

## 토지 이용형태별 잔류성유기오염물질의 오염특성

이민진 · 김경수\* · 윤정기 · 김태승 · 김종국<sup>†,\*\*</sup>

국립환경과학원 토양지하수연구과 · \*청주대학교 환경조경토목공학부 · \*\*전북대학교 화학물질안전관리연구센터

(2009년 2월 3일 접수, 2009년 3월 27일 채택)

### Characteristics of Contamination for Persistent Organic Pollutants in Soil by Land Use

Min-Jin Lee · Kyoung-Soo Kim\* · Jeong-Ki Yoon · Tae-Seung Kim · Jong-Guk Kim<sup>†,\*\*</sup>

Soil and Groudwater Division, National Institute of Environmental Research

\*Division of Environmental, Landscape Architecture & Civil Engineering, Cheongju University

\*\*Center for Chemical Safety Management, Chonbuk National University

**ABSTRACT** : This study was performed to investigate levels of POPs in soil by land use and identify congener profiles of PCBs, PCDD/Fs in soil in Korea. Heptachlor, Aldrin, Endrin, Mirex, Toxaphene were not found in all areas. The concentrations of Dieldrin, Chlordane,  $\Sigma$ DDT, HCB in soil samples were in ranged from N.D. to 12.08  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , from N.D. to 16.08  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , from N.D. to 38.19  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and from N.D. to 1.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . In case of PCBs, concentration were in ranged from N.D. to 172.12  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and PCBs contaminated area was higher than other areas. The concentrations of PCDD/Fs were in ranged from 0 to 6.68 pg I-TEQ/g. In addition, the  $\Sigma$ PCDFs concentration in the industry area soil was higher than  $\Sigma$ PCDDs.

**Key Words** : Soil, PCDD/Fs, PCBs, OCPs, Land Use

**요약** : 본 연구에서는 토양 중 POPs 오염수준을 토지이용형태별로 구분·조사하여 오염특성을 규명하고 효율적인 토양 중 POPs 오염물질 관리방안 마련에 필요한 자료를 제공하였다. 농약류 중 Heptachlor, Aldrin, Endrin, Mirex, Toxaphene이 모든 지역에서 검출되지 않았고 Dieldrin은 N.D.-12.08  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , Chlordane은 N.D.-16.08  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $\Sigma$ DDT는 N.D.-38.19  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , HCB는 N.D.-1.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위를 나타냈다. PCBs는 N.D.-172.12  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 범위로 절연유오염지역이 높게 나타났으며, PCDD/Fs는 N.D.-6.68 pg I-TEQ/g으로공단지역이 비교적 높게 나타났다.

**주제어** : 토양, 다이옥신, 피시비, 농약류, 토지이용

### 1. 서론

화학물질은 인간의 건강을 위협하고 생태계 내 생물체에 강한 독성을 나타내는 등 환경에 다양한 영향을 미친다. 이러한 환경오염이 전 세계적인 문제로 인식되면서 국제연합환경계획(UNEP, United Nations Environment Programme)이나 경제개발협력기구(OECD, Organization for Economic Co-operation and Development) 등에서 유해화학 환경오염물질의 안전관리를 위한 활발한 국제적인 논의가 진행 중이다. 스톡홀름협약(Stockholm convention on POPs)에서는 잔류성유기오염물질(POPs, Persistent Organic Pollutants) 12종을 규제물질로 규정하고, 국제적 규모의 모니터링(GMP: Global Monitoring Program) 및 관리방안을 모색하고 있다.<sup>1,2)</sup> 이와 관련하여 국내에서는 POPs의 배출을 규제하고 환경기준 등을 설정하는 「잔류성유기오염물질 관리법」을 법률 제8292호(2007.01.26)로 제정(2008.01.28 시

행)하였다.

대부분의 POPs은 장거리 이동성 때문에 그들이 사용되어진 곳뿐만 아니라 전 세계의 환경과 인간, 야생동물에게 피해를 입히며, 장기간 잔류하고 생물체에 축적되기 쉬운 특성을 갖고 있어 생태계 내 먹이사슬을 통해 생물농축되고 최종적으로 인체의 발암 등 내분비계 교란을 일으키는 내분비계장애물질(EDCs, Endocrine disrupter compounds)로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 스톡홀름협약에서는 12종의 잔류성유기오염물질을 발생과 사용특성에 따라 크게 유기염소계농약류(OCPs, Organic Chloride Pesticides), 산업용화학물질 그리고 부산물로 구분된다. 유기염소계 농약류로는 알드린(Aldrin), 클로르단(Chlordane), DDT, 디엘드린(Dieldrin), 엔드린(Endrin), 헵타클로로(Heptachlor), 미렉스(Mirex), 톡사펜(Toxaphene), HCB (Hexachlorobenzene)로 9종이며, 산업용화학물질로는 PCBs (Polychlorinated Biphenyls)가 있고, 부산물은 다이옥신 및 퓨란(PCDD/Fs), PCBs와 HCB가 있다.<sup>2)</sup>

잔류성유기오염물질은 토양에 잔류하는 화학물질로서 지속적으로 토양 환경에 영향을 미치고 있기 때문에 조사가 필요하다. 이때 토양 중 오염물질 농도가 낮아서 분석되지

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: kjongguk@chonbuk.ac.kr

Tel: 063-270-2448

Fax: 063-270-2449

않거나 또는 소량으로 인체의 건강 및 동식물의 생육에 장애를 초래하지 않는 농도일 경우에는 토양오염으로 인식이 되지 않는 반면, 오염물질이 토양에 축적되어 인체의 건강 및 동식물의 생육에 지장을 초래할 가능성이 있는 농도보다 높을 경우에는 토양오염으로 인식이 되므로 토양 오염의 수준에 따라 토양을 관리해야 한다. 토양의 오염 수준을 결정하는 절대적인 수치는 아니지만 토양의 오염 수준은 토지 이용 용도에 따라 다르게 나타날 수 있기 때문에 실제 토지 이용별로 오염수준을 파악하여 효율적인 관리방안을 마련하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 토양환경보전법<sup>4)</sup>상 가지역(「지적법」에 의한 지목이 전, 답, 과수원, 목장용지, 임야, 학교용지, 하천, 수도용지, 공원, 체육용지, 유원지, 종교용지 및 사적지)과 나지역(「지적법」에 의한 지목이 공장용지, 도로, 철도용지 및 잡종지)을 기본으로 POPs에 오염되었을 확률이 높은 공단지역, 절연유 오염우려지역, 농경지 등을 대상으로 POPs오염수준을 조사하여, 오염특성을 규명하고 효율적인 토양 중 POPs 오염물질 관리방안 마련에 필요한 자료를 제공하였다. 우리나라 토양 중 POPs 오염도를 알아보기 위하여 토양환경보전법상의 가, 나지역 및 공단지역, 농경지, 절연유 오염 우려지역을 대상으로 총 50개 지점을 선정하여 조사함으로써 현재 토양 중 POPs의 오염수준을 파악하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 시료채취

우리나라 도시의 규모를 구분하여 대도시 서울과 소규모 도시 전주를 시료채취 대상 도시로 선정하여 토양환경보전법 상 가지역, 나지역으로 구분하여 채취하였다. 또한 가지역과 나지역에 속하나 토지 이용 특성이 뚜렷한 공단지역과 농경지를 따로 구분하였고 추가로 절연유변압기 관련 업체주변을 선정하여 PCBs의 오염 수준을 파악하고자 하였다. 총 50지점에 대해 POPs 12개 물질의 오염원을 고려하여 선택적으로 분석하였다. 시료채취 지점을 Fig. 1에 나타내었다.

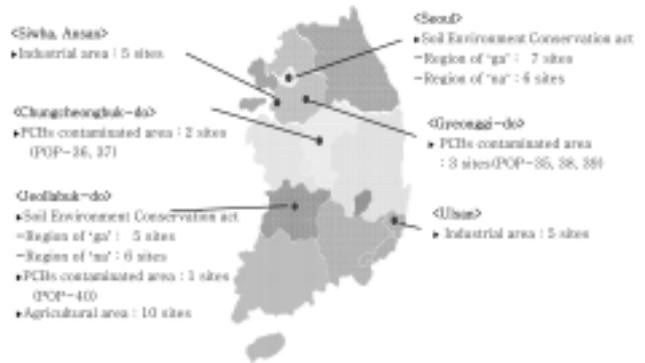


Fig. 1. Soil sampling sites.

시료채취는 기본적으로 표층으로부터 5 cm까지의 부분을 채취하였다. 채취된 토양은 갈색광구병에 담아 덩어리를 잘게 부수고 먼지가 들어가지 않도록 하여 OCPs와 PCDD/DFs, HCB는 잔류성유기오염물질공정시험방법<sup>5)</sup>에 따라 행하였으며, PCBs는 내분비계장애물질측정분석방법<sup>6)</sup>에 근거하여 분석하였다.

### 2.2. 분석방법

#### 2.2.1. OCPs

습윤토양에 정제용 내부표준물질 pyrene-d10 주입 후 초음파로 추출하였다. 추출액을 원심분리하여 5% 염화나트륨 수용액 250 mL과 n-헥산 50 mL를 넣고 진탕 추출한 다음 약 1 mL로 농축하여 플로리실컬럼을 실시하였다. 용출용매는 10% 디클로로메탄 : n-헥산으로 용출시켜 회수하였다. 농축 후 실린지첨가용 표준물질 Phenanthrene-d10을 주입한 후 GC/MS로 분석을 수행하였다. GC/MS의 분석조건을 Table 1에 나타내었다. 가스크로마토그래피/질량분석계(GC/MS)에 의한 분석은 각 동족체의 2개 이온을 선택이온검출법(SIM)으로 검출하고, 그 선택이온의 면적비를 검사하여 OCPs인 것을 확인한 다음 가스크로마토그램의 피크 면적으로부터 내부표준법으로 정량하였다.

#### 2.2.2. PCBs

PCBs 전이성체 분석은 톨루엔으로 16시간 이상 속살렛 후

Table 1. GC/MS conditions for determination of OCPs

Parameter		OCPs (except Toxaphene)	Toxaphene
GC	Instrument	Agilent 6890N	
	Injector type	Splitless	
	Injector Temp.	200 °C	280 °C
	Carrier gas	He(1 mL/min)	He(1 mL/min)
	Temp. Program	60 °C(0.5 min)→20 °C/min→140 °C→11 °C/min→280 °C(23 min)	100 °C(2 min.)→15 °C/min→160 °C→5 °C/min→270 °C(5 min)
	Column	DB-5MS(J&W), 30m×0.25mm ID×0.25µm	
MS	Instrument	HP 5973N	
	Ionization type	EI	NCI
	Ionization Voltage	70eV	38eV

**Table 2.** GC/MS and GC/ECD conditions for determination of PCBs

Parameter	Unintentional PCBs
Instrument	Agilent 6890N / Agilent 5973N
Injector type	Splitless
Injector volume	2 µL
Injector Temp.	280 °C
Detector Temp.	320 °C
Carrier gas	He(1 mL/min)
Temp. Program	70 °C(4min)→5 °C/min→300 °C(5min)
Column	DB-5MS(J&W), 30 m×0.25 mm ID×0.25 µm

출하여 추출된 용매는 n-헥산으로 용매전환을 완전히 한 후 황산처리를 실시하였으며 정제용 내부표준물질 및 시린지 첨가용 내부표준물질을 주입하였다. 다이옥신과 동일하게 다층컬럼을 실시하고 알루미늄 컬럼에서 25% 디클로로메탄 : n-헥산(v/v)으로 PCBs를 회수하였다. 최종농축액은 GC/MS를 이용하여 SIM 모드로 검출하고 내부표준법으로 정량하였다. 기기분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

2.2.3. PCDD/Fs 및 HCB

토양 중 PCDD/Fs와 HCB의 분석을 위해 각각 정제용 내부표준물질인 wellington社의 EPA1613 LCS와 13C-Labelled STD HCB을 주입하고 속슬렛으로 추출하여 황산처리를 거쳐 약 1 mL까지 농축하였다. 다층실리카컬럼으로 정제하고 알루미늄 컬럼으로 HCB와 PCDD/Fs를 분획하였다. HCB는 2% 디클로로메탄: n-헥산(v/v)으로 회수하였으며, PCDD/Fs는 50% 디클로로메탄: n-헥산(v/v)을 사용하여 회수하였다. 각각을 농축한 후 시린지 첨가용 표준물질을 주입하여 최종 농축액은 HRGC/HRMS로 분해능 10,000이상에서 SIM 모드로 검출하고 동위원소희석법과 내부표준법을 동시에 사용하여 분석을 행하였다. Table 3에 HRGC/HRMS 분석조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 중 POPs 오염수준

본 연구에서 분석한 토지 이용 별 POPs의 농도는 Table 4에 나타내었다. 본 연구에서는 토지 이용에 따라 POPs의 오염수준이 다르게 나타날 것으로 예상하여 50개 시료에 대해 선택적으로 분석하였다. PCBs 이성체는 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) number로 표현하였고 PCDD/Fs의 TEQ농도는 WHO-TEFs (World Health Organization Toxic Equivalent Factors, 1998)를 사용하여 계산하였다.<sup>7)</sup>

3.1.1 토양 중 OCPs 농도

OCPs는 국내에서 1970년대부터 사용 또는 제조가 금지되거나 미등록된 물질들로 규제 이전에 유통되었던 양이상당하더라도 반감기가 2.7일~15년으로 비교적 잔류성이 낮을 것으로 예상하였다.<sup>8~10)</sup> 2006년 환경부 보고서<sup>9)</sup>에 따르면 HCB, DDT를 제외한 OCPs의 국내 잔류량은 감소하는 것으로 나타났다. 본 연구에서도 Heptachlor, Aldrin, Endrin, Mirex, Toxaphene을 포함하는 OCPs은 토양 시료에서 모두 검출되지 않았다. Dieldrin은 가지역 한 곳에서 12.08 µg/kg의 농도를 나타내었고 Chlordane은 농경지에서 평균농도가 1.60 µg/kg으로 검출되었다. ΣDDT(ΣDDT = DDT+DDD+DDE)는 나지역에서 평균농도 1.71 µg/kg, 농경지에서 평균농도 1.65 µg/kg농도로 검출되었다. ΣDDT에 대해서는 국내에서도 많은 조사가 이루어졌는데 국립환경과학원에서 실시한 내분비계장애물질조사사업<sup>11)</sup>에 따르면 평균농도가 1.175 µg/kg로 본 연구와 비슷한 수준을 보였다.

DDT는 호기성 조건에서 DDE로, 혐기성 조건에서는 DDD로 분해가 되는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> p,p'-DDE/p,p'-DDT의 비율은 DDT의 시간적 유입을 해석하는데 사용할 수 있으며, 비율이 낮을수록 최근에 DDT가 토양으로 유입되었을 가능성이 높음을 시사한다. 과거에 수행된 DDT연구

**Table 3.** HRGC/HRMS conditions for determination of PCDD/Fs and HCB

Parameter		PCDD/Fs	HCB	
HR GC	Instrument	Agilent 6890N		
	Injection type	Splitless		
	Injection Temp.	270 °C		
	Carrier gas	He		
	Temp. program	120 °C(1 min)→20 °C/min→220 °C(20 min)→5 °C/min→300 °C(8 min)	75 °C(1 min)→20 °C/min→200 °C→5 °C/min→280 °C(6.75 min)	
	Column	DB-5MS, 60 m×0.32 mm ID×0.25 µm	DB-5MS, 60 m×0.32 mm ID×0.25 µm	
HR MS	Instrument	Thermo Finnigan MAT-95XP		
	Ionization type	EI, 36 eV		
	Ionization condition	Trap Current 380 µA		
	Ionization Temp.	270 °C	260 °C	
	Resolution	>10,000 (5% Valley)		

Table 4. Concentration of POPs in soils

(unit :  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Compounds	Region of "Ga" (n=12)	Region of "Na" (n=12)	Industrial Complex area (n=10)	Agricultural area (n=10)	PCBs contaminated area (n=6)
Heptachlor	N.D	N.D	NM	N.D	NM
Aldrin	N.D	N.D	NM	N.D	NM
$\Sigma$ Chlordane	N.D	N.D	NM	N.D ~ 16.08 (1.597)	NM
Dieldrin	N.D ~ 12.08 (3.020)	N.D	NM	N.D	NM
Endrin	N.D	N.D	NM	N.D	NM
$\Sigma$ DDT	N.D ~ 38.19 (3.472)	N.D ~ 16.27 (2.430)	NM	N.D ~ 20.85 (2.415)	NM
Mirex	N.D	N.D	NM	N.D	NM
Toxaphene	N.D	N.D	NM	N.D	NM
HCB	N.D ~ 0.194 (0.031)	N.D ~ 0.498 (0.128)	N.D ~ 1.324 (0.399)	N.D ~ 0.548 (0.225)	NM
$\Sigma$ PCBs	N.D ~ 6.603 (0.364)	N.D ~ 11.379 (2.809)	N.D ~ 96.056 (17.576)	N.D	N.D ~ 172.116 (92.781)
$\Sigma$ PCDD/Fs (pgI-TEQ/g)	N.D ~ 3.379 (0.359)	N.D ~ 0.5 (0.081)	1.126 ~ 15.619 (4.081)	N.D ~ 0.525 (0.178)	NM

NM : not measured

N.D : not detected

자료에 보면 DDT의 사용이 15~20년간 금지되었을 경우 p,p'-DDE/p,p'-DDT의 비율이 20:1을 초과하여 나타난다고 보고하고 있고 또 다른 연구에서는 p,p'-DDE : p,p'-DDT  $\geq$  3 : 1일 경우 DDT의 사용이 과거에 이루어졌음을 나타낸다고 보고하고 있다.<sup>13,14)</sup> 또한 일반적으로 technical DDT는 75%가 p,p'-DDT, 15%가 o,p'-DDT, 5%가 p,p'-DDE 그리고 5% 이하로 그 외의 DDT 대사산물이 차지하고 있다.<sup>15)</sup> 따라서 p,p'-DDE/p,p'-DDT의 비율이 작을수록 최근에 배출되어 침적되거나 technical DDTs의 유입이 있었음을 나타낸다.<sup>16)</sup> 본 연구에서 p,p'-DDE/p,p'-DDT의 비율은 0.15~2.74의 범위(평균값은 0.67)로 p,p'-DDE/p,p'-DDT의 비율이 낮은 것으로 보아 최근에 DDT의 유입이 있었음을 예

상할 수 있었다.

HCB의 평균 농도는 공단지역이 0.399  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 농경지가 0.225  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 나 지역 0.128  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 가 지역 0.031  $\mu\text{g}/\text{kg}$  순으로 농도값을 나타내었다. 국내외 HCB의 농도를 본 연구 결과와 비교하여 Fig 2에 나타내었다. 환경부에서 실시한 내분비계장애물질조사사업(1-7차)에서 조사한 HCB의 범위는 N.D.~20.37  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 토지 이용 별로 평균 농도를 살펴보면 가지역: N.D., 나지역: 0.17  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 공단지역 0.76  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 농경지 0.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 본 연구와 유사하게 나타났다. 비 오염지역인 남극(평균: 0.11  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )보다는 높게 검출되었으나 전 세계적인 HCB 배경농도(평균: 0.68  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )와 비교하여 낮은 수준으로 나타났다.

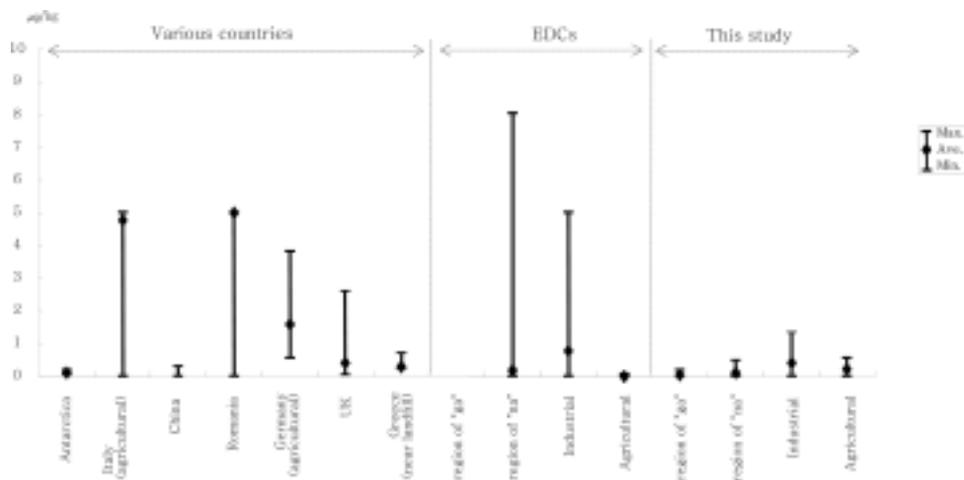


Fig. 2. HCB concentration in soil of various countries.

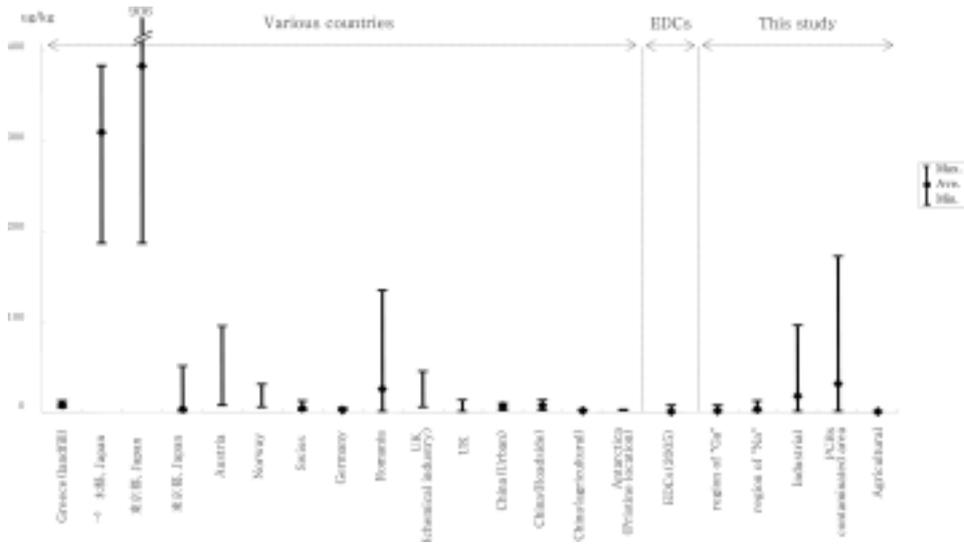


Fig. 3. PCBs concentration in soil of various countries.

3.1.2. 토양 중 PCBs 농도

PCBs의 평균 농도는 절연유 오염우려지역 평균이 30.927  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 가장 높은 농도를 나타내었으며, 공단지역이 17.576  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 나 지역 2.809  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 가 지역이 0.634  $\mu\text{g}/\text{kg}$  순으로 나타났다. 농경지 6지점에서는 모두 불검출로 나타났다. 내분비계장애물질조사사업<sup>11)</sup>에 의해 조사된 토양 환경보전법상 가지역, 나지역, 공단지역, 농경지의 평균은 0.071, 0.266, 0.391, 0.106  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 보고되었는데, 본 연구보다 불검출된 시료수가 많고 공단지역의 경우도 본 연구에 비해 일반적인 공단지역이었기 때문에 본 연구의 농도범위에 비해 다소 낮은 범위로 검출된 것으로 사료된다. 한편, 국외의 농도<sup>17-19)</sup>와 본 연구 결과 중 가지역, 나지역, 농경지는 영국(0.2~12.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), 스위스(0.9~12.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), 중국(0.5~13.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )의 일반토양과 유사한 수준으로 나타났으며, 스웨덴의 토양 중 PCBs 기준치(주요주의지역: 0.02 mg/kg, 주요지하수보호: 4 mg/kg, 기타: 7 mg/kg)보다

훨씬 낮게 검출되었다. 그러나 절연유 오염지역과 공단지역은 스웨덴의 주요주의지역의 기준을 넘는 수치로 나타났다. 우리나라의 기준치(토양오염우려기준 나지역: 12 mg/kg, 토양오염대책기준 나지역: 30 mg/kg)보다 높게 검출되지 않았으나 일본의 토양오염에 관한 환경기준에 따르면 토양 중 PCBs는 존재하지 않아야 한다고 보고 있다.

3.1.3. 토양 중 PCDD/Fs 농도

다이옥신 평균 농도는 토양환경보전법상 가지역, 나지역, 공단지역, 농경지가 각각 0.359 pg I-TEQ/g, 0.081 pg I-TEQ/g, 4.081 pg I-TEQ/g, 0.178 pg I-TEQ/g 범위로 나타났다. 내분비계장애물질조사연구결과에 따르면 토양환경보전법상 가지역, 나지역, 공단지역, 농경지의 평균은 0.026, 2.214, 0.448, 1.465 pg-TEQ/g으로 갑자기 농도가 높아지는 몇몇 곳을 제외하고 본 연구와 큰 차이를 보이지 않았다. 국외에서는 일반적으로 오염 되지 않은 지역의 토양 중

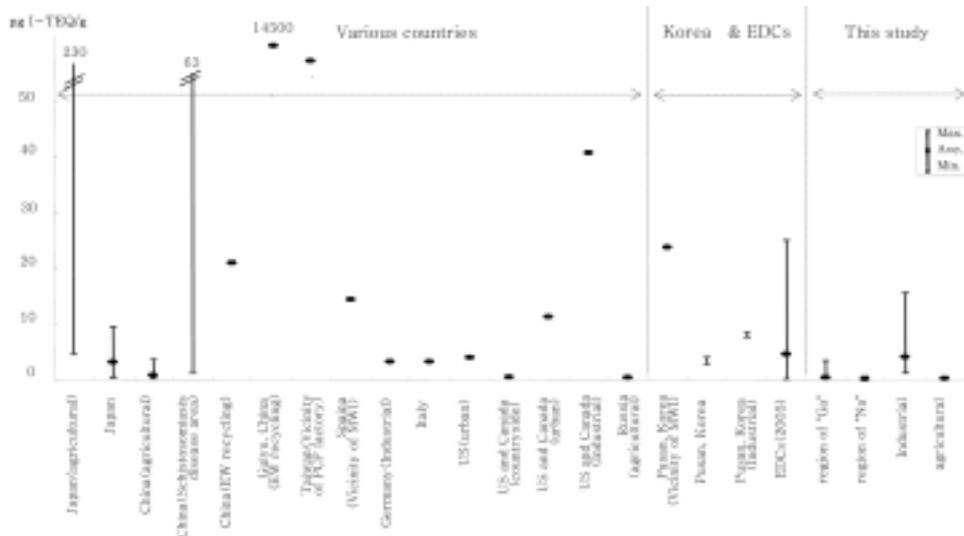


Fig. 4. PCDD/Fs concentration in soil of various countries.

PCDD/Fs의 농도는 농촌지역의 농도로 1~5 pg I-TEQ/g으로 보고, 가장 오염이 심한 지역에서 PCDD/Fs의 최대 농도는 3720 pg I-TEQ/g으로 보고하고 있다.<sup>20)</sup> 본 연구에서 조사된 PCDD/Fs의 농도는 오염되지 않았다고 생각되는 농촌지역의 농도와 유사한 수준이었다. 외국의 토양 중 다이옥신 농도에 대한 가이드라인<sup>19)</sup>에 적용시켜 보면 일본(1,000 pg I-TEQ/g dry), 미국(주거지 : 1,000 pg I-TEQ/g dry), 독일(시가지 : 1,000 pg I-TEQ/g dry, 농경지 : 5~40 pg I-TEQ/g dry)의 가이드라인보다 훨씬 낮은 농도로 검출 되었으나 공단지역의 경우 스웨덴(주택, 공원, 농업용지 : 10 pg I-TEQ/g dry)과 캐나다(잠정기준 : 10 pg I-TEQ/g dry)의 가이드라인을 상회하였다.

### 3.2. PCBs 및 PCDD/F오염특성

#### 3.2.1. PCBs

본 연구의 토양 중 PCBs의 동족체 별 농도분포를 Fig. 5에 나타내었다. 김 등<sup>20)</sup>에 의하면 대기시료의 경우 일반적으로 저염소치환체(1~4CB)의 비율이 고염소치환체(5~10CB)의 비율보다 상대적으로 높게 나타나는 것으로 보고된 바가 있다. 본 연구에서도 토양환경보전법상 가지역, 나지역의 경우는 저염소치환체(2~4CB)의 비율이 고염소치환체의 비율보다 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 공단지역과 절연유 오염지역은 고염소치환체(5~8CB)의 비율이 6CB의 경우 22~39%, 7CB는 29~41%, 8CB는 11~23%로 높게 나타났다. 이는 Kanechlor 600 (6CB: 39%, 7CB: 37%, 8CB: 12%)의 주요 동족체 비율과 유사하여 PCBs 제조물질에 의한 오염의 영향을 받은 것으로 사료되었다.

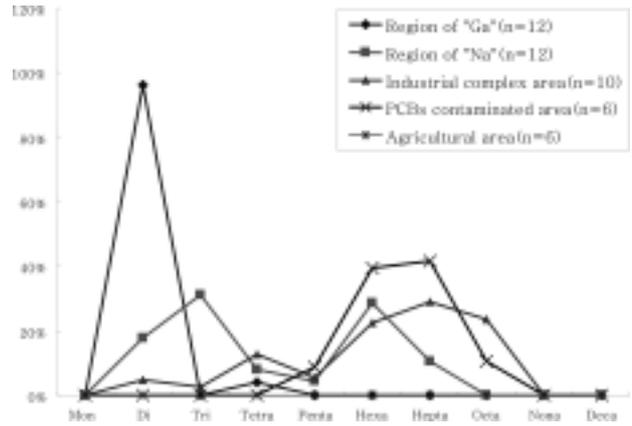


Fig. 5. Homologue distribution of PCBs in soil samples.

PCBs는 발생원으로부터 배출되어 환경매질에 이르기까지 매우 다양하고 복잡한 거동과정을 거치게 된다. 이때 각 발생원들과 각 매질 별 이성질체 분포패턴을 비교하는 것은 PCBs 환경 중 거동과 발생원 해석을 위한 중요한 수단이 될 수 있다. 본 연구에서는 PCBs의 농도가 상대적으로 높게 나타난 절연유 오염지역의 시료들에 대해 이성질체 분포 패턴을 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 패턴이 다른 시료와 다르게 나타난 POP-31의 경우 PCB# 118, 120/85, 130, 181, 129, 141, 149/139, 154, 172/192, 183, 185, 193 등의 농도가 상대적으로 높았다. 이들 이성질체들은 배가스 시료(PCB#38, 44/57, 77/81, 107/108, 126, 129, 128, 157, 169, 171, 172/192, 170, 189, 203/196, 194, 206 etc.)와 Kanechlor 500&600에서 많은 비율을 차지하고 있는 이성질체들이었다. 다른 절연유오염지

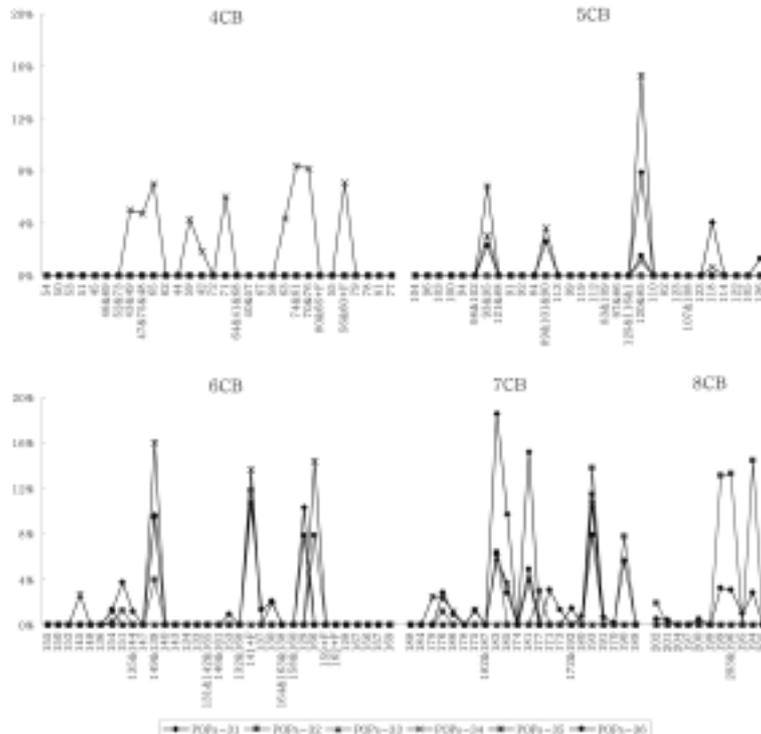


Fig. 6. Isomer distribution of PCBs in soil samples.

역의 시료들은 PCB#13, 193, 141, 149/139, 129, 183, 190, 181, 151, 93/95, 89/101/90, 199, 185 등의 농도가 상대적으로 높게 나타났는데 이는 Kim<sup>21)</sup> 등이 KC500&600의 특징이성질체(representative isomer)로 제시한 이성질체(PCB# 93/95, 89/101/90, 99, 110, 118/106, 136, 151, 149/139, 153, 132/168, 141, 164/163/138, 182/187, 180)들과 유사한 것으로 나타났다.

### 3.4. PCDD/Fs

본 연구의 토지 이용에 따른 토양 중 17개의 2,3,7,8-치환이성질체의 분포비율과 발생원으로써 농약류(PCP, CNP)와 대기 중 PCDD/Fs가 토양으로 침착되기 때문에 자동차 배기가스(Gasoline, Diesel), 국내 소각시설 배출가스를 다이옥신 발생원으로 사용하여 Fig. 7에 나타내었다. 가지역은 2,3,4,7,8-PeCDF가 43%, 2,3,4,6,7,8-HxCDF가 11%, OCDD가 12%로 높게 나타났고 나지역과 농경지는 2,3,4,6,7,8-HxCDF가 32~44%, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD가 18~26%, OCDD가 18~26%로 나타났다. 대부분 OCDD가 높게 분포하고 있는데 이는 일반적으로 OCDD는 증기압이 낮고 물에 대한 용해성과 생물학적 분해성이 낮아 토양이나 저질 중에 가장 우세하게 나타나는 것으로 보고되고 있다.<sup>22,23)</sup>

이러한 분포특성은 다이옥신 발생원에 의해 영향을 받지 않는 청정지역의 토양에서 나타나는 특징적인 패턴으로 보고되는데 본 연구에서도 농도가 낮게 검출된 가지역, 나지역, 농경지는 특정한 다이옥신 발생원에 의해 영향을 받지 않는 지역으로 기존의 연구결과와 유사하게 나타났다. 다른 배출원과 특별한 상관관계를 나타내지는 않았다. 공단지역은 2,3,4,7,8-PeCDF가 40%, 1,2,3,6,7,8-HxCDF가 12%를 차지하여 대부분 저염화 PCDF가 높게 나타남을 알 수 있었다. 저염화 PCDD/F의 경우 휘발성이 크고 Koa값이 적어 각종 환경매체에 침착되었다가 재휘발되기 쉽지만 고염화 PCDD/Fs는 휘발성이 적고 Koa값이 커서 상대적으로 재휘발되기 어렵다.<sup>24,25)</sup> 그렇기 때문에 발생원으로부터 거리가 멀수록 발생원에 비해 저염화 PCDD/Fs의 농도분율은 줄어들고 고염화 PCDD/Fs의 농도분율은 높아지게 된다. 본 연구에서도 배출가스와 비교하여 PCDD/Fs 배출시설에 근접한 공단지역의 토양은 저염화 PCDD/Fs가 높게 나타났다.

그러나 다이옥신에는 210개의 많은 이성질체가 존재하므로 단지 17개 이성질체의 분포 비교를 통해 오염원을 추정하는 데에는 많은 한계점을 가지고 있다. 또한 실제 토양을 채취한 지점에서의 profile이 아니기 때문에 정확

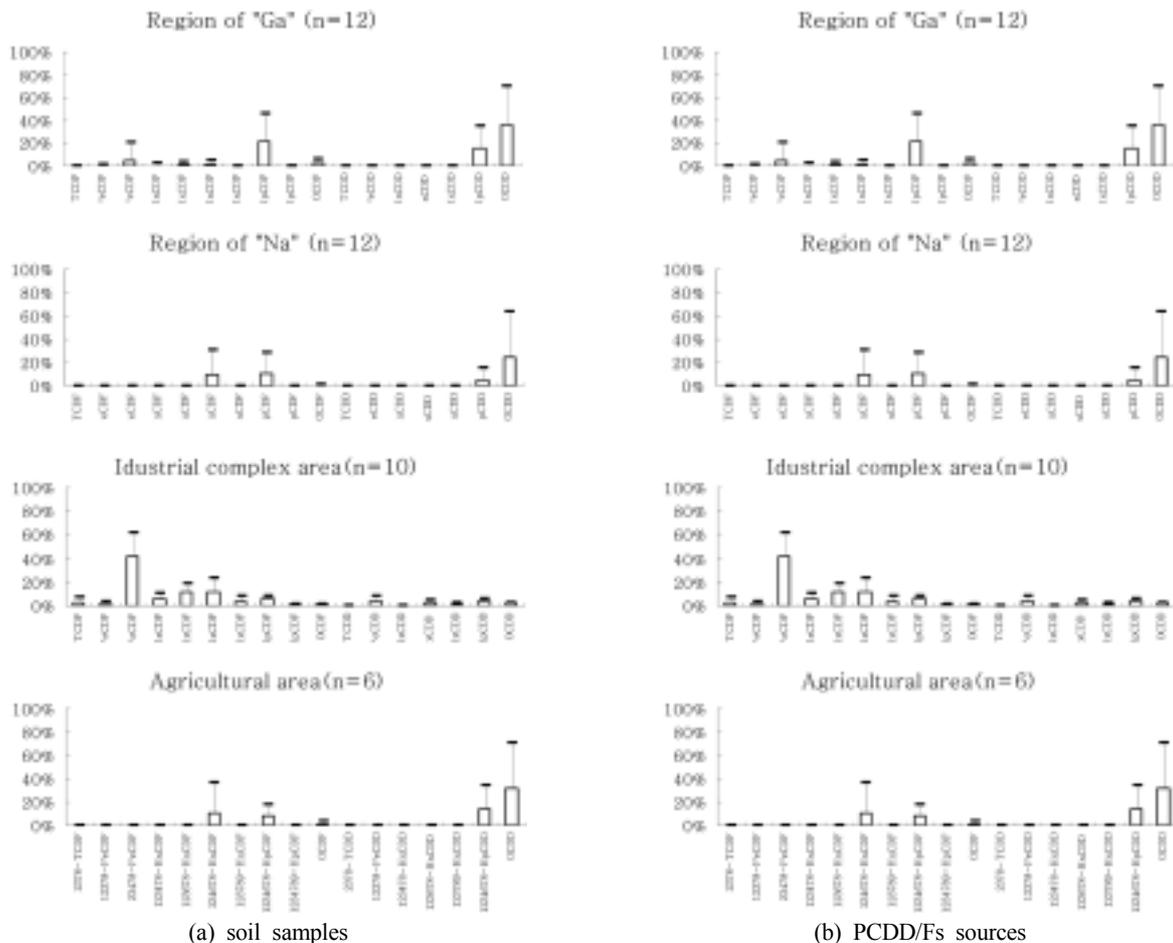


Fig. 7. Congener composition(%) of PCDD/Fs in soil, flue gases, impurities in pesticides (PCP, CNP) and vehicle (gasoline, diesel).

한 정량적인 의미가 포함되지 않았음을 간과해서는 안 된다. 본 연구 결과 다이옥신 농도가 높게 나타난 공단지역의 경우 보다 많은 이성질체 분석과 토양시료와 대기시료를 동시에 채취하여 발생원들과 토양시료와의 정량적인 관계를 좀 더 명확하게 알아야 할 필요가 있다.

#### 4. 결론

우리나라의 토지 이용에 따른 잔류성유기오염물질의 농도분포를 파악하고 이성질체분포를 알아보기 위하여 서울과 전주와 그 외 절연유오염지역과 공단지역의 토양을 중심으로 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 대부분의 유기염소농약류(Heptachlor, Aldrin, Endrin, Mirex, Toxaphene)는 본 연구의 토양시료에서는 검출되지 않았다. Dieldrin은 가지역 한 곳에서 12.08 µg/kg, Chlordane은 농경지에서 평균농도가 1.60 µg/kg으로 검출되었다. ΣDDT는 나지역에서 평균농도 1.71 µg/kg, 농경지에서 평균농도 1.65 µg/kg농도로 검출되었다.

2) 비의도적 PCBs의 평균 농도는 절연유 오염우려지역 >공단지역>나지역>가지역>농경지(30.927>17.576>2.809>0.634 µg/kg>N.D)순으로 나타났다. 절연유 오염지역의 PCBs 동족체 패턴은 대부분 5CB~8CB 사이의 비율이 높게 나타났으며, 동족체 내 이성질체의 패턴은 오염원이 될 수 있는 배출원 중 제품(KC500&600)과 유사한 패턴을 보이고 있었다.

3) PCDD/Fs 평균 농도는 공단지역>가지역>농경지>나지역(4.081>0.359>0.178>0.081 pg I-TEQ/g)순으로 나타났다. 가지역, 나지역, 농경지는 발생원과 특별한 상관관계가 나타나지 않았고, 공단지역의 경우 실제 발생원의 profile이 아니기 때문에 명확한 정량적인 의미가 포함되지는 않았지만 국내의 소각시설의 배출가스의 영향을 받은 것으로 추정된다.

#### 참고문헌

1. 최중우, "환경 중 잔류성유기오염물질의 측정 및 분석-POPs 공정시험방법," 한국환경농학회 추계워크샵 자료집, 15~27(2008).
2. Secretariat of the Stockholm Convention, "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants," (2001).
3. 박정규, 이희선, "잔류성유기오염물질의 관리현황과 대응방향-부산물을 중심으로," 한국환경정책평가연구원, (2000).
4. 환경부, "토양환경보전법령집," (2007).
5. 국립환경과학원, "잔류성유기오염물질공정시험방법," (2007).
6. 국립환경과학원, "내분비계장애물질 측정분석방법," (2002).
7. Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A. T., Brunstrim, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J. P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S. W., Kubiak, T., Larsen,

- J. C., Van Leeuwen, FXR., Liem, AKD., Nolt, C., Peterson, R. E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., Zaczarewski, T., "Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs, for humans and wildlife. Environ," *Health Perspect.*, **106**, 775~792(1998).
8. 식품의약품안전청, "식품의 농약 잔류허용기준," (2005).
9. 환경부, "스톡홀름협약 국가이행계획서 작성을 위한 전략 마련 연구," (2007).
10. 농업과학기술원, "농약의 사용현황과 안전성," (1996).
11. 환경부, 국립환경과학원, "내분비계장애물질조사연구 결과," 1999~2005.
12. Athanasios, K. and Constantini, S., "Persistent organic pollutants in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal," *Water Res.*, **38**, 2685~2698(2004).
13. Elliott, J. E., Martin, P. A., Arnold, T. W., Sinclair, P. H., "Organochlorines and reproductive success of birds in orchard and non-orchard areas of central British Columbia, Canada, 1990~91," *Archives of Environ. Contam. Toxicol.*, **26**, 435~443(1994).
14. Strandberg, B., Bandh, C., Van Bavel, B., Bergqvist, P. A., Bromand, D., Naf, C., Pettersen, H., Rappe, C., "Concentrations, biomagnification and spatial variation of organochlorine compounds in a pelagic food web in the northern part of the Baltic Sea," *The Science of the Total Environ.*, **217**, 143~154(1998).
15. Yang, R. Q., Jiang, G. B., Zhou, Q. F., Yuan, C. G., Shi, J. B., "Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (HCH and DDT) in sediments collected from East China Sea," *Environ. Inter.*, **31**, 799~804(2005).
16. Bommanna, G. L. and Kannan, K., "Global organochlorine contamination trends: an overview," *Ambio.*, **23**(3), 187~191(1994).
17. Schmid, P., Erika, G., Markus, Z., Bucheli Thomas, D., Andre, D., "Correlation of PCDD/F and PCB concentrations in soil samples from the Swiss soil monitoring network (NABO) to specific parameters of the observation sites," *Chemosphere*, **58**, 227~234(2005).
18. Liu, G. Y., Chen, Z. S., Shi, Y. H., Wang, G. Y., Li, W., Li, G. Q., "The levels and compositions of PCBs in Beijing soil," *Acta. Sci. Circumst.*, **26**, 2013~2017(2006).
19. 환경부, "토지 이용 용도별 토양오염기준 및 복원기준 마련을 위한 연구," (2003).
20. 김경수, 송병주, 박석운, 김종국, "공단지역 대기 중 PCBs의 오염농도 및 발생원 추정," *대한환경공학회지*, **27**(4), 385~389(2005).
21. Kim, K. S., Hirai, Y., Kato, M., Urano, K., Masunaga, S., "Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor)," *Che-*

- mosphere*, **55**(4), 539~553(2004).
22. Wilson, S. C., Duarte-davidson, R., Jones, K. C., "Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils: 1. The potential for downward movement to groundwaters," *The Science of the Total Environ.*, **185**, 59~70(1996).
  23. 오정은, "배출원 주위 대기/토양에서의 다이옥신 분포와 거동 연구," 포항공과 대학교 박사학위논문(2001).
  24. Hassanin, A., Lee, R. G. M., Steinnes, E., Jones, K. C., "PCDD/Fs in Norwegian and UK soils: implications for sources and environmental cycling," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(13), 4784~4792(2005).
  25. Bacci, E., Cerejeira, M. J., Gaqqi, C., Chemello, G., Calamari, D., Viqhi, M., "Chlorinated dioxins : volatilization from soils and bioconcentration in leaves," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **48**(3), 401~408(1992).