한국환경분석학회지 제18권 (제4호) 193~201, 2015
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

토양 및 퇴적물 시료 중 다이옥신(PCDD/DFs)의 전처리방법 개선에 관한 연구

박상아[1] · 이혜리[1] · 김지인[2] · 최종우[1] · 이원석[1,†]
[1]국립환경과학원 환경측정분석센터, [2]국립환경과학원 토양지하수연구과

A Study on Improving Pre-treatment Methods for Dioxins (PCDD/DFs) in Soil and Sediment Samples

Sang-Ah Park[1], Hye-Ri Lee[1], Ji-In Kim[2], Jong-Woo Choi[1], and Won-Seok Lee[1,†]
[1]Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-708, Korea
[2]Soil and Groundwater Research Division, National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-708, Korea

Received August 26, 2015/Revised September 24, 2015/Accepted October 15, 2015

This study was carried out to improve pretreatment methods for analyzing polychlorinated dibenzo-*p*-dioxinsdibenzofurans (PCDD/DFs) in environmental samples such as soils and sediments. The official method of using clean-up standard substances and the method of pre-packed column system analysis were applied to the environmental samples. The recovery rates of these two methods were low. In addition, wide ranges of relative standard deviations (RSD) were observed in highly-chlorinated congeners of sediment samples. In the soil samples, similar PCDD/DFs concentrations were observed for each pretreatment method. The sediment samples, however, showed larger RSDs due to complex matrices and low concentrations. An automated preparation system was also applied as a pretreatment method for analyzing PCDD/DFs in environmental samples. This system was found less affected by the proficiency of analysts than the other pretreatment methods. Besides, the automated preparation system was useful for simple/rapid clean-up, and can reduce the consumption of analysis apparatus as well as organic solvents. The automated preparation system can also be applied to monitoring and screening PCDD/DFs in environmental samples.

Key words: PCDD/DFs, Pretreatment method, Soil, Sediment, Purification efficiency

1. 서 론

다이옥신(PCDD/DFs, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans), 폴리염화비닐(PCBs, polychlorinated biphenyls) 등의 잔류성유기오염물질(POPs, persistent organic pollutants)은 비의도적으로 생성되는 화합물질로, 물리화학적 안정성, 잔류성 및 생물 농축성이 높아 토양, 수질, 대기 등의 환경시료에서 장기간 잔류하고 있으며, 강한 독성을 지니고 있기 때문에 지속적인 모니터링이 필요하다.[1,2)]

환경시료 중 다이옥신류에 대한 분석은 일반적으로 추출 및 정제 과정을 거쳐 기체크로마토그래프고분해능 질량분석기(GC/HRMS, gas chromatography/high resolution mass spectrometer)를 이용하여 정성·정량 분석이 진행된다.[1,3-5)] 잔류성유기오염물질 공정시험기준(이하, 공정시험기준)상의 다이옥신류 분석방법 또한 속슬렛 추출 후 다층실리카겔과 알루미나 정제과정을 거쳐 기기분석이 이루어지고 있다.[6)] 공정시험기준과 같은 다이옥신류 분석방법은 전처리 과정이 복잡하고 분석자의 높은 숙련도가 요구되며, 특히 분석시간이 오래 걸리고 다량의 용매와 시약, 분석기구가 사용된다는 단점을 가지고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-32-560-8380, Fax: 82-32-560-7905, E-mail: boystone@korea.kr

이러한 단점을 극복하기 위해 최근에는 분석방법에 대한 신속성 및 정확성을 높이는 연구가 다양하게 진행되고 있다. 그 예로, 추출방법의 경우 추출시간과 용매의 사용을 줄이기 위한 방법으로 고속용매 추출법(ASE, accelerated solvent extraction), 가압용매 추출법(PLE, pressurized liquid extraction), 초임계유체 추출법(SFE, supercritical fluid extraction), 초음파 추출법(UAE, ultrasonic-assisted extraction) 등이 제안되고 있다.[1,7-9] 정제방법 또한 분석의 신속성을 높이기 위하여 카트리지 컬럼 또는 전처리 장비 등을 이용한 방법이 제안되고 있으며, 소각로 배출가스, 슬러지, 비산재(fly ash), 식품 등의 시료에 대한 적용사례가 보고되고 있다.[10-15]

따라서 본 연구에서는 기존의 다이옥신 시험방법의 신속성 향상을 위하여 농축단계를 생략할 수 있는 pre-packed 컬럼정제방법 및 자동전처리 시스템을 이용하여 PCDD/DFs 정제용 내부표준물질과 토양 및 퇴적물 시료에 대한 정제효율, 분석 정확도/정밀도, 그리고 정제방법으로써의 적용 가능성을 검토하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

검정곡선작성용 표준물질(EDF-9999), 정제용 내부표준물질(EDF-8999), 실린지첨가용 내부표준물질(EDF-5999)은 US EPA 1613 분석방법[3]에 따른 PCDD/DFs 표준용액 혼합액으로 Cambridge Isotope Laboratories Inc. (USA)에서 구입하였다. 아세톤, *n*-헥산, 디클로로메탄, 톨루엔, 노난 등의 용매와 알루미나를 제외한 다층실리카겔 컬럼 충진용 시약은 Wako Pure Chemical Industries Ltd. (Japan)에서 잔류농약 · PCB 시험용과 다이옥신류 분석용을 구입하였다. 그리고 알루미나는 Selecto scientific Inc. (USA)의 Alumina B Super I을 구입하였다. 실리카겔(130ºC, 18시간) 및 알루미나(600ºC, 24시간) 시약은 활성화 후 사용하였다. 한편, 정제방법의 비교를 위한 pre-packed 컬럼은 활성 실리카겔(0.9 g), 2% KOH 실리카겔(3 g), 활성 실리카겔(0.9 g), 44% H_2SO_4 실리카겔(4.5 g), 22% H_2SO_4 실리카겔(6 g), 활성 실리카겔(0.9 g), 10% $AgNO_3$ 실리카겔(3 g)의 순으로 충진된 다층실리카겔 컬럼(Supelco Inc., USA)과 Carboxen-1000(0.1 g) 및 Carboxen-1016 (0.1 g)으로 충진된 dual-layer carbon 컬럼(Supelco Inc., USA)을 사용하였다(Fig. 1). 그리고 자동전처리 시스템 장비는 SZ-DIO-PT001(SEEDS TEC Ltd., Japan)을 사용하였으며, 이때 사용되는 카트리지 컬럼은 활성 실리카겔, $AgNO_3$ 실리카겔, 질산구리, 44% H_2SO_4 실리카겔이 충진된 정제컬럼(purification column, SEEDS TEC Ltd., Japan)과 알루미나가 충진된 농축컬럼(concentration column, SEEDS TEC Ltd., Japan)을 사용하였다(Fig. 2).

본 연구에서 사용한 토양 시료는 다이옥신, 제초제 및 다환방향족탄화수소(PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons) 등의 오염지역에서 복토를 제거한 20 cm 이내의 표층토양을 코어(core sampler)로 채취하였으며, 퇴적물 시료는 포나그랩(ponar grab)을 이용하여 강의 하류에서 채취하였다.

2.2. 시료의 조제 및 추출

채취한 토양 및 하천 퇴적물 시료는 용매로 세척한 유리병에 넣어 동결건조 후 마쇄하여 2 mm의 스테인리스 체로 균질화 하였다. 균질화한 시료 10 g을 디클로로메탄으로 세척한 유리섬유 원통여지에 분취하여 정제용 내부표준물질(1000-2000 pg)을 첨가한 후, 300 mL의 디클로로메탄으로 20 시간 이상 속슬렛 추출하였다. 디클로로메탄 추출액은 감압농축장치(Rotavapor® R-215, BÜCHI, Switzerland)로 농축한 후, *n*-헥산으로 치환하여 정제용 시료로 사용하였다.

2.3. 시료의 정제

2.3.1. 공정시험기준상 정제방법

기존 공정시험기준상의 정제방법은 유리관 컬럼에 유리솜, 활성 실리카겔(0.9 g), 2% KOH 실리카겔(3 g), 활성 실리카겔(0.9 g), 44% H_2SO_4 실리카겔(4.5 g), 22% H_2SO_4 실리카겔(6 g), 활성 실리카겔(0.9 g), 10% $AgNO_3$ 실리카겔(3 g), 무수황산나트륨(6 g)을 순차적으로 충진하여 제작하고, 정제용 시료를 가한 후 *n*-헥산 150 mL를 흘려 PCDD/DFs를 용출하였다. 용출액은 2차 정제를 위해 농축한 후, 활성 알루미나와 무수황산나트륨을 충진한 알루미나 컬럼에 가하고, 2% 디클로로메탄/*n*-헥산 100 mL로 이용하여 방해물질을 제거한 다음 50% 디클로로메탄/*n*-헥산 150 mL로 PCDD/DFs를 용출하였다. 용출액은 감압농축과 질소 건고 후, 노난으로 치환한 다음 실린지첨가용 내부표준물질을 첨가한 것을 분석용 시료로 하였다.

2.3.2. Pre-packed 컬럼 정제방법

Pre-packed 다층실리카겔 컬럼은 *n*-헥산 200 mL로

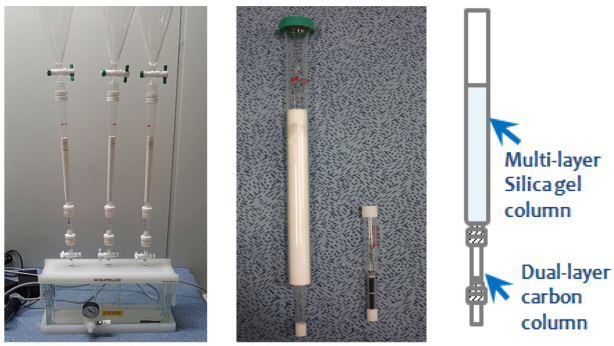

Fig. 1. Experimental design for pre-packed columns to compare purification methods: (A) the pre-packed column system, (B) cartridges for dioxin clean-up, and (C) a multi-layer silica gel column connected with a dual-layer carbon column.

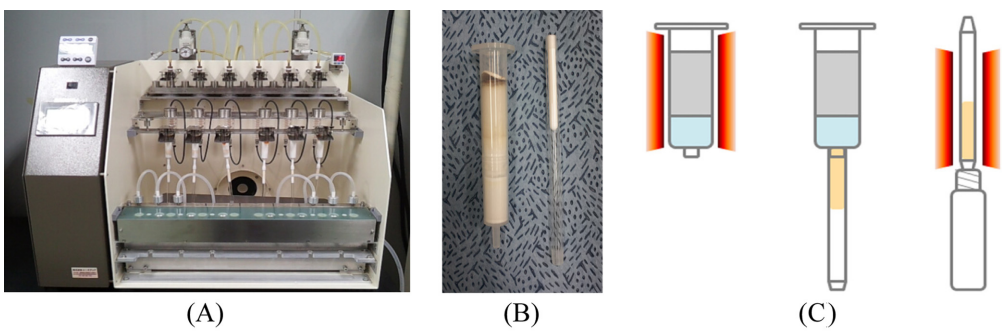

Fig. 2. Information on the setup of the automated preparation system: (A) the automated preparation system, (B) cartridges for dioxin clean-up, and (C) a procedure of clean-up method.

활성화 하였으며, dual-layer carbon 컬럼은 톨루엔 40 mL와 *n*-헥산 50 mL로 각각 활성화한 후 두 컬럼을 연결하였다. 그 다음으로 정제용 시료를 가한 후, *n*-헥산 150 mL를 용출하여 dual-layer carbon 컬럼에 PCDD/DFs를 포집하였다. Dual-layer carbon 컬럼을 다층실리카겔 컬럼으로부터 분리하여 역방향으로 장착한 후 3.3% 디클로로메탄/*n*-헥산 30 mL를 흘려 방해물질을 제거하였다. 여기에 톨루엔 100 mL를 이용하여 PCDD/DFs를 용출하고, 용출액은 감압농축과 질소 건고 후 노난으로 치환한 다음 실린지첨가용 내부표준물질을 첨가한 것을 분석용 시료로 하였다.

2.3.3. 자동전처리 시스템 정제방법

자동전처리 시스템을 이용한 정제의 경우 정제컬럼의 상단에 농축한 정제용 시료 1 mL를 가한 후 자동전처리 장비를 이용하여 60°C에서 30분간 가열한 다음 10분간 상온에서 방냉하였다. 방냉이 완료된 정제컬럼의 하단에 농축컬럼을 연결한 다음 *n*-헥산 40 mL를 흘려 PCDD/DFs를 농축컬럼에 포집하였다. PCDD/DFs가 포집된 농축컬럼은 분리하여 역방향으로 장착한 후 자동전처리 장비에서 85°C에서 10분간 재가열하고, 85°C를 유지한 상태에서 톨루엔 1 mL를 흘려 PCDD/DFs를 용출하였다. 용출액은 질소 건고 후, 노난으로 치환한 다음 실린지첨가용 내부표준물질을 첨가한 것을 분석용 시료로 하였다.

2.4. 기기분석

다이옥신의 정성 및 정량분석은 Agilent 7890A GC (USA)가 연결된 AutoSpec Premier (USA) 고분해능 질량분석계를 이용하였으며, 분리용 모세관 컬럼(capillary column)은 SP-2331(60 m, 0.32 mm i.d., 0.2 μm film

Table 1. Instrument conditions for PCDD/DFs analysis

Gas chromatography (Agilent 7890A)	
Capillary column	SP-2331 (60 m, 0.32 mm i.d., 0.2 μm film thickness)
Oven temp.	100°C (5 min) → 10°C/min → 260°C (33 min)
Carrier gas	He, 1 mL/min
Inlet temp.	260°C
Injection mode	Splitless (injection volume 1 μL)
High resolution mass spectrometer (AutoSpec Premier)	
Principle	Double focusing type
Ionizing mode	EISIM
Source temp.	260°C
Electron energy	35 eV
Trap current	400 μA
Accel. voltage	8 kV
Resolution	>10,000 (at 10% valley)

thickness, Supelco, USA)를 사용하였다. 기기분석의 자세한 운영조건은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준물질을 이용한 정제방법의 비교

공정시험기준방법과 pre-packed 컬럼 정제방법, 그리고 자동전처리 시스템 정제방법에 대한 정확도 및 정밀도의 검토를 목적으로 정제용 내부표준물질을 이용하여 각각의 정제방법으로 3회 반복 측정한 회수율 및 상대표준편차(RSD, relative standard deviation) 결과를 Table 2에 나타내었다.

공정시험기준에 따른 정제방법의 회수율 범위는 66.0-92.6%(상대표준편차: 7.2-26.2%)였으며, pre-packed 컬럼 정제방법은 50.2-83.2%(상대표준편차: 1.0-12.2%), 그리고 자동전처리 시스템 정제방법은 82.8-105%(상대표준편차: 3.9-10.7%)였다.

공정시험기준에 따른 정제방법의 경우, 공정시험기준상의 회수율 범위인 50-120%[6]를 만족하였으나, 다른 정제방법에 비하여 상대표준편차의 범위가 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과는 정제에 사용되는 컬럼의 제작과정 또는 용출용매의 희석 비율 등에서 기인하는 오차로 판단된다. 그리고 pre-packed 컬럼을 이용한 정제는 대부분의 이성질체 대하여 안정적인 상대표준편차를 보였으나 저염소 계열의 이성질체인 ^{13}C-2,3,7,8-TCDD (50.2%) 및 ^{13}C-2,3,4,7-TCDF(57.5%)의 회수율이 상대적으로 낮았다. 이는 pre-packed 컬럼 정제방법에서 사용되는 컬럼, 특히 다이옥신류를 포집하기 위한 dual-layer carbon 컬럼의 흡착력과 관련이 있는 것으로 판단된다. 즉, dual-layer carbon 컬럼의 보관 및 활성화 과정에서 흡착력이 달라져 정제과정에서 두 이성질체가 3.3% 디클로로메탄/*n*-헥산에서 용출되었을 가능성이 있다. 따라서 pre-packed 컬럼 정제방법을 이용하기 위해서는 분석자의 숙련도뿐만 아니라 컬럼의 보관에도 유의해야 한다.

한편, 자동전처리 시스템에 의한 정제방법은 다른 방법에 비하여 높은 정확도(82.8-105.2%)와 정밀도(3.9-10.7%)를 보였다. 이러한 결과는 자동전처리 시스템에 사용되는 카트리지를 냉장 보관, 짧은 분석시간 및 최소한의 분석기구 사용, 그리고 일정한 압력과 유량으로 용매를 용출시킴으로써 분석자의 숙련도 등에 의한 영향을 덜 받았기 때문으로 판단된다. 또한, 가열정제방식은 60°C 이상의 가온 조건에서 충진 시약의 화학 반응성과 용출 용매의 용해도를 향상시켜 분석시 방해물로 작용하는 PAHs 및 황 화합물 등의 제거가 상온 정제에 비하여 뛰어나고 용매의 사용량과 분석시간을 줄일 수 있는 장점이 있다.[16,17]

Fisher 등의 연구에서 동일한 pre-packed 컬럼 정제방법을 이용하여 3반복 정제한 내부표준물질의 회수율 범위는 66-90%였으며, 상대표준편차의 범위는 10-20%였다.[18] 그리고 오 등의 연구에서는 다층실리카겔, 알루미나, 카본 컬럼으로 구성된 자동전처리 장비를 이용하여 분석한 결과 PCDD/DFs의 회수율은 93.1-101%, DL-PCBs는 99.0-102%로 나타났다.[13]

3.2. 토양 및 퇴적물 시료를 이용한 정제방법의 비교

3.2.1. 시료 중 표준물질의 회수율 비교

실제 환경시료에 대한 적용성을 검토하기 위하여 토

Table 2. Recovery rates and RSD of ^{13}C-labeled clean-up standards according to three different clean-up methods

^{13}C-labeled compounds	Official method (n=3)	Pre-packed column System (n=3)	Automated preparation system (n=3)
	Recovery rate (RSD[a]) (%)	Recovery rate (RSD) (%)	Recovery rate (RSD) (%)
^{13}C-2,3,7,8-TCDD	68.3 (10.5)	50.2 (3.8)	84.7 (4.7)
^{13}C-1,2,3,7,8-PeCDD	92.6 (21.7)	75.8 (3.7)	84.5 (8.6)
^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	82.0 (8.8)	78.6 (4.0)	86.2 (8.9)
^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	86.2 (15.0)	80.1 (4.1)	86.5 (9.5)
^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	86.3 (11.4)	79.5 (8.2)	86.8 (5.6)
^{13}C-OCDD	82.7 (14.0)	64.0 (9.0)	105 (3.9)
^{13}C-2,3,7,8-TCDF	66.0 (19.2)	57.5 (8.6)	84.9 (4.6)
^{13}C-1,2,3,7,8-PeCDF	81.5 (7.2)	68.4 (1.0)	82.8 (5.5)
^{13}C-2,3,4,7,8-PeCDF	76.7 (11.2)	76.0 (2.5)	86.1 (5.3)
^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	75.0 (13.2)	74.7 (3.2)	82.9 (9.4)
^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	79.1 (13.9)	79.7 (3.8)	85.0 (10.7)
^{13}C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	72.8 (26.2)	75.7 (7.1)	85.4 (5.6)
^{13}C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	72.8 (22.7)	83.2 (5.9)	88.2 (8.5)
^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	82.5 (18.5)	76.6 (9.5)	94.1 (7.4)
^{13}C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	84.0 (11.5)	77.6 (12.2)	88.6 (8.5)
Recovery range	66.0 - 92.6	50.2 - 83.2	82.8 - 105.2
RSD range	(7.2 - 26.2)	(1.0 - 12.2)	(3.9 - 10.7)

[a]RSD: Relative standard deviation = Standard deviation / Mean × 100 (%)

양 및 퇴적물 시료 각각 1점을 공정시험기준, pre-packed 컬럼 정제방법, 자동전처리 시스템 정제방법으로 각각 전처리하여 분석하였다(Table 3).

공정시험기준에 따른 정제방법의 경우, 토양 시료에 대해서는 반복 측정간의 회수율(83.1-95.5%) 및 상대표준편차(2.7-9.6%)가 안정적으로 나타났다. 그러나 퇴적물 시료에서는 ^{13}C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF의 회수율(47.0%)이 다른 이성질체들에 비하여 낮고, 상대표준편차(53.4%)는 높게 나타났다. Pre-packed 컬럼 정제방법은 토양 시료(51.2-86.9%) 중 ^{13}C-OCDD의 회수율이 51.2%로 다소 낮았고, 퇴적물 시료에서는 몇몇 고염소 계열의 이정질체(^{13}C-OCDD, ^{13}C-1,2,3,7,8,9-HxCDF, ^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, ^{13}C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF)에서 낮은 회수율과 높은 상대표준편차를 보였다. 한편, 자동전처리 시스템에 의한 정제방법은 토양 시료(회수율: 85.4-93.9%, 상대표준편차: 0.38-2.55%) 및 퇴적물 시료(회수율: 79.7-105%, 상대표준편차: 3.90-10.3%)에 대해서 안정적인 분석 재현성을 보였다.

Blanco 등의 연구에서 pre-packed 컬럼 정제방법을 이용한 물고기 시료 중 회수율 범위는 50-85%를 보였다.[19] 그리고 Power-Prep 시스템(Fluid Management System Inc., USA)을 이용하여 전처리한 식품 및 사료 시료, 환경시료 중 PCDD/DFs의 회수율 범위는 59-120%였으며, 이중 환경시료(폐수, 비산재, 배기가스, 대기, 토양, 분진)에 대한 회수율 범위는 76-120%로 높은 정확도를 보였다.[20]

3.2.2. 시료 중 PCDD/DFs의 농도 비교

정제방법에 따른 PCDD/DFs의 농도를 비교하기 위하여 토양 및 퇴적물 시료 1점을 각각의 정제방법에 따라 3회씩 반복 전처리 하여 분석하였다(Table 4). 공정시험기준 및 pre-packed 컬럼은 10 g의 토양 및 퇴적물 시료를 정제하였으며, 자동전처리 시스템은 장비에 사용되는 카트리지 컬럼의 용량에 따라 1 g의 시료를 정제하였다. 그리고 자동전처리 시스템에 사용되는 카트리지 컬럼의 정제능을 검토하기 위하여 10 g의 시료를 추가 정제하였다.

각각의 정제방법에 대한 PCDD/DFs의 농도는, 토양 시료의 경우 공정시험기준 1,218 pg/g, pre-packed 컬럼 정제방법 1,263 pg/g, 그리고 자동전처리 시스템 1,112 pg/g으로 정제방법에 따른 유사한 농도 값을 나타내었다(상대표준편차: 6.13%). 그러나 퇴적물 시료에 대해서는 공정시험기준에 따른 정제방법의 경우 64.4 pg/g, pre-packed 컬럼 정제방법 45.7 pg/g, 그리고 자동전처리 시스템 29.3 pg/g으로 농도 값의 편차가 크게 나타났다(상대표준편차: 38.4%). 한편, 카트리지 컬럼용량 이상의

Table 3. Recovery rates and RSD of ^{13}C-labeled clean-up standards according to three different clean-up methods in soil and sediment samples

^{13}C-labeled compounds	Official method		Pre-packed column system		Automated preparation system	
	Soil (n=3)	Sediment (n=3)	Soil (n=3)	Sediment (n=3)	Soil (n=3)	Sediment (n=3)
	Recovery rate (RSD) (%)		Recovery rate (RSD) (%)		Recovery rate (RSD) (%)	
^{13}C-2,3,7,8-TCDD	83.2 (8.9)	92.5 (5.4)	73.8 (4.4)	82.2 (6.0)	87.2 (2.3)	84.5 (5.2)
^{13}C-1,2,3,7,8-PeCDD	93.4 (3.5)	94.6 (8.9)	86.9 (4.3)	89.7 (6.3)	92.5 (2.6)	86.2 (8.1)
^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	88.7 (4.5)	86.1 (5.9)	79.1 (2.3)	85.2 (7.4)	86.9 (1.4)	84.3 (7.0)
^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	94.4 (3.9)	89.3 (7.8)	82.8 (3.8)	90.9 (9.6)	90.9 (1.3)	88.5 (3.9)
^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	89.4 (5.5)	88.7 (8.4)	75.5 (2.7)	79.8 (0.9)	91.1 (1.4)	90.9 (6.9)
^{13}C-OCDD	84.4 (4.3)	77.7 (5.0)	51.2 (5.7)	50.1 (14.5)	90.9 (0.5)	105 (5.7)
^{13}C-2,3,7,8-TCDF	83.1 (9.6)	94.7 (5.1)	77.9 (6.2)	84.7 (7.9)	88.9 (0.8)	85.5 (4.7)
^{13}C-1,2,3,7,8-PeCDF	91.4 (5.4)	98.9 (5.4)	79.8 (2.8)	83.5 (1.3)	90.4 (1.9)	86.9 (6.5)
^{13}C-2,3,4,7,8-PeCDF	88.5 (6.0)	92.5 (4.0)	82.5 (2.8)	86.9 (3.2)	91.7 (1.5)	88.3 (7.6)
^{13}C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	88.7 (3.2)	85.5 (10.5)	78.5 (3.1)	69.7 (19.3)	85.4 (0.4)	82.7 (7.6)
^{13}C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	95.5 (6.6)	90.9 (7.9)	83.5 (3.6)	79.4 (10.1)	91.5 (2.2)	88.4 (4.8)
^{13}C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	92.4 (2.7)	83.1 (14.3)	78.5 (1.6)	57.2 (45.4)	88.4 (1.6)	88.4 (8.0)
^{13}C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	88.5 (5.1)	87.9 (3.2)	80.6 (3.2)	82.5 (1.9)	89.7 (1.1)	88.3 (5.8)
^{13}C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	94.0 (4.1)	75.4 (19.4)	72.0 (2.2)	45.4 (66.9)	93.9 (1.0)	91.8 (6.8)
^{13}C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	86.7 (5.4)	47.0 (53.4)	74.1 (1.3)	41.1 (41.5)	89.3 (0.4)	79.7 (10.3)
Recovery range	83.1 - 95.5	47.0 - 98.9	51.2 - 86.9	41.1 - 90.9	85.4 - 93.9	79.7 - 105
RSD range	(2.7 - 9.6)	(3.2 - 53.4)	(1.3 - 6.2)	(0.9 - 66.9)	(0.4 - 2.6)	(3.9 - 10.3)

Table 4. PCDD/DFs concentrations detected in soil and sediment samples (unit: pg/g)

Target compounds	Official method (n=3, 10 g)		Pre-packed column system (n=3, 10 g)		Automated preparation system			
					(n=3, 1 g)		(n=1, 10 g)	
	Soil	Sediment	Soil	Sediment	Soil	Sediment	Soil	Sediment
2,3,7,8-TCDD	0.83	ND[a]	0.70	ND	ND	ND	0.68	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	2.30	1.40	2.87	ND	ND	ND	1.81	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.29	1.67	5.46	ND	ND	ND	2.71	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7.85	2.08	9.56	ND	6.33	ND	6.09	0.570
1,2,3,7,8,9-HxCDD	6.15	2.06	8.15	0.54	3.73	ND	4.80	0.620
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	121	6.06	135	4.66	96.4	ND	92.1	3.96
OCDD	747	31.6	762	30.2	721	29.3	677	ND
2,3,7,8-TCDF	3.92	1.53	4.89	1.23	5.20	ND	4.89	0.350
1,2,3,7,8-PeCDF	7.89	2.44	7.92	1.00	8.00	ND	8.94	1.11
2,3,4,7,8-PeCDF	8.19	2.10	8.20	1.11	7.87	ND	7.65	1.03
1,2,3,4,7,8-HxCDF	16.0	2.53	16.2	1.25	16.9	ND	14.6	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDF	13.5	2.43	15.7	1.22	8.73	ND	10.7	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3.29	1.46	3.82	ND	ND	ND	3.23	ND
2,3,4,6,7,8-HxCDF	17.8	2.37	18.0	0.88	16.6	ND	14.3	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	136	4.72	130	3.56	120	ND	109	ND
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8.06	ND	9.14	ND	ND	ND	6.27	ND
OCDF	115	ND	125	ND	101	ND	22.3	ND
PCDDs	889	44.8	924	35.4	828	29.3	785	5.15
PCDFs	329	19.6	339	10.3	285	0.0	202	2.49
PCDD/DFs	1218	64.4	1263	45.7	1112	29.3	987	7.64

[a]ND: Not detected

시료량에 대한 자동전처리 시스템의 정제능을 검토한 결과, 1 g 정제시 1,112 pg/g, 29.3 pg/g으로 검출되었으나, 10 g 정제시에는 987 pg/g, 7.64 pg/g으로 토양 시료의 경우 약 11%, 그리고 퇴적물 시료는 약 26% 저

Table 5. Analytical comparison among three different cleanup methods

	Official method (1 person)	Pre-packed column system (1 person)	Automated preparation system (1 person)
No. of sample/batch	About 6 samples	About 6 samples	6 samples
Glass apparatus	12 chromatography column 12 column head 12 round flask 6 concentrator tube	6 pre-packed column set 6 column head 6 round flask 6 concentrator tube	6 cartridge column set 6 concentrator tube
Amount of solvent	About 800 mL	About 700 mL	About 50 mL
Evaporator concentration	Need	Need	No need
Cleanup time	About 8~10 h	About 6~8 h	About 2~3 h
Influence of technical skills	High	Medium	Low
Applicable range	Wide	Medium	Narrow

평가되는 것으로 나타났다.

본 연구에서 이용된 각각의 정제방법에 대한 장단점을 비교하여 Table 5에 나타내었다. 공정시험기준의 경우 방해물질의 제거를 위한 충진 시약의 종류와 양의 조절이 용이하므로 시료의 성상 및 불순물의 함유에 영향을 크게 받지 않으며, 다양한 매질의 시료에 대하여 적용 가능하다. 그러나 분석기간이 오래 걸리고 분석과정에서 다량의 분석기구와 용매 및 시약이 사용되며(약 800 mL/8~10 시간), 분석자의 숙련도에 의한 영향을 많이 받는다. 그리고 pre-packed 컬럼은 정제용 시약이 충진된 상업적 제품을 사용한다는 점에서 편리하지만 컬럼의 활성화 및 용출에 다량의 용매가 사용되며, 정제과정이 오래 걸린다는 단점이 있다(약 700 mL/6~8시간). 마지막으로 자동전처리 시스템을 이용한 정제방법은 다른 정제방법에 비하여 용출에 사용되는 용매의 사용이 매우 적고, 분석시간이 매우 짧다는 장점 등이 확인되었다(약 50 mL/2~3시간). 특히, 자동전처리 시스템은 가온 상태에서 정제가 이루어져 분석에 방해물로 작용하는 화합물(PAHs 및 황 화합물 등)에 대한 정제가 뛰어나기 때문에 토양, 대기, 수질 등의 환경시료와 시료의 확보가 어려운 인체시료(모유 또는 혈액 등)등의 분석에도 유용하게 활용될 것으로 판단된다. 그러나 PCDD/DFs의 농도가 낮거나, 퇴적물 등과 같이 복잡한 매질의 시료를 정제하기에는 충분하지 않다고 판단되므로 적절한 시료량의 사용과 자동전처리 시스템의 정제과정 전에 황산처리와 같은 추가 정제가 고려되어야 할 것이다.

3.3. 자동전처리 시스템을 이용한 연구실간 농도 비교

본 연구에서는 자동전처리 시스템을 이용하여 실험실간 비교연구를 위해 2점의 토양 시료 A와 시료 B를 각각 추출하여 시료량에 대한 정보 이외에는 제공하지 않은 상태에서 자동전처리 시스템을 보유하고 있는 다른 두 곳의 연구실(K Lab. 및 E Lab.)에서 분석을 진행하였다.

그 결과, 시료 A의 ΣPCDD/DFs 농도는 1,112 pg/g, 1,439 pg/g, 1,400 pg/g이었으며, 시료 B에서는 335 pg/g, 354 pg/g, 420 pg/g으로 검출되었다(Table 6). 이 때 상대표준편차는 토양 시료 13.6%, 퇴적물 시료 12.0%로 큰 차이가 없었다. 각 연구실간 비교에서 PCDD/DFs에 대한 상대표준편차는 농도가 낮은 시료(시료 B) 보다는 높은 시료(시료 A), 그리고 PCDDs보다는 PCDFs 이성질체에서 더 큰 차이를 보였다. 또한, 다른 두 곳의 연구실에서 분석한 농도결과가 본 연구실보다 더 높았는데, 이는 정성 및 정량에 사용된 모세관 컬럼의 차이 때문으로 생각된다. 구체적으로, 본 연구실의 경우 SP-2331을 사용하였으나, 다른 두 곳의 연구실은 DB-5MS 모세관 컬럼으로 분석이 진행되었다. 선행연구에 의하면 SP-2331의 경우 저염소 계열의 이성질체에 대한 분리능은 뛰어나지만 고염소 계열에 대해서는 감도가 낮으며, DM-5MS는 PCDFs 이성질체에 대한 분리가 어려워 과대평가될 가능성이 있는 것으로 알려져 있다.[21,22] 이러한 경향은 본 연구에서 또한 유사하게 관찰되었다. 즉, 다른 이성질체에 비하여 기여율이 높은 고염소 이성질체 OCDD(62.9%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(11.8%) 및 OCDF(8.9%)의 농도를 살펴보면, DB-5MS로 분석한 K Lab. 및 E Lab.의 결과가 SP-2331로 분석한 본 연구실의 결과보다 약 1.1~1.3배 가량 높은 것으로 나타났다.

이상의 결과에서 자동전처리 시스템을 이용한 연구실간 비교에서는 토양 시료 중 PCDD/DFs의 잔류농도 및

Table 6. Comparison of PCDD/DFs concentrations in soil samples among three different laboratories for automated preparation system (unit: pg/g)

Target compounds	Soil sample A					Soil sample B				
	This Lab.	K Lab.	E Lab.	RSD, %		This Lab.	K Lab.	E Lab.	RSD, %	
2,3,7,8-TCDD	ND	ND	ND	-		ND	ND	ND	-	
1,2,3,7,8-PeCDD	ND	3.3	2.9	87.1[a]	(9.1)[b]	ND	ND	ND	-	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ND	3.9	4.6	87.5	(11.6)	ND	ND	ND	-	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	6.3	8.7	8.9	17.9	(1.6)	ND	ND	ND	-	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3.7	6.5	6.8	29.8	(3.2)	ND	ND	ND	-	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	96.4	125	122	13.7	(1.6)	29.9	28.3	35.9	12.8	(16.7)
OCDD	721	890	870	11.2	(1.6)	256	260	310	11.0	(12.4)
2,3,7,8-TCDF	5.2	4.0	3.0	27.1	(20.2)	ND	ND	ND	-	
1,2,3,7,8-PeCDF	8.0	5.0	5.0	28.9	(0.0)	ND	ND	ND	-	
2,3,4,7,8-PeCDF	7.9	10.0	11.0	16.6	(6.7)	ND	ND	ND	-	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	17.0	19.0	20.0	8.4	(3.6)	2.2	ND	ND	-	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8.7	18.0	19.0	37.1	(3.8)	ND	ND	ND	-	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND	4.6	4.6	86.6	(0.0)	ND	ND	ND	-	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	16.6	23.0	22.0	16.7	(3.1)	ND	ND	ND	-	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	120	180	170	20.5	(4.0)	18.7	26.0	34.0	29.2	(18.9)
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	8.0	10.0	15.7	(15.7)	ND	ND	ND	-	
OCDF	101	130	120	12.6	(5.7)	29.0	40.0	40.0	17.5	(0.0)
PCDDs	828	1037	1015	12.0	(1.5)	286	288	346	11.1	(12.8)
PCDFs	285	402	385	17.6	(3.1)	49.8	66.0	74.0	19.5	(8.1)
PCDD/DFs	1112	1439	1400	13.6	(1.9)	335	354	420	12.0	(12.0)

[a]Percentage of RSD for three different laboratories (This Lab. K Lab. and E Lab.)
[b]Percentage of RSD for two different laboratories (K Lab. and E Lab.)

모세관 컬럼의 종류 등에 의해 차이가 발생되는 것으로 나타났으나, 분석자의 숙련도에 의한 영향은 크게 받지 않는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 PCDD/DFs의 전처리 방법 개선을 목적으로 공정시험기준 및 pre-packed 컬럼, 그리고 자동전처리 시스템 정제방법을 이용하여 정제효율을 비교하였으며, 토양 및 퇴적물 시료에 대한 적용성을 검토하였다.

정제용 표준물질을 이용하여 각 정제방법에 대한 정제효율을 비교한 결과, 자동전처리 시스템 정제방법은 공정시험기준 및 pre-packed 컬럼 정제방법에 비하여 정확도 및 정밀도 측면에서 안정적인 결과를 보였다. 그리고 실제 환경시료에 대한 적용성을 검토한 결과, PCDD/DFs 농도는 토양 시료의 경우 모든 정제방법에서 유사한 값을 보였으나, 퇴적물 시료는 복잡한 매질 및 PCDD/DFs의 낮은 농도에 의한 영향으로 정제방법에 따른 농도 편차가 크게 나타났다. 한편, 자동전처리 시스템에 사용되는 카트리지 컬럼의 정제용량(1 g) 이상의 시료량에 대해서는 충분한 정제가 이루어지지 않아 농도가 저평가 되는 경향을 보였다.

이상의 결과에서 자동전처리 시스템은 분석시료의 성상, 잔류 농도, 카트리지 컬럼의 허용 정제용량 등을 고려할 경우 공정시험기준 및 pre-packed 컬럼 정제방법에 비하여 적용 가능한 시료의 범위가 제한적이라는 문제점이 있다. 그러나 분석자의 숙련도에 의한 영향을 덜 받고, 정확도 및 재현성 측면에서 안정적인 분석이 가능하며, 특히 최소한의 분석기구와 용매를 사용하기 때문에 짧은 시간에 다량의 시료 분석이 가능하다는 장점이 확인되었다. 따라서, 신속한 조사와 대응이 필요한 환경오염사고, 그리고 환경 모니터링 및 스크리닝 방법으로써 대기, 수질 분석 등의 분야에서도 유용하게 활용될 것이며, 신속하고 간단한 정제방법의 적용성에 대한 연구는 지속적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. O. Kiguchi, T. Kobayashi, Y. Wada, K. Saitoh, and N.

Ogawa, “Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in paddy soils and river sediments in Akita, Japan”, *Chemosphere*, **2007**, 67, 557–573.
2. A. Colles, G. Koppen, V. Hanot, V. Nelen, M. C. Dewolf, E. Noel, R. Malisch, A. Kotz, K. Kypke, P. Biot, C. Vinkx, and G. Schoeters, “Fourth WHO-coordinated survey of human milk for persistent organic pollutants (POPs): Belgian results”, *Chemosphere*, **2008**, 907-914.
3. US EPA, “Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS”, 1994, Method 1613 (1-68).
4. 신선경, 장성기, “다이옥신 측정분석법”, *한국분석과학회*, **1999**, 12, 157-176.
5. M. S. El-Shahawi, A. Hamza, A. S. Bashammakh, and W. T. Al-Saggaf, “An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants”, *Talanta*, **2010**, 80, 1587-1597.
6. 환경부, “토양/퇴적물 시료 중 비의도적 잔류성유기오염물질(UPOPs) 동시 시험방법-HRGC/HRMS”, 2007, ES 10907.1 (1-44)
7. P. Antunes, P. Viana, T. Vinhas, J. L. Capelo, J. Rivera, and E. M. S. M. Gaspar, “Optimization of pressurized liquid extraction (PLE) of dioxin-furans and dioxin-like PCBs from environmental samples”, *Talanta*, **2008**, 75, 916-925.
8. M. Mannila, J. Koistinena, and T. Vartiainena, “Development of supercritical fluid extraction with a solid-phase trapping for fast estimation of toxic load of polychlorinated dibenzo-p-dioxins-dibenzofurans in sawmill soil”, *Journal of Chromatography A*, **2002**, 975, 189-198.
9. G. Bianco, G. Novario, D. Bochicchio, G. Anzilotta, A. Palma, and T. R. I. Cataldi, “Polychlorinated biphenyls in contaminated soil samples evaluated by GC–ECD with dual-column and GC-HRMS”, *Chemosphere*, **2008**, 73, 104-112.
10. E. Abad, J. Saulü, J. Caixach, and J. Rivera, “Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in environmental samples”, *Journal of chromatography A*, **2000**, 893, 383-391.
11. E. Eljarrat, J. Caixach, and J. Rivera, “A comparison of TEQ contributions from PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in sewage sludges from Catalonia, Spain”, *Chemosphere*, **2003**, 51, 595-601.
12. E. Aries, D. R. Anderson, R. Fisher, N. Ordsmith, K. Hall, L. Fitzpatrick, and F. Barclay, “Rapid clean-up for determination of PCDD/Fs using a multi-layer silica gel column connected to dual-layer reversible carbon column”, *Organohalogen Compounds*, **2003**, 60, 21-24.
13. 오금순, 서정혁, 백옥진, 김미혜, 이광호, “식품을 통한 다이옥신류의 노출 평가”, *한국분석과학회*, **2010**, 23, 595-606.
14. G. H. Choi, D. S. Choi, S. M. Hong, O. K. Kwon, H. S. Eun, J. H. Kim, and J. H. Kim, “Investigaion on polychlorinated dibenzo-p-dioxin, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Korean fruits and dietary intake estimation”, *Journal of Korean Society for Applied Biological Chemistry*, **2012**, 55, 423-427.
15. J. H. Hong, Y. Miki, K. Honda, and H. Toita, “Development of the automated cleanup system for the analysis of PCDDs, PCDFs and DL-PCBs”, *Chemosphere*, **2012**, 88, 1287–1291.
16. I. Windal, D. J. Miller, E. De Pauw, S. B. Wthorne, “Supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction of dioxins from high- and low-carbon fly ash”, *Analytical Chemistry*, **2000**, 72, 3916-3921.
17. H. Fujita, N. Hamada, and K. Honda, “Investigation of purification method by heating multilayer silica gel column in dioxins analysis”, *Journal of Environmental Chemistry*, **2005**, 15, 117-128.
18. R. Fisher, E. Aries, D. R. Anderson, N. Ordsmith, K. Hall, L. Fitzpatrick, and F. Barclay, “Rapid clean-up for determination of PCDD/Fs using a multi-layer silica gel column connected to a dual-layer reversible carbon column”, *Organohalogen Compounds*, **2003**, 60, 21-24.
19. S. L. Blanco, C. Sobrado, C. Quintela, S. Cabaleiro, J. C. Gonzalez, and J. M Vietes, “Dietary uptake of dioxins (PCDD/PCDFs) and dioxin-like PCBs in Spanish aquacultured turbot (Psetta maxima)”, *Food Additives and Contaminants*, **2007**, 24, 421-428.
20. K. Hölscher, A. Maulshagen, H. Shirkhan, G. Lieck, and P. A. Behnisch, “Automated rapid analysis for dioxins and PCBs in food, feedingstuff and environmental matrices”, *Organohalogen Compounds*, **2004**, 66, 117-125.
21. 신선경, 박석운, 김태승, “인증표준물질(NIST SRM 1589a)을 이용한 혈액 중 다이옥신 분석방법”, *한국분석과학회*, **2005**, 18, 559-567.
22. 윤여영, 박덕희, 임영희, 조혜성, “인증표준물질(Certified reference materials, CRM)을 이용한 다이옥신류(PCDDs/PCDFs) 측정의 정확도 평가”, *한국분석과학회*, **2009**, 22, 559-567.