정적 초임계유체 방식에 의한 토양 중의 PCBs 추출

유건삼* · 이원경 · 홍용표 · 오인경 · 김용균†

국립안동대학교 응용화학과

†국립안동대학교 농생물학과

(2003. 8. 27 접수)

Static Supercritical Fluid Extraction of PCBs from Soil Matrix

Keon Sang Ryoo*, Won Kyoung Lee, Yong Pyo Hong, In-Gyung Oh, and Yonggyun Kim†

Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea

†School of Bioresource Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received August 27, 2003)

요 약. 토양오염표준공정시험법과 정적 초임계 CO₂ 추출방식을 사용하여 환경오염물질로 알려져 있는 토양 중의 PCBs를 분석하였다. 토양오염표준공정시험법에 의한 PCBs의 평균회수율은 25-35%의 범위였으며 표준편차는 10%를 초과하였다. 이와는 대조적으로, 정적 초임계 CO₂ 추출방식에 의한 PCBs의 평균회수율은 토양오염표준공정시험법보다도 2-2.5배 높았으며 표준편차는 7% 이내였다. 이러한 결과들은 정적 초임계 CO₂ 추출방식이 토양오염표준공정시험법에서 공인된 시료전처리과정을 대체할 수 있을 가능성을 제시하고 있다. 40 °C의 일정한 온도에서 점차적으로 초임계 CO₂의 압력을 1130 psi에서 1196 psi로 증가시킴에 따라 토양으로부터 PCB congener의 회수율도 역시 증가하는 경향을 보였으나, 같은 추출조건(같은 온도와 압력)에서 평형시간(5분과 60분)은 회수율의 어떠한 영향도 주지 않았다. 마지막으로, 각 PCB congener의 회수율은 같은 추출조건에서 PCB의 분자량이나 구조(coplanar versus non-coplanar)와는 관계없이 거의 비슷한 수준의 값을 보였다.

주제어: PCBs, 토양오염표준공정시험법, 정적 초임계유체 추출방식

ABSTRACT. Polychlorinated biphenyls (PCBs) known as environmental contaminants in soil were analyzed by the soil pollution standard process test and the static supercritical CO₂ extraction mode. It was shown that the percent average recoveries of PCBs by the soil pollution standard process test were ranged in 25-35% and the corresponding standard deviations were above 10%. In contrast, the percent average recoveries of PCBs by the static supercritical CO₂ extraction mode were 2-2.5 times higher and standard deviations were within 7%. These results indicate that static supercritical CO₂ extraction mode may be a useful alternative to sample pretreatment certified by the soil pollution standard process test. The increasing supercritical CO₂ pressure from 1130 psi to 1196 psi at 40 °C enhanced the recovery of all PCB congeners from soil. However, at same T_c and P_c , the equilibrium time (5 versus 60 minutes) had no effect on the recovery of each PCB congener. Finally, similar PCB recoveries were obtained under the same extraction condition, regardless of the molecular weight and structure (coplanar versus non-coplanar) of PCB congeners.

Keywords: PCBs, Soil Pollution Standard Process Test, Static Supercritical Fluid Extraction Mode

서 론

PCBs(polychlorinated biphenyls)는 biphenyl frame에 있는 하나 이상의 수소가 염소로 치환된 화합물들을 총

칭하며, 치환된 염소의 수와 위치에 따라 209개의 congener로 이루어져 있다. PCBs는 화학적으로 안정하고 쉽게 타지 않으며 전기적으로 높은 저항을 가지고 있어 변압기나 축전기의 전기절연체로, 기타 용도로는 윤활유나

절삭유, 가소제, 도료, 복사지 등에 널리 사용되어 왔다.¹ 그러나 PCBs가 생태계를 교란하거나 인간의 생명에 위해를 가할 수 있는 독성물질로 알려짐에 따라 1970년 후반부터 PCBs의 생산은 완전히 금지되었다.² 전 세계 각 국에서 생산된 PCBs 총생산량은 약 120만 톤으로 이 중 65%는 아직 사용 중에 있으며 나머지 대부분은 이들의 넓은 사용범위와 부주의한 취급으로 인하여 주변환경으로 유출되었다.

환경에 유입된 PCBs는 화학적, 생물학적 저항성이 매우 강하기 때문에 수 백년 동안 지속적으로 존재하며, 물에 대한 용해도는 낮지만 불 표면의 PCBs 극소량은 계속해서 휘발하고 연속적으로 며칠 동안 대기 중에 존재하여 땅이나 수면 위에 다시 쌓이게 된다. 이러한 매커니즘에 의해서 PCBs는 전 세계로 이동되어 왔으며, 심지어 극 지역이나 바다 속에서조차 PCBs의 상당량이 확인되었다. 또한 지방질 세포에서의 PCBs 용해 때문에 이 물질은 먹이사슬을 통해서 생체 내에서도 고농도로 검출되고 있다.^{3,5}

현재 토양 중의 PCBs 분석은 국내의 경우 토양오염 표준공정시험법의 규정에 의하여 시험하도록 되어 있다.⁶ 이 규정에 의하면 토양 중의 PCBs를 확인 및 정량하기 위해서 추출(extraction), 알칼리분해(alkali degradation), 정제(clean-up) 과정과 같은 여러 단계의 시료전처리(sample pretreatment) 과정을 반드시 거쳐야 한다. 그러나 시료전처리 과정동안 사용할 유기용매의 양이 많고, 시간이 오래 걸리며, 특히 이 과정에서 상당한 오차가 개입될 소지가 있는 등 여러 문제점을 지니고 있어 이를 대체할 수 있는 새로운 시료전처리 방법이 필요한 실정이다.

최근 고체 상 시료의 전처리를 위해서 초임계유체추출(supercritical fluid extraction, SFE)에 대한 관심이 점차적으로 높아지고 있다. 일반적으로 어느 물질이 임계점 이상의 온도와 압력 하에 있을 때를 초임계유체라 일컫는데, 초임계유체 상태에서는 그 물질의 물리·화학적 성질 즉 밀도, 점도, 용해도 등이 보통상태와는 아주 다르게 변화한다. 초임계유체의 밀도는 액체와 비슷한 수준이고, 점도의 수치는 액체보다 훨씬 작아 기체에 근접하며, 확산계수는 매우 커서 액체의 약 100배에 해당하는 큰 값을 나타낸다.⁷ 이러한 현상으로 인해 초임계유체는 기체와 동등한 큰 운동에너지를 가지면서도 액체에 필적하는 높은 밀도를 함께 갖춘 매우 활성화된 유체라 할 수 있다.

초임계유체를 고체 상 시료의 추출공정에 이용할 경우 많은 장점을 갖추고 있는데, 우선 온도와 압력을 변화시켜 용해력을 조절할 수 있고, 고체시료 내부로의 침투성이 용이하여 추출효율이 향상되며, 추출속도가 매우 빨라 시간을 절약할 수 있으며, 특히 상온에서 기체상체인 물질을 초임계유체로 선정 시에는 잔존용매의 문제를 해결할 수 있다. 이외에도 이산화탄소와 같이 값이 싸고 인체에 무해하며 환경오염에 미치는 영향이 적은 용매를 사용하게 되면 경제성, 무독성, 환경친화성 추출공정이 가능하다.^{8,11}

초임계유체추출은 전형적으로 정적추출(static extraction)과 동적추출(dynamic extraction) 2가지 방식으로 나뉜다. 정적추출은 초임계유체가 추출용기로 들어가 일정한 시간 동안 머무른 후 시료 중의 성분을 용해시켜 추출하는 방식이고, 동적추출은 초임계유체가 추출용기에 머무름 없이 연속적으로 이동하면서 시료 중의 성분을 추출하는 방식이다. 지금까지 대부분의 연구는 연속적으로 운전되는 동적 초임계유체추출 방식(dynamic SFE mode)에 중점을 두어 왔으나, 이 방식은 공정 상 사용되는 용매의 양이 증가하여 소요비용이 많이 드는 취약함을 지니고 있다.^{7,9}

본 연구는 토양 중의 PCBs 분석을 위해 정적 초임계유체 추출방식(static SFE mode)이 토양오염표준공정시험법에 의거한 기존의 전통적인 시료전처리를 대신할 수 있는가 하는 가능성을 검토하기 위한 것으로, 이를 위해 밀도와 평형시간의 변화에 따른 토양 중의 PCBs의 추출효율(extraction efficiency) 즉 회수율(recovery)과 표준편차를 측정하였고 더 나아가서는 PCB congener의 분자량과 구조(coplanar vs non-coplanar)에 따른 선택적인 추출 등을 탐구하였다.

실 험

시료와 시약

생토(native soil)는 경북 안동지역의 한 농가에서 채취하여 105 °C 오븐에서 24시간 동안 탈수시킨 후 체(sieve)로 걸러 20-40 mesh 사이의 생토 입자만을 선택하여 본 연구의 시료로 사용하였다. 생토 시료에 첨가된 PCB congener는 IUPAC 번호가 77(3,3',4,4'-PCB), 96(2,2',3,6,6'-PCB), 126(3,3',4,4',5-PCB), 145(2,2',3,4,6,6'-PCB), 176(2,2',3,3',4,6,6'-PCB), 202(2,2',3,3',5,5',6,6'-PCB)로 Accustandard Inc., USA로부터 구입하였다. 추출 및 표

준용액 조제용 유기용매(*n*-헥산, 아세톤, MTBE, 아세토니트릴, 디클로로메탄)는 모두 잔류농약분석용 용매를 사용하였다. 실리카겔(Davisil, grade 923, 10-20 mesh, Aldrich)은 사용하기에 앞서 아세토니트릴/디클로로메탄(v/v 40:60) 혼합용매를 사용하여 정제한 후 건조시켜 110 °C 오븐에서 활성화 시켰다. 초임계유체 추출용매로 사용한 CO₂는 99.999%인 초고순도로 (주) 명신종합가스로부터 구입하였다.

실험방법

토양오염표준공정시험법에 의한 시료전처리. 토양 시료에 알고 있는 양의 PCBs를 넣은 후 *n*-헥산으로 추출하여 알칼리분해 한 다음 다시 *n*-헥산으로 추출하고 실리카겔 컬럼을 통과하여 정제하였다. 이 액을 회전 증발기와 질소가스를 이용하여 소량의 정확한 부피까지 농축시킨 후 GC/ECD 분석기기를 이용하여 PCBs를 확인하고 정량하였다. 토양 중의 PCBs 분석을 위한 표준 공정시험법의 전체 흐름도(flow chart)는 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1. Flow chart of soil pollution standard process test PCBs analysis on soil.

정적 초임계 CO₂ 추출. 초임계유체 추출장치(Fig. 2)는 정적 초임계유체 추출방식으로 설계하여 실험실 규모로 제작하였다. 추출용기(extraction vessel)는 사용 온도 및 압력이 500 °C, 400 atm까지 견딜 수 있도록 스테인레스 스틸(316ss, Monel, Hastelloy)을 사용하였다. CO₂의 임계온도와 임계압력은 thermostated water bath와 공기로 구동되는 gas booster(DLE 75-1, Maxpro Technologies, Inc., Germany)를 이용하여 조정하였다. 초임계 CO₂에 의한 토양 중의 PCBs 추출은 Fig. 3과 같은 순서로 행하였다. 우선 추출용기 안에 생토 시료 10 g을 넣은 후 알고 있는 농도의 PCBs를 마이크로 실린지를 사용하여 시료에 가하였다. 이 후 초임계 CO₂를 추출용기 안에서 5분과 60분 동안 추출용기에 머무르게 하였다. 이 때 온도는 40 °C, 압력은 각각 1130, 1360, 그리고 1996 psi를 유지시켰다. 실험에서 행한 임계압력의 유지는 relief control valve를 사용하여 조절하였다. 일정한 평형시간 경과 후 추출용기로부터 배출되는 CO₂는 MTBE(methyl tert-butyl ether)가 들어 있는 냉각포집장치(cold trap)를 통과하도록 하였다. CO₂가 추출용기로부터 완전히 빠져나간 후 토양 시료와 MTBE 용매를 각각 회수하여 PCBs의 추출효율, 즉 회수율과 표준편차를 측정하였다.

PCBs 분석. PCBs의 정량적 수치의 결정은 전자포획 검출기(ECD)가 장착되어 있는 GC(Trace GC 2000, Italy)를 이용해 수행하였다. 각각의 PCB congener의 분리는 30 m length×0.25 mm I.D. 용융실리카 컬럼(DB 5, Supelco Inc., Bellefonte, PA)을 사용하였다. GC는 2단계 온도상승을 통해서 온도프로그램(temperature program)화 하였다. 첫 번째 온도상승단계는 10 °C/min로 80 °C부터 180 °C로, 두 번째 단계는 3 °C/min의 상승 속도로 260 °C까지 온도를 증가하였다. 운반가스로는 아르곤에 10% 메탄이 섞여 있는 혼합기체를 사용하였다. PCB congener의 크로마토그래피 피크들은 내부표준물질인 PCBz(pentachloro benzene)의 상대 머무름 시간에 의해서 확인하였다. 분리된 각각의 PCB congener의 정량은 검정곡선과 상대적인 피크면적을 비교해서 결정하였다.

결과 및 고찰

PCBs spiked on soil. Fig. 4는 토양 시료에 각각의 PCB congener(IUPAC Number 77, 96, 126, 145, 176,

Fig. 2. Schematic diagram of the static supercritical fluid extraction mode system.

Fig. 3. Flow chart of static supercritical CO₂ extraction mode for PCBs analysis on soil.

202)를 넣어 GC/ECD로 측정한 크로마토그램을 나타낸 것으로 각 PCB congener의 농도는 5 ppm 이었다. 각 PCB congener는 biphenyl frame에 있는 염소원자의 위

치에 따라서 coplanar와 non-coplanar 구조로 구별된다. Ortho 위치에 염소치환이 없는 경우나, 단지 하나만의 염소치환이 있는 PCB congener는 coplanar 구조인 상태로 되어 있다. 그러나 ortho 위치에 2개 이상의 염소 원자가 치환되어 있을 경우에는 염소원자들간의 입체 효과(steric effect)로 인해 phenyl ring의 회전을 야기시켜 이때의 PCB congener는 non-coplanar 구조를 나타낸다. Coplanar PCB congener는 다이옥신과 같은 공통 Ah 수용기 매개 응답(입체 선택성 리간드 수용기 및 이에 상응하는 구조 활동도 관계)을 나타내며 다이옥신과 유사한 생물학적효과(biological effect)나 독성효과(toxic effect)를 나타낸다고 알려져 있다.^{12,13} 본 연구의 대상인 PCB congener 중 IUPAC #77과 126은 coplanar 구조를 IUPAC #96, 145, 176, 그리고 202는 non-coplanar 구조를 띠고 있으며, 초임계 CO₂에 의한 이들간의 선택적인 추출이 가능한가를 탐구하기 위해서 이들의 상대적인 추출효율을 측정하였다.

토양오염표준공정시험법에 의한 토양 중의 PCBs 분석. 토양오염표준공정시험법에 의거하여 토양중의 PCBs 분석을 위한 시료전처리 과정 중의 첫 번째 단계는 알칼리분해인데, 알칼리 분해과정은 환류 냉각기를 부착하고 1M 농도의 수산화칼륨·에틸알코올 용액을 이용하여 토양을 수욕상에서 1시간 정도 끓이는 과정이다. 두 번째 단계인 추출은 위의 용액을 여지(filter paper)

Fig. 4. GC chromatogram of individual PCB congener spiked on soil.

를 통해 거른 후 n-hexane을 사용하여 추출하고, 추출액에 물을 넣어 새게 흔들어 정지한 후 수층과 n-hexane층을 각각 분리한 다음, 다시 수층에 n-hexane을 넣어 추출하여 기존의 n-hexane과 합한 후, n-hexane을 무수 황산나트륨을 충전시킨 컬럼을 통과시킨 후 일정한 부피까지 회전증발기를 이용하여 농축하는 과정이다. 마지막 단계인 정제는 농축액을 실리카겔 컬럼을 통과시켜 정제하여 회전증발기와 N_2 를 이용하여 최종적으로 정확하게 소량의 부피까지 농축하는 과정이다. 위에서 언급한 바와 같이 토양오염표준공정시험법에 의한 시료전처리 과정은 토양 시료 하나만을 분석할 경우라도 소요되는 유기용매의 양이 많아 경제적인 부담이 가중되고, 시료전처리 과정을 거치는 시간이 너무 길어 실험자의 집중력을 분산시키며, 또한 폐기처분되어야 할 유기용매나 시약의 양이 너무 과다한 문제점을 지니고 있다 하겠다.

토양오염표준공정시험법에 의한 토양 중의 PCBs 분석은 한 연구자가 3번 반복하여 실험하였고, 각 PCB congener의 % 평균회수율과 이에 상응하는 표준편차의 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 각 PCB congener의 평균회수율의 범위는 25~35% 정도로 매우 낮았으며 표준편차는 10%를 초과하여 그다지 좋지 못한 결과를 얻었다. 이를 해석하면, 토양오염표준공정시

Table 1. % recovery of PCBs from soil by soil pollution standard test

IUPAC number (PCB congener) ^b	% recovery ^a			$X \pm SD$ ^c
77(3,3',4,4')	32.2	15.2	46.1	31.2 ± 10.9
96(2,2,3,6,6)	29.6	10.4	42.2	27.4 ± 11.3
126(3,3',4,4',5)	33.9	16.8	48.3	33.0 ± 11.2
145(2,2,3,4,6,6)	33.1	15.2	45.2	31.2 ± 10.7
176(2,2,3,3',4,6,6)	34.7	14.7	46.5	32.0 ± 11.4
202(2,2',3,3',5,5',6,6')	35.2	18.4	49.0	34.2 ± 10.8

^aPercent recovery was achieved with a soil pollution standard test.

^bEach individual PCB congener is identified by its chlorine substitution pattern.

^cStandard deviations are based on triplicate extractions performed at same condition.

험법에 의한 토양 중의 PCBs를 분석할 경우 PCBs의 상당량이 여러 단계의 복잡한 시료전처리를 거치는 동안 필연적으로 손실되었다는 것을 시사한다. 그리하여 만약 토양오염표준공정시험법에 의한 환경시료로부터 극미량의 PCBs를 분석할 경우에는 감도(sensitivity)와 검출한계(detection limit)를 극복할 수 없을 것이고, 이외에도 표준편차가 너무 크기 때문에 토양오염표준공정시험에 의한 PCBs 분석방법은 재현성이 매우 떨어져 신뢰성이 결여된다 하겠다.

정적 초임계 CO₂ 방식에 의한 토양 중의 PCBs 추출.

정적 초임계 CO₂ 방식에 의한 토양 중의 PCBs의 분석은 Fig. 3에서 나타낸 흐름도(flow chart)에 의거하여 실험하였다. 정적 초임계 CO₂ 방식에 의한 토양 중의 PCBs 추출의 최적화 조건(optimum condition)을 찾기 위해서 임계온도와 임계압력 그리고 평형시간과 같은 추출인자들을 변화시켜 추출효율 즉 회수율을 측정하였다. PCB congener의 추출조건은 임계온도를 40 °C로 고정시킨 후 이 일정한 온도에서 임계압력을 1130, 1360, 그리고 1996 psi로 변화시켜 실험하였다. 이 조건에서 밀도는 각각 0.25, 0.50, 그리고 0.75 g/ml 이었다. 평형 시간(equilibrium time)은 위의 밀도에서 각각 5분과 60 분으로 선택하여 실험하였다.

Table 2와 3은 정적 초임계 CO₂ 추출조건(임계온도; 40 °C, 임계압력; 1130, 1360, 그리고 1996 psi, 평형시간: 5분과 60분)의 변화에 따른 각 PCB congener의 평

균회수율과 이에 대응하는 표준편차의 수치를 나타낸 것이다. 각 PCB congener의 평균회수율과 표준편차는 추출실험을 3번씩 반복하여 구하였다. PCB congener의 숫자인 77, 96, 126 등의 번호는 IUPAC 규칙에 의한 것이며, 괄호 안에 있는 3, 3', 4, 4'은 biphenyl frame에 치환되어 있는 염소원자의 수와 위치를 나타낸다. Table 2와 3에서, 각 PCB congener의 평균회수율은 74-94%의 범위에 놓여있고 표준편차는 최소 1.2%에서 최대 6.6%를 보였다. 이와 같은 값은 토양오염표준공정시험법과 비교해서 평균회수율은 대략 2-2.5 배정도 크며 표준편차는 매우 낮은 수준이었다. 결론적으로 분석과 정 및 분석결과를 종합적으로 검토해볼 때, 정적 초임계 CO₂ 추출방식은 토양오염표준공정시험법의 시료전처리 과정보다 매우 우수한 회수율을 얻을 수 있어 감도 및 검출한계를 극복할 수 있고, 낮은 표준편차로 인한 분석데이터의 신뢰성이 높으며, 사용될 용매의 양의

Table 2. Extraction efficiencies of PCBs from soil using static supercritical CO₂ mode at different critical temperature and pressure with 5-min extraction time

IUPAC number (PCB congener) ^b	% recovery ^a		
	40 °C 1130 psi X±SD ^c	40 °C 1360 psi X±SD	40 °C 1996 psi X±SD
77(3,3',4,4')	74.8±3.3	88.3±2.2	91.6±3.8
96(2,2,3,6,6')	80.5±3.5	92.9±0.7	93.9±2.8
126(3,3',4,4',5)	80.0±1.3	89.0±4.3	91.3±2.9
145(2,2,3,4,6,6')	78.9±2.3	89.8±3.2	93.5±3.2
176(2,2,3,3',4,6,6')	79.0±1.2	90.4±1.3	91.9±3.4
202(2,2',3,3',5,5',6,6')	80.2±2.3	90.9±2.1	92.2±2.8

^aPercent recovery was achieved with a static extraction mode.

^bEach individual PCB congener is identified by its chlorine substitution pattern.

^cStandard deviations are based on triplicate extractions performed at each condition.

Table 3. Extraction efficiencies of PCBs from soil using static supercritical CO₂ mode at different critical temperature and pressure with 60-min extraction time.

IUPAC number (PCB congener) ^b	% recovery ^a		
	40 °C 1130 psi X±SD ^c	40 °C 1360 psi X±SD	40 °C 1996 psi X±SD
77(3,3',4,4')	80.1±2.6	85.4±5.3	88.1±4.9
96(2,2,3,6,6')	86.0±2.5	90.8±6.0	93.0±4.2
126(3,3',4,4',5)	79.6±3.7	85.3±6.3	89.1±5.4
145(2,2,3,4,6,6')	80.8±6.7	88.5±5.8	91.6±5.3
176(2,2,3,3',4,6,6')	80.7±4.1	86.1±6.6	90.7±5.4
202(2,2',3,3',5,5',6,6')	80.2±4.6	86.4±6.1	90.9±5.3

^aPercent recovery was achieved with a static extraction mode.

^bEach individual PCB congener is identified by its chlorine substitution pattern.

^cStandard deviations are based on triplicate extractions performed at each condition.

감소로 인한 경제적인 이득과 분석시간을 단축할 수 있는 등 여러 가지 많은 장점을 지니고 있어 정적 초임계 CO₂ 추출방식이 토양오염표준공정시험법의 시료전처리 과정을 대체할 수 있다고 생각한다.

Table 2에서 IUPAC 번호가 77인 PCB congener는 40 °C, 1130 psi, 그리고 5분의 평형시간의 추출실험조건에서 평균 회수율이 74.8%를 보였다. 그러나 압력을 점차 증가시키에 따라 회수율도 역시 증가하여 1196 psi 압력조건에서는 평균회수율이 91.6%까지 증가하였다. 이러한 현상은 다른 모든 PCB congener에서도 같은 경향을 보였으며, 이와 같은 결과는 CO₂의 밀도가 증가함에 따라 CO₂의 용매강도(solvent strength)가 증가하여 그만큼 용해능력이 커졌다는 것을 의미한다 하겠다. 그러나 Table 3과 비교해서, IUPAC 번호가 77인 PCB congener뿐만 아니라 이외의 PCB congener에서도 평형시간이 5분이나 60분일 경우에 상관없이 같은 추출조건에서는 평균회수율의 뚜렷한 차이를 거의 볼 수 없었다. 이는 비록 5분의 짧은 평형시간이라도 초임계 CO₂가 토양 중의 PCBs의 성분을 거의 완전히 포화할 수 있으며, 비록 평형시간을 길게 유지하더라도 용해도는 무한히 증가하는 것이 아니므로 포화능력의 한계점에 다다르면 더 이상 회수율이 증가하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 IUPAC 번호가 커짐에 따라 PCB congener의 분자량도 역시 커진다. Table 2와 3에서, IUPAC 번호 77과 202의 평균회수율은 같은 추출조건에서 거의 비슷한 값을 지니고 있어 회수율의 수준이 PCBs의 분자량과는 무관하다는 것을 입증할 수 있었다. 또한 PCB congener의 coplanar(IUPAC 77, 126)나 non-coplanar(IUPAC 96, 145, 176) 구조들 간의 회수율을 상호 비교하더라도 회수율은 구조와 관계없이 거의 비슷한 정도의 수준을 보이고 있어 본 연구에서 설정한 추출조건에서는 coplanar나 non-coplanar인 PCB congener간의 선택적인 추출은 아를 수 없었다.

결 론

토양 중의 환경오염물질인 PCBs를 토양오염표준공정시험법과 정적 초임계 CO₂ 추출방식으로 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 토양오염표준공정시험법에 의거한 시료전처리 과정(알칼리분해, 추출, 정제)을 거친 토양 중의 PCBs의 평균회수율은 25-35% 정도였고 표준편차는 10%를 초과하였다. 이에 반해 정적 초임계

CO₂ 추출방식으로 분석한 PCBs의 평균회수율은 본 연구에서 설정한 추출조건(밀도; 0.25, 0.50, 0.75 g/ml, 평형시간; 5분과 60분)의 전 범위에서 74-94% 정도로 매우 높았고 표준편차는 7% 이내의 수준을 보였다. 정적 초임계 CO₂ 추출방식에 의한 토양 중의 PCB congener의 회수율의 정도를 일정한 온도 조건에서 밀도와 평형시간을 변화시켜 측정하였다. PCB congener의 회수율은 초임계 CO₂의 밀도를 점차적으로 증가시키에 따라 역시 증가하였으나, 같은 밀도에서는 평형시간이 5분이나 60분에 관계없이 거의 비슷한 수준을 보였다. 마지막으로 각 PCB congener의 분자량과 구조(planar vs non-coplanar)를 상호 비교하여 초임계 CO₂로 PCB congener의 선택적인 추출이 가능한가를 탐구하였다. 본 연구에서 설정한 추출조건에서는 PCB congener의 구조나 분자량과는 상관없이 회수율은 거의 같았으며 정적 초임계 CO₂ 추출방식으로 PCB congener를 특별히 선택적으로 추출할 수 없었다.

본 연구는 2003년도 국립 안동대학교 교내연구비 지원사업에 의하여 수행된 결과로 이에 대한 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Erickson, M. D. *Analytical Chemistry of PCBs*; CRC Press-Lewis Publishers: New York, U.S.A., 1997.
2. U. S. EPA Fed. Regist. 1979, 44, 31514.
3. Ross, R. A.; Lemay, R. *Environ. Sci. Technol.* 1987, 21, 1115.
4. Iwata, H.; Tanabe, S.; Sakai, N.; Tatsukawa, R. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 1080.
5. Anton, K.; Jan, P.; Stanislaw, J.; Jana, C.; Beata, D. *Chemosphere*, 2001, 43, 595.
6. 편집부저, 수질·폐기물·토양 공정시험방법, 동화기술, 2001.
7. Hawthorne, S. B. *Analytical Chemistry*, 1990, 62, 633A.
8. Hawthorne, S. B.; Langenfeld, J. J.; Miller, D. J.; Burford, M. D. *Analytical Chemistry*, 1992, 64, 1614.
9. Langenfeld, J. J.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; Pawliszyn, J. *Analytical Chemistry*, 1994, 65, 338.
10. Yang, Y.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J. *J. Chromatogr.* 1995, A699, 265.
11. Gere, D. R.; Knipe, C. R.; Pipkin, W.; Randal, L. G. *Int. Environ. Technology*, 1995, 5(4), 20.
12. Safe, S. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 1986, 26, 371.
13. Safe, S. *Critical Rev. Toxicology*, 1990, 21, 51.