

변압기 절연유 중 PCBs 신속분석법 개발

박석운, 남창현, 박현주
한국전력공사 전력연구원

The Development of Rapid analytical Method for PCBs in Transformer Oils

Park Seok Un, Nam Chang Hyun, Park Hyun Joo

Korea Electric Power Corporation, Korea Electric Power Research Institute

Abstract - PCBs는 잔류성유기오염물질(POPs) 중 하나로 변압기 절연유 등에 주로 사용되어 왔으나 환경 및 인체유해성이 밝혀짐에 따라 생산 및 사용이 금지된 물질로써 국내에서는 절연유 중 PCBs 분석이 전력산업과 변압기 절연유의 재활용 및 처리 분야에서 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 그러나 현행 폐기물공정시험방법은 분석절차가 까다롭고 고가의 분석비용이 소모되며 고도로 훈련된 분석인력이 필요하다. 이에 본 연구에서는 보다 저렴한 비용으로 신속하게 PCB를 분석할 수 있는 간이분석법을 개발하고자 하였다. 현행 폐기물공정시험방법에 대한 기술적 검토를 수행하여 복잡한 전처리 절차를 축소하고 번거로운 정성 및 정량작업을 간소화한 결과, 분석비용은 약 1/2, 분석시간은 약 1/3로 줄일 수 있었다. 본 연구에서 개발한 간이분석법을 현행 공정시험법과 적절히 병행하여 사용할 경우 폐변압기의 신속한 분석이 가능하여 분석비용 절감에 따른 큰 경제적 효과가 있을 것으로 예상된다.

1. 서 론

18세기 산업혁명 이래, 산업기술의 발전과 함께 화학물질에 의한 자연환경의 오염이 전 지구적인 문제가 되어오고 있다. 이러한 화학물질 중 하나가 PCBs (Poly chlorinated Biphenyls)(2,4,7,8)이며, PCBs는 화학적으로 안정하고 절연성이 우수하여 변압기 절연유, 열교환기의 열매체, 도료의 난연제 및 감압복사지 등 폭넓은 분야에 사용되어 왔다.

그러나, 1968년 일본의 카네미유증 사건을 계기로 환경 및 인체오염의 실태가 밝혀진 이후 선진국을 중심으로 제조 및 사용이 금지되어 왔으며, 우리나라에서도 1979년 전기사업법에 의해 PCBs 사용이 제한되기 시작한 이후 1996년 유해화학물질관리법에 의해 제조, 수입, 판매 또는 사용이 금지되었다.

현재 전력산업에서는 PCBs의 안정적인 관리 및 처리를 위한 선결조건으로 PCBs 분석기술이 상당히 큰 비중을 차지하고 있다. 현행 폐기물관리법에서 규정하고 있는 절연유 중 PCBs 분석법은 시료를 전처리하기 위해 여러 단계의 정제 작업을 필요하고 피크패턴법에 의한 정량분석도 매년 감람선을 새롭게 작성해야 하는 번거로움으로 시료 분석에 소요되는 시간이 매우 길고 비용도 고가이다. 또한 고도로 훈련된 인력을 필요로 하는 어려움이 있어 절연유 중 PCBs 분석이 전력산업과 변압기 절연유의 재활용 및 처리 분야에서 매우 중요한 문제로 대두되고 있음에도 불구하고 신속한 대처가 어려운 상황이다.

국내의 PCBs 분석물량은 연간 약 10만건 이상에 달하는 데에 비해 국내 폐기물 측정·분석 전문기관의 분석능력은 연간 약 3~4만 건에 불과하다. 더욱이, 현행 공정시험법의 복잡한 분석절차 및 고가의 분석비용으로 인해 원활한 PCBs 분석 및 전력설비 공급에 더 큰 어려

움이 있는 실정이다. 또한 분석대기 중인 변압기의 정장을 위해서는 추가적인 보관비용의 소모가 불가피하고 2차 환경오염을 유발할 우려가 있어, 우리나라는 2015년까지 PCBs 근절을 목표로 하고 있지만 위와 같은 정황으로 그 목표달성이 매우 불확실한 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 환경오염 우려를 감소시키고 과도한 분석비용의 소모를 줄이면서 PCBs 관련 국제정책에 능동적으로 참여할 수 있는 여건 마련을 위해 신속하고 저렴한 비용으로 PCBs를 분석할 수 있는 새로운 분석법을 개발하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 대표시료의 선정

PCBs의 생태독성 및 환경유해성이 밝혀짐에 따라[4, 5, 6] 우리나라는 1999년 개정된 폐기물관리법에 의해 PCBs 함유량이 액상 2 mg/L, 액상 이외의 경우에는 0.003 ppm을 초과할 경우 지정 폐기물로 분류하여 관리하고 있다.(16) 따라서 분석 대상 시료는 2 mg/L를 기준으로 하여 2 mg/L 이상의 값과 이하의 값으로 나누어 선정하였다. 분석 대상 시료는 현행 공정시험법의 분석결과에 따라 저농도 영역으로 불검출-0.05 mg/L (현행 공정시험법의 검출한계), 0.05-0.5 mg/L, 0.5-2 mg/L 범위로 분류하였고, 중간 농도(기준치 이상) 영역으로 2-5 mg/L, 고농도 영역으로 5 mg/L 이상 농도를 구분하여 총 200개 시료를 선정하였다. 본 과제에서 선정된 시료들의 농도 범위에 따른 비율은 아래의 표 1과 같다.

표 1 선정된 시료의 농도 범위에 따른 비율

농도범위 (mg/L)	선정된 시료 수 (개)	선정된 시료 비율 (%)
불검출-0.05	20	10
0.05-0.5	11	5.5
0.5-2	99	49.5
2-5	50	25
5 이상	20	10
총 계	200	100

2.2 현행 공정시험법의 기술적 검토

우리나라의 현행 폐기물공정시험법 제4장 항목별 시험방법 제14항 나의 액상 폐기물 중 PCBs 분석법은 그림 1과 같다.(15) 그림 1과 같이 현행 공정시험법과 같은 분석절차를 거쳐 PCBs 분석결과를 제시하는 데는 약 4-5일 가량의 분석시간과 시료 당 평균 분석비용이 15-20만원 가량 소요된다. 따라서 본 과제에서는 정제 및 정량 과정에 있어서 분석시간이나 비용을 절감함과 동시에 환경관련법에 부합하여 분석결과에 대한 신뢰도

근거 자료 제시가 가능한 신속한 분석법을 개발하기 위하여 그림 1과 같이 인자들을 검토하였다.

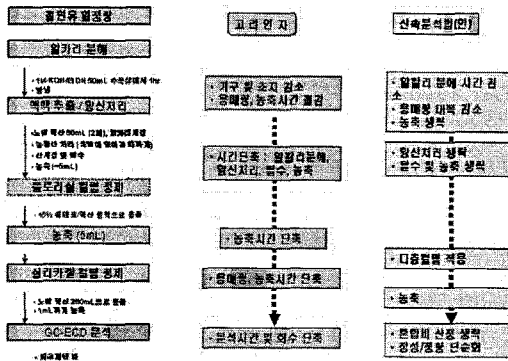


그림 1. PCBs 신속분석법 개발을 위한 검토 인자

2.3 정제방법에 대한 간략화 검토

정제방법에 따른 검토항목으로 알칼리 분해 및 황산치료를 생략여부를 주요인자로 하여 표 2와 같이 서로 다른 조건하에서 실험을 수행한 후 정밀분석값 대비 정량값, 회수율(DeCB 200ng), 크로마토그램의 분리 상황, 소요시간 등을 검토하였다.(9) 그 결과 방법 1의 경우, 현행 공정시험법에서 제시된 전처리 과정들을 간략화하여 모두 수행함과 동시에 황산처리 과정을 생략함으로써 전처리에만 소요되는 시간을 1/10이상 절감할 수 있었다. 다만, 정제 완료된 시료를 GC/BCD로 기기분석한 결과 크로마토그램에서 저 염소 부근에서 유분이 완벽하게 제거되지 못한 부분이 있으나 정성과 정량을 수행하는데 있어서 큰 영향을 미치지 못하며 분석소요 시간과 인건

비 등을 감안할 때 본 연구에서 가장 효과적인 정제 방법이 라고 판단되었다.

2.4 정량방법에 대한 간략화 검토

현행 공정시험법의 경우 PCBs 함유 여부를 판정하고, 2개 이상의 Aroclor 제품이 혼합되어 존재하는 질연유 시료의 경우 시료에 맞는 혼합비를 산정하여 Aroclor가 혼합된 표준물질의 정량선을 각각 매번 작성해야하기 때문에 정량에 소요되는 시간이 매우 길고 비용도 많이 들었다.(10) 따라서 현행 공정시험법과 비교한 정량값(편차), 정성 및 정량에 소요되는 시간 등을 주요인자로 하여 아래 표 3과 같이 다른 나라의 질연유 중 PCBs 정량에 이용되는 피크들을 선정하여 현행공정 시험법과 비교 평가하고자 하였다.(1,11,12,13,14,17)

표 3 정량방법 검토 조건 요약표

방법	정량피크(주1)	비고
1	13종 피크 (PCB #18, #28, #31, #44, #52, #101, #118, #138, #149, #153, #170, #180, #194)	ISO 61619
2	11종 피크(혼합비 산정용 피크)	(주2)
3	6종 피크 (PCB #28, #52, #101, #138, #153, #180)	DIN EN 127 66

(주1) 현행 공정시험법에서는 각 Aroclor별 피크에서 가장 큰 피크의 25% 이상의 감도를 나타내는 피크와 13종 PCBs (PCB #18, #28, #31, #44, #52, #101, #118, #138, #149, #153, #170, #180, #194)를 피크의 합으로 정량함.

(주2) 각 Aroclor별 피크에서 가장 큰 피크의 25% 이상의 감도를 나타내는 피크들 중 다른 종류의 Aroclor에는 포함되어 있지 않은 고유의 피크를 Index peak로 지정(이하 혼합비 산정용 피크)

표 2. 정제방법 검토 조건 요약표

목적	Method	검토 조건
정밀분석법의 알칼리 분해 간략화	1	바이알에 시료를 넣고 1.5N-KOH 주입한 다음 20min간 진탕 후 증화 다중실리카겔 컬럼 (44% 황산실리카겔:25g, 중성실리카겔:2g) 용출: 노말 헥산 100mL
알칼리분해대신 Florisil 흡착막으로 방해물질(유분)의 제거유무 판단	2	바이알에 플로리실 0.3g 넣고, 시료를 넣어 흡착 후(플로리실 활성안함) 다중실리카겔 컬럼 (44% 황산실리카겔:25g, 중성실리카겔:2g) 용출: 노말 헥산 120mL
	3	바이알에 플로리실 1.0g 넣고, 시료를 넣어 흡착 후(플로리실 활성안함) 다중실리카겔 컬럼 (44% 황산실리카겔:25g, 중성실리카겔:2g) 용출: 노말 헥산 120mL
Alkali 생략가능 여부	4	바이알에 시료를 넣고 1.5N-KOH 주입한 다음 20min간 진탕 후 증화 다중실리카겔 컬럼(44%황산실리카겔:25g, 중성실리카겔:2g, 플로리실: 4g) 용출: 노말 헥산 120mL~150mL
	5	시료를 수기에서 노말 헥산에 용해한 후 컬럼에 바로 주입 다중실리카겔 컬럼(44%황산실리카겔:25g, 중성실리카겔:2g, 플로리실: 4g) 용출: 노말 헥산 120mL~150mL
Modified column 적용여부	6	바이알에 시료를 넣고 1.5N-KOH 주입한 다음 20min간 진탕 후 증화 다중실리카겔 컬럼(44%황산실리카겔:25g, 중성실리카겔:2g, 플로리실: 4g) 용출: 노말 헥산 120mL~150mL
	7	시료를 수기에서 노말 헥산에 용해한 후 컬럼에 바로 주입 다중실리카겔 컬럼(44%황산실리카겔:25g, 중성실리카겔:2g, 플로리실: 4g) 용출: 노말 헥산 120mL~150mL
(주) 플로리실 활성조건 @130V, 3.5hr		
유분과 PCBs의 분리 가능 판단	8	SPE(Isolute NH ₂) 시판제품 이용 용매활성: 노말 헥산 5mL 용출: 노말 헥산 20mL
Alkali 생략가능 여부	9	수기 Dimethyl Sulfoxide (DMSO 2mL, 2회) + 분리, 역추출 다중실리카겔 컬럼(44%황산실리카겔:25g, 중성실리카겔:2g) 용출: 노말 헥산 100mL

또한, 정량 방법 검토를 위해 보유한 데이터 중 검출 시료에 대한 결과를 표본 집단(n=3240, 현행공정시험방법으로 정량한 결과)으로 하여 가장 빈번하게 검출되는 Aroclor의 혼합패턴을 선정하여 표준물질을 제조하여 신속정량법을 검토하고자 하였다. 전체 표본 집단 중 최다 혼합 패턴은 그림 2와 같다.

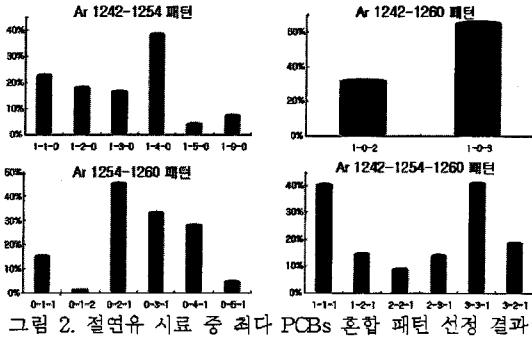


그림 2. 절연유 시료 중 최다 PCBs 혼합 패턴 선정 결과

위와 같은 여러 정량법을 검토한 결과, 정량피크는 13종 피크(PCB #18, #28, #31, #44, #52, #101, #118, #138, #149, #153, #170, #180, #194)를 이용하고 혼합패턴은 Aroclor 1242:1254:1260 = 1:1:1로 선정할 수 있었다. 이를 공정시험법의 분석결과와 비교한 결과 큰 차이를 보이지 않았다. 특히, 검출한계에서부터 현행 규제기준(2 mg/L)사이의 범위에서는 상관성이 매우 높았다. 그림 3에 공정시험법과 신속분석법의 분석결과를 비교하였다.

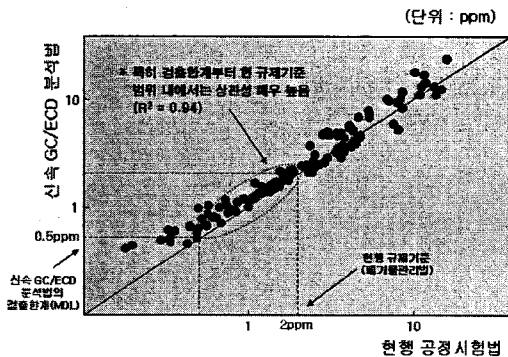


그림 3. 현행 공정시험법 및 신속분석법 결과 비교

3. 결 론

본 연구에서는 현행 공정시험법에서 요구되는 여러 단계의 복잡하고 전문적인 기술을 요하는 전처리 및 정량과정들을 기술적으로 검토하여 PCBs 분석에 소요되는 시간을 단축함으로써 분석비용과 인건비 절감 및 분석소요 시간을 효과적으로 절감하고자 PCBs 간이분석법의 개발을 수행하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

○ 신속 GC/ECD 분석법의 정제 과정에서 가장 고리를 해야 할 부분이 유분이므로 이를 효과적으로 제거하기 위하여 여러 가지 방법들을 수행하였고, 특히 분석소요시간이 많이 걸리는 황산처리 부분을 생략한 결과 현행 공정시험법과 비교하여 분석 소요시간을 1/10로 줄일 수 있었다.

○ 신속 GC/ECD 분석법의 정량 과정에서 기존 현행 공정시험법에서 수행되었던 절차들을 간소화 하여 정성

과 정량 부분에서의 시간을 1/3로 줄일 수 있었고 정량 방법을 토대로 실제시료를 분석하였을 때에도 공정시험법과 큰 차이를 보이지 않음을 확인할 수 있었다.

○ 폐기물분석전문기관(PCBs) 및 기술검토위원회의 의견을 수렴하고, 신속 GC/ECD 분석법을 현행 공정시험법에 준하여 범용적으로 사용될 수 있도록 검토하여 분석 소요시간은 약 1/3, 소요비용은 약 1/2 수준의 절연유 중 PCBs의 신속 GC/ECD 분석법을 개발할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] ASTM D4059, Analysis of PCBs in Insulating Liquids by GC, 2003.
- [2] M. D. Erickon, Analytical Chemistry of PCBs, Lewis Publishers, New York, 1997.
- [3] Toxic Substance Control Act Inventory, USA, 1991.
- [4] UNEP Chemicals, Guidelines for the identification of PCBs and materials Containing PCBs, First Issue, 1999.
- [5] UNEP Chemical, PCB Transformers and Capacitors, From Management to Reclassification and Disposal, 2002.
- [6] UNEP Chemicals, Survey of urgently Available Non-Incineration PCB Destruction Technologies, 2000.
- [7] 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.
- [8] WHO, Environmental Health Criteria 140, PCBs, 1993.
- [9] 국립환경과학원, PCBs 함유 제품 및 폐기물 중의 PCBs 분석방법 개발, 2005.
- [10] 국립환경연구원, 폴리염화비페닐류(PCBs) 함유 폐기물의 적정관리방안에 관한 연구, 2003.
- [11] 독일 DIN EN 61619 (VDE 0371 Teil 8), Verunreinigung durch PCBs, 1998.
- [12] 일본 후생성, 배출가스 중의 다이옥신류 및 coplanar PCBs 분석방법, 2001.
- [13] 일본 産業廢棄物處理事業振興財団, PCB處理技術ガイドブック, 1999.
- [14] 캐나다 EPS1/RM/31, Reference Method for the Analysis of PCBs, 1998.
- [15] 환경부, 폐기물공정시험방법, 2004.
- [16] 환경부, 폐기물관리법, 2006.
- [17] 日本環境測定分析協會, 産業廢棄物分析マニュアル, 1997.