

## 울산 육지토양에서 Polychlorinated Biphenyls의 분포 특성

정종학 · 구미언 · 김현정 · 정기호  
부산대학교 화학과

### Distribution characteristics of polychlorinated biphenyls in the surface soils of Ulsan

Jong Hak Jeong, Me Eön Koo, Hyun Jeong Kim and Gi Ho Jeong  
Department of Chemistry, Pusan National University  
Kümjeong-gu Jangjeon-dong San-30, Pusan 609-735, Korea

Distribution characteristics of polychlorinated biphenyls in the surface soils in the city of Ulsan were investigated with a capillary gas chromatography/electron capture detector. Total concentrations of PCBs were measured by comparing total area of the sample chromatograms with that of the standard chromatograms by summing the concentrations of 26 PCB congeners under the Aroclor region. The total concentrations of each site ranged from 0.33 to 173 ng/g in dry soil for the sum of 26 PCB congeners. The sum of PCB congeners concentrations was about 63.6% of the total Aroclor content. The result implies that PCBs are widespread in the surface soils of Ulsan, Korea.

**Key words** : Polychlorinated biphenyls(PCBs), Aroclor, GC/ECD, soil

#### 1. 서 론

토양오염물질 중 Polychlorinated biphenyls(PCBs)는 최근 들어 국내·외에서 사회적, 환경적으로 크게 문제가 되고있는 내분비계 장애물질 중의 하나이다. 대부분의 PCBs는 토양이나 저니토에 다른 유기화합물과 함께 흡착되어 광범위하게 분포하고 있으며 적은 양으로도 큰 독성을 나타내게 되므로 전 세계적으로 규제대상이 되고 있다.<sup>1</sup> 선진공업국에서는 Aroclor(미국), Kanechlor(일본), Clophen(독일) 등의 상품명으로 생산하였으며 이들은 많은 PCB congeners로 구성된 복잡한 혼합물이다.<sup>2</sup> 각 PCBs 화합물들은 증기압,<sup>3</sup> 휘발성,<sup>3</sup> 물에 대한 용해도<sup>4,5</sup>가 낮고, Henry 상수<sup>6</sup> 및 옥탄올-물 분배 상수<sup>7</sup> 들의 값이 커서 생물농축계수가 크며, 토양 반감기가 비교적 길어 토양에 매우 오랜 기간 동안 잔류하게 된다.

PCBs는 주요 지속성 유기오염물질로서 퇴적, 휘발, 이동 그리고 퇴적의 과정을 거치면서 환경 중

에 머무르게 된다. 그러므로 이들이 토양 중에 분포된 특성을 연구함으로써 이들이 생태계 및 인체에 미치는 영향에 대한 연구의 기본 자료로 이용할 수 있다.

본 연구에서는 공업화가 급속히 진행되어 오염 정도가 심한 울산 지역의 육지 토양에 퇴적되어 있는 PCBs의 농도를 측정하여 분포 특성을 밝히고자 한다. 또한 보다 정확한 분석방법을 확립하기 위해 두 가지 방법으로 총 PCBs 농도를 구하였다. Aroclor 표준물의 크로마토그램과 시료의 크로마토그램을 비교하여 봉우리 패턴이 일치하는 모든 봉우리 면적의 합을 Aroclor 농도로 표시하는 봉우리 패턴비교법과 EPA에서 선정한 18 개의 congeners와 비교적 독성이 높은 8 개의 congeners를 합하여 총 26 개의 congeners에 대해 정성·정량 분석한 후 이를 총 PCB 농도로 나타내는 PCBs congener 규명법으로 PCBs 농도를 결정하고 이를 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 채취 지역 및 채취 방법

토양시료는 1996년 9월에 울산의 자연토양, 주택가, 도로변 그리고 공업지역 등 16 개 지점에서 채취하였고, 추가로 1998년 5월에 현대미포조선 인근 지역과 온산국가산업단지의 8 개 지점에서 채취하여 총 시료는 24 개이다. 시료 채취 지역은 모두 Fig. 1에 나타내었다. 토양시료의 채취 방법은 선정된 필지 내의 여러 곳에서 임의 채취함을 원칙으로 하여 표층으로부터 깊이 2~3 cm의 것을 삽을 사용하여 채취하고 폴리에틸렌 봉지에 혼합하였다. 이들을 그늘이 있는 실온에서 풍건시킨 후, 건조된 시료는 막자사발에서 갈아서 균질화하여 눈금간격 2 mm인 표준체에 통과시켜 갈색 폴리에틸렌병에 넣고 분석할 때까지 -4°C에서 냉동 보관하였다.

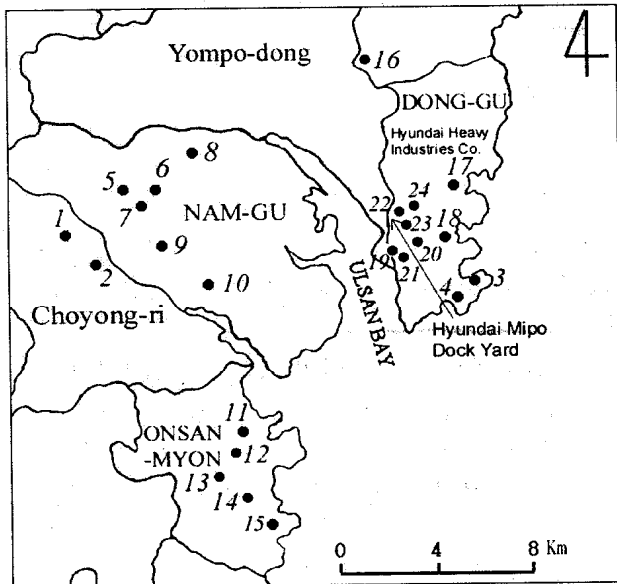


Fig. 1. Sampling sites in Ulsan area.  
1-4 : Natural area, 5-7 : Road sides,  
8 : Residential area, 9-24: Industrial area.

### 2.2. 기구 및 시약

본 연구에 사용한 모든 유리기구(세정제로 세척하고 아세톤, 디클로로메탄, n-헥산으로 씻어 유기물을 제거하였다. 사용된 PCBs 표준물질은 Aroclor 1232, 1248, 1254, 1260, 1254+1260(1:1, w/w), Aroclor

mixture(Aroclor 1216:1232:1248:1260=1:1:1:1, w/w/w/w) (Supelco, Inc.)와 EPA에서 권장한 26 개 congeners (Dr. Ehrenstorfer)로 Table 1에 모두 나타내었다. 각각 일정량씩 들어있는 표준용액의 농도를 단계별로 희석하여 사용하였고, 내부 표준물질로는 1-Chloronaphthalene (Supelco, Inc.)을 사용하였다. 추출 용매는 증류시켜 정제한 n-헥산(이하 n-헥산)을 사용하였고, 수분 제거에는 무수황산나트륨을 사용하였고, 정제 과정의 실리카 겔(Wakogel S-1, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)과 플로리실 (Florisil PR, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)은 모두 PRA(Pesticide Residue Analysis) 등급을 사용하였고, 이들은 130°C 정도의 오븐에서 14 시간 동안 활성화시킨 뒤 실험하기 직전에 오븐에서 꺼내어 사용하였다.

Table 1. Individual congeners of PCBs used for quantitation in this study.

IUPAC No. <sup>a</sup>	Structures	IUPAC No. <sup>a</sup>	Structures
8	2,4'	128	2,2',3,3',4,4'
18	2,2',5	138	2,2',3,4,4',5'
28	2,4,4'	153	2,2',4,4',5,5'
44	2,2',3,5'	156	2,3,3',4,4',5
52	2,2',5,5'	157	2,3,3',4,4',5'
66	2,3',4,4'	158	2,3,3',4,4',6
77	3,3',4,4'	166	2,3,4,4',5,6
101	2,2',4,5,5'	167	2,3',4,4',5,5'
105	2,3,3',4,4'	169	3,3',4,4',5,5'
114	2,3,4,4',5	170	2,2',3,3',4,4',5
118	2,3',4,4',5	180	2,2',3,4,4',5,5'
123	2',3,4,4',5	187	2,2',3,4',5,5',6
126	3,3',4,4',5	189	2,3,3',4,4',5,5'

<sup>a</sup> IUPAC numbering from Ballschmiter and Zell

### 2.3. 추출과 정제

약 50 g의 시료를 KOH-EtOH(1N) 용액으로 1 시간 동안 알칼리 분해하였다. 알칼리 분해한 용액의 상등액은 n-헥산 200 ml로 유기성분을 추출한 다음, 분별 깔대기에 옮겨 n-헥산으로 유기성분을 추출하였다. 추출과정에서 함께 추출되는 방해 유기물질과 거대분자를 제거하기 위하여 진한 황산

으로 처리하였다. 추출용액은 무수황산나트륨을 통과시켜 수분을 제거하고 회전 진공 증발기(Büchi R-114)로 농축한 후, 초고순도 질소 기체를 통과시켜 3 ml까지 농축하였다.

농축된 추출액은 먼저 실리카 겔 컬럼에 넣은 후 n-헥산 250 ml를 사용하여 용리시키고, 용리액을 회전 진공 증발기로 농축한 후 질소 기체를 사용하여 2 ml로 농축하였다. 이 농축액을 플로리실 컬럼에 넣은 후 n-헥산 110 ml로 용리시켜 1 ml로 농축하고, 이를 GC/ECD 분석 시료로 하였다.

#### 2.4. 기체 크로마토그래피 분석

기체 크로마토그래피는 전자 포착 검출기(<sup>63</sup>Ni Electron Capture Detector)가 부착되고 자동 시료 주입기가 장착된 Hewlette-Packard 6890 series를 사용하였으며, 기록계는 컴퓨터를 사용하였다. 컬럼은 Ultra-1 모세관 컬럼(Poly(dimethylsiloxane), 25 m × 0.2 mm i.d., 0.33 μm film thickness, Hewlette Packard, U.S.A.)으로 비극성 컬럼을 사용하였다. 시료는 splitless 방법으로 주입시켰고, 주입구와 검출기의 온도는 각각 275, 300°C였다. 운반기체와 make-up 기체는 질소를 사용하였으며, 컬럼 유속은 1 ml/min이었다. PCBs 분석조건은 80°C에서 5 분간 유지하고, 30 °C/min으로 190°C까지 증가시켜 1 분간 유지한 후, 6 °C/min으로 275°C까지 증가시켜 20 분간 유지하였다.

PCBs 화합물의 정성분석은 봉우리 패턴비교법<sup>8</sup>과 congeners 규명법<sup>29</sup>으로 수행하였다. 봉우리 패턴비교법의 경우는 시료의 크로마토그램과 Aroclor 단일표준물 또는 혼합표준물의 크로마토그램을 비교하여 동일한 머무름 시간을 가지며 봉우리 패턴이 일치할 경우 이를 PCBs로 간주하였다. Congeners 규명법의 경우 내부 표준물질을 기기분석 직전에 시료 추출물에 첨가하였고, PCBs의 확인은 먼저 26 개의 PCB congeners 표준물의 RRT(Relative response time)로 확인하였다. 그런 다음 실제시료에서 분석물질의 RRT와 표준물의 RRT와 비교하여 시료 중의 PCBs를 확인하였다.

정량분석은 봉우리 패턴비교법의 경우 시료의 미지물과 가까운 조성을 가지는 Aroclor 표준용액

또는 혼합 표준용액의 크로마토그램을 얻고, 봉우리 넓이를 농도의 함수로써 도시하면 원점 가까이 지나는 직선이 얻어지는데 이 직선에 바탕을 두고 분석하였다. Congener 규명법의 경우는 내부표준법을 사용하여 정량하였다.

#### 2.5. 실험과정의 회수율

농축 과정의 회수율은 n-헥산 200 ml에 PCB-8, 77, 138, 및 180을 각각 200 ng씩 첨가하여 Kuderna-Danish 농축기에서 용매를 증발시켜 최종 용액의 부피를 1 ml로 하였다. GC/ECD의 정량 결과 회수율은 각각 104, 97, 98, 및 97 %였다. 정제 과정의 회수율은 실리카 겔을 컬럼에 충전시킨 뒤 n-헥산 1 ml에 PCB-8, 77, 및 138을 각각 200 ng씩 첨가하여 n-헥산 250 ml로 용리시켰다. 이때의 회수율은 각각 93, 96 및 98 %로 높게 나타났다. 추출을 제외한 단계별 회수율 실험에서 모두 93 %이상의 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 본 연구의 결과에는 이 회수율을 보정시키지 않았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 봉우리 패턴비교법을 통한 PCBs의 총 농도

울산지역 24 개 지점의 표층 토양을 분석한 결과, 총 PCBs 농도는 0.352-259 ng/g(dry weight)의 범위로 검출되었다. 모든 지점에서의 농도와 일치하는 Aroclor 표준물의 종류를 Table 2에 나타내었다. 먼저 단일표준물인 Aroclor 1232, 1248, 1254, 그리고 1260과 혼합표준물인 Aroclor mixture를 1 μl 씩 GC에 주입하여 GC/ECD 크로마토그램을 확인하였고, 그런 다음 24 개 시료의 GC/ECD 크로마토그램을 확인하였다. 그 결과 전체 24 개 지점 중에서 12 개 지점에서는 Aroclor 1260과, 11 개 지점에서는 Aroclor 혼합물, 그리고 1 개 지점에서 Aroclor 1254+1260의 봉우리 패턴과 일치하였다. 따라서 본 연구에서 사용한 Aroclor 표준물은 Aroclor 1260, Aroclor 1254+1260 (1:1), Aroclor 혼

합물이며, 이들 표준물과 시료의 대표적인 GC/ECD 크로마토그램은 Fig. 2에 나타내었다.

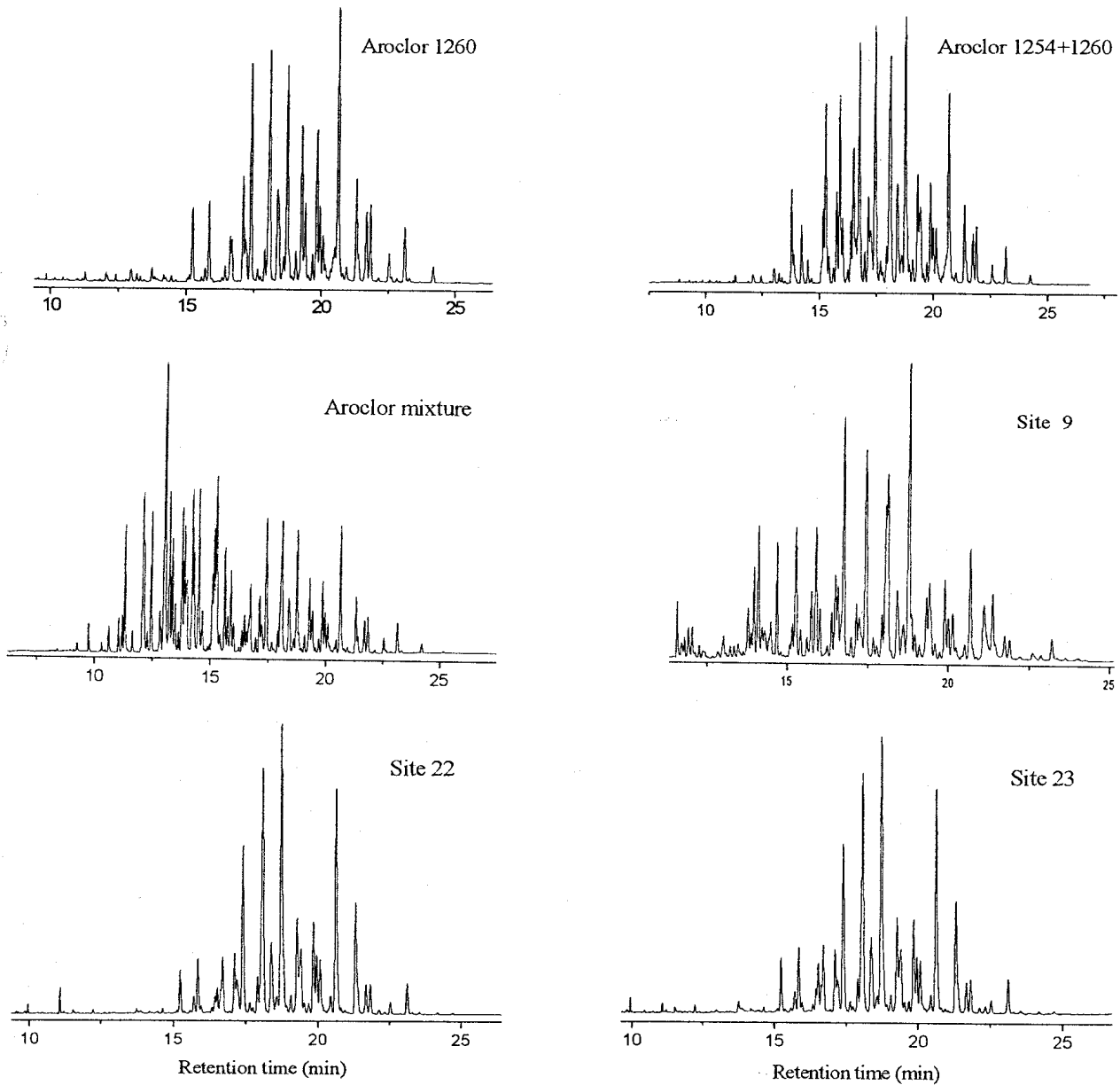
**Table 2.** Total PCB concentrations and GC chromatographic matching peak patterns in the surface soils of Ulsan area(ng/g, dry weight).

Site no.	Concentrations	Matching peak patterns
1	1.62	Aroclor mixture
2	0.35	Aroclor mixture
3	2.48	Aroclor 1260
4	5.70	Aroclor 1260
5	3.20	Aroclor mixture
6	2.98	Aroclor mixture
7	8.57	Aroclor mixture
8	19.6	Aroclor 1260
9	14.1	Aroclor 1254+1260
10	1.67	Aroclor mixture
11	1.63	Aroclor mixture
12	6.19	Aroclor 1260
13	13.2	Aroclor 1260
14	0.90	Aroclor 1260
15	8.46	Aroclor mixture
16	3.30	Aroclor mixture
17	10.2	Aroclor mixture
18	13.7	Aroclor mixture
19	38.6	Aroclor 1260
20	4.54	Aroclor 1260
21	3.40	Aroclor 1260
22	259	Aroclor 1260
23	231	Aroclor 1260
24	172	Aroclor 1260

시료의 PCBs 농도범위와 비슷한 표준물의 농도 범위를 세 점으로 결정한 후 검량선을 작성하여 정량한 결과, 전체적인 농도범위를 살펴보면 낮은 값은 0.35-8.57 ng/g, 중간값은 10.2-38.6 ng/g, 그리고 가장 높은 범위는 172-259 ng/g으로 나타났다. 시료의 특성에 따른 농도 분포는 자연토양에서 0.35-5.70 ng/g, 주택가와 도로변에서 2.04-9.42 ng/g, 그리고 공업지역에서는 0.90-259 ng/g으로 나타났

고, 평균값은 각각 2.54, 8.59, 그리고 48.9 ng/g의 농도를 보여 공업활동이 활발한 지역에서 농도가 비교적 높게 나타났다. 그 원인으로는 이들 지역에 있는 중공업, 조선, 석유화학, 그리고 합성수지 공장으로부터의 오염영향을 들 수가 있고, 또한 PCBs 화합물 자체의 성질을 고려해 볼 때 여러 가지 산업적인 목적으로 다양하게 사용되었으므로 산업활동이 활발한 지역에서 고농도로 나타난 것으로 추정된다. 그러나 PCBs는 공업단지 인근지역뿐 아니라 자연토양 및 주택가 시료에서도 검출되고 있으므로 이는 PCBs가 기체화되어 환경 중으로 확산되어 다시 분포된 것이라 생각된다. 공업지역 중에서도 특히 현대미포조선 바로 맞은 편인 22번 지점에서는 259 ng/g으로 전체 지점 중에서 가장 높게 나타났으며, 주변 지점인 19, 23, 24번 지점에서도 38.6, 231, 172 ng/g으로 22번 지점과 함께 높은 농도를 나타내었다. 또한 이 시료의 봉우리 패턴은 Aroclor 1260과 거의 일치한다(Fig. 2. 참조). 반면에 20, 21번 지점은 봉우리 패턴은 유사하지만 상대적으로 저농도로 검출되었다. Aroclor은 산업적으로 아주 다양한 용도로 사용되었는데, 특히 Aroclor 1254, 1260은 그 사용범위가 넓어 변압기·콘덴서 등 전기기기의 절연유, 열매체, 특수용도의 윤활유, 도료, 복사지, 가소제, 선박도료, 페인트 및 잉크 등에 폭넓게 사용되었다. 그러므로 19-24번 지점은 다른 자연 및 공업 지역에 비해 지형적으로 큰 산지가 가로막고 고립되어 있으므로 대기 침하(atmospheric deposition)를 통해 PCBs가 토양에 흡착되고 농축된 결과라고 생각된다.

그러나 실제로 Aroclor들의 성분들이 조금씩 다르고 PCBs의 물리·화학적 성질이 다름으로 인하여 환경에 방출되었을 때의 각 화합물의 분포양상 및 생물학적 분해 속도는 많은 차이를 갖게 된다. 본 연구에서 나타난 결과를 살펴보면, Aroclor 단일 표준물과 패턴이 유사한 지역을 제외하고는 저염소 PCBs에서부터 고염소 PCBs까지 다양하게 분포하고 있으므로 정성 및 정량분석이 상당히 어렵다. 복잡한 조성을 가진 환경 시료에서 총 PCBs 농도를 Aroclor 또는 Aroclor 혼합물로 표시하는 방법은 덜 효과적인 방법이라고 생각된다.



**Fig. 2.** Glass capillary gas chromatogram with ECD obtained from Aroclors standards and the surface soil samples. ※ Aroclor 1254+1260(1:1, w/w/), Aroclor mixture(Aroclors 1016, 1232, 1248, 1260 (1:1:1:1, w/w/w/w/)).

### 3.2. PCBs congener 규명법으로 구한 PCBs의 농도 및 분포 특성

앞에서 언급한 PCBs 정량시의 단점을 보완하기 위하여 같은 시료 24 개를 PCBs congener 표준물로 크로마토그램의 봉우리 각각을 정성·정량하는 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)와 U.S.

EPA가 권장하고 있는 18 개의 PCB congeners<sup>10</sup> (non-ortho PCBs 포함)와 독성인 평면 PCB congeners (mono-, di-ortho PCBs) 8 개로 총 26 개의 congeners를 채택하여 그 농도의 합을 총 PCBs 농도로 결정하고, 앞의 봉우리 패턴비교법으로 구한 총 농도와 비교하였다. 채택된 congener들은 염소수가 2 개부터 7 개까지 다양하게 치환되어

있으며, 이들은 단일 및 혼합 Aroclor 표준물 중에서 비교적 큰 피크들이며 전체 면적의 약 60 % 이상을 차지하고 있다. 이 정량법은 환경 시료 중에 PCBs가 아주 복잡한 혼합물 상태로 존재하고 시간이 흐른 후에는 분포양상이 달라지므로, 시료에 존재하는 PCBs의 정확한 농도를 구하기보다는 환경 중에서 비교적 안정하고 장기간 잔류하는 PCB congeners만을 정량하여 지역의 농도분포를 관찰하고자 할 때 사용하는 방법이다.

본 연구에서 머무름 시간이 같고 정성이 불가능했던 PCB congeners는 PCB-28/31, 66/95, 77/110, 90/101, 18/149, 138/163/164, 132/153, 170/190, 그리고 182/187이며, 이점을 보완하기 위하여 다른 연구결과<sup>11-13</sup>를 참고하여 함께 용리되는 congener들을 본 연구에서 사용한 congener로 대신해서 나타내는 방법을 채택하였다.

울산지역 토양 중의 PCBs 농도는 시료의 크로마토그램에 나타난 수십 개의 봉우리들을 PCB congeners 표준물의 RRT와 비교하여 확인하였고, 24 개 지점에서의 congener별 PCBs 분포는 Table 3과 같다. 시료에서 정성된 PCBs와 표준물의 RRT 사이의 차이는 0.000-0.018 분으로 99.5 % 이상의 높은 정밀도를 보였다. 26 개의 PCB congeners에 대하여 정량한 결과, PCB-118과 -138이 상대적으로 높은 농도인 5.2, 5.7 ng/g으로 검출되었고 PCB-123, -166, 그리고 -169는 모든 시료에서 나타나지 않았으며, PCB-8, -114, -128, 그리고 -189는 모든 시료에서 나타나지 않았거나 매우 적은 농도로 검출되었다. 총 농도에 대한 각 congener의 상대적 함량은 2,3',4,4',5-pentaCB (PCB-118)과 2,2',3,4,4',5'-hexaCB (PCB-138)이 총 농도의 약 40% 이상으로 높은 함량을 차지하고 있음을 알 수 있다.

26 개의 PCB congeners를 합한 총 농도는 0.33-173 ng/g의 범위로 나타났다. 대규모 수리 조선 지역인 22, 23, 24번 지점에서 모두 100 ng/g 이상으로 검출되었다. 가장 높은 농도는 봉우리 패턴 비교법에서와는 달리 23번 지점에서 173 ng/g 이었고 22, 24번 지점은 171, 105 ng/g으로 22번 지점과 함께 높은 값을 나타내었다. 그러나 그 외의 21 개 지점에서는 0.33-27.0 ng/g의 농도범위로 상대적으로

로 낮게 검출되었다.

**Table 3.** Concentrations of PCB congeners in the surface soils of Ulsan area (ng/g, dry weight).

Sites IUPAC No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
8	ND <sup>a</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.036
18	ND	ND	ND	ND	0.022	0.009	0.040	ND	ND	0.015	0.007	0.037
28	0.007	ND	0.014	0.010	0.066	0.042	0.139	0.005	0.072	0.018	0.023	0.033
44	0.009	0.002	ND	ND	0.024	0.030	0.138	0.015	0.097	0.020	0.010	0.037
52	0.013	0.132	0.194	ND	0.101	0.040	0.202	0.133	0.312	0.004	0.041	0.014
66	ND	ND	0.059	0.064	0.155	0.131	0.397	0.344	0.672	0.077	0.101	0.128
77	0.133	0.006	0.057	0.088	0.209	0.200	0.450	0.219	0.995	0.084	0.156	ND
101	0.028	0.007	0.050	0.168	0.130	0.122	0.275	0.375	0.641	0.045	0.025	0.110
105	0.086	0.002	0.010	0.140	0.144	0.120	0.257	0.200	0.581	0.053	0.053	0.13
114	ND	ND	ND	ND	0.011	0.008	0.025	ND	0.069	0.004	ND	ND
118	0.304	0.058	0.234	0.751	0.574	0.452	1.11	2.38	2.77	0.242	0.243	0.698
123	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
126	0.039	0.0004	0.039	0.043	0.044	0.042	0.070	0.059	0.182	0.014	ND	0.024
128	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.50	ND	ND	ND	0.020
138	0.309	0.047	0.176	0.710	0.494	0.384	0.920	ND	2.56	0.205	0.179	0.501
153	0.083	0.020	0.051	0.368	0.203	0.169	0.384	2.00	0.964	0.074	0.083	0.321
156	0.021	0.001	ND	0.053	0.035	0.023	0.078	0.204	0.178	0.012	0.015	0.058
157	0.016	ND	ND	0.053	0.001	ND	0.033	0.089	0.045	0.011	ND	ND
158	0.016	0.0002	0.031	0.064	0.043	0.035	0.068	0.150	0.157	0.015	0.015	0.012
166	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
167	0.006	ND	ND	0.016	ND	0.013	0.012	0.047	0.060	0.005	ND	0.006
169	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
170	0.059	0.023	0.080	0.185	0.065	0.076	0.289	0.662	0.495	0.078	0.083	0.140
180	0.091	0.025	0.089	0.321	ND	0.113	0.169	1.08	0.507	0.098	0.078	ND
187	ND	0.010	0.047	0.193	0.056	0.032	0.108	0.979	0.314	0.109	0.033	0.180
189	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.013	0.011	ND	ND	0.010
ΣPCBs	1.22	0.33	1.13	3.23	2.38	2.04	5.16	10.6	11.7	1.18	1.15	2.49

<sup>a</sup>ND: not detected

\*Ultra-1 column cannot resolve PCB 28/31, 66/95, 77/110, 90/101, 118/149, 138/163/164, 132/153, 170/190, 182/187. These unresolved peaks are regarded as congener 28, 66, 77, 101, 118, 138, 153, 170, 187, respectively.

Table 4는 26 개의 PCB congeners의 분포를 치환된 염소의 수(homolog)로 분류하여 나타낸 결과이다. 이염화 및 삼염화 PCBs는 모든 지점에서 검출되지 않았거나 미량으로 존재함을 알 수 있다. 또한 울산지역의 PCBs 오염에 보다 큰 영향을 미치는 것은 오염화, 육염화 PCBs로서 전체 농도의 약 66%를 차지하는 것으로 나타났다. PCBs는 염소수가 증가할수록 물에 대한 용해도 및 증기압이 더 낮으므로 환경 중에서 더 오래 잔류하게 되어

Table 3. (continued)

Sites IUPAC No.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.001	0.015	ND	0.044
18	0.256	0.035	0.040	0.060	ND	0.049	ND	0.014	0.007	0.049	0.112	0.093
28	0.585	0.027	0.040	0.087	0.053	0.243	ND	ND	ND	0.036	0.133	0.133
44	0.341	0.022	0.041	0.078	0.048	0.153	0.101	0.015	0.010	0.101	0.165	0.236
52	0.353	0.012	0.268	0.114	0.189	0.354	0.209	0.018	0.003	0.141	0.589	0.697
66	ND	ND	0.369	0.162	0.366	0.732	0.958	ND	0.117	4.22	5.47	3.75
77	ND	ND	0.549	0.228	0.526	0.899	0.935	ND	ND	ND	ND	ND
101	0.462	0.032	0.245	0.070	0.344	0.485	1.39	0.169	0.073	5.90	7.53	4.58
105	0.466	0.031	0.198	0.082	0.322	0.100	0.928	0.121	0.083	3.26	3.67	ND
114	ND	ND	ND	ND	0.040	ND	0.155	ND	ND	ND	ND	ND
118	1.83	ND	1.45	0.355	1.46	0.089	6.32	0.717	0.482	33.1	35.2	22.2
123	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
126	ND	0.005	0.032	0.034	0.115	0.134	0.202	0.023	0.011	1.39	1.27	1.05
128	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.256	ND	0.031	2.08	2.10	1.08
138	1.48	0.118	1.69	0.286	1.38	1.48	6.40	0.682	0.451	43.4	41.3	26.1
153	0.770	0.078	0.464	0.102	0.540	0.518	3.36	0.378	0.213	27.0	27.3	14.0
156	ND	0.008	0.087	0.021	0.123	0.123	0.543	0.056	0.037	4.83	4.55	2.96
157	0.002	ND	ND	0.035	0.058	ND	0.091	ND	ND	0.637	ND	0.489
158	0.084	0.003	ND	0.025	0.114	0.119	0.313	0.035	0.026	3.35	3.37	2.02
166	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
167	ND	ND	0.033	ND	0.039	0.043	0.084	ND	0.006	0.897	0.718	0.546
169	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
170	ND	0.031	0.382	0.076	0.496	0.355	1.41	0.014	0.110	10.1	10.3	6.32
180	ND	0.057	0.345	ND	0.325	0.387	2.08	0.253	0.187	18.4	18.5	11.6
187	ND	0.029	0.197	0.038	0.182	0.170	1.18	0.151	0.127	10.8	10.5	7.22
189	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.053	0.009	ND	0.446	ND	0.239
ΣPCBs	6.63	0.49	6.44	1.83	6.72	8.44	27.0	2.04	1.98	171	173	105

\*ND: not detected

농축되는 효과를 나타낸다. 따라서 이러한 성질로 인하여 환경시료에서 일염화, 이염화, 삼염화 PCBs가 상대적으로 낮은 농도로 나타나게 된다.<sup>14</sup>

전체적으로 울산지역은 공단지역을 비롯하여 자연 및 주택가 등에서도 PCBs가 검출되었으므로 대기 침하에 의한 PCBs의 오염 가능성을 생각할 수 있다. 22-24번 지점에서 가장 높은 값을 나타낸 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. 이 지점들의 바로 앞에는 대규모 선박수리회사가 있으며 큰 산지가 가로막고 있는 지형적인 사정을 감안할 때 선박도로 등에 사용되었던 PCBs가 대기순환과정을 통해 이 지점으로 이동되었을 가능성이 높다.

PCBs의 경우 우리나라에서 토양오염 우려기준은 농경지에서는 불검출, 공장·산업지역에서는 12 µg/g이며, 토양오염 대책기준은 농경지에서는 불검출,

Table 4. Contribution of different homolog groups in the surface soils of Ulsan area(ng/g, dry weight).

Sites	Σdi-CBs	Σtri-CBs	Σtetra-CBs	Σpenta-CBs	Σhexa-CBs	Σhepta-CBs	ΣPCBs
1	ND	0.01	0.15	0.46	0.45	0.15	1.22
2	ND	ND	0.14	0.07	0.07	0.06	0.33
3	ND	0.01	0.31	0.33	0.26	0.22	1.13
4	ND	0.01	0.15	1.10	1.27	0.70	3.23
5	ND	0.09	0.49	0.90	0.78	0.12	2.38
6	ND	0.05	0.40	0.74	0.62	0.22	2.04
7	ND	0.18	1.19	1.73	1.49	0.57	5.16
8	ND	0.00	0.81	3.02	3.99	2.76	10.6
9	ND	0.07	2.08	4.24	3.96	1.33	11.7
10	ND	0.03	0.18	0.36	0.32	0.28	1.18
11	ND	0.03	0.31	0.32	0.30	0.19	1.15
12	0.04	0.07	0.18	0.96	0.92	0.33	2.49
13	ND	0.84	0.69	2.76	2.34	ND	6.63
14	ND	0.06	0.03	0.07	0.21	0.12	0.49
15	ND	0.08	1.23	1.93	2.28	0.92	6.44
16	ND	0.15	0.58	0.54	0.45	0.11	1.83
17	ND	0.05	1.13	2.28	2.25	1.00	6.72
18	ND	0.29	2.14	2.81	2.29	0.91	8.44
19	ND	ND	2.20	8.99	11.0	4.72	27.0
20	0.005	0.01	0.03	1.03	1.15	0.53	2.76
21	0.001	0.01	0.13	0.65	0.76	0.42	1.98
22	0.01	0.08	4.73	43.6	82.3	39.7	171
23	ND	0.24	6.22	47.7	79.3	39.3	173
24	0.04	0.23	4.68	27.9	47.2	25.4	105

\* Σdi-CBs = congener 8. Σtri-CBs = congeners 18 and 28. Σtetra-CBs = congeners 44, 52, 66, and 77. Σpenta-CBs = congeners 101, 105, 114, 118, 123, and 126. Σhexa-CBs = congeners 128, 138, 153, 156, 157, 158, 166, 167, and 169. Σhepta-CBs = congeners 170, 180, 187, and 189. ND = not detected.

공장·산업지역에서는 30 µg/g이다. 일본의 경우 PCBs 기준치가 토양의 경우에 불검출(0.0005 µg/g 이하), 저니토(sediment)의 경우 10 µg/g으로 우리나라보다 낮게 설정되어 있다. 독일과 네덜란드의 경우는 비오염토양에서는 각각 불검출과 0.05 µg/g이며, 준설 및 회복이 요구되는 토양에서는 모두 10 µg/g으로 일본의 경우와 비슷하고, 우리나라보다는 훨씬 낮다.<sup>1</sup> 본 연구에서 취한 울산지역의 PCBs 오염정도는 가장 높은 농도가 0.259 µg/g으로 우려할 수준은 아니라고 생각되지만, 자연토양에서도 PCBs가 검출되는 것으로 보아 울산지역에

는 PCBs가 넓은 범위에 걸쳐 분포하고 있는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

울산지역 24 개 지점에서의 토양을 분석하여 PCBs 농도와 분포를 알아보았다. 본 연구에서는 PCBs 농도를 Aroclor 표준물과 비교하여 봉우리 패턴비교법으로 총 농도를 결정하고, NOAA와 U.S. EPA에서 권장하는 26 개의 개별 congener로 정량하여 비교하여 보았다. 24 개 지역을 봉우리 패턴비교법으로 구한 총 PCBs 농도는 0.35-259 ng/g, 그리고 개별 congeners로 구한 총 PCBs 농도는 0.33-173 ng/g으로 나타났다. 두 방법 모두에서 대규모 선박수리회사 맞은편인 22-24번 지점에서 평균 186 ng/g로 가장 높은 농도로 검출되었고 PCBs가 검출되지 않은 지역은 없었다. 26 개 congeners 중에서 PCB-118과 -138이 모든 시료에서 상대적으로 높은 농도를 보였고, 치환된 염소의 수가 5-6 개인 것이 상대적으로 높은 함량을 나타내었다. 26 개의 PCB congeners를 합한 농도는 봉우리 패턴비교법에 의한 총농도의 평균 63.6 %에 해당하였다.

본 연구를 통하여 잔류성과 독성으로 국내에서 사용 금지된 PCBs가 아직까지도 자연환경 중에서 비교적 높은 농도로 존재함을 확인할 수 있었다. PCBs는 자연, 도로변, 주택가, 공단지역에서 크게 다르지 않고 골고루 분포하고 있음을 알 수 있었다. 선박수리회사 지역을 중심으로 봉우리 패턴과 개별 PCB congeners로 조사한 결과 PCBs 상품 중 하나인 Aroclor 1260과 일치하는 특성을 보였고 전 지역에서 오염화, 육염화 PCBs가 상대적으로 큰 비중을 차지하고 있다.

#### 감사의 글

이 연구의 일부는 1998년도 부산대학교 기초과학연구소 학술연구조성비(간접연구경비)지원에 의하여 수행되었으며(RIBS-PNU-98-304), 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. M. D. Erickson, 1997, "Analytical Chemistry of PCBs" 2nd ed, pp 19-376, J. Stein, Lewis Publishers, U.S.A.
2. L. B. Donna and J. M. Ralph, 1996, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 237-245.
3. D. Hawker, 1989, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1253-1258.
4. R. M. Dickhut, A. W. Andren and D. E. Armstrong, 1986, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 807-810.
5. A. Li and A. W. Andren, 1995, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 3001-3006.
6. R. A. Rapaport and S. J. Eisenreich, 1986, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 163-170.
7. F. M. Dunnivant, A. W. Elzerman, P. C. Jurs and M. N. Hasan, 1992, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 1567-1573.
8. A. L. Alford-Stevens, 1986, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1194-1199.
9. Environmental Protection Agency. 1991, "USEPA Contract Laboratory Program, Statement of Work for Organics Analysis, Multi-Media, Multi-concentration, Document Number OLM01.0", Washington, D.C.
10. NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). Standard analytical procedures of the NOAA National Analytical Facility. 2nd ed. NOAA Tech. Mem. NMFS F/NWC-92, 1985-86. National Status and Trends Program, U.S. Department of Commerce, Rockville, MD.
11. J. C. Duinker, D. E. Schulz, and G. Petrick, 1988, *Anal. Chem.*, 60, 478-482.
12. K. Ballschmiter, W. Schäfer and H. Buchert, 1987, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 326, 253-257.
13. K. Ballschmiter and M. Zell, 1980, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 302, 20-31.
14. 서영화, 조순행, 1997, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, 16, 6, 799-810.