

폐기물 매립지 토양에서의 PCBs 분석법

이정화·전치완·정영욱

한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

ljh@kigam.re.kr

요 약 문

This paper describes a simple procedure for the quantitative analysis of 7 PCBs (polychlorinated biphenyls) in soils on the waste reclaimed land. The procedure involved sample clean up using silicagel column, acetonitrile partition and sulfuric acid procedures. The instrumental technique is applied GC/PDD(gas chromatography/pulsed discharge detector) and GC/ECD(gas chromatography/electron capture detector). Concentration of sub- $\mu\text{g/g}$ level was attainable with 20g soils on the waste reclaimed land.

key words : PCBs, analysis, soil on the waste reclaimed land, clean up, ECD, PDD

1. 서 론

염소계 비페닐류인 PCBs는 Biphenyl기($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$)에 하나, 또는 그 이상의 수소 원소가 염소로 치환된 물질로 염소의 치환수와 위치에 따라 209종의 이성체가 존재하며 화학적으로 상당히 안정하여 생물에 의해 분해되지 않으며 전기 절연성이 좋고 물에 녹지 않으나 유기용매나 플라스틱에는 자유로히 혼합되어 여러 가지 용도로 사용되었다. 절연유로써 변압기 및 콘덴서에 널리 이용되었고, 열매체로서 20-40 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 가열을 필요로 하는 공정에 광범위하게 사용되어 기계유, 가소제, 도료 및 복사지에 이용되어 왔다. 그러나, 스웨덴의 Jansen에 의해 PCBs가 고농도로 잔류한다고 보고된 이후 1974년에 PCBs는 특정 화합물질로 지정되어 전도 차량의 변압기 이외는 사용을 전면적으로 금지하였다. 자연계에서 매우 안정한 물질이 물질이므로 자연환경으로 유입되면 직·간접으로 생체에 축적되어 내분비계 이상등 여러 가지 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또한 몇몇 화합물들은 발암성 물질로 알려지기도 했다. 폐기물 매립지 토양에서의 PCBs 분석은 토양 자체의 복잡한 matrix 때문에 분석 대상 compound가 많은 간섭을 받는다. 그러므로, 정확한 함량 결과와 낮은 검출한계를 얻기 위해 다양한 정제 과정이 연구되어졌다. 본 연구에서는 토양시료에 가장 보편적으로 적용되는 silicagel column 정제 과정과 주로 transformer 혹은 waste oil 정제에 적용되는 황산 분해와 acetonitrile partition법을 비교 분석하여 폐기물 매립지 토양에 적용 가능 여부를 시험해 보았다. 또한, 두 종류의 detector를 (GC/ECD, GC/PDD) 사용하여 각 detector별 검출한계 및

정확도등을 비교하여 보았다.

2. 본 론

1. 실험

기존의 전처리 방법인 알카리 분해와 초음파 추출(ultrasonic dismembrator)을 같은 농도의 시료를 7회 반복 실험하여 회수율과 표준편차를 비교하여 보았다. 알카리 분해법은 시료 20g을 200 ml 분해 플라스크에 수산화칼륨, 에틸알코올 용액(1M) 100ml를 넣어 환류냉각기를 부착하고 수용상에서 1시간 끓인 후 50℃까지 방냉한후 n-hexane으로 3회 추출하여 크로마토그래피용 무수황산나트륨 10g을 충전시킨 분리관에 유출시킨후 유출액을 Turbo-vap evaporator로 농축하였다. 초음파 추출은 Fischer scientifi사의(Model No. 55) Sonic Dismembrator micro tip을 사용하여 최대출력으로 duty cycle은 50%로 3분간 추출 후 2분간 간격을 두었으며 이 조작을 3회 반복하여 크로마토그래피용 무수황산나트륨 10g을 충전시킨 분리관에 유출시킨후 유출액을 Turbo-vap evaporator(Zymark사)로 농축하였다. silicagel column 정제는 180℃의 oven에서 16시간 활성화시킨 silicagel을 정제관에 20g 채운후 상부에 4g의 무수황산나트륨을 채운후 n-hexane을 2ml/min의 속도로 유출시킨다. 유출액은 비교적 넓은 범위의 peak pattern을 나타내는 Aroclor 1242의 경우 30-180ml 범위에서 거의 100% 용리 됨을 예비실험결과로 얻었으므로 유출 범위량까지 받아 1ml로 농축한다. 황산 정제 과정은 40ml vial에 추출용액 1ml를 넣고 25ml n-hexane을 가하고 여기에 2ml의 진한 황산용액을 가한다. 마개를 닫은 후 가끔씩 저어주면서 12시간 이상을 방치시킨다. hexane 층을 분리해 1ml로 농축한다 acetoneitrile partition은 125ml 분액 깔대기에 추출한 용액 10ml를 가한 후 30ml hexane-saturated acetoneitrile로 3회 추출한다. 1ℓ 분액깔대기에 acetoneitrile층과 650ml의 distilled water, 40ml saturated sodium chloride 용액을 가한 후 shaking 한다. 여기에 100ml hexane으로 2회 추출하여 1ml로 농축한다. 3가지 정제과정을 비교하여 토양 자체의 복잡한 matrix 때문에 간섭을 받는 peak의 정제 정도를 비교하여 보았다 또한 검출기는 Hewlett packard사의 (Model No. 5890)의 ECD와 Valco Instruments co.(Model No. D-2) PDD 두 종류의 검출기를 사용하여 검출 한계와 정확도등을 비교 분석하였다.

2. 결과

전처리 방법의 회수율을 비교한 결과, 알카리 분해는 약 80%의 회수율과 6.20%의 표준편차를 나타내고 초음파 추출의 경우 85%의 회수율과 3.73%의 표준 편차를 보였다. 이상의 결과를 토대로 초음파 추출은 시간과 비용을 최소화하면서도 정확도, 정밀도면에서 보다 우수한 결과를 제시 할 수 있는 개선된 전처리 방법임을 알 수 있었다. 또한, 복잡한 매트릭스를 가진 토양시료의 분석에 있어서 가장 문제시되는 clean up 과정에서 보편적으로 사용되어온 silicagel clean up은 다량의 용매 사용과 PCBs 유출지점 확인등과 같은 복잡한 과정을 거치나 간단한 과정인 acetoneitrile partition법이나 황산 clean up에 비하여 오히려 peak의 분리가 잘 이루어지지 않음을 알수 있었다.

3. 결 론

폐기물 매립지 토양의 PCBs를 정량 하기 위한 여러 전처리 방법의 회수율 비교 및 복잡한

matrix를 가지는 폐기물 매립지 토양의 특성상 가장 문제시 되는 clean up 과정을 비교한 결과 초음파 추출후 acetonitrile partition법, 황산 clean up 과정을 거치는 방법이 좋은 회수율과 정확성을 보임을 알수 있었으며, 이 결과를 토대로 기존의 토양 오염 공정 시험법에서 채택하고 있는 PCBs 분석법 대신에 간편한 초음파 추출, actonitrile partition법, 황산 clean up을 적용시킬수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 참 고 문 헌

1. J. Parera, F. J. Santos and M.T. Galceran, Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction for the analysis of short-chain chlorinated alkanes in sediments, *Journal of Chromatography A*, 1046, 19-26(2004)
2. Jane. C. Chung, Larry. S. Miller, Dave. B. Pavis. Croles, S. Peven, Jeffre. C. Johnson and Jeanette. M, Van. E. Mon, Analysis of soil and dust for polychlorinated biphenyls by enzyme-liked immunosorbent assey(ELISA), *Analytica Chima Acta*, 376, 67-75(1998)
3. W. Su. Kioski and A. Rosiska, Comparion of the efficiency of extraction methods for polychlorinated biphenyls from environmental waters, *Journal of Chromatography A*, 845, 349-355 (1999)
4. F. Paune, J. Rivera, I. Espadaler and L. Caixach, Determiation of polychlorinated biphenyls in sewage sludges from catalonia (N. E. Spain) by high resolution gas chromatography with electron-capture detection, *Journal of chromatography A*, 684, 289-296(1994)
5. M. Bsriada-Pereira, M. J. Gonzalez-Castro, S. Muniategui-Lorenzo, Determiation of 21 organochlorinc peticids in tree leaves using solid-phase extraction clean-up catridges, *Journal of chromatography A*, 1065, 133-139(2004)
6. Jasna Dmitrovic, Siu. C. Chan, Sylvia, H. Y. Chan, Analysis of pesticides and PCBs congeners in serum by GC/MS with SPE sample cleanup, *Toxicoligy Letters*, 134, 253-258(2002)