

국내산 SPMDs를 이용한 PCDD/Fs의 회수율

천만영[†] · 김태욱
환경대학교 환경공학과

PCDD/Fs Recovery Using Domestic SPMDs

Man Young Chun[†] and Taewook Kim

Department of Environmental Engineering, Hankyong National University, Seoul 456-749, Korea

The LDPE layflat tube is used after samples are pretreated for the PCDD/Fs analysis with SPMDs. Although, the LDPE layflat tube is supplied by a particular foreign company, it is expensive and furthermore, difficult to purchase in small quantity. In this study, the domestic product is tested in dialyses with hexane. The recovery increased with the increase of the dialysis time, amount of the dialytic solvent, as the amount of the solvent compared to the sample amount, and the square measure of the LDPE layflat tube. Among these, the solvent amount affected most effectively, while the thickness of the LDPE layflat tube did not produce a lot of difference. It was found most effective when a 4 ml of sample was dialyzed with 500 ml of hexane for 48 hrs in 30 cm length with a 0.05 mm thickness of LDPE layflat tube.

Key words : SPMDs, domestic LDPE layflat tube, dialysis, pretreatment, recovery

1. 서 론

HRGC/HRMS로 시료중 다이옥신/퓨란(PCDD/Fs)를 정량하고자 할 경우 시료 중에 공존하는 지질, 색소, 단백질과 기타 무기물질은 정량을 방해한다. 이 방해물질들을 제거하기 위해서는 여러 단계의 복잡한 전처리 과정이 필요하다¹⁻⁷⁾. 복잡한 전처리를 위해서는 많은 시간과 노력, 고가의 시약과 용제가 필요하다. 따라서 복잡한 전처리 과정을 보다 간단하게 줄이기 위한 노력이 PCDD/Fs 연구에서 대단히 중요한 의미를 지닌다.

전통적으로 시료중 PCDD/Fs를 추출할 때는 속슬렛(soxhlet)이나 초음파 추출기로 추출한다. 그리고 시료 중에 포함되어 있는 방해물질은 황산을 이용하여 파괴·제거하거나 GPC를 사용하여 분리·제거한다¹⁻⁸⁾.

황산은 산에 안정한 PCDD/Fs, PCBs 및 PCNs 전 처리에는 효과적이지만 PAHs나 일부 난분해성 농약은 황산에 의하여 파괴된다. 따라서 한 시료에서 이러한 물질과 PCDD/Fs를 동시에 분석하고자 할 경우 적합하

지 않다. 또한 지질 등에 함유된 방해물질의 농도가 높은 시료는 같은 작업을 수 십번 반복하여야 하므로 많은 황산, 시간 및 노력을 필요로 한다. 또한 황산을 다량 사용함으로써 실험자의 안전에도 문제가 될 수 있다. GPC법은 비파괴법이지만 분자 크기를 이용하여 분석 대상물질과 방해물질을 분리하므로 용매를 다량 사용하는 단점뿐만 아니라 방해물질과 분자 크기가 비슷한 분석대상물질은 분리에 어려움이 따른다^{3,6,8-10)}.

SPMDs(Semi-Permeable Membrane Devices)는 Huckins¹¹⁾ 등이 처음 개발한 방법으로 저밀도 PE(low-density polyethylene, LDPE) layflat tube에 시료를 넣고 용매 중에서 투석(dialysis)시켜 시료 중에 포함되어 있는 PCDD/Fs 같은 POPs(Persistent Organic Pollutants)를 지질 등 방해물질로부터 분리해 내는 방법이다. 이러한 방법은 간편하고 경제적이며 안전하고 효율적인 것으로 알려져 있다. LDPE membrane은 약 10 Å의 pore size를 가지고 있는데, 이 pore size는 분자크기가 550 Da(Dalton) 이하인 POPs 분자는 통

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mychun@hnu.hankyong.ac.kr

과시킴고 600 Da 이상인 지질은 통과시키지 않는다. 또 LDPE membrane은 친지질성(lipophilic)이므로 친지질성인 POPs는 통과시키지만 물이나 친수성인 각종 무기이온들과 황은 통과시키지 않는다. 아울러 SPMDs는 특별하거나 비싼 장비를 필요로 하지 않으며 POPs를 파괴하지 않는 비파괴 방법에 해당한다. 따라서 PCDD/Fs 뿐만 아니라 산에 파괴되는 PAHs와 일부 난분해성 유기오염물질의 전처리에 아주 좋은 방법이다^{6,8-10,12,13}.

지금까지 SPMDs에 사용하는 LDPE layflat tube는 모두 특정 외국 회사에서 생산하는 제품만을 사용해왔다^{9,10,12,13}. 외국산은 국내산에 비하여 가격이 50 배 이상 비싸고 500 Kg 이하의 소량은 구매가 어렵다. 또 SPMDs를 이용한 투석시 LDPE film의 특성이나 투석조건에 따라 POPs 회수율에 변화가 있지만, 여기에 대한 연구는 아직 충분하지 못한 상태이다^{9,12-15}. 특히 국내산 LDPE layflat tube에 대한 연구는 전무하다^{6,8}.

본 연구는 PCDD/Fs 분석시 SPMDs를 이용하여 전처리를 할 경우 국내산 LDPE layflat tube도 사용이 가능한지의 여부를 조사하였다. 또한 사용이 가능하다면 PCDD/Fs의 회수율 향상을 위한 LDPE layflat tube의 길이, film의 두께, 투석시간, 용매 교환횟수와 시료대 투석용매의 비 등 최적 투석조건은 어떻게 설정하여야 하는가를 조사하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 재료

SPMDs의 투석에 사용한 국내산 LDPE layflat tube는 대길화학(경기 화성)에서 생산한 두께 0.05 mm, 넓이 36 mm의 제품을 사용하였다. 두께에 따른 회수율 비교에서는 두께 0.08 mm, 넓이 33 mm의 LDPE layflat tube를 사용하였다.

2.2. 투석

투석에 사용한 용매는 잔류농약급(J.T. Baker, U.S.A)을 다시 증류한 후 사용하였다. LDPE layflat tube는 적당한 크기로 잘라서 한 쪽 끝을 heating sealer로 봉인한 후 hexane으로 24시간 투석한 다음 사용하였다.

회수율 실험은 시험관에 surrogate internal standard (EDF-8999, CIL Inc.)를 일정 농도 넣고 정량적으로

LDPE layflat tube에 옮겼으며 총량은 hexane으로 4 ml로 하였다. 그 다음 LDPE layflat tube내 공기를 빼고 나머지 한 끝도 heating sealer로 밀봉하고 glass jar에 넣어 용매에 완전히 잠기도록 한 다음 뚜껑을 단단히 막고 투석하였다.

2.3. 농축 및 분석

투석된 용매는 회전증발 농축기에서 1 ml까지 농축한 후 시험관으로 정량적으로 옮겼다. 여기에 recovery internal standard(ED-5999, CIL Inc.)를 가하고 nonane으로 용매를 치환한 다음 최종부피를 50 µl까지 농축하여 시료로 사용하였으며, 시료는 HRGC/HRMS (HP 6890II/Jeol JMS-700, Japan)를 사용하여 분석하였다.

2.4. QA/QC

PCDD/Fs의 정량시 크로마토그램의 높이는 노이즈의 3배 이상인 것만 정량에 포함시켰다. 각 방법당 시료는 3개씩(triplicate) 분석하였는데 각 방법당 PCDD/Fs isotope congener의 변이계수(Coefficient of Variation)의 평균 값은 9.6%(0.5~19.82%)로 대체로 양호한 편이었다. 기타 정량 및 QA/QC는 canadian technical report of fisheries and aquatic sciences 2389 method³에 따랐다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 투석에 사용한 용매

Meadows¹²⁾ 등은 dichloromethane(DCM), hexane 및 DCM:hexane(2:8, v/v) 세 종류의 투석용매를 사용하여 ¹⁴C-2,2',5,5'-TCB에 대한 회수율과 지질 통과율에 대한 실험을 행하였다. 그 결과 회수율과 지질 통과율 모두 DCM:hexane(2:8)>hexane>DCM 순으로 높았다. DCM:hexane(2:8)이 가장 회수율이 높았지만 지질의 통과율 또한 가장 높았다. DCM은 독성이 커서 환경에 대한 부담이 크므로 SPMDs의 투석용매로는 적절하지 않다고 판단된다. Hexane은 DCM:hexane(2:8)에 비해서는 회수율이 낮지만 절대적인 평가에서는 회수율이 높은 편이며 지질의 통과율 또한 비교적 적고 DCM에 비하여 독성이 현저히 낮아 환경에 대한 부담이 적다. 따라서 SPMDs의 투석용매로는 가장 적절한 것으로 판단되어 이 번 연구에서는 hexane을 투석용매로 사용하였다.

3.2. 투석시간에 따른 회수율

아래 Fig. 1은 시료량 4 ml를 30 cm LDPE layflat tube에 넣고 hexane 400 ml로 용매 교체 없이 24시간, 48시간 및 72시간 연속으로 투석한 결과이다. 그림에서 보듯이 투석시간이 길수록 회수율이 높았는데 이것은 Meadows¹²⁾ 등이 ¹⁴C-2,2',5,5'-TCB로 연구한 결과와 동일하였다.

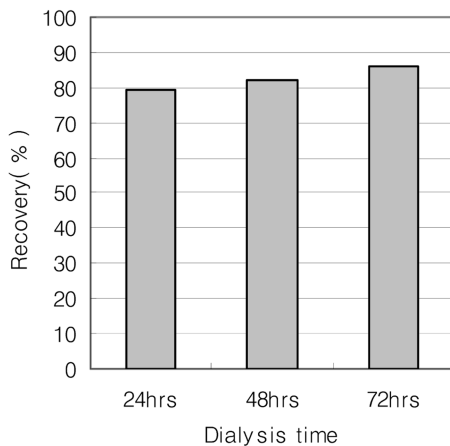


Fig. 1. Effect of different dialysis time on PCDD/Fs isotope recovery. Dialysis was performed with 400 ml hexane and 4 ml sample volume. Solvent was not replaced.

3.3. 투석시간과 횟수에 따른 회수율

아래 Fig. 2는 시료량 4 ml를 30 cm LDPE layflat tube에 넣고 hexane 400 ml로 용매를 교체해 가면서 24시간씩 1회, 2회 및 3회 시료를 투석한 다음 용매를 합하여 분석한 회수율을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 용매를 교체하는 횟수가 많을수록 회수율은 높았다. 투석용매를 1회 교체하여 총 2회 투석하였을 경우 회수율이 1회 투석했을 때보다 9.5% 증가하였다. 그러나 투석용매를 2회 더 교체하여 총 3회 투석하였을 경우는 1회 투석했을 때보다 3.8%만 증가하여 용매를 교체하는 횟수가 많을수록 회수율의 증가율은 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 투석 횟수가 증가할수록 분석대상물질이 투석되어 용매로 이동하므로 시료중 분석대상물질의 농도가 낮아져 투석효과가 감소하기 때문으로 생각된다.

3.4. LDPE layflat tube의 길이에 따른 회수율

아래 Fig. 3은 시료량 4 ml를 길이 15cm, 30cm 및 45cm인 LDPE layflat tube에 넣고 hexane 400

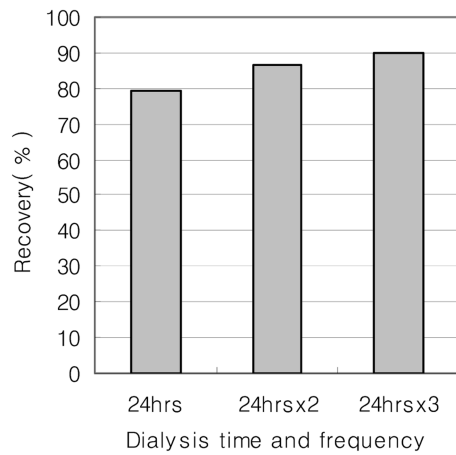


Fig. 2. Effect of different dialysis time and the number of solvent replacement on PCDD/Fs isotope recovery. Dialysis was performed with 400 ml hexane and 4 ml sample volume. Solvent was replaced every 24 hours.

ml로 24시간 투석한 회수율을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 LDPE layflat tube 길이가 길수록 회수율이 높았는데 이것은 LDPE layflat tube의 길이가 길수록 투석면적이 크기 때문으로 생각된다. 그러나 투석면적이 2배, 3배 증가하여도 회수율은 처음 면적에 비하여 평균 3.9%와 11.9% 밖에 증가하지 않았다.

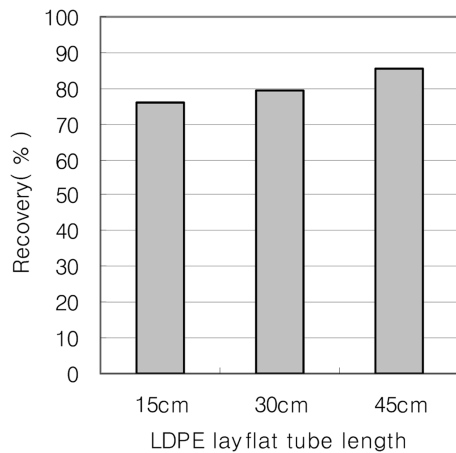


Fig. 3. Effect of different LDPE layflat tube length on PCDD/Fs isotope recovery. Dialysis was performed with 400 ml hexane and 4 ml sample volume. Solvent was not replaced.

3.5. 투석 용매량에 따른 회수율

아래 Fig. 4는 시료량 4 ml를 길이 30cm인 LDPE layflat tube에 넣고 hexane 300 ml, 400 ml 및 500

ml로 24시간 투석한 회수율을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 투석용매량이 많을수록, 즉 시료량에 비하여 투석용매량의 비율이 높을수록 회수율이 높았다. 300 ml에 비하여 400 ml는 회수율이 6.9% 높았고, 500 ml는 300 ml에 비하여 23.9% 더 높았다. PCDD/Fs의 회수율을 높이기 위해서는 LDPE layflat tube의 길이를 길게하거나 용매교체횟수를 늘리기보다 1회만 투석하더라도 투석용매량을 늘이는 것이 더 효과적임을 알 수 있었다.

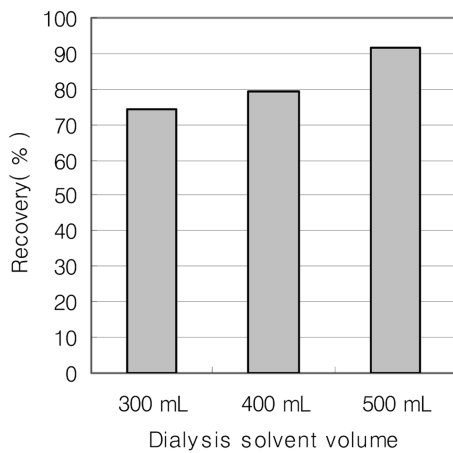


Fig. 4. Effect of different solvent volume on PCDD/Fs isotope recovery. Dialysis was performed with 4 ml sample volume. Solvent was not replaced.

3.6. LDPE layflat tube의 두께에 따른 회수율

아래 Fig. 5는 시료량 4 ml를 길이 30 cm, 두께 0.05 mm, 폭 36 mm와 길이 30 cm, 두께 0.08 mm, 폭 33 mm인 LDPE layflat tube에 넣고 hexane 400 ml로 24시간 투석한 회수율을 동일한 면적으로 환산하여 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 회수율은 LDPE layflat tube의 두께에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 그러나 0.08 mm는 너무 두꺼워 실험할 때 작업 편리성 면에서 0.05 mm가 더 편리하였다.

4. 결 론

PCDD/Fs 분석을 위하여 시료를 SPMDs로 전처리를 할 때 국내산 LDPE layflat tube와 hexane으로 투석 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

시료의 투석시간이 길수록, 투석용매의 교체 횟수가 많을수록, 시료양에 대한 투석용매량이 많을수록, LDPE layflat tube의 투석면적이 클수록 회수율이 높

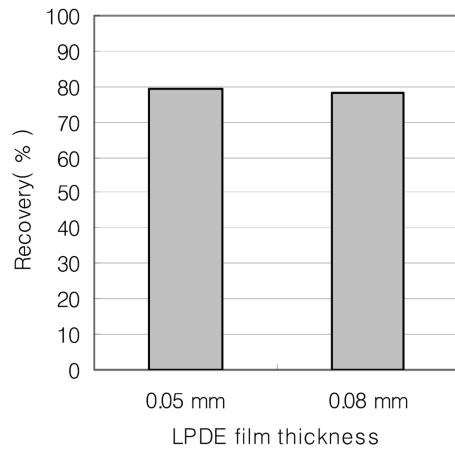


Fig. 5. Effect of different LDPE film thickness on PCDD/Fs isotope recovery. Dialysis was performed with 400 ml hexane and 4 ml sample volume. Solvent was not replaced.

았다. 그 중에서도 시료양에 대한 투석용매량의 증가율이 회수율 증가에 가장 크게 영향을 미쳤다. 그러나 LDPE film의 두께는 회수율에 별 영향을 미치지 못하였다.

이상의 결과에서 두께 0.05 mm, 길이 30 cm LDPE layflat tube에 시료 4 ml를 넣고 hexane 500 ml로 48시간 연속 투석하는 것이 용매사용량과 회수율 측면에서 가장 효율적일 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 김종국, 박상숙, 김환기. *대한환경공학회지*, 1996, 18, 1417-1428.
2. 김종국, 김환기, 조봉연. *대한환경공학회지*, 1997, 19, 569-580.
3. M. G. Ikonomou, T. L. Fraser, N. F. Crewe, M. B. Fischer, I. H. Rogers, P. J. Sather, and R. F. Lamb, *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences* 2389 2001.
4. 국립환경연구원, *내분비계 장애물질 측정분석방법*, 2002.
5. 김태욱, 천만영, *한국환경분석학회지*, 2005, 8, 13-17.
6. 천만영, 여현구, *한국환경농학회지*, 2005, 24, 280-288.
7. U. S. Environmental Protection Agency. Method 1613, 1994.
8. 천만영, *한국환경독성학회지*, 2007, 인쇄중
9. A. L. Rantalainen, N. F. Crewe and M. G. Ikonomou, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1999, 75, 1-17.
10. K. D. Wenzel, B. Vrana and A. Hubert, *Anal. Chem.*

- 2004, 76, 5503-5509.
11. J. N. Huckins, M. W. Tubergen, J. A. Lebo, R. W. Gale and T. R. Schwartz, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1990**, 73, 290-293.
 12. J. Meadows, D. Tillitt, J. Huckins and D. Schroeder, *Chemosphere*, **1993**, 26, 1993-2006.
 13. A. L. Rantalainen, Academic Dissertation for Degree of Doctor of Philosophy, Department of Chemistry, University of Jyväskylä, Finland, **2000**.
 14. B. Strandberg, P. A. Bergqvist and C. Rppe, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 526-533.
 15. P. A. Bergqvist, B. Strandberg and C. Rappe, *Chemosphere*, **1999**, 38, 933-943.