

디스크타입 고상추출장치 및 컬럼커플링을 이용한 물시료의 PCDD/Fs 간이분석법

최재원[†] · 문부식 · 김경심 · 김정희 · 김순홍 · 백경희

한국수자원공사 수돗물분석연구센터

Fast Analytical Method of PCDD/Fs in Water by Combination of Disk Type Solid Phase Extraction and Column Coupling Chromatography

Jae-won Choi[†] · Bu-shik Moon · Kyoung-sim Kim · Jung-hee Kim · Sun-heong Kim · Kyung-hee Baek

Water Analysis & Research Center, K Water
(Received 7 April 2006, Accepted 22 June 2006)

Abstract

The analytical methods of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) for water sample with extremely low concentration was developed to extract large volume and to improve fast chromatography for clean up. Semi-automated solid phase extraction (SPE) system and column coupling chromatography using elution pump was optimized and applied to each processes of treatment plant. Results of disk type SPE indicated that this system was applicable below 40 L of aqueous sample with a flow rate of 0.08 ~ 0.2 L/min. Average recoveries of SPE using labeled sampling spike of ³⁷Cl-2,3,7,8-TCDD was 97%. Column coupling method resulted in reduced clean up time, solvent volume, increased average recoveries with constant elution rate. The combined methods were applied to the monitoring of drinking water treatment plant. Limits of detection (LOD) of each process were calculated. For example, LOD of raw and treated water ranged 0.094~0.968 pg/L and 0.028~0.364 pg/L, respectively. Combined methods of extraction and cleanup techniques provided fast analysis of PCDD/Fs with high accuracy and low LODs for water samples.

keywords : Analysis, Column coupling, Disk type solid phase extraction (SPE), Drinking water, PCDD/Fs

1. 서 론

다이옥신류(이하 PCDD/Fs)는 소각로 등 배출원 주변 뿐 아니라, 일반 환경에 극미량으로 널리 존재하는 오염물질이다. PCDD/Fs의 환경분석에 관한 적용은 배가스에서 토양, 대기 및 식품 등 다양한 매트릭스를 갖는 시료의 분석으로 확대되었으며, 고분해능 질량분석기(HRMS)의 감도향상과 함께 90년대에 비하여 한층 강화된 검출한계에 도전하는 시기를 맞게 되었다. 물리화학적 특성상 PCDD/Fs는 옥탄올/물 분배계수(log Kow)가 2,3,7,8-TCDD의 경우, 6.64로, 물에 비해 유기용매인 옥탄올에 440만배 정도의 분배력을 가지며, OCDD는 8.60으로 테트라클로로에틸렌(TCE) 보다 100~1000배 정도이다. 따라서, PCDD/Fs는 수중 환경에서 대부분 유기탄소를 골격으로 하는 입자성 물질에 결합한 형태를 가질 것으로 예상되므로, 산업배출수 등을 제외한 일반 환경수의 추출에는 많은 양의 시료를 필요로 한다. Choi 등(2005)의 검토에 따르면 GC 주입량, 농축배율과 HRMS의 감도를 고려하면 추출에 소요되는 최소 시료량은 20 L 이상 필요한 것으로 나타났으며, 일상분석용으로는 더 많은 양의 시료를 사용하게 된다.

PCDD/Fs를 비롯한 유기화합물의 액상시료의 추출에는 기존 방법으로써 대표적인 액-액 추출법(liquid-liquid extraction, LLE)이 많이 사용되었고, 최근에 카트리지 타입의 고상추출방법(solid phase extraction, SPE)이 범용화되어 있다(Nogueira et al., 2003; Gfrerer et al., 2002; Grey et al., 2002).

액-액 추출법의 경우, 시료량은 자동교반기를 사용하여도 분액여두당 시료량은 최대 2 L 정도로 제한되어 있으며, 이보다 용량이 큰 분액여두의 사용 시 많은 노동력이 발생한다. 카트리지형 SPE의 경우, 역시 시료량에 제한을 받으며 1 L를 초과하는 수질분석의 경우, 추출단계 전에 입자상 물질을 별도로 제거할 필요가 있다. 이를 개선하기 위하여 디스크형 SPE가 대두되었으며, 농약 등의 분석에 활용되고 있다(Beltran et al., 1993; Tolosa et al., 1996; Slobodnik et al., 1996). Pujadas 등(2001)은 47 mm의 Empore disk를 이용하여 빗물, 산업폐수 등의 PCDD/Fs 추출에 적용하였다.

또한 추출과정 이후의 정제 단계는 기존의 공정법이 농황산을 이용한 유기물제거, 실리카겔, 알루미늄 또는 활성탄 클린업을 거쳐 100~20 µL 이하로 농축하는 복잡하고, 장시간이 소요되며 실험자의 숙련된 분석경험을 요구하는 과정으로 구성되어 있다. 따라서 분석데이터는 전처리의 숙련도에 따라 질적인 차이가 초래되는 사례가 많았다. 근래

[†] To whom correspondence should be addressed.
choijw@kowaco.or.kr

에 PCDD/Fs 분석은 더욱 신속, 정확, 자동화된 분석 과정이 요구되는 실정이며, 최근에는 카트리지를 이용한 정제 방법이 활발히 소개되고 있다(Pirard et al., 2002; Kemmochi et al., 2002; Saito et al., 2003). 그 중에서 두 가지 종류 이상의 카트리지를 직렬로 연결하여 사용하므로써 용매와 시간을 상당히 절약하는 방법도 Kitamura 등(2004)에 의하여 소개되고 있으며, 시판제품도 용이하게 구할 수 있다.

본 연구는 추출법에서 액-액 추출법의 한계를 대체하기 위하여 시판되는 반자동화 디스크타입 SPE(90 mm ID) 추출 시스템을 검토하였고, 정제과정은 신속, 간이화를 위하여 가압식 펌프를 활용한 컬럼커플링 크로마토그래피 시스템을 검토하여 기존 분석방법을 더욱 신속하고, 정확도를 향상하는 과정으로 개선하여 환경수를 포함하는 저농도 물 시료에 적용 가능한 PCDD/Fs 분석법을 최적화하는 것을 목적으로 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약, 용매 및 표준용액

분석에 사용된 핵산 등 유기용매와 다층실리카겔 및 실리카겔 매장형 활성탄 등의 시약은 PCDD/Fs 분석용을 구입하였고, 증류수는 고순도 증류수 제조기(ELGA DV35)를 통과한 물을 PCDD/Fs 분석용 핵산으로 액-액 추출한 세정수를 공시험 등에 의해 측정에 지장이 없는 것을 확인 후, 사용하였다. 표준용액은 unlabeled 1368-TCDD와 OCDD 및 EPA 1613(1994) 규격의 검량선용, 정량용, 시린지첨가용 표준원액을 구입하였다(Wellington, Canada).

2.2. 디스크타입 고상추출기, 컬럼 커플링 시스템

반자동화식 디스크타입 고상추출시스템(SPE)은 GL science (Japan)의 제품을 검토하였다. 이 시스템은 직경 90 mm의 디스크를 사용하도록 되어 있고, 최대 유속은 200 mL/min로, 기존의 카트리지형 SPE보다 빠른 유속을 가진다. 또한 상부에 밀폐형 덮개를 두어 펌프로 감압한 이후에 다량의 시료가 자동 여과되는 잇점을 가지고 있다. 디스크의 상부에는 GF 필터를 장착하여 입자상 물질을 제거하게 되어 있어, 여과 시에 발생하는 막힘 현상을 일차적으로 제어할 수 있도록 되어 있다. 흡착디스크는 3M(USA)의 octadecyl (C18)을 사용하였고, SPE 시스템에 적합한 사양(90 mm ID, 0.5 mm thick, capacity 70 mg)을 선정하였다(Fig. 1).

추출물 정제의 신속·간이화에 관한 검토는 기존의 컬럼 외에 다층실리카겔 컬럼(GL science, Japan)과 활성탄 컬럼을 카트리지로 연결하는 컬럼커플링 방법을 검토하였고, 가압 펌프로 유속을 조절하였다. 활성탄 카트리지는 Wako (Japan)의 PCDD/Fs 분석용 활성탄 매장형 실리카겔과 Varian(USA)의 Bond Elute reservoir(3 mL)를 이용하여 0.3 g 용량으로 제작하였다. 가압 펌프는 GL science(Japan)의 DAC 695를 사용하였으며, 유속 범위는 0.1~5 mL/min이고, 정제 시의 유속은 2.5 mL/min으로 고정하였다.

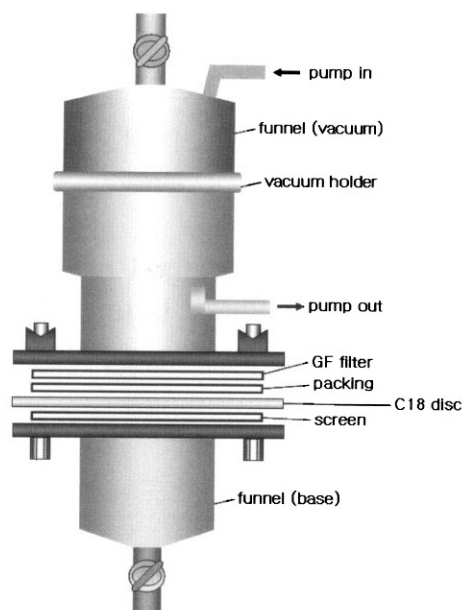


Fig. 1. Semi-automated solid phase extraction system.

2.3. 각 단계별 검토조건

2.3.1. 추출법의 비교

반자동화식 디스크타입 SPE는 기존의 추출법인 액-액 추출법과 회수율 및 추출편의성을 비교하였다. 시료는 20 L 증류수 3개씩을 준비하고, PCDD/F 표준품은 동위원소로서 배가스 분석에서 샘플링용 표준물질로 사용하는 ³⁷Cl-2,3,7,8-TCDD를 추출전 디스크에 첨가하였고, 정량 및 회수율 계산을 위해 15종의 내부표준물질을 정제단계 전에 첨가하였다. 또한 추출 및 전처리시 동위원소와의 거동 비교를 위해 1,3,6,8-TCDD 및 OCDD를 첨가하였다. 각 첨가량은 1 ng이었고, 1 mL의 메탄올에 희석하여 첨가하였다. SPE 추출은 디스크의 세정 및 흡착 활성화를 위해 톨루엔, 핵산, 메탄올, 증류수의 순서로 5 mL씩 용출 후 시료를 여과하였으며, 유속의 범위는 150-180 mL/min이었다. 액-액 추출법은 5개의 분액여두에, 상기와 동일한 표준물질을 분취하여 첨가하였으며, 디클로로메탄을 사용하여, 시료 500 mL 당 50 mL를 사용하여 20분 자동교반, 10분 정지의 순서로 2회씩 실시하였다.

2.3.2. 정제방법의 비교

전처리 과정은 컬럼커플링 방법을 기존의 컬럼 크로마토그래피(황산처리 후, 실리카겔컬럼, 활성탄컬럼)와 비교하였다. 컬럼커플링의 크로마토그래피 순서는 1) 다층실리카겔 카트리지의 컨디셔닝(핵산 150 mL) 후, 활성탄 카트리지와 연결, 시료를 도입하고 핵산 180 mL로 용출한다. 2) 다층실리카겔 카트리지를 분리·제거하고 활성탄 컬럼을 톨루엔 200 mL로 용출한다(Fig. 2). 비교용 시료는 저농도의 배가스 추출물을 사용하였고, 1 ng의 정량용 내부표준물질을 첨가하여 이성체별 회수율 및 농도를 비교하였다. 본 실험은 각 컬럼 당 2회씩 실시하였다. 본 결과의 비교를 통해, 이후의 분석법 검증용 물시료의 정제에는 컬럼 커플링 방법을 적용하였다.

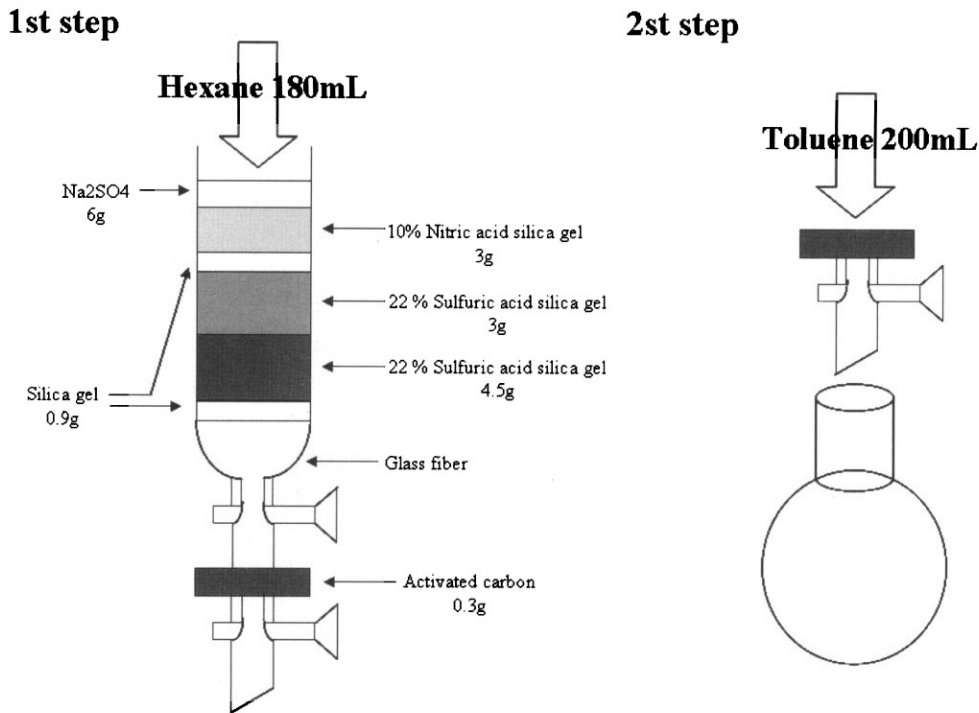


Fig. 2. Flow of tandem chromatography for PCDD/Fs using column coupling.

2.3.3. 시료채수

정립한 PCDD/Fs 분석법의 시료에 대한 검증을 위해 정수장의 공정별 채수를 실시하였다. 원수, 응집후 침전수, 여과수 및 정수에 대해 각각 40 L를 스테인레스 용기에 채수하여 실험실로 운반하였다. 시료는 추출전까지 4°C의 냉장실에 보관하였다.

2.4. 화학분석

2.4.1. 추출 후 시료의 전처리

SPE는 추출 후, 톨루엔을 이용한 속슬렛 추출(24시간), 감압농축을 진행하고 헥산으로 치환하였다. 액-액 추출법은 추출 후에 무수황산나트륨으로 탈수과정을 거쳐 감압농축하였으며, 각각 2 mL까지 농축하였다. 그 이후의 정제과정

은 동일한 방법으로 진행하였다.

2.4.2. 기기분석

최종 시료는 가스크로마토그래프/고분해능 질량분석기(GC/HRMS)를 이용하여 정성·정량을 수행하였으며 각 부분별 설정 사항은 Table 1과 같다. 기기분석 후, 검출된 선택이온은 면적비, 체류시간, 질량교정용 표준물질의 상태 등을 EPA 1613(1994)의 절차를 참고로 확인하였다. 확인한 선택이온에 대하여 동위원소희석법으로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 액-액 추출법과 디스크타입 고상추출법의 비교결과

Table 1. HRGC-HRMS conditions

| Condition for HRGC (Trace GC2000, Thermo, Germany) | |
|---|---|
| GC capillary column | |
| PCDD/Fs: SP-2331 (Supelco. Ltd.), 60 m × 0.25 mm I.d., 0.2 μm film thickness | |
| Ramp of oven temp. | |
| Injection port temp.: (255°C) | |
| PCDD/Fs: 120°C(3 min)→(20°C min ⁻¹)→220°C(0 min)→(2.0°C min ⁻¹)→260°C(28 min) | |
| Injection mode : Splitless mode | |
| Carrier gas : high-purity helium, above 99.9999% | |
| Gas flow mode: constant flow (1.2 mL min ⁻¹) | |
| Condition for HRMS (Finnigan MAT95XP, Thermo, Germany) | |
| Ionizing current: 0.5 mA | Accelerating voltage: 5.0 kV |
| Ionizing energy: 42 eV | Ion multiplier voltage: 1.83 kV |
| Ion source temp.: 255°C | Resolution: R > 10,000 (10% valley) |
| Measurement of mass: selected ion monitor(SIM) using perfluorokerosene(PFK) | |
| [¹² C ₁₂]-and [¹³ C ₁₂]-TCDD/F, PeCDD | M ⁺ , (M+2) ⁺ |
| [¹² C ₁₂]-and [¹³ C ₁₂]-PeCDF, Hx-OCDD/F | (M+2) ⁻ , (M+4) ⁻ |

액-액 추출법과 SPE 방법의 회수율, 평균치 및 상대표준편차를 Table 2에 요약하였다. 샘플링 스파이크로서 첨가한 ^{37}Cl -TCDD의 회수율은 액-액 추출법 및 SPE에서 각각 89.8%, 97%로 나타나 SPE의 추출 효율이 상대적으로 높았다. 전체 평균은 액-액 추출법과 SPE에서 82.3%, 82.9% (PCDD)과 79.9%, 76.8%(PCDF)로써, 양 추출방법에 큰 차이가 없었으며 전체적으로 PCDF의 회수율이 공통적으로 낮은 결과를 보였다. 각 회수율의 상대표준편차는 native OCDD 15.9% 및 ^{13}C -1,2,3,7,8-PeCDD 18.6%를 비롯한 일부 ^{13}C -라벨화 내부표준물질의 이성체에서 SPE가 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 이는 액-액 추출법에 비해 SPE는 디스크로의 흡착과정과 속슬렛 추출과정이라는 두 단계를 거치면서 흡-탈착의 편차가 액-액간의 분배에 비해 상대적으로 더 크게 일어나는 것으로 추정되었다.

한편, native 이성체의 첨가 회수결과는 OCDD의 경우 차이가 없었으나, 1368-TCDD의 경우, 액-액 추출법에서 38.4%, SPE에서 77.9%로 나타나 액-액 추출법에서 현저히 저하된 것으로 나타났다. 라벨화된 내부표준인 ^{13}C -2,3,7,8-TCDD의 결과가 양호한 회수율이었음에도 native에서 급격히 감소한 원인은 염소치환위치에 의한 것으로 추정된다. 기존에 이루어진 PCDD/F의 이성체별 수용해도에 관한 실험결과에 의하면, 25°C에서 2,3,7,8-TCDD는 8~200 mg/L (Friesen et al., 1985), 1,2,3,4-TCDD는 470-630 mg/L (Shiu et al., 1988)로 동일한 염소치환 수에도 불구하고 수용해도는 큰 차이점을 보이는 것으로 밝혀졌다. 따라서 본 실험에

사용한 1368-TCDD도 1234-TCDD와 유사한 구조적 불안정성으로 인해 수용해도가 높은 것으로 추정되며, 액-액 추출법에서 저하된 회수 결과를 나타낸 것으로 판단되었다. 비록 이들 이성체는 독성이 인정되지 않아 규제대상에 포함되지 않지만, 이와 같은 물리화학적 특성을 고려한다면, 많은 종류의 이성체를 모니터링할 경우 액-액 추출법에 비해 SPE의 사용이 정도관리 측면에서 적합할 것으로 판단된다.

양 추출법으로 20 L의 시료에 대해 분석 시, 산출한 시료의 검출한계 범위는 Fig. 3과 같이 나타났다. 23478-PeCDF가 0.04~0.06 pg/L로 가장 낮은 검출한계를 보였으며, OCDD는 0.55-0.694 pg/L로 가장 높은 분포를 나타내었다. 3회 평균값은 액-액 추출법에 비하여 SPE의 검출한계가 다소 낮은 것으로 나타났으나, 시료수의 제한으로 통계적인 유의성은 고려되지 않았다. 하천수, 산업폐수 등의 유기물질을 다량으로 포함하는 시료를 이용하여 비교한다면, 이러한 시료의 추출시에 액-액 추출법의 단점인 예멸전 현상이 발생하므로 두 방법사이의 검출한계에 좀 더 비교 가능한 결과가 도출될 가능성이 있을 것이다.

Table 3에 본 실험에서 사용한 액-액 추출법과 반자동화 SPE의 장단점을 비교하였다. 추출시간은 액-액 추출법의 경우, 자동교반기를 연속하여 사용하더라도 공시료를 포함한 6개 시료를 추출하는데 40여 시간이 소요되는 반면, 반자동화 SPE는 약 절반의 시간이 소요되는 것으로 계산되었다. SPE는 속슬렛 추출과정이 추가적으로 필요하므로 전체적인 추출시간은 양 방법에 있어서 큰 차이를 나타내지

Table 2. Recovery rates of native and labelled PCDD/Fs between LLE and SPE

| Entry identifier | LLE | | | | | SPE | | | | |
|-------------------------------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| | NO 1 | NO 2 | NO 3 | Ave. | %RSD | NO 1 | NO 2 | NO 3 | Ave. | %RSD |
| 1368-TCDD* | 36.5 | 39.6 | 39.0 | 38.4 | 4.3 | 71.5 | 81.6 | 80.5 | 77.9 | 7.1 |
| OCDD* | 88.2 | 105.1 | 104.2 | 99.2 | 9.6 | 82.7 | 112.7 | 107.8 | 101.1 | 15.9 |
| ^{37}Cl -2378-TCDD** | 88.2 | 89.3 | 91.9 | 89.8 | 2.1 | 94.3 | 98.6 | 98.0 | 97.0 | 2.4 |
| 13C-2378-TCDD | 84.6 | 83.9 | 81.3 | 83.3 | 2.1 | 74.5 | 76.8 | 73.9 | 75.1 | 2.0 |
| 13C-12378-PeCDD | 57.1 | 70.7 | 66.1 | 64.6 | 10.7 | 95.8 | 96.3 | 68.1 | 86.7 | 18.6 |
| 13C-123478-HxCDD | 90.5 | 92.2 | 99.5 | 94.1 | 5.1 | 85.6 | 85.6 | 91.1 | 87.4 | 3.6 |
| 13C-123678-HxCDD | 86.5 | 91.1 | 85.4 | 87.7 | 3.4 | 83.2 | 88.2 | 92.1 | 87.8 | 5.1 |
| 13C-1234678-HpCDD | 91.7 | 103.8 | 102.0 | 99.2 | 6.6 | 83.1 | 99.0 | 98.7 | 93.6 | 9.7 |
| 13C-OCDD | 56.3 | 57.9 | 57.6 | 57.3 | 1.5 | 50.9 | 52.3 | 54.1 | 52.4 | 3.1 |
| 13C-PCDDs | 79.8 | 84.1 | 83.4 | 82.3 | 4.5 | 81.1 | 85.3 | 82.3 | 82.9 | 6.6 |
| 13C-2378-TCDF | 60.1 | 66.1 | 66.7 | 64.3 | 5.7 | 50.9 | 67.6 | 64.0 | 60.8 | 14.4 |
| 13C-12378-PeCDF | 68.5 | 78.8 | 77.6 | 75.0 | 7.5 | 96.2 | 88.6 | 85.3 | 90.0 | 6.2 |
| 13C-23478-PeCDF | 64.4 | 86.7 | 81.9 | 77.7 | 15.1 | 56.3 | 75.1 | 60.9 | 64.1 | 15.3 |
| 13C-123478-HxCDF | 86.2 | 87.5 | 88.7 | 87.5 | 1.4 | 82.9 | 80.5 | 83.5 | 82.3 | 1.9 |
| 13C-123678-HxCDF | 86.6 | 88.4 | 90.2 | 88.4 | 2.0 | 85.8 | 85.6 | 88.6 | 86.7 | 1.9 |
| 13C-234678-HxCDF | 87.4 | 84.6 | 81.2 | 84.4 | 3.1 | 80.6 | 78.9 | 80.8 | 80.1 | 1.3 |
| 13C-123789-HxCDF | 77.6 | 80.5 | 78.6 | 78.9 | 3.7 | 75.9 | 73.5 | 70.1 | 73.2 | 4.0 |
| 13C-1234678-HpCDF | 82.8 | 85.2 | 89.1 | 85.7 | 1.9 | 78.8 | 81.5 | 84.4 | 81.6 | 3.4 |
| 13C-1234789-HpCDF | 76.9 | 78.2 | 76.9 | 77.3 | 3.7 | 70.2 | 72.9 | 74.8 | 72.6 | 3.2 |
| 13C-PCDFs | 76.7 | 81.8 | 81.2 | 79.9 | 4.5 | 75.3 | 78.2 | 76.9 | 76.8 | 5.3 |
| Total average | 77.8 | 82.8 | 82.2 | 80.9 | 4.5 | 77.8 | 81.3 | 79.3 | 79.5 | 5.9 |

* : unlabeled congener

** : congener used as a sampling spike

Table 3. Comparisons of merits/demerits in large volume extraction between LLE and SPE

| Item | LLE | SPE |
|--------------------------------|---|---|
| Equipments | 12 funnel (500 mL), Auto shaker | Semi-automated disc type SPE system |
| Extraction method | Shaking 20 min, Waiting 10 min, 2 times | 100-150 mL/min (flow rate) |
| Extraction time | 400 min/sample | 130-180 min/sample |
| One batch (5sample with balnk) | 2,400 min (40 hr) | 780-1,080 min (13-18 hr) |
| Following procedure | Dehydration (2 hr), evaporation | Sohxlet extraction (16 hr), evaporation |
| Solvent volume | Toluene or DCM 600 mL | 300 mL for Soxhlet |
| Labors | Relatively hard labor | Semi-automation |

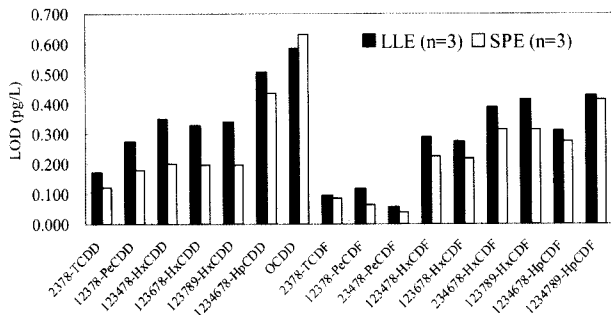


Fig. 3. Ranges of detection limits of water sample (20 L) between LLE and SPE.

않았다. 그러나, 추출작업에 필요한 노동력을 감안하면 SPE는 반자동화로 추출 중에도 다른 작업이 가능한 반면, 매 20~30분마다 실험자가 분액여두 교체작업을 필요로 하는 액-액 추출법은 훨씬 많은 노동력을 필요로 하였다. 이 과정에서 실제로는 40시간 이상의 추출시간이 소요되었다. 한편, 용매사용량을 비교했을 때, SPE-속슬렛 추출법이 액-액 추출법에 비해 약 절반의 용매만을 사용하는 것으로 나타났다.

따라서, 회수율을 감안한 추출효율 비교 결과와 위에서 언급한 환경적 요소들을 고려하면 반자동화 disc type-SPE 방법은 액-액 추출법과 유사한 분석 결과의 제시가 가능하

고, 2 L 이상의 대용량 물시료의 일상분석을 위한 추출 방법으로서 사용 가능할 것으로 판단하였다.

3.2. 정제방법의 비교결과

사전에 농도를 측정하여 정량값의 범위를 알고 있는 저농도의 배가스 시료 추출물을 이용하여 기존의 정제방법과 본 연구에서 사용한 컬럼커플링을 이용한 정제법을 적용한 분석 결과를 Table 4에 비교하였다. 각 이성체의 농도 및 총농도는 독성등가(TEQ)로 환산하기 전의 데이터로서, 2회 반복 시험한 결과의 평균치로 표시하였다. PCDD/Fs의 총농도는 기존 방법이 1172.3 pg/g, 컬럼커플링에서 1145.3 pg/g로 서로 유사할 뿐 아니라, 1,2,3,4,7,8-HxCDD를 제외한 각 이성체별 농도도 매우 근접한 것으로 확인되었다. 이 때의 회수율은 두 방법간에 다른 경향을 나타냈다. 즉, 기존의 정제 방법에서는 OCDD를 제외한 모든 이성체의 회수율은 평균치에 근접한 일정한 회수경향을 보였다. 반면, 컬럼커플링 방법의 회수율에서는 평균치는 상대적으로 높았으나, 이성체간의 차이가 큰 편이었다. 이러한 원인은 직렬 컬럼의 특성상 손실이 발생할 가능성은 적으나 최종 단계인 활성탄 컬럼에서의 흡착 정도가 일정하지 않았음에 기인한 것으로 판단되었다. 그럼에도 본 연구에서 사용한 조합은 공정법의

Table 4. Concentrations and recovery rates between clean up methods

| Congener | Conventional (n=2) | | Column Coupling (n=2) | |
|---------------|--------------------|-------|-----------------------|-------|
| | Conc. (pg/g) | Rec % | Conc. (pg/g) | Rec % |
| 2378-TCDD | 2.1 | 78.0 | 2.5 | 102.7 |
| 12378-PeCDD | 7.8 | 72.7 | 7.6 | 83.4 |
| 123478-HxCDD | 6.3 | 79.7 | 11.5 | 110.4 |
| 123678-HxCDD | 66.2 | 81.1 | 63.0 | 113.0 |
| 123789-HxCDD | 38.3 | - | 31.3 | - |
| 1234678-HpCDD | 446.0 | 76.0 | 437.1 | 103.0 |
| OCDD | 450.2 | 107.4 | 451.3 | 107.4 |
| 2378-TCDF | 7.3 | 82.9 | 5.6 | 74.4 |
| 12378-PeCDF | 19.3 | 76.4 | 16.2 | 92.8 |
| 23478-PeCDF | 9.9 | 94.1 | 7.9 | 67.1 |
| 123478-HxCDF | 24.6 | 78.7 | 17.5 | 115.7 |
| 123678-HxCDF | 16.3 | 82.3 | 15.7 | 113.3 |
| 123789-HxCDF | ND | 78.1 | ND | 115.7 |
| 234678-HxCDF | 17.8 | 80.1 | 16.3 | 101.6 |
| 1234678-HpCDF | 34.7 | 72.9 | 35.3 | 103.1 |
| 1234789-HpCDF | 8.2 | 71.7 | 7.2 | 103.1 |
| OCDF | 19.5 | - | 19.3 | - |
| PCDD/Fs | 1172.3 | 80.8 | 1145.3 | 100.5 |

QA/QC 조건을 만족하였고 분석시간 단축, 용매사용량의 절감 효과가 큰 점 등, 많은 잇점이 제시되었다.

한편, 두 정제 방법간의 용매사용량, 전처리 시간 및 기타 요소를 Table 5에 요약하였다. 공시료 1개를 포함한 6개 시료 정제 시, 컬럼커플링의 유기용매 사용량이 더 적은 것으로 나타났다. 활성탄매장형 실리카겔의 사용량은 0.3 g임에도 충분한 정제 효과가 있는 것으로 확인되었다. 정제시간의 비교에서도 시료당 시간단축의 효과가 큰 것으로 나타났다. 더욱이, 본 정제 방법에서는 가압펌프를 사용하므로 용출개시에서 종료까지 일정한 유속을 유지하여 숙련된 분석자가 아니더라도 전처리 과정에 일관된 작업이 가능한 점 등, QA/QC 측면도 유리할 것으로 판단되었다.

대부분의 공정 방법에서 PCDD/Fs의 정제 방법은 황산처리, 실리카겔 컬럼정제, 알루미나 컬럼정제(또는 활성탄 컬럼정제)의 순서로 진행하도록 구성되어 있으나, 조작이 번거롭고 시간이 많이 소요되며, 다량의 유기용매를 사용하였다(대기오염공정시험방법, 1999; JIS K 0311, 1999; JIS K 0312, 2005). 본 연구에서 검토한 직렬식 컬럼커플링은 현재 국제적인 공정시험법에 등재되어 있지 않으나, 방해물질의 제거 및 높은 회수율에 관한 보고 사례들이 (Pirard et al., 2002; Kitamura et al., 2004; Kemmochi et al., 2002) 소개되고 있으므로, 향후 PCDD/Fs 분석에서 유용한 정제 방법으로 정착될 것으로 예상된다.

3.3. 정립한 분석법의 현장시료 적용 결과 및 한계점

본 연구에서 수증의 PCDD/Fs 분석을 위하여 검토한 디스크타입 고상추출법과 정제방법의 적용성을 검증하기 위해 정수장에서 공정별 채수를 실시하였다. 시료는 원수, 응집 후 침전수, 여과수 및 정수에 대해 각각 40 L를 채수하였고, 반자동화 디스크타입 SPE를 이용한 전량 추출, 컬럼커플링을 이용한 정제과정을 거쳐 최종농축액량을 30 μ L로 하여 1 μ L를 GC/HRMS에 주입하였다. 원수의 경우, 조류 등 입자성 물질이 많아 추출 단계에서 타 시료에 비해 약 2배의 시간이 소요되었으며, 일부 이성체의 크로마토그램이 방해물질의 영향을 받은 것으로 확인되어, 정제과정을 2회 실시하였다.

결과의 정량값, 회수율, signal/noise 및 시료의 검출한계 등은 PCDD/Fs 정량용 소프트웨어인 Quan Desk ver. 1.0를 이용하여 계산하였다. 공시료를 포함한 각 처리 공정별 분석결과를 Table 6에 요약하였다. 불검출의 경우, 시료별 검출한계(LOD)를 산출하여 분석법의 검출한계 이하로 표시하였고, 검출한계는 13 C-내부표준물질의 첨가량과 S/N 값 및 시료양(40 L)을 이용하여 계산하였다.

각 공정 시료별 회수율은 50~120%의 범위를 만족하였고, 공시료를 포함한 각 공정별 시료의 농도는 시료의 검출한계 이하로 나타났다. 원수를 제외한 공시료와 공정별 시료들의 검출한계가 유사한 범위로 분포한 것에서 분석 시료들은 일정한 조건에서 전처리가 진행된 것으로 판단되었다.

Table 5. Comparisons of solvent wastes, clean up time etc. for one batch (6 sample) preparation between conventional method and column coupling method

| Item | Conventional | Column coupling |
|----------------|---|---|
| Solvent volume | Hexane 3,300 mL DCM 500 mL Toluene 2,000 mL | Hexane 1,800 mL Toluene 2,000 mL |
| Clean up Time | 270 min/sample | 160 min/sample |
| Others | Manual elution rate Personal skill-dependent | Accurate elution rate Constant QA/QC |

Table 6. Results of monitoring for each process in a drinking water treatment plant

| Congener | Blank (40 L) | Raw (40 L) | Coagulation-Precipitation (40 L) | Filtration (40 L) | Treated (40 L) |
|---------------|--------------|------------|----------------------------------|-------------------|----------------|
| 2378-TCDD | <0.039 | <0.094 | <0.023 | <0.021 | <0.028 |
| 12378-PeCDD | <0.066 | <0.196 | <0.031 | <0.030 | <0.044 |
| 123478-HxCDD | <0.033 | <0.141 | <0.041 | <0.043 | <0.042 |
| 123678-HxCDD | <0.035 | <0.142 | <0.041 | <0.041 | <0.040 |
| 1234678-HpCDD | <0.140 | <0.437 | <0.099 | <0.106 | <0.127 |
| OCDD | <0.278 | <0.968 | <0.369 | <0.332 | <0.364 |
| 2378-TCDF | <0.062 | <0.172 | <0.033 | <0.033 | <0.042 |
| 12378-PeCDF | <0.033 | <0.073 | <0.021 | <0.021 | <0.023 |
| 23478-PeCDF | <0.035 | <0.086 | <0.022 | <0.021 | <0.022 |
| 123478-HxCDF | <0.071 | <0.240 | <0.080 | <0.079 | <0.078 |
| 123678-HxCDF | <0.069 | <0.229 | <0.075 | <0.080 | <0.077 |
| 234678-HxCDF | <0.095 | <0.334 | <0.105 | <0.112 | <0.113 |
| 123789-HxCDF | <0.107 | <0.369 | <0.123 | <0.106 | <0.118 |
| 1234678-HpCDF | <0.039 | <0.254 | <0.055 | <0.053 | <0.054 |
| 1234789-HpCDF | <0.071 | <0.420 | <0.104 | <0.098 | <0.099 |

원수의 검출한계는 0.094~0.968 pg/L로 나타나, 이 후의 처리공정별 시료에 비해 매우 높은 검출한계를 나타내었다. 이는 원수에 포함된 각종 매트릭스 효과로 인한 S/N값의 감소에 기인하였다. 한편, 최종 처리수의 검출한계는 0.028~0.364 pg/L의 범위였다.

한편, 디스크타입의 고상추출법을 이용한 수질시료의 PCDD/Fs 분석에 직경 47 mm의 C18 디스크를 이용하여 폐수, 빗물 및 내만의 해수 등에 적용한 사례가 보고되어 있다(Pujadas et al., 2001). 여기서 추출에 사용한 시료량은 1~10 L이며, 약 10 mL/min의 유속으로 진행하였다. 이 방법의 시료의 최저검출한계는 0.1 pg/L(PeCDF)로서, 동일 이성체에 대한 본 연구의 시료의 검출한계인 0.02 pg/L을 훨씬 상회하고 있다. 더욱이 직경이 작은 디스크를 이용한 폐수의 분석은 막힘 현상 때문에 10 L를 초과하는 시료에 적용하는 것은 일상분석에는 적합하지 않을 것으로 판단된다. Choi 등(2005)은 배출수 등을 제외한 일반 환경수질의 분석에는 주입량과 기기감도 등을 고려하여 최소 20 L가 될 것으로 이론적으로 산정하였으나, 본 결과에서 나타난 바와 같이, 실질적인 저농도 시료분석을 위하여 더 많은 시료량을 필요로 하는 것으로 나타났다. 또한 본 연구 및 예비실험을 통하여 직경 90 mm의 고상디스크를 사용하더라도, 환경수를 포함하여 시료량이 40~50 L를 초과할 경우, 추출시간이 많이 소요되는 것을 확인하였다. Kim 등(2002)은 폴리우레탄폼(PUF)을 이용하여 일본의 주요 정수장 모니터링을 실시하였으며, 요구되는 시료의 검출한계는 0.005~0.010 pg/L의 범위 또는 그 이하였다.

따라서, 정수장 또는 관말의 수돗물 등, 극히 낮은 농도가 예상되는 수질시료의 PCDD/Fs 모니터링은 요구되는 검출한계를 만족하기 위하여 대량의 시료를 추출할 필요가 있으며, SPE 이외의 추출용 여지의 사용 또는 현장형 추출법에 대한 향후 검토도 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

극히 낮은 농도가 예상되는 수종의 PCDD/Fs 분석법을 개선하기 위하여 시료의 추출방법으로 반자동화 디스크타입 고상추출장치(SPE), 추출물의 정제방법으로 컬럼커플링을 이용한 직렬카트리지 컬럼크로마토그래피를 검토하고 정수장의 처리공정별 시료에 적용한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 본 연구에서 사용된 90 mm의 대구경 디스크를 이용한 반자동화 SPE 시스템의 추출효율은 액-액 추출법과 유사하였으며 특히, 1368-TCDD와 같은 수용성이 높은 이성체의 경우, SPE의 사용이 보다 유력한 것으로 나타났다.

둘째, 반자동화 SPE는 액-액 추출법에 비하여 실험자의 노동력 감소와 용매사용량의 저감화를 기대할 수 있었다.

셋째, 컬럼커플링과 가압펌프를 이용한 추출물의 간이정제방법을 이용한 환경시료 추출물의 반복분석값은 평균농도로 기존 방법이 1172.3 pg/g, 컬럼커플링에서 1145.3 pg/g로 나타났으며, 이성체별 정량값도 근접하여 기존 방법

에 대해 재현성이 뛰어난 것으로 나타났다. 또한 가압펌프의 사용으로 일정한 용출 속도유지와 더불어 용매사용량과 처리시간이 각각 절반으로 줄어, 활용효과가 큰 것으로 나타났다.

넷째, 본 연구에서 도입한 추출 및 정제방법을 이용하여 원수를 포함한 정수장의 공정별 시료를 40 L 채수하여 분석하였다. 원수를 제외한 시료의 검출한계는 0.021~0.369 pg/L로 나타났으며, 이전에 보고된 디스크타입 추출 결과보다 낮은 것으로 확인되었고, PCDD/Fs 농도는 전 시료에서 시료의 검출한계 이하로 나타났다.

참고문헌

대기오염공정시험방법, 동화기술, pp. 342-359 (1999).

Beltran, J., López, F. J. and Hernández, F., Solid-phase Extraction of Pesticide Residues from Ground Water: Comparison between Extraction Cartridges and Extraction Discs, *Analytica Chimica Acta.*, **283**, pp. 297-303 (1993).

Choi, J. W., Lee, J. H., Kim, K. S., Kim, S. H. and Baek, K. H., Optimized Design of Dioxin Analysis for Water Sample, *J. Kor. Soc. on Water Quality*, **21**, pp. 219-229 (2005).

Friesen, K. J., Sarna, L. P. and Webster, G. R., Aqueous Solubilities of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins Determined by High Pressure Liquid Chromatography, *Chemosphere*, **14**, pp. 1267-1274 (1985).

Gfrerer, M., Wenzl, T., Quan, X., Platzer, B. and Lankmayr, E., Occurrence of Triazines in Surface and Drinking Water of Liaoning Province in Eastern China, *J. Biochemical and Biophysical Methods*, **53**, pp. 217-228 (2002).

Grey, L., Nguyen, B. and Yang, P., Liquid Chromatography - Electrospray Ionization Isotope Dilution Mass Spectrometry Analysis of Paraquat and Diquat using Conventional and Multilayer Solid-phase Extraction Cartridges, *J. Chromatogr.*, **958**, pp. 25-33 (2002).

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, pp. 1-61 (1999).

Japanese Industrial Standards Committee, JIS K 0312, Method for Determination of Tetra through Octa-chlorinated Dibenzo-p-dioxins, Tetra through Octa-chlorinated Dibenzo Furans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls in Industrial Water and Waste Water, pp. 1-58 (2005).

Kemmochi, Y., Tsutsumi, K., Arikawa, A. and Nakazawa, H., Micropore-free Surface-activated Carbon for the Analysis of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins-dibenzofurans and Non-ortho-substituted Polychlorinated Biphenyls in Environmental Samples, *J. Chromatogr. A.*, **977**, pp. 155-161 (2002).

Kim, H. K., Masaki, H., Matsumura, T., Kamei, T. and Magara, Y., Removal Efficiency and Homologue Patterns of Dioxins in Drinking Water Treatment, *Water Res.*, **36**, pp. 4861-4869 (2002).

Kitamura, K., Mochizuki, A., Choi, J. W., Takazawa, Y., Hashimoto, S., Ito, H., Fujimine, Y. and Morita, M., Optimization of a Method for Determining Dioxin in Whole

- Blood Samples Based on Solvent Extraction and Simplified Cleanup, *Analyst*, **129**, pp. 315-322 (2004).
- Nogueira, J. M. F., Sandra, T. and Sandra, P., Considerations on ultra trace analysis of carbamates in water samples, *J. Chromatogr.*, **996**, pp. 133-140 (2003).
- Pirard, C., Focant, J. F. and De, P. E., An Improved Clean-up Strategy for Simultaneous Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDD), Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF), and Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Fatty Food Samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, pp. 373-381 (2002).
- Pujadas, E., Diaz-Ferrero, J., Mart, I. R., Broto-Puig, F., Comellas, L. and Rodriguez-Larena, M. C., Application of the New C18 Speedisks to the Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Water and Effluent Samples, *Chemosphere*, **43**, pp. 449-454 (2001).
- Saito, K., Takekuma, M., Ogawa, M., Kobayashi, S., Sugawara, Y., Ishizuka, M., Nakazawa, H. and Matsuki, Y., Extraction and Cleanup Methods of Dioxins in House Dust from Two Cities in Japan using Accelerated Solvent Extraction and a Disposable Multi-layer Silica-gel Cartridge, *Chemosphere*, **53**, pp. 137-142 (2003).
- Shiu, W. Y., Doucette, W., Govas, F. A. P. C., Andren, A. and Mackay, D., Physical-chemical Properties of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, pp. 651-658 (1988).
- Slobodnik, J., Öztezkizan, Ö., Lingeman, H. and Brinkman, U. A. Th., Solid-phase Extraction of Polar Pesticides from Environmental Water Samples on Graphitized Carbon and Empore-activated Carbon Disks and On-line Coupling to Octadecyl-bonded Silica Analytical Columns, *J. Chromatogr.*, **750**, pp. 227-238 (1996).
- Tolosa, I., Readman, J. W. and Mee, L. D., Comparison of the Performance of Solid-phase Extraction Techniques in Recovering Organophosphorus and Organochlorine Compounds from Water, *J. Chromatogr.*, **725**, pp. 93-106 (1996).
- U. S. EPA., Method 1613, Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, pp. 1-86 (1994).