

## 인증표준물질(NIST SRM 1589a)을 이용한 혈액 중 다이옥신 분석방법

신선경\* · 박석운 · 김태승<sup>1</sup>

\*국립환경과학원 환경보건안전부 제품안전성평가과,  
<sup>1</sup>국립환경과학원 환경안전진단부 토양지하수연구과  
(2005. 9. 22 접수, 2005년 10. 22 승인)

### Analytical method of PCDDs/PCDFs in blood using NIST SRM 1589a

Sun Kyoung Shin\*, Seok Un Park and Tae Seung Kim<sup>1</sup>

National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

(Received September 22, 2005, Accepted October 22, 2005)

**요 약** : 최근 관심이 되고 있는 혈액 중 다이옥신 분석방법을 마련하기 위해 미국 NIST의 혈청 인증표준물질 1589a를 이용하여, 캐나다, 일본 등 선진국의 혈액 중 다이옥신 분석방법을 비교·검토하고, 우리나라 실정에 적합한 혈액 중 다이옥신 분석방법(안)을 제시하였다. 제안된 분석방법은 추출과정에서 유분 등 지방의 효과적인 제거를 위한 알칼리 분해 추출 후 기존의 다이옥신 전처리방법과 유사한 방법으로 정제하여 두 종류의 컬럼을 사용하는 분석방법이다. 또한, 혈청 인증표준물질과 실제 혈액시료에 제안된 분석방법을 적용한 결과 정량한계는 사염화물(TeCDD/DF) 및 오염화물(PeCDD/DF)이 1 pg/g-lipid, 육염화물(HxCDD/DF) 및 칠염화물(HpCDD/DF)이 2 pg/g-lipid 그리고 팔염화물(OCDD/DF)이 4 pg/g-lipid이며, 검량용 표준물질은 검출 농도를 고려하여 CS<sub>L</sub>(0.1~1), CS<sub>1/2</sub>(0.25~2.5), CS<sub>1</sub>(0.5~5.0), CS<sub>2</sub>(2~20) 및 CS<sub>3</sub>(10~100)로 제시하였다.

**Abstract** : For the analytical method of PCDD/Fs in blood, which have been issued recently, SRM 1589a of NIST(National Institute of Standards and Technology) was used and a practical analytical method of PCDD/Fs in blood was presented through comparison of methods of Canada and Japan. The proposed method used alkali-digestion extraction for removal of the lipid effectively using two capillary columns. The limit of quantification of TeCDD/DF and PeCDD/DF was 1 pg/g-lipid, HxCDD/DF and HpCDD/DF was 2 pg/g-lipid, OCDD/DF was 4 pg/g-lipid. With consideration the range of detected concentration, calibration standards were presented as CS<sub>L</sub>(0.1~1), CS<sub>1/2</sub>(0.25~2.5), CS<sub>1</sub>(0.5~5.0), CS<sub>2</sub>(2~20), CS<sub>3</sub>(10~100).

**Key words** : Serum, PCDDs/PCDFs, Analytical Method, SRM

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7287 Fax : +82-(0)32-568-2041

E-mail: shinsun@me.go.kr

## 1. 서 론

산업이 고도화되고 인구가 증가함에 따라 인류의 산업 활동은 매우 다양해지고 복잡한 형태로 변화하게 되었다. 이로 인해 수많은 종류의 유해 화학물질들이 의도적 또는 비의도적으로 생성되어 인체독성 및 환경오염문제를 일으키고 있다. 2004년 5월에 발효된 스톡홀름협약에서는 이러한 유해 화학물질들 중 12종의 물질을 환경잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutant ; POPs)로 정하여 국제적으로 관리하고 있다.<sup>1,2</sup>

다이옥신은 POPs 물질의 대표적인 물질로서 두개의 벤젠고리가 산소와 결합하여 수소원자가 염소원자로 치환된 화합물로, 많은 연구의 대상이 되어왔다. 다이옥신은 쓰레기, 병원 폐기물 등의 소각과 금속제련, 펄프 및 제지 등의 산업공정 중 생성되는 것으로 알려져 있으며, 일단 환경 중으로 배출되면 매우 안정한 물리·화학적 특성 때문에 생물체 내에 쉽게 축적되고 급성 또는 만성적으로 면역계와 생식계의 교란을 일으키고 높은 유전독성 및 발암성을 유발하는 것으로 보고되었다.<sup>3</sup> 이와 같이 다이옥신은 발생원이 다양하고 물리·화학적으로 매우 안정하여 거의 모든 환경시료(대기, 토양, 물, 저질 등), 식품류(어패류, 식품류 등), 모유 및 혈액 등의 조직 등에서도 검출되고 있다.<sup>4,7</sup>

이미, 선진국에서는 지난 70년대 말에서부터 쓰레기 소각로에서 배출되는 다이옥신에 대한 연구가 시작되어, 각 나라의 특성에 맞는 다이옥신 관리정책 및 규제 기준을 설정하여 환경매질 뿐 만 아니라 식품 및 생물 시료 등에 대한 규제기준도 설정하여 관리하고 있다. 국내에서도 소각시설의 다이옥신 배출 규제기준 등이 마련되어 관리되고 있으며, 최근 들어 소각시설 외에 주변 환경에 대한 영향에 대한 관심이 부각되면서 식품 및 생물시료 중의 다이옥신 오염농도 등에 대한 연구가 수행되기 시작됨에 따라, 공인된 시험방법이 시급히 요구되고 있는 실정이다. 그러므로, 본 연구에서는 최근 관심이 되고 있는 혈액 중 다이옥신 분석방법을 마련하기 위해 미국 NIST의 혈청 인증표준물질 1589a를 이용하여, 캐나다, 일본 등 선진국의 혈액 중 다이옥신 분석방법을 비교·검토하고, 우리 실정에 적합한 혈액 중 다이옥신 분석방법을 제시하였다.

## 2. 혈액 중 다이옥신류 분석

### 2.1. 인증표준물질

본 연구에서 사용된 대상 혈청시료는 미국표준기술 연구소(National Institute of Standards and Technology; NIST)에서 제작한 SRM 1589a<sup>8</sup> 시료를 구입하여 사용

Table 1. Instrumental conditions of dioxins analysis

GC	
Instrument	HP 6890 Series
Injector	Splitless
Interface	260°C
Front inlet	270°C
Carrier gas	He, 1 mL/min
Injected sample vol.	1~2 µl
column	DB-5, SP-2331
Temp. program I (DB-5)	100°C(hold 1 min) -40°C/min -200°C(hold 2 min) -2°C/min -300°C(hold 1 min) -20°C/min -320°C(hold 2 min)
Temp. program II (SP-2331)	100°C(hold 1 min) -40°C/min -200°C(hold 2 min) -1.5°C/min -260°C(hold 12 min) -20°C/min -270°C(hold 6 min)
MS	
Instrument	MAT95XP, Thermo Finnigan
Ionization mode	Electron Impact(EI) positive
Detection mode	Selected Ion Monitoring(SIM)
Ionization voltage	35eV,
Ionization temp.	250°C
Ionization current	380uA
Acceleration voltage	4770V
Resolution	>10000 (5% valley)

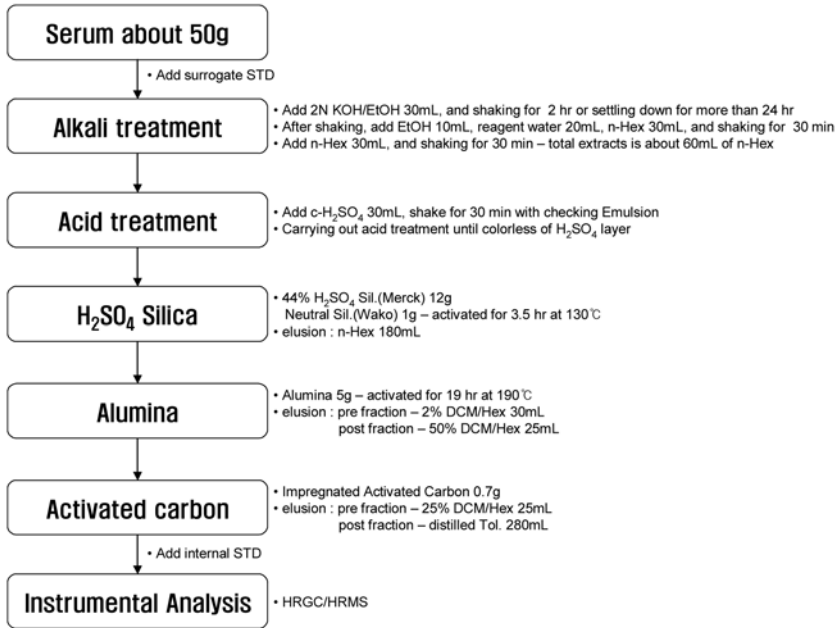


Fig. 1. Analytical flowchart of JIS Method.

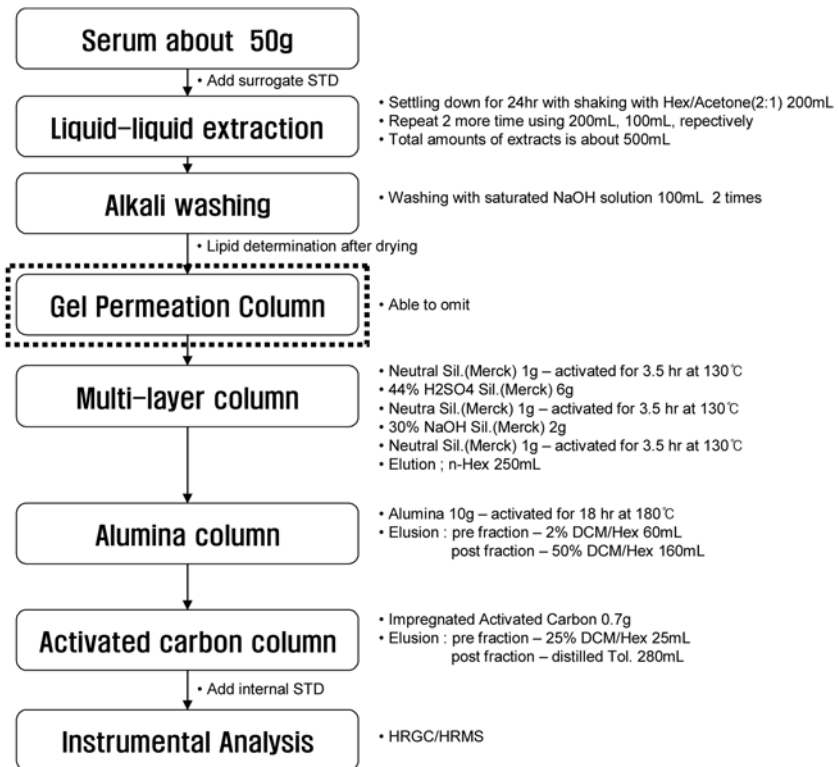


Fig. 2. Analytical flowchart of Canada method.

하였고, 제시된 방법에 의해 시료를 분석하였다.

## 2.2. 다이옥신류의 분석

국내 실정에 적합한 혈액 중 다이옥신 분석방법을 제시하고자, 혈청 인증표준물질 1589a를 이용하여, 캐나다, 일본 및 기존에 국내에서 수행된 분석방법 등을 비교·검토하여 Table 1과 같은 분석 조건으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

혈액 중 다이옥신류 분석방법(안)을 제시하고자 일본, 캐나다 등 선진국의 분석방법을 검토하고, 혈액 등의 생체시료 분석을 위한 단계별 전처리 방법을 종합·검토하여 NIER 1 및 NIER 2 방법 등 4가지 방법에 대해 적용성을 검토하였다.

## 3.1. 각국의 분석법

시판되는 SRM 1589a을 사용하여 일본<sup>9</sup> 및 캐나다<sup>10,14</sup>의 혈청 중 다이옥신 분석방법을 다음의 Fig. 1, Fig. 2 나타내었다. 이를 토대로 혈청 SRM을 전처리하여 분석하였다. 일본의 분석법은 Fig. 1에서 보는바와 같이 알칼리분해 추출, 황산처리, 컬럼크로마토그래피 정제, 기기분석 순으로 구성되어 있으며, 캐나다는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 액/액 추출, 알칼리세정(과포화수산화나트륨), 컬럼크로마토그래피 정제, 기기분석 순으로 추출과정을 제외하고 전체적인 전처리 방법은 유사하게 나타났다.

일본의 혈액 중 다이옥신 분석방법은 알칼리 분해 추출방법으로 캐나다의 겔투과크로마토그래피 과정이 필요하지 않고 바로 황산처리를 할 수 있는 장점이 있는 것으로 나타났으나, 캐나다 방법과 달리 지방함량을 별

Table 2. Analytical method of this study

	NIER 1	NIER 2	JIS Method*	Canada Method
Serum amounts	about 50 g	about 50 g	about 50 g	about 50 g
Extraction	After alkali treatment (2N KOH/EtOH 50 mL), liquid-liquid extraction	After alkali treatment (2N KOH/EtOH 50 mL), liquid-liquid extraction	After alkali treatment (2N KOH/EtOH 50 mL), liquid-liquid extraction	Liquid-liquid extraction (Hex/Acetone=2:1)
Sulfuric acid treatment	c-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> about 30 mL	c-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> about 30 mL	c-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> about 30 mL	-
Alkali washing	After alkali treatment (2N KOH/EtOH 50 mL), liquid-liquid extraction	-	-	Saturated NaOH solution 100 mL ×2 times
Lipid determination	separate process	separate process	separate process	after drying, lipid determination
GPC	-	-	-	able to omit
Multi-layer column	33% KOH Sil. 2 g Neutral Sil. 1 g 44% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Sil. 8 g Neutral Sil. 1 g Elution : n-Hex 180mL	44% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Sil. 12 g Neutral Sil. 1g Elution : n-Hex 180 mL	44% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Sil. 12 g Neutral Sil. 1 g Elution : n-Hex 180mL	Neutral Sil. 1 g 44% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Sil. 6g Neutral Sil. 1 g 30% NaOH Sil. 2 g Neutral Sil. 1 g Elution : n-Hex 250 mL
CLEAN UP	Alumina 8 g Elution-pre : 2%DCM/Hex 50 mL post: 50%DCM/Hex 40 mL	Alumina 8 g Elution-pre : 2%DCM/Hex 50 mL post: 50%DCM/Hex 40 mL	Alumina 5 g Elution-pre : 2%DCM/Hex 30 mL post: 50%DCM/Hex 25 mL	Alumina 10 g Elution-pre : 2%DCM/Hex 60 mL post: 50%DCM/Hex 160 mL
Activated carbon column	Activated carbon 0.7 g Elution-pre : 25%DCM/Hex 25 mL post: Toluene 280 mL	Activated carbon 0.7 g Elution-pre : 25%DCM/Hex 25 mL post: Toluene 280 mL	Activated carbon 0.7 g Elution-pre : 25%DCM/Hex 25 mL post: Toluene 280mL	Activated carbon 0.7 g Elution-pre : 25%DCM/Hex 25 mL post: Toluene 280 mL
Instrumental analysis	HRGC/HRMS (DB-5, SP-2331)	HRGC/HRMS (DB-5, SP-2331)	HRGC/HRMS (BPX5, DB-5MS, CP-SIL8, CB-MS, HT-8, SP-2331 or equivalent)	HRGC/HRMS (DB-5, preferable)

Table 3. Results of alkali-digestion

shaking time	2hr	4hr	12hr	Spiking Con. (CS2)
2378-TCDD	4.12	3.99	4.38	5
12378-PeCDD	9.72	10.40	10.45	10
123478-HxCDD	-	12.49	12.93	10
123678-HxCDD	11.22	10.34	10.82	10
123789-HxCDD	10.60	11.31	11.16	10
1234678-HpCDD	11.55	12.16	12.20	10
OCDD	28.15	25.28	22.76	20
2378-TCDF	4.38	4.47	4.45	5
12378-PeCDF	10.49	10.26	10.35	10
23478-PeCDF	10.72	11.58	11.33	10
123478-HxCDF	10.74	11.16	11.37	10
123678-HxCDF	10.67	10.46	10.37	10
123789-HxCDF	10.92	11.31	11.43	10
234678-HxCDF	10.82	11.30	11.33	10
1234678-HpCDF	8.83	7.86	7.67	10
1234789-HpCDF	8.12	7.59	8.30	10
OCDF	25.25	24.25	24.86	20

도로 측정하도록 되어 있어 많은 시료량을 필요로 하는 단점이 있다. 또한, 추출액과 정제 컬럼에서 시료의 용출량이 적어 캐나다의 분석법 보다 전처리 하는데 걸리는 시간이 적게 걸리는 것으로 나타났다.

그러므로, 연구원에서는 현행 공정시험방법,<sup>11</sup> 내분비계장애물질 측정분석 지침<sup>12</sup> 등의 분석방법을 토대로 일본 및 캐나다의 분석방법을 수정한 NIER 1 및 NIER 2의 분석방법을 제시하여 비교·평가하였으며, Table 2에 본 연구에서 적용한 분석방법을 정리하여 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 NIER 1과 NIER 2는 일본과 캐나다 방법 중 우리나라 공정시험방법 중 유분 등 지방 성분 제거를 위해 채택하고 있는 알칼리 분해 추출방법으로 시료를 추출하여, 황산처리, 컬럼정제 및 기기분석으로 분석하는 방법을 제시하였으며, 컬럼 정제과정에 두 나라의 방법을 각각 적용하여 결과를 비교하였다.

또한, 각 분석법별로 전처리 및 정제과정을 완료한 시료의 추출액은 적절한 양으로 농축하여 그 중 1~2 µL를 HRGC/HRMS에 주입하여 분석을 수행하였다. 분석에 사용한 캐필러리 컬럼은 DB-5, SP-2331의 두 종류의 컬럼을 사용하였으며, 컬럼별로 다른 승온 조건에서 분석하였다.

### 3.2. 인증표준물질을 이용한 분석법 검토

#### 3.2.1. 알칼리 분해 추출

현행 폐기물공정시험방법에 제시된 유분제거방법을

토대로 혈액 중 다이옥신을 분석하기 위한 시료 추출방법을 검토하였다. 2 mol/L의 KOH/Ethanol 용액을 사용하여 분해시간을 달리하여 분석 한 결과 다음의 Table 3과 같은 결과를 얻었다. Table 3에서 보는바와 같이 1,2,3,4,7,8-HxCDD의 경우 매질 효과(matrix effect)로 인해 피크가 묻혀 정량 할 수 없었으나, 그 외의 피크는 진탕시간에 따른 차이와 무관한 것으로 판단되었고, 고염화 다이옥신류 및 퓨란류는 알칼리 분해 추출과정에서 분해되지 않은 것으로 나타났다.

#### 3.2.2. 인증표준물질 분석결과 검토

혈액인증표준물질을 본 연구에서 제시한 4종류의 시험방법으로 전처리하여 분석한 결과 Table 4와 같은 결과를 얻었다. Table 4의 분석결과를 살펴보면, 일본의 분석방법에 비해 캐나다의 분석법에서 측정된 이성체가 상대적으로 더 많은 불검출을 나타내고 있는 것으로 나타났다. 본 연구에서 일본 및 캐나다의 분석법을 검토하여 제안한 NIER 1 및 NIER 2의 분석법에서는 황산실리카를 사용한 일본의 정제과정을 적용한 분석방법 NIER 2에 비해 캐나다의 다층실리카겔 정제과정을 적용한 NIER 1이 더욱 안정적인 결과치를 나타내는 것으로 나타났다.

또한, Table 5에 나타난 바와 같이 DB-5 및 SP-2331의 두 종류의 컬럼을 사용하여 컬럼 분리도를 파악한 결과 기존의 문헌에서 검토된 것과 같은 결과를 얻었다.<sup>13</sup> DB-5의 컬럼의 경우 2378-TCDD, 123789-HxCDD,

Table 4. Comparison of analytical results of Serum SRM

Conc.(pg/L)	NIST 1589a	DB-5				SP-2331				combination column*			
		NIER	NIER II	CA	JIS	NIER	NIER II	CA	JIS	NIER	NIER II	CA	JIS
2,3,7,8-TeCDD	19 ± 10	18.0	N.D.	12.6	7.9	21.9	17.9	15.2	19.5	21.9	17.9	15.2	19.5
1,2,3,7,8-PeCDD	36 ± 2	38.2	46.4	45.6	47.0	44.7	28.4	44.0	42.8	44.7	28.4	44.0	42.8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	30 ± 2	33.3	57.2	39.0	42.5	33.0	24.5	26.2	15.4	33.3	57.2	39.0	42.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	289 ± 28	286.5	321.0	263.3	239.6	405.2	385.0	382.5	499.1	286.5	321.0	263.3	239.6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	33 ± 5	38.3	N.D.	31.9	44.8	14.9	37.4	13.7	33.2	38.3	n.d.	31.9	44.8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	260 ± 20	271.8	201.8	286.2	210.2	205.2	249.6	267.3	318.7	271.8	201.8	286.2	210.2
OCDD	2673 ± 95	2952.2	3370.7	3079.9	3097.1	3158.8	3060.9	2639.3	3364.4	2952.2	3370.7	3079.9	3097.1
2,3,7,8-TeCDF	3.8 ± 1.5	4.8	1.1	5.4	3.6	12.8	9.2	6.0	11.5	12.8	9.2	6.0	11.5
2,3,4,7,8-PeCDF	34 ± 4	68.7	N.D.	50.8	71.2	31.8	34.3	43.4	37.4	31.8	34.3	43.4	37.4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	39 ± 4	45.1	45.2	24.1	36.4	41.4	50.0	56.5	46.9	45.1	45.2	24.1	36.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	29 ± 3	47.1	25.2	N.D.	33.7	27.6	29.9	29.8	25.9	47.1	25.2	n.d.	33.7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5.6 ± 0.9	9.0	24.9	N.D.	22.2	7.1	4.7	3.8	16.5	9.0	24.9	n.d.	22.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	70 ± 10	92.9	54.4	85.1	76.4	68.4	81.3	78.8	75.1	92.9	54.4	85.1	76.4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3.6 ± 0.3	5.4	N.D.	8.7	40.5	9.9	8.1	3.8	4.8	5.4	n.d.	8.7	40.5
OCDF	11 ± 3	35	31.2	19.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	35	31.2	19.0	n.d.
Total PCDD/Fs	3536.0	3980.9	4187.7	3955.7	4001.5	4114.8	4030.4	3637.4	4543.1	3958.6	4225.3	3973.4	3994.9

pg I-TEQ/L	DB-5				SP-2331				combination column*			
	NIER	NIER II	CA	JIS	NIER	NIER II	CA	JIS	NIER	NIER II	CA	JIS
2,3,7,8-TeCDD	18.0	0.0	12.6	7.9	21.9	17.9	15.2	19.5	21.9	17.9	15.2	19.5
1,2,3,7,8-PeCDD	19.1	23.2	22.8	23.5	22.3	14.2	22.0	21.4	22.4	14.2	22.0	21.4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3.3	5.7	3.9	4.2	3.3	2.4	2.6	1.5	3.3	5.7	3.9	4.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	28.6	32.1	26.3	24.0	40.5	38.5	38.3	49.9	28.7	32.1	26.3	24.0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3.8	0.0	3.2	4.5	1.5	3.7	1.4	3.3	3.8	0.0	3.2	4.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.7	2.0	2.9	2.1	2.1	2.5	2.7	3.2	2.7	2.0	2.9	2.1
OCDD	3.0	3.4	3.1	3.1	3.2	3.1	2.6	3.4	3.0	3.4	3.1	3.1
2,3,7,8-TeCDF	0.5	0.1	0.5	0.4	1.3	0.9	0.6	1.1	1.3	0.9	0.6	1.2
2,3,4,7,8-PeCDF	34.4	0.0	25.4	35.6	15.9	17.1	21.7	18.7	15.9	17.2	21.7	18.7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.5	4.5	2.4	3.6	4.1	5.0	5.7	4.7	4.5	4.5	2.4	3.6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4.7	2.5	0.0	3.4	2.8	3.0	3.0	2.6	4.7	2.5	0.0	3.4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.9	2.5	0.0	2.2	0.7	0.5	0.4	1.6	0.9	2.5	0.0	2.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.9	0.5	0.9	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.9	0.5	0.9	0.8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.1	0.0	0.1	0.4	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.4
OCDF	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total TEQ	128.1	77.5	104.5	118.5	123.6	110.7	119.6	135.0	114.0	103.5	102.2	109.0

\*Tetra~Penta chlorinated : SP-2331, Hexa~Octa : DB-5

12378-PeCDF, 123478-HxCDF, 123678-HxCDF, 234678-HxCDF, 123789-HxCDF의 분리가 어렵고, 2378-TCDF, 23478-PeCDF의 분리가 안되어 과대평가가 될 수 있는 우려가 있으며, OCDD의 경우 SP-2331과 DB-5 컬럼 분석 결과 편차가 약 200~300 pg/L 정도로 컬럼 특성에 따라 농도 결과에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한, SP-2331 컬럼을 사용하여 분석한 경우, 저염소 화합물에서의 감도가 DB-5 보다 약 2배 가까이 높고, 피크 분리가 탁월한 것으로 나타났다. 그러나, OCDF를

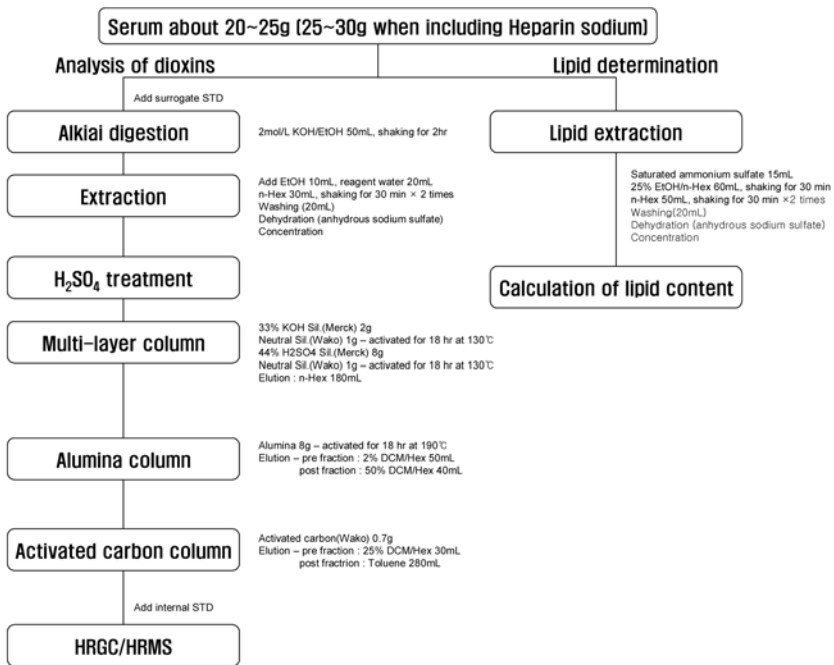
비롯한 고염소화합물의 감도가 낮아 저농도의 고염소화합물의 불검출 될 가능성이 있는 것으로 나타났으며, 강한 극성으로 인한 산화 및 컬럼 브리딩(column bleeding) 현상 등으로 인해 수명이 짧은 등의 단점이 있는 것으로 파악되었다.

### 3.2.3. 검출한계 및 정량한계

혈청 시료를 확보하여 검출한계 및 정량한계를 검토하였다. 혈액시료에 대한 2,3,7,8-PCDDs/PCDFs 개별이

Table 5. Comparison of analytical result according to each column

Comparison of capillary column	
DB-5	1) Difficult separation of 2378-TCDD, 123789-HxCDD, 12378-PeCDF, 123478-HxCDF, 123678-HxCDF, 234678-HxCDF, 123789-HxCDF 2) Potential of over-estimation due to poor separation of 2378-TCDF, 23478-PeCDF 3) Difference of result between DB-5 and SP-2331 for OCDD was about 200~300pg/L. 4) OCDD was affected by two column characteristics.
SP 2331	1) Sensitivity of low-chlorinated compounds was 1 times of DB-5. 2) Good peak resolution of low-chlorinated compounds 3) High-chlorinated compounds can be not detected due to poor resolution. 4) OCDF was not detected. 5) Short column-life due to column bleeding and oxidation resulted from high polarity



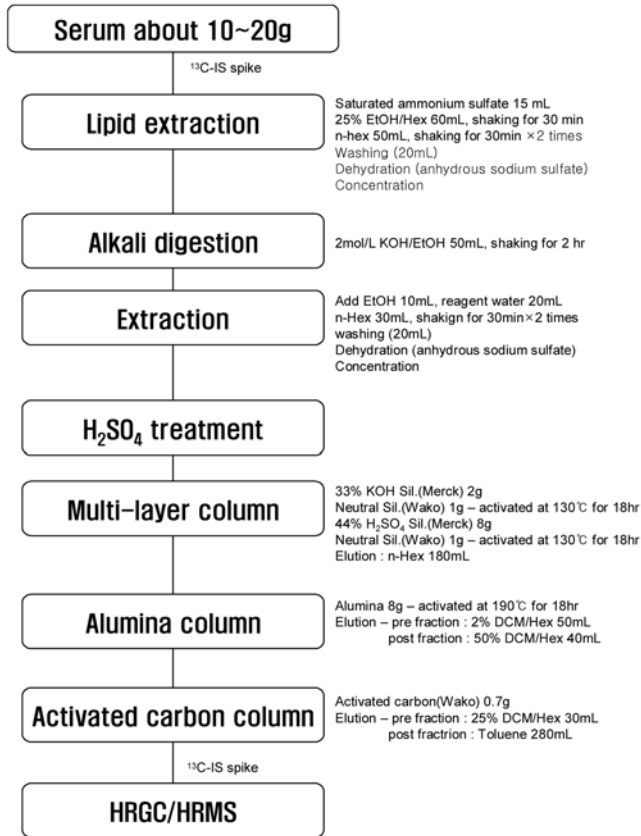
(a) Proposed analytical method I in the case of efficient sample amounts

Fig. 3. Analytical flowchart of proposed method in Korea.

성체의 정량한계는 검출한계(S/N=2.5)의 50~500배 범위로 설정되었다. TeCDD/DF 및 PeCDD/DF는 1 pg/g-lipid, HxCDD/DF 및 HpCDD/DF는 2 pg/g-lipid 및 OCDD/DF는 4 pg/g-lipid이며, 정량용 표준물질의 검량용 표준물질은 검출 농도를 고려하여 CS<sub>L</sub>(0.1~1), CS<sub>1/2</sub>(0.25~2.5), CS<sub>1</sub>(0.5~5.0), CS<sub>2</sub>(2~20) 및 CS<sub>3</sub>(10~100)로 제시하였으며, 분석결과는 소수 첫째자리까지 제시할 것을 제안하였다.

### 3.3 혈액 중 다이옥신 분석방법(안)

일본, 캐나다 분석방법 및 기존의 국내 분석자료와 시험방법 등을 종합·검토하여 Fig. 3의 혈액 중 다이옥신 분석방법을 제시하였다.<sup>15</sup> 전반적으로 시료의 전처리 과정은 같으나, 측정 분석용 혈액 시료의 확보가 어려운 점을 감안하여 지방함량을 별도로 측정하는 경우와 같이 측정하여 다이옥신을 분석하는 경우로 구분하여 제시하였다.



(b) Proposed analytical method II in the case of inefficient sample amounts

Fig. 3. Continued.

#### 4. 결 론

최근 관심이 되고 있는 혈액 중 다이옥신 분석방법을 마련하기 위해 미국 NIST의 혈청 인종표준물질 1589a를 이용하여, 캐나다, 일본 등 선진국의 혈액 중 다이옥신 분석방법을 비교·검토하고, 우리나라 실정에 적합한 혈액 중 다이옥신 분석방법을 제시하였다.

1. 현행 폐기물공정시험방법에 제시된 유분제거방법인 2 mol/L의 KOH/Ethanol 용액으로 알칼리 분해추출 방법을 검토한 결과, 1,2,3,4,7,8-HxCDD의 경우 matrix effect로 인해 피크가 묻혀 정량 할 수 없었으나, 그 외의 피크는 진탕시간에 따른 차이는 무관한 것으로 판단되어, 알칼리 분해 추출과정에서 고염화 다이옥신류 및 퓨란류가 분해가 어려운 것으로 나타났다.

2. 제안된 분석방법은 추출과정에서 유분 등 지방의 효과적인 제거를 위한 알칼리 분해 추출 후 기존의 다이옥신 전처리방법과 유사한 방법으로 정제하여 두 중

류의 컬럼을 사용하는 방법으로 제시하였다.

3. 혈청 인종표준물질과 실제 시료에 제안된 분석방법을 적용한 결과 정량한계는 사염화물(TeCDD/DF) 및 오염화물(PeCDD/DF)이 1 pg/g-lipid, 육염화물(HxCDD/DF) 및 칠염화물(HpCDD/DF)이 2 pg/g-lipid 그리고 팔염화물(OCDD/DF)이 4 pg/g-lipid이며, 검량용 표준물질은 검출 농도를 고려하여 CS<sub>L</sub>(0.1~1), CS<sub>1/2</sub>(0.25~2.5), CS<sub>1</sub>(0.5~5.0), CS<sub>2</sub>(2~20) 및 CS<sub>3</sub>(10~100)로 제시하였다.

#### 참고문헌

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (<http://www.pops.int>)
2. WHO, IPCS 205, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, 1998.
3. R. J. Kociba, D. G. Keyes, J. E. Beyer, R. M. Carreon, C. E. Wade, D. A. Dittenber, R. P. Kalnins, L. E. Frauson,



- C. N. Park, S. D. Barnard et al., Results of a two-year chronic toxicity and oncogenicity study of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in rats, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **46**(2), 279-303(1978).
4. Adrian Covaci, John Jake Ryan, Paul Schepens, Patterns of PCBs and PCDD/PCDFs in chicken and pork fat following a Belgian food contamination incident, *Chemosphere*, **47**(2), 207-217(2002).
  5. D. G. Patterson, J. S. Holler, S. J. Smith, J. A. Liddle, E. J. Sampson and L. L. Needham, Human adipose data for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in certain U.S. samples, *Chemosphere*, **15**(9-12), 2055-2060(1986).
  6. K. Olile, P. L. Vermeulen and O. Hutzinger, Chloro-dibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in The Netherlands, *Chemosphere*, **6**(8), 455-459(1977).
  7. Y. Okumura, Y. Yamashita, Y. Kohno and H. Nagasaka, Historical trends of PCDD/Fs and CO-PCBs in a sediment core collected in Sendai Bay, Japan, *Water Research*, **38**(16), 3511-3522(2004).
  8. <http://www.nist.gov> (National Institute of Standards and Technology)
  9. 일본 환경성, 다이옥신類測定暫政マニュアル, 2000.
  10. Canada EPA, A Comprehensive Multiresidue Ultra-Trace Analytical Method, Based on HRGC/HRMS in Six different Environmental Matrix, 2001.
  11. 환경부, 폐기물공정시험방법(PCBs), 2004.
  12. 내분비계장애물질측정분석방법, 국립환경과학원, 2002.
  13. John J. Ryan, Henry B. S. Conacher, Luz G. Panopio, Benjamin P. -Y. Lau and Jacques A. Hardy, Yoshito Masuda, Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octachlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *Journal of Chromatography*, **541**, 131-183 (1991).
  14. 포항공과대학교, HRGC/HRMS를 이용한 혈액 중 다이옥신류의 측정분석, 2003
  15. 국립환경연구원, 혈액 중 다이옥신류 분석방법, 2005.