

## 절연유 중 PCBs의 신속분석법 개발

김만기 · 이왕덕 · 서용찬<sup>†</sup>

상지대학교 환경공학과

## Development of Fast PCBs Analysis Method in Transformer Oil

Man-ki Kim, Wang-deok Lee, and Young-chan Seo<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Sangji University, Wonju, Korea

Received April 4, 2011/Accepted June 24, 2011

The purpose of this study was to develop a faster analysis method of PCBs in transformer oil and to compare this to the Korean official method. The Korean official method is composed of 4 steps; alkaline digestion, sulfuric acid extraction, clean-up with silica-gel column, and concentration by nitrogen blowing. On the other hand, the proposed fast PCBs analysis method is composed of simpler steps; one-step column separation (Rapi-ana) and the following concentration by nitrogen blowing. Both methods were compared by analyzing same samples including CRMs. GC/ECD equipped with dual column was used for PCBs analysis. PCB-189 and PCB-209 were used as surrogates and TCMX (tetrachloroxylene) was used as internal standard. Surrogate recovery (75-120%) obtained by the proposed fast analysis method turned out to be better than that of the Korean official method (63-85%). The fast PCBs analysis method is faster than the Korean official method (3 hours vs 20 hours) and also can save labor and analysis cost.

**Key words:** PCBs, surrogate, internal standard, recovery

### 1. 서 론

PCBs는 poly chlorinated biphenyl의 약자로 폴리염소화비페닐이 정식명칭이다. 독성이 강하고 안정적이고, 분해가 느려 생태계에 오랫동안 남아있는 잔류성 유기오염물질(POPs; Persistent Organic Pollutants)의 일종이다. 물에 녹지 않고 유기용매(탄화수소류, 지방 및 유기화합물 등)에 용해된다. 열에 강하고 화학적으로도 안정하며 전기절연성이 좋고 점성액체로 불연성을 지닌다. PCBs는 1881년 Schmidt에 의해 최초로 합성되고, 1929년 미국에서 처음 생산돼 1970년대 사용이 중지될 때까지 전 세계적으로 변압기 및 축전기의 절연유, 제지, 가소제 도료 등에 사용되었으며, 사용이 금지될 때까지 전 세계적으로 약 100만 톤이 생산되었으며, 그 중 35% 정도가 자연계에 유출된 것으로 추정되고 있다. PCBs가 고의로 자연환경에 방출되지

않아도 기 설치된 변압기, 폐기물 처리 시설, 기계장치로부터 자연계로 유출될 수 있다. PCBs는 잘 분해되지 않으므로, 토양과 지하수에 오랫동안 남아 있어 먹이사슬의 상위층에 많이 농축된다. PCBs는 어류와 무척추동물에게 특히 유독하며 낮은 농도에서도 이 동물들에게는 치명적이다.<sup>1,2)</sup>

PCBs에 단기로 노출된 사람은 피부반점이나 마비 등의 증상을 보이며 장기적으로 노출된 경우는 간 기능장애, 피부염, 현기증 그리고 불임, 신경이상 및 발달장애 등이 유발되며 이 물질은 또한 미국 EPA에 의해 발암물질로 분류되고 있다.<sup>3,4)</sup>

PCBs는 EPA 508A, JIS K0311등의 방법으로 분석을 할 수 있으며, 우리나라 공정시험기준은 EPA의 피크페턴법과 IEC의 방법을 이용하여 정량한다.

하지만 공정시험기준은 회수율을 측정하는 대체표준 물질인 PCB-209(DCBP)가 알칼리처리 시 분해되는 특

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ycseo@sangji.ac.kr

성을 감안하여 알칼리처리가 끝나는 시점에 첨가되는 등 문제점을 갖고 있는 시험법이라 판단된다.

본 연구에서는 전처리 시간이 오래 걸리고 사용 용매량이 많은 공정시험기준에 비해 분석시간이 짧고 적은 용매를 사용하는 일본의 라피오나를 이용한 신속분석법과 한국공정시험기준과의 관계를 실험하였다.

라피오나는 황산처리를 한 실리카겔, 질산구리, 질산의 층으로 구성된 정제 컬럼과 고순도 알루미늄아세틸레이트로 이루어져 있으며 특히 이 알루미늄아세틸레이트는 PCBs를 흡착할 수 있게 고안되어 있다.

하지만 본 논문에 수록된 일본에서 개발된 라피오나를 이용한 신속 분석방법은 국내에서 사용되는 대체 표준물질인 PCB-209(DCBP)를 마지막 과정인 알루미늄아세틸레이트를 사용하지 못하는 특성이 있어 이를 우리나라 실정에 맞게 PCB-209(DCBP)의 농축과정을 고안하여 실험을 진행 하였다.

현재 한국전력 변압기속 절연유 안에 포함되어진 대수가 209만대에 육박하며, 현재 약 50만대밖에 처리되지 않은 상황에서 보다 효율적이고 빠른 분석법의 대치가 필수적으로 판단되어진다.<sup>5)</sup>

본 연구는 분석시간이 길고 전처리 과정이 복잡한 PCBs 분석방법인 공정시험기준과 라피오나를 이용한 신속분석방법 간의 분석 효율차이를 비교하여 PCBs 분석시 효율적이고, 정확한 방법을 마련하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료의 준비

시료는 Accustandard에서 Aroclor 1242, 1254, 1260 (50 ppm)을 구입(transform oil based)하여 각 단품 및 각 시료를 분취하여 일정한 비율로 혼합한 시료를 사용하였다.

또한, PCBs 전문분석기관인 A사의 시료를 분석대상에 포함시켜 실제시료에의 적합성을 확인 하였다.

### 2.2 시약 및 분석기기

모든 초자 기구는 헥산으로 세척 후 세제로 세척, 수돗물과 증류수로 행구고 120°C에서 12시간 이상 건조하고 실온에서 식힌 다음 메탄올, 아세톤, 헥산의 세척을 거쳐 사용하였으며, 메탄올, 아세톤, 헥산, 톨루엔, iso-octane 등의 용매와 황산은 잔류 농약급 또는 Cmos 등급의 시약을 사용하였고, 실리카겔, 무수황산

나트륨은 특급시약을 사용하였다.

PCB 동종체 물질 및 표준물질(Aroclor 1242, 1254, 1260), 내부표준물질(PCB-209)은 AccuStandard에서 구입하여 사용하였다. 전 처리된 시료는 Agilent사의 GC/ECD HP 6890으로 정량분석 하였다.

## 2.3 실험 방법 및 분석

### 2.3.1 공정시험기준

본 실험에서는 공정시험기준 상의 PCBs의 손실율이 크다고 알려진 알칼리 처리 과정을 거치지 않고 황산 추출 과정부터 진행하였으며, 다층 실리카겔 정제, 농축과정을 통하여 최종 약 0.7~0.8 mL까지 농축한 후 IS(TCMX) 100 ng을 넣은 후 정확히 1 mL로 하여 GC/ECD로 분석하였다.<sup>6,7)</sup>

### 2.3.2 신속분석방법

CRM시료 50 µL와 표준물질을 PCBs-189, 209 100 ng을 믹스튜브에 넣고 혼합한다. 혼합 후 라피오나 컬럼을 제조한 후 준비된 시료와 표준물질 혼합액을 라피오나 정제컬럼에 주입한다.

주입 시 튜브는 200 µL iso-octane으로 2회 세정 후 라피오나 정제컬럼 주위를 200 µL로 세정한다. 세정 후 정제컬럼을 라피오나의 열처리 장치에 넣어 80°C에서 35분간 열을 가한 후 상온의 정제컬럼 거치대에서 10분 간 식혀 준다.

그 후 라피오나 정제컬럼에 알루미늄아세틸레이트를 결합하고, 에어 펌프를 이용하여 4.5 mL의 헥산으로 세정한다. 세정한 후 다시 15.5 mL의 헥산을 용출시켜 바이알에 반소량 농축기로 약 1 mL로 농축한다.

알루미늄아세틸레이트는 다시 라피오나 정제컬럼과 분리하여 거꾸로 라피오나의 열처리 장치에 넣어 80°C에서 15분간 열을 가한다. 15분이 지난 후 열을 가하고 있는 상태에

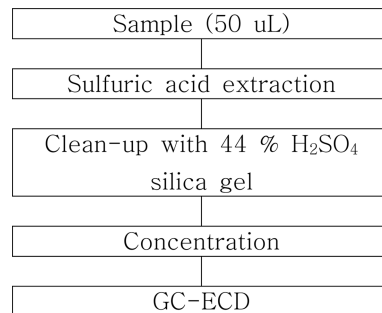


Fig. 1. Flow chart for Korea official method.

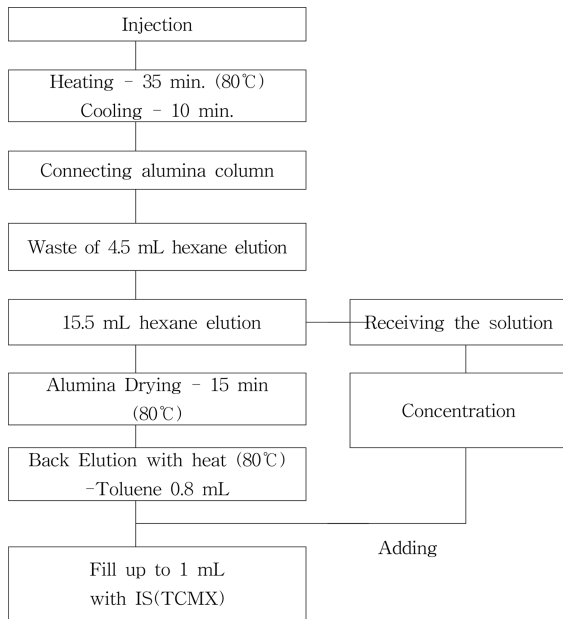


Fig. 2. Flow chart for Fast PCBs analysis.



Fig. 3. Rapiana for fast PCBs analysis.

800  $\mu$ L의 톨루엔을 용출시켜 농축한 헥산 용액과 혼합하여 최종 약 0.7~0.8 mL까지 농축한 후 IS(TCMX) 100 ng을 넣은 후 정확히 1 mL로 하여 GC/ECD로 분석하였다.<sup>8)</sup>

### 2.3.3 기기 분석

위의 방법으로 전처리가 끝난 시료는 GC/ECD로 혼합비를 산정한 후 피크 패턴법을 이용하는 정밀분석법을 사용하였다.<sup>9)</sup>

기기분석 조건은 Table 1과 같다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 방법검출한계

폐기물 공정시험방법 14항 C의 절연유 중의 PCBs 법에 따라 분석을 하였으며, 각 표준 물질 Aroclor 1242, 1254, 1260을 PCB-free transformer Oil에 0.05 mg/L 농도로 주입해 제조한 7개의 복수시료를 실제 시료분석방법과 동일하게 분석하여 얻어진 결과의 표준편차를 구하여 3.14를 곱한 값이다.

Table 2. Method detection limit for PCBs (mg/L)

구분	목적 농도 (mg/L)	평균 측정 농도 (mg/L)	표준 편차 (mg/L)	MDL (mg/L)
Aroclor 1242	0.05	0.048	0.0014	0.0044
Aroclor 1254	0.05	0.049	0.0012	0.0038
Aroclor 1260	0.05	0.049	0.0015	0.0047

Table 1. Analytical condition of GC/ECD

Part	Parameters	Setting value			
Injector	Injection Vol (mL)	1			
	Temp (°C)	270			
Inlet	Split	1:1			
	Split flow (mL/min)	1			
Column	Type	DB-5 (30m*250 $\mu$ m*0.25 $\mu$ m)			
	Carrier gas	N <sub>2</sub>			
	Flow (mL/min)	1			
Oven	Temp. Program	°C/min	Next °C	Hold(min)	Run time
		10	100	0	
		4	200	5	15
		PR	280	1	36
Detector	Temp (°C)	310			
	N <sub>2</sub> -Make-up flow (mL/min)	60			

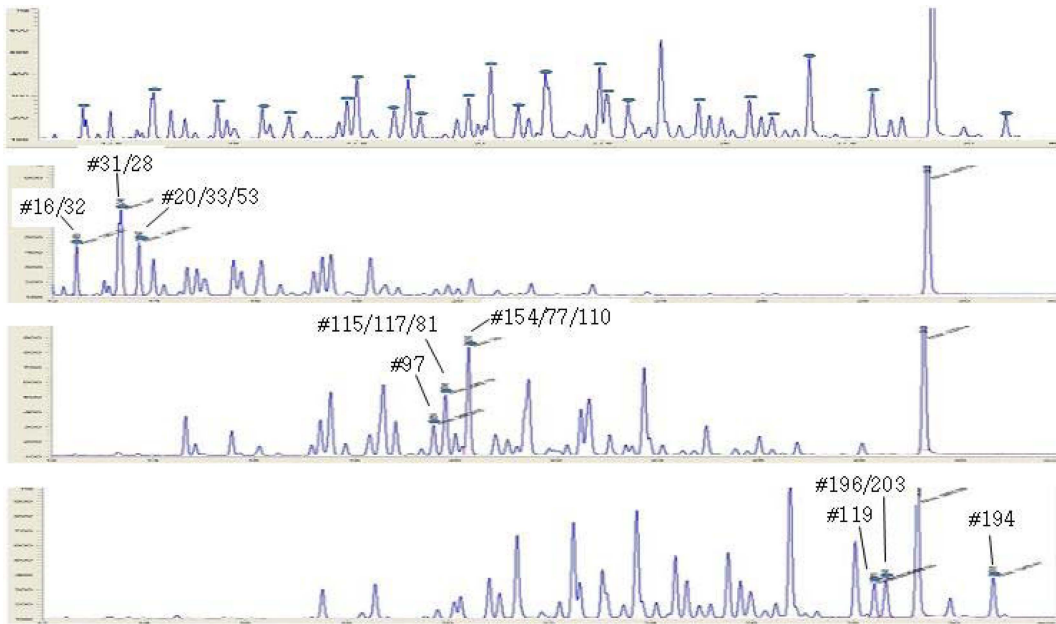


Fig. 4. Index peak of the Aroclor commercial product for mixed ratio confirmation.

3.2 검정곡선 작성

시료용액 중의 PCBs 피크패턴을 확인한 다음 해당 PCBs의 3개 농도범위 이상의 표준용액을 조제한 후 크로마토그램을 작성하고 PCBs 표준용액의 크로마토그램 중 PCBs피크의 농도와 면적의 관계를 구한다. 검정곡선의 상관계수(R<sup>2</sup>)는 0.98 이상으로 한다.

각 단품의 고유한 성질을 갖고 있는 index peak를 선정한 뒤 시료의 혼합비를 산정하여 혼합비를 고려한 시료 개별 검정곡선을 작성하여 농도 값을 정량하였다.

각 시료에 대한 혼합비는 Table 3와 같다.

3.3 각 분석 방법 PCBs 농도 비교

검정곡선을 바탕으로 가장 큰 index peak 25% 이

Table 3. Mixing ratio for each sample

I D	Sample description	Mixing ratio	Manufacturer
Sample 1	Aroclor 1242	-	AccuStandard
Sample 2	Aroclor 1254	-	AccuStandard
Sample 3	Aroclor 1260	-	AccuStandard
Sample 4	Aroclor Mixture	1:1:1	AccuStandard
Sample 5	Aroclor Mixture	2:1:3	AccuStandard
Sample 6	Aroclor Mixture	1:2:2	AccuStandard
Sample 7	Sample A	1:1:1	-
Sample 8	Sample B	0:1:1	-

상 되는 피크와 IUPAC 13종을<sup>10)</sup> 이용한 피크 패턴법을 이용을 하여 정량을 하였으며, Fig. 5는 Sample 4 (1:1:1)에 대한 각 분석방법에 대한 PCBs 정량 피크를 나타낸 것으로 피크 패턴이 유사한 것을 알 수 있다.

$$\text{Conc.} = \frac{A_s D}{CF V_i W_s} * RF \tag{1}$$

여기서,

A<sub>s</sub>: 시료 중 PCBs의 면적

D: 시료 최종 농축량(μL)

CF: 표준물질 검정곡선에서 계산된 평균보정계수(A<sub>s</sub>/μg)

$$CF_i = \frac{\sum_{j=1}^n A_{i,j} \cdot C_{i,j}}{\sum_{j=1}^n V_j \cdot C_{i,j}} \cdot D^{-1} \cdot E \text{ (ng)}$$

V<sub>i</sub>: 주입 시료량(μL)

W<sub>s</sub>: 사용된 시료량(mL)

RF: Internal standard 보정계수

각 시료에 대한 정량은 식 (1)에 따라 계산하였으며 각 시료 별 농도 값은 Table 4과 같다.

각 시료에 대한 Rapina에 의한 분석 결과가 대체적으로 공정시험기준을 따라 분석한 결과보다 약간 낮은 경향을 보여주고 있지만 두 분석 방법의 편차는 5~17%로 크지 않는 것으로 나타났다.

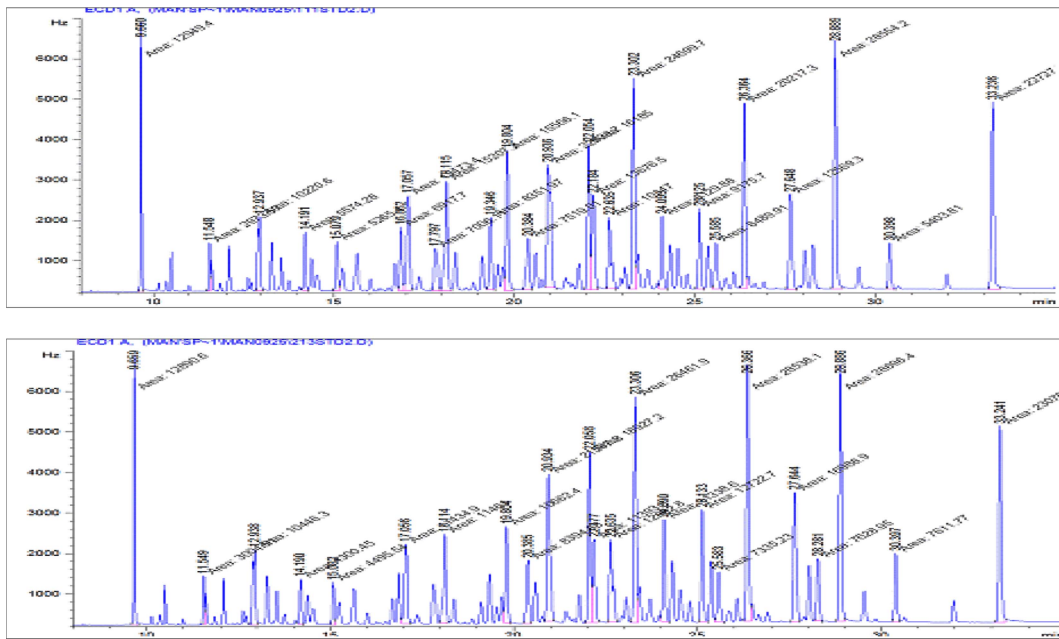


Fig. 5. PCBs pattern comparison of Sample 4 (Korea official method, Rapiana).

Table 4. The results of GC/ECD analysis for PCBs (mg/L)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7	Sample 8
Korea official method	50.86	51.74	49.60	53.23	51.44	46.01	20.38	2.80
Rapiana	48.50	46.14	40.83	45.42	48.11	41.84	18.50	2.65

Table 5. Recovery of PCBs-209 (%)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7	Sample 8
Korea official method	114.42	103.96	110.34	115.83	119.99	95.81	115.83	95.22
Rapiana	82.89	94.80	82.63	86.46	91.76	86.55	94.46	93.87

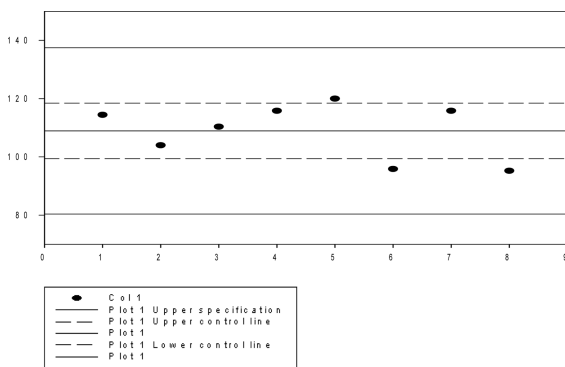


Fig. 6. Control Chart for Korean official method.

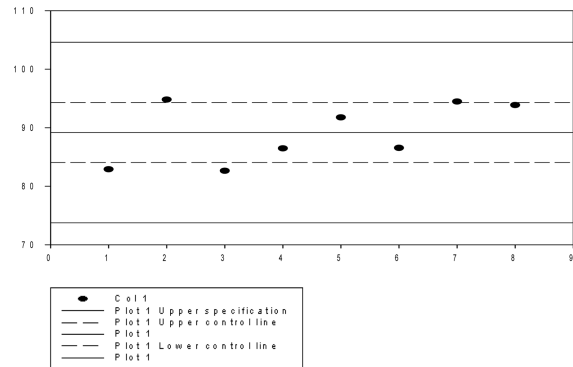


Fig. 7. Control Chart for Rapiana

3.4 회수율

분석방법 상의 효율을 측정하기 위하여 PCBs-209 100 ng 주입한 것을 GC/ECD로 분석하였다. 최종 회

수율은 75%~120% 이내의 범위를 만족해야 한다.

$$\text{회수율(\%)} = (\text{검출된 농도/주입한 농도}) * 100$$

공정시험기준에 관한 회수율은 95~119%의 회수율을 보이고 있으며, 신속분석방법을 이용한 회수율은 82~94%로 모두 회수율 범위에 만족하는 것으로 나타났다.

석시각을 7배 정도 단축시키고 용매 사용량을 15배 적게 사용하며 분석에 필요한 인력을 현저히 줄일 수 있는 방법으로 실험자의 건강상의 위해도 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

2가지 분석방법을 통한 PCBs 분석을 해 본 결과 공정시험기준과 신속분석방법의 농도 편차는 크지 않았으며 신속분석방법에서 대부분 회수율과 재현성이 기존의 공정시험기준보다 좋게 나타났다.

- 신속분석법의 Aroclor 1242, 1254 및 1260에 대한 방법검출한계는 모두 0.005 mg/L 이하로 양호한 결과를 나타냈다.

- 각 시료에 대한 Rapina에 의한 분석 결과가 대체적으로 공정시험기준을 따라 분석한 결과보다 약간 낮은 경향을 보여주고 있지만 두 분석 방법의 편차는 5~17%로 크지 않는 것으로 나타났다.

- 공정시험기준에 관한 회수율은 95~119%의 회수율을 보이고 있으며, 신속분석방법을 이용한 회수율은 82~94%로 모두 회수율 범위에 만족하는 것으로 나타났다. 이는 기존 공정시험기준과 신속분석방법의 농도가 동일하며 적절한 회수율을 얻은 것을 보여준다.

이외에도 신속분석방법은 기존 공정시험기준보다 분

#### 참고문헌

1. 서용찬, 김기동, 한국환경분석학회지, 2007, 제10권 (제2호) 78~82.
2. 김교근, 손기향, 한국환경분석학회지, 2002, 제5권 (제2호) 79~87.
3. 임영옥 외, 한국환경독성학회, 2008, 제23권 (제1호) 53~62.
4. 이청수 외, 한국환경독성학회, 2006, 춘계학술대회논문집 127-128.
5. 유연표 외, 한국환경분석학회, 2009, 추계학술대회 심포지움 자료.
6. 환경부, 폐기물 공정시험기준, 2007.
7. 국립환경과학원, 폐기물 측정분석 전문기관의 인정 업무편람, 2008.
8. Takahashi T, Honda K, Organohalogen Compounds, 2007, 69, 489-492.
9. Dean Road, The Troubleshooting and Maintenance Guide for Gas Chromatographers, 4th Ed. 2007, Wiley-VCH.
10. IEC 61619, Insulating Liquids - Contamination by Polychlorinated Biphenyls (PCBs) - Method of Determination by Capillary Column Gas Chromatography, 1997, IEC.