

절연유 중 폴리염화비페닐류의 정량법 비교

김 교 근 *

청주대학교 이공대학 환경공학과
(2005. 1. 4 접수, 2005. 4. 13 승인)

Comparison the quantification method of PCBs in waste transformer oils

Kyeo-Keun Kim *

Chongju University, Environmental Engineering Department, Sangdang-gu Naedok-dong, Chongju 360-764, Korea
(Received January 4, 2005, Accepted April 13, 2005)

요 약 : 1929년부터 상업적으로 사용되기 시작한 폴리염화비페닐류(PCBs)는 Aroclor (미국), Kanechlor (일본), Sovol (러시아) 등 다양하게 상업적으로 시판되었다. PCBs는 209종의 동족체로 구성되어 있으며 변압기, 축전기의 절연유, 윤활유, 가스제, 도료, 복사지 등의 여러 용도로 사용되어 온 산업용 화학물질이다. 본 연구에서는 시판되는 PCBs Aroclor 제품을 구입하여, 표준물질을 사용하여 피크패턴법에 의한 정량방법과 계수비교법에 의한 정량방법을 비교하고, 시료에 적용하여 분석하였다. 분석대상 시료의 피크패턴은 Aroclor 1242:1254:1260의 세 종류가 혼합된 경우와, Aroclor 1242:1254, Aroclor 1254:1260이 혼합된 경우 그리고 Aroclor 1242, 1254 및 1260이 혼합된 시료가 다양한 비율로 검출되었다. 또한, 두 정량법에 따른 분석 결과는 혼합된 PCBs 제품의 종류가 한 종류인 경우 보다 여러 종류일수록 두 정량 값의 차이가 없는 것으로 나타났다.

Abstracts : Polychlorinated biphenyls (PCBs) were commercially produced as complex mixtures beginning in 1929. The PCBs manufactured commercially are known by a variety of trade names including; Aroclor (USA), Phenoclor (France), Kanechlor (Japan), Sovol (USSR) and so on. PCBs are a class of 209 congeners that were widely used in a wide variety of applications, including dielectric fluid in transformers and large capacitors; heat transfer fluids; hydraulic fluids; lubricating and cutting oils; and as additives in pesticides, paints, adhesives, sealants, and plastics. The quantification methods of peak matching and coefficient comparison were compared using the Aroclor 1242, 1248, 1254, 1260 standards. Also, six transformer oils were analyzed as a main source of polychlorinated biphenyls (PCBs) emission into the environment. The transformer oils contained the pure and mixed of Aroclor 1242, Aroclor 1254, and Aroclor 1260. The analytical results using two quantification methods showed the little difference between the measured results.

Key words: Quantification method, Transformer oil, PCBs, Korean official testing method

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 많은 종류의 화학물질이 제품생산에 사용되고 있으며, 이에 따른

유해폐기물의 발생량이 증가하고 있는 실정이다. 유해폐기물은 일반폐기물과 달리 유해한 물질을 함유하고 있으므로, 인간의 건강을 보호하고 환경오염을 방지하기 위해 이들 폐기물의 체계적인 관리 및 처리가 필수적이다. 그러므로 각 국가 및 국제기구 등은 다양하게 폐기물을 분류하고, 관리기준, 규제기준 및 항목별 시험방법 등을 정하고 있다.¹⁻⁴

유해폐기물에 함유된 이러한 화학물질 중 2004년 5월에 발효된 스톡홀름 협약에서는

잔류성 생물농축성 장거리이동성의 특성을 가진 잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)로 PCBs를 포함한 POPs 물질에 대한 국제적인 규제 움직임이 활발하게 진행되고 있으며, 대표적인 사례가 폴리염화비페닐류(Polychlorinated biphenyls, PCBs)이다.¹⁻⁴ PCBs는 1881년 Schmidt에 의해 최초로 합성되어 1929년 미국에서 상업적으로 생산이 시작된 이래, 사용이 중지될 때까지 Aroclor, Clophen, Phenoclor, Kaneclor 등의 상품명으로 '30~70년대에 전세계에서 130만톤이 생산되었으며 변압기, 축전기의 절연유, 윤활유, 가스제, 도료, 복사지 등의 여러 용도로 사용되어 온 산업용 화학물질로,¹⁻⁵ 세계 각 국은 70년대에 PCBs의 생산과 사용을 금지하고 PCBs 사용현황, 환경오염실태조사 및 PCBs함유 제품의 처리대책을 강구하기 시작하였다.¹⁻¹⁰

그러나, 각 나라별로 PCBs를 함유한 폐기물의 규제기준 등을 정하여 그 나라에서 제시한 시험방법으로 관리하고 있으며, 우리나라는 초기 PCBs 함유폐기물 관련 기준과 관련된 내용을 일본의 관련법을 참고로 적용되다가 1999년 법이 개정되어 규제기준을 액상폐기물의 경우 피크패턴법으로 정량하여 2 mg/L로 규제기준을 설정해 놓고 있으나,¹¹ 정량법은 일본의 계수비교법¹²과 달리 피크패턴법으로 미국,¹³ 캐나다¹⁴와 유사한 방법으로 정량하도록 하고 있다.

그러므로, 본 연구에서는 2004년도에 개정된 폐기물 공정시험법의 피크패턴 정량법과 일본의 계수비교법에 의한 정량방법을 검토하고, 변압기 절연유 시료에 적용하여 두 정량결과를

비교 고찰하였다.

2. 절연유 중 PCBs의 분석

2.1. 표준물질

Supelco사의 Aroclor 1242, 1248, 1254, 1260의 표준물질을 구입하여 피크패턴법¹¹ 및 계수비교법¹⁵에 의한 정량법에 사용하였다.

2.2. PCBs 분석

두 정량방법의 검토를 위해 Aroclor 1242, 1248, 1254, 1260 표준물질은 PCBs Free 절연유에 스파이크하여 우리나라 폐기물공정시험방법 제 14항 나 의 액상폐기물 중 PCBs 분석방법^{11,15}으로 Fig. 1과 같이 전처리하여 Table 1의 분석조건으로 GC/ECD로 분석하였다.

폐기물공정시험방법¹¹을 제시하고 있는 방법검출한계의 확인을 위해서 시료와 동일 매질에 PCBs 표준용액을 본 시험법에서 제시한 유효측정농도 0.05 mg/L의 5~10배 농도를 스파이크하여 시료와 동일한 순서로 전처리하여, 피크/잡음 비가 2.5:1이 되는 농도를 계산하여 제시하였으며, 회수율은 절연유 중에 염화비페닐(IUPAC No. 209)을 100 ng/mL PCBs를 함유하지 않은 절연유(신유)에 주입하여 회수율이 75~120%를 만족하는지 확인하였다.

2.3. 정량방법

2.3.1. 피크패턴에 의한 정량법

우리나라 폐기물 공정시험방법¹¹이 제시된 피크패턴에 의한 정량방법은 전처리 과정 중 방해피크 등이 완전히 제거되지 않아 농도의 과대평가 우려를 고려하여, 최대감도 피크의 25% 이상의 감도를 나타내는 피크를 포함하고, 13종의 index 피크(IUPAC No. 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194)를 포함하여 정량하는 방법으로 미국,¹³ 캐나다¹⁴의 정량법과 독일의 정량법을 조합한 방법으로, 시료 중에서 검출된 크로마토그램과 표준물질의 크로마토그램을 비교하여 피크패턴의 일치여부를 확인한 후 정량하는 방법이다.

피크패턴법은 시료 농축액을 GC에 주입해서 크로마토그램을 구한 다음, PCBs의 표준액을 적절히 혼합해서 같은 방법으로 GC에 주입하여 시료용액의 피크패턴과 유사한 크로마토그램을 비교하여, PCB 표준품의 종류와 혼합비율을 산정한다. 시료용액으로부터 얻은 크로마토그램의 피크패턴에 가장 유사한 패턴을 나타내는 PCBs 혼합 표준액을 농도별로 조제하여 각각의 크로마토그램을 구하여, 각 피크의 높이(또는 피크면적)를 구하여 이들의 합으로 검량선을 작성한다.

2.3.2. 계수비교에 의한 정량법¹²

실제 시료에 함유되어 있는 PCBs 중 가장 많이 사용된 것으로 알려진 삼염화, 사염화, 오염화 및 육염화 비페닐을 주로 함유하고 있는 PCBs 제품^{2,6}의 혼합표준액을 제조하여 가스크로마토그램을 구하면, 분석조건에 따라 다소 차이가 있으나 대략 60~90여개 정도의 피크를 가진 복잡한 크로마토그램을 얻는다. 피크높이는 분석할 때마다 다르더라도 이들 피크간 높이의 비율은 일정하기 때문에, 표준혼합물에 대해서 표준 가스크로마토그램을 구하여 모든 피크의 높이의 총합을 100으로 해서 이것에 대한 개개 피크의 비율을 미리 구해 놓은 후 같은 조건에서 표준액 및 시료의 가스크로마토그램을 구하면 기존에 구해둔 가스크로마토그램과 같은 피크의 높이를 나타내지 않아도 용이하게 피크 총합의 비율을 산출할 수 있다. 다음 Fig. 2는 계수법에 의한 정량방법을 정리하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피크패턴법

PCBs 함유 폐기물 중 PCBs를 ECD로 정량하는 방법으로 현재 많이 사용되고 있는 방법은 우리나라, 미국 및 캐나다 등의 피크패턴법과 일본에서 사용되어지는 계수비교법이 대표적인 방법이다. 그러나, 같은 피크패턴법에 의한 정량법이라도 각 나라별로 index 피크의 선정, 선정 피크의 수 등이 나라별로 서로 다르다. 폐기물공정시험방법이 개정되기 이전에 우리나라는 PCBs 함유 시료를 ECD로 분석한 후 패턴을 비교하고 모든 피크를 정량하는 방법을 사용하여 왔다. 그러나, 절연유에 포함된 탄화수소류 및 시료에 함유된 불순물의 완전한 정제가 어려워 분석결과 등이 과대평가될 우려가 있었다. 그러므로 개정 폐기물공정시험방법에서는 이를 감안하여 국제적인 논리성을 확보하고 단계별로 명확하게 제시하기 위해서 개선되어 보완되었다. 특히, 가장 많이 사용된 전기기기의 절연유 중에 함유된 PCBs의 패턴은 기존에 분석된 결과에 의하면, 주로 Aroclor 1242, 1254 및 1260이 배출되는 것으로 나타나, 이들 혼합제품을 사용하여 피크패턴법 및 계수비교법을 검토하였다.

우리나라 폐기물 공정시험방법에서 제시하고 있는 피크패턴의 index 피크를 다음의 Fig. 3에 정리하여 나타내었다. Fig. 3은 Aroclor 1242:1248:1254: 1260=1:1:1:1의 혼합 표준액과 개별 PCBs 제품별 정량 피크 등을 산정하여 나타낸 것으로, 일부 개별 IUPAC No의 피크는 25%의 감도를 가지는 피크에 포함되기도 하였다.

3.2. 계수비교법

계수비교법은 앞에서 언급한 바와 같이 PCBs 혼합 제품 중 개별피크의 K 값을 구하여 시료 중 PCBs 농도를 평가하는 방법으로, 다음의 Table 2에 Aroclor 1242:1248:1254:1260을 사용하여 구한 결과를 나타내었다. Aroclor 혼합표준액의 크로마토그램 중 PCBs 피크로 분리된 피크는 모두 65개 이었으며, 이 피크의 CB₀을 다음의 Table 2에 나타내었으며, 각 피크의 높이를 구하여 K값을 산정하여 시료 중의 농도를 결정한다.

3.3. 정량방법의 비교

피크패턴법 및 계수비교법을 사용하여 정량한 값의 결과를 확인하고자 PCBs 함유 시료를 두 정량방법으로 정량하였다. 피크패턴법은 앞에서 언급한 바와 같이 우리나라 폐기물공정시험방법에 제시된 정량방법으로 분석하였으며, 계수비교는 CB₀을 이용하여 K 값을 구한 후 시료 중의 CB₂을 산정하였다.

피크패턴법으로 분석한 6개의 시료 중 배출패턴은 Aroclor 1242:1254:1260의 세 종류가 혼합된 경우와, Aroclor 1242:1254, Aroclor 1254:1260이 혼합된 경우 그리고 Aroclor 1242, 1254 및 1260이 혼합된 시료가 검출되었으며, 시료 중 검출된 피크패턴은 다음의 Fig. 4, 5, 6 및 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분석된 시료 크로마토그램 중 일부 시료의 경우 PCBs 피크로 확인되는 부분 이외의 앞부분에 일부 확인되지 않은 피크들을 볼 수 있는데 이는 확인 결과 탄화수소류 및 일부 불순물인 것으로 나타났다. 또한 PCBs 제품이 혼합된 경우에 혼합비율이 시료에 따라 Aroclor 1242:1254:1260=7:10:7, Aroclor 1242:1254=1:2, Aroclor 1254:1260=2:1 등으로 나타나 (Table 3), 동일한 혼합제품이 사용된 경우에도 다양한 비율을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그러므로 피크패턴법에 의한 정량시에는 다양한 종류의

혼합표준액을 제조하여 검량선을 작성 분석해야하므로 혼합표준액 중의 계수를 사용하는 계수비교법에 의해 분석하는 경우보다 다소 복잡한 것으로 생각되어졌다.

Fig. 4~7의 크로마토그램의 두 정량방법을 이용하여 분석한 결과, 한종류의 PCBs Aroclor 제품을 함유한 경우가 한 종류 이상의 PCBs 제품을 함유한 경우에 비해 미미한 분석결과와의 차이를 나타내었다. 두 정량법에 따른 분석 결과는 혼합된 PCBs 제품의 종류가 한 종류 인 경우 보다 여러 종류 일수록 두 정량값의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 계수비교시 사용된 PCBs 제품은 Aroclor 1242:1248:1254:1260(1:1:1:1)의 혼합표준액을 이용하여 농도를 산정하였기 때문인 것으로 생각되며, 계수비교시 모든 피크를 정량하므로 다소 검출농도가 피크패턴법에 의한 정량값보다 약간 높게 나타났다.

시료 중에 십염화비페닐을 주입하여 회수율을 확인 한 결과 시료 모두 75%~120%를 만족하는 것으로 나타났으며, Aroclor 1242 및 Aroclor 1260을 0.5 ppm의 농도로 신유에 넣어 조제한 후 방법검출한계를 확인 한 결과 Aroclor 1242는 0.05 mg/L로 나타났다. 또한, 고염화물의 비율이 상대적으로 높은 Aroclor 1260은 0.02 mg/L로 나타나, 현행 폐기물공정시험방법에서 제시하고 있는 유효측정농도 0.05 mg/L을 모두 만족하는 것으로 나타났다.



4. 결 론

시판되는 PCBs Aroclor 제품을 구입하여, 표준물질을 사용하여 피크패턴법에 의한 정량방법과 계수비교법에 의한 정량방법을 비교하고, 시료에 적용하여 분석하였다. 분석대상 시료의 피크패턴은 Aroclor 1242:1254:1260의 세종류가 혼합된 경우와, Aroclor 1242:1254, Aroclor 1254:1260이 혼합된 경우 그리고 Aroclor 1242, 1254 및 1260이 혼합된 시료가 다양한 비율로 검출되어, 정량시 다양한 종류의 혼합표준액을 제조하여 검량해야하는 것이 다소 복잡한 것으로 판단되었다. 또한, 두 정량법에 따른 분석 결과는 혼합된 PCBs 제품의 종류가 한 종류 인 경우 보다 여러 종류 일수록 두 정량값의 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 계수비교법으로 정량하는 경우 시료 중에 검출된 피크를 모두 정량하므로 일부 인덱스 피크만을 정량하는 피크패턴법에 의한 정량값 보다 높게 나타나는 것으로 판단되어지나, 충분한 PCBs 함유 절연유를 확보하기가 어려워 추가적인 시료 분석 후에야 더 정확한 이유의 규명이 가능할 것으로 판단되어 진다. 그러므로 향후 두 정량 방법의 차이를 정확하게 확인하고자 추가의 PCBs 함유 절연유 시료를

확보하여 GC/ECD 및 HRGC/MS 등의 기기를 활용하여 보완 할 필요가 있다고 판단된다.

참고 문헌

1. Environmental Health Criteria 140, PCBs, WHO, 1993.
2. M. D. Erickon, Analytical Chemistry of PCBs, Lewis Publishers, New York, 1997.
3. V. den Berg, M. Birnbaum and A. Bosabel, Toxic equivalent factors(TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife, *Environmental Health Perspectives*, **106**(12), 775-792(1998).
4. G. M. Frame, J. W. Cochran and S. S. Boewadt, Complete PCB congener distribution for 17 Aroclor mixtures determined by 3HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis, *Journal of High Resolution Chromatography*, **19**, 657-668(1996).
5. S. K. Shin, T. S. Kim, S. K. Jang and M. S. Lee, Properties and analytical methods of PCBs in environments, *The Korean Society of analytical Sciences*, **16**, 15A-27A(2004).
6. US EPA, 1998, 1990 Emissions Inventory of Section 112 (c)(6) Pollutants: Final Report (<http://www.epa.gov/ttn/atw/112c6/112c6fac.html>).
7. US EPA, 1999, Binational Toxic Strategy PCB Source & Regulations Background Report, US EPA.
8. 産業廢棄物處理事業振興財^財, PCB處理技術ガイドブック, 1999.
9. UNEP Chemicals, 2000, Survey of urrently Available Non-Incineration PCB Destruction Technologies, UNEP.
10. Breivik K. et al., 2002, Toward a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption. *The Science of the Total Environment*, **290**, 181-198(2002).
11. 환경부, 폐기물공정시험방법, 2004.
12. 日本環境測定分析協會, 産業廢棄物分析マニュアル, 1997.
13. 독일 DIN EN 61619 (VDE 0371 Teil 8), Verunreinigung durch PCBs, 1998.
14. 캐나다 EPS1/RM/31, Reference Method for the Analysis of PCBs, 1998.
15. 국립환경연구원, PCBs 함유폐기물의 적정관리 방안에 관한 연구, 2003.

★ Corresponding author

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

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

E-mail: kyeokim@chongju.ac.kr

Table 1. Operating conditions of GC-ECD

Classification	Control condition
Inlet liner	Quartz or Glass Wool packed liner or equivalent material
Column	DB-5 (30 m, 0.32 mm I.D., 0.25 μm film thickness)
Carrier gas	N ₂ gas (99.999%)
Detector	ECD
Flow rate	17 psi

Injector temp. 200°C

Oven temp. 140°C → 200°C(2.5°C/min)
→220°C(0.5°C/min) → 270°C(10°C/min)

Detector temp. 250°C

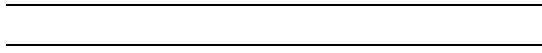
Table 2. CBo of Aroclor mixed standards

Peak No.	RT	CB ₀	Peak No.	RT	CB ₀
1	6.658	0.114147	34	21.813	1.084207
2	7.617	0.21327	35	22.191	5.042037
3	8.052	0.238595	36	22.851	0.830071
4	8.301	1.05318	37	23.013	1.269237
5	9.185	0.152241	38	23.302	0.970868
6	10.283	1.675681	39	23.827	4.040731
7	10.786	0.260929	40	24.398	0.328644
8	11.203	1.749041	41	25.067	0.625538
9	12.184	0.448307	42	25.519	5.492074
10	12.655	5.679467	43	26.374	2.005339
11	13.194	2.194538	44	27.017	0.463735
12	13.601	1.795117	45	27.482	5.133157
13	13.881	0.531226	46	28.254	0.393086
14	14.659	2.372614	47	28.980	1.600751
15	14.895	1.696338	48	29.414	0.973071
16	15.063	1.396046	49	29.709	0.881909
17	15.818	2.896149	50	30.295	0.419381
18	15.985	1.501488	51	31.049	1.647152
19	16.515	3.277384	52	31.541	0.842545
20	16.982	0.765376	53	32.033	0.932968
21	17.407	0.135641	54	32.693	0.208603
22	17.734	0.228529	55	33.339	0.378143
23	17.963	1.955277	56	34.026	3.970194
24	18.211	3.640926	57	34.730	0.110493
25	18.431	4.66043	58	35.171	0.16796
26	18.845	0.516587	59	37.289	1.893921
27	19.411	4.017453	60	38.531	0.847554
28	19.704	1.092043	61	39.182	1.041174
29	19.949	3.091502	62	43.063	0.467336
30	20.257	1.248382	63	44.207	0.037832
31	20.918	0.283301	64	46.411	0.973331
32	21.242	1.2201	65	47.135	0.058683
33	21.568	2.766965			



Table 3. Analytical results of samples

Sample No.	Peak Pattern	Concentration
Sample 1	(A1242:A1254:A1260=7:10:7)	< 2 ppm
Sample 2	(A1242:A1254=1:2)	< 2 ppm
Sample 3	(A1254:A1260=2:1)	> 2 ppm
Sample 4	A1242	< 2 ppm
Sample 5	A1254	< 2 ppm
Sample 6	A1260	> 2 ppm



KCS I