

= 총설 =

환경 중 폴리염화비페닐류의 특성 및 분석법(I)

김태승*¹ · 신선경² · 장성기³ · 이문순⁴

¹국립환경연구원 환경위해성연구부 미량물질분석과

²국립환경연구원 폐기물연구부 폐기물화학과

³국립환경연구원 대기연구부 소음진동과

⁴국립환경연구원 환경위해성연구부 환경위해성평가과

(2002. 10. 1 접수, 2002. 11. 30 승인)

Properties and Analytical Methods of Polychlorinated biphenyls in Environments(I)

Tae-Seung Kim* , Sun-Kyoung Shin, Seong-Ki Jang and Moon-Soon Lee

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

(Received Oct. 1, 2002, Accepted Nov. 30, 2002)

1. 서 론

현재 지구상에는 약 1,900만종의 화학물질이 존재하는 것으로 알려져 있으며, 이들 중 상업적으로 이용되고 있는 화학물질은 미국이 7만5천 여종, 유럽이 10만 여종, 일본이 6만 여종, 우리나라가 3만6천 여종이다.^{1,2,3,4}

다양한 종류의 화학물질들이 인간 생활에서 사용되어 왔으나 일부 화학물들은 인체의 위해성 및 환경오염 문제 등 사회적 문제로 대두되면서 사용이 중단되었으며, 이러한 물질 중 폴리염화비페닐류(polychlorinated biphenyls, PCBs)가 대표적인 사례이다. PCBs는 1881년 Schmidt에 의해 최초로 합성되었고, 1929년 미국에서 상업적 생산이 시작된 이래, 사용이 중지될 때까지 미국에서 60만톤, 일본에서 6만톤, 영국에서 7만톤 등 전 세계적으로 약 100만톤이 생산되었으며 그 중 35% 정도가 자연계에 유출된 것으로 추정되고 있다. 우리나라의 경우는 1975년부터 1984년까지 약 560톤이 수입되었다.⁵

PCBs는 biphenyl기($C_6H_5-C_6H_5$)에 하나 이상의 수소 원자가 염소로 치환된 물질을 총칭하며, 치환된 염소

수 (1염소화~10염소화)와 위치에 따라 이론적으로 209종의 이성질체가 존재한다.⁶ PCBs는 물리 화학적으로 매우 안정하고 전기절연성이 매우 우수하여 변압기 및 콘덴서 등 전기관련 절연제로 널리 사용되어 왔으며, 냉각성, 화학안전성 및 침투성이 좋고 물에 잘 녹지 않아 열매체, 윤활유, 가스제 및 도료의 첨가제로 사용되어 왔다.⁷ PCBs는 자연계에서 쉽게 분해되지 않아 환경 중에 오랫동안 잔존하며, 물에 대한 용해도가 낮은 반면 기름과 친화력이 매우 높아 생물체의 지방 조직에 잔류 농축되어, 먹이사슬을 통하여 결국 인간에게까지 영향을 미치는 물질로서 소위 '환경호르몬'으로 알려진 내분비계장애물질 (Endocrine Disruptor Compounds, EDCs)⁸ 또는 환경잔류성유기오염물질 (Persistent Organic Pollutants, POPs)로 알려져 있다.

일반적인 PCBs 분석에는 GC-ECD가 이용되어 왔으나, 개별 동족체 (congener)의 분리에는 질량분석방법을 이용하여 분석하는 방법이 다양하게 시도되고 있다.¹¹ 현재 WHO에서는 12종의 동일평면체 PCBs (coplanar-PCBs)이성질체에 대하여 독성등가계수 (Toxic Equi-valence Factor, TEF)를 제시하고 있다.¹⁵

PCBs가 환경에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 이 물질에 대한 물리화학적 특성뿐만 아니라 인체 독성 및 환경 중에서의 거동을 이해해야 하며, 환경 오

★ Corresponding author

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

E-mail : tskim99@me.go.kr

염의 정도가 확인되어야 한다. 또한 환경 중에 다양하게 존재하는 PCBs의 오염도는 조사의 목적에 따라 효율적인 분석방법이 요구된다. 본 총설에서는 PCBs의 일반적인 특성 및 분석현황을 2회에 걸쳐 정리하고자 하였다. 먼저 PCBs의 일반적인 특성 및 분석 동향을 개괄적으로 정리하고자 하였으며, 다음 총설에서 환경 중 PCBs의 분석방법에 대하여 국내외 공정분석법을 자세히 정리하고자 한다.

2. PCBs 종류 및 일반적인 특징^{14~17}

PCBs는 두 개의 페닐기에 결합되어 있는 수소 원자가 염소 원자로 치환된 화합물로, 염소의 치환수와 위치에 따라 일염화물 (monochlorinated biphenyl)에서 십염화물 (decachlorinated biphenyl)의 209종에 이성질체가 존재하며, 다음의 Fig. 1 및 Table 1에 PCBs의 구조 및 이성질체 수를 나타내었다. 또한 페닐기 고리의 탄소원자 번호를 염소원자의 치환위치에 표시하였다.

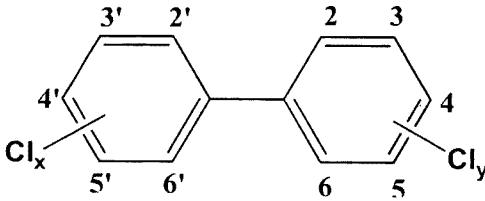


Fig. 1. PCBs Structure

Table 1. Isomer number and molecular formula of PCBs

Cl No.	Molecular formula	Isomer No.	Cl contents (%)
1 mono	C ₁₂ H ₉ Cl ₁	3	18.79
2 di	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	12	31.77
3 tri	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	24	41.30
4 tetra	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	42	48.56
5 penta	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	46	54.30
6 hexa	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	42	58.93
7 hepta	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	24	62.77
8 octa	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	12	65.98
9 nona	C ₁₂ HCl ₉	3	68.73
10 deca	C ₁₂ Cl ₁₀	1	71.18
Total		209	

일반적으로 총 209개의 PCB화합물 중 약 130종이 상업적 혼합물에서 발견되고 있다. 같은 수의 염소가 치환된 PCB들 중에서 다른 위치에 치환된 것을 이성질체라 하며, 다른 수의 염소가 치환된 PCB들은 동족체라 부르고 있다. 209종인 PCB 동족체를 IUPAC명명법에 따라 정리하였다 (Table 2).

치환된 염소의 숫자가 더 적은 벤젠고리에 '(prime) 또는 -(dash number scheme)로 표현된다. 각 고리의 염소원자가 치환된 탄소원자의 작은 숫자부터 차례로 숫자매김이 되어 있다. 특정 동족체의 이름을 쓰려면, 낮은 숫자부터 오름차순으로, -가 같은 숫자의 대시기가 없는 뒤에 쓰여진다. 예를 들면, 2,2',4,4',5,6'-hexachlorobiphenyl이다.

3. PCBs의 특성

3.1 물리·화학적 특성^{14~18}

개별 PCBs 순물질은 무색이며, 종종 결정형 화합물이나, 상업적으로 시판되고 있는 PCBs 혼합물은 무색, 밝은 노란색 또는 어두운 색이다. PCBs의 저염소화 화합물은 액체이며, 염소수가 증가함에 따라 점도가 증가하여 물엿과 같은 상태에서 수지상으로 변한다. 또한 고염화물일수록, 수용성, 가연성, 반응성이 감소하는데, Table 3에 biphenyl, pentachlorobiphenyl, decachlorobiphenyl의 일반적인 특성을 비교하였다. PCBs는 염소수에 따라 물리·화학적 성질이 다르나, 일반적인 특성은 열에 안정하고, 열용량이 크며, 전기절연성이 좋고, 상온에서 적당한 점성을 가지는 액체로서 접착성이 풍부하며, 이염화물외에는 불연성이며, 화학적으로 불활성이면서, 내산, 내알칼리성을 가지고, 물에 거의 녹지 않으나 많은 유기용매 (탄화수소류, 지방 및 유기화합물 등)에는 가용성이다.

현재 표준물질로 시판되고 있는 상품명은 미국에서는 Aroclor (이하 Aro로 약함), 프랑스에서는 Phenochlor, 일본에서는 Kanechlor (이하 KC로 약함)로 시판되고 있다. PCBs는 제품중의 염소함유량에 따라 몇 가지 종류로 나누어지며, 이들의 주된 성분과 물리적 성상을 Table 4에 나타내었다. Monsanto Corporation이 세계적인 PCBs의 주요한 생산회사이다. Aroclors는 PCB 동족체들로 구성되어 있는 일종의 혼합물이며 4자리 숫자로 표현된다. 예를 들면, Aro 1242는 di-, tri-, tetra-, pentachlorinated biphenyls의 혼합물이다.

Table 2. IUPAC No. of PCBs.

IUPAC No.	Compounds	IUPAC No.	Compounds	IUPAC No.	Compounds	IUPAC No.	Compounds
Mono-		Tetra-		Penta-		Hexa-	
1	2	52	2,2',5,5'	107	2,3,3',4',5	164	2,3,3',4',5',6
2	3	53	2,2',5,6'	108	2,3,3',4,5'	165	2,3,3',5,5',6
3	4	54	2,2',6,6'	109	2,3,3',4,6	166	2,3,4,4',5,6
Di-		55	2,3,3',4	110	2,3,3',4',6	167	2,3',4,4',5,5
4	2,2'	56	2,3,3',4'	111	2,3,3',5,5'	168	2,3',4,4',5',6
5	2,3	57	2,3,3',5	112	2,3,3',5,6	169	3,3',4,4',5,5'
6	2,3'	58	2,3,3',5'	113	2,3,3',5',6	Hepta-	
7	2,4	59	2,3,3',6	114	2,3,4,4',5	170	2,2',3,3',4,4',5
8	2,4'	60	2,3,4,4'	115	2,3,4,4',6	171	2,2',3,3',4,4',6
9	2,5	61	2,3,4,5	116	2,3,4,5,6	172	2,2',3,3',4,5,5'
10	2,6	62	2,3,4,6	117	2,3,4',5,6	173	2,2',3,3',4,5,6
11	3,3'	63	2,3,4',5	118	2,3',4,4',5	174	2,2',3,3',4,5,6'
12	3,4	64	2,3,4',6	119	2,3,4,4',6	175	2,2',3,3',4,5',6
13	3,4'	65	2,3,5,6	120	2,3',4,5,5'	176	2,2',3,3',4,6,6'
14	3,5	66	2,3',4,4'	121	2,3',4,5',6	177	2,2',3,3',4',5,6
15	4,4'	67	2,3',4,5	122	2',3,3',4,5	178	2,2',3,3',5,5',6
Tri-		68	2,3',4,5'	123	2',3,4,4',5	179	2,2',3,3',5,6,6'
16	2,2',3	69	2,3',4,6	124	2',3,4,5,5'	180	2,2',3,4,4',5,5'
17	2,2',4	70	2,3',4',5	125	2',3,4,5,6'	181	2,2',3,4,4',5,6
18	2,2',5	71	2,3,4',6	126	3,3',4,4',5	182	2,2',3,4,4',5,6'
19	2,2',6	72	2,3',5,5'	127	3,3',4,5,5'	183	2,2',3,4,4',5',6
20	2,3,3'	73	2,3',5',6	Hexa-		184	2,2',3,4,4',6,6'
21	2,3,4	74	2,4,4',5	128	2,2',3,3',4,4	185	2,2',3,4,5,5',6
22	2,3,4'	75	2,4,4',6	129	2,2',3,3',4,5	186	2,2',3,4,5,6,6'
23	2,3,5	76	2',3,4,5	130	2,2',3,3',4,5	187	2,2',3,4',5,5',6
24	2,3,6	77	3,3',4,4'	131	2,2',3,3',4,6	188	2,2',3,4',5,6,6'
25	2,3',4	78	3,3',4,5	132	2,2',3,3',4,6	189	2,3,3',4,4',5,5'
26	2,3',5	79	3,3',4,5'	133	2,2',3,3',5,5	190	2,3,3',4,4',5,6
27	2,3',6	80	3,3',5,5'	134	2,2',3,3',5,6	191	2,3,3',4,4',5',6
28	2,4,4'	81	3,4,4',5	135	2,2',3,3',5,6	192	2,3,3',4,5,5',6
29	2,4,5	Penta-		136	2,2',3,3',6,6	193	2,3,3',4',5,5',6
30	2,4,6	82	2,2',3,3',4	137	2,2',3,4,4',5	Octa-	
31	2,4',5	83	2,2',3,3',5	138	2,2,3,4,4',5	194	2,2',3,3',4,4',5,5
32	2,4',6	84	2,2',3,3',6	139	2,2',3,4,4',6	195	2,2',3,3',4,4',5,6
33	2',3,4	85	2,2',3,4,4'	140	2,2',3,4,5,5'	196	2,2',3,3',4,4',5',6
34	2',3,5	86	2,2',3,4,5	141	2,2',3,4,5,6	197	2,2',3,3',4,4',6,6
35	3,3',4	87	2,2',3,4,5'	142	2,2',3,4,5,6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
36	3,3',5	88	2,2',3,4,6	143	2,2',3,4,5,6'	199	2,2,3,3',4',5,5',6
37	3,4,4'	89	2,2',3,4,6'	144	2,2',3,4,5',6	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
38	3,4,5	90	2,2',3,4',5	145	2,2',3,4,6,6'	201	2,2',3,3',4,5',6,6
39	3,4',5	91	2,2',3,4',6	146	2,2',3,4',5,5	202	2,2',3,3',5,5',6,6
Tetra-		92	2,2',3,5,5'	147	2,2',3,4,5,6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
40	2,2',3,3'	93	2,2',3,5,6	148	2,2',3,4,5,6'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
41	2,2',3,4	94	2,2',3,5,6'	149	2,2',3,4',5'	205	2,3,3',4,4',5,5',6
42	2,2',3,4'	95	2,2',3,5',6	150	2,2',3,4',6,6	Non-	
43	2,2',3,5	96	2,2',3,6,6'	151	2,2',3,5,5',6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
44	2,2',3,5'	97	2,2',3',4,5	152	2,2',3,5,6,6	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
45	2,2',3,6	98	2,2',3',4,5'	153	2,2',4,4',5,5	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
46	2,2',3,6'	99	2,2',4,4',5	154	2,2',4,4',5,6'	Deca-	
47	2,2',4,4'	100	2,2',4,4',6	155	2,2',4,4',6,6	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
48	2,2',4,5	101	2,2',4,4',6'	156	2,2',4,4',6,6		
49	2,2',4,5'	102	2,2',4,5,5'	157	2,3,3',4,4',5		
50	2,2',4,6	103	2,2',4,5',6	158	2,3,3',4,4',6		
51	2,2',4,6'	104	2,2',4,6,6'	159	2,3,3',4,5,5'		
		105	2,3,3',4,4'	160	2,3,4',4,5,6		
		106	2,3,3',4,5	161	2,3,3',4,5',6		
				162	2,3,3',4',5,5'		
				163	2,3,3',4',5,6		

Table 3. Physical and chemical properties of biphenyl, 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl and decachlorobiphenyl¹⁶

	Biphenyl	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	Decachlorobiphenyl
Molecular weight	154.2	326.4	498.7
log Kow	3.76	6.38	8.20
Aqueous solubility (mole/m ³)	4.4×10^{-2}	4.7×10^{-5}	1.3×10^{-9}
Vapor pressure at 25 °C (Pa)	9.4×10^{-1}	1.1×10^{-3}	6.9×10^{-9}
Melting point (K)	344	349.5	578.9

Table 4. Physical and chemical properties of a number of Aroclor^{a,15}

Aroclor	Water solubility (mg/L, 25 °C)	Vapor pressure (torr, 25 °C)	Density (g/cm ³ , 25 °C)	Appearance	Henry's law constant (atm·m ³ /mol, at 25 °C) ^b	Refractive index	Boiling point (750 torr, °C)
1016	0.42	4.0×10^{-4}	1.33	Clear, Mobil oil	2.9×10^{-4}	1.6125 ~ 1.6235 (25 °C)	325 ~ 356
1221	0.59 ^c	6.7×10^{-3}	1.15	Clear, Mobil oil	3.5×10^{-3}	1.617 ~ 1.618 (20 °C)	275 ~ 320
1232	0.45	4.1×10^{-3}	1.24	Clear, Mobil oil	Unknown	Unknown	290 ~ 325
1242	0.24	4.1×10^{-3}	1.35	Clear, Mobil oil	5.2×10^{-4}	1.627 ~ 1.629 (20 °C)	325 ~ 366
1248	0.054	4.9×10^{-4}	1.41	Clear, Mobil oil	2.8×10^{-3}	Unknown	340 ~ 375
1254	0.021	7.7×10^{-5}	1.50	Light yellow viscous oil	2.0×10^{-3}	1.6375 ~ 1.6415 (25 °C)	365 ~ 390
1260	0.0027	4.0×10^{-5}	1.58	Light oil sticky resin	4.6×10^{-3}	Unknown	385 ~ 420

Aro 1242의 경우에 12는 주요한 구성물질로서 PCBs를 가르키는 것이며, 마지막 두 자리는 무게 퍼센트로 대략적인 염소의 함량이 42%임을 의미한다.

각각의 PCB 동족체와 달리, 상업적으로 이용되는 PCB 혼합물은 다른 물리적 특징을 가진다. Aro 1221, 1232, 1242, 1248은 그들 구성원의 녹는점의 상호 감소에 의해 무색이나, 거의 무색의 유체 (mobile oil)이다. 더 많이 치환된 Aroclor 1254는 밝은 노란색의 점성유 (viscous oil)인 반면에, Aro 1260과 1262는 점성수지이다. 이 혼합물의 밀도 또한 염소 치환된 정도가 증가할수록 1 gcm⁻³ 보다 항상 더 크다. PCB가 물 아래쪽에 가라앉는다는 것과 순수한 탄화수소에 근거한 mineral oil처럼 뜨지 않는다는 사실에 의해서 PCB 혼

합물은 일반적으로 저밀도의 광물유 (mineral oil)와 구분될 수 있다. 또한 산소가 존재할 때 비교적 낮은 온도 (700 °C)에서, PCB 혼합물의 연소는 PCDFs의 형성을 일으킬 수 있다.

PCBs화합물과 같은 소수성 물질의 수용해도는 생물축적이나 토양에 대한 흡착경향 등 환경 중에서 유기화합물의 거동 및 이동을 예측하는데 중요한 척도가 된다. Dunnivalent & Elzerman¹⁸는 PCBs 26종을 선정하여 물에 대한 용해도 및 헨리 상수를 예측하였다. 26종의 PCBs의 물에 대한 용해도 범위는 1.08×10^{-5} 에서 9.69×10^{-10} mol/L로 나타났으며, 분자량이 증가함에 따라 감소하였다. 또한, 헨리 상수는 0.3×10^{-4} 에서 8.97×10^{-4} atm·m³/mol로 나타났으며, 측정된 헨리 상

수는 분자량과 관련이 없는 것으로 나타났다. 그러나, *ortho* 위치에 염소화된 정도에 따라서 증가하는 것으로 나타났다. 증기압을 용해도 및 헨리상수 자료를 이용하여 계산되었으며, 일반적으로 분자량과 *ortho* 위치의 염소화된 정도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 시판되는 PCBs 화합물의 물에 대한 용해도는 Aro 1260은 2.7 ppb, Aro 1221의 경우는 3,500 ppb 정도이며, Aro 1254에 대부분을 차지하는 hexa- 및 hepta-chlorobiphenyls은 수중에서의 용해도가 작다. Aro의 염소치환수 구성은 Table 5와 같다.

Table 5. Isomer contents of Aroclors PCBs standard¹⁵

Empirical formula	Aroclors no.(%)						
	1221	1232	1016	1242	1248	1254	1260
C ₁₂ H ₉ Cl	50	26	2	1			
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	35	29	19	13	1		
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	4	24	57	45	22	1	
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	1	15	22	31	49	15	
C ₁₂ H ₅ Cl ₅				10	27	53	12
C ₁₂ H ₄ Cl ₆					2	26	42
C ₁₂ H ₃ Cl ₇						4	38
C ₁₂ H ₂ Cl ₈							7
C ₁₂ HCl ₉							1
C ₁₂ Cl ₁₀							

3.2 용도^{14,15}

PCBs는 우수한 전기절연성으로 변압기 및 콘덴서의 절연유에 널리 이용되었고, 또한 열매체 (oxychlorination법, 염화비닐제조 등 석유화학), 식품, 제지, 약품, 플라스틱, 아스팔트공업, 선박 등의 난방, 보일러, 건조기, 열풍발생기)로써 섭씨 200~400 °C 정도의 가열을 필요로 하는 공정에 광범위하게 사용되었으며, 또한 기계유, 가소제, 도료 및 복사지 등에도 이용되어 왔다.

3.3 독성^{15~17}

일반적으로 PCBs의 급성 독성은 비교적 낮다고 알려져 있다. 쥐에 대한 Aroclor 혼합물의 급성 경구독성 LD₅₀은 10 g/kg · 체중으로 보고되었다. 이것은 DDT나 다른 염화탄화수소 살충제보다 독성이 더 낮고, LD₅₀ 값은 아스피린의 값과 유사하다는 것을 의미한다. 한 보고서에서 인간에 치명적 효과를 나타내는 최소량은 대략 0.5 g으로 제안하였다. 상업적으로 사용되는 PCB

혼합물은 여러 가지 동족체의 존재비율과 PCDFs 같은 불순물의 존재량에 따라 그 독성이 다양하게 나타난다. 1968년의 일본 Yusho 사건처럼, PCBs로 오염된 rice oil이 사람에게 섭취되었을 때, 대중적인 관심을 끌게 되었다. 1,500명 이상이 부작용에 의해 고통받았지만, 대부분은 rice oil에서 PCBs와 함께 섭취된 PCDFs 때문이었다. 그 PCDFs는 PCBs의 제조공정에서 만들어졌거나 오염된 rice oil이 요리에 사용될 때 PCBs로부터 형성되었을 것이다.

PCBs는 만성독성을 나타내는 경향이 있다. 만성독성은 장기간 저농도 노출 효과를 의미한다. PCBs에 대한 만성 노출은 염소좌창 (chloracne)로 알려진 상태 뿐만 아니라 간에 해를 입힌다. 염소좌창은 PCBs를 포함한 염소화 방향족 화합물에 만성 노출과 연관이 있다고 오랫동안 알려져 있다. 그것은 얼굴과 목에 크게, 심한 경우에는 가슴, 등, 생식기에도 면포염증 (comedones, blackheads)과 낭포 (cysts)가 나타나는 특징을 가지고 있다. 염소좌창은 피부접촉 뿐만 아니라 구강 섭취에 의해서도 일어난다. 염소좌창의 지속기간은 노출정도에 의존하지만, 종종 몇 년 동안 지속되기도 한다. PCBs의 만성 노출의 다른 증상은 멀미, 구토, 황달, 피로를 포함한다. 생화학적 변화는 비타민 A의 결핍과 지방대사와 호르몬의 변화를 포함한다.

개별 PCBs 동족체 중 가장 독성이 큰 것은 3,3', 4,4', 5,5' 위치의 일부 또는 전부에 염소가 치환된 경우이다. 이 동족체들은 non-ortho나 동일평면체 PCBs로 알려져 있다. Non-ortho는 두 phenyl 고리를 연결하고 있는 탄소-탄소 결합에 인접한 탄소원자에 염소 치환기가 없는 분자를 의미한다 (Fig. 2).¹⁷

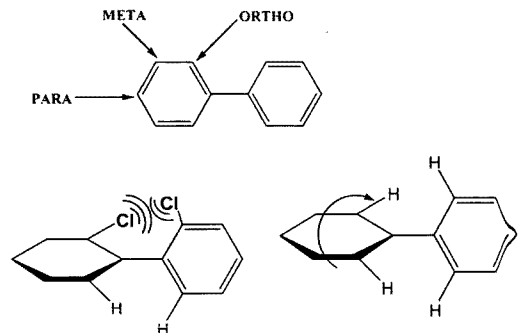


Fig. 2. Separate rotation of phenyl ring in non-ortho-substituted PCB congener but hindered rotation in an ortho-substituted PCB congener¹⁶

PCBs 분자에는 모두 네 개의 ortho 위치 (2,2',6,6')가 있다. 또한 염소가 3,3',5,5' 위치에 치환된 경우 meta 염소, 4,4' 위치에 치환된 경우 para 염소라고 명명한다. Non-ortho-chlorine-substituted PCB 동족체는 phenyl 고리가 평면에 있기 때문에 동일평면체로 불려지고, 두 고리를 연결하고 있는 탄소-탄소 결합을 중심으로 나누어서 회전할 수 있다. 그래서 전체 분자는 비록 이것이 가장 안정한 배열이 아닐지라도 두 phenyl 고리가 같은 평면에 있는 동일평면성 (coplanarity)을 갖는다. Ortho가 치환된 PCBs 동족체는 하나 이상의 2,2',6,6' 위치에 염소 치환기를 가졌다. Phenyl 고리의 회전은 ortho 염소 치환기와 ortho 치환기 (수소나 다른 염소) 사이의 stericinteraction (crowding)에 의해 방해를 받으므로, 불가능하지는 않지만 이 분자가 동일평면성을 나타내기는 어렵다.

세포의 수용체 (receptor)나 활성자리 (active site)에 동일평면 또는 평면배열의 PCBs가 쉽게 상호작용할 수 있어 non-ortho나 coplanar 동족체의 독성이 가장 강한 것으로 알려져 있다. Dioxin 2,3,7,8-TCDD는 독성 PCBs 중의 하나인 non-ortho 3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl보다 기니아 피그 (guinea pig)에 대해 약 200배 더 독성이 크게 나타나고 있다. PCB와 2,3,7,8-TCDD 사이의 평면 배열의 분자구조가 매우 유사하

지만, 같은 수용체에 대하여 dioxin이 활성자리에 더 강하게 결합된다. Ortho-substituted PCBs는 동일평면성을 이룰 수 없고 수용체와 상호작용할 수 없기 때문에 독성이 더 작다. 즉, PCBs는 그 독성을 나쁜 메커니즘에 의해서 발현하기 때문이다. 개별 PCBs 동족체 중 독성이 큰 것은 3,3',4,4',5,5' 위치에 몇몇 또는 전부 염소가 치환된 경우이며, 이와 같은 PCBs를 coplanar-PCBs 또는 toxic-PCBs라고 한다. 1993년 WHO는 13종의 coplanar-PCBs 이성체에 대하여 독성등가계수 (Toxic Equivalence Factor, TEF)를 제시하였으며, 1997년에는 12종으로 수정하였다. Coplanar-PCBs는 두 개의 페닐기가 같은 평면에 존재하는 PCBs의 총칭으로, ortho (오르트) 위치인 2,2',6,6'에 염소가 mono-, di- 위치에 일부 치환되어 분자구조상 회전이 다소 어려운 ortho-PCBs와 염소원자가 ortho 위치에 치환되어 있지 않은 non-ortho-PCBs로 나누어진다. Table 6에 이들 12종의 동일평면-PCBs를 나타내었다.¹³

미국에서 표준물질로 시판되고 있는 Aroclor은 분자량별로 다양한 PCBs 동족체의 혼합물이다. 이들 물질에 대하여 WHO (1997년)에서 정한 12종의 동일평면-PCBs의 함량을 조사한 결과, 분자량이 큰 PCBs 혼합물에서 높은 함량을 보여 주었고, A1254가 가장 큰 함량을 나타내었다.¹⁸

Table 6. Toxic equivalent factor (TEF) of PCBs¹³

Type	IUPAC No.	TEF (1993)	TEF (1997)			
			Humans/Mammals	Fish	Birds	
Non-ortho	81	3,4,4',5-	-	0.0001	0.0005	0.1
	77	3,3',4,4'-	0.0005	0.0001	0.0001	0.05
	126	3,3',4,4',5-	0.1	0.1	0.005	0.1
	169	3,3',4,4',5,5'-	0.01	0.01	0.00005	0.001
Mono-ortho	105	2,3,3',4,4'-	0.0001	0.0001	<0.000005	0.0001
	114	2,3,4,4',5-	0.0005	0.0005	<0.000005	0.0001
	118	2,3',4,4',5-	0.0001	0.0001	<0.000005	0.00001
	123	2',3,4,4',5-	0.0001	0.0001	<0.000005	0.00001
	156	2,3,3',4,4',5-	0.0005	0.0005	<0.000005	0.0001
	157	2,3,3',4,4',5'-	0.0005	0.0005	<0.000005	0.0001
	167	2,3',4,4',5,5'-	0.00001	0.00001	<0.000005	0.00001
	189	2,3,3',4,4',5,5'-	0.0001	0.0001	<0.000005	0.00001
Di-ortho	170	2,2',3,3',4,4',5-	0.0001	-	-	-
	180	2,2',3,4,4',5,5'-	0.00001	-	-	-

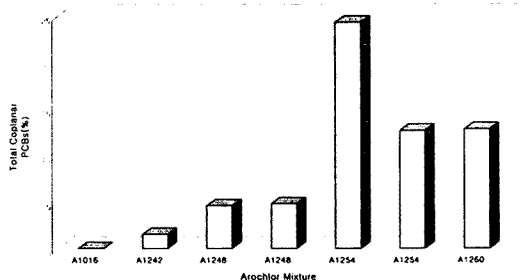


Fig. 3. Contents of total coplanar PCBs in commercial Arochlor.

4. 환경 중 거동 및 분포^{14~17}

PCBs는 1966년에 환경에 널리 분포하는 오염물질로 처음으로 인식되었다. 현재 환경에 존재하는 PCBs는 약 40만 톤이며, 이것은 세계 총 생산량의 약 30% 정도이다. 총량의 60%가 수권에서 특히, 해양에서 발견되며, 대기에서 약 1%, 나머지는 육지에서 발견된다. 비교적 낮은 증기압에도 불구하고 대기 이동과 분포는 중요하며, 극지방과 같이 멀리 떨어진 지역에서의 PCBs의 발견에 대하여 설명할 수 있게 한다. 각 PCB 동족체는 무색 물질이어서 가시광선을 흡수할 수 없지만, 자외선(UV)의 저파장 부근을 흡수한다. Biphenyl의 주 흡수 영역이 200 nm이고 약한 흡수영역이 240 nm이며, UV 흡수 파장은 치환된 염소의 수와 위치에 따라 다양하다. 광학적 변형(phototransformation)은 아마 염소가 많이 치환된 동족체를 제외하고는 증기상 PCBs에 대한 주 소멸원인이 아니다.

증기상 PCBs의 중요한 환경 중 거동은 hydroxyl radical (OH·)과의 반응이다. 이 반응속도는 반응물의 농도의 곱에 비례하므로 OH·와 PCB의 반응속도는 $5 \times 10^5 \text{ molecules cm}^{-1}$ 의 OH·농도에서는 염소가 많이 치환된 PCB 동족체 hydroxyl radical OH·과 더 적게 반응한다. 대류권에서 특정 이성질체의 반감기는 dichlorobiphenyl이 15~11일이며, pentachlorobiphenyl은 60~120일 범위로 알려져 있다.

PCBs와 Dioxins은 모두 치환된 염소수가 증가함에 따라 수용성이 감소하고 K_{ow} 값이 증가된다. 물 속에서 이 물질들은 바닥의 저질이나 부유 물질로 흡착되거나 물로부터 휘발되고, 빛이 통과하는 상층 부분에서는 광학적 변형을 일으킨다. 비교적 낮은 수용성과

높은 octanol/water 분배계수 (K_{ow}) 값 때문에, 이 물질의 대부분은 방출된 근처의 저질에서 발견될 것이다.

강에서 PCBs나 Dioxins의 이동은 탈착과 연속되는 재흡착에 의해서 하류로 이동할 뿐만 아니라, 저질 그 자체의 이동에 의해서도 이루어진다. 비교적 많은 양의 PCBs가 방출된다면, 저질과 물 계면에서 비교적 순수한 물질의 덩어리로 발견될 수도 있다.¹⁵⁻¹⁷

PCB와 같은 화합물은 환원형 탈할로젠화반응(reductive dehalogenation) 과정에 의해서 혐기적 조건하에서 박테리아에 의해 변형될 수도 있다. 이것은 필수적으로 물로부터 수소에 의한 염소의 치환을 의미한다. 이런 방법으로 hexachlorobiphenyl이 pentachlorobiphenyl 등으로 전환(Fig. 4)된다.

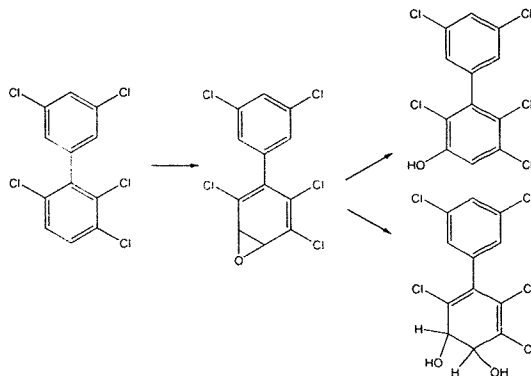


Fig. 4. Biotransformation from hexachlorobiphenyl to pentachlorobiphenyl¹⁷

이 과정은 혐기성 강 저질의 바닥에서도 일어날 수 있고, 또한 하수 슬러지의 혐기성 분해동안에도 일어날 수 있다. 그 산물은 원래의 것보다 더 적게 염소가 치환된 PCBs이며, 연속적인 호기성 생물학적 변형(biotransformation)에 의해서 더 잘 분해된다. 전체적으로, 생물학적 변형은 원래의 기질보다 더 극성인 hydroxyl기 유도체를 생산한다. 이 유도체가 glucuronic acid 같은 화합물과 쉽게 conjugation 되어서 생물로부터 쉽게 제거될 수 있는 수용성 분자를 형성한다. Glucuronic acid의 많은 극성기는 conjugation 생성물에 높은 극성을 제공해 준다.¹⁷

4.1 토양물질에의 흡착

토양성분에 의한 PCBs 화합물의 흡착은 수환경계에서 PCBs 농도에 영향을 주는 주요 물리화학적 과정이다.

Table 7. PCBs levels in environments in several countries^{15,24}

Matrix	Country	Location and/or Sample type	PCBs levels (average and/or range)	
Air	Canada	· Northwestern territories	· 0.002 ~ 0.07 ng/m ³	
	Germany	· Industrial area (Ruhr area)	· 3.3 ng/m ³	
		· Non-contaminated area	· 0.003 ng/m ³	
		· Within industrial area	· 13 ~ 540 μg/m ³	
	Japan	- PCB vapours	· 4 ~ 650 μg/m ³	
		- PCBs on airborne particulates	· 0.5 ng/m ³	
		· North Atlantic ocean		
	Sweden	· Several locations	· 0.8 ~ 3.9 ng/m ³	
	USA	· Near the North-East Coast	· 5 ng/m ³	
		· Several location	· 1 ~ 50 ng/m ³	
Germany	· Several river	· 5 ~ 103 ng/L		
Water	Netherlands	· River Rhine	· 100 ~ 500 ng/L	
		· Water entering a treatment plant	· 0.5 ng/L	
	Sweden	· Tap water produced at the plant	· 0.33 ng/L	
		· Several rivers	· 0.1 ~ 0.3 ng/L	
		· Polluted coastal area	· 100 ~ 450 ng/L	
		Lake Michigan		
	USA	· Distribution system feeding the Fort Edwards reservoirs in New York	· <1.2 ~ 160 ng/L	
		· Hudson river at Fort Edward	· up to 530 ng/L	
		· Soil without sewage sludge	· 0.02 ~ 0.08 mg/kg	
		· Soil with sewage sludge	· 0.05 ~ 3.0 mg/kg	
Germany	· Sewage sludge	· ND ~ 19 mg/kg		
	· Sediments of contaminated water	· 0.1 ~ 1.0 mg/kg		
	· Sediments of several rivers	· 0.16 ~ 0.59 mg/kg		
	· Agricultural soil	· 0.03 mg/kg		
Japan	· Agricultural soil	· 1 mg/kg		
	· Soil near a factory making electrical components	· 510 mg/kg		
		· <0.01 ~ 1.2 mg/kg		
Soil	Netherlands	· Sediments from several surface waters	· 4.5 ~ 44.8 μg/kg	
Sediment		· Soil from a waste disposal area with chemical treatment and incineration facilities		
			· 2.9 ~ 64.7 μg/kg	
Sewage	UK (Scotland)	· Grass samples from the same area	· 8 (1 ~ 23) μg/kg	
		· Soil of rural area	· 52 (11 ~ 141) μg/kg	
		· Soil of urban area	· 41 (20 ~ 67) μg/kg	
		· Soil of industrial locations	· 2.5 (0.2 ~ 12.2) μg/kg	
	UK (Wales)	· Surface soil	· 1.4 ~ 61 mg/kg	
		· Sediments near a point of accidental release of PCBs (Florida)		
	USA	· Sediments 16km down stream of this point (Escambariver)	· 0.6 mg/kg	
		Korea*	· 70 samples of EDCs Monitoring	· ND ~ 2.43 μg/kg

* The results from 2001 EDCs monitoring

* a: Dry weight basis

낮은 수용해도와 log K_{ow} 가 크다는 것으로부터 PCBs 화합물이 부유물질에 대한 친화력이 크고, 특히 유기탄소에 대한 친화력이 상당히 크다는 사실을 알 수 있다. 이런 사실은 다량의 PCBs 화합물이 토양과 수계에서 토양성분과 퇴적침전물과 잘 흡착된다는 실험결과에 의해서 확인되었다. 또한, 수용성의 PCBs 화합물이 토양성분이나 석탄성분에 흡착된다는 것을 보고된바 있다.^{14,15}

많은 양의 PCBs는 입자에 흡착되어 토양에 저장되는데, 1975년 Fujiwara²⁰가 토양시료를 분석하여 농장 토양이 PCBs 오염의 주된 오염원임을 확인하면서 많은 연구가 이루어지고 있다.

4.2 지표수 유출

PCBs 화합물이 환경 중으로 전파되는 경로는 다양하다. 그중 한가지는 산업폐수, 폐기물, 침출수 등으로부터의 유출을 들 수 있다. 공장에서 PCBs 화합물을 제조하거나 관련제품을 만드는 과정에서도 가능하다.

PCBs는 공장의 배기시설이나 배출가스를 통하여 대기 중으로 방출되고 폐수처리 후에 수계로 직접 이동하게 된다. 산업시설에 의한 PCBs의 수계 방출은 과거에는 매우 심각한 정도의 수준이었고, 계속적으로 침적물에 축적되게 되었다. 비록 PCBs 화합물이 이와 같은 경로로 더 이상 수환경을 오염시키지 않는다고 해도 퇴적물로부터 PCBs화합물이 자연수계로 계속 방출될 것이다.

또한, PCB사용이 최대였던 해에 매년 4,000~5,000톤 정도의 양이 해수나 담수로 흘러 들어간 것으로 추정된 바 있다. 미국 Southern California Bight에서 1971년 이래로 폐수와 지표수에 의해 유입된 양을 분석한 결과 trichlorobiphenyls이 총 PCBs 양의 대부분을 차지했던 것으로 밝혀졌다. 이 지역에서의 해양 PCBs 오염은 지표수보다는 폐수에 의해서 더욱 심각해졌다.¹⁵

공사현장이 많은 지역에서 유입되는 물에 의한 침적물 시료중의 PCBs 오염농도가 일반 지표수의 유입에 의한 영향보다 훨씬 심각하다. 70년대 초에 PCBs 화합물은 플라스틱이나 접착제, 표면코팅제, 밀봉제, 연소제 등의 물질제조에 많이 사용되었다. 즉, 건축자재에 의해서도 PCBs 화합물의 오염이 될 수 있다. 1970년대에 캐나다 및 미국 등에서 PCBs 유출사고가 발생하여 다양한 오염이 이루어진 것을 보고한 바 있다.¹⁵

4.3 식물에 의한 흡수

PCBs 화합물은 유기물과 침적물에 대한 흡착력이 강할 뿐만 아니라 수생식물의 뿌리에도 흡착이 잘 된다. Suzuki²¹는 Aroclors 1242, 1254를 이용하여 PCBs 화합물 100 ppm을 함유한 모래성분의 토양에 2주 동안 콩깍을 키운 결과, 염소치환체가 많은 화합물보다 작은 화합물이 더 많은 양이 축적되는 것을 알 수 있었다. 이는 위와 같은 화합물의 용해도와 이동성이 상대적으로 커서 식물의 뿌리를 통해서 잘 전달되기 때문이라고 생각되었다.^{14,15}

Moza²² 등은 PCBs 화합물 약 1 ppm을 함유한 토양에 동위원소로 label된 2,2'-dichlorobiphenyl을 투입하여, 0.24 ppm의 2,2'-dichlorobiphenyl을 함유한 당근은 PCBs 화합물로부터 생성된 대사물질이 0.012 ppm 정도라는 결과를 얻었다. Fries와 Marrow²³는 PCBs 화합물로 오염된 토양에서 재배한 콩이 뿌리에 의한 흡수, 전달에 의해서 오염되는 것외에 증기상태로 일부분으로 오염되는 경로를 발견하기도 하였다.¹⁵

4.4 환경 중 잔류농도

환경 중 PCBs는 1960대 후반 검출되었으며, 짧은 기간 내에 대기, 수질, 토양 및 생물체 등의 모든 생태계에 오염된 물질로 보고되었다. 전기제품 생산공장, 화학공장, 제지공장 등의 오염원으로부터 발생한 PCBs가 폐수나 대기중으로 방출되나, 주로 폐수에 잔류하여 생물체의 지방 세포내에 축적되어 배설되기 어려우며, 외국에서 환경 시료 중의 분포는 Table 7과 같다.

5. 환경 규제기준

PCBs에 대해 우리나라의 경우 대기환경보전법, 수질보전법, 유해화학물질관리법에 오염물질로 분류하여 관리하고 있다. 하천의 환경기준은 0.005 mg/l 이하, 해양 0.003 mg/l 이하 (고상)로 배출허용기준을 설정하고 있다. 또한 토양환경보전법에서는 1996년 1월 토양 오염우려기준 12 mg/kg과 토양오염대책기준 30 mg/kg을 설정하고 있다.^{9,10}

6. PCBs의 분석법^{19~43}

1966년 환경시료 중 PCB의 검출로 이들 화합물의 분석에 대한 관심을 고조시켜 왔다. PCBs의 분석장비

로는 GC-ECD 또는 GC/MS가 주로 사용되어 왔으며, 최근에는 서로 다른 매질에서의 분석자료를 비교하고 독성평가의 근거자료를 확보하기 위해서 개별 이성체를 확인하는 구체적인 분석방법과 분석결과에 대한 정도보증 프로그램 및 실험실간의 검정 (intercalibration)에 대한 연구가 수행되고 있다. 분석자료의 신뢰도를 높이기 위해 WHO/EURO는 시료채취 과정을 자세히 설명하고 문서화하였다.¹⁵

Jones²⁵과 Safe²⁶ 등은 상업적으로 시판되고 있는 특정 PCBs 동족체의 검출에 대해서 연구를 하였다. 상업적으로 시판되고 있는 PCBs 동족체의 조성은 생산 공정 및 회분 (batch)에 따라 염소화의 정도가 다르게 나타난다. 따라서 환경 중에 존재하는 동족체는 실제적으로 상업적으로 사용된 양, 제조된 양 및 배출원의 이성체 조성에 의한다. 환경시료, 생물시료 및 인간의 조직에서 검출되는 PCBs 동족체에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있으며, 대표적으로 Jones¹⁸에 의해 상대적 독성 및 잔류 동족체에 대한 검토가 수행된 바 있다. 또한, 최근에는 이들 209종의 PCBs 이성체 중 78개의 이성체가 그들의 비평면 (non-planar) 형태로 인해서 키랄성 (chirality)을 나타내고 있으며, 이들 키랄 화합물들이 생물학적 독성학적으로 다른 효과를 나타내고 있다고 알려져 있다.²⁷

인체 조직에 가장 많이 잔류하는 PCBs의 IUPAC No.는 28, 52, 74, 77, 99, 101, 105, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169, 170, 179 및 180이며, 이들 화합물은 전체 PCBs의 70% 이상을 차지하는 것으로 보고되었다. 또한 IUPAC No.로 8, 37, 44, 49, 60, 66, 70, 82, 87, 114, 158, 166, 183, 187 및 189인 화합물에 대한 검출 및 독성이 검토되었다. Duinker 등²⁰은 환경시료 중에서 검출되는 PCBs 동족체를 기준으로 독성을 고려해야 됨을 제시하였다. 이들 동족체 대부분은 고분해능 GC-ECD 또는 고분해능 GC/MS로 정확하게 분석할 수 있다. 환경에 잔류하는 PCBs는 상대적인 Aroclor 성분으로 나타내기도 한다.¹⁵ 최근에는 WHO에서 12종의 다이옥신 유사 PCBs류의 독성등가계수 (TEF)를 설정하고 있으며, 이들 화합물을 다이옥신과 같이 동위원소 희석법에 의한 방법으로 분석하는 분석이 확립되어 있다.

알려진 미국 및 일본의 PCBs 분석법¹⁶에서 일반적인 유기오염물질이나 PCBs 등 많은 다른 분석물질을 포함한 염소화탄화수소류의 분석 절차가 정리되어 있다.

일본의 JIS와 미국 EPA 및 ASTM방법으로 EPA 505, EPA 508, EPA 508A, EPA 525.2, EPA 608, EPA 625, EPA 680, EPA CLP, EPA CLP-QTM (quick turnaround method), EPA Homolog, EPA 1618, EPA 1668, EPA 8080-8080A, EPA 8080B, EPA 8081, EPA 8250, EPA 8270, EPA 8275, EPA TO4, EPA [5,A,(1)], CDC NS, NIOSH 8004, EPA (9, D), EPA (9, B), AOAC 29.001-29.028, ASTM D3303-74, ASTM D4059-91, EPA Oil, EPA byproduct 등 매질별로 다양한 분석방법이 제시되어 있다. 다음의 Table 8에 PCBs 분석법 중 일부를 소개하였으며, 다음의 Table 9는 최근에 발표된 PCBs 분석자료를 정리하여 나타내었다.

Table 8. Analytical methods of PCBs

Method	Matrix	Analytical method
Standard methods of Korea (waste and soil)	Waste	<ul style="list-style-type: none"> Acetone:Hexane (1:1) Silicagel or florisil GC-ECD
EPA 505 (Rev. 2.0)	Drinking Water	<ul style="list-style-type: none"> Hexane-microextraction HRGC/ECD
EPA 508 (Rev. 3.0)	Drinking Water	<ul style="list-style-type: none"> CH₂Cl₂ HRGC/ECD
EPA 508A	Drinking Water	<ul style="list-style-type: none"> CH₂Cl₂ Perchlorination/HRGC/ECD or PGC/ECD
EPA 525.2	Drinking Water	<ul style="list-style-type: none"> Liquid-solid extraction onto C₁₈ cartridge or disk HRGC/EIMS
EPA 608	Water	<ul style="list-style-type: none"> CH₂Cl₂ (Florisil):(S Removal) PGC/ECD
EPA 625	Water	<ul style="list-style-type: none"> CH₂Cl₂ PGC/EIMS (CGC)
EPA 680	Water, Soil, Sediment	<ul style="list-style-type: none"> CH₂Cl₂ S Removal HRGC/EIMS
EPA 1618 (Rev. A)	Waters, Soils, Sediments, and sludges	<ul style="list-style-type: none"> 1-30% solids: CH₂Cl₂ in CLLE, >30% solids: CH₃CN, then CH₂Cl₂, then H₂O back extention (GPC); (C₁₈ solid-phase extention); (Florisil); (S removal) wide bore GC/ECD or GC/ELCD
EPA 1668	Waters, Soils, Sediments	<ul style="list-style-type: none"> Toluene soxhlet extraction Multi silicagel, florisil HRGC/MS

-table 8. continued-

Method	Matrix	Analytical method
EPA 8080, 8080A	Solid waste	<ul style="list-style-type: none"> ◦ CH₂Cl₂ ◦ (Florisil): (S Removal) ◦ PGC/ECD or PGC/ELCD ◦ CH₂Cl₂
EPA 8080B	Solid waste	<ul style="list-style-type: none"> ◦ (Florisil): (S Removal) ◦ PGC-ECD or PGC/ELCD
EPA 8081	Solid waste	<ul style="list-style-type: none"> ◦ CH₂Cl₂ and others ◦ HRGC/ECD
EPA 8250	Solid waste	<ul style="list-style-type: none"> ◦ CH₂Cl₂ ◦ PGC/EIMS
EPA 8275	Solid waste and soils	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Thermal desorption ◦ HRGC/EIMS
EPA Homolog/ by products	Air collected on florisil or XAD-2	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Hexane ◦ (H₂SO₄) (Florisil) ◦ HRGC/EIMS
EPA TO4	Ambient air collected on polyurethane foam	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Hexane/ether (95:5) ◦ Alumina ◦ PGC/ECD per EPA Method 608
EPA [5,A,(1)]	Adipose	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Petrolium ether/CH₃CN ◦ Florisil ◦ PGC-ECD ◦ Solid : toluene extraction ◦ Liquid : dichloromethane extraction
Japan ¹²	emission, waste, soil	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Silicagel, alumina ◦ HRGC/HRMS ◦ Solid : dichloromethane extraction
EDCs analytical method ^{42,43}		<ul style="list-style-type: none"> ◦ Liquid : Acetone;n-hexane extraction ◦ Silicagel, florisil ◦ GC/MS

Table 9. PCBs analytical methods in environmental samples

Matrix	Analytical Method	Residue concentration
Sediment, Water, Pore Water ²⁹	<ul style="list-style-type: none"> • Soxhlet • EmporeTM disk filter • 10g florisil column • GC-ECD (Perkin Elmerseries 600) 	<ul style="list-style-type: none"> • 0<1.00 ~ 56.2n g/g dry wt.
Sediment ⁴⁰	<ul style="list-style-type: none"> • ASE (Hex:ACE=1:1) • Activated Copper: desulfurize • Silica micro-column • GC-ECD (HP 6890) : DB-XLB (60 m×0.32 mm×0.25 μm) 	<ul style="list-style-type: none"> • 2 ~ 143.26 ng/g dry wt.

-table 9. continued-

Matrix	Analytical Method	Residue concentration
Air ⁴¹	<ul style="list-style-type: none"> • Modified two-stage high volume sampler (1.5 m³/h/ month) 	<ul style="list-style-type: none"> • annual average: 15.4 fg TEQ/Nm³ • ΣBallschmieder: 332.8 pg/Nm³
Water, Soil, Sediment, Biota, Air ³²	<ul style="list-style-type: none"> • NIER Method 	<ul style="list-style-type: none"> • Soil:ND ~ 2.40 μg/kg • Fish:ND ~ 188.8 μg/kg
Sediment, freshwater mussels ³³	<ul style="list-style-type: none"> • Soxhlet (DCM, 16h) • HRGC/HRMS 	<ul style="list-style-type: none"> • Sediment:0.3 pg-TEQ/g dry wt • Mussel tissue: 19 pg-TEQ/g dry wt
Coastal Sediment ³⁴	<ul style="list-style-type: none"> • ASE (100 °C, 150 psi) • H₂SO₄ treatment • 1M KOH treatment • Silicagel column • GC/MS (DB5-MS 60 m × 0.32 mm × 3.0 μm) 	<ul style="list-style-type: none"> • 0.34 ~ 9.20ng/g
Sediment ³⁵	<ul style="list-style-type: none"> • Soxhlet(Hex:DCM=1:1, 18h) • Clean up with alumina • HRGC/MS (Autospec-Q mass spectrometer) 	<ul style="list-style-type: none"> • 71.2 ng/g
Sediment ³⁶	<ul style="list-style-type: none"> • Soxhlet (400 mL DCM) • 10 g florisil column • GC-ECD 	<ul style="list-style-type: none"> • 127 ng/gdry wt
sludge, sediment ³⁷	<ul style="list-style-type: none"> • Soxhlet (toluene & hex:Ace =59:41, 24h) • HRGC/LRMS (EI, SIR):DB -5, 60m×0.32mm×0.25 μm 	<ul style="list-style-type: none"> • 370 ~ 650 ng/g dry wt
Sediment ³⁸	<ul style="list-style-type: none"> • soxhlet (toluene, 18h) • 1st column: 1.5 g 10% silver nitrate, 1.0 g activated silica, 2.0 g 33% sodium hydroxide /silica, 1.0 g activated silica, 4.0 g sulfuric acid/silica, 2.0 g activated silica, 2.0 g anhydrous sodium sulfate • 2nd column: 5.0 g activated alumina, 2.0 g anhydrous sodium sulfate • VGAutospec GC-HRMS:DB -5, 60m×0.25mm×0.25 μm 	<ul style="list-style-type: none"> • TEQ 1161 pg/g

7. 결 론

환경 오염 문제를 발생시키는 많은 유기화합물 중 PCBs는 환경잔류성 및 내분계장애를 유발하는 물질로서 다이옥신과 함께 가장 관심의 대상이 되고 있는 물질이다. 환경 중의 PCBs를 지속적으로 관리하기 위해서는 물리·화학적 특성, 사용 실태, 독성, 환경 중 거동 및 분포 등 다양한 정보가 요구된다. 일반적인 분석장비로 GC-ECD 또는 GC/MS를 사용하여 총량을 추정하거나 부분적인 이성질체를 정량하기 위한 분석법이 제시되어 왔으나, 최근에는 서로 다른 매질에서의 분석자료를 비교하고 독성평가의 근거자료를 확보하기 위해서 각각의 개별 동족체에 대한 분석법이 광범위하게 적용되고 있다. 최근 다이옥신 분석처럼 HRGC/HRMS를 사용하여 독성이 인정되는 이성질체만을 분리·정량하고 동일평면 PCB에 대한 독성등가계수 (TEF)를 적용하는 방법이 활발하게 소개되고 있다. 또한 환경 중 PCBs의 거동 등에 대한 연구로서 키랄성을 가진 PCBs의 분석에 대한 연구도 관심 있는 분야로 등장하고 있다. PCBs의 분석결과는 GC 컬럼의 종류나 추출 및 정제방법에 따라 다양한 결과를 보여 주는 것으로 나타났으며, 환경 매질의 특성에 따라 다양한 분석법이 적용되고 있음을 보여 주었다. 각국에서 실제로 활용하고 있는 분석방법을 다음 총설에서 자세히 언급하고자 한다.

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. 해양오염감시망 구축 및 오염실태 변화에 관한 연구(III), 국립환경연구원, 1996.
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, 환경부 고시 제 1998-16호, 1998
11. USEPA 1668 Method, USA, 1999.
12. 일본 후생성, 배출가스 중의 다이옥신류 및 coplanar PCBs 분석방법, 2001.
13. 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).
14. 국립환경연구원, 특정유해물질측정반 연수부 교재. 2000.
15. Environmental Health Criteria 140, PCBs, WHO, 1993.
16. M. D. Erickon, *Analytical Chemistry of PCBs*, Lewis Publishers, New York, 1997.
17. D. W. Connell, *Basic Concepts of Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, New York, 1997.
18. 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).
19. F. M. Dunnivant and A. W. Elzerman, Aqueous solubility and Henry's Law constant data for PCBs congeners for evaluation of quantitative structure property relationships (QSPRs). *Chemosphere*, **17** (3):525-541 (1988).
20. K. Fujiwara, Environmental and food contamination with PCB's in Japan, *Sci. total Environ.*, **4**:219-247 (1975).
21. M. Suzuki, N. Arizawa, G. Okano and T. Takahashi, Translocation of polychlorobiphenyls in soils into plants : A study by a method of culture of soybean sprouts. *Arch. environ. Contam. Toxicol.*, **5**, 343-352 (1977).
22. P. Moza, I. Weisberger and Korte, F., Metabolism of 2,2'-dichlorobiphenyl-14C in two plant-water-soil-systems. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **12**,

- 541-546 (1974).
23. G. F. Fries and G. S. Marrow, Chlorobiphenyl movement from soil to soybean plants, *J of Agric. Food. Chem*, **29**, 757-759 (1981).
 24. 국립환경연구원, 내분비계장애물질 결과보도 자료, 2001.
 25. K. C. John, Determination of polychlorinated biphenyls in human foodstuffs and tissues: suggestion for a selective congener analytical approach. *Sci. Total Environ.*, **68**; 141-159 (1988).
 26. S. Safe, L. Safe and M. Mullin, polychlorinated biphenyls: Congener-specific analysis of a commercial mixture and human milk. *J. Agric. Food Chem.*, **33**: 24-29 (1985).
 27. S. W. Charles and A. W. Garrison, Enantiomer separation of polychlorinated biphenyl atropisomers and polychlorinated biphenyl retention behavior on modified cyclodextrin capillary gas chromatography columns, *Journal of Chromatography A*, **866**, 213-220 (2000).
 28. I. C. Duinker, D. E. Schultz and G. Perick, Selection of polychlorinated biphenyl congeners for analysis in environmental samples. *Mar. Pollut. Bull.*, **19** (1): 19-25 (1988).
 29. J. S. Khim, K. T. Lee, D. L. Villeneuve, K. Kannan, J. P. Giesy and C. H. Koh, Characterization of Dioxin-like and estrogenic compounds in environmental samples from Onsan bay and its inland region, Korea, *Dioxin 2001*, **51**, 31-34 (2001).
 30. H. G. Choi, S. S. Kim, H. B. Moon and P. Y. Lee, Horizontal and Vertical profiles of PCBs in sediments from the southeastern coastal areas of Korea, *Dioxin 2001*, **51**, 58-60 (2001).
 31. W. Moche and G. Thanner, One year continuous monitoring of PCDD/F and PCB ambient air concentration in the vicinity of steelworks in Austria, *Dioxin 2001*, **51**, 81-83 (2001).
 32. K. C. Choi, K. C. Lee, S. Kim, D. Kang, S. Jeon, E. Lee, S. Park and J. Na, Environmental levels of endocrine disrupting chemicals in water, soil, sediment, air and biota in Rep. of Korea, *Dioxin 2001*, **51**, 126-129 (2001).
 33. G. L. Bommanna, K. Senthilkumar, N. Iseki and S. Masunaga, Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/furan and dioxin-like PCB concentrations in sediments and mussel tissue from Kentucky lake, USA, *Dioxin 2001*, **51**, 158-161 (2001).
 34. D. H. Lee, K. K. Kim, S. K. Shin and W. S. Lee, Distribution of PCBs in Inchon coastal sediment, *Dioxin 2001*, **51**, 167-171 (2001).
 35. J. Caixach, C. Planas, E. Abad, M. Om, M. Calvo, A. Ginebreda and J. Rivera, Assessment of Persistent Organic Pollutants in river sediments from catalonia (Spain). Analysis by HRGC/LRMS and HRGC/HRMS, *Dioxin 2001*, **51**, 191-194 (2001).
 36. C. Koh, J. S. Khim, K. Lee, D. L. Villeneuve, K. Kannan and J. P. Giesy, Bioassay directed instrumental analyses for characterization of dioxin-like and estrogenic compounds in Korean sediments, *Dioxin 2001*, **51**, 199-203 (2001).
 37. J. Falandysz, K. Szymczyk, M. Kawano and C. Rappe, OC Pesticides and PCBs in Sludge and Sediments from the Gulf of Gdansk Area, *Dioxin 2001*, **51**, 212-214 (2001).
 38. C. Marvin, M. Alae, S. Painter, M. Charlton, P. Kauss, T. Kolic, D. Takeuchi and E. Reiner, Persistent Organic Pollutants associated with suspended sediments in the western lake erie-Detroit river corridor, *Dioxin 2001*, **51**, 195-198 (2001).
 39. A. J. Madoulet, A. Abarnou, A. M. Le Guellec, V. Loizeau and F. Leboulenger, Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, **886**, 153-173 (2000).
 40. W. Sulkowaski and A. Rosinska, Comparison

- of the efficiency of extraction methods for polychlorinated biphenyls from environmental wastes, *Journal of Chromatography A*, **845**, 349-355 (1999).
41. 국립환경연구원, 환경중 다이옥신 배출 및 오염실태조사와 발생기전 규명에 관한 연구 (II), 1998.
 42. 국립환경연구원, 내분비계장애물질측정분석 방법, 2002.
 43. 日本環境廳水質保全局水質管理課, 外因性内分泌攪亂化學物質調査暫定マニュアル, 1998.