

폴리염화비페닐류 함유 액상폐기물 시험방법별 분석결과 비교

김교근^{1,★} · 윤성규² · 배우근²

¹청주대학교 환경공학과, ²한양대학교 건설환경공학과
(2010. 4. 7. 접수, 2010. 5. 3. 승인)

Comparison of three analytical methods for PCBs-containing liquid wastes

Kyeo Keun Kim^{1,★}, Seong Kyu Yoon² and Woo Keun Bae²

¹Department of Environmental Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

²Civil & Environmental System Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received April 7, 2010; Accepted May 3, 2010)

요 약: 본 연구에서는 국제적으로 관심의 대상이 되고 있는 폴리염화비페닐류 함유 액상폐기물의 효율적인 관리를 위해 국내에서 사용되고 있는 L2000DX을 이용한 스크리닝, 신속 GC/ECD 및 기존 GC/ECD 분석방법을 절연유 15건에 적용하였다. 분석 결과 L2000DX을 이용한 경우에는 4.4~182.8 mg/L의 농도 범위로 Aroclor 1242 환산농도가 검출된 반면, 기존 GC/ECD 및 신속 GC/ECD를 이용한 분석 결과 각각 불검출~14.63 mg/L 및 불검출~13.03 mg/L로 나타났다. GC/ECD 분석방법들 간에는 약 4 mg/L이하에서 거의 차이가 없었으나, 국내의 규제농도인 2 mg/L부근의 검출농도에서는 일부 시료의 경우 기존 GC/ECD 분석결과(2.71 mg/L)에 비해 신속 GC/ECD 방법이 다소 낮은(2.49 mg/L) 측정치를 보여 국내 규제기준 2 mg/L부근에서 저평가되는 경향이 있는 것으로 나타났다.

Abstract: This study was performed to compare the analytical results among L2000DX and two GC/ECD methods (rapid and conventional). 15 samples of transformer oils were collected to compare the analytical results. In the analytical results of PCBs-containing transformer oil, the PCBs concentrations were in the range of 4.4 mg/L to 182.8 mg/L with L2000DX, N.D. to 14.63 mg/L with conventional GC/ECD, and N.D. to 13.03 mg/L using rapid GC/ECD. The PCB concentrations detected with the L2000DX showed a large difference to those detected with GC/ECD methods. Otherwise, little difference was shown between the two GC/ECD methods at a concentration range lower than 4 mg/L, although the rapid GC/ECD method tended to detect a slightly lower concentration near the regulation criteria of Korea for 2 mg/L.

Key words: PCBs, GC/ECD, L2000DX, transformer oil

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-229-8574 Fax : +82-(0)43-229-8906

E-mail : kyeokim@cju.ac.kr

1. 서 론

잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)은 환경 중에서 독성, 잔류성, 생물농축성 및 장거리이동성의 특징을 가진 물질로 다이옥신, 폴리염화비페닐류(PCBs, polychlorinated biphenyls) 및 유기염소계 농약류(OCPs, organochlorine pesticides)가 있으며, 이들 물질의 저감 또는 근절을 목적으로 POPs의 생산, 사용 및 배출을 관리하는 스톡홀름협약이 2004년 발효되었으며, 우리나라는 2007년에 비준하여 현재 잔류성유기오염물질관리법에 의해 관리하고 있다.¹⁻⁶

폴리염화비페닐류는 스톡홀름협약 대상물질 12종 중 유기염소계농약을 제외한 인간에 필요에 의해서 전 세계적으로 130만톤이 합성되어 사용되어진 물질로, 화학적으로 안정하며 절연성 등이 우수하여 변압기의 절연유, 열교환기의 열매체, 도로의 난연제 및 감압복사지 등 폭 넓은 분야에 사용되어 왔다.^{7,8} 국내는 PCBs를 2015년까지 근절하는 것을 목표로 정하여 계획을 추진 중에 있으며 PCBs를 안전하게 관리하기 위해 폐기물, 토양 등의 매질에서의 PCBs 시험방법이 마련되어 있다.

현재 국내에서는 1999년 개정된 폐기물관리법에 의해 PCBs 함유량이 액상 2 mg/L으로 관리하고 있으며, 국내의 PCBs 분석은 주로 GC/ECD법 및 신속 GC/ECD법에 의한 액상폐기물인 절연유 중 PCBs 농도 분석을 중심으로 이루어지고 있다. 또한, PCBs 함유 고상폐기물 중 변압기 외관 등 평면형 고상폐기물은 표면채취법-함량분석방법(0.4 µg/100 cm²)으로, 구리선 등 표면채취가 어려운 비평면형 고상폐기물은 부재채취법-함량시험방법(0.04 mg/L)을 제안하였으며, 종이, 나무 등 함침성 부재는 부재채취법-용출시험방법(0.003 mg/L)인 현행 공정시험방법을 준용하도록 하였다. 또한, 환경부에서는 PCBs 함유 액상폐기물의 신속한 처리를 위해 L2000DX을 이용하여 액상폐기물의 분석이 가능하도록 운영지침도 운영하고 있다.⁹⁻¹⁰ L2000DX는 염소전극을 이용하여 절연유 중의 염소이온 농도를 측정하는 방법으로 미국, 캐나다 등의 국가에서 PCBs 함유 액상폐기물을 관리하는데 사용하고 있는 스크리닝방법이다.^{9,11} L2000DX (DEXSIL Co, Ver. 1.24)는 반응튜브에 절연유 시료를 주입하고 염소를 탈리시킨 후 기름층의 염소용액을 해당 추출용액(Extraction solvent)로 추출하여 필터링한 다음 이온선택성전극을 이용하여 pCl에 해당하는 전위를 측정하여 총 염소량을 측정하는 기기이다. L2000DX

의 원리는 절연유 속에 함유된 PCBs를 직접적으로 읽어내는 것이 아니라, 절연유 속의 염화물(chloride)의 양을 측정하여 PCBs 총량으로 환산하는 측정 장비로서 전기화학적(electrochemical) 방법이다. L2000DX의 분석결과가 GC/ECD 분석방법에 비해 과대평가되는데도 불구하고 PCBs 함유 폐기물 여부를 스크리닝 하기 위해 국내에서 운영지침으로 도입된 것은 국내 분석 대상 변압기 절연유의 양이 매우 많고 대부분이 2 mg/L의 저농도로 오염되어 있으며 L2000DX을 이용하여 절연유를 스크리닝 할 수 있다는 사전 연구결과가 제시되었기 때문이다.

따라서, 본 연구에서는 PCBs 함유 액상폐기물을 관리하기 위해 적용되는 L2000DX 스크리닝 방법,⁹ 신속 GC/ECD 및 기존 GC/ECD 분석방법 등의 시험방법¹²을 이용하여 PCBs 함유 절연유를 분석하고 시험방법별 검출된 PCBs 농도를 비교·검토하였다.

2. 연구내용 및 실험방법

2.1. 시료 분석방법

본 연구에서는 폐변압기의 절연유 15건을 채취하여, L2000DX을 이용한 간이측정법과 현행 폐기물공정시험방법의 기존 GC/ECD분석(14항의 B) 및 신속 GC/ECD분석(14항의 C항)방법으로 분석하였다. 현재 운영지침으로 관리되고 있는 L2000DX을 이용하여 염소이온 농도를 측정한 후 환산식을 이용하여 Aroclor PCBs 1242로 환산하여 농도를 제시하였으며(Fig. 1의 (a) 및 (b)), Fig. 1의 (b)와 같은 절차로 전처리 한 후 시판 Aroclor 표준물질을 이용하여 각각의 시험방법에서 제시하는 정량방법으로 정량하였다. GC/ECD 분석방법을 Table 1에 제시하였다.

2.2. L2000DX 분석방법

L2000DX의 측정과정은 바탕시험 및 L2000DX 보정 후 실제 시료를 분석하여 결과를 제시하였다. 바탕시험은 각각의 실험과정 중 전극과 관련시약의 PCBs로부터의 2차 오염 여부를 확인하기 위하여 PCB-Free oil을 바탕시료로 하여 측정한다. 또한, 장비 자체적으로 분석 재현성을 확인하기 위해 매 1시간, 매 20개의 시료 분석 이후 보정을 하도록 프로그래밍 되어 있으며 50 mg/L 보정 용액을 사용하여 본 실험이 수행되었다.

실제시료 분석을 위해서 L2000DX장비는 전원을 켜고 RINSE 용액에 담긴 전극의 OUTPUT값이 1분

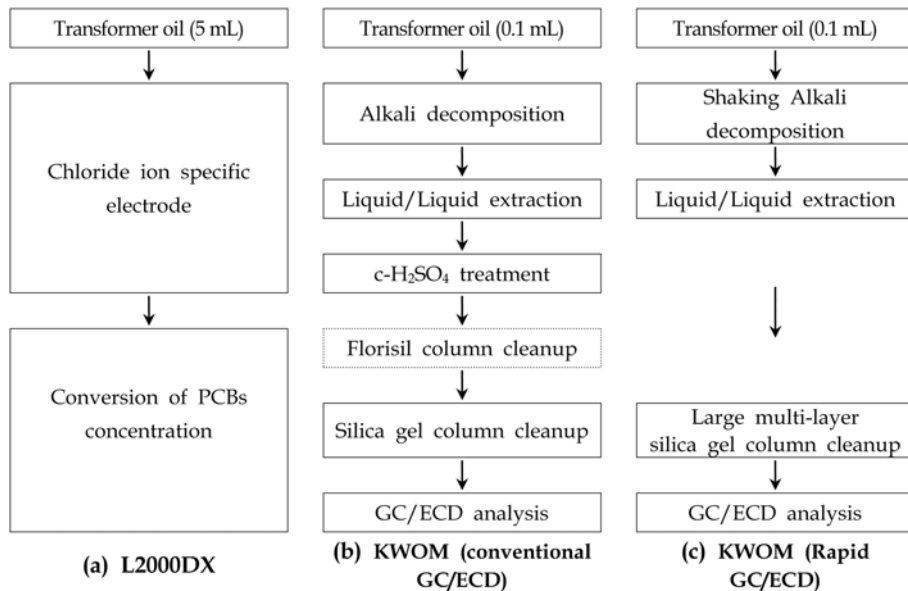


Fig. 1. Comparison of the PCBs analysis methods.

Table 1. Analytical conditions of GC/ECD

Condition	
Column	DB-5 (30 m, 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness)
Carrier Gas	99.999% N ₂
Detector	μECD
Total Flow	60 mL/min
Injector Temp.	250 °C
Oven Temp.	100 °C → 160 °C (15 °C/min) → 300 °C (5 °C/min)
Detector Temp.	320 °C

안에 140 mV 이상인 경우에만 측정을 시작하였으며, 측정된 chlorine 농도를 다음의 환산식을 이용하여 Aroclor PCBs 농도로 산출하였다. Table 2에 L2000DX의 Aroclor PCBs 환산계수를 정리하여 나타내었다.

$$\text{Analyte} = \frac{([\text{Cl}^-]_{\text{raw}} - [\text{Cl}^-]_{\text{blank}}) \times \text{size multiplier} \times \text{extraction multiplier}}{\text{chlorine fraction}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 시험방법별 분석결과 비교

채취된 15건의 절연유 시료를 L2000DX로 분석한 후 현행 폐기물공정시험방법의 GC/ECD 분석방법으로 분석한 결과 Table 3과 같은 결과를 얻었다.

Table 2. Aroclor conversion factor of L2000DX¹¹

Compounds	Aroclor1	Aroclor1	Aroclor1	Askarel
	242	254	260	A
Blank substract	yes	yes	yes	yes
% Chlorine	42%	54%	60%	99%
Size Multiplier	1.13	1.13	1.13	1.13
Extraction Multiplier	1.11	1.11	1.11	1.11
Matrix	Oil	Oil	Oil	Oil
Unit	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L

Table 3에 나타난 바와 같이 본 연구에 적용한 분석방법의 방법검출한계는 0.05 mg/L~2 mg/L범위로 나타났으며, 적용한 분석방법별로 검출된 농도범위도 매우 다양한 것으로 나타났다. L2000DX을 이용하여 분석한 결과는 4.4~182.8 mg/L의 농도범위로 Aroclor 1242 환산농도가 검출되었으며, 기존 GC/ECD 및 신속 GC/ECD를 이용하여 분석한 경우에는 N.D.~14.63 mg/L 및 N.D.~13.03 mg/L로 나타났다.

L2000DX을 이용하여 측정된 분석 결과는 GC/ECD를 이용하여 분석한 결과에 비해 넓은 농도범위를 보여주었으며, 이는 절연유 시료 중의 염소이온을 측정하여 Aroclor PCBs 농도로 환산하는 과정에서 염소이온의 농도가 과대 측정되었기 때문인 것으로 기존의 분석한 자료와 동일한 경향을 나타내었다.¹³ L2000DX의 분석결과가 과대평가되에도

Table 3. Analytical results of waste transformer oils (unit : mg/L)

Sample	L2000DX (Screening)	KWOM		
		Conventional GC/ECD	Rapid GC/ECD	Pattern of Aroclor (1242:1254:1260)
Detection Limit	2	0.05	0.5	-
Transformer-01	4.4	N.D.	N.D.	-
Transformer-02	182.8	2.71	2.49	2 : 3 : 1
Transformer-03	10.0	1.77	1.79	0 : 1 : 0
Transformer-04	8.5	0.85	0.92	0 : 1 : 0
Transformer-05	19.0	0.61	0.79	0 : 0 : 1
Transformer-06	44.2	2.45	2.46	0 : 1 : 0
Transformer-07	56.8	4.22	4.11	1 : 3 : 1
Transformer-08	29.4	3.66	4.00	0 : 1 : 0
Transformer-09	79.9	4.25	4.04	4 : 2 : 1
Transformer-10	78.6	8.1	6.61	2 : 3 : 1
Transformer-11	61.4	14.63	12.20	1 : 1 : 0
Transformer-12	53.8	7.95	9.46	0 : 2 : 1
Transformer-13	53.5	11.14	13.03	2 : 2 : 1
Transformer-14	91.2	5.42	7.52	0 : 1 : 0
Transformer-15	93.8	6.93	10.19	0 : 1 : 1

불구하고 PCBs 함유 폐기물 여부를 스크리닝 하기 위해 도입된 것은 국내 분석대상 변압기 절연유의 양이 매우 많고 대부분이 2 mg/L의 저농도로 오염되어 있으며 L2000DX을 이용하여 이중 30~40%의 절연유는 스크리닝 할 수 있다는 사전 연구결과가 제시되어⁹ 비용효율적인 측면에서 본 방법을 환경부 운영지침으로 도입한 것이며, 이 방법의 적용은 L2000DX 측정 결과 5 ppm 이상으로 판정된 것은 정밀 GC/ECD 분석결과 2 ppm 미만인 것으로 판별하고 있다.

3.2. L2000DX 방법 및 GC/ECD 방법 분석결과 비교

Table 3에 제시된 15건의 절연유 분석결과를 토대로 L2000DX와 기존 GC/ECD 분석 결과를 그림으로 도식화하여 다음 Fig. 2에 나타내었다. 폐기물공정시험방법 14항의 B에 제시된 기존 GC/ECD를 이용한 분석결과 2 mg/L 이하로 검출된 시료를 L2000DX의 Aroclor PCBs 1242로 분석한 결과와 비교해 보면 GC/ECD 분석결과가 1.77 mg/L 및 0.61 mg/L인 경우 L2000DX에서는 10.0 mg/L 및 19.0 mg/L으로 나타나 오히려 기존분석결과 고농도로 검출된 시료의 L2000DX 분석결과가 더 낮은 것으로 나타났다. 또한, 2 mg/L 이상 검출된 시료의 기존 GC/ECD 및 L2000DX 분석결과를 비교해 보면 GC/ECD 분석결

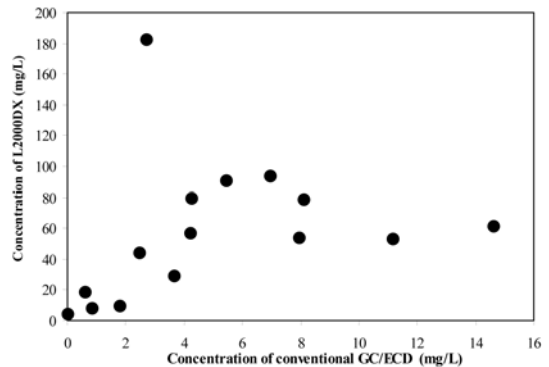


Fig. 2. Comparison of PCBs concentrations measured by L2000DX and conventional GC/ECD.

과가 2.71 mg/L인 시료의 L2000DX의 분석결과는 182.8 mg/L이나, 14.63 mg/L인 시료는 61.4 mg/L으로 더 낮게 나타나 두 분석결과 사이의 경향성을 파악하기 어려운 것으로 판단되었다. 이는 L2000DX의 분석방법의 정확도가 GC/ECD 방법에 비해 낮기 때문이며, 또한 채취된 시료 중의 불순물 등이 염소이온 농도로 측정되어 환산시 과대평가되기 때문인 것으로 판단되어진다.

3.3. GC/ECD 방법 분석결과 비교

신속 GC/ECD 분석방법은 기존 GC/ECD 분석방법

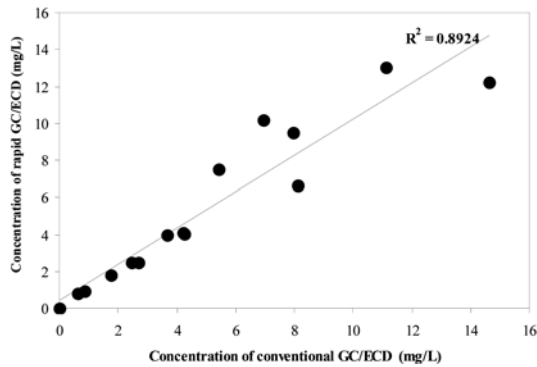


Fig. 3. Comparison of PCBs concentrations measured by two GC/ECD methods.

에 비해 전처리 과정 및 정량방법을 단순화하여 분석 시간을 단축하고, 2 mg/L의 초과 여부를 신속하게 판정하도록 제시된 분석방법이다. 두 분석방법의 정량피크의 선정은 기존 GC/ECD 분석방법은 시료와 가장 유사한 패턴의 PCB 표준액을 측정하여 가장 큰 피크의 25% 이상의 감도를 나타내는 피크와 IUPAC No. 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194의 높이 또는 면적의 합으로 농도를 산정하였으며, 신속 GC/ECD 분석방법은 IUPAC No. 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194의 높이 또는 면적의 합으로 농도를 산정하였다.

기존 GC/ECD 분석방법과 신속 GC/ECD 분석방법을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 GC/ECD를 이용하여 분석한 결과 두 방법간의 상관관계수(r^2)는 0.8924로 매우 상관성이 높은 것으로 나타나 신속 GC/ECD 방법을 이용하여 PCBs 함유 폐기물의 관리도 가능 할 것으로 판단되었다. 또한, 본 연구의 결과는 기존의 분석방법 정립연구 결과와 일치하였다¹³.

그러나, 국내의 규제농도인 2 mg/L 부근의 검출농도에서는 두 방법간의 농도차가 작은 것으로 나타났으나, Transformer-02 시료의 경우 기존 GC/ECD 분석결과 2.71 mg/L에 비해 낮은 2.49 mg/L이 나타나 국내 규제기준 2 mg/L 부근에서 저평가되는 경향이 있다.

또한, 신속 GC/ECD 방법의 분석결과는 Aroclor 1242가 검출된 시료 중 transformer-13 시료를 제외한 모든 분석결과가 기존 GC/ECD 분석방법보다 낮게 검출되는 경향을 보여 주고 있다(transformer-2, 7, 9, 10, 11). 그러나 Aroclor 검출패턴이 1254와 1260을 함유하는 시료의 경우에는 Aroclor 1254 및 1260의

Table 4. Confirmation of detection limit for conventional GC/ECD (unit : ppm)

Total PCBs	Samples				
	A	B	C	D	E
Conventional GC/ECD	0.51	0.50	0.54	0.45	0.49
HRGC/HRMS*	0.24	0.26	0.64	0.40	0.36

*HRGC/HRMS : High resolution gas chromatography/High resolution mass spectrometry

화학적 안정성 때문에 두 분석결과가 거의 일치하는 것으로 판단되어 진다.

3.4. 방법검출한계비교

신속 GC/ECD를 이용한 분석방법에서 제시된 검출한계의 과소평가로 인한 PCBs 함유 폐기물의 부적정 처리를 막기 위해 가스크로마토그래피/고분해능 질량분석계(HRGC/HRMS)를 이용하여 기존 GC/ECD 분석결과 신속 GC/ECD법의 검출한계(0.5 mg/L) 부근의 시료 5개를 HRGC/HRMS 분석하고 GC/ECD 분석방법의 적정성을 검토하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에 나타난 바와 같이 GC/ECD 분석결과, 신속 GC/ECD 분석방법의 검출한계 부근인 0.5 mg/L 근처의 시료는 HRGC/HRMS 분석결과, 총 5개의 시료 중 4개 시료에서는 0.24 mg/L~0.4 mg/L으로 GC/ECD 분석방법이 HRGC/HRMS 분석방법에 비해 과대평가되는 경향을 나타내었으며, 1개 시료는 0.54 mg/L이 0.64 mg/L으로 과소평가되는 결과를 나타내었다.

4. 결 론

PCBs 함유 액상폐기물의 관리를 위해 국내에서 운영되고 있는 L2000DX을 이용한 스크리닝, 신속 GC/ECD 및 기존 GC/ECD 분석방법을 절연유 15건에 적용하여 분석결과를 비교·검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 15건의 절연유 시료를 분석 한 결과 L2000DX을 이용한 경우에는 4.4 mg/L~182.8 mg/L의 농도범위로 Aroclor 1242 환산농도가 검출되었으며, 기존 GC/ECD 및 신속 GC/ECD를 이용하여 분석한 경우에는 불검출~14.63 mg/L 및 불검출~13.03 mg/L로 나타났다.

2. 기존 GC/ECD 분석결과가 1.77 mg/L 및 0.61

mg/L인 경우 L2000DX에서는 10.0 mg/L 및 19.0 mg/L으로 나타나 기존분석결과 고농도로 검출된 시료의 L2000DX 분석결과가 더 낮은 것으로 나타났으며, GC/ECD 분석결과가 2.71 mg/L인 시료의 L2000DX의 분석결과는 182.8 mg/L이나, 14.63 mg/L인 시료는 61.4 mg/L으로 더 낮게 나타나 두 분석결과 사이의 경향성을 파악하기 어려운 것으로 판단되었다.

3. 국내의 규제농도인 2 mg/L 부근의 검출농도에서는 기존 및 신속 두 방법간에는 농도차가 크지 않은 것으로 나타났으나, 일부 시료의 경우 기존 GC/ECD 분석결과 2.71 mg/L에 비해 낮은 2.49 mg/L이 나타나 국내 규제기준 2 mg/L 부근에서 저평가되는 경향이 있는것으로 나타났다.

참고문헌

1. UNEP Chemical, "PCB Transformers and Capacitors, From Management to Reclassification and Disposal", 2002.
2. United Nations Environment Programme, "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)"

(<http://www.pops.int>).

3. UNEP Chemical, "Regionally based assessment of persistent toxic substances", Global Report, 2003.
4. US EPA, "Guidance on choosing a sampling design for environmental data collection", EPA/240/R-02/005, 2002.
5. M. D. Erickon, "Analytical Chemistry of PCBs", Lewis Publishers, New York, 1997.
6. V. den Berg, M. Birnbaum and A. Bosabel, *Environ. Health Persp.*, **106**(12), 775-792(1998).
7. 국립환경연구원, "폴리염화비페닐류(PCBs) 함유 폐기물의 적정관리방안에 관한 연구", 2003.
8. 국립환경과학원, "PCBs 업무편람", 2008.
9. 환경부, "PCBs 함유 폐기물 간이방법 적용 및 운영 지침", 2007.
10. 환경부, "폐기물관리법".
11. L2000DX User's Manual Version 1.24 Rev 4. (<http://www.dexsil.com>), 2006.
12. 환경부, "폐기물공정시험방법", 2008.
13. S. K Shin, T. W. Jeon, J. K. Yoon, T. S. Kim, G. J. Oh, Y. S. Kim and K. S. Kim, *Anal. Sci. Technol.* **21**(3), 174-182(2008).