

스크리닝 분석을 위한 다이옥신류의 내부표준물질 간이하

최재원[†] · 윤병석 · 藤卷進

수돗물분석연구센터 한국수자원공사

Validation of Simplified Internal Standards for the Screening Measurement of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs)

Jaewon Choi[†], Byungseok Yoon, and Susumu Fujimaki

Water Analysis & Research Center, Kwater, San 6-2, Yeonchuk-dong, Daejeon 306-711, Korea, JEOL, Japan

Simplification of internal standards was tested using low resolution mass spectrometer (LRMS) to quantify polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) for screening. Quantitations were carried out by the accredited model using all corresponding congeners and by two simplified model using selected congeners. Furthermore, relative response factors (RRFs), instrumental limits of detection and quantification results of simplified method were compared to the data obtained by high resolution mass spectrometer. Currently, the tested models with LRMS resulted in overestimated values for the tested reference materials. However, use of simplified model using cheaper internal standard and LRMS indicated availabilities for screening level.

Key words : PCDD/F, LRMS, HRMS, internal standard

1. 서 론

일반적으로 환경중의 다이옥신류 (PCDD/Fs) 분석은 그 농도가 극미량이고 200종에 이르는 이성체의 분리, 복잡한 전처리와 정제과정을 포함하여 고감도·고정밀도 기기분석이 요구되고 있다. 기기분석에 사용되는 장비는 가스크로마토그래프-고분해능 질량분석기 (GC/HRMS)가 통상적으로 사용되며 높은 장치운영 숙련도 뿐만 아니라 높은 분석단가를 구성하는 요소이다. 또한 PCDD/Fs의 정량은 탄소동위원소를 사용한 동위원소 희석법에 기초하고 있으며, 타 동위원소에 비해 정량의 정확성이 높고, 규제하는 모든 이성체에 대응하는 동위원체가 시판되고 있어서 주로 사용되나, 가격이 비싸 분석단가 상승의 요인이 되고 있다¹⁾. 향후, 우리나라의 PCDD/Fs 분석은 환경매체별 잔류유기오염물질 (POPs)의 국내기준설정 방침²⁾에 따라 '07년 이후 분석요구가

증가할 것이 예상되며 현행과 같은 고정밀도 분석뿐 아니라 발생원의 제어 혹은 오염지역의 고농도 시료에 대한 신속한 스크리닝을 목적으로 한 측정에 대한 요구도 증가할 것으로 예상된다. 스크리닝용 간이분석법은 세계적으로 생물재료를 이용한 바이오어세이와 LRMS를 이용한 간이분석으로 대별되어 진행되고 있는 상황이며, 전자는 독성평가 (TEQ) 위주의 스크리닝, 후자는 기존 기기분석체계의 간이화를 목표로 검토가 진행되고 있다³⁻⁶⁾.

본 연구에서는 다이옥신의 분석단가 저감을 목적으로 미극성 컬럼을 장착한 GC상의 분리와 분해능 3,000의 저분해능 질량분석기 (LRMS)를 이용하여, 탄소동위원소로 라벨링한 고가의 내부표준물질의 사용종류 간이화를 검토하였다. 내부표준물질이 질량분석계에서의 반응성 (response) 또는, 감도측면에서 주변 염소 치환그룹 (homologue)을 대표할 수 있다면 PCDD/Fs

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: choijw@kwater.or.kr

측정에서 분석비용의 저감화가 가능할 것이다. 따라서 주요 공정법에 언급된 각 염소수에 대하여 최저 한 종류가 포함되어 있는 정량용 내부표준물질의 간이화를 설정하여 기존 정량체계와 비교하였고 이를 토양표준시료에 적용하여 본 분석시스템의 스크리닝 적용성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 표준물질

이세톤, 디클로로메탄, 헥산, 톨루엔 등의 유기용매 및 황산, 무수황산나트륨, 중성실리카겔, 22% 및 44% 황산실리카겔, 2% KOH 실리카겔, 10% 질산은 실리카겔, 알루미늄, 실리카겔 매장형 황성탄 등 시약은 Kanto (Japan) 및 Wako (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, Canada).

2.2. 내부표준물질의 조합

내부표준물질의 선정은 주요 공정법에서 제시된 각 염소치환체에 대응하는 17종의 ¹³C-라벨화 이성체 모두

를 내부표준물질로 사용하는 방법 (All IS), ¹³C-2378-TeCDD, ¹³C-2378-TeCDF, ¹³C-OCDD, ¹³C-OCDF만을 사용하는 방법 (48IS), ¹³C-2378-TeCDD, ¹³C-TeCDF, ¹³C-1234678-HpCDD, ¹³C-1234678-HpCDD만을 사용하는 방법 (47IS) 등, 각각의 모델에서 대응하는 관계를 설정하여 Table 1에 나타내었다.

2.3. 시료의 정제 및 전처리

본 실험의 검토시료로써 토양환경 표준시료 (NIES CRM No.21) 및 주요 공정법에서 제시된 표준물질을 이용하였다. 시료의 분석은 대기오염 공정시험법⁸⁾, JIS K 0311 및 일본 환경성의 다이옥신류 토양조사메뉴얼을 참조하였다^{9,10)}. 간단히 요약하면, 시료는 속슬렛 추출 (16시간, 64회전이상), 디충실리카겔 컬럼크로마토그래피, 황성탄혼합형실리카겔 컬럼크로마토그래피를 거쳐 정제, 분획하였다. 바닥재시료의 경우는 염산처리 후, 동일한 순서로 진행하였다.

2.4. 기기분석

PCDD/Fs의 간이측정을 위해 가스크로마토그래프/질량분석계 (GC/MS)는 Agilent 6890의 GC 및 JMS-GC mate II (JEOL)를 사용하였고, 분해능은 1,000에

Table 1. Combined sets of internal spike.

Native Congener	All IS	48IS	47IS
2378-TeCDD	¹³ C-2378-TeCDD		
12378-PeCDD	¹³ C-12378-PeCDD		
123478-HxCDD	¹³ C-123478-HxCDD	¹³ C-2378-TeCDD	¹³ C-2378-TeCDD
123678-HxCDD	¹³ C-123678-HxCDD		
123789-HxCDD	¹³ C-123789-HxCDD		
1234678-HpCDD	¹³ C-1234678-HpCDD		
OCDD	¹³ C-OCDD	¹³ C-OCDD	¹³ C-1234678-HpCDD
2378-TeCDF	¹³ C-2378-TeCDF		
12378-PeCDF	¹³ C-12378-PeCDF		
23478-PeCDF	¹³ C-23478-PeCDF		
123478-HxCDF	¹³ C-123478-HxCDF	¹³ C-2378-TeCDF	¹³ C-2378-TeCDF
123678-HxCDF	¹³ C-123678-HxCDF		
123789-HxCDF	¹³ C-123789-HxCDF		
234678-HxCDF	¹³ C-234678-HxCDF		
1234678-HpCDF	¹³ C-1234678-HpCDF		
1234789-HpCDF	¹³ C-1234789-HpCDF	¹³ C-OCDF	¹³ C-1234678-HpCDF
OCDF	¹³ C-OCDF		

Table 2. GC/LRMS conditions for screening measurement

Condition for GC (Agilent 6890, 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 LRMS (JMS-GCmate II, JEOL, 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) ⁺

서 측정하였다. 본 연구에서는 간이분석을 위한 17종의 이성체 정량을 목적으로 하였기 때문에 캐필러리컬럼은 미국성고정상을 코팅한 BPX-5 (SGE, Australia)를 이용하였다. Table 2에 기기분석의 조건을 요약하였다. 정성 및 정량은 WHO/IPCS에서 규정하는 독성등가계수 (TEF)를 갖는 2378-염소치환체만을 대상으로 실시하였다¹¹⁾. TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs는 PCB의 영향이 예상되는 M+4는 측정하지 않고, M 및 M⁺² 이온을 모니터하였다. 정제 및 정량용 내부표준물질 (LCS)는 염소별 2378 치환체를 첨가하고, 데이터 처리시 목적에 따라 적용이성체를 선택하여 계산하였다. 또한 LRMS에 의한 정량의 유효성을 비교하기 위하여 공정법에서 제시된 GC/HRMS에 의한 정량을 실시하여 비교하였다.

피크의 정성은 Ryan 등의 보고¹²⁾를 참고하였다. 면적계산 및 정량에 사용한 소프트웨어는 JEOL사의 DioK (ver. 2.01)을 사용하였다. 정량은 각 질량수마다 피크의 평균 면적치를 이용, Microsoft의 Excel에서 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상대감도계수의 비교

정량에 사용하는 상대감도계수 (relative response factor, RRF)는 공정법에서 제시하는 산출방식을 이용하여 검량선용 표준물질 cs1~cs5를 주입하여 계산하였다. 2.2에서 언급한 바와 같이 공정법, 즉 대응하는 이성체 모두를 사용하는 방법 (All IS)과 간이적인 방

법인 tetra~hexa CDD/F에 대해 ¹³C-2378-TeCDD/F로 대응하고 hepta~octa CDD/F는 ¹³C-OCDD/F로 대응하는 방법 (48IS), 그리고 hepta~octa CDD/F에 대해 ¹³C-HpCDD/F를 이용하는 산출하는 방법 (47IS) 별로 각각 계산하였으며 그 결과는 Table 3에 나타내었다.

All IS모델에서는 RRF의 범위가 이성체에 따라 0.851~1.026의 분포를 보였으며, 주요 공정법의 정도관리에서 규정하는 ±20% 범위에 존재함을 알 수 있었다¹³⁾. 한편, 간이모델인 48IS모델 및 47IS모델에서는 5염화물의 경우, All IS모델에 비해 각각 약 17% (PeCDD) 및 13% (PeCDF) 씩 감소하였으나, ±20% 이내로 나타났다. 그러나, 6염화물은 공정법의 기준범위를 16~18% (HxCDDs)와 15~24% (HxCDFs) 정도 밑도는 것으로 나타났다. 한편, 47IS모델의 경우, OCDD의 RRF는 0.921로 양호하지만, OCDF는 허용범위를 벗어나는 것으로 나타났다. 이는 질량분석계에서 내부표준물질과 정량대상물질 사이의 치환된 염소 숫자의 차이에 따른 반응성의 차이에 의한 것으로 나타났다. 한편, 변동계수 (CV %)는 각 모델에서 큰 차이를 보이지 않았으며 8염화물의 경우에만 3~5% 범위로 나타났다. 이는 OCDD와 OCDF의 정체시간이 근접하는 것과 질량분석계가 저분해능 조건이므로 두 이성체 및 각 내부표준물질의 조각이온의 상호작용에 의한 것으로 판단되었다. 오히려 7염화물을 내부표준물질로 사용한 경우, 이와 같은 영향을 제거할 수 있으므로 변동 폭이 감소하는 경향을 보였다.

Table 3. Relative response factors among internal standard model.

Congener	Monitor ion	All IS	48IS	47IS
2378-TeCDD	320/322	1.021	1.021	1.021
12378-PeCDD	354/356	0.978	0.814	0.814
123478-HxCDD	388/390	0.868	0.618	0.618
123678-HxCDD	388/390	0.851	0.620	0.620
123789-HxCDD	388/390	0.918	0.643	0.643
1234678-HpCDD	424/426	1.026	1.081	1.026
OCDD	458/460	0.969	0.969	0.921
2378-TeCDF	304/306	0.949	0.949	0.949
12378-PeCDF	340/342	0.976	0.849	0.849
23478-PeCDF	340/342	0.976	0.811	0.811
123478-HxCDF	374/376	0.956	0.654	0.654
123678-HxCDF	374/376	0.901	0.656	0.656
123789-HxCDF	374/376	0.898	0.558	0.558
234678-HxCDF	374/376	0.893	0.613	0.613
1234678-HpCDF	408/410	0.948	1.226	0.948
1234789-HpCDF	408/410	0.978	1.009	0.780
OCDF	442/444	0.913	0.913	0.707

3.2. 스크리닝을 목적으로 한 LRMS의 적용성

PCDD/Fs에 대한 저분해능 질량분석기 (LRMS)의 적용성을 검토하기 위하여 표준물질을 주입하여 산출한 장치의 검출한계 (instrumental LOD)를 All IS모델, 48IS모델, 47IS모델별로 Table 4에 요약하였다. 여기서 LRMS의 검출한계는 JIS K 0311에서 제시하는 검량선용 표준물질의 최저농도를 5회 이상 주입한 결과에서 산출한 표준편차값에 3을 곱한 결과로 표시하였다. 설정한 모델별로 4~8염화물에 대한 장치의 검출한계는 All IS모델에서 0.02~0.22 pg, 48IS모델에서 0.02~0.21 pg, 47IS모델에서 0.02~0.41 pg으로 산출되었으며, 유사한 범위에 있는 것으로 나타났다.

본 연구는 최대 분해능이 3,000이며 측정시의 분해능을 1,000으로 조정한 저분해능~중분해능급의 성능을 가진 질량분석기를 사용하였다. 따라서, 고분해능 질량분석기에서 전이성체 분리분석에 주로 사용하는 SP-2331 (또는 RTX-2330, CP-sil 88 등)과 같은 분리도가 높은 극성컬럼을 적용 시, 크로마토그램의 노이즈가 커지거나 OCDF 등, 고비점 화합물의 흡착이 용이하게 발생하여 컬럼의 열화가 일어나기 쉬운 단점이 있다.

한편, 본 연구에서 사용한 미국성 컬럼을 적용 시, 정량대상 물질인 17개의 2378-염소치환체와 타이성체와 근접하여 분리가 안되는 것이 있으며, 복수이성체의 총합으로 정량이 불가피한 경우가 한계점으로 지적되고 있다. 그러나 고농도 시료로 예상되는 샘플의 스크리닝

Table 4. Instrumental limits of detection (LRMS)

Congener	Monitor ion	All IS	48IS	47IS
2378-TeCDD	320/322	0.081	0.081	0.081
12378-PeCDD	354/356	0.072	0.080	0.080
123478-HxCDD	388/390	0.135	0.150	0.150
123678-HxCDD	388/390	0.185	0.140	0.140
123789-HxCDD	388/390	0.130	0.135	0.135
1234678-HpCDD	424/426	0.040	0.145	0.040
OCDD	458/460	0.165	0.165	0.205
2378-TeCDF	304/306	0.052	0.052	0.052
12378-PeCDF	340/342	0.066	0.051	0.051
23478-PeCDF	340/342	0.054	0.049	0.049
123478-HxCDF	374/376	0.062	0.040	0.040
123678-HxCDF	374/376	0.056	0.043	0.043
123789-HxCDF	374/376	0.080	0.083	0.083
234678-HxCDF	374/376	0.110	0.074	0.074
1234678-HpCDF	408/410	0.074	0.104	0.074
1234789-HpCDF	408/410	0.080	0.064	0.063
OCDF	442/444	0.102	0.102	0.160

을 위한 일상적인 다량분석용 모니터링과 같은 경우, 특히 LRMS를 이용한 신속분석을 통해 다량 시료의 스크리닝을 목적으로 하였을 때는 미국성컬럼의 사용이 유효한 것으로 판단되었다. 그러나 분석장치의 저분해능을 고려하면, 본 실험에서 사용한 30 m컬럼 대신 60 m컬럼을 사용한다면 정량결과에 개선이 예상된다.

3.3. 내부표준물질 모델별 정량값의 비교

본 연구에서 사용한 저분해능 GC/MS 및 설정한 내부표준물질의 간이모델에 의한 분석방법 (All IS, 48IS, 47IS)의 적용성을 검토하기 위해 토양환경 표준시료 (NIES CRM No.21)를 이용하여 전처리 및 기기분석 후, 동일 분석결과에 대하여 내부표준물질의 모델별로 계산한 건중량당 정량결과 (총농도 및 TEQ농도)를 Table 5에 비교하였다. 15종의 내부표준물질을 사용한 All IS는 PCDD/Fs의 TEQ농도는 118 pg-TEQ/g이었다. 한편, ¹³C-2378-TeCDD, ¹³C-TeCDF, ¹³C-OCDD, ¹³C-OCDF만을 사용하여 정량한 48IS 모델의 농도는 128 pg-TEQ/g로 8% 상승하였고, ¹³C-2378-TeCDD, ¹³C-TeCDF, ¹³C-1234678-HpCDD, ¹³C-1234678-HpCDD만을 사용한 정량한 47IS모델은 139 pg-TEQ/g로 17% 증가한 것으로 나타났다. TEQ의 측면에서 평가할 때, 48IS 모델은 All IS에 비하여 5염화물 및 6염화물은 과대평가, 7염화물은 과소평가되는 것으로 나타났으며, 특히 HpCDD는 74% 정도 감소하였으나, 독성등가

Table 5. Concentrations among selective internal standard model (LRMS)

Congener	TEF (WHO1997)	All IS		48IS		47IS	
		Conc.	TEQ	Conc.	TEQ	Conc.	TEQ
2378-TeCDD	1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
12378-PeCDD	1	44.5	44.5	49.5	49.5	49.5	49.5
123478-HxCDD	0.1	52	5.2	65	6.5	65	6.5
123678-HxCDD	0.1	120	12	150	15	150	15
123789-HxCDD	0.1	130	13	160	16	160	16
1234678-HpCDD	0.01	1000	10	355	3.6	1000	10
OCDD	0.0001	7150	0.7	7150	0.7	42000	4.2
2378-TeCDF	0.1	6.1	0.6	6.05	0.6	6.1	0.6
12378-PeCDF	0.05	10.5	0.5	13	0.6	13	0.6
23478-PeCDF	0.5	15.5	7.8	18	9.1	18	9.1
123478-HxCDF	0.1	51	5.1	60.5	6.1	60.5	6.1
123678-HxCDF	0.1	33	3.3	40	4	40	4
123789-HxCDF	0.1	7.3	0.7	8.5	0.9	8.6	0.9
234678-HxCDF	0.1	52.5	5.3	64.5	6.5	64.5	6.5
1234678-HpCDF	0.01	435	4.4	410	4.1	435	4.4
1234789-HpCDF	0.01	75	0.8	61	0.6	64	0.6
OCDF	0.0001	1400	0.1	1400	0.1	2950	0.3
PCDDs		8501	90	7934	96	43429	106
PCDFs		2086	28	2082	33	3660	33
PCDD/Fs		10587	118	10016	128	47089	139

계수 (toxicity equivalent factor, TEF)가 낮은 관계로 전체 농도에 미치는 영향은 미미하였다. 47IS 모델은 All IS에 비하여 특히 8염화물의 과대평가가 뚜렷하였으며, OCDD의 경우는 5.87%나 상승하였다.

다음은 위 결과를 공정법에 준하여 고분해능 질량분석기 (HRMS)로 분석·처리한 데이터와 PCDDs 및 PCDFs별로 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 공정법 분석체계를 사용한 분석결과, TEQ 분포는 PCDDs 66 pg-TEQ/g, PCDFs 24 pg-TEQ/g (PCDD/Fs 90 pg-

TEQ/g)로 산출되었다. 따라서, 본 연구에서 검토한 내부표준물질의 간이화 모델의 정량값과의 비교 시, 각각 133% (All IS), 144% (48IS), 156% (47IS)씩 초과하는 것으로 나타났으며, 특히 PCDDs의 과대평가 경향이 큰 것으로 평가되었다.

4. 결 론

이상과 같이 고농도 환경시료의 저가 스크리닝을 위한 LRMS에 의한 측정 및 내부표준물질의 간이화를 모델별로 검토한 결과, 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1. 상대감도계수 (RRF)를 간이화 모델별로 비교한 결과, All IS모델에서는 RRF의 범위가 주요 공정법의 정도관리에서 규정하는 ±20% 범위에 존재하였으나, 간이모델인 48IS모델은 HxCDDs에서 16~18%와 HxCDFs에서 15~24% 정도로 낮았으며, 47IS모델의 경우는 OCDF가 허용범위를 약간 벗어나는 것으로 나타났다. 이는 질량분석계에서 내부표준물질과 정량대상 물질 사이의 치환된 염소 숫자의 차이에 따른 반응성의 차이에 의한 것으로 나타났다.

2. JIS K 0311에서 제시하는 규격에 의해 LRMS의 검출한계를 산출한 결과, All IS, 48IS, 47IS모델에서

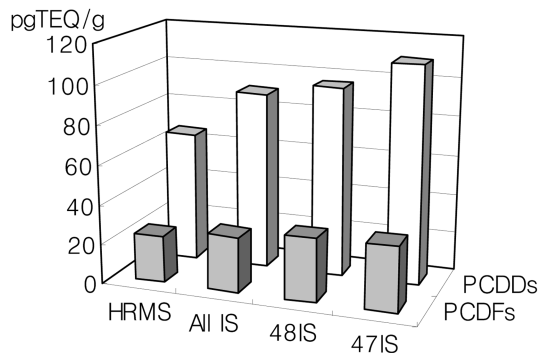


Fig. 1. Relative TEQs between HRMS and LRMS by three internal standard model.

0.02~0.41 pg으로 유사한 범위에 있는 것으로 나타났다. 또한 LRMS에서는 SP-2331과 같은 극성컬럼 사용 시, 열화 및 피크의 분리도 및 분석비용에 있어서 HRMS의 장점을 유지하기 어려우므로 30~60 m의 미극성 컬럼의 사용이 효과적일 것으로 판단되었다.

3. 토양환경 표준시료 (NIES CRM No.21)를 이용하여 전처리 및 기기분석 후, 동일 분석결과에 대해 내부 표준물질의 3개 모델별로 정량한 결과를 비교하면 동족체에 따라 과대 혹은 과소평가하는 경향이 나타났으며, 특히 고염화물에서 간이모델의 사용으로 인한 정량성의 신뢰도가 떨어질 가능성이 높은 점이 시사되었다.

4. 본 실험에서 설정한 내부표준물질 간이화 모델의 조합 및 LRMS 측정을 통한 분석체계를 토양시료에 적용한 결과, HRMS로 정량한 결과값에 비하여 대부분의 모델에서 TEQ 범위를 30% 이상 상회하는 것으로 나타났다. 이는 공정법의 분석체계에 비하여 LRMS와 사용한 캐필러리 컬럼의 선택성 저하가 주 원인으로 판단된다. 그러나 기준치의 2배 이상을 초과하는 농도 시료에 대한 스크리닝과 같은 한정적 범위에서 적용 가능할 것으로 판단되었다.

5. PCDD/Fs 측정을 위한 기본적 기기분석법은 HRMS를 사용하는 것으로 정해져 있으나, 향후의 분석시장의 확장추세 등을 고려하면 발생원 등 고농도 환경시료에 대해서는 전처리 방법의 개선 또는 기기의 감도개선을 통해 보다 저가의 비용으로 분석 가능성을 검토하는 것이 필요하다. HRMS이외의 저분해능 분석장비는 사중극자 질량분석기, 이온트랩형 질량분석기 등이 시험적으로 검토되고 있으나 아직까지 최소 10배 이상의 감도차이, 선택성 등에 있어서 미량의 PCDD/Fs를 측정하는 데는 한계가 있다. 따라서 향후 LRMS에 의한 환경 측정데이터의 축적 및 다양한 시료에 대한 추가적 검증이 필요하다.

참고문헌

1. 伊藤裕康, ダイオキシン類の簡易測定技術とその開況, 資源環境對策, 2001, 37(9), 23-27.
2. 다이옥신 등 잔류성유기오염물질의 관리에 관한 특별법 제정안 입법예고, <http://www.me.go.kr/>
3. Behnisch, P. A., Biodetectors in environmental chemistry: are we at a turning point?, *Environ Int.* 2001, 27(6), 441-442.
4. Takigami, H., Sakai, S., Brouwer, A., Bio/chemical analysis of dioxin-like compounds in sediment samples from Osaka Bay, Japan. *Environ Technol.* 2005, 26(4), 459-469.
5. Kemmochi, Y., Tsutsumi, K., Futami, K., Optimization of the ionization conditions for the trace analysis of PCDD/PCDF with ion trap MS/MS. *Chemosphere.* 2002, 46(9-10), 1451-1455.
6. Helen, C., Lemasle, M., Laplanche, A., Genin, E., Determination of polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans by gas chromatography/tandem mass spectrometry and gas chromatography/triple mass spectrometry in a quadrupole ion trap. *J Mass Spectrom.* 2001, 36(5), 546-554.
7. U. S. EPA. Method 1613, Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, 1994, 1-86.
8. 대기오염공정시험방법, 동화기술, 1999, 342-359.
9. Japanese Industrial Standards Committee, JIS K 0311, Method for determination of tetra through octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins, tetra through octa-chlorinated dibenzo furans and coplanar polychlorinated biphenyls in stationary source emissions, 1999, 1-61.
10. <http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/guide.html>
11. Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X., Liem A.K., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T., Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 1998, 106(12), 775-792.
12. Ryan J.J., Henry B.S.C., Panopio L.G., Benjamin P.Y.L., Hardy J.A., Masuda Y., Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octapolychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases. *J Chromatogr.* 1991, 541, 131-183.
13. 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, 1-61.