

토양의 이화학적 특성이 PCBs 분석에 미치는 영향

김태승^{*1} · 신선경^{*2} · 장준영^{*3}

^{*1}국립환경연구원 환경위해성연구부 토양환경과

^{*2}국립환경연구원 폐기물연구부 폐기물화학과

^{*3}고려대학교 생명환경과학대학 환경생태공학부

(2002. 10. 1 접수, 2002. 12. 20 승인)

The Effects of Physico-chemical Properties of soils on PCBs Analysis

Tae-Seung Kim^{*1}, Sun-Kyoung Shin^{*2} and Jun-Young Chang^{*3}

^{*1,2}National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

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

(Received Oct. 1, 2002, Accepted Dec. 20, 2002)

요 약 : 본 이화학적 특성이 다른 토양 중 PCBs 분석에 대해 연구하기 위해, 세 종류의 우리나라 토양을 선정하여 용매별(톨루엔, 아세톤:헥산, 디클로로메탄) 추출효율을 조사하였다. 또한, 실리카겔, 플로리실 및 알루미늄아 정제 컬럼을 이용한 용출패턴 특성을 조사하였으며, 현재 이용되고 있는 미국, 일본 및 우리나라 PCBs 시험방법을 우리나라 토양에 적용하여 분석결과를 비교하였다. 토양 중 62종의 PCBs 용매별 추출효율은, 톨루엔의 경우 토양 A, 토양 B 및 토양 C에 대하여 평균회수율은 각각 77.94%, 53.65% 및 44.52%로 나타났다. 아세톤:헥산 (1:1)의 경우에는 토양에 따라 각각 58.59%, 80.32% 및 60.35%로 나타났으며, 디클로로메탄의 경우에는 각각 54.20%, 68.27% 및 56.36%로 나타났다. PCBs 분석을 위한 정제컬럼별 용출효율은, 실리카겔의 경우 1 CI에서 10 CI의 평균 회수율이 89.67% (1 CI)~44.85% (10 CI)로 나타났으며, 플로리실의 경우 1 CI에서 10 CI의 평균 회수율은 67.00% (8 CI)~98.26% (10 CI)로 나타났다. 또한, 알루미늄아의 경우 알루미늄 I은 1 CI에서 10 CI의 평균 회수율은 63.01% (9 CI)~88.17% (1 CI)로 나타났으며, 알루미늄 II는 1 CI에서 10 CI의 평균 회수율은 61.40% (7 CI)~80.78% (1 CI)로 나타났다. 미국, 일본 및 본 연구의 시험방법을 비교한 결과, 토양 A에 대한 62종의 PCBs의 평균회수율은 각각 37.15%, 45.92% 및 44.46%로 나타났으나, 시험방법에 따라 개별 피이크의 회수율은 비교적 큰 차이를 보이고 있다.

Abstract : The effects of physico-chemical properties of soils on PCBs analysis in Korea was studied.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)32-560-7186 Fax : +82+(0)32-568-2037

E-mail : tskim99@me.go.kr

Three kinds of extraction solvents (toluene, acetone:hexane, dichloromethane) was selected to apply three different soils. The silicagel, florisil and alumina column cleanup also performed to compare the elution patterns, and three different methods (EPA, Japan, Proposed method in this study) of 62 PCBs also compared the individual peaks recoveries. The solvent average recovery was surveyed the order of toluene, acetone:hexane, dichloromethane as 77.94%, 58.59%, 54.20% for soil A, 53.65%, 80.32%, 68.27% for soil B and 44.52%, 60.35%, 56.36% for soil C, respectively. The average recovery was depended on the soil characters. The highest recoveries of each soil were obtained the toluene for soil A, acetone:hexane for soil B and C. However, the coplanar PCBs was obtained the highest recovery with dichloromethane. Thus, to select the solvent for the analysis of PCBs in solid, the selected compounds have to consider to get good result. The silicagel, florisil, alumina I and alumina II column cleanup process were surveyed the range of 38.73%~98.26%, and the higher chlorinated compounds was obtained the lower recovery compared to the low chlorinated compounds, generally. This results are also consistent with the coplanar PCBs isomers. The compared results of three different countries were obtained the 37.15% for USA, 45.92% for Japan and 44.46% for proposed method in this study.

Key words : Polychlorinated biphenyls, coplanar-PCBs

1. 서 론

현재 지구상에 존재하는 많은 종류의 화학물질 중 대부분의 화학물질들은^{1,2,3,4} 인간 생활을 편리하고, 유효하게 하는데 사용되지만, 일부 화학물질은 환경오염 및 인체에 대한 유해성이 사회적 문제로 대두되어 사용이 중지되고 있는데, 폴리염화비페닐 (Polychlorinated biphenyls, PCBs)이 대표적인 물질이다

PCBs는 1881년 Schmidt에 의해 최초로 합성되었으며, 사용이 중지될 때까지 전 세계적으로 약 100만톤이 생산되었으며 그 중 35% 정도가 자연계에 유출된 것으로 추정되고 있다. 우리나라의 경우는 1975년부터 1984년까지 약 560톤이 수입되었다⁵. PCBs는 biphenyl기 ($C_{12}H_{10}$)에 하나 또는 그 이상의 수소원자가 염소로 치환된 물질을 총칭하며, 치환된 염소수 (1염소화~10염소화)와 위치에 따라 이론적으로 209종의 동족체가 존재한다.⁶ PCBs는 물리 화학적으로 매우 안정하고 전기절연성이 매우 우수하여 변압기 및 콘덴서등 전기관련 절연제로 널리 사용되어 왔으며, 냉각성, 화학안정성 및 침투성이 좋고 물에 잘 녹지 않아 열매체, 윤활유, 가소제 및 도료의 첨가제로 사용되어 왔다.⁷ 또한 PCBs는 자연계에서 쉽게 분해되지 않아 환경 중에 오랫동안 잔류 농축되어,

먹이사슬을 통하여 결국 인간에게까지 악영향을 미치는 물질로서 내분비장애물질 (Endocrine Disruptors, EDs, 일명 환경호르몬)⁸ 및 환경잔류성유기오염물질 (Persistent Organic Pollutants, POPs)로 알려져 있다.

현재까지 PCBs 분석방법으로 가장 널리 사용되고 있는 방법은 GC를 이용한 분석방법인데, 캐필러리 컬럼을 이용하여 이성체를 분리한 후 ECD (electron capture detector)로 검출하는 방법이다. 이때 정량하는 방법으로는 계수법 및 피이크패턴 일치법이 있는데, 국내 폐기물 및 토양오염공정시험방법에서는 피이크패턴 일치법을 정량방법으로 채택하고 있다.^{9,10} 그러나 PCBs는 209개의 이성체가 존재하기 때문에 GC/ECD를 이용하여 전 이성체를 분리·정량하는데 한계가 있다. 따라서 질량분석 방법을 이용하여 분석하는 방법이 시도되고 있는데, 전자충격이온화방법 (electron impact, EI) 및 선택적이온검출법 (selected ion monitoring, SIM)을 이용하여 가능한 많은 수의 이성체를 분리·정량하고 있다.^{11,12}

본 연구에서는 문헌 및 자료조사¹³⁻²⁴를 통해 토양 시료 중 PCBs를 분석하기 위해 추출 및 정제과정에 대한 비교실험을 수행하였으며, 제시된 분석법과 미국, 일본의 분석법을 비교하여 토양의 토성이 PCBs 분석에 미치는 영향을 파악하고자 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료의 조제

공시토양 10 g에 62종의 PCBs 표준물질이 포함된 BP-MS (Wellington Laboratories) 200 ppb (ng/mL) 100 μ L를 첨가한 후, n-헥산 (잔류농약분석용, Kanto Chemical)으로 완전히 함침 시킨 다음, 실온의 후드에 서 n-헥산을 증발시킨 후 분석시료로 사용하였다.

2.2 대상 항목 선정

미국 EPA, WHO 및 일본 등의 문헌 및 관련자료 조사 결과¹³⁻²⁴를 토대로 현재 각국에서 모니터링이 되거나 표준물질로 시판되고 있는 62종의 PCBs를 Table 1과 같이 선정하였으며, 선정 대상 토양의 물리·화학적 특성은 Table 2에 나타내었다¹³.

Table 1. Analytical compounds

	IUPAC No.	CB congener	CAS No.	R.T (min)	Quantitation ion	Confirmation ion
1Cl	1	2-MoCB	2051-60-7	14.525	188.0	190.0
	3	4-MoCB	2051-62-9	15.708		152.0
	4	2,2'-DiCB	13029-08-8	16.189		
2Cl	8	2,4'-DiCB	34883-43-7	17.460	222.0	224.0
	10	2,6-DiCB	33146-45-1	16.189		152.0
	15	4,4'-DiCB	2050-68-2	18.949		
	18	2,2',5-TrCB	37680-65-2	18.730		
	19	2,2',6-TrCB	38444-73-4	18.029		
3Cl	22	2,3,4'-TrCB	38444-85-8	20.964	256.0	258.0
	28	2,4,4'-TrCB	7012-37-5	20.351		186.0
	33	2',3,4-TrCB	38444-86-9	20.658		
	37	3,4,4'-TrCB	38444-90-5	22.585		
	44	2,2',3,5'-TeCB	41464-39-5	22.279		
	49	2,2',4,5'-TeCB	41464-40-8	21.665		
	52	2,2',5,5'-TeCB	35693-99-3	21490		
	54	2,2',6,6'-TeCB	15968-05-5	19.869		
4Cl	70	2,3',4',5-TeCB	32598-11-1	23.876	289.9	291.9
	74	2,4,4',5-TeCB	32690-93-0	23.734		293.9
	77	3,3',4,4'-TeCB	32598-13-3	26.685		
	81	3,4,4',5-TeCB	70362-50-4	26.209		
	87	2,2',3,4,5'-PeCB	38380-02-8	26.114		
	95	2,2',3,5',6-PeCB	38379-99-6	23.792		
	99	2,2',4,4',5-PeCB	38380-01-7	25.114		
	101	2,2',4,5,5'-PeCB	37680-73-2	24.924		
	104	2,2',4,6,6'-PeCB	56558-16-8	22.103		
	5Cl	105	2,3,3',4,4'-PeCB	32598-14-4		29.018
110		2,3,3',4',6-PeCB	38380-03-9	26.542	327.9	
114		2,3,4,4',5-PeCB	74472-37-0	28.304		
118		2,3',4,4',5-PeCB	31508-00-6	27.733		
119		2,3',4,4',6-PeCB	56558-17-9	25.400		
123		2',3,4,4',5-PeCB	65510-44-3	27.590		
126		3,3',4,4',5-PeCB	57465-28-8	30.589		
6Cl	128	2,2',3,3',4,4'-HxCB	38380-07-3	31.446	359.8	361.8
	138	2,2',3,4,4',5'-HxCB	35065-28-2	30.113		357.8

-continued-

	IUPAC No.	CB congener	CAS No.	R.T (min)	Quantitation ion	Confirmation ion
6 Cl	149	2,2',3,4',5',6-HxCB	38380-04-0	27.542	359.8	361.8 357.8
	151	2,2',3,5,5',6-HxCB	52663-63-5	27.018		
	153	2,2',4,4',5,5'-HxCB	35065-27-1	28.732		
	155	2,2',4,4',6,6'-HxCB	33979-03-2	24.495		
	156	2,3,3',4,4',5-HxCB	38380-08-4	32.590		
	157	2,3,3',4,4',5'-HxCB	69782-90-7	32.853		
	158	2,3,3',4,4',6-HxCB	74472-42-7	30.113		
	167	2,3',4,4',5,5'-HxCB	52663-72-6	31.446		
	168	2,3',4,4',5',6-HxCB	59291-65-5	28.732		
	169	3,3',4,4',5,5'-HxCB	32774-16-6	34.562		
7 Cl	170	2,2',3,3',4,4',5-HpCB	35065-30-6	34.956	393.8	395.8 397.8
	171	2,2',3,3',4,4',6-HpCB	52663-71-5	32.459		
	177	2,2',3,3',4',5,6-HpCB	52663-70-4	32.196		
	178	2,2',3,3',5,5',6-HpCB	52663-67-9	30.303		
	180	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	35065-29-3	33.379		
	183	2,2',3,4,4',5',6-HpCB	52663-69-1	31.017		
	187	2,2',3,4',5,5',6-HpCB	52663-68-0	30.732		
	188	2,2',3,4',5,6,6'-HpCB	74487-85-7	28.304		
	189	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	39635-31-9	36.665		
	191	2,3,3',4,4',5',6-HpCB	74472-50-7	33.642		
8 Cl	194	2,2',3,3',4,4',5,5'-OcCB	35694-08-7	38.855	429.8	427.8 431.8
	199	2,2',3,3',4,5,5',6'-OcCB	52663-75-9	35.307		
	201	2,2',3,3',4,5',6,6'-OcCB	40186-71-8	32.722		
	202	2,2',3,3',5,5',6,6'-OcCB	2136-99-4	32.328		
9 Cl	205	2,3,3',4,4',5,5',6-OcCB	74472-53-0	39.118	461.7	463.7 465.7
	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB3	40186-72-9	41.440		
10 Cl	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NoCB	52663-77-1	37.366	497.7	499.7 495.7
	209	DeCB	2051-24-3	44.025		

Table 2. physical and chemical properties of selected soils

Soil	pH		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 (%)
	H ₂ O	KCl												
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

2.3 처리 및 분석방법

PCBs 화합물의 추출, 정제 방법 및 분석기기의 조건 등을 확립하고 토양 중 이들 물질의 용출 및 정제 특성을 파악하기 위해 62종의 PCBs 화합물을 토양에 흡착시켜 실험을 수행하였다.

추출방법은 속실렛 추출에 따른 추출용매별 선정 대상화합물의 회수율 실험을 수행하였으며, 정제 방법은 정제를 위한 충전물질의 종류 및 용출용매의 종류에 따른 용출패턴 등의 실험을 수행하였다. 일반적인 전처리조건은 Table 3과 같다. 본

연구에서 제시된 값은 정제용내부표준물질을 첨가하지 않아 시료 전처리과정에서 손실되는 회수율에 대한 보정이 이루어지지 않아, 실린지 첨가용내부표준물질을 이용한 검량선을 작성하여 분석 결과를 정리하였다.

2.4 기기분석

PCBs의 분석을 위해 GC/MSD을 사용하였으며, 분석조건은 다음의 Table 4와 같으며, 62종 PCBs 각 염소별 GC/MS 크로마토그램은 다음 Fig. 1과 같다.

Table 3. Experimental and analytical conditions for PCBs

Exp. Methods		Contents
Extraction	Soxhlet	· n-hexane, dichloromethane, toluene
Clean up	Column	This study · Silicagel : n-hexane 100 mL · Aluminar (I) - n-hexane 40mL - 5% DCM : n-hexane 160 mL
		USA · Silicagel : n-hexane 25 mL · Florisil : 6% ether;hexane 100 mL
		Japan · Silicagel : n-hexane 150 mL · Aluminar (II) - 2% DCM:n-hexane 100 mL - 50% DCM:n-hexane 150 mL
Instrument	GC/MSD	· HP5890N

Table 4. MS/MSD analytical conditions

· GC/MS	HP 5973N
· Column	DB-5MS (60 m × 0.32 mm × 0.25 μm)
· Column temp	105 °C (1 min) → 10 °C/min → 245 °C (2 min) → 3 °C/min → 290 °C (8 min)
· Injector temp	300 °C
· Ion source	MS Source 230 °C, MS Quad. 150 °C
· Ionization energy	70 eV
· Ionization method	EI method
· Injection mode	Splitless mode
· Carrier gas	He (1 mL/min)

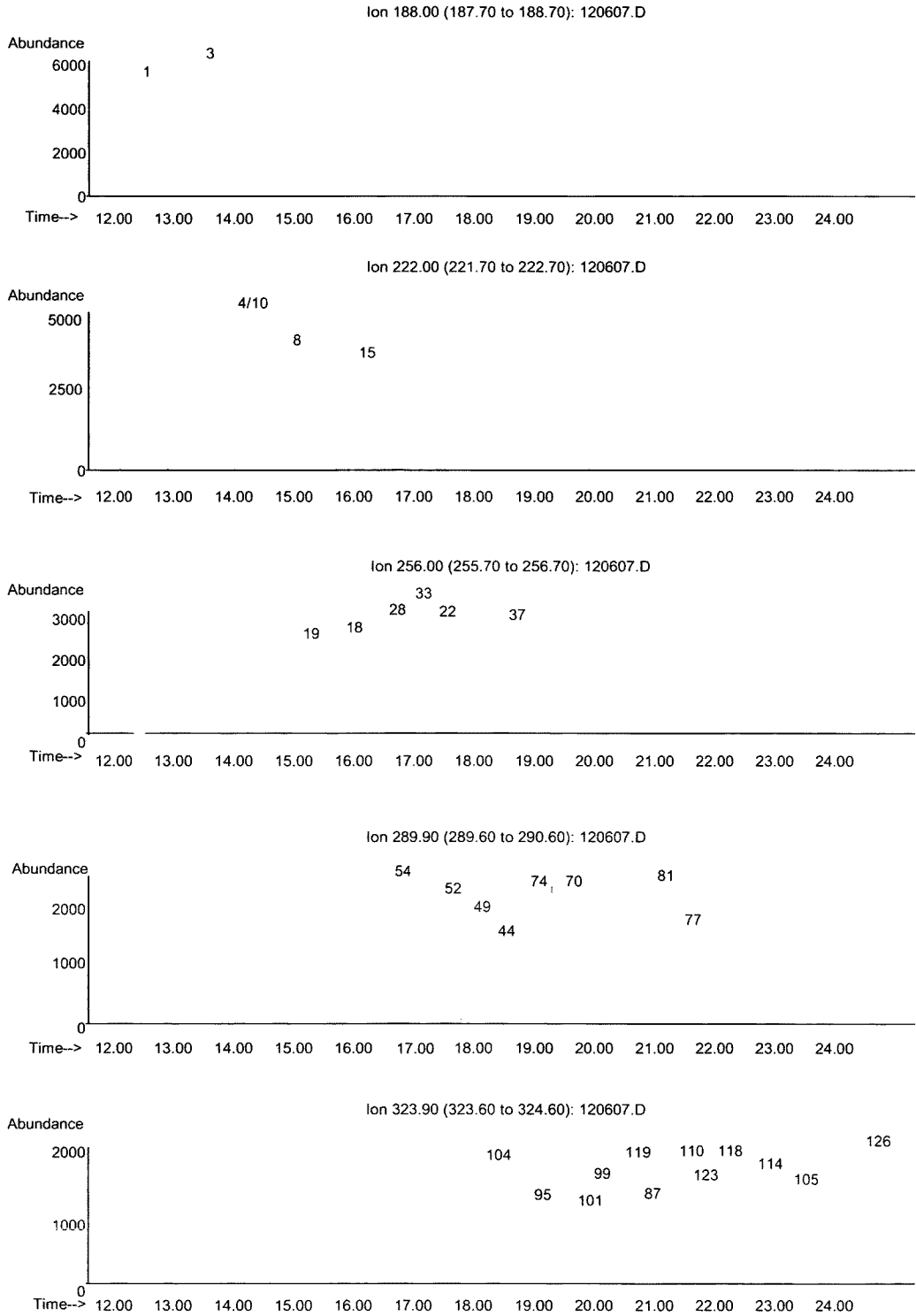
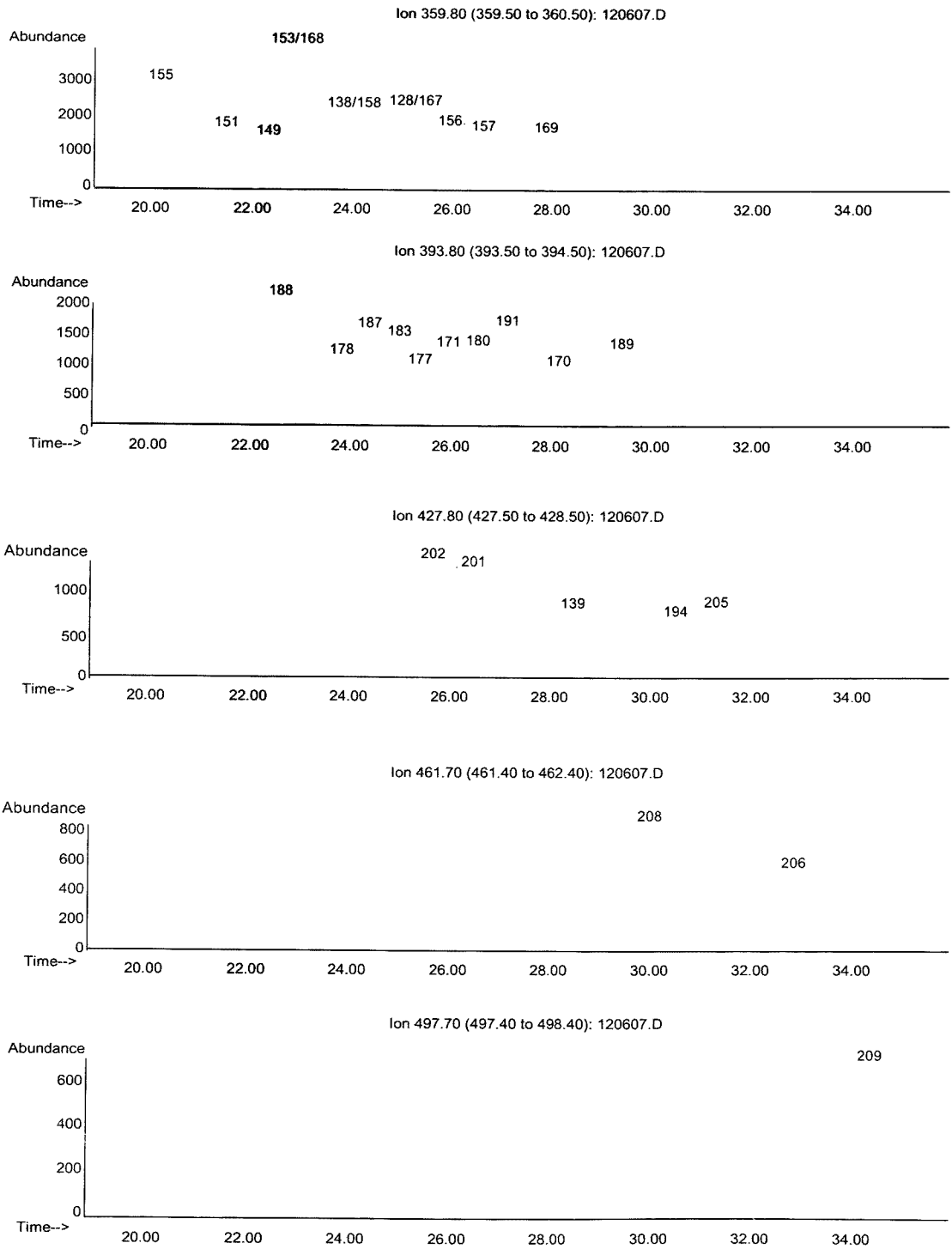


Fig. 1. Mass Chromatogram of PCBs



-Fig. 1. continued

3. 결과 및 고찰

3.1. 용매 종류에 따른 추출효율

토양 시료 중의 PCBs를 분석하기 위해서는 시료의 추출 및 정제과정이 수행되어야 한다. 시료의 추출은 액상시료의 경우 액/액 추출법으로 용매의 종류에 따른 추출 회수율 및 매질의 특성에 따른 추출 효율에 관한 연구가 광범위하게 수행되고있으며, 고상시료의 경우에는 속실렛추출법 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 A, B 및 C의 세종류의 토양시료를 톨루엔, n-헥산 및 디클로로메탄의 추출용매를 이용하여 속실렛 추출하여, 토양의 물리·화학적 특성에 따른 PCBs 추출 효율을 검토하였다.

토성이 다른 A, B 및 C 토양의 추출 특성을 분석하여 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다. 그림에서 보느냐와 같이 추출 용매로 톨루엔을 사용한 경우 토양 A, B 및 C의 62종 PCBs 이성체의 회수율을 살펴보면, 각각 61.04% (1CI)~100.66 (10CI)%, 47.27% (5CI)~68.67% (10CI) 및 36.56% (10CI)~50.72 (2CI)로 나타났으며, 평균회수율은 각각 77.94%, 53.65% 및 44.52%로 나타났다. 또한 아세트:헥산 (1:1)의 혼합용매를 사용한 경우에는 회수율이 각각 34.80% (10CI)~81.25 (3CI)%, 62.28% (1CI)~95.49% (10CI)% 및 45.29 (10CI)~74.43 (3CI)%로 나타났으며, 디클로로메탄의 경우에는 회수율이 각각 36.21% (10CI)~68.26% (3CI), 47.64% (1CI)~84.73 (10CI)% 및 47.64 (10CI)~64.84% (4CI)로 나타났다.

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

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

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

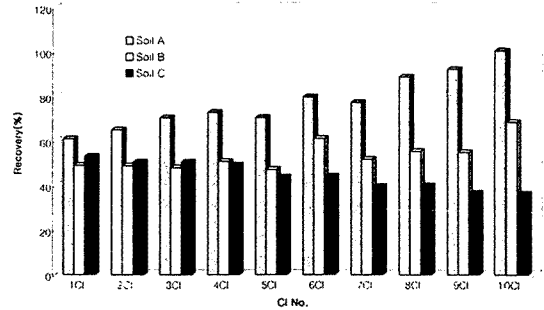


Fig. 2. Extraction recoveries using toluene.

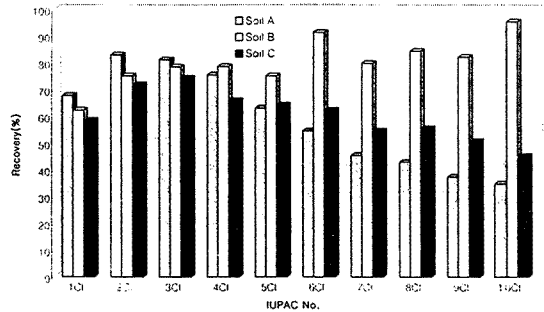


Fig. 3. Extraction recoveries using acetone:hexane (1:1).

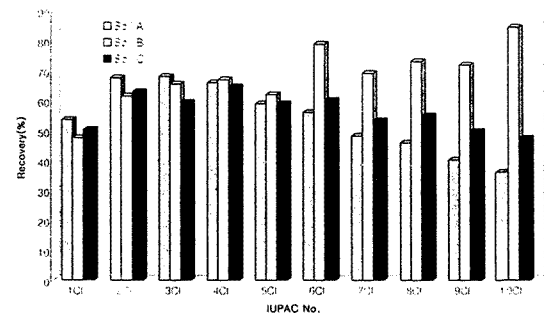


Fig. 4. Extraction recoveries using dichloromethane.

3.2. 정제과정에 따른 정제효율

기존의 분석법을 조사한 결과 PCBs를 분석하기 위한 정제법으로는 실리카겔, 플로리실 및 알루미늄아 클럼 정제에서 n-헥산, 2% 디클로로메탄/헥산, 50% 디클로로메탄:헥산 및 6% 에틸에테르/헥산 등의 용출용매

를 주로 사용하는 것으로 나타나, 이들 자료를 토대로 컬럼 및 용출용매의 종류에 따른 PCBs 62종의 용출패턴 및 회수율을 분석하였다.

3.2.1 실리카겔정제

실리카겔 정제는 시료 중에 있는 산, 페놀, 염화페놀 등의 극성화합물 제거하는 정제과정으로, 다이옥신류 및 PCBs 등의 비극성 유기화합물을 분석하기 위해서 일반적으로 사용된다. 본 연구에서 비교한 미국, 일본 및 우리나라에서도 n-헥산으로 용출하고 있으며, 각 분석법에 따라 단지 용출용매의 양을 100~150 mL 정도로 조절하고 있는 것으로 조사되었다. 62종의 PCBs 개별물질의 용출특성을 살펴본 결과, 1 Cl에서 10 Cl의 평균 회수율은 89.67% (1Cl)~44.85% (8Cl)로 나타났으며 저염화물이 고염화물 보다 높은 회수율을 보이고 있다. 또한, 용출되는 n-헥산의 양을 보면, 1Cl은 90 mL까지 용출되었으나 염화물의 수가 증가되면 40 mL 정도의 용매에서 용출되고 더 이상 용출되지 않는 것으로 나타났다. 이는 저염화물 보다 고염화물의 PCBs의 흡착특성과 관련이 있을 것으로 생각되어진다. 다음의 Fig. 5는 이들 화합물의 실리카겔 정제컬럼에서의 회수율을 나타내었다.

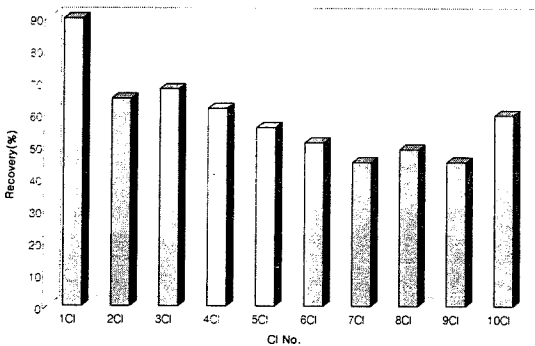


Fig. 5. Silicagel cleanup column recoveries by the number of Cl.

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 정제 과정이 더 효과적인 정제과정으로 알려져 있다. 플로리실 정제 컬럼의 용출 특성을 파악하기 위해서 플로

리실 5g (10 cm)을 180 °C에서 18시간이상 활성화하여 사용하였으며, 전개용매는 미국 EPA에서 사용하고 있는 6% 에테르; n-헥산 100 mL를 사용하여, 10 mL 간격으로 용출하였다. 그러나, 일반적으로 사용되고 있는 플로리실 전개용매는 n-헥산, 디클로로메탄 및 이들 용매의 혼합액을 주로 사용하고 있다.

62종의 PCBs 개별물질의 용출특성을 살펴본 결과, 1 Cl에서 10 Cl의 평균 회수율은 67.00% (8Cl)~98.26% (10Cl)로 나타났으며, 10 Cl을 제외하고는 1 Cl에서 9 Cl의 평균회수율이 일정한 경향을 보이고 있다. 또한, PCBs가 용출되는 용매의 양을 보면, 30 mL 정도의 용매에서 용출되고 더 이상 용출되지 않는 것으로 나타났다. 다음의 Fig. 6은 이들 화합물의 플로리실 정제컬럼에서의 회수율을 나타내었다.

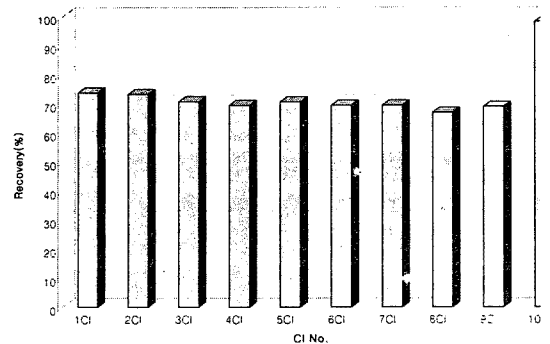


Fig. 6. Florisil cleanup column recoveries by the number of Cl.

3.2.3 알루미늄 정제

알루미늄 정제과정은 가장 널리 사용되는 정제과정으로, 염화벤젠, 나프탈렌, 폴리염화삼페닐, 폴리염화이페닐에테르 등의 비극성 물질 제거하는 과정이다. 본 연구에서는 130 °C에서 18시간 활성화한 후 공기와의 접촉을 피하기 위해 바로 n-헥산에 넣어 바로 사용하였으며, 사용된 알루미늄은 문헌 및 자료조사를 통한 알루미늄 I방법과 일본에서 사용하고 있는 알루미늄 II을 사용하였다. 알루미늄 I는 10 g을 활성화한 후 n-헥산 40 mL로 1차 용출하고 5% 디클로로메탄 160 mL로 용출한 결과이며, 알루미늄 II는 우리나라 및 일본에서 사용하고 있는 정제과정으로 14 g을 활성화 시켜 5% 디클로로메탄 100 mL로 1차 용출 후 50% 디클로로메탄:n-헥산으로 용출하였다.

62종의 PCBs 개별물질의 용출특성을 살펴본 결

과, 알루미늄 I은 n-헥산 40 mL 용출후 2% 디클로로메탄 160 mL로 용출한 경우에는 1 CI에서 10 CI의 평균 회수율은 63.01% (9 CI) ~ 88.17% (1 CI)로 나타났으며, 2% 디클로로메탄 100 mL로 1차 용출 후 50% 디클로로메탄으로 용출한 알루미늄 II의 실험결과를 살펴보면, 1 CI에서 10 CI의 평균 회수율은 61.40% (7 CI) ~ 80.78% (1 CI)로 나타났다. 알루미늄 I 및 II 정제과정을 비교해본 결과를 다음의 Fig. 7에 나타내었으며, 그림에 나타난 것과 같이, 염소수에 따른 회수율에는 두 정제컬럼 사이에 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

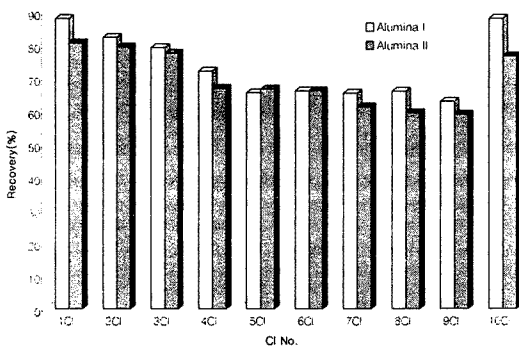


Fig. 7. Alumina cleanup column recoveries by the number of Cl.

3.3. 토성에 따른 PCBs 분석 결과

추출용매 및 정제과정의 실험을 통해 본 연구에서는 토양시료를 톨루엔, 디클로로메탄 및 아세톤:n-헥산 (1:1) 등으로 추출하였으며, 극성 및 착색물질 제거를 위해 대부분의 나라에서 사용하고 있는 실리카겔 정제과정과 염화벤젠 등의 비극성물질을 제거하고 PCBs를 분석하기 위해 플로리실 및 알루미늄 정제과정을 수행하여, 미국 (EPA), 일본 (JIS) 및 본 연구에서 제시한 분석법이 PCBs 분석결과에 미치는 영향을 파악하였으며, Fig. 8 및 9에 나타내었다. 본 그림에 제시된 값은 정제용내부표준물질을 첨가하지 않아 시료 전처리과정에서 손실되는 회수율에 대한 보정이 이루어지지 않아 전반적으로 회수율이 낮게 나타났다. 그러므로 최근에는 다이옥신과 같이 동위원소희석법을 이용하여 개별물질에 대한 라벨드된 화합물을 정제용내부표준물질로 첨가하여 분석하는 분석법이 개발되어지고 있으나, 아직까지 PCBs 개별이성체의 라벨드된 화합물이 모두 합성되어 일반적으로 사용되고 있지는 않다.

그러므로 본 연구에서는 실린지 첨가용내부표준물질을 이용한 검량선을 작성하여 분석 결과를 정리하였다.

본 연구결과 선정된 62종의 PCBs의 평균회수율이 37.15% (EPA), 44.46% (This study) 및 45.92% (JIS)로 나타났으며, 선정된 방법에 따라 개별 피이크의 회수율이 비교적 큰 차이를 보이고 있다. 또한, Fig. 9는 14종의 coplanar-PCBs의 평균회수율은 43.72% (EPA), 45.67% (This study) 및 46.18% (JIS)으로 나타나 이들 개별 피이크에 대한 평균회수율은 분석방법에 따라 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

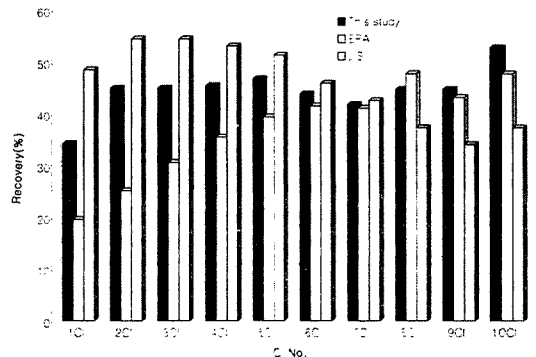


Fig. 8. The recoveries of three different analytical methods by the number of Cl.

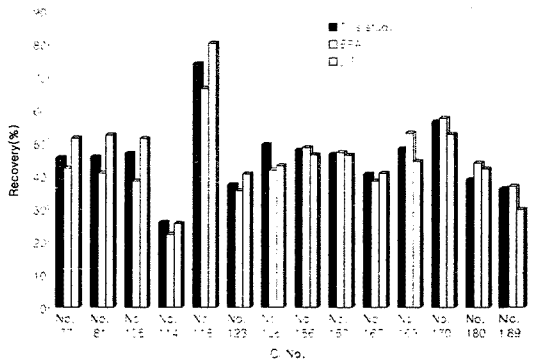


Fig. 9. The recoveries of three different analytical methods in coplanar-PCBs.

4. 결론

토양에 잔류하는 화학물질로서 지속적으로 토양 환경에 영향을 미치고 있는 PCBs에 대한 분석을 위해 많은 연구들이 이루어져 왔다. 본 연구에서는 62종의 PCBs 분석을 위한 용매별 용출패턴특성을 조사하였

고, 이화학적 특성이 다른 우리나라 토양 중 PCBs 분석에 미치는 용매별 추출효율을 조사하였으며, 각 국가별 PCBs 시험방법을 우리나라 토양 중 PCBs 분석에 적용하여 분석결과를 비교하였다. 이들 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 토양 중 62종의 PCBs 용매별 추출효율은, 톨루엔의 토양 A, 토양 B 및 토양 C에 대하여 평균회수율은 각각 77.94%, 53.65% 및 44.52%로 나타났다. 아세톤:헥산(1:1)의 경우에는 토양에 따라 각각 58.59%, 80.32% 및 60.35로 나타났으며, 디클로로메탄의 경우에는 각각 54.20%, 68.27% 및 56.36%로 나타났다. 추출효율에 대한 염화물의 치환수는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 특히 인 및 질소 화합물 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.
2. PCBs 분석을 위한 정제절령별 용출효율은, 실리카겔의 경우 1 CI에서 10 CI의 평균회수율이 89.67% (1 CI)~44.85% (8 CI)로 나타났으며, 플로리실의 경우 1 CI에서 10 CI의 평균 회수율은 67.00% (8CI)~98.26% (10 CI)로 나타났다. 또한 알루미늄의 경우 알루미늄 I은 1 CI에서 10 CI의 평균 회수율은 63.01% (9 CI)~88.17% (1 CI)로 나타났으며, 알루미늄 II는 1 CI에서 10 CI의 평균 회수율은 61.40% (7 CI)~80.78% (1 CI)로 나타났으며, coplanar-PCBs의 용출회수율은 40.38%~98.56%로 나타났다. 대부분 저염화물이 고염화물보다 높은 회수율을 보이고 있다.
3. 미국, 일본 및 본 연구의 시험방법을 비교한 결과, 토양 A에 대한 62종의 PCBs의 평균회수율은 각각 37.15%, 45.92% 및 44.46%로 나타났으며, 시험방법에 따라 개별 피이크의 회수율은 비교적 큰 차이를 보이고 있다.

참고 문헌

1. Toxic Substance Control Act Inventory, USA, 1991.
2. European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances, EU, 1990.
3. Guide to Current ENCS Listed Chemical, 일본,

- 1992.
4. 기존화학물질목록, 환경부, 1996.
5. 재단법인 산업폐기물처리사업진흥재단 편저, PCB 처리기술, 일본 1999.
6. J. N. Huckins and T. R. Schwartz, *Chemosphere*, **17** (10), 1995 (1988)
7. S. H. Safe. *Critical Rev. Toxicol.* **24** (2), 87 (1994)
8. T. Colborn, D. Dumanoski and J. P. Myers, "Our Stolen Future" 1st ed., Dutton, USA, 1996
9. 폐기물공정시험방법, 환경부고시, 2000
10. 토양오염공정시험방법, 환경부고시, 1998
11. USEPA 1668 Method, USA, 1999
12. 일본 JIS방법, 2001.
13. 김교근, 신선경, 김태승, 장준영, 김정규, *Analytical science & technology*, Vol. 15, No. 4, Processing (2002).
14. 국립환경연구원, "특정유해물질측정반 연구부교재". 2000.
15. WHO, "Polychlorinated biphenyls and terphenyls", *Environmental Health Criteria* 140, 1993.
16. Mitchell D. Erickon, "Analytical Chemistry of PCBs", Lewis Publishers, New York, 1997.
17. Des W. Connell, "Basic Concepts of Environmental Chemistry", Lewis Publishers, New York, 1997.
18. J. D. Berset, R. Holzer, *Chemosphere*, **32**, 2317-2333 (1993).
19. Yasuhiko Ohsaki, Takahiko Matsueda, Kenji Ohno, *Wat. Res.*, **29**, 1379-1385 (1995).
20. M. Lores, M. Llompарт, R. Gonzalez-Garcia, C. Gonzalez-Barreiro, R. Cela, *Chemosphere*, **47**, 607-615 (2002).
21. Ning H. Tang, Tommy E. Myers, *Chemosphere*, **46**, 477-484 (2002).
22. Jerzy falandysz, Katarzyna Szymczyk, Masahide Kawano, Christffer Rappe, *Dioxin 2001*, **51**, 212-214 (2001).
23. Chris Marvin, Mehran Alae, Scott Painter, Murray Charlton, Peter Kauss, Terry Koic, Dalias Takeuchi, Eric Reiner, *Dioxin 2001*, **51**, 195-198 (2001).
24. 국립환경연구원, "내분비계장애물질측정분석법", 2002.