

폐변압기 절연유 중 PCBs 분석을 위한 전처리 방법 비교

최용석[†] · 윤종섭 · 엄석원 · 김민영 · 안승구¹

서울시보건환경연구원 수질부 폐기물토양팀, ¹서울시립대학교 환경공학과

Comparison of Pretreatment Methods for the Analysis of PCBs in Transformer Oil

Yong-suk Choi, Jung-seop Yoon, Seok-won Eom, Min-young Kim, and Seoung-gu Ahn¹

Environmental Research & Development Team,

Seoul Metropolitan Government Public Health & Environment Research Institute, Seoul 137-130, Korea

¹*Professor, Dept. of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea*

Received July 13, 2010/Accepted December 15, 2010

Transformer oil is usually a highly-refined mineral oil that is stable at high temperatures and has an excellent electrical insulating property. Polychlorinated biphenyls(PCBs) had been widely used as transformer oil before the use of PCBs was banned throughout world in 1970s. Therefore PCBs is not used as transformer oil or insulating oil any more, but sometimes they have been found in transformer oil. It is difficult to separate and quantify PCBs in transformer oil because chemo-physical characteristics between PCBs and transformer oil are very similar. Lately, various solid phase extraction(SPE) methods are adopted for rapid and simple separation of PCBs but it is still hard to perfectly extract PCBs from transformer oil and loss during this extraction/cleanup process can cause a recovery problem. The aim of this study is to find an easy method for PCBs determination in transformer oil and to verify its efficiency. We applied various pretreatment methods to extract PCBs determination in transformer oil and compared with their efficiencies: laborious treatment including sulfur treatment, multilayer silica gel column and so forth, SPE method and simple treatment such as just dilution of transformer oil. For the majority of transformer oils with few impurities, large differences of PCBs between methods could not be found.

Key words: transformer oil, PCBs, determination, method

1. 서 론

국내에서 60, 70년대에 전압기나 열교환기의 절연유나 열매체유 등으로 사용되었던 PCBs(Polychlorinated Biphenyls)는 이후 1979년 환경부의 사용금지 조치로 새롭게 제조되는 절연유에 첨가되지 않고 있다. 그러나 최근 까지도 과거 변압기의 절연유 제조과정에서 일부 오염된 설비들이 밝혀져 처리와 관리문제가 이슈화되고 있다. 폴리염화비페닐류는 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs) 중의 하나로써 스톡홀름협약 및 바젤협약과 UNEP 등의 국제기구에

서 전 지구적인 현안으로 다루고 있는 물질이다^{8,11}. 우리나라는 2015년까지 PCBs의 근절을 목표로 삼고 있으며, 폐기물관리법에서는 PCBs 함유폐기물의 규제기준이 2 ppm으로 해외 선진국들에 비해 상대적으로 엄격한 수준으로 설정되어 있다¹⁾.

PCBs 함유농도 측정을 위한 현행 폐기물공정시험방법과 EPA은 그 절차가 복잡하고 까다로울 뿐 아니라 고가의 분석비용과 고도로 훈련된 분석인력이 필요하다. 미국과 같은 선진국의 경우 비색법을 이용한 PCBs 간이분석키트가 이용되고 있고, 일본에서도 PCBs 간이 분석법을 채택하여 활용하고 있으나, 이러한 간이 분석

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hozer87@seoul.go.kr

법은 대략적인 스크리닝 방법으로, PCBs 정량에는 정확성이 떨어지는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 또한 최근에 일본에서 개발된 절연유의 PCBs 분석을 위한 전처리 장치는 제거가 까다로운 절연유를 완벽하게 제거 할 수 있다고 주장하고 있다. 그러나 그 업체에서 개발한 고가의 정제 컬럼을 사용하는 단점이 있다. 지금까지 복잡하게 수행 되었던 절연유 중 PCBs의 평가를 좀더 정확하고, 단순화 할 수 있으며, 효율적으로 분석할 수 있다면, 비용, 인력, 시간 등을 절약할 수 있을 뿐만 아니라, 나아가 자원과 환경 같은 거시적 측면에서도 호영향을 미칠 수 있을 거라 판단된다.

본 연구는 현재 PCBs 분석법인 GC/ECD 폐턴분석법을 위한 전처리 방법들을 달리해 비교 검토함으로써 단계별, 방법 간의 전처리 효율의 차이를 살펴보고, 간섭요인을 찾아, PCBs 전처리 시간을 단축시킬 수 있는 방법을 모색하는데 그 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 절연유 시료 및 분석시약

절연유 시험 대상시료는 2009년도에 각 지자체에서 의뢰하고, 서울시보건환경연구원에서 분석한 절연유 중 PCBs 농도가 대략 0.2 mg/L~60 mg/L까지의 시료를 분석 대상 시료로 선택하였으며, 정확한 전처리 효율을 혼합비 별로 확인하기 위해 PCBs Aroclor 1242:1254:1260이 다양하게 혼합되어 있는 시료를 선택하였다. 표

준물질은 Accustandard사의 Aroclor 1242, Aroclor 1254, Aroclor 1260 1000 mg/L 제품을 희석하여 사용하였으며, 회수율 측정용 표준용액으로는 IUPAC No. 209(Accustandard 사)를 사용하였다. SPE(Solid Phase Extractor)는 Strata SI-1 Silica(55 µm, 70A) 500 mg /6 mL 제품을 사용하였다. 시약으로는 알칼리처리를 위해 에탄올(C₄H₁₀O CASRN 64-17-5)은 잔류농약급 또는 PCB분석용을 사용하였고, 수산화칼륨(KOH, CASRN: 1310-58-3)은 특급시약을 사용하였다. 정제과정에 다층 실리카겔 정제를 위해 황산은 중금속분석용으로 특급 시약을 사용하였으며, Wakogel S-1(0.063-0.200 mm, Wako)를 사용하였다. 플로리실 정제를 위해 플로리실 60-100메쉬, PR급(Sigma)를 사용하였다.

2.2. 전처리 방법

방법 A부터 방법D까지 4가지의 각기 다른 전처리 과정을 Fig. 1에 나타냈다. 방법 A는 폐기물 공정시험 방법의 전처리 방법을 기본으로 알칼리 처리를 포함 시켰고, 방법 B는 방법 A에서 알칼리 처리를 생략하여 실시하였다²⁾. 방법 C는 SPE를 이용한 방법으로 기존의 전처리 방법을 매우 단순화 시켰으며¹¹⁾, 방법 D는 절연유 시료를 1/10로 아무처리 없이 단순희석 시킨 후 분석하였다. 유분 제거에 효과적인 것으로 알려진 플로리실 컬럼과 DMSO처리는 실제로 절연유 전처리시 절연유 성분 제거에 크게 도움이 되지 않아 생략하였고, 실리카겔 컬럼을 변형시킨 다층 실리카겔 컬럼을 사용

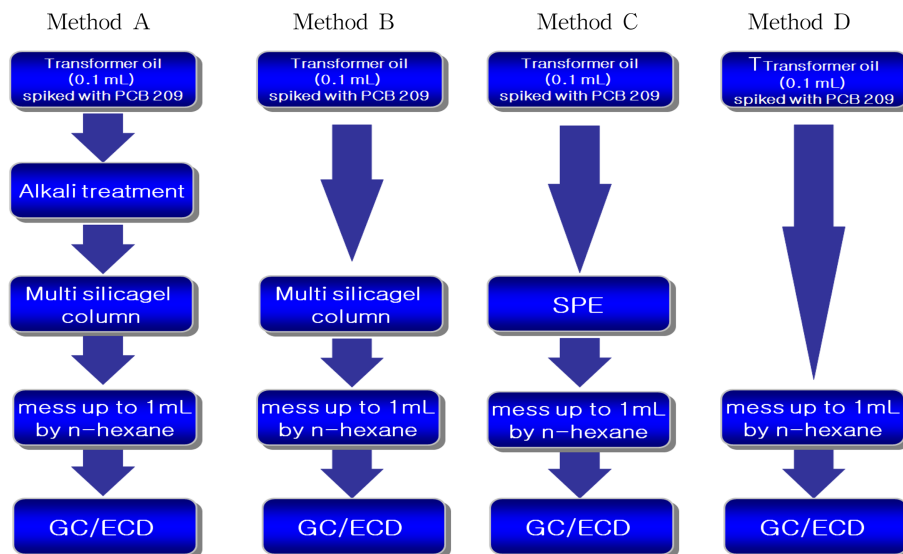


Fig. 1. Flow chart for pretreatment steps for PCBs analysis in transformer oil.

Table 1. Conditions of GC/ECD for analysis of PCBs

GC/ECD	SHIMAZU GC-17A
Column	DB-5 (60 m×0.25 mm×0.25 μm),
Carrier gas	99.9999% N ₂
Oven temp.	100°C (2 min) → 160°C(15°C/min, 1 min) → 300°C (5°C/min, 14 min)
Injector temp.	250°C
Detector temp.	310°C
Flow rate	2ml/min
Injecton mode	Split
Split ratio	1:5

함으로써 효과적으로 유기물 제거를 하려 하였다. 각 방법에 정도관리를 위해 같은 방법으로 PCBs free 절연유를 사용해 바탕시험을 실시하였다³⁾.

2.3. 기기 및 분석조건

전처리가 끝난 시료는 GC/ECD를 사용한 패턴 분석 방법으로 분석 정량하였다^{4,5)}. 분석장비는 GC/ECD Shimadzu GC-17A를 사용하였으며, GC 분석 조건은 Table 1에 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 절연유 PCBs 혼합비 산정

절연유 PCBs를 피크패턴법으로 정량하기 위해서는 먼저 각 시료의 피크패턴을 확인하고, 혼합비 계산을 하여야 한다. 먼저 Aroclor 1242, 1254, 1260에서 혼합비를 산정하기 위해 인덱스 피크를 선정하였는데, Fig. 2에서와 같이 Aroclor 1242에서 IUPAC No. 8/5, 16/32, 31/28을, Aroclor 1254에서는 IUPAC No. 99, 115/117/81/87, 154/77/110을, Aroclor 1260에서는 IUPAC No. 199, 196/203, 194를 인덱스 피크로 선정하였다. 이 피크들은 각 Aroclor 1242, 1254, 1260 각각의 표준품에서 대체적으로 고유하게 나타나는 피크 들이다³⁾. Ar-1242, Ar-1254, Ar-1260 각각에서 인덱스 피크 면적의 합과 시료에서 이들의 인덱스 피크에 해당되는 면적의 합의 비를 구해 혼합비를 산정하였다. 혼합비 산정 시 정수비에 맞췄으며, 이들 정수비에서 상대적으로 낮은 Aroclor, 즉 5보다 낮은 비를 나타내는 표준품은 혼합비에 산정하지 않았다. Fig. 3에서 각 시료의 피크 패턴을 볼 수 있다. 이들 피크 패턴을 보면 각 시료에서 Aroclor 1242:1254:1260의 혼합비는 5:5:1, 0:2:1, 1:1:1, 0:1:0, 0:1:1로 다양하게 나

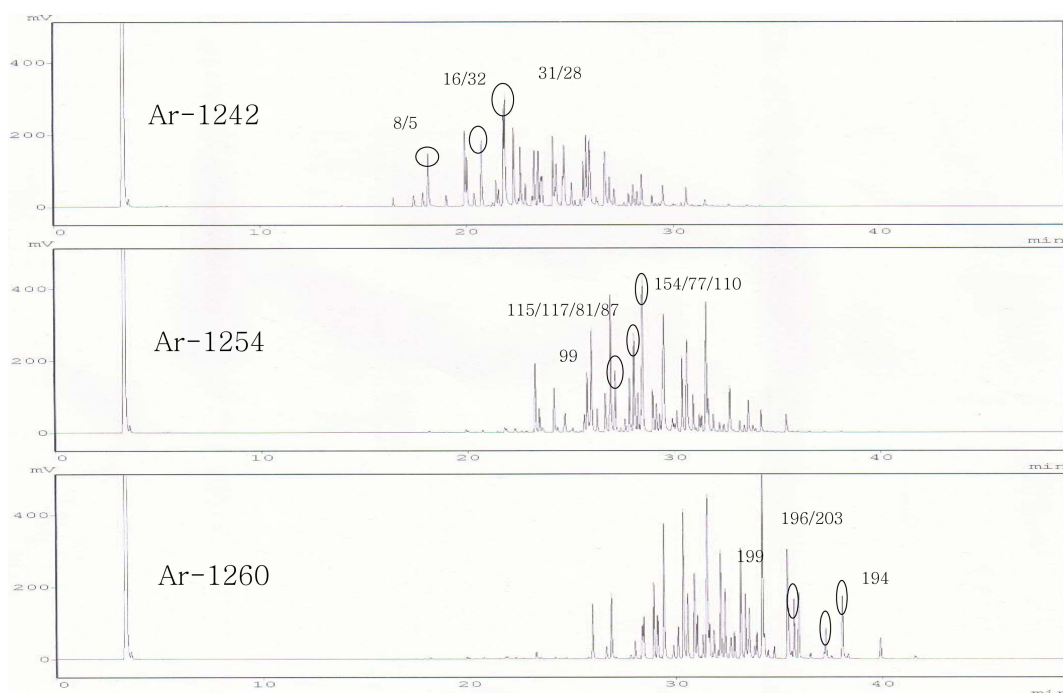


Fig. 2. Index peak of the Aroclor commercial product for mixed ratio confirmation.

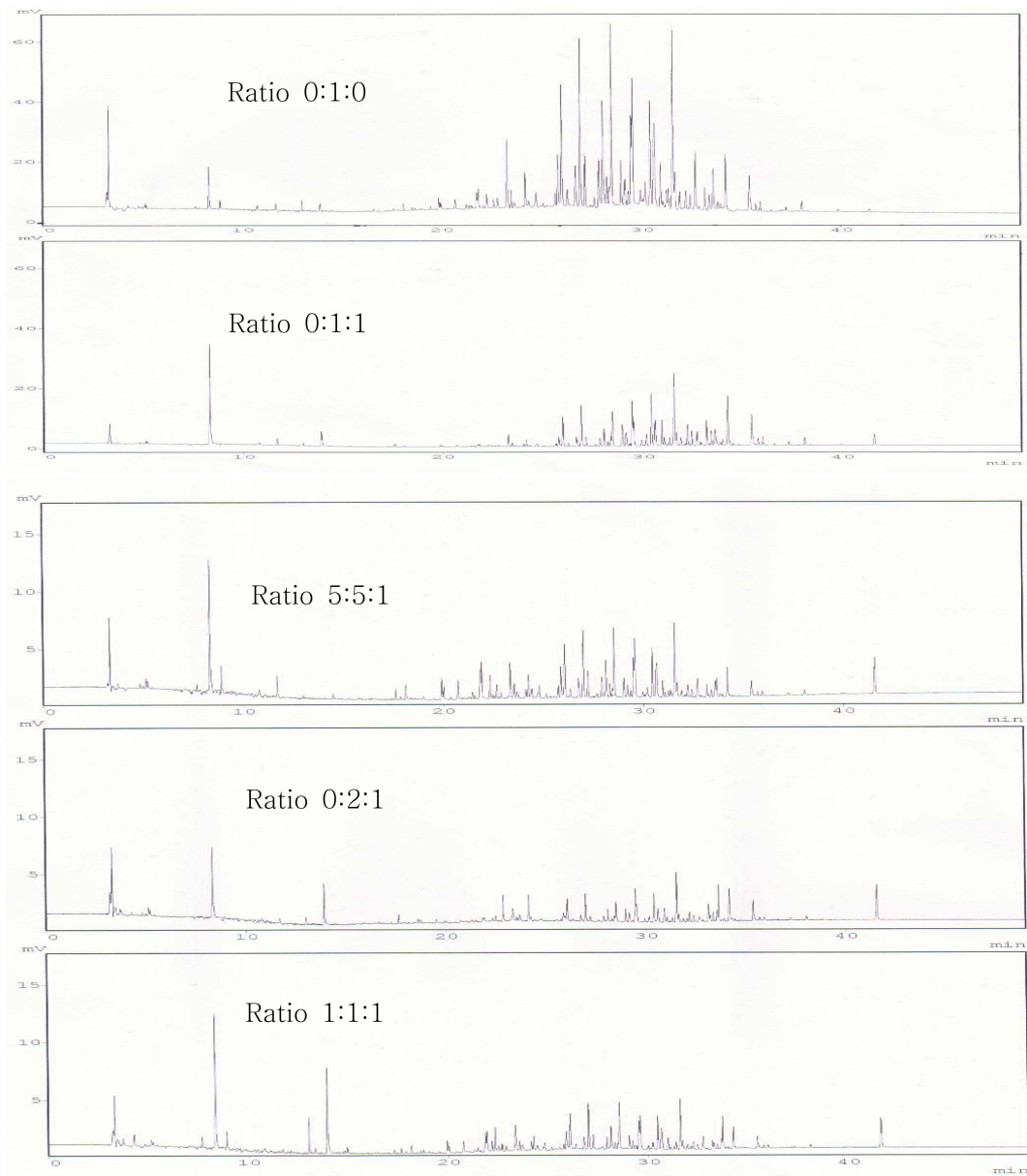


Fig. 3. Sample PCBs chromatogram in transformer oil.

타나는 것을 알 수 있다. 표준품 Aroclor 1242, 1254, 1260를 위의 혼합비에 각각 맞춰 혼합한 후 희석하여 검량선 작성용 표준품을 만들었다.

3.2. 전처리 방법간의 PCBs 패턴 비교

Fig. 4는 각 전처리 방법들 간의 PCBs 패턴을 비교해 나타낸 것이다. 방법 A부터 방법 D를 모두 완료한 후 절연유의 양(용매를 모두 날린)은 처음 주입한 시료

량과 비교해 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 위의 전처리 방법 모두에서 절연유 성분이 거의 제거되지 않는다는 것을 의미한다. 유분제거에 효과적이거나 공정시험방법에서 밝히고 있는 알칼리 처리나, 플로리실 컬럼 혹은 DMSO 처리도 절연유 제거에는 거의 효과가 없는 것으로 예비 실험에서 확인되었다. 전처리 과정에서 절연유 성분이 제거되지 않았다면, 색도 혹은 유기물이 많지 않은 대부분의 절연유 PCBs 분석은

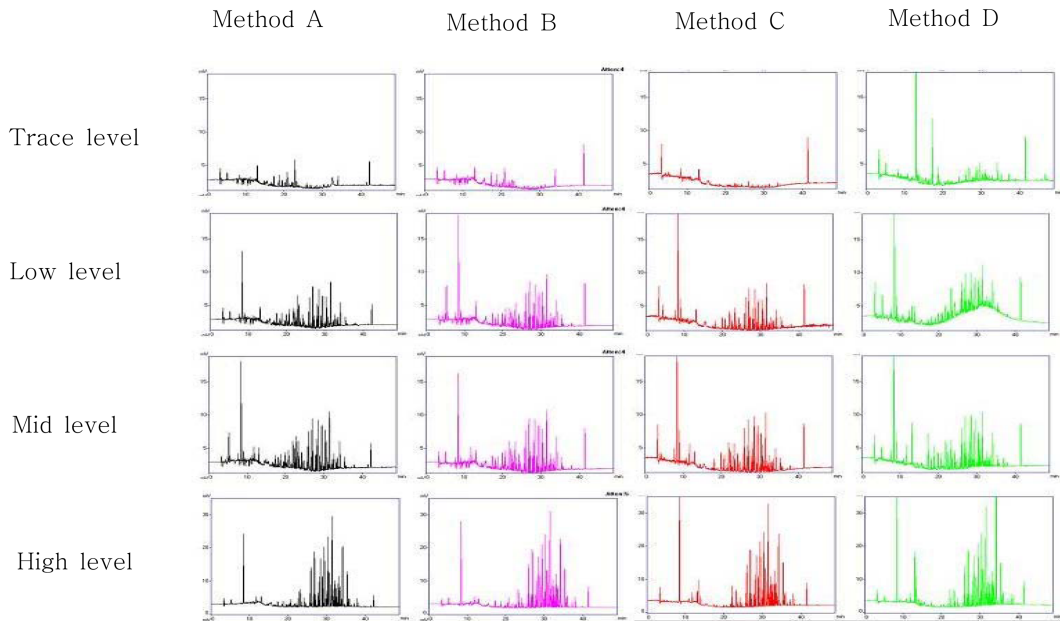


Fig. 4. The difference of PCBs peak pattern in accordance with pretreatment method.

단순 회석만으로도 충분히 분석이 가능하다는 것을 추측할 수 있다.

Fig. 4에서 나타난 각 전처리 방법간의 대략적인 피크 패턴 및 크기의 차이는 적은 양은 것으로 나타났다. 특별한 전처리 과정을 거치지 않고 단순회석을 한 방법 D에서 다른 전처리 방법을 사용한 크로마토그램에서 보다 피크의 크기가 다소 크게 나타났다. 또한 D 방법으로 처리한 크로마토그램에서 머무름 시간이 15 분 대에 PCBs가 아닌 피크로 추정되는 피크가 다른 3 가지 방법에서 보다 높게 나타나는 것을 알 수가 있다. PCBs가 미량 포함된 시료에선 방법들간의 다소 차이를 나타냈는데, 전처리 과정에서 고농도에 비해 상대적으로 손실율이 높은 것처럼 나타나는 것으로 확인되었다. 검출한계 수준에 가까운 저 농도 PCBs는 노이즈 피크에 비해 크지 않기 때문에 적은양의 손실이더라도 방법들 간에 크게 확대 해석 될 수 있음을 나타내고 있다. 방법 D에서 피크의 베이스라인이 다소 높아지는 것을 확인 할 수 있었다.

3.3. 회수율

정제과정의 효율성을 측정하기 위하여 DeCB IUPAC No. 209 이성체를 첨가하였다^{3,8)}. 회수율은 원칙적으로 60%~120% 사이이면 정상적으로 정량하였다³⁾. 현행 폐기물 공정시험방법은 DeCB를 알칼리처리를 한 후 넣게 되어있는데, 알칼리 처리 시 PCBs 이성체가 알칼리에 의해 분해되기 때문이다^{2,5)}. 방법 A에서는 DeCB를 알칼리처리 전에 주입함으로써 알칼리 처리 시 얼마나 많은 손실이 있는지를 확인하였다. Table 2는 DeCB의 평균 회수율을 나타낸 표이다. 실제로 방법 A의 회수율은 44.8%~79.8%로 나타났고, 평균 60.4%(S.D. 14.4)로 다른 방법에서의 회수율보다 매우 떨어지고, 편차도 큰 것으로 확인되었다. Na 등¹¹⁾에 의하면 SPE를 이용한 절연유 전처리 방법에서 DeCB의 회수율이 89.9%나오는 것으로 보고하고 있는데, 본 실험에서 방법 B, C, D에서는 회수율이 75%~85%로 고르게 나타나 정량에 적합한 것으로 확인되었다.

Table 2. The mean of recovery rate of IUPAC No. 209

	Method A	Method B	Method C	Method D
Recovery rate(%)	60.39	78.94	81.94	79.66
S.D.	14.35	1.75	2.80	4.23

3.4. 전처리에 따른 정량 결과

전처리를 달리한 방법으로 절연유 PCBs를 정량하였다. PCBs 정량은 검출된 크로마토그램 중 가장 큰 피크 25%이상 감도를 나타내는 피크와 IUPAC No. 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 피크를 정량하여 농도를 계산하였으며, PCBs를 정량하기 위해 식 (1)을 사용하였다³⁾. A_s 는 정량피크 면적의 합을 나타내고, D 는 최종 액량을 나타낸다. C_f 는 혼합비로 조제된 검량선 평균 보정계수로써 3 포인트 검량선을 사용하였다. V_i 는 GC에 주입한 주입량을 나타내며, W_s 는 시료의 양을 나타낸다. 시료는 0.1mL를 사용했으며, 최종 액량은 1 mL로 하였다.

$$PCBs \text{ (mg/L)} = \frac{A_s \times D}{C_f \times V_i \times W_s} \quad (1)$$

A_s : Total area of Quantity Peak

D : Final Volume (mL)

C_f : Mean of Calibration Factor(A/ug)

V_i : Injection Volume (uL)

W_s : Sample amount(mL)

정량 결과는 Table 3에 나타났다. 정량 결과에서 볼 수 있듯이, 알칼리 처리과정에서 PCBs의 많은 부분 손실되는 것을 알 수 있다. 특히 저 농도에서 정량 피크가 적어 결과 값에서 크게 왜곡될 수 있음을 나타내고 있다. 예를 들어 S1의 농도를 보면 알칼리 처리가 포함된 방법 A와 알칼리 처리가 배제된 방법 B와의 차이는 약 3배 이상 차이가 나고 있어 방법들간의 편차가

매우 심한 것으로 나타났다. 중간농도인 S2, S3, S4의 경우 방법들간의 최고농도와 최저농도 사이의 차이가 7%~18%가량 나는 것으로 확인되었고, 고농도의 경우 최고와 최저농도 차이가 13~15%가량 나는 것으로 확인되었다. 방법 A와 방법 B의 차이인 알칼리 처리과정에서 결과 값의 손실율은 최저 4.1%이었고, 평균 약 8.9%(S.D. 3.14) 차이가 나는 것으로 확인되었다. 알칼리 처리를 배제한 전처리 방법 B와 SPE(Solid phase extractor)를 사용한 전처리 방법 C와의 차이도 확실하게 나타나는 것으로 확인되었다. 저 농도에서의 PCBs 결과 값은 약 2배 넘게 차이가 났고, 그 외 시료에서는 약 10.6%(S.D. 5.69) 차이를 나타냈다. SPE의 방법은 빠르고 매우 간단하게 사용될 수 있지만, PCBs 결과값에 대한 손실율이 방법 B에서 보다 더 큰 것으로 나타났다. 절연유의 전처리를 단순회석을 한 방법 D는 다른 방법들 보다 결과 값이 가장 높게 나타났다. 방법 C는 방법 D보다 결과 값이 최고 18.4% 차이가 났으며, 방법 D의 결과 값에 평균 87.6%(S.D. 5.62)였다. 각 방법들 간의 결과 값은 다소 차이가 나타났으며, 결과 값이 각 방법에 따라 왜곡 될 수 있음을 나타내고 있다. 각 절연체에서의 절연유는 많은 유기오염물질이 포함되어 있기 보다는 오랜 동안 절연체 안에서 풍화되어 기타 색도 물질이 포함되었을 뿐 자연 상태에 서처럼 오염물질이 많이 포함되어있을 가능성이 적을 수 있다. 따라서 절연유의 PCBs 분석 방법은 과정을 매우 단순화 시켜 분석하는 것도 효율적인 방법이 될 수 있다는 것이 확인 되었다.

Table 3. The results of GC/ECD analysis for PCBs

		S1	S2	S3	S4	S5	S6
Sum of Peak Area	Method A	9865	248111	46638	379678	887262	2201925
	Method B	34251	267178	52331	395951	997582	2477110
	Method C	12269	222471	46289	377467	968757	2176408
	Method D	50264	273007	56726	409213	1038884	2509695
Ratio(1242:1254:1260)		0:1:0	0:2:1	1:1:1	5:5:1	0:1:1	0:1:0
Cf(A/ug)		572038	179592	348223	464064	318108	370826
Vi(uL)		1	1	1	1	1	1
D(mL)		1	1	1	1	1	1
Ws(mL)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Concentration (mg/L)	Method A	0.172	2.597	7.125	8.182	27.892	59.379
	Method B	0.599	2.914	7.673	8.532	31.360	66.800
	Method C	0.214	2.577	6.389	8.134	30.454	58.691
	Method D	0.879	3.159	7.840	8.818	32.658	67.679

4. 결 론

절연유 PCBs의 분석을 위한 전처리 방법을 4가지로 달리해 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전처리 방법간에 차이가 있는 것으로 나타났는데, 정량농도에서 단순희석법이 가장 높게 나타났고, 그다음 알칼리처리를 뺀 방법 B가 그리고 SPE를 사용한 방법, 알칼리처리를 포함한 방법순으로 농도차이를 나타냈다.
2. 전처리시 절연유에 포함되어있는 PCBs를 정확하게 분석하기 위해 효과적으로 절연유를 제거 할 수 있는 방법이 필요한데, 현행 폐기물 공정시험방법으로는 절연유의 제거가 거의 불가능한 것으로 시험과정에서 밝혀졌다. 또한 알칼리처리는 절연유에서 PCBs의 손실율을 크게 할 뿐만 아니라, PCBs 분석을 위한 유분제거에 크게 도움이 되지 않는 것으로 나타났다.
3. SPE 방법은 매우 간단한 방법이지만 하나 단순희석법(방법D)이나 알칼리처리를 생략한 방법(방법B)에서 보다 정량값이 다소 떨어지는 것으로 확인되었다.
4. 위의 방법들에서 모두 절연유 성분을 제거하지 못하였는데, 색도 혹은 절연유 외 유기물에 크게 오염되지 않았다면, 기존의 복잡한 과정의 전처리를 통한 방법을 생략하고, 단순희석법으로도 충분히 깨끗한 크로마토그램을 얻을 수 있었으며, 검사 효율에서도 상당히 좋은 결과를 나타내는 것으로 확인되었다. 제거 되지 않은 절연유 성분이 GC 컬럼 수명에 다소 영향을 미칠 것이란 추측을 할 수 있지만, 실제로 본 시험 전 수백개의 시료를 분석했음에도 컬럼의 분리능에 큰 영향을 미치지 않았다.

참고문헌

1. 환경부, 폐기물관리법, 2004.
2. 환경부, “폐기물공정시험방법”, 2004.
3. 국립환경과학원, “폐기물 중 폴리염화비페닐류(PCBs) 함유량측정”, 분석 매뉴얼, 2005.
4. US EPA Method 8082A, Polychlorinated biphenyls (PCBs) by GC, November 2000.
5. US EPA Method 1668, “Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS”, Revision A, December 1999.
6. 일본 후생성 고시 222호, “폐유 중 폴리염화비페닐(PCBs)의 HRGC/MS법에 의한 표준측정법”, 1998.
7. DIN EN 61619, Insulation liquids-Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs)-method determination by capillary column gas chromatography, 1997.
8. S. K. Shin, T. S. Kim, “Levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils from Korea”, *Journal of Hazardous Materials* 2006, B137, 1514-1522.
9. M. Takada, H. Toda, R. Uchida, “A new rapid method for quantification of PCBs in transformer oil”, *Chemosphere*, 2001, 43 455-459.
10. T. Takasuga, K. Senthilkumar, T. Mastsumura, K. Shiozaki, S. Sakai, “Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry”, *Chemosphere*, 2006, 62, 469-484.
11. Y. C. Na, K. J. Kim, J. Hong, J. J. Seo, “Determination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using various adsorbents for solid phase extraction”, *Chemosphere*, 2008, 73, S7-S12.
12. A. Beyer, M. Biziuk, “Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food”, *Food Chemistry*, 2008, 108, 669-680.