韓國環境科學會誌 第4卷(第3號), 249~258, 1995
J. of the Korean Environmental Sciences Society

鹽素化法에 의한 土壤 中 Polychlorinated Biphenyls의 殘留分析

文 喆 豪 · 崔 尙 基 · 金 政 鎬

慶山大學校 環境科學科
(1995년 2월 3일 접수)

Determination of Polychlorinated Biphenyls in the Soil by Perchlorination

Chul-Ho Moon, Sang-Ki Choi and Jung-Ho Kim

Dept. of Environmental Science, Kyungsan University, Kyungsan, Kyungpook, 712-240, Korea
(Manuscript received 3 February 1995)

Abstract

PCBs have been measured using GC-ECD, GC-MS, GC-ELCD, HPLC, TLC, NMR and Immunoassay. The analysis of PCBs using GC- ECD include the peak pattern method as none derivatization and the perchlorination method as derivatization. This study was conducted to establish the perchlorination method with $SbCl_5$ from PCBs to decachlorinated biphenyl(DCB). The aroclor 1242 of PCBs was chlorinated and then, converted into the DCB which showed a single peak in GC-ECD chromatogram. The detection limit of DCB was 2pg. The quantification detection concentration of PCBs extracted with soxhlet was 0.5ng/g in the soil. PCBs were not detected in the suburban soil, but 174ng/g in the soil of industrial complex. Mean PCBs concentration of Shinchun stream at Kumho river and Jinchun stream at Nakdong river was calculated average 88ng/g in the sediment. PCBs concentration in the sediment of Kumho river near 2-7km from conjunction with Nakdong river was average 154ng/g. PCBs concentration in the sediment of Nakdong river near conjunction with Kumho river was average 159ng/g.

Key Words : Polychlorinated biphenyls, Perchlorination, Soil.

1. 서 론

1881년 Schmidt와 Schulz(1881)에 의해 합성된 Polychlorinated biphenyls (PCBs)는 1929년 이후부터 Aroclor®(USA and U.K, Monsanto), Clophen®(German, Bayer), Fenclor®(Italy, Caffaro), Kanechlor®(Japan, Kanegafuchi)와 Phenoclor® (France, Prodelec) 등의 상품명으로 생산되었다 (Connell 과 Miller, 1984). 이러한 PCBs는 불연성 절연유, 전류차단피복재, 잉크 등에 사용되어 왔다 (Eduljee, 1988).

Jensen(1966)은 자연계 시료 중의 잔류농약 분석에서 분석을 방해하는 물질로 PCBs를 검출하므로서 PCBs의 잔류를 처음으로 보고하였다. 그 이

후 1970년대부터 PCBs에 대한 잔류가 문제화 되었으며, 환경오염의 지표로서 자연계 시료 중의 PCBs 분석을 하게 되었다.

PCBs를 분석하는 방법으로는 GC-ECD, GC-MS, GC-ELCD, HPLC, TLC, NMR과 Immunoassay법이 있다(Table 1).

GC-ECD의 경우 PCBs를 유도체로 만들지 않고 분석하는 Peak pattern법과, 단일물질의 유도체로 만들어 분석하는 염소화법이 있다.

Peak pattern법으로 PCBs을 분석한 경우를 살펴보면, Duinker *et al.* (1991)은 PCBs의 여러가지 이성질체에 대한 농도 계산법을 제시하였으며, Wilson-Yang *et al.*(1992)은 사람의 피속에 있는 75가지 이성질체에 대한 PCBs를 분석 하였으며, Alcock *et al.*(1993)은 1944년부터 1988년까지 장기간동안 영국의 토양 중 24가지 이성질체에 대한 PCBs의 변화추세를 보고하였다.

염소화법으로 PCBs을 분석한 경우를 살펴보면, Armour(1973)는 $SbCl_5$에 의한 PCBs의 DCB로 전환되는 율이 평균 97%라고 보고하였으며, Crist와 Moseman(1977)은 동물성 지방조직에서의 PCBs 회수율이 87%라고 하였다. 또한 국내에서는 박창규와 황을철(1982)이 염소화법으로 물, 저니토 및 붕어 중에서 PCBs를 분석하였다.

GC-MS의 경우, Flanagan과 May(1993)는 Hudson 강의 저니토 중 PCBs를 GC-MS로 분석하였으며, McLachlan *et al.*(1994)은 폐기물 오니를 살포한 토양과 여기서 자란 목초와 소의 우유 중에서의 PCBs를 GC-MS로 분석하였으며, Haglund *et al.*(1993)은 PCBs 분석방법을 개선한 후 PCBs를 GC-MS로 분석하였다. 한편 Greaves *et al.*(1991)은 PCBs의 분석방법으로 GC-ELCD 방법과 GC-ECD 및 GC-MS 방법을 비교하였다. Haglund *et al.*(1990)은 HPLC를 이용해서 PCBs의 105가지 이성질체을 15분 이내에 완전 분리하였으며, 또한 동물조직에 있는 PCBs를 HPLC, GC-ECD 및 GC-MS을 이용해서 분석하였다. Fishbein(1972)은 TLC로 PCBs를 분석하는 경우 최소검출량이 0.2μg이라고 하였다.

또한, Antibody-antigen반응을 이용한 Immunoassay방법으로 PCBs를 분석하는 방법이 있다(Van Emon과 Lopez-Avila, 1992). Goksoyr (1991)는 ELISA법으로 PCBs를 검색하는 방법을 제시하였으며, Baek(1993)은 PCBs로 오염된 토양을 검색하는 방법으로 ELISA법을 적용하였으며, 이 결과를 GC-ECD로 분석한 토양 중의 PCBs 농도와 비교하였다.

위의 여러가지 분석법 중 GC-ECD방법이 가장 많이 사용되고 있으며, 이 방법은 Peak pattern법과 염소화법으로 크게 구분된다. Peak pattern법은 정성에 있어서 시료 중에 나타나는 PCBs Peak의 Pattern이 표준품의 어느 것과 일치하느냐를 비교하고, 각각의 Peak를 계산하여 정량한다. 그러나 시료와 표준품의 Gas chromatogram의 Pattern일치가 매우 어렵다. 또 표준물질의 선택과 표준물질의 혼합비율에 따라서 분석치가 변동될 수 있다. 이러한 복잡한 분석법을 단순화한 방법으로 염소화법이 있다. 이 방법은 PCBs를 염소화시켜, 모든 PCBs 이성질체를 Decachlorinated biphenyl (DCB)의 단일유도체로 만들고 Gas Chromatogram에서 단일피크로 정량하는 방법이다(Armour, 1973; Crist 와 Moseman, 1977). 이때 단일피크로 분석하게 되면 총 PCBs의 정량이 간단하게 된다는 장점이 있으나, PCBs 이성질체의 각각의 농도를 알 수 없는 단점도 있다.

박창규와 황을철(1982)은 수원서호의 수질, 저니토, 붕어 중 PCBs 잔류 평가에서 염소화법으로 PCBs를 분석하였다.. 또한 박창규와 박노동(1980)은 논토양 중의 PCBs잔류를 보고하였으며, 서윤수외 (1981)는 하상 저니토 중 PCBs의 잔류를 보고하였다. 그러나 현재까지 국내에서는 염소화법에 의한 PCBs 분석에 대한 연구보고가 미흡하며, 특히 대구 근교지역의 PCBs농도에 대한 연구는 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 염소화법에 의한 토양 중 PCBs의 분석방법을 확립하고, 이를 대구근교의 토양 및 저니토 중의 시료에 적용하여 PCBs를 분석하고자 한다.

Table 1. Introduction of analytical methods of PCBs

Analytical methods	References
Gas chromatography (GC) - Electron capture detector (ECD)	
• None derivatization	Duinker et al. (1991) Wilson-Yang et al. (1992) Alcock et al. (1993)
• Derivatization of perchlorinated	Aromour (1973) Crist and Moseman (1977) Park and Hwang (1982)
- Mass spectrometry (MS)	Flanagan and May (1993) Haglund et al. (1993) McLachlan et al. (1994)
-Electrolytic conductivity detector (ELCD)	Greaves et al. (1991)
High performance liquid chromatography (HPLC)	Haglund (1990) Haglund et al. (1990)
Thin layer chromatography (TLC)	Fishbein (1972)
Nuclear magnetic resonance (NMR)	Tretjak et al. (1991)
Immunoassay - Enzyme linked immunosorbent assay (ELISA)	Goksoyr (1991) Van Emon and Lopez-Avila (1992) Baek (1993)

2. 재료 및 방법

2.1 시료의 채취

2.1.1. 위치

염소화법에 의한 토양 중 PCBs의 분석법을 확립하기 위해서, 시료로 대구근교의 토양 및 저니토를 채취하였다. 토양은 PCBs 오염가능성이 적은 지역으로 교외지역인 경산대학교 인접지역과 주거지역인 황금동지역을 택하였으며, PCBs 오염가능성이 많은 공단지역으로는 염색공단, 3공단, 성서공단을 택하였다. 그리고 저니토 중의 PCBs 함량을 조사하기 위해서, 하천은 대구시를 통과하는 신천과 성서 공단지역을 통과하는 진천천을 택하였다. 또한 금호강은 낙동강 합류점으로부터 2km, 4.5km, 7km되는 지점을 택하였고, 낙동강은 금호강 합류점과 상류 2km 및 하류 2km 지점을 택하였다(Fig. 1).

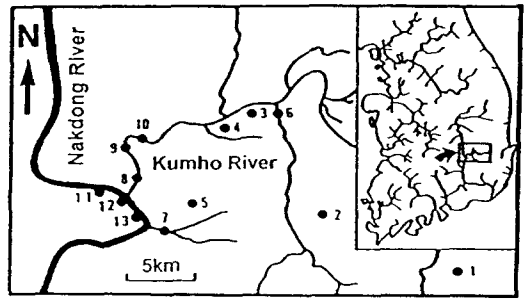

Fig. 1. Sampling locations for evaluation of residual PCB in Taegu ; (1)Kyungsan, (2)Hwang-gumdong, (3)Industral complex of dye, (4)3th Industrial complex, (5)Sungseo industrial complex, (6)Sinchun stream, (7)Jinchun stream, (8),(9),(10)Kumho river, (11),(12),(13)Nakdong river.

2.1.2 방법

시료는 1994년 2월에 채취하였다. 시료 채취는 Core를 사용하여 30cm깊이를 10m간격으로 3군데

를 채취한 후 혼합하여 대표시료로 사용하였다. 대표시료는 한 지역에서 4곳을 택하였다. 시료는 풍건 후 2mm체를 통과한 후, -4℃ 냉동고에 보관하고 이를 분석시료로 사용하였다.

2.2 PCBs의 분석

2.2.1. 시약

본 실험에 사용한 용매 중 n-Hexane 및 Acetone은 국내 덕산약품공업(주)의 특급시약을 사용하였다. 표준 PCBs는 Aroclor 1242를 미국 Supelco 회사에서 구입하였으며, 표준 DCB는 독일 DR. Ehrenstorfer 회사에서 구입하였다.

2.2.2. 시료의 전처리 및 염소화

토양시료에서 PCBs 추출은 Fig. 2와 같이 하였다. Soxhlet 장치에 토양 30g과 Copper powder 50mg을 넣고 n-Hexane : Acetone (1:1) 200mL로 3시간동안 추출하였다. 추출된 용매에 증류수 100mL를 넣어서 n-Hexane층을 분배하였으며 이를 3회 반복하였다. 분배된 n-Hexane층을 무수 Na_2SO_4로 탈수하고, 회전 감압농축기에서 농축하고 염소화 하였다.(Schutzmann *et al.* 1971; Kim *et al.* 1992; Lopez-Avila *et al.* 1993; Tan 과 Vijayaletchumy, 1994).

PCBs의 염소화는 $SbCl_5$ 0.5mL을 가한 후 165℃에서 16시간 반응시켰다. 반응 후 Benzene로 추출하여 GC-ECD의 분석시료로 사용하였다 (山縣登 외, 1973; Huckins *et al.* 1974; 박창규와 황을철, 1982).

2.2.3. GC-ECD 분석조건

Gas chromatography는 E.C.D.^{63}Ni(전자포획검출기)가 부착된 Varian 3300을 사용하였으며, 기록계는 Chromate V 2.2를 사용하였다. PCBs의 분석조건은 Table 2와 같이 하였다(Trotter 와 Young, 1975; Crist와 Moseman, 1977).

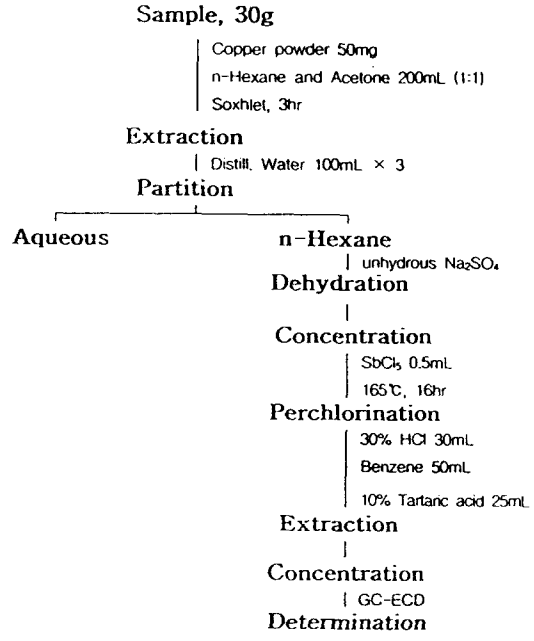

Fig. 2. Flow chart of extraction and perchlorination of PCBs in soil.

Table 2. Gas chromatography parameters for the analysis of DCB converted from PCBs

Parameters	Conditions
Instrument	Varian 3300
Detector	Electron capture detector
Column	2m × 0.6cm, stainless
Packing material	3% OV-17, chrom. whp 80/100 mesh
Temperature	Injection250℃, Column240℃, Detector260℃
Carrier gas	N_2 60mL/min
Recorder	Chromate V. 2.2

3. 결과 및 고찰

3.1. PCBs의 염소화

3.1.1. 표준 DCB의 Chromatogram

Fig. 3은 표준품 DCB의 GC-ECD의 Chromatogram이다.

Column의 충진물질로 3% OV-17 Chromosorb를 사용하고, Column온도를 240℃, 운반기체 유속을 60mL/min으로 하였을 때, 유지시간은 10.5분이었다. 여기서 DCB의 최소검출량은 2pg이었다.

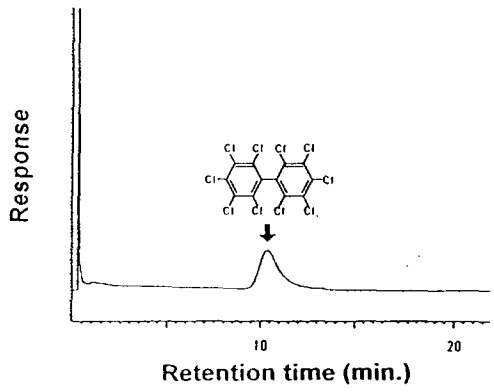

Fig. 3. GC-ECD chromatogram of standard decachlorinated biphenyl(DCB).

3.1.2. Aroclor의 염소화

Aroclor(Monsanto Co., USA)는 자연계 시료 중에 Aroclor 1242, Aroclor 1248, Aroclor 1254 및 Aroclor 1260 이 주로 잔류한다. 이들 중 Aroclor 1242는 치환된 Cl의 갯수가 1개인 것이 3%, 2개인 것이 13%, 3개인 것이 28%, 4개인 것이 30%, 5개인 것이 22%, 6개인 것이 4%이며 평균 42% 염소를 함유하고 있다(Connell 과 Miller, 1984). 따라서 염소화하기 전 Aroclor 1242의 Chromatogram은 복잡한 피크 가 나타났다(Fig. 4-A).

PCBs의 Peak pattern법의 분석법은 표준 PCBs Chromatogram의 패턴에 가장 유사한 패턴을 나타내는 혼합 표준품의 Peak pattern을 비교하고, 이러한 복잡한 피크의 유지시간을 비교하므로서 PCBs 함량을 측정할 수 있다.(Duinker *et al.*, 1991; Wilson-Yang *et al.*, 1992; Alcock *et al.*, 1993)

또한 Peak patten법을 단순화하기 위해서, Aroclor 1242를 염소화시켜 단일물질인 DCB로 전환시켜 분석할 수 있다(Armour, 1973; Crist 와 Monseman, 1977). Aroclor 1242를 염소화한 후의 Chromatogram에는 단일물질의 DCB피크가 표준 DCB의 유지시간인 10.5분에 나타났다(Fig. 4-B).

따라서 Fig. 5의 반응식과 같이(Armour, 1973), Aroclor 1242가 $SbCl_5$와 반응하여, 각의 H 및 Cl 모두가 10개의 Cl로 치환되어 염소화됨으로써, DCB의 단일유도체로 전환됨을 확인하였다. PCBs의 DCB로 전환되는 염소화율은 79 - 99% 범위이다. 그 중 Aroclor 1242는 82%이며, Aroclor 1254는 100%, Aroclor 1260이 97%이다(Trotter 와 Young, 1975; Crist와 Mosemam, 1977).

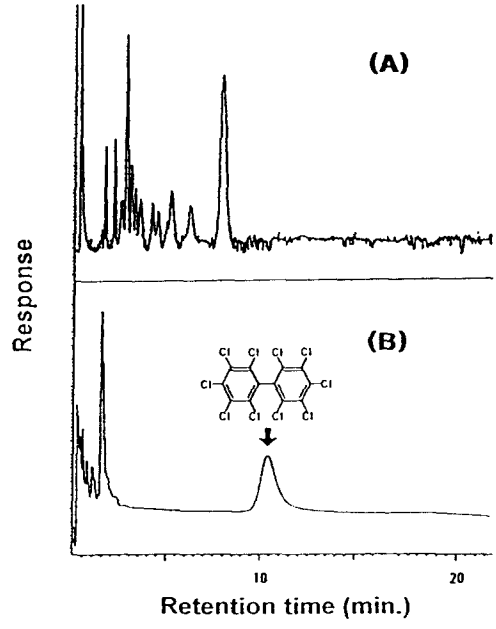

Fig. 4. GC-ECD chromatograms obtained prior to (A) and after (B) perchlorination of aroclor 1242.

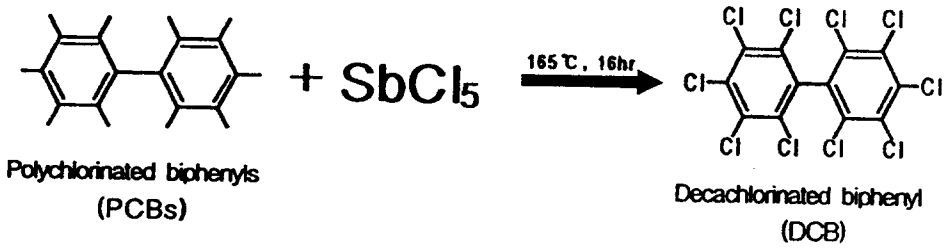

Fig. 5. Conversion process of PCBs into DCB, by perchlorinating PCBs.

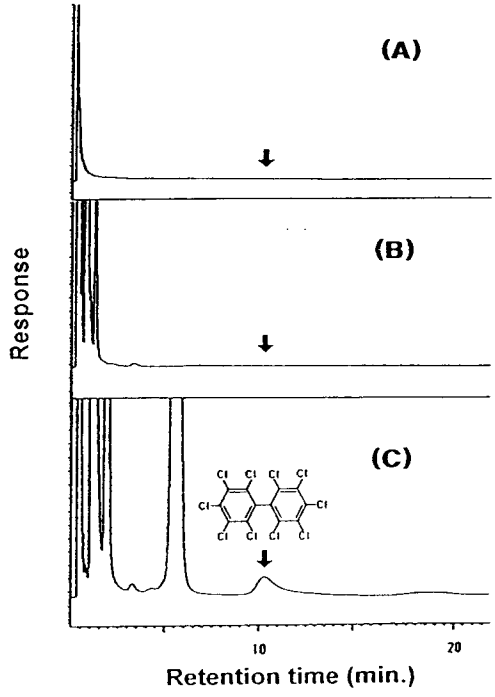

Fig. 6. GC-ECD chromatograms obtained after perchlorinating blanks(A),soil samples of Kyungsan(B) and sediment samples of Sinchun stream(C).

3.1.3. 토양시료의 염소화

실험에 사용된 시약 및 초자기구가 DCB의 분석을 방해하는 물질을 포함하고 있는지 확인하기 위하여 토양시료를 첨가하지 않은 공시험을 하였다. 공시험의 Chromatogram은 Fig. 6(A)와 같았으며 DCB 유지시간인 10.5분에 방해피크가 나타나지 않았다. 따라서 본 실험에 사용된 시약 및 초자기구는 DCB 분석의 방해물질을 함유하고 있지 않았다.

Fig. 6(B)는 경산지역 토양의 염소화 후 Chromatogram이며, DCB피크가 나타나지 않았으므로 PCBs가 잔류되지 않았다. Fig. 6(C)는 신천 하상 저니토의 염소화 후의 Chromatogram이며, 염소화 한 후 유지시간 10.5분에 DCB피크가 나타났다. 이는 저니토 중의 PCBs가 염소화 됨으로써 단일물질인 DCB로 전환 된것이다.

3.2. 검출한계

토양 중에 있는 PCBs의 농도는 GC주입량을 3 μL으로 일정하게 한 후 다음 식과 같이 계산하였다(Armour, 1973).

PCBs concentration in soil(ng/g) =

$$= \frac{\text{Final volume (mL)} \times \frac{\text{100ng/mL of DCB}}{\text{Peak height 100ng/mL of DCB}} \times \text{Peak of height sample} \times 0.61}{\text{Soil(g)}}$$

Biphenyl 분자량 154.2의 두배인 308을 DCB분자량 498.7로 나눈 0.61을 PCBs의 DCB 전환계수로 하였다(山縣 登 외, 1973). 여기서 308은 자연계 중에 많이 존재하는 Aroclor 1248의 분자량 292와 Aroclor 1254의 분자량 326 사이의 값이다(Armour, 1973). DCB농도에 전환계수 0.61을 곱하여 토양 중 PCBs 농도를 계산하였다. 위의 식에서 시료 30g을 취하고 마지막 n-Hexane부피를 500mL로 하였을 때 토양 중 최저 검출농도는 0.5ng/g이었다.

Table 3. PCBs concentration of soil in suburban and industrial area of Taegu

Divisions	Sites	Concentration (ng/g)			Mean ± SD
		Mean±SD[1]	Max.	Min.	
Suburban	Kyungsan	ND[2]	ND	ND	ND
	Hwanggum dong	ND	ND	ND	
Industrial complex	Dye industrial complex	124±216	374	ND	174±44
	3th industrial complex	191±223	437	ND	
	Sungseo industrial complex	208±68	284	151	

1) Mean±standard deviation, n=4. 2) No detection.

Peak pattern법과 염소화법에 의한 PCBs의 분석농도를 비교하여 보면, Armour(1973)는 상어 중 PCBs 농도가 Peak pattern법으로 분석하였을 때 28400ng/g이고, 염소화법으로 분석하였을 때 28600ng/g으로 PCBs 농도가 거의 일치 한다고 하였다. 또한 Crist와 Moseman(1977)은 모유 중 PCBs 농도는 GC-MS로 분석하였을 때 80±40ng/g이고, GC-ECD 염소화법으로 분석하였을 때 70±30ng/g으로 거의 비슷하다고 하였다.

3.3. 토양 및 저니토 중 PCBs 농도

염소화법에 의한 PCBs 분석법을 확립하기 위해서 토양 및 저니토 중 PCBs 잔류농도를 측정하였다. 대구근교의 토양 중 PCBs 잔류를 분석한 결과는 Table 3과 같았다. PCBs 오염 가능성이 적은 경산의 경산대학교 인접지역과 대구시내 주거지역인 황금동지역 토양에서는 PCBs가 검출되지 않았다. PCBs 오염의 가능성이 있는 공단지역의 토양에서는 염색공단이 124ng/g, 3공단이 191ng/g, 성서공단에서 208 ng/g이었다.

하천과 강의 저니토 중 PCBs 분포는 Table 4와 같았다. 금호강 지류중의 저니토에서 PCBs 분포를 살펴보면, 대구시를 통과하여 생활오수가 함유된 신천에서는 95ng/g이었고, 성서공단지역을 흐르는 진천천에서는 81ng/g이었다. 여기서 신천과 진천천 간에는 큰 차이가 없었다. 금호강과 낙동강의 합류점으로부터 상류 7km까지의 금호강의 저니토에서는 평균 154ng/g이었다. 또한 낙동강에서는 금호강 합류점으로부터 상, 하류 약 2km 지

Table 4. PCBs concentration of sediment in stream and river of Taegu

Divisions	Sites	Concentration (ng/g)			Mean±SD
		Mean±SD[1]	Max.	Min.	
Stream	Sinchun	95±165	286	ND[2]	88±9
	Jinchun	81±118	251	ND	
River	Kumho (2km)[3]	152±141	280	ND	154±14
	Kumho (4.5km)	170±195	485	ND	
	Kumho (7km)	142±136	353	17	
	Nakdong (up 2km)[3]	131±196	421	ND	159±24
	Nakdong (0km)	177±191	381	ND	
	Nakdong (down 2km)	170±145	311	ND	

1) Mean±standard deviation, n=4.
2) No detection.
3) Distance from conjunction between Kumho river and Nakdong river.

점에서 평균 159ng/g이었다.

토양 중 PCBs 잔류에 대한 문헌을 살펴보면, Bentfenati *et al.*(1992)은 도로 주변 토양이 10-30ng/g이라고 하였고, Ferandez *et al.*(1992)은 스페인 Donana 국립공원의 토양이 0.5-18.5ng/g이라고 하였다. 영국의 Woburn지역 토양에서는 1942년에 60ng/g이었고, 1972년에 555ng/g으로 증가하였으며, 1992년에 12ng/g으로 감소하였다(Alcock *et al.*, 1993). 한편 Huang *et al.*(1992)은 대만의 산업폐기물 소각장 공장지대의 토양에서 PCBs 농도가 450-77000ng/g이라고 하였다.

하천 및 강의 저니토 중 PCBs 잔류에 대한 문헌을 살펴보면, 박창규와 황을철(1982)은 서호호수의 저니토 중 PCBs 농도가 88ng/g이라고 하였다. 서윤수 외(1981)는 공장배수구 저니토에서 ND-56ng/g이었고, 하천 저니토에서 3-695ng/g이었다고 하였다. Nondek와 Frolikova (1991)가 보고한 체코슬로바키아의 Labe강 하상 저니토 중에서는 384ng/g이었다. 미국 Hundson 강에서는 7516ng/g의 매우 높은 농도가 잔류하였으며, 이는 1950-1976년, 전기 축전기 제조공장에서 몇백톤의 PCBs가 배출되었기 때문이라고 하였다(Bopp *et al.*, 1982).

따라서 토양 및 저니토 중 PCBs 잔류농도는 PCBs 오염원의 가능성과 관련이 있다. 또한 염소화법으로 분석한 토양 및 저니토 중 PCBs 농도를 위의 문헌과 비교하여 볼 때, 염소화법에 의한 토양 중 PCBs의 잔류를 평가할 수 있었다.

4. 결 론

PCBs는 210가지의 이성질체를 가지고 있으며, 이를 분석하는 방법으로 GC-ECD, GC-MS, GC-ELCD, HPLC, TLC, NMR 및 Immunoassay 법이 있다. GC-ECD의 경우 유도체를 만들지 않는 Peak pattern법과 단일유도체로 전환하여 분석하는 염소화법이 있다. 본 연구에서는 염소화법으로 PCBs를 염소화시켜 단일물질인 DCB로 전환하고, GC-ECD로 토양 중 PCBs를 정량하고자 하였으며, 연구결과는 다음과 같다.

첫째, 시료를 첨가하지 않은 공시험에서, 본 실험에 사용된 시약 및 초자기구에서 DCB의 분석을 방해하는 물질이 검출되지 않았다. 둘째, PCBs가 공업용으로 생산되는 Aroclor 1242를 $SbCl_5$로 염소화 하므로서 DCB로 전환됨을 확인하였다. 셋째, 토양 중에서는 DCB의 분석을 방해하는 피크가 나타나지 않았으며, 염소화 하므로서 토양 중 PCBs가 DCB로 전환됨을 확인하였다. 넷째, DCB의 최소검출량은 2pg이었으며, PCBs의 토양 중 최저 검출농도는 0.5ng/g이었다. 다섯째, 토양 중 PCBs는 교외지역인 경산 및 황금동에서는 검출되지 않았으며, 대구 근교 공단지역인 염색공단, 3공단 및 성서공단에서는 평균 174ng/g이 잔류하였다. 여섯째, 저니토 중 PCBs 농도는 금호강 지류 하천인 신천과 낙동강 지류하천인 진천천에서 평균 88ng/g, 금호강 하류에서는 평균 154ng/g이었고, 금호강과 낙동강의 합류점 부근의 낙동강에서는 평균 159ng/g이었다.

따라서 본 연구에서는, 대구 근교의 토양 및 저니토 중 PCBs농도를 GC-ECD 염소화법으로 분석하여 총 PCBs의 잔류를 평가 할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 연구비에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

朴昌奎, 朴魯東, 1980, Polychlorinated biphenyls (PCBs) 存在下에 有機鹽素系 殺蟲劑의 殘留分 分析, 韓國農化學會誌, 23,58-63.

朴昌奎, 黃乙喆, 1982, 西湖의 水質, 低泥土, 붕어 中 Polychlorinated biphenyls 및 有機鹽素系 殺蟲劑 의 殘留評價, 韓國環境農學會誌, 1,105-115.

山縣 登, 大喜多敏一, 竹下陸三, 武田明治, 土屋悅輝, 1973, 環境汚染分析法 9 -PCB, 大日本圖書株式會社, 東京, 33-108pp.

서윤수, 정남조, 이홍재, 이유원, 배우근, 정영희, 최병기, 1981, 環境中 PCB汚染度 調査에 關한 硏究(Ⅰ) 測定法 및 河川低質에 對하여, 國立環境硏究 所報, 3, 191-203.

Alcock, R. E., A. E. Johnston, S. P. McGrath, M. L. Berrow, and K. C. Jones, 1993, Longterm changes in the polychlorinated biphenyl content of United Kingdom soils, Environ. Sci. Technol., 27:1918-1923.

Armour, J.A., 1973, Quantitative perchlorination of polychlorinated biphenyls as a method for confirmatory residue measurement and identification, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 56, 987-993.

Baek, N.H., 1993, Evaluation of immunoassay tests in screening soil contaminated with polychlorinated biphenyls, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 51, 844-851.

Bentfenati, E., S. Valzacchi, G. Mariani, L. Airoldi, and R. Fanelli, 1992, PCDD, PCDF, PCB, PAH, cadmium and lead in roadside soil: relationship between road distance and concentration, Chemosphere, 24, 1077-1083.

Bopp, R. F., H. J. Slmpson, C. R. Olsen, R. M. Trler, and N. Kostyk, 1982, Chlorinated hydrocarbons and radionuclide chronologies in sediments of the Hudson river and estuary, New York, Environ. Sci. Technol., 16:666-676.

Connell, D. W., and G. J. Miller, 1984, Polychlorinated biphenyls and other synthetic organic compounds. *In* D.W. Connell(ed) Chemistry and ecotoxicology of pollution. John Wiley & Sons. New York, 250-287pp.

Crist, H. L., and R. F. Moseman, 1977, Simplified micro perchlorination method for polychlorinated biphenyls in biological samples, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 60, 1277-1281.

Duinker, J. C., D.E. Schulz, and G. Petrick, 1991, Analysis and interpretation of chloro-biphenyls: possibilities and problems, Chemosphere, 23, 1009-1028.

Eduljee, G. H., 1988, PCBs in the environment, Chemistry in Britain, March, 241-244.

Ferandez, M. A., L. M. Hernandez, M. J. Gonzalez, and M. C. Tabera, 1992, Organochlorinated compounds and selected metals in waters and soils from donana national park(Spain), Water, Air, Soil Pollut., 65, 293-305.

Fishbein, L., 1972, Chromatographic and biological aspects of polychlorinated biphenyls, J. Chromatogr., 68, 345-426.

Flanagan, W. P., and R. J. May, 1993, Metabolite detection as evidence for naturally occurring aerobic PCB biodegradation in Hudson river sediments, Environ. Sci. Technol., 27, 2207-2212.

Goksoyr, A., 1991, A semi quantitative cytochrome P450IA1 ELISA: a simple method for studying the mono-oxygenase induction response in environmental monitoring and ecot-oxicological testing of fish, Sci. Total Environ., 101, 255-262.

Greaves, J., E. Harvey, and R. J. Huggett, 1991, Evaluation of gas chromatography with electrolytic conductivity detection and electron capture detection and use of negative chemical ionization GC-MS for the analysis of PCBs in effluents, Environ. Toxicol. Chem, 10, 1391-1398.

Haglund, P., L. Asplund, U. Jarnberg, and B. Jansson, 1990, Isolation of toxic polychlorinated biphenyls by electron donor acceptor high performance liquid

chromatography on a 2-(1-pyrenyl) ethyldimethylsilylated silica column, J. Chromatogr., 507, 389-398.

Haglund, P., E. Jakobsson, L. Asplund. M. Athanasiadou, and A. Bergman, 1993, Determination of polychlorinated naphthalenes in polychlorinated biphenyl products via capillary gas chromatography mass spectrometry after separation by gel permeation chromatography, J. Chromatogr., 634,79-86.

Huang, C.-W., H. Miyata, J. R. Lu, S. Ohta, T. Chang, and T. Kashimoto, 1992, Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in soil samples from incineration sites for metal reclamation in Taiwan, Chemosphere, 24, 1669-1676.

Huckins, J. N., J. E. Swanson, and D. L. Stalling, 1974, Perchlorination of polychlorinated biphenyls, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 57, 416-417.

Jensen, S., 1966, Report of a new chemical hazard, New Sci, 32, 612.

Kim, J.-H., S. E. Feagley, L.M. Southwick, W.H. Willis, and R.L. Bengtson, 1992, Movement of trifluralin, metolachlor, and metribuzin in the soil environment. run off and leaching from fields in Louisina, *In* 84th Annual Meeting, Minneapolis, MN. Nov. 1-6, 1992, ASA, CSSA, SSSA. Madison, WI., 126pp.

Lopez-Avila, V., K. Bauer, J. Milanes, and W.F. Beckert, 1993, Evalution of soxtec extraction procedure for extracting organic compounds from soils and sediments, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 76, 864-880.

McLachlan, M. S., M. Hinkel, M. Reissinger, M. Hippelein, and H. Kaupp, 1994, A study of the influence of sewage sludge fertilization on the concentrations of PCDD/F and PCB in soil and milk, Environ. Pollut, 85, 337-343.

Nondek, L., and N. Frolikova, 1991, Polychlorinated biphenyls in the hydrosphere of Czechoslovakia, Chemosphere, 23, 296-280.

Schmidt, H., and G. Schulz, 1881, Uber benzidin (α-di-amidodiphenyl), Ann. Chem. Liebigs, 207, 320.

Schutzmann, R. L., D. W. Woodham, and C. W. Collier, 1971, Removal of sulfur in environmenrtal samples prior to gas chromatographic analysis for pesticide residues, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 54:1117-1119.

Tan, G. H., and K. Vijayaletchumy, 1994, Determination of organochlorine pesticide residues in river sediments by soxhlet extraction with hexane acetone, Pestic. Sci., 40, 121-126.

Trotter, W. J., and S. J. V. Young, 1975, Limitation on the use of antimony pentachloride for perchlorination of polychlorinated biphenyls, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 58, 466-468.

Van Emon, J. M., and V. Lopez-Avila, 1992, Immunochemical methods for environmental analysis, Anal. Chem., 64, 79-88.

Wilson-Yang, K. M., J. P. Power, E. A. Chisholm, D. J. Hallett, and A. Schecter, 1992, The analysis of human blood for seventy five PCB congeners by dual column capillary gas chromatography, Chemosphere, 25, 1375-1379.