

대기 시료 중 PCBs 전 이성체 분석에 관한 연구

김경수 · 송병주* · 김종국*

일본 요코하마국립대학 대학원 환경정보학부, *전북대학교 환경공학과
*전북대학교 공업기술연구소
(2003. 6. 18 접수, 2003. 7. 3 승인)

Analysis of all PCB Congeners in Air Samples by HRGC/HRMS

Kyoung-Soo Kim, Byung-Joo Song*, Jong-Guk Kim*

Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University
79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501, Japan

*Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University
664-14 1ga Duckjin-Dong Duckjin-Gu Chonju, Chonbuk 561-756, Korea

*Research Institute of Industrial Technology, Chonbuk National University
664-14 1ga Duckjin-Dong Duckjin-Gu Chonju, Chonbuk 561-756, Korea
(Received Jun. 18, 2003, Accepted Jul. 3, 2003)

요 약 : 본 연구에서는 전주시 대기 시료를 대상으로 PCBs 209개 전 이성체를 분석하였다. 추출한 시료는 황산 실리카겔 및 활성탄 컬럼으로 정제하였으며 DB-5 컬럼 (60 m×0.25 mm×0.25 μm)을 이용하여 고분해능 가스크로마토그래피 및 고분해능 질량분석기 (HRGC/HRMS)로 분석을 수행하였다. 대기 시료 중 PCBs 농도는 0.003~0.163 pg-TEQ/m³의 범위를 보였다. DB-5 컬럼을 사용하여 분석한 결과 총 162개의 피크가 검출되었고, 그 중 37개의 피크는 하나 이상의 이성체가 중복된 피크로 정성되었다. 또한, 독성을 가지고 있는 coplanar-PCB 중에서도 IUPAC No. 118/106과 105/127번의 분리가 어려워 coplanar-PCB 농도를 과대평가 할 가능성이 있는 것으로 나타났다. 발생원 시료 (Kanechlor와 소각로 배가스)와 대기 시료와의 coplanar-PCB 이성체 분포를 비교한 결과, PCB-81, 77, 126와 169이성체는 소각로 시료에서 높은 비율을 나타냈다.

Abstract : This study was performed to describe analysis method of 209 PCB congeners in ambient air samples. The samples were collected by high volume air sampler in Chonju city. Extracted samples were cleaned by silicagel cleanup modified with sulfuric acid and activated carbon cleanup processing. The cleaned samples were analyzed by high resolution gas chromatography and high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) with DB-5 column (60 m, 0.25 mm i.d., 0.25 m film thickness) to analyze the 209 kinds of PCB congeners. PCBs levels of air samples were detected to the range between 0.003 and 0.163 pg-TEQ/m³. The PCBs congener of 162 kinds were detected in samples analysed using

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)63-270-2448 Fax : +82+(0)63-270-2449

E-mail : kjonguk@moak.chonbuk.ac.kr

DB-5 column and 37 kinds peaks were overlapped with congeners more than one. It is difficult to isolate PCB 118/106 and PCB 105/127 in coplanar PCB, so it is likely to overestimate the concentration. The distribution of coplanar-PCB congeners in origin source samples (Kanechlor and exhaust gas from incinerator) was compared with that in air samples, and PCB 81, PCB 77, PCB 126, and PCB 169 were higher in incinerator samples.

Key words : PCBs, congeners, HRGC/HRMS, DB-5 column, air samples

1. 서 론

일반적으로 비의도적 생성물질로 알려진 다이옥신과 달리 polychlorinated biphenyls (이하 PCBs로 표기)는 인류에 의해 합성된 물질로서 전기절연성, 열적 안정성과 내산성 등이 우수하여 전기절연체나 열 교환기 등 광범위한 산업현장에서 사용되어 왔으며 페인트, 잉크 및 복사 용지 등에도 사용되어 왔다. 이들 화학물질은 Aroclor, Clophen, Kanechlor 그리고 Fenclor 등의 상품명으로 생산되었으며 Aroclor은 주로 미국에서, Kanechlor는 일본에서 사용되어 왔다. 그러나 1960년대 말 PCBs에 의한 폭넓은 환경오염이 대두되면서 미국을 비롯한 서유럽과 일본 등에서는 생산과 사용을 금지하였다. 그럼에도 불구하고 PCBs는 최근까지 다양한 환경매체 중에서 검출되고 있다. 이러한 PCBs의 주 발생원으로서 연소과정으로부터의 배출, 과거 사용된 PCB가 함유되어있는 제품들의 분실 및 파손 등으로 인한 유출이나 보관 중 휘발에 의한 것으로 여겨지고 있다¹. 대기로 유입된 PCBs는 휘발, 확산 및 침착 등의 과정을 통하여 환경 중으로 이동하여 다양한 환경매체에 축적되어 먹이사슬을 통해 인체에 영향을 미친다². 최근 PCBs에 대한 연구들은 활발히 이루어지고 있으며 소각로 및 환경매체를 대상으로 한 많은 연구결과들이 보고되고 있다. 그러나, 지금까지 보고된 연구의 대부분이 총량을 추정하거나 209개 PCBs 전 이성체 중 독성을 가지고 있는 12개 coplanar PCBs (coplanar-PCBs) 이성체만을 대상으로 하고 있다. PCBs의 환경 중 거동 해석과 인체에 미치는 영향 등이 명확하게 규명되지 않은 발생원을 해석하기 위해서는 coplanar-PCB 12개 만의 분석 결과로는 어려움이 많기 때문에 개별 이성체에 대한 정량 분석이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 고분해능 가스크로마토그래피 (HRGC)와 고분해능 질량분석기 (HGMS)에 의한 PCBs 209개 전 이성체 분석 방법에 대해 상세히 검토하고

전주지역 대기시료를 대상으로 분석을 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료채취

대기시료는 세척한 여지와 polyurethane foam plug (PUF)를 장착한 high volume air sampler를 이용하여 채취하였다. 펌프에 의해 흡입된 대기는 여지, PUF의 순으로 통과하여 여지에는 입자가 흡착되고 PUF에는 가스상이 포집된다. 대기 중 부유입자는 강수에 의해 제거되기 때문에 강수확률이 적고 채취기간 중 비나 눈이 내리지 않는 시기를 선택하였으며 유량은 800 L/min로 설정하여 샘플링 시간은 24 시간, 총 유량은 1000 m³ 이상으로 하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 추출 및 정제

채취한 대상 시료는 EPA Method 1613과 1668에 따라 분석을 행하였다.

PUF와 GFF는 각각 아세톤과 톨루엔으로 24 시간 속 실렛 추출을 행하였으며 추출 전에 Table 1의 ¹³C₁₂-labeled PCBs 표준물질을 주입하였다. 주입한 표준물질은 coplanar-PCB 12개 이성체와 각 동족체별로 1개 이상의 이성체가 포함될 수 있게 MBP-MXP, MBP-MXK, WP-LCS 3종류를 혼합하여 사용하였다.

속실렛 추출액은 1 mL까지 농축한 후 황산실리카 컬럼 (컬럼의 아래부터 유리섬유, 무수 황산나트륨 1 cm, Wako silicagel 0.5 g, 44% (w/w) 황산실리카겔 10 g, Merck-silicagel 1.0 g, 무수 황산나트륨 1 cm 순으로 충전)에서 *n*-헥산 180 mL로 PCBs를 회수하였다. 활성탄 (Kanto Chemical Co.) 컬럼은 0.5 g을 사용하여 Mono-ortho PCBs 및 1~10 염소화물의 PCBs를 25 mL의 디

Table 1. List of PCB standards used in this study

	Native standards (BP-MS)	Internal standards		
		MBP-MXP	MBP-MXK	WP-LCS
Congeners Numbers	62 PCBs	12PCBs	10 PCBs	12 PCBs
IUPAC Number	1,3,10/4,8,15,19,18,28,33,22,37,54,52,49, 44,74,70,81,77,104,95,101,99,119,87,110, 123,118,114,105,126,155,151,149,153,1 68,138,158,128,167,156,157,169,188,178, 187,183,177,171,180,191,170,189,202, 199, 201,194,205,208,206,209	3,8,28,52,101, 118,138,153,180, 194,206,209	105,114,118,123, 156,157,167,170, 180,189	77,81,105,114, 118,123,126,156, 157,167,169,189

These standards are from Wellington laboratories.

Table 2. Column clean-up methods for PCBs analysis

Column	Amount of adsorbent	Activated condition	Elution condition	
			1st (pre)	2nd (post)
Wako silicagel	0.5 g	130 °C for 4 hr (3.5 hr)		
Acid-silicagel column	Sulfur-silicagel* (44%, w/w)	10 g	n-hexane (180 ml)	-
	Merck silicagel	1 g	130 °C for 4 hr (3.5 hr)	
Activated carbon column	0.5 g	-	25% DCM/n-hexane (25 mL)	Toluene (250 mL)

* Silicagel column modified with sulfuric acid is made with activated Merck silicagel

클로로메탄 1:3용액 (Dichloromethane:Hexane, v/v)으로 회수하였으며 Non-ortho PCBs (PCB-81, 77, 126 과 169)는 톨루엔 250 mL을 사용하여 회수하였다.

Table 2에 본 연구에서 사용한 컬럼 정제 방법을 나타내었다.

2.2.2. 기기 분석

현재 209개 PCBs 전 이성체를 개별적으로 모두 분리 가능한 컬럼은 존재하지 않기 때문에 본 연구에서는 비교적 많은 연구에서 사용되어 왔으며 내구성이 강한 DB-5 컬럼 (60 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm film thickness)을 사용하여 분해능 10,000 이상 (10% valley)에서 HRGC /HRMS로 분석을 수행하였다.

각 이성체에 대한 정성은 기존의 연구결과³⁻⁵를 참조하였으며 분리가 불가능한 이성체에 대하여서는 “?”를 사용하여 나타내었다. GC 컬럼 앞부분에는 불활성 컬

럼을 장착하여 본 컬럼의 오염을 방지하였으며 뒷부분에도 불활성 컬럼을 장착하여 컬럼 유래의 백그라운드 레벨을 낮추었다.

이성체 정량방법은 EPA Method에 따라 수행하였다. coplanar-PCB 이성체는 각각의 대응되는 ¹³C-labeled 표준물질로서 정량을 하였으며 그 이외의 이성체는 각 동족체별로 포함된 coplanar-PCB 이외의 ¹³C-labeled 표준물질을 이용하여 정량을 행하였다.

MS 측정은 PFK를 lock mass로 하여 SIM 모드로 측정하였으며, 회수를 표준물질로서는 1,2,3,4-TCDD를 사용하였다. 분석 대상 물질의 MS 모니터링 이온을 Table 3에, 기기 분석 조건을 Table 4에 나타내었다. SIM조건과 RT 계산 관계상 각각의 시료는 [1,2,4,5,8] 동족체와 [3,6,7,9,10] 동족체로 나누어서 두 번씩 분석하여 1개 시료에 대해 총 4회 기기분석을 수행하였다.

Table 3. Monitoring ions of HRMS for PCBs analysis

Monitor Ions	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	Theoretical ion abundance ratios	Lower QC limit	Upper QC limit
M1CBs	188.0393	190.0366			3.01	2.56	3.46
D2CBS	222.0003	223.9975			1.51	1.29	1.75
T3CBs	255.9613	257.9585			1.02	0.87	1.17
T4CBs	289.9224	291.9195			0.767	0.65	0.88
P5CBs		325.8805	327.8776		1.53	1.30	1.76
H6CBs			361.8386	363.8358	2.29	1.95	2.64
H7CBs		393.8025	395.7996		1.02	0.87	1.18
O8CBs		427.7636	429.7606		0.88	0.75	1.01
N9CBs		461.7246	463.7217		0.77	0.65	0.88
D10CBs			497.6827	499.6798	1.15	0.98	1.33
¹³ C ₁₂ -M1CB	194.0594	196.0565			3.01	2.56	3.46
¹³ C ₁₂ -D2CB	234.0406	236.0376			1.54	1.31	1.77
¹³ C ₁₂ -T3CB		269.9987	271.9957		1.03	0.87	1.18
¹³ C ₁₂ -T4CB	301.9626	303.9597			0.772	0.66	0.89
¹³ C ₁₂ -P5CB		337.9207	339.9178		1.54	1.31	1.77
¹³ C ₁₂ -H6CB			373.8788	375.8758	2.31	1.97	2.66
¹³ C ₁₂ -H7CB		405.8428	407.8398		1.03	0.87	1.18
¹³ C ₁₂ -O8CB		439.8038	441.8008		0.88	0.75	1.01
¹³ C ₁₂ -N9CB		473.7648	475.7619		0.77	0.65	0.88
¹³ C ₁₂ -D10CB			509.7229	511.7199	1.15	0.98	1.33
¹³ C ₁₂ -T4CDD	331.9368	333.9339			0.78	0.60	0.90

Table 4. HRGC/HRMS conditions for PCBs analysis

HRGC	
Instrument	Agilent HP 6890
Injection mode	Splitless
Carrier gas	He (99.9999%)
Sample volume	1-2 μ L
Column	J&W Scientific DB-5 60 m (length) \times 0.25 mm (I.D.) \times 0.25 μ L (film)
Temp. program	70 $^{\circ}$ C (1 min) - 190 $^{\circ}$ C (40 $^{\circ}$ C/min, 0 min) - 240 $^{\circ}$ C (1 $^{\circ}$ C/min, 0 min) - 320 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/min, 2 min)
HRMS	
Instrument	Micromass VG Autospec Ultima
Ion source	EI ion source, positive
Source temp.	250 $^{\circ}$ C
Detection mode	Selected ion monitoring (SIM)
Ionization voltage	35 eV
Trap current	500 μ A
Accel. Voltage	7500 V
Resolution	>10,000 (10% valley)

3. 결과 및 고찰

3.1. 정제용 컬럼에서 분획 결정

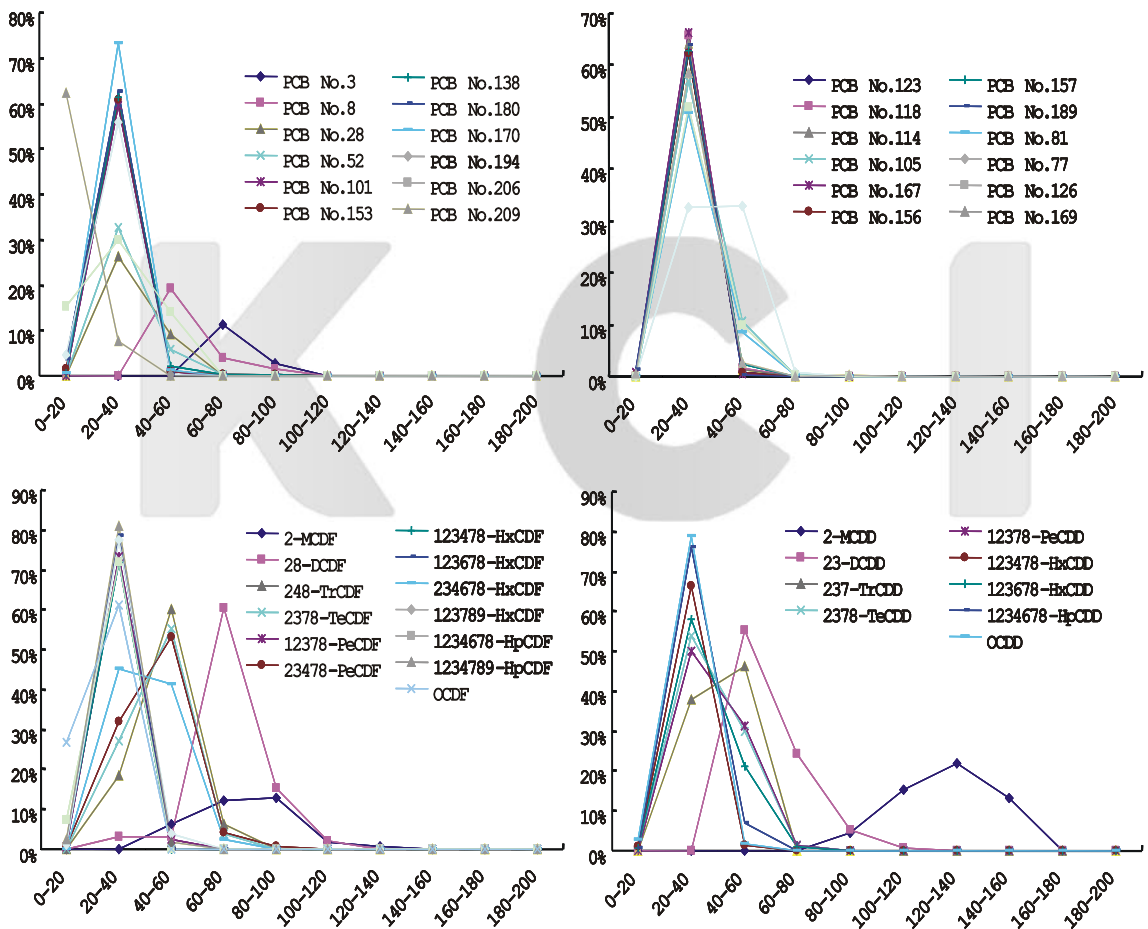
PCB 전 이성체 분석을 위한 정제 과정에서 분획 실험은 coplanar-PCB 12개 이성체와 각 동족체별로 하나 이상의 이성체를 표준물질로 이용하여 분획 실험을 수행하였다.

3.1.1. 황산실리카 컬럼

황산실리카 컬럼의 경우 정제과정의 초기단계로서 일반적으로 사용되고 있다. 착색물질이 많이 함유된 식

품이나 생체시료에서 황산처리를 행한 후 황산실리카 컬럼을 통하여 눈으로 확인되지 않는 미량의 착색물질 등을 제거하는 경우도 있다. 실제로 황산실리카 부분의 색 변화를 눈으로 확인이 가능하기 때문에 시료 정제 상태에 대한 추정이 가능하다.

본 연구에 사용된 대기 시료의 경우, 식품이나 생체 시료에 비하여 비교적 착색물질이 적기 때문에 황산처리하는 생략한 후 소량의 착색물질은 황산실리카 층에서 제거하고 극성화합물이나 농약류 등은 실리카에 의해서 제거시키는 목적으로 황산실리카 컬럼을 행하였다. 분획실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다.



Unit of x axis is mL.
Y axis mean percentage of detected amount against to input amount of PCB standard.

Fig. 1. Diagram of recoveries for the PCBs and PCDDs/DFs in silica gel column modified sulfuric acid cleanup processing.

분획실험 결과 PCBs의 대부분 이성체는 hexan 120mL로 회수가 가능하였으나 PCBs와 유사한 오염물질로 관심을 받고 있는 PCDD/Fs의 경우, 특히 2-MCDD는 hexan 180 mL까지 용출되는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 동일 시료에 대해 PCBs와 PCDD/Fs를 동시에 정제할 수 있도록 황산실리카 컬럼 분획을 180 mL로 결정하였다.

3.1.2. 알루미늄 컬럼

알루미늄 컬럼 정제는 일반적으로 다이옥신 정제과정에서 저극성 화합물이나 분석상 방해가 되는 PCB등의 제거가 주목적이다. 그러나 알루미늄 정제는 다른 정제 과정에 비하여 온도나 습도의 영향이 많아 재현성에 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 다이옥신 분석조건으로는 2%-dichloromethane/hexane 용액으로 대부분의 PCBs를 용출시키고 50%-dichloromethane/hexane으로 다이옥신과 non-ortho PCB와 일부 PCBs가 용출된다.

그러나 이전의 연구 결과에서⁴ 특히 PCB-3, 15, 37,

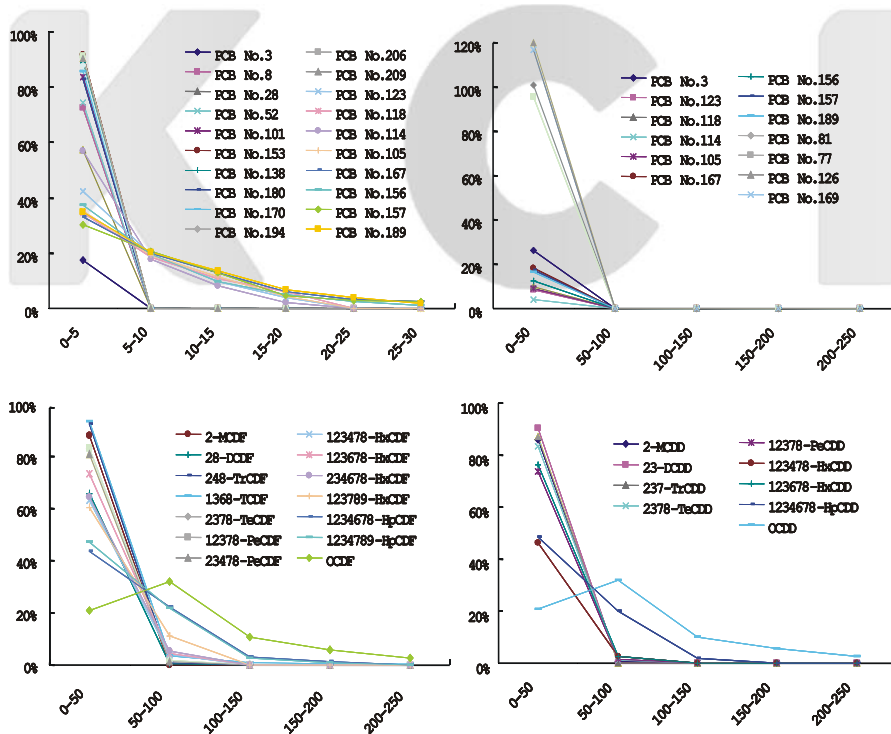
77, 126과 169 이성체가 매우 늦게 용출되는 것으로 나타났고 일부 PCB 이성체는 다이옥신 분획에서도 용출되는 것으로 알려져 있다. 또한 알루미늄 정제 대신 활성탄 컬럼 정제를 이용하여도 충분히 다이옥신과 PCB를 분리시킬 수 있어 본 연구에서는 알루미늄 정제를 생략하였다.

3.1.3. 활성탄 컬럼

활성탄 컬럼은 디페닐에테르 (diphenylether)류나 생체 유래의 방해성분 제거 및 다이옥신류 planar 화합물에 대한 선택적 흡착/분리 등의 목적으로 이용되고 있다.

활성탄컬럼 분획실험 결과 PCBs는 디클로로메탄 1:3 용액 25 mL인 1st fraction과 톨루엔 50 mL의 2nd fraction에서 전부 회수되었다. 그러나, 동일 시료에 포함된 PCBs와 다이옥신을 동시에 분석할 경우를 고려하여 OCDD와 OCDF가 최종적으로 용출되는 톨루엔 250 mL로 결정하였다.

Fig. 2에 실험결과를 나타내었다.



Unit of x axis is mL.
Y axis mean percentage of detected amount against to input amount of PCB standard.

Fig. 2. Diagram of recoveries for the PCBs and PCDDs/DFs in the activated carbon cleanup processing.

3.2. HRGC/HRMS에 의한 분석

PCBs 동족체 중 특히 3~9 염소화 PCBs 화합물의 피크는 머무름 시간 (retention time, RT)이 폭넓게 분포한다. 따라서 각각의 동족체보다 염소수가 1개 많은 동족체와 RT가 중복되는 경우가 많기 때문에 RT를 고려하여 1~10 PCBs를 몇 개의 모니터링 group으로 나누어 분석을 행하였다. 그러나 이 경우에도 일부 그룹에서는 모니터링 이온의 분자량 범위가 매우 넓어 분석과정 동안 분해능 10,000 이상을 유지하는 것이 어려웠다.

따라서 본 연구에서는 기기 분석시 PCBs 동족체를 1,2,4,5,8-동족체와 3,6,7,9,10-동족체의 두 개 그룹으로 나누어 분석을 수행하였다. DB-5 컬럼을 사용하여 실제 대기시료를 분석한 결과 총 162개 피크가 검출되었으며 이 중 37개 이성체는 피크가 중복되어 분리가 불가능하였다. 특히 DB-5 컬럼의 경우 coplanar-PCB 이성체 중 118/106과 105/127은 분리가 어려워 coplanar-PCB의 농도가 과대 평가될 가능성이 있는 것으로 나타났다. 따라서 발생원에 대한 규제치 적용이나 위해성 평가와 같이 보다 정확한 분석 결과가 필요할 때에는 DB-5 컬럼에서 분리되지 않는 이성체는 또다른 컬럼을 사용하여 분리, 정량하여야 할 것으로 판단된다.

3.3. 회수율

Table 5에 분석한 대기시료에 대한 회수율을 나타내었다.

일본의 다이옥신류 및 coplanar-PCB 측정방법 (JIS K0311)에 의하면 정제용 표준물질 회수율을 50~120%의 범위로 정하고 있으며 이 범위를 벗어난 경우에는 재분석을 행하는 것을 원칙으로 하고 있다. 그러나 50% 미만의 경우 검출된 시료 및 내부 표준물질의 피크가 노이즈에 대하여 충분히 큰 경우에 한하여서는 어느 정도 신뢰성을 가진 참고치로서 이용할 수도 있다⁶.

실제 분석한 대기 시료의 경우에도 일부 이성체 (PCB-3, 8, 28 and 52) 회수율이 매우 낮게 나타났으며 이것은 컬럼 정제가 끝난 후의 최종농축 (완전건조 후 회수율 표준물질 주입)과정시 휘발하기 쉬운 저염소 화합물이 손실된 것으로 사료된다. 또한 PCB-3 이성체의 경우에는 분획실험 결과 활성탄 컬럼의 2nd fraction에서 약 25%정도의 회수율이 관찰되었다. 정제과정에서 손실을 막기 위해 보존액 (octane 등)을 사용하거나 최종 농축시 nonane이나 decane등을 1~2 µL정도 넣어 완전건조가 되지 않도록 주의를 기울인다면 저염소 화합물의

Table 5. Recovery of ¹³C-PCBs in air samples (n=10)

IUPAC NO.	PCB structure	Recovery % (Mean.±S.D.)
3	4-mono-CB	34±6.3
8	2,4'-di-CB	17±8.3
28	2,4,4'-tri-CB	26±16.9
52	2,2',5,5'-tetra-CB	31±17.3
81	3,4,4',5-tetra-CB	56±29.3
77	3,3',4,4'-tetra-CB	60±31.7
101	2,2',4,5,5'-penta-CB	49±19.0
123	2',3,4,4',5-penta-CB	66±23.8
118	2,3',4,4',5-penta-CB	62±21.8
114	2,3,4,4',5-penta-CB	69±24.0
105	2,3,3',4,4'-penta-CB	68±24.0
126	3,3',4,4',5-penta-CB	66±27.5
153	2,2',4,4',5,5'-hexa-CB	58±7.5
138	2,2',3,4,4',5-hexa-CB	61±8.4
167	2,3',4,4',5,5'-hexa-CB	69±8.5
156	2,3,3',4,4',5-hexa-CB	73±9.4
157	2,3,3',4,4',5'-hexa-CB	72±8.8
169	3,3',4,4',5,5'-hexa-CB	62±15.3
180	2,2',3,4,4',5,5'-hepta-CB	73±11.7
170	2,2',3,3',4,4',5-hexa-CB	77±11.0
189	2,3,3',4,4',5,5'-hepta-CB	71±11.5
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-octa-CB	62±28.2
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-nona-CB	53±9.8
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-deca-CB	57±12.2

회수율 저하는 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.4. 전주지역 대기 중 PCBs 농도

본 연구에서 분석한 전주지역 대기 중 PCBs 농도를 Table 6에 나타내었다.

전주지역 대기 중 PCBs 농도는 0.003~0.163 pgTEQ/m³ 범위로 일본 다이옥신류 대기환경기준치 (coplanar-PCB + Dioxin 농도)인 0.6 pg-TEQ/m³보다 낮은 농도 범위를 나타내었으나 대기 중 PCBs의 잠정적 환경농도 값인 0.5 µg/m³보다 5개 시료에서 높은 농도가 검출되었다. 가장 높은 농도로 검출된 1개 시료를 제외하고는 179.7~860.5 pg/m³으로 일본 동경지역의 대기 중 PCBs 농도 (130~650 pg/m³)⁷와 비교해 보면 약간 높은 농도를 나타내었다. 따라서 조사 대상지역 대기 중 PCBs 발생원 파악 및 저감 대책이 필요한 것으로 사료된다.

Table 6. Concentration of PCB congeners in Chon-ju air samples (N=10)

				(continued)			
IUPAC No. ^a	Average conc. (pg/m ³)	Min. conc. (pg/m ³)	Max. conc. (pg/m ³)	IUPAC No. ^a	Average conc. (pg/m ³)	Min. conc. (pg/m ³)	Max. conc. (pg/m ³)
1	13.97	3.16	53.61	59	2.14	0.01	7.79
2	64.55	11.50	296.21	42	3.57	0	18.87
3	55.25	12.52	244.42	72	0.12	0	0.67
10/4	16.76	2.62	40.76	71	3.73	0.14	22.21
9/7	10.23	3.05	43.04	64/41/68	18.25	1.73	91.01
6	10.89	1.61	28.88	40/57	3.21	0	22.95
8/5	46.90	7.79	123.22	67	0.70	0.06	2.64
14	1.88	0.44	8.88	58	0.19	0.01	0.71
11	56.23	14.67	244.19	63	0.43	0.04	2.05
12	7.46	0b	26.84	74/61	5.41	0.46	20.61
13+Fc	3.07	0.29	9.00	70/76	9.03	0.68	39.17
15+F	4.85	0.51	14.74	80/66+F	9.43	0.88	42.65
19	4.78	0.45	14.52	55	0.72	0.04	2.01
30	0.18	0	0.64	56/60+F	8.06	0.09	42.79
18	34.15	0	122.70	79	0.18	0	0.61
17	13.78	0.14	40.07	78	0.15	0	0.46
27/24	2.96	0.13	9.58	81	0.30	0.02	0.94
16/32	22.51	0	82.89	77	1.10	0.23	2.83
34	0.37	0.02	1.77	104	0.10	0.01	0.57
3	0.46	0.07	1.27	96	0.18	0	1.13
29	1.04	0.12	3.05	103	0.07	0	0.35
26	5.02	0.37	20.19	100	0.08	0.02	0.32
25	3.80	0.37	12.07	94	0.05	0	0.26
31	20.61	0	62.83	98/102	0.17	0.01	0.98
28	25.76	0.69	99.92	93/95	4.45	0	27.19
21	10.60	0	104.07	121/88	0.21	0	0.87
33/20	15.29	0	38.36	91	0.55	0.07	2.97
22	10.82	0	51.17	92	0.58	0.12	2.83
36	0.59	0	3.72	84	1.22	0	10.10
39	0.42	0	2.07	89/101/90	3.91	0.99	18.66
38	3.72	0.13	13.63	113	0.01	0	0.03
35	0.54	0.04	1.34	99	1.42	0.23	6.19
37	0.95	0	3.55	119	0.11	0.01	0.27
54	0.08	0	0.51	112	0	0	0
50	0.07	0	0.42	83/109	0.39	0.03	1.04
53	2.53	0	14.80	97/86	1.22	0.19	3.93
51	11.34	0.61	42.92	125/116/117/87	2.13	0.32	7.41
45	4.39	0	29.16	/111/115			
46/69	1.57	0	11.24	120/85	0.55	0.08	1.79
52/73	12.26	1.11	59.74	110	2.80	0.60	14.62
43/49	8.87	0.82	40.13	85	0.67	0.06	2.63
47/75/48	67.43	6.61	260.63	124	0.21	0.02	0.67
65	0.17	0	0.57	107/108	0.44	0.04	1.10
62	0.25	0	0.81	123+F	0.21	0.02	0.63
44	10.77	0	78.36	118/106	1.60	0.24	5.08
				114	0.20	0.01	0.45

(continued)

IUPAC No. ^a	Average conc. (pg/m ³)	Min. conc. (pg/m ³)	Max. conc. (pg/m ³)
122	0.37	0.02	1.08
105/127	0.80	0.09	1.93
126	0.40	0.03	1.45
155	0.26	0.10	1.08
150	0.04	0.01	0.11
152	0.03	0	0.17
145	0.03	0	0.13
148	0.02	0	0.04
136	0.43	0.03	2.97
154	0.06	0.01	0.25
151	0.50	0.13	2.59
135/144	0.40	0.13	1.79
147	0.06	0.01	0.21
149/139	1.47	0.55	6.41
140	0.03	0	0.08
143	0.02	0	0.09
134	0.12	0.01	0.53
133	0.06	0.01	0.18
131/142/165	0.18	0.01	0.52
146/161	0.30	0.08	1.07
153	1.52	0.34	6.30
132/168	0.56	0.12	2.26
141+F	0.34	0.08	1.18
137	0.14	0.01	0.24
130	0.20	0.02	0.44
164/163/138	1.72	0.44	5.09
158/160	0.41	0.07	0.99
129	0.32	0.03	0.78
166	0.11	0.01	0.33
159+F	0.08	0.02	0.18
162+F	0.12	0.02	0.26
128	0.74	0.06	3.72
167	0.19	0.04	0.55
156	0.44	0.06	1.38
157	0.21	0.03	0.65
169	0.38	0	1.55
188	0.01	0	0.03
184	0.30	0.10	0.75
179	0.21	0.07	0.71
176	0.12	0.02	0.34
186	0.03	0	0.08
178	0.11	0.02	0.38
175	0.06	0.02	0.20
182/187	0.33	0.11	0.77
183	0.22	0.07	0.53

(continued)

IUPAC No. ^a	Average conc. (pg/m ³)	Min. conc. (pg/m ³)	Max. conc. (pg/m ³)
185	0.07	0.01	0.18
174	0.33	0.09	0.63
181	0.02	0	0.09
177	0.20	0.05	0.46
171	0.21	0.03	0.48
173	0.11	0.01	0.30
172/192	0.15	0.02	0.49
180	0.58	0.17	1.33
193	0.09	0.02	0.24
191	0.11	0.01	0.42
170	0.45	0.07	1.10
190	0.21	0.02	0.73
189	0.26	0.03	1.02
202	0.09	0.04	0.27
201	0.20	0.04	0.85
204	0.06	0.01	0.27
197	0.13	0.02	0.46
200	0.19	0.03	0.61
198	0.15	0.02	0.66
199	0.33	0.13	1.22
203/196	0.71	0.16	2.84
195	0.28	0.05	1.16
194	0.41	0.10	1.70
205	0.26	0.03	1.10
208	0.31	0.05	1.22
207	0.50	0.06	2.35
206	0.62	0.07	2.65
209	1.25	0.18	4.24
1CB	133.78	27.19	594.24
2CB	158.27	39.53	531.12
3CB	178.35	2.62	649.64
4CB	186.45	15.29	858.64
5CB	25.08	5.75	114.74
6CB	11.50	2.87	36.66
7CB	4.19	0.93	9.24
8CB	2.80	0.69	11.14
9CB	1.43	0.22	4.45
10CB	1.25	0.18	4.24
Co-PCB (pg/m ³)	6.09	0.87	14.92
Total (pg/m ³)	703.11	179.67	2794.17
TEQ Total (pg-TEQ/m ³) ^d	0.045	0.003	0.163

^a IUPAC No. is elution order from DB-5 column.

^b 0 mean not detected(N.D.).

^c F means fragment (influenced by higher degree of chlorination or same degree of chlorination).

^d TEQ concentration is calculated by WHO-TEF.

Congener cluster which co-elute on DB-5 column is expressed by "/".

대기 중 농도 분포를 염소치환 수에 따라 살펴보면 3염소화합물과 4염소화합물이 전체 농도의 52%를 차지하였다. 또한 염소가 1개 치환된 1염소화합물에서 5염소화합물까지가 전체 PCB 농도의 93% 이상을 차지하는 것으로 분석되어 대기 중 PCB는 대부분 저염소화합물 형태의 가스상으로 존재한다는 것을 알 수 있었다. 총 농도 중 coplanar-PCB는 약 0.9%로 소각로 배가스나 Kanechlor 제품 (KC-300, 400, 500 and 600)에 비하여 낮았다^{4,8}.

Fig. 3에 전주지역 대기, 소각로 배가스, Kanechlor 제품 중 coplanar-PCB의 이성체 분포를 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 소각로 배가스의 경우 non-ortho PCB (IUPAC No. 81, 77, 126와 169) 이성체가 다른 시료에 비해 높은 비율을 나타내었다.

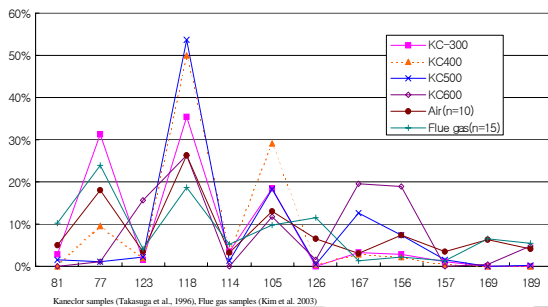


Fig. 3. Distribution of coplanar PCB congeners in Kanechlor, flue gases and air samples.

IUPAC No. 118 (이하 PCB-118) 이성체는 모든 시료에서 높은 비율을 차지하였다. PCB-116 이성체는 대기과 소각로 배가스 시료에서는 높은 비율을 나타내었으나 Kanechlor 제품에서는 매우 낮은 비율을 나타내었다. 일반적으로 PCB-126과 169번은 Kanechlor 제품에서는 거의 검출되지 않는 이성체이기 때문에 소각 등 연소 유래로 추정되어지고 있다⁹.

4. 결 론

전주지역 대기 시료를 대상으로 DB-5컬럼과 HRGC/HRMS를 사용하여 209개 전 PCBs 이성체에 대해 분석을 수행하였다. 대기 시료의 경우 정제과정에 있어서 황산실리카컬럼과 활성탄컬럼 정제 과정만으로도 분석 및 정량에 문제가 없는 것으로 나타났다. DB-5

컬럼을 사용하여 분석한 결과 총 162개의 피크가 검출되었고 그 중 37개의 피크는 하나 이상의 이성체가 중복된 피크로 정성되었다. 또한 독성을 가지고 있는 coplanar-PCB중에서도 118/106과 105/127번의 분리가 어려워 coplanar-PCB 농도를 과대 평가할 가능성이 있는 것으로 나타났다. 발생원 시료 (Kanechlor와 소각로 배가스)와 대기 시료와의 coplanar-PCB 이성체 분포를 비교한 결과, PCB-81, 77, 126와 169 이성체는 소각로 시료에서 높은 비율을 나타냈다. 따라서 coplanar-PCBs 이외의 보다 많은 이성체 분석을 통하여 각각의 발생원 및 환경시료를 특징짓는 이성체를 추출하면 환경시료 중 발생원 해석 및 기여율을 산정할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (R05-2000-000-00350-0) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

1. J. F. Jr. Brown, II. G. M. Frame, D. R. Olson and J. L. Webb, *Organohalogen compounds*, **26**, 427-430(1995).
2. Y. Masuda, A. Schecter and O. Pöpke, *Chemosphere*, **17**, 1773-1780(1998).
3. Keisuke Mimura, Miho Tamura, Koichi Haraguchi and Yoshito Masuda, *福岡医誌*, **90**(5), 192-201(1999).
4. Takumi Takasuga, Tsuyoshi Inoue and Etsumasa Ohi, *Journal of Environmental Chemistry*, **5**, 647-675(1995).
5. Mikael T Harju, Peter Haglund and Krishna P Naikwadi, *Oranohalogen compounds*, **35**, 111-114 (1998).
6. 坂倉 省吾, “詳解 ダイオキシン類及びコプラナー PCBの測定方法” 1st Ed., 136-137, 保母 敏行, 社団法人 日本規格協会, 日本, 2002.
7. 早川 健一, 2002, “ポリ塩化ビフェニルの大気環境における挙動とその発生源に関する研究”.
8. Shin-Ichi Sakai, Kenichi Hayakawa, Hiroshi Takatsuki and Isamu Kawakami, *Environ. Sci.*

Technol., **35**, 3601-3607(2001).

9. Kenichi Hayakawa, Haruki Tani, Hiroshi Takatsuki and Shin-Ichi Sakai, *Journal of Environmental Chemistry*, **12**, 79-88(2002).

K C I