

## 지역별 소나무잎과 토양에 침착된 PCBs 농도 비교

천 만 영\*, 김 태 욱

한경대학교 환경공학과

### Comparison of Regional Differences of PCBs Concentration Using Pine Needles and Soil

Man-Young Chun\* and Taewook Kim

Department of Environmental Engineering, Hankyong National University

#### ABSTRACT

This study was conducted to measure the concentration of PCBs in pine needles and soil in urban (Seoul, many artificial sources of PCBs), semi-rural (Anseong, small town located below Seoul in wind direction) and rural areas (Jincheon, rarely artificial sources of PCBs) in which the artificial production amount of PCBs are different.

The total PCBs concentrations in pine needles, which did not show big difference in three sampling sites, were 107.5 pg/g (urban), 94.8 pg/g (semi-rural) and 78.8 pg/g (rural) respectively. The low chlorinated PCBs were major component in pine needles and the PCBs congener concentration profile of each sampling area were similar each other, and the octanol-air partitioning coefficient,  $K_{oa}$ , highly correlated with the PCBs concentrations in pine needles. The total PCBs concentrations in soil which did show big difference in three sampling sites, were 830.0 pg/g (urban), 314.1 pg/g (semi-rural) and 136.5 pg/g (rural) respectively. The high chlorinated PCBs were major component in soil and the PCBs congener concentration profile of each sampling area were similar each other. There was no similarity between the PCBs concentration of pine needles and those of soil at each site, because of the different mechanism of deposition and volatilization processes of PCBs.

The total PCBs concentrations of 2009 became 12.9 times lower than those of 2001. The reduce rate of PCB 28 was the greatest.

**Key words** : PCBs, pine needles, soil, reduce rate of PCBs

#### 서 론

PCBs (polychlorinated biphenyls, 이하 PCBs)는 내산성, 내알칼리성, 내가수분해성과 뛰어난 절연성 및 열적 안정성 때문에 1929년 공업적인 생산이

시작된 이래 전세계적으로 약 200만톤 이상이 생산되어 변압기, 축전기, 냉매, 열매체 및 페인트, 잉크, 농약, 복사용지 제조 등에 사용되었다. 그러나 PCBs가 내분비계 장애물질로 알려지면서 1970년대 초반부터는 전세계적으로 생산과 사용이 금지되었지만 지금도 농약, 페인트, 화공약품 제조 시 부산물로 생성될 뿐만 아니라 폐수처리, 폐기물 소각 및 열공정 시 발생되어 환경 중으로 방출되고 있다(1차 발생원)(Tanabe, 1988; Voogt and Brinkman,

\* To whom correspondence should be addressed.  
Tel: +82-31-670-5172, Fax: +82-31-672-6073  
E-mail: mychun@hknu.ac.kr

1989; Erickson, 1992).

PCBs, 다이옥신/퓨란(PCDD/Fs), 유기염소계 살충제(OCPs) 및 다환방향족 탄화수소(PAHs) 같은 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, 이하 POPs)은 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds: 이하 SOCs)로 대기 중에서는 가스상과 입자상으로 존재한다(Yeo *et al.*, 2002a, b, 2003b). 만약 대기 중의 POPs 농도가 높거나 기온이 낮을 때는 대기에서 토양, 나뭇잎 및 수계로 POPs가 침착되고 반대로 대기 중에서 POPs 농도가 낮거나 기온이 높으면 토양, 나뭇잎 및 수계에서 대기로 휘발된다(2차 발생원)(김태욱 등, 2001; 여현구 등, 2002; Yeo *et al.*, 2002a, b, 2003b; Gouin *et al.*, 2004).

POP는 친유성(lipophilicity)이므로 대기 중 POP는 나뭇잎 상피(cuticle)에 존재하는 왁스(wax)나 토양 중에 존재하는 유기물에 침착된다(천만영, 1998, 2005a, b; Gouin *et al.*, 2004). 그러므로 나뭇잎과 토양은 대기 중의 POPs 농도를 측정하기 위한 passive sampler로 사용이 가능하며, 그 중에서도 소나무잎은 세계의 많은 지역에서 자생하고 있어 시료의 채취가 용이하고, 다른 수종보다 잎의 상피에 왁스가 많아서 친유성인 POPs의 침착이 쉽다. 또 상록수로서 겨울에도 시료채취가 가능하므로 나뭇잎 중에서도 passive sampler로 가장 많이 이용되고 있다(천만영, 1998, 2005a, b; 유시균, 1999). 토양 또한 언제, 어디에서나 시료채취가 가능하고 유기물 함량이 많아 대기 중 POPs가 누적 침착되므로 passive sampler로의 사용이 가능하다(천만영, 2009). 대기 중 POPs가 소나무잎에 침착될 때에 가스상 POPs는 누적침착이 일어나지만 입자상은 거의 누적침착이 일어나지 않는다. 그러므로 소나무잎을 대기 중 POPs의 passive sampler로 사용할 경우에는 어린 소나무잎을 사용하여 단기간에 대기 중 POPs 농도를 측정하는 것이 좋다. 그러나 토양 중에는 대기 중 가스상 POPs와 입자상 POPs 모두가 누적 침착되므로 장기간에 대기 중 POPs를 모니터링 할 경우에는 토양을 passive sampler로 이용하는 것이 더 좋다. 그러나 소나무잎이나 토양 등 passive sampler는 대기 중 POPs의 침적기간, 침적량 및 분해량 등을 정확하게 계산하기는 어려워 대기 중 POPs의 정량적인 농도를 계산하기 보다는 각 지역의 농도를 단순 비교하는 경우에만 제한적

으로 사용이 가능하다(천만영, 2005b, 2009).

이 번 연구는 선행연구를 통하여 확인된 소나무잎과 토양의 passive sampler의 기능을 이용하여 도시지역(urban), 준도시지역(semi-rural) 및 시골지역(rural)의 소나무잎과 토양에 침착된 PCBs 농도를 분석하여 세 지역의 PCBs 농도변화의 특성과 2001년 자료와 비교분석하여 환경 중에서 PCBs 농도의 감소율을 알아보았다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료채취

소나무잎과 토양 시료는 인위적 PCBs 발생원이 많은 도시지역(인구 1,060만인 서울시 광진구 소재 건국대학교내), 인위적 발생원이 도시지역보다는 적고 시골지역보다는 많은 준도시지역(인구 약 16만인 안성시내에 위치한 한경대학교내) 및 인위적 발생원이 거의 없는 시골지역(충북 진천군 백곡면으로 안성시내에서 약 15km 떨어져 민가가 거의 없는 수도권 배경지역)에서 채취하였다. 시료채취 장소는 선행연구를 통하여 비교적 지역적인 특성을 잘 나타내는 것으로 확인된 지점을 선정하여 시료를 채취하였다(Yeo *et al.*, 2002a, 2003a). 시료채취장소를 Fig. 1에 나타내었는데 바람장미도를 이용하여 확인한 결과 서울의 주풍은 북서풍으로 준도시지역과 시골지역은 도시지역의 풍하지역이었다(환경부 대기환경연보, 2008).

소나무잎은 1년생을 채취하였는데, 시료는 통풍이 잘되는 반경 5m 이내에서 자라는 동일 수종의 5그루의 소나무(*Pinus koraiensis*)에서, 모든 방향에서 자라는 소나무잎을 골고루 채취하였고, 강우 시 지표면에서 튀어 오르는 토양의 영향을 배제하기 위하여 지상 1.5~1.8m에서 자라는 소나무잎만 채취하였다. 채취한 시료는 알루미늄 호일에 싸서 PE 지퍼백에 넣어 밀봉한 후 아이스박스(ice box)에 담아 실험실로 운반하였으며, 분석 시까지 -20°C 냉동고에 보관하였다. 토양시료는 소나무잎을 채취한 곳에서 동시에 채취하였고, 지표 5cm 이내의 깊이에서 약 20지점을 선정하여 골고루 채취하였다. 채취한 시료는 현장에서 체는 약 1mm의 스테인레스체로 쳐서 굵은 토양입자, 식물뿌리와 잎 등 이물질 제거한 다음 유리병에 넣어 알루미늄 호일로 밀봉하

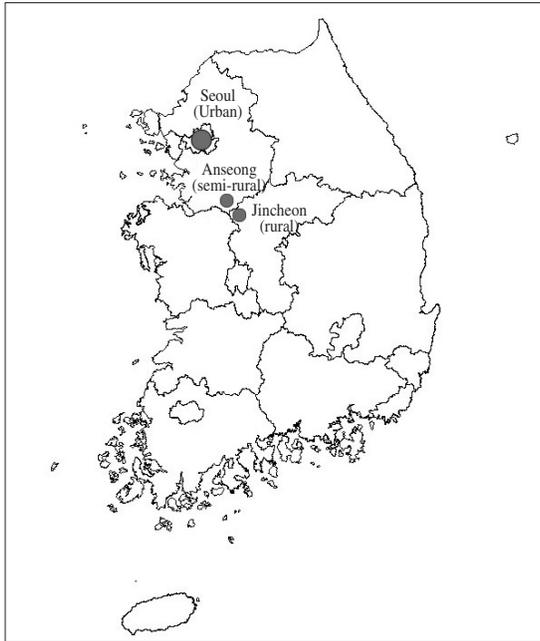


Fig. 1. Location of PCBs sampling site.

고 아이스박스에 담아 실험실로 운반하였으며, 분석 시까지  $-20^{\circ}\text{C}$  냉동고에 보관하였다.

## 2. 시 약

실험에 사용된 크로마토그래피용 실리카겔 ( $\text{SiO}_2$ , 70~230 mesh ASTM, Merck)과 수분제거용으로 사용된 입자상 무수황산나트륨 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Duksan Pure Chemical Co., Korea)은  $130^{\circ}\text{C}$  오븐에 넣어 놓고 필요할 때마다 꺼내어 실온에서 냉방한 후 사용하였다. 방해물질 분리에 사용된 GPC (gel-permeation chromatography) 칼럼에는 bio-beads (S-X3, 40~80  $\mu\text{m}$ , BIO-RAD, Hercules, CA, USA)를 사용하였고, 황산은 유해금속촉정용 (Matsuneon Chemicals Ltd., Osaka, Japan)을 사용하였다.

Calibration standard용 PCBs 표준용액은 Wellington Laboratories Inc. (Guelph, ON, Canada)에서 구매한 PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180 mixture (P48-M-CS5)를 사용하였다. 정제용 내부표준물질 (internal surrogate standard)은 Wellington Laboratories Inc.의  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180 mixture (P48-M-ES)를 사용하였고, 첨가용 내부표준물질 (recov-

ery surrogate standard)는 4,4-dibromo-octafluoro-biphenyl (Supelco, Bellefonte, PA, USA)를 사용하였다. 또 모든 초자기구는 초순수로 세척하여 건조시킨 후 acetone, n-hexane 및 dichloromethane (DCM)으로 각각 3회 세척한 다음 사용하였다. 용매인 DCM, acetone 및 n-hexane은 HPLC grade (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA)를 사용하였으며 n-hexane은 초자기구로 증류하여 사용하였다. 알루미늄 호일은 n-hexane과 DCM으로 세척한 다음 사용하였다.

## 3. 추출 및 건조

소나무잎 약 100 g을 1,000 mL 유리병에 넣고 정제용 내부표준물질 일정량을 주입한 다음 n-hexane : acetone (4 : 1) 혼합용매 900 mL로 초음파 추출기에서 1시간 추출하였다. 추출액을 둥근 플라스크로 옮기고 다시 n-hexane : acetone (4 : 1) 900 mL로 1시간 더 추출한 다음 추출액을 합하여 시료로 사용하였다. 토양시료는 습시료 약 100 g과 무수황산나트륨 약 50 g을 비이커에 넣고 정제용 내부표준물질을 주입하여 완전히 혼합한 다음 glass thimble에 넣고 n-hexane : acetone (4 : 1) 400 mL로 속슬렛 추출장치에서 약 24시간 추출하였다. 소나무잎과 토양 시료 중 수분의 양은 시료 약 10 g을  $95^{\circ}\text{C}$  오븐에서 약 24시간 건조시킨 후 전후 무게 차이로 구하였다.

## 4. 정 제

PCBs에 대한 전처리 및 분석법은 기존문헌(김태욱 등, 2001)에 기술되어 있으나 간략하게 정리하면 아래와 같다.

### 1) Acidic silica column

시료에서 추출한 PCBs 추출액을 회전증발 농축기에서 약 2~3 mL까지 농축한 다음 시료 중 불순물은 acidic silica column으로 정제하였다. 정제에 사용된 column은 내경 20 mm, 길이 300 mm인 glass column에 밑에서부터 acidic silica (30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 20 g, neutral silica 10 g, 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  약 5 g을 차례로 넣고 n-hexane 300 mL로 column을 세척한 다음 시료 주입 후 n-hexane 300 mL로 용출하여 시료 중 방해물질을 제거하였다.

## 2) GPC column

Acidic silica column만으로는 시료에 포함되어 있는 방해물질이 충분히 제거되지 않으므로 내경 20 mm, 길이 220 mm 유리관에 Bio-beads 12 g을 충전시킨 GPC column으로 다시 시료를 정제하였다. GPC Column을 n-hexane : DCM (1 : 1) 혼합용매 약 100 mL로 세척하고, acidic silica column으로 용출한 용매를 회전증발 농축기에서 약 1 mL까지 농축한 다음 GPC column에 주입하고 n-hexane : DCM (1 : 1) 혼합용매 90 mL로 용출시켰다. 용출액의 처음 34 mL에는 방해물질이 포함되어 있으므로 버리고 나머지 56 mL는 PCBs 분획으로 분석에 이용하였다.

## 5. 분석

GPC column으로 용출한 PCBs 분획을 회전증발 농축기에서 약 1~2 mL까지 농축한 다음 10 mL vial에 정량적으로 옮기고 첨가용 내부표준물질 (recovery surrogate standard)과 keeper로서 n-nonane을 가한 후 가열판 위에서 질소로 천천히 약 50 µL까지 농축하여 GC-MSD로 분석하였는데, Table 1에 PCBs 분석조건을 나타내었다. 정량에 포함시킨 PCBs congener는 피크 크기가 커서 정량이 가능했던 28, 52, 101, 138, 153, 180 등 6종류이다. 모든 통계분석은 SPSS 2000 (SPSS for windows 10.0)를 이

**Table 1.** GC/MSD operating parameters for PCBs analysis

GC	HP 6890
Detector	HP Mass Selective Detector 5973
Column	HP-5MS capillary column (5% diphenyl & 95% dimethylpolysiloxane) length 30 m × 0.25 mm, film thickness 0.25 µm
Inlet	Splitless
Aux temp.	300°C
Injection volume	1 µL
Temp. program	150°C for 2 min. 30°C/min. to 170°C 4°C/min. to 200°C for 13 min. 4°C/min. to 268°C 70°C/min. to 320°C for 4.09 min.
Carrier gas	He (99.9999%)
Total run time	45 min.

용하여 계산하였다.

## 6. QA/QC

PCBs의 정량 시 크로마토그램의 높이가 노이즈의 3배 이상인 것만 정량에 포함시켰으며, 정제용 내부표준물질로 사용된 6종의 <sup>13</sup>C<sub>12</sub> PCBs를 이용하여 총 5회 모든 전처리 과정에 대한 회수율을 평가한 결과 회수율은 81.2~110.5%였으며 분자량이 작을수록 회수율은 낮았다(김태욱 등, 2001). 시료마다 두 개 (duplicate)의 부시료를 만들어 분석하였는데, 두 부시료 간 변이계수 (variance)는 0.0~25.0%였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 지역별 소나무잎 중 PCBs 농도

Fig. 2는 도시지역(서울), 준도시지역(경기 안성) 및 시골지역(충북 천천)에서 채취한 소나무잎 중 PCBs 농도를 나타낸 것이다. 도시지역, 준도시지역 및 시골지역의 총 PCBs 농도는 각각 107.3, 94.8 및 78.8 (pg/g dry)로 도시지역 > 준도시지역 > 시골지역 순으로 농도가 높았으나 지역별 농도차는 크지 않았다 (ANOVA p value=0.0002). 또 소나무잎에 침착된 PCBs의 congener별 농도를 보면 세 지역 모두 PCB 28이 검출되지 않은 것을 제외하면 저염소화 PCBs일수록 농도가 높은 경향을 보였고, 각 PCBs congener의 농도 profile도 매우 유사한 경향을 보였다.

현재 PCBs가 공업적으로 생산되거나 사용되는 것은 아니다. 그러나 지금도 농약, 페인트, 화공약품 제조 시 부산물로 생성될 뿐만 아니라 폐수처리, 폐기물 소각 및 열공정 시 발생되어 소량이지만 환경 중으로 방출되고 있다(Tanabe, 1988; Voogt and Brinkman, 1989; Erickson, 1992). 그러므로 도시지역은 아직 인위적인 PCBs 발생원이 많고, 시골지역은 인위적인 발생원이 거의 없으며, 준도시지역은 어느 정도의 인위적인 발생원을 가지고 있기 때문에 도시지역의 소나무잎 중 PCBs 농도가 가장 높은 것으로 생각된다. 이 번에 시료를 채취한 시골지역은 도시지역에서 오염된 공기가 준도시지역을 거쳐 시골지역으로 이동하는 도시지역과 준도시지역

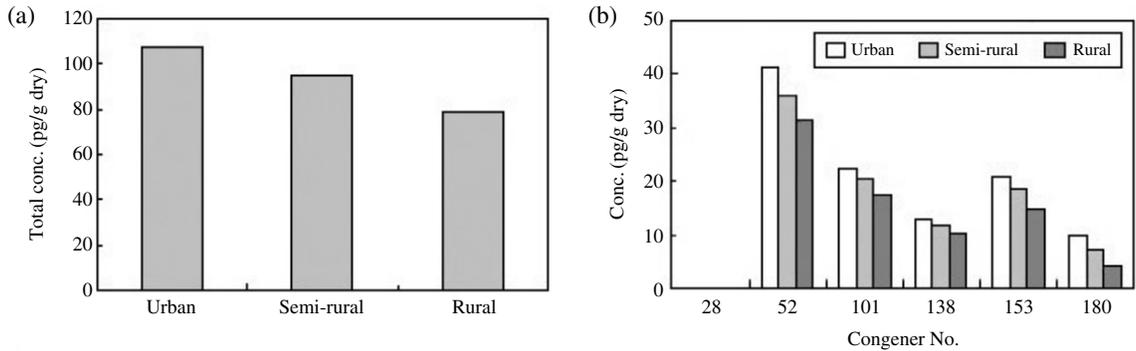


Fig. 2. PCBs concentrations on pine needles at urban, semi-rural and rural areas (a) total concentrations (b) each congener concentrations.

Table 2. The physio-chemical properties of PCBs congeners\*

PCB congeners	Tri-	Tetra-	Penta-	Hexa-		Hepta-
	28	52	101	138	153	180
Vapor pressure (mmHg, 25°C)	$7.7 \times 10^{-5}$	$8.6 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-5}$	$5.2 \times 10^{-6}$	$9.9 \times 10^{-7}$
LogKoa	8.15	8.38	9.04	9.84	9.72	10.42

\*adapted from Mackay *et al.*, 1992 and Thomas, 1998

의 풍하지역이다(환경부 대기환경연보, 2008). 도시 지역의 PCBs로 오염된 공기가 풍하지역으로 장거리 이동을 하였기 때문에 인위적인 발생원이 거의 없는 시골지역 대기도 PCBs로 오염되었으며, 대기 중의 PCBs는 소나무잎에 침착되므로 시골지역의 소나무잎 중 PCBs 농도도 제법 높게 나타난 것으로 생각된다(천만영, 1998, 2008; 김태욱, 2001). 세 지역의 소나무잎 중 PCBs 농도에 차이는 있지만 그 차이가 크지 않다는 것은 아직도 도시지역에서는 인위적인 PCBs 발생원이 많아 대기 중으로 PCBs가 배출되고 있지만 그 양은 많지 않다는 것을 의미하는 것으로 생각된다.

Table 2는 PCBs congener의 옥탄올-공기 분배계수(octanol-air partition coefficient, Koa)와 증기압을 나타낸 것으로 저염소화 PCBs일수록 증기압은 높고 Koa 값은 작음에(Mackay *et al.*, 1992; Thomas, 1998), Koa가 작을수록, 증기압이 높을수록 PCBs는 대기 중에서 입자상보다 가스상으로 존재할 가능성이 더 크다(Yeo *et al.*, 2002a, b, 2003b). 또 소나무잎에 POPs가 침착될 때에 가스상은 누적침착이 일어나지만 입자상은 누적침착이 일어나지 않

Table 3. Correlation coefficient (R) between PCBs concentration in pine needles and octanol-air partitioning coefficients (LogKoa) and vapor pressure of each PCBs congener

	LogKoa	Vapor pressure
Urban	0.9397 (p=0.0180)	0.8115 (p=0.0960)
Semi-rural	0.9593 (p=0.0100)	0.8098 (p=0.0970)
Rural	0.9673 (p=0.0070)	0.8263 (p=0.0850)

으므로 소나무잎 중에는 저염소화 PCBs 농도가 고염소화 PCBs 농도보다 더 높은 것으로 판단된다(천만영, 2005a, 2009).

Table 3은 각 지역의 소나무잎 중 PCBs congener 농도와 LogKoa 및 증기압 사이의 상관계수(R)를 나타낸 것이다(농도가 검출되지 않은 PCB 28은 계산에서 제외하였다). Table 3에서 알 수 있듯이 소나무잎 중 PCBs 농도와 LogKoa간 상관계수는 0.9397~0.9673으로 상관성이 매우 크게 나타났다. 그러나 소나무잎 중 PCBs 농도와 증기압 간 상관계수는 0.8098~0.8263으로 PCBs 농도와 LogKoa간 상관계수보다는 낮게 나타나 소나무잎과 대기

중 PCBs 농도 사이의 상관성을 연구할 경우에는 PCBs의 증기압보다는 LogK<sub>oa</sub>가 더 적절하다는 것을 알 수 있었다.

Table 4는 도시지역-준도시지역(거리 약 50 km), 도시지역-시골지역(거리 약 65 km) 및 준도시지역-시골지역(거리 약 15 km)간 소나무잎 중 PCBs 농도 사이의 상관계수를 나타낸 것이다. Table 4에서 도시지역-준도시지역 간의 상관계수는 0.9042, 도시지역-시골지역은 0.8892 및 준도시지역-시골지역은 0.9972로 세 지역의 소나무잎 중 PCBs 농도 사이에는 큰 상관성이 나타났으며, 두 지역간 거리가 가까울수록 상관계수가 더 컸다. 이것은 시골지역과 준도시지역은 도시지역의 풍하지역으로 도시지역에서 오염된 공기가 준도시지역을 거쳐 시골지역으로 이동하므로 PCBs로 오염된 도시지역의 대기가 장거리 이동하여 두 지역에 영향을 미쳤기 때문이며, PCBs가 장거리 이동을 하면서 나뭇잎, 토양 및 수계에 건식 및 습식침착과 재취발을 반복하는데 이 과정에서 고염소화 PCBs가 저염소화 PCBs보다 제거율이 높아지므로 지역 간의 거리가 가까울수록 PCBs 농도 간 상관계수 값이 크게 나타난 것으로 생각된다(Yeo *et al.*, 2002a, 2004; Gouin *et al.*, 2004; 천만영, 2008).

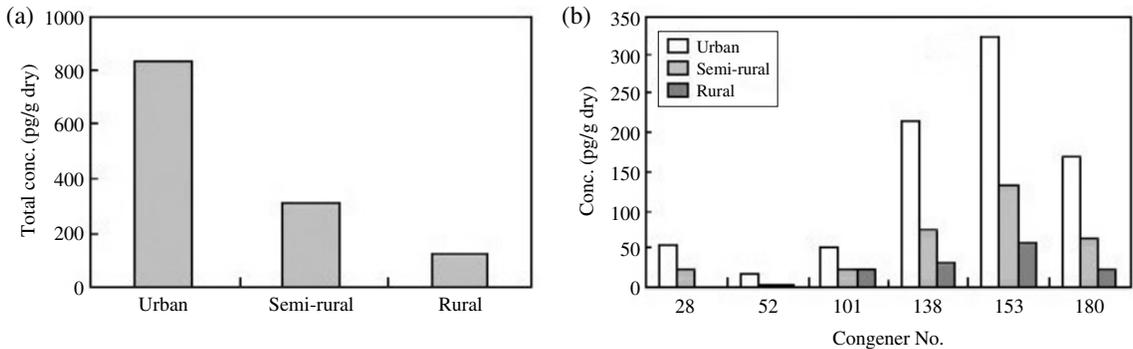
**Table 4.** Correlation coefficient (R) between PCBs concentration in pine needles at urban and semi-rural and rural

	Urban	Semi-rural	Rural
Urban	1		
Semi-rural	0.9042 (p=0.0130)	1	
Rural	0.8892 (p=0.0180)	0.9972 (p<0.001)	1

**2. 지역별 토양 중 PCBs 농도**

Fig. 3은 세 지역에서 채취한 토양 중 PCBs 농도를 나타낸 것이다. 도시지역, 준도시지역 및 시골지역의 PCBs 총농도는 각각 830.0, 314.1 및 136.5 (pg/g dry)로 도시지역>준도시지역>시골지역 순으로 농도가 높았으며(ANOVA p value=0.0001), 소나무잎 중 PCBs 농도와는 반대로 고염소화 PCBs일수록 농도가 높은 경향을 보였다. 또 세 지역의 PCBs 농도 profile은 매우 유사한 모양을 보였다.

세 지역의 토양 중 PCBs 총농도가 소나무잎 중 총농도보다 더 높은 것은 소나무잎은 1년생을 채취하였기 때문에 대기 중 PCBs가 소나무잎에 침착되는 기간은 약 1년으로 짧고 소나무잎에는 대기 중 가스상으로 존재하는 PCBs만 누적침착이 일어나지만 토양에는 대기 중 PCBs가 침착되는 기간도 수년으로 길고, 대기 중 가스상과 입자상 PCBs가 동시에 침착되기 때문으로 생각된다(천만영, 2005b, 2009). 또 고염소화 PCBs 농도가 높게 나타난 것은 입자상 물질은 대기 중에서 응축(condensation)과 응결(coagulation) 현상으로 입자가 계속 성장하며, 입자가 커지면 대기 중에서 토양이나 수계에 건식 및 습식침착이 쉽게 일어나는데(Hinds, 1982), 대기 중에서 고염소화 PCBs일수록 가스상보다는 입자상으로 존재할 가능성이 커져 대기에서 토양으로 침착이 잘 되기 때문으로 생각된다. 또 토양이나 수계에 침착되었던 PCBs는 기온이 높아지면 다시 대기로 재취발 되지만 고염소화 PCBs는 LogK<sub>oa</sub> 값은 크고 증기압은 낮아서 토양 중 유기물과 강하게 결합하므로 기온이 높아도 대기 중



**Fig. 3.** PCBs concentrations in soil at urban, semi-rural and rural areas (a) total concentrations (b) each congener concentrations.

으로 휘발되기가 어렵다(여현구 등, 2002; Yeo *et al.*, 2003a). 또 도시지역에는 시골지역보다 아직 인위적인 PCBs 발생원이 많이 존재한다. 이상과 같은 사실 때문에 토양 중 PCBs 농도는 도시지역이 제일 높고 시골지역이 제일 낮으며, 고염소화 PCBs 일수록 농도가 높은 것으로 생각된다.

Table 5는 세 지역의 토양 중 PCBs congener 농도 사이의 상관관계수(R)를 나타낸 것이다. Table 5에서 도시지역-준도시지역 간의 상관관계수는 0.9925, 도시지역-시골지역은 0.9261, 준도시지역-시골지역은 0.9469로 세 지역의 토양 중 PCBs 농도 간에는 상관성이 커서 세 지역 모두 비슷한 PCBs 발생원에 의하여 토양이 오염되었다고 생각된다. 특히 도시지역-준도시지역 간의 상관관계수가 0.9925로 가장 큰 것은 두 지역은 아직 인위적인 PCBs 발생원이 존재하며, PCBs 발생농도에는 차이가 있지만 발생원은 거의 동일하기 때문으로 생각된다. 도시지역-시골지역 간 상관관계수는 0.9261로 세 지역 상관관계수 중 제일 낮았다. 이것은 PCBs가 장거리 이동을 하면서 나뭇잎, 토양 및 수계에 잔식 및 흡착과 재회발을 반복하는데 (grasshopper effect) 이 과정에서 발생원이 존재하는 도시지역에서 떨어질수록 입자상으로 존재하는 고염소화 PCBs가 저염소화 PCBs보다 제거율이 높아지기 때문으로 생각된다(Jones *et al.*, 1994; Gouin *et al.*, 2004). 준도시지역-시골지역의 상관관계수는 0.9469로 도시지역-준도시지역 간 상관관계수(0.9925)보다는 작았지만 도시지역-시골지역의 상관관계수(0.9261)보다는 컸다. 이것은 도시지역과 준도시지역에는 비슷한 PCBs 발생원이 존재하지만 도시지역보다는 준도시지역에서 발생하는 PCBs 농도가 낮다. 그리고 시골지역은 PCBs 발생원은 거의 존재하지 않지만 도시지역과 준도시지역의 풍하지역에 위치하고 있어서 도시지역(거리 약 65 km)과 준도시지역(거리 약 15 km)에서 PCBs로 오염된 대기의 영향을 동시에 받지만 거리가 먼 지역에서 오염된 공기가 유입될 때는 grasshopper effect에 의하여 가스상 PCBs의 비율이 높은 공기가 유입되고 가까운 지역에서 PCBs로 오염된 공기가 유입될 때는 상대적으로 입자상 PCBs 비율이 높은 공기가 유입되므로 이 영향이 혼재해서 나타나기 때문으로 생각된다.

Table 6은 세 지역의 소나무잎과 토양 중 PCBs 농도 사이의 상관관계수(R)를 나타낸 것이다. Table

**Table 5.** Correlation coefficients (R) of PCBs concentration in soil between urban, semi-rural and rural

	Urban	Semi-rural	Rural
Urban	1		
Semi-rural	0.9925 (p<0.0010)	1	
Rural	0.9261 (p<0.0080)	0.9469 (p<0.0040)	1

**Table 6.** Correlation coefficient (R) between PCBs concentration in pine needles and in soil at urban, semi-rural and rural

	Urban	Semi-rural	Rural
Urban	0.5026 (p=0.3100)	-	-
Semi-rural	-	0.1860 (p=0.7240)	-
Rural	-	-	0.0200 (p=0.9700)

6에서 보듯이 세 지역 모두 소나무잎과 토양 중 PCBs 농도 사이에는 상관성이 나타나지 않았다. 이것은 위에서 이미 기술하였듯이 대기 중 PCBs의 소나무잎과 토양으로의 침착과 재회발 메커니즘의 차이 때문으로 생각된다. 그러므로 소나무잎이나 토양을 대기 중 SOC의 passive sampler로 이용하고자 할 경우에는 이러한 특성을 충분히 감안하여 단기간의 대기 중 PCBs의 농도를 알고자 할 경우에는 소나무잎을 이용하고 장기간의 농도를 파악하고자 할 경우에는 토양을 이용하는 것이 더 타당할 것으로 생각된다(천만영, 2005a, b, 2009).

### 3. 대기 중 PCBs의 감소율

Table 7은 2001년과 2009년의 같은 장소에서 채취한 도시지역 소나무잎 중 PCBs 농도를 나타낸 것이다(Shim *et al.*, 2002). Table에서 보듯이 PCBs의 총 농도는 2001년 1,381.8 (pg/g dry) 및 2009년 107.5 (pg/g dry)로 8년 사이에 12.9배가 감소되었다. 또 PCBs congener별 농도를 살펴보면 PCB 28의 감소율이 1,200배 이상 감소하여 가장 컸고, 나머지 congener 농도도 1.0~2.3배 감소하였는데, 이와 같은 PCBs 감소추세는 각기 다른 시료를 사용하여 연구한 다른 연구자들의 연구에서도 나타나고 있다(Jones *et al.*, 1992; Maes *et al.*, 2008; 환경부, 2008). 특히 PCB 28의 감소율이 컸는데 이 번

**Table 7.** PCBs concentrations in 2001 and 2009 on pine needles in urban

Year	PCBs congener		Concentration (pg/g d.w.)					Total
	28	52	101	138	153	180		
2001 (Shim <i>et al.</i> , 2002)	1,202	69.9	40.5	12.6	33.5	23.3	1,381.8	
2009 (this study)	0.0	41.2	22.2	13.0	20.7	10.1	107.3	
2001/2009 conc. ratio	1,202	1.7	1.8	1.0	1.6	2.3	12.9	

실험에서 도시지역, 준도시지역 및 시골지역의 모든 소나무잎에서는 PCB 28이 검출되지 않았고 도시지역과 준도시지역의 토양시료에서만 소량이 검출되었다. 2001년에는 추출에 사용한 습시료가 약 15 g이었으나 이 번 연구(2009년)에서는 100 g을 시료로 사용하여 추출하였지만 정량할 수 있는 PCBs congener 수가 매우 적어 나머지 congener는 비교를 할 수 없었던 점을 감안하면 실제 대기 중에서 PCBs 농도 감소율은 더 클 것으로 예상된다.

## 결론

PCBs의 인위적인 발생량에 차이가 있는 세 지역, 즉 도시지역(서울), 도시지역의 풍하지역인 준도시지역(경기 안성) 및 시골지역(충북 진천)의 소나무잎과 토양 중 PCBs 농도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

소나무잎 중 PCBs 총농도는 도시지역(107.5) > 준도시지역(94.8) > 시골지역(78.8 pg/g dry) 순으로 높았으나 지역별 농도차는 크지 않았다. 소나무잎에는 저염소화 PCBs의 농도가 높았으며, 옥탄올-공기분배계수(LogK<sub>oa</sub>)와 소나무잎 중 PCBs 농도 사이에는 큰 상관성을 보였다. 세 지역의 소나무잎 중 PCBs congener의 농도분포는 유사성을 보였으며, 지역 간 거리가 가까울수록 유사성이 더 크게 나타났다. 토양 중 PCBs 총농도는 도시지역(830.0) > 준도시지역(314.1) > 시골지역(136.5 pg/g dry) 순으로 높았으며 지역별 농도차가 컸고, 고염소화 PCBs의 농도가 높았다. 세 지역의 토양 중 PCBs congener의 농도분포는 유사성이 컸으며 인위적인 발생원이 많이 존재하는 지역간 유사성이 더 크게 나타났다.

대기 중 PCBs의 소나무잎과 토양으로의 침착과 재회발 메카니즘 때문에 세 지역 모두 소나무잎과 토양 중 PCBs congener 농도 사이에는 유사성이

나타나지 않았다. 도시지역에서 2001년과 2009년의 소나무잎 중 PCBs 농도를 비교한 결과 총농도는 12.9배 감소하였으며, 특히 PCB 28의 감소율이 컸다.

## 참고 문헌

- 김태욱, 여현구, 최민규, 천만영. PCBs의 식물에 대한 침착 특성, 한국환경농학회지 2001; 20(2): 99-107.
- 여현구, 최민규, 천만영, 선우영. 도시 및 교외지역에서 대기 중 PCBs의 온도의존성을 이용한 발생원 특성, 대한환경공학회 2002; 24(5): 813-815.
- 유시균, 김태욱, 천만영. 다환방향족 탄화수소의 나뭇잎 침착, 한국환경농학회지 1999; 18(2): 116-121.
- 천만영. 대기중 PCBs의 침엽수잎 침착에 관한 연구, 대한환경공학회지 1998; 20(10): 1377-1383.
- 천만영. 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs 특성, 대한환경공학회지 2005a; 27(6): 599-605.
- 천만영, 여현구. 소나무잎과 토양에 침착된 PCDD/Fs 특성, 한국환경농학회지 2005b; 24(3): 280-288.
- 천만영, 최민규, 여현구. 대기 중 유기염소계 살충제 (OCPs) 와 PCBs의 높이별 농도변화, 환경독성학회지 2008; 23(3): 201-211.
- 천만영. 시골과 도시지역의 소나무잎과 토양에 침착된 PAHs 특성, 한국환경분석학회지 2009; 12(1): 6-12.
- 환경부 대기환경연보, 부록18 전국주요도시의 바람장미도 2008.
- 환경부 제9차 내분비계장애물질 조사·연구사업 결과보고 2008.
- Erickson MD. Analytical Chemistry of PCBs, Lewis Publishers 1992.
- Gouin T, Mackay D, Jones KC, Harner T and Meijer SN. Evidence for "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants, Environmental pollution 2004; 128: 139-148.
- Hinds WC. Aerosol Technology, Wiley-Interscience publication 1982; 233-265.
- Jones KC, Sanders G, Wild SR, Burnett V and Johnston AE.

- Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom, *Nature* 1992; 356: 137-139.
- Jones KC. Observations on long-term air-soil exchange of organic contaminants, *Environmental Science Pollution Researches Institute* 1994; 1: 171-177.
- Mackay D, Shiu WY and Ma KC. *Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, Vol. 1, Monoaromatic Hydrocarbons, Chlorobenzene and PCBs, Chelsea/MI: Lewis Publishers 1992.
- Maes J, Belpaire C and Goemans G. Spatial variations and temporal trends between 1994 and 2005 in polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and heavy metals in European eel (*Anguilla anguilla* L.) in Flanders, Belgium, *Environmental Pollution* 2008; 153: 223-237.
- Shim IY, Yeo HG, Choi MK, Kim TW and Chun MY. Spatial distribution of PCBs using pine needles, *J of Korean Society of Environmental Engineers* 2002; 24: 813-825.
- Tanabe S. PCB problems in the future foresight from current knowledge, *Environmental Pollution* 1988; 50: 5-28.
- Thomas GO. *The Behaviour of PCBs in the Dairy Foodchain*, Ph.D Thesis, Institute of Environmental and Natural Science, Lancaster University, UK 1998.
- Voogt DP and Brinkman UAT. Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls In: *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalens, dibenzodioxins and related products*. Eds: Kinmbrough RD and Jensen AA, Elsevier/North Holland, Amsterdam 1989; 3-45.
- Yeo HG, Choi MK, Chun MY and Sunwoo Y. Source characteristics in using temperature of atmospheric PCBs at urban and rural area, *J of Korean Society of Environmental Engineers* 2002a; 24(12): 2227-2237.
- Yeo HG, Choi MK, Chun MY and Sunwoo Y. The distribution characteristics of polychlorinated biphenyls in rural atmosphere, *J of Korean Society for Atmospheric Environment* 2002b; 18(E3): 143-151
- Yeo HG, Choi MK, Chun MY and Sunwoo Y. Air-soil partitioning of PCBs in rural area, *J of Korean Society for Atmospheric Environment* 2003a; 19(E1): 1-9.
- Yeo HG, Choi MK, Chun MY and Sunwoo Y. Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea, *Atmospheric Environment* 2003b; 37: 3561-3570.
- Yeo HG, Choi MK, Chun MY, Kim TW, Cho KC and Sunwoo Y. Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea, *Science of the Total Environment* 2004; 324: 261-270.