

토양 중 dioxin-like PCBs의 분석

김교근*¹ · 신선경*² · 김태승*² · 장준영*³ · 김정규*³

*¹청주대학교 이공대학 환경공학과

*²국립환경연구원 환경위해성연구부 미량물질과

고려대학교 생명환경과학대학 환경생태공학부

(2002. 5. 23 접수)

Analysis of dioxin-like PCBs in Soil samples

Kyeo Keun Kim* · Sun Kyoung Shin · Tae Seung Kim · JunYoung Chang · Jeong · Gyu Kim

*¹Chongju University, Environmental Engineering Department, Sangdang-gu Naedok-dong, Chongju 360-764, Korea

*²National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

*³Korea University, College of Life & Environmental Sciences, Division of Environmental Science & Ecological Engineering, Anam-Dong, Seoul 136-701, Korea

(Received May. 23, 2002)

요 약 : 토양에 잔류하는 화학물질로서 지속적으로 토양 환경에 영향을 미치고 있는 PCBs에 대한 분석을 위해 많은 연구들이 이루어져 왔다. 본 연구에서는 이들 유기화합물 중 coplanar PCBs 분석을 위한 용매별 용출패턴 특성을 조사하였고, 이화학적 특성이 다른 우리나라 토양 중 PCBs 분석에 미치는 용매별 추출효율을 조사하였다.

토양 중 14종의 coplanar PCBs 용매별 추출효율은, 톨루엔의 경우 토양 A, 토양 B 및 토양 C에 대하여 평균회수율은 각각 84.25%, 56.09% 및 44.69%로 나타났다. 아세톤:헥산(1:1)의 경우에는 토양에 따라 각각 52.56%, 81.42% 및 58.53%로 나타났으며, 디클로로메탄의 경우에는 각각 55.94%, 71.33% 및 61.05%로 나타났다. 추출효율에 대한 염화물의 치환수는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 특히 인 및 질소화합물 등 이온성 물질을 많이 함유하고 있는 토양에는 극성이 큰 용매인 아세톤:헥산 혼합용매가 가장 높은 회수율을 나타냈으며, 반면에 토양 A와 같이 인 및 질소화합물의 함량이 작고 점토질인 토양에는 톨루엔과 같은 비극성용매의 추출효율이 우세하게 나타났다. 또한, 정제컬럼별 용출효율은 실리카겔, 플로리실 및 알루미나가 49.99%, 69.65% 그리고 65.23%로 나타났다.

Abstract : The analytical method of 14 kinds of coplanar - PCBs was established and applied the soil sample. The three kinds of extraction solvents (toluene, acetone: n-hexane, dichloromethane) were selected to apply the soil sample. The silica gel, florisol and alumina column cleanup also performed to compare the elution recovery.

The average recovery of selected solvents in soil A, B and C was surveyed the 84.25%, 56.09% and 44.69% for toluene, 52.56%, 81.42% and 58.53% for acetone: n-hexane and 55.94%, 71.33% and

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)43-229-8574 Fax : +82+(0)43-229-8569

E-mail : kyeekim@chongju.ac.kr

61.05% for dichloromethane. The average recovery is represented 49.99% for silica gel (n - hexane 100 mL), 69.65% for florisil (6% ether/n - hexane 100 mL), and 65.23% for alumina (2% DCM : n - hexane 100 mL, 50% DCM: n-hexane 150 mL). In silica gel (n - hexane) and florisil (6% ether : n - hexane) cleanup, the 14 kinds of coplanar PCBs eluted until 40 mL. In the silica gel and florisil columns cleanup, the amounts of elution solvent can be reduced from these results, but the researcher has to confirm the elution amounts before performing the experiments. In alumina cleanup process, the result was obtained to the 100 mL of elution solvents (2% DCM: n-hexane 100 mL and 50% DCM: n-hexane 40 mL), therefore the change of elution solvent is necessary to develop the simple procedure.

Key words : dioxin-like PCBs, polychlorinated biphenyls, PCBs analytical method

1. 서 론

현대산업이 발달함에 따라 1,900만종의 화학물질이 존재하며 이들 중 많은 화학물질들은 인간 생활에서 사용되어 왔고, 인간이 사는 환경에 배출되어 영향을 미치고 있다. 이들 화학 물질 중 다이옥신류, PCBs 및 유기 염소계 농약 등과 같은 화학물질들은 오랜 시간 동안 분해되지 않고 환경에 잔류하면서 인간에 유해한 영향을 미치고 있어 내분비계장애물질 (endocrine disruptor, 환경호르몬) 또는 환경잔류성유기오염물질 (persistent organic pollutants, POPs)로 분류되어 관리되고 있다.^{1,2}

이 들 화학물질 중 다양한 환경 매질에서 광범위하게 검출되고 있는 대표적인 물질인 polychlorinated biphenyls (이하 PCBs)은 1881년 독일의 Schmidt와 Schulz에 의해 최초로 합성된 독성화학물질이다. PCBs류는 209종의 많은 이성질체로 구성되어 있는데 모두가 안정성이 높고 인체에 축적되는 성질을 가지고 있다. 물에는 불용성이지만 유기용매에는 잘 녹으며 점착성이 우수하고 산·알칼리 용액에 안정하다. 또한, 전기 절연성이 매우 우수하여 변압기 및 콘덴서 등 전기관련 절연제로 널리 사용되어 왔다.³

이러한 PCBs는 다이옥신과 같이 많은 종류의 이성체를 가지고 있으며, 이 들 중 몇몇 물질은 다이옥신과 유사한 독성을 내는 물질로 알려져, 이들 물질을 dioxin-like PCBs 또는 toxic-PCBs라 명명하고 있으며, 1993년 WHO는 13종의 coplanar-PCBs 이성체에 대하여 독성등가계수 (Toxic Equivalence Factor, TEF)를 제시하였으며, 1997년에는 12종으로 수정하였다.⁴ PCBs의 독성은 염소의 치환위치에 따라 다르지만 결정구조에 따라서도 달라진다. 특히, coplanar-PCBs는 두 개의 페닐기가 같은 평면에 존재하는 PCBs의 총칭으로 오르토

(ortho) 위치인 2, 2', 6, 6'에 염소가 치환된 구조로서 분자구조상 회전이 어려워 독성이 없는 것으로 알려진 ortho-PCBs와 염소원자가 ortho 위치에 치환되어 있지 않는 non-ortho PCBs로 나누어진다.^{3,4}

현재까지 PCBs 분석방법으로 GC/ECD를 이용한 방법이 가장 널리 사용되어 왔으며⁵⁻¹¹, 국내 폐기물 및 토양오염공정시험방법에서는 피이크패턴 일치법을 정량방법으로 채택하고 있다^{12,13}. 그러나 PCBs는 209개의 이성체가 존재하여 GC/ECD를 이용하여 전 이성체를 분리·정량하는데 한계가 있으므로 질량분석방법을 이용하여 분석하는 방법이 시도되고 있는데, 전자충격이온화방법 (electron impact, EI) 및 선택적이온검출법 (selective ion monitoring, SIM)을 이용하여 가능한 한 많은 수의 이성체를 분리·정량하고 있다. 그러므로 본 연구에서는 dioxin like PCBs로 선정된 총 14종의 coplanar PCBs를 GC/MS를 이용하여 분석하기 위한 분석법을 확립하고자 수행 하였다.

2. 실험

2.1 시료의 조제

선정대상토양 10 g에 14종의 PCBs 표준물질이 포함된 BP-MS (Wellington Laboratories) 200 ppb (ng/mL) 100 µL를 첨가한 후, n-hexane (잔류농약분석용, Kanto Chemical)으로 완전히 함침 시킨 후, 실온의 후드에서 n-hexane을 증발시킨 후 사용하였다.

2.2 대상 항목 선정

WHO에서 1993년의 13종 및 1997년의 12종의 항목을 모두 포함하고 있는 14종을 선정대상항목으로 선정하였으며, Table 1 및 Fig. 1과 같다.

Table 1. Selected PCBs compounds

Type	IUPAC No.			TEF (1993)	TEF (1997)	Cas No.	R.T (min)	M	M+2
Non-ortho	4Cl	81	3,4,4',5-	-	0.0001	70362-50-4	26.209	289.9	291.9
	4Cl	77	3,3',4,4'-	0.0005	0.0001	32598-13-3	26.685	289.9	291.9
	5Cl	126	3,3',4,4',5-	0.1	0.1	57465-28-8	30.589	325.9	327.9
	6Cl	169	3,3',4,4',5,5'-	0.01	0.01	32774-16-6	34.562	359.8	361.8
Mono-ortho	5Cl	105	2,3,3',4,4'-	0.0001	0.0001	32598-14-4	29.018	325.9	327.9
	5Cl	114	2,3,4,4',5-	0.0005	0.0005	74472-37-0	28.304	325.9	327.9
	5Cl	118	2,3',4,4',5-	0.0001	0.0001	31508-00-6	27.733	325.9	327.9
	5Cl	123	2',3,4,4',5-	0.0001	0.0001	65510-44-3	27.590	325.9	327.9
	6Cl	156	2,3,3',4,4',5-	0.0005	0.0005	38380-08-4	32.590	359.8	361.8
	6Cl	157	2,3,3',4,4',5'-	0.0005	0.0005	69782-90-7	32.853	359.8	361.8
	6Cl	167	2,3',4,4',5,5'-	0.00001	0.00001	52663-72-6	31.446	359.8	361.8
Di-ortho	7Cl	189	2,3,3',4,4',5,5'-	0.0001	0.0001	39635-31-9	36.665	393.8	395.8
	7Cl	170	2,2',3,3',4,4',5-	0.0001	-	35065-30-6	34.956	393.8	395.8
	7Cl	180	2,2',3,4,4',5,5'-	0.00001	-	35065-29-3	33.379	393.8	395.8

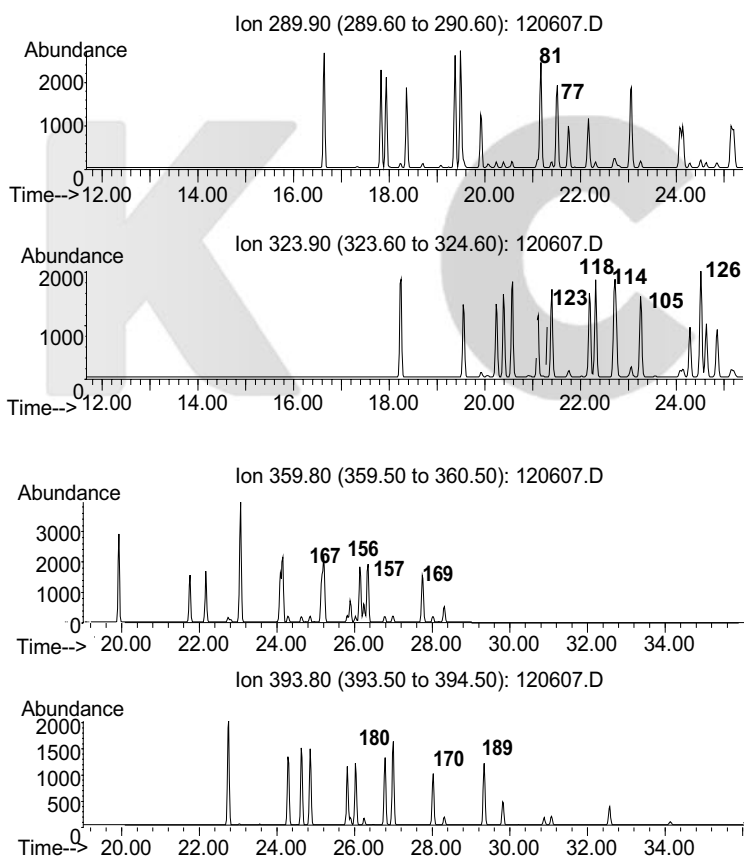


Fig. 1. Coplanar-PCBs Mass chromatogram

2.3 선정대상 토양

선정대상토양의 물리적 화학적 특성 분석은 환산성인 pH_{H2O}는 토양과 증류수의 비율을 1:5로 하여 유리전극법(Orion 920 A)으로 측정하였으며, 자산성인 pH_{KCl}은 증류수 대신 1M KCl 용액을 사용하여 pH_{H2O}와 동일한 방법으로 측정하였다. 유기물 함량은 Tyurin법을 이용하였는데, 토양내 유기물을 황산 존재하에 강산화제인 K₂Cr₂O₇으로 산화시킨 후 남은 과량의 산화제를 다시 환원제인 FeSO₄(NH₄)₂SO₄로 역적정하여 탄소 산화에 소모된 산화제의 양을 구하여 유기체 탄소를 구하고 환산계수 1.724를 곱하여 유기물 함량을 구하였다.

양이온 치환용량은 pH 7.0의 1 N ammonium acetate로 토양을 용탈시키면서 토양중 양이온을 NH₄⁺로 포화토양을 만들고 토양 공극내에 존재하는 NH₄⁺를 알콜류로 제거시킨 후, 흡착 포화된 NH₄⁺를 다시 Na⁺로 재치환시켜 용출되어 나오는 NH₄⁺의 양을 측정하여 구하였고, 치환성 염기는 1 N-ammonium acetate로 치환 침출 후 원자흡광도계(AAS)로 측정하였다.

또한, 입도분석은 토양유기물을 과산화수소로 분해하고, 분산제인 5% sodium hexametaphosphate로 분산시킨 후, pipetting법을 이용하여 측정해서 미농무성법에 따라 토성을 구분하였다. 유효인산은 묽은 산(HCl)과 NH₄F로 Ca, Al, Fe등과 약하게 결합되어 있는 인산을 침출시킨 후, 분광광도계(spectrophotometer)를 이용하여 측정하였으며, 총질소 함량은 Kjeldahl법은 분해, 증류, 적정의 3과정으로 나누어지며, 진한 H₂SO₄과 분해 촉매제(CuSO₄, K₂SO₄)를 가하여 토양질소를 NH₄HSO₄로 만든 후, 알칼리 조건하에서 증류하여 H₃BO₃로 만든 후, 산으로 적정하여 측정하였다. 다음의 Table 2는 선정대상 토양의 물리 화학적 특성을 나타내었다.

2.3 전처리 및 분석방법

PCBs 화합물의 추출, 정제 방법 및 분석기기의 조건 등을 확립하고 토양 중 이들 물질의 용출 및 정제특성을 파악하기 위해 PCBs 화합물을 토양에 흡착시켜 실험을 수행하였다.

추출방법 속실험 추출법에 따른 n-hexane, dichloromethane 및 toluene 등의 추출용매별 선정대상화합물의 회수를 실험을 수행하였으며, 정제방법은 silica gel, alumina 및 florisil 등의 정제를 위한 충전물질의 종류 및 n-hexane, 6% ether : n-hexane, 2% DCM : n-hexane 및 50% DCM : n-hexane 등의 용출용매의 종류에 따른 용출패턴 등의 실험을 수행하였다. PCBs의 분석을 위해 GC/MSD을 사용하였으며, 분석조건은 다음의 Table 3과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용매 종류에 따른 추출효율

토양 시료 중의 PCBs를 분석하기 위해서는 시료의 추출 및 정제과정이 필수적이다. 시료의 추출법으로는 액상시료의 경우 액/액 추출법으로 용매의 종류에 따른 추출 회수율 및 매질의 특성에 따른 추출 효율 등에 관한 연구가 광범위하게 수행되었으며, 고상시료의 경우 기준에는 속실험추출법 및 초음파추출법이 널리 이용되었으나, 최근에는 가속용매추출법(accelerated solvent extraction, ASE) 및 초임계유체추출법(supercritical fluid extraction, SFE) 등이 개발되어 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 서로 다른 물리·화학적 특성을 가지고 있는 세종류의 토양시료를 톨루엔, n-헥산 및 디클로로메탄의 추출용매를 이용하여 속실험 추출하여, 토성에 따른 PCBs 추출 효율에 대한 고찰이 이루어졌다.

Table 2. Physical and chemical properties of selected soils

Character Soil	pH H ₂ O	pH KCl	Delta pH	EC (dS/m)	sand (%)	silt (%)	clay (%)	soil texture	organic carbon contents	organic matter contents	P	P ₂ O ₅	CEC (Cmol/ kg)	TKN (%)
A	5.66	4.55	-1.12	0.18	36.24	32.76	31.00	clay loam	6.97	12.02	1.54	3.54	7.65	0.12
B	7.40	6.64	-0.76	0.30	26.46	45.54	28.00	silt loam	8.48	14.62	102.22	234.09	16.40	0.34
C	7.87	6.79	-1.09	0.16	59.22	29.95	10.83	sand loam	7.31	12.60	4.66	10.66	4.80	0.03

CEC : Cation Exchange Capacity
TKN : Total Kjeldahl Nitrogen

Table 3. GC/MS instrumental conditions

	Analytical Condition
· GC/MS	· HP 5973 N
· Column	· DB - 5 MS (60 m × 0.32 mm × 0.25 μ m)
· Column temp	· 105 $^{\circ}$ C (1 min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 245 $^{\circ}$ C (2 min) \rightarrow 3 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 290 $^{\circ}$ C (8 min)
· Injector temp	· 300 $^{\circ}$ C
· Ion source	· MS Source 230 $^{\circ}$ C, MS Quad. 150 $^{\circ}$ C
· Ionization volt	· 70 eV
· Ionization method	· EI method
· Injection mode	· Splitless mode
· Carrier gas	· He (1 mL/min)

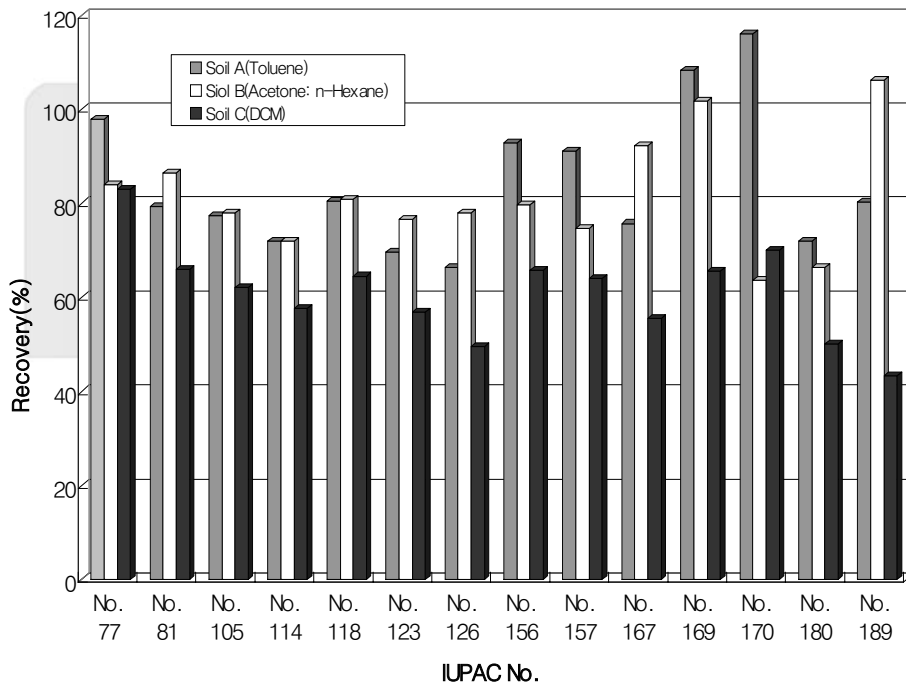


Fig. 2. The solvent recoveries of coplanar-PCBs in three kinds of soils

Table 4. Recoveries of PCBs in three different solvents

Type	IUPAC No.	Toluene	Acetone:n-Hexane	Dichloromethane	
Soil A	81	3,4,4',5-	97.82	81.69	81.79
	77	3,3',4,4'-	79.30	68.05	66.21
	126	3,3',4,4',5-	77.30	56.03	58.85
	169	3,3',4,4',5,5'-	71.94	57.63	56.12
	105	2,3,3',4,4'-	80.55	64.42	64.50
	114	2,3,4,4',5-	69.75	57.95	56.64
	118	2,3',4,4',5-	66.39	38.94	44.14
	123	2',3,4,4',5-	92.92	49.70	56.63
	156	2,3,3',4,4',5-	91.08	48.55	57.53
	157	2,3,3',4,4',5'-	75.75	45.41	48.98
	167	2,3',4,4',5,5'-	108.26	44.69	54.36
	189	2,3,3',4,4',5,5'-	116.06	52.94	61.25
	170	2,2',3,3',4,4',5-	72.00	41.13	41.52
	180	2,2',3,4,4',5,5'-	80.36	28.68	34.67
	Average	84.25	52.56	55.94	
Soil B	81	3,4,4',5-	59.99	83.98	72.44
	77	3,3',4,4'-	59.02	86.45	76.96
	126	3,3',4,4',5-	51.70	77.89	66.29
	169	3,3',4,4',5,5'-	42.87	71.91	59.84
	105	2,3,3',4,4'-	58.57	80.82	71.16
	114	2,3,4,4',5-	53.98	76.53	66.45
	118	2,3',4,4',5-	57.79	77.97	70.04
	123	2',3,4,4',5-	54.10	79.64	69.04
	156	2,3,3',4,4',5-	51.19	74.63	66.44
	157	2,3,3',4,4',5'-	65.40	92.21	81.08
	167	2,3',4,4',5,5'-	76.66	101.75	93.52
	189	2,3,3',4,4',5,5'-	39.88	63.66	54.12
	170	2,2',3,3',4,4',5-	43.17	66.30	57.77
	180	2,2',3,4,4',5,5'-	71.00	106.13	93.53
	Average	56.09	81.42	71.33	
Soil C	81	3,4,4',5-	60.51	35.89	82.93
	77	3,3',4,4'-	48.92	70.17	66.08
	126	3,3',4,4',5-	44.23	64.10	62.07
	169	3,3',4,4',5,5'-	42.80	60.70	57.72
	105	2,3,3',4,4'-	47.75	70.54	64.54
	114	2,3,4,4',5-	42.04	61.02	56.99
	118	2,3',4,4',5-	35.91	48.61	49.63
	123	2',3,4,4',5-	46.36	64.17	65.75
	156	2,3,3',4,4',5-	45.58	64.08	64.01
	157	2,3,3',4,4',5'-	40.37	55.51	55.61
	167	2,3',4,4',5,5'-	48.79	65.23	65.70
	189	2,3,3',4,4',5,5'-	51.50	70.56	70.12
	170	2,2',3,3',4,4',5-	39.39	47.75	50.08
	180	2,2',3,4,4',5,5'-	31.44	41.09	43.46
	Average	44.69	58.53	61.05	

도양의 이화학적 특성이 다른 A, B 및 C 도양의 추출 특성을 다음의 Table 4 및 Fig. 2에 나타내었다. 14종의 coplanar PCBs의 경우에는 톨루엔, 아세톤:헥산 및 디클로로메탄의 추출용매의 종류에 따라 A 도양이 84.25%, 52.56%, 55.94%, B 도양이 56.09%, 81.42%, 71.33% 및 C 도양이 31.44%, 41.09%, 43.46%로 나타났다.

도양 A는 식양토로 톨루엔을 추출용매로 한 경우 아세톤:헥산 및 디클로로메탄 용매를 사용한 경우보다 높게 나타났으며, 도양 B와 도양 C는 미사질 양토로 아세톤:헥산 혼합용매가 가장 높은 회수율을 나타내었다.

추출 용매에 따른 PCBs 개별 이성체의 평균회수율은 도양의 종류에 따라 회수율이 다를 수 있다. 인 및 질소화합물 등 이온성 물질을 많이 함유하고 있는 토양 B의 경우 극성이 큰 용매인 아세톤:헥산 혼합용매가 가장 높은 회수율을 나타냈으며, 반면에 토양 A와 같이 인 및 질소화합물의 함량이 작고 점토질인 토양에는 톨루엔과 같은 비극성용매의 추출효율이 우수하게 나타났다. 따라서 모래, 미사, 점토와 같은

토성은 용매별 추출효율에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각되며, 이온성 물질인 인산염 및 질소화합물의 함량이 용매의 극성효과에 영향을 주는 것으로 판단되었다.

3.2. 정제과정에 따른 정제효율

문헌 및 자료를 조사한 결과 PCBs는 알루미늄, 플로리실 및 실리카겔 컬럼 정제에서 n-헥산, 2% 디클로로메탄/헥산, 50% 디클로로메탄:헥산 및 6% 에틸에테르/헥산 등의 용출용매를 주로 사용하는 것으로 조사되었다. 이러한 자료를 토대로 컬럼 및 용출용매의 종류에 따른 주요 PCBs의 용출패턴 및 회수율을 조사하여, 다음 Fig. 3에 이들 정제컬럼별 PCBs 회수율을 나타내었으며, Fig. 4에 정제컬럼 종류에 따른 분액별 coplanar-PCBs의 회수율을 나타내었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 세 종류의 정제 컬럼에서 coplanar-PCBs 14종에서는 염소수와 회수율간의 뚜렷한 상관성이 없는 것으로 나타났다. 또한, Fig. 4에서 보는바와 같이 용출 패턴은 알루미늄, 실리카겔 및 플로리실 컬럼 순으로 넓게 퍼짐을 알 수 있었다.

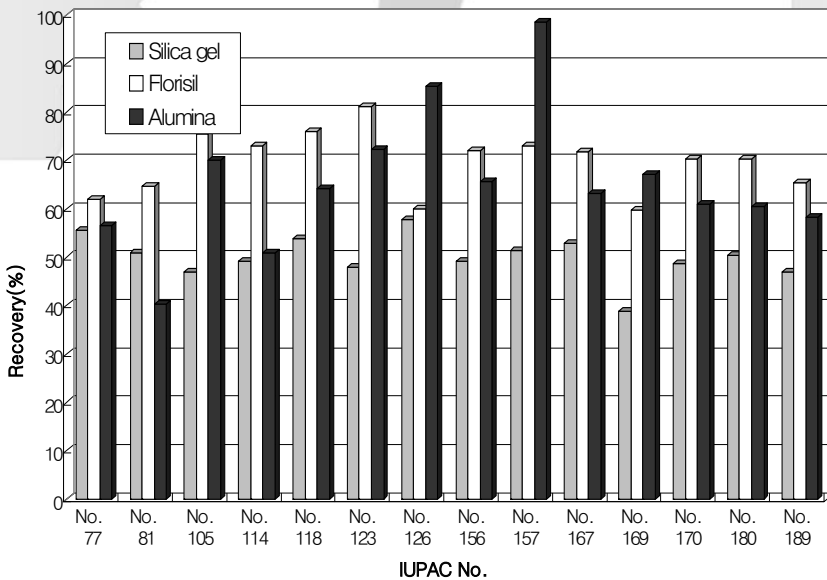


Fig. 3. The cleanup recoveries of coplanar-PCBs

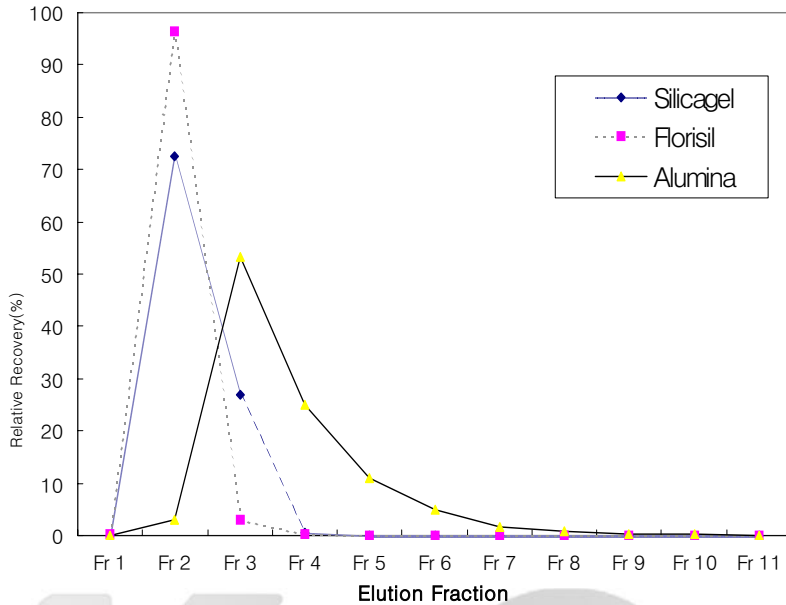


Fig. 4 The fraction recoveries of coplanar-PCBs in three kinds of cleanup column

3.2.1 실리카겔정제

실리카겔정제는 추출액 중에 포함되어 있는 산, 페놀, 염화페놀, 폴리클로로페녹시페놀 등의 극성화합물 제거하는 정제과정으로, 다이옥신류 및 PCBs 등의 비극성 유기화합물을 분석하기 위해서 일반적으로 사용되는 방법이다. 본 연구에서 비교한 미국, 일본 및 우리나라에서도 n-hexane으로 용출하는 실리카겔 정제 과정을 포함하고 있으며, 단지 각 나라별 용출용매의 양을 다르게 조절하고 있는 것으로 조사되었다(100~150 mL). 14종의 PCBs 개별물질의 용출특성을 살펴본 결과, 다이옥신과 유사화합물로 알려진 coplanar-PCBs의 용출 회수율은 38.73% (No. 169) ~ 57.63% (No. 126)로 나타났으며, 용출되는 n-hexane의 양을 보면, 40 mL 정도의 용매에서 용출되고 더 이상 용출되지 않는 것으로 나타났다. 또한 실리카겔 컬럼의 coplanar PCBs의 평균회수율은 49.99%로 나타났다.

3.2.2 플로리실 정제

미국 EPA 1668 분석법에서는 실리카겔 정제과정 후 플로리실 정제과정을 수행하고 있다. 플로리실 정제는

PCB와 다이옥신의 효과적인 분리를 위해서 사용되고 있는 정제과정이나, 일반적으로는 알루미늄 정제과정이 더 효과적인 정제과정으로 알려져 있다. 플로리실 정제 컬럼의 용출 특성을 파악하기 위해서 플로리실 5 g (10 cm)을 180 °C에서 18시간이상 활성화하여 사용하였으며, 전개용매는 미국 EPA에서 사용하고 있는 6% ether : n-hexane 100 mL를 사용하여, 10 mL 간격으로 용출하였다. 그러나, 일반적으로 사용되고 있는 플로리실 전개용매는 n-hexane, 디클로로메탄 및 이들 용매의 혼합액을 주로 사용하고 있다.

다이옥신과 유사화합물로 알려진 coplanar-PCBs의 용출 회수율은 59.95% (No. 126) ~ 81.14% (No. 123)로 나타났으며, 14종의 Coplanar-PCBs의 회수율이 실리카겔 정제 컬럼의 경우보다 비교적 높은 회수율을 나타냈다. 또한, 평균용출효율은 69.65%로 나타났다.

3.2.3 알루미늄 정제

알루미늄 정제과정은 가장 널리 사용되는 정제과정으로, 염화벤젠, 나프탈렌, 폴리염화삼페닐, 폴리염화이페닐에테르 등의 비극성 물질 제거하는 과정이다. 알루미늄의 활성화는 약간씩 다르나, 염기성의 경우 600 °C

16시간, 400 °C 4시간, 300 °C 2시간, 200 °C 16시간, 130 °C 16시간, 110 °C 16시간 등의 조건으로 활성화 되고, 산성의 경우 200 °C 16시간 및 130 °C 16시간, 그리고 중성의 경우 225 °C 18 ~ 24시간의 조건에서 활성화하여 정제과정에 사용되고 있다.

본 연구에서는 130 °C에서 18시간 활성화한 후 공기와의 접촉을 피하기 위해 바로 n-hexane에 넣어 바로 사용하였으며, 사용된 알루미늄은 우리나라 및 일본에서 사용하고 있는 정제과정으로 14 g을 활성화 시켜 5% DCM 100 mL로 1차 용출 후 50% DCM:n-hexane으로 용출하였다. 2% DCM 100 mL로 1차 용출 후 50% DCM으로 용출한 알루미늄 실험결과를 살펴 보면, coplanar-PCBs의 용출 회수율은 40.38% (No. 81) ~ 98.56% (No. 157)로 나타났으며, 용출되는 용출패턴은 2% DCM (fraction 1 ~ 10)에서 거의 대부분이 용출되었다. 또한, 평균 용출효율은 65.23%로 나타났다.

4. 결 론

토양에 잔류하는 화학물질로서 지속적으로 토양 환경에 영향을 미치고 있는 PCBs에 대한 분석을 위해 많은 연구들이 이루어져 왔다. 본 연구에서는 유기화합물질 중 coplanar PCBs 분석을 위한 용매별 용출패턴 특성을 조사하였고, 이화학적 특성이 다른 우리나라 토양 중 PCBs 분석에 미치는 용매별 추출효율을 조사하였다. 이들 결과를 요약하면 다음과 같다.

토양 중 14종의 coplanar PCBs 용매별 추출효율은, 톨루엔의 경우 토양 A, 토양 B 및 토양 C에 대하여 평균회수율은 각각 84.25%, 56.09% 및 44.69%로 나타났다. 아세톤:헥산(1:1)의 경우에는 토양에 따라 각각 52.56%, 81.42% 및 58.53%로 나타났으며, 디클로로메탄의 경우에는 각각 55.94%, 71.33% 및 61.05%로 나타났다. 추출효율에 대한 염화물의 치환수는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 특히 인 및 질소화합물 등 이온성 물질을 많이 함유하고 있는 토양에는 극성이 큰 용매인 아세톤:헥산 혼합용매가 가장 높은 회수율을 나타냈으며, 반면에 토양 A와 같이 인 및 질소화합물의 함량이 작고 점토질인 토양에는 톨루엔과 같은 비극성용매의 추출효율이 우세하게 나타났다. 또한, 정제컬럼별 용출효율은 실리카겔, 플루리실 및 알루미늄이 49.99%, 69.65% 그리고 65.23%로 나타났다. 세 종류의 정제 컬럼에서 coplanar-PCBs 14종

에서는 염소수와 회수율간의 뚜렷한 상관성이 없는 것으로 나타났으며, 용출범위가 가장 넓은 알루미늄의 경우 coplanar-PCBs 별 회수율의 편차가 큰 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. Toxic Substance Control Act Inventory, USA, 1991
2. European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances, EU, 1990
3. J. N. Huckins and T. R. Schwartz, *Chemosphere*, **17** (10), 1995 (1988)
4. WHO, Food and agriculture organization of the United Nations, 2001.
5. M. D. Erickon, Analytical Chemistry of PCBs, Lewis Publishers, New York, 1997.
6. D. W. Connell, Basic Concepts of Environmental Chemistry, Lewis Publishers, New York, 1997.
7. J. D. Berset, R. Holzer, Determination of Coplanar and Ortho substituted PCBs in some sewage sludges of Switzerland using HRGC/ECD and HRGC/MSD, *Chemosphere*, **32**, 2317-2333 (1996).
8. M. Lores, M. Llompart, R. Gonzalez-Garcia, C. Gonzalez-Barreiro, R. Cela, On-fibre photodegradation studies of polychlorinated bophenyls using SPME-GC-MS-MS: a new approach, *Chemosphere*, **47**, 607-615 (2002).
9. N. H. Tang, T. E. Myers, PCB removal from contaminated dredged material, *Chemosphere*, **46**, 477-484 (2002).
10. 국립환경연구원, 환경중 다이옥신 배출 및 오염실태조사와 발생기전 규명에 관한 연구(II), 1998.
11. 국립환경연구원, 내분비계장애물질측정분석법, 2002.
12. 폐기물공정시험방법, 환경부고시, 2000.
13. 토양오염공정시험방법, 환경부고시, 1998