시킬 수 있는 장점이 있다고 보고되었다.^{2,3} 그러나 이 컬럼의 단점은 고온에서 정지상의 안정성이 낮아 (보통 270 °C 이상에서 사용하지 못함) 높은 끓는점을 갖는 hepta-CDDs/Fs 및 octa-CDD/F의 분석에 있어서 취약점을 가지고 있다. 그리고 염소원자 치환수에 따른 용출 패턴이 일정하지 않아 HRGC/HRMS-SIM에 의한 분석에서 모니터링 그룹화를 할 수 없어 다른 저극성 컬럼에 비해 상대적으로 낮은 감도를 나타낸다. 또한

정지상의 안정성이 낮아 무극성 컬럼에 비해 컬럼효율 (column efficiency)가 매우 짧은 편이다. 시료의 매트릭스 또는 시료 정제 정도에 따라 많은 편차가 있지만 보통 토양시료 20개 이상을 분석하였을 때, 컬럼의 교환이 불가피한 편이다. 반면 5% diphenyl methylsiloxane의 정지상을 가진 DB-5 또는 DB-5MS 컬럼은 상대적으로 높은 온도 (보통 320 °C까지 사용가능함) 안정성을 가지고 있어 tetra-부터 octa-CDD/F까지 한번에 분석할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 극성 컬럼에 비해 내구성이 좋아 토양시료를 30번 이상 분석하여도 분석치의 차이가 크게 달라지지 않는 장점을 가지고 있다. 또한 염소 원자의 치환수에 따라 동족체들의 용출패턴이 나타나므로 각각의 동족체에 따라 SIM 모드에서 그룹화를 할 수 있어 상대적으로 극성 컬럼에 비해 감도가 높다. 그러나 2,3,7,8-동족체의 분리에서 극성 컬럼에 비해 분리능이 떨어지는 단점을 가지고 있다고 보고 되었다.^{4,5}

본 연구에서는 다이옥신 분리분석에 있어서 극성 컬럼인 SP-2331과 비극성 컬럼인 DB-5MS를 사용하여 컬럼분리 성능평가표준용액과 실제 비산재 시료의 분석결과를 비교하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 비산재 중 다이옥신의 분석은 미국 EPA 1613 방법에 의거하여 수행되었으며,¹ 분석의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 시료는 6N-HCl에 의하여 산처리한 후 Soxhlet 추출방법에 의해 톨루엔으로 20시간 동안 추출하였다. 추출액은 다층 실리카겔과 알루미늄 컬럼에 의한 2단계 컬럼 정제방법으로 수행하였다. 실리카겔 컬럼은 130 °C에서 4시간 활성화 시켜 10 g을 충전 후 150 mL로 용출시켰다. 알루미늄 컬럼은 190 °C에서 22시간 활성화시킨 후 10 g을 충전한 후 디클로로메탄/헥산 (2%, v/v) 용액 40 mL로 방해물질을 제거한 다음 디클로로메탄/헥산 (50%, v/v) 용액 30 mL로 다이옥신 용출시켜 회수하였다. 정제 후 정제액을 HRGC/HRMS-SIM 방식으로 다이옥신 분리 정량하였다. 컬럼 분리성능평가표준용액은 Cambridge Isotope laboratory사 (Andover, MT, USA)의 EDF-4141 용액을 직접 HGGC/HRMS-SIM 방식으로 분석하였다. HRGC/HRMS에 사용한 컬럼은 SP-2331 (Supelco Inc. Bellefonte, PA, USA)과 DB-5MS (Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA, USA)으로 컬

럼의 내경은 각각 0.25 mm 및 0.32 mm이고 길이 60 m 을 사용하였으며, HRGC/HRMS의 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

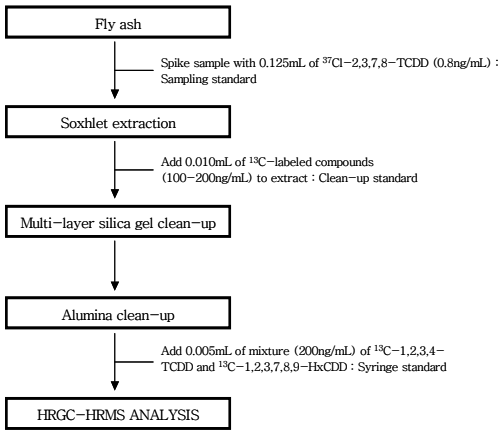


Fig. 1. Schematic diagram for analytical procedure.

3. 결과 및 고찰

210개의 다이옥신 이성질체 중 2,3,7,8 위치에 염소가 치환된 독성 다이옥신의 수는 PCDDs의 경우 7개, PCDFs의 경우는 10개로 총 17개가 존재한다. 이들 17개의 독성 다이옥신 이성질체들간의 분리 및 비독성 다이옥신과의 독성다이옥신간의 분리는 한 가지의 컬럼으로

완벽하게 분리해 낼 수 없어 환경시료 중 다이옥신의 영향평가를 제대로 수행하기 어렵다.⁶ 현재까지 보고에 의하면 DB-5MS와 비슷한 정지상을 가진 DB-5는 2,3,7,8-다이옥신 동족체를 분리하는 상당히 어려움이 있다고 본다. 예를 들어, 2,3,7,8-TCDF의 경우 2,3,4,7-TCDF와 완전한 겹침이 나타나고 2,3,7,8-TCDD의 경우 1,2,3,8- 및 1,2,3,7-TCDD와 부분 겹침이 나타나고 있다.⁷ 또한 1,2,3,7,8-PeCDF는 1,2,3,4,8-이성질체와 완전 겹침이 나타나고, 2,3,4,7,8-PeCDF의 경우 1,2,4,8,9-, 1,2,6,7,9- 및 1,2,3,6,9-이성질체와 겹침 현상을 나타내고 있다. 따라서 DB-5 컬럼으로 환경시료 중 다이옥신 정량분석에는 커다란 한계점을 가지고 있다.⁶ 반면 DB-5MS 컬럼은 DB-5 컬럼과 같은 5% phenyl methylsilicone의 화학적 조성을 지닌 정지상을 가지고 있으나 구조에 있어서 서로 다른 형태의 정지상을 가지고 있으므로 2,3,7,8-다이옥신 동족체의 분리에 있어서 많은 차이를 나타내고 있다.

3.1. 컬럼 분리성능평가 표준용액에 분석

국내에서 가장 많이 사용되고 있는 DB-5MS와 SP-2331 컬럼의 다이옥신 분리성능을 비교하기 위해서 CIL사의 EDF-4141 컬럼분리성능평가 표준용액으로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이, 2,3,7,8-TCDD는 SP-2331컬럼이 DB-5MS에 비해 약간 더 분리를 잘 이루어냈다. 그렇지만 DB-5MS가 SP-2331보다 약간 낮은 분리효율을 나타냈지만 정량하는데 어려

Table 1. HRGC/HRMS conditions for the determination of PCDD/Fs

HRGC	Instrument	HP6890 Plus
	Injector	Splitless
	Carrier gas	He, 1.0 mL/min (DB-5MS), 1.2 mL/min (SP-2331)
	Sample volume	1 µL
	Column	DB-5MS: 60 m×0.32 mm×0.25 µm SP-2331: 60 m×0.25 mm×0.20 µm
	Temp. Programming	DB-5MS: 160 °C (1.0 min), 200 °C (20.0 °C /min, 2.0 min), 220 °C (5.0 °C /min, 15.0 min), 235 °C (5.0 °C /min, 5.0 min), 310 °C (3.0 °C /min, 3.0 min) SP-2331: 100 °C (1.0 min), 200 °C (20.0 °C /min, 0.0 min), 250 °C (2.0 °C /min, 29.0 min)
HRMS	Instrument	JEOL MStation JMS-700
	Ionization mode	Electron impact (EI)
	Detection mode	Selected ion monitoring (SIM)
	Ionization voltage	38 eV
	Accel. Voltage	10.0 kV
	Resolution	>10000

Table 2. Separation of toxic PCDD/Fs from other congeners in column performance check standard solution (EDF-4141) on capillary GC columns of different polarity

Congener	Isomer	DB-5MS	SP-2331
TCDD	2,3,7,8	▲	○
TCDF	2,3,7,8	●	●
PeCDD	1,2,3,7,8	●	●
PeCDF	1,2,3,7,8	●	●
	2,3,4,7,8	●	●
HxCDD	1,2,3,4,7,8	▲	○
	1,2,3,6,7,8	▲	○
	1,2,3,7,8,9	●	●
HxCDF	1,2,3,4,7,8	○	○
	1,2,3,6,7,8	○	○
	1,2,3,7,8,9	△	●
	2,3,4,6,7,8	●	●

● : Completely baseline separated, ○ : Nearly baseline separated,
 ▲ : Partially separated, △ : Poorly partial separated

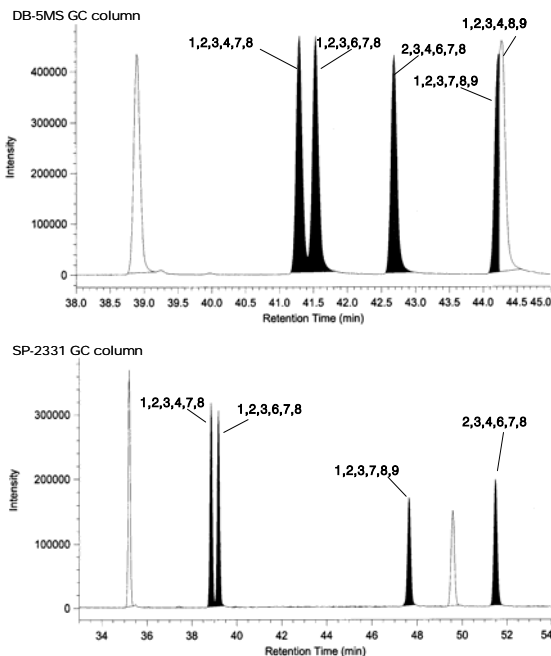


Fig. 2. HRGC/HRMS-SIM chromatograms of HxCDFs of column performance check solution on DB-5MS and SP-2331 GC columns.

움이 없었다. 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDD/F, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDD 및 2,3,4,6,7,8-HxCDF의 분리 효율은 SP-2331과 DB-5MS 모두 완전한 바탕선 분리 효율을 나타내고 있었다. 두 컬럼 사이에 큰 차이점은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 1,2,3,7,8,9-HxCDF의 경우 SP-2331은 완전한 분리를 나타냈지만, DB-5MS에 있어서 다른 이성질체와의 부분 겹침이 나타났다.

컬럼분리성능평가 표준용액을 4 ~ 6개 염소 치환체가 지 DB-5MS와 SP-2331로 분석하여 각각의 측정된 2,3,7,8-치환 다이옥신의 농도와 I-TEQ (pgTEQ/g)을 비교한 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 각 2378-치환 동족체의 환산 농도값과 실제 농도값을 비교한 결과 실제 총 농도값은 520 ng/mL이며 DB-5MS 및 SP-2331로 분석한 결과는 각각 508.4 ng/mL 및 515.8 ng/mL로 나타났다. 총 측정농도값의 경우 SP-2331 컬럼이 DB-5MS 컬럼에 비해 실제 농도값에 가깝게 나타났다. 이러한 값의 가장 큰 차이점은 위에서 언급된 바와 같이 1,2,3,7,8,9-HxCDF의 피크가 다른 이성질체와의 부분겹침 현상으로 인해 피크 적분과정에서 실제 피크 보다 작게 적분되어져서 생긴 결과이다. Table 3에서 보듯이 DB-5MS로 분석한 결과를 보면 1,2,3,7,8,9-HxCDF를 제외한 다른 2,3,7,8-치환체의 측정농도가 실제 규정농도에 전체적으로 비슷하게 나타났고, SP-2331의 측정결과는 전체적으로 실측값에 비슷하게 나타났지만 분포의 값이 DB-5MS에 비해 상대 표준오차가 크게 나타났다. 이렇게 측정된 농도를 기반으로 TEQ로 환산한 결과 실제 TEQ값은 76 pgTEQ/g인데 DB-5MS와 SP-2331로 측정된 값은 각각 74.6 및 74.7 pgTEQ/g으로 나타났다. 실제 TEQ값에 1.8%의 오차를 나타냈으며, 두 컬럼으로 측정된 값에서 차이는 불과 0.1pgTEQ/g으로 밖에 차이가 나타나지 않았다. 즉 DB-5MS로 측정하였을 때, 비록 1,2,3,7,8,9-HxCDF의 분리가 완전하게 이루어지지 않을지라도 TEQ의 값에 있어서 SP-2331과 동등한 결과를 나타낸다는 것을 보여주었다. 이는 HxCDF의 독성등가계수 (toxicity equivalent factor, TEQ)가 불과 0.01 이기에 피크 적분하는 과정에서 치명적인 실수를 하지 않는다면 TEQ값에 심각한 영향을 주지 않을 것으로 생각된다.

3.2. 비산재 시료의 분석

앞서 컬럼 분리성능평가 표준용액의 분석에서 두 개의 분석결과의 차이가 거의 없는 것으로 나타났으며, 이러한 결과가 실제 환경시료의 분석결과에서 얼마만큼

Table 3. Measured concentration and I-TEQ level (pgTEQ/g) of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs in column performance check standard solution (EDF-4141) on DB-5MS and SP-2331 columns

Congener	Isomer	Ref. Conc (ng/mL)	Ref. TEQ	DB-5MS		SP-2331	
				Meas. Conc (ng/mL)	TEQ	Meas. Conc (ng/mL)	TEQ
TCDD	2,3,7,8	10	10	10.1	10.1	10.4	10.4
TCDF	2,3,7,8	10	1.0	10.0	1.00	10.7	1.07
PeCDD	1,2,3,7,8	50	25	49.3	24.7	48.1	24.0
PeCDF	1,2,3,7,8	50	2.5	51.0	2.53	55.4	2.77
	2,3,4,7,8	50	2.5	50.6	2.55	53.8	2.69
HxCDD	1,2,3,4,7,8	50	5.0	50.3	5.03	46.8	4.68
	1,2,3,6,7,8	50	5.0	49.2	4.92	47.7	4.77
HxCDF	1,2,3,7,8,9	50	5.0	48.6	4.86	48.4	4.84
	1,2,3,4,7,8	50	5.0	51.0	5.10	48.8	4.88
	1,2,3,6,7,8	50	5.0	49.1	4.91	49.5	4.95
	1,2,3,7,8,9	50	5.0	39.8	3.98	48.1	4.81
	2,3,4,6,7,8	50	5.0	49.3	4.93	48.1	4.81
Total		520	76.0	508.4	74.6	515.8	74.7

차이가 있는지 조사하였다. 비산재 시료는 국내 소각장에서 채취하였으며, 추출 및 정제는 미국 EPA 1613 방법에 의해 수행되었다. 이들의 HRGC/HRMS-SIM 분석 결과는 Fig. 3-8에 나타내었다. Fig. 3은 비산재 시료로부터 추출 정제된 TCDD 이성질체들의 분리 크로마토그램이며, SP-2331 및 DB-5MS 컬럼 모두 좋은 분리능을 보여 주었으며, 특별한 분리에 어려움이 없는 것으로 나타났다. Fig. 4에서 나타났듯이 SP-2331 컬럼은 DB-5MS 보다 2,3,7,8-TCDF에 대하여 더 좋은 분리능을 보여주었다. DB-5MS의 경우, 2,3,7,8-TCDF는 2,3,4,8-TCDF와 부분겹침이 나타났으며, SP-2331의 경우도 2,3,4,8-TCDF와 부분겹침이 나타났으나 2,3,7,8-TCDF의 피크 적분은 가능한 것으로 판단된다. 이들의 성공적인 분리는 환경 시료마다 차이가 있겠으나 근접한 이성질체의 존재와 양에 따라 분리능의 차이를 나타낼 수 있다.

독성 1,2,3,7,8-PeCDD의 분리는 Fig. 5에서 보듯이 SP-2331 및 DB-5MS에서 바탕선기준의 분리는 모두 만족할 만한 수준의 분리능을 보여주고 있다. Fig. 6에서 보듯이, 1,2,3,7,8- 및 2,3,4,7,8-PeCDF는 DB-5MS 및 SP-2331 컬럼에서 모두 바탕선 기준에 가까운 분리를 보여주고 있다. 특이한 것은 DB-5MS에서는 2,3,4,7,8-PeCDF가 1,2,3,7,8-PeCDF 보다 먼저 용리되어 나오지만 SP-2331에서는 반대의 용리 순서를 나타낸다. HxCDD는 총 10개의 이성질체를 가지고 있으며, 이들 중 독성 2,3,7,8-치환체는 1,2,3,4,7,8-, 1,2,3,6,7,8- 및 1,2,3,7,8,9- 3개가

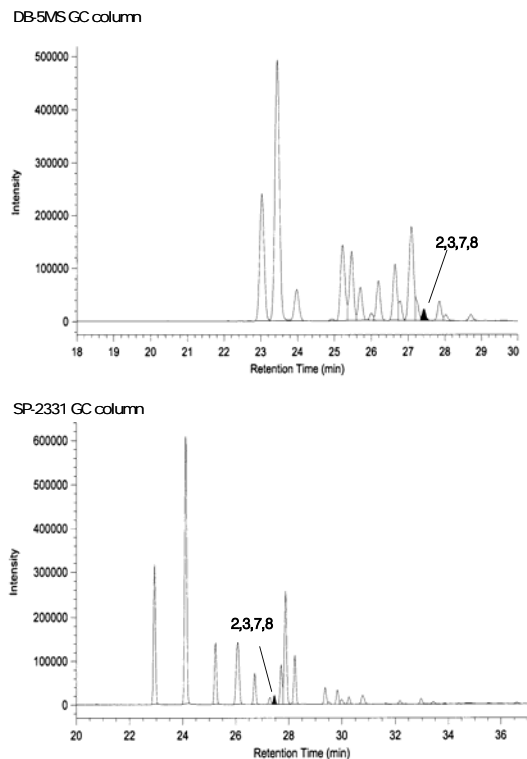


Fig. 3. HRGC/HRMS-SIM chromatograms of TCDDs of a fly ash extract on DB-5MS and SP-2331 GC columns.

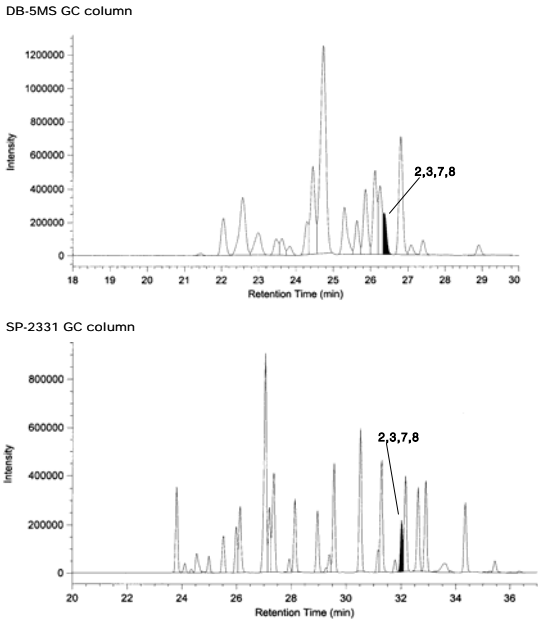


Fig. 4. HRGC/HRMS-SIM chromatograms of TCDFs of a fly ash extract on DB-5MS and SP-2331 GC columns.

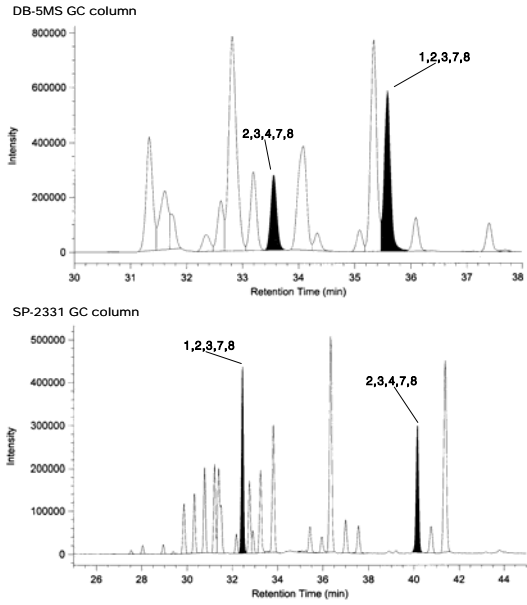


Fig. 6. HRGC/HRMS-SIM chromatograms of PeCDFs of a fly ash extract on DB-5MS and SP-2331 GC columns.

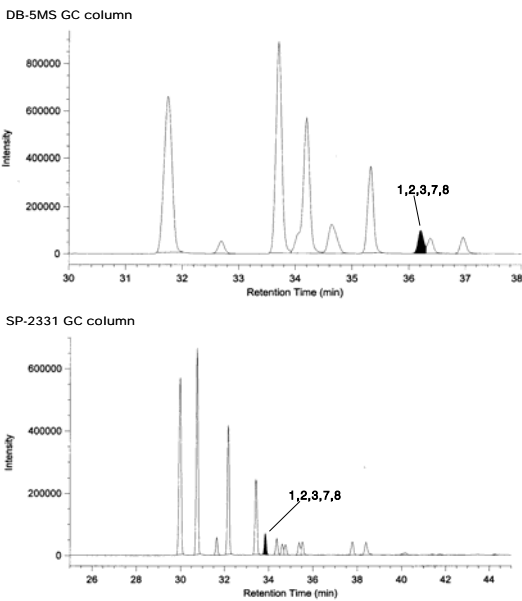


Fig. 5. HRGC/HRMS-SIM chromatograms of PeCDDs of a fly ash extract on DB-5MS and SP-2331 GC columns.

존재한다. Fig. 7에서 보듯이 이들 3개의 독성 HxCDD 이성질체는 DB-5MS 및 SP-2331컬럼에서 바탕선 기준의 분리를 보여주고 있다. HxCDF는 총 16개의 이성질체를 가지고 있으며, 이들 중 독성 이성질체는 1,2,3,4,7,8-, 1,2,3,6,7,8-, 2,3,4,6,7,8- 및 1,2,3,7,8,9-HxCDF로 4개가 존재한다. Fig. 8에서 보듯이 1,2,3,7,8,9-HxCDF를 제외한 나머지 3개의 2,3,7,8-치환 다이옥신 이성질체는 DB-5MS 및 SP-2331컬럼에서 모두 훌륭한 분리능을 보여주고 있다. 그러나 1,2,3,7,8,9-HxCDF는 DB-5MS컬럼에서는 1,2,3,4,8,9-HxCDF와 거의 겹치는 현상을 나타내고 있으며, SP-2331에서도 1,2,3,7,8,9-HxCDF는 다른 이성질체와 부분겹침이 나타났다. 2,3,7,8-치환이성체의 GC 컬럼용리순서에 있어서도, DB-5MS에서는 1,2,3,4,7,8-<1,2,3,6,7,8-<2,3,4,6,7,8-<1,2,3,7,8,9-HxCDF 순이지만 SP-2331에서는 1,2,3,4,7,8-<1,2,3,6,7,8-<1,2,3,7,8,9-<2,3,4,6,7,8-HxCDF 순으로 1,2,3,7,8,9- 와 2,3,4,6,7,8-HxCDF의 용리순서가 반대로 나타났다.

비산재 시료의 다이옥신 분석을 통하여, 독성 다이옥신의 각각의 농도와 I-TEQ값을 비교하여 Table 4에 실었다. DB-5MS에 의한 분석결과는 4염화에서 6염화 독성다이옥신의 총농도는 4587.5 pg/g으로 나타났고, SP-2331에

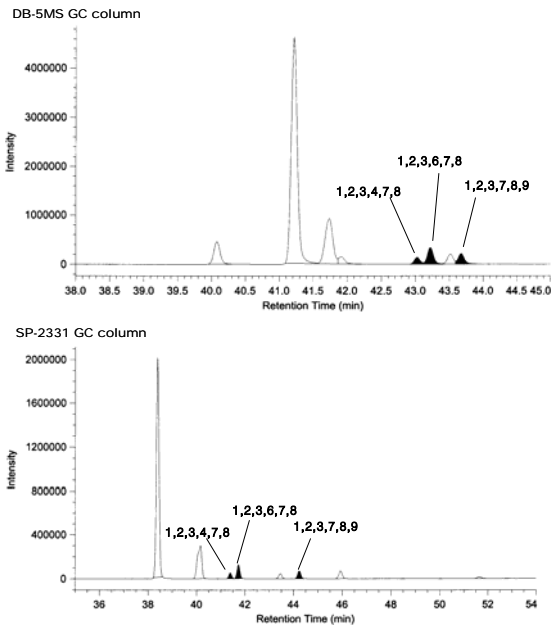


Fig. 7. HRGC/HRMS-SIM chromatograms of HxCDDs of a fly ash extract on DB-5MS and SP-2331.

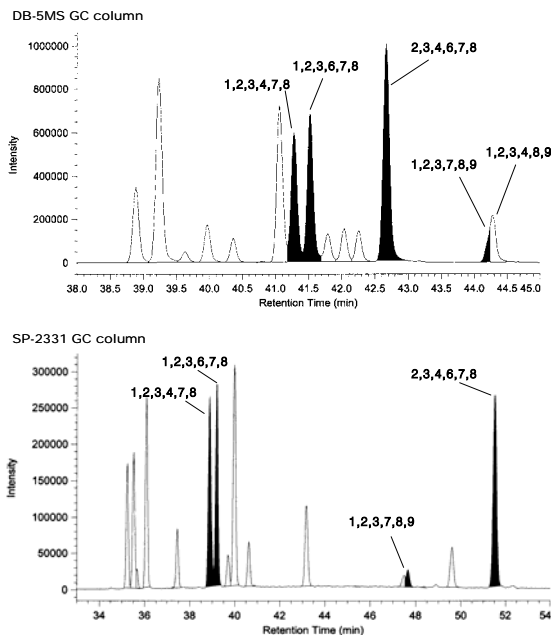


Fig. 8. HRGC/HRMS-SIM chromatograms of HxCDFs of a fly ash extract on DB-5MS and SP-2331 GC columns.

Table 4. Concentration (pg/g) and I-TEQ level (pgTEQ/g) of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs from fly ash sample on DB-5MS and SP-2331 columns

Congener	Isomer	DB-5MS		SP-2331	
		Conc	I-TEQ	Conc	I-TEQ
TCDD	2,3,7,8	29.36	29.36	27.33	27.33
TCDF	2,3,7,8	193.5	19.35	229.0	22.90
PeCDD	1,2,3,7,8	163.0	81.49	148.5	74.24
PeCDF	1,2,3,7,8	657.5	32.87	709.8	35.49
	2,3,4,7,8	310.3	15.51	555.2	27.76
HxCDD	1,2,3,4,7,8	196.3	19.63	208.3	20.83
	1,2,3,6,7,8	474.3	47.43	539.1	53.91
	1,2,3,7,8,9	316.1	31.61	319.4	31.94
HxCDF	1,2,3,4,7,8	529.0	52.90	640.2	64.02
	1,2,3,6,7,8	622.5	62.25	663.1	66.31
	1,2,3,7,8,9	97.09	9.709	104.7	10.47
	2,3,4,6,7,8	998.5	99.85	879.6	87.96
Total		4587.4	501.97	5024.1	523.15

의한 총농도는 5024.1pg/g으로 나타났다. 두 컬럼간의 분석결과와의 차이는 약 437pg 정도로 SP-2331이 높게 나타났다. 총 독성 I-TEQ의 값은 DB-5MS에 의해서는 501.97 pg TEQ/g이며, SP-2331에 의해서는 523.15pg TEQ/g으로 나타났다. 두 컬럼간의 환산농도차이는 불과 21.18 pgTEQ/g으로 나타났으며, 두 컬럼간의 환산농도차이는 4%정도로 나타났다. 이와 같은 결과를 비추어 볼 때, 두 컬럼간의 분석오차의 범위를 10%이내로 규정한다면 다이옥신분석에 있어서 DB-5MS 컬럼의 사용도 무방하리라는 사료된다. 비산재는 소각장 배가스 보다 더 복잡한 매트릭스를 가지고 있으므로 배가스의 다이옥신 분석에 있어서 SP-2331과 DB-5MS에 의한 결과간의 차이는 훨씬 적을 것으로 추측된다.

마지막으로 비산재 시료분석을 통한 DB-5MS와 SP-2331컬럼에 의한 독성 2,3,7,8-치환체의 분리정도를 Table 5에 실어 비교하였다. 전체적으로 SP-2331컬럼이 DB-5MS에 비해 독성 2,3,7,8-치환다이옥신에 대해서 더 좋은 분리능을 보여주고 있다. 특히 1,2,3,7,8,9-HxCDF에 있어서는 DB-5MS의 분리능은 다른 비독성 HxCDF와 겹침 현상을 나타내고 있다. 그러나 독성등가계수가 높은 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD 및 2,3,4,7,8-PeCDF

Table 5. Separation of toxic PCDD/Fs from other congeners in fly ash extract on capillary GC columns of different polarity

Congener	Isomer	DB-5MS	SP-2331
TCDD	2,3,7,8	▲	○
TCDF	2,3,7,8	△	▲
PeCDD	1,2,3,7,8	▲	●
PeCDF	1,2,3,7,8	▲	●
HxCDD	2,3,4,7,8	●	●
	1,2,3,4,7,8	○	●
	1,2,3,6,7,8	○	●
HxCDF	1,2,3,7,8,9	▲	●
	1,2,3,4,7,8	▲	○
	1,2,3,6,7,8	▲	○
	1,2,3,7,8,9	△	▲
	2,3,4,6,7,8	●	●

● : Completely baseline separated, ○ : Nearly baseline separated,

▲ : Partially separated, △ : Poorly partial separated

에 대해서는 DB-5MS와 SP-2331컬럼간의 분리능의 차이는 크게 다르지 않았다. 즉 다이옥신의 용리순서에 대한 정보와 분리정도를 이해하고 있다면 피이크 적분시 다이옥신의 농도를 결정하는데 오차를 줄일 수 있을 것이다. 또한 환경영향 평가의 척도를 나타내는 ngTEQ/g 수치를 나타내는데 있어서도 DB-5MS와 SP-2331 컬럼간의 성능과 분리 차이는 그리 크지 않는 것으로 나타났다.

4. 결 론

독성 2,3,7,8-염소치환 다이옥신과 비독성 다이옥신간의 분리는 많은 실험적 요소에 의존한다. 실제 환경시료 중 소각장의 배가스의 경우와 토양이나 저질시료의 경우를 비교하였을 때 매트릭스 내에 존재하는 다이옥신 이성질체 및 다이옥신 유사 방해물질의 종류에 따라 분리정도가 영향을 받을 수 있다. 특히 병원 쓰레기의 소각에 있어서 일반 소각장의 배가스에 비해 많은 양의 다이옥신이 배출될 수 있는 가능성이 있으므로 정확한 다이옥신 분석을 위한 컬럼의 선택이 더욱 요구되어진다. 또한 시료의 매트릭스의 정도에 따른 추출 및 정제도 한 가지 요소가 될 수 있으며, GC 컬럼의 성능 및 수명의 정도, 시료의 주입양에 의해서도 영향을 받을 수 있을 것이다. 이외 에도 고분해능 질량분석기의 분

해능 역시 분리에 영향을 줄 수 있는 요인이다. 따라서 다이옥신분석에 있어서 모든 실험의 오차를 유발시키고 있는 모든 요소를 최적화시켜 분석을 수행해야 한다. 다이옥신 분석치의 오차가 크면 잘못된 환경영향평가자료가 만들어 지고 더 나아가 환경 정책의 개선방향이 잘못된 길을 갈 수 있으므로 다이옥신 분석의 오차를 줄일 수 있는 다각적인 연구가 필요하고 더 나아가 경제적인 측면에서 분석할 수 있는 기틀을 마련해야 할 것이다.

참고 문헌

1. EPA Method 1613, "Tetra Through Octa-CDDs/Fs by Isotope Dilution HRGC/HRMS", Sept. 1994, Washington, DC.
2. J. J. Ryan, H.B.S. Conacher, L.G. Panopio, B.P.Y. Lau, J.A. Hardy, Y. Masuda, *J. Chromatogr. A*, **541**, 131-183(1991).
3. E. Abad, J. Caixach, J. Rivera, *J. Chromatogr. A*, **786**, 125-134(1997).
4. J. de Boer, *J. Chromatogr. A*, **843**, 179-198 (1999).
5. H.R. Buser and C. Rappe, *Anal. Chem.*, **52**, 2257 (1980).
6. 김종국, 박진수, 김경심, 이근희, 김신조, *한국분석과학회지*, **15(1)**, 43-53(2002)
7. T. Mazer, F.D. Hileman, R.W. Noble, J.J. Brooks, *Anal. Chem.*, **55**, 104(1983).