

오염원 해석을 위한 폴리염화비페닐류(PCBs) 209 이성체의 컬럼별 분리 특성과 Aroclor 표준품의 이성체 확인

김경수* · 김교근 · 김종국¹

청주대학교 환경공학과, ¹전북대학교 화학물질안전관리연구소
(2006. 7. 12. 접수; 2006. 8. 2. 승인)

Separation properties of 209 PCB congeners on capillary columns and identification of PCBs congeners in aroclor standards for source identification

Kyoung-Soo Kim*, Kyeo-Keun Kim and Jong-Guk Kim¹

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

(Received July 12, 2006; Accepted August 2, 2006)

요약 : 본 연구에서는 다이옥신 분석에 주로 사용되는 DB-5MS 컬럼을 포함하여 PCBs 분석에 사용되는 DB-1, SPB-Octyl의 가스크로마토그래피 컬럼에 대해서 Accustandard사의 M-1668A-0.01X-SET 표준 물질을 이용하여 PCBs 209개 이성체의 컬럼별 용출순서 및 분리특성을 검토하였다. 또한 현재 PCBs의 정량방법에 사용되는 피크패턴법에서 각 정량피크를 확인하기 위해, 각 Aroclor 표준물질별(Aroclor-1242, 1248, 1254 및 1260) 함유된 PCBs 이성체의 IUPAC 번호를 확인하였다. 각 컬럼별 dioxin-like PCBs 이성체의 분리능은 SP-2331, DB-5MS가 우수하였으며, DB-1 및 SPB-Octyl 컬럼은 다른 컬럼과 조합 사용이 필요한 것으로 나타났다.

Abstract : This study was performed to search for useful separation properties and elution orders of three GC columns (DB-1, DB-5MS, SPB-Octyl) for 209 PCBs congeners using M-1668A-0.01X-SET of the AccuStandard Inc.. In addition, to confirm the quantitative peak in peak pattern method, the IUPAC Nos. of PCBs congener peaks were identified with 4 Aroclor standards (Aroclor-1242, 1248, 1254 and 1260). The separation property of dioxin-like PCBs congeners by four columns (DB-1, DB-5MS, SP-2331 and SPB-Octyl) was excellent in SP-2331. DB-1 and SPB-Octyl columns are necessary to use with a column of other types.

Key words : PCBs, GC column, separation property, Aroclor

★ Corresponding author

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

E-mail: kkyoungsoo@cju.ac.kr

1. 서 론

1960년대 후반부터 제기된 각종 환경오염문제로 인해 규제가 시작되어 현재에는 폴리염화비페닐류(Polychlorinated Biphenyls, 이하 PCBs로 표기)의 생산, 사용 등이 금지되어 있다. 2004년 5월 17일에 발효된 스톡홀름 협약을 계기로 국내에서도 PCBs에 대한 많은 관심의 증대와 더불어 다양한 연구들이 이루어지고 있다.

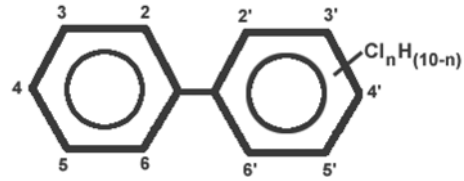


Fig. 1 Structure of PCBs.

PCBs는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 두 개의 페닐기에 결합되어 있는 수소 원자가 염소원자로 치환된 화

Table 1. PCBs 209 congeners by IUPAC Name

Congener Number	CASRN	IUPAC Name	Congener Number	CASRN	IUPAC Name
1	2051-60-7	2-	38	53555-66-1	3,4,5'-
2	2051-61-8	3-	39	38444-88-1	3,4',5-
3	2051-62-9	4-	40	38444-93-8	2,2',3,3'-
4	13029-08-8	2,2'-	41	52663-59-9	2,2',3,4-
5	16605-91-7	2,3-	42	36559-22-5	2,2',3,4'-
6	25569-80-6	2,3'-	43	70362-46-8	2,2',3,5-
7	33284-50-3	2,4-	44	41464-39-5	2,2',3,5'-
8	34883-43-7	2,4'-	45	70362-45-7	2,2',3,6-
9	34883-39-1	2,5-	46	41464-47-5	2,2',3,6'-
10	33146-45-1	2,6-	47	2437-79-8	2,2',4,4'-
11	2050-67-1	3,3'-	48	70362-47-9	2,2',4,5-
12	2974-92-7	3,4-	49	41464-40-8	2,2',4,5'-
13	2974-90-5	3,4'-	50	62796-65-0	2,2',4,6-
14	34883-41-5	3,5-	51	68194-04-7	2,2',4,6'-
15	2050-68-2	4,4'-	52	35693-99-3	2,2',5,5'-
16	38444-78-9	2,2',3-	53	41464-41-9	2,2',5,6'-
17	37680-66-3	2,2',4-	54	15968-05-5	2,2',6,6'-
18	37680-65-2	2,2',5-	55	74338-24-2	2,3,3',4-
19	38444-73-4	2,2',6-	56	41464-43-1	2,3,3',4'-
20	38444-84-7	2,3,4-	57	70424-67-8	2,3,3',5-
21	55702-46-0	2,3,4-	58	41464-49-7	2,3,3',5'-
22	38444-86-9	2,3,4'-	59	74472-33-6	2,3,3',6-
23	55720-44-0	2,3,5-	60	33025-41-1	2,3,4,4'-
24	55702-45-9	2,3,6-	61	33284-53-6	2,3,4,5-
25	55712-37-3	2,3',4-	62	54230-22-7	2,3,4,6-
26	38444-81-4	2,3',5-	63	74472-34-7	2,3,4',5-
27	38444-76-7	2,3',6-	64	52663-58-8	2,3,4',6-
28	7012-37-5	2,4',4-	65	33284-54-7	2,3,5,6-
29	15862-07-4	2,4,5-	66	32598-10-0	2,3',4,4'-
30	35693-92-6	2,4,6-	67	73575-53-8	2,3',4,5-
31	16606-02-3	2,4',5-	68	73575-52-7	2,3',4,5'-
32	38444-77-8	2,4',6-	69	60233-24-1	2,3',4,6-
33	38444-86-9	2',3,4-	70	32598-11-1	2,3',4',5-
34	37680-68-5	2',3,5-	71	41464-46-4	2,3',4',6-
35	37680-69-6	3,3',4-	72	41464-42-0	2,3',5,5'-
36	38444-87-0	3,3',5-	73	74338-23-1	2,3',5',6-
37	38444-90-5	3,4,4'-	74	32690-93-0	2,4,4',5-

Table 1. PCBs 209 congeners by IUPAC Name(Continue)

Congener Number	CASRN	IUPAC Name	Congener Number	CASRN	IUPAC Name
75	32598-12-2	2,4,4',6-	123	65510-44-3	2',3,4,4',5-
76	70362-48-0	2',3,4,5-	124	70424-70-3	2',3,4,5,5'-
77	32598-13-3	3,3',4,4'-	125	74472-39-2	2',3,4,5,6'-
78	70362-49-1	3,3',4,5-	126	57465-28-8	3,3',4,4',5-
79	41464-48-6	3,3',4,5'-	127	39635-33-1	3,3',4,5,5'-
80	33284-52-5	3,3',5,5'-	128	38380-07-3	2,2',3,3',4,4'-
81	70362-50-4	3,4,4',5-	129	55215-18-4	2,2',3,3',4,5-
82	52663-62-4	2,2',3,3',4-	130	52663-66-8	2,2',3,3',4,5'-
83	60145-20-2	2,2',3,3',5-	131	61798-70-7	2,2',3,3',4,6-
84	52663-60-2	2,2',3,3',6-	132	38380-05-1	2,2',3,3',4,6'-
85	65510-45-4	2,2',3,4,4'-	133	35694-04-3	2,2',3,3',5,5'-
86	55312-69-1	2,2',3,4,5-	134	52704-70-8	2,2',3,3',5,6-
87	38380-02-8	2,2',3,4,5'-	135	52744-13-5	2,2',3,3',5,6'-
88	55215-17-3	2,2',3,4,6-	136	38411-22-2	2,2',3,3',6,6'-
89	73575-57-2	2,2',3,4,6'-	137	35694-06-5	2,2',3,4,4',5-
90	68194-07-0	2,2',3,4',5-	138	35065-28-2	2,2',3,4,4',5'-
91	68194-05-8	2,2',3,4',6-	139	56030-56-9	2,2',3,4,4',6-
92	52663-61-3	2,2',3,5,5'-	140	59291-64-4	2,2',3,4,4',6'-
93	73575-56-1	2,2',3,5,6-	141	52712-04-6	2,2',3,4,5,5'-
94	73575-55-0	2,2',3,5,6'-	142	41411-61-4	2,2',3,4,5,6-
95	38379-99-6	2,2',3,5',6-	143	68194-15-0	2,2',3,4,5,6'-
96	73575-54-9	2,2',3,6,6'-	144	68194-14-9	2,2',3,4,5',6-
97	41464-51-1	2,2',3',4,5-	145	74472-40-5	2,2',3,4,6,6'-
98	60233-25-2	2,2',3',4,6-	146	51908-16-8	2,2',3,4',5,5'-
99	38380-01-7	2,2',4,4',5-	147	68194-13-8	2,2',3,4',5,6-
100	39485-83-1	2,2',4,4',6-	148	74472-41-6	2,2',3,4',5,6'-
101	37680-73-2	2,2',4,5,5'-	149	38380-04-0	2,2',3,4',6,6'-
102	68194-06-9	2,2',4,5,6'-	150	68194-08-1	2,2',3,4',6,6'-
103	60145-21-3	2,2',4,5',6-	151	52663-63-5	2,2',3,5,5',6-
104	56558-16-8	2,2',4,6,6'-	152	68194-09-2	2,2',3,5,6,6'-
105	32598-14-4	2,3,3',4,4'-	153	35065-27-1	2,2',4,4',5,5'-
106	70424-69-0	2,3,3',4,5-	154	60145-22-4	2,2',4,4',5,6'-
107	70242-68-9	2,3,3',4',5-	155	33979-03-2	2,2',4,4',6,6'-
108	70362-41-3	2,3,3',4,5'-	156	38380-08-4	2,3,3',4,4',5-
109	74472-35-8	2,3,3',4,6-	157	69782-90-7	2,3,3',4,4',5'-
110	38380-03-9	2,3,3',4',6-	158	74472-42-7	2,3,3',4,4',6-
111	39635-32-0	2,3,3',5,5'-	159	39635-35-3	2,3,3',4,4',6-
112	74472-36-9	2,3,3',5,6-	160	41411-62-5	2,3,3',4,5,6-
113	68194-10-5	2,3,3',5',6-	161	74472-43-8	2,3,3',4,5',6-
114	74472-37-0	2,3,4,4',5-	162	39635-34-2	2,3,3',4',5,5'-
115	74472-38-1	2,3,4,4',6-	163	74472-44-9	2,3,3',4',5,6-
116	18259-05-7	2,3,4,5,6-	164	74472-45-0	2,3,3',4',5',6-
117	68194-11-6	2,3,4',5,6-	165	74472-46-1	2,3,3',5,5',6'-
118	31508-00-6	2,3,4,4',5-	166	41411-63-6	2,3,4,4',5,6-
119	56558-17-9	2,3,4,4',6-	167	52663-72-6	2,3,4,4',5,5'-
120	68194-12-7	2,3,4,5,5'-	168	59291-65-5	2,3,4,4',5',6-
121	56558-18-0	2,3,4,5',6-	169	32774-16-6	3,3',4,4',5,5'-
122	76842-07-4	2,3,3',4,5-	170	35065-30-6	2,2',3,3',4,4',5-

Table 1. PCBs 209 congeners by IUPAC Name(Continue)

Congener Number	CASRN	IUPAC Name	Congener Number	CASRN	IUPAC Name
171	52663-71-5	2,2',3,3',4,4',6-	191	74472-50-7	2,3,3',3,3',5',6-
172	52663-74-8	2,2',3,3',4,4',5'-	192	74472-51-8	2,3,3',4,5,5',6-
173	68194-16-1	2,2',3,3',4,5,6-	193	69782-91-8	2,3,3',4',5,5',6-
174	38411-25-5	2,2',3,3',4,5,6'-	194	35694-08-7	2,2',3,3',4,4',5,5'-
175	40186-70-7	2,2',3,3',4,5',6-	195	52663-78-2	2,2',3,3',4,4',5,6-
176	52663-65-7	2,2',3,3',4,6,6'-	196	42740-50-1	2,2',3,3',4,4',5,6'-
177	52663-70-4	2,2',3,3',4',5,6-	197	33091-17-7	2,2',3,3',4,4',6,6'-
178	52663-67-9	2,2',3,3',5,5',6-	198	68194-17-2	2,2',3,3',4,5,5',6-
179	52663-64-6	2,2',3,3',5,5',6'-	199	52663-75-9	2,2',3,3',4,5,6,6'-
180	35065-29-3	2,2',3,4,4',5,5'-	200	52663-73-7	2,2',3,3',4,5,6,6'-
181	74472-47-2	2,2',3,4,4',5,6-	201	40186-71-8	2,2',3,3',4,5,5',6'-
182	60145-23-5	2,2',3,4,4',5,6'-	202	2136-99-4	2,2',3,3',5,5',6,6'-
183	52663-69-1	2,2',3,4,4',5',6-	203	52663-76-0	2,2',3,4,4',5,5',6-
184	74472-48-3	2,2',3,4,4',6,6'-	204	74472-52-9	2,2',3,4,4',5,6,6'-
185	52712-05-7	2,2',3,4,5,5',6-	205	74472-53-0	2,3,3',4,4',5,5',6-
186	74472-49-4	2,2',3,4,5,6,6'-	206	40186-72-9	2,2',3,3',4,4',5,5',6-
187	52663-68-0	2,2',3,4',5,5',6-	207	52663-79-3	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-
188	74487-85-7	2,2',3,4',5,6,6'-	208	52663-77-1	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-
189	39635-31-9	2,2',3,4,4',5,5'-	209	2051-24-3	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-
190	41411-64-7	2,3,3',4,4',5,6-			

합물로, 염소의 치환수와 위치에 따라 총 209개의 이성체가 존재한다. 이들 중 tetra-CBs의 이성체는 42개, penta-CBs는 46개, hexa-CBs는 42개, hepta-CBs는 24개의 이성체가 존재하여 다른 동족체에 비해 많은 이성체를 가지고 있다. 또한 이들 4개의 동족체에는 다이옥신과 그 독성이 유사한 dioxin-like PCBs 12개 이성체가 포함되어 있다. 현재까지 대부분의 연구들은 다이옥신과 독성이 유사한 dioxin-like PCBs 12개 이성체, 환경적으로 해를 미치는 36개의 이성체(일명 McFarland PCBs)¹ 또는 생물체 등 환경매질에서 높은 비율을 차지하고 있어 국제적으로 모니터링에 사용되는 7개의 이성체(일명 ICES 7 PCBs, International Council for the Exploration of the Seas 7 PCBs)²를 중심으로 수행되었다.

현재 우리나라에서는 다이옥신을 분석할 때 주로 극성컬럼인 SP-2331과 저극성인 DB-5(MS) 컬럼을 사용하고 있으며, PCBs의 경우에는 DB-5(MS)가 주로 사용되고 있다.^{3,5} 현행 공정시험법상 PCBs는 Aroclor (또는 Kanechlor) 표준품을 이용하여 GC/ECD 분석을 이용한 피크패턴법으로 정량을 행하고 있으나, 스톡홀름 협약 이행을 위해 필요한 환경 중 PCBs의 모니터링, PCBs 함유 폐기물의 친환경적 처리 후의 처리완료 평가 및 환경매질의 오염원 관리 등을 위해서는 PCBs 개별 이성체(individual congeners)의 분석 및 정

량이 필요하다. 이를 위해서는 컬럼별 PCBs의 용출순서 및 특성의 파악이 필요하며, 독성학적 측면에서 dioxin-like PCBs의 정확한 정량을 위한 컬럼별 분리 특성에 관한 연구 또한 선행되어야 한다.

이에 본 연구에서는 국내외에서 다이옥신, PCBs 등의 분석에 사용되고 있는 DB-5MS, DB-1 및 SPB-Octyl 컬럼에 대해 Thermo Finnigan사의 MAT-95X의 고분해능 질량분석기와 Accustandard사의 M-1668A-0.01X-SET 표준물질을 이용하여 209개 PCBs 이성체의 컬럼별 용출 순서를 확인하였으며 dioxin-like PCBs의 분리특성을 파악하기 위해 추가로 SP-2331 컬럼을 이용하였다. 또한 현행 피크패턴법에 의한 정량방법의 기초자료를 제공하기 위해 M-1668A-0.01X-SET 표준물질과 DB-5컬럼을 이용, Aroclor 표준물질(Aroclor-1242, 1248, 1254 및 1260)에 포함되어 있는 PCBs 이성체의 IUPAC번호를 확인하였다.

2. 실험방법

Accustandard사의 M-1668A-0.01X-SET 표준물질은 PCB Congener Mix 1~5로 구성되어 있고 각각 83개, 54개, 29개, 15개 및 28개의 PCBs 이성체가 함유되어 있으며, 각각의 표준물질을 단독 또는 혼합하여 HRGC/HRMS 분석을 통해 각 컬럼별 PCBs 209개 이성체의 용출순서 및 분리특성을 파악하였으며, 추가적

Table 2. HRGC/HRMS conditions for the determination of PCBs

HRGC	HP6890	HRMS	Thermo Finnigan MAT 95XP
Injector	Splitless	Ionization	Electron impact (EI)
Carrier gas	He, 1 ml/min (DB-1/ DB-5MS) 0.8 ml/min (SPB-Octyl and SP-2331)	Detection mode	Selected ion monitoring (SIM)
Sample volume	1 μ l	Ionization voltage	35 eV
Columns	DB-1 (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) DB-5MS (60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m) SPB-Octyl (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) SP-2331 (60 m \times 0.25 mm \times 0.2 μ m)	Trap current	380 μ A
	DB-1 (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) DB-5MS (60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m) SPB-Octyl (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) SP-2331 (60 m \times 0.25 mm \times 0.2 μ m)	Resolution	>10,000 (10% valley)
Temp. programs	DB-1 : 75°C(2 min) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 150°C \rightarrow 2.5°C/min \rightarrow 270°C(9 min) DB-5MS : 75°C(1 min) \rightarrow 40°C/min \rightarrow 190°C \rightarrow 1°C/min \rightarrow 240°C \rightarrow 10°C/min \rightarrow 320°C(2.2 min) SPB-Octyl : 75°C(2 min) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 150°C \rightarrow 2.5°C/min \rightarrow 270°C(8 min) SP-2331 : 75°C(2 min) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 150°C \rightarrow 2.5°C/min \rightarrow 260°C(21 min)		

으로 Mikael 등의 보고⁶를 참조하였다. Table 1에 209개 이성체의 IUPAC 이름 및 CASRN을 정리하여 나타내었다.⁷ 각 동족체별 이성체의 RT 참조물질(RT Ref.)로서는 Wellington laboratories Inc.의 1668A-LCS 표준물질을 사용하였다. Table 2에 분석에 사용된 각 컬럼 및 기기분석 조건을 정리하여 나타내었으며, 승온 프로그램은 기존의 연구들^{3,8-12}을 참고하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 컬럼별 PCBs 용출순서 및 분리특성

Table 3~5에 DB-1, DB-5MS 및 SPB-Octyl 컬럼에서 각 동족체별 PCBs 209개 이성체의 용출순서 및 상대머무름시간 (RRT, Relative retention time)을 정리하여 나타내었다.

PCB 209개 이성체는 DB-1 및 DB-5MS 컬럼에 의해 172개의 이성체 및 이성체 군으로 분리가 되었으며, SPB-Octyl 컬럼에서는 174개의 이성체 및 이성체 군으로 분리되었다.

Table 3~5에서 보이는 바와 같이 일부 PCB 이성체(예를 들면 PCB 10/4, 7/9, 21/20/33 등)는 DB-1과 DB-5MS 컬럼에서는 분리가 되지 않았으나 SPB-Octyl 컬럼에서는 분리가 됨을 알 수 있으며 반대의 경우도 있다. 따라서 PCB 209개 이성 중 원하는 이성체를 정확히 분리하여 정량하기 위해서는 DB-5MS(또는 DB-1 컬럼)컬럼과 SPB-Octyl 컬럼을 병행하여 사용하는 것이 바람직하다.

유럽의 경우 PCBs 분석에 있어서 컬럼 고정상의 적합성에 대한 중요한 기준은 소위 PCB indicator 이성체인 PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 및 180 (IUPAC no.) 7개 이성체의 명확한 용출이다.¹³ 이들 indicator PCB 이성체에 대한 각 컬럼별 분리특성을 살펴보면, DB-1 컬럼에서는 PCB 28, 153, 180 이성체가 명확하게 분리되었으며, PCB 52는 PCB 69와, PCB 118은 PCB 106과, PCB 138은 PCB 164 및 163과 같이 용출되었다. DB-5MS 컬럼에서는 PCB 52, 101, 118 이성체가 명확히 분리되었으나, PCB 28은 PCB 31과, PCB 153은 PCB 165, 132 및 168과, PCB 180은 PCB 193 이성체와 동시에 용출되는 특성을 나타내었다. SPB-Octyl에서는 PCB 28, 153, 180 이성체가 분리되었으나 PCB 52는 PCB 69와, PCB 101은 PCB 90과, PCB 118은 PCB 106과, PCB 138은 PCB 164 및 163과 같이 용출되었다. 이상에서 보는 바와 같이 indicator PCB 이성체를 명확하게 정량하기 위해서는 한개 이상의 컬럼을 조합하여 사용하는 것이 요구되며, PCB 138의 경우에는 DB-1, DB-5MS 및 SPB-Octyl에서는 다른 이성체와 분리되지 않아 다른 컬럼의 사용이 필요하다고 판단되었다(예를 들어 RH-12 ms, BPX-DXN 또는 HT8-PCB 컬럼 등).¹² 물론 실제 환경 시료에서는 이들 7개 이성체와 동시에 용출되는 PCBs 이성체가 존재하지 않는 경우도 있을 수 있다.

3.2 Dioxin-like PCBs의 컬럼별 분리특성

국내에서 수행된 다이옥신에 관한 연구들은 대부분

Table 3. Elution orders and RRT of PCB 209 congeners in each homologue by DB-1 column

PCB	RRT (min)	RT Ref.*	PCB	RRT (min)	RT Ref.*	PCB	RRT (min)	RT Ref.*
1	1.000	1	66	0.926	81	146	1.160	155
2	0.990	3	80	0.931	81	132/161	0.918	167
3	1.000	3	55	0.940	81	153	0.921	167
10/4	1.000	4	56/60	0.953	81	168	0.926	167
7/9	1.075	4	79	0.981	81	141	0.938	167
6	1.103	4	81	1.000	81	137	0.946	167
8/5	1.121	4	78	1.014	81	130	0.949	167
14	0.932	15	77	1.000	77	138/164/163	0.957	167
11	0.974	15	104	1.000	104	160	0.962	167
12	0.988	15	96	1.039	104	158	0.963	167
13	0.990	15	103	1.056	104	129	0.968	167
15	1.000	15	100	1.066	104	166	0.978	167
19	1.000	19	94	1.081	104	159	0.985	167
30	1.035	19	98/102/95	1.095	104	128/162	0.991	167
18	1.062	19	93	1.100	104	167	1.000	167
17	1.069	19	88/91	1.110	104	156	1.000	156
27/24	1.091	19	121	1.113	104	157	1.000	157
16/32	1.112	19	84/92	1.138	104	169	1.000	169
34	1.143	19	89	1.144	104	188	1.000	188
23	1.146	19	90/101	1.150	104	184	1.011	188
29	1.156	19	113	1.158	104	179	1.030	188
26	1.164	19	99	1.161	104	176	1.041	188
25	1.170	19	119	1.175	104	186	1.055	188
31	1.185	19	112/108	1.180	104	178	1.063	188
28	1.189	19	83	1.186	104	175	1.076	188
21/20/33	1.214	19	97	1.192	104	187/182	1.080	188
22	1.232	19	86	1.197	104	183	1.088	188
36	1.255	19	125/117/87	1.201	104	185	1.104	188
39	1.275	19	78/115/116	1.205	104	174	1.113	188
38	1.307	19	85/111	1.210	104	181	1.115	188
35	1.328	19	120	1.217	104	177	1.120	188
37	1.346	19	110	1.221	104	171	1.127	188
54	1.000	54	82	1.241	104	173	1.137	188
50	1.040	54	124	1.263	104	172	0.923	189
53	1.062	54	107/109	1.267	104	192	0.926	189
51	1.074	54	123	1.000	123	180	0.930	189
45	1.089	54	118/106	1.000	118	193	0.934	189
46	1.107	54	114	1.000	114	191	0.939	189
52/69	1.123	54	122	1.019	118	170	0.962	189
73	1.127	54	105	1.000	105	190	0.966	189
49/43	1.134	54	127	1.008	105	189	1.000	189
47	1.141	54	126	1.000	126	202	1.000	202
48/75	1.145	54	155	1.000	155	201	1.011	202
65	1.155	54	150	1.035	155	204	1.014	202
62	1.159	54	152	1.048	155	197	1.020	202
44	1.169	54	145	1.061	155	200	1.040	202
59/42	1.177	54	136	1.069	155	198	1.074	202
72/71/64/41	1.198	54	148	1.073	155	199	1.076	202
68	1.208	54	154	1.086	155	196/203	0.935	205
40	1.216	54	151	1.104	155	195	0.965	205
57	0.892	81	135	1.110	155	194	0.991	205
67	0.900	81	144	1.113	155	205	1.000	205
58	0.903	81	147	1.117	155	208	1.000	208
63	0.907	81	139/149	1.124	155	207	1.010	208
74	0.915	81	140	1.129	155	206	1.000	206
61	0.919	81	134/143	1.141	155	209	1.000	209
70	0.920	81	131/142/133	1.149	155			
76	0.924	81	165	1.154	155			

See the table 2 for the detail analytical condition.

* RT reference that is used to locate target congener as EPA Method 1668A.

Cluster congeners that co-elute on column is expressed by "/" and IUPAC No. is elution order.

Table 4. Elution orders and RRT of PCB 209 congeners in each homologue by DB-5MS column

PCB	RRT (min)	RT Ref.*	PCB	RRT (min)	RT Ref.*	PCB	RRT (min)	RT Ref.*
1	1.000	1	70	0.824	81	143	1.321	155
2	0.987	3	66/80	0.833	81	134	1.327	155
3	1.000	3	55	0.855	81	133/131/142	1.349	155
10/4	1.000	4	56	0.881	81	140	1.356	155
7/9	1.077	4	60	0.883	81	161/146	0.813	167
6	1.111	4	79	0.933	81	165/153/132/168	0.833	167
8/5	1.135	4	78	0.966	81	141	0.868	167
14	0.894	15	81	1.000	81	137	0.884	167
11	0.956	15	77	1.000	77	130	0.891	167
12/13	0.976	15	104	1.000	104	164/163	0.904	167
15	1.000	15	96	1.084	104	160/138	0.909	167
19	1.000	19	103	1.094	104	158	0.913	167
30	1.029	19	100	1.119	104	129	0.928	167
18	1.081	19	94	1.147	104	166	0.946	167
17	1.089	19	102/98	1.179	104	159	0.964	167
27	1.117	19	93	1.187	104	162	0.981	167
24	1.120	19	95/121	1.196	104	128	0.987	167
16/32	1.154	19	88	1.205	104	167	1.000	167
34	1.187	19	91	1.224	104	156	1.000	156
23	1.191	19	92	1.277	104	157	1.000	157
29	1.207	19	84	1.289	104	169	1.000	169
26	1.234	19	89/90	1.300	104	188	1.000	188
25	0.781	37	101	1.307	104	184	1.027	188
31/28	0.803	37	113	1.311	104	179	1.075	188
21/33/20	0.828	37	99	1.327	104	176	1.103	188
22	0.853	37	119	1.354	104	186	1.133	188
36	0.871	37	112	1.361	104	178	1.152	188
39	0.903	37	83/109	1.374	104	175	1.174	188
38	0.931	37	97/86	1.405	104	182/187	1.186	188
35	0.971	37	125/116/117	1.423	104	183	1.207	188
37	1.000	37	111/115/87	1.433	104	185	1.249	188
54	1.000	54	120/85	1.460	104	174/181	1.278	188
50	1.042	54	110	1.483	104	177	1.294	188
53	1.086	54	82	1.539	104	171	1.314	188
51	1.107	54	124	1.592	104	173	1.333	188
45	1.136	54	108	1.601	104	192	0.834	189
46	1.168	54	107	1.607	104	172	0.837	189
69	1.175	54	123	1.000	123	180/193	0.855	189
73	1.180	54	106	1.010	123	191	0.866	189
52	1.194	54	118	1.000	118	170/190	0.924	189
43	1.198	54	114	1.000	114	189	1.000	189
49	1.212	54	122	1.040	118	202	1.000	202
47/75/48	1.223	54	105	1.000	105	201	1.026	202
65	1.231	54	127	1.008	105	204	1.033	202
62	1.238	54	126	1.000	126	197	1.051	202
44	1.283	54	155	1.000	155	200	1.100	202
59	1.290	54	150	1.083	155	198	1.170	202
42	1.297	54	152	1.108	155	199	1.180	202
72/71	1.331	54	145	1.138	155	203/196	0.910	205
64/41/68	1.346	54	148	1.147	155	195	0.968	205
40	1.377	54	136	1.171	155	194	0.996	205
57	0.767	81	154	1.183	155	205	1.000	205
67	0.781	81	151	1.232	155	208	1.000	208
58	0.786	81	135	1.248	155	207	1.013	208
63	0.797	81	144	1.254	155	206	1.000	206
61	0.805	81	147	1.265	155	209	1.000	209
74	0.810	81	149	1.285	155			
76	0.819	81	139	1.300	155			

See the table 2 for the detail analytical condition.

* RT reference that is used to locate target congener as EPA Method 1668A.

Cluster congeners that co-elute on column is expressed by "/" and IUPAC No. is elution order.

Table 5. Elution order and RRT of PCB 209 congeners in each homologue by SPB-Octyl column

PCB	RRT (min)	RT Ref.*	PCB	RRT (min)	RT Ref.*	PCB	RRT (min)	RT Ref.*
1	1.000	1	55	0.902	81	131	1.137	155
2	0.988	3	56	0.916	81	142	1.142	155
3	1.000	3	60	0.922	81	132	0.871	167
4	1.000	4	80	0.932	81	133	1.163	155
10	1.012	4	79	0.973	81	165	1.174	155
9	1.136	4	78	0.989	81	146	1.182	155
7	1.146	4	81	1.000	81	161	0.899	167
6	1.161	4	77	1.000	77	153/168	0.910	167
5	1.182	4	104	1.000	104	141	0.913	167
8	1.191	4	96	1.012	104	130	0.920	167
14	0.933	15	103	1.079	104	137	0.927	167
11	0.972	15	94	1.087	104	164	0.929	167
12/13	0.986	15	95	1.102	104	138/163/129	0.936	167
15	1.000	15	93/100	1.111	104	160	0.940	167
19	1.000	19	102	1.115	104	158	0.945	167
30/18	1.101	19	98	1.118	104	166/128	0.963	167
17	1.124	19	88	1.129	104	159	0.984	167
27	1.134	19	91	1.132	104	162	0.990	167
24	1.142	19	84	1.139	104	167	1.000	167
16	1.148	19	89	1.156	104	156/157	1.000	156/157
32	1.175	19	121	1.170	104	169	1.000	169
34	1.240	19	92	1.183	104	188	1.000	188
23	1.249	19	113/101/90	1.203	104	179	1.008	188
26/29	1.267	19	83	1.219	104	184	1.021	188
25	1.277	19	99	1.223	104	176	1.030	188
31	1.293	19	112	1.227	104	186	1.041	188
20/28	1.311	19	108/89/119	1.240	104	178	1.074	188
21/23	1.320	19	97/87/125	1.243	104	175	1.089	188
22	1.340	19	117	1.262	104	187	1.095	188
36	1.421	19	85/116	1.266	104	182	1.101	188
39	1.439	19	110	1.270	104	183	1.110	188
38	1.470	19	115	1.274	104	185	1.113	188
35	1.492	19	82	1.281	104	174	1.116	188
37	1.513	19	111	1.294	104	177	1.127	188
54	1.000	54	120	1.310	104	181	1.137	188
50/53	1.096	54	107/124	1.348	104	173/171	1.142	188
45	1.126	54	109	1.357	104	172	0.907	189
51	1.130	54	123	1.000	123	192	0.913	189
46	1.139	54	106	0.995	118	193/180	0.918	189
52	1.202	54	118	1.000	118	191	0.926	189
73	1.208	54	122	1.008	118	170	0.943	189
43	1.213	54	114	1.000	114	190	0.953	189
69/49	1.222	54	105	1.000	105	189	1.000	189
48	1.237	54	127	1.035	105	202	1.000	202
44/65/47	1.248	54	136	1.266	155	201	1.020	202
62/59/75	1.260	54	155	1.000	155	204	1.035	202
42	1.269	54	152	1.004	155	197	1.039	202
41	1.285	54	150	1.009	155	200	1.041	202
40/71	1.290	54	136	1.020	155	198/199	1.101	202
64	1.299	54	145	1.029	155	196	0.921	205
72	1.335	54	148	1.071	155	203	0.925	205
68	1.347	54	151/135	1.088	155	195	0.948	205
57	0.861	81	154	1.095	155	194	0.990	205
58	0.868	81	144	1.104	155	205	1.000	205
67	0.873	81	149/147	1.114	155	208	1.000	208
63	0.881	81	134	1.119	155	207	1.018	208
61/70/76/74	0.889	81	143	1.122	155	206	1.000	206
66	0.898	81	139/140	1.131	155	209	1.000	209

See the table 2 for the detail analytical condition.

* RT reference that is used to locate target congener as EPA Method 1668A.

Cluster congeners that co-elute on column is expressed by "/" and IUPAC No. is elution order.

Table 6. Separation property of dioxin-like PCBs on 4 type columns

IUPAC No.	DB-1	DB-5MS	SP-2331	SPB-Octyl	HT8-PCB*
81	○	○	○	○	○
77	○	○	○	○	○
123	○	▲(107)	○	○	○
118	×(106)	▲(106)	△	○	○
114	△(122)	△(112)	△	○	○
105	○	○	○	○	▲(127)
126	○	○	○	○	○
167	○	○	○	○	○
156	○	○	○	×(157)	○
157	○	○	○	×(156)	○
169	○	○	○	○	○
189	○	○	○	○	○

○: separation, △: 0-50% valley separation, ▲: 50-100% valley separation, ×: not separation, *Reference data (Kanto reagents, Japan)

I-TEF(International-Toxic equivalency factor)를 사용하여 보고를 하고 있으나, 1997년 WHO(World Health Organization)에서 인체(human)와 포유류(mammals)에 있어서 dioxin 및 PCBs의 TEF 값을 보고하면서 WHO-TEF가 많은 연구들에 사용이 되고 있다. PCBs 이성체 중 WHO-TEF 값을 갖는 이성체는 non-ortho PCBs인 PCB 81, 77, 126과 169 이성체, mono-ortho PCBs인 PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167과 189 이성체로 모두 12종류이다 (PCB 170과 PCB 180 이성체는 1997년 이전에는 dioxin-like PCBs에 포함되어 있었으나 1997년 보고부터 제외됨). 이들 이성체는 다이옥신과 유사한 독성을 가지고 있기 때문에 dioxin-like PCBs라고도 불리운다. 따라서 환경매질 중 PCBs 모니터링 및 인체 위해성 평가 등의 연구에 있어서 이들 12개 이성체의 명확한 분리가 요구된다.

Table 6에 본 연구에서 사용된 4개의 컬럼, 즉 DB-1, DB-5MS, SPB-Octyl 및 SP-2331에서 12개의 dioxin-like PCBs의 분리특성을 정리하여 나타내었다.

Table 6에서 보는 바와 같이 12개의 이성체가 모두 완벽하게 분리되는 컬럼은 존재하지 않는다. 다만, HT8-PCB 컬럼이 가장 우수한 분리특성을 보이는 것으로 보고되어 있다. Non-ortho PCBs인 PCB 71, 88, 126 및 169 이성체는 4가지 컬럼에서 모두 명확히 분리가 되는 특성을 보였다.

컬럼별로 살펴보면, DB-1 컬럼에서는 앞에서 살펴본 바와 같이 PCB 118이 PCB 106과 동시에 용출되었으며, PCB 114는 PCB 122 이성체와 50% 이하의 valley에서 분리가 가능하였다. DB-5MS 컬럼의 경우, PCB 123이 PCB 107과, PCB 118이 PCB 106 이성체

와 50% 이상의 valley에서 분리가 가능 하였으며, PCB 114는 PCB 112 이성체와 50% 이하의 valley에서 분리 가능한 특성을 보였다. SPB-Octyl 컬럼에서는 PCB 156과 PCB 157 이성체가 동시에 용출되었으며, 다른 이성체는 명확하게 분리가 가능하였다. 4가지 컬럼 중 가장 분리능이 우수하다고 판단되는 SP-2331 컬럼에서는 PCB 118, PCB 114 이성체가 다른 이성체와 50% 이하의 피크의 중간(valley)에서 분리 가능한 특성을 나타내었다. 불행하게도 SP-2331 컬럼의 경우에는 기존에 보고된 정보 및 단일 이성체의 표준물질의 부재로 인하여 209개 모든 이성체에 대한 정성이 이루어지지 않았으며, 향후 표준물질을 구입하여 검토를 행할 예정이다. 따라서 dioxin-like PCBs의 명확한 정량을 위해서는 Table 6에 나타낸 바와 같이 DB-5MS 또는 SP-2331 컬럼을 사용하는 것이 바람직한 것으로 판단되며 그 이외에도 DB-1과 SPB-Octyl 컬럼의 조합, 또는 HT8-PCB 컬럼 등의 사용도 가능하다고 판단되었다.

3.3 Aroclor 표준물질 중 PCBs 이성체의 확인

절연유 중 폴리염화비페닐류(PCBs) 세부분석 지침³⁾에 의하면, PCBs의 정량은 Aroclor 1242, 1248, 1254, 및 1260의 표준물질의 고유한 피크패턴을 이용한 방법으로 정량(index) 피크는 PCB-free oil에 각 표준물질을 주입해서 검출된 크로마토그램 중 가장 큰 피크의 25% 이상의 감도를 나타내는 피크와 정해진 13개의 피크(PCB 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180 및 194)로 하고 있다.

절연유 시료의 경우, 유분이 많이 존재하는 시료의

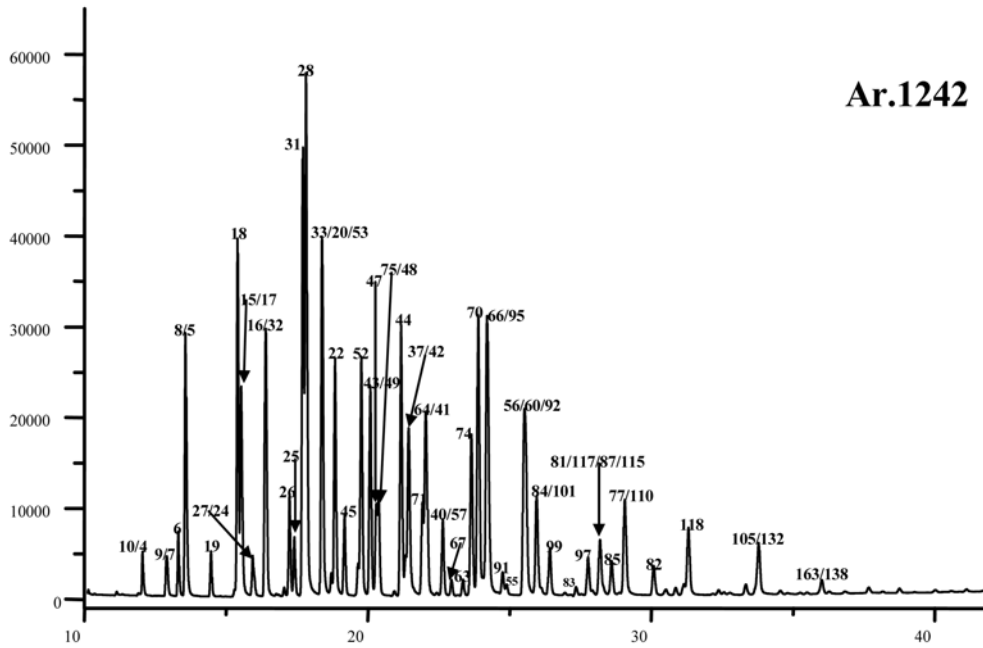


Fig. 2. Identification of PCB congeners on Aroclor 1242. See the table 7 for the detail analytical condition.

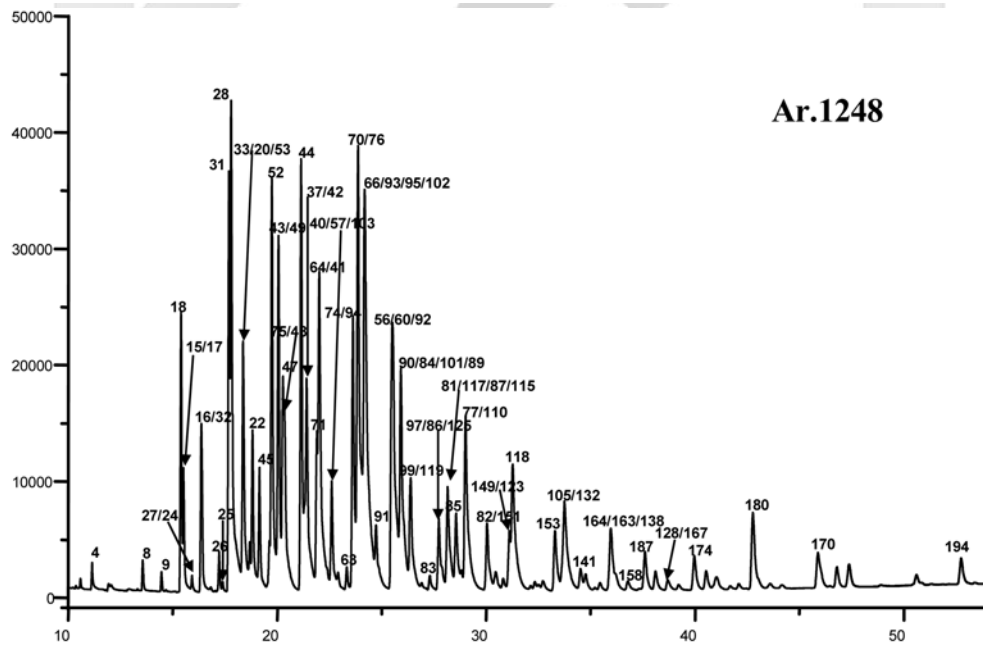


Fig. 3. Identification of PCB congeners on Aroclor 1248. See the table 7 for the detail analytical condition.

특성, 충분하지 못한 정제로 인한 방해물질의 존재, 분석기기의 감도변화 등으로 인하여 25% 이상의 감도를 나타내는 피크의 수가 달라질 가능성도 존재한다. 따라서 여기에서 오는 분석자에 따른 오차를 줄이

기 위해서는 정량에 사용되는 피크를 IUPAC No.로 명확하게 제시하는 것이 한가지 방법일 수 있다.

이에 본 연구에서는 각 Aroclor 표준물질을 구성하고 있는 PCBs 이성체의 IUPAC No. 확인을 각 Aroclor에

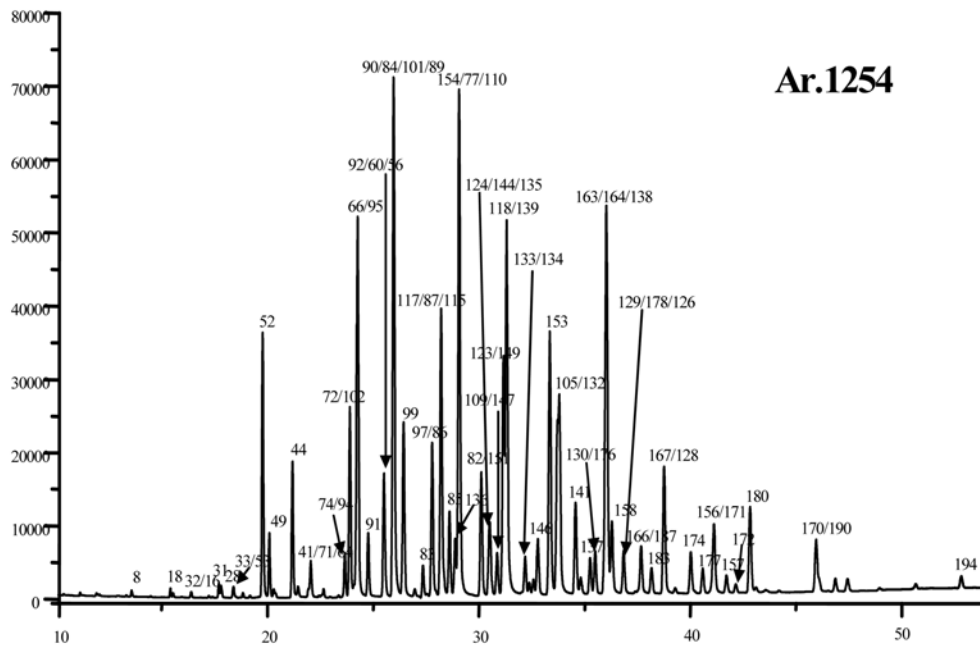


Fig. 4. Identification of PCB congeners on Aroclor 1254. See the table 7 for the detail analytical condition.

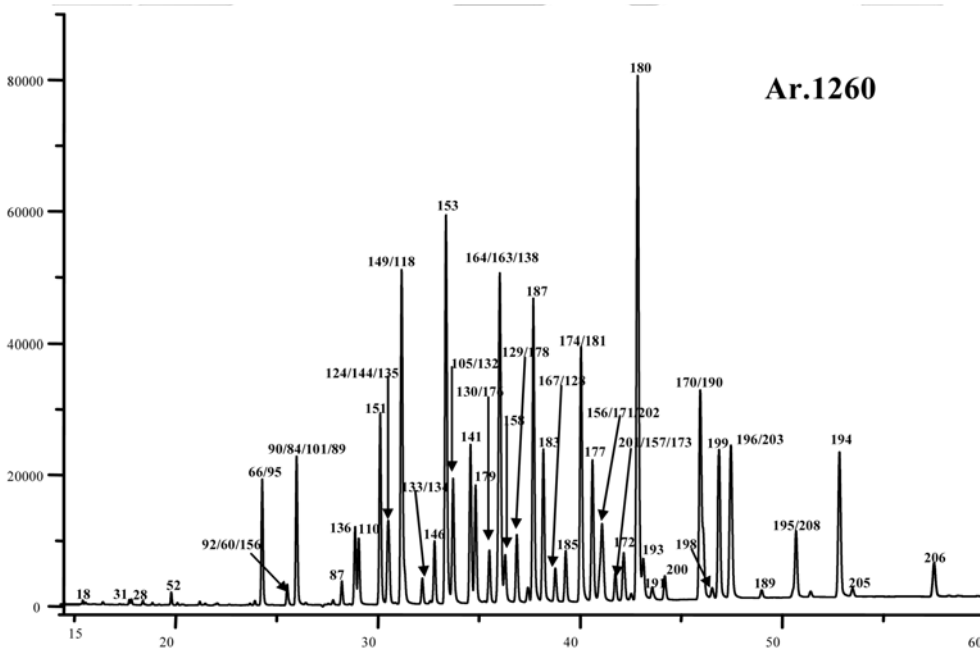


Fig. 5. Identification of PCB congeners on Aroclor 1260. See the table 7 for the detail analytical condition.

존재하는 PCBs 이성체 정보,¹³ 기존의 연구¹⁶⁻¹⁷ 및 Accustandard사의 M-1668A-0.01X-SET 표준물질용 가지고 DB-5 컬럼(60 m×0.25 mm×0.25 μm)을 이용하여 수행하였다. Fig. 2~5에 GC/ECD로 분석된 각

Aroclor 표준품에 포함되어 있는 PCBs 이성질체의 IUPAC No.를 나타내었으며, 분석조건은 Table 7에 정리하여 나타내었다.

각 Aroclor별 가장 큰 감도를 나타내는 피크는

Table 7. Analytical condition on DB-5 column for identification of PCBs in Aroclor

Instrument	GC/ECD (Shimadzu 2010)
Column	DB-5 (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier gas	N ₂ , 1 ml/min
Sample volume	Splitless, 1 μl
Injector temp.	270°C
Detector Temp.	320°C
Temp. programs	140°C(1.5 min)→20°C/min→200°C→1.5°C/min →270°C(15 min)→10°C/min→310°C (1 min)

Aroclor 1242, 1248에서는 PCB 28 이성체, Aroclor 1254에서는 PCB 90/84/101/89 이성체가, Aroclor 1260에서는 PCB 180 이성체였다. 이들 가장 큰 감도를 나타내는 피크 대비 25% 이상의 감도를 나타내는 PCB 이성체와 정량에 꼭 포함되어야 할 이성체 (essential congener)를 본 연구결과를 이용하여 각 Aroclor별로 정리하여 Table 8에 나타내었다(이들 이성체의 크로마토그램은 Fig. 2~5를 참조). 현행 절연유 중 폴리염화비페닐류(PCBs) 세부분석지침에는 절연유 중 PCBs를 정량할 때 각 Aroclor에서 가장 큰 감도를 나타내는 이성체 피크 대비 25%이상의 감도를 나타내는 모든 PCB 이성체 피크와 정량에 꼭 포함되어야 할 13개의 이성체(PCB 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180 및 194)가 제시되어 있다. 그러나 세부분석지침에 Aroclor 1242의 경우 PCB 18, 28/31, 52, 44, 101, 118/149, Aroclor 1248은 PCB 18, 28/31, 52, 44, 101, 118/149, 153, 138, Aroclor 1254는 PCB 52, 44, 101, 118/149, 153, 138, 180, 170, Aroclor 1260에는 PCB 101, 118/149, 153, 138, 180, 170, 194 이성체만이 크로마토그램상에 제시되어 있어 분석자들은 정량에 필요한 PCB 이

성체 피크를 PCB 표준물질을 이용하여 확인을 해야 하는 어려움이 있다. 따라서 본 연구결과는 분석자들이 피크패턴법으로 PCBs를 정량할 때 필요한 피크들의 IUPAC No.를 제시함으로써 정량에 편리함을 도모함과 동시에 분석자간의 오차를 줄이는데 활용할 수 있다.

또한 정량에 꼭 포함되어야 할 13개 PCB 이성체 중 PCB 101, 118, 138, 149 및 170 이성체는 각 Aroclor별로 다른 이성체와 분리가 되지 않는 것으로 나타나, 이에 대한 추가적인 검토가 필요할 것으로 사료된다(Table 8 및 Fig. 2~5 참조).

4. 결 론

본 연구에서는 현재 다이옥신 및 PCBs 분석에 사용되는 컬럼 (DB-1, DB-5MS, SPB-Octyl)을 이용하여 PCB 209 이성체의 컬럼별 용출순서를 확인했다. 이것은 피크의 패턴이 존재하지 않을 가능성이 높은 환경매질 중 PCBs의 분석에 활용될 수 있을 것이다.

또한 현재 PCB 폐기물 분석전문기관에서 가장 많이 사용하고 있는 DB-5컬럼을 이용하여, 절연유 중 PCBs를 정량시 사용되는 Aroclor 표준물질의 PCB 이성체의 IUPAC No.를 확인하였다. 이를 통해 현재 각 PCBs 분석기관별 정량 피크 선정시 PCBs 표준물질을 이용하여 정량 피크의 IUPAC No.를 확인해야 하는 불편함의 해소와 함께 정량시 발생하는 오차를 줄이는데 활용 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “PCBs 연구사업”에 의해 지원받은 과제입니다.

Table 8. PCB index congeners for the quantitative analysis using peak pattern

Aroclor	above 25% of the highest congeners intensity	essential congeners
1242	8/5, 18, 15/17, 16/32, 31, 28, 20/33/53, 22, 52, 43/49, 44, 37/42, 41/64, 74, 70, 66/95, 56/60/92	
1248	18, 15/17, 32/16, 31, 28, 20/33/53, 22, 45, 52, 49/43, 47, 48/75, 44, 37/42, 71, 41/74, 74/94, 70/76, 66/93/95/102, 60/56/92, 84/89/90/101, 77/110, 118	18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194
1254	52, 72/102, 66/95, 84/89/90/101, 99, 86/97, 87/117/115, 77/110/154, 118/139, 153, 105/132, 138/163/164, 128/167	
1260	84/89/90/101, 151, 118/149, 153, 141, 138/163/164, 187, 183, 174/181, 177, 180, 170/190, 199, 196/203, 194	

Cluster congeners that co-elute on column is expressed by “/” and IUPAC No. is elution order from DB-5 column.

참고문헌

1. McFarland, V.A. and Clarke, J.U, *Environ. Health Perspect*, **81**, 225-239(1989).
2. 여현구, 최민규, 천만영, 선우영, *대한환경공학회지*, **24**(5), 800-813(2002).
3. 국립환경연구원, “절연유 중 폴리염화비페닐류 (PCBs) 세부분석지침”, 2004.
4. 홍종기, 양정수, 신정화, 안윤경, 이대운, *한국분석과학회지*, **17**(2), 184-191(2004).
5. 김종국, 박진수, 김경심, 이근희, 김신조, *한국분석과학회지*, **15**(1), 43-53(2002).
6. Mikael, T.H., Haglund, P., and Naikwadi, K.P., *Organohalogen compounds*, **35**, 111-114(1998).
7. U.S. EPA, <http://www.epa.gov/toxteam/pcbid/>
8. 김경수, 김형섭, 송병주, 정미정, 김종국, 박석운, 신선경, *한국분석과학회지*, **18**(3), 232-240(2005).
9. Hirai, Y., Congener정보를 이용한大中Dioxin-like PCB의生源にする究, 일본 요코하마국립대학, 석사학위논문, 2002.
10. Kobayashi, N., 東京流域の環境水中におけるダイオキシン類汚染の態把握とモデルを用いた濃度予測, 일본 요코하마국립대학, 박사학위논문, 2004.
11. 국립환경과학원, PCBs 함유 제품 및 폐기물 중의 PCBs 분석방법 개발, 2005.
12. U.S. EPA, Method 1668 Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS, 1999.
13. Vetter, W., Luckas, B., and Buijten, J., *J. Chromatogr. A*, **799**, 249-258(1998).
14. Masuzaki, Y., and Matsumura, T., *제12회 일본 환경화학토론회 강연요지집*, 688-689(2003).
15. Frame, G.M., Cochran, J.W., and Boewadt, S.S, *J. High Res. Chromatogr.*, **19**, 657-668(1996).
16. Mimura, K., Ramura, M., Haraguchi, K., and Masuda, Y., *福岡誌*, **90**(5), 192-201(1999).
17. Harju, M.T., Haglund, P., and Naikwadi, K.P., *Organohalogen compounds*, **35**, 111-114(1998).