한국환경분석학회지 제14권 (제2호) 69~75, 2011
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

저농도 Polychlorinated biphenyls(PCBs) 함유 변압기의 고상폐기물 PCBs 함량 분석

김해주 · 이행석[1] · 신정화 · 서정주†
한국기초과학지원연구원, [1](주)신재생에너지

Analysis of PCBs in Solid Wastes on Low Contaminated PCBs Pole Mounted Transformer

Hae-Joo Kim, Haeng-Seog Lee[1], Jeoung-Hwa Shin, and Jungju Seo†
Seoul Center, Korea Basic Science Institute, Seoul 136-713, Korea
[1]New & Renewable Energy Company

Received May 4, 2011/Accepted June 2, 2011

The major emission source of PCBs in environment is PCBs transformer. To fine out residual PCBs concentration of reusable solid wastes on 2~50 ppm low contaminated PCBs pole mounted transformer after dismantling, the correlation of PCBs concentration between transformer oil and solid wastes after one day natural drop was investigated. As a one of flat solid waste, silicon steel sheet, except for the samples of insulating oil lower than 16 ppm, all silicon steel sheet samples were found to be exceeding the standard in comparison to the current regulatory standard of PCBs-containing solid wastes 0.04 μg/100cm^2 by wipe test. The PCBs concentration range of tank case was 0.0156~5.8262 μg/100cm^2, and more than 8.5 ppm PCBs transformer were showed higher residual concentration compared to regulatory standard of PCBs-containing solid wastes 0.04 μg/100cm^2. Except for varnished wire, most of amorphous solid wastes such as copper wire, bushing and iron core/bolt in transformer were detected below 0.4 μg/g. The PCBs concentration range of varnished wire was 0.005~0.2120 μg/g, and more than 8 ppm PCBs transformer were showed higher residual concentration compared to regulatory standard of PCBs-containing solid wastes 0.4 μg/g.

Key words: PCBs, Solid waste, GC/ECD

1. 서 론

현대산업이 발달하고 인구가 증가함에 따라 약 1,900만종의 화학 물질이 존재하고 있으며, 산업 및 생활에 사용되어져 오고 있다. 그러나 일부 화합물들은 인체독성 및 환경오염문제 등의 악영향이 야기되어 사용이 중단되었으며, 이러한 유해화학물질 중 대표적인 사례가 폴리염화비페닐류(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)이다[1)].

PCBs는 1929년 미국에서 처음 상업적으로 생산된 Clophen, Phenoclor, Kenachlor 등으로 전 세계에서 130만톤이 생산되어 변압기, 축전지의 윤활유, 가소제, 도료, 복사지 등 다양한 용도로 사용되어 왔다[2-6)]. 이러한 PCB는 독성이 강하고 환경 중에서 잘 분해되지 않고 잔류하여 생물농축 되는 것이 밝혀져 세계 각국은 PCBs의 생산과 사용을 금지하고 PCBs 사용현황, 환경오염실태조사 및 PCBs 함유제품의 처리대책을 강구하기 시작하였으며, 우리나라에서도 '79년 전기사업법에 의해 PCBs 사용이 제한되기 시작한 이후 잔류성유기오염물질(Persistent organic pollutants, POPs) 물질의 국제적 관리 동향에 대응하기 위해 2004년 5월에 스톡홀름협약이 발효되면서 POPs의 근절을 위한 이행 사

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-2-920-0791, Fax: 82-(0)2-920-0789, E-mail: jjseo@kbsi.re.kr

항을 제시함에 따라 2007년 1월에 잔류성 유기오염물질 관리법을 제정하고 2008년부터 본격적인 PCBs 근절 대책을 시행하고 있다[7].

현행 잔류성유기오염물질관리법에서는 PCBs 함유 고상폐기물을 비함침성 및 함침성 폐기물로 구분하며 비함침성폐기물에 대해서는 최종 세정액의 PCBs 함유량 0.003 mg/L 미만 처리기준을 정하고 있다. 또한 보완된 폐기물 공정시험방법은 고상폐기물 종류별 표면채취법, 부재시험방법 등의 함유량 시험방법과 비교 검토하여 PCBs 함유 고상폐기물의 시험방법을 마련하고 있다.

현재 각국의 폐기물 중 PCBs의 농도 기준치는 그 범위가 우리나라를 포함하여 2 ppm에서 50 ppm의 규제치를 제시하고 있으며, 처리 후의 관리 목표치는 일본이 0.5 ppm으로 가장 엄격한 기준을 적용하고 있는 반면 미국을 비롯한 각국에서는 50 ppm의 관리 목표치를 제시 하고 있어 국가마다 PCBs에 대한 대처 시각이 현저히 다름을 알 수 있다.

국내에서는 2 ppm 이상 절연유를 함유하였던 변압기 본체는 폐기되어 세정 후 재활용되고 있다. 따라서 우리나라의 기준치인 2 ppm과 미국을 비롯한 각국에서의 절연유 기준치인 50 ppm 사이의 변압기의 부재들이 실제 세정 전에 어떤 농도로 분포하는지를 실증해보고자 하였다. 최근 PCBs 오염 유입식 전력기기의 절연유를 효율적으로 제거 시 본체 잔류 PCBs 양이 상당히 감소된다는 연구결과가[8] 제시된 바 있고, 또한 효율적으로 절연유를 발유한 후, 금속류에 부착되어 있는 미량의 PCBs 함유 절연유의 오염을 처리하기 위한 세정공정은 세정효과에 비하여 세정액에 의한 2차오염이 더 우려되는 등 환경적 악영향을 미칠 수 있음이 시사되고 있다.

미량의 PCBs 오염을 제거하기 위한 세정공정은 세정효과에 비하여 세정액에 의한 2차오염을 야기할 수 있을 뿐 아니라 저농도 변압기에 과한 세정 및 처리로 경제적, 시간적 낭비를 초래할 수 있다. 저농도 변압기는 오염된 PCBs 절연유를 제거만으로도 약 85% 의 PCBs 제거효과가 있으므로 화학처리 방법이 아니고 자연낙하 방법만으로 재활용 가능한 금속폐기물의 잔류 PCBs 농도를 알아보고자 하였다. 또한 현 PCBs 함유 폐기물에 대한 규제기준을 만족할 수 있는 오염 변압기 농도 범위를 실증실험을 통하여 검토하여 자연낙하에 의해 유효하게 처리되는 미량 PCBs 오염변압기의 효율적인 재활용 범위를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 변압기 선정 및 절연유 제거

PCBs 농도 2~50 ppm 사이의 변압기를 5 ppm 단위로 10개 구간으로 구분하여 총 100대의 20~150 KVA의 PCBs 함유 주상변압기를 선정하였다. 고농도보다는 자연낙하에 의해 처리가 가능한 저농도에서의 결과가 보다 더 중요하므로 15 ppm 이하의 변압기를 56대 선택하였다.

처리 방법은 1차 절연유 발유, 2차 펌프를 이용한 절연유 발유 후 코어를 개봉하여 절단 및 해체 후에 1일 동안 해체된 각 코어부분을 각각 분리하여 자연 낙하시켜서 절연유를 가능한 제거하였다. 주상 변압각 부분의 구조는 Fig. 1과 같다.

자연낙하 전후로 부분별로 무게측정을 한 후 시료를 채취하여 분석하였고 그 후 지정처리업체에서 세정 처리하였다.

2.2 시료채취

PCBs 함유 변압기의 PCBs 농도 2~50 ppm 사이의 변압기 100대를 자연낙하처리법으로 처리 후 변압기 내 각종 부재들을 채취하여 분석하였다. 변압기 내 고상폐기물들은 함침성과 비함침성 폐기물로 구분하고, 비함침성 폐기물은 평면형부재(규소강판, 케이스)와 비평면부재(에나멜선, 각선, 부싱, 철심/볼트)로 나눠 균일하게 채취하였다.

단위 면적계산이 용이한 변압기의 외관, 규소강판 등의 평면형부재는 가로 × 세로 10 × 10 cm의 크기 헥산으로 표면을 닦아내어 100 cm^2당 PCBs 함유량으로 제

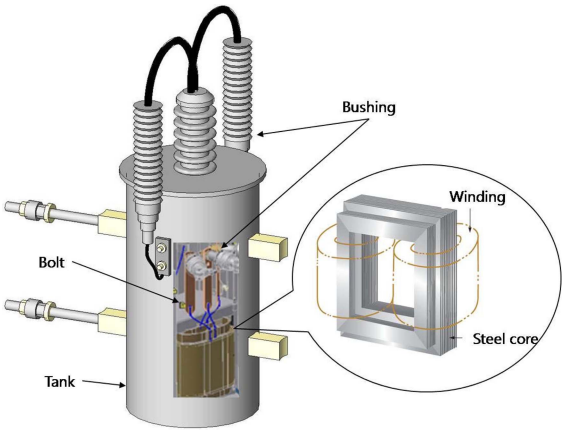

Fig. 1. Structure of pole mounted transformer.

시하는 표면채취방법을 이용하였다. 결과의 균질화를 위해 비함침성 부재 중 금속용기 등 평면형 고상폐기물은 500 cm^2(기준의 다섯 배 채취)에 해당하는 면적을 용매로 미리 세척한 유리솜 등으로 닦아내는 표면채취법으로 시료를 채취하여 갈색병에 이송하여 속실렛 추출하여 폐기물공정시험방법 14항 B에 따라 분석하여 μg/100cm^2의 단위로 결과를 제시하였다.

구리선 등의 표면적 계산이 어려운 비정형의 비평면 부재는 1 cm^2로 잘라 kg당 PCBs 함유량을 제시하는 부재채취법을 이용하여 분석결과를 검토하였다. 구리선은 1 cm^2 이하로 잘게 잘라 폐기물공정시험법 제2항 시료의 조제방법의 구획법에 따라 500 g(기준의 다섯 배 채취)의 시료를 만들어 분석용 시료로 하였다. 변압기 부재 폐기물을 가로 × 세로 1 cm 이하로 잘게 나눈 다음 속실렛 추출 또는 초음파추출을 하여 각 부재의 무게당 PCBs의 함유량을 측정하여 mg/kg 의 단위로 결과를 제시하였다.

고상폐기물 부분별 시료채취 내용을 Fig. 2와 Table 1에 나타내었다.

2.2 시약

모든 분석에 사용된 유기용매와 시약은 잔류분석용 특급을 이용하였다. 유기용매는 n-hexane, methanol (J.T. Baker, U.S.A), sodium sulfate, silicagel(GL Science, Japan), nonane(Sigma Aldrich, U.S.A)을 사용하였다.

표준물질은 PCBs 표준제품인 Aroclor 1242, Aroclor 1254, Aroclor 1260(ULTRA SCIENTIFIC, USA) 100 ug/mL을 구입하여 n-hexane으로 용해하여 농도별로 희석 사용하였다.

2.3 분석방법

분석방법은 폐기물공정시험방법[9-10]에 따라 시료 채취 및 분석하였으며, 일정량의 절연유를 취해 황산처리

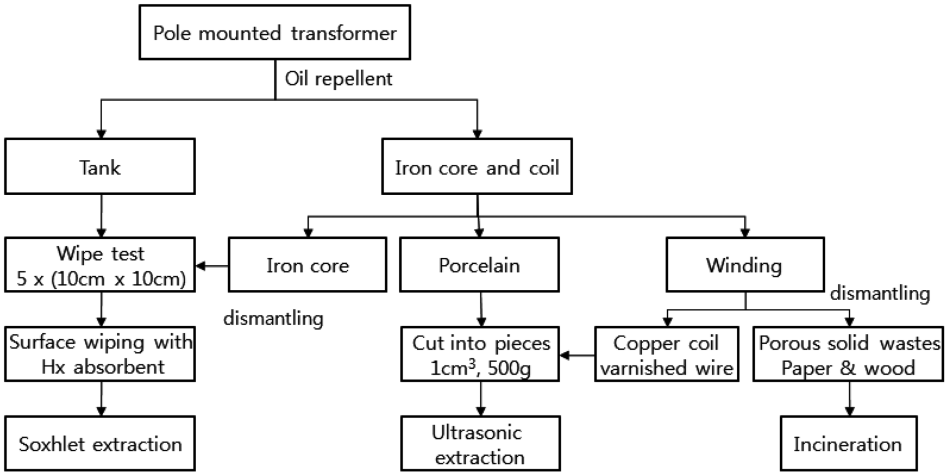

Fig. 2. Solid wastes sampling method of PCBs transformer.

Table 1. Sampling status of PCBs containing solid wastes

PCBs transformers (ppm)	solid wastes						
	transformer oil	copper wire	varnished copper wire	bushing	iron core /bolt	iron sheet	tank
	N						
1~10	37	37	37	37	37	37	37
11~20	29	29	29	29	29	29	29
21~30	20	20	20	20	20	20	20
31~40	7	7	7	7	7	7	7
41~50	7	7	7	7	7	7	7
Total	100	100	100	100	100	100	100

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

GC/ECD	Model	Agilent GC-6890N
	Injector	250°C, 1 μL split ratio = 3 : 1
	Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm film : thickness)
	Carrier gas	He, 1.5 mL/min
	Oven	100°C (2 min) - 15°C/min - 160°C - 5°C/min - 270°C (10 min)
	ECD	300°C, N_2 gas (flow:60 mL/min)

및 정제과정을 거친 후, 가스크로마토그래프/전자포획 검출기(GC/ECD)로 분석하였으며, 분석된 PCBs의 확인 및 정량은 Aroclor 표준물질의 피크패턴법에 의해 수행하였다.

Table 2에 기기 분석조건을 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

자연 낙하 처리방법으로 처리된 PCBs 함유 변압기 내 고상폐기물의 종류에 따라 평면형 부재의 경우 표면채취법-함량시험방법, 비평면형 부재는 부재채취법-함량시험방법을 적용하여 분석하였다. 고온소각처리를 해야 하는 함침성 폐기물을 제외하고 재활용이 가능한 비함침성 폐기물의 자연낙하에 의한 처리후 기준 적용성을 살펴보았다.

처음 선택한 변압기는 간편 분석법에 의해 표지된 PCBs 농도로 실제 절연유의 PCBs 농도와 비함침성부재의 처리 후 제한농도와의 실질적인 관계를 알기위해 전체 절연유를 정밀분석법으로 다시 측정하여 변압기 농도로 하였다.

3.1 평면형 부재의 농도분포

PCBs 함유 변압기 내 부재에서 비함침성 평면형 부재인 규소강판과 케이스는 표면채취법을 통하여 측정하였으며, 시료별 각 100개를 채취한 분석결과를 Table 3에 정리하여 나타내었다.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 표면채취법으로 채취한 시료의 경우 변압기 중의 절연유 농도에 따라 고상 폐기물 중 평면형 부재인 규소강판의 경우 0.016~0.7704 μg/100cm^{2}의 농도범위로 검출되었다. 변압기의 절연유 농도가 16 ppm까지는 규소강판에서 처리 후 기준치인 0.4 μg/100cm^2 이하의 표면농도를 보였다. 안전한 농도를 규제치의 80%인 0.32 μg/100cm^{2}로 보았을 때, 해체 후 하루 동안의 자연낙하를 통하여 제거될 수 있는 PCBs 함유 변압기의 농도는 약 12 ppm 정도이다.

또한 평면형 부재 중 하나인 케이스의 경우 0.0156~5.8262 μg/100cm^2 의 농도범위로 검출되었으며, 우리

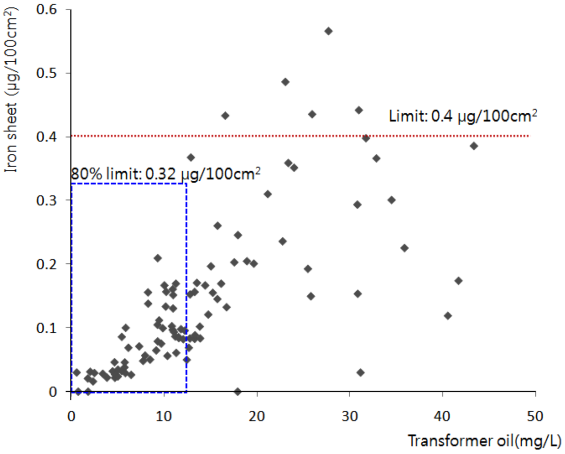

Fig. 3. Correlation between PCBs concentration in iron sheet and PCBs transformer after dismantling.

Table 3. PCBs concentration of transformer oil and flat solid wastes in transformer.

PCBs transformer (ppm)	transformer oil (mg/L)			iron sheet (μg/100cm^2)			tank (μg/100cm^2)		
	min	max	average	min	max	average	min	max	average
1~10	0.7454	12.7808	7.9623	0.0160	0.1517	0.0667	0.0455	1.2425	0.2165
11~20	1.8141	32.8781	14.1996	0.0829	0.4357	0.1902	0.0386	2.5840	0.7048
21~30	ND	40.5764	16.6560	0.0184	0.5663	0.1741	0.0156	4.1071	2.6775
31~40	2.0351	41.7245	23.9384	0.0293	0.3591	0.1433	0.0309	1.7398	0.6261
41~50	4.4549	43.3863	28.3843	0.0320	0.2984	0.4421	0.0316	5.8262	2.6775

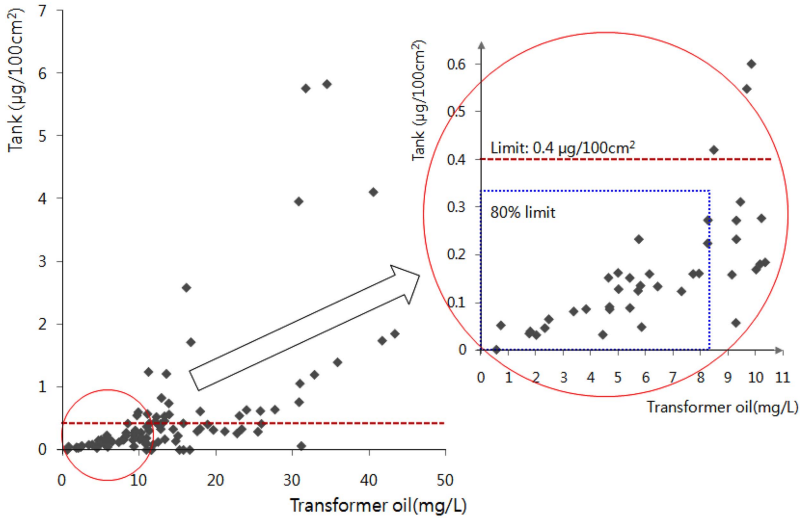

Fig. 4. Correlation between PCBs concentration in tank and PCBs transformer after dismantling.

나라의 평면형 부재의 표면채취법의 규제기준치인 0.4 μg/100cm^{2}를 초과하는 변압기는 Fig. 4와 같이 8.5 ppm 부터로 규소강판보다 높은 PCBs 농도를 보였다. 케이스역시 규제치의 80%를 안전한 선으로 보았을 때, 해체 후 하루 동안의 자연낙하를 통하여 제거될 수 있는 PCBs 함유 변압기의 농도는 약 8 ppm 정도이다.

평면형 부재의 규제기준인 0.4 μg/100cm^{2}를 적용할 경우 규소강판은 16.1 ppm로 검출된 PCBs 변압기까지 그 이하 값을 보였고 케이스는 8.5 ppm로 검출된 PCBs 함유 변압기까지 자연낙하에 의해 평면형 부재의 규제기준 이하의 농도에 도달할 수 있었다.

절연유를 담고 있는 탱크인 케이스의 경우 전체에서 활용되는 재활용부분이 많으나 그만큼 PCBs 절연유가 많이 남아있고, 용기내부의 부식방지를 위한 우레탄 도장과 절연유 찌꺼기 등에 흡착되거나, 충분하지 않은 절연유 제거작업등의 영향으로 규소강판보다 표면중의 PCBs 농도가 높았다.

자연낙하 처리 후 평면형부재 용기에 대한 처리기준을 만족하는 PCBs 기준치에 대해 살펴보면, 절연유 정밀분석법과 비교 시 8 ppm 이하의 경우가 0.4 μg/100 cm^2 기준치에 만족하는 결과를 나타냈다.

3.2 비평면 부재의 농도분포

표면 채취법을 통하여 표면적 산정이 용이한 평면 부재와 달리 가는 동선과 같이 형태가 잘게 잘려지거나 가루 등의 처리 전 형태를 유지하기 힘든 부재들은 가로 × 세로 1 cm 이하로 잘게 나눈 다음 초음파 추출을 하여 각 부재의 무게당 PCBs 함유량을 측정하는 부재채취법을 이용하여 분석하였다. 분석된 결과를 Table 4에 나타내었다.

PCBs 오염절연유와의 접촉이 적고 표면적이 적은 세라믹소재의 부싱은 자연낙하 후 하루 지났을 때 부재채취법으로 측정 시 0.0003~0.0245 μg/g의 농도 분포를 보였다. 50 ppm 이하의 저농도 PCBs 오염 변압기의 경우 세라믹소재의 부싱은 하루 동안의 자연낙하만으로도 비평면형 부재기준인 0.04 μg/g를 초과하지 않는다.

PCBs 오염절연유와 접촉표면적이 매우 적은 철심/볼트류도 자연낙하 후 하루 지났을 때 부재채취법으로 측정 시 0.0007~0.0296 μg/g의 농도 분포로 Fig. 5와 같이 세라믹 재료들과 비슷한 농도분포를 보인다. 50 ppm 이하의 저농도 PCBs 오염 변압기의 경우 철심/볼트류는 하루 동안의 자연낙하만으로도 비평면형 부재기준인 0.04 μg/g를 초과하지 않았다.

에나멜 처리가 되지 않은 구리선의 경우 자연낙하 후 하루 지났을 때, 부재채취법으로 측정 시 0.0002~0.0313 μg/g의 농도로 최고 43 ppm의 PCBs 변압기도 0.04 μg/g를 넘지 않았다. 따라서 자체의 밀도가 높은 비평형부재중 철심, 볼트류, 세라믹 부싱, 에나멜 처리되지 않은 구리선 등은 PCBs 절연유의 제거만으로도 저농도 PCBs 함유 변압기는 비평형부재처리기준을 만족하는 것을 관찰할 수 있었다.

고상폐기물 중 비평면형 부재인 에나멜선의 경우 0.0005~0.2120 μg/g로 나타났으며, Fig. 6을 살펴보면

Table 4. PCBs concentration of transformer oil and amorphous solid wastes in transformer

PCBs pole mounted transformer (ppm)		1~10	11~20	21~30	31~40	41~50
transformer oil (mg/L)	min	0.7454	1.8141	ND	2.0351	4.4549
	max	12.7808	32.8781	40.5764	41.7245	43.3863
	average	7.9623	14.1996	16.6560	23.9384	28.3843
copper wire (μg/g)	min	0.0003	0.0012	0.0002	0.0007	0.0008
	max	0.0199	0.0304	0.0231	0.0153	0.0313
	average	0.0030	0.0067	0.0063	0.0059	0.0169
varnished wire (μg/g)	min	0.0005	0.0075	0.0020	0.0025	0.0039
	max	0.0604	0.2120	0.1345	0.1429	0.1665
	average	0.0147	0.0411	0.0474	0.0527	0.0754
bushing (μg/g)	min	0.0003	0.0026	0.0005	0.0007	0.0010
	max	0.0058	0.0119	0.0062	0.0077	0.0245
	average	0.0014	0.0056	0.0031	0.0030	0.0165
iron core/bolt (μg/g)	min	0.0007	0.0012	0.0010	0.0008	0.0010
	max	0.0227	0.0285	0.0189	0.0216	0.0296
	average	0.0058	0.0088	0.0083	0.0088	0.0222

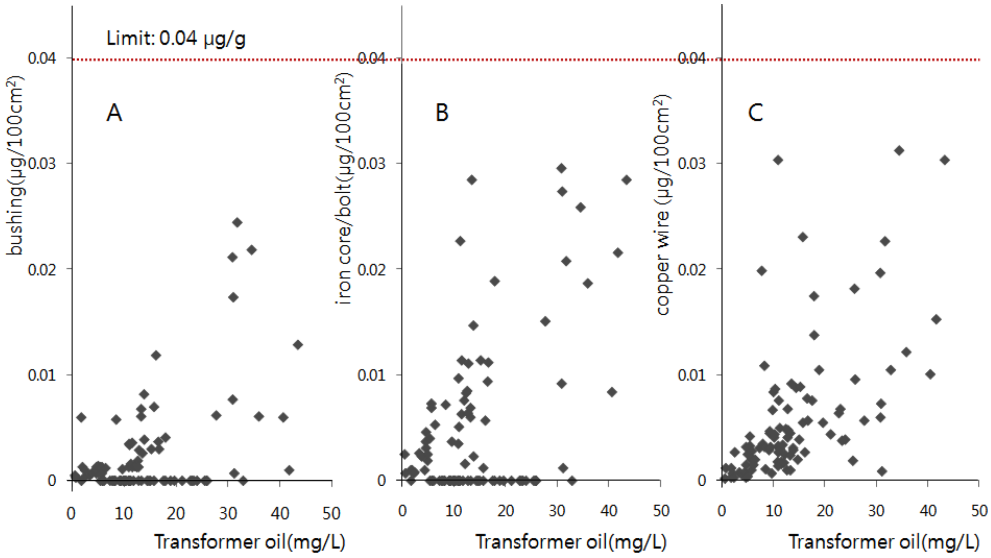

Fig. 5. Correlation between PCBs concentration of amorphous solid wastes and PCBs transformer after dismantling A: bushing, B: iron core/bolt, C: copper wire.

절연유 8 ppm 이상의 시료들에서 국내 고상폐기물 비평면형 부재 기준치인 0.04 μg/g를 대부분 초과하는 것으로 나타났다. 안전한 농도를 규제치의 80%인 0.032 μg/g으로 보았을 때 해체 후 하루 동안의 자연낙하를 통하여 제거될 수 있는 PCBs 함유 변압기는 약 7.5 ppm 정도이다.

에나멜선은 절연을 위해 에나멜을 얇은 구리선표면에 코팅한 것으로 절연유에 노출되는 표면적이 넓고 흡착 등에 의해 에나멜 안에 PCBs가 함침되어 있을 가능성이 많으므로 단순히 표면에 있는 절연유 오일의 제거만으로는 PCBs 제거가 불가능하고 따라서 비평면형 부재중에 가장 PCBs 농도가 높다. 이렇게 에나멜 및 페인트칠이 되어있는 부재는 금속성부재라 하더라도 자연낙하에 의한 PCBs 제거가 매우 어려우므로 세정 등의 화학적 처리에 의해서만 PCBs 제거가 가능하다.

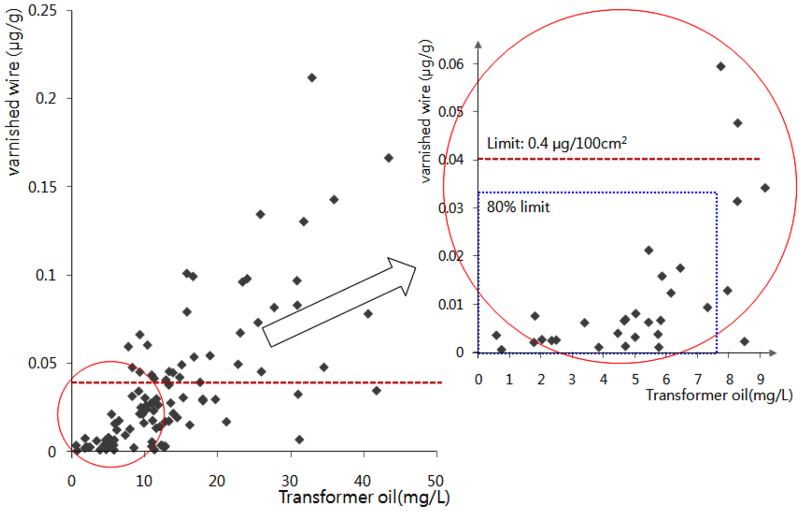

Fig. 6. Correlation between PCBs concentration in varnished wire and PCBs transformer after dismantling.

4. 결 론

전 세계적으로 관심을 받는 PCBs의 효율적인 관리와 환경친화적 처리를 위해 PCBs 최대 배출원 중 하나인 변압기를 대상으로 자연낙하식방법을 통해 처리한 후 변압기 내 절연유 및 각종 고상폐기물의 PCBs 오염농도분포를 알아보았다.

자연낙하 처리 후 평면형부재 용기에 대한 처리기준을 만족하는 PCBs 기준치에 대해 살펴보면, 절연유 정밀분석법과 비교시 8 ppm 이하의 경우가 0.4 μg/100 cm^2 기준치에 만족하는 결과를 나타냈다. 분석된 고상폐기물의 PCBs 농도를 국내 고상 폐기물 기준치에 비교해 본 결과, 비평면형 부재의 경우 7.5 ppm 이상 PCBs 변압기에서 에나멜선은 대부분 시료에서 국내 기준치를 초과하였으며, 다른 부재들에서는 기준치를 초과하지 않는 것으로 나타났다. 그 외 다른 평면형부재 또는 비평면형 부재에 대한 처리기준을 만족하는 PCBs 기준치는 10 ppm 이하에서 각각의 기준치에 만족하는 결과를 나타냈다.

따라서 PCBs 오염 절연유의 기준치인 2 ppm에 대한 고상폐기물에 대한 처리 후 기준치는 잘 적용된 것으로 확인되었으며, 약 7 ppm 이하의 낮은 절연유 농도에서 절연유 제거와 자연낙하만으로 재활용을 적용하기위해서는 더 많은 변압기를 대상으로 하는 폭 넓은 실증 실험이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 PCBs 연구사업과 한국기초과학지원연구원 T30750 과제로 진행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. UNEP, 'Regionally based assessment of persistent toxic substances', Global Report 2003, 220, UNEP-Chemicals Geneve Switzerland, 2003.
2. T.Takasuga, K. Senthilkumar, K. Shiozaki and S.I. Sakai *Chemosphere*, **62**, 469-484 (2006).
3. Y. Masuda, The Yusho rice oil poisoning incident. In: A. Schecter, Editor, *Dioxins and health*, Plenum Press, New York, USA, PP. 633-659 (1994).
4. Y. Yao, T. Takasuga, S. Masunaga and J. Nakanishi, *Chemosphere*, **46**, 1461-1469 (2002).
5. R. j. Fensterheim, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **18**, 181-201 (1993)
6. F. Wania and D. Mackay, *Environ Sci Technol.*, **30**(9), 390A-396A(1996)
7. 환경부, '잔류성유기오염물질관리법', 2008
8. 환경부, '폐변압기 및 콘덴서 안전관리 체계 연구', 2007.
9. 환경부, '폐기물공정시험기준법', 2010
10. 박진수, 강영렬, 송기봉, 전태완, 전진원, 신선경, 정광용 *Analytical Science & Technology*, **22**. 471-479 (2009)