

국내·외 다이옥신 측정·분석방법의 비교 연구

김삼권·이동훈*·이길철

국립환경연구원 폐기물연구부, *서울시립대학교 환경공학과

A Comparative Study on Dioxin Analysis

Sam-Cwan Kim, Dong-Hoon Lee* and Kil-Chul Lee

National Institute of Environmental Research(NIER), Waste Research Department

Eunpyung-gu Bulkwang-dong 613-2, Seoul 122-040, Korea

*Seoul City University, Environmental Engineering Department

Dongdaemoon-gu Junnong-dong 90, Seoul 130-020, Korea

The dioxin emission from MSW(Municipal Solid Waste) incinerator is one of social problems in each countries due to its toxicity. But, dioxin analysis requires highly-skilled analysis technology to determine the nanogram-to-picogram levels of dioxin emitted from the stack.

In this study, the sampling, the pretreatment, the GC/MS analysis and the TEQ evaluation methods for dioxins and furans used in several countries were reviewed to find out the characteristics of the methods of each countries and the differences of TEQ values.

Dioxin concentration can be differently assessed since the sampling, the pretreatment and the TEQ evaluation methods are different with countries. It might be also one problem to directly compare the dioxin concentration of one country to that of the other countries because there is no standardized method in the world. It is necessary to enact standardized world analysis method.

Key words : HRGC/HRMS(High Resolution Gas Chromatograph/High Resolution Mass Spectrometry), Dioxins and Furans, TEF(Toxicity Equivalency Factor), TEQ(Toxicity Equivalents as 2,3,7,8-TCDD).

1. 서론

도시쓰레기 소각시설에서의 다이옥신 문제는 1977년 네덜란드의 Olie 등¹이 배출가스 및 집진재에서 다이옥신류(다이옥신 및 퓨란, 이하 다이옥신류라 함)를 검출해낸 이후 구미선진국을 중심으로 중요한 환경문제의 하나로 연구가 진행되어 왔다. 우리나라에서도 '96년 국립환경연구원의 목동 및 평촌 쓰레기소각장 배출가스 중 다이옥신농도발표 및 '97년 6월 환경부의 전국 소각장 다이옥신 배출 실태조사결과²가 발표되면서 시급히 해결해야 할 중요한 환경문제의 하나로 국민적 관심을 끌기 시작하였다.

일반적으로, 도시쓰레기소각시설에서 배출되는 배출가스 중 다이옥신을 분석하기 위해서는 10억

분의 1그램(ng, 10^{-9} g)에서 1조분의 1그램(pg, 10^{-12} g) 수준의 극미량 분석을 해야하기 때문에, 다이옥신 분석은 분석자가 할 수 있는 가장 고난도의 분석에 속한다³.

우리나라에서도 1996년 4월 6일 대기오염공정시험법 제3장 제 2절 제 29항으로 "다이옥신 및 퓨란"의 분석방법을 신설·고시(관보 제13280호)⁴한 바 있다.

본고에서는 우리나라 대기오염공정시험방법에 규정되어 있는 다이옥신의 측정·분석방법에 대해 약술하고, 미국, 독일 및 일본 등의 측정·분석방법과 비교하여 측정·분석상의 특성 및 차이점을 토대로 측정·분석 및 독성평가방법상의 차이점이 최종 다이옥신농도에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

2. 측정 · 분석방법의 개요

도시쓰레기 소각시설에서 배출되는 다이옥신류는 1) 연소가스, 2) 바닥재 및 비산재, 3) 처리수 및 최종 처분장에서의 침출수 등으로 환경 중에 배출된다⁵. 즉, 도시쓰레기 소각시설로부터 환경 중으로 배출되는 다이옥신류는 배출형태에 따라 기체, 액체 및 고체의 시료형태로 배출되며 배출형태에 따라 적절한 시료채취방법이나 전처리 및 분석방법을 사용해야 하는데, 시료채취면에서는 고체상태로 배출되는 바닥재 및 비산재나 액체상태로 배출되는 처리수 및 침출수에 비해 가스상태로 배출되는 연소가스중의 다이옥신류를 채취하는 방법이 훨씬 어렵고 시간이 많이 소요되며, 전처리 및 분석방법은 유사한 방법들이 이용된다.

다이옥신 측정 · 분석방법은 크게 1) 시료채취, 2) 전처리, 3) 가스크로마토그래프/질량분석기(Gas Chromatograph/Mass Spectrometry, GC/MS)분석과정으로 나눌 수가 있다. 먼저, 배출가스중의 다이옥신시료의 채취방법은 미국 환경보호청(EPA)의 분진 측정방법인 Method 5를 일부 수정한 Modified Method 5 (MM5, Method 23)를 토대로 자기나라 특성에 맞게 수정 · 보완하여 사용하고 있으나, 아직까지 전세계적으로 통일된 방법은 없는 실정이다.

또한, 비산재 및 처리수 등의 시료는 혼합시료채취(composite sampling) 및 균질화하여 대표적인 시료를 조제하여야 한다. 이어서, 채취된 시료는

추출 · 농축 · 정제와 같은 일련의 전처리과정, GC/MS로 다이옥신류를 검출해내는 분석과정 및 독성 등가환산농도 평가과정을 통하여 최종농도가 평가된다.

한편, 다이옥신 측정 · 분석과정을 시료채취, 전처리 및 GC/MS 분석 등 3단계로 대별했을 때 가장 고도의 기술 및 경험을 필요하는 과정이 GC/MS분석과정으로, 현재 국내에 다이옥신 분석 전문가가 많지 않은 이유는 다이옥신분석을 위해서는 최소한 3년 이상의 고분해능 GC/MS (High Resolution Gas Chromatograph/High Resolution Mass Spectrometry, HRGC/HRMS) 분석경험을 필요로 하기 때문이다^{3,6}.

또한, 다이옥신을 측정 · 분석 위해서는 고가의 GC/MS 등 측정 · 분석장비 등이 필요하고 Table 1에서 보는 바와 같이 약 1개월간의 측정 · 분석기간과 시료 10건 분석시 약 2천만원정도의 순수 재료비용이 소요되어 대학 등에서 다이옥신연구가 활성화되지 못하고 있는 실정이다.

3. 우리나라 다이옥신류 측정분석방법

3.1. 시료채취

우리나라에서 사용하는 시료채취방법은 여지 · 응축법(Filter Condenser Method)으로 Fig. 1과 같은 시료채취장치를 이용하여 최종배출구의 단면상

Table 1. Time and Expenditure for Dioxin Analysis.

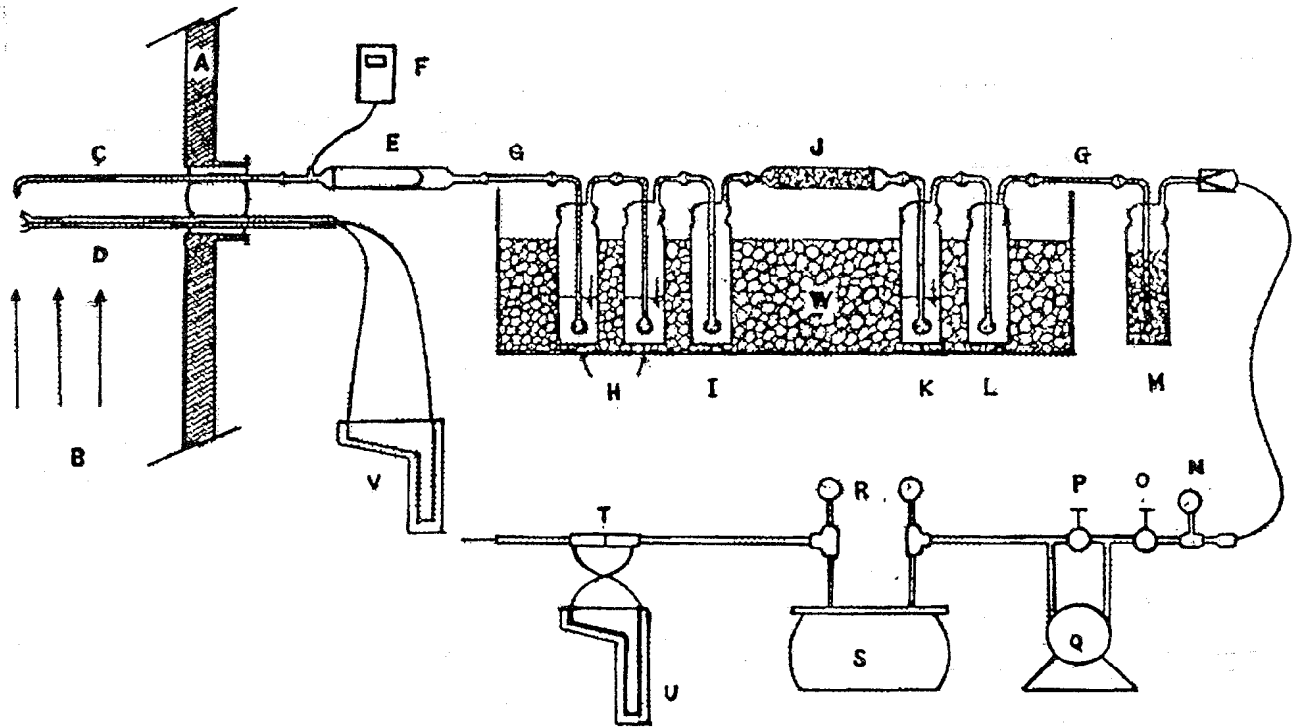
	소요 일 수	소요인력	소요 비용(천원)
시료채취	<ul style="list-style-type: none"> ○ 사전조사 및 장비설치: 1일 ○ 시료채취*1 : 3일 ○ 장비해체 : 1일 	3인	<ul style="list-style-type: none"> ○ 내부표준물질 -정량용: 4,350 x1 =4,350 -정제용: 2,200 x3 =6,600 -시료첨가용: 500 x2 =1,000 -시료채취용: 700 x1 =700 ○ 시약: 톨루엔 등 =2,000 ○ 분석용컬럼 등 =1,500 ○ 기타 제잡비 =1,000
전처리	<ul style="list-style-type: none"> ○ 추출: 3일 ○ 농축: 5일 ○ 정제: 6일 	2인	
GC/MS분석	<ul style="list-style-type: none"> ○ 분석: 4일 ○ 자료처리: 2일 	1인	
총계	25 일	6인	17,150/10시료

의 각 채취점(traverse point)에서 배출가스의 유속과 같은 속도로 등속흡인(isokinetic suction)해야 한다. 시료채취장치는 흡인노즐, 먼지포집부, 가스흡수부(I), 가스흡착부, 가스흡수부(II), 배출가스 유속 및 유량측정부, 진공펌프 및 흡인가스 유량측정부 등으로 구성되어 있는데, 일반적으로 시료채취는 원통여지 이전에서 입자상의 다이옥신을 포집하고 가스흡수부(I) 즉, 임핀저 이후에서 가스

상의 다이옥신을 포집하는 것으로 되어 있다⁷.

흡인노즐은 직경 4mm이상의 석영 또는 유리재질의 것을 사용해야 하며, 먼지포집부의 온도는 냉각관(배가스 온도 500°C이상인 경우) 또는 연결관을 이용하여 120°C로 유지하여 다이옥신이 시료채취 중에 재합성되는 가능성을 막아야 한다.

또한, 가스흡수부(I) 및 (II)는 각각 증류수 또는 디에틸렌글리콜 일정량을 사용하여 배가스 중



- | | |
|------------------|-------------------|
| A : 굴뚝 | M : 임핀저(제습용 실리카겔) |
| B : 배출가스 흐름 방향 | N : 진공게이지 |
| C : 흡입관 | O : 주 조정밸브 |
| D : S형 피로우관 | P : 바이패스 |
| E : 여과지홀더 | Q : 진공펌프 |
| F : 열전도 온도계 | R : 온도계 |
| G : 연결관 | S : 건식가스메타 |
| H : 임핀저(물) | T : 오리피스 |
| I : 임핀저(공명) | U : 오리피스 마노메타 |
| J : 흡착관 | V : 피로우 마노메타 |
| K : 임핀저(디에틸렌글리콜) | W : 열음상자 |
| L : 공병 | |

주) 1. XAD-2 수지의 양은 흡인가스량 m³당 5g 정도로 한다.
 2. XAD-2 수지 이외의 수지를 사용하는 경우에는 XAD 수지와 동등 또는 그 이상의 성능을 가진 것으로 한다.

Fig. 1. Dioxin Sampling System in Korea.

의 다이옥신류를 흡수하고, 시료흡착부는 일정량의 XAD-2수지를 채운 흡착관을 사용하는데 유입되는 배가스의 온도를 30°C 이하로 유지시켜 XAD-2의 열적 파괴에 따른 흡착효율의 감소를 줄여야 한다.

모든 시료채취장치가 유리재질로 이루어져 있기 때문에 시료채취 전 채취장비는 반드시 누출시험을 실시하여야 하고, 누출시험이 끝나면 시료채취용 내부표준물질 $^{37}\text{Cl}_4$ -TCDD 일정량을 흡착관 또는 임편저에 가하여 시료채취효율을 평가하여야 하며, 또한 시료는 4시간 평균 3 Nm³ 이상을 채취하는 것을 원칙으로 하는데 예상되는 배출농도, 배출가스의 유속 및 수분함량 등에 따라 시료채취 시간 및 양을 조절하는 것이 바람직하다.

동속흡인계수(I-Factor)는 95-110%를 만족해야 하며, 이를 만족하지 못했을 때는 시료채취를 다시 해야 한다.

3.2. 전처리

채취된 시료의 전처리는 추출, 농축, 정제과정으로 대별할 수 있다. 채취된 시료를 각각 톨루엔 또는 디클로로메탄으로 액체/액체추출 및 16시간 동안의 속살렛추출한 다음, 농축 과 정제과정 등에서 생기는 손실평가 및 정량을 위하여 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T₄CDD 등 15종의 정제용 내부표준물질을 첨가하여 Fig. 2와 같이 전처리⁸⁹ 한다. 황산 처리시 톨루엔의 양이 많으면 황산과 톨루엔의 슬폰화 반응에 의해 다이옥신류의 손실이 일어날 수 있으므로, 톨루엔의 양을 가능한 한 최소화시켜 n-헥산으로 용매전환한 다음 황산처리를 해야 한다.

알루미늄아 켈립 전개용매 중 2% 디클로로메탄 함유 노르말헥산 100 ml를 농축하여 폴리염화비페닐(PCBs)의 분석시료로 하고, 50% 디클로로메탄 함유 노르말헥산 150 ml를 농축하여 다이옥신류 및 coplanar PCBs의 분석용 시료로 한다.

또한, GC/MS에 최종분석시료를 주입할 때 생기는 오차를 보정하기 위하여 농축액에 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T₄CDD 및 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H₆CDD 등의 실린지 첨가용 내부표준물질 일정량을 첨가하여, 최종용액을 약 40-100 μl로 하여 가스크로마토그래프/질량분석계(GC/MS)로 분석한다.

3.3. GC/MS분석

GC/MS분석은 분해능(resolution) 10,000 이상 (10%계곡 기준)에서 전자충격(Electron Impact, EI) 이온화방식으로, 각 동족체(Homologue)마다 native- 및 labelled-다이옥신류에 대한 2개의 선택이온(Selected Ion), 즉 M^+ , $(M+2)^+$ 또는 $(M+4)^+$ 을 검출·분석한다.

정성방법은 각각의 선택이온에 크로마토그램을 그려서, 얻어진 크로마토그램상의 피크와 체류시간이 같고 측정된 2개의 선택이온의 면적비가 염소원자 수에 대한 동위체 피크의 자연존재비의 ±15%이내에 있으면 정량한다.

또한 확인을 위해서 M^+ -COCl, $(M+2)^+$ -COCl 또는 $(M+4)^+$ -COCl의 이온(M^+ -63, $(M+2)^+$ -63 또는 $(M+4)^+$ -63)을 정성에 사용하기도 한다.

정량방법은 검출된 각 2,3,7,8-치환이성체와 이에 대응하는 $^{13}\text{C}_{12}$ 체 및 $^{37}\text{Cl}_4$ 체를 내부표준물질로 하는 상대검량선법을 이용하여 정량(S/N비 2.5 이상)한다. 또한, 시료채취용 내부표준물질 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-T₄CDD와 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T₄CDD 등 15종의 내부표준물질에 대한 농도는 절대검량선법으로 구하여 회수율을 구한다. 회수율은 실린지 첨가용 내부표준물질의 회수율로 보정하여 50%이상 120%이하를 만족하여야 하며, 이를 만족하지 못할 경우에는 재정제하여야 하고 재정제 후에도 회수율을 만족하지 못할 때에는 분석결과로 사용할 수 없다.

3.4. 최종 다이옥신 농도의 평가

배출가스 중의 다이옥신류 농도의 최종평가는 총 210종의 다이옥신류 동질체(congener) 전부를 대상으로 평가하는 것이 아니라, 염소의 치환수가 4개 이상인 4염화물에서 8염화물까지의 총 136종의 동질체중에서 2,3,7,8-위치에 염소가 치환된 17종의 2,3,7,8-치환이성체(2,3,7,8-substituted isomer)만을 대상으로 평가한다. 4염화물에서 8염화물까지의 총 136종의 동질체를 전부 분리·분석하여 산출된 농도에 국제-독성등가환산계수(International-Toxicity Equivalency Factor, I-TEQ)를 각각 곱하고 모두 더해서 2,3,7,8-TCDD 독성등가환산농도(Toxicity

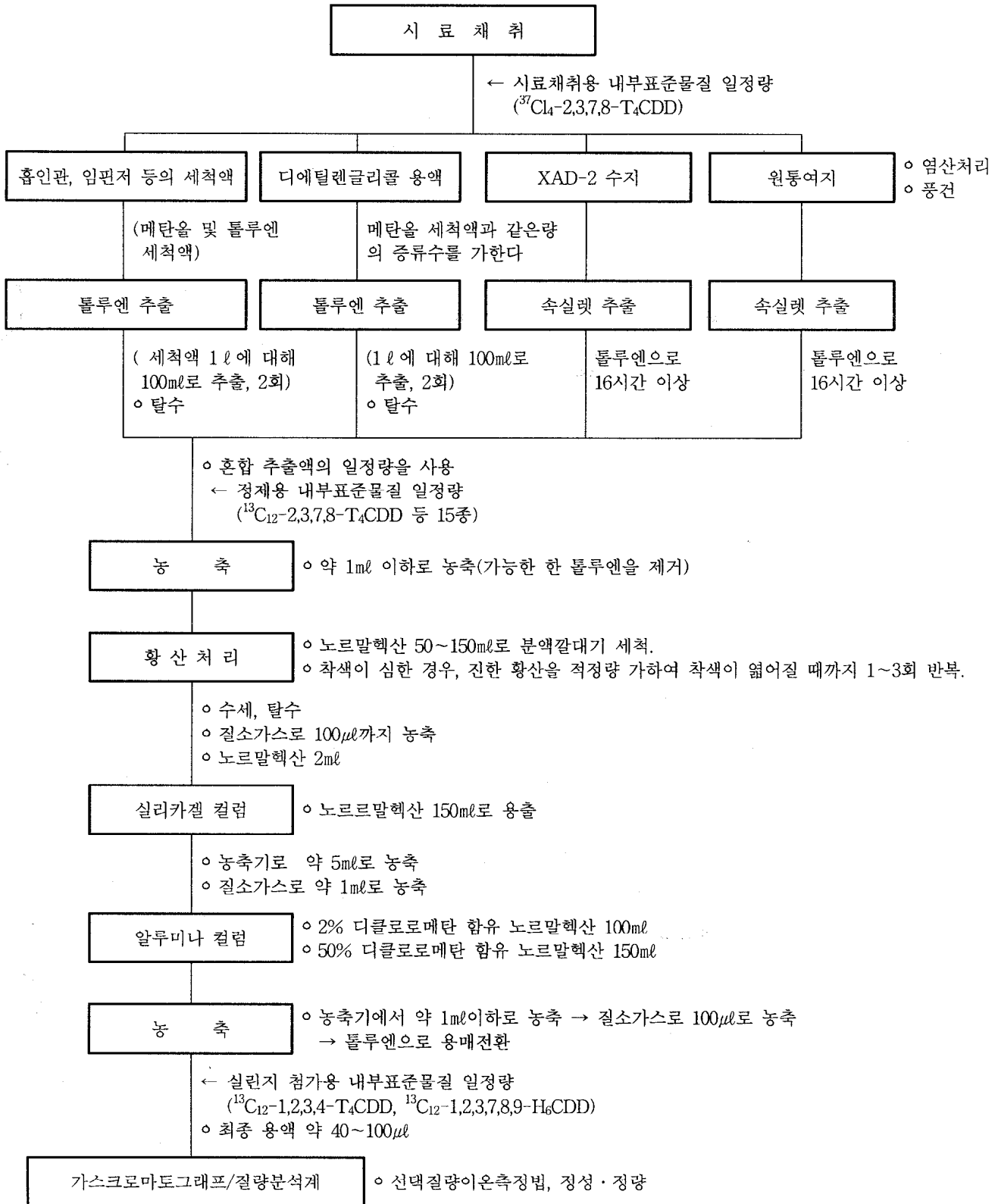


Fig. 2. Flow Chart of Dioxin Analysis in Korea.

Equivalents as 2,3,7,8-TCDD, TEQ)를 산출한 다음, 배출가스중의 산소농도 12%를 기준으로 보정 $((21-12)/(21-O_s))$, 단 O_s 는 배가스중 산소농도)하여 최종농도($ng-TEQ/Nm^3$)를 구한다.

$$TEQ = \sum(2,3,7,8\text{-치환이성체농도} \times TEF)$$

4. 외국의 다이옥신류 측정 · 분석방법

4.1. 시료채취방법

Table 2에 각국의 시료채취방법을 비교 · 요약하였다^{8,9}.

먼저 미국의 시료채취방법은 Appendix A의 Fig. A-1에서 보는 바와 같이 약 $120 \pm 15^\circ C$ 정도로 가열되는 흡인노즐 및 여지홀더와 냉각관, XAD-2 흡착관 및 4개의 임핀저를 사용하여 시료채취 한다. 흡인노즐 및 여지홀더를 가열하는 이유는 배출 가스중의 수분에 의해 흡인노즐 내에 수분이 응축하거나 수분에 의해 원형여지가 파손되지 않게 하기 위해서이며, 냉각관은 배가스온도를 $20^\circ C$ 부근으로 유지하여 XAD-2수지의 열적파괴로 인한 흡착효율의 저감을 막기 위해서이다. 4개의 임핀저 중 2개에만 물을 채워 사용하고 나머지 2개는 空瓶을 사용하는데, 우리나라나 일본과 같이 디에틸렌글리콜을 사용하지 않기 때문에 배출가스 중 다이옥신의 농도가 높은 경우에는 가스상의 다이옥신이 완전히 포집되지 않을 가능성이 크다.

또한, 임핀저에 포집된 응축수(condensate)는 수분 측정 후 추출 · 분석하지 않고 버리기 때문에 다른 나라의 분석결과와 비교하여 상대적으로 다이옥신의 농도가 과소 평가될 수 있다.

독일의 다이옥신 시료채취방법은 여지 · 응축법(Filter Condenser Method), 냉각흡인관법(Cooled Probe Method) 및 희석법(Dilution Method)등 3가지 방법이 규정되어 있으나, 일반적으로 가장 많이 쓰이는 방법이 Appendix A의 Fig. A-2와 같은 여지 · 응축법이다. 이 방법은 흡인관과 약 4그램 정도의 석영솜을 연돌 내부에 넣어 분진을 포집하고, 2개의 냉각관을 이용하여 배가스중의 수분을 응축

시킨 다음 XAD-2수지를 이용하여 가스상의 다이옥신을 포집하는 장치로 구성되어 있다. 다른 나라의 시료채취방법에 비해 독일의 다이옥신 시료채취방법은 비교적 간단한 방법으로 이루어져 있으며, 시료채취장치는 주로 수분을 응축 · 포집하는데 역점이 주어진 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 대부분의 독일의 쓰레기소각장이 방지시설의 조합중에 하나로 습식세정탑을 사용하고 있는데, 이로 인해 배가스중의 수분함량이 높아 이를 응축시켜 포집하는데 역점이 주어진 것으로 판단된다. 따라서 독일의 시료채취법을 그대로 우리나라의 다이옥신 시료채취에 적용하는 경우에는 입자상의 다이옥신이나 가스상의 다이옥신 모두 과소 평가될 가능성이 매우 크다고 판단된다.

한편, 일본도 다른 나라와 마찬가지로 다이옥신 시료채취법으로 여지 · 응축법을 사용하고 있다. 시료채취장치는 우리나라의 시료채취장치의 구성과 동일하나 '97년 2월 새로 개정된 시험법에서는 Appendix A의 A의 Fig. A-3과 같이 XAD-2 흡착관을 수직으로 세워 흡착효율을 증진을 꾀하고자 하였으며, 또한 일부 일본의 전문가들은 배출가스중의 다이옥신농도가 높을 때는 디에틸렌글리콜 임핀저를 하나 더 추가하는 것이 바람직하다고 주장하기도 한다.

4.2. 전처리 방법

각 나라별 전처리방법은 Appendix B에서 보는 바와 같이 시료의 기질에 따라 정제과정에서 일부 과정이 추가되거나 과정의 순서에 차이가 있을 뿐, 기본적인 전처리과정은 추출, 농축 및 정제단계로 대별된다. 각국에서 주로 사용하는 정제과정으로는 황산처리, 실리카겔 컬럼크로마토그래피 및 알루미늄나켈럼크로마토그래피 등이며, 이의 주요 제거대상물질은 Table 3과 같다⁶. 다만, 시료의 종류에 따라 GC/MS분석시 방해가 되는 물질을 제거를 위해 정제과정을 추가하는 경우가 있는데, 대부분의 유기물질은 황산처리, 실리카겔컬럼크로마토그래피 및 알루미늄나켈럼크로마토그래피로 제거되나 GC/MS 분석시 퓨란류의 농도에 영향을 미치는 폴리염화디페닐에테르류(Polychlorinated Diphenyl Ether,

Table 2. Comparison of Dioxin Sampling Methods in Each Countries.

	한 국 (대기오염공정시험법)	미 국 (EPA Method 23)	독 일 (VDI 3394, Part 2)	일 본 (후생성, '97년 2월)	
장치의 구성	<ul style="list-style-type: none"> 흡인관→원통여지→임핀저(3개)→XAD-2흡착관→임핀저(2개) 	<ul style="list-style-type: none"> 흡인관→원형여지→냉각기→XAD-2흡착관→임핀저(4개) 	<ul style="list-style-type: none"> 흡인관→석영필터→냉각관→플라스크→냉각관→유리펠릿충전관→XAD-2흡착관 	<ul style="list-style-type: none"> 흡인관→원통여지→임핀저(3개)→XAD-2흡착관→임핀저(2개) 	
흡인관	<ul style="list-style-type: none"> 유리(배가스온도500℃ 미만) 석영(배가스온도500℃ 이상) 비가열 4mm이상 	<ul style="list-style-type: none"> 붕규산 또는 석영(연돌온도 480℃까지) 석영(연돌온도 480~900℃) 가열, 120℃로 유지 3.2mm~12.7mm 	<ul style="list-style-type: none"> 흡인노즐 및 곡관(티탄) 흡인관(내부:유리, 외부-티탄) 120℃ 미만유지 비가열, 30~120℃로 유지 노즐, 8~16mm 	<ul style="list-style-type: none"> 유리(배가스온도 500℃ 미만) 석영(배가스온도 500℃ 이상) 비가열 4mm이상 	
여 지	<ul style="list-style-type: none"> 원통여지, 연돌외부에 위치 -비가열, 120℃ 미만으로 유지 	<ul style="list-style-type: none"> 원형여지, 연돌외부에 위치 -가열, 120℃로 유지 	<ul style="list-style-type: none"> 유리관(석영솜, 2~4g) 연돌내부에 위치, 60mm x 45mm -비가열 	<ul style="list-style-type: none"> 원통여지, 연돌외부에 위치 -비가열, 120℃ 미만으로 유지 	
임핀저	<ul style="list-style-type: none"> 총 5개 사용 -1st(물 100ml) -2nd(물 300ml) -3rd(공병) -4th(디에틸렌글리콜, 100ml) -5th(공병) 냉각수조 사용 	<ul style="list-style-type: none"> 총 4개 사용 -1st (공병) -2nd (물 100ml) -3rd (물 100ml) -4th (공병) 냉각수조 사용 	<ul style="list-style-type: none"> 임핀저 및 냉각수조 사용하지 않음 	<ul style="list-style-type: none"> 총 5개 사용 -1st(물 100~300ml) -2nd(물100~300ml) -3rd(공병) -4th(디에틸렌글리콜, 100ml) -5th(공병) 냉각수조 사용 	
흡착관	<ul style="list-style-type: none"> XAD-2, 15~30g 30℃ 이하 유지 	<ul style="list-style-type: none"> XAD-2, 20~40g 20℃ 미만 유지 	<ul style="list-style-type: none"> XAD-2, 120ml 30℃ 미만 유지 	<ul style="list-style-type: none"> XAD-2, 40~70g 30℃ 이하 유지 	
시료채취방법 시간 및 량	<ul style="list-style-type: none"> 등속흡인 4시간 평균, 3Nm³ 이상 상대오차, -5~+5% 	<ul style="list-style-type: none"> 등속흡인 필요 최소시료량 및 채취시간 이상 ±10% 	<ul style="list-style-type: none"> 등속흡인 2~8시간, 3~4m³/hr, 6~32Nm³ 	<ul style="list-style-type: none"> 등속흡인, 4시간 평균, 3Nm³ 이상 상대오차, -5~+10% 	
시료채취후	임핀저내의 수분	<ul style="list-style-type: none"> 수분측정후 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 수분측정후 버림 	<ul style="list-style-type: none"> 수분(플라스크내) 측정후 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 수분측정후 추출·분석
	흡인관 및 연결관 등	<ul style="list-style-type: none"> 메탄올, 톨루엔 등으로 세척후 세척액 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 메탄올, 톨루엔 등으로 세척후 세척액 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 메탄올, 톨루엔 등으로 세척후 세척액 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 메탄올, 톨루엔 등으로 세척후 세척액 추출·분석
	XAD-2 흡착관	<ul style="list-style-type: none"> 밀봉후 실험실에서 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 밀봉후 실험실에서 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 밀봉후 실험실에서 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 밀봉후 실험실에서 추출·분석
	여 지	<ul style="list-style-type: none"> 용기에 옮겨 담은후 실험실에서 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 용기에 옮겨 담은후 실험실에서 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 용기에 옮겨 담은후 실험실에서 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 용기에 옮겨 담은후 실험실에서 추출·분석

Table 3. Cleanup Methods used in Dioxin Analysis.

정제 방법	주요 목적
DMSO처리	기름을 함유하고 있는 시료로부터 방향족 화합물의 선택적 추출 및 기름제거
황산처리(액/액 세정, H ₂ SO ₄ /Silica)	시료 기질의 분해제거, 착색물질, PAHs
알칼리처리(액/액 세정, KOH/Silica)	페놀류, 산성물질, 지질, 단백질
AgNO ₃ /Silica, AgO ₂ /Silica, 활성화 구리	황성분 함유시료, DDE, 지방족 탄화수소류
실리카겔 컬럼크로마토그래피	센 극성물질, 착색물질
알루미나(또는 플로리실) 컬럼크로마토그래피	비극성물질, PCB, PCN, 유기염소계 농약
활성탄 컬럼크로마토그래피	평판상(planar) 화학물질의 선택적 분취, 폴리염화디페닐에테르류, 생체 유래 성분, 기타 방해물질
HPLC(순상, 역상, GPC), 기타 on-line HPLC PGC(Porous Graphitized Carbon)	정밀한 정제, 분취 등

DMSO: Dimethyl Sulfoxide

PCDE)는 실리카겔이나 알루미나 컬럼크로마토그래피로 제거되지 않으므로 활성탄 컬럼크로마토그래피로 제거하는 것이 바람직하다.

4.3. GC/MS 분석 방법

전세계적으로 다이옥신분석을 위한 GC/MS분석 작업은 Table 4에서 보는 바와 같이 거의 동일한 방법이 사용된다. 즉, GC/MS의 분해능 10,000이상에서 전자충격이온화(EI)방식으로, 4염화물에서 8염화물까지의 각 동족체마다 native- 및 labelled-다이옥신류에 대한 2개의 선택이온(Selected Ion), 즉 M⁺, (M+2)⁺ 또는 (M+4)⁺을 몇 개의 그룹으로 나누어 마그네트전환(Magnet Switching)방식으로 검출하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다.

다만, 미국의 경우는 다른 나라와는 달리 다이옥신 농도를 독성등가환산농도(TEQ)가 아닌 총 다이옥신 농도(PCDDs + PCDFs)로 규제하고 있는데, 이에 따라 4염화물에서 8염화물까지 136종의 다이옥신류 이성체를 전부 분리·분석하지 않더라도 총 다이옥신의 농도를 산출하는 데는 문제가 없기 때문에, GC/MS의 분석용 컬럼으로 이성체의 분리효율이 다소 떨어져도 컬럼 브리딩(Column Bleeding)이 적은 DB-5 등의 비극성 컬럼을 이용하여 분석⁶하

는 것으로 되어 있다.

그러나, DB-5컬럼의 분리·분석결과는 Table 5와 같이 몇 개의 이성체가 중복되기 때문에 DB-5 등과 같은 비극성컬럼을 이용하여 산출한 다이옥신 농도를 독성등가환산농도로 계산할 때에는 세심한 주의가 필요하다.

전세계적으로 미국을 제외한 대부분의 모든 나라에서는 다이옥신의 분석용 컬럼으로 SP-2331 등과 같은 센 극성컬럼을 이용하여 4염화물에서 6염화물의 2,3,7,8-치환이성체들에 대한 이성체별 분석(Isomer Specific Analysis)을 하고, 비점이 높고 질량이 큰 7염화물 및 8염화물은 컬럼브리딩(Column Bleeding)이 적은 DB-5 등의 비극성컬럼을 이용하여 분석하고 있다.

4.4. 평가방법

앞장에서 설명한 바와 같이 미국의 경우는 배출가스중의 다이옥신류의 농도를 총 다이옥신류의 농도(ng/Nm³)로 평가하기 때문에 독성등가환산계수를 사용하지 않으나, 미국을 제외한 대부분의 다른 나라에서는 독성등가환산농도(ng-TEQ/Nm³)로 배출가스중의 다이옥신농도를 규제하기 때문에 독성등가환산계수를 사용하여 최종농도를 평가한다.

Table 4. Comparison of Cleanup and GC/MS Analysis Method in Several Countries.

	한 국 (대기오염공정시험방법)	미 국 (EPA Method 23)	독 일 (VDI 3394, Part 2)	일 본 (후생성, '97년 2월)
여지 및 XAD-2 등	<ul style="list-style-type: none"> 여지 및 세척액의 농축잔사는 염산처리 후 XAD-2와 함께 톨루엔으로 16시간 속실헫 추출 	<ul style="list-style-type: none"> 여지, XAD-2, 세척액의 농축잔사를 톨루엔으로 16시간 속실헫 추출 	<ul style="list-style-type: none"> 석영솥, XAD-2, 유리 펠릿을 톨루엔으로 20시간 속실헫 추출 	<ul style="list-style-type: none"> 여지 및 세척액의 농축잔사는 염산처리 후 XAD-2와 함께 톨루엔으로 16시간 속실헫 추출
임편저액	<ul style="list-style-type: none"> 수분측정후 톨루엔으로 추출·분석 디에틸렌글리콜 : 톨루엔으로 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 수분측정후 버림 디에틸렌글리콜 : 사용하지 않음 	<ul style="list-style-type: none"> 수분(플라스틱내) 측정후 톨루엔으로 추출·분석 디에틸렌글리콜 : 사용하지 않음 	<ul style="list-style-type: none"> 수분측정 후 톨루엔으로 추출·분석 디에틸렌글리콜 : 디클로로메탄으로 추출·분석
흡인관 등 세척액	<ul style="list-style-type: none"> 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 추출·분석 	<ul style="list-style-type: none"> 추출·분석
정제과정	<ul style="list-style-type: none"> 황산처리 실리카겔 정제 알루미나 정제 	<ul style="list-style-type: none"> 다층실리카겔 정제 알루미나 정제 활성탄/셀라이트 정제 	<ul style="list-style-type: none"> 황산처리 알루미나 정제 플로리실 정제 다층실리카겔 정제 	<ul style="list-style-type: none"> 다층실리카겔 정제 알루미나 정제
내부표준 물질	<ul style="list-style-type: none"> 총 18종 -시료채취용 : 1종 -정제용 : 15종 -실린지 첨가용 : 2종 	<ul style="list-style-type: none"> 총 16종 -시료채취용 : 5종 -정제용 : 9종 -실린지 첨가용 : 2종 	<ul style="list-style-type: none"> 총 12~13종 이상 -시료채취용 : 1~2종 -정제용 : 10종 -실린지 첨가용 : 1종이상 	<ul style="list-style-type: none"> 총 10종 이상 -시료채취용 : 필요시 -정제용 : 8종이상 -실린지 첨가용 : 적절한 종류선정
GC/MS 분석	<ul style="list-style-type: none"> 분해능 : 10,000 이상 SIM, EI 질량안정도 : ±5% 동위체비 : ±15% 상대검량선법 회수율 : 50~120% 	<ul style="list-style-type: none"> 분해능 : 10,000 이상 SIM, EI 질량안정도 : ±5% 동위체비 : ±15% 상대검량선법 회수율 -정제용 : 40~130% (4~6염화물), 25~135%(7~8염화물) -시료채취용 : 70~130% 	<ul style="list-style-type: none"> 분해능 : 8,000~10,000 SIM, EI 질량안정도 : ±5% 동위체비 : ±15% 상대검량선법 회수율 : 65~100% (100% 정제를 가정해서) 	<ul style="list-style-type: none"> 분해능 : 10,000 이상 SIM, EI 질량안정도 : ±5% 동위체비 : ±15% (±25%) 상대검량선법 회수율 -정제용 : 50~120%
농도평가	<ul style="list-style-type: none"> I-TEQ (ng-TEQ/Nm³) 	<ul style="list-style-type: none"> PCDDs + PCDFs (ng/Nm³) 	<ul style="list-style-type: none"> I-TEQ (ng-TEQ/Nm³) 	<ul style="list-style-type: none"> I-TEQ (ng-TEQ/Nm³)
O ₂ 농도 보정	$\frac{21}{21 - 12\%}$ 21 - Os	$\frac{21}{21 - 7\%}$ 21 - Os	$\frac{21}{21 - 11\%}$ 21 - Os	$\frac{21}{21 - 12\%}$ 21 - Os

비고 : (Os : 실측 O₂농도)

Table 5. Numbers of Overlapped Peaks by GC column.

2,3,7,8-substituted Isomer	Overlapped Isomers	
	DB-5	SP-2331
2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-/2,3,4,8-/2,3,4,7-/2,3,4,6-/1,2,4,9-/1,2,7,9-	-
2,3,4,7,8-PCDF	2,3,4,7,8-/1,2,4,8,9-/1,2,6,7,9-/1,2,3,6,9-	-
1,2,3,7,8-PCDF	-	1,2,3,7,8-/1,2,3,4,8-
1,2,3,4,7,8-HCDF	1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,6,7-	1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-

5. 결론

그러나, Table 6에서 보는 바와 같이 국가마다 사용하는 독성등가환산계수(TEF)가 각기 다르기 때문에, 동일량의 다이옥신이 검출되더라도 독성등가환산농도($\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$)는 어떤 독성등가환산계수를 쓰느냐에 따라 각각 다르게 나타날 수 있으며 많게는 몇 배의 차이도 보일 수 있다.

예를 들어, '87EPA계수를 사용하여 최종 독성등가환산농도를 구하면 '89EPA계수나 I-TEF를 사용하여 얻은 최종 독성등가환산농도에 비해 약 3 배정도 적은 농도가 산출된다.

다이옥신의 측정분석방법은 나라별로 시료채취 방법, 시료의 종류에 따른 전처리 및 분석방법, 독성등가환산농도 평가방법 등이 서로 상이하기 때문에 각기 다르게 평가될 수 있다. 아직까지 전세계적으로 통일된 다이옥신 측정·분석방법이 없기 때문에 국가간의 다이옥신 측정·분석결과를 서로 직접 비교하는 것은 논란의 여지가 매우 크고, 국가별로 다이옥신 측정·분석법은 자기나라 특성에

Table 6. Examples of TEF used in TEQ Assessment.

	Eadon '87	U.S.EPA '87	Nordic '88	International
TeCDDs	2,3,7,8-	1	1	1
	others(21)	0	0.01	0
PeCDDs	1,2,3,7,8-	1	0.5	0.5
	others(13)	0	0.005	0
HxCDDs	1,2,3,4,7,8-	0.033	0.04	0.1
	1,2,3,6,7,8-			
	1,2,3,7,8,9-	0	0.0004	0
	others(7)			
HpCDDs	1,2,3,4,6,7,8-	0	0.001	0.01
	other(1)	0	0.00001	0
OCDD(1)		0	0	0.001
TeCDFs	2,3,7,8-	0.33	0.1	0.1
	others(37)	0	0.001	0
PeCDFs	1,2,3,7,8-	0.33	0.1	0.01
	2,3,4,7,8-		0.5	0.5
	others(26)	0	0.001	0
HxCDFs	1,2,3,4,7,8-	0.021	0.01	0.1
	1,2,3,6,7,8-	0		
	1,2,3,7,8,9-	0		
	2,3,4,6,7,8-	0	0	0
	others(12)	0		
HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8-	0	0.001	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-	0	0.00001	0
	others(2)			
OCDF(1)		0	0	0.001

비고: U.S. EPA '89 계수는 International 계수와 동일.

맞게 제정되어 있어 전세계적으로 표준화된 방법의 제정이 필요하다고 본다.

참고문헌

1. K. Olie, P. L. Vermeulen and O. Hutzinger, *Chemosphere*, 1977, 6, 455-459.
2. 환경부, 1997, 소각장배출 다이옥신 적정관리대책, p 13.
3. 김삼권, 1997, 다이옥신 특성과 문제점, 한국위생학회-쓰레기 소각의 현황과 대책에 관한 세미나집, p 32.
4. 관보 제13280호, 1996, 다이옥신 측정분석방법.
5. 森田昌敏, 1992, ダイオキシン汚染問題解決への展望, p 52, 工業技術會.
6. 김삼권, 1998, 폐기물 소각기술-다이옥신저감을 위한 설계/건설/운영 방안, pp 237-256, 한국과학기술원 산학협동공개강좌집, 한국과학기술원 산학협동공개강좌집.
7. 김삼권, 1997, 다이옥신 측정방법, 특정유해물질측정검사, 환경공무원교육원 교재, pp 193-241.
8. 김삼권, 다이옥신 측정·분석법, 지구의 날 기념한·미 폐기물소각 및 다이옥신 제어기술세미나집, 한국폐기물학회지 1997, 97-1, 86-111.
9. 김삼권, 1997, 다이옥신 측정·분석법, Korea Dioxin Control Technology Fair 세미나집, pp 1-37.

Appendix A. Dioxin Sampling System in Several Countries

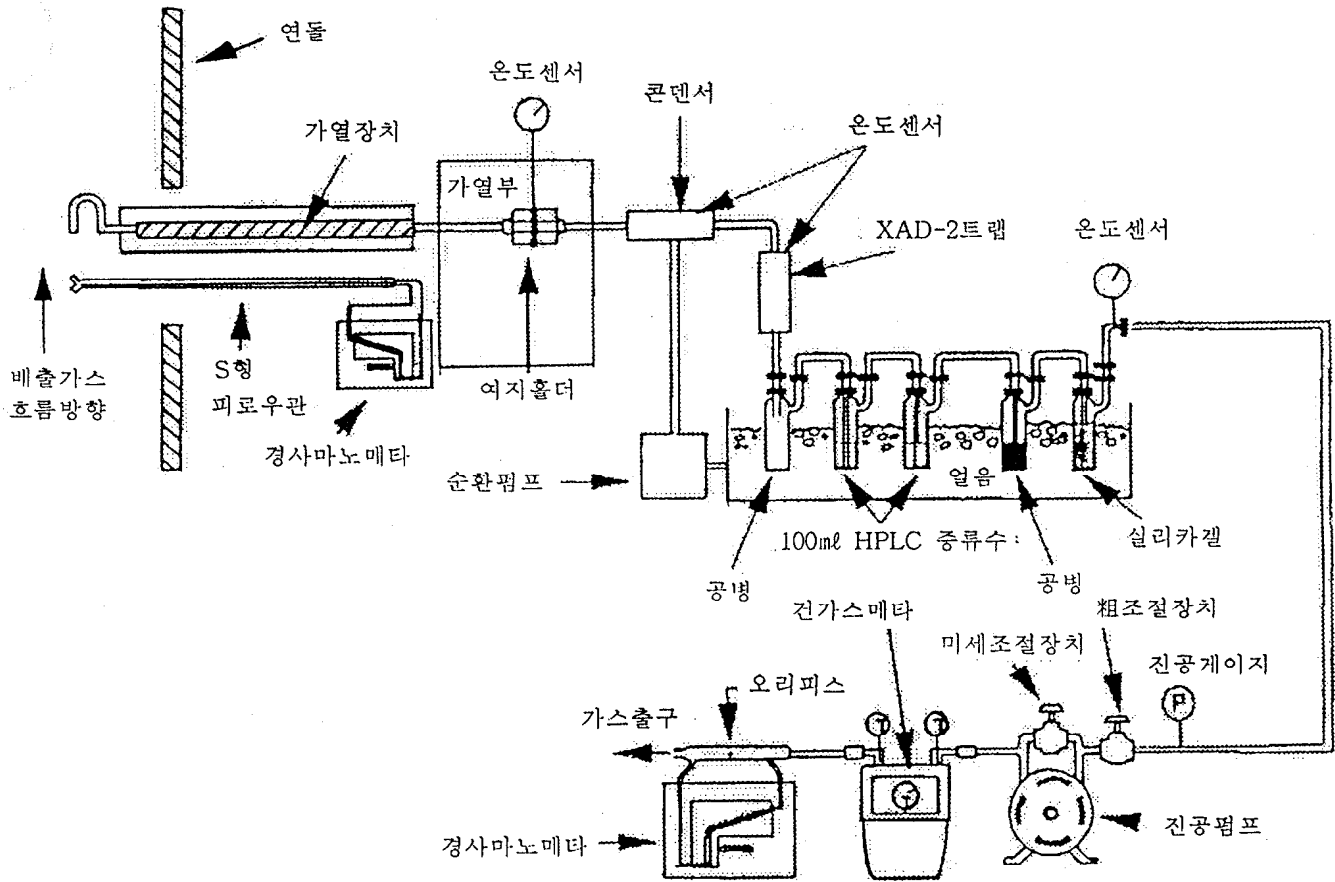
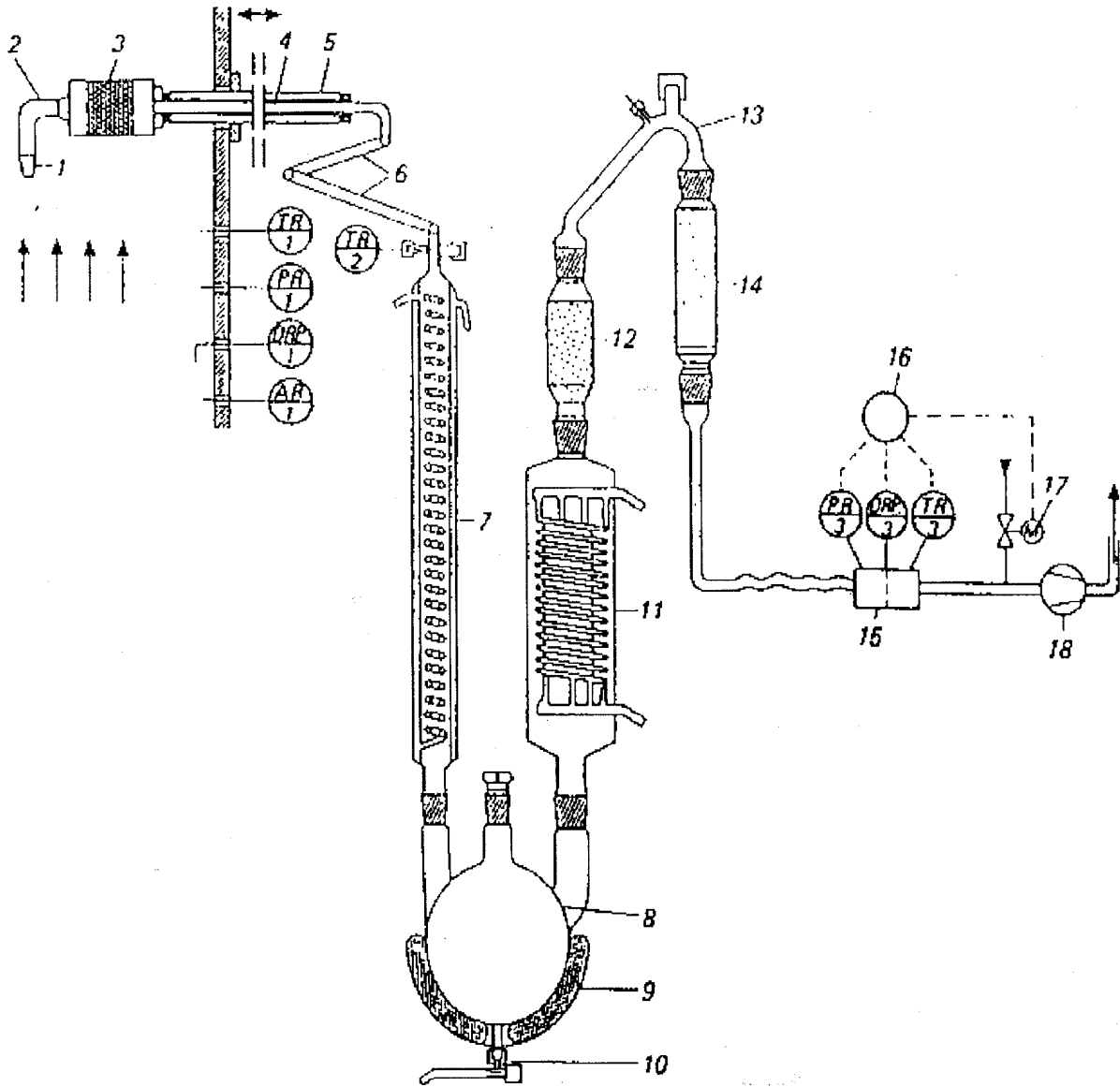


Fig. A-1. Dioxin Sampling System in U.S.A.



- | | | | | |
|------------------------------|-----------------------------|------------|---------------|--------------|
| 1. 노즐(티탄) | 2. 곡관(티탄) | 3. 필터(석영솜) | 4. 유리관 | 5. 흡인관(티탄) |
| 6. 연결관(유리) | 7. 냉각관(600cm ²) | 8. 3구 플라스크 | 9. 전열기(750W) | 10. PTEF-조절기 |
| 11. 냉각관(300cm ²) | 12. 수분포획기(유리) | 13. 곡관(유리) | 14. XAD-2 흡착관 | 15. 측정장치 |
| 16. 측정계이지 | 17. 조절밸브 | 18. 흡인펌프 | | |

Fig. A-2. Dioxin Sampling System in German.

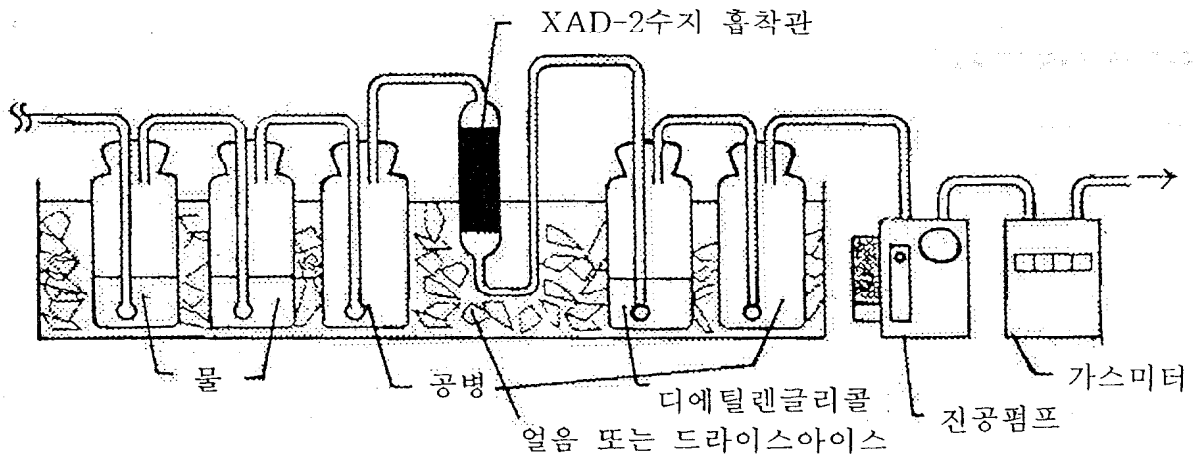
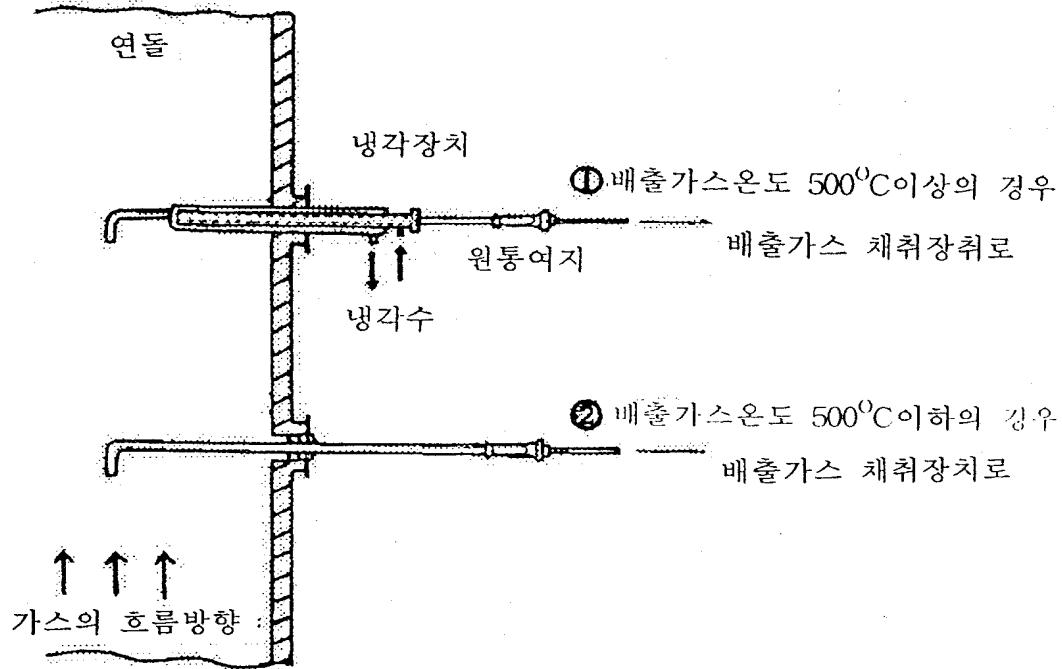


Fig. A-3. Dioxin Sampling System in Japan.

Appendix B. Pretreatment Methods of Dioxin in Several Countries

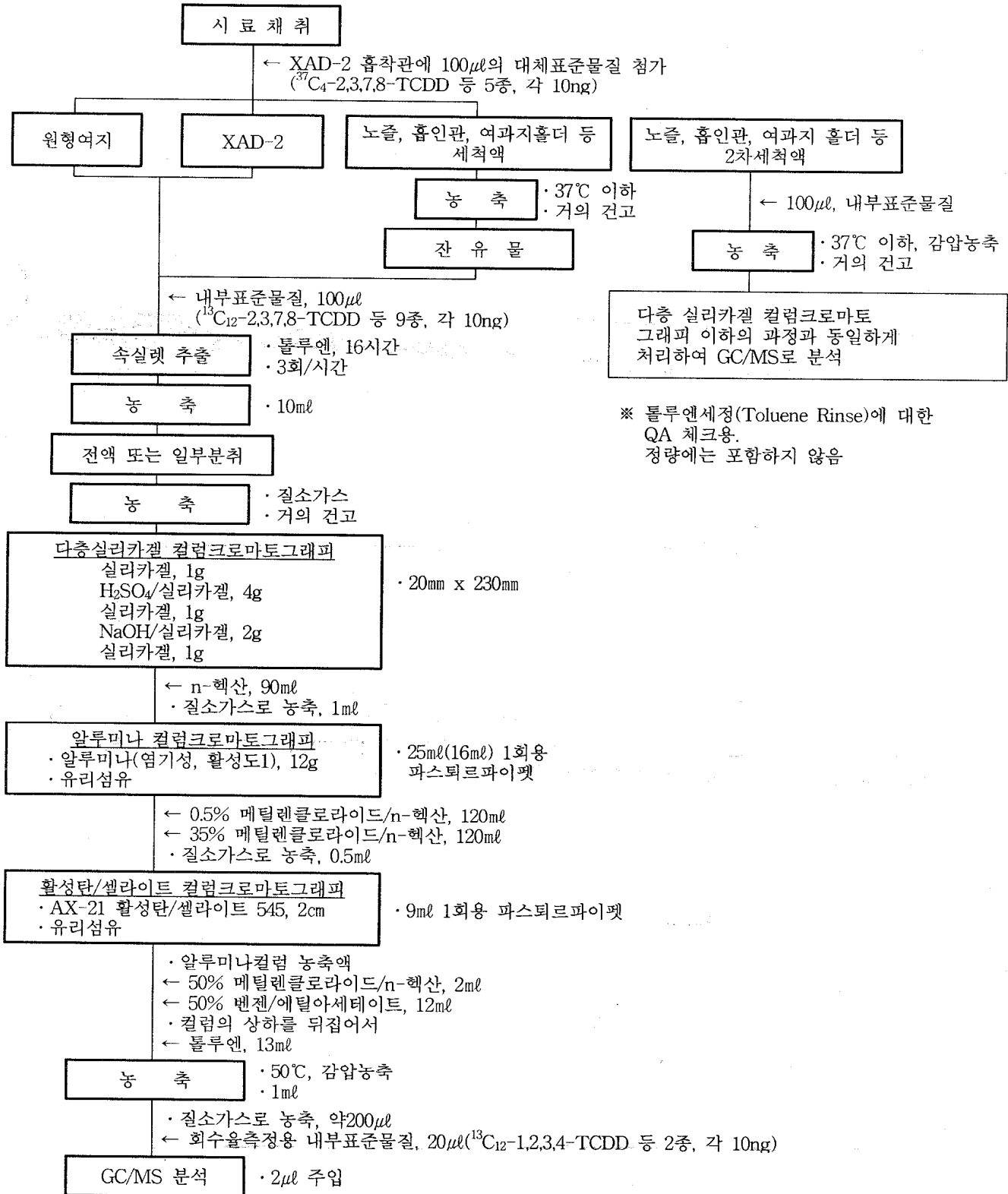


Fig. B-1. Pretreatment Methods of Dioxin in U.S.A.

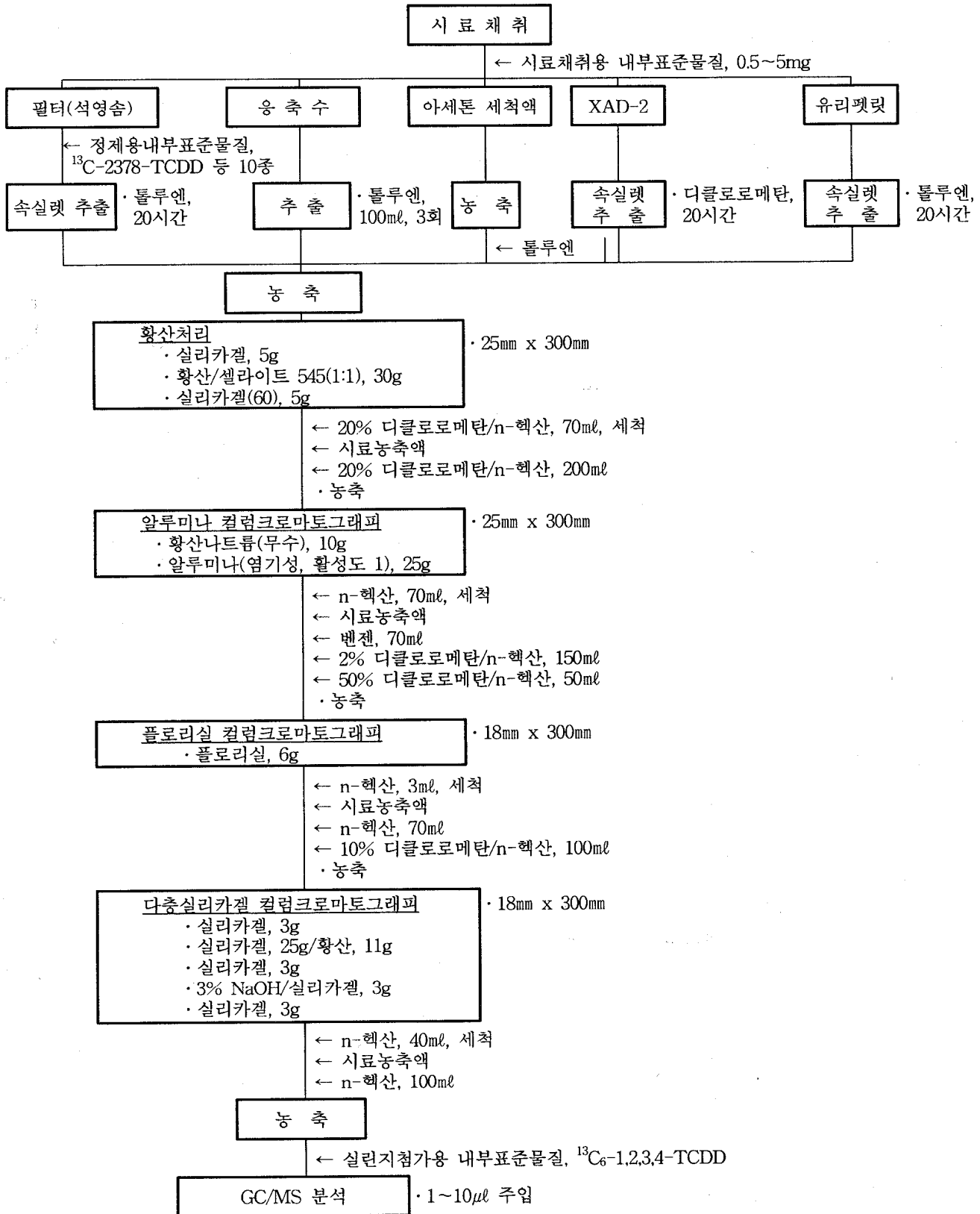


Fig. B-2. Pretreatment Methods of Dioxin in German. (VDI 3499 Part 2, Filter/Condenser Method)

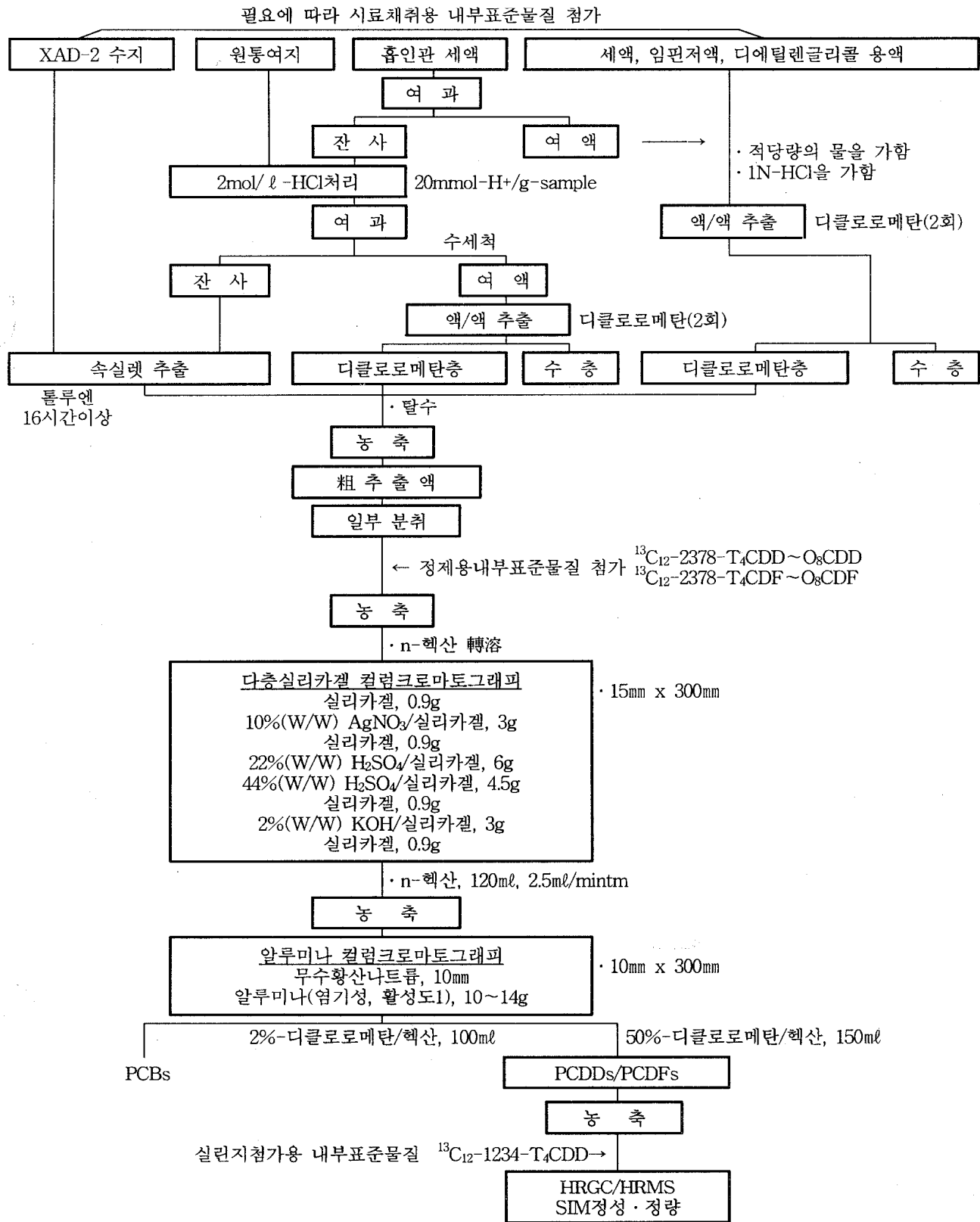


Fig. B-3. Pretreatment Methods of Dioxin in Japan ('97년 2월).