

= 총설 =

환경 중 폴리염화비페닐류의 특성 및 분석법(II)

신선경*¹ · 김태승² · 장성기³ · 이문순⁴¹국립환경연구원 폐기물연구부 폐기물화학과²국립환경연구원 환경위해성연구부 미량물질과³국립환경연구원 대기연구부 소음진동과⁴국립환경연구원 환경위해성연구부 환경위해성평가과

(2002. 10. 1 접수, 2002. 11. 30 승인)

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

Sun Kyoung Shin*, Tae-Seung Kim, 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

앞서 발표한 총설(I)에 이어 본 내용에서는 국내외의 환경 중 PCBs의 분석방법에 대하여 논의하고자 한다.¹

현재까지 PCBs 분석방법으로 GC-ECD를 이용한 방법이 가장 널리 사용되어 왔으며, 우리나라에서는 이를 사용한 시험법으로 폐기물 및 토양오염공정시험방법에서 동질성 확인 방법 (머무름인자 (retention index)를 기준으로 한 화합물 동정방법)을 정량법으로 채택하고 있다.^{2,3} 그러나 PCBs는 209개의 동족체(congener)가 존재하기 때문에 GC-ECD를 이용하여 모든 이성질체를 분리·정량하는데 한계가 있는 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁷ 따라서 질량분석계를 사용한 분석방법이 시도되고 있는데, 전자충격이온화방법 (Electron Impact, EI) 및 선택적이온검출법 (selected ion monitoring, SIM)을 이용하여 가능한 한 많은 수의 동족체를 분리·정량하고 있다.⁸⁻²⁰ 이러한 분석방법은 미국 EPA등 선진국에 시험법을 부분적으로 응용하고 있다. 최근에는 PCBs 분석에서도 다이옥신 분석처럼 독성이 인정되는 이성체만 분리·정량하는 고분해능 기체크로마토그래피/질

량분석법 (HRGC/HRMS)에 의한 toxic-PCBs 분석방법이 활발하게 이용되고 있다.^{21,22} 이에 1993년 WHO는 13종의 coplanar-PCBs 이성질체에 대하여 독성등가계수 (Toxic Equivalence Factor, TEF)를 제시하여 이를 사용하여 분석 결과를 표시하도록 하고 있다. TEF값은 1997년에 12종으로 수정하여 발표하였다.²³

일본의 경우 JIS 시험방법에서 배출가스 중 PCBs 시험법에서 다이옥신류와 같은 독성을 갖는 이성체인 coplanar-PCBs 대한 분석법을 제시하고 있으며, 이는 다이옥신류와 같이 평면구조를 갖는 14종의 개별 congener를 정량하는 방법이다. 한편 국립환경연구원¹³ 및 일본의 환경성¹⁴은 1999년부터 내분비계장애물질 조사사업으로 수질, 저질 및 토양 시료 중 coplanar-PCBs 12종을 포함한 62종의 PCBs 분석법을 제시한 바 있다. 본 내용에서 이들 분석법에 대한 전처리 및 기기분석 조건을 정리하였다.

2. 우리나라 공정시험방법^{2,3}

우리나라는 폐기물² 및 토양오염 공정시험법³에 제시된 PCBs 분석법은 PCBs를 가스크로마토그래피 (GC/ECD)로 분석하여 크로마토그램에 나타난 봉우리 형태에 의하여 PCBs를 정량하는 방법으로, 유효측정

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)32-560-7532 Fax : +82+(0)32-568-2042

E-mail : shinsun@me.go.kr

범위는 0.5 µg/L 이상이며, 그 미만은 불검출 된 것으로 간주하며, 사용하는 시약은 잔류농약 분석용 시약을 사용하여 분석한다.

PCBs 표준액은 염소함량이 정하여진 PCBs 표준품 (Aro-1242 = KC-300, Aro-1248 = KC-400, Aro-1254 = KC-500, Aro-1260 = KC-600) 일정량을 헥산으로 용해하여 1 mg/L가 되게 조제하고, 사용목적에 맞게 PCBs 표준액 및 PCBs 혼합표준액을 조제하여 사용한다.

2.1. 시료의 전처리 및 정량방법

용매추출을 통한 농축액을 유분의 함유 여부에 따라 알카리 분해 및 florisil 컬럼으로 정제를 실시하고 실리카겔 컬럼으로 최종 정제하여 분석시료를 농축한다.

PCBs의 정량방법에는 계수법에 의한 정량방법과 피이크 일치 (peak matching)법에 의한 정량방법이 있는데, 미국과 일본에서는 계수법을 사용하고 있으며 유럽에서는 피이크일치법을 사용하고 있다. 현재 우리나라 수질 및 폐기물공정시험법에는 피이크 일치법으로 되어 있다.

시료용액 (시료 최종농축액) 5 µL를 기체크로마토그래프에 주입하여 기체크로마토그램을 구한다. 이어서 각종 PCBs 표준액 및 혼합액을 같은 방법으로 기

체크로마토그래프에 주입하여 시료용액의 봉우리 형태와 유사한 기체크로마토그램을 조사하여 PCBs 표준품의 종류와 조합을 찾아낸다. 1개의 분리 컬럼으로 판정하는 것은 위험하기 때문에 극성을 달리하는 몇 종류의 컬럼을 이용해서 확인해야 하며, 피이크의 분리가 가장 우수한 컬럼을 이용한다.

시료용액으로부터 얻은 기체크로마토그램의 피이크 패턴에 가장 유사한 패턴을 나타내는 PCBs 표준액 및 혼합표준액을 농도별로 조제하여 각각의 기체크로마토그램을 구한다. 얻어진 기체크로마토그램에 대해서 DDE와 동일체류시간을 갖는 피이크를 제외하고 각 피이크의 높이 (또는 피이크 면적)를 구하여 이들의 합으로 검량선을 구한다. 이어서 시료용액 일정량 (약 5mL)에 대하여 같은 조건에서 기체크로마토그램을 구하고, DDE와 동일한 머무름시간의 피이크를 제외한 각 피이크의 높이 (또는 피이크 면적)를 측정하여 합을 구하고 검량선으로부터 시료용액중의 전 PCBs 양을 구한 다음 농도를 산출한다.

이 방법은 계수법보다 시간이 걸리고, 또 기체스크로마토그램의 유사성 판단에 분석자의 주관이 들어가기 쉽다. 다음 Fig. 1에 토양 및 저질 시료중의 PCBs 분석법을 나타내었다.

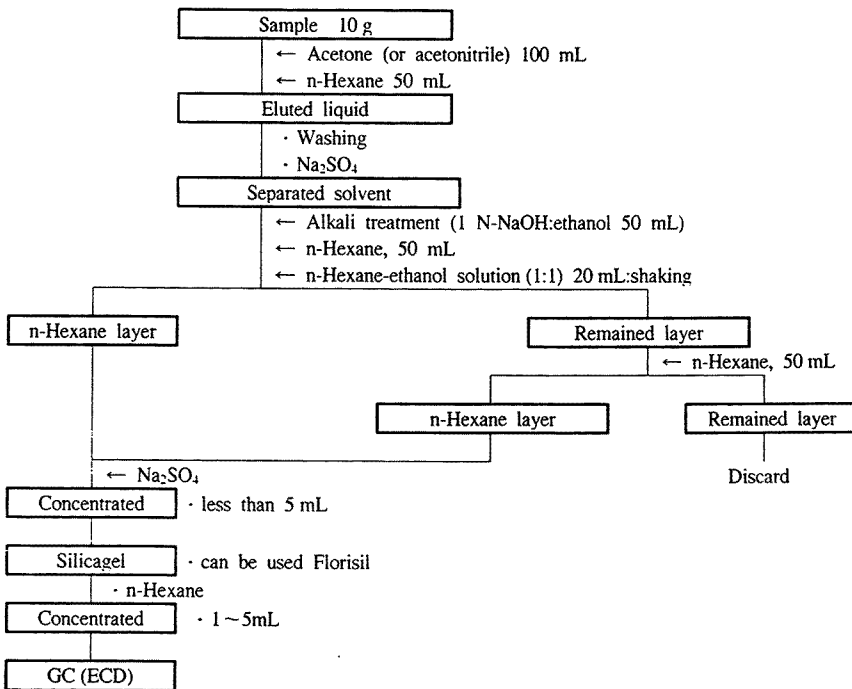


Fig. 1. PCBs analytical flowchart of soil and sediment in Korea.

2.2 PCBs 이성체 크로마토그램¹³

환경 중 난분해성 유기염소계화합물로서 내분비에 물질로 널리 알려진 PCBs는 209종의 이성체로 구성되어 있어 일반적으로 사용하고 있는 GC/ECD로는 정확한 이성체의 확인이 어렵다. 그러므로 고분해능 HRGC/HRMS를 이용하여 DB-1컬럼으로 시판중인

Aroclor 1016, 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1260 및 1242:1248:1254:1260 (1:1:1:1) 8가지 혼합표준물질 중 이성체 개개의 피이크를 분석한 결과 이들 물질에 존재하는 이성질체의 용리순서를 확인한 결과를 Fig. 2, 3, 4 및 5에 나타내었다.

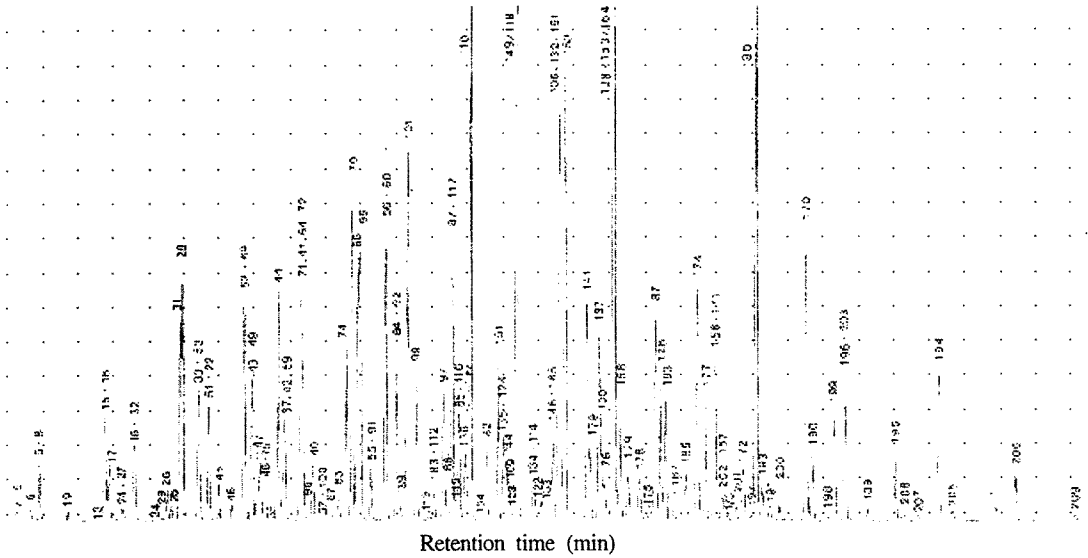


Fig. 2. GC chromatogram of Aroclor mixture 1242:1248:1254:1260 (1:1:1:1).

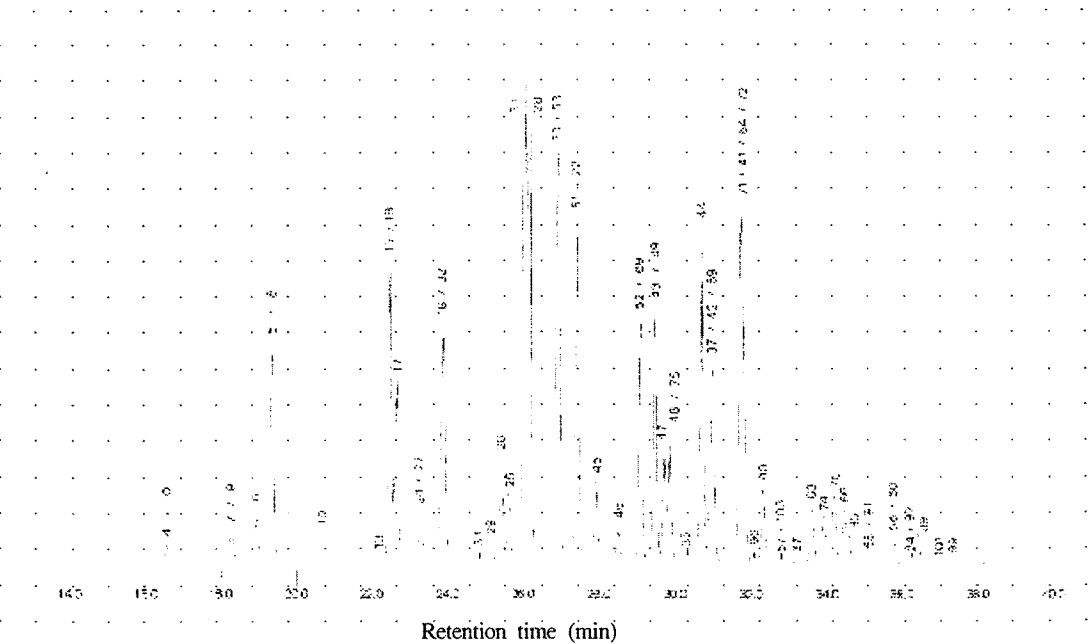


Fig. 3. GC chromatogram of Aroclor 1016.

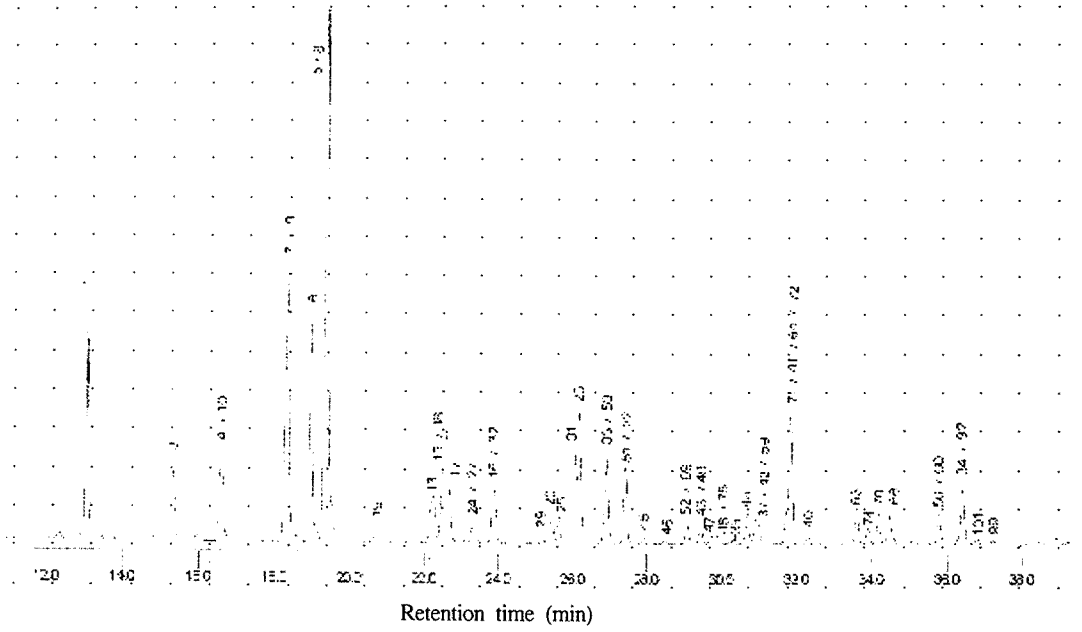


Fig. 4. GC chromatogram of Arochlor 1221.

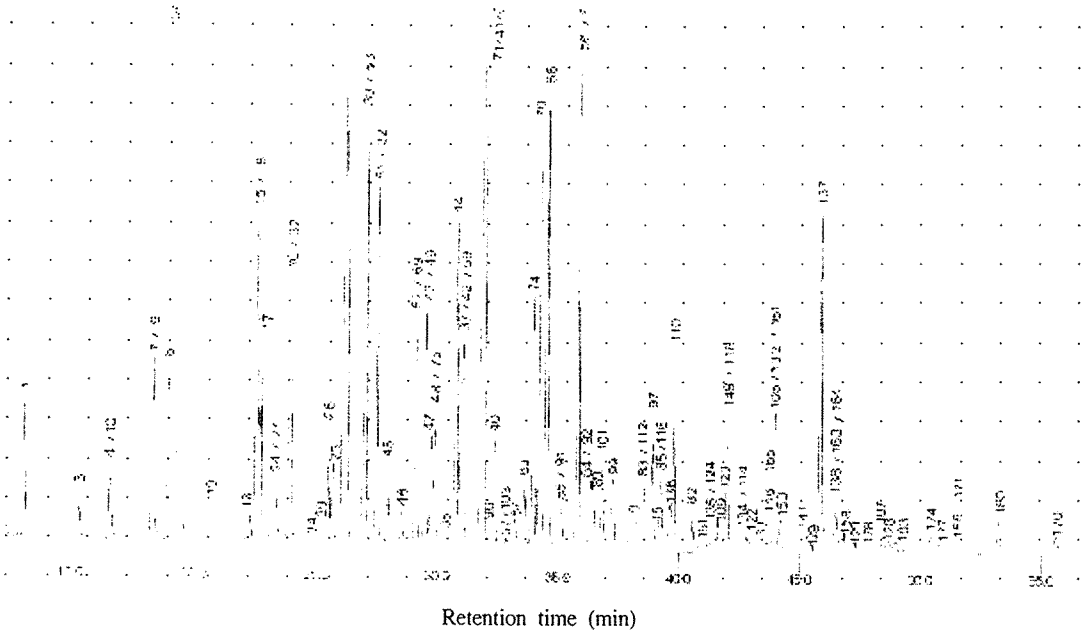


Fig. 5. GC chromatogram of Arochlor 1232.

3. 동위원소 희석법에 의한 PCBs 분석법 (US EPA Method 1668)

3.1 분석법 개요

EPA 분석법 1668²¹은 수질, 토양, 저질, 생물체 및 조직 중의 209종 PCBs 동족체를 HRGC/HRMS을 이용하여 분석하는 분석법이다. 이 분석법에서는 WHO에서 독성 화합물로 지정된 12종의 coplanar PCBs와 이외의 197종을 분석하는 방법으로, 이중 125종은 SPB-octyl 컬럼에 의해 개별 피이크로 분리되고, 나머지 이성질체들은 동시에 용리된다.

본 시험법은 시료를 추출한 후 표지된 화합물을 추출액에 스파이크 한 후 황산 그리고/또는 염기를 이용한 역 추출 (back extraction)을 한 다음 겔 침투 (gel permeation), silicagel 또는 florisil 컬럼 정제를 한다. 황성탄 정제는 HPLC로 특정 이성체를 분리하기 위해 사

용 할 수 있다. 정제과정 전에 조직 추출액은 정제 컬럼을 사용하여 정제한다. 정제된 시료는 20 μL 농축하고, 분석 직전에 실린지 첨가용 내부표준물질을 넣고 분석한다. EPA 1668에서는 정량용 27종, 정제용 3종 및 실린지첨가용내부표준물질 5종 등 총 35종의 라벨드된 화합물을 사용하여 정량하고 있다. 다음의 Fig. 6은 분석흐름도를 나타내었으며, Table 1은 EPA 1668 시험법의 분석대상항목의 설정질량수를 나타내었다.

3.2 고분해능 GC/MS을 이용한 질량스펙트럼 예

PCB 표준물질은 Aro 1242, 1248, 1254, 1260을 각각 n-hexane에 1:1:1:1로 혼합한 표준액을 일염화물에서 십염화물까지 209종의 PCBs 이성질체중 127개의 이성질체를 분리·분석하였으며 (Fig. 7 참조), 각 이성체별 확인된 구조는 Table 2와 같다.

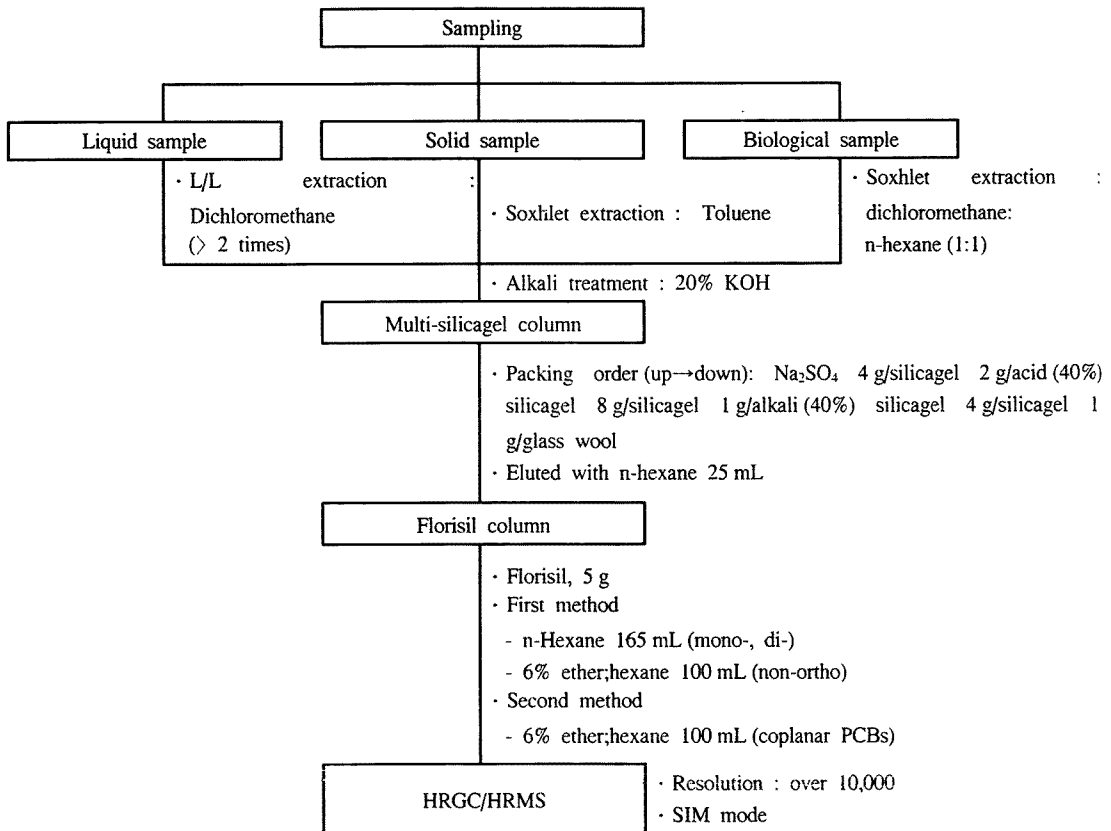


Fig. 6. PCBs analytical flowchart of EPA 1668 method.

Table 1. Monitored ion mass of HRGC/HRMS

-continued-

	m/z	species	Formula	Substance	m/z	Species	Formula	Substance	
Fn-1 ; Cl-1	188.0393	M	¹² C ₁₂ H ₉ ³⁵ Cl	Cl-ICB	337.9207	M+2	¹³ C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB	
	190.0363	M+2	¹² C ₁₂ H ₉ ³⁷ Cl	Cl-ICB	339.9178	M+4	¹³ C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB	
	200.0795	M	¹³ C ₁₂ H ₉ ³⁵ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-ICB	354.9792	lock	C ₉ F ₁₃	PFK	
	202.0766	M+2	¹³ C ₁₂ H ₉ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-ICB	359.8415	M+2	¹² C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	Cl-6 PCB	
	218.9856	lock	C ₄ F ₉	PFK	361.8385	M+4	¹² C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	Cl-6 PCB	
Fn-2; Cl-2,3	222.0003	M	¹² C ₁₂ H ₈ ³⁵ Cl ₂	Cl-2 PCB	363.8356	M+6	¹² C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₃	Cl-6 PCB	
	223.9974	M+2	¹² C ₁₂ H ₈ ³⁵ Cl ³⁷ Cl	Cl-2 PCB	371.8817	M+2	¹² C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB	
	225.9944	M+4	¹² C ₁₂ H ₈ ³⁷ Cl ₂	Cl-2 PCB	373.8878	M+4	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB	
	234.0406	M	¹³ C ₁₂ H ₈ ³⁵ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-2 PCB	393.8025	M+2	¹² C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl	Cl-7 PCB	
	236.0376	M+2	¹³ C ¹⁴ H ₈ ³⁵ Cl ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-2 PCB	395.7995	M+4	¹² C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂	Cl-7 PCB	
	242.9856	lock	C ₆ F ₉	PFK	397.7996	M+6	¹² C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₃	Cl-7 PCB	
	255.9613	M	¹² C ₁₂ H ₇ ³⁵ Cl ³⁷ Cl	Cl-3 PCB	405.8428	M+2	¹² C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB	
	257.9584	M+2	¹² C ₁₂ H ₇ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl	Cl-3 PCB	407.8398	M+4	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB	
	255.9613	M	¹² C ₁₂ H ₇ ³⁵ Cl ₃	Cl-3 PCB	454.9728	QC	C ₁₁ F ₁₇	PFK	
	Fn-3 Cl-3,4,5	257.9584	M+2	¹² C ₁₂ H ₇ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl	Cl-3 PCB	393.8025	M+2	¹² C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl	Cl-7 PCB
259.9554		M+4	¹² C ₁₂ H ₇ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₂	Cl-3 PCB	395.7995	M+4	¹² C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂	Cl-7 PCB	
268.0016		M	¹³ C ₁₂ H ₇ ³⁵ Cl ₃	¹³ C ₁₂ Cl-3 PCB	397.7966	M+6	¹² C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₃	Cl-7 PCB	
269.9986		M+2	¹³ C ₁₂ H ₇ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-3 PCB	405.8428	M+2	¹² C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB	
280.9825		lock	C ₆ F ₁₁	PFK	407.8398	M+4	¹² C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-7 PCB	
289.9924		M	¹² C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₄	Cl-4 PCB	427.7635	M+2	¹² C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl	Cl-8 PCB	
291.9194		M+2	¹² C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl	Cl-4 PCB	429.7606	M+4	¹² C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂	Cl-8 PCB	
293.9165		M+4	¹³ C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl ₂	Cl-4 PCB	431.7576	M+6	¹² C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₃	Cl-8 PCB	
301.9626		M	¹³ C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₄	¹³ C ₁₂ Cl-4 PCB	439.8308	M+2	¹² C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-8 PCB	
303.9597		M+2	¹³ C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-4 PCB	441.8008	M+4	¹² C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-8 PCB	
323.8834		M	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₅	Cl-5 PCB	442.9728	QC	C ₁₀ F ₁₃	PFK	
325.8804		M+2	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	Cl-5 PCB	454.9728	lock	C ₁₁ F ₁₃	PFK	
327.8775		M+4	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	Cl-5 PCB	461.7246	M+2	¹² C ₁₂ H ₁ ³⁵ Cl ₈ ³⁷ Cl	Cl-9 PCB	
337.9207		M+2	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB	463.7216	M+4	¹² C ₁₂ H ₁ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl ₂	Cl-9 PCB	
339.9178		M+4	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB	465.7187	M+6	¹² C ₁₂ H ₁ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₃	Cl-9 PCB	
289.9224		M	¹² C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₄	Cl-4 PCB	473.7648	M+2	¹³ C ₁₂ H ₁ ³⁵ Cl ₈ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-9 PCB	
Fn-4 Cl-4,5,6		291.9194	M+2	¹² C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl	Cl-4 PCB	475.7619	M+4	¹² C ₁₂ H ₁ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-9 PCB
		293.9156	M+4	¹² C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl ₂	Cl-4 PCB	495.6856	M+2	¹² C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₉ ³⁷ Cl	Cl-10 PCB
	301.9626	M+2	¹² C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-4 PCB	497.6826	M+4	¹² C ₁₂ ³⁵ Cl ₈ ³⁷ Cl ₂	Cl-10 PCB	
	303.9597	M+4	¹² C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-4 PCB	499.6797	M+6	¹² C ₁₂ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl ₃	Cl-10 PCB	
	323.8834	M	¹³ C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₅	Cl-5 PCB	507.7258	M+2	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₉ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-10 PCB	
	325.8804	M+2	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	Cl-5 PCB	509.7229	M+4	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₈ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-10 PCB	
	327.8875	M+4	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	Cl-5 PCB	511.7199	M+6	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl ₃	¹³ C ₁₂ Cl-10 PCB	
	330.9792	lock	C ₇ H ₁₅	PFK					
	337.9207	M+2	¹³ C ¹⁴ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB					
	339.9178	M+4	¹³ C ¹⁴ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-5 PCB					
	359.8415	M+2	¹² C ¹⁴ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	6 PCB					
	361.8385	M+4	¹² C ¹⁴ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	6 PCB					
	363.8365	M+6	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	6 PCB					
	371.8817	M+2	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB					
	373.8788	M+4	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	¹³ C ₁₂ Cl-6 PCB					
	Fn-5 Cl-5,6,7	323.8834	M	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₅	Cl-5 PCB				
		325.8804	M+2	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	Cl-5 PCB				
		327.8775	M+4	¹² C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	Cl-5 PCB				

(¹H 1.0078, ¹²C 12.0000, ¹³C 13.0034, ³⁵Cl 34.9689, ³⁷Cl 36.9659, ¹⁹F 18.9984)

QC : Quality control check, F- : function

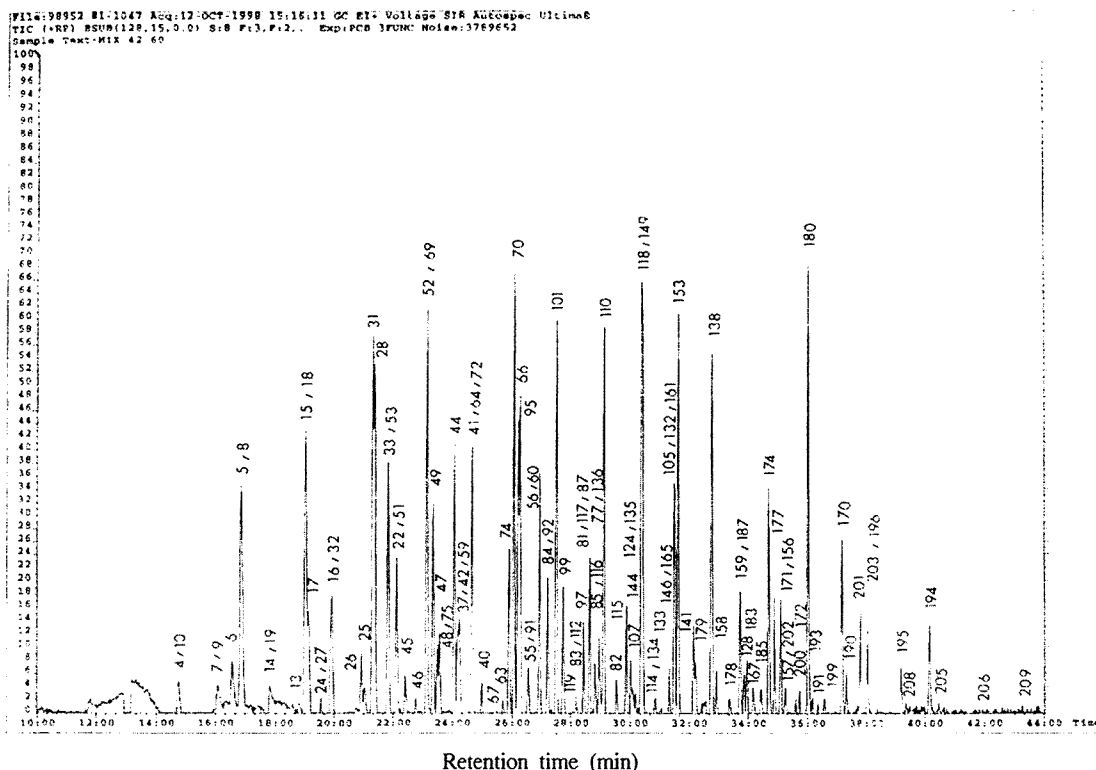


Fig. 7. Total ion chromatograms of PCBs mixtures (Aroclor 1242:1248:1254:1260=1:1:1:1).

Table 2. PCBs elution order of Aroclor (1242:1248:1254:1260) mixture 13

Peak No.	IUPAC	Position of chlorination	Peak No.	IUPAC	Position of chlorination	Peak No.	IUPAC	Position of chlorination	Peak No.	IUPAC	Position of chlorination
11	1	2	411	41+64+72	2,2',3,4/2,3,4',6/2,3',5,5'	59	97	2,2',3',4,5			
12	2	3	412	40	2,2',3,3'	38	31	2,4',5	510	87+117	2,2',3,4,5'/2,3,4',5,6
13	3	4	413	67	2,3',4,5	39	28	2,4,4'	511	85+116	2,2',3,4,4'/2,3,4,5,6
			414	63	2,3,4',5	310	33	2',3,4	512	110	2,3,3',4',6
21	4+10	2,2'/2,6	415	74	2,4,4',5	311	22	2,3,4'	513	82	2,2',3,3',4
22	7+9	2,4/2,5	416	70	2,3',4',5	312	37	3,4,4'	514	124	2',3,4,5,5'
23	6	2,3'	417	66	2,3',4,4'				515	107	2,3,3',4',5
24	5+8	2,3/2,4'	418	55	2,3,3',4	41	53	2,2',5,6'	516	118	2,3',4,4',5
25	14	3,5	419	56+60	2,3,3',4'/2,3,4',4'	42	51	2,2',4,6'	517	114	2,3,4,4',5
26	13	3,4'				43	45	2,2',3,6	518	105	2,3,3',4,4'
27	15	4,4'	51	96	2,2',3,6,6'	44	46	2,2',3,6'			
			52	95	2,2',3,5',6	45	52+69	2,2',5,5'/2,3',4,6	61	136	2,2',3,3',6,6'
31	19	2,2',6	53	91	2,2',3,4',6	46	49	2,2',4,5'	62	151	2,2',3,5,5',6
32	18	2,2',5	54	92	2,2',3,5,5'	47	47	2,2',4,4'	63	135	2,2',3,3',5,6'
33	17	2,2',4	55	101	2,2',4,5,5'	48	48+75	2,2',4,5/2,4,4',6	64	144	2,2',3,4,5',6
34	24+27	2,3,6/2,3',6	56	99	2,2',4,4',5	49	44	2,2',3,5'	65	139	2,2',3,4,4',6
35	16	2,2',3	57	119	2,3',4,4',6	410	42+59	2,2',3,4'/2,3,3',6	66	134	2,2',3,3',5,6
						67	133	2,2',3,3',5,5'	710	171	2,2',3,3',4,4',6

-continued-

-continued-

Peak No.	IUPAC	Position of chlorination	Peak No.	IUPAC	Position of chlorination
68	146+165	2,2',3,4',5,5',2,3,3',5,5',6	711	173	2,2',3,3',4,5,6
69	132+161	2,2',3,3',4,6',2,3,3',4,5',6	712	172	2,2',3,3',4,5,5'
610	153	2,2',4,4',5,5'	713	180	2,2',3,4,4',5,5'
611	141	2,2',3,4,5,5'	714	193	2,3,3',4',5,5',6
612	137	2,2',3,4,4',5	715	191	2,3,3',4,4',5',6
613	130	2,2',3,3',4,5'	716	170	2,2',3,3',4,4',5
614	138	2,2',3,4,4',5'	717	190	2,3,3',4,4',5,6
615	158	2,3,3',4,4',6	718	189	2,3,3',4,4',5,5'
616	129	2,2',3,3',4,5			
617	159	2,3,3',4,5,5'	81	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
618	128	2,2',3,3',4,4'	82	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
619	167	2,3',4,4',5,5'	83	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
620	156	2,3,3',4,4',5	84	199	2,3',3,3',4,5,6,6'
621	157	2,3,3',4,4',5'	85	201	2,2',3,3',4,5,5',6'
			86	196+203	2,2',3,3',4,4',5',6',2,2',3,4,4',5,5',6
71	179	2,2',3,3',5,6,6'	87	195	2,2',3,3',4,4',5,6
72	176	2,2',3,3',4,6,6'	88	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
73	178	2,2',3,3',5,5',6	89	205	2,3,3',4,4',5,5',6
74	175	2,2',3,3',4,5',6			
75	187	2,2',3,4',5,5',6	91	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
76	183	2,2',3,4,4',5',6	92	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
77	185	2,2',3,4,5,5',6	93	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
78	174	2,2',3,3',4,5,6'			
79	177	2,2',3,3',4',5,6	101	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'

3. 일본 분석법 (배출가스 중 Coplanar PCB 측정방법)

일본의 JIS 시험방법²²에서 제시하고 있는 coplanar-PCBs 분석법은 PCBs 중에서 다이옥신류와 같은 독성을 갖는 이성질체를 나타내며, *ortho*-위치에 (2,2',6 및 6')에 치환염소를 갖지 않는 이성질체 (*non-ortho*체), *ortho*-위치에 치환염소 1개가 있는 이성체 (*mono-ortho*체) 및 *ortho*-위치에 치환염소 2개가 있는 이성체 (*di-ortho*체) 중 다이옥신류와 같이 편평구조를 갖는 14종의 개별이성질체를 정량하는 방법이다.

배출가스 중 Coplanar PCBs의 시료채취는 JS Z 8808에 준하여 필터에 의한 “여과포집”, 흡수병 (임핀저)에 의한 “흡수포집”으로 포집하고, 각 포집부로부터 추출한 후 정제하여 HRGC/MS로 정량한다. 본 시험법에서 사용되는 내부표준물질은 시료채취로부터 추출까지의 조작

결과를 확인하기 위해 첨가하는 내부표준물질로 13 C 또는 37 Cl로 표지된 Coplanar PCB 중 적절한 종류를 1종 이상 적절한 농도로 톨루엔 또는 ninane에 녹인 용액을 사용한다 (회수율 70%~130%). 내부표준물질에는 이외에 추출로부터 cleanup까지의 전처리조작 전체의 결과를 확인하여 coplanar PCB를 정량하기 위한 기준으로 하기 위하여 첨가하는 cleanup spike용과, GC/MS에 시료액 주입을 확인하기 위해 첨가하는 spike용 내부표준물질의 예를 다음의 Table 3에 나타내었으며, Fig. 8에 일본의 coplanar-PCBs 분석흐름도를 정리하여 나타내었다.

Table 3. Internal standard of coplanar PCBs in JIS method

Internal Standard	
TeCB	¹⁴ C ₁₂ -2,3',4',5'-TeCB (IUPAC No. 70)
	¹⁴ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB (IUPAC No. 77)
	¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB (IUPAC No. 81)
PeCB	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB (IUPAC No. 105)
	¹⁴ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-TeCB (IUPAC No. 114)
	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-TeCB (IUPAC No. 118)
	¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-TeCB (IUPAC No. 123)
Coplanar PCB	¹⁴ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-TeCB (IUPAC No. 126)
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (IUPAC No. 156)
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (IUPAC No. 157)
HxCB	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (IUPAC No. 167)
	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (IUPAC No. 169)
	¹⁴ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5'-HpCB (IUPAC No. 170)
HpCB	¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (IUPAC No. 180)
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (IUPAC No. 189)

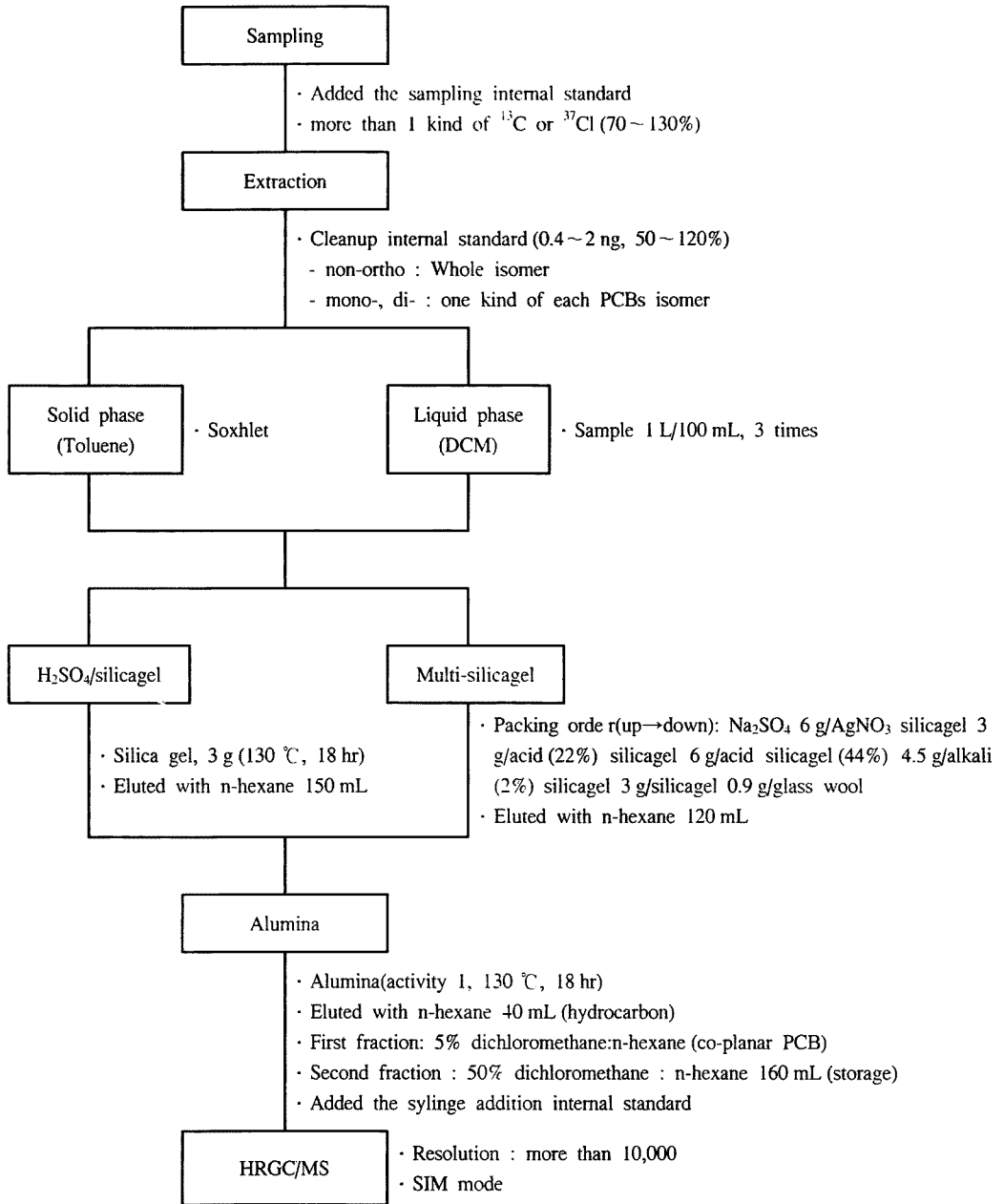


Fig. 8. PCBs analytical flowchart in Japan

4. 내분비계장애물질 측정분석법 중 PCBs 분석법
 국립환경연구원¹⁴ 및 일본의 환경성¹⁵은 99년부터 내
 분비계장애물질 조사사업으로 수질, 저질 및 토양 시료
 중 coplanar-PCBs 12종을 포함한 62종 (Table 4 및 5

참조)의 PCBs을 분석하고 있다. 다음의 Fig. 9 및 10에
 수질, 토양 및 저질시료의 분석흐름도를 나타내었으며,
 Fig. 11에 이들 물질의 크로마토그램을 나타내었다.

Table 4. Analytical compounds

PCB congener	IUPAC No.
Monochlorobiphenyl	1, 3
Dichlorobiphenyl	4, 8, 10, 15
Trichlorobiphenyl	18, 19, 22, 28, 33, 37
Tetrachlorobiphenyl	44, 49, 52, 54, 70, 74, 77, 81
Pentachlorobiphenyl	87, 95, 99, 101, 104, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 126
Hexachlorobiphenyl	128, 138, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 167, 168, 169
Heptachlorobiphenyl	170, 171, 177, 178, 180, 183, 187, 188, 189, 191
Octachlorobiphenyl	194, 199, 201, 202, 205
Nonachlorobiphenyl	206, 208
Decachlorobiphenyl	209

Table 5. Internal compounds (¹³C PCB)

PCB Congener	IUPAC No.
4-Chloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	3
4,4'-DiChloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	15
2,4',5-TriChloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	31
2,2',5,5'-TetraChloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	52
2,3',4,4',5-PentaChloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	118
2,2',4,4',5,5'-HexaChloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	153
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaChloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	180
2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaChloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	194
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaChloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	206
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaChloro [¹³ C ₁₂]biphenyl	209

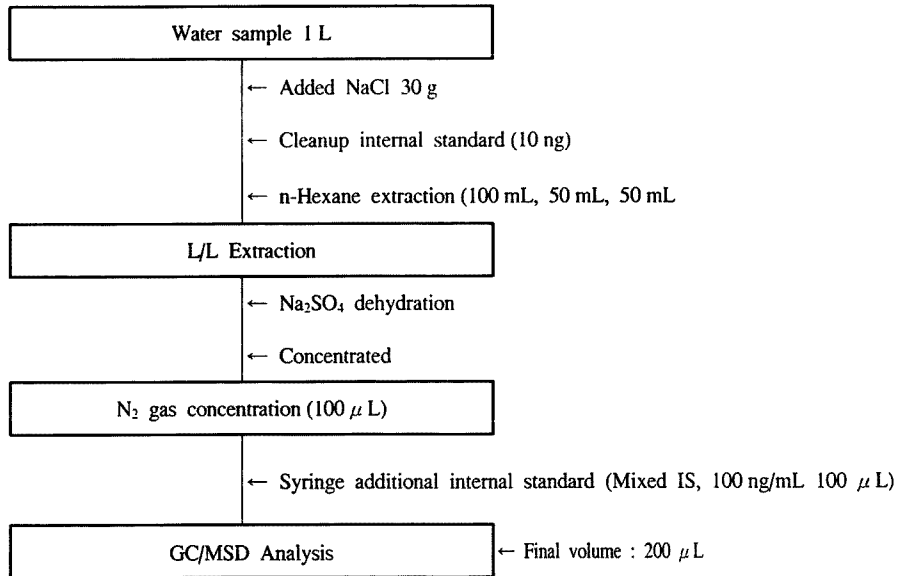


Fig. 9. PCBs analytical flowcharts in water samples.

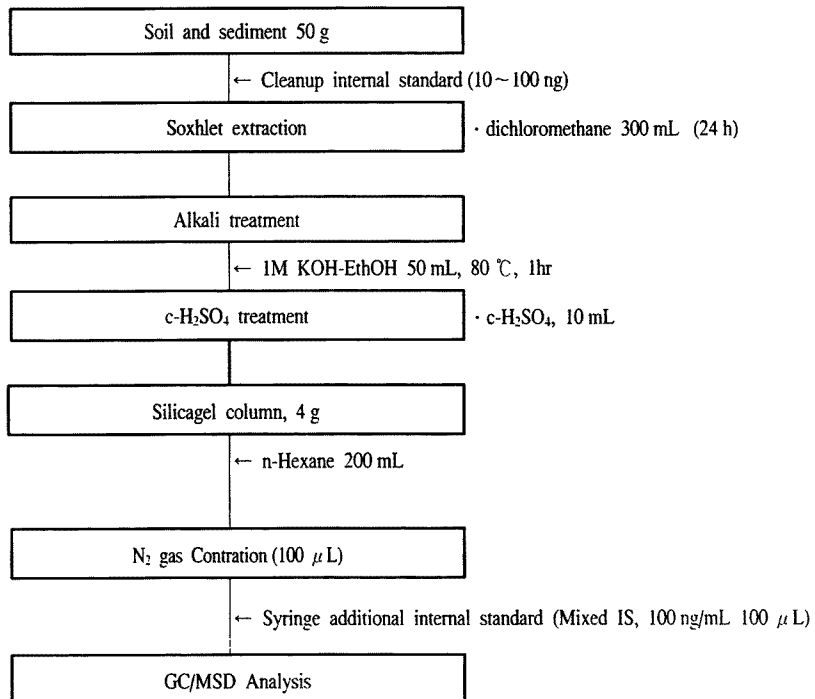


Fig. 10. PCBs analytical flowcharts in soil and sediment.

5. 결 론

환경오염물질의 시험법은 목적에 따라 다양하게 적용될 수 있으며, 분석기법의 발달과 함께 새로운 방법이 도입되기도 한다. 수질, 대기, 토양 및 생체 등 다양한 매질에 따라 PCBs의 분석법은 전처리 방법 등이 서로 상이하며, 인체위해성 및 환경 중 거동을 파악하기 위해 다양한 시험법이 개발되고 있다. 현재 우리나라에서는 공정시험법으로 제시한 피이크 일치법은 일반적인 관리를 위해 사용되고 있으며, 최근 내분계장애물질의 조사사업에서는 부분적으로 개별 congener를 분리·정량하는 분석법이 제시되어 왔다. 미국 EPA에서는 개별 이성질체를 모두 분석할 수 있는 시험방법을 제시하고 있으며, 수질, 토양, 저질, 생물체 및 조직 중의 209종 PCBs 동족체를 고분해능 GC/MS을 이용하는 분석법을 정리하였으며, 배출가스 중 coplanar-PCBs 분석법인 일본의 JIS 시험방법을 정리하였다. 한편, 내분비계장애물질 측정분석법 중 수질, 저질, 토양 중 PCBs 분석법은 일본의 환경성에서 잠정적으로 제시한 방법을 정리하였다. 일본의 경우는 주로 coplanar-PCBs 분석방법을 중심으로 언급되고 있다. 최근에는 독성평가의 근거자료를 확보하기 위해서 분석대상물질이 개별적인 congener의 분석을 요구하게 됨으로 점차 HRGC/HRMS의 사용이 요구되고 있으며, 환경 매질별로 분석법이 복잡해지고 있다. 환경 중 PCBs의 거동 등에 대한 연구로서 키랄성을 가진 PCBs의 분석에 대한 연구도 관심있게 지켜볼 분야이다. 따라서 환경 중 PCBs의 분석은 새로이 확장된 분야에서 많은 연구가 이루어질 것으로 기대되고 있다.

참고 문헌

1. 김태승, 신선경, 장성기, 이문순, *Analytical Science & Technology*, In press (2002).
2. 폐기물공정시험방법, 환경부고시, 2000.
3. 토양오염공정시험방법, 환경부 고시 제 1998-16호, 1998.
4. 국립환경연구원, 특정유해물질측정반 연구부교재, 2000.
5. Environmental Health Criteria 140, PCBs, WHO, 1993.
6. M. D. Erickon, *Analytical Chemistry of PCBs*, Lewis Publishers, New York, 1997.
7. D. W. Connell, *Basic Concepts of Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, New York, 1997.
8. 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).
9. 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).
10. K. Fujiwara, Environmental and food contamination with PCB's in Japan, *Sci. Total Environ.*, **4**: 219-247 (1975).
11. 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).
12. 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).
13. 국립환경연구원, 환경중 다이옥신 배출 및 오염실태조사와 발생기전 규명에 관한 연구 (II), 1998.
14. 국립환경연구원, 내분비계장애물질측정분석 방법, 2002.
15. 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.
16. 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).
17. D. H. Lee, K. K. Kim, S. K. Shin and W. S. Lee, Distribution of PCBs in Incheon coastal

- sediment, *Dioxin* 2001, **51**, 167-171 (2001).
18. 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).
 19. 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).
 20. 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).
 21. USEPA 1668 Method, USA, 1999.
 22. 일본 후생성, 배출가스 중의 다이옥신류 및 coplanar PCBs 분석방법, 2001.
 23. V. den Berg, M. Birbaum and A. Bosabel, Toxic equivalent factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife, *Environmental Health Perspectives*, **106**(12), 775-792 (1998)