

# Alumina를 이용한 다이옥신과 PCBs의 분리조건 설정에 대한 연구

미량물질분석팀

엄정훈 · 엄석원 · 정종흠 · 이진 · 김민영

## Study on the separation condition of dioxin & PCBs with alumina

*Micro Pollutant Analysis Team*

**Jeong-hoon Eom, Seok-won Eom, Jong-heub Jung, Jin Lee, and Min-young Kim**

### Abstract

Like dioxin, 12 of 209 kind of PCBs isomers were set up of the value of TEF(TCDD toxic equivalent factor) by WHO. Then, it is required that the systematic investigations for how much amount of PCBs as well as dioxin exists in our environment. However, as the analysis such as separation of dioxin and PCBs takes too much time, the processes of extraction and clean-up are performed at the same time, and then, two materials are divided in the process of the final extraction. In this study, alumina was taken as separation media and a sample was eluted with n-Hexane including dichloromethane. Furthermore we tried to find out the optical conditions of separating dioxin from PCBs. As a result, we obtained the best recovery by eluting firstly PCBs with 5% dichloromethane in n-Hexane 90ml, and then, dioxin with 50% dichloromethane in n-Hexane 150ml.

Key words : dioxin, PCBs, alumina, TEF, separation

### 서론

다이옥신과 PCBs는 화학적으로 안정하고 견고하며 생물계에 새로운 인공합성물질(Xenobiotics)로서 미생물에 강한 독성을 지녀 배출된 후 자연적인 분해속도가 매우 느리다. 또한 지용성으로 환경 매체 및 생체에 축적되어 지속적인 영향을 끼치게 되며 인체에 발암성, 최기형성을 나타내고 내분비계 장애물질로도 작용한다. 이

들 두 물질 중에서 다이옥신은 현재 우리나라에서 2001년부터 0.2 ton/hr이상의 모든 소각시설에 대하여 의무측정이 규정되어있고, 토양, 대기, 하천 등 환경에서의 다이옥신 농도 조사가 광범위하게 실시되고 있다.<sup>14,15,16)</sup> PCBs역시 수질환경기준, 토양환경보전법 등에서 조사항목에 포함되어 있으나 209종의 Total PCBs를 분석하고 있어 각각의 이성체에 대한 독성의 차이를 고려하고 있지 않으며, 또한 소각시 배출 규제 항목이 아니며

서 상대적으로 관심이 소홀한 편이다. 그러나 현재 WHO에 의해 PCBs 역시 12종의 이성체에 대하여 2,3,7,8-TCDD환산 독성등가치수(TEF)가 설정되어 있고, 또한 다이옥신 분석을 할 때 이들 12종의 PCBs도 TEF값을 적용하여 다이옥신 농도에 합산 할 것을 WHO가 권고하고 있어 독성이 있다고 인정되는 이들 dioxin-like PCBs에 대한 체계적인 조사의 필요성이 제기되고 있다.

현재 국내 공정 시험법에서는 PCBs의 분석을 용매추출 후 실리카겔 컬럼 정제의 한 단계만을 거친 후 농축하여 209종의 Total PCBs를 GC/ECD에 의해 분석하도록 하고 있으나, 12종의 TEF값이 설정된 이성체를 HRGC/HRMS로 분석하여 각각 정확히 정량하기 위해서는 좀 더 고도의 전처리와 함께 내부표준 물질의 첨가 등이 필요하다. 이런 경우의 PCBs 시료의 전처리는 다이옥신과 크게 다를 것이 없기 때문에<sup>9,10)</sup> 하나의 시료에서 두 물질을 모두 분석하고자 할 때 이 둘을 분리하여 전처리 하는 것은 비용과 시간, 노동력의 측면에서 효율적이지 않다. 그러나 두 물질을 같이 분석하는 것에는 문제점이 있다. PCBs는 다이옥신과 달리 과거에 상당량이 인공적으로 합성되었으며 현재도 사용되고 있기 때문에 환경매체 중에 일반적으로 다이옥신에 비하여 많은 양이 존재하며, 둘의 화학적 구조가 비슷하여 GC에 의한 분리가 완전하지 않을 수도 있기 때문이다. 또 다이옥신 17종, PCBs 12종의 각각의 이성체별 완전한 분리를 위해서는 컬럼을 각각 달리 해야하는 경우도 있어 결과적으로 효과적인 분석을 위해서는 다이옥신과 PCBs를 분리하여 분석하는 것이 필요하다. 이러한 이유로 두 물질을 분석 전에 분리하게 되는데, 하나의 시료를 전처리 과정을 거친 후 마지막 과정에서 두 물질을 분리하여 분석하는 것이 효율적인 방법이 되며 이를 위한 여러 시도가 이루어지고 있다. 이러한 분리 방법으로는 주로 알루미늄나 컬럼<sup>1,2)</sup>이나 활성탄 컬럼 또는 실리카겔·셀라이트가 함유된 활성탄 컬럼 등이 사용되고 있다.<sup>3,4)</sup> 활성탄을 이용한 PCBs의 분리는 회수율이 높은 편이며 잔존 방해물질을 제거하는 효과도 있으나, 셀라이트의 함유율이나 활성조건을 결정하기 어렵고 시료를 유출시키는 방법이 번거롭다. 반면에 알루미늄나 컬럼을 이용하는 방법은 습도조건 등에 영향을 받는 단점이 있으나 현재 국내에서 다이옥신 분석을 위한 전처리의 마지막 단계로써 널리 사용하고 있고, 대체로 사용이 편리한 장점이 있

다.

본 연구에서는 이러한 이유로 알루미늄나를 이용하여 다이옥신과 PCBs의 분리를 위한 최적조건을 찾고자 하였다. 분리 시 사용되는 Dichloromethane : Hexane 혼합액의 비율은 2%, 5%, 8% 세 가지 경우로 하였으며, 유출액을 fraction별로 분석하고 회수율을 확인하여 최적의 혼합비 및 유출 유량을 결정하고자 하였다.

## 재료 및 실험 방법

### 1. 시약 및 초자

사용된 alumina는 Merck사의 활성도 1의 제품이었으며 n-Hexane과 Dichloromethane은 Wako300, n-Nonane은 Merck사의 것이었다. 유리 column은 10mm 30cm에 250ml reservoir가 달린 것을 사용하였다. 다이옥신 및 PCBs 표준물질은 CIL의 EDF-8999, EDF-5999와 EC-4977, EC-4979이었다.

### 2. 기기

사용된 HRGC/HRMS는 Fisons사의 GC8000과 Micromass사의 Autospec Ultima였으며 GC column은 DB-5ms(J&W 60m×0.32mm×0.25μm)였다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 260℃, 280℃ 였으며 운반기체는 He 기체를 사용하였고, 컬럼의 유속은 1.2ml/min이었다. GC 조건으로는, 100℃ 에서 1분간 유지하고 20℃/min의 속도로 200℃ 까지 증가시켜 5분간 유지한 후 4℃/min의 속도로 265℃ 까지 증가시킨 후 22분간 유지하였으며 총 실행시간은 50.30min이었다. HRMS의 분석조건은 분해능 10,000(10% valley)에서 SIM방법이었으며 이때 electron energy는 30eV, ionization method는 EI<sup>+</sup>, trap current는 500μA이었다.<sup>13)</sup>

### 3. 실험 방법

내경 10mm이며 250ml의 reservoir가 달린 경질 유리 column 3개를 준비하였다. 각각의 column에는 n-Hexane 150ml를 채운 후 알루미늄나 13g과 무수황산나트륨을 1g씩을 충전하였다. 알루미늄나는 400℃에서 8시간 활성화시킨 뒤 130℃에서 1~3일 보관한 것을 사용하였다.



n-Hexane을 증진층 상단 1mm정도까지 유출시킨 후 각각의  $^{13}\text{C}$ 로 치환된 labeled standard를 다이옥신 1ng, PCBs 2ng씩 직접 알루미늄 컬럼층 상부에 spiked하였다.

그 후 Dichloromethane을 각각 2%, 5%, 8% 함유한 n-Hexane 용액을 30ml씩 총 150ml까지 유출시켜 PCBs분율을 취하고 이후 Dichloromethane을 50% 함유한 n-Hexane 용액 150ml를 3군데 모두 유출시켜 다이옥신을 취하였다.

유출액은 회전증발농축기 및 질소농축기로 농축시킨 후 n-Nonane으로 용매전환하여 약  $20\mu\text{l}$ 로 하였고, 여기에 다이옥신 및 PCBs recovery standard를 최초로 주입한 labeled standard와 동량으로 주입하였다.

## 결과 및 고찰

다이옥신은 Dichloromethane : n-Hexane 혼합액 2%에서 유출액 150ml 까지 전 이성체의 유출이 거의 없었다. Liang K. Tan 등<sup>1)</sup>도 2%미만의 혼합액에서는 다이옥신의 유출이 거의 없다고 한다. PCBs의 경우에는 2% 혼합액에서 30ml를 유출시킬 때부터 105-TCB와 126-PeCB가 유출되기 시작하여 60ml~90ml에서 co-planar 형태인 77-TCB, 81-TCB, 126-PeCB를 제외한 전 이성질체가 상당량 유출되었으나, 120ml~150ml까지도 77-TCB는 유출되지 않았다. 유출 양상이 비슷한 이성체 그룹 중 한 가지씩을 Fig. 1에 나타내었다. 다이옥신은 전 이성질체가 50% fraction에서 유출되어 2,3,7,8-TCDD만 대표로 나타내었다.

8% 혼합액의 경우 30ml~60ml에서 1,2,3,4,7,8-HxCDF와 1,2,3,6,7,8-HxCDF 일부가 유출되기 시작하였고, 60ml~90ml에서 HxCDF와 HxCDD가 유출되었다. PCBs의 경우 30ml~60ml에서 77-TCB까지도 상당량이 유출되며 그 외의 이성체는 이미 거의 전량이 유출되었음을 Fig. 2에서 알 수 있다. 즉, 60ml의 유출로는 다이옥신과 PCBs의 유출이 겹쳐 분리가 불가능하였다.

5% 혼합액 유출에서는 90ml 까지 다이옥신의 유출이 거의 없으나 1,2,3,4,7,8-HxCDF와 1,2,3,6,7,8-HxCDF 일부가 유출되었고, 90ml~120ml에서 17종 이성체 모두가 유출되기 시작하였다. 또한 PCBs의 경

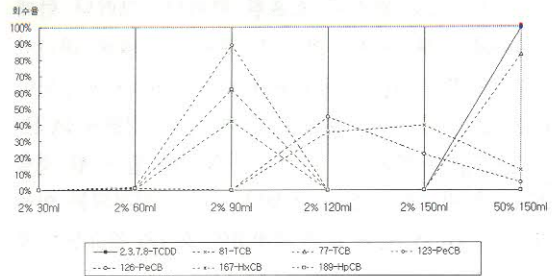


Fig. 1. Recovery of dioxins & PCBs with 2%, 50% Dichloromethane in n-Hexane

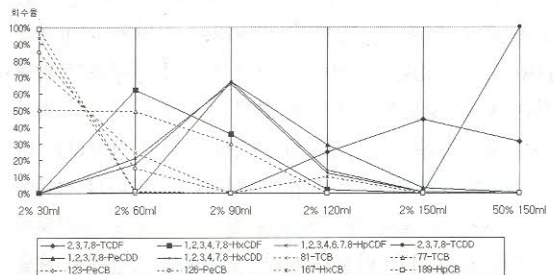


Fig. 2. Recovery of dioxins & PCBs with 8%, 50% Dichloromethane in n-Hexane

우 유출이 가장 늦은 77-TCB를 기준으로 볼 때 30ml~60ml에서 상당량이 유출되었고, 60ml~90ml에서는 77-TCB 잔량도 거의 모두 유출되었다. 즉, 5% 90ml에서 일부 푸란류와 77-TCB의 유출이 어느 정도 겹쳤으나 허용되는 회수율의 범위내에서 분리를 위한 가장 적절한 조건인 것으로 나타났다. Fig. 3에 몇몇 대표적 유출 패턴을 가진 이성체에 대한 유출 상황을 나타내었고, Table 1, Table 2에 전 이성체에 대한 구체적인 회수율을 나타내었다.

Table 1,2에서 다시 확인할 수 있듯이 5% 혼합액으로 유출시킬 경우 90ml 부근에서 1,2,3,4,7,8-HxCDF와 1,2,3,6,7,8-HxCDF가 일부 유출되며 90ml이상에서 hexa-dioxin과 furan의 유출이 급격히 발생하기 시작하는 것을 알 수 있어 유출량 조절에 주의가 필요하다. 반면에 2,3,7,8-TCDD, 2,3,4,6,7,8-HxCDF와 1,2,3,7,8,9-HxCDF, OCDD의 유출은 늦어 이들에 대하여는 높은 회수율이 기대된다. 高菅 卓三<sup>2)</sup>은 5%혼합액 90ml부터 TCDD와 TCDF가 일부 유출되기 시작한다고 하였으나 이는 알루미늄의 양이나 황설방법의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

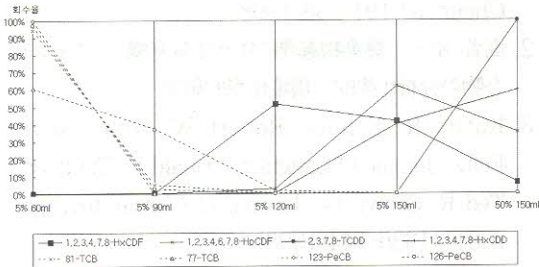


Fig. 3. Recovery of dioxins & PCBs with 5%, 50% Dichloromethane in n-Hexane

PCBs의 경우에는 77-TCB가 가장 늦게 유출되므로 유출량에 대한 기준은 77-TCB가 되어야 하며, non-ortho PCBs의 유출이 가장 느린 편이나 169-HxCB는 non-ortho PCBs임에도 불구하고 유출이 빠른 편이다. 77-TCB를 유출시키기 위해서는 5% 혼합액 90ml 또는 8% 혼합액 60ml정도가 한계인 것으로 보인다. 高菅 卓三<sup>2)</sup>의 경우 5% 90ml에서 77-TCB, 126-PeCB, 169-HxCB등이 어느 정도 유출된다고 하였으나 이 경우 역시 다이옥신의 경우와 같이 실험에 사용한 알루미늄의 양이 적은 것과 관련이 있는 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 볼 수 있듯이 다이옥신과 PCBs의 분리에 있어서 가장 문제가 되는 것은 non-ortho

Table 1. Recovery of PCDDs/PCDFs 5% Dichloromethane in n-Hexane

fraction isomers	0~60ml	~90ml	~120ml	~150ml	150ml (50%)	total recovery
2,3,7,8-TCDF	-	-	-	-	100%	100%
1,2,3,7,8-PeCDF	-	-	-	-	100%	100%
2,3,4,7,8-PeCDF	-	-	-	-	100%	100%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.4%	0.3%	51.6%	41.6%	6.2%	100%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.3%	0.1%	32.7%	55.1%	11.9%	100%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.5%	0.3%	0.3%	0.4%	98.6%	100%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	-	-	0.6%	99.4%	100%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.3%	-	2.7%	61.9%	35.0%	100%
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.4%	0.2%	0.1%	0.1%	99.3%	100%
2,3,7,8-TCDD	-	-	-	0.2%	99.8%	100%
1,2,3,7,8-PeCDD	-	-	-	0.8%	99.2%	100%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.4%	-	0.4%	39.9%	59.4%	100%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.4%	-	-	17.4%	82.3%	100%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.5%	0.3%	0.3%	0.3%	98.6%	100%
OCDD	0.3%	0.1%	0.1%	0.1%	99.4%	100%

Table 2. Recovery of PCBs 5% Dichloromethane in n-Hexane

fraction isomers	0~60ml	~90ml	~120ml	~150ml	150ml	total recovery
81-TCB	94.4	5.3	0.2	-	-	100%
77-TCB	60.8	37.3	1.8	0.1	-	100%
123-PeCB	99.9	0.1	-	-	-	100%
118-PeCB	99.9	0.1	0.0	-	0.0	100%
114-PeCB	99.8	0.2	-	-	-	100%
105-PeCB	98.9	1.1	0.0	-	-	100%
126-PeCB	97.2	2.7	0.1	-	-	100%
167-HxCB	99.8	0.2	0.0	0.1	0.1	100%
156-HxCB	99.8	0.2	-	-	-	100%
157-HxCB	99.8	0.2	-	-	-	100%
169-HxCB	93.0	1.5	-	-	5.5	100%
189-HpCB	99.4	-	0.1	0.2	0.3	100%

PCBs, 특히 77-TCB의 분리였다. 2% 용액에 의한 유출로는 non-ortho PCBs, 그 중에서도 77-TCB의 분리가 거의 되지 않았고, 8% 용액에 의한 유출의 경우에는 다이옥신 부분의 유출이 너무 많았다. 따라서 적절한 Dichloromethane : n-Hexane 혼합비율은 두 값 사이에 존재하며, 5% 수준이 적절하다고 판단된다.

현재 다이옥신에 대한 국내의 내부 표준물질의 회수율 기준은 50~120%이며 미국 EPA 1613 method의 회수율은 각 이성체에 따라 다르나 2,3,7,8-TCDD의 경우 25%~164%, OCDD같은 경우는 17%~157%로 훨씬 완화된 수준이다. PCBs의 회수율 기준은 국내에는 설정되어 있지 않지만 EPA 1668 method의 기준은 25~150%이다. 다이옥신과 PCBs의 완전한 분리는 두 물질의 화학구조가 비슷하여 쉽지 않지만, 상기의 결과에서 볼 수 있듯이 5% 혼합액의 유출량을 주의 깊게 조절한다면 이들 회수율 기준은 만족시킬 수 있으리라 보여진다.

## 결론

다이옥신은 PCBs, 특히 non-ortho PCBs와 화학구조가 유사하여 완전히 분리하기 어렵지만 활성탄, celite, 알루미늄 등을 이용하여 이들 물질을 분리하기 위한 시도가 이루어지고 있다. 특히 알루미늄 정제는 현



재 국내에서 다이옥신분석을 위한 최종 전처리 과정으로 널리 이용하고 있기 때문에 알루미늄을 이용하여 다이옥신과 PCBs를 분리하는 것은 추가적인 전처리 과정을 수행할 필요 없이 가장 손쉽게 두 물질을 분리할 수 있는 방법이라 할 수 있다. 하지만 현재 국내에서 이에 대한 구체적인 공정 시험법은 정하여져 있지 않으며, 문헌에 의한 방법도 기준에 사용하는 다이옥신의 전처리법과 조건이 달라 적용이 곤란하였다. 본 실험에서는 알루미늄의 양과 활성화 방법을 기존의 다이옥신 전처리법에서 큰 변화를 두지 않은 채 최적의 조건을 찾고자 하였다. 이 실험에 기본적으로 관여하는 기본적인 2가지 변수는 Dichloromethane : n-Hexane 혼합액의 혼합비율과 유출량이었으며, 그 결과는 다음과 같다.

유출 범위가 겹쳐 분리에 있어서 관건이 되는 이성체로는 PCBs 부분에서는 77-TCB였으며, 다이옥신 부분에서는 1,2,3,4,7,8-HxCDF와 1,2,3,6,7,8-HxCDF였다. 이들의 손실을 가능한 줄이며 두 물질을 분리하기 위한 적절한 분리조건으로는 5% Dichloromethane이 함유된 n-Hexane 혼합액으로 90ml를 유출시켜 PCBs를 먼저 유출시키고, 그 후 50% 혼합액 150ml로 다이옥신 fraction을 유출시키는 것이었다. 위와 같은 조건으로 분액 실험을 한 전체적인 회수율 결과는 PCBs 94.5%~100%이었으며, 다이옥신은 99.2%~100% 이었다. 단, 5% 90ml를 경계로 일부 퓨란류의 유출이 급격히 증가하므로 유출량 조절에 주의가 필요하였다.

## 참 고 문 헌

1. Liang K. Tan and Albert J. Liem:Anal.

- Chem. 70:191-198(1998)
2. 高菅 卓三: 廢棄物處理に伴う微量有機 ハロゲン化合物の分析化學的・環境化學的研究
  3. Kathy R. Echols, Robert W. Gale, Kevin Feltz, Jerome O'Laughlin, Donald E. Tillitt and Ted R. Schwarts, Journal of Chromatography A.811:1335-144(1998)
  4. Kathy Echols, Robert Gale, Donald Tillitt, Ted Schwartz and Jerome O'Laughlin : Environmental Toxicology and Chemistry 16:1590-1598(1997)
  5. 이영훈, 이종호, 홍태기:환경분석학회지 3(3) :177 (2000)
  6. 崔宰源, 中村裕史, 松田宗明, 河野公榮, 関丙允, 脇本忠明:환경분석학회지 2(3):181 (1999)
  7. European Standard, (1996)
  8. 續・アイオンシオン類測定マニュアル, 資源環境對策別冊, (1998)
  9. Method 1613, Revision B, EPA, (1994)
  10. Method 1668, Revision A, EPA, (1999)
  11. 특정유해물질측정검사, 환경공무원교육원 (1996)
  12. 강윤석, Chromatography Seminar, 117-132, LabFrontier, (2000)
  13. 류인철, 이윤국, 엄석원, 신재영: 한국환경분석학회지 2(4):245(1999)
  14. 최용석:한강수계 저질 중 다이옥신류의 분포특성에 관한 연구, (1999)
  15. 이윤국:서울시 일부 매립장 침출수 중의 다이옥신류의 농도와 분포에 관한 연구,(1999)
  16. 국립환경연구원, 환경 중 다이옥신 잔류 실태조사, (2000)