

## 카트리지 전처리를 이용한 절연유 중 PCBs 동족체의 정확도 평가

임태숙 · 정인영 · 김지인 · 고상호 · 이원석<sup>†</sup>

국립환경과학원 환경측정분석센터

### Accuracy Assessment of PCBs in Transformer Oil using the Simple Cartridge Pretreatment Method

Tae-sook Lim, In-young Chung, Ji-in Kim, Sang-ho Go, and Won-seok Lee<sup>†</sup>

Environmental Measurement & Analysis Center, National Institute of Environmental Research Environmental,  
Research Complex, Incheon 404-708, Korea

Received May 31, 2013/Revised June 18, 2013/Accepted July 1, 2013

The purpose of this study was to evaluate the resolution and accuracy of PCBs in the transformer oil using simple cartridge pretreatment method. Also, purification ability of PCB free oils was investigated. The average recovery rate of 142 PCB congeners was 82.2%. And, average recovery rate and relative standard deviation (%RSD) of tri- to hepta- chlorinated biphenyl congener were 94.3% and below 18.5%, respectively. Average recovery of IUPAC No. 189, the surrogate for this method were 99.9%. Also, the recovery rate of 10 dioxin-like PCB congeners was 93.4%. In addition, this simple cartridge pretreatment method showed high purifying ability of interferences in PCB free oils. The recovery rate and %RSD of 39 PCB congeners in 7 PCB free oil were 85.3% and 5.3%. Further, recovery rate and %RSD of tri- to hepta- chlorinated biphenyl congener were 97.2% and 4.8%, respectively. Simple cartridge pretreatment method in this study showed high accuracy.

**Key words:** Transformer oil, PCBs, Homologue, Rapid analysis method, Dioxin like-PCBs, Recovery rate

### 1. 서 론

폴리염화비페닐류(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)는 환경오염물질 가운데 인체와 생태계에 영향이 우려되고 있는 물질로 잔류성, 생물농축성, 장거리 이동성의 특성을 가진 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs) 중 대표적 물질이다.<sup>1)</sup> PCBs는 두 개의 벤젠고리가 연결된 비페닐( $C_6H_5-C_6H_5$ )의 10개의 수소원자 중 1~10개가 염소로 치환되어 있는 형태를 말하며(Fig. 1), 치환된 위치와 치환된 염소수에 따라 209개의 이성체가 존재한다. 또한, 1개만 치환된 모노클로로비페닐(Mono-CB)부터 10개가 치환된 데카클로로비페닐(Deca-CB)의 동족체가 존재한다. PCBs는 염소가 치환된 위치에 따라 물리화학적 성질이 다르게 나

타하는데, PCBs 함유 폐기물의 친환경적 처리 후 완료 평가 및 환경매질의 오염원 관리 등을 위해서 PCBs 이성체의 분석이 필요하다. 또한, PCBs 중 일부는 독성 등량(TEQ)으로 규제되고 있는데 독성평가라는 관점에서 이러한 Dioxin-like PCBs를 이성체에 대해서 개별적으로 정량하는 것이 요구되고 있다.<sup>2)</sup> 또한, PCBs의 환경 거동 해석과 인체에 미치는 영향 등이 명확하게 규명되지 않아 그 발생원을 해석하기 위해 Dioxin-like PCBs 12종의 패턴분석만으로는 한계가 있기 때문에 개별 이성체에 대한 정량 분석이 필요하다.<sup>3)</sup>

PCBs는 전기절연성, 열적 안정성과 내산성 등이 우수하여 전기절연체나 열 교환기 등 산업현장에서 사용되고 있다. 특히, PCBs 함유 제품으로서 가장 많이 사용된 변압기와 축전기 내의 절연유 제조과정에서 일부

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

오염된 설비들이 밝혀지면서 관리와 처리에 관한 문제가 제기되고 있다. 2015년까지 PCBs의 근절을 목표로 삼고 있는 우리나라는, 변압기의 오염된 절연유의 처리 규모 추산 및 처리기술의 적용범위에 활용하고자 PCBs 함유폐기물의 규제기준을 2 ppm으로 지정하고 있다. 이는 해외 선진국들에 비해 상대적으로 엄격하다는 보고된 바 있다.<sup>4)</sup> 국내에서 절연유 중 PCBs는 폐기물공정 시험기준으로 분석되고 있는데, 현재 국립환경과학원에서 “폐기물분석전문기관 인정 제도”를 도입하여 분석결과 신뢰성 확보에 주력하고 있다. 그러나 PCBs는 여러 단계의 전처리과정, 전문 인력과 많은 시간, 비용 등이 소요되어<sup>5)</sup> 원활한 분석이 이루어지지 못하는 실정이다. 따라서 자동화, 신속화, 간편화되고 비용이 절감되는 효율적인 분석방법 등을 고안하여 절연유의 재활용 및 오염처리 등에 보다 신속하게 대응하는 것이 필요하다. 즉, 국내 실정에 맞는 효율적이고 간단하며, 즉시 전처리 적용이 가능한 분석법이 개발될 필요성이 있다.

본 연구에서는 절연유 PCBs 분석에 관한 연구<sup>6,7)</sup>를 토대로 수분석에 비해 분석 시간 및 비용이 절감되는 간편화된 카트리지를 이용하여 절연유 내 포함되는 PCBs 142종을 분석하였다. 특히, 독성등량으로 규제되고 있는 Dioxin-like PCBs 10종을 이성체 별로 정량분석하고, 카

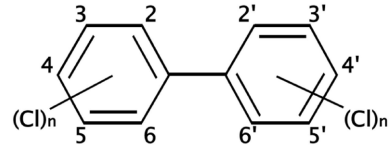


Fig. 1. Structure of PCBs.

트리지 전처리에 대한 정확도를 확인하였다. 또한 전기 절연유의 오일의 방해물질에 대한 정제와 PCBs 이성체의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 표준물질 및 PCBs free oil 준비

간편화된 카트리지를 이용한 PCBs 전처리 방법에 있어서 정확도를 검토하기 위해, 일반적으로 절연유에 포함되어 있는 PCBs 이성체의 표준용액을 이용하였다. 표준용액은 Accustandard(Connecticut, USA)사의 PCB congener C-CS-1~5(Table 1)를 사용하였으며, 전처리 방법의 효율성과 기기정확도를 확인하기 위해 142개의 이성체를 분석하였다. 카트리지에 PCBs congener C-CS-1~5를 1.0 mg/L 첨가하였으며, 이는 PCBs 각각 이

Table 1. Composition of PCBs congeners in transformer oil

Homologue	IUPAC No.	Congener name	Homologue	IUPAC No.	Congener name	Homologue	IUPAC No.	Congener name
Mono	1	2-	Tetra	60	2,3,4,4'-	Hexa	136	2,2',3,3',6,6'-
	2	3-		63	2,3,4',5-		137	2,2',3,4,4',5-
	3	4-		64	2,3,4',6-		138	2,2',3,4,4',5'-
	4	2,2'-		66	2,3',4,4'-		141	2,2',3,4,5,5'-
	5	2,3-		67	2,3',4,5-		144	2,2',3,4,5',6-
	6	2,3'-		69	2,3',4,6-		146	2,2',3,4',5,5'-
Di	7	2,4-	70	2,3',4',5-	147	2,2',3,4',5,6-		
	8	2,4'-	71	2,3',4',6-	149	2,2',3,4',5',6-		
	9	2,5-	73	2,3',5',6-	151	2,2',3,5,5',6-		
	10	2,6-	74	2,4,4',5-	153	2,2',4,4',5,5'-		
	12	3,4-	75	2,4,4',6-	154	2,2',4,4',5,6'-		
	13	3,4'-	77	3,3',4,4'-	156	2,3,3',4,4',5-		
	14	3,5-	81	3,4,4',5-	157	2,3,3',4,4',5'-		
	15	4,4'-	82	2,2',3,3',4-	158	2,3,3',4,4',6-		
	16	2,2',3-	83	2,2',3,3',5-	163	2,3,3',4',5,6-		
Tri	17	2,2',4-	Penta	84	2,2',3,3',6-	164	2,3,3',4',5',6-	
	18	2,2',5-	85	2,2',3,4,4'-	165	2,3,3',5,5',6-		
	19	2,2',6-	87	2,2',3,4,5'-	167	2,3',4,4',5,5'-		

Table 1. Continued

Homo- logue	IUPAC No.	Congener name	Homo- logue	IUPAC No.	Congener name	Homo- logue	IUPAC No.	Congener name
Tri	20	2,3,3'-	Penta	90	2,2',3,4',5'-	Hepta	170	2,2',3,3',4,4',5'-
	22	2,3,4'-		91	2,2',3,4',6'-		171	2,2',3,3',4,4',6'-
	24	2,3,6'-		92	2,2',3,5,5'-		172	2,2',3,3',4,5,5'-
	25	2,3',4-		93	2,2',3,5,6-		173	2,2',3,3',4,5,6-
	26	2,3',5-		95	2,2',3,5',6-		174	2,2',3,3',4,5,6'-
	27	2,3',6-		97	2,2',3',4,5-		175	2,2',3,3',4,5,6-
	28	2,4,4'-		99	2,2',4,4',5-		176	2,2',3,3',4,6,6'-
	29	2,4,5-		100	2,2',4,4',6-		177	2,2',3,3',4',5,6-
	31	2,4',5-		101	2,2',4,5,5'-		178	2,2',3,3',5,5',6-
	32	2,4',6-		103	2,2',4,5',6-		179	2,2',3,3',5,6,6'-
	33	2',3,4-		104	2,2',4,6,6'-		180	2,2',3,4,4',5,5'-
	34	2',3,5-		105	2,3,3',4,4'-		183	2,2',3,4,4',5',6-
	35	3,3',4-		109	2,3,3',4',5-		185	2,2',3,4,5,5',6-
	37	3,4,4'-		110	2,3,3',4',6-		187	2,2',3,4',5,5',6-
Tetra	40	2,2',3,3'-	114	2,3,4,4',5-	190	2,3,3',4,4',5,6-		
	41	2,2',3,4-	115	2,3,4,4',6-	191	2,3,3',4,4',5',6-		
	42	2,2',3,4'-	117	2,3,4',5,6-	193	2,3,3',4',5,5',6-		
	44	2,2'3,5'-	118	2,3',4,4',5-	194	2,2',3,3',4,4',5,5'-		
	45	2,2',3,6-	119	2,3',4,4',6-	195	2,2',3,3',4,4',5,6-		
	46	2,2',3,6'-	122	2',3,3',4,5-	196	2,2',3,3',4,4',5',6-		
	47	2,2',4,4'-	123	2',3,4,4',5-	197	2,2',3,3',4,4',6,6'-		
	48	2,2',4,5-	124	2',3,4,5,5'-	199	2,2',3,3',4,5,5',6'-		
	49	2,2',4,5'-	128	2,2',3,3',4,4'-	200	2,2',3,3',4,5,6,6'-		
	51	2,2',4,6'-	129	2,2',3,3',4,5-	201	2,2',3,3',4,5',6,6'-		
	52	2,2',5,5'-	130	2,2',3,3',4,5'-	202	2,2',3,3',5,5',6,6'-		
	53	2,2',5,6'-	Hexa	131	2,2',3,3',4,6-	203	2,2',3,4,4',5,5',6-	
	54	2,2',6,6'-		132	2,2',3,3',4,6'-	205	2,3,3',4,4',5,5',6-	
	56	2,3,3',4'-		134	2,2',3,3',5,6-	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-	
59	2,3,3',6-	135		2,2',3,3',5,6'-	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-		
						208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-	

성체에 50 ng 해당한다.

먼저 신속전처리법으로 실리카겔 카트리지와 알루미늄이나 카트리지를 이용하여 절연유를 정제하였으며 대조군으로 정제하지 않은 PCBs free oil을 함께 측정하였다. 또한, PCBs free oil 7종(Table 2)에 PCBs congener C-CS-1을 혼합하여 카트리지를 정제를 하였다.

## 2.2. 카트리지를 이용한 신속전처리법

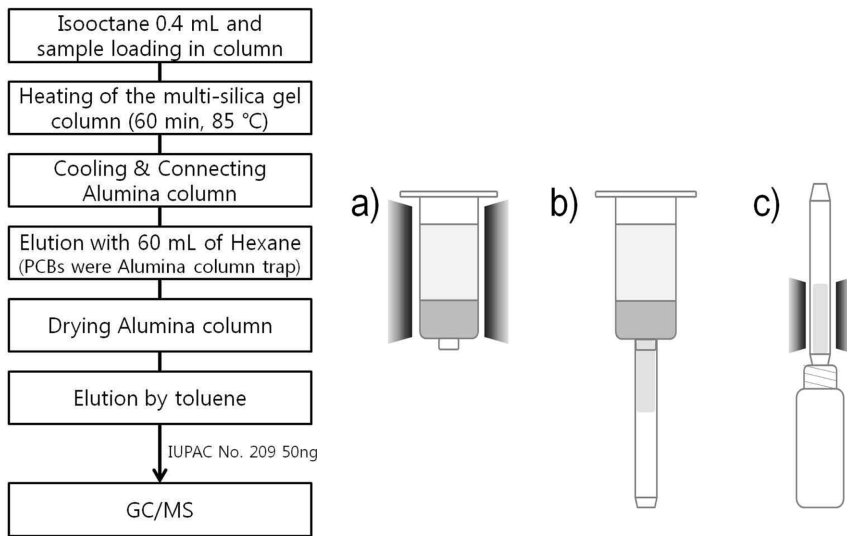
### 2.2.1. 신속전처리 기기

본 연구에 사용된 기기는 (주)시드테크(SEEDS TECH

Co., Ltd)사의 SZ-PCB-PT010(Japan)의 모델을 사용하였으며, 본 연구에서는 이를 신속전처리장비라 일컫었다. 신속전처리법에 대한 개요를 Fig. 2에 나타내었다. 이 기기는 크게 고정대, 히터기, 핵산송유관으로 나뉜다. 다층실리카겔 카트리지를 고정대에 올려놓고 이소옥탄을 첨가하여 카트리지를 활성화하였다. 시료 첨가 후 이소옥탄을 이용하여 카트리지를 내벽을 씻어주고, 준비된 카트리지를 히터기에 옮겨, 1시간 동안 85°C로 열을 가하였다. 그 후 40°C 이하로 냉각한 다층실리카겔 카트리지와 알루미늄 카트리지를 연결시켜 핵산으로 알루미늄이나

**Table 2.** Information of electrical transformer oil<sup>5)</sup>

ID	Component	Major use
JIS-1	Mineral Oil	Transformer, Capacitor, Cable
JIS-2	Alkyl benzene	Capacitor, cable
JIS-3	Polybutene	Capacitor, cable
JIS-4	Alkyl naphthalene	Capacitor
JIS-5	Alkyl diphenyl alkane	Capacitor
JIS-6	Silicone oil	Transformer
JIS-7	Mineral oil, Alkyl benzene	Transformer, Capacitor, Cable

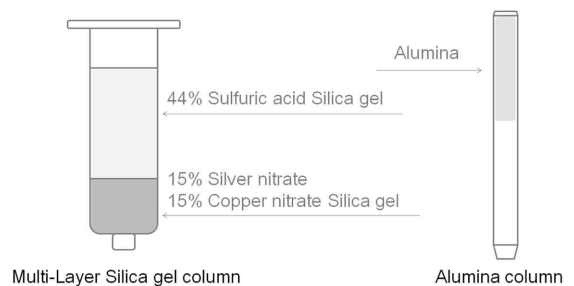


**Fig. 2.** Pretreatment rapid analysis method: a) the multi layer silica gel column was heated on the heater for 60 min, 85°C, b) The PCBs were eluted with 40 mL of Hexane and then trapped in the alumina, and c) approximately 1 mL of toluene by the addition of 1.2 mL of toluene onto the alumina column with heat.

카트리지를 통과시킨 뒤 이를 분리하고 열을 가하여 건조시켰다(10 min, 85°C). 건조된 알루미나 카트리지에 톨루엔을 가하여 시료를 추출 후 Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC/MS)를 이용하여 분석하였다.

2.2.2. 다층실리카겔 및 알루미나 카트리지

신속전처리에 사용되는 카트리지는 Sulfuric acid-impregnated Silica Gel column과 Purification column으로 구성된 다층실리카겔 카트리지와 concentration column인 알루미나 카트리지로 나뉜다(Fig 3). 다층실리카겔은 산, 염화페놀, 폴리클로로페녹시페놀 등의 극성화합물을 제거하기 위하여 하부에 15% 질산은 및 15% 질산구리가 혼합된 실리카겔 1.4g, 상부에 44% 황산 실리카겔로 채워져 있다. 특히, 질산은 실리카겔은 황함유화합물 및 지방족탄화수소류를 제거하는데 목적



**Fig. 3.** Preparation of cartridge used for Rapid Analysis Method.

을 두고 있다. 알루미나 카트리지는 알루미나 0.6g을 카트리지 내부의 상부에서부터 조밀하게 채워진 것을 일컫는다. 알루미나 카트리지는 PCBs를 포집하고, 포집된 물질을 용출시키는 방법으로 사용되었다.

### 2.3. 기기분석 조건

PCBs를 분석하기 위해 GC는 Varian CP-3800, MS는 Varian 1200L quadrupole MS를 사용하였다. 컬럼은 DB-5ms(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였으며 상세한 기기 조건은 Table 3에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PCBs 142종 이성체 분석의 정확도

카트리지 전처리 방법을 이용한 결과 142개의 PCBs 이성체의 회수율은 평균 82.2%로 공정시험기준<sup>8)</sup>에서 제시한 75~120% 범위 이내로 나타났다. 또한, 전처리 단계 직전에 첨가한 정제용 표준물질인 IUPAC No.189의 회수율은 85.8~105.6%로 평균 99.9%이었으며, 상대표준편차(relative standard deviation, %RSD)는 8.7%로 나타났다. 이러한 결과로부터 신속전처리법 기기 분석방법이 높은 정확도와 재현성을 나타내는 것을 알 수 있다. 한편, 142종의 이성체를 동족체별로 검토한 결과를 Table 4에 나타내었다. Tri-CB~Hepta-CB는 각각 85.1%, 92.6%, 97.5%, 97.8%, 98.4%로 평균 94.3%을 나타내었으나, Mono-CB, Di-CB, Octa-CB, Nona-CB에서는 각각 59.4%, 60.2%, 44.0%, 66.0%의 평균 61.1%로

낮은 회수율을 나타냈다. 이는 카트리지에 의한 전처리 방법은 저염화물(Mono-CB, Di-CB)과 고염화물(Octa-CB, Nona-CB)에서 회수율이 낮은 것을 시사한다. 또한, 같은 동족체 내에서 상대표준편차를 구하여 비교한 결과 Tri-CB~Hepta-CB은 18.5% 이하로 나타났다. 반면, Di-CB, Octa-CB, Nona-CB는 상대표준편차가 높게 나타났다. 같은 동족체 내에서도 다른 편차를 나타낸 것으로 보아, 같은 동족체 내에서도 이성체의 회수율은 상이할 것으로 사료된다. 이러한 결과는 신속전처리법은 저염화물과 고염화물에서 정확도가 떨어진다는 것을 시사한다. 특히, 내부표준물질로 사용되는 IUPAC No. 209(Decachlorinated biphenyl)는 알루미늄 카트리지에서 흡착반응이 이뤄지지 않아, 검출되지 않았다. 따라서 김<sup>7)</sup> 등이 연구한 내용에 추출과정에서 추출 시 버려진 용액을 농축하는 방법을 고안했다. 이 방법으로 분석한 결과 IUPAC No. 209는 89.2%의 회수율을 나타냈다. 저염화물(Mono-CB, Di-CB)과 고염화물(Octa-CB, Nona-CB)에서는 회수율이 낮았음에도 불구하고, 개별 이성체의 회수율을 살펴보면 저염화물에서 IUPAC No. 4, 6, 8, 9의 4종과 고염화물에서의 IUPAC No. 185, 189, 197, 199/201, 203, 205의 6종에서는 회수율이 높았다. 또한, 94.3%의 높은 회수율을 얻은 중염화물(Tri-CB~Hepta-

Table 3. Analytical condition of GC/MS

Injection mode		300°C, splitless	
GC	Type	DB-5ms (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)	
	Carrier gas	He	
	Flow (mL/min)	1	
	Oven Temp.	120°C→15°C/min→210°C→5°C/min→250°C(8 min)→5°C/min→300°C(8 min)	
MS	Ionization mode	Electron Ionization Positive Mode (EI+)	
	Ion source Temp.	250°C	

Table 4. The analytical results for each homologue

Homologue	Count of congeners	Recovery rate (%)	%RSD
Mono-CB	3	59.4	18.5
Di-CB	11	60.2	36.9
Tri-CB	18	85.1	18.4
Tetra-CB	28	92.6	13.6
Penta-CB	27	97.5	12.0
Hexa-CB	25	97.8	12.3
Hepta-CB	17	98.4	12.1
Octa-CB	10	58.7	70.9
Nona-CB	3	33.0	86.6
IUPAC No. 189	5	99.9	8.7

CB)에서 IUPAC No. 20, 27, 29, 34, 136, 173의 6종은 기준치에 미치지 못하였다. 화학적 구조에 따라 non-ortho 구조를 갖는 PCBs는 회수율이 낮았으나, Tri-CB에서는 회수율이 높았다. 또한, mono-ortho 구조를 갖는 PCBs는 선택적으로 낮은 회수율을 보였으나, Tetra-CB 이상에서는 공정시험기준에 적합한 수치를 나타냈다. 본 연구에서 사용한 전처리 방법을 통해 PCBs 동족체의 회수율은 대체적으로 공정시험기준에서 제시한 기준치에 적합한 회수율을 얻었으나, 동족체의 화학적 특성에 따라 회수율이 달라진다는 것도 확인하였다.

### 3.2. Dioxin-like PCBs 동족체 분석의 정확도

WHO-TEF(World Health Organization-Toxic Equivalency Factor)값을 갖는 PCBs(Dioxin-like PCBs)<sup>9,10</sup>의 동족체는 non-ortho 또는 mono-ortho 구조를 갖고 있다. Dioxin-like PCBs에 포함되는 12종 중 10종(IUPAC No. 77, 81, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189)에 대한 동족체의 회수율은 평균 98.4%로 나타났다. WHO-TEF값을 갖는 물질들은 저농도(ppb 또는 ppt)를 가지고 있으며, 다른 방해물질이 많은 경우 더 높은 농도에서 발견되기 때문에<sup>11</sup> 추가 연구가 진행되어야 할 것이다. non-ortho구조를 갖는 다른 2종 IUPAC No. 126, 169는 각각 4개와 5개의 염소를 갖기 때문에 회수율이 높을 것이라 사료되나, 향후 2종에 대한 회수율을 추가 검토할 필요성이 있다.

일반적인 절연유 분석은 공정시험기준에서 제시한 피크페턴에 의한 정량방법을 사용하고 있다. 이는 최대 피크의 25% 이상의 감도를 나타내는 피크를 포함하고, 13종의 정량피크(Index peak, IUPAC No. 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194)<sup>12</sup>를 포함하여 정량하는 방법이다. 13종의 정량피크의 회수율을 검토한 결과 평균 93.9%의 수치를 나타냈으나 IUPAC No. 194인 경우 72.6%로 기준보다 낮은 숫자를 보였다. Octa-CB의 이성체인 IUPAC No. 194는 Octa-CB로서 평균 회수율이 비교적 낮은 동족체이지만, 회수율이 높은 이성체를 선택적으로 대체 가능할 것으로 사료된다. 그러나 중염화물이 과량 포함되어 있는 절연유 분석<sup>13</sup>에 있어서는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다.

### 3.3. PCBs free-oil 내의 방해물질에 대한 카트리지 정제

Non-specific 간섭을 일으키는 것으로 알려진 미네랄

오일(mineral oil)은, PCBs 분석에 있어서 교차오염(cross-contamination)을 야기한다<sup>14</sup>. 따라서 절연유는 유분이 과량 포함되어 있는 시료로써 전처리에서 유분 제거가 중요하다.

본 연구에서는 전기절연유에 함유되어 있는 PCBs free-oil 7종에 대하여 카트리지에서 정제되는 능력을 검토하였다. PCBs free oil 7종을 GC/MS의 TIC(Total Ion Current) mode로 측정하였으며 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 각각의 오일 종류별로 (a)는 정제 전, (b)는 다층실리카겔 카트리지와 알루미늄 카트리지를 통과시켜 정제한 후 분석한 결과이다. 미네랄오일 및 알킬벤젠, 실리콘오일, 알킬 디페닐알칸 등의 방해물질은 다층실리카겔에서 대부분 제거가 되며, 미네랄오일 및 알킬벤젠 등에 함유된 탄화수소류는 대부분 알루미늄에서 정제된다.<sup>5</sup> 본 연구에서 사용된 카트리지 전처리방법으로 전기절연유에 포함되어 있는 7종에 대한 오일 불순물은 대부분 제거되었다.

### 3.4. 절연유 PCBs 동족체에 대한 오일의 영향 평가

PCBs free oil의 간섭 영향을 알아보기 위해 PCBs와 PCBs free oil을 혼합하여 카트리지 정제 후 각각의 동족체에 대한 회수율을 조사하였다.

Mono-CB~Nona-CB이 모두 포함되어 있는 표준용액을 사용하였으며, 이 용액에는 Mono-CB~Nona-CB까지 39개의 개별 동족체가 포함되어 있다. 표준용액만 카트리지를 통과시킨 후 분석결과와 PCBs free oil에 표준용액을 첨가하여 통과시킨 후 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. (a)는 표준용액, (b)~(h)는 PCBs free oil 7종(JIS1~7)에 (a)의 표준용액과 동일농도를 첨가한 후 분석한 결과이다. 그 결과 절연유 내 방해 물질은 모두 제거되었음을 확인할 수 있었다. 반면, 동족체별로 살펴보면 (a)~(h)까지 Mono-CB와 Di-CB의 분해능이 비교적 낮게 나타났다. 이는 시료가 카트리지를 통과하는 과정에서 다른 불순물과 결합되어 회수율에 영향을 미친 것으로 사료된다.

PCBs free oil 종류(JIS 1~7)에 따른 PCBs 39개 동족체의 전체 회수율을 Table 5에 나타내었다. PCBs free oil은 7종 모두 방해 물질이 제거되었으나, 회수율에 있어서는 종류별로 차이가 나타났다. JIS6을 제외하고 JIS1~7의 회수율은 84.0% 이상으로 나타났다. 주성분이 Silicone oil인 JIS6의 회수율은 71.7%로 공정시험기준에서 제시한 75~120% 범위 내에 들어오지 못하였다. 반면, Di-CB~Octa-CB, Tri-CB~Hepta-CB에서는

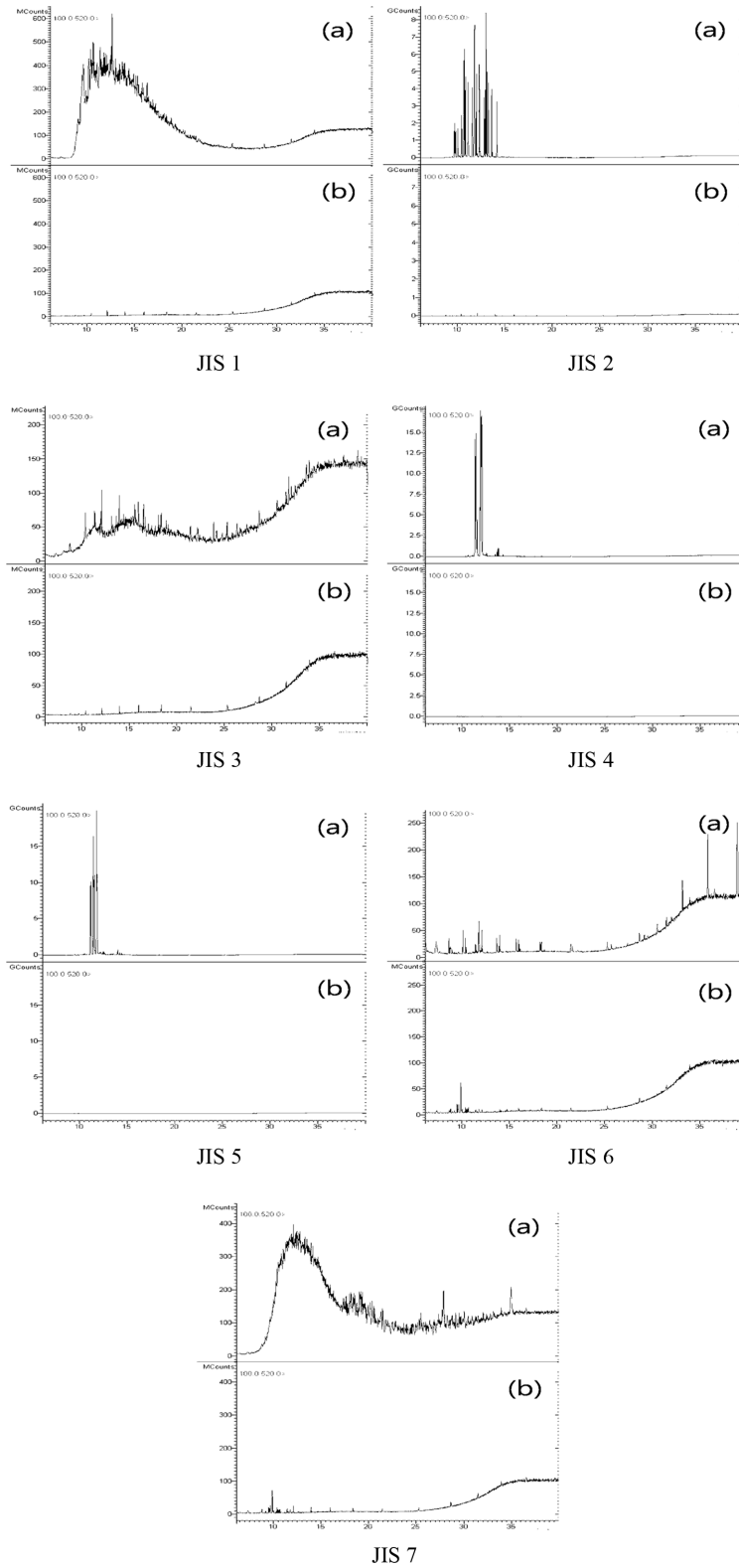


Fig. 4. Chromatograph of purification ability, (a) before purification, (b) after purification (cartridge).

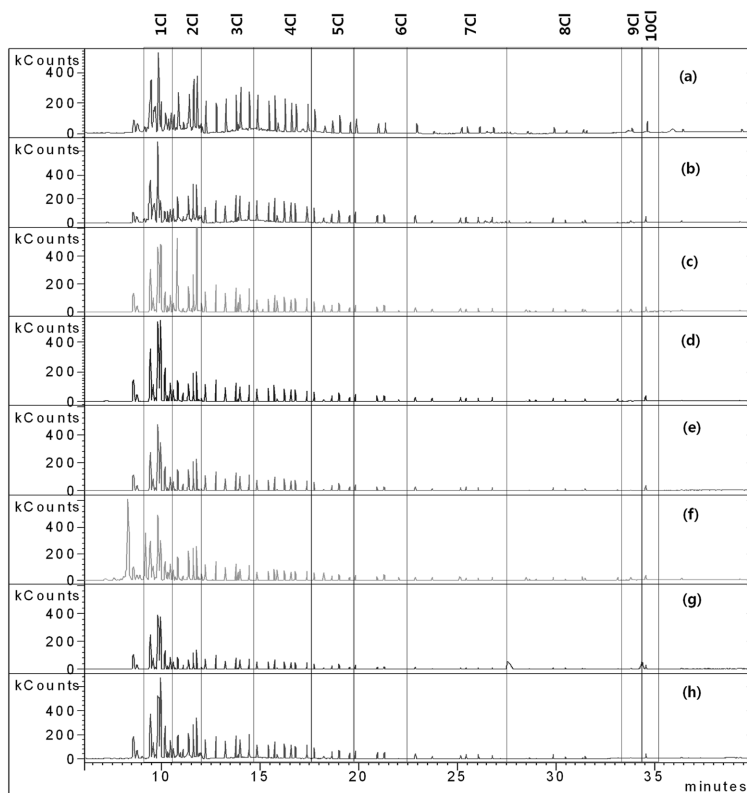


Fig. 5. Identification of PCBs homologue. Pretreatment results that contain only 50 ng standard solution (a), and contain 50 ng standard solution with PCBs free oil (JIS1~7, (b~h)).

Table 5. Recovery rate of the PCBs homologue in PCBs free oil(JIS 1~7)

	C-CS-1		IUPAC No. 189	
	Recovery	%RSD	Recovery	%RSD
JIS 1	84.8	7.7	84.9	15.7
JIS 2	89.4	5.3	87.7	7.6
JIS 3	84.0	4.0	80.0	7.3
JIS 4	85.7	5.6	90.4	6.1
JIS 5	86.0	6.5	82.1	17.6
JIS 6	71.6	5.4	97.1	4.9
JIS 7	95.8	2.9	83.7	4.8

각각 78.2%, 82.7%로 동족체의 종류에 따라 회수율이 다르게 나타났다.

PCBs free oil 7종에 표준물질을 첨가한 회수율은 중염화물을 많이 포함할수록 높아졌다. 이는 PCBs free oil은 다층실리카겔 카트리지와 알루미늄 카트리지에 의해 방해물질이 제거되었으나, 저염화물과 고염화물에서는 방해물질의 영향이 있는 것으로 나타났다. 또한, PCBs free oil에 미량 남아있는 고분자 오일과 탄화수소

계 오일에 의해 저염화물 및 고염화물에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

기존 수분석에 사용된 컬럼에 비해 시간 및 비용이 절감된 간편화된 카트리지를 이용하여 PCBs 동족체 142개 표준물질을 전처리한 후 GC/MS로 분석한 결과

82.2%의 회수율을 보였으며, Tri-CB~Hepta-CB에서는 94.3%의 높은 회수율을 보였다. 반면, 저염화물과 고염화물에서는 회수율이 낮게 나타났다. 또한, 정제 직전에 첨가한 정제용 표준물질인 IUPAC No. 189에 대한 회수율은 99.9%, 상대표준편차는 8.7%로 간편 전처리 방법에 대한 정확도를 확인하였다. 화학구조상으로 non-ortho와 mono-ortho 구조를 가진 PCBs는 회수율이 낮았으나, Tetra-CB 이상에서는 높은 회수율을 나타냈다. 한편, WHO-TEF 값을 갖는 PCBs(Dioxin-PCBs)에 포함되는 10종(IUPAC No. 77, 81, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189)에 대한 회수율은 평균 98.4%로 우수한 결과를 나타냈다. 그러나 추후 나머지 2종에 대해서는 지속적인 연구가 필요하다.

전기절연유에 사용되는 PCBs free oil 7종을 이용하여 카트리지로 정제한 결과, 다층실리카겔 카트리지와 알루미늄 카트리지를 통해 대부분의 방향족 탄화수소 및 파라핀 등이 제거되었다.

본 연구에서 사용된 신속전처리법은 시료매체와 범위를 한정시킨 것으로서 중염화물을 주로 포함하는 절연유 내 PCBs 분석에 유효한 것으로 판단된다. 따라서 사용한 간편 카트리지 전처리 방법은 일상적인 모니터링 방법으로 유효한 것으로 평가할 수 있다.

## 참고문헌

1. 신선경, 박진수, 강영렬, 이수영, 전진원, 김동훈, 연진모, 한국분석과학회, **2010**, 23(2), 128-137.
2. 김경수, 김교근, 김종국, 한국분석과학회, **2006**, 19(4), 352-364.
3. 김경수, 송병주, 김종국, 한국분석과학회, **2003**, 16(4), 309-319.
4. Sun Kyoung Shin and Tae Seung Kim, *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, B137, 1514-1522
5. 오정근, 송병주, 김경수, 김경심, 김종국, 환경공동학술대회, **2007**, PD69.
6. Jangho Hong, Tomohumi Takahashi, Takahiro Ishizaka, Hideki Toita, Byungyoon Min and Katsuhisa Honda, *Environmental Engineering Research*, **2011**, 16(1), 11-18.
7. 김만기, 이왕덕, 서용찬, 한국환경분석학회지, **2011**, 14(2), 63-68.
8. 환경부, 폐기물 공정시험기준, **2011**.
9. D.R. Rushneck, A. Beliveau, B. Fowler, C. Hamilton, D. Hoover, K. Kaye, M. Berg, T. Smith, W. A. Telliard, H. Roman, E. Ruder and L. Ryan, *Chemosphere*, **2004**, 54, 79-87.
10. 김경수, 김종국, 신선경, 김경심, 송병주, 한국분석과학회, **2006**, 19(3) 263-271.
11. O.N. Zabelina, V.I. Saloutin and O.N. Chupakhin, *Analytical Chemistry*, **2010**, 65(11), 1098-1108.
12. 김교근, 한국분석과학회, **2005**, 18(3), 206-215.
13. T. Takasuga, K. Senthilkumar, T. Matsumura, K. Shiozaki and S. Sakai, *Chemosphere*, **2006**, 62, 469-484.
14. K.W. Turman, M.D. Erickson, P.J. Boone, J.D. Flora, Jr, and D.T. Heggem, *Environmental Contamination and Toxicology*, **1986**, 37, 10-17.

1. 신선경, 박진수, 강영렬, 이수영, 전진원, 김동훈, 연진모,