

GC/ECD 및 GC/MS를 이용한 토양 중 PCBs 분석방법 고찰

김태승¹ · 신선경^{2*} · 윤정기¹ · 김종하¹ · 김형섭³ · 이정아¹

¹국립환경과학원 환경진단연구부, ²국립환경과학원 환경측정기준부,

³한국환경자원공사 기술센터

(2007. 2. 1. 접수, 2007. 2. 26. 승인)

Analytical method of the polychlorinated biphenyls in soil using GC/ECD and GC/MS

Tae-Seung Kim¹, Sun-Kyoung Shin^{2*}, Jeong-Ki Yoon¹, Jong-Ha Kim¹,
Hyoung Seop Kim³ and Jeong Ah Lee¹

¹National institute of Environmental Research, Environmental Diagnostics Research Department

²National institute of Environmental Research, Environmental Measurement Standards Department

³Korea Environment & Resources Corporation

(Received February 1, 2007; Accepted February 26, 2007)

요 약: 토양 중 PCBs 분석방법을 검토하기 위해 우리나라 토양오염공정시험방법 및 선진국의 분석방법을 비교·검토하고 결과를 근거로, 추출 및 전처리방법, 칼럼정제방법, 분석용 칼럼 조건, 기기분석 조건 및 정량방법을 검토하였다. 또한 검토된 방법에 따라 토양 중 PCBs 세부분석지침(안)을 제시하고, 제시된 세부분석지침(안)에 의해 PCBs 제품으로 오염시킨 토양 5건 시료와 토지이용도별 및 오염원별 23건의 시료를 전처리하여 분석하였다. 기체크로마토그래피/전자포획검출법(GC/ECD)에 의한 토지이용도별 및 오염원별 PCBs 분석결과는 모든 시료에서 피크패턴(GC/ECD)을 확인 할 수 없었으나, 기체크로마토그래피/질량분석법(GC/MS)에 의한 개별이성체 정량결과는 0.002~0.487 µg/kg 범위로 검출되었다.

Abstract: This study was investigated both the Korean official soil test method and the international various methods for PCBs in soil sample. The analytical guideline of PCBs in contaminated soil were proposed based on the official soil test methods by discussing the extraction, column cleanup, instrumental conditions, quantification methods of peak matching and individual isomers. The total 28 soil samples were selected by consideration of PCBs-contamination, land use etc., and then analyzed using gas chromatography/electron capture detection (GC/ECD) and gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS). In this study, the PCBs were not detected as peak matching method using GC/ECD, but PCBs detected 0.002~0.487 µg/kg using GC/MS in background concentrations.

Key words : PCBs, Soil, GC/ECD, Aroclor, GC/MS

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7175 Fax : +82-(0)32-568-2039

E-mail: shinsun@me.go.kr

1. 서 론

PCBs는 매우 독성이 강한 유기화합물로서 전세계적으로 1930~1970년대까지 130여만톤이 생산된 것으로 알려져 있다. 1970년대 이후 세계적으로 생산 및 사용이 금지되었으나 변압기 절연유의 사용 등에 의해 아직 환경 중에 노출될 가능성이 존재하고 있다.^{1,4} PCBs는 209종의 congener로 구성된 화합물로 토양 오염을 정확하게 평가하는데 고도의 분석기술이 요구된다. 이들 물질의 시험방법은 각 국가별로 다양한 시험

방법을 운영하고 있으며, 분석의 효율성을 높이기 위해 시험방법이 다양하게 개선되고 있다.

우리나라에서도 PCBs 함유 제품이 많이 사용된 변압기와 축전기 내의 절연유 중 PCBs 오염농도를 조사하기 위해 국립환경과학원에서는 aroclor 표준물질의 피크패턴을 이용한 절연유 중 PCBs를 분석하는 「절연유 중 폴리염화비페닐류(PCBs) 세부분석지침」⁵을 마련하여 피크패턴이 나타나지 않는 시료에 대하여도 GC/MS로 분석하여 PCBs 존재 여부를 확인할 수 있는 근거를 제시하였다. 그러나 현행 토양

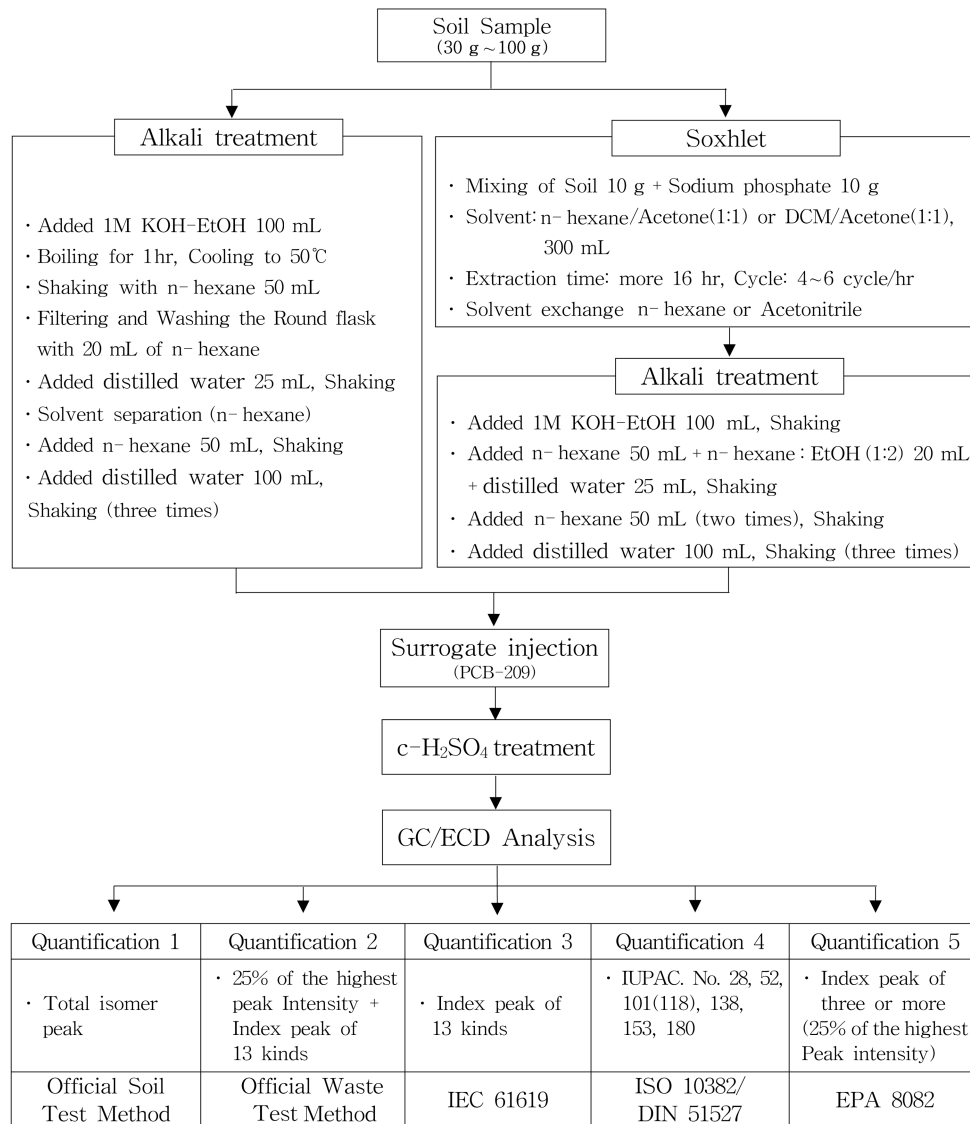


Fig. 1. Analytical procedure of PCBs in soil sample.

오염공정시험방법⁶의 토양 중의 PCBs 분석 방법은 GC/ECD에 의해 Aroclor 표준물질과 피크패턴이 일치하는 시료에 대해서는 혼합비를 구한 후 전이성체를 정량하도록 되어있어 피크패턴이 나타나지 않는 시료는 불검출로 판정하고 있다.⁶ 그러나, PCBs는 209개의 이성체가 존재하기 때문에 GC/ECD를 이용하여 전 이성체를 분리·정량하는 데는 한계가 있으므로 GC/MS를 이용한 분석 방법이 시도되고 있으며, 전자충격이온화방법(electron impact, EI) 및 선택 이온검출법(selected ion monitoring, SIM)을 이용하여 많은 수의 이성체를 분리·정량하는 필요성이 검토되고 있다.⁷⁻⁸

본 연구에서는 우리나라 토양오염공정시험방법 및 폐기물공정시험방법,⁹ 미국 EPA 8082,¹⁰ ISO 61619,¹¹

ISO 10382¹² 및 일본 산업폐기물분석법¹³ 등의 PCBs 분석·정량 방법을 검토한 후 토양 중 PCBs 세부분석 지침(안)을 제시하고, 제시된 세부분석지침(안)에 따라 실제 토지 이용도별 토양시료와 오염원 주변의 토양 시료 및 PCBs 제품을 토양에 주입한 시료를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. PCBs 분석방법 검토

우리나라의 토양오염공정시험방법 제14항에서 제시하고 있는 토양 중 PCBs 분석방법⁶과 폐기물공정시험방법,⁹ 미국 EPA 8082,¹⁰ DIN EN 61619¹¹ 및 ISO 10382,¹² 일본 산업폐기물분석법¹³ 등 외국의 자료조사

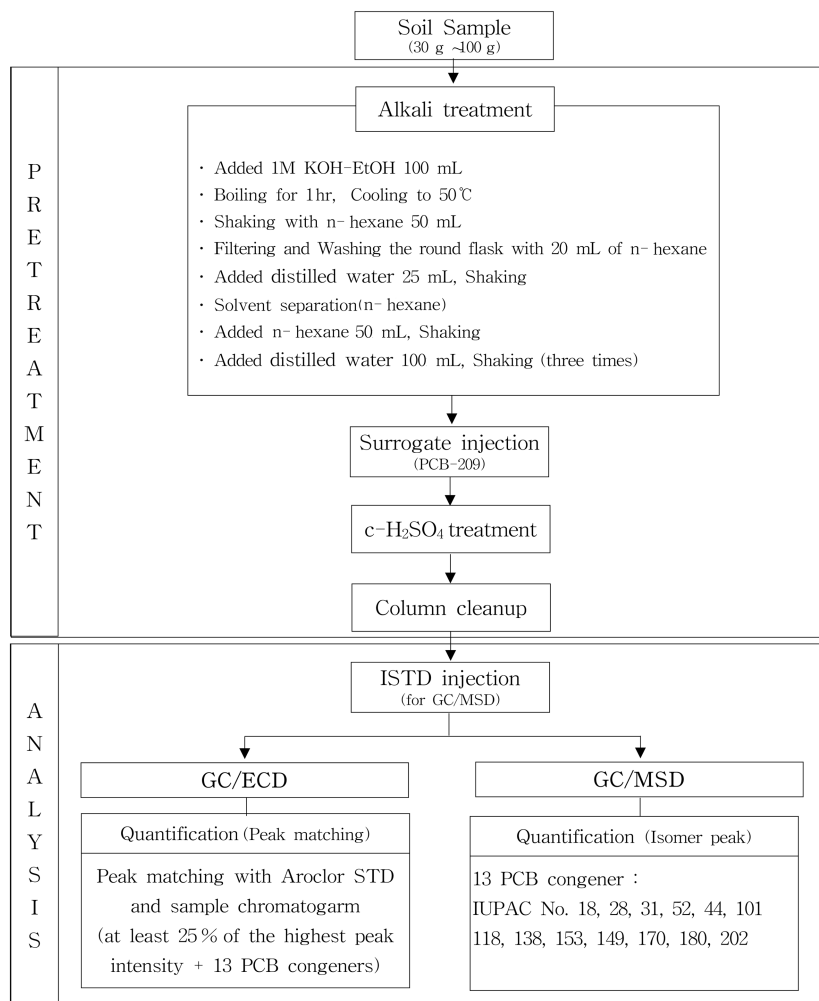


Fig. 2. Analytical guideline of PCBs in soil sample.

결과를 근거로 하여, 추출 및 전처리방법, 칼럼정제방법, 분석용 칼럼 조건, 기기분석 조건 및 정량방법에 대하여 선정된 검토대상 방법을 검토하였다(Fig. 1).

2.2. 토지이용도별 PCBs 잔류량 조사

2.2.1. 시료채취

토양 중 PCBs 잔류량 조사를 위하여 공원, 과수원 등 토지이용도별로 11건 시료를 채취하여 배경농도를 살펴보자 하였으며, 이와는 별도로 소각로 주변 및 변압기가 위치한 도로변 등 PCBs 오염이 우려되는 지역을 대상으로 12건 시료를 채취하였다. 시료는 토양 표토의 유기물 층을 제거한 심도 0~15 cm에서 채취하였으며, 채취한 시료는 입구가 넓은 유리병에 담아 4°C에서 냉장 보관하였다.⁶ 또한 PCBs 제품을 토양에 주입하여 PCBs 분석방법을 검토하기 위해 PCBs 단일제품으로 Aroclor 1242 주입 시료 2건, 혼합제품 시료로 Aroclor 1242:1254=5:2 1건과 Aroclor 1242:1260=2:1 1건, Aroclor 1254:1260=2:3 시료 1건 등 총 5건의 시료를 조제하여 분석하였다.

2.2.2. 분석방법

PCBs 제품을 주입하여 조제한 시료 5건 및 토지이용도별 시료 23건은 토양오염공정시험방법⁶을 근거로 마련된 PCBs 세부분석지침에 준하여 토양시료를 전처리하였고, 전처리가 완료된 토양 시료를 우선 GC/ECD로 분석하여 토양 중에서 검출된 PCBs가 제품으

로 시판된 Aroclor 제품과 동일한 패턴을 가지고 있을 경우에는 개별 PCB의 전체 피크를 이용하여 정량하였으며, Aroclor 제품 패턴을 가지고 있지 않을 경우에는 GC/MS를 SIM 모드로 개별 PCBs 13종을 정량하였다. Fig. 2에서는 토양 중 PCBs 세부분석지침(안)에 준한 시료의 전처리와 분석방법을 나타내었고, Table 1에 기기분석 조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCBs 분석방법

3.1.1. PCBs 분석방법 비교

국내외에서 조사된 PCBs 분석결과를 Table 2와 같이 정리하였으며, 우리나라 토양오염공정시험방법⁶ 및 폐기물공정시험방법,⁹ 미국 EPA 8082,¹⁰ DIN EN 61619¹¹ 및 10382,¹² 일본 산업폐기물분석법¹³ 등 PCBs 분석방법을 조사한 결과는 다음의 Table 3에 정리하였다.

Table 3에서 보는 바와 같이 토양 중 PCBs를 분석하기 위해 알칼리처리, 황산처리 등의 산/염기처리 과정과 실리카겔 및 플로리실 컬럼 정제과정 등을 포함하고 있으며, GC/ECD로 분석하는 것으로 조사되었다. 또한, 분석결과와 정량방법으로는 시료 중에서 검출된 크로마토그램과 표준물질의 크로마토그램을 비교하여 피크패턴의 일치여부를 확인한 후 정량하는 피크패턴법과 표준시료에서 검출된 피크들의 비율을 결정하여 정량하는 계수비교법 등이 일반적으로 사용되고 있다.

Table 1. Analytical conditions of GC/ECD and GC/MS for determination of PCBs

	Parameters	onditions
GC/ECD	Instrument	GC-ECD (Agilent 6890N)
	Column	DB-5 (30 mm × 250 μm × 0.25 μm)
	Injection Type & Volume	Splitless, 1 μL
	Oven Temp.	50°C (2 min) 15°C/min, 170°C (0 min) 5°C/min, 300°C (2 min)
	Flow Rate	1.0 mL/min (N ₂)
	Inlet & Detector Temp.	Inlets 250°C, Detectors 320°C
	GC/MS	Instrument
Column		HP-5MS 5% phenyl methyl siloxane (30 mm × 250 μm × 0.25 μm)
Injection Type & Volume		Splitless, 1 μL
Oven Temp.		70°C (2 min) 30°C/min, 170°C(0 min) 5°C/min, 290°C(1 min)
Flow Rate		1.0 mL/min (He)
Inlet & Detector Temp.		Inlets 250°C

Table 2. Residual concentrations of PCBs in worldwide sites

Country	Matrix(region)	Quantification Methods	Concentrations	Remarks
Sweden	Soil	Sum of 44 PCB congeners in Ar1242 GC/ECD	2.3~986 ug/kg	Sample No.: 11 ¹⁴ City and rural
Germany	Soil (farmland)	Sum of 5 PCB congeners GC/MS	0.95~3.84 ug/kg	Sample No.: 11 ¹⁵ Vary with the distance from potential source
Britain	Soil (farmland)	Individual concentration of 22 PCB congeners GC/MS MDL: 0.005 ug/kg (Individual concentration)	ND~0.210 ug/kg	Sample No.: 2 ¹⁶ Analysis of 2 soil series
France	Soil (Park around river basin)	Sum of 22 PCB congeners HRGC/UV+Fluorimetric MDL: 0.04~0.15 ug/kg	ND~342 ug/kg	Sample No.: 37 ¹⁷ Sampling in industrial, city, forest area
Switzerland	Soil	Sum of 7 PCB congeners HRGC/HRMS MDL: 0.01 ug/kg (Individual concentration)	0.86~12 ug/kg	Sample No.: 23 ¹⁸ Agriculture, park, grass land, forest, horticulture
Rumania	Soil	Sum of 19 PCB congeners GC/MS, GC/ECD 0.1~0.25 ug/kg	4.0~63.2 ug/kg	Sample No.: 26 ¹⁹ Urban, industrial, rural, waste sites
Taiwan	Soil (river)	Sum of 12 PCB congeners GC/ECD MDL: 0.032~0.088 ug/kg (Individual concentration)	1~55 ug/kg	Sample No.: 11 ²⁰ Sampling in sediment surface
India	Soil (river estuary)	Sum of 14 PCB congeners GC/MS MDL: 0.02ug/L (Individual concentration)	0.18~2.33 ug/kg	Sample No.: 10 ²¹
Chile	Soil (forest, farm land)	Quantification (DIN 38407-3) GC/MS	8.9~16.8 ug/kg	Sample No.: 3 ²²
Russia	Soil (forest, glass land)	Sum of 17 PCB congeners GC/MS	5.0~31 ug/kg	Sample No.: 11 ²³ City center of Moscow~160 km
China	Sediment Soil	Sum of 7 PCB congeners GC/ECD MDL: 0.01 ug/kg	<0.01~0.75 ug/kg <0.01~0.64 ug/kg	Sample No.: 14 ²⁴ not contaminated soil
	Sediment (bay)	Sum of 12 PCB congeners GC/ECD	0.85~27.27 ug/kg	Sample No.: 9 ²⁵
Antarctic	Soil	Sum of 21 PCB congeners GC/ECD MDL: 0.01ug/kg	23~34 ug/kg	Sample No.: 6 ²⁶ Qualitative analysis: GC/MS
World	Soil (unpolluted area)	Individual concentration of 9 PCB congeners 6 homologue Sum of detection congeners GC/MS	0.0005~17.9 ug/kg 0.0015~50.9 ug/kg 0.26~96.9 ug/kg	Sample No.: 191 ²⁷ tri-PCB, tetra-PCB, penta-PCB, hexa-PCB, hepta-PCB, octa-PCB
R. of Korea	Sediment (river)	Conversion of 17 PCB congeners into total PCBs concentration GC/MS MDL: 2~3 ng/kg (Individual concentration)	13.3~290.8 ug/kg	Sample No.: 12 ²⁸ 4 great rivers
	Soil (Ulsan)	Peak pattern GC/ECD	ND~108 ug/kg	Sample No.: 15 ²⁹

Table 3. PCBs analytical methods of each country in soil or waste sample

	Test Method	Extraction & Clean-up	Internal Standard	Quantification	Index Peak
R. of Korea	Official Soil Test Method	Alkali treatment Florisol column Silicagel column	-	Peak pattern	Total isomer peak
	Official Waste Test Method	Soxhlet extraction Alkali treatment c-H ₂ SO ₄ treatment Florisol column Silicagel column	C-209	Peak pattern	Index peak of 13 ^a kinds + at least 25% of the highest peak intensity
U.S.A	EPA Method 8082A	Soxhlet extraction c-H ₂ SO ₄ treatment KMnO ₄ treatment	C-209 TCMX ^c	Peak pattern	Choose index peak of three or five (at least 25% of the highest peak intensity)
Japan	Industrial Waste Analytical Method	Alkali treatment Florisol column Silicagel column	-	Coefficient comparison	Total isomer peak
Germany	ISO 61619 DIN EN61619 KS C IEC61619	100:1 dilution Silicagel+ sulphonic acid column	C-209 C-30	Peak pattern	Index peak of 13 kinds ^a
	ISO 10382 KSM ISO10382	Shaking extraction (ultrasonicmicrowave) Alumina column Silicagel column	2 kinds (C-155 & C-143, C-207)	PCB congeners	Index peak of 7 kinds ^b

a. IUPAC No. 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194

b. IUPAC No. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180

c. Trichloro-*m*-Xylene

다음 Fig. 3에 현행 토양오염공정시험방법,⁶ 폐기물공정시험방법,⁹ ISO 61619¹¹ 및 ISO 10382¹²의 분석방법별 정량 피크를 나타내었다.

3.1.2. 추출방법 검토

토양 중 PCBs를 분석하기 위해 PCBs로 오염된 토양시료를 채취하여 속실렛 추출-알칼리 분해와 알칼리 분해-액/액 추출 방법을 비교하였다. 속실렛 추출은 토양시료 10 g과 토양 중 수분을 제거하기 위해 무수 황산나트륨 10 g을 혼합하여 시료로 사용하였으며, 추출 용매로는 n-헥산:아세톤 1:1 300 mL을 사용하여 16시간 이상 추출하였다. 알칼리 분해는 1N 수산화칼륨-에탄올을 사용하였다.

또한, 환류냉각법을 이용한 알칼리(1N-KOH)분해에 의한 Aroclor 표준물질 및 PCB-209번 이성체의 분해 여부를 확인하기 위하여 알칼리용액(KOH)을 농도별(1N, 2N)로 조제하여 Aroclor 표준물질 1242:1248:1254:1260을 1:1:1:1로 혼합하여 20 ppm 및 PCB 209번 이성체 200 ng을 주입한 후 환류냉각시간 (1 hr,

2 hr)에 따른 분해여부를 확인하였다.

비교 대상 시료를 사용하여 분석한 결과 다음의 Fig. 4에 나타난 바와 같이, 속실렛 추출 후 알칼리 분해한 시료가 알칼리분해 후 액/액 추출한 시료보다 높게 나타나는 경향을 보였다. 그러나, 현행 토양오염규제기준은 현행 토양오염공정시험방법⁶으로 설정된 기준이므로, 시험방법이 개선과 규제기준 개정이 종합적으로 검토되어야 할 것으로 판단된다.

또한 Fig. 5에 나타난 바와 같이, Aroclor 표준물질은 각 알칼리 분해조건에서 6~30%정도 분해되었으며, PCB-209이성체는 1N-KOH 1 시간에서는 분해가 되지 않는 것으로 나타나므로, 분석과정의 정도를 판단하기 위해 첨가하는 PCB-209 이성체는 알칼리분해 후에 첨가하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

3.1.3. 정제과정 검토

토양 중 PCBs를 분석하기 위해 신유에 PCBs 표준 물질을 주입하여 PCBs가 함유되지 않은 토양에 흡착

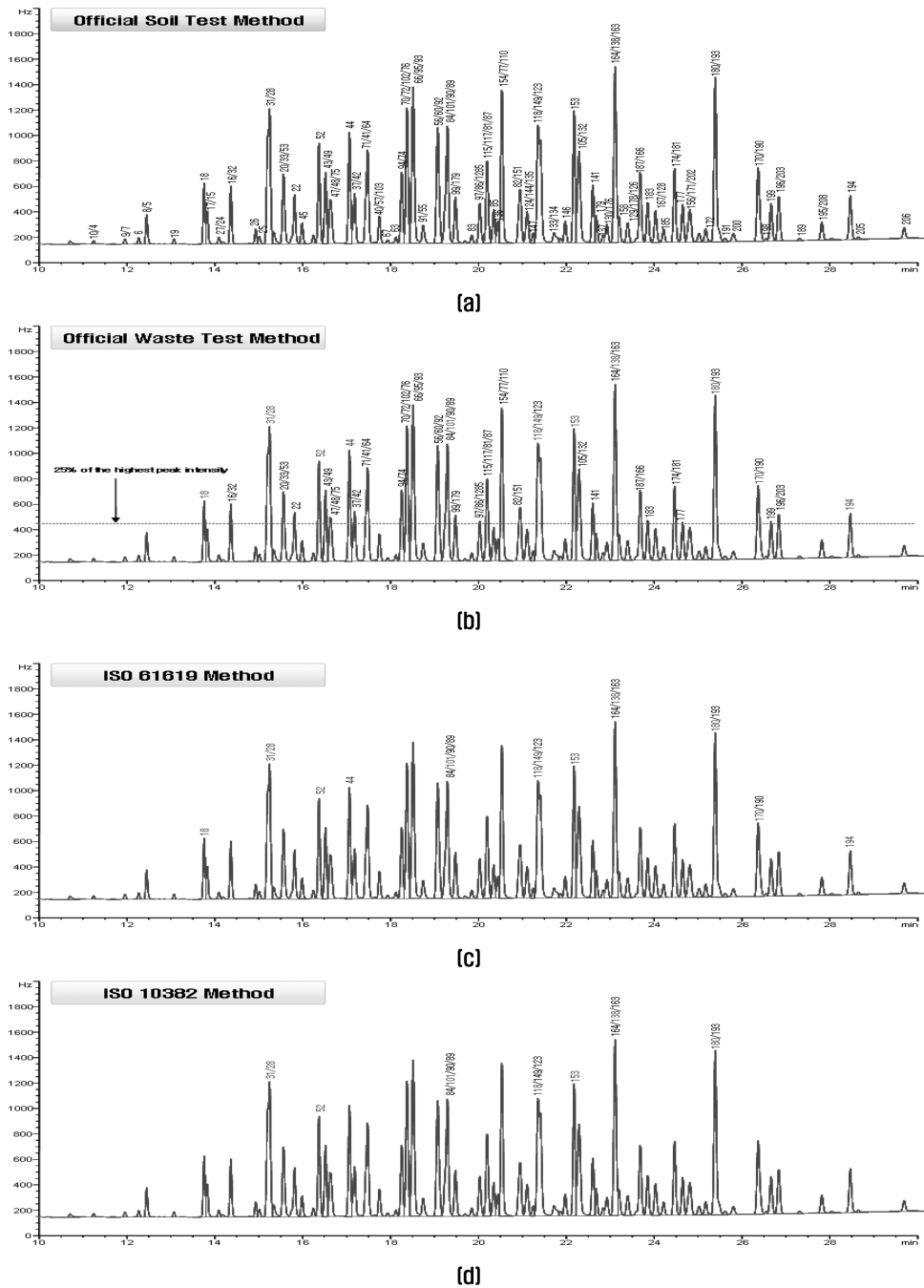


Fig. 3. Quantification peaks of various methods.

시켜 정제과정을 검토하였다. 조제된 시료를 대상으로 우리나라의 토양오염공정시험방법⁶에서 제시하고 있는 PCBs 분석방법과 조사된 외국의 자료를 근거로 검토하였다.

일반적으로 유기오염물질 분석에 사용되고 있는 정제방법에는 황산처리, 알칼리처리, DMSO 분배, 실리카겔 컬럼, 플로리실 컬럼, 질산은 컬럼, 동 컬럼, 알루미늄 컬럼 및 활성탄 컬럼 등이 있다. 이 중에서 황

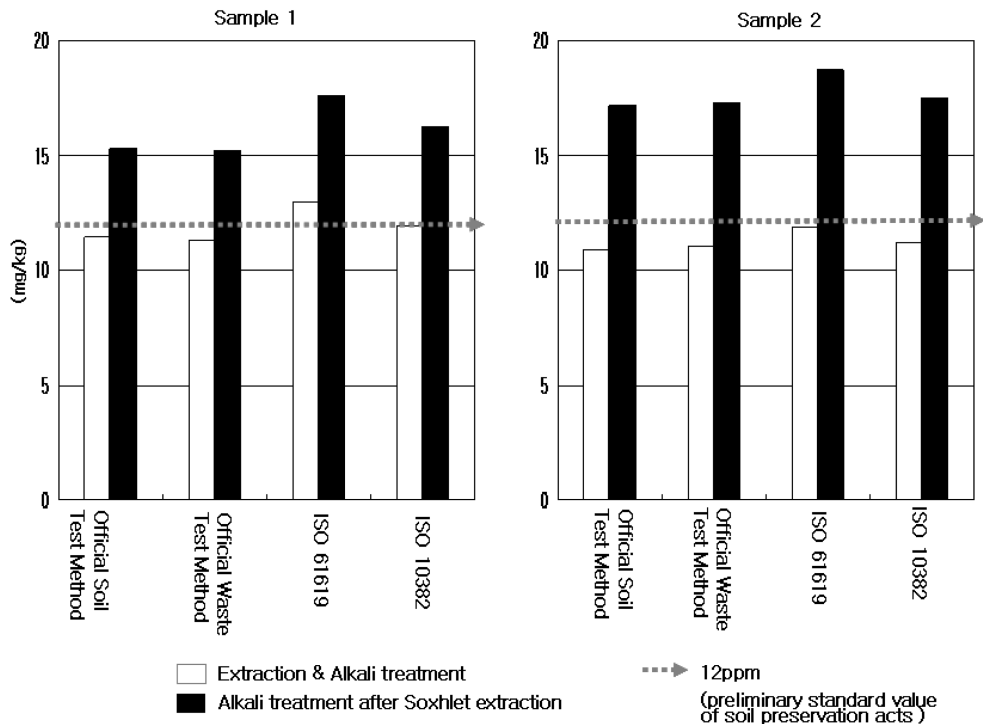


Fig. 4. Comparison of PCBs concentrations by various extraction methods.

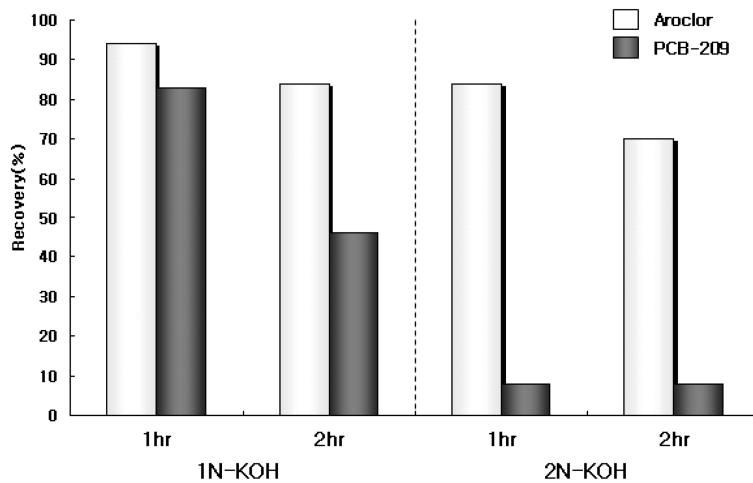


Fig. 5. Recoveries of alkali treatment (in case of PCBs free oil).

산처리는 대부분 매질에 존재하는 착색물질, 다환방향족탄화수소류, 불포화탄화수소, 프탈산에스테르 및 일부유기염소화합물 등을 제거하기 위해 일반적으로 많이 사용되는 정제방법이며, 알칼리처리는 폐놀류, 산성물질, 지질, 단백질 및 유황의 제거를, 실리카겔 컬럼은 강극성물질, 착색물질 및 유기염소계농약의 제거,

플로리실컬럼은 아스파르텐, 수지 및 고분자물질의 제거를 주요 목적으로 하고 있다.

정제컬럼의 정제 분획을 결정하기 위해서 사용된 표준물질은 머무름시간 및 용출순서의 자료가 확보되고, 일염화에서 십염화비페닐을 모두 포함하고 있는 62종의 PCBs 혼합액(Wellington사)을 사용하여

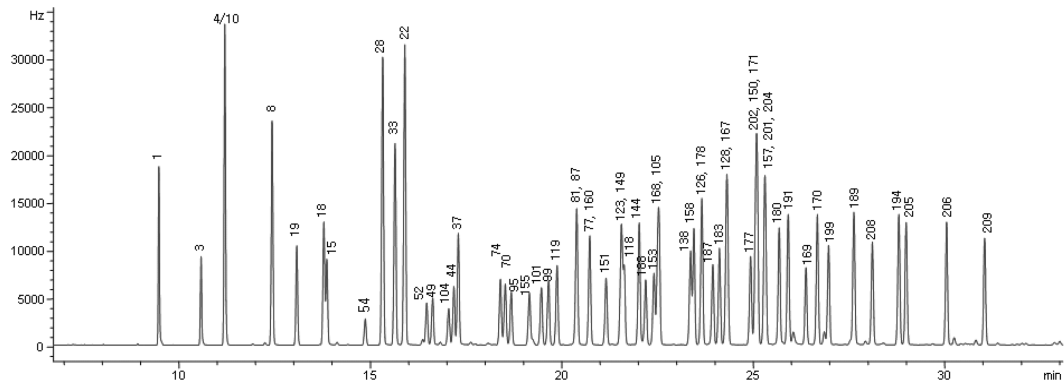


Fig. 6. Chromatogram of clean-up standard (62 individual PCB congeners).

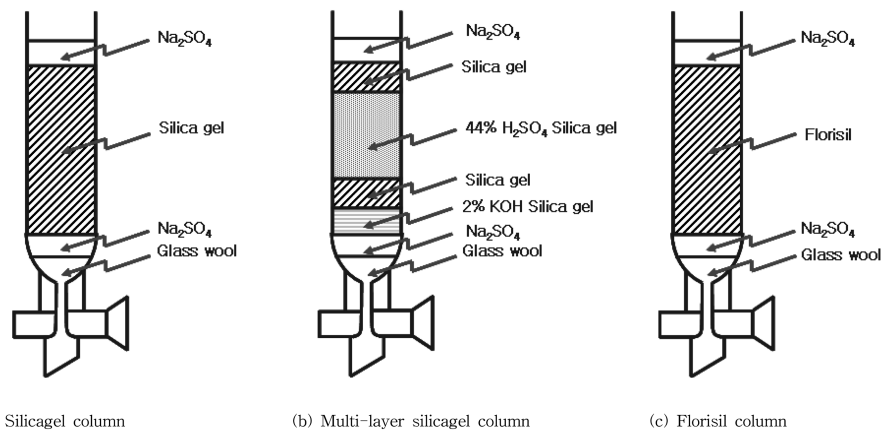


Fig. 7. Column clean-up procedures.

실험을 수행하였다. 컬럼 정제과정으로는 실리카겔(산 및 다층) 정제과정과 플로리실 정제과정에서의 용리실험을 수행하여, 현행공정시험방법에 제시된 분석방법의 적절성을 검토하였다. 다음의 Fig. 6에는 사용된 62종의 시판 PCBs 표준물질을 나타내었다.

3.1.3.1. 실리카겔 컬럼정제

추출시료 중에 존재하는 산, 페놀, 염화페놀, 폴리클로로페녹시페놀 등의 극성화합물을 효과적으로 제거하기 위해 실리카겔 컬럼 정제과정을 검토하였다. 본 실험에서 용리 용매는 다른 나라에서와 마찬가지로 n-헥산으로 용리하였으며, 용리량은 150 mL씩 두 개의 분액으로 나누어서 회수율을 검토하였다. 또한, 기존의 시험방법에서 제시한 중성실리카겔 및 다층실리카겔의 용출 실험을 수행한 결과(Fig. 7), 표준물질을 이용한 실험이므로 컬럼 종류에 따라 회수율은 큰 차이는 나타내지 않았다. 그러나, 시료의 특성에 따라 중

성 또는 다층 컬럼을 선택하여 정제하는 것이 보다 효과적일 것으로 판단된되었다.

3.1.3.2. 플로리실 컬럼정제

플로리실 컬럼정제는 유분이 효과적으로 제거되지 않을 경우 유분 제거를 위해 적용되는 정제과정으로, 우리나라⁹ 및 일본의 PCBs 분석법¹³에 사용되고 있다. 우리나라 및 일본의 플로리실 정제과정에 사용되는 용출용매는 에틸에테르와 n-헥산의 혼합용매를 사용하고 있으나, 미국 EPA¹⁰ 등의 외국의 시험방법에서는 디클로로메탄과 n-헥산이 사용되기도 한다. 우리나라 토양오염공정시험방법⁶에 제시된 플로리실 정제컬럼에서 사용되는 15% 에틸에테르를 함유한 n-헥산 250 mL를 용리용매로 분액별 회수율을 점검한 결과 75~95% 범위로 나타났다.

3.1.3.3. DMSO분배에 의한 유분제거 효과 검토

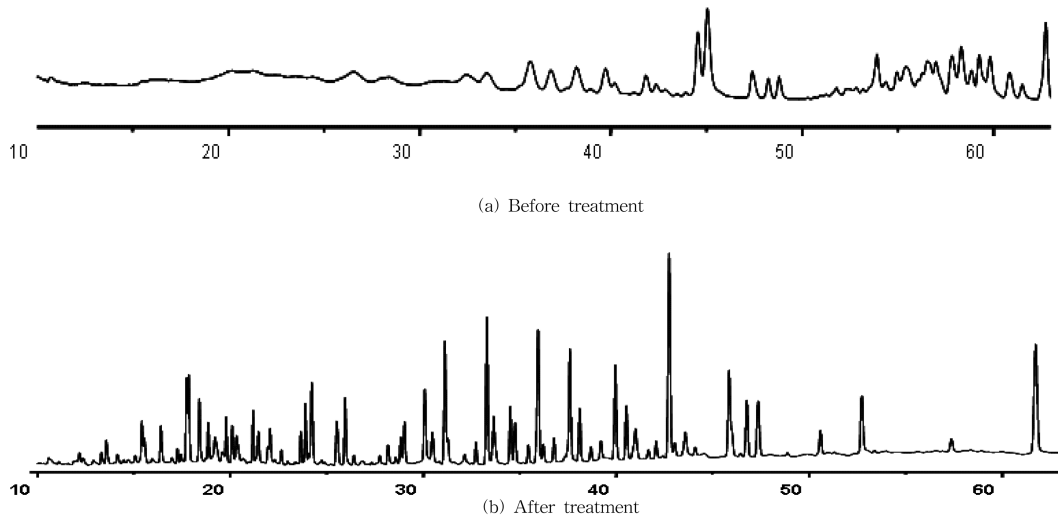


Fig. 8. Comparison of PCBs chromatogram by DMSO treatment (GC/ECD).

절연유와 같이 다량의 유분을 함유한 시료의 전처리에서는 주요 성분인 유분 제거가 매우 중요하다. 절연유 및 폐유 중 PCBs 분석에 유분을 제거하는 효과적인 정제방법으로서 dimethyl sulfoxide (DMSO)/핵산의 액-액 분배가 알려져 있다.³⁰

절연유를 소량의 핵산에 녹인 후 DMSO를 분액여두에 넣고 진탕하면 유분을 제외한 성분들은 DMSO 층으로 이동하게 된다. 이러한 조작을 3회 반복한 후, DMSO 층을 회수하고 여기에 핵산과 핵산 세정수를 넣고 액-액추출을 하여 분석대상 물질인 PCBs를 회수한다. 일부 시료의 경우 유분의 총량이 많아서 현행 공정시험법⁶상의 알칼리분해 방법으로는 유분을 효과적으로 제거하기 어려워 DMSO 방법을 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 나타난 바와 같이 유분 총량이 많은 경우 알칼리분해보다는 DMSO 처리법이 더욱 효과적인 방법임을 알 수 있었다. 따라서, 분석 대상 시료 중 유분총량이 많은 경우에는 DMSO 방법을 이용하는

것이 효과적이며, 알칼리분해를 이용할 경우에는 시료량을 유분함량으로 0.1~1 g 정도가 함유되도록 시료를 분취하는 것이 효과적이었다.

3.1.4. 정량방법 검토

3.1.4.1. Aroclor 표준물질에 함유된 PCBs 이성체 확인

현행 토양오염공정시험방법에는 패턴비교 후 전체 PCBs 이성체 전체 피크를 정량하도록 되어 있다.⁶ 그러나, 폐기물공정시험방법에서는 전체피크 정량법에서 감도가 가장 큰 피크의 25% 이상 되는 피크와 13종의 인덱스피크를 정량하는 방법을 택하고 있으며, 혼합비율 산정시 개별 제품에 포함되어 있는 3~5개 정도의 인덱스피크를 사용하도록 되어 있다.⁹ 그러므로, 정성할 때 사용하는 인덱스피크는 실험실간의 차이를 줄이고 신뢰성 있는 자료 생산을 위해 표준화된 방법이 필요하며, 이를 위해서는 각 Aroclor 표준물질에 함유된 피크들의 정성을 행할 필요가 있다. 따라

Table 4. Comparison of analytical results in soil by quantitative methods

Test Method	Quantitative Peak	Sample 1	Sample 2
Official Soil Test Method	Total isomer peak	11.46	10.91
Official Waste Test Method	25% of the highest peak intensity + 13 kinds of index peak	11.34	11.05
ISO 61619	13 individual PCB congeners	13.00	11.87
ISO 10382	7 individual PCB congeners	11.93	11.24

Table 5. Quantitation and confirmation ions for PCBs determination by GC/MS

Standard	Quantitative ion	Confirmation ion
Monochlorobiphenyl	188.0	190.0, 152.0
Dichlorobiphenyl	222.0	224.0, 152.0
Trichlorobiphenyl	256.0	258.0, 186.0
Tetrachlorobiphenyl	289.9	291.9, 293.9
Pentachlorobiphenyl	323.9	323.9, 327.9
Hexachlorobiphenyl	359.8	361.8, 357.8
Heptachlorobiphenyl	393.8	395.8, 397.8
Octachlorobiphenyl	427.8	427.8, 431.8
Nonachlorobiphenyl	461.7	463.7, 465.7
Decachlorobiphenyl	497.7	499.7, 495.7

서, 본 연구에서는 외국의 문헌과 PCBs 표준물질 BP-EC (wellington 사)을 이용하여 각 Aroclor 표준물질에 함유된 PCBs 이성체를 정성하여 Aroclor 표준물질의 크로마토그램에 표시하였다(Fig. 3의 a).

3.1.4.2. 피크패턴법에 의한 정량법 검토

시료 농축액을 GC에 주입하여 크로마토그램을 구한 다음, PCBs의 표준액과 시료 크로마토그램을 비교하여 혼합비를 구하고, PCB 표준품의 종류와 혼합비율을 산정하였다. 시료 용액으로부터 얻은 크로마토그램의 피크패턴에 가장 유사한 패턴을 나타내는 PCBs 혼합 표준액을 농도별로 조정하여 각각의 크로마토그램을 구하여, 각 피크의 높이(또는 피크면적)를 구하여 이들의 합으로 검량선을 작성하였다.

다음의 Table 4에 현행 토양오염공정시험방법,⁶ 폐

기물공정시험방법,⁹ ISO 61619¹¹ 및 ISO 10382¹²의 분석방법별 정량결과 값을 비교하였으며, 표에 나타난 바와 같이 총피크 정량법과 인덱스 피크 정량법에 따른 분석결과의 값은 큰 차이를 나타내지 않았다.

3.1.4.3. 개별이성체 정량법

현행 폐기물공정시험방법⁹과 미국 EPA 8082 분석방법¹⁰은 주로 GC/ECD를 이용한 절연유 중 PCBs 분석법이나, 필요한 경우 일부 피크의 확인을 위해 GC-MS의 선택 이온검출법(SIM)으로 확인하도록 하고 있다. 그러므로 본 연구에서는 13종의 혼합 표준액을 이용하여 분석하였으며 십염화비페닐(PCB-209)은 내부 표준물질로 사용하였다. 다음의 Table 5은 이들 염화물의 정량 및 확인이온을 나타내었으며, Fig. 9에 GC/MS 크로마토그램을 나타내었다.

13종의 PCBs 이성체를 시료 중 방해물질을 제거한 후 GC/MS로 분석을 하였으며, MSD의 경우 할로겐 화합물에 대하여 선택적으로 검출하는 ECD에 비하여 감도가 낮은 경향을 보였다. 특히, 유분이 함유된 시료는 충분한 정제과정을 거친 경우에도 최종 농축액 중에 미량의 유분이 존재하는 경우, 유분에 의한 영향을 받기 쉬운 것으로 나타났다. 다음 Fig. 10에 시료 분석 예를 나타내었다.

3.1.5. 검출한계 및 회수율

방법검출한계(Method Detection Limit)는 시료와 동일 매질에 PCBs 표준용액을 본 시험법에서 제시한 유효측정농도 0.5 µg/kg의 5~10배 농도를 스파이

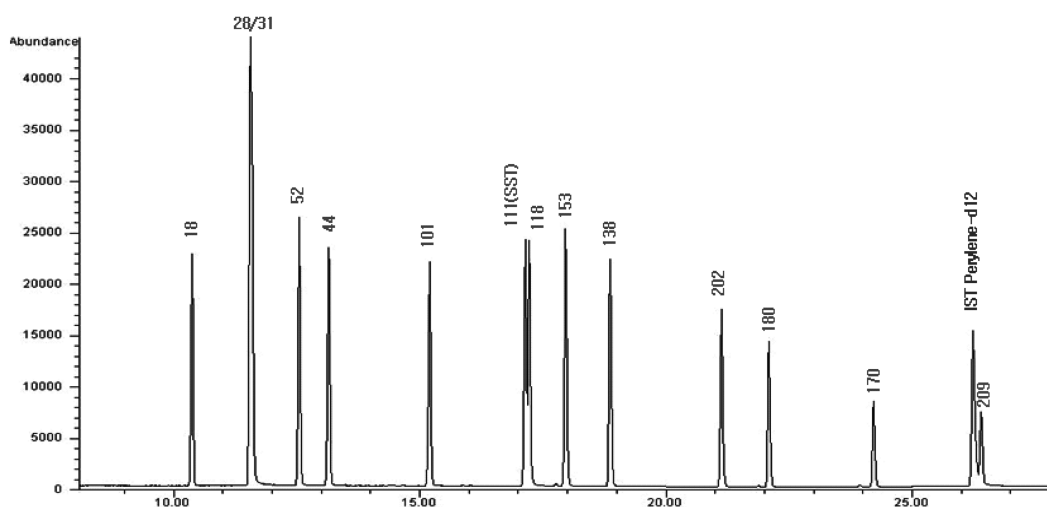


Fig. 9. GC/MS chromatogram of 13 individual PCB congeners.

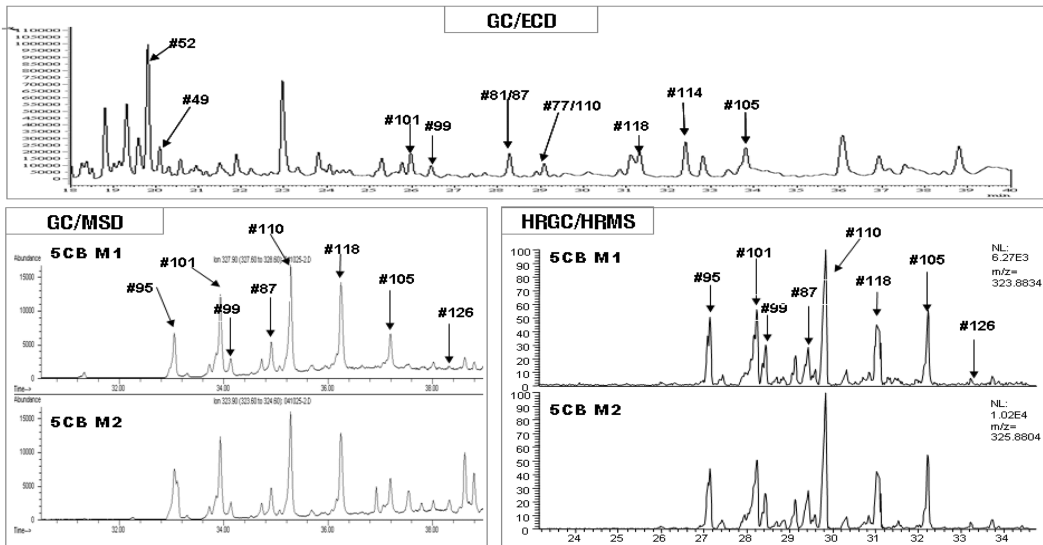


Fig. 10. Sample chromatogram using GC/MS, GC/ECD and HRGC/HRMS.

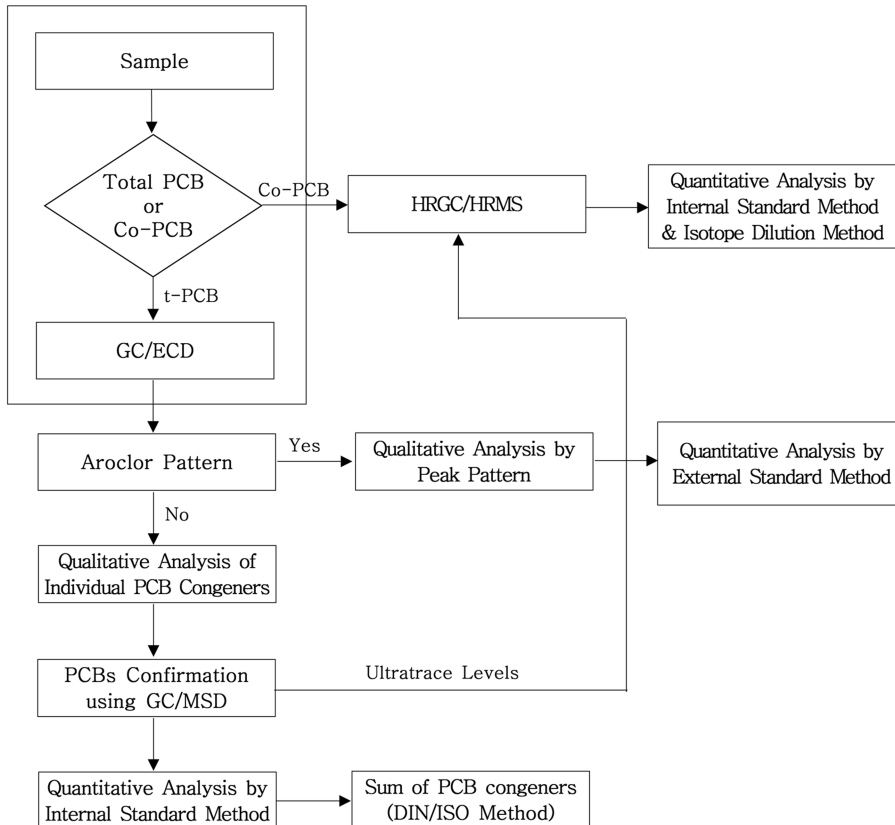


Fig. 11. Flow chart for PCBs analysis in soil sample.

크하여 시료와 동일한 순서로 전처리하여, 피크/잡음 (Signal to Noise, S/N)의 비가 2.5:1이 되는 농도를

계산하였다. 그 결과(3회 반복 실험) 유효측정농도 0.5 µg/kg으로 나타나, 토양오염공정시험방법⁶에서

Table 6. Outline of detailed PCBs analytical procedure in soil sample

Contents	
1. Pretreatment	Extraction methods (Alkali treatment, Soxhlet extraction) Cleanup method (Acid treatment, Column treatment etc.)
2. Method Detection Limit	MDL have evaluated with signal to noise ratio 2.5 by injecting the standard 0.05 mg/L to same kind of sample matric which did not contained the PCBs(average value of 3 times)
3. Calibration and Quantification method	Calibration and quantification ranges - Correlation coefficient (R^2) : more than 0.98 - The standard deviations have to satisfied the $\pm 15\%$ limit Propriety of quantification methods - Official Soil Test Method : Choose total peaks in each Aroclor standards that are at least 25% of the height of the largest peak, and 13 PCB congeners
4. Analytical result and Recovery	Result present - Results is specified the mg/kg unit - Results have to present two decimal places after rounding off at three decimal places Surrogate amount injected and Recovery ranges - The decachlorobiphenyl (IUPAC No. 209) 200 ng/mL injected after alkali treatment - Sample analytical result have to satisfy the 60~120% recoveries - 1 duplicate sample have to analyze per 20 samples

Table 7. Analytical results of soil samples (in case peak pattern appeared)

	Peak pattern	Concentration (mg/kg)	Recovery (%)
Sample 1	Aroclor 1242:1254 = 5:2	11.34	80
Sample 2	Aroclor 1242	73.72	87
Sample 3	Aroclor 1254:1260 = 2:3	11.05	83
Sample 4	Aroclor 1242:1260 = 2:1	0.55	87
Sample 5	Aroclor 1242	30.29	82

제시하고 있는 PCBs의 유효측정농도를 만족하는 것으로 나타났다.

PCBs 함유 절연유에 오염된 토양은 십염화비페닐 (IUPAC No 209)이 함유되어 있지 않으므로 실험결과의 신뢰도 확보를 위해 십염화비페닐을 100~200 ng/mL 주입하여 회수율이 60~120%을 만족하도록 회수율을 제시하였으며, 그 결과 본 연구의 분석 대상시료의 십염화비페닐의 회수율은 74~102% 범위로 나타났다.

3.2. 토양 중 PCBs 분석방법(안) 제시

우리나라의 토양오염공정시험방법⁶ 제14항에서 제시하고 있는 토양 중 PCBs 분석방법과 외국의 자료 조사 결과를 근거로 하여, 분석방법을 검토한 후 토양 중 PCBs 세부분석지침(안)을 검토하여 제시하였다. 오염된 토양시료의 경우 PCBs 피크패턴을 나타내는 경우와 피크패턴을 보이지 않은 경우로 구분하여 제시하였으며(Fig. 11), 패턴을 나타내지 않는 시료의 정량피크는 국내외의 동향을 토대로 13종의 개별이성체

의 총량으로 제시하는 방법을 제시하였다. 그러나, 향후 국제적인 추세 등을 고려하여 6~7종의 개별이성체를 합산하여 농도를 제시하는 방안을 검토하는 것이 필요한 것으로 판단되었다. 다음의 Table 6에 세부절차서를 요약하였다.

3.3. 토양 중 PCBs 잔류량 조사결과

오염된 토양시료 5건 및 토지용도별 시료 23건을 채취하여 토양오염공정시험방법⁶을 근거로 마련된 PCBs 세부분석지침에 준하여 토양시료를 전처리 및 기기분석 한 후 전처리가 완료된 토양 시료의 GC/ECD와 GC/MS 결과는 다음과 같다.

3.3.1. GC/ECD법

피크패턴을 나타내는 조제된 시료의 GC/ECD 분석 결과를 다음의 Table 7에 나타내었다. Table에서 보는 바와 같이 5건의 조제된 절연유 오염 토양에서 PCBs 패턴을 나타내었으며, 시료 중에서는 Aroclor 1242,

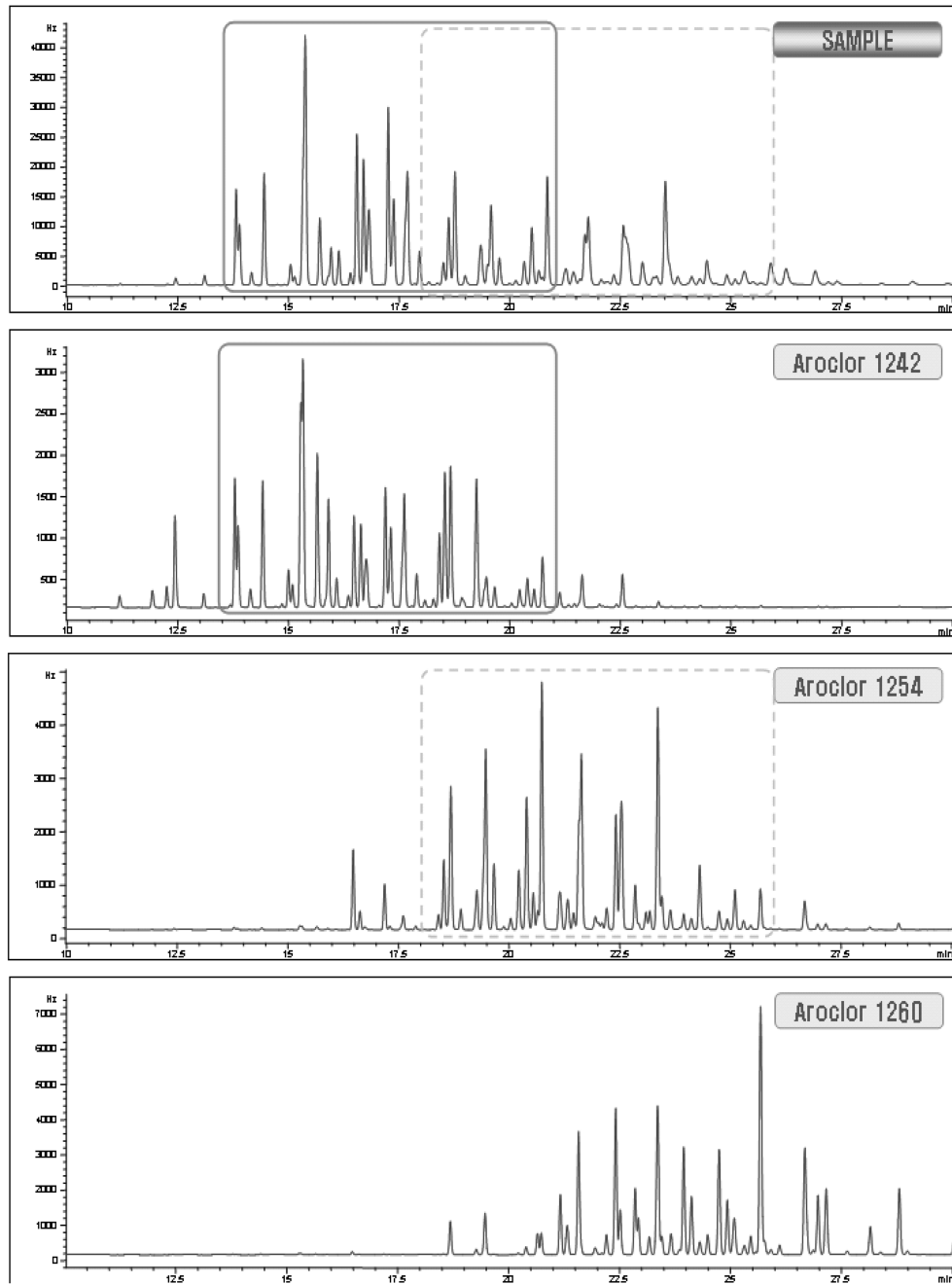


Fig. 12. Chromatograms for PCBs pattern confirmation in soil sample (Aroclor 1242:1254).

1242:1254, 1242:1254 및 1254:1260 등의 패턴이 검출되어 혼합비율을 산정한 후 가장 감도가 큰 피크의 25% 이상 되는 피크와 13종의 PCBs 개별이성체를 정량하였고, 시료 분석 크로마토그램을 다음의 Fig. 12 및 Fig. 13에 나타내었다.

3.3.2. GC/MS법

토양 중 PCBs 잔류량 조사를 위하여 학교, 공원, 과수원 등 토지이용도별로 11건의 시료를 채취하여 배경농도를 살펴보자 하였으며, 이와는 별도로 소각로 주변 및 변압기가 위치한 도로변 등 PCBs 오염이 우

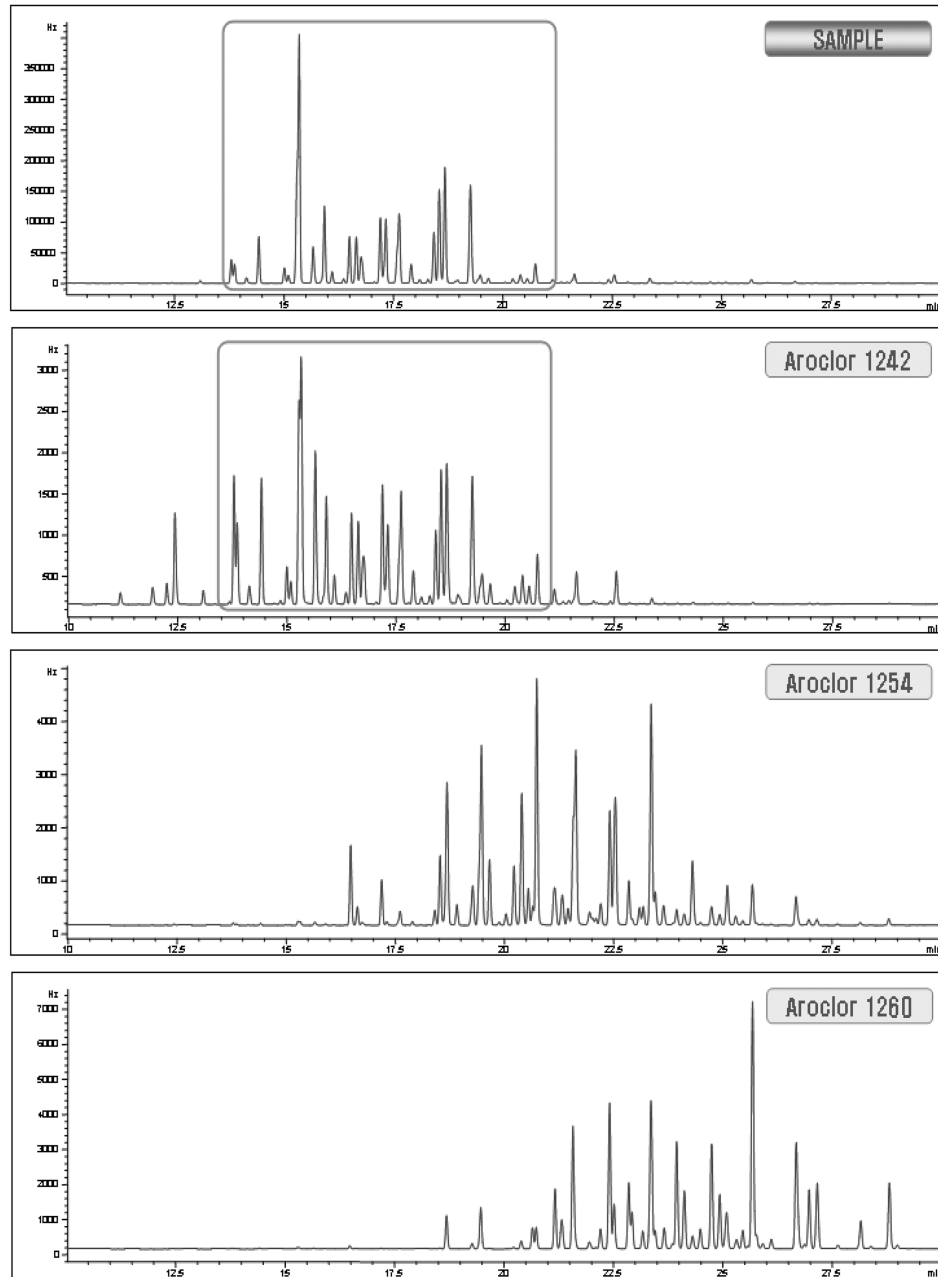


Fig. 13. Chromatograms for PCBs pattern confirmation in soil sample (Aroclor 1242).

려되는 지역을 대상으로 12건의 시료를 채취·분석하였다. 토지이용도별 배경농도 지역 및 PCBs 오염이 우려되는 지역에서 채취된 총 23건의 시료에 대한 분석 결과를 Table 8에 나타내었다.

분석대상 23건 시료에서 GC/ECD 분석결과에서는 피크패턴법을 이용한 정량방법에서는 모두 불검출로

나타났으나, 개별이성질체 법으로 정량하는 GC/MS 분석 결과에서는 0.002~0.487 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위로 검출되었으며, 이 결과는 국립환경과학원에서 수행된 내분비계장애물질 실태조사사업³¹의 검출농도(불검출~2.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$)와 유사한 것으로 나타났으나, 토양오염 우려기준 인 12 ppm에 비해 현저히 낮게 나타났다. 또한

Table 8. Concentrations of PCBs in soil samples

	Sample Number	Soil Use	Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		GC/MS Detection PCB Congeners	Recovery
			GC/ECD	GC/MS		
Soil Use	N-1	Railroad	N.D	0.052	18, 52, 101, 138, 153, 138, 202, 180	87%
	N-2	School	N.D	0.004	101, 153, 138	98%
	N-3	Rivers	N.D	0.006	28/31, 101, 153	98%
	N-4	Orchard	N.D	0.006	18	74%
	N-5	Road	N.D	0.002	101	97%
	N-6	Upland	N.D	0.007	18, 101, 118, 153	97%
	N-7	Recreation	N.D	0.016	18, 101, 153, 138, 202	102%
	N-8	Pasture	N.D	0.010	18, 28/31, 101, 153, 138	85%
	N-9	Field	N.D	0.016	18, 28/31, 101	101%
	N-10	Park	N.D	0.060	18, 153, 138, 202, 180, 170	101%
	N-11	Sports	N.D	0.007	28/31, 101	91%
Sediment	S-1	Sediment	N.D	0.275	18, 28/31, 52, 101, 118, 153, 138, 202, 180	96%
	S-2	Sediment	N.D	0.061	18, 28/31, 101, 153, 138	83%
	S-3	Sediment	N.D	0.055	18, 28/31, 44, 52, 101, 118, 153	84%
Incinerator soil	I-1	around the Incinerator	N.D	0.052	28/31, 101, 153, 138, 202, 180, 170	90%
	I-2	around the Incinerator	N.D	0.487	18, 28/31, 44, 52, 101, 118, 153, 138, 202, 180, 170	79%
	I-3	around the Incinerator	N.D	0.123	18, 28/31, 52, 101, 118, 153, 138, 202, 180	78%
Road soil (Electric Transformer)	R-1	around the Road	N.D	0.026	18, 52, 101, 153, 138, 202	86%
	R-2	around the Road	N.D	0.038	18, 44, 52, 101, 138, 153	93%
	R-3	around the Road	N.D	0.030	18, 28/31, 52, 101, 118, 153, 138, 202	94%
Industry	H-1	Industry	N.D	0.003	101	97%
	H-2	Industry	N.D	0.018	18, 28/31, 52, 101, 118, 153, 138, 202	83%
	H-3	Industry	N.D	0.002	101	89%
Sum				n = 23		

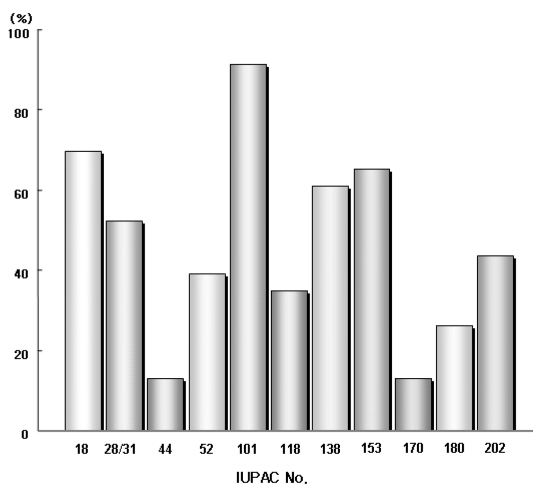


Fig. 14. Distribution of PCB congeners in soil samples (n=23).

Fig. 14에는 모든 시료에서 검출된 개별이성체의 검출 빈도를 %로 나타내었고, 결과 IUPAC No. 101이 가장 많이 검출되었으며, 다음으로 IUPAC No. 18 > 153 > 138 > 28/31 > 202 > 52 > 118 > 180 > 44 = 170 순으로 나타났다. 이들 피크 중 IUPAC No. 101, 253, 138 등 검출빈도가 높은 피크는 주로 ISO, DIN 등 선진국에서 정량시 사용되는 피크와 일치하며 비교적 감도가 큰 피크임을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

토양 중 PCBs 분석방법을 검토하기 위해 우리나라 토양오염공정시험방법 및 선진국의 분석방법을 비교·검토하고 결과를 근거로 토양 중 PCBs 세부분석지침(안)을 제시하였다. 제시된 세부분석지침(안)

에 따라 PCBs 제품을 주입하여 조제한 토양과 토지 이용도별 시료 등 총 23개를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 우리나라 및 선진국의 PCBs 분석방법을 비교 검토하여 추출(알칼리분해추출, 속실텍추출)방법, 다층실리카겔 컬럼정제 등 전처리방법, 컬럼정제방법, 분석용컬럼 조건, 기기분석 조건, 국내 및 선진국에서 제시된 4가지 정량방법을 비교·검토하였다.

2. 토양 중 PCBs 세부분석지침(안)에 따라 분석된 PCBs 제품 주입 토양에서의 PCBs농도는 0.5~73.72 µg/kg(GC/ECD)를 나타냈으며, PCB-209의 회수율은 80~87%로 나타나 세부분석지침(안)에 제시한 60~120%의 회수율을 만족하였다.

3. 토양 중 PCBs 세부분석지침(안)에 따라 분석된 토지이용도별 시료에서는 피크패턴에 의한 GC/ECD 결과는 모두 불검출로 나타났으나, 개별이성질체 범으로 정량하는 GC/MS 분석 결과에서는 0.002~0.487 µg/kg의 범위로 검출되었다.

4. GC/MS 분석에 의한 각 개별이성질체의 검출빈도는 IUPAC No. 101이 가장 많이 검출되었으며, 다음으로 IUPAC No. 18 > 153 > 138 > 28/31 > 202 > 52 > 118 > 180 > 44 = 170 순으로 나타났고, 이들 중 검출빈도가 높은 피크는 주로 ISO, DIN 등 선진국에서 정량시 사용되는 피크와 일치하며 감도가 큰 피크임을 확인 할 수 있었다.

참고문헌

1. 국립환경연구원, 폴리염화비페닐류 (PCBs)함유 폐기물의 적정관리방안에 관한 연구, 2003.
2. Environmental Health Criteria 140, PCBs, WHO, 1993.
3. M. D. Erickon, Analytical Chemistry of PCBs, Lewis Publishers, New York, 1997.
4. V. den Berg, M. Birnbaum and A. Bosabel, *Environmental Health Perspectives*, **106**, 775-792 (1998).
5. 국립환경과학원, 절연유 중 폴리염화비페닐류 (PCBs) 세부분석지침, 2004.
6. 환경부, 토양오염공정시험방법, 2002.
7. US EPA Method 1668, Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, and tissue by HRGC/HRMS, 1999.
8. 일본 JIS방법, 2001.
9. 환경부, 폐기물공정시험방법, 2004.
10. US EPA Method 8082A, Polychlorinated biphenyls (PCBs) by GC, November 2000.
11. DIN EN 61619, Insulating liquids-Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs)-Method of determination by capillary column gas chromatography, 1997.
12. ISO 10382, Soil quality-Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls-Gas chromatographic method with electron capture detection, 2002.
13. 日本環境測定分析協會, 産業廢棄物分析マニュアル, 1997.
14. C. Backe, I. T. Cousins, P. Larsson, *Environmental Pollution*, **128**, 59-72 (2004).
15. M. Manz, K.-D. Wenzel, U. Dietze, G. Schuurmann, *The Science of the Total Environment*, **277**, 187-198 (2001).
16. R. Gibson, M.-J. Wang, E. Padgett, A. J. Beck, *Chemosphere*, **61**, 1336-1344 (2005).
17. A. Motelay-Massei, D. Ollivon, B. Garban, M.J. Teil, M. Blanchard, M. Chevreuil, *Chemosphere*, **55**, 555-565 (2004).
18. P. Schmid, E. Gujer, M. Zennegg, T. D. Bucheli, A. Desaulles, *Chemosphere*, **58**, 227-234 (2005).
19. A. Covaci, C. Hura, P. Schpens, *The Science of the Total Environment*, **280**, 143-152 (2001).
20. C.-T. Fu, S.-C. Wu, *Chemosphere*, **62**, 1786-1794 (2006).
21. L. Guzzella, C. Roscioli, L. Vigano, M. Saha, S.K. Sarkar, A. Bhattacharya, *Environment International*, **31**, 523-534 (2005).
22. R. Barra, P. Popp, R. Quiroz, C. Bauer, H. Cid, W. von Tumpling, *Chemosphere*, **58**, 905-915 (2005).
23. W. Wilcke, M. Krauss, G. Safronov, A. D. Fokin, M. Kaupenjohann, *Environmental Pollution*, **141**, 327-335 (2006).
24. H. Nakata, Y. Hirakawa, M. Kawazoe, T. Nakabo, K. Arizono, S.-I. Abe, T. Kitano, H. Shimada, I. Watanabe, W. Li, X. Ding, *Environmental Pollution*, **133**, 415-429 (2005).
25. J. L. Zhou, K. Maskaoui, Y.W. Qiu, H.S. Hong, Z.D. Wang, *Environmental Pollution*, **113**, 373-384 (2001).
26. Francesca Borghini, Joan O. Grimalt, Juan C. Sanchez-Hernandez, Roberto Bargagi, *Chemosphere*, **58**, 271-278 (2005).
27. S. N. Meijer, W. A. Ockenden, A. Sweetman, K. Breivik, J.O. Grimalt, K. C. Jones, *Environmental Science Technology*, **37**, 667-672 (2003).

28. 신호상, 오윤숙, 한국분석화학회, **12(2)**, (1999).
29. 임숙현, 구미현, 김호성, 정기호, 한국환경과학회, 학술발표초록집, 93-95, 1997.
30. きょうせい, 'PCB 처리기술가이드북', 1999.
31. 국립환경과학원, 2003 내분비계장애물질 조사연구사업 결과보고서, 2004.p