J. Fd Hyg. Safety 14(1), 67 - 75(1999)

피크패턴법을 이용한 종이재의 PCBs 분석 방법에 관한 연구

김기명 · 유승석† · 이광호
식품의약품 안전청 용기포장과

Study on the Analysis of PCBs in Papers by the Peak Pattern Method

Ki Myong Kim, Seung Seok Yoo† and Kwang Ho Lee
Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

ABSTRACT — The new approach using the Peak Pattern Method was conducted for the analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) from the papers or paper products to provide certain hygienic data for the recycled papers as well as white papers. The height of the each peak, obtained from the PCBs standards, was transformed to the spectrum to compare with that of the samples. In addition to the results of the single PCBs standards, the pattern of mixed PCBs standards with the adequate concentration and ratios were obtained prior to the analysis of the paper samples. The test showed excellent repetition within 5% variation, and the recoveries of PCBs ranged from 92% to 97%. The PCBs, considered as a hazard material, were analyzed using the Peak Pattern Method from six different types of paper samples including the roll tissue. It could not find the same pattern of the PCBs peaks from all of the paper samples.

Key words □ Peak pattern method, Polychlorinated biphenyls(PCBs), Recycled papers, Hazard material

PCBs(polychlorinated biphenyls)는 한때 산업적인 용도로 널리 사용되었던 화학물질로, 여러개의 수소 원자가 염소로 치환될 수 있는 구조를 갖고 있다. 화학적 분자식은 $C_{12}H_{10-n}Cl_n$으로 표현되어지며 n은 염소 원자의 수로 1에서 10까지의 범위에 있으며, 평균분자량은 188에서 494까지이다.[1] PCBs는 염소화된 탄화수소로, iron chloride와 같은 적절한 촉매의 존재에서 이페닐의 염소화에 의해 산업적으로 제조되어진다. 이때 반응조건에 따라 21%에서 68%까지의 염소화가 이루어진다. 따라서 이론적으로 가능한 화학적 조성은 209가지이나, 실제로는 약 130종의 PCBs가 상업적 생산품이나 혼합물에서 발견된다.[2]

공업용 원료로서 이상적인 화합물인 PCBs는 그 우수성 때문에 장기간 다양한 용도로 사용되어져 왔다. PCBs는 다양한 상업명인 Aroclor, Pyranol, Pyroclor(USA), Phenochlor, Pyralene(France), Clophen, Elaol(Germany), Kanechlor, Santotherm(Japan), Fenchlor, Apirolio(Italy), Sovol(USSR) 등으로 불리운다. PCBs의 용도로는 전기관계, 열 매체, non-carbon 종이의 제조이며 전기관계의 대부분은 대형 콘덴사, 도란스, 혹은 가정용 전기제품이나 수은 등에 사용하였다. 등급별 사용량은 일반적으로 삼염화물, 사염화물, 오염화물 및 육염화물이상의 순이었다.

PCBs는 매우 안정한 물질로 오염원이 자연환경으로 들어가면 직, 간접을 불구하고 생체에 침입되어 영향을 미치게 된다. PCBs의 환경오염원은 이를 이용하는 여러 산업체에서 비롯된다. 주요 오염경로로는 첫째, PCBs를 생산하거나 사용하는 공장에서 직접 폐수나 대기로 배출하는 경우, 둘째로 감압지, plastic 도료 등에 이용된 PCBs가 이들 제품이 폐기되는 과정에서 환경을 오염시키는 두 가지 경우가 있다. 후자의 경우 제품의 폐기방법에 따라 다양한 경로를 통하여 환경에 확산되게 되며 최종적으로 먹이사슬의 가장 높은단계에 있는 인체에 PCBs가 축적되는 것은 당연하다. 인체 각 조직, 특히 피하 지방조직의 PCBs 축적에 관한 연구가 신체에 대한 영향과 더불어 정량적으로 보고되고 있다.[3] PCBs의 생태계 오염에 대하여 주목할 만한 것은 어패류의 오염으로서 이들 오염 경로는 식물성 및 동물성 플랑크톤에 들어간 PCBs가 소형어류에서 대형 어류로 다시 인

† Author to whom correspondence should be addressed.

간에게 오염되어 축적되는 것으로 보인다.[4] PCBs가 먹이사슬을 통해 식품으로 인체에 섭취되었을 경우, 체외로 배설되지 않고 몸 속에 축적되어 피부점막의 색소 침착, 피부자극에 의한 피부병, 내분비계 이상을 일으키며, 그 외에도 식욕부진, 피로, 두통, 관절통, 사지부종, 호흡기 장애등 여러 가지 부작용을 일으킨다는 연구가 보고되어 있다.[5-7]

PCBs는 여러 가지 종류가 있는데, 제지공장 폐수의 영향을 받은 해역에서는 삼염화 비페닐, 도시 외곽의 항구 근변에서는 배의 도료에 의한 것으로 추정되는 육염화 비페닐, 대도시 주변에서는 각종 형태가 혼합된 것이 축적된다고 한다.[8] 종이에서 유래되는 PCBs는 감압 복사지나 인쇄용 잉크에서 유래되는 물질로 보고 있다. 화학적 안정성, 지용성, 불용성, 점착성 등의 우수한 특성을 지닌 PCBs는 전도체, 응축기, 전열물질, 수압유체 등의 공업용 재료에 가소제로 사용되었을 뿐만 아니라 윤활제, 코팅제, 잉크의 제조에도 널리 쓰여왔다. 미국 FDA에서는 상당량의 PCBs가 종이포장지에 함유되어 있고 이들이 식품으로 이행될 수 있다고 보고하였다. 그러나 이 PCBs가 어디서부터 유래되어 왔는지에 대한 확실한 정보는 아직 모호한 실정이다. 감압복사지를 함유하는 재생 종이가 PCBs의 일차적인 오염경로로 인식되어 왔다. 또한 처녀지에서는 종이 포장 공정에서 기계나 설비에 PCBs가 함유된 것을 사용함에 있어 직접적인 오염이 있는 것으로 밝혀졌다.

이러한 PCBs가 식품으로 이행되는 것은 위생적인 측면에서 매우 위해한 요소가 될 소지가 높다. 식품에서 PCBs의 검출방법은 많은 연구가 진행되어 있으나,[9,10] 종이재 및 재생 포장지로부터 PCBs의 검출방법은 아직 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 포장용기의 폐기물 감량화 추세에 따라[11] 증가하게 될 종이재의 사용과, 자원 활용 측면에서의 재생용지에 대한 위생학적인 안전성에 대한 실험의 기초적 자료를 위하여 본 연구를 행하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 실험에 사용된 PCBs의 표준품으로는 ChemService 사의 Aroclor 1221, Aroclor 1242, Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260, Kit 형태로된 Fisher Scientific사의 PCBs Concentration Calibration Standard Mixture 였다. 혼합표준품의 조성은 2-chlorobiphenyl, 2, 3-Dichlorobiphenyl, 2, 4, 5-Trichlorbiphenyl, 2, 2', 4, 6-Tetrachlorobiphenyl, 2, 2', 3, 4, 5'-Pentachlorobiphenyl, 2, 2', 4, 4', 5, 6'-Hexachlorobiphenyl, 2, 2', 3, 4', 5, 6, 6'-Heptachlorobiphenyl, 2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'-Octachlorobiphenyl, Decachlorobiphenyl을 포함했다. 또한 3, 3', 4, 4'-Tetrachlorbiphenyl, 2, 2', 4, 6, 6'-Pentachlorobiphenyl, 2, 2', 3, 3', 4, 5, 5', 6, 6'-Nonachlorobiphenyl이 포함된 PCBs Retention Time Calibration Standard Mixture는 보정을 위해 사용하였다.

추출과 정제단계에서 사용된 시약은 n-hexane, ethanolic potassium hydroxide solution(19:1 v/v; ethanol/water, 1500 m*l*+potassium hydroxide 30.0 g), ethyl ether(15% in hexane)과 Florisil(60~100 mesh) 이었다.

시험 용액의 제조

PCBs 표준품 및 농도보정 표준혼합액을 n-헥산에 희석하여 1 ppm 농도로 한 것과 methanol에 희석한 것을 표준용액으로 사용하였다. 이는 필요에 따라 다른 희석 농도로 적절하게 제조하여 필요한 혼합 표준용액으로 사용하였다.

추출 방법

종이재 시료 2.0 g(±0.01 g)을 약 1 cm^2 크기의 절편으로 만들어 Fig. 1에 나타난 diagram과 같이 ethanolic potassium hydroxide solution을 50 m*l* 첨가한 후, 이를 1시간 동안 열탕분해 하였다. 이를 다시 환류냉각기를 통하여 hexane과 hexane-ethanol 용액을 흘려주어 냉각과 동시에 냉각관을 씻

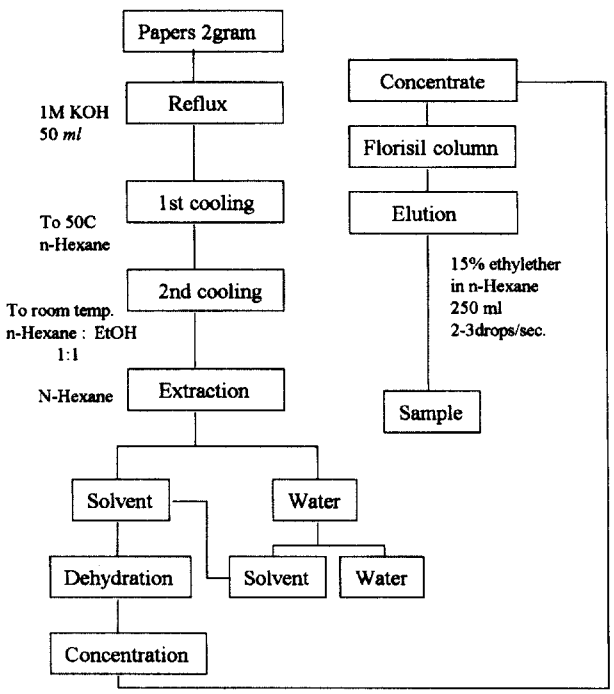


Fig. 1. The diagram of extraction and refine for PCBs from papers.

어내려 모은 뒤 이를 추출물로 하였다. 이 추출물은 다시 분획과정을 통하여 hexane으로 추출하고 약 5 m*l*로 Kuderna-Danish관(KD농축관)을 통하여 농축하였다.[12]

정제 방법

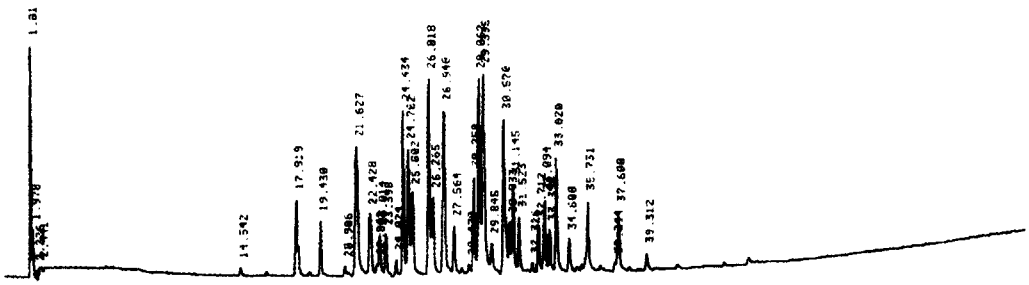
Fig. 1의 diagram과 같이 Glass column(2×30 cm)에 미리 130℃에서 18시간 이상 건조시킨후 방냉한 Florisil 10 g을 n-hexane을 사용하여 습식법으로 충진하고, 그 위에 약 2 cm 두께로 무수 황산 나트륨을 넣고 알카리 분해에서 얻은 농축액을 가해주었다. 칼럼을 15% 에테르 함유 n-hexane 150 m*l*를 사용하여 초당 2방울의 속도로 용출 시킨뒤,[13] 이

Table 1. Instrument conditions of GC-ECD

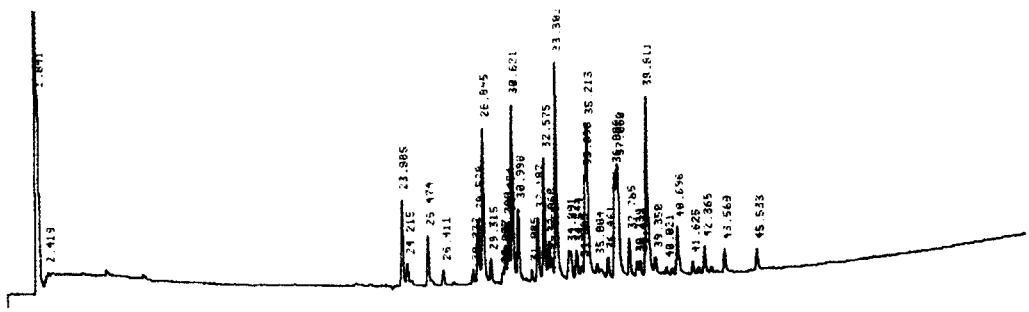
Model	Hewlett Packard 5890 A
Column	HP-5 (Diphenyl-Dimethyl polysiloxane copolymer), 30 m×0.32 mm×0.25 μm
Gas flow (m*l*/min.) N_2 gas	1
Injector temp. (℃)	250
Detector & temp. (℃)	270
Chart speed (cm/min.)	0.5

Oven Temp. (℃)

		280℃, 0 min.
	160℃, 10 min.	2.5 ℃/min.
100℃, 2 min.	25 ℃/min.	



Aroclor 1248



Aroclor 1254

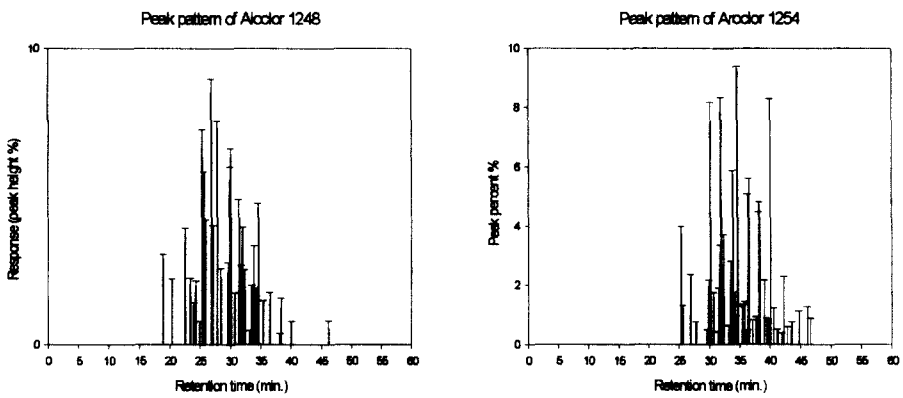


Fig. 2. Chromatograms and retention index spectrums.

용출액을 KD 농축관을 통하여 5 ml로 농축하여 시험용액으로 하였다.[9,10]

GC 분석

종이재 시료의 분석에 사용된 GC(gas chromatograph)는 HP 5890 series로, 전자포획검출기(ECD, electron captured detecter)를 장착하여 실험에 사용하였으며 이때의 기기분석 조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 2. Retention times and peak heights of PCBs

Standards													
AC 1016		AC 1221		AC 1232		AC 1242		AC 1248		AC 1254		AC 1260	
RT	H%	RT	H%	RT	H%	RT	H%	RT	H%	RT	H%	RT	H%
11.7	0.8	9.6	16.1	8.8	2.5	12.6	0.7	18.9	2.9	25.3	3.7		
13.3	0.7	12.6	9.4	11.7	1.4	14.3	0.5	20.4	2.2	25.6	1.2		
14.1	0.8	14.3	17.1	13.3	1.9	15.1	0.7	22.5	3.7	26.9	2.2		
14.5	3.8	15.1	12.1	14.1	1.5	15.6	3.0	23.4	2.0	27.8	0.7	25.3	0.2
16.1	0.6	15.6	38.4	14.6	5.3	17.2	0.8	23.9	1.3	29.6	0.4	30.2	2.5
17.9	6.8	20.6	3.7	17.9	3.2	18.9	8.1	24.3	1.9	29.9	1.9	31.6	0.5
18.0	4.0	22.2	3.1	18.0	2.0	19.8	1.5	24.9	0.6	30.2	7.5	31.9	2.5
18.7	0.9			19.4	3.0	20.4	7.9	25.3	6.8	30.7	1.6	33.9	0.6
19.5	6.5			20.9	0.7	21.9	1.2	25.6	5.6	31.4	0.4	34.4	1.6
20.9	1.5			21.6	5.1	22.6	7.5	25.9	4.0	31.5	1.8	34.6	1.4
21.1	0.9			22.4	3.0	23.3	5.4	26.9	8.5	31.8	3.1	35.5	3.8
21.7	10.7			23.0	1.9	23.9	3.5	27.1	3.7	32.0	7.9	35.9	2.5
22.4	6.3			23.3	0.7	24.3	2.7	27.8	7.3	32.4	3.5	36.4	7.6
23.0	4.0			24.4	1.9	25.3	5.6	28.4	2.3	33.2	0.6	37.1	0.4
23.4	1.6			24.7	1.7	25.7	5.0	29.6	2.4	33.5	2.8	37.7	1.2
24.0	0.5			24.9	1.1	26.4	3.8	29.9	5.6	33.9	5.7	37.8	7.1
24.5	4.4			26.0	2.4	26.9	7.3	30.1	6.4	34.2	1.7	38.8	4.0
24.8	4.0			26.3	1.4	27.2	3.7	30.7	1.7	34.4	0.8	39.0	3.9
25.0	2.9			26.9	2.2	27.8	6.6	31.4	4.2	34.6	9.2	39.6	1.2
26.0	5.7			27.5	0.6	28.4	2.2	31.8	2.6	35.4	1.2	40.1	7.2
26.2	2.6			28.7	1.2	29.6	1.7	31.9	3.9	35.5	1.3	40.7	1.4
26.9	4.6			29.0	2.3	29.9	3.6	32.4	2.4	35.9	1.4	41.1	0.4
27.6	1.0			29.3	2.4	30.2	4.0	33.2	0.5	36.2	0.4	41.3	5.9
28.8	0.4			30.5	2.1	30.6	1.2	33.5	1.9	36.4	4.8	41.6	3.6
29.0	0.7			31.1	0.6	31.4	2.9	33.9	3.2	36.5	4.8	41.9	0.9
29.4	0.8			33.1	0.4	31.7	1.5	34.2	1.9	37.1	0.7	42.3	1.2
				33.8	0.7	32.0	2.0	34.6	4.5	37.7	0.9	42.9	6.1
				44.2	0.5	32.4	1.2	35.4	1.4	38.1	4.3	43.2	3.4
				48.8	0.8	33.3	0.9	36.5	1.5	38.3	4.6	43.5	2.2
						33.9	1.5	38.2	0.4	39.0	2.1	44.0	0.6
						34.1	0.8	38.4	1.3	39.5	0.8	44.3	0.9
						34.6	2.0	40.1	0.7	39.7	0.9	44.8	9.7
						35.4	0.6	46.3	0.5	40.1	7.9	45.6	0.5
										40.6	1.1	46.2	0.4
										41.3	0.5	46.7	4.6
										41.9	0.4	47.3	3.1
										42.3	2.1	47.7	3.4
										42.8	0.6	49.6	1.5
										43.6	0.6	50.9	2.6
										44.7	1.0	53.3	1.1
										46.2	0.9	55.3	0.3
										46.7	0.7		

AC: Aroclor
RT: retention time (min.), H(%): height %.

GC/MSD 분석

표준 용액을 GC로 분석하여 얻어진 chromatograms의 각 피크의 염소수 및 염소의 위치를 확인하기 위하여 GC/MSD를 통해 분석하였다. GC-8000(Fisons Instruments Co.)에 연결된 Fisons MD-800(Fisons Instruments Co.)을 사용하였다. 이때 column은 GC 분석에서와 동일한 HP-5(30 m×0.25 m×0.25 μm film thickness, Hewlett Packard Co., USA)를 사용하였다. 헬륨을 carrier gas로 1.0 ml/min의 유속으로 흘려주었다. 오븐의 온도 프로그램도 앞서 행한 GC 분석과 동일하게 유지하여 주었다. Ion source의 온도는 200°C, electron ionization은 70 eV, filament의 emission current는 100 mA였다.

결 과

Aroclor series의 chromatogram

각각의 Aroclor series의 GC profile은 Fig. 2의 chromatograms와 같다. Retention time은 Table 2의 Aroclor 표준품들의 retention time과 peak height %로 나타낸 바와 같이 비교적 일정하게 재현되었으며, peak height 역시 큰 편차를 나타내지 않았다.

표준용액의 피크 패턴

표준용액을 각각 1 ppm의 농도로 GC-ECD에 주입하여 각 표준 용액의 피크 패턴을 확인하였으며, 이들의 패턴이 언제나 일정한 비율로 나타나는지를 알기 위하여 area 및

Table 3. Mixtures of PCBs standard solutions

PCBs standards	Mixed ratio
AC1016:AC1221	1:1
AC1221:AC1232	1:1
AC1221:AC1242	1:1
AC1232:AC1242	1:1
AC1242:AC1248	1:1
AC1242:AC1254	1:1
AC1248:AC1254	1:1
AC1242:AC1260	1:1
AC1248:AC1260	1:1
AC1254:AC1260	1:1
AC1242:AC1248:AC1254	2:1:1
AC1242:AC1248:AC1254	1:2:1
AC1242:AC1248:AC1254	1:1:2
AC1242:AC1248:AC1254	1:1:1
AC1248:AC1254:AC1260	1:1:1.5
AC1248:AC1254:AC1260	1:1:3
AC1242:AC1248:AC1254:AC1260	1:1:1:2
AC1221:AC1242:AC1248:AC1254:AC1260	1:1:1:1:2
AC1016:AC1221:AC1232:AC1242:AC1248: AC1254:AC1260	1:1:1:1:1:1:1

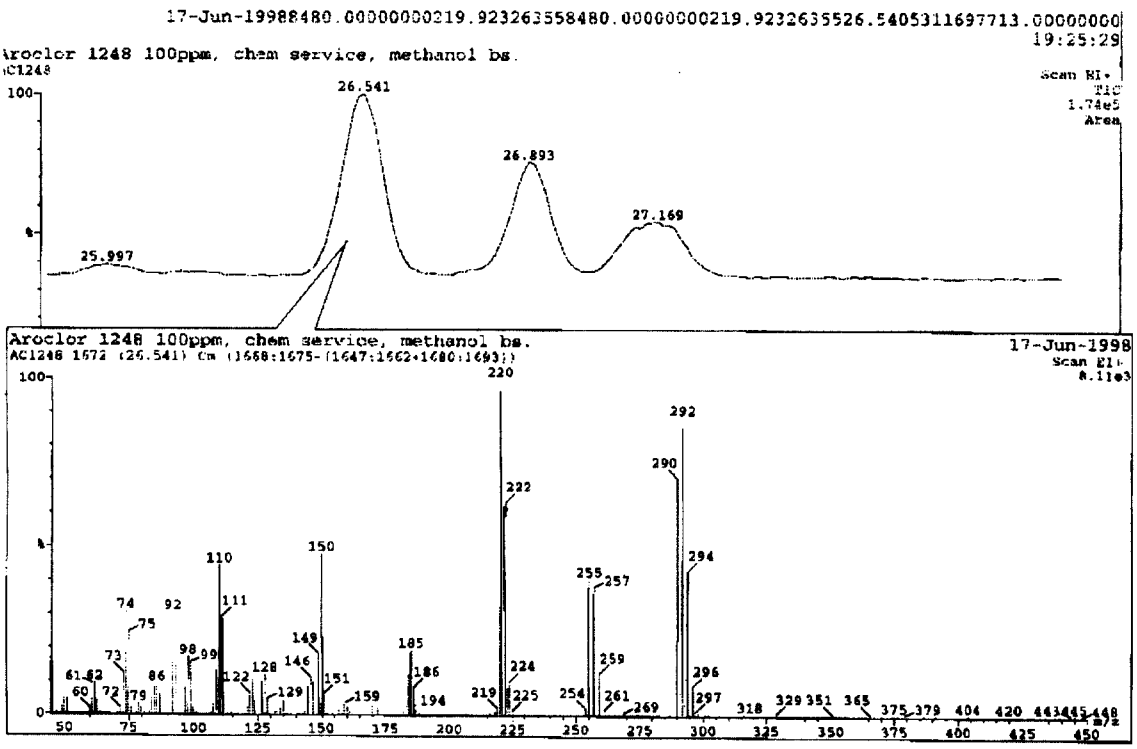


Fig. 3. Chromatogram and mass spectrum of peak of Aroclor 1248.

height별로 재현성 유무를 확인하였다.

그 결과 3회 이상의 반복실험동안 체류시간과 그 시간에 따른 피크의 발생은 재현성이 있었으며 그 반응정도(area, height)의 표준편차 역시 무시할 정도였다. 따라서 각 표준용액의 체류시간에 따른 반응 정도는 대체로 일정한 값을 가지고 있으며 이를 시간과 response의 그래프로 나타날 수 있었다.

Fig. 2는 이미 얻은 integration data 중 각 peak의 temperature programmed retention index spectrum을 작성한 것이다.[14] 이는 미지의 시료에 대한 integration data와 비교를 용이하게 하여주었다.[15]

혼합 표준 용액의 Chromatograms

Table 4. Results of chlorine numbers in PCBs

AC 1242		No.	AC 1248		No.	AC 1254		No.
RT	H%	Cl	RT	H%	Cl	RT	H%	Cl
15.6	3.0	2	18.9	2.9	3	25.3	3.7	4
17.2	0.8	2	20.4	2.2	3	26.9	2.2	4
18.9	8.1	2	22.5	3.7	3	27.8	0.7	4
20.4	7.9	3	23.4	2.0	3	29.9	1.9	4
21.9	1.2	3	23.9	1.3	3	30.2	7.5	5
22.6	7.5	3	24.3	1.9	4	30.7	1.6	5
23.3	5.4	3	25.3	6.8	4	31.5	1.8	5
23.9	3.5	3	25.6	5.6	4	31.8	3.1	5
25.3	5.6	4	25.9	4.0	4	32.0	7.9	5
25.7	5.0	4	26.9	8.5	4	32.4	3.5	5
26.4	3.8	4	27.1	3.7	4	33.5	2.8	5
26.9	7.3	4	27.8	7.3	4	33.9	5.7	5
27.2	3.7	3	28.4	2.3	4	34.2	1.7	5
27.8	6.6	4	29.9	5.6	4	34.4	0.8	5
28.4	2.2	4	30.1	6.4	4	34.6	9.2	5
29.6	1.7	4	31.4	4.2	4	35.4	1.2	5
29.9	3.6	4	31.9	3.9	5	35.5	1.3	6
30.2	4.0	4	32.4	2.4	5	35.9	1.4	5
31.4	2.9	4	33.5	3.2	5	36.2	0.4	5
31.7	1.5	5	34.6	4.5	5	36.4	4.8	6
32.0	2.0	5	35.4	1.4	5	36.5	4.8	5
32.4	1.2	5	36.5	1.5	5	37.7	0.9	6
33.3	0.9	5	38.4	1.3	5	38.1	4.3	6
33.9	1.5	5				38.3	4.6	5
34.1	0.8	5				39.0	2.1	6
34.6	2.0	5				39.5	0.8	6
35.4	0.6	5				39.7	0.9	6
						40.1	7.9	6
						40.6	1.1	6
						41.3	0.5	6
						41.9	0.4	6
						42.3	2.1	6
						44.7	1.0	6
						46.2	0.9	6
						46.7	0.7	6

혼합 표준용액은 Table 3과 같이 제조하여 혼합 시료의 피크 패턴을 얻었다. 시료중의 PCBs 종류는 시험용액에서 얻어진 gas chromatogram에서 가장 유사한 피크패턴을 나타내는 표준용액을 구성하는 PCBs 표준품 종류와 그 구성비로 판단하였다. 시험용액을 주입하여 얻은 gas chromatogram의 전체 피크 높이의 조화를 그림의 혼합표준 용액의 패턴과 비교하여 판독한 후, 시료의 PCBs 농도를 구하여 정량하였다. 표준품을 혼합하여 제조함에 따라 각 표준품의 피크들이 독립적으로 나타나지 않고 다시 같은 시간대에 중복된다는 것을 알 수 있었다. 이러한 사실은 GC/MSD를 이용하여 각각의 분자구조를 재확인함으로 확인되었다.

GC/MSD 분석

Aroclor 1248에서 한 peak(RT: 26.541 min)에 대한 spectrum을 Fig. 3에 나타내었다. 이는 전형적인 chlorinated된 분자의 spectrum임을 관찰할 수 있었다. 주요한 Aroclor series인 AC1242, AC1248, AC1254에 대해 각 peak들의 spectrum을 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. Peak height %는 다르지만 같은 retention time에 해당하는 염소원자의 수는 일부를 제외하고는 서로 일치하고 있음을 보여준다.

재현성 실험

위와 같은 실험조건에서 상기의 시료를 0.5 ppm으로 5 μl씩 주입하여 GC-ECD에서 검출되는 total height의 재현성을 측정한 결과 1.5~5.4%의 편차를 보여주었으며, 이러한 결과는 재현성이 우수한 것으로 판단되었다(Table 5). 이는 많은 이성체들이 존재하는 PCBs는 적절한 internal standard를 사용하기가 무척 까다롭기 때문에 결국 총 면적이나 높이가 재현성이 있어야 할 것이므로 이는 실험자의 실험적 경험과 숙련도가 크게 좌우하는 것으로 생각된다. 또한 재현성 실험을 통해 염소화 정도에 따라 같은 농도에서도 다

Table 5. Relative intensities according to chlorinated degree of polychlorinated biphenyls

Chlorinated degree	Numbers of experiments (height)				Average (standard dev.%)	Relative intensity
	1	2	3	4		
1	773	796	814	782	791.3 (1.5)	0.069
2	4,726	4,862	5,002	4,885	4870.0 (1.8)	0.423
3	5,906	6,198	5,720	5,927	5938.0 (2.7)	0.515
4	5,616	6,180	5,798	6,230	5972.0 (4.8)	0.519
5	8,965	8,847	8,585	9,247	8911.0 (2.3)	0.774
6	7,055	7,840	7,229	7,983	7526.3 (5.4)	0.653
7	7,714	7,629	7,890	8,092	7691.5 (4.9)	0.668
8	8,816	8,762	9,202	8,961	8935.3 (2.1)	0.776
10	11,055	11,954	11,081	11,990	11520.0 (4.4)	1.0

른 감도를 나타내며 이 상대감도의 결과는 Fig. 4와 같이 직선 회귀식으로 나타낼 수 있다는 결과를 얻었다.

회수율 측정

가장 널리 사용되는 종이재의 하나인 사무용 A4 용지 2.0 g을 정확하게 취하여 이에 Aroclor 1254를 5 ppm씩 첨가하여 이들이 최종 농축될 때까지 온전하게 보존되는가에 대한 회수율을 측정하였다. 그 결과 모두 92%~97%까지의 범위에 드는 양호한 결과를 얻을 수 있었다(Table 6). 이때 standard는 사용하지 않았으며 총 height로 비교하였다.

종이재로부터 PCBs의 분석

현재 상용되고 있는 종이재로 부터 PCBs의 분석을 위하여 위의 방법을 통하여 정성 및 정량분석을 행하였다. 분석에 사용된 종이재로는 A4 용지, roll tissue, normal tissue, paper board, carbonless paper, paper mat 등의 6종이었다. 그 결과 모든 종이재에는 PCBs와 동일한 패턴의 chromatograms은 발견할 수 없었다(Fig. 5). 특히 사무용지(A4), roll tissue, normal tissue는 어떠한 성분도 검출되지 않았으나, paper mat의 경우 PCBs 보다 낮은 비등점을 가진 저분자 물질로 추정되는 미지의 물질이 검출되었다. 또한 paper core(board)와 carbonless paper는 PCBs와 다른 패턴이기는 하지만 미량의 유의할 만한 피크가 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. ECD상에 나타난 유사한 피크에 대한 검정은 GC/MS에 의한 재확인이 필요할 것으로 보인다. 본 연구에서 채택한 monitoring의 시료 종류 등에 있어서도 향후 더욱 다양한 보완적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

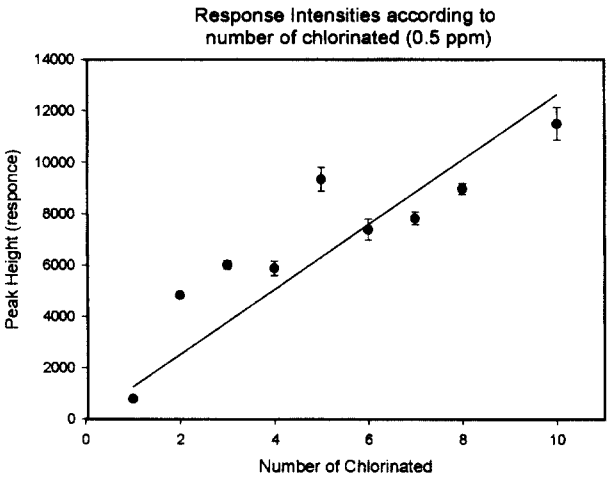


Fig. 4. Relative response of GC-ECD according to various choline number in PCBs.

Table 6. Recovery rate of AC 1248, AC 1254 for extraction steps from paper

PCBs standard solution	Recovery %				Mean (RSD%)
	1	2	3	4	
AC 1254	97.4	96.4	94.0	95.3	95.78(1.5)
AC 1248	97.8	93.0	92.7	92.3	93.9 (2.6)
AC 1254:AC 1248 (1:1)	92.5	92.7	92.4	95.1	93.2 (1.3)

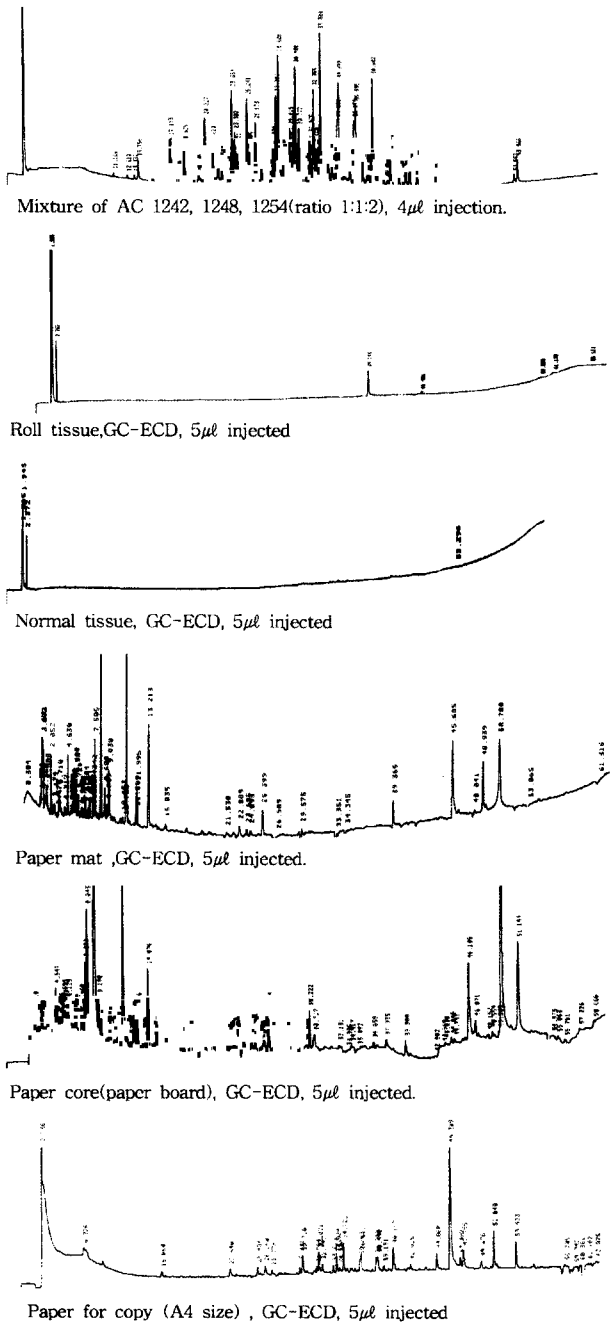


Fig. 5. Chromatograms of typical PCB mixture and examples of paper samples by GC-ECD.

고 찰

피크 패턴법을 이용하여 종이재로부터 PCBs의 분석방법을 검토하였다. PCBs는 내분비계장애물질 또는 환경호르몬으로 분류되는 환경오염의 주요물질로 이미 다각적인 규제와 금지 조치가 취해지고 있으나, 그 구조가 화학적으로 매우 안정함으로 이미 사용이 금지된 물질이라도 산업적으로 폐기 격리조치가 없었으므로, 회수하여 재 사용되는 종이재등에 잔존 가능한 PCBs에 대한 지속적인 모니터링을 필요로 한다. PCBs는 다양한 이성체들이 존재하므로 이를 함유하는 시료에 대한 분석은 실험자의 주관적인 해석등 세심한 주의가 요구된다. 일반적으로 PCBs는 피크의 retention 시간과 이에 해당하는 피크의 높이비율을 통하여 분석하는 것으로 알려져 있다.

종이재로부터 PCBs를 피크 패턴법을 적용하여 다음과 같이 분석하였다. 시료를 처리하여 추출과 정제를 거친 후, 농축물을 ECD를 통하여 피크의 패턴을 확인한다. 피크의 retention time과 피크의 비율을 통하여 이들이 PCBs인지를 확인한 후, PCBs의 종류를 정하고 표준시료를 선택한다. 시료의 패턴과 유사한 농도비가 되도록 표준 시료를 제조한후 농도별로 검량선을 작성하여 시료의 총면적 또는 높이에서 절대 총량을 구하고, 검체의 채취량으로부터 각 PCBs의 양을 결정한다. 피크 패턴법은 기존의 분석방법과 마찬가지로 개인적인 주관이 작용하므로, 통계분석등에 의한 결과의 객관화가 뒷받침되어야 한다고 판단된다.

식품포장재로서 종이의 사용은 현재 합성수지재 제품들이 내분비계 장애 물질의 논란으로 식품포장재의 사용에 있어 방향 전환의 가능성이 크며 이를 종이재로 대체하려는 움직임이 있을 것으로 보인다. 대체 이전에 많은 종이재의 안전성에 대한 실험은 절대적이며 단지 PCBs 뿐 아니라 중금속 및 이외에 유해물질에 대해 전반적인 screening작업이 이루어져야 할 것으로 보인다.

PCBs는 분석은 매우 방대한 기본적 연구가 진행되어야 하며 실험자의 주관적인 해석이 필요하므로 장기간에 걸친 숙련이 필요할 것으로 보인다. 특히 피크 패턴법의 단점은 개인적인 주관이 매우 크게 작용하므로 이의 객관적 검증 방법을 개발해야 할 것으로 보인다. 피크 패턴법은 향 성분이나 맛 성분에 관한 종속적 요인들이 많은 실험에서 주요한 피크만을 선정하여 SAS 통계분석으로 객관성을 부여하게 되는데 이러한 방법등의 응용이 제안되어진다.

감사의 말씀

본 연구는 한국과학재단의 1997년도 국내 Post-doc. 연수지원 및 보건의료기술 연구개발사업 연구비의 지원을 받아 수행된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

국문요약

본 연구에서는 종이재 사용의 증가와 더불어 재생용지의 위생학적인 자료를 제시하고자 피크패턴법을 응용하여 종이재로부터 PCBs의 검출방법을 수행하였다. 각각의 PCBs 표준용액에 의해 얻어진 각 peak의 높이는 spectrum으로 표현되어 시료의 결과와 비교하였다. 혼합시료와의 비교를 용이하게 하기 위하여 분석전에 표준용액도 적절한 농도의 비율로 혼합하여 제조한 후 peak pattern을 얻었다. 5%이내의 편차로 양호한 재현성을 나타냈으며, 회수율도 92~97%의 결과를 나타냈다. Peak pattern 방법을 적용하여 현재 상용되는 roll tissue 등의 6종의 종이재에 대하여 위해물질인 PCBs를 분석한 결과 그와 동일한 pattern을 갖는 시료는 발견할 수 없었다.

참고문헌

1. Dobson, S.: Polychlorinated biphenyls and terphenyls (2nd ed.), Environmental Health Criteria 140, World Health organization, Beneva, 1993.
2. 신정래, 김영환: PCB 측정분석법, 환경오염측정분석법-수질분야, 녹원출판사, 1986.
3. 池田良雄: PCBの 毒性, 食衛誌. **13**, 359 (1972).
4. Nigel, J.B.: 염소화된 유기화합물 "환경화학"(김건, 박종윤, 한화진, 허황 공역), p. 247, 천문각 (1994).
5. Stephen, S.D.: Polychlorinated biphenyls(PCBs), dibenzo-p-dioxin (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds : Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs), *Critical Reviews in Toxicology*, **21**, 51 (1990).

6. 村上保行, 松本比佐志, 掘 伸二郎 : 19年間 (1977-1995년) いおけるトータリダェツ トスタデ一法による大阪在在成人のPCB及び有機鹽素系農藥の1日攝取量の推移, 食衛志, **38**, 285 (1997).
7. 水谷秦久, 谷久 慜, 楠本一枝, 林田 茂, 山田明男, 馬場二夫 : PCBの胎仔,新生仔に 及ぼす影響, 食衛誌, **15**, 252 (1974).
8. 立川涼: PCBについて. 식품위생연구. **22**, 15 (1972).
9. 김복성, 이영자, 홍기형, 이창희, 유시생, 진희숙, 송성실, 이재덕, 이명환: 식품중 의 PCBs에 관한 연구 (I), 국립보건원보 **30**, 392(1993).
10. 김복성, 이영자, 홍기형, 이창희, 박성관, 송성실, 이재덕, 허세윤, 김지연: 식품 중의 PCBs에 관한 연구 (III), 국립보건원보 **32**, 493(1995).
11. 日刊保社, 제 2238호, p. 31, 1997. 10. 25.
12. 日本藥學會編, 衛生試驗法, 註解, p. 157, 1995.
13. 신정래, 김영환 : PCB 측정분석법, 환경오염측정분석법 - 수질 분야, 녹원출판사, 1986.
14. 정은지: 기체크로마토그래피법에 의한 간장중의 유기산 분석과 패턴인식에 관한 연구, p. 16, 연세대학교 대학원 식품생물공학과 석사학위 논문, 1994.
15. 박영준: 기체크로마토그래피법에 의한 효모의 유기산 프로파일 분석과 패턴인식법의 연구, p. 15, 연세대학교 대학원 식품생물공학과 석사학위 논문, 1995.