

다이옥신 정도 관리용 CRM 제조와 실험실간 비교평가

유병운 · 문영훈 · 김민관 · 경종대 · 장윤석 ★
포항공과대학교 환경공학부
(2003. 12. 16 접수, 2004. 2. 17 승인)

Preparation of a CRM for QA/QC in dioxin analysis and inter-laboratory study

Byeong-Woon Yu, Young-Hoon Moon, Min-Kwan Kim, Jong-Dai Kyoung and Yoon-Seok Chang★
*School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology,
Pohang, 790-784, Korea*
(Received Dec. 16, 2003, Accepted Feb. 17, 2004)

요 약 : 생활 폐기물 소각장에서 채취한 비산재를 이용하여 다이옥신 정도 관리용 인증표준물질 (CRM)을 제조하였고 이를 이용하여 실시된 실험실 간 비교 평가가 실시되었다. 채취된 비산재는 여러 번의 균질화 과정을 거쳤으며 균질성 시험은 ISO Guide 35에 따른 일원분산분석을 통해 이루어졌고 제조된 CRM에 대한 불확도 평가를 수행하였다. 각 기관의 비산재 농도값과 CRM 농도값을 비교 해 본 결과 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs)는 대부분의 기관이 CRM 에 비해 낮은 값을 보였으며 polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)는 대부분의 기관에서 높은 값을 보였다. 추출액의 경우 이성체 별로 정도의 차이는 있지만 대부분의 기관에서 평균에 가까운 값을 나타냈다.

Abstract : Dioxin CRM for QA/QC was prepared with fly ash collected from municipal waste incinerator. With that CRM inter-laboratory test was carried out. The collected fly ash was conducted several homogeneity steps including sievings and mixing. Homogeneity test and estimation of uncertainty was performed by one-way ANOVA based on ISO guide 35. Compared concentrations of fly ash of participants to CRM values, PCDDs value was lower than that of CRM in almost participants, and showed higher PCDFs concentration than that of CRM. Although there is a small difference in PCDD/Fs concentrations with congeners of extract, the result was close to mean value.

Key words : inter-laboratory test, CRM, PCDD/Fs

1. 서 론

지난 수 십 년 동안 polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins /dibenzofurans (PCDD/Fs)

과 같은 극미량 유기 염소 화합물은 환경 분석 분야에서 큰 비중을 차지하였다.^{1,6} 환경 분석 분야에서 이런 물질들의 정도 관리는 분석방법이나 분석 결과의 신뢰성을 확보 하기 위하여 인증표준물질 (certified reference materials, CRMs)을 이용한 분석 등을 통해 이루어졌다.^{7,8} ISO에서는 표준물질과 인증표준물질에 대한 정의를 다음과 같이 내 리고 있다. 표준물질 (Reference material; RM)이란 측정 기

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)54-279-2281 Fax : +82+(0)54-279-8299
E-mail : yschang@postech.ac.kr

기의 교정, 측정 방법의 평가 또는 물질에 값을 부여하는 데 사용하기 위하여 하나 이상의 특성 값이 충분히 균일하고 적절하게 확정되어 있는 물질이나 소재를 의미한다. 인증표준물질(CRMs)이란 인증서가 붙어있는 표준물질로 하나 이상의 특성 값이 그 특성 값을 나타내는 단위의 정확한 표시에 대한 소급성을 확립하는 절차에 따라 인증되고, 각 인증값에는 표기된 신뢰수준에서의 불확도가 주어진 것을 말한다.^{9,10}

ISO Guide 35 (Certification of reference materials-general and statistical)는 표준물질의 제조 및 인증을 위한 기술적 원칙에 대해 언급한 지침서이다. 이 지침서는 표준물질의 인증에 유효한 방법의 이해를 돕고, 향후에 사용자가 표준물질의 기술적 요건들을 더 규정 할 수 있도록 돕는데 그 목적을 두고 있으며 표준물질에 관련된 용어 정리, 표준물질의 제조 과정, 균질도 및 안정도 연구, 측정 불확도, 인증의 일반 원칙 등에 대해 언급하고 있다.

인증표준물질 제조의 첫 단계는 원하는 특성을 가진 시료의 선택 및 충분한 양을 확보하는 것이다. 일반적으로 비산재는 배출원의 다이옥신 배출 특성을 보여주고, 경제적으로 저렴하다는 점과 안정적이어서 표준물질 제조 및 실험실간 비교 실험에 많이 이용된다. 시료로 선택되기 위해서는 중요한 파라미터에 대한 적절한 수준의 농도, 분석될 매체와 동일하거나 유사한 매체, 충분한 안정도 등을 만족시켜야 한다. 이런 조건들이 만족되면 필요한 표준물질의 전체 시료수, 균질도, 안정도, 타당성 연구를 위해 필요한 시료의 수 등을 고려하여 전체 시료의 양을 결정한다. 다음 단계는 시료의 전처리 단계이다. 전처리 단계에는 혼합, 건조, 소분, 파쇄 및 분쇄, 그리고 필요에 따라 안정도 시험을 포함할 수 있다. 혼합은 특성값이 너무 높거나 낮을 때 시행하며 이 과정에서 입자들이 덩어리를 형성하지 않도록 주의하여야 한다. 재료들을 건조하면 덩어리들이 혼합 과정에서 사라지게 되며 이 과정에서 매체의 산화, 휘발성 물질의 감소, 건조 조건에 따른 구조 변화 등이 부수적으로 일어날 수 있으므로 유의하여야 한다.^{9,11}

인증표준물질의 제조에 있어서 가장 중요한 부분은 균질도와 안정도이다. 이론적으로 물질의 한 부분과 다른 부분 사이에 주어진 특성값이 차이가 없다면 그 물질은 완벽하게 균질되었다고 볼 수 있다. 하지만 실제로 완벽한 균질성을 지닌 물질을 제조할 수 없기 때문에 특성값의 차이가 실험적으로 탐지될 수 없다면 주어진 특성에 있어서 그 물질은 균질하다고 인정한다. 균

질도 시험은 크게 병 간 균질도 시험 (between-bottle homogeneity testing)과 병 내 균질도 시험 (within-bottle homogeneity testing)으로 이루어진다. 병 간 균질도 시험의 목적은 포장단위 간 분산을 측정하는데 그 목적이 있으며 병 내 균질도 시험의 목적은 포장 단위 내 분산 측정에 그 목적이 있다. 균질도 시험의 기본 모델은 일원분산분석(one-way ANOVA)이다. 병 간의 불확도($U_{c(bb)}$)는 병 간 균질도(S_{bb})와 측정편차(S_{meas})의 불확도로 이루어지며 아래와 같다.¹²⁻¹⁵

$$U_{c(bb)}^2 = S_{bb}^2 + S_{meas}^2$$

시험 방법의 반복성, 즉 측정편차의 불확도(S_{meas})는 MS_{within} 의 제곱근으로 아래와 같이 표현된다.

$$MS_{within} = \frac{SS_{within}}{\sum_{i=1}^a n_i - a}$$

$$SS_{within} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^{n_i} (Y_{ij} - \bar{Y})^2$$

여기서 a 는 그룹들의 수, n_i 는 그룹들의 멤버수, Y_{ij} 는 단일 측정결과, \bar{Y} 는 평균이며 SS_{within} 은 그룹내의 분산으로 볼 수 있는 총제곱합, MS_{within} 은 그룹 내 평균제곱이다. 병 간 불확도의 다른 한 부분인 병 간 균질도(S_{bb}^2), 즉 그룹 간 분산에 대해서는 다음의 표현이 사용된다.

$$S_{bb}^2 = \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n}$$

$$MS_{among} = \frac{SS_{among}}{a - 1}$$

$$SS_{among} = \sum_{i=1}^a n_i (\bar{Y}_i - \bar{\bar{Y}})^2$$

여기서 SS_{among} 은 그룹들의 수준에서의 제곱합의 표현이며, MS_{among} 은 그룹들의 평균제곱이다.

안정도는 장기안정도와 단기 안정도로 구분되며 장기 안정도는 시료 보관 수명에 따른 안정성을, 단기 안정도는 운송조건에서의 물질의 안정성을 의미한다.

지금까지 국내 환경 분야의 정도 관리는 정부 각 기

관들에 의해 여러물질에 대해 이루어지고 있으나 다이옥신과 같은 극미량 물질에 대해서는 CRM을 이용한 정부 차원의 정도 관리가 이루어 지지 않고 있는 실정이며, 공인분석 기관간의 비교 실험이 내부적으로 이루어지고 있다. 이에 본 연구에서는 국내 생활폐기물 소각장에서 배출되는 비산재로 제조한 CRM을 이용하여 각 기관의 분석 농도값과 비교 분석을 통한 정도관리에 목적을 두고 있다.

2. 실험 및 방법

2.1 시료 준비

생활 폐기물 소각장에서 배출되는 비산재 20 kg을 채취하여 대형 균질화기를 이용하여 1차 균질을 하였다. 그 후 입경 1 mm 이하의 입자를 체를 이용하여 선별하였으며 그 중 3 kg을 선택하여 다시 입경 0.8 mm 체를 이용하여 최종적으로 선별된 2 kg이 CRM 제조에 이용되었다. 그 후 Jar-tester를 이용하여 12 시간 동안 균질 하였으며, 이 중 600 g을 선택하여 Tubular mixer를 이용하여 4시간 동안 추가 균질화 과정을 실시하였다. 균질화 과정을 끝낸 비산재 5 g을 정량 하여 갈색 병에 담았으며 그 수는 총 100개로 하였다. 실험실 간 비교실험에 이용된 시료는 이 중 무작위로 선택된 8개 시료가 이용되었으며, 아울러 CRM 추출액 10 mL가 저농도 정도관리 시료로 배포되었다.

2.2 균질도 시험

균질도 시험은 병 간 균질도 시험에 대해서 이루어졌다. 병 내 균질도 연구는 중요한 변동이 있을 경우에 병 간 균질도 시험에 추가로 실시된다. 일반적으로 인 증표준물질의 최소 양은 균질도 연구에서 불확도를 구할 수준이 되어야 하며, 전체 수량은 불확도 및 안정도 시험을 고려하여 제조되어야 한다. 균질도 시험을 위해서는 시료가 불규칙하게 선택되어야 하며 그 개수는 $3 \times (\text{전체 개수})/3$ 이며, 최소 10개 시료 이상이 요구된다.¹⁶ 본 연구에서 균질도 시험은 병 간 균질도에 대해 2 차례에 걸쳐 실시하였다. 첫 번째 시험에서는 12개 시료에 대해 추출 전에 염산 처리를 하지 않고 시행하였으며, 두 번째 시험에서는 24개 시료에 대해 추출 전 염산 처리를 실시하였다. 1 g 또는 0.5 g의 비산재를 톨루엔을 이용하여 속슬랫 추출하였으며, 황산 처리 실리카겔 컬럼, 알루미늄 칼럼 등 정제 과정을 거친 후 고

분해능 가스/질량 분석기(HRGC/MS)를 이용하여 분석하였다. ISO Guide 35에 제시된 균질도 시험 방법인 일원분산분석(one way ANOVA-test)에 따라 균질도 시험을 한 결과 각 이성체에 따른 균질성 결과가 상의하지 않음을 확인할 수 있었다.

2.3 시료 간 불확도 계산

시료 간 불확도 계산을 하기 위해서는 먼저 one-way ANOVA (일원분산분석)이 먼저 이루어져야 한다. one-way ANOVA를 통해 균질도가 검증이 되어야 불확도 계산을 시행 할 수 있으며 시료 간 불확도 계산에 필요한 병 간 균질도 (S_{bb})와 측정편차 (S_{meas})의 불확도를 ANOVA를 통해 쉽게 구할 수 있기 때문이다. 다음은 2,3,4,7,8-PeCDF에 대한 불확도 계산 과정을 나타낸 것이다.

Table 1. The result of ANOVA of 2,3,4,7,8-PeCDF

Source of variation	SS	MS	F ratio	P-value	Fcrit
Between groups	11030.37	3676.8	1.81	0.16	3.10
Within groups	38941.13	1947.1			
Total	49971.49				

여기서 ‘SS’ 열은 제곱합을, ‘MS’ 열은 평균 제곱을 의미하며 이들은 분산 계산의 기초가 된다. F-검정은 균질성 결과가 유의하지 않다는 것을 나타내고 있다. ($F < F_{crit}$, $\alpha=5\%$ 에서 기각치(critical value)). 앞에서 설명한 대로 병 간의 불확도 ($U_{c(bb)}$)는 병 간 균질도 (S_{bb})와 측정편차 (S_{meas})의 불확도로 이루어진다.

$$\begin{aligned}
 U_{c(bb)}^2 &= S_{bb}^2 + S_{meas}^2 \\
 &= (MS_{within} - MS_{among})/n + MS_{within} \\
 &= 288.3 + 1947.1 \\
 &= 2235.4
 \end{aligned}$$

따라서 2,3,4,7,8-PeCDF에 대한 불확도는 47.3 pg/g이며, 이와 같은 방식으로 17가지 2,3,7,8 치환 이성체에 대해 불확도를 계산하였다.

3. 결 과

3.1 실험실 비교 분석 결과

실험실 비교 분석 실험에는 총 8개 다이옥신 분석 공인기관이 참가하였다. 모든 시료는 추출 전에 비산제의 구조를 개방하기 위해 염산 처리를 실시하였다. 염산 처리한 비산제는 중화과정을 거친 후 아세톤 등을 이용하여 수분을 제거하였으며, 톨루엔으로 속실험 추출하였다. 정제 과정은 모든 기관에서 실리카 컬럼과 알루미나 컬럼을 행하였으며 정량은 고분해능 가스질량 분석기에서 이루어졌다. 각 기관들의 추출 방법 정제 방법 및 기기분석 조건을 Table 2에 나타내었다.

8개 기관의 비산제의 PCDD/Fs의 농도 범위는 150,736.0~194,189.3 pg/g (3508.0~4637.8 pg-TEQ/g)이었으며 평균 농도는 165,916.7 pg/g (3842.9 pg-TEQ/g)이었다. 추출액의 농도 범위는 228.6~402.9 pg/mL (7.2~9.8 pg-TEQ/mL)이며 평균 농도는 341.5 pg/mL (8.6 pg-TEQ/mL)이었다. 각 기관의 비산제 분석 결과는 상대 표준 편차가 9.0%로 이전에 CRM을 사용하지 않았던 2 차례의 실험실 비교 실험 결과(30.2%, 75.6%)와 비교해 보았을 때 각 실험실의 분석 결과 범위가 상당히 좁아졌음을 확인할 수 있었다. 각 기관의 비산제의

PCDD/Fs의 TEQ 농도값을 각각 Table 3에 나타내었으며 CRM의 농도값은 불확도와 함께 표 Table 4에 나타났다. CRM 농도값과 각 기관들의 농도값을 비교 한 결과, 대부분 기관들의 PCDFs 농도 값이 CRM 농도값보다 높게 나왔으며 PCDDs의 경우는 반대 결과를 나타냈다 (Fig. 1). CRM의 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었다.

특히 OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD 세 이성체가 위 결과의 주 요인으로 작용하였으며, 세 이성체의 각 기관들 농도값도 폭 넓은 범위를 나타내었다. 추출액의 농도 결과는 비산제의 농도 결과와 비교해 보았을 때 비록 1개의 결과가 약간의 편차를 보였지만 대부분 기관에서 평균에 가까운 농도값을 보였다. 비산제의 경우와 마찬가지로 추출액의 결과도 OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD 같은 고염화물에서 각 기관들의 분석 값이 큰 편차를 나타내었다. 각 기관의 추출액 분석 결과를 Table 5와 Fig. 2에 나타내었다.

3.2 추출 전 염산 처리에 따른 결과 비교

대기 시료나 생체 시료 등은 추출 전에 염산 처리를 필요로 하지 않지만 비산제 같은 고체 시료는 추출의 효율을 높이기 위하여 염산 처리를 실시하는 경우가 있다.

Table 2. The information of extraction and analysis

Participant	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
Extraction	Soxhlet	Soxhlet	Soxhlet	Soxhlet	Soxhlet	Soxhlet	Soxhlet	Soxhlet
Solvent	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene
Pre-treatment	2N-HCl, 5hr	2N-HCl, 2hr	HCl	2N-HCl	2N-HCl, 3hr	HCl	HCl, 2hr	2N-HCl
Post-treatment	H2SO4	H2SO4	H2SO4	H2SO4	H2SO4	H2SO4	H2SO4	H2SO4
Silica column	Multi Layer	Multi Layer	Multi Layer	Multi Layer	Multi Layer		Neutral	Multi Layer
AlOx Column	Basic Alumina	Basic Alumina	Basic Alumina	Basic Alumina	Basic Alumina	Basic Alumina	Basic Alumina	Basic Alumina
GC Column	SP-2331	SP-2331	SP-2331	SP-2331	SP-2331	SP-2331	SP-2331	SP-2331
GC/MS Model	Autospec Ultima	Autospec-NT	HP6890GC/JMS700	Jeol JMS-700D	Agilent 6890N /Autospec-U	HP6890GC/JMS700D	HP6890/ Autospec-U	Jeol JMS-700D
Resolution	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
S/N Ratio	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Analysis Method	EPA 1613	EPA 1613/8290	EPA 1613	modified EPA 1613	Analysis Method of EDs	Korean Standard Method	EPA 1613	Korean Standard Method

Table 3. TEQ concentrations of PCDD/Fs of fly ash

	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	Avg.
2,3,7,8-TCDF	60.7	63.9	71.5	58.5	68.6	63.7	90.7	61.3	67.4
1,2,3,7,8-PeCDF	79.2	40.5	47.6	96.0	91.7	98.2	52.5	45.9	69.0
2,3,4,7,8-PeCDF	738.1	732.0	889.5	689.0	816.2	707.6	845.1	732.0	768.7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	203.5	95.3	115.7	208.5	233.2	190.0	101.7	110.7	157.3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	225.6	213.3	262.9	217.1	246.6	218.4	238.3	240.2	233.8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	305.8	328.2	399.6	323.6	357.9	328.2	355.7	306.0	338.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	21.1	41.2	100.1	21.7	21.3	19.2	16.8	25.6	33.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	98.7	102.6	124.9	95.7	107.9	102.5	97.7	113.3	105.4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	18.9	18.6	21.0	18.5	19.3	18.7	17.5	18.3	18.9
OCDF	13.6	10.8	10.2	11.3	14.1	7.8	5.1	7.2	10.0
2,3,7,8-TCDD	255.5	260.1	285.6	216.0	269.3	233.6	255.5	288.0	258.0
1,2,3,7,8-PeCDD	366.7	362.7	512.0	318.0	369.9	330.7	301.1	400.5	370.2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	60.0	67.6	106.1	59.9	63.6	60.7	54.5	82.3	69.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	415.3	402.8	637.9	490.0	448.8	465.9	428.8	545.5	479.4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	245.9	267.7	430.2	296.7	301.5	280.5	276.6	439.8	316.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	487.4	430.2	532.1	400.7	476.5	448.3	468.5	546.7	473.8
OCDD	74.5	70.7	90.9	67.0	79.5	72.5	69.8	77.1	75.3
PCDFs	1765.3	1646.2	2043.0	1739.8	1976.6	1754.2	1821.0	1660.5	1800.8
PCDDs	1905.2	1861.8	2594.8	1848.6	2008.9	1892.2	1854.8	2369.9	2042.0
Total	3670.5	3508.0	4637.8	3588.4	3985.6	3646.4	3675.8	4030.4	3842.9

Table 4. Concentrations of PCDD/Fs of CRM

	Concentration (pg/g)		Concentration (pg-TEQ/g)	
	Avg. (n=24)	Uncertainty	Avg. (n=24)	Uncertainty
2,3,7,8-TCDF	588.1	58.4	58.8	5.8
1,2,3,7,8-PeCDF	866.0	52.9	43.3	2.6
2,3,4,7,8-PeCDF	1356.5	94.6	678.3	47.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1008.0	78.0	100.8	7.8
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2165.1	164.3	216.5	16.4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2865.8	193.2	286.6	19.3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	229.3	19.1	22.9	1.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10738.7	547.8	107.4	5.5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1665.9	108.1	16.7	1.1
OCDF	6734.0	2004.6	6.7	2.0
2,3,7,8-TCDD	275.1	22.5	275.1	22.5
1,2,3,7,8-PeCDD	777.7	48.7	388.9	24.3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	819.6	50.6	81.0	5.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5409.2	266.5	540.9	26.7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3936.1	643.0	393.6	64.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53838.8	2670.3	538.4	26.7
OCDD	76469.2	4373.2	76.5	4.4
PCDFs	28217.3	2661.1	1538.0	99.8
PCDDs	141515.6	6305.7	2294.3	122.8
Total	1697332.9	8284.8	3832.3	207.8

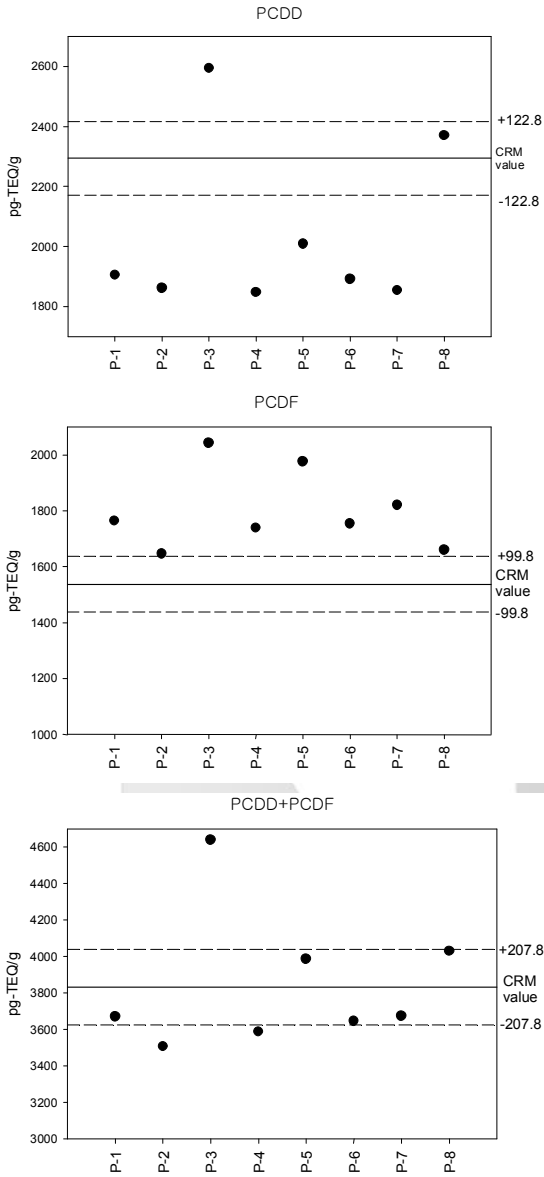


Fig. 1. Comparison of TEQ concentration of fly ash and CRM value.

염산 처리에 따른 이성체의 농도 변화와 패턴 변화를 알아보기 위해 동일한 시료를 가지고 분석을 하였다. 염산 처리실험의 데이터 수는 총 34개로 그 중 24개는 CRM의 농도 값이며 8개는 실험실 비교 실험에 참가한 기관들의 평균값이다. 염산 처리를 하지 않은 실험의 데이터 수는 총 13개로 CRM의 균질도 시험 결

과 12개와 외부 기관의 데이터 1개 값이다 그 결과 염산 처리를 한 시료의 모든 이성체의 농도 값이 염산 처리를 하지 않은 결과값에 비교하여 모든 이성체의 농도 값이 시료에 비해 1~2배 가량 높은 농도 값을 보였으며 전체 농도로는 약 2배 정도 높은 값을 나타내었다(Table 6).

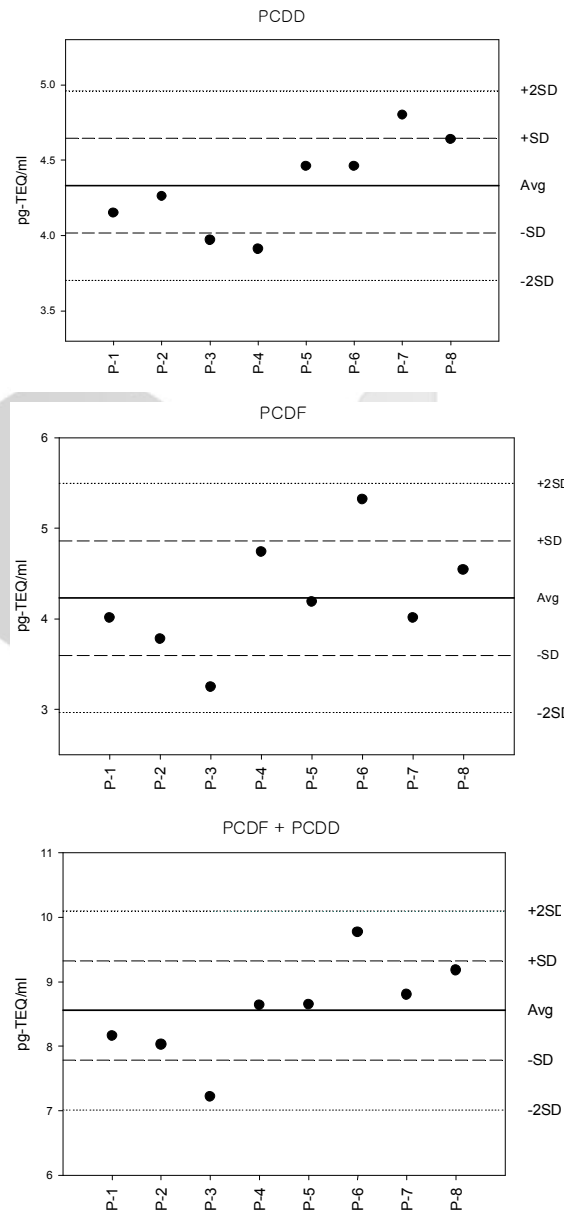


Fig. 2. Comparison of TEQ values of extract.

Table 5. TEQ concentrations of PCDD/Fs of extract

	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	Avg.
2,3,7,8-TCDF	0.16	0.17	0.11	0.13	0.17	0.18	0.20	0.16	0.16
1,2,3,7,8-PeCDF	0.17	0.09	0.08	0.24	0.18	0.28	0.11	0.13	0.16
2,3,4,7,8-PeCDF	1.58	1.69	1.51	2.35	1.69	2.40	1.76	2.23	1.90
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.41	0.22	0.21	0.34	0.46	0.61	0.25	0.30	0.35
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.50	0.50	0.35	0.65	0.54	0.61	0.50	0.59	0.53
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.78	0.71	0.58	0.61	0.79	0.88	0.87	0.72	0.74
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.08	0.08	0.20	0.06	0.04	0.04	0.00	0.07	0.07
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.27	0.23	0.16	0.28	0.25	0.27	0.25	0.29	0.25
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04
OCDF	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.00	0.01	0.03	0.02
2,3,7,8-TCDD	0.54	0.57	0.76	0.13	0.56	0.50	0.60	0.50	0.52
1,2,3,7,8-PeCDD	0.77	0.85	0.94	0.82	0.80	0.95	0.94	0.98	0.88
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.15	0.16	0.14	0.13	0.16	0.17	0.13	0.20	0.16
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.86	1.00	0.78	1.12	0.99	1.08	1.02	1.02	0.98
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.67	0.67	0.62	0.68	0.68	0.66	0.67	0.76	0.68
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.99	0.87	0.64	0.88	1.08	0.96	1.24	1.04	0.96
OCDD	0.16	0.14	0.09	0.15	0.18	0.14	0.19	0.14	0.15
PCDFs	4.01	3.78	3.25	4.74	4.19	5.32	4.01	4.54	4.23
PCDDs	4.15	4.26	3.97	3.91	4.46	4.46	4.80	4.64	4.33
Total	8.16	8.03	7.22	8.64	8.65	9.77	8.80	9.18	8.56

Table 6. PCDD/Fs concentrations with HCl treatment

	HCl treatment (pg/g)		No HCl treatment (pg/g)	
	I	II	I	II
1,2,3,7,8-PeCDF	866.0	1378.9	614.4	1128.0
2,3,4,7,8-PeCDF	1356.5	1537.4	1079.8	897.0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1008.0	1573.2	1021.1	1171.0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2165.1	2328.1	1143.1	1280.0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2866.0	2620.4	2175.4	1874.0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	229.0	1094.3	524.6	141.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10738.7	10549.8	6005.2	6858.0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1665.9	1885.5	959.1	1283.0
OCDF	6734.0	9997.5	8822.9	8085.0
2,3,7,8-TCDD	275.1	257.9	152.8	119.0
1,2,3,7,8-PeCDD	777.7	740.4	435.0	389.0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	819.6	693.4	412.8	340.0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5409.2	4794.1	2542.4	2744.0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3936.1	3161.0	1742.1	1744.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	53838.8	47389.8	22503.8	26448.0
OCDD	7469.2	75261.5	35661.5	41233.0
Total	169732.9	165916.8	86287.9	96129.0

Table 7. PCDD/Fs concentrations with and without moisture removal

	moist fly ash (pg/g)	dried fly ash (pg/g)
2,3,7,8-TCDF	464.2	588.1
1,2,3,7,8-PeCDF	650.8	866.0
2,3,4,7,8-PeCDF	1115.3	1356.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	767.8	1008.0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	373.4	2165.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1353.0	2866.0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	479.0	229.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4767.7	10738.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1378.0	1665.9
OCDF	3131.8	6734.0
2,3,7,8-TCDD	202.8	275.1
1,2,3,7,8-PeCDD	566.3	777.7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	790.3	819.6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2513.2	5409.2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2081.3	3936.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	13956.8	53838.8
OCDD	20141.6	76469.2
PCDF	14480.9	28217.2
PCDD	40252.2	141515.6
Total	54733.1	169732.9

그 이유는 염산이 비산재의 구조를 개방하여 이성체의 추출 효율이 증가되었기 때문이며, 각 이성체의 분포는 염산 처리 유무에 관계없이 비슷한 결과를 나타내었다. (Fig. 3)

일반적으로 추출 전 염산 처리를 시행하는 경우 염산 처리 후 중화 과정을 거치고 비산재를 건조한 후 추출 과정에 들어가게 된다. 이 때 비산재를 건조하는 과정에서 수분이 완전하게 제거된 경우와 그렇지 않은 경우의 PCDD/Fs의 농도 및 농도 패턴을 비교하여 보았다. 수분이 존재하는 경우의 PCDD/Fs의 농도가 수분이 제거된 경우에 비해 3배 가량 낮은 값을 보였다 (Table 7).

이성체의 농도 분포를 살펴보면 수분의 존재에 따라 분포 특성은 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 이것을 통해 추출 전 염산 처리는 추출 효율을 증가시켜 각 이성체의 농도를 증가시키지만 각 이성체의 분포 특성에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 소각장 비산재를 이용하여 국제표준 규격의 CRM을 제조하여 불확도 등을 평가하였으며, 이를 이용하여 국내 여러 기관들과 비교 평가를 실시하였다.

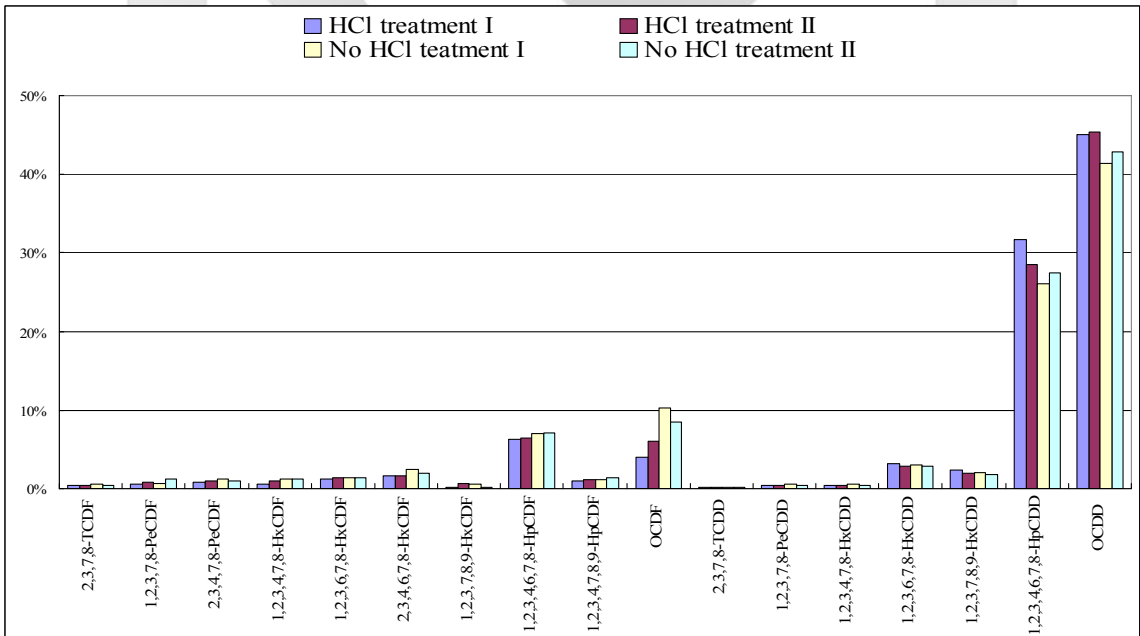
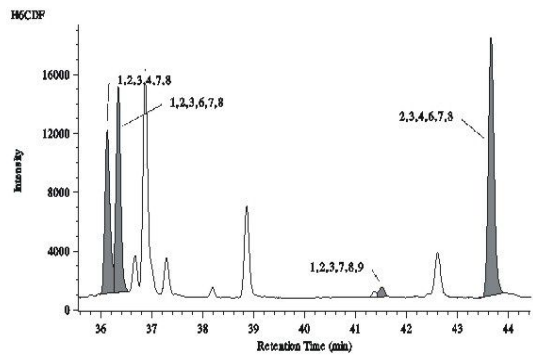
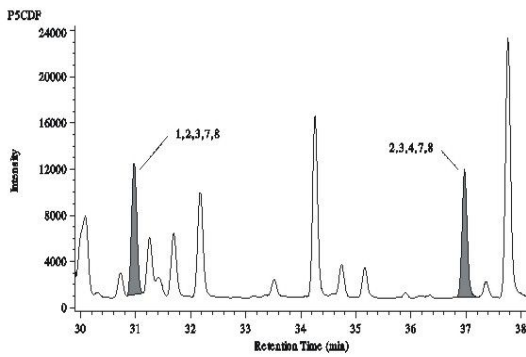
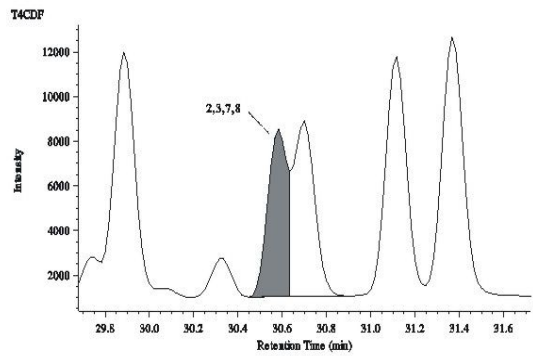
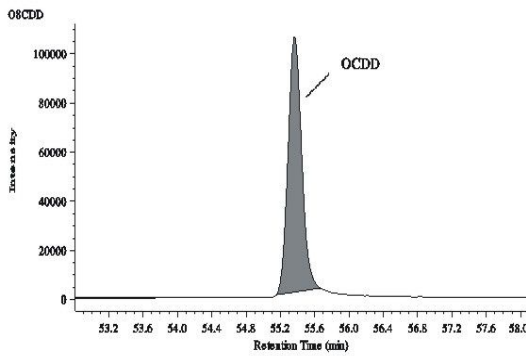
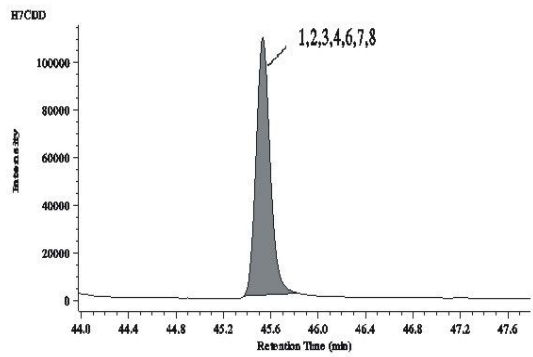
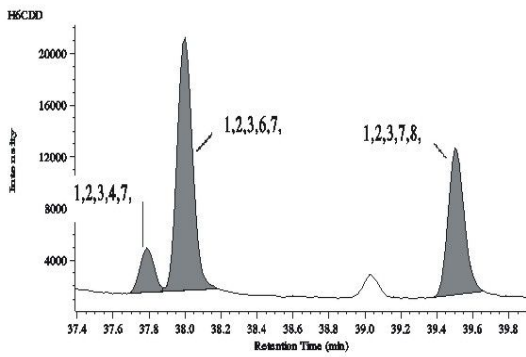
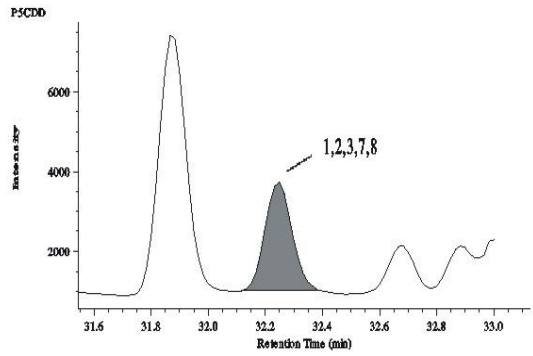
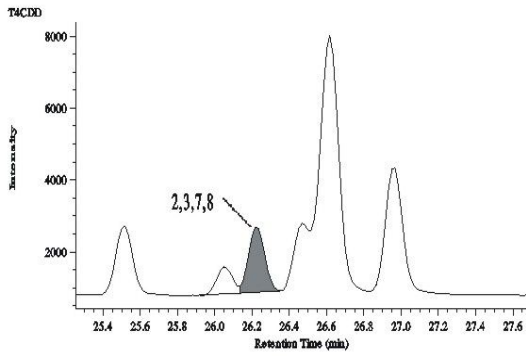


Fig. 3. Congener distributions of PCDD/Fs with and without HCl treatment.



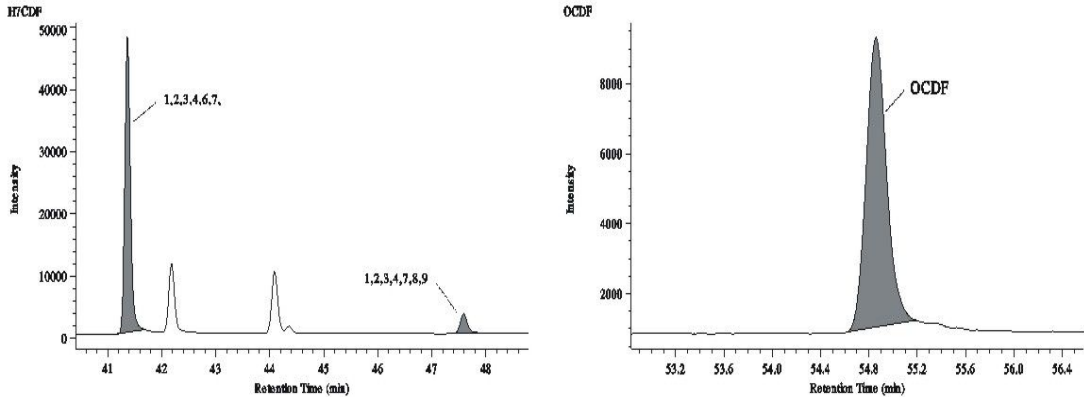


Fig. 4. HRGC/HRMS chromatogram of fly ash CRM.

전체적으로 보았을 때 각 기관들의 분석 결과는 이전 결과들보다 좁은 농도 범위를 나타내었다. 하지만 비산재와 추출액 모두 고염화물에서 각 기관들의 분석값의 편차가 큼을 알 수 있었으며, CRM 농도 값과 비교해 보았을 때 PCDDs의 농도는 낮은 값을 PCDFs는 높은 값을 보이는 등 약간의 차이를 나타내었다. 특히 고염화물 (Hepta, Octa)에서 CRM 과 각 기관과의 차이가 심하였으며, 각 기관들의 분석값도 주로 고염화물에서 큰 편차를 나타내어 고염화물에 대한 각 기관들의 주의 깊은 정도관리가 요구됨을 확인할 수 있었다. 다 이옥신 분석값의 신뢰도 향상을 위해 상용화된 기지 시료를 이용한 HRGC/MS의 정기적인 정량, 정성 분석, 타 기관과의 비교 정량, CRM의 정기적 분석, 각 이성체의 크로마토그램의 교차 점검 등 정기적이고 종합적인 정도 관리 대책이 국가적인 차원에서 정립되어야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 2001년 환경부 선도 기술 과제인 “Eco-chnopia 21” 과 한국과학기술 진흥재단 및 교육 인적 자원부의 고등 인력 양성 사업인 “Brain Korea 21” 에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. Kim, E.J., Oh, J.E., Chang, Y.S., *The Science of the Total Environment*, **311**, 177-189(2003).
2. Ikononou, M.G., Sather, P., Oh, J.E., Choi, W.Y.,

- Chang, Y.S., *Chemosphere*, **49**, 205-216(2002).
3. Oh, J.E., Chang, Y.S., Kim, E.J., Lee, D.W., *Atmospheric Environment*, **36**, 5109-5117(2002).
4. Jeong, J.S., Kim, B.H., Chang, Y.S., *Food Additives & Contaminants*, **20**, 659-667(2003).
5. Yang, Y.H., Chang, Y.S., Kim, B.H., Shin, D.C., Ikononou, M.G., *Chemosphere*, **47**, 1087-1095(2002).
6. Oh, J.E., Chang, Y.S., Ikononou, M.G., *J. Air & Wastes Management Assoc.* **52**, 69-75(2002).
7. A. Zschunke, *Accred. Qual. Assur.*, **5**, 441-445(2000).
8. B. Zygmunt, J. Namiesnik, *Accred. Qual. Assur.*, **5**, 191-97(2000).
9. ISO Guide 35, 'Certification of reference materials-general and statistical principles', ISO, Geneva.
10. A.M.H. van der Veen, *Accred. Qual. Assur.*, **7**, 2-6 (2002).
11. R.F. Walker, *Accred. Qual. Assur.*, **4**, 360-365(1999).
12. A.M.H. van der Veen, J. Pauwels, *Accred. Qual. Assur.*, **5**, 464- 469(2000).
13. J. Pauwels, A. Lamberty, H. Schimmel, *Accred. Qual. Assur.*, **3**, 51-55(1998).
14. T.P.J. Linsinger, J. Pauwels, H. Schimmel, A. Lamberty, *Accred. Qual. Assur.*, **6**, 20-25(2001).
15. J. Pauwels, A.M.H. van der Veen, A. Lamberty, H. Schimmel, *Accred. Qual. Assur.*, **5**, 95-99(2000).
16. S.L.R. Ellison, S. Bruke, R.F. Walker, K. Heydorn, M. Mansson, J. Pauwels, W. Wegscheider, B. te Nijenhuis, *Accred. Qual. Assur.*, **6**, 274-277(2001).