

## 청주시 토양 중 Dioxin-like PCBs 농도 및 특성

박종은 · 김성준 · 김종국<sup>†</sup>

전북대학교 환경공학과

### Concentration and Characteristics of Dioxin-like PCBs in Soil, Cheongju City

Jong-Eun Park, Sung-Joon Kim, and Jong-Guk Kim<sup>†</sup>

Dept. of Environmental Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

Received February 19, 2010/Accepted September 6, 2010

To investigate concentration and characteristics of Dioxin-like PCBs in soil, Cheongju city, total 28 soil samples were collected. The total and TEQ concentration of 12 DL-PCBs ranged from 10.82 to 234.84 pg/g dry weight (mean conc. 65.07) and from 0.002 to 0.399 pg TEQ/g dry weight (mean conc. 0.062), respectively. These levels are lower or similar that of various soil which were conducted by ministry of environment of Korea from 2005 to 2007. The TEQ concentration as land use was high as follows; industrial area > green area > residential and commercial area > farm land. In terms of congener distribution, the congener profile suggested that DL-PCBs sources could be related to commercial products of PCB.

**Key words:** Cheongju city, DL-PCBs, soil

#### 1. 서 론

PCBs(Poly Chlorinated Biphenyls)는 높은 잔류성, 생물농축성, 환경 및 인체 건강에 대한 위해성 등으로 일명 PBT(Persistent Bioaccumulative Toxic) 물질로 알려져 있다. 또한 PCBs는 스톡홀름협약에서 지정한 POPs(Persistent Organic Pollutants) 12종 물질 중 하나로 1970년대부터 이미 사용을 금지하였음에도 불구하고 현재까지 환경 중에 잔류하고 있다. 이에 전 세계적으로 스톡홀름 협약의 이행을 위해 환경 중 POPs 물질에 대한 다양한 연구 및 저감 노력이 이루어지고 있으며, 우리나라의 경우에도 1999년부터 내분비계장애물질 조사사업을 통해 전국의 대기, 수질, 토양 및 저질 등을 대상으로 POPs 물질에 대한 모니터링을 실시해오고 있다.

그러나 충북지역은 우리나라에서도 비교적 청정한 지역으로 청주시 환경매체는 조사지점에 포함되어져 있

지 않다. 또한 국내의 학회에서도 청주지역 환경매체 중 POPs 오염수준은 보고된 바가 없다. 특히 개별 PCBs동족체 중 독성이 큰 PCBs를 일컫는 Dioxin-Like PCBs(Coplana-PCBs 또는 Toxic-PCBs라고도 함)에 대한 자료는 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 우리나라 지역 중 비교적 청정지역이라 볼 수 있는 청주시를 대상으로 하여 이용형태별로 토양을 채취 및 분석함으로써 DL-PCBs의 오염 수준과 분포 특성을 조사하고자 하였다.

#### 2. 연구방법

##### 2.1. 시료채취

토양시료는 청주시를 대상으로 2008년 1월에 토지이용현황을 고려하여 28개 지점에서 수행하였으며 Fig. 1과 Table 1에 본 연구에서 채취한 시료정보를 나타내었다. 토양 시료는 0-5 cm의 표층을 5지점 혼합방식으

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kjongguk@jbnu.ac.kr Tel: 063-270-2448 Fax: 063-270-2449

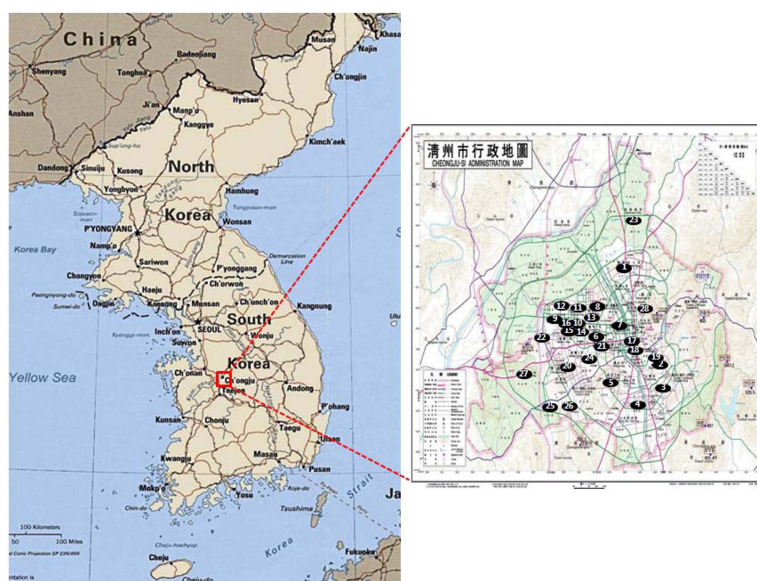


Fig. 1. Map of sampling points in this study.

Table 1. DL-PCBs Concentration and sampling information of this study

No.	Point	DL-PCBs (pg/g-dry)	TEF(1998) Conc. (pg TEQ/g-dry)	TEF(2005) Conc. (pg TEQ/g-dry)	GPS data	Land use
1	S-1	25.372	3.689	0.973	E127.29.26, N36.39.54	Residence
2	S-2	63.384	7.752	2.943	E127.30.26, N36.37.51	Residence
3	S-3	10.824	1.705	0.325	E127.30.20, N36.36.48	Green
4	S-4	32.565	4.858	0.977	E127.29.36, N36.36.45	Residence
5	S-5	108.944	14.586	4.909	E127.28.20, N36.37.15	Residence
6	S-6	18.850	1.885	0.883	E127.27.51, N36.37.44	Residence
7	S-7	25.523	3.615	1.078	E127.28.36, N36.37.39	Residence
8	S-8	30.199	255.821	252.810	E127.27.40, N36.38.39	Residence
9	S-9	97.719	13.883	3.808	E127.26.10, N36.38.29	Green
10	S-10	45.894	6.278	1.887	E127.26.24, N36.38.30	Industry
11	S-11	188.319	399.486	378.976	E127.26.59, N36.38.34	Industry
12	S-12	66.521	227.107	243.313	E127.26.25, N36.38.47	Industry
13	S-13	28.298	4.234	1.225	E127.27.22, N36.39.10	Industry
14	S-14	20.889	2.759	0.893	E127.27.0, N36.38.10	School
15	S-15	118.149	240.340	230.418	E127.26.32, N36.38.11	Industry
16	S-16	116.083	18.973	5.050	E127.26.43, N36.38.26	Industry
17	S-17	181.904	287.360	265.295	E127.29.19, N36.38.12	Green
18	S-18	126.351	19.144	4.214	E127.29.8, N36.37.55	Green
19	S-19	34.281	4.593	1.505	E127.30.53, N36.37.30	Commerce
20	S-20	42.642	155.584	151.290	E127.25.59, N36.37.30	Green
21	S-21	234.837	29.234	7.788	E127.27.38, N36.37.51	Commerce
22	S-22	12.599	1.894	0.472	E127.25.45, N36.37.53	Commerce
23	S-23	24.473	3.429	0.981	E127.29.31, N36.40.54	Farmland
24	S-24	19.617	2.882	0.745	E127.27.58, N36.37.16	Farmland
25	S-25	76.871	10.646	3.334	E127.25.32, N36.36.41	Farmland
26	S-26	17.579	2.634	0.683	E127.26.31, N36.36.30	Commerce
27	S-27	23.380	3.424	0.870	E127.24.21, N36.37.27	Farmland
28	S-28	29.899	4.681	1.132	E127.26.43, N36.38.26	Green

로 약 300 g정도 채취하였다. 채취된 시료는 그늘진 곳에서 풍건한 후, 나뭇잎, 돌맹이 등 조대물질을 제거한 다음 2 mm체로 체거름을 한 후 각 채취지점별로 5개 시료를 등량 혼합하여 분석용 시료로 하였다.

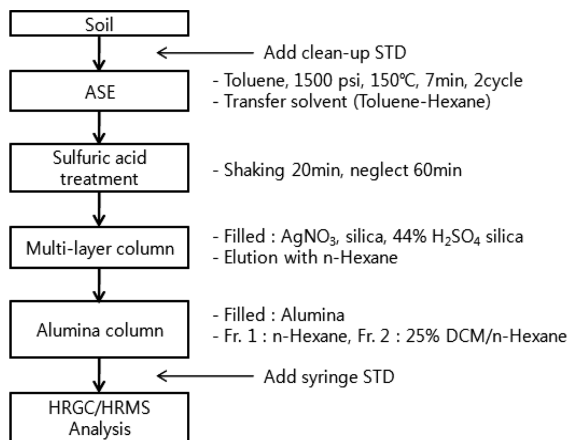
## 2.2. 분석방법

위의 분석용 시료 중 일부를 가지고 EPA Method 1668을 기초로 하여 DL-PCBs를 분석하였다. 등량 혼합된 분석용 토양시료 약 6 g을 사용하였으며, 정제용 내부표준물질로 13C-Labelled STD로서 Cambridge Isotope Laboratories사의 EC-4977을 첨가하고 시린지 첨가용 내부표준물질로 EC-4979를 주입하였다.

시료추출은 증류톨루엔으로 고속용매추출방법(Accelerated Solvent Extraction Method, ASE)을 이

**Table 2.** Condition of instrumental analysis for DL-PCBs

GC	HP6890N
Column	DB-5MS (60m × 0.32 mm × 0.25 μm)
Injection Mode	splitless
Temperature program	75°C (1 min) → 40°C/min → 190°C (0 min) → 1°C/min → 240°C(0 min) → 10°C/min → 190°C(0 min)
Carrier gas	He, 1 ml/min
Injection Temp.	270°C
Interface Temp.	260°C
MS	Finnigan MAT 95XP
Ionization	EI Mode
Ionization Voltage	35eV
Detection mode	SIM
Resolution	10,000
Ionization temp.	250°C
Ionization current.	380 μA



**Fig. 2.** DL-PCBs Analysis flow chart.

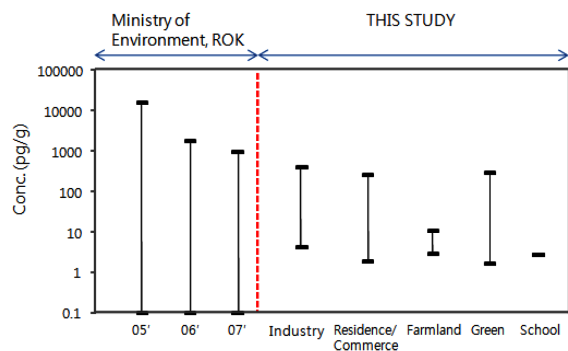
용하였다(ASE 조건 : 1500 psi, 150°C, 7 min, 2회). 추출된 용매는 수 mL정도까지 농축한 다음, n-헥산으로 용매를 전환하고 황산처리를 실시한 후 헥산세정수로 세정하여 약 1 mL로 농축하였다. 정제과정으로 다층실리카겔 컬럼과 알루미나 컬럼을 실시하였으며 최종적으로 25로 농축하여 분석용 시료로 하였다. Table 2의 조건에 따라 고분해능 가스크로마토그래피/질량분석기(Agilent HP 6890N, Finnigan MAT 95XP)로 정성 및 정량분석을 수행하였다. 주입된 12개의 13C-Labelled PCBs의 회수율 결과는 평균 81~102% 범위로 양호하였다. 모든 실험 과정은 Fig. 2에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 토양 중 DL-PCBs 농도

본 연구에서 채취한 토양 28개 시료 중 DL-PCBs 농도를 Table 1에 나타내었다. 12개 이상질체에 대한 DL-PCBs 총농도 범위는 10.82~234.84(평균 65.07) pg/g-dry이며, WHO(1998)-TEF를 적용한 토양 중 TEQ 농도범위는 0.002~0.399(평균 0.062) pg-TEQ/g-dry로 나타났다. 본 연구의 농도 수준을 환경부에서 실시한 ‘제 9차 내분비계 장애물질 조사·연구사업 결과 보고’의 자료와 비교하여 Fig. 3과 같이 나타내었다. 청주시 28개 토양의 농도범위는 모두 환경부 결과의 범위 내에 있었으며 비슷하거나 낮은 농도분포를 보였다. 또한 동일한 자료의 2005년~2007년의 연평균 농도는 각각 872 pg/g, 299.5 pg/g, 140.3 pg/g로 본 연구결과의 평균값인 65.07 pg/g와 비교하였을 때 청주시의 토양은 국내 토양 중에서도 낮은 농도분포임을 알 수 있었다.

S. Ohta 등이 조사한 일본의 도시폐기물 소각장 주



**Fig. 3.** Comparison with other studies.

변 토양의 경우 최대 2170 pg/g까지 검출되었으며, 미국 Shiawassee 강, Saginaw 강 및 Saginaw 만 주변 토양의 경우 각각 2~3670(평균 707) pg/g, 4-2150(평균 228) pg/g, 1~55(평균12.4) pg/g(Kannan et al., 2008)으로 본 연구의 결과를 이들 자료와 비교해본 결과 Saginaw 만 주변 토양을 제외하고는 낮은 농도 분포를 나타내었다.

지점별 농도의 경우, 흥덕구 공단 내 시료(S-11)가 가장 높은 농도를 보였다. 토지 이용별 농도는 공단토양이 최대 0.399 pg-TEQ/g, 평균 0.149 pg-TEQ/g으로 가장 높았으며 Fig. 4와 같이 그 다음으로는 녹지 > 주거/상업 > 농경지 > 학교용지 순으로 나타났다. 녹지의 경우 주거/상업 용지의 농도보다 다소 높은 농도분포를 나타내었는데 이는 공단 주변 및 도심지의 도로변에 위치해 있는 공원 내에서 채취하였기 때문으로 판단된다.

김 등(2008)이 동일한 시료를 가지고 분석한 다이옥신 농도와 환경특성인자(함수율, 강열감량) 그리고 본 연구의 DL-PCBs의 상관관계를 Table 3에 나타내었다. 김 등의 논문에서 기술한 대로 PCDD/Fs와 I-

TEQ농도의 상관성은 99% 신뢰구간에서 결정계수 0.96으로 나타나 통계적으로 유의한 상관관계를 나타내었으나, 본 연구의 DL-PCBs와 DL-PCBs(TEQ) 값은 99% 신뢰구간에서 0.50으로 상관성이 나타나지 않았다. 이들 농도와 환경특성인자와의 관계에서도 상관성은 나타나지 않았다.

### 3.2. 이성질체 분포 특성 비교

DL-PCBs는 다이옥신과 유사한 구조를 가지고 있는 화합물로 일부 국가에서는 다이옥신류로 분류되기도 하며, 독성등가계수(TEF)값을 가지고 있다. DL-PCBs는 다이옥신과 마찬가지로 환경 중에서 잘 분해되지 않는 안정한 물질로 알려져 있다. 또한 이들 물질은 Aroclor 또는 Kanechlor와 같은 제품 중에 함유되어 전기 절연체 등 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되었다.

Aroclor 또는 Kanechlor와 같은 발생원으로부터 배출된 DL-PCBs가 환경매질에 이르기까지는 매우 다양하고 복잡한 거동과정을 거치게 된다. 따라서 DL-PCBs의 환경 중 거동과 발생원을 해석하기 위해서는 제품(Aroclor), 배출가스 및 대기 등 각 발생원의 이성질체 분포패턴을 비교하는 것이 중요한 수단이 될 수 있다.

청주시 토양 중 DL-PCBs의 이성질체 조성은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 공단지역, 거주 및 상업지역, 농경지, 녹지 및 학교용지 모두 유사한 패턴을 나타내어 이 지역의 토양의 DL-PCBs 오염원이 유사함을 간접적으로 보여주었다.

동족체 분포로 살펴보면 DL-PCBs의 총 4개 동족체(4~7염소) 중에서 5염소가 전체의 71%를 차지하였다. 이성질체별로 살펴보면, 118-PeCB가 45%, 105-PeCB가 25%를 차지하였으며, 그 다음으로 77-TeCB(14%), 156-HxCB(18%)으로 나타났다. 2004년 국립환경연구원보에서는 PCBs의 상업 제품 중 하나인 Aroclor 혼

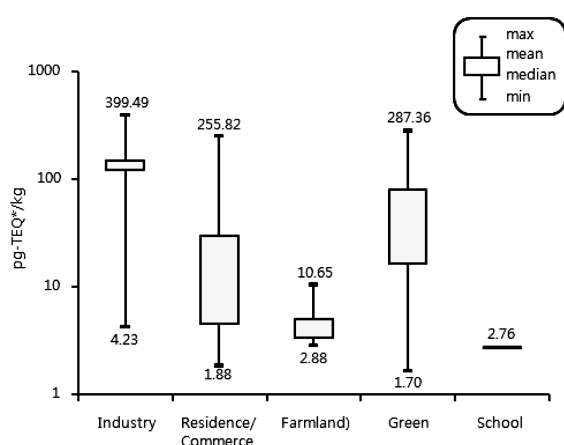


Fig. 4. Concentration of DL-PCBs by a land use.

Table 3. Correlations between DL-PCBs and other factors

n=28	DL-PCBs	DL-PCBs (TEQ)	PCDD/Fs	PCDD/Fs (TEQ)	W. C.	I. L.
DL-PCBs	1					
DL-PCBs (TEQ)	<b>0.50**</b>	1				
PCDD/Fs	0.31	0.10	1			
PCDD/Fs (TEQ)	0.35	0.27	<b>0.96**</b>	1		
W. C.	-0.28	-0.28	-0.02	-0.13	1	
I. L.	0.20	0.06	0.19	0.21	0.43*	1

\*\*Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

\*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

합물 중에 존재하는 Co-PCBs 중에서 118-PeCB가 약 60%로 대부분을 차지하며 105-PeCB, 156-HxCB가 그 다음으로 많은 부분을 차지한다고 보고하였다. 또한 일본의 Suwa강을 대상으로 한 연구논문(Ikenaka et al., 2005)에서 이 지역의 주요 이성질체가 118-PeCB, 105-PeCB, 77-TeCB이며 이들 이성질체는 PCB제품의 주요 성분이므로 DL-PCBs 주요 배출원은 PCB제품임을 시사하였다.

본 연구에서도 Fig. 5와 같이 Aroclor패턴과 각각의 토지이용별 DL-PCBs 패턴이 유사한 것으로 나타나 주로 PCB 상업제품의 영향을 받았을 것으로 판단된다. 소각로 배출가스의 경우 DL-PCBs의 특징적인 이성질체가 126-PeCB 및 169-HxCB로, 이 두 이성질체는 PCB 상업제품에는 거의 함유되어있지 않기 때문에 이로써 간접적으로 소각로 배출가스의 영향을 받았는지의 여부를 파악할 수 있다. 본 연구의 토양의 경우 대

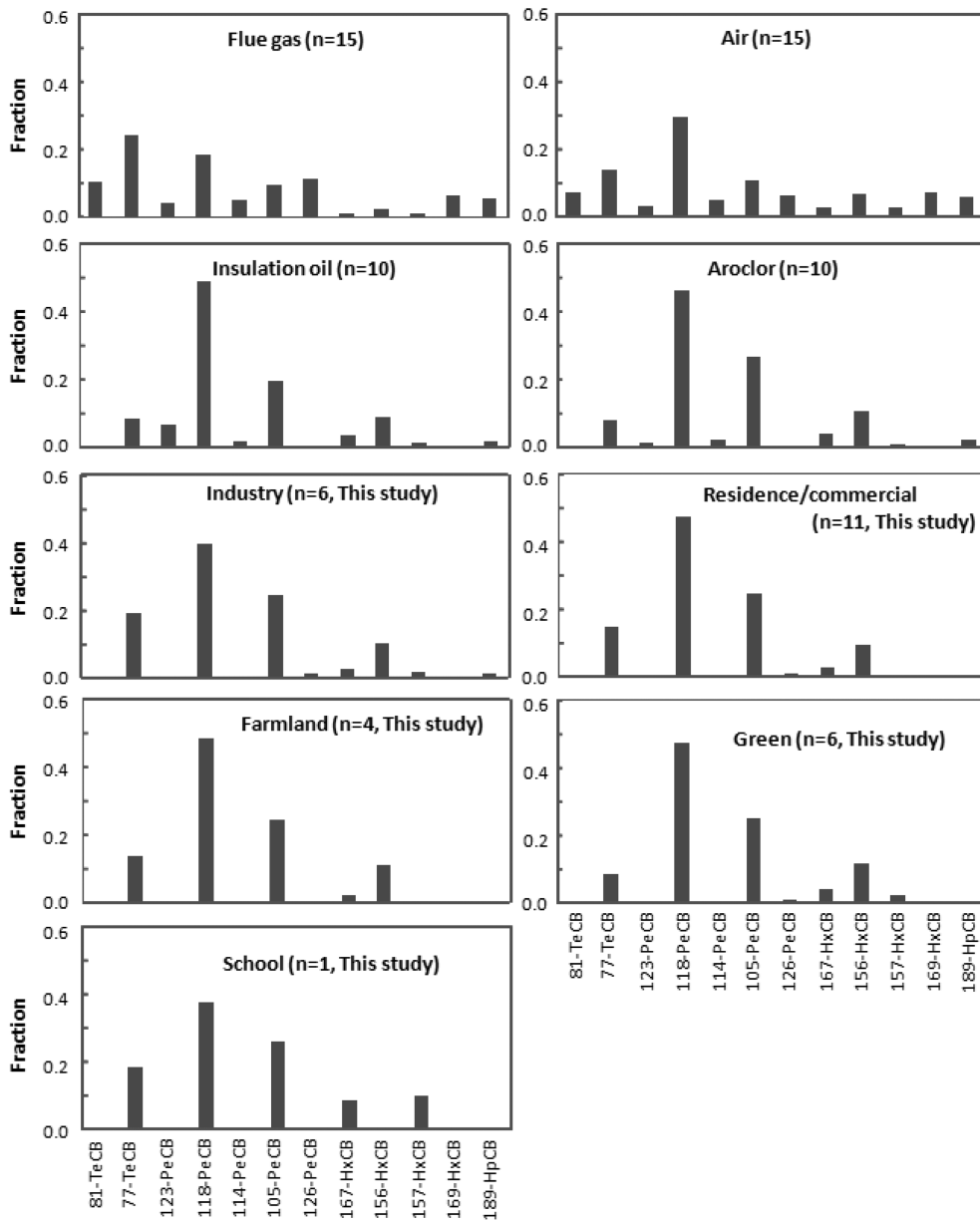


Fig. 5. 12 Congener profiles of DL-PCBs.

부분의 시료에서 126-PeCB와 169-HxCB가 검출 되지 않거나 매우 낮은 농도를 나타내어 소각로 배출가스에 의한 영향은 매우 미비한 것으로 판단된다.

**3.3. 통계적 해석을 이용한 오염특성 해석**

본 연구에서 채취·분석한 청주시 토양 중 DL-PCBs 로 인한 오염특성 해석을 위해 주성분분석(principal component analysis, PCA)를 수행하였다. 주성분분석은 SPSS 12.0을 이용하였으며, 입력변수는 채취된 28 지점 토양 중에서 검출된 이성질체수가 6개 이상인 시료만을 대상으로 하여 총 이성질체 농도를  $\sum$ DL-PCBs=1로 표준화 한 후 입력하였다.

주성분 분석의 결과 고유치가 1 이상(Eigenvalue : 1>)인 것만 추출하였으며(총 3개의 주성분) 상관행렬 분석과 무회전 방법을 이용하여 얻어진 첫 번째와 두 번째 주성분에 대한 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내

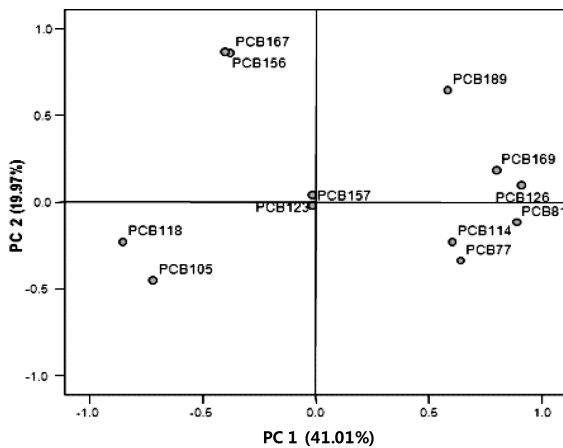


Fig. 6. Factor loading plot (PC 1 vs. PC 2) by a PCA.

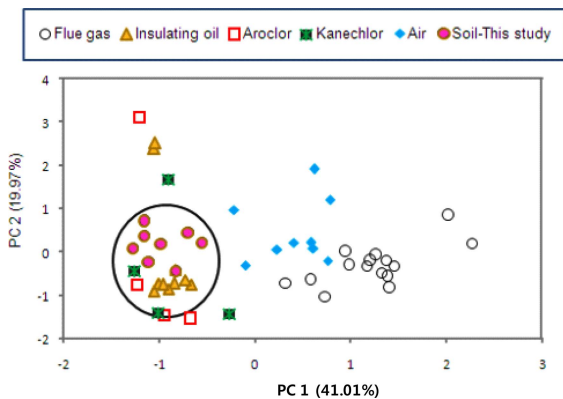


Fig. 7. Factor score plot (PC 1 vs. PC 2) by a PCA.

었다.

PCB 제품인 Aroclor와 Kanechlor 그리고 절연유는 주성분 1과 2에 의해 음의 상관성을 가지고 있는 것으로 나타났다. 본 연구의 토양시료는 모두 주성분 1의 음의 상관성과 주성분 2의 양과 음의 상관성을 나타내어 위의 Aroclor와 Kanechlor 및 절연유와 함께 하나의 그룹을 형성하였다. 소각로 배출가스의 경우 Fig. 6에서 보는 바와 같이 주성분 1은 DL-PCB 이성질체 중 81, 126, 169와 양의 방향으로 높은 상관관계를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구 대상 토양시료에서 검출된 DL-PCBs는 소각 등의 연소과정에 의한 영향은 받지 않은 것으로 판단된다.

이상의 결과를 토대로 볼 때, 청주시의 토양 중에서 검출된 DL-PCBs는 주로 과거에 제조되었거나 사용된 상업적 PCBs 제품에 의한 것으로 보인다.

**4. 결 론**

본 연구는 현재까지 국내에서 보고된 바가 없는 비교적 청정한 지역인 청주시를 대상으로 DL-PCBs 오염 특성을 알아보기 위해 토양시료를 채취·조사하였다. 청주시 토양 중에서 검출된 DL-PCBs 농도는 2005년~2007년에 환경부에서 수행한 내분비계장애물질 조사·연구사업의 결과와는 비슷하거나 낮은 수준을 나타내었으며, 외국의 자료와 비교한 결과 대부분의 경우 낮은 수준을 보였다. 청주시 토양 중 Co-PCBs의 오염특성을 해석하기 위해 이성질체 패턴 분석과 주성분분석을 실시한 결과 소각 등의 연소과정 보다는 과거에 제조되었거나 사용된 상업적 PCBs 제품에 의한 것으로 추정되었다.

**참고문헌**

1. 환경부, 제9차 내분비계장애물질 조사·연구사업 결과보고, 2008
2. 국립환경연구원, 내분비계장애물질 추정분석방법, 2002
3. 김경수, 김교근, “청주시 토양 중 다이옥신 농도 및 특성”, 토양환경공학회, 31권, 5호, 346-351, 2009
4. 김경수, 송병주, 김종국, “대기 시료 중 PCBs 전 이성질체 분석에 관한 연구”, 분석과학회지, 16(4), 309-319, 2003
5. 김경수, 김종국, 김경심, 송병주, 문성연, 박석운, “소각로 배가스 중 PCBs 전 이성질체 농도 및 분포특성에 관한 연구”, 한국분석과학회 춘계학술대회, 2003,

pp105

6. 김경수, 송병주, 김종국, 김교근, “한국과 일본의 환경 대기 중 폴리염화비페닐(PCB)의 농도수준 및 발생원 해석에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **2005**, 27(2), 170-176,
7. 박석운, 김경수, 김경수, “공단지역 주변 토양 중 PCBs 농도분포 및 발생원 추정에 관한 연구”, *대한환경공학회지*, **2007**, 29(5), 521-527
8. Martin Van den Berg, “The 2005 WHO re-evaluation of toxic equivalency factors for dioxin like-compounds implications for risk assessment and limitations of the concept”, *Toxicology Letters*, **2006**, Vol. 164, S55-S56,
9. M Van den Berg, L Birnbaum, A T Bosveld, B Brunström, P Cook, M Feeley, J P Giesy, A Hanberg, R Hasegawa, S W Kennedy, T Kubiak, J C Larsen, F X van Leeuwen, A K Liem, C Nolt, R E Peterson, L Poellinger, S Safe, D Schrenk, D Tillitt, M Tysklind, M Younes, F Waern, and T Zacharewski, “Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife”, *Environ. Health Perspec.* 106(12), **1998**, 775-792,
10. K. Kannan, Se Hun Yun, Arthur Ostaszewski, John M. McCabe, Deborah Mackenzie-Taylor, Allan B. Taylor, “Dioxin-like Toxicity in the Saginaw River Watershed: Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, Dibenzofurans, and biphenyls in sediments and Floodplain soil from the Saginaw and Shiawassee Rivers and Saginaw Bay, Michigan, USA”, *Arch Environ Contam Toxicol*, **1998**, 54, 9-19
11. S. Ohta, S. Kuriyama, O. Aozasa, T. Nakao, M. Tanahashi, H. Miyata, “Survey on Levels of PCDDs, PCDFs, and Non-Ortho Co-PCBs in Soil and Sediment from a High Cancer Area near a Batch-Type Municipal Solid Waste Incinerator in Japan”, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, 64, 630-637