

GC/ECD와 HRGC/HRMS 분석을 이용한 변압기 절연유 중 PCBs 농도 및 이성체 분포

김경수[★] · 김형섭 · 송병주¹ · 정미정¹ · 김종국¹ · 박석운² · 신선경²

전북대학교 화학물질안전관리연구센터

¹전북대학교 환경공학과

²국립환경연구원 자원순환연구부 폐기물화학과

(2005. 3. 18 접수, 2005. 4. 6 승인)

PCBs concentration and congener distribution in transformer insulation oil samples using GC/ECD and HRGC/HRMS analysis

Kyoung-Soo Kim[★], Hyung-Seop Kim, Byung-Joo Song¹, Mi-Jeong Jeong¹,
Jong-Guk Kim¹, Seok-Un Park² and Sun-Kyoung Shin²

Center for Chemical Safety Management, Chonbuk National University, 664-14 1ga Duckjin-dong,
Duckjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

¹Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University, 664-14 1ga Duckjin-dong, Duckjin-gu,
Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

²National Institute of Environmental Research, Kyongseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

(Received March 18, 2005, Accepted April 6, 2005)

요 약 : 절연유 중 PCBs 총 농도를 GC/ECD와 HRGC/HRMS를 이용하여 정량한 결과 각각 N.D. ~154.04 $\mu\text{g/g}$ 과 0.087~223.6 $\mu\text{g/g}$ (TEQ 농도는 0.00067~6.8 ng WHO-TEQ/g)으로 검출되었으며, 6개의 시료에서 2 ppm을 초과하였다. 고농도 시료일수록 정량방법의 차이로 인해 ECD와 HRMS의 분석결과가 차이를 나타내었다. 절연유 중 PCBs의 피크패턴 및 군집분석을 사용하여 시료에 함유된 PCBs 제품형태를 추정할 수 있었으며, Aroclor 1248 제품은 함유되어 있지 않았다. Co-PCBs 이성체 분포에 있어서 non-ortho 치환 이성체에 비해 mono-ortho 치환 이성체가 높은 비율을 나타내었으며, PCB-167 이성체가 가장 높은 비율을 차지하였다. 또한 절연유 중 Co-PCBs의 이성체패턴은 소각로 배출가스, 환경 대기시료 뿐만 아니라 PCBs 제품(Aroclor, Kanechlor)과도 다른 이성체 패턴을 나타내었다.

Abstracts : The total PCBs level in the transformer insulation oil samples using GC/ECD and HRGC/HRMS were ranged from 0.087 to 223.6 $\mu\text{g/g}$ and ranged from N.D. to 154.04 $\mu\text{g/g}$, respectively. The calculated TEQ values were ranged from 0.00067 to 6.8 ng WHO-TEQ/g. Among the samples, 6 samples showed higher than 2 ppm concentration (specific waste criterion of Korea). A variety in the concentration of total PCBs were observed between ECD and HRMS analysis. This is maybe due to quantification method. The Aroclor 1248

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)63-270-2448 Fax : +82-(0)63-270-2449

E-mail: skysil99@empal.com

wasn't present in the samples. The distribution pattern of Co-PCB congeners showed that the ratio of mono-ortho substituted congeners were higher than non-ortho substituted congeners. Among that, PCB-167 congener was predominant. In addition, the distribution of Co-PCBs congeners was different with that of flue gas and ambient air samples as well as commercial PCB formulations (Aroclor, Kanechlor).

Key words : PCBs, Transformer insulation oil, Aroclor, Kanechlor, GC/ECD, HRGC/HRMS

1. 서 론

Polychlorinated Biphenyls(이하 PCBs로 표기)는 절연성, 접착성 등이 뛰어나 변압기, 축전기의 절연유를 비롯하여 도료, 윤활유, 가소제, 복사지 등 다양한 용도로 사용되었으나,¹ 1960년대 후반부터 규제가 시작되어 지금은 생산, 사용 등이 금지되었다. 그러나 PCBs 함유 제품인 변압기, 축전기 등의 전기기구는 내구연한이 15년 이상으로 아직도 많은 제품들이 사용되고 있으며, 또한 재고 혹은 보관중인 PCBs가 함유된 장비로부터 유출되거나, PCBs 및 PCBs에 오염된 물질의 연소 및 연소부산물 등에 의해 지속적으로 배출되고 있는 실정이다.

최근 우리나라를 비롯한 선진국에서 PCBs 등 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, 이하 POPs)에 의한 환경오염이 사회적으로 많은 관심을 받고 있다. 이들 POPs 물질은 강한 독성과 높은 환경 잔류성 및 축적성을 가지고 있기 때문에 사람이나 생태계에의 영향이 우려되고 있다. 이에 국제적으로 POPs 물질에 대한 환경 중 농도를 저감시키기 위해 많은 규제들이 행해지고 있으며 이 중 대표적인 것이 2004년 5월에 발효된 “잔류성유기오염물질에 관한 스톡홀름협약”이다. 스톡홀름협약에서는 의무사항으로서 PCBs의 배출 최소화화 및 근절을 위해 2025년까지 단계적으로 PCBs가 함유된 장비의 확인·표시·제거와 매 5년마다 PCBs에 대한 보고서를 제출하도록 규정하고 있다.²

우리나라에서도 PCBs 함유 제품으로서 가장 많이 사용된 변압기와 축전기 내의 절연유 중 PCBs 오염농도를 조사하기 위해 국립환경연구원에서는 Aroclor 표준 물질의 피크패턴을 이용하여 절연유 중 PCBs 농도를 정량하는 “폴리염화비페닐류(PCBs) 세부분석지침”³을 발표하였다.

한편 “POP의 제품·폐기물 실태조사 및 관리방안 마련 연구(I)”⁴ 보고서에 따르면 1979년 이전의 변압기에서부터 1999년 이후의 변압기내의 절연유 총 90개를 채취하여 GC/ECD에 의해 PCBs 농도를 분석한 결과

N.D.~154.04 ppm(평균 8.56, 중앙값 1.71 ppm)으로 검출되었으며, 우리나라의 지정폐기물 기준인 2 ppm을 초과하는 시료는 22% 이상으로 중요한 비중을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 또한 국립환경연구원에서는 1960년~1990년대의 33개 변압기 중 절연유를 GC/ECD로 분석한 결과를 보고하였으나, 지정폐기물 기준인 2 ppm 이상, 이하 여부만을 나타내었다.² 이상과 같이 국내에서 절연유 중 PCBs 농도에 대한 연구사례는 매우 적으며, 더욱이 Coplanar PCBs(이하 Co-PCBs)를 분석한 예는 보고된 적이 없다. 또한 외국에 비하여 상대적으로 엄격한 기준을 적용하고 있기 때문에 분석기기에 따른 PCBs 함유량에 대한 검토를 행할 필요성이 있다.

이에 본 연구에서는 절연유 중 PCBs 농도를 GC/ECD와 HRGC/HRMS를 이용하여 분석하였으며, 인체 위해성이나 독성학적인 측면을 고려하여 Co-PCBs 12개 이성체를 분석하여 절연유 중 PCBs의 농도 및 이성체 분포, 기기별 분석방법을 비교·검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료채취

절연유 시료는 기밀하고 누수나 흡습성이 없는 갈색 경질의 유리병을 이용하여 상부공간이 없도록 채취하여 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)으로 피복된 뚜껑을 이용하여 밀봉한 후 실험실로 운반하여 분석을 행하기 전까지 4°C 이하의 냉암소에 보관하였다. 1968년부터 2003년까지 제작된 변압기 10개에서 절연유 시료를 채취하였으며, 채취된 시료의 정보를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 추출 및 정제

본 연구에서 사용한 분석방법을 Fig. 1에 정리하여 나타내었다.

절연유와 같이 다량의 유분을 함유한 시료의 전처리에서는 주요 성분인 유분 제거가 매우 중요하다. 절연

Table 1. Detail information of insulation oil samples

Sample label	Use of transformer	Year of production	Capacity of transformer (KVA)	Volume of insulation oil (L)
IO-1	Industry	1987. 9	3500	2870
IO-2	Heater	1991. 4	600	690
IO-3	Rolling	1968. 2	400	1100
IO-4	Illumination	1978. 11	500	1270
IO-5	Illumination	1979. 10	400	500
IO-6	Power of production line	1983. 12	1000	910
IO-7	Support of building	2003. 6	100	130
IO-8	Spare	1997. 12	30	60
IO-9	Support of building	1999. 7	300	400
IO-10	Support of building	1991. 3	100	150

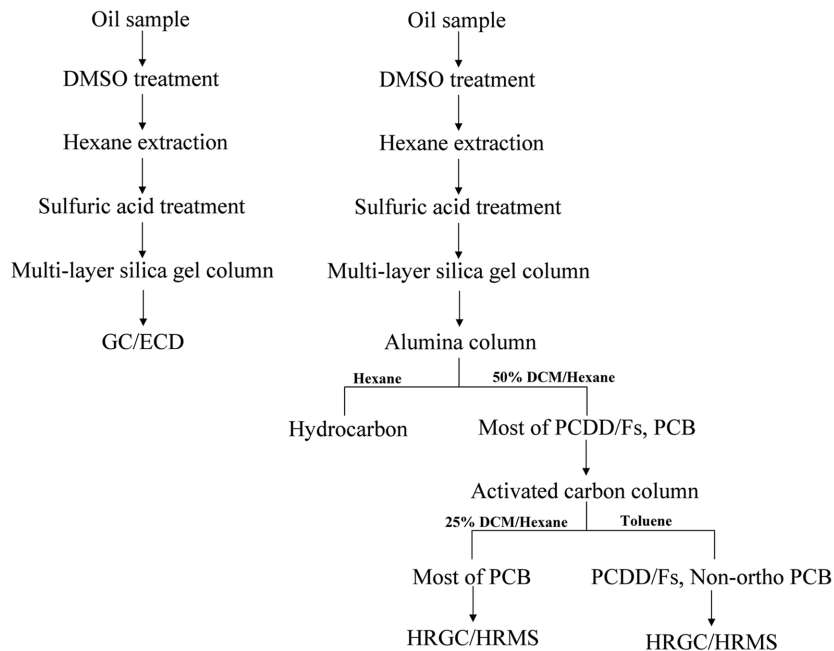


Fig. 1. Analytical procedure of PCBs in insulation oil samples.

유 및 폐유 중 PCBs 분석에 유분을 제거하는 효과적인 정제방법으로서 dimethyl sulfoxide (DMSO)/헥산의 액-액분배가 알려져 있으며,⁵ 본 연구에서는 이 방법을 이용하였다. DMSO 분배를 하기 전 ECD로 분석하는 경우에는 PCB-209번 이성체를 넣어 회수율을 체크하였으며, HRMS로 분석하는 경우에는 절연유 시료를 소량의 헥산에 녹인 후 CIL lab.의 EC-4977 표준물질을 넣은 후 추출을 행하였다. DMSO를 분액여두에 넣고 진

탕하면 유분을 제외한 성분들은 DMSO 층으로 이동하게 된다. 이러한 조작을 3회 반복한 후, DMSO 층을 회수하고 여기에 헥산과 헥산 세정수를 넣고 액-액추출을 행한다. 그 후 헥산을 넣어 액-액추출을 2회 더 실시하여 헥산층을 회수하여 회전증발농축기로 농축을 하였다. 농축된 시료는 황산처리를 행하여 황산층의 색이 옅어질 때까지 반복한 후 농축하여 컬럼 정제용 시료로 사용하였다.

농축된 시료는 황산실리카겔 컬럼 (컬럼의 아래부터 유리섬유여지, 무수 황산나트륨, Wako silicagel 1 g, 44%(w/w) 황산실리카겔 12 g, 무수 황산나트륨 순으로 충전)에서 n-헥산 130 mL로 PCBs를 회수하였다. 알루미늄(Merck Co.) 8 g을 사용하여 제 1 분획에서 소량의 헥산을 흘려보내 hydrocarbon을 제거한 후, 50%(v/v) 디클로로메탄/헥산을 흘려보내 PCBs 및 일부 다이옥신을 분취하였다. 이후 황성탄(Kanto Chemical Co.) 0.7 g을 사용하여 대부분의 PCBs를 25 mL의 디클로로메탄 1:3

용액(v/v)으로 회수하였으며, non-ortho PCBs는 톨루엔 150 mL를 사용하여 회수하였다. 황성탄 컬럼의 제 1,2 분획을 각각 농축하여 HRMS로 분석하였다. ECD로 분석하는 경우 컬럼 정제는 황산실리카겔 컬럼만을 행하였으며, 최종농축액은 1 mL로 하였다.

2.2.2. 기기 분석

본 연구에서는 비교적 많은 연구에서 사용되어 왔으며 내구성이 강한 DB-5 및 DB-5MS 컬럼을 이용하여

Table 2. Analytical conditions of GC/ECD and HRGC/HRMS for determination of PCBs

Instrument	GC/ECD (Shimadzu 2010)	HRGC/HRMS (Agilent 6890, Thermo Finnigan)
Column	DB-5 (60 m×0.25 mm×0.25 μm)	DB-5MS (60 m×0.32 mm×0.25 μm)
Flow rate (gas)	1 mL/min (N ₂)	1 mL/min (He)
Oven temp. program	140°C (1.5 min) → 20°C/min, 200°C (0 min) → 1.5°C/min, 270°C (15 min) → 10°C/min, 310°C (1 min)	75°C (1 min) → 40°C/min, 190°C (0 min) → 1°C/min, 240°C (0 min) → 10°C/min, 320°C (3 min)
Injector temp.	270°C	270°C
Detector temp.	320°C	Ion source temp : 250°C
Other parameter	-	Electron acceleration voltage: 35 eV Ionization current: 380 μA Ion acceleration voltage: 4700 V

Table 3. Monitoring ions of HRMS for PCBs analysis

Monitor Ions	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	Theoretical ion abundance ratios	Lower QC limit	Upper QC limit
M1CBs	188.0393	190.0366			3.01	2.56	3.46
D2CBS	222.0003	223.9975			1.51	1.29	1.75
T3CBs	255.9613	257.9585			1.02	0.87	1.17
T4CBs	289.9224	291.9195			0.767	0.65	0.88
P5CBs		325.8805	327.8776		1.53	1.30	1.76
H6CBs			361.8386	363.8358	2.29	1.95	2.64
H7CBs		393.8025	395.7996		1.02	0.87	1.18
O8CBs		427.7636	429.7606		0.88	0.75	1.01
N9CBs		461.7246	463.7217		0.77	0.65	0.88
D10CBs			497.6827	499.6798	1.15	0.98	1.33
¹³ C ₁₂ -M1CB	194.0594	196.0565			3.01	2.56	3.46
¹³ C ₁₂ -D2CB	234.0406	236.0376			1.54	1.31	1.77
¹³ C ₁₂ -T3CB		269.9987	271.9957		1.03	0.87	1.18
¹³ C ₁₂ -T4CB	301.9626	303.9597			0.772	0.66	0.89
¹³ C ₁₂ -P5CB		337.9207	339.9178		1.54	1.31	1.77
¹³ C ₁₂ -H6CB			373.8788	375.8758	2.31	1.97	2.66
¹³ C ₁₂ -H7CB		405.8428	407.8398		1.03	0.87	1.18
¹³ C ₁₂ -O8CB		439.8038	441.8008		0.88	0.75	1.01
¹³ C ₁₂ -N9CB		473.7648	475.7619		0.77	0.65	0.88
¹³ C ₁₂ -D10CB			509.7229	511.7199	1.15	0.98	1.33
¹³ C ₁₂ -T4CDD	331.9368	333.9339			0.78	0.60	0.90

GC/ECD와 HRGC/HRMS로 PCBs 분석을 수행하였으며, 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

GC/ECD를 이용하여 분석한 경우는 절연유 중 PCBs 세부분석지침³에 준하여 피크패턴법으로 정량을 행하였으며, HRGC/HRMS를 이용하여 분석한 경우, 각 이성체에 대한 정성은 기존의 연구결과를 참조하였으며,^{6,8} 정량은 EPA Method 1668A에 따라 행하였다. MS 측정에는 FC43를 lockmass로 SIM모드로 측정하였으며, 회수율 표준물질로서는 다이옥신 측정시와 동일한 1,2,3,4-TCDD를 사용하였다. 분석 대상 물질인 PCBs의 MS 모니터링 이온을 Table 3에 나타내었다.

시료의 추출에서 농축 및 정제, 분석과정까지에서 PCBs 표준물질의 회수율은 GC/ECD 분석결과 PCB-209 이성체의 회수율은 78~92% 사이로 양호한 결과를 나타내었으며, HRGC/HRMS 분석결과 또한 4염소화 동족체이상에서는 50~130%로 양호한 결과를 나타냈으나 3염소화 동족체이하에서는 25~40%로 낮게 나타났으나, EPA 1668A에서 명시한 25~150%를 만족하는 것으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 절연유 중 PCBs 농도

본 연구에서 GC/ECD 및 HRGC/HRMS로 분석한 절

연유 중 PCBs 농도를 Table 4에 정리하여 나타내었다.

변압기 절연유 중 PCBs 농도를 GC/ECD와 HRGC/HRMS를 이용하여 조사한 결과 각각 N.D.~154.04 µg/g과 0.087~223.6 µg/g로 검출되었고, 6개의 시료에서 우리나라 지정폐기물 기준인 2 ppm을 초과하였으며, 1개의 시료에서는 50 ppm 이상의 농도를 나타내었다. ECD와 HRMS의 분석결과는 농도가 낮은 시료에 있어서는 비슷한 결과를 나타내었으나, 고농도 시료의 경우에는 약 70 µg/g의 차이(IO-8)를 나타내었다. HRMS로 정량하는 경우는 동위원소희석법을 사용하여 회수율이 보정되어 농도가 계산되나, ECD의 경우에는 보정되지 않기 때문에 저염소 화합물을 중심으로 차이가 발생하는 것으로 사료된다. 또한 매우 낮은 농도에서는 Aroclor의 패턴이 나타나지 않아 ECD에서는 N.D.(IO-2과 IO-7시료)로 처리가 되었으나 HRMS로 분석시 각각 0.087과 0.11 µg/g으로 검출되었다.

다이옥신과 유사한 독성을 가지는 Co-PCBs의 농도는 0.012~45.69 µg/g 범위였으며 TEQ(Toxic Equivalent Quantity)로 환산한 농도는 0.00067~6.8 ngTEQ/g였다. 총 농도에 대한 Co-PCBs의 비율은 10~41%(평균 21%, 중앙값 19%)로 대기시료(평균 0.9%)⁹나 소각로 배출가스(평균 4.6%)⁹에 비하여 매우 높은 비율을 차지하고 있었다. 일본에서 생산된 PCBs 제품 중 Co-PCBs의 비율은 Kanechlor가 0.54~9.56%(평균 3.8%)¹⁰, Aroclor가

Table 4. Concentration of PCBs in insulation oil samples (µg/g)

Sample label		IO-1	IO-2	IO-3	IO-4	IO-5	IO-6	IO-7	IO-8	IO-9	IO-10
E C D	Total Conc.*	15.99	N.D.	4.07	1.06	1.71	11.66	N.D.	154.04	2.35	36.28
	Aroclor type**	54:60=2:1	-	42:54:60=1:2:2	42:54=3:1	54:60=1:1	54	-	54:60=1:1	54	42
H R M S	Mono-CBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	De-CBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.59
	Tri-CBs	N.D.	N.D.	0.03	0.03	0.01	N.D.	N.D.	1.21	N.D.	1.16
	Tetra-CBs	0.03	0.03	0.01	0.17	0.19	0.64	0.07	12.50	0.26	14.91
	Penta-CBs	5.54	0.03	0.70	0.08	0.33	4.27	0.02	51.02	0.60	6.43
	Hexa-CBs	7.57	0.02	1.58	0.11	0.54	2.75	0.02	110.88	1.29	4.15
	Hepta-CBs	1.25	N.D.	0.50	0.05	0.16	0.26	0.01	41.68	0.18	0.54
	Octa-CBs	0.22	N.D.	0.14	0.01	0.03	N.D.	N.D.	5.68	0.03	0.22
	Nona-CBs	0.02	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.41	N.D.	0.11
	Deca-CB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.22	N.D.	0.09
	Total Conc.	14.6	0.087	2.97	0.45	1.26	7.92	0.11	223.6	2.39	28.2
	Co-PCB Conc.	3.96	0.013	0.51	0.057	0.33	2.25	0.012	45.69	0.98	2.82
TEQ Conc.***	0.235	0.00067	0.026	0.059	0.062	0.19	0.0007	6.8	0.14	3.1	

*This concentration means total PCBs as Aroclor

**42=Aroclor 1242, 54=Aroclor 1254, 60=Aroclor 1260

***ng TEQ/g

1.53~3.8% (평균 8%)¹¹로 보고되고 있으며, 이 중 KC500과 Aroclor 1254 제품에서의 비율이 10~24%로 다른 제품에 비해 매우 높은 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 분석한 10개의 절연유 시료에서 검출된 Aroclor의 형태는 1242, 1254, 1260이 단품 혹은 혼합품으로 존재하고 있었으며, Aroclor 1248은 분석된 시료에서는 존재하지 않는 것으로 나타났다. IO-6과 IO-9 시료는 Aroclor 1254가 단품으로 존재하는 절연유로서 Co-PCBs의 존재비율은 각각 28%와 41%로 높게 나타나, Aroclor 1254가 함유된 시료에서는 Co-PCBs의 비율이 높은 것을 확인할 수 있었다.

한편, 변압기 절연유 중 PCBs 농도와 변압기가 제조된 년도와는 특별한 상관성이 나타나지 않았으며, 1997

년에 제작된 IO-8 시료에서 PCBs 총 농도와 TEQ 농도가 가장 높게 검출되었다.

분석된 절연유 10개 시료의 Co-PCBs 농도와 Total PCBs 농도와의 상관성은 높게 나타났으며($R=0.99$, $p\text{-value}<0.0001$, $n=10$), 다른 시료에 비해 매우 높게 검출된 IO-8 시료에 의해 상관성이 영향을 받을 경우를 고려하여 IO-8시료를 제외하고 상관성 분석을 한 결과에서도 높은 상관성을 나타내었다($R=0.81$, $p\text{-value}=0.0075$, $n=9$).

3.2. 절연유 중 PCBs 동족체 분포

절연유와 PCBs 제품(Aroclor, Kanechlor) 중 각 PCBs 동족체 분포를 Fig. 2에 나타내었다.

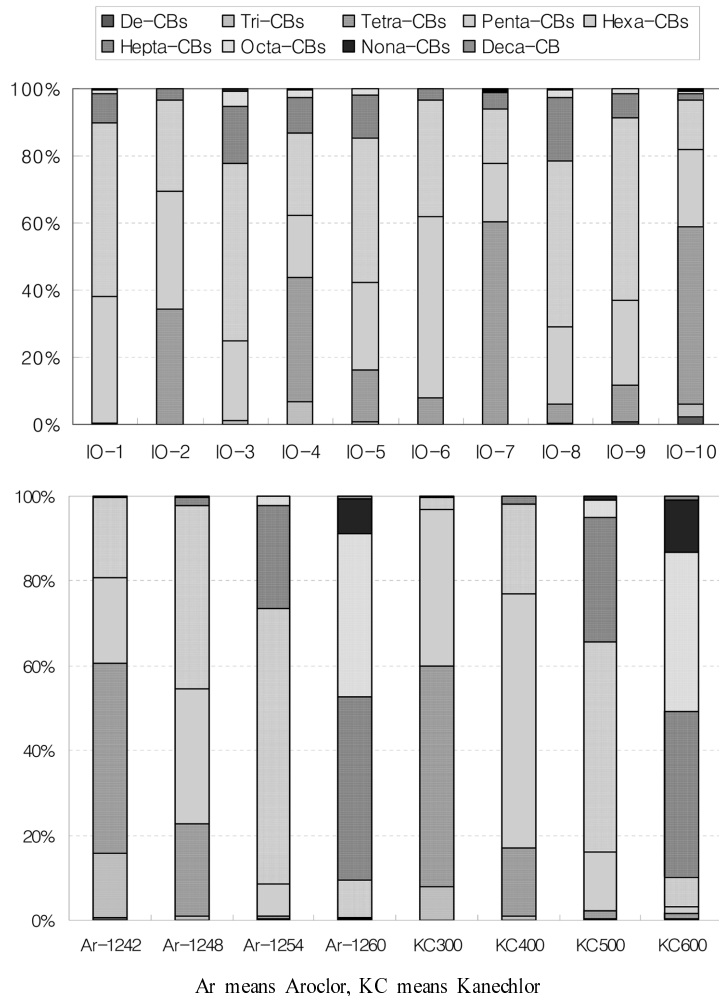


Fig. 2. Distribution of PCBs homologue in insulation oil and PCBs commercial products.

PCBs 제품인 Aroclor와 Kanechlor에는 mono-CBs의 함유 비율이 0.8% 이하로 매우 낮게 존재하는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서 조사된 변압기 절연유에서 mono-CBs는 검출되지 않았다.

변압기에 사용된 절연유는 환경매질에 비하여 비교적 PCBs 제품의 특성을 잘 보유하고 있기 때문에 절연유 중 PCBs의 각 동족체 비율을 통하여 함유된 제품을 추정하는 것이 가능하다. IO-7과 IO-10을 제외한 모든 시료에서 penta-CBs와 hexa-CBs가 높은 비율을 차지하고 있어서 Aroclor 1254와 1260이 함유되어 있음을 유추할 수 있었다. IO-7과 IO-10 시료는 다른 시료에 비하여 tetra-CBs의 비율이 50% 이상으로 나타나 Aroclor 1242 또는 1248이 함유되어 있는 것으로 판단되었다. 또한 Fig. 2에 나타난 바와 같이 IO-7과 IO-10 시료에서 검출된 동족체 패턴은 PCBs 제품과 비교해 볼 때, Aroclor 1242나 1248보다는 Kanechlor 400과 더 유사함을 알 수 있었다. 따라서, 국내에서 사용된 PCBs 제품은 Aroclor와 Kanechlor가 모두 사용되었을 가능성이 시사되었다.

ECD 분석결과 N.D.로 처리되었던 IO-2 시료는 tetra-CBs, penta-CBs가 높은 비율을 차지하였고, hexa-CBs의 비율도 높은 것으로 나타나 Aroclor 1242와 1254가 함유된 것으로 추정할 수 있었다.

또한 IO-9 시료는 GC/ECD에 의한 피크패턴법으로 볼 때 Aroclor 1254로 나타났으나, HRGC/HRMS로

분석한 동족체 분포에서는 Aroclor 1254에서 우세한 tetra-, penta-CBs 및 Aroclor 1260에서 우세한 hexa-, hepta-CBs가 존재하므로 Aroclor 1254와 1260이 혼합되어 있을 것으로 추정할 수 있다.

분석된 절연유 시료와 PCBs 제품과의 관련성을 보다 쉽게 판단하기 위하여 통계적인 기법을 사용하였다. 절연유에 함유되어 있는 PCBs는 인위적으로 제조된 매우 안정한 화합물로서 환경 매질에 비하여 절연유 내에서는 분해의 가능성이 적은 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 분석된 총 10개의 절연유 시료와 상업적으로 사용된 PCBs 제품(Aroclor 1242, 1248, 1254, 1260 및 Kanechlor 300, 400, 500, 600)의 동족체 분포를 입력변수로, 유클리드 결합거리와 ward 방법을 사용하여 군집분석을 수행하여 Fig. 3에 나타내었다.

군집분석에서 거리(distance)는 각 시료간의 유사성(본 연구에서는 동족체 패턴의 유사성을 의미함)을 판단하는 척도로서 거리가 멀수록 시료간의 유사성이 멀어짐을 의미한다.

군집분석결과, 절연유 시료는 크게 저염소화 동족체 비율이 높은 시료(IO-2, IO-4, IO-7, IO-10)와 고염소화 동족체 비율이 높은 시료(IO-1, IO-3, IO-8, IO-5, IO-9, IO-6)로, 크게 2개의 그룹으로 나뉘어졌으며, 결합거리 0.5를 기준으로 하면 총 6개의 그룹으로 나뉘어 진다. IO-6은 Aroclor 1254, KC 500과 동족체 분포가 유사하였으며, IO-2와 IO-4시료는 Aroclor 1248시료와 결합거

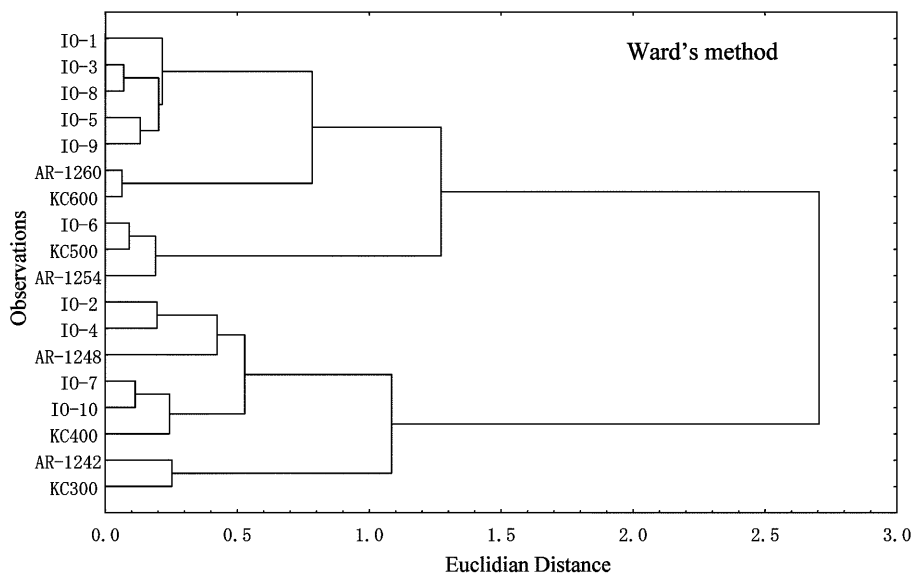


Fig. 3. Dendrogram for insulation oil, Aroclor and Kanechlor samples by cluster analysis.

리가 가장 작았다. IO-4는 ECD 분석결과 Aroclor 1242와 1254가 혼합된 형태의 시료로 Aroclor 1242와 1254의 혼합페턴이 Aroclor 1248과 유사하기 때문인 것으로 판단된다. IO-7과 IO-10은 Kanechlor 400과 하나의 그룹을 형성하였다. 이상의 결과로부터 절연유 내에 PCBs 제품이 단품으로 존재하는 시료에 있어서는 피크패턴법의 결과와 균집분석의 결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

ECD로 분석하는 경우에는 정량방법에 있어서 동위원소 회석법을 사용하는 HRMS와 차이를 가지고 있기 때문에 회수율을 보정할 수 있는 방법이 고려되어진다면, 절연유 내의 PCBs 함유량 산출 및 혼합된 제품과 비율을 산정할 수 있는 효과적인 방법이 될 것으로 판단된다.

3.3. 절연유 중 Co-PCBs 이성체 분포

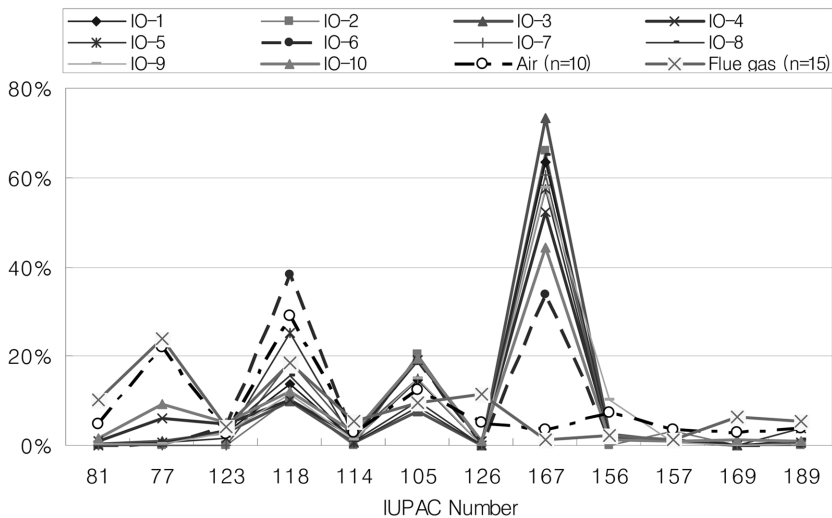
Fig. 4에 본 연구에서 분석된 절연유와 소각로 배출가스⁹ 및 환경대기⁹ 중 Co-PCBs 이성체 분포를 나타내었다.

전체적으로 절연유에 함유된 PCBs 제품의 형태에 관계없이 Co-PCBs 이성체 분포는 유사하였으며, 모든 절연유 시료에서 non-ortho 치환 PCBs에 비해 mono-ortho 치환 PCBs가 상대적으로 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 이에 비해 PCBs의 발생원으로 알려진 소각로 배출가스에서는 non-ortho 치환 PCBs의 비율

이 매우 높은 것으로 보고되고 있다^{10,12}. 이러한 PCBs 발생원별 Co-PCBs 이성체 분포, 특히 non-ortho PCBs 이성체 분포의 차이와 환경 중에서 비교적 안정한 PCBs의 물리·화학적 특성을 고려하면, PCB-81, 77, 126 및 169 이성체를 통하여 환경매질에서 검출된 PCBs의 발생원 추정이 가능할 것으로 사료된다.

한편, 절연유 시료의 경우 12개 Co-PCBs 이성체 중 PCB-167과 PCB-118 두 이성체 비율이 56~83%를 차지하였으나, 소각로 배출가스과 환경대기에서 PCB-167 이성체는 3% 이하, PCB-118 이성체는 각각 19%와 29%로 다르게 나타났다. Aroclor 및 Kanechlor의 경우 PCB-167 이성체는 0.4% 미만으로 매우 낮으나 Aroclor 1260과 Kanechlor 600에 있어서는 각각 12.3%, 6.2%로 다른 제품에 비하여 높아 대조를 이루었다(Aroclor 1254와 Kanechlor 500의 경우는 각각 1.9%, 2.4%)^{10,11}. 한편 대기시료는 PCBs의 오염원으로 알려진 소각 등 연소공정과 과거에 사용된 PCBs 제품으로부터 영향을 함께 받고 있으나 PCB-167 이성체는 소각로 배출가스 시료와 마찬가지로 낮은 비율을 차지하고 있었다.

PCBs가 함유된 감압기가 보관된 창고에서 공기를 포집하여 PCBs를 분석한 Hirai의 연구결과¹³에 의하면, 보관창고 안의 공기에서 검출된 Co-PCBs 이성체 중 PCB-167 이성체의 비율이 외부 대기 및 Kanechlor 제품과는 다르게 높은 비율을 차지하고 있었으며, 보관창고안의 공기 중 PCBs 주요 이성체(Kanechlor 제품에서 높은 비



The data of air and flue gas samples is from Kim et al. (2003).

Fig. 4. Distribution of Co-PCBs congeners in insulation oil, ambient air and flue gas samples.

율을 차지하고 있는 27개의 이성체) 조성이 제품의 조성과는 다르다지만 각 동족체 중 이성체 분포는 비교적 일치하고 있다고 보고하였다.

이와 같이 절연유나 PCBs의 상업적인 제품이 보관된 창고내 공기시료의 Co-PCBs 이성체 분포 중 PCB-167 이성체가 다른 환경매질이나 PCBs 오염원에 비하여 높은 원인에 대해서는 보다 세밀한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

변압기 절연유 중 PCBs의 함유량과 분포특성을 GC/ECD와 HRGC/HRMS로 분석한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 변압기 절연유 중 PCBs 농도는 N.D.~154.04 µg/g (GC/ECD)과 0.087~223.6 µg/g (HRGC/HRMS)로 검출되었고, 6개의 시료에서 우리나라 지정폐기물 기준인 2 ppm을 초과하였으며, 1개의 시료에서는 50 ppm 이상의 농도를 나타내었다. 또한 절연유 중 PCBs 농도와 변압기가 제조된 시기와의 상관관계는 나타나지 않았다.
2. ECD와 HRMS로 분석한 절연유 중 PCBs 농도의 차이는 낮은 농도에서는 나타나지 않았으나, 고농도의 시료에서는 최대 70 µg/g까지 차이를 보였으며, 이는 ECD의 경우 피크패턴법으로 정량을 행하기 때문에 회수율의 보정이 이루어지지 않는 반면, HRMS의 경우에는 동위원소희석법을 사용하기 때문인 것으로 판단된다.
3. 절연유 중 PCBs의 동족체 분포와 통계적 기법인 군집분석을 사용하여 절연유에 함유된 PCBs 제품 형태를 추정할 수 있었으며, 절연유 시료와 Aroclor 및 Kanechlor 시료를 이용한 군집분석 결과, 일부의 시료에서는 Aroclor 제품보다 Kanechlor 제품과 유사한 동족체 분포를 나타내어, 국내에서 Kanechlor 제품이 사용되었을 가능성이 시사되었다.
4. 전체적으로 절연유에 함유된 PCBs 제품의 형태에 관계없이 Co-PCBs 이성체 분포는 유사하였으며, 절연유 시료 모두에서 non-ortho 치환 PCBs에 비해 mono-ortho 치환 PCBs가 상대적으로 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 또한 소각

로 배출가스, PCBs 상업적 제품 및 환경대기시료에 비하여 Co-PCBs 이성체 분포 중 PCB-167 이성체가 높은 비율을 차지하고 있었으며, 이와 같은 분포의 차이에 대해서는 보다 세밀한 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국립환경연구원 “PCBs 함유 제품 및 폐기물 중의 PCBs 분석방법 개발” 연구사업 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 국립환경연구원, 폴리염화비페닐류(PCBs)함유 폐기물의 적정관리방안에 관한 연구, 2003.
2. 서울대학교 환경계획연구소, 잔류성유기오염물질(POPs) 배출원 조사기법 개발 -HCB, PAHs, PCBs 등을 중심으로, 2003.
3. 국립환경연구원, 절연유 중 폴리염화비페닐류(PCBs) 세부분석지침, 2004.
4. 연세대학교 환경공해연구소, POPs 제품·폐기물 실태조사 및 관리방안 마련연구(1), 2004.
5. ぎょうせい, “PCB 처리기술가이드북”, 1999.
6. K. Mimura, M. Tamura, K. Haraguchi and Y. Masuda, 福岡医誌, **90**(5), 192-201(1999).
7. T. Takasuga, T. Inoue and E. Ohi, *Journal of Environmental Chemistry*, **5**, 647-675(1995).
8. M. T. Harju, H. Peter and P. Krishna, *Organohalogen compounds*, **35**, 114-114(1998).
9. 김경수, 송병주, 김종국, 분석과학학회지, **16**(4), 309-319(2003).
10. K. S. Kim, Y. Hirai, M. Kato, K. Urano and S. Masunaga, *Chemosphere*, **55**, 539-553(2004).
11. G. M. Frame, J. W. Cochran and S. S. Boewadt, *J. High Res. Chromatogr.*, **19**, 657-668(1996).
12. H. Sato, 資源環境對策, **37**(2), 2001.
13. Y. Hirai, Congener情報を用いた大氣中Dioxin-like PCBの發生源に關する研究, 석사학위논문, 2002.