

중급 분해능 질량분석장치를 적용한 환경시료의 다이옥신 측정

최재원[†] · 김윤석 · 문부식

수돗물분석연구센터 한국수자원공사

Application of Middle Resolution Mass Spectrometer to Quantification of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) in Environmental Samples

Jaewon Choi[†], Younseok Kim, and Bushik Moon

Water Analysis & Research Center, Kwater, Daejeon 306-711, Korea

Received October 9, 2009/Accepted December 2009

An middle resolution mass spectrometer (MRMS) with resolving power of approximately 3,000 (10% valley) was applied to the measurement of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in environmental samples such as sediment, soil and bottom ash. Similar range of relative response factors (RRFs) obtainable in the accredited method but higher relative standard deviations (RSD) were observed by MRMS with resolving power of 1,000. Some of recovery rates using the environmental reference material (RM) significantly exceeded the criteria of quality assurance/quality control (QA/QC), possibly due to the effect of ion suppression by interfering fragments originated from the sample matrices. MRMS was applied to the quantification of RM samples for sediment, soil and bottom ash. The results were compared to those obtained using a high resolution mass spectrometer (HRMS); the same sample preparation procedures were used. Elevated concentrations of each PCDD/F congeners and toxic equivalents were obtained by MRMS: 2 times higher for river sediment and 1.7 times higher for soil and bottom ash than those from the analysis using HRMS. From the result, it was concluded that a MRMS could be used as precautional screening methods for PCDD/Fs of the samples from highly contaminated areas.

Key words: PCDD/F, MRMS, HRMS, reference material

1. 서 론

일반적으로 환경 시료의 다이옥신류(PCDD/Fs) 분석은 그 농도가 극미량이고 번잡한 전처리와 정제과정을 거친 후, 200여종에 이르는 이성체 중에서 인체에 유해한 17종을 독성등가(TEQ)로서 평가해야 하므로 분석 성분과 방해물질간의 분리와 정량을 위한 고감도·고정밀도 기기분석이 요구되고 있다. 이 중에서 국내외에서 통용되는 분석방법에 규정된 기기분석 장비는 가스 크로마토그래프-고분해능 질량분석기(GC-HRMS)가 일반적으로 사용되며 오랜 기간의 장치운영 숙련도 뿐 아

니라 높은 분석단가를 구성하는 요소이다.¹⁾ GC-HRMS를 분해능 10,000 이상에서 적용하면 전처리를 거친 시료에 미량으로 포함되어 있으면서 질량값이 유사한 PCB와 DDT등과 PCDD/Fs를 분리하는데 타 장비에서 대체하기 어려운 탁월한 성능을 가진다. 또한 PCDD/Fs의 정량은 탄소동위원소를 사용한 동위원소 희석법에 기초하고 있으며, 타 동위원소에 비해 정량의 정확성이 높고, WHO에서 규정하는 독성등가(TEQ)로 규제하는 모든 이성체에 대응하는 동위원소 화합물이 시판되고 있어서 필수적으로 사용되나, 가격이 비싸 분석단가 상승의 요인이 되고 있다.²⁾

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-42-629-2055, Fax: 82-42-629-2079, E-mail: choijw@kwater.or.kr

이러한 점을 고려하면 국내외 PCDD/Fs 분석 동향은 현행의 고정밀도 분석뿐 아니라 발생원의 제어 혹은 오염지역의 고농도 시료에 대한 저비용 스크리닝을 목적으로 한 측정 분야에서 수요가 발생할 것으로 예상된다.³⁾ PCDD/Fs에 대한 스크리닝용 간이분석법의 개발과 적용에 관한 국내외 연구 동향은 저분해능 질량분석기(LRMS)의 적용성 검토와 생물재료를 이용한 바이오어세이가 주축을 이루고 있으며 전자는 기존 기기분석 체계의 간이화를 목표로, 후자는 TEQ 위주의 스크리닝과 위해성 평가를 주안점으로 검토가 진행중이다.⁴⁻⁶⁾

본 연구에서는 다이옥신 분석 단가의 절감 및 고농도 환경시료에 대한 스크리닝 진단 활용성을 검토하기 위해 GC에 미극성 컬럼을 장착한 분해능 3,000급 (10% valley 기준)의 중급 분해능 질량분석기(middle resolution mass spectrometer, MRMS)를 이용하여, 표준물질을 이용한 기기의 감도와 검량선의 상대감도계수(relative response factor, RRF)를 검토하고 참조용 환경시료(reference material, RM)를 매트릭스로 하여 각 이성체별 회수율, 측정값 및 TEQ 농도를 HRMS에서 측정 한 동일시료의 데이터와 비교하여 중급 분해능 질량분석 장치의 장단점 및 활용도를 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약, 표준물질 및 환경표준시료

아세톤, 디클로로메탄, 헥산, 톨루엔 등의 유기용매는 J.T. Baker (NJ, USA)에서 구입하였고 황산, 무수황산 나트륨, 중성실리카겔, 22% 및 44% 황산실리카겔, 2%

KOH 실리카겔, 10% 질산은 실리카겔, 알루미늄, 실리카겔 매장형 활성탄 등 시약은 Kanto(Tokyo, Japan) 및 Wako(Tokyo, Japan)에서 dioxin grade로 구입하였다. 표준물질은 EPA 1613⁷⁾ 규격의 검량선용, 정량용, 시린지 첨가용 표준원액(labelled compound stock solution, clean up standard spiking solution, internal standard spiking solution, precision and recovery stock solution)을 구입하였다(Wellington, Toronto, Canada). 한편, 일본국립환경연구소에서 제작한 환경표준시료인 퇴적물, 토양 및 바닥재(NIES RM No.12, 21, 24)⁸⁾ 를 매트릭스로 사용하였다.

2.2. 시료의 정제 및 전처리

시료의 분석은 대기오염 공정시험법,⁹⁾ JIS K 0311¹⁰⁾에 따라 실시하였다. 간단히 요약하면, 시료는 톨루엔에 의한 속슬렛 추출(16시간, 64회전 이상), 다층실리카겔 컬럼크로마토그래피, 활성탄혼합형 실리카겔 컬럼크로마토그래피를 거쳐 정제, 분획하였다. 바닥재 시료의 경우는 염산처리 후, 동일한 순서로 진행하였다.

2.3. 기기분석

PCDD/Fs의 간이측정을 위해 가스크로마토그래프/질량분석계(GC/MS)는 Agilent 6890의 GC 및 JMS-GCmate II(JEOL, Tokyo, Japan)를 사용하였고, 표준물질 및 환경표준시료의 측정은 분해능은 1,000에서 측정하였다. 본 연구에서는 간이분석을 위한 17종의 이성체 정량을 목적으로 하였기 때문에 캐필러리컬럼은 미극성 고정상을 코팅한 BPX-5(SGE, VIC, Australia)를

Table 1. GC-MRMS conditions for screening measurement

Condition for GC(Agilent 6890, CA, USA)	
GC capillary column : BPX-5(SGE), 30 m × 0.25 mm I.d., 0.25 μm film thickness	
Ramp of oven temp. Injection port temp.: 280°C Temp. program : 100°C(1.5 min) → 20°C/min → 220°C → 2.0°C/min → 320°C Injection mode : Splitless mode(purge time 90 sec) Carrier gas : He 1.0 mL/min with constant flow	
Condition for MRMS(JMS-GCmate II, JEOL, Tokyo, Japan)	
Ionizing current : 0.3 mA	Accelerating voltage : 2.5 kV
Ionizing energy : 40 V	Detector voltage : 450 V
Ion source temp.: 280°C	Resolution : R > 1,000
Measurement of mass : selected ion monitor(SIM) with 5 function(group window)	
[¹² C ₁₂]-and [¹³ C ₁₂]-TCDD/F, Pe-, HxCDD	M ⁺ , (M + 2) ⁺
[¹² C ₁₂]-and [¹³ C ₁₂]-PeCDF, HxCDF, OCDD/F	(M + 2) ⁺ , (M + 4) ⁺

Table 2. Relative response factors (RRFs), RSD, instrumental detection and quantification limits by MRMS

Congener	Mass(ave)	RRFs	CV%	IDL	IQL
2378-TeCDD	320/322	0.980	21	0.080	0.27
12378-PeCDD	354/356	0.935	23	0.069	0.23
123478-HxCDD	388/390	0.851	25	0.22	0.72
123678-HxCDD	388/391	0.861	23	0.250	0.82
123789-HxCDD	388/391	0.925	19	0.30	1.0
1234678-HpCDD	424/426	1.103	22	0.092	0.31
OCDD	458/460	0.938	27	0.47	1.6
2378-TeCDF	304/306	0.922	21	0.050	0.17
12378-PeCDF	340/342	0.960	19	0.11	0.38
23478-PeCDF	340/342	0.968	17	0.11	0.36
123478-HxCDF	374/376	0.980	18	0.094	0.31
123678-HxCDF	374/376	0.918	22	0.22	0.73
123789-HxCDF	374/376	0.945	17	0.18	0.6
234678-HxCDF	374/376	0.918	15	0.081	0.27
1234678-HpCDF	408/410	0.990	19	0.034	0.11
1234789-HpCDF	408/410	0.992	22	0.17	0.56
OCDF	442/444	0.900	27	0.22	0.74

이용하였다. Table 1에 기기분석 조건을 요약하였다. 정성 및 정량은 WHO에서 규정하는 독성등가계수(TEF)를 갖는 2,3,7,8-염소치환체만을 대상으로 실시하였다. TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs는 PCB의 영향이 예상되는 M+4는 측정하지 않고, M 및 M+2 이온을 모니터링하였다. 또한 중급 분해능 질량분석장치에 의한 정량의 유효성을 비교하기 위하여 공정법에서 제시된 GC-HRMS에 의한 정량을 실시하여 비교하였다. 피크의 정성은 Ryan 등(1991)의 논문¹¹⁾을 참고하였다. 면적계산 및 정량에 사용한 소프트웨어는 JEOL사의 DioK(ver. 2.01)을 사용하였다. 정량은 각 시료의 평균 피크 면적을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중급 분해능 질량분석장치의 상대감도계수 및 장치검출한계

검량선의 상대감도계수(relative response factor, RRF)는 공정법에서 제시하는 산출방식에 따라 검량선 표준물질 cs1~cs5를 반복 측정하여 그 결과를 Table 2에 요약하였다. 중급 분해능 질량분석장치에 의한 평균 RRF값의 범위는 0.851~1.103이었으며 상대표준편차는 15~27%로서 고분해능 질량분석장치에 의한 편차범위보다는 높은 것으로 나타났다. 고분해능 질량분석장치에서는 일반적으로 높은 편차의 수치가 5~6%

정도이고 대부분 3% 이내의 상대표준편차를 보이는 반면 중급 분해능 질량분석장치는 동족체에 따라 20%에 근접하거나 이를 초과하는 것도 많았다. 주요 공정법의 정도관리 지침에는 측정 RRF가 검량선 작성 시의 평균값에 대해 $\pm 20\%$ 범위 이내여야 하며 이를 초과시 원인을 규명하고 재측정하도록 되어 있다.¹²⁾ 따라서, 중급 분해능 질량분석장치의 RRF는 반복측정 및 주기적 측정에 의한 평균치를 관리하는 것이 정량의 정확도를 향상할 수 있는 절차로 판단되었다.

한편, 검량선 표준물질 최저농도의 반복측정을 통한 장치의 검출한계(IDL) 및 정량한계값(IQL)을 측정된 결과 이성체에 따라 각각 0.034~0.47 pg 및 0.11~1.6 pg이었으며 문헌에서 보고하는 이온트랩방식(ITMS)¹³⁾ 또는 삼중사중극자 방식(MS/MS)의 질량분석 장치¹⁴⁾에 비하여 다소 낮은 감도를 가지고 있었으며 PCDD보다 PCDF의 검출, 정량한계가 다소 낮은 점과 염소치환수에 비례하여 감도가 저하하는 점, 즉 4염화물과 8염화물은 약 4~6배 정도의 검출기 반응 차이를 가지는 등 동일 장치를 사용한 기존 사례³⁾와 유사한 경향을 나타내었고 고분해능 질량분석장치의 검출한계 값보다는 약 1.5~7배 정도 높은 경향을 나타내었다. 따라서, 중급 분해능 질량분석장치는 감도 측면에서 비교적 고농도 시료인 소각재, 폐기물 관련 토양시료 및 오염지역 연안퇴적물의 PCDD/Fs 측정에 적합할 것으로 판단되었다.

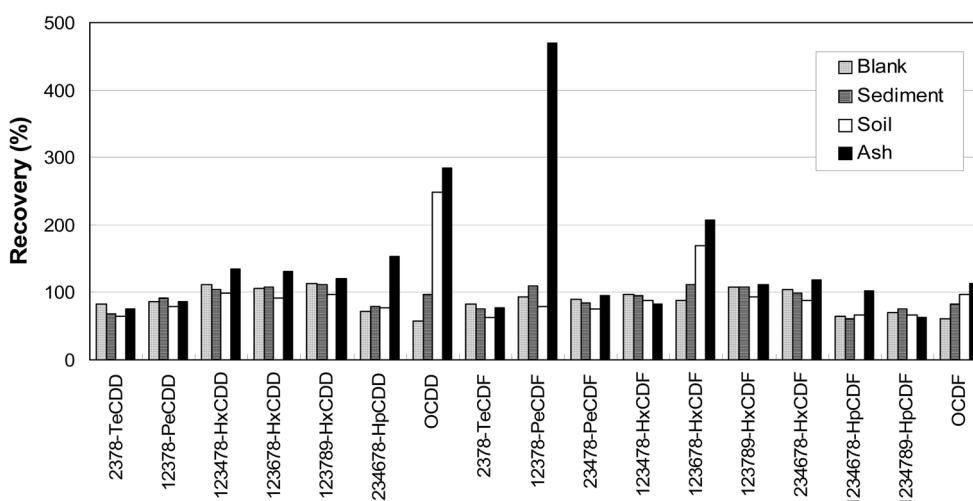


Fig. 1. Recoveries of blank and NIES-RM samples by MRMS.

Table 3. Concentration of PCDD/Fs(pg/g, dry wt) between MRMS and HRMS for NIES-RM

Congener	Mass (ave)	Sediment		Soil		Ash	
		MRMS	HRMS	MRMS	HRMS	MRMS	HRMS
2378-TeCDD	320/322	0.38	0.17	4.8	2.9	2.4	1.3
12378-PeCDD	354/356	3.5	1.8	60	31	9.5	5.3
123478-HxCDD	388/390	5.2	2.4	70	36	9.8	6.7
123678-HxCDD	388/391	10	4.7	150	70	25	14
123789-HxCDD	388/391	13	5.7	170	91	21	9.3
1234678-HpCDD	424/426	220	120	1900	1200	180	180
OCDD	458/460	3200	1800	21000	31000	370	580
2378-TeCDF	304/306	3.7	1.7	10	6.7	8.4	4.5
12378-PeCDF	340/342	3.3	2.4	14	10	16	11
23478-PeCDF	340/342	6.0	2.0	21	13	26	10
123478-HxCDF	374/376	8.0	4.2	70	56	45	24
123678-HxCDF	374/376	8.8	7	22	20	22	23
123789-HxCDF	374/376	3.5	1.5	11	19	15	2.7
234678-HxCDF	374/376	14	5	72	25	66	34
1234678-HpCDF	408/410	58	26	640	340	150	140
1234789-HpCDF	408/410	7.7	3.7	100	53	35	22
OCDF	442/444	83	45	2900	1400	150	150

3.2. 환경표준시료를 이용한 매트릭스별 회수율 평가

다음으로 퇴적물, 토양, 바닥재 등 유기물 함량이 높은 환경표준시료에 대한 중급 분해능 질량분석장치의 적용성을 검토하기 위하여 이들 RM 시료에 공시료와 함께 속슬렛 추출단계부터 최종 농축 단계까지 동일한 전처리 방법을 적용하여 첨가한 내부표준물질에 대해 회수율을 비교하였으며 Fig. 1에 각 시료별 결과를 나타내었다. 공시료와 하천퇴적물의 회수율은 83~113% 및 68~112%로서 모든 이성체가 공정시험법에서 규정

하는 50~120%를 만족하는 범위였다. 이에 반해 토양 시료는 65~248%, 바닥재 시료는 75~469%였으며 각각 2개 및 6개 이성체가 정도관리의 범위를 초과하였으며 특히 바닥재의 경우 1,2,3,7,8,9-HxCDD와 1,2,3,4,7,8-PeCDF를 포함하면 17개 중에서 약 절반의 동족체가 과도한 회수율을 갖는 경향을 보였다. 범위를 벗어난 이성체들의 공통점은 정도관리 기준 하한선인 50%를 보다 낮은 것은 없었고 모두 120%를 크게 초과하는 점이었으며 이는 낮은 분해능에서 측정시 시료

Table 4. TEQs(pg-TEQ/g, WHO₁₉₉₇) between MRMS and HRMS for NIES-RM

Congener	Sediment		Soil		Ash	
	MRMS	HRMS	MRMS	HRMS	MRMS	HRMS
2378-TeCDD	0.38	0.17	4.8	2.9	2.4	1.3
12378-PeCDD	3.5	1.8	60	31	9.5	5.3
123478-HxCDD	0.52	0.24	7.0	3.6	0.98	0.67
123678-HxCDD	1	0.47	15	7.0	2.5	1.4
123789-HxCDD	1.3	0.57	17	9.1	2.1	0.93
1234678-HpCDD	2.2	1.2	19	12	1.8	1.8
OCDD	0.32	0.18	2.1	0.31	0.037	0.058
2378-TeCDF	0.37	0.17	1.0	0.67	0.84	0.45
12378-PeCDF	0.16	0.12	0.71	0.5	0.81	0.55
23478-PeCDF	3	1	11	6.5	13	5
123478-HxCDF	0.8	0.42	7.0	5.6	4.5	2.4
123678-HxCDF	0.88	0.7	2.2	2.0	2.2	2.3
123789-HxCDF	0.35	0.15	1.1	1.9	1.5	2.7
234678-HxCDF	1.4	0.5	7.2	2.5	6.6	3.4
1234678-HpCDF	0.58	0.26	6.4	3.4	1.5	1.4
1234789-HpCDF	0.077	0.037	1.0	0.53	0.35	0.22
OCDF	0.0083	0.0045	0.29	0.14	0.015	0.015
PCDDs	9.3	4.6	120	66	19	11
PCDFs	7.6	3.4	38	24	31	18
Total TEQs	17	8	160	90	51	30

중의 방해 조각이온의 분리 등이 적절히 이뤄지지 않아 이온 시그널의 저해(suppression) 현상에 의한 피크 크기의 이상 증가 현상으로 판단되었다. 특히 본 연구에서 사용한 바닥재 시료 (NIES RM No. 24)에서 이러한 결과가 반복된 것으로부터 사용한 재료가 불완전 연소되어 유기물 함량이 일반적인 바닥재 시료보다 높았을 가능성을 시사하였다. 이들 결과로부터 중급 분해능 질량분석장치를 적용할 때 환경시료별 매트릭스 특성 또는 추출 및 분취량에 따라 회수율의 점검이 필수적이며 전처리 과정에서 간이분석을 위한 정제 단계 간소화는 어려울 것으로 예상되었다.

3.3. 환경시료에 대한 중급 분해능 질량분석장치의 적용성

3.2에서 전처리한 시료 농축액에 대해 각각 중급 분해능 질량분석장치 및 고분해능 질량분석장치를 이용하여 시료들의 PCDD/Fs 농도를 측정하였으며 각 이성체별 농도 및 세계보건기구의 독성등가계수(TEF)를 적용한 TEQ 농도를 Table 3과 4에 요약, 비교하였다. 세 가지 RM에 대한 중급 분해능 질량분석장치의 측정값은 공정법인 고분해능 질량분석장치의 측정값에 대

해 몇 가지 이성체를 제외하면 퇴적물 126~300%, 토양 58~288%, 바닥재 64~556%의 범위로 분포하였고 주요 원인으로서는 중급 분해능 및 고분해능 질량분석장치의 분해능 차이와 장착 컬럼의 분리능 차이에 크게 영향을 받은 것으로 판단하였다. 그 중에서 특히 중급 분해능 질량분석장치의 GC에 장착한 캐필러리 컬럼의 분리 능력 차이가 미치는 영향도 큰 것으로 판단되었다. 또한 사용한 세 종류의 RM중에서 상대적으로 높은 농도인 토양시료와 낮은 농도인 퇴적물, 바닥재 시료간에 기기분석방법의 차이에 따른 측정값의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. TEQ 농도의 경우, 세 종류의 RM 모두 PCDD, PCDF간의 기기분석 방법별 차이 역시 유의하지 않았으며 퇴적물, 토양, 바닥재에 대한 TEQ 농도는 중급 분해능 질량분석장치 쪽에서 각각 213%, 178%, 170%로 높은 편이었다.

3.4. 고찰

다이옥신 측정 방법과 관련하여 지적되고 있는 가장 대표적인 사항은 추출 및 전처리에 장시간 동안 복잡한 단계 소요, 다량의 유기용매 사용으로 인한 환경부담 증가, 고가의 분석기기 도입과 운용으로 요약되며 그 중

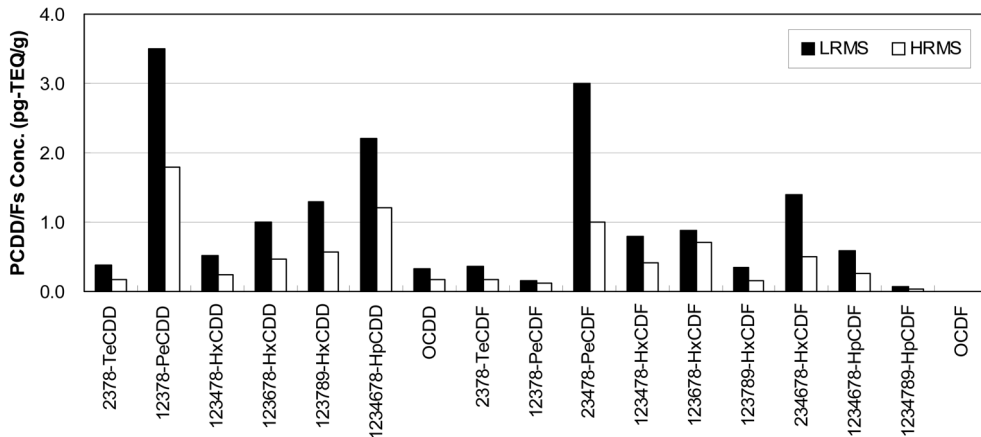


Fig. 2. TEQ ratio of PCDD/F congeners for sediment between instruments.

에서도 세 번째 요인이 가장 큰 비중을 차지한다고 할 수 있다. 최근 다이옥신의 간이측정과 관련하여 사중극자, 삼중사중극자(MS/MS) 및 이온트랩(ITMS) 방식의 질량분석장치가 기존 공정법으로 지정되어 있는 기기 분석법인 고분해능 질량분석법(HRMS)의 대체 가능여부에 대한 검토가 연구자들 사이에서 진행되어 왔다. 그 중에서도 HRMS와 유사한 이중 초점(double focusing) 원리로 구성된 중급 분해능급의 질량분석장치 모델이 최근에 분해능 5,000까지 시장에 소개되어 있으며 본 연구에서는 분해능 3,000급을 적용하였다. 이중 초점 방식의 중급 분해능 질량분석장치는 공정방법의 대체 가능성에 있어서 감도와 분해능 측면으로 볼 때 기존의 사중극자 방식보다 우수한 평가를 받은 사례가 있으며 감도는 양호한 ITMS보다도 평균적으로 5배 이상, 최대 14배 정도 우수한 것으로 보고되었다.¹⁵⁾

단, 본 연구에서 RM을 적용한 결과로부터 알 수 있듯이 분해능을 1,000에서 측정 시에 각 이성체 농도와 TEQ는 공정법으로 측정 한 사례보다 전반적으로 크게 높은 것으로 나타났다. 그 중 토양표준시료의 농도가 가장 높았기 때문에 간이분석법으로서 가능성이 고려되었으나 1,2,3,7,8,9-HxCDF를 제외한 모든 이성체에 대해 HRMS 측정결과보다 1.78배 높은 경향을 보였다. 퇴적물시료는 RM 중 가장 낮은 TEQ 농도였으나, 간이측정에 의한 분석결과는 공정법 대비 2배를 초과하는 것으로 나타났다(Fig. 2). 또한, 타 기관의 검토 사례¹⁵⁾에서도 HRMS의 측정결과에 비하여 중급 분해능 및 저분해능 질량분석법에 의한 간이측정 결과는 이성체별 농도의 변동계수가 크고 공정법 대비 10~50% 정도 높은 측정경향을 보고하고 있으나 소각로 배가스

시료 등에 양 방법을 적용한 결과 TEQ 농도는 공정방법에 비해 0.9~1.09 정도의 양호한 범위에 존재하는 사례도 보고하고 있다. 그 외에 본 연구에서도 지적한 바와 같이 낮은 분해능에서 미극성 단일 컬럼을 적용 시 시그널 서프레이션에 의한 회수율 범위 초과와 같은 경우도 측정 시에 반드시 주의해야 할 점이다.

중급 분해능 질량분석장치를 이용한 환경시료의 간이측정은 배가스, 일반 대기 등 환경기준치가 설정되어 있는 다이옥신류의 분석에 있어서 (삼중)사중극자, 이온트랩 방식 등의 저분해능 질량분석장치로 시료를 분석하여 데이터를 제시하는데 앞에서 언급한 장점뿐 아니라 주의할 점이 많은 기술로 판단되며 활용도로서는 고농도 오염지역의 예방적 판단과 같은 스크리닝에 제한된 용도로서 적용 가능할 것이다. 2005년 일본 환경성은 폐기물 소각로 배가스, 분진 등에 제한적으로 4종의 바이오어세이를 통한 스크리닝 차원의 데이터를 제시할 수 있도록 분석방법이 공표되었다.¹⁶⁾ 그러나, 고분해능 질량분석장치에 의한 측정을 대체하는 질량분석방법은 아직 결론이 나지 않은 것으로 알려져 있으며 본 연구에서 검토한 바와 같은 사항들의 기술적 해결이 관건이 될 것이다. 즉, MS/MS, ITMS, 중급 분해능 (3,000~5,000, 10% valley) 질량분석장치를 공정방법의 대체 측정수단으로 적용할 경우, 적용 가능한 시료와 허용 농도범위 및 주의사항을 명확히 제시하지 않으면 법적 기준 적용에 혼란을 초래할 수 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

다이옥신 분석 단가의 저감 및 고농도 환경시료에 대

한 스크리닝 활용성을 검토하기 위해 GC에 미극성 컬럼을 장착한 분해능 3,000급 (10% valley 기준)의 중급 분해능 질량분석기를 환경표준시료에 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기기 감도는 기존 사중극자 질량분석장치보다 우수하였으며 상대감도계수는 공정시험법의 기준을 만족하였으나, 정량의 객관성을 보증하기 위해 일상분석에서 평균 RRF값의 관리가 필요한 것으로 나타났다.

2. 분해능 1,000 조건에서 환경표준시료에 적용한 결과를 공정시험법의 HRMS 분석 결과와 비교하면 모든 시료와 시료의 농도범위에 상관없이 이성체 및 TEQ 농도 범위가 상대적으로 높았으며 TEQ 농도는 고분해능 질량분석법의 결과에 비해 퇴적물 213%, 토양 178%, 바닥재 170% 였다.

3. 따라서 비교 결과를 토대로 분해능 3,000의 중급 분해능 질량분석장치를 실측 분해능 1,000을 적용하여 다이옥신 공정시험방법의 대체 측정 수단으로 활용하는 것은 현재로서는 적합하지 않은 것으로 판단하였다. 단, 최근에 분해능 5,000 모델이 활용됨에 따라 적용 가능한 대상 시료와 농도범위 등에 대한 추가적인 검토는 필요하다.

참고문헌

1. J. Kishino, Y. Tokuda, Y. Takagai, C. Kataoka, H. Fujita, N. Hamada, K. Sawadaishi, K. Honda, Organohalogen

Compounds, **2004**, 66, 715~722.
 2. 伊藤裕康, 資源環境對策, **2001**, 37(9), 23-27.
 3. 최재원, 윤병석, 藤卷進, 한국환경분석학회지, **2006**, 9(4), 255~260.
 4. C. Helen, M. Lemasle, A. Laplanche, E. Genin, *J Mass Spectrom.* **2001**, 36(5), 546-554.
 5. T. Nakamura, Y. Kiyono, S. Suzuki, K. Kato, M. Takahashi, 宮城縣保健環境センター年報, **2002**, 20, 89~91.
 6. H. Fujita, N. Hamada, K. Sawadaishi, K. Honda, *Organohalogen Compounds*, **2004**, 66, 677~681.
 7. Method 1613, US Environmental Protection Agency (EPA), Washington, DC, **1994**.
 8. <http://www.nies.go.jp/labo/crm>
 9. 대기오염공정시험방법, 동화기술, **1999**, 342-359.
 10. Japanese Industrial Standards Committee, JIS K 0311, **1999**, 1-61.
 11. J.J. Ryan, B.S.C. Henry, L.G. Panopio, P.Y.L. Benjamin, J.A. Hardy, Y. Masuda, *J Chromatogr.* **1991**, 541, 131-183.
 12. 日本規格協會, 詳解ダイオキシン類及びコプラナPCBの測定方法 (JIS K 0311, JIS K 0312) **2001**, 124.
 13. T. Nakamura, K. Kato, S. Suzuki, Y. Yamagishi, 第9回環境化學討論會, Sapporo, **2000**, 248~249.
 14. Y. Kenmochi, A. Arikawa, *Organohalogen Compounds*, **1999**, 40, 161~164.
 15. http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/sokutei/sokutei_hou/index.html.
 16. <http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=8386>.