

변압기 절연유 중 PCBs, Co-PCBs 및 PCDD/PCDFs 오염수준 및 이성체 분포

김경수* · 김종국¹ · 신선경² · 김경심¹ · 송병주¹

청주대학교 환경공학과, ¹전북대학교 화학물질안전관리연구센터

²국립환경과학원 자원순환과

(2006. 4. 24. 접수, 2006. 5. 25. 승인)

Contamination level and congener profiles of PCBs, Co-PCBs and PCDD/DFs in transformer insulation oil samples

Kyoung-Soo Kim*, Jong-Guk Kim¹, Sun-Kyoung Shin², Kyoung-Sim Kim¹, Byung-Joo Song¹

Department of Environmental Engineering, Cheongju University, 36 Naeduck-dong,
Sangdang-gu, Cheongju, Chungbuk, 360-764, Korea

¹Center for Chemical Safety Management, Chonbuk National University, 664-14 1ga,
Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea

²Resource Recirculation Division, National Institute of Environmental Research,
Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon, 404-708, Korea

(Received April 24, 2006; Accepted May 25, 2006)

요약 : 변압기 절연유 중 PCBs, Co-PCBs 및 PCDD/Fs를 GC/ECD와 HRGC/HRMS를 이용하여 정량한 결과 각각 N.D.~77.3 ppm, 0.0863~2.49 ppm과 N.D.~0.00241 ppm으로 검출되었다. WHO-TEQ 농도는 Co-PCBs가 23.3~600 pgTEQ/g, PCDD/Fs가 N.D.~128 pgTEQ/g (Σ Co-PCBs+PCDD/Fs은 24.4~728 pgTEQ/g)으로 검출되어, 총 TEQ 농도 중 PCDD/Fs가 차지하는 비율은 12% 이하였으나, 변압기 절연유 중에 미량의 다이옥신이 존재하는 것으로 나타났다. 총 10개의 시료 중 4개의 시료에서 현행 기준인 2 ppm을 초과하였으며, 시료에 따라서 Aroclor 1242, 1248, 1254 및 1260이 단품 혹은 혼합품의 형태로 포함되어 있었다. 또한 Co-PCBs와 PCDD/Fs의 농도사이에 상관성이 나타났으나 ($P < 0.003$), 변압기의 제작년도와 농도사이에 상관성은 나타나지 않았다. Co-PCBs 이성체 분포에 있어서 non-ortho 치환 이성체에 비해 mono-ortho 이성체가 높은 비율을 차지하였으며, PCB-118 이성체가 모든 시료에서 42% 이상으로 가장 높은 비율을 차지하였다. PCDD/Fs 이성체 분포에 있어서는 OCDD가 53% 이상으로 다른 이성체에 비해 높은 비율을 차지했다. 또한 일부 시료 중 Co-PCBs의 이성체패턴은 환경 대기시료 뿐만 아니라 PCBs 제품인 Aroclor와 유사한 패턴을 나타내어, 변압기 절연유가 대기 중 PCBs의 오염원 중 하나라는 것이 시사되었다.

Abstract : The levels of total PCBs, Co-PCBs and PCDD/Fs in the transformer insulation oil samples obtained using GC/ECD and HRGC/HRMS were ranged from N.D. to 77.3 ppm, from 0.0863 to 2.49 ppm and from

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-229-8577 Fax : +82-(0)43-229-8569

E-mail: kkyoungsoo@cju.ac.kr

N.D. to 0.00241 ppm, respectively. In terms of WHO-TEQ values, Co-PCBs and PCDD/Fs were ranged from 23.3 to 600 pgTEQ/g and from N.D. to 128 pgTEQ/g, respectively (Σ Co-PCBs+PCDD/Fs concentration was calculated 24.4~728 pgTEQ/g). Although, the contribution of PCDD/Fs was below 12% in total TEQ concentration, it is suggested contamination of PCDD/Fs in transformer insulation oils. Among 10 samples, 4 samples showed higher concentration than 2 ppm (specific waste criterion of Korea) and Aroclor 1242, 1248, 1254 and 1260 was detected in samples as a single or mixture of Aroclor. It was shown reliable relationship between concentration of Co-PCBs and those of PCDD/Fs ($p < 0.003$), however, was not shown between production year of transformer and concentration of PCBs. The distribution pattern of Co-PCB congeners showed that the ratios of mono-ortho substituted congeners were higher than non-ortho substituted congeners. Among that, PCB-118 congener was predominant. In addition, the OCDD congener was predominated in PCDD/Fs congeners as above 53%. Moreover, the congener pattern of Co-PCBs was similar to that of Aroclor as well as ambient air, which suggested that PCBs volatilization from transformer insulation oil affected the pattern of Co-PCBs in ambient air.

Key words : PCBs, Co-PCBs, PCDD/Fs, Transformer insulation oil, Aroclor

1. 서 론

폴리염화비페닐류(Polychlorinated Biphenyls, 이하 PCBs로 표기)는 두 개의 페닐기에 결합되어 있는 수소 원자가 염소원자로 치환된 화합물로, 염소의 치환수와 위치에 따라 총 209개의 이성체가 존재한다. PCBs는 내산·내알칼리성, 전기절연성, 접착성 등이 뛰어나 변압기, 축전기의 절연유를 비롯하여 도료, 윤활유, 가스제, 복사지 등 다양한 용도로 사용되어져 왔다. 1960년대 후반부터 PCBs에 의한 환경오염문제가 제기되면서 규제가 시작되어, 지금은 생산, 사용 등이 금지되었는데도 불구하고 농약과 페인트 등 산업분야에서 부산물로 생성되거나 소각과정에서 비의도적으로 발생되어 환경 중으로 유입되고 있다.^{1,2}

2004년 5월에 발효된 “잔류성 유기오염물질에 관한 스톡홀름협약”을 계기로 국내에서도 2015년까지 PCBs를 근절하겠다는 의지아래 PCBs 인벤토리조사, 환경 중 잔류실태조사 및 친환경적처리를 위한 방안 등을 마련하고 있다. PCBs 함유 제품으로서 가장 많이 사용된 변압기와 축전기 내의 절연유 중 PCBs 오염실태가 보고^{3,5}되면서 PCBs와 관련된 많은 연구들이 진행되고 있으며, 대부분은 잔류실태조사에 초점이 맞춰져 있다.

한편, Yusho라고 불리는 대표적인 PCBs 오염인 일본의 카네미유증(1968년) 사건은 일본에서 생산된 PCBs 제품인 Kanechlor(이하 KC)-400으로 오염된 미강유에 의해 발생했다. 조사된 결과에 의하면 이 미강

유에는 PCBs 뿐만 아니라 polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) 및 polychlorinated quaterphenyls(PCQs) 등에 의해 오염된 것으로 밝혀졌다. 결국 Yusho는 PCBs, PCDFs 및 PCQs 등의 혼합물에 의한 독성으로 알려지게 되었다.^{6,7} 이것은 PCBs 제품인 Aroclor(이하 Ar)나 KC에 불순물로서 PCDFs가 혼입되어 있을 가능성을 시사한다. 또한 발암성 물질로 알려진 polynuclear aromatic hydrocarbons(PAHs)는 변압기 절연유의 기본적인 구성성분으로 변압기의 수명을 연장하는데 필수적이다.⁸ 따라서 PCBs가 함유된 폐변압기, 축전기 등의 폐기물, 특히 폐절연유를 환경친화적으로 처리할 때에 PCBs 이외의 PCDD/Fs(polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans), PAHs, PCQ 등의 물질도 처리과정 중에서 환경친화적으로 처리가 되어 유해하지 않은 수준이아가 되었는지에 대한 평가도 필요하다고 생각된다. 이를 위해서는 변압기 절연유 중 이들 미량 오염물질의 오염수준을 파악하는 것이 선행되어야 할 것이다.

국내 변압기 절연유 중 PCBs 오염수준은 최근의 실태조사를 통해서 많이 보고가 되고 있으나, 독성이 강한 Coplanar PCBs(이하 Co-PCBs)를 분석한 예⁵는 매우 적으며, 더욱이 PCDD/Fs나 PAHs의 농도를 분석한 예는 보고된 적이 없다.

현재 절연유 중 PCBs의 분석은 gas chromatography/electron capture detector(이하 GC/ECD)를 이용하여 시료 중에 검출된 PCBs의 피크패턴과 Aroclor(또는 Kanechlor) 표준물질의 PCBs 피크패턴을 비교

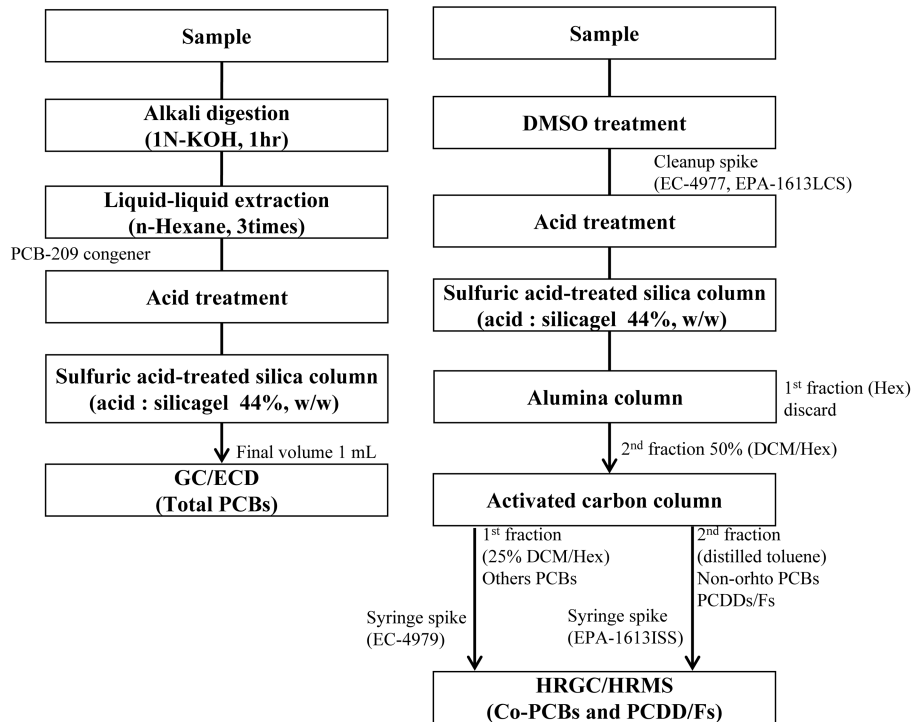


Fig. 1. Analytical procedure of PCBs and PCDD/Fs in transformer insulation oil samples.

하여 정량을 하는 피크패턴법을 사용하고 있다.³ 따라서 PCBs의 총 농도만을 Aroclor 표준물질의 농도로서 표현하기 때문에 PCBs의 개별이성질체의 농도값은 정량을 할 수 없다.

이에 본 연구에서는 절연유 중 총 PCBs는 GC/ECD를 이용하고, 독성이 강한 Co-PCBs 및 PCDD/Fs는 high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry(이하 HRGC/HRMS)를 이용한 분석을 통하여, 변압기 절연유 중 이들 물질의 오염수준을 확인하고 환경매질과의 이성체 분포의 비교 등을 행하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 채취 및 분석방법

시료 채취 및 분석방법에 대해서는 국립환경과학원의 절연유 중 PCBs 세부분석지침⁹에 따라서 알칼리분해 후 황산처리, 컬럼정제과정을 거쳐서 GC/ECD로 분석을 하였다. PCDD/Fs의 분석은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 EPA method 1613 및 국립환경과학원의 내분비계장애물질 측정분석방법을 기준으로 행하였다.

Table 1. Detail information of insulation oil samples

Sample label	Company of production	Year of production
P-1	FUJI	1978
P-2	FUJI	1978
P-3	HITACHI	1969
P-4	TOSHIBA	1969
P-5	ALSTHOM	1975
P-6	GE	1968
P-7	GE	1977
P-8	ETI	1981
P-9	HYOSUNG	1998
P-10	HYUNDAI Heavey Industries	1998

분석에 사용된 시료에 대한 정보를 Table 1에 나타내었으며, 사용된 시약은 잔류농약분석용 및 PCB 분석용 또는 그 이상의 것을 사용하였고, 기기분석 조건을 Table 2에 정리하여 나타내었다.

시료의 추출에서 농축 및 정제, 분석과정까지에서 PCBs 표준물질의 회수율은 GC/ECD 분석결과 PCB-209 이성체의 회수율은 80.2~89.3% 사이로 양호한 결과를 나타내었으며, PCDD/Fs 표준물질의 회수율은

Table 2. Operating condition and parameter of GC/ECD and HRGC/HRMS for PCB and PCDD/Fs analysis

Instrument	GC/ECD (Shimadzu GC2010)		HRGC/HRMS (HP6890N/Thermo Finnigan MAT95XP)	
	Total-PCBs		Co-PCBs	PCDD/Fs
Column	DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 m)	DB-5MS (60 m×0.32 mm×0.25 m)	DB-5MS (60 m×0.32 mm×0.25 m)	
Oven temp.	100°C(2 min)	70°C(1 min)	140°C (1 min)	
program	15°C/min, 160°C (0 min)	40°C/min, 190°C (0 min)	40°C/min, 220°C (10 min)	
	5°C/min, 280°C (10 min)	1°C/min, 240°C (0 min)	1°C/min, 250°C (0 min)	
	10°C/min, 290°C (5 min)	10°C/min, 320°C (3 min)	5°C/min, 320°C (3 min)	
Injector temp.	270°C		270°C	
Others	Detector temp : 320°C		Ion source temp.	250°C
	Flow rate : 1 mL/min (N ₂)		Electron acceleration voltage	35eV
			Ionization current	380A
			Ion acceleration voltage	4700V

HRGC/HRMS 분석결과 50~130%로 양호한 결과를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 절연유 중 PCBs 및 PCDD/Fs 농도

본 연구에서 분석한 절연유 중 PCBs 및 PCDD/Fs 농도를 Table 3에 정리하여 나타내었다. TEQ (toxic equivalent)농도는 WHO-TEF(toxic equivalency factor)값을 이용하여 계산하였다.

변압기 절연유 중 PCBs, Co-PCBs 및 PCDD/Fs를 GC/ECD와 HRGC/HRMS를 이용하여 정량한 결과 각각 N.D.~77.3 ppm, 0.0863~2.49 ppm과 N.D.~0.00241 ppm으로 검출되었다. 분석된 10개의 시료 중 9개 시료에서 PCDD/Fs가 검출되었으며 1개의 시료에서는 불검출로 나타났다. 또한 WHO-TEQ 농도는 Co-PCBs가 23.3~600 pgTEQ/g, PCDD/Fs가 N.D.~128 pgTEQ/g (Σ Co-PCBs+ PCDD/Fs은 24.4~728 pgTEQ/g)으로 나타났다. 이와 같이 변압기 절연유 중에는 PCBs 이외에 PCDD/Fs가 미량 혼입되어져 있는 것이 확인되었다.

PCBs의 경우, 분석한 10개의 시료 중 4개의 시료에서 현재 지정폐기물 기준인 2 ppm을 초과하였으며, 2개의 시료(P-5, P-6)에서는 50 ppm 이상의 농도를 나타내었다. P-10 시료의 경우, 총 PCBs 농도보다 Co-PCBs 농도가 높게 나타났으나, 이것은 총 PCBs의 경우 ECD를 사용하여 피크패턴법으로 정량을 하며, 회수율에 대한 보정은 행하지 않으나, Co-PCBs의 경우 HRMS를 이용하여 동위원소희석법으로 개별 이성체별로 정량을 행하며, 회수율에 대한 보정이 이루어지

기 때문에 사료된다. 본 연구에서 분석한 10개의 절연유 시료에서 검출된 Aroclor의 형태는 Ar-1242, 1248, 1254, 1260이 단품 혹은 혼합품으로 존재하고 있었으며 P-8 시료의 경우 Ar-1248이 Ar-1254와 Ar-1260과 함께 혼합되어져 있는 것으로 나타났다.

변압기가 제작된 년도별 PCBs 농도를 살펴보면, 1968년에 제작된 P-6 시료에서 가장 높은 농도가 검출되었으며 가장 최근(1998년)인 P-9, 10 시료에서 가장 낮은 농도값을 나타내었다. 그러나, 변압기 절연유 중 PCBs 농도와 변압기가 제조된 년도와는 특별한 상관성을 보이지 않았다. 이것은 변압기가 제조된 후, 폐기되기 전에 변압기 안의 절연유만을 교체하여 사용하고 있는 경우도 있기 때문에 사료된다.

다이옥신의 경우, 8개 시료(P-1~P-4, P-7~P-10)는 5.90 pgTEQ/g 이하로 매우 낮은 농도를 보였으나 P-5와 P-6 시료의 경우는 128과 110 pgTEQ/g으로 높은 농도를 보여, 절연유 중 다이옥신 농도에 대한 추가적인 실태조사가 필요한 것으로 판단된다. 이러한 고농도의 원인은 2,3,4,7,8-PeCDF 이성체가 전체 PCDD/Fs TEQ 농도의 91%와 89%를 차지했으며, 다른 시료에 비해 검출된 PCDF 이성체가 많았기 때문이다. 전체 TEQ 농도에 대한 PCDD/Fs의 기여율은 17.6% 이하로 매우 낮았으며, PCDD/Fs 중 PCDF의 TEQ 농도 비율은 49~98%의 범위로 나타났다(P-2, 10제외, P-2는 OCDD 이성체만 검출되었으며, P-10는 불검출).

분석된 절연유 10개 시료의 Total PCBs(T-PCBs) 농도와 Co-PCBs 농도와의 상관성은 높게 나타났으며 ($R^2=0.81$, p -value<0.0003, $n=10$), Co-PCBs와 PCDD/Fs 농도간의 상관성도 $R^2=0.69$ ($p<0.003$, $n=10$)로 높

Table 3. Concentration of PCBs, Co-PCBs and PCDD/Fs in transformer insulation oil samples (unit : ng/g)

Sample label	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
E Total Conc. (ppm)*	1.31	1.43	9.93	7.59	62.0	77.3	N.D.	1.99	0.470	0.170
C Aroclor type**	42:54 =1:1	42:54 =1:1	42:54 =2:1	42:54:60 =2:1:1	60	60	-	48:54:60 =2:2:1	42:54 =3:1	54:60 =2:1
PCB-81	1.25	-	2.28	-	-	0.902	0.728	0.760	0.260	0.474
PCB-77	25.4	36.3	56.6	67.2	38.2	16.6	13.2	15.7	5.92	14.5
PCB-123	16.9	13.6	135	31.7	138	167	5.22	17.9	3.55	10.4
PCB-118	134	85.6	676	253	114	966	42.7	164	34.8	92.7
PCB-114	4.42	3.13	4320	8.21	7.50	4.62	1.31	4.46	1.26	3.40
PCB-105	46.3	38.3	558	107	151	139	15.8	64.2	14.3	48.6
PCB-126	0.433	0.882	1.67	1.02	1.14	0.496	0.358	0.529	0.155	0.266
PCB-167	3.72	3.26	23.0	13.2	259	228	1.57	5.00	0.929	2.84
PCB-156	9.90	8.44	79.1	36.5	602	609	4.38	11.6	2.25	9.63
PCB-157	1.44	1.73	20.6	5.68	43.7	38.6	0.744	2.89	0.349	1.23
PCB-169	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB-189	0.63	0.56	1.85	4.96	132.43	130.43	0.35	0.88	0.09	0.91
Co-PCBs	245	192	1600	529	2490	2300	86.3	288	63.9	185
2,3,7,8-TCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0484	-	-	-	0.0315	0.0152	-	-	0.0199	-
2,3,4,7,8-PeCDF	-	-	-	-	0.232	0.195	-	-	-	-
H 1,2,3,4,7,8-HxCDF	-	-	-	-	-	-	-	0.0357	-	-
R 1,2,3,6,7,8-HxCDF	-	-	-	0.0213	-	-	-	-	-	-
M 2,3,4,6,7,8-HxCDF	-	-	-	-	0.0618	0.0744	-	-	-	-
S 1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-	-	0.0375	0.0714	0.126	0.125	0.0807	0.0948	-	-
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-	-	0.0288	0.0237	-	0.0580	-	0.0308	-	-
OCDF	-	-	-	-	-	-	0.0433	-	-	-
2,3,7,8-TCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-	-	-	0.0722	0.291	0.247	0.0801	0.104	-	-
OCDD	0.402	0.359	0.240	0.401	1.67	1.27	0.565	0.298	0.409	-
PCDF	0.0484	-	0.0663	0.116	0.452	0.468	0.124	0.161	0.0199	-
PCDD	0.402	0.359	0.240	0.473	1.96	1.52	0.645	0.402	0.409	-
PCDD/Fs	0.451	0.359	0.306	0.589	2.41	1.99	0.769	0.564	0.428	-
Co-PCBs TEQ Conc.	0.0737	0.112	0.382	0.173	0.600	0.520	0.0468	0.0888	0.0233	0.0505
PCDD/Fs TEQ Conc.	0.00246	0.359*10 ⁻³	0.69*10 ⁻³	0.00384	0.125	0.110	0.00167	0.00590	0.00104	-
Total TEQ Conc.	0.0762	0.112	0.382	0.1777	0.728	0.630	0.0485	0.0947	0.0244	0.0505

*This concentration means total PCBs as Aroclor, **42=Aroclor 1242, 54=Aroclor 1254, 60=Aroclor 1260

았다. 그러나 10개의 시료 중 2개의 시료(P-5, 6)에서 T-PCBs는 50 ppm 이상, Co-PCBs는 500 pg/g 이상의 고농도를 나타내 이 2시료에 의해 상관성이 영향을 받을 가능성이 있기 때문에 P-5와 P-6 시료를 제외하고 상관성 분석을 한 결과, T-PCBs와 Co-PCBs 농도 간에는 높은 상관성 ($R^2=0.81$, $p<0.03$, $n=8$)을 나타내었

으나, Co-PCBs와 PCDD/Fs 농도간에는 상관성이 없는 것으로 나타났다 ($R^2= -0.25$, $n=8$). 마찬가지로 T-PCBs와 PCDD/Fs 농도간에도 고농도 시료를 제외할 경우 상관성이 없는 것으로 나타났다($R^2= -0.13$, $n=8$). Fig. 2에 T-PCBs와 Co-PCBs, Co-PCBs와 PCDD/Fs 농도와의 상관도를 나타내었다.

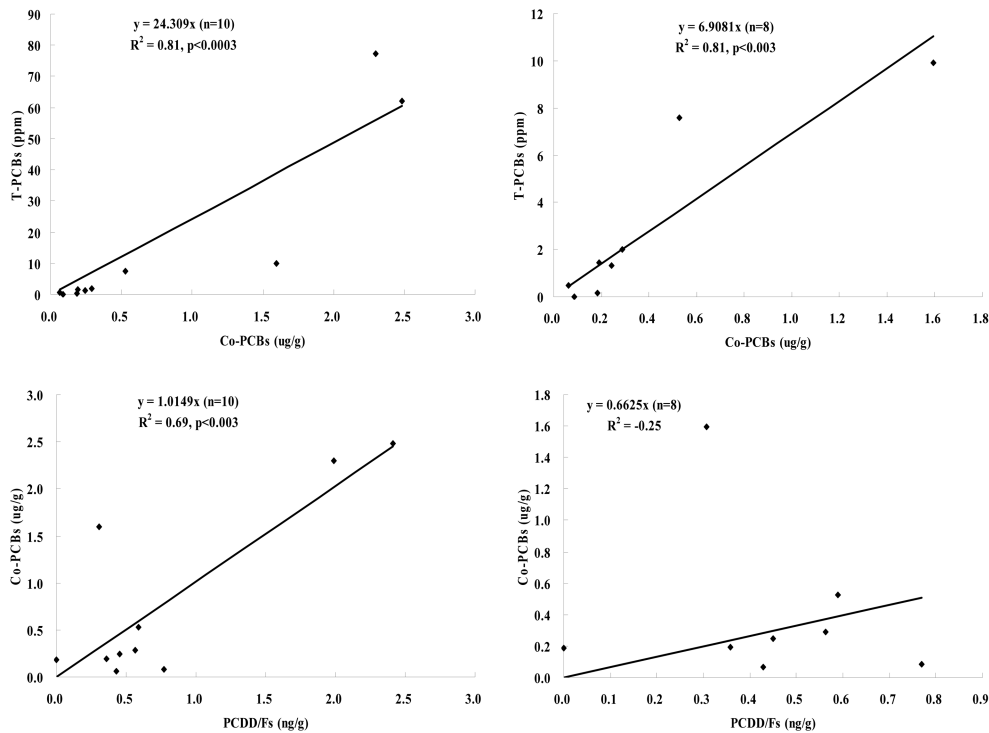


Fig. 2. Correlation of concentration among T-PCBs, Co-PCBs and PCDD/Fs.

3.2 절연유 중 Co-PCBs 이성체 분포

Fig. 3에 본 연구에서 분석된 절연유 중 Co-PCBs 이성체 분포를 기준에 보고된 절연유,⁵ 소각로 배출가스,⁵ Aroclor,^{10,11} Kanechlor¹¹ 및 환경매질(대기)¹² 중 이성체 패턴과 비교하여 나타내었다.

본 연구결과, 12개 Co-PCBs 이성체 중 IUPAC No. PCB-118이 모든 시료에서 42%이상으로 가장 높은 비율을 보였으며, PCB-105와 PCB-156 이성체가 그 다음으로 높은 비율을 차지하였다. 분석된 절연유 시료 중 Co-PCBs 이성체 패턴은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 크게 2가지 패턴을 보였으며, 이전에 보고된⁵ 절연유 중 Co-PCBs 이성체 패턴과는 다른 패턴을 나타내어 절연유에 따라 Co-PCBs의 이성체 패턴은 다른 것으로 판단된다. 고농도로 검출된 P-5, P-6 시료는 PCB-167, PCB-156 이성체에서 다른 시료들보다 이성체 비율이 높았으며, PCB-189도 높은 비율을 나타내었다.

Aroclor 중 Co-PCBs 이성체 분포는 Ar-1242, 1248이 서로 유사한 패턴을 나타내고 있으며 Ar-1260은 다른 3제품과는 상이한 분포를 보이고, Ar-1254는 이들의 중간적인 패턴을 보인다. P-5, P-6 시료 중 Co-

PCBs 이성체 패턴은 Ar-1260과 유사한 형태를 보이고 있으며, ECD로 분석한 T-PCBs 결과에서도 Ar-1260의 패턴을 나타내는 것을 알 수 있다 (Table 3).

모든 절연유 시료에서 non-ortho 치환 PCBs에 비해 mono-ortho 치환 PCBs가 상대적으로 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 이에 비해 PCBs의 발생원 중 하나로 알려진 소각로 배출가스에서는 non-ortho 치환 PCBs의 비율이 높은 것으로 보고되고 있다.¹²⁻¹⁵ 소각로의 영향을 직접적으로 받고 있는 대기의 경우에도 소각로 배출가스와 유사한 Co-PCBs 이성체 패턴을 보이고 있다.¹² 김 등⁵이 보고한 절연유 중 Co-PCBs 이성체 패턴은 기존의 소각로 배출가스나 대기 시료와는 다른 패턴을 나타내었으나, 본 연구 결과에서는 P-5, P-6 시료를 제외하고는 비교적 소각로 배출가스 및 대기 시료와 유사한 이성체 패턴을 나타내어 대기 중 PCBs의 오염원이 소각 등 연소공정 뿐만 아니라 변압기 절연유도 휘발이나 누출 등을 통하여 대기로 PCBs를 부하하는 오염원임이 시사되었다. 이는 PCBs가 함유된 감압지 및 폐기물을 보관하고 있던 창고 중 공기를 포집하여 PCBs를 분석한 Hirai¹⁶의 연구결과를 통해서도 알 수 있다.

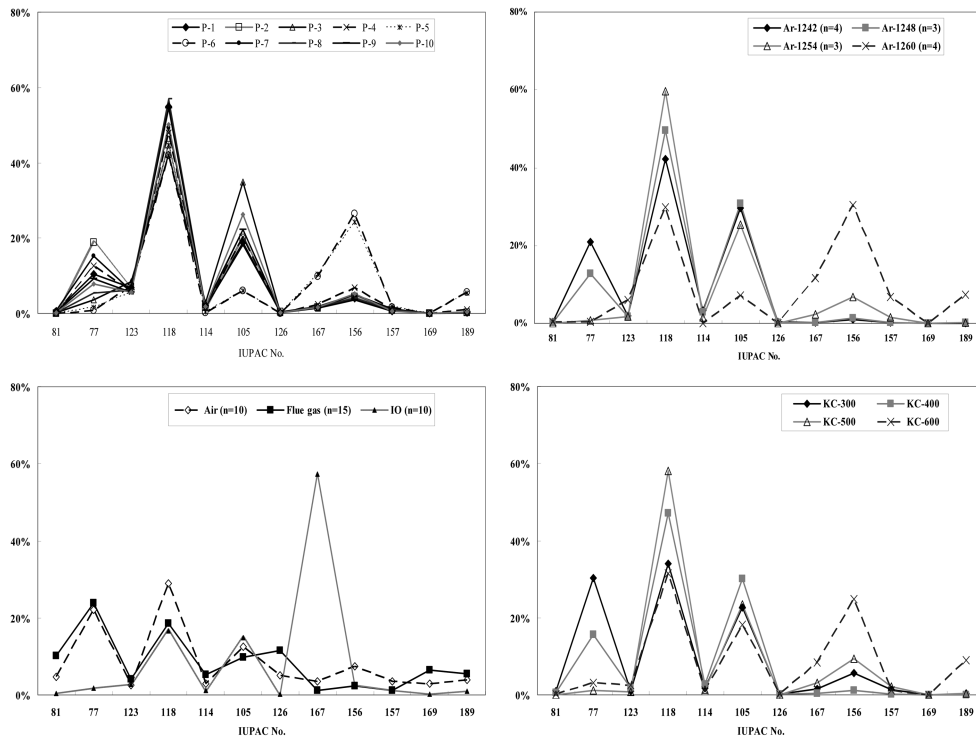


Fig. 3. Congener distribution of Co-PCBs in transformer oil, Aroclor, Kanechlor, flue gas and ambient air samples

소각로 배출가스와 PCBs 제품(Aroclor, Kane-chlor) 중 Co-PCBs 이성체 패턴의 차이는 PCB-126, PCB-169의 존재여부이며, 환경 중에서 비교적 안정한 화합물질인 PCBs의 특성을 고려하면 이들 이성체를 통하여 환경매질에서 검출된 PCBs의 오염원 추정어 어느 정도 가능할 것으로 사료된다.

3.3 절연유 중 PCDD/Fs 이성체 분포

Fig. 4에 본 연구에서 분석된 절연유와 소각로 배출가스 및 환경대기¹⁷⁻¹⁹ 중 PCDD/Fs 이성체 분포를 나타내었다.

절연유 중 PCDD/Fs 이성체 패턴은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 OCDD가 53% 이상으로 가장 높은 비율을 차지하고 있었으며 P-2번 시료의 경우에는 OCDD 이성체 하나만이 검출되었다. 그 다음으로는 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF로 고염소 PCDD/Fs 이성체의 비율이 높으므로 나타났다. 소각로 배출가스의 PCDD/Fs 이성체 패턴은 저염소 PCDF 이성체의 비율이 높은 점과 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF 및 OCDD 이성체가 높은 것이 특징이다. 마찬가지로 대기시료도 소각로 배출가

스와 유사한 패턴을 보이고 있다. 절연유에 함유된 PCBs는 인위적으로 주입된 것이며 여기에 불순물의 형태로 PCDD/Fs가 존재하는 것으로 생각된다. 변압기 절연유 중에서 검출된 PCDD/Fs 이성체 수는 17개의 독성등가계수를 갖는 이성체 중 1-6개로 적은 수의 이성체가 존재하는 것으로 나타났다. 이와 같은 이성체 패턴으로 볼때, 대기 중 PCDD/Fs 오염에 대한 변압기 절연유의 기여는 소각로 배출가스에 비해 매우 적을 것으로 판단된다.

절연유 시료 중 PCDD/Fs 이성체 패턴은 P-1과 P-9 시료, P-5와 P-6 시료에서 유사한 분포 형태를 보였으며, 두 경우 함유된 Aroclor 제품이 각각 Ar-1242-1254와 Ar-1260으로 동일하였다. 그러나 Ar1242-1254가 함유된 P-2, P-3 시료 중 PCDD/Fs 이성체 패턴은 P-1, P-9와는 서로 상이한 분포를 보여, 절연유에 함유된 Aroclor 제품의 형태와 PCDD/Fs 이성체 분포 패턴과는 관련이 적은 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구를 통해 현재 사용 중에 있는 변압기 절연

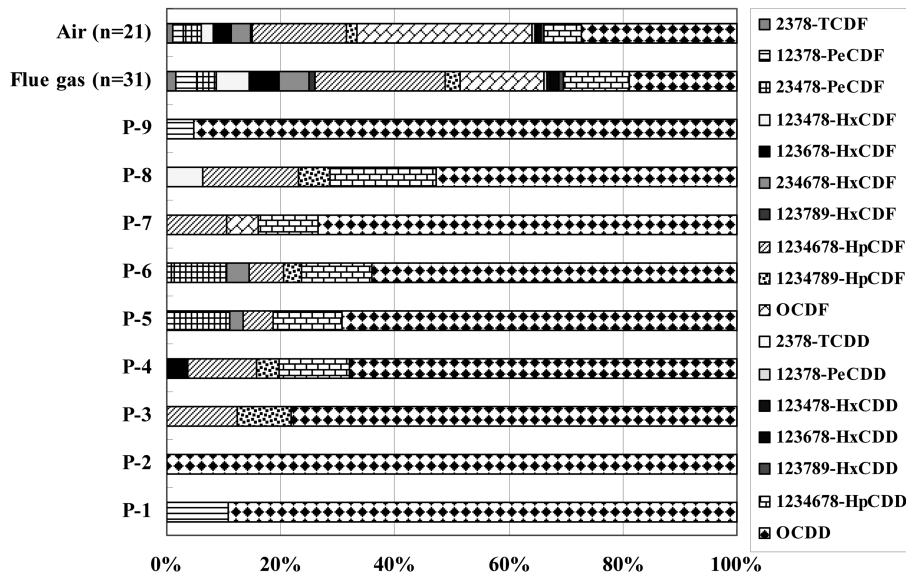


Fig 4. Distribution of PCDD/Fs congeners in insulation oil, ambient air and flue gas samples.

유 중 PCBs 뿐만 아니라 그동안 불순물로서 혼입되어 있을 가능성이 있는 PCDD/Fs에 대한 오염수준을 국내에서는 최초로 보고를 하였다.

총 10개의 시료 중 4개의 시료에서 PCBs 기준치인 2 ppm을 초과하였으며, 이 중 2개의 시료에서는 50 ppm 이상의 고농도를 보였다. PCDD/Fs의 경우 N.D. ~128 pgTEQ/g으로 대부분의 시료에서는 5.90 pgTEQ/g 이하의 낮은 농도를 보였으나, 2개의 시료에서는 100 pgTEQ/g 이상의 고농도가 검출되어, 변압기 절연유 중 PCDD/Fs에 대한 추가적인 조사가 이루어져야 할 것으로 사료되었다.

T-PCBs와 Co-PCBs 농도와는 높은 상관성이 보였으나, PCBs와 PCDD/Fs와는 뚜렷한 상관성은 나타나지 않았다.

절연유 중 Co-PCBs 이성체 패턴을 PCBs의 오염원으로 알려진 Aroclor, 소각로 배출가스 및 대기시료와 비교한 결과, P-5, P-6 시료를 제외하고는 비교적 소각로 배출가스 및 대기 시료와 유사한 이성체 패턴을 나타내어 대기 중 PCBs의 오염원이 소각 등 연소공정 뿐만 아니라 변압기 절연유도 휘발이나 누출 등을 통하여 대기로 PCBs를 부하하는 오염원임이 시사되었다.

본 연구에서는 아주 제한적인 10개의 시료만을 분석하였기에, 변압기 절연유 중 Co-PCBs 및 PCDD/Fs의 오염수준 및 이성체 패턴에 대한 많은 정보를 제

공하지 못했다는 한계점을 가지고 있지만, 최초로 PCDD/Fs 오염수준에 대한 보고라는 점에 그 의미를 둘 수 있으며, 향후 이를 계기로 추가적이고 보다 세밀한 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “PCBs 연구사업”에 의해 지원받은 과제입니다.

참고문헌

1. M. D. Erickson, “Analytical Chemistry of PCBs”, 1-14, Lewis Publishers, Boston, 1992.
2. O. Hutzinger, S. Safe and V. Zitko, *Environmental Science and Technology*, **31**, 842-852 (1983).
3. 국립환경연구원, “폴리염화비페닐류(PCBs) 함유 폐기물의 적정관리방안에 관한 연구”, 2003.
4. 연세대학교 환경공해연구소, “POPs 제품·폐기물 실태조사 및 관리방안 마련연구(I)”, 2004.
5. 김경수, 김형섭, 송병주, 정미정, 김종국, 박석운, 신선경, *한국분석과학회지*, **18**(3), 232-240(2005).
6. Y. Masuda, The Yusho rice oil poisoning incident, In: Schechter, A. (Ed.), *Dioxin and Health*, Plenum press, 633-659 (1994).

7. Y. Masuda, Causal agents of Yusho, A human disaster caused by PCBs and related compounds, 47-80(1996a).
8. I. Pillai, L. Ritchie, R. Heywood, G. Wilson, B. Pahlavanpour, S. Setford, S. Saini, *J. Chromatogr. A*, **1064**, 205-212(2005).
9. 국립환경연구원, “절연유 중 폴리염화비페닐류(PCBs) 세부분석지침”, 2004.
10. G. M. Frame, J. W. Cochran and S. S. Boewadt, *J. High Res. Chromatogr.* **19**, 657-668(1996).
11. T. Takasuga, K. Senthilkumar, T. Matsumura, K. Shiozaki and S. Sakai, *Chemosphere*, **62**, 469-484 (2006).
12. 김경수, 송병주, 김종국, 분석과학회지, **16(4)**, 309-319(2003).
13. K. S. Kim, Y. Hirai, M. Kato, K. Urano and S. Masunaga, *Chemosphere*, **55**, 539-553(2004).
14. S. K. Shin, K. S. Kim, J. C. You, B. J. Song and J. G. Kim, *J. Hazard. Mater.*, Article in press (2005).
15. Y. S. Chang, S. B. Kong and M. G. Ikononou, *Chemosphere*, **39(15)**, 2629-2640 (1999).
16. Y. Hirai, Congener정보를 이용한 대기중Dioxin-like PCB의發生源に關する研究, 석사학위논문, 2002.
17. J. E. Oh, S. D. Choi, S. J. Lee and Y. S. Chang, *Chemosphere*, Article in press (2006).
18. 국립환경과학원, “폐기물 소각시설 주변지역 환경 중 다이옥신 잔류실태 조사(I)”, 2004.
19. 국립환경과학원, “폐기물 소각시설 주변지역 환경 중 다이옥신 잔류실태 조사(II)”, 2005.
20. 김종국, 김경수, 김재식, 신선경, 정영희, 정일록, 대한환경공학회지, **27(3)**, 316-322(2005).

