Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 22, No. 5, 376-385, 2009

인증표준물질(Certified reference materials, CRM)을 이용한 다이옥신류(PCDDs/PCDFs) 측정의 정확도 평가

윤여영 · 박덕희 · 임영희 · 조혜성★
LG화학 기술연구원, CRD연구소
(2009. 9. 3. 접수, 2009. 9. 25 승인)

Evaluation of accuracy for measurement of Dioxins (PCDDs/PCDFs) by using certified reference material (CRM)

Yeu Young Youn, Deok Hie Park, Young Hee Lim and Hye Sung Cho★
LG Chem. Ltd./Research Park, Corporate R&D
104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea
(Received September 3, 2009; Accepted September 25, 2009)

요 약: 본 연구에서는 고농도 PCBs (Polychlorinated biphenyls)로 오염된 토양류 인증표준물질(Certified reference materials, CRM) 내에 존재하는 17종의 PCDDs/PCDFs를 분석하여 측정의 정확도를 평가하였다. 분석 방법은 2007년 환경부에서 고시한 비의도적 잔류성유기오염물질 공정시험방법을 토대로 하였으나 다층 실리카겔 컬럼과 알루미나 컬럼으로만 정제 시 방해 물질들이 충분히 제거되지 않아 활성탄 컬럼을 추가하여 정제하였다. 정확도의 평가 지표로서는 한국표준과학연구원(KRISS)에서 제시한 |En| 값을 사용하였으며 |En|값이 1이하인 경우 정량 결과를 '만족'으로 판정한다. 본 실험에서 DB-5MS컬럼과 SP-2331 컬럼을 병용하여 CRM을 분석한 결과 17종 2,3,7,8-치환이성체 모두 1 이하의 |En| 값을 얻었다. 또한 DB-5MS 컬럼에서 분리되지 않는 1,2,3,7,8-PeCDD와 3,3',4,4',5,5'-HxCB는 선택 이온비를 EPA1613 방법에서 제시한 M+2/M+4 대신 M/M+2로 변경하여 HRGC/HRMS 분석에서 구분이 가능하도록 하였다.

Abstract: In our study, the accuracy for measurement of seventeen 2,3,7,8-substituted PCDDs/PCDFs in certified reference material (CRM) which is the sample of homogeneous sediment matrix taken from an area known to have significant chemical contamination, particularly PCBs (polychlorinated biphenyls), was evaluated. Though the methodology in this study followed the official method of unintentionally produced persistent organic pollutants (UPOPs) announced by the Ministry of Environment of the Republic of Korea in 2007, there were slight changes using additional purification step by activated carbon column because the interferences of sample were not sufficiently removed when only multi-silica column and alumina column have been used for purification. The |En| number proposed by the Korea Research Institute of Standards and Science was used for a valuation basis of the accuracy. The |En| numbers of seventeen 2,3,7,8-substituted PCDDs/PCDFs have been indicated as 1 and below, they were decided "Pass" in this test, when DB-5MS column and SP-2331

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)42-866-2405 Fax : +82-(0)42-861-2057
E-mail : hschoc@lgchem.com

column were used together. Because 1,2,3,7,8-PeCDD and #169-HxCB were not separated on DB-5MS column, the ions of 1,2,3,7,8-PeCDD were selected at M/M+2 instead of M+2/M+4 suggested by EPA 1613. It is possible to distinguish them in HRGC/HRMS analysis.

Key words : PCDDs/PCDFs, CRM, accuracy, DB-5MS, SP-2331

1. 서 론

다이옥신류(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/Polychlorinated dibenzofurans, PCDDs/PCDFs)는 잔류성 및 독성으로 인하여 오랜 시간 동안 많은 관심을 받아왔으며 이와 같은 극미량의 유기 염소 화합물들을 분석하는 것은 환경 분석 분야에서 큰 비중을 차지해왔다.[1-5] 다이옥신류를 분석하기 위해서는 우선 다양한 방해물질이 섞여 있는 매질에서 이들을 추출하고 선택적으로 정제하는 전처리 과정을 수행해야 하고 그 이후에 HRGC/HRMS를 이용하여 다양한 이성체(congener)들을 분리하고 정량하는 기기 분석 과정을 수행해야 하므로 분석 과정이 길고 복잡하다. 따라서 극미량의 다이옥신류를 정확히 분석하기 위해서는 다양한 항목의 정도 관리를 수행하고 주기적으로 재점검하여야 한다. 2007년도에 환경부에서 고시한 비의도적 잔류성유기오염물질 공정시험방법[6]에서는 정도 관리 항목으로 방법 검출한계 확인, 정확도 확인, 검정 곡선 작성 및 검증, 방법 바탕시료의 측정, 기기 정도 관리, 실험실 내부 정도 관리 등의 다양한 항목들에 대하여 명시하고 있다. 본 연구실에서는 환경부 고시 공정시험법을 참고로 하여 다양한 항목의 정도 관리를 수행하였으며 최근에는 측정의 정확도를 확인하기 위한 평가를 수행하였다. 다이옥신류 분석의 정확도는 주기적으로 인증표준물질(Certified reference material, CRM)을 분석하여 참값과 측정값을 비교함으로써 확인한다.[7]

본 연구에서는 토양류 CRM을 이용하여 17종의 다이옥신류 2,3,7,8-치환이성체의 정량값을 구한 후 한국표준과학연구원(KRISS)에서 제시한 |En| 값을 활용하여[8] 다이옥신 측정 정확도를 평가하였다.

2. 실 험

2.1. CRM 시료

본 실험에 사용한 토양 CRM 시료는 CIL (Cambridge Isotope Laboratories)사 에서 구입하였으며 물품명은 EDF-5184, 제품 번호는 ER051603-02이다. 본 시료는 Massachusetts의 EPA superfund site에서 채취된 것으로 PCBs와 기타 화학오염물질에 심각하게 오염된 토양이다. 채취된 토양은 체로 걸러 입자 크기를 균질화하였으며 121 °C, 15 psi에서 2시간 동안 3회 살균(sterilized)하여 시판한다.[9]

2.2. 시약 및 기구

n-Nonane 외의 유기용매는 J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)사의 잔류 농약 분석용 등급의 시약을 사용하였고 n-Nonane은 WAKO (Osaka, Japan)사의 제품을 사용하였다. 다이옥신 표준 시약 중 시료 채취용 내부표준 물질은 Wellington Laboratories사, 그 외의 표준물질은 CIL (Cambridge Isotope Laboratories)사의 제품을 사용하였다.

다층 실리카겔 컬럼은 길이 300 mm, 안지름 15 mm의 유리 재질의 것으로 무수황산나트륨 1 g, 활성 실리카겔 0.9 g, 염기성 실리카겔 3 g, 활성 실리카겔 0.9 g, 44% 산성 실리카겔 4.5 g, 22% 산성 실리카겔 6 g, 활성 실리카겔 0.9 g, 10% 질산은 실리카겔 3 g, 무수황산나트륨 6 g 순으로 충진하여 사용하였다. 알루미나 컬럼은 길이 170 mm, 안지름 10 mm의 유리 재질의 것으로 염기성 알루미나 6 g을 충진하여 사용하였고 활성탄 컬럼은 알루미나 컬럼과 동일 규격의 컬럼에 활성탄 1 g을 충진하여 사용하였다. 다층 실리카겔 컬럼에 사용한 활성 실리카겔은 0.063~0.200 mm (70~230 mesh)의 것으로 Supelco (Bellefonte, PA, USA)사의 제품을 사용하였고 염기성 실리카겔, 산성 실리카겔, 질산은 실리카겔은 Wako (Osaka, Japan)사의 제품을 사용하였다. 알루미나 컬럼에 쓰인 염기성 알루미나는 0.063~0.200 mm (70~230 mesh)의 것으로 Aldrich (Milwaukee, WI, USA)사의 제품을 사용하였다. 활성탄 컬럼에 쓰인 활성탄(Active carbon-impregnated silica gel)은 Wako (Osaka, Japan)사의 제품을 사용하였다. 세 컬럼에 모두 사용되는 무수황산나트륨은 Kanto chemical (Tokyo, Japan)사의 제품을 사용하였다. 정제용 시약 중 실리카겔은 130 °C에서 12

시간, 염기성 알루미나는 190 °C에서 12시간 정도 가열한 후 데시케이터 안에서 방냉하여 바로 사용하였다.

2.3. 시료 추출

총 15 g의 시료를 막자 사발로 갈아 0.8 mm 체에 거른 후 체를 통과한 13.6 g의 시료를 3일 동안 풍건하였다. 풍건 후 무게는 0.1 g 줄어든 13.5 g 이었으며 분석을 3번 실시하였다. 각 실험에 사용된 양은 4.39 g, 2.93 g, 2.96 g 이다. 시료에 시료채취용 내부표준물질(^{37}Cl-2,3,7,8-TCDD)을 각각 2 ng씩 첨가한 후 토양 표면에 흡착되어 있는 다이옥신류의 추출 효율을 높이기 위하여 2N 염산으로 3시간 가량 처리하였다. 염산 처리 후 여액은 헥산으로 추출하여 탈수하고 고형분은 속실렛 장치를 이용하여 톨루엔으로 24시간 추출하였다. 액액 추출물과 속실렛 추출물을 모아 농축하고 15종의 ^{13}C으로 라벨링된 정제용 내부표준물질(EDF-8999) 2 ng을 첨가하였다.

2.4. 시료 정제 과정

2007년 환경부에서 고시한 비의도적 잔류성유기오염물질 공정시험방법[6] 중 토양/퇴적물 중 다이옥신 및 퓨란류 시험방법[10]을 따라 정제 과정을 수행하였으며 다루는 시료가 고농도의 PCBs (Polychlorinated biphenyls)에 오염된 것이므로 JIS 방법을 근거로하여 알루미나 정제 단계 이후에 활성탄 정제 단계를 추가하였다[11]. 추출된 시료를 다층 실리카겔 컬럼에 넣고 150 mL 헥산으로 용출한 후 2 mL로 농축하여 알루미나 컬럼 정제를 수행하였다. 알루미나 컬럼에서는 디클로로메탄-헥산(2:98 v/v)으로 10 mL 용출시켜 이 용액을 버리고 디클로로메탄-헥산(50:50 v/v) 150 mL로 용출한 용액을 받아 0.3 mL로 농축하였다. 농축된 시료를 활성탄 컬럼에 넣어 디클로로메탄-헥산(25:75 v/v) 200

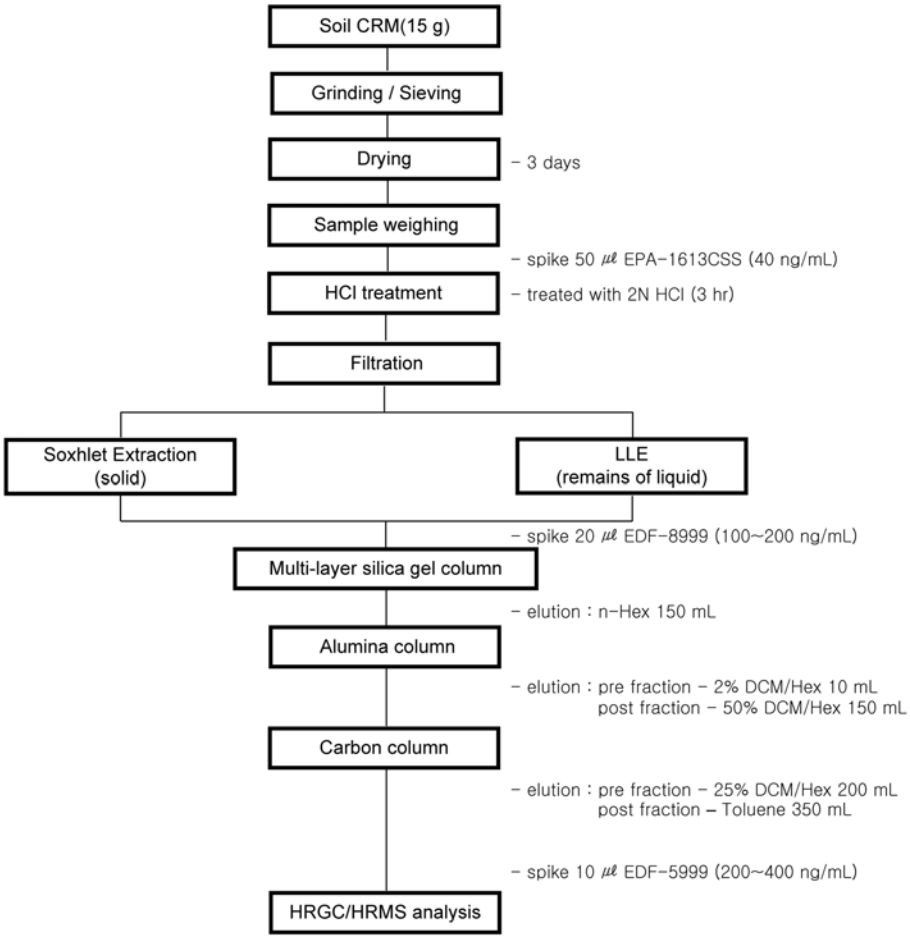


Fig. 1. Analytical procedure for determination of PCDDs/PCDFs in soil.

mL를 용출시켜 이 용액은 버리고 톨루엔 350 mL로 용출한 후 0.2 mL로 농축하여 정제 과정을 완료하였다. 활성탄 컬럼 정제 과정을 하지 않은 경우 방해 물질로 인해 기기 분석이 불가능하였다.

앞서 언급한 추출 조건과 정제 조건을 포함한 전처리 순서는 *Fig*. 1과 같다.

2.5. HRGC/HRMS의 분석 조건

정제 과정을 마친 시료 0.2 mL를 추가 건조하여 10 μL 정도로 농축한 후 실린지첨가용 내부표준물질(EDF-5999) 2 ng을 첨가하여 HRGC/HRMS 분석에 사용하였으며 기기 분석은 EPA 1613 HRGC/HRMS 분석[12] 방법에 의하여 수행하였다. 본 연구에서는 Thermo Fisher Scientific사의 Trace GC 기체크로마토그래프(Bremen, Germany)와 DFS 고분해능 질량분석기(Bremen, Germany)가 연결되어 있는 분석 기기를 사용하였다. 컬럼은 Supelco (Bellefonte, PA, USA)사의 극성 컬럼인 SP-2331과 J&W Scientific (Palo Alto, CA, USA)사의 비극성 컬럼인 DB-5MS 컬럼을 모두 사용하여 분석 결과를 비교하였다. 다이옥신을 분석하기 위한 HRGC/HRMS 조건은 *Table* 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 검량선 작성 결과

시료를 분석하기 전에 5단계의 검량선 작성용 표준물질(CS1~CS5)을 분석하여 각 선택 이온에 대한 크로마토그램으로부터 상대감도계수(RRF)를 구하며 RRF값의 상대표준편차(RSD)가 ±15% 이내인지 확인하는 순서를 거쳐야 한다. DB-5MS와 SP-2331 컬럼 각각에 대한 17종의 2,3,7,8-치환이성체별 RRF 값의 RSD는 *Table* 2와 같았으며 17종 이성체 모두 RSD 값이 ±15% 이내에 있음을 확인하였다.

Table 2. The RSD[1] of RRF[2] in calibration curves on DB-5MS and SP-2331 column, respectively

Congeners	RSD (%)	
	DB-5MS	SP-2331
2378-TeCDD	10.87	3.44
12378-PeCDD	1.37	0.75
123478-HxCDD	2.00	3.29
123678-HxCDD	1.27	2.13
123789-HxCDD	2.05	2.89
1234678-HpCDD	2.03	6.23
OCDD	1.17	2.87
2378-TeCDF	7.90	3.95
12378-PeCDF	1.25	0.77
23478-PeCDF	1.28	0.61
123478-HxCDF	1.10	3.66
123678-HxCDF	1.20	4.54
123789-HxCDF	1.32	3.14
234678-HxCDF	1.32	3.32
1234678-HpCDF	1.95	2.23
1234789-HpCDF	1.20	5.14
OCDF	1.25	1.39

[1]RSD: Relative Standard Deviation
[2]RRF: Relative Response Factor

3.2. 회수율 측정 결과

시료의 회수율 측정 결과 시료 채취용 표준물질 회

Table 1. The experimental conditions of HRGC/HRMS

GC	Injection mode	Splitless
	Injector Temp.	DB-5MS : 280 °C, SP-2331 : 260 °C
	Carrier gas	He, 0.8 mL/min.
	Column	DB-5MS : 5% phenylmethylpolysiloxane 60 m (length) 0.32 mm (I.D) 0.25 ìm (film thickness) SP-2331 : Cyanopropyl polysiloxane 60 m (length) 0.32 mm (I.D) 0.2 ìm (film thickness)
	Temp. program	DB-5MS : 160 °C (3.5 min.)-20 °C/min.-200 °C(2 min.)-10 °C/min-208 °C (0 min)-2 °C/min.-310 °C (1 min.) SP-2331 : 120 °C (3 min.)-20 °C/min-220 °C (0 min.)-4 °C/min.-260 °C (32 min.)
MS	Ionization mode	Electron impact (EI)
	Detection mode	Selected ion monitoring (SIM)
	Electron energy	40 eV
	Accel. voltage	4 kV
	Resolution	>10,000 (10% valley)

Table 3. Recoveries of seventeen 2,3,7,8-substituted PCDDs/PCDFs on DB-5MS and SP-2331 columns, respectively

Congeners	Recovery (%)					
	DB-5MS column			SP-2331 column		
	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd
2378-^{37}Cl TeCDD	70	83	74	66	83	84
2378-TeCDD	69	80	76	68	82	82
12378-PeCDD	81	81	79	69	91	84
123478-HxCDD	79	90	91	84	91	88
123678-HxCDD	69	79	81	73	81	77
123789-HxCDD	74	85	86	79	86	83
1234678-HpCDD	82	76	77	68	81	75
OCDD	79	55	57	53	67	60
2378-TeCDF	73	79	79	69	82	82
12378-PeCDF	75	88	79	69	93	91
23478-PeCDF	78	82	83	68	93	89
123478-HxCDF	69	78	83	78	79	78
123678-HxCDF	70	81	86	81	82	81
123789-HxCDF	76	84	85	82	85	80
234678-HxCDF	71	80	83	81	84	79
1234678-HpCDF	80	78	82	74	85	77
1234789-HpCDF	85	73	76	73	87	75

Table 4. Comparison of the reference values to average measured values

Congeners	Reference values (pg/g)	DB-5MS		SP-2331	
		Average measured values (pg/g)	RSD (%)	Average measured values (pg/g)	RSD (%)
2378-TeCDD	2.11±1.03	2.06	22	2.26	7
12378-PeCDD	5.70±0.74	5.71	8	5.95	14
123478-HxCDD	5.21±1.31	5.06	6	5.83	16
123678-HxCDD	9.83±3.52	12.0	6	10.8	5
123789-HxCDD	7.03±2.06	7.01	2	7.46	8
1234678-HpCDD	206±54.1	259	7	254	7
OCDD	1870±535	2453	13	2443	12
2378-TeCDF	220±57.2	264	7	251	8
12378-PeCDF	119±26.6	130	3	171	1
23478-PeCDF	159±28.3	198	3	157	3
123478-HxCDF	269±56.7	308	3	317	5
123678-HxCDF	150±54.7	166	2	166	2
123789-HxCDF	5.53±3.82	48.4	8	8.06	26
234678-HxCDF	45.8±8.5	95.5	3	51.1	7
1234678-HpCDF	328±104	396	10	402	8
1234789-HpCDF	76.2±38	85.3	10	84.6	7
OCDF	301±127	367	9	356	6

수율은 DB-5MS 컬럼으로 분석 시 70~83%, SP-2331 컬럼으로 분석 시 66~84%로 측정되어 규정 범위인 50~120% 이내에 있음을 확인하였다. 각 이성체별 정제용 내부표준물질 회수율은 DB-5MS 컬럼으로 분석

시 55~91%, SP2331 컬럼으로 분석 시 53~93%로 측정되었다. 3회 반복 실험한 2,3,7,8-치환이성체별 회수율 측정 결과를 *Table* 3에 정리하였다.

3.3. 정량 결과

시료를 3회 반복 실험한 17종의 2,3,7,8-치환이성체별 정량치의 RSD값을 구한 결과 DB-5MS 컬럼에서는 2,3,7,8-TCDD 이성체(22%)를 제외한 16종의 이성체에서 15% 이내로 측정되었고 SP-2331 컬럼에서는 1,2,3,7,8,9-HxCDF 이성체(26%)를 제외한 16종의 이성체에서 16% 이내로 결과를 얻었다. CRM의 COA (Certificate of analysis)[9]에서 제공하는 기준값과 본 실험실에서 분석한 결과값 및 상대표준편차값을 *Table* 4에서 비교하였다. 실험실에서 분석한 결과값은 3회 반복 실험 결과의 평균값이다.

3.4. 불확도 계산

다이옥신 분석의 불확도 계산을 위해 측정 불확도 표현지침서(GUM)와 여러 공인기관 및 학계의 보고서를 토대로 하여 측정 단계별 불확도와 불확도 성분을 선정하였고 이를 *Table* 5에 정리하였다.[13-15] 먼저 각 불확도 성분의 상대표준불확도를 계산하고 이 결과를 사용하여 다음 (식 1)[14]과 같이 합성함으로써 단계별 합성상대표준불확도를 구하였다.

Table 5. Uncertainty sources and components of each step being in dioxin analysis

Uncertainty sources	Uncertainty components
Sample u(m)	Sample weighing u(w)
Internal standard u(Q)	Concentration of internal standard u(q) micro pipet u(v) Repeatability of micro pipet u(v_t)
Calibration curve U(RRF)	Concentration of calibration standard u(q_{cal}) Uncertainty of calibration curve u(Cal)
Peak integration U(A_s/A_i)	Instrumental response of native congener u(A_s) Instrumental response of internal standard u(A_i)

단계별 합성상대표준불확도= $\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{u(x_i)}{x_i}\right]^2}$

($\frac{u(x_i)}{x_i}$ = 상대표준불확도) (식 1)

x_i : 불확도 성분

이성체별 다이옥신 측정값의 합성상대표준불확도는

Table 6. Combined relative uncertainties and expanded uncertainties for individual congeners

Congeners	DB-5MS			SP2331		
	Concentration (pg/g)	Combined relative uncertainties	Expanded uncertainties	Concentration (pg/g)	Combined relative uncertainties	Expanded uncertainties
2378-TeCDD	2.06	0.11758	0.49	2.26	0.07069	0.32
12378-PeCDD	5.71	0.04800	0.55	5.95	0.04904	0.58
123478-HxCDD	5.06	0.06904	0.70	5.83	0.07012	0.82
123678-HxCDD	12.0	0.06693	1.61	10.8	0.06717	1.45
123789-HxCDD	7.01	0.06844	0.96	7.46	0.06788	1.01
1234678-HpCDD	259	0.06536	33.9	254	0.08156	41.5
OCDD	2453	0.05298	260	2443	0.05684	278
2378-TeCDF	264	0.10186	53.7	251	0.06887	34.6
12378-PeCDF	130	0.06647	17.2	171	0.06754	23.1
23478-PeCDF	198	0.06598	26.1	157	0.06731	21.1
123478-HxCDF	308	0.06434	39.6	317	0.06777	42.9
123678-HxCDF	166	0.06622	22.0	166	0.07794	25.8
123789-HxCDF	48.4	0.06589	6.37	8.06	0.06997	1.13
234678-HxCDF	95.5	0.06576	12.6	51.1	0.07092	7.24
1234678-HpCDF	396	0.05267	41.8	402	0.04951	39.8
1234789-HpCDF	85.3	0.06174	10.5	84.6	0.07536	12.8
OCDF	367	0.05289	38.8	356	0.05100	36.3

(식 2) [14]에 나타낸 바와 같이 단계별 불확도를 이용하여 구하였으며 각 이성체의 컬럼에 따른 합성상대표준불확도는 *Table* 6과 같다.

이성체별 다이옥신 측정값의 합성상대표준불확도=

$$\left(\frac{u(C)}{C}\right) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{u(x_i)}{x_i}\right]^2} \quad \text{(식 2)}$$

$\frac{u(m)}{m}$: 시료칭량 상대표준불확도

$\frac{u(Q)}{Q}$: 내부표준물질 첨가 상대표준불확도

$\frac{u(RRF)}{RRF}$: 검량선 작성 상대표준불확도

$\frac{u(A_s/A_i)}{A_s/A_i}$: 피크 적분값 상대표준불확도

이성체별로 정량값과 합성상대표준불확도를 곱하여 합성표준불확도를 구하고 최종적으로 신뢰구간 95%에서 K값 2를 곱하여 확장 불확도를 구하였으며 이를 이성체별 다이옥신 측정 불확도로 사용하였다. 17종 이성체에 대한 확장불확도를 *Table* 6에 나타내었다.

3.5. 정확도 평가 지표

측정값의 정확도를 평가하기 위한 지표로는 한국표준과학연구원(KRISS)에서 제시한 |En|값을 사용하였다.[8] |En| 값은 측정 기관의 측정 숙련도 평가 기준으로서 기준시험소 결과와 자체 분석 결과의 측정값과 불확도를 다음 (식 3)[8]에 대입하여 구할 수 있다. |En| 값이 1 이하이면 만족스러운 결과이며 1보다 크면 의심스러운 분석 결과라고 할 수 있으므로 정확도를 판단할 수 있는 근거로 사용 가능하다. 본 분석 결과에 대해 |En| 값을 정리하여 *Table* 7에 나타내었다.

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad \text{(식 3)}$$

U_{lab} : 자체 분석 결과의 불확도
U_{lab} : 기준 시험소 설정값의 불확도
x : 자체 분석 결과 측정값
X : 기준 시험소 설정값

3.6. DB-5MS 컬럼 사용 시 1,2,3,7,8-PeCDD에 대한 선택이온 변경

1,2,3,7,8-PeCDD의 분석 시 EPA 1613 HRGC/HRMS 분석[12] 방법을 따르면 M+2/M+4 측정 질량을 선택하여야 하나 본 분석에 사용된 토양 CRM 시료에 고농도의 HxCB (Hexachlorobiphenyl)도 포함되어 있어 분석 방법의 수정이 필요하였다. DB-5MS 컬럼으로 분석 시 1,2,3,7,8-PeCDD의 M+4 측정 질량은 3,3',4,4',5,5'-HxCB 등의 HxCB의 M 측정 질량과 겹치게 되므로 HxCB의 방해 영향을 피하기 위해 1,2,3,7,8-PeCDD의 선택 이온을 M/M+2로 변경하여(내부표준물질의 측정 질량은 변경하지 않음) 분석하였다.[16] 이로 인해 1,2,3,7,8-PeCDD 분자 이온의 M 측정 질량이 PeCDF 내부표준물질의 M+4 측정 질량과 겹치게 되어 PeCDF 내부표준물질의 측정 질량도 M+2/M+4 대신 M/M+2로 변경하였다. *Fig.* 2에 1,2,3,7,8-PeCDD에 대한 선택 이온 변경전과 후의 크로마토그램을 제시하였다.

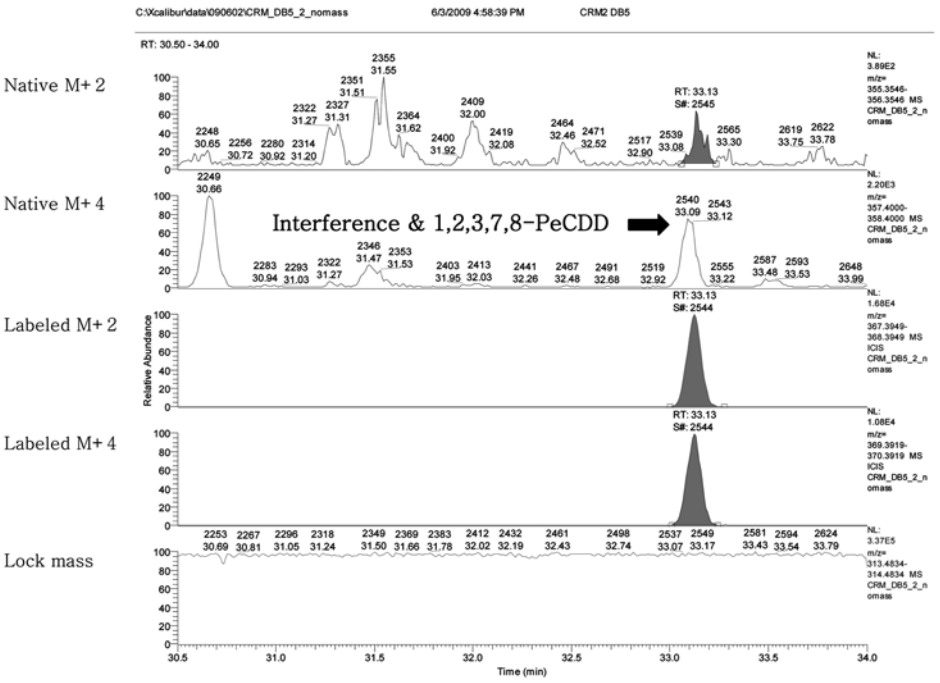
Table 7. The calculated |En| numbers of seventeen 2,3,7,8-substituted PCDDs/PCDFs on DB-5MS and SP-2331 column, respectively

Congeners	|En| numbers	
	DB-5MS	SP-2331
2378-TeCDD	0.04	0.14
12378-PeCDD	0.01	0.27
123478-HxCDD	0.10	0.40
123678-HxCDD	0.56	0.26
123789-HxCDD	0.01	0.19
1234678-HpCDD	0.83	0.71
OCDD	0.98	0.95
2378-TeCDF	0.56	0.47
12378-PeCDF	0.34	1.47
23478-PeCDF	1.01	0.06
123478-HxCDF	0.56	0.67
123678-HxCDF	0.27	0.26
123789-HxCDF	5.76	0.63
234678-HxCDF	3.28	0.47
1234678-HpCDF	0.61	0.67
1234789-HpCDF	0.23	0.21
OCDF	0.50	0.42

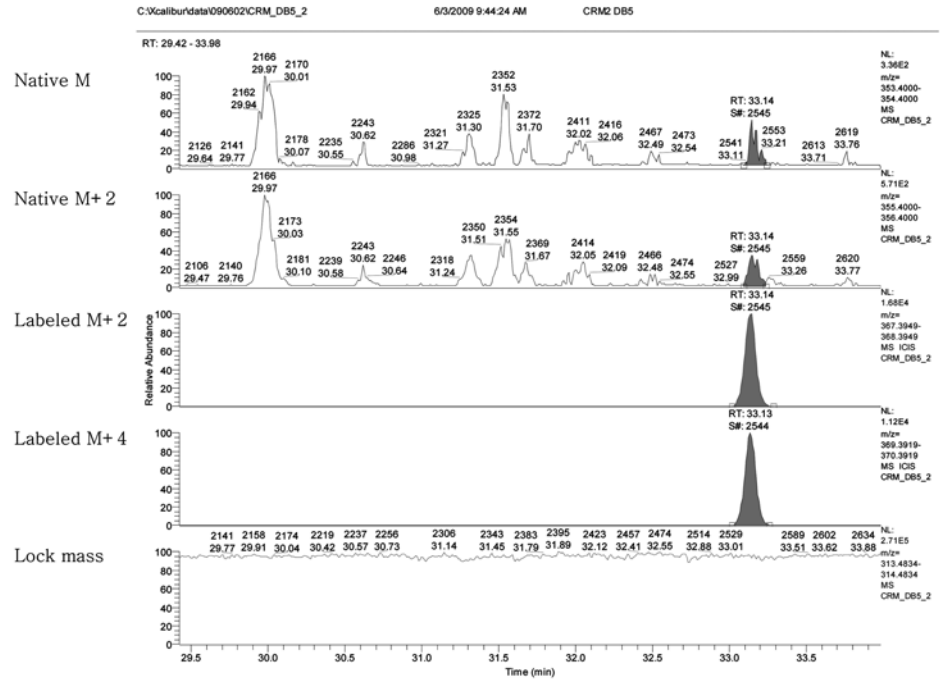
3.7. 결과 해석

3.7.1. DB-5MS 컬럼 분석 결과 해석

Table 7에서 DB-5MS 컬럼으로 분석 시 |En| 값이 1 이상으로 나타나 정량성에 대한 의심 판정을 받은 이성체는 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF 이다. 2,3,4,7,8-PeCDF에 대해서는 3종류의 잠재적 방해 물질이 존재하는 것으로 알려져 있으며 1,2,4,8,9-, 1,2,6,7,9-, 1,2,3,6,9-PeCDF가 그것이다.[17] 이들의 percent resolution[17]은 0%로서 DB-5MS 컬럼으



(a)



(b)

Fig. 2. The channel view of monitoring ions for 1,2,3,7,8-PeCDD on DB-5MS column obtained by (a) EPA1613 method and (b) changing mass channels.

로는 4가지의 이성체가 분리되지 않는다. 이로 인해 DB-5MS 컬럼으로 2,3,4,7,8-PeCDF를 정량한 경우에 과대 평가된 값이 나왔으며(*Table* 7) |En| 값이 1 이상으로 계산되었다. 이 이성체에 대하여 SP2331 컬럼으로 분석한 경우 정량값(157±21.1 pg/g)이 CRM 기준값(159±28.3 pg/g)과 매우 유사한 결과가 나왔으며 |En| 값은 0.06이다. 따라서 2,3,4,7,8-PeCDF 이성체의 경우 SP2331 컬럼을 사용하는 것이 정확도 측면에서 타당함을 알 수 있었다. 정량성에 대하여 의심 판정을 받은 1,2,3,7,8,9-HxCDF와 2,3,4,6,7,8-HxCDF 이성체도 잠재적 방해 물질이 존재하며 전자의 경우에는 1,2,3,4,8,9-HxCDF가, 후자의 경우에는 1,2,3,6,8,9-HxCDF가 방해 물질로 작용한다고 보고되어 있다.[17] 1,2,3,7,8,9-HxCDF에 대한 방해 물질(1,2,3,4,8,9-HxCDF)의 percent resolution은 70%, 2,3,4,6,7,8-HxCDF에 대한 방해 물질(1,2,3,6,8,9-HxCDF)의 percent resolution은 90%로서 DB-5MS로 분리 될 수 있는 가능성이 있었으나 실제 정량 결과로 판단할 때 본 실험에서는 방해 물질의 영향이 비교적 크게 작용한 것으로 보인다. 그러나 SP2331 컬럼으로 분석 시에 1,2,3,7,8,9-HxCDF와 2,3,4,6,7,8-HxCDF 이성체의 |En| 값이 각각 0.63, 0.47으로 계산되어 정량 결과에서 만족 판정을 받을 수 있어 DB-5MS 컬럼으로 분리가 어려운 세 종류의 이성체는 SP2331 컬럼으로 분석해야 한다는 것을 알 수 있었다.

3.7.2. SP2331 컬럼 분석 결과 해석

Table 7에서 SP2331 컬럼으로 분석 시 16종 이성체의 |En| 값은 1 이하로 나타났으나 1,2,3,7,8-PeCDF의 경우 1.47이다. 1,2,3,7,8-PeCDF는 SP2331 컬럼으로 분석 시 컬럼 사용 초기에는 1,2,3,4,6-PeCDF의 방해를 받고 컬럼이 노화되면 1,2,3,4,8-PeCDF의 방해를 받는 것으로 알려져 있다[17]. 각각의 percent resolution은 0%로서 본 시료에 이와 같은 방해 물질이 상당히 존재하였던 것으로 보인다. 이 이성체에 대하여 DB-5MS 컬럼으로 분석한 경우 정량값(130±17.2 pg/g)이 CRM 기준값(119±26.6 pg/g) 범위 이내로 분석되었으며 |En| 값은 0.34이다. 따라서 1,2,3,7,8-PeCDF의 경우 DB-5MS 컬럼을 사용하는 것이 정확도를 높이는 방법임을 알 수 있었다.

4. 결 론

토양시료의 CRM 분석을 통하여 다이옥신 측정의 정확도를 평가하였다. 전 세계적으로 20개 이상의 연구소에서 이 시료에 대한 분석을 수행하여 17종의 2,3,7,8-치환이성체에 대한 기준값과 불확도를 미리 알 수 있었기 때문에 한국표준과학연구원(KRISS)에서 제시한 |En| 값을 정확도에 대한 평가 지표로 사용하였다. DB-5MS 컬럼으로 분석한 경우에는 17종 중 14종, SP2331 컬럼으로 분석한 경우에는 16종의 이성체가 |En| 값이 1 이하로 측정되었다. DB-5MS 컬럼에서 |En| 값이 1 이상인 이성체들은 SP2331 컬럼으로 분석하고, SP2331 컬럼에서 |En| 값이 1 이상인 이성체는 DB-5MS 컬럼을 이용하면 모두 |En| 값 1 이하로 분석 가능하다. 따라서 두 개의 컬럼을 병용하여 분석한다면 각 컬럼의 단점을 보완할 수 있어 다이옥신 및 퓨란류 17종 2,3,7,8-치환이성체에 대하여 정확한 분석이 이루어질 수 있다. 또한 PCBs 등의 방해물질이 많은 시료에 대해서는 전처리 과정 수행 시 환경부 고시 방법에 기술된 정제 방법뿐 아니라 일본 규격에서 제시하는 활성탄 정제 방법까지 추가해야 하며 특히 이러한 시료를 DB-5MS 컬럼으로 분석하는 경우에는 PeCDD/PeCDF 부분의 측정 질량 변경이 필요함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. E. J. Kim, J. E. Oh and Y. S. Chang, *The Science of the Total Environment*, **311**, 177-189(2003).
2. J. E. Oh, Y. S. Chang, E. J. Kim and D. W. LEE, *Atmosp. Environ.*, **36**, 5109-5117(2002).
3. Y. H. Yang, Y. S. Chang, B. H. Kim, D. C. Shin and M. G. Ikonomou, *Chemosphere*, **47**, 1087-1095(2002).
4. K. S. Kim, S. K. Shin, K. S. Kim, B. J. Song and J. G. Kim, *Environ. Internat.*, **34**, 202-209(2008).
5. S. J. Kim, J. G. Kim, T. W. Jeon, S. K. Shin and K. S. Kim, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **83**(3), 435-439 (2009).
6. 환경부 고시 제 2007-165호 : 비의도적 잔류성유기오염물질 공정시험방법.
7. B. W. Yu, Y. H. Moon, M. K. Kim, J. D. Kyoung, Y. S. Chang, *Anal. Sci. Tech.*, **17**(2), 153-162(2004).
8. 허귀석박사 초청강연, 한국표준과학원, 2008 춘계 GS/LG/LS 분석기술교류회.
9. Certificate of Analysis, Heavily Contaminated Sediment Reference Material (EDF-5184), CIL.
10. 환경부 고시 제 2007-165호 : 비의도적 잔류성유기오염물질 공정시험방법 ES 10428.1 (토양/퇴적물 시료

중 다이옥신 및 퓨란류 시험방법 - HRGC/HRMS).
11. JIS K0312, 2006 Method for determination of tetra- through octa-chlorodibenzo-p-dioxins, tetra-through octa-chlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls in industrial water and waste water.
12. EPA, Method 1613, Tetra through octachlorinated dioxins and furans by isotopic dilution HRGC-HRMS, Washington DC, 1994.
13. 'Guide to the expression of uncertainty in measurement', ISO, Geneva, Switzerland, 1993.
14. 다이옥신 분석 불확도 추정보고서(소각재), 경기도 보건환경연구원.
15. S. J. Mun, B. H. Kim, J. C. Woo, Y. S. Chang, *Anal. Sci. Tech.*, **16**(6), 475-482(2003).
16. Y. G. Ahn, J. H. Shin, S. Y. Yoo, J. H. Khim, J. K. Hong, *Anal. Sci. Tech.*, **18**(1), 13-22 (2005).
17. J. J. Ryan, H. B. S. Conacher, L. G. Panopio, B. P. Y. Lau and J. A. Hardy, *J. Chromatogr.*, **541**, 131-183(1991).