한국환경분석학회지 제 2권(제 3호) 205~212, 1999
J. of the Korea Society for Environmental Analysis

고상 미세섬유에 의한 전처리와 HRGC/HRMS에 의한 물 속의 다이옥신류의 분석

엄석원 · 안승구* · 김민영 · 신재영
서울특별시보건환경연구원 미량물질분석팀, *서울시립대학교 환경공학과

Determination of Dioxins and Furans in Water Sample by HRGC/HRMS and Pretreatment using Solid-Phase Microextraction

Seok Won Eom, Seung Koo Ahn*, Min Young Kim and Jae Young Shin
Teem of Micro pollutant Analysis, Seoul Metropolitan Government Public Health and Environmental Research Institute
Seocho-gu Yangjae-dong 202-3, Seoul 137-130, Korea
**Department of Environmental Engineering, Seoul City University*
Dongdaemoon-gu Jeonnong-dong 90, Seoul 130-743, Korea

A new method for the determination of PCDD/PCDFs by solid-phase microextraction and high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry is presented. The performances of SPME fibers coated with two different stationary phases, such as polydimethylsiloxane 7 ㎛ and 100 ㎛ film thickness and 85 ㎛ polyacrylate were compared. A 7 ㎛ polydimethylsiloxane fiber coating has been evaluated with regard to linear range, precision, and detection limits.

The calibration curves for each isomer are linear($r^2 \geq 0.99$) over concentrations diluted a thousand folds using the calibration solutions of U.S. EPA method 1613. Precisions of 5~22%RSD depending on the isomer were obtained from isoptope spiking water sample. The detection limits ranging from 0.15 to 59.26 ng/L were obtained for 2,3,7,8-chlorine substituted PCDD/PCDF from the spiked water samples.

Key words : Solid-Phase Microextraction(SPME), Polychlorinateddibenzo-p-dioxins(PCDDs), Polychlorinated dibenzofurans(PCDFs), polydimethylsiloxane(PDMS), Polyacrylate(PA)

1. 서 론

물에 함유된 유기화합물의 분석을 위한 전처리 과정으로 널리 사용되고 있는 액·액추출이나 고상추출(solid phase extraction; SPE)는 추출, 정제 및 농축과정의 여러 단계를 거치게되며, 이 과정에서 분석성분이 손실되거나, 사용된 유기용매로부터 방해성분이 유입되어 문제가 되고 있다. 미량 존재하는 ppt수준의 환경오염물질을 분석하기 위하여 많은 시료와 고순도의 유기용매가 추출과정에 다량 사용되고, 그에 따라 유기화합물질이 오염되어 감도를 저하시키고, 많은 시간이 소요되며 분석 비용이 증가할 뿐만 아니라 실험자의 건강에도 적지 않은 악영향을 미치고 있다. SPE는 액·액추출보다는 훨씬 적은 유기용매가 사용되고 있지만 여전히 유기용매로부터 오염을 완전히 배제할 수는 없으며, 극미량 분석을 위하여 많은 시료가 필요하고, 흡착반응 없이 통과하는 문제와 입자상 물질에 의하여 흡착층이 막히는 문제점이 있다.

이러한 기존의 전처리 방법에 있는 단점을 보완할 수 있는 새로운 방법으로 최근 Pawliszyn 등[1]에 의하여 고상미세추출(solid-phase microextration ;

SPME)은 수용액으로부터 휘발성유기물질을, 유기용매를 사용하지 않으면서 신속하고, 저비용으로 추출할 수 있는 방법이 소개되었다. SPME는 시료채취와 농축이 한 단계로 이루어지고, 분리컬럼에 직접 분석성분을 주입할 수 있는 방법이다. SPME 장치는 섬유의 보호와 시료채취를 위하여 특별히 고안된 실린지 형태의 홀더 안에 있는 실리카섬유에 고정상이 코팅되어있다. SPME 방법은 고정상이 코팅된 섬유를 시료에 직접 담구거나 시료가 함유된 밀폐된 바이알 내 공기층에 노출시킴으로써 분석성분을 고정상에 흡착시키는 것이다. 이때 흡착된 분석성분의 양은 시료의 초기농도에 비례한다는 원리를 이용한 것이다[2-4] SPME방법은 시료의 추출과 기체 크로마토그라피에 주입의 전과정이 분석성분에 따라서 수 십분 내에 이루어진다. SPME와 기체 크로마토그라피는 물속에 함유된 유기화합물질, 음료에 있는 카페인,[5] 여러 가지 매질의 PAH, PCB,[6,7] 농약,[5] 페놀[1,8]의 분석에 사용하여 왔다.

유기화합물질은 분석기술의 발달로 초극미량(pg) 정량분석이 가능하게 되고, 극미량이 보건위생에 미치는 영향이 밝혀짐으로써 유기화학물질의 환경오염문제가 사회적 문제점으로 대두되고 있다. 특히 다이옥신류와 같은 내분비계 장애물질의 오염실태에 대한 관심이 높아지면서 신속하고 단순한 저비용의 분석방법이 요구되는 실정이다. 현재 널리 이용되고 있는 물에 함유된 다이옥신류의 전처리방법은 액 · 액 추출을 통하여 농축하고, 실리카, 알루미나 및 활성탄컬럼으로 정제하여 HRGC/MS로 분석하고 있다. 이와 같은 전처리 방법은 비용과 시간이 많이 들 뿐 만 아니라 인간에 해로운 톨루엔과 같은 많은 유기용매를 사용하는 문제점이 있다.

본 연구에서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 SPME를 이용한 전처리와 HRGC/MS에 의한 다이옥신류의 분석방법을 시도하여 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 초자

사용된 물은 HPLC 등급을 사용했으며, 다이옥신류의 2,3,7,8-치환 이성체 17종의 표준물질(EDF-7999 ; Cambridge Isotope Lab.), 내부표준물질로는 $^{12}C_{12}$를 $^{13}C_{12}$치환된 1,2,3,7,8,9-HxCDD와 OCDF를 제외한 15종의 2,3,7,8-치환 이성체(EDF-8999 ; Cambridge Isotope Lab.)를 사용하고, 회수율 표준물질은 $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TCDD와 $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD (EDF-5999 ; Cambrige Isotope Lab.)을 사용하였으며, 검량선 작성용 표준물질(EDF-9999 ; Cambridge Isotope Lab.)을 사용하였다. 질량표준물질은 Perfluorokerosene(PFK, Aldrich Chem. Co.)를 사용하였다.

실험에 사용된 PTFE/Silicone Septa를 갖은 4 ml 바이알(Supelco Park. Bellefonfe, PA)과 초자는 5% Dimethyldichlorosilane(Supelco Park. Bellefonte, PA)를 15초 동안 표면을 세척을 통하여 도포하고, 톨루엔(Wako. 잔농급)을 이용하여 2번 세척한 다음 메탄올(Wako. 잔농급)로 세 번 세척 후 말려서 사용하였다.

2.2. SPME의 장치

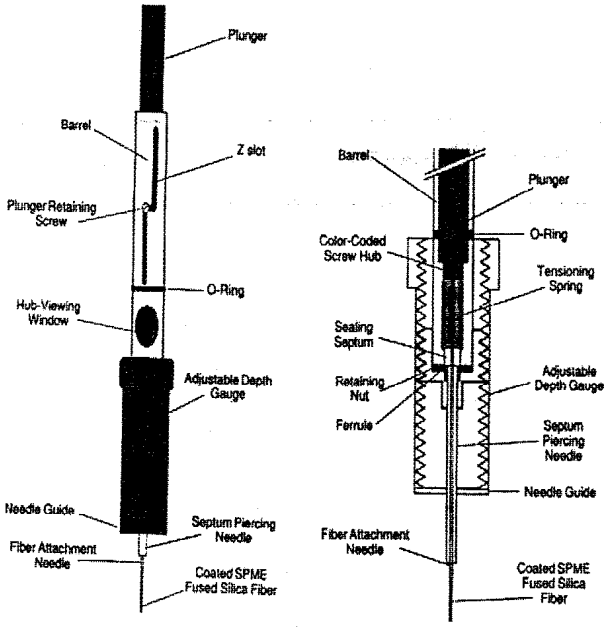

Fig. 1. SPME Fiber manual holder.

SPME의 장치는 PTFE/Silicone 격막을 가진 4 ml

바이알(Supelco. Bellefonte, PA USA)과 10×4 mm의 마그네트봉(Supelco. Bellefonte, PA USA)를 사용하고, SPME Sampling stand로 사용된 Heat/Stir Plate(Corning, USA)는 온도가 40~550℃, 60~1200 rpm인 것을 사용하였으며, 미세고상섬유는 상업적으로 판매되는 7 ㎛와 100 ㎛의 PDMS (Polydimethyl siloxane)와 85 ㎛의 PA(Polyacrylate)를 Fig. 1과 같이 SPME fiber manual holder(Supelco Park. Bellefonte, PA)를 사용하였다.

2.3. SPME를 위한 시료 준비

액체시료의 준비는 다이옥신과 퓨란의 표준원액(EDF-7999, 40~400 ng/ml, CIL) 25 ㎕와 정량용내부표준물질로 1,2,3,7,8,9-HxCDD와 OCDF를 제외한 2,3,7,8-이성체의 탄소가 $^{12}C_{12}$를 $^{13}C_{12}$로 치환된 동위원소 15종의 정량용내부표준원액(EDF-8999, 100~200 ng/ml,CIL) 25 ㎕를 취하여 100 ml 용량 플라스크에 넣고, 물로 표선까지 채워, 2,3,7,8 치환 이성체 17종 중 4염화물은 10 pg/ml, 5-7염화물은 50 pg/ml, 8염화물은 100 pg/ml가 되도록 하고, 정량용내부표준물질의 농도는 2,3,7,8 염소치환 이성체의 4-7염화물은 25 pg/ml, 8염화물은 50 pg/ml 농도가 되도록 조제하였다.

2.4. SPME에 의한 추출·정제 및 주입

표준물질과 정량용 내부표준물질이 첨가된 액체시료 3 ml와 마그네트봉을 4 ml 바이알에 넣고 PTFE/Silicone 격막을 가진 마개로 단단히 밀봉하고, 코팅섬유를 SPME 홀더의 주사기 바늘 안에 있는 상태로 격막을 뚫은 다음 코팅 섬유를 수용액 속으로 밀어 넣고, 마그네트봉으로 혼합하면서 일정한 시간 동안 분석성분을 흡착시켰다. 흡착이 끝난 코팅 섬유를 주사기 내에 위치하도록 끌어 당겨 넣은 후 바늘을 시료 바이알의 격막으로부터 빼낸다. 바로 GC 주입부에 분석성분을 흡착한 코팅섬유를 주사기 바늘 속에 위치한 상태로 GC의 주입부 격막을 통하여 밀어 넣은 다음 코팅섬유를 실린지 바늘의 내부로부터 밀어내어 주입부의 265℃의 높은 온도에 의하여 분석성분을 탈착시켜 모세관 컬럼으로 주입하였다. 이때 처음 2분간은 비분할 방법으로 하고 2분 후 분할주입방법을 사용하였다. 얻어진 크로마토그램으로부터 OPUSquan(Micromass) 정량프로그램을 이용하여 정량분석하였다.

2.5. 이중 주입에 의한 회수율 측정

흡착된 코팅섬유를 GC 주입부에 넣기 바로 전에 디지털 주사기를 이용하여 회수율 표준물질, 즉 1,2,3,4-TCDD와 1,2,3,7,8,9-HxCDD를 50 pg을 주입한 후, 즉시 분석성분을 흡착한 코팅섬유를 주사기 실린지 바늘 속에 위치한 상태로 GC의 주입부 격막을 통하여 밀어 넣는다. 다음 코팅섬유를 주사기 바늘의 내부로부터 밀어내어 주입부의 265℃의 높은 온도에 의하여 분석성분을 탈착시켜 모세관 컬럼으로 주입하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 추출 방식의 선정

다이옥신과 퓨란의 SPME에 의한 추출 방식을 결정하기 위하여 7 ㎛-PDMS의 미세섬유를 사용하여 Direct SPME와 Headspace SPME 방식에서 흡착효율을 비교한 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 7㎛-PDMS를 이용한 경우 2,3,7,8-TCDF의 감응도는 10 pg/ml의 농도에서 Direct SPME는 1.7E+05, Headspace SPME는 2.4×10^5이고, 1,2,3,7,8-PeCDF은 20 pg/ml의 농도에서 Direct SPME는 4.8×10^5, Headspace SPME는 3.1×10^5였으며, OCDF는 100 pg/ml에서 Direct SPME는 5.5×10^5, Headspace SPME는 3.3×10^5로 나타났다. 한편 다이옥신의 경우 2,3,7,8-TCDD는 10 pg/ml의 농도에서 Direct SPME는 1.9E+05, Headspace SPME는 9.5×10^4이였으며, 1,2,3,7,8-PeCDD는 50 pg/ml에서 Direct SPME는 3.6×10^5, Headspace SPME는 2.2×10^5이고, OCDD는 100 pg/ml에서 Direct SPME는 4.7×10^5, Headspace SPME는 3.7×10^5로 나타났다. 다이옥신과 퓨란 210종의 이성체 중 염소원소가 2,3,7,8

위치에 있는 17종의 모든 이성체에서 Headspace SPME보다 Direct SPME가 상대적으로 더 높은 흡착효율을 보여 주었다. Direct SPME와 Headspace SPME를 적용하여 다이옥신류와 퓨란류의 흡착효율을 비교한 결과 Fig. 2와 같이 Direct SPME가 상대적으로 더 좋은 결과를 보여 주었다. SPME 방법에서 일반적으로 공기나 물[9-12]은 Direct SPME를 적용하고, 토양, 소각재, 슬럿지, 폐기물 등 복잡한 시료는 Headspace SPME사용하였다.[3,13] Yang 등[14]은 물 속의 PCB를 100㎛-PDMS을 Direct SPME방법으로 15분 내에 5 pg/L까지 분석하였다. Zang 등[15]은 하수로부터 BTEX와 PAHs를 Headspace SPME법을 사용함으로써 Direct SPME의 5분 흡착평형시간을 1분 이내로 줄일 수 있었다고 하였다.

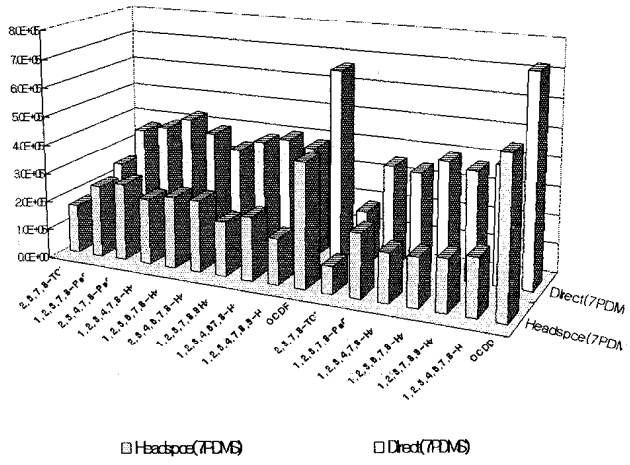

Fig. 2. Relative extraction efficiencies according to extraction modes.

3.2. 코팅 물질의 선택

다이옥신류의 추출에 적당한 코팅 섬유를 결정하기 위하여 7㎛-PDMS, 100㎛-PDMS, 85㎛-PA 및 75㎛-CAR/PDMS의 다이옥신류 및 퓨란류의 흡착효율을 비교한 결과 Fig. 3에 나타난 바와 같이 7㎛-PDMS가 가장 좋은 회수율을 보였고, 100㎛-PDMS, 85㎛-PA, 75㎛-CAR/PDMS의 순으로 나타났다. 10 pg/ml의 농도에서 2,3,7,8-TCDF과 2,3,7,8-TCDD의 추출효율은 7㎛-PDMS의 사용에서 각각 8.1×10^5, 6.5×10^5로 나타났으며, 100㎛-PDMS, 85㎛-PA 역시 다이옥신류의 추출능력이 있었으나, 75㎛-CAR/PDMS는 다이옥신류의 추출재질로써는 부적합하였다. Santos 등[1]은 휘발성유기물질은 100㎛-PDMS가 적합하고, 비교적 극성인 페놀류은 85㎛-PA가 더 좋은 회수율을 얻었으며, Grote 등[16]은 에탄올, 아세톤 및 이소프로판올의 흡착력은 100㎛-PDMS보다 85㎛-PA가 더 좋은 것으로 보고하였으며, Liompart[17]와 Yang 등[14]은 비극성이면서 분자량이 큰 PCB의 추출에 100㎛-PDMS를 사용하였다. 다이옥신류의 SPME 추출에서 7㎛-PDMS가 가장 추출효율이 좋은 것은 위의 연구결과들과 일치하였다. 즉 물리화학적 특성이 PCB와 비슷하게 비극성이면서 분자량이 큰 다이옥신류와 퓨란류의 추출에 비교적 극성인 PA보다는 PDMS의 고정상이 더 적합하였다.

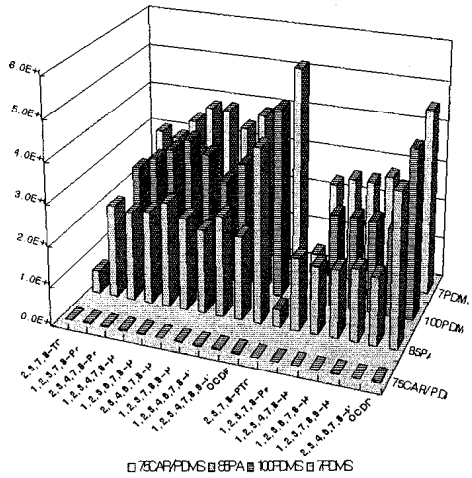

Fig. 3. Compariton of the extraction efficiencies of fiber coating materials.

3.3. 추출시간의 영향

코팅물질에 흡착되는 PCDDs와 PCDFs의 양은 추출시간이 증가함에 따라 증가하지만, 코팅물질과 매질 사이에 평형에 도달하면 흡착되는 양은 시간의 증가에 따라 증가하지 않는다. 7㎛-PDMS의 추출성을 알아보기 위하여 $^{13}C_{12}$로 치환된 동위원소를 4-7염화물은 25 pg 8염화물인 OCDD는 50 pg을 물 3 ml에 첨가한 후 흡착시간의 증가에 따른 퓨란

류의 상대감응비는 Fig. 4에 다이옥신류의 상대감응비는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 10분부터 1,440분까지 흡착양의 변화를 보이지 않았다. 이것은 모든 다이옥신류가 10분 내에 흡착평형에 도달함을 의미하고 있다. 또한 이러한 결과는 Yang 등[14]이 100㎛-PDMS를 이용한 흡착시간에 따른 효율 실험에서 저염화물의 PCB는 5시간 내에 흡착평형에 도달하나 9개와 10개의 염소치환 고분자량의 PCB인 PCB-206과 PCB-209는 15분, 5시간 및 25시간에서 흡착량의 차이를 보이지 않고 15분 내에 흡착평형에 도달한다는 흡착평형시간과 일치하였다. Larther 등[6]은 2,2',4,4'-PCB가 1분 내에 평형에 도달한다고 보고하였다. 평형에 도달하는 시간이 짧은 원인은 7㎛-PDMS의 부피가 10^{-4} ml로 작고,[9] 코팅필림의 두께가 7 ㎛로 매우 얇기 때문이라 생각된다. Langenfeld 등[9]도 위와 동일한 100㎛-PDMS의 섬유을 사용하여 폐수의 탄화수소를 15분 내에, Llompart 등[17]은 물속의 PCB를 30분 내에 평형에 도달하였다고 보고하였다. GC의 1회 분석시간이 1시간 정도가 소요됨으로 1시간의 흡착시간은 높은 감도를 얻기 위한 충분한 시간이라 생각된다.

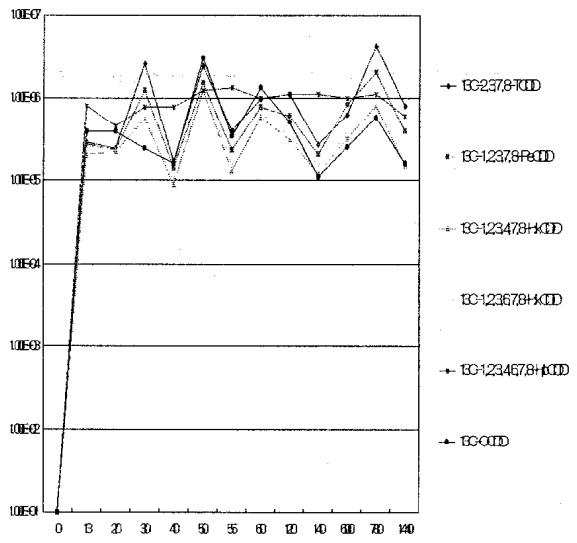

Fig. 4. Extraction time propiles for PCDDs extracted from spicked water samples using a 7㎛-PDMS fiber.

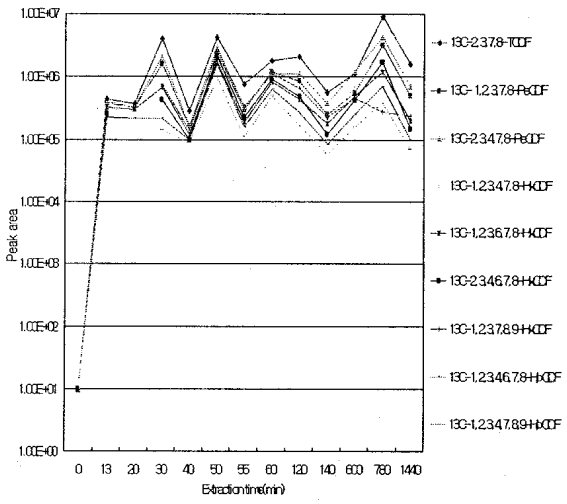

Fig. 5. Extraction time propiles for PCDFs extracted from spicked water samples using a 7㎛-PDMS fiber.

3.4. SPME에 의한 직선성 및 검출한계

직선성 ; EPA 1613 Method[18]의 5 단계 검량선 표준용액을 각각 3 ㎕를 3 ㎖의 물에 첨가하여 7㎛-PDMS의 고상미세섬유로 60분간 추출하여 HRGC/HRMS로 검량선을 얻은 결과 다이옥신류 Fig. 6과 퓨란류 Fig. 7과 같이 상관계수r은 2,3,7,8-TCDD이 0.9995이고, 1,2,3,7,8-PeCDD는 0.99935, HxCDD는 모두 0.999 이상이었으며, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD는 0.9992이고, OCDD는 0.9997로 다이옥신류 모두 높은 상관성을 가지고 4염화물의 TCDD와 TCDF는 0.5~200 pg/ml, 5-7염화물의 PCDD/PCDF는 2.5~1000 pg/ml, 8염화물의 OCDD/OCDF는 5~2000 pg/ml까지 넓은 범위에서 직선성을 보여 주었다. 2,3,7,8-TCDF의 상관계수가 0.9992로 가장 높게 나타나고, OCDF가 0.9922로 가장 낮게 나타났으나 염소가 2,3,7,8로 치환된 10개의 퓨란류 모두 상관계수가 0.99 이상의 높은 상관성을 가지고 넓은 범위에서 직선성을 보여 주었다. 본 연구의 SPME 추출원리는 평형추출원리이지만 $^{13}C_{12}$-내부표준물질 15종을 시료에 넣어 추출함으로 연속교정(CS3)을 실시하여 U.S. EPA 1613 Method의 기준을 만족할 때 기존의 검량선을 사용할 수 있었다.

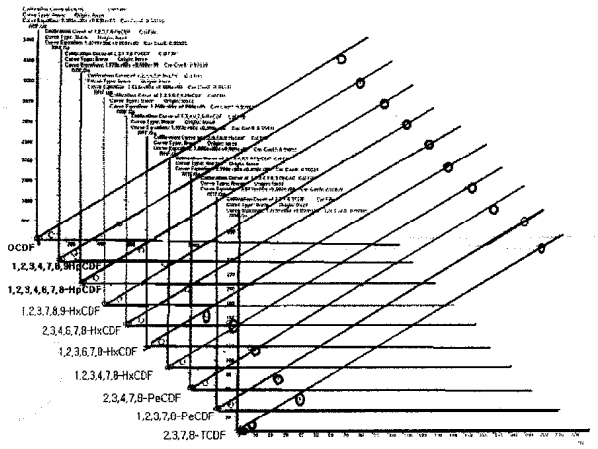

Fig. 6. Linearity range of polychlorinated dibenzo-furans.

검출한계(Detection limit) ; Signal/Noise(S/N) 비를 3을 적용한 경우 정량용 내부 표준물질의 정량한계는 Table 1에 나타난 바와 같이 0.12~0.17 ng/L 이었다.

본 실험에서 7㎛-PDMS를 사용한 결과를 OPUSquan 정량프로그람[19]에 따라 검출한계를 구한 결과는 Table 2에 나타난 바와 같이 2,3,7,8-TCDF가 0.15 ng/L로 가장 낮고, OCDF가 59.26 ng/L로 가장 높게 나타났다.

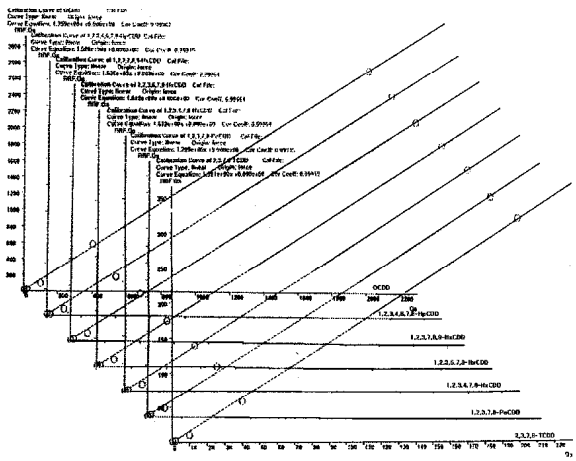

Fig. 7. Linearity range of polychlorinatied dibenzo-p-dioxins.

Boyd-Boland등[20]은 유기염소계와 유기인계농약 60종을 동시에 100㎛-PDMS와 GC/MS를 사용하여 분석한 결과 정량한계가 0.6~50 ng/L로 보고하였다.

회수율 및 정밀도 ; 내부표준물질로 이용된 $^{13}C_{12}$-PCDD/PCDF의 SPME에 의한 추출효율은 Table 1에 나타난바와 같이 $^{13}C_{12}$-OCDD가 2.5%로 가장 낮았고, $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDF가 8.0%로 가장 높았다. 다이옥신류와 퓨란류는 Table 2.와 같이 동위원소희석법을 이용한 상대검량선법으로 정량한 결과 1,2,3,4,7,8-HpCDD가 81.6%로 가장 낮게 나타났고, 2,3,7,8-TCDD가 119%로 가장 높게 나타났다. 15종의 $^{13}C_{12}$-TCDDs/TCDFs의 내부표준물질에 대한 회수율은 시료에 15종의 동위원소($^{13}C_{12}$)인 내부표준물질을 첨가하여 SPME 방법으로 추출하고, SPME를 GC주입부에서 분석성분을 탈착하기 전에 $^{13}C_{12}$-1,2,3,4TCDD와 $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD의 회수율표준물질을 50 pg 주입하여 내부표준물질의 회수율을 구하였다. 이러한 일종의 동위원소희석법은 EPA 1613 방법에 의하여 작성한 검량선을 그대로 사용을 가능하게 하였다. SPME에서 감도의 척도가 되는 분배계수(K_d)는 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려졌다.[7] log K_{ow}는 2,3,7,8-TCDF는 6.53[21]이고 OCDF는 8.78[23]이므로 OCDF가 흡착효율이 높을 것으로 기대되나 약간 낮은 결과를 보여 일반적 견해와는 상반된 결과를 보였다. 그러나 Yang 등[14]은 다이옥신류와 물리화학적 성질이 가장 비슷한 PCB를 100㎛-PDMS-SPME를 이용하여 추출한 결과 PCB의 분자량이 200 이하는 K_{ow}와 정의 상관관계를 보이나, 200 이상은 K_d와 K_{ow}는 상관관계가 없다는 견해와 일치하였다.

상대표준편차(%RSD)는 연구결과 Table 2와 같이 1,2,3,7,8-PeCDF가 5.4로 가장 낮게 나타났고, 2,3,7,8-TCDD가 22.85로 가장 높게 나타났다. SPME 방법은 조작이 단순하고 신속하기 때문에 Potter 등[7]은 PAH와 PCB의 %RSD가 7~20, Llompart 등[40]는 PCB의 정량시 %RSD가 10, Yang 등[14]은 PCB의 이성체에 따라 %RSD가 9~31라고 보고하였다. U.S. EPA의 대기환경에 함유된 독성유기화합물질인 PCDDs/PCDFs의 표준분석법인 TO-9A[25] PAH의 TO-13A[26]의 %RSD의 허용 기준치 30보다도 낮은 상대표준편차를 보여주었다.

Table 1. Recovery and method detection limits of labelled PCDD/PCDFs by HRGC/HRMS using 100㎛-PDMS.
(Units : ng/L)

Compound	Spiking levels	MDL[a]	Recovery (%)	log K_{ow}
^{13}C-2,3,7,8-TCDF	25	0.12	8.0	6.53[b]
^{13}C-1,2,3,7,8-PeCDF	25	0.13	4.2	6.79[b]
^{13}C-2,3,4,7,8-PeCDF	25	0.12	3.4	6.92[b]
^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	0.13	3.4	7.79[b]
^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	0.14	4.2	
^{13}C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	25	0.16	5.0	
^{13}C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	25	0.15	2.9	
^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25	0.13	2.9	7.92[b]
^{13}C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	0.17	14.3	
^{13}C-2,3,7,8-TCDD	25	0.13	6.3	6.64[b]
^{13}C-1,2,3,7,8-PeCDD	25	0.14	4.2	6.64[c]
^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	25	0.12	3.4	7.79[b]
^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	0.14	3.4	7.3[d]
^{13}C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	25	0.12		7.3
^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	25	0.14	7.1	8.2[d]
^{13}C-OCDD	50	0.12	2.5	7.59[d]

[a]; Method detection limits(ng/L)
[b]; 21 of reference number
[c]; 22 of reference number
[d]; 23 of reference number

Table 2. Spiking levels, estimated concentrations, relative standard deviations and recovery of water samples analyzed using a 7-㎛PDMS fiber.

Compounds	Spiking levels (ng/L)	Estimated mean (ng/L)	MDL	%RSD[a]	Recovery (%)
2,3,7,8-TCDF	10	11.599	0.15	17.546	115.9
1,2,3,7,8-PeCDF	50	48.219	0.35	5.401	96.4
2,3,4,7,8-PeCDF	50	49.854	0.45	8.728	99.7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	50	47.121	1.18	7.216	94.2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	50	48.832	1.21	9.529	97.7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	50	46.815	2.54	8.865	93.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	50	48.510	1.69	5.974	97.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	50	56.362	2.74	10.171	112.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	50	52.684	4.81	10.167	105.4
OCDF	100	114.862	59.26	14.544	114.9
2,3,7,8-TCDD	10	11.911	0.21	22.866	119.1
1,2,3,7,8-PeCDD	50	52.555	0.42	7.085	105.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	50	45.211	1.47	7.685	90.4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	50	46.974	1.75	9.487	93.9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	50	43.106	1.48	13.976	86.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	50	40.788	1.17	14.851	81.6
OCDD	100	100.190	8.43	8.720	100.2

[a] average of sixteen determination

4. 결 론

본 연구결과 물에 함유된 다이옥신류의 SPME 추출 효율은 실온에서 Direct SPME가 Headspace SPME보다 높게 나타났다. 흡착재질에 따른 흡착 효율은 polydimethylsiloxane> polyacrylate> Carbowax 순으로 낮게 나타났다. MDL은 퓨란류는 2,3,7,8-TCDFs는 0.15 ng/L로 가장 낮고, OCDF가 59.26 ng/L으로 가장 높았으며, 다이옥신류는 2,3,7,8-TCDD는 0.21 ng/L로 가장 낮고, OCDD가 8.43 ng/L로 가장 높게 나타났다. 정밀도는 상대표준편차(%RSD)가 다이옥신류는 7.1~22.9 ng/L로 나타나고, 퓨란류는 5.4~17.5 ng/L로 나타났다.

SPME 방법은 다이옥신류의 추출, 농축 및 GC 주입이 한 단계로 구성된 간단하고 신속하면서 비용이 적게드는 전처리방법임에도 불구하고 다이옥신류의 분석을 위한 전처방법으로의 가능성을 확인하였다.

참 고 문 헌

1) F. J. Santos, M. T. Galceran and D. Fraisse, *J. Chromatography A*, 742, 181-189(1996).
2) Jiu Ai, "SPME for Quantitative Analysis in Nonequbrium Situations" Anal. Chem., **1997**, 69, 1230-1236.
3) Jiu A, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 4822-4826.
4) J. Poerschmann, Z. Zhang, F. D. Kopinke and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 597-600.
5) S. B. Hawthorne, D. J. Miller, J. Pawliszyn

and C. L. Arthur, *J. Chromatogra.*, **1992,** 603, 185-191.

6) C. L. Arthur and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 2145-2148.

7) D. W. Potter and J. Pawliszyn, *Enviro. Sci. Technol.*, **1994**, 28, 298-305.

8) J. J. Langenfeld, S. B. Hawthorne and D. J. Miller, *J. Chromatography* A, **1996**, 740, 139-145.

9) J. J. Langenfeld, S. B. Hawthone and D. J. Miller, *Anal. Chem.*, **1996,** 68, 144-155.

10) K. D. Buchholz and J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, 27, **1993,** 2844-2848.

11) S. W. Lloyd, J. M. Lea and P. V. Zimba, *Wat. Rea., **1998,*** 32(7), 2140-2146.

12) A. C. Censullo, D. R. Jones and M. T .Wills, *Anal. Chem,* **1997**, 69(869), 33-41.

13) P. A. Martos, A. Saraullo and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.,* **1997,** 69, 402-408.

14) Y. Yang, D. J. Miller and S. B. Hawthone, *J. Chrmatogr. A*, **1998,** 800, 257-266.

15) Z. Zhang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 1843-1852.

16) C. Grote and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 587-596.

17) M. Llompart, *Anal. Chem.*, **1998,** 70, 2510-2515.

18) U. S. Environmental Protection Agency, Method 1613, Revision B, **1994,** "Tetra-Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS", US EPA.

19) Micromass, **1996,** "OPUSquan 2.0 Reference Manual", UK.

20) A. A. Boyd-Boland, S. Magdic and J. B. Pawliszyn, *Analyst July*, **1996**, 121, 929-938.

21) W. I. Shiu, W. Doucette, F. A. P. C. Gobas, A. Andersand D. Mackay, Environ. Sci. Technol., **1998,** 22, 651-658.

22) H. Loonen, J. R. Parsons, and H. A. J. Govers, *Chemosphere,* **1988,** 28, 1433-1446.

23) A. Ppperhuizen, E. W. v. d. Velde, F. A. P. C. Gobas, D. A.)Klim, J. M. D. v. d. Steen, *Chmosphere,* **1985,** 14, 1871-1986.

24) M. Llompart, K. Li and M. Finga., *Anal. Chem.*, **1998,** 70, 2510-2515.

25) U. S. Environmental Protection Agency, **1997,** Compendium Method TO-9A, "Determination of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/ Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Ambient Air", Seconed Edition, US EPA.

26) U. S. Environmental Protection Agency, **1997**, Compendium MethodTO-13A, "Determination of Polycyclic Arometic Hydrocarbons(PAHs) in Ambient Ai.r Using GC/MS" Seconed Edition, US EPA.