한국환경분석학회지 제8권 (제3호) 137~142, 2005
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

포항과 부산 강서지역 퇴적물에 함유된 Polychlorinated Biphenyls의 분석

정기호† · 하혜숙 · 이은화 · 문지용
부산대학교 대학원 화학과

Analysis of Polychlorinated Biphenyls from Pohang and Gangseo, Busan Area

Gi Ho Jeong, Hye-Sook Ha, Eun-Hwa Lee, and Ji Yong Moon
Department of Chemistry, Graduate School, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

PCBs levels in the sediment collected from Po-hang and Gang-seo in Busan were determined. Quantification was performed by using Agilent 6890 gas chromatography equipped with a 5973 series mass selective detector. We used BP-MS for the calibration standard, MBP-CG for a surrogate and perylene-d12 for an internal standard. The total PCBs levels ranged from 2.9 to 35 ng/g. The highest level was obtained from the site P2 located inside the breakwater. Total PCBs and TOC contents did not show any correlation. This may imply that total PCBs in the sediments from these two area are not dependent only on TOC.

Key words : Polychlorinated biphenyls (PCBs), TOC, Sediment

1. 서 론

최근 인간을 포함한 생물의 생식기능에 이변을 일으키는 각종 내분비계 장애물질에 대한 관심이 증대되고 있다. 내분비계 장애물질은 생체 내 항상성 유지와 성장발육을 조절하는 호르몬의 생산, 분비, 운반, 대사, 반응체와의 결합 및 작용기작 등을 교란시키는 유해화학물질을 일컫는 용어이다.[1] 내분비계 장애물질은 호르몬의 작용을 억제 또는 강화시켜 극미량으로도 생체의 발육과 성장 및 각종 기능에 중대한 영향을 미치기 때문에 문제가 되고 있다.[2,3] 내분비계 장애 물질 중의 하나인 PCBs(polychlorinated biphenyls)는 19세기 Schmidt와 Schulz에 의해 처음 합성되어졌다.[4]

산업화가 한창 진행되던 70년대에 선진국에서 많이 사용되었던 PCBs는 대부분의 국가에서 사용이 금지되었음에도 불구하고 생태계에 널리 퍼져있다. 우리나라도 1979년 PCBs의 생산을 금지하였고 환경보전법에서 오염물질로 규정하고 있으나,[5] 아직도 환경 중에 널리 잔류되어 있다. 이것은 PCBs가 잔류성이 높고 분해되기 어려운 성질을 가지고 있기 때문이다.[6] PCBs는 물보다 밀도가 커서 토양, 호수 및 강의 침전 저니토에 축적되는 경향이 있고[2] 수계로부터 흡착 가능한 입자로 쉽게 이동이 가능하다.[7] 이런 이동은 옥탄올-물 분배계수, 온도, 물에 대한 용해도 등의 물리 · 화학적인 성질에 의존한다.[8] 흡착 또는 분배되는 PCBs의 양은 흡착제 역할을 하는 입자상의 유기물 함량, 표면적 그리고 표면의 성질과 상관 관계를 갖는다.[9] 이와 같이 저니토에 대한 PCBs의 분석은 수중의 PCBs의 농도를 예측하는 데 바탕이 된다.[10]

본 연구에서는 경북 포항시 근해와 호소퇴적물, 부산시 강서구 일대의 서낙동강 지류의 저니토에 잔류되어 있는 PCBs를 측정하였다.

†To whom correspondence should be addressed.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취 및 보관

퇴적물 시료는 2002년 5월에 포항 해양 퇴적물 P1~P4, 호소 퇴적물 P5(Fig. 1)와 같은 해 6월에 강서구 일대의 서낙동강 지류 G1~G4(Fig. 2)의 지점에서 그랩(grab) 시료 채취기를 사용하여 표면 퇴적물(0~10 cm)을 채취하였다. 포항 해양 퇴적물은 사질이 많았으며 P4지점 퇴적물은 검고 악취가 났다. 강서구 퇴적물은 모래보다는 입자가 작고 진흙보다는 입자가 큰 침니(silt)로 이루어져 있었다. 채취한 퇴적물은 폴리에틸렌 봉지에 담아 운반하였으며 건조시킨 퇴적물을

Fig. 1. Sampling sites in Po-hang area.

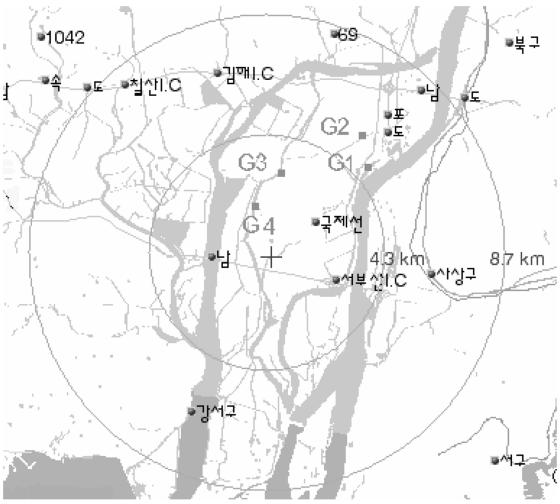

Fig. 2. Sampling sites in Gangseo-gu, Busan

막자사발을 이용하여 분쇄한 후 눈금 간격 1 mm인 체에 통과시켜 잘 혼합하였다. 광분해를 최소화하기 위해 갈색 유리병에 넣어 냉암소에 보관하였다.[11,12] 호기성 미생물에 의한 분해 및 화학적 산화 반응의 가능성을 최소화하기 위하여 시료를 공기에 노출되지 않도록 잘 밀폐시키고 headspace를 최소화시켜 보관하였다.[13]

2.2. 실험기구 및 시약

모든 유리기구는 세정제로 세척하고, 증류시킨 아세톤과 n-헥산으로 3회씩 세척하여 유기물을 제거하였다. 오염정도가 심한 유리기구들은 산, 염기 세척액에 넣어 오염물질을 제거한 후, 위 과정을 반복하였다. 추출기구로는 속슬레 추출장치를 사용하였고, 농축은 회전진공 증발기(Buchi R-114)와 초고순도 질소기체(99.999%)를 이용하였다. PCBs의 분석을 위해 사용한 표준물질은 62개 congener를 포함하고 있는 혼합 표준용액 BP-MS(Wellington Lab, Canada)를 사용하였다. 정량용 표준물질은 BP-MS를 n-헥산에 희석하여 1, 10, 20, 50, 100 ng/ml로 제조하였다. 정제용 내부표준물질은 MBP-CG(Wellington Lab, Canada)를 사용하였고, 실린지 첨가용 내부표준물은 perylene-d12(Aldrich, U.S.A)를 사용하였다. 추출용매로 사용되어진 n-헥산(Merck, Germany)은 미량 유기물 분석용, 아세톤(Merck, Germany)은 잔류농약 분석용 등급을 사용하였고, 수분제거는 130℃ 정도의 오븐에서 9시간 이상 건조시킨 무수황산나트륨(Yakuri, 1급)을 사용하였다. 방해물질을 제거하기 위해 황산(Matsunden Chemical Ltd.)을 사용하였고, 황을 제거하기 위해 구리 알갱이(-10+40 mesh, Aldrich)를 이용하였다. 실리카 겔(Wakogel S-1, Wako Pure Chemical Ltd.)은 130°C 오븐에서 9시간 이상 활성화시켜, 건조용기에서 식힌 후 사용하였다.

2.3. 시료의 전처리

추출관에 원통여과지를 넣고, 둥근 바닥 플라스크에 각각 100 ml의 아세톤과 n-헥산을 넣어 4시간 동안 세척한 후, 균질화 시킨 시료를 원통여과지에 넣고, 정제용 표준물질인 MBP-CG를 주입하였다. 아세톤과 n-헥산을 각각 150 ml씩 하여 60℃에서 16시간 동안 추출하였다. 추출액은 수분을 제거하기 위해 무수황산나트륨을 통과시켜 1 ml로 농축한 후, 용매교환을 위해 n-헥산 50 ml를 첨가하여 다시 1 ml로 농축하였다.

방해 유기물과 착색 물질의 제거를 위해 1 ml로 농

축된 시료에 1:1 황산 1 ml를 취해 넣고, 1분간 격렬하게 흔든 후, 층분리가 뚜렷해질 때까지 정치시킨다. 층분리가 되면 황산층을 제거하고, 다시 황산 1 ml를 넣어 헥산층이 색을 띠지 않을 때까지 반복하였다. 헥산층이 더 이상 색을 띠지 않으면, 이 헥산층을 깨끗한 바이알로 옮기고, 황산층만 남아 있는 바이알에 헥산 1 ml를 넣고 흔든 후, 층분리가 일어나면 헥산층을 앞의 헥산층과 합한다.

황을 제거하기 위해 사용한 구리 알갱이는 묽은 질산에 넣어 초음파로 세척한 후, 세정수로 남아 있는 산을 제거하고 아세톤으로 세척하고 질소 기체로 건조시켜 사용하였다. 황산처리를 한 시료에 구리 2 g을 넣고 1분 이상 흔들어, 침전물이 모두 가라앉을 때까지 기다린다. 이 과정이 끝나면 피펫으로 추출액을 빼내어 깨끗한 바이알에 옮기고 구리 입자가 더 이상 더러워지지 않을 때까지 반복하였다.

정제용 칼럼에 무수황산나트륨 1 g, 실리카 겔 2 g을 충전하고 그 위에 무수황산나트륨을 약 1 g을 충전하였다. 황산처리 및 구리 과정을 거친 후 농축한 액을 실리카 겔 컬럼에 옮겨 넣고, 헥산 250 ml를 매초 1 방울의 속도로 용출시켰다. 용출액은 회전 진공 증발기로 농축한 다음, 질소기체를 불어넣어 1 ml로 농축하여 GC-MS로 분석하였다.

2.4. GC-MS에 의한 분석

GC-MS(Agilent 6890 GC, 5973 MSD)를 이용한 선택이온검출법을 사용하였다. 분석에 이용한 컬럼은 HP-5MS(5% phenyl methyl siloxane, 30 m × 0.25 mm I.D × 0.25 μm)이고, 다른 GC-MS 작동 조건은 Table 1에 나타내었다.

정량은 일정량의 내부표준물질을 시료와 표준용액에 각각 첨가하여 구한 정제용 내부표준물질의 봉우리 세기에 대한 분석 화학종의 봉우리 세기의 비를 이용한 감도계수법(response factor, RF)을 이용하였다.

$$RF = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_{is}}$$

A_s = 표준물질 측정이온의 피이크 면적
A_{is} = 정제용내부표준물질 측정이온의 피이크 면적
C_{is} = 검량선 표준액 중의 정제용 내부표준물질의 양(ng)
C_s = 검량선 표준액 중의 표준물질의 양(ng)

시료 9개에 대하여 3회씩 측정하여 분석대상물질의 유무를 확인하고 존재하는 경우에만 정량하였다. 시료에 대한 분석대상물질의 정량이온과 확인이온의 피이크가 검량선에 등록된 머무름 시간의 ±5초 이내에 나타나고, 확인이온과 정량이온의 피이크 비가 검량선에 등록된 세기의 ±20% 이하인 경우에만 PCBs 농도를 계산하였다.

Table 1. GC-MS operating parameters for PCBs analysis

Gas Chroma-tography	Carrier gas : He at 40 cm/s Injection mode : Splitless Purge time : 1.5 min Injection volume : 2 μl Injection port temp : 250°C Oven Temp. program : 70°C(2 min) → 30°C/min - 170°C → 5°C/min - 300°C(10 min)
Mass Selective Detector	Ionization : electron ionization Ion source temp. : 220°C Ionization energy : 70 eV Detector mode : Selected Ion Monitoring(SIM)

$$\text{검출량(ng)} = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times RF}$$

A_s = 분석대상물질 측정이온의 피이크 면적
A_{is} = 정제용 내부표준물질 측정이온의 피이크 면적
C_{is} = 시료에 첨가한 정제용 내부표준물질의 양(ng)

위의 식에서 구한 검출량으로부터 시료에서의 PCBs의 최종농도를 다음과 같이 구하였다.

$$\text{시료 중 PCBs의 최종농도(ng/g)} = \frac{\text{검출량(ng)}}{\text{추출시료의 무게(g)}}$$

2.5. 총 유기탄소 분석

토양, 유기성 퇴적물, 폐기물 등에 존재하는 유기탄소를 측정하는 Walkley-Black의 습식 산화법을 이용하여 퇴적물에 잔류하는 PCBs의 농도와 매질의 유기물 함량과의 상관관계를 알아보았다[2].

시료 1 g을 250 ml 삼각플라스크에 넣고, 0.167 M 중크롬산칼륨 10 ml와 진한 황산 30 ml를 첨가하여 30초 동안 부드럽게 저어 혼합한 후, 열 발생으로 뜨거워진 플라스크를 30분 동안 정치시켜 냉각하였다. 85% 인산 10 ml와 플루오르화 나트륨 0.2 g을 첨가한 후 페로인 지시약을 적가하여 0.5 M Fe(II) 용액으로 적정하였다. 바탕용액에 대해서도 같은 방법으로 적정하

여 아래의 식을 이용하여 유기탄소의 퍼센트 함량을 계산하였다. Walkley-Black의 습식 산화방법에서 측정되는 유기탄소는 산화 가능한 유기탄소량(OXC)에 해당되기 때문에 총 유기 탄소량(TOC)으로 환산하였다.[14]

$$\%OXC = \frac{(B-S)\times(M\ of\ Fe^{2+})\times 100\times 12}{(W\times 4000)}$$

$$TOC = 1.23\ OXC + 0.35$$

B는 바탕 용액의 적정에 사용된 Fe(II) 용액의 부피(ml)이고 S는 시료의 적정에 사용된 Fe(II) 용액의 부피(ml)이다. W는 시료의 무게, 12/4000은 시료 1 g에 존재하는 탄소의 밀리당량이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCBs 분석

실험과정의 회수율을 측정하기 위해서 표준토양 SRM 1939a를 이용하여 시료와 동일한 실험방법으로 3회 반복 실험하였다. SRM 1939a에 포함되어 있는 congener 중 IUPAC No. 28, 52, 66, 153, 105, 187, 128, 156, 180, 170 등 10개의 congener에 대한 회수율은 75.0~130% 범위로 실험이 신뢰성을 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 3은 표준물에 대하여 GC-MS로 분석하여 얻은 크로마토그램이다. 표준물질 BP-MS를 5단계의 농도를 만들어, GC-MS를 이용하여 각 단계에 대해 62개의 congener를 모두 분석하였다. 그리고 congener별로 평균 RF, 표준편차(SD), 상대표준편차(RSD)를 구하고, 평균 RF값을 이용하여 정량하였다.

포항 시료(P1~P5)와 강서 시료(G1~G4)에 대한 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 시료 9개에 대한 총 PCBs 농도는 2.9 ng/g(P5)~35 ng/g(P2)의 범위로 나타났다. 포항의 시료채취 지점 주위는 포항제철 등의

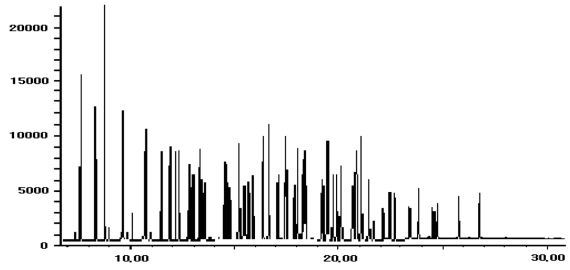

Fig. 3. Total ion chromatogram for BP-MS standard (100 ppb).

Table 2. Total PCBs concentrations of sediment

Site	Total Concentration (ng/g)	RSD(%)
P1	8.5	5.7
P2	35	9.0
P3	4.9	7.3
P4	3.5	7.1
P5	2.9	6.1
G1	3.3	6.0
G2	4.9	4.3
G3	6.7	3.7
G4	8.5	4.4

공장들이 밀집해 있었고, 강서 주위는 농경지들로 이루어져 있었다. 총 PCBs 농도가 가장 높게 나타난 P2 지점은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 방파제 안쪽으로 바닷물의 유 · 출입이 원활하게 이루어지지 못하여 주변의 산업시설에서 나오는 오염물질이 밖으로 빠져나가지 못하고 그대로 바다 밑에 퇴적되어 오염의 정도가 다른 지역보다 높게 나타난 것으로 사료된다. P2를 제외한 다른 지점의 총 PCBs 농도는 P1과 G4 지점이 8.5 ng/g, G3 지점이 6.7 ng/g, P3과 G2 지점이 4.9 ng/g, P4 지점이 3.5 ng/g, G1 지점이 3.3 ng/g 순으로 총 PCBs 농도는 거의 비슷하였다.

포항과 강서의 퇴적물 중 PCBs 농도는 같은 실험실에서 분석한 울산만 해양 퇴적물 중 PCBs[10] 농도보다 대체로 낮게 나타났으며, 일본 환경청의 PCBs에 대한 하상 제거 기준 1000 ng/g과 비교하면 훨씬 낮은 농도였다. 우리나라에서 퇴적물에 대한 기준은 아직 보고된 바 없으며, 토양에 대한 PCBs는 1996년 토양환경보전법에서 공장·산업지역에 대하여 우려기준 12 ppm, 대책기준 30 ppm으로 설정해 놓고 있다.

염소 원자가 4개 이하인 저염소 PCBs는 생체에 유입되었을 경우 대사가 쉽게 이루어지고, 담즙 및 기타 배설계로부터 배설되기 때문에 인체에 대한 영향이 그리 크지 않다. 그러나 5염화물 이상인 고염소 PCBs는 잘 분해되지 않고 축적되는 경향이 있기 때문에 주로 5염화물 이상인 고염소 PCBs가 인체에 영향을 줄 수 있을 것이다. Fig. 4와 5의 분포를 살펴보면 포항과 강서구 모두 치환된 염소 수 4개에서 7개 사이의 농도 분포가 상대적으로 높게 나타났다.

3.2. 총 유기 탄소 분석

흡착되는 PCBs의 양은 흡착제 역할을 하는 입자상

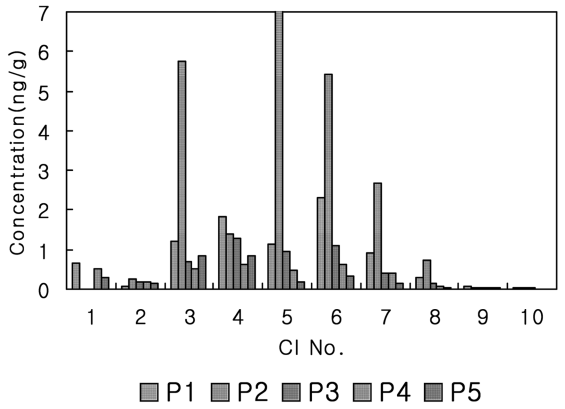

Fig. 4. PCBs concentrations by homolog in the sediment from Po-hang.

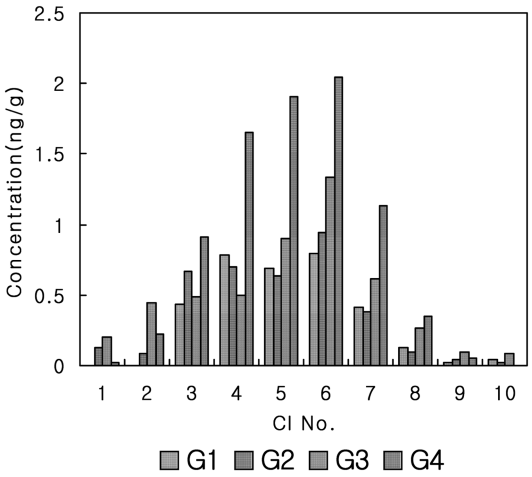

Fig. 5. PCBs concentrations by homolog in the sediment from Gangseou, Busan.

의 유기물 함량, 표면적, 표면의 성질과 상관관계가 있으므로 PCBs 분석시 총 유기탄소(TOC)의 함량도 함께 측정한다.

TOC의 함량은 G3 지점이 0.87%로 가장 낮게, G4 지점이 3.1%로 가장 높게 나타났고, 나머지 지점들은 비슷한 분포를 보였다. 포항 퇴적물은 유기물의 흡착이 어려운 사질이 다량 포함되어 있어 사질이 없는 강서구 퇴적물보다 TOC의 함량이 적게 나타난 것으로 사료된다. 일반적으로 PCBs의 농도와 TOC의 함량은 상관관계가 높은 것으로 나타나지만, 본 연구에서는 상관관계가 없는 것으로 나타났고, TOC의 함량에 대한 결과는 Table 3에 나타내었다. 총 PCBs의 농도는 유기물 함량뿐만 아니라 태양, 공기, 박테리아에 의한 분해로 달라질 수 있으므로, 본 연구에서는 유기물 함량이

Table 3. Total organic carbons in the sediment from Po-hang and Gangseo-gu, Busan

Sites	Average(%)		STD
	OXC	TOC	
P1	0.84	1.4	0.055
P2	0.93	1.5	0.070
P3	1.1	1.8	0.098
P4	0.52	1.0	0.15
P5	0.64	1.1	0.037
G1	1.1	1.7	0.018
G2	1.1	1.7	0.045
G3	0.42	0.87	0.035
G4	2.3	3.1	0.099

아닌 다른 요인의 작용에 의해 총 PCBs의 농도가 결정된 것으로 생각되어 진다.

4. 결 론

본 연구에서는 포항근해와 부산 강서 일대의 서낙동강 지류를 대상으로 퇴적물에 잔류되어 있는 PCBs를 분석하였다. 혼합 표준물질인 BP-MS에 들어있는 62개 congener의 농도에 근거하여 총 PCBs 농도, homolog 별 PCBs 농도를 분석하였다. 그리고 퇴적물에 흡착되는 PCBs의 양과 유기물 함량과의 상관관계를 조사하기 위해 습식 산화법을 이용하여 총 유기탄소를 측정하였다.

포항 5개 지점과 강서구 4개 지점에서 총 PCBs의 농도를 구한 결과 2.9~35 ng/g의 범위로 나타났다. 포항 시료채취지점 주변에는 포항제철을 비롯한 산업시설들이 많이 있고, 총 PCBs의 농도가 가장 높게 나타난 P2 지점은 방파제 안쪽으로 바닷물의 유·출입이 다른 지점보다 적은 곳으로 나타났다. 주변이 농경지들로 이루어져 있는 강서구의 총 PCBs의 농도는 포항에서 P2 지점을 제외한 나머지 지역과 비슷한 분포를 보였다. 치환된 염소 수에 따른 분포는 4염화물과 7염화물 사이의 분포가 비교적 높게 나타났다. 총 PCBs의 농도와 총 유기 탄소(TOC)의 상관관계를 살펴본 결과, 상관관계에 유의성이 없는 것으로 나타났으므로 총 PCBs의 농도는 다른 요인에 의해서 결정된 것으로 보여진다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 2년과제 연구비의 지원에 의한 것이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Illinoise EPA, *Chemical Regulation Reporter*, Vol. 20, 47.
2. Birnbaum L. S. *Environ. Health Pears*., **1994**, 102(8), 676-679.
3. Morse D. C., Wehler E. K., Qesseling W., Koeman J. H., and Brouwer A. *Toxi. Appl. Phrma*, **1996**, 136(2), 269-279.
4. L. B. Donna and J. M. Ralph, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 237-245.
5. 토양환경보전법 시행령규칙 제14조(1996. 01. 04개정).
6. Robbat. A, Xyrafas. G., and Marshall. D., *Anal. Chem*. **1988**, 60, 982-985.
7. Burgess, R., Mckinney, R., and Brown, W., *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 2556-2566.
8. Bergen, B. J., Nelson, W. G., and Pruell, R. J., *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, 27, 938-942.
9. Bonifazi, *Chromatographia*, **1997**, 44, 595-600.
10. Joo, Y. J., Gu, M. E., Kwak, D. H., Kim, H. J., and Jeong, G. H., *Organohalogen Compounds*, **1998**, 39, 271-275.
11. P. K. Feeman, and R. Srinivasa, *J. Am. chem. Soc.*, **1986**, 108, 5531.
12. J. Hawari, J. Tronczynski, A. Demeter, and R. Samson, *Chemosphere*, **1991**, 22, 189.
13. H. K. Lawrence, "*Principles of environmental Sampling*", 2nd ed., **1996**, ACS Professional Reference Book, U.S.A., 99.
14. Sanchez-Monedero, M. A., A. Roig, C. Martinez-Pardo, J. Cegarra and C. Paredes, *Bioresource Technology*, **1996**, 57, 291-295.