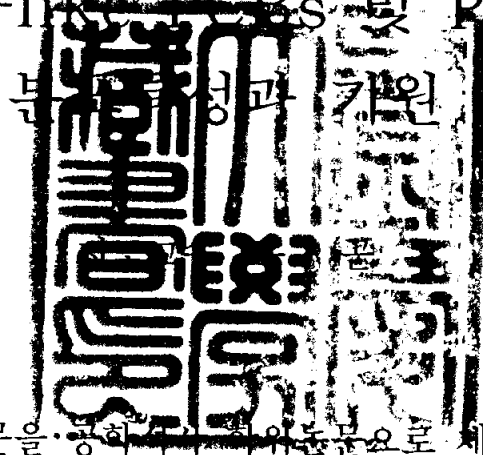


공학석사 학위논문

낙동강 하구와 인근 해역의
표층퇴적물 중 PCDDs, PCDFs,
dioxin-like PCBs 및 RAHs의



이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2003년 2월

부경대학교 대학원

해양산업공학협동과정

박 지 현

박지현의 공학석사 학위논문을 인준함

2002년 12월 26일

주 심 농 학 박 사 조 규 대



위 원 이 학 박 사 이 민 희



위 원 공 학 박 사 옥 곤



목 차

목차.....	i
List of Tables.....	ii
List of Figures.....	iii
Abstract.....	1
1. 서론	4
1.1 다이옥신류의 물리·화학적 특성	8
1.2 다이옥신류의 독성	9
1.3 PAHs의 물리·화학적 특성	13
1.4 PAHs의 독성	13
2. 실험 방법	15
2.1 시료채취	15
2.2 시료의 전처리 및 정제방법	17
2.2.1 다이옥신류의 정제방법	18
2.2.2 PAHs의 정제방법	21
2.3 분석조건 및 방법	22
2.3.1 다이옥신류의 분석조건 및 방법	22
2.3.2 PAHs의 분석조건 및 방법	26
2.3.3 강열감량 및 입도 분석 방법	27
3. 결과 및 고찰	28
3.1 다이옥신류의 농도 수준	28
3.2 다이옥신류의 분포 특성	40
3.3 PAHs의 농도 수준	45
3.4 PAHs의 분포 특성	51
3.5 PAHs의 기원 (Origin) 추정	53
4. 결론	57
참고문헌	59
감사의 글	64

List of Tables

Table 1. Isomeric distribution of PCDDs/DFs	9
Table 2. Physical and chemical properties of PCDDs/DFs	10
Table 3. Physical and chemical properties of PAHs	14
Table 4. Description of Sampling site in this study	15
Table 5. Mass Labeled compounds of internal standards solution	20
Table 6. Labeled compound stock solution of Wellington Inc.(EC-4977) adding to sample	20
Table 7. Instrumental conditions of HRGC/HRMS	23
Table 8. Quantitation mass and ratio of molecular in group of PCDDs/DFs	24
Table 9. Quantitation mass and ratio of molecular in group of dioxin-like PCBs	25
Table 10. Analytical conditions of GC/MS for PAHs	26
Table 11. Comparison of PCDDs/DFs concentrarion in sediments with other countries	39
Table 12. Total PAHs concentration (ng/g d.w.) in sediments from various sites in the world	48
Table 13. TEF values proposed in the literature	50
Table 14. TEQPAHs values obtained applying the different TEF values proposed in the literature, TEQ _{PCDDs/DFs} and TEQ _{PCBs} values	50

List of Figures

Fig. 1. Structures of PCDDs/DFs, dioxin-like PCBs and numbering system.	9
Fig. 2. Molecular structures of toxic 2,3,7,8-substituted PCDDs/DFs.	11
Fig. 3. Molecular structures of selected dioxin-like PCBs.	12
Fig. 4. Map showing the sampling stations from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas of Korea. A, B, C and D indicate the characterization of sampling station.	16
Fig. 5. Clean-up column chromatography of PCDDs/DFs and dioxin-like PCBs. Upper column shows multi-layer silica gel column chromatography. Lower one is activated alumina column chromatography.	19
Fig. 6. Activated silica gel column chromatography for PAHs analysis.	21
Fig. 7. Average of total concentration in sediments for each group.	29
Fig. 8. Plot of total dioxins concentration (pg/g d.w.) versus IL (%) for Open sea samples (included Open sea 1, 2, n=15).	30
Fig. 9. Plot of total dioxins concentration (pg/g d.w.) versus Mud (%) for Open sea samples (included Open sea 1, 2, n=15).	31
Fig. 10. Average of TEQ concentration in sediments for each group.	32
Fig. 11. The Total concentrations of PCDDs/DFs in sediments from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas, Korea.	34
Fig. 12. The Total concentrations of dioxin-like PCBs in sediments from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas, Korea.	35
Fig. 13. The TEQ concentrations of PCDDs/DFs in sediments from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas, Korea.	37
Fig. 14. The TEQ concentrations of dioxin-like PCBs in sediments from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas, Korea.	38

Fig. 15. Profile homologue of PCDDs/DFs in sediments for each group.	42
Fig. 16. Profile of 2,3,7,8-substituted isomer PCDDs/DFs in sediments for each group.	43
Fig. 17. Profile of toxic dioxin-like PCBs isomer in sediments for each group.	44
Fig. 18. Average of PAHs total concentration in sediments for each group.	45
Fig. 19. Plot of total PAHs concentration versus IL (A), vs. Mud (B) for Open sea samples (included Open sea 1, 2, n=15).	46
Fig. 20. Relative ratio of compound for each group.	51
Fig. 21. Triangular diagram of the PAH proportions in sediments from the studied areas.	52
Fig. 22. Plot for the ratio FluA/Pyr versus PhA/AnT in sediment.	54
Fig. 23. Factor analysis of the sixteen PAH distribution for sediments	56
Fig. 24. Factor analysis of the sixteen PAH distribution for each group sediments	56

Distribution and origin of PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs and PAHs in surface sediments from Nakdong River estuary and adjacent coast

Ji-Hyun Park

*Interdisciplinary Program of Ocean Industrial Engineering, Graduate
School,
Pukyong National University
Busan 608-737, Korea*

Abstract

Surface sediments (0-5cm) were sampled at 23 stations from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas of Korea in October 2001. Samples were analyzed for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin-like polychlorinated

biphenyls (DLPCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contents using high resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometer (HRGC/HRMS) and/or GC/MS. The PCDDs, PCDFs, DLPCBs and PAHs were detected in all the sediment samples. Total concentrations of PCDDs/DFs ranged from 3.3 to 1,800 pg/g dry weight and DLPCBs concentrations varied from 19 to 5,995 pg/g dry weight. The sixteen PAHs concentrations were in the range of 2.1-108 ng/g dry weight. these levels in surface sediments from studied stations were moderate and/or lower than earlier data reported from the Korean coastal areas and other countries. The PCDDs, PCDFs, DLPCBs and PAHs levels in surface sediments sampled from estuary and offshore stations showed significantly higher values than those from open sea stations. The profiles of these toxic organic contaminants in sediments from the studied stations showed different patterns. In addition, the residue levels in sediments from open sea stations showed low concentrations of toxic organic contaminants owing to the low ignition loss (IL) values and mud fraction of grain size. The phenomena suggests that IL and grain size are one of the important factors governing toxic organic contaminants including PCDDs/DFs in this investigation.

The TEQ values for PCDDs/DFs in all sediment samples were below the safety sediment value (20 pg-TEQ/g dry weigh) for chronic toxicity assessment and seemingly moderately, but the total TEQ for the same sediments including DLPCBs and PAHs exceeded the 20 pg-TEQ/g dry weigh. This finding indicates that the toxic potency assessment for aquatic environment of a bay should be

considered to dioxin-like contaminants.

The molecular indices for phenanthrene/anthracene and fluoranthene/pyrene were used to identify the origin of PAH contamination in the studied sediments. The result indicated that the PAH contamination in surface sediments from Nokdong River and the adjacent coastal areas was mostly pyrolytic origin with a slight petrogenic input.

1. 서론

최근 환경 중에 잔류하면서 인간 및 야생동물의 생식작용, 성장, 면역 기능을 저하시키며 암을 유발하는 유해 화학 물질인 내분비장애물질 (Endocrin disruptor chemicals, EDCs) 또는 지속성유기오염물질 (Persistant organic pollutants, POPs)이 중요한 환경오염물질로서 지적되고 있다. 이러한 화학 물질들은 다이옥신 (Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs) 및 퓨란 (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs), 폴리염화비페닐 (Polychlorinated biphenyls, PCBs)과 같은 할로젠방향족탄화수소 (Halogenated aromatic hydrocarbons, HACs), 다환방향족탄수소 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 노닐페놀 (Nonylphenol, NP), 옥틸페놀 (Octylphenol, OP), 비스페놀A (Bisphenol A, BPA) 등의 유기 오염물질들이 있으며, 이들은 인류에게 직접적인 영향을 미치거나 미칠 수 있는 잠재성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(Khim et al., 1999).

이 중 PCDDs/DFs 및 PCBs는 쓰레기 소각시설 뿐 만 아니라, 하수슬러지, 자동차 배기가스, 제철산업, 제지산업의 염소 표백과정, 1,3,5-trichloro-2-(4-nitrophenoxy) benzene (CNP) · 펜타클로로페놀 (Pentachlorophenol, PCP) 등의 유기염소화합물의 제조와 같은 각종 산업공정에서 생성되어 환경 중으로 배출되어졌다 (Young et al., 1983; Sigh et al., 1985; Asada et al., 1987; Hirovawa et al., 1990; Freidler 1996). PAHs의 발생원은 석탄, 석유 등과 같은 화석연료를 사용하는 가정난방, 발전소와 각종 산업시설 등이 지적되고 있으며, 특히 자동차의 배기가스가 주요 발생원 중의 하나로 보고되었으으며, 그 외 기타 발생원으로는 알루미늄 제조업, 산불, 소각장, 코크스와 아스팔트 제조공정, 식

품의 조리, 담배 연기 등의 불완전 연소과정에서도 PAHs가 생성되는 것으로 지적되고 있다 (Westerholm et al., 1992; Nasrin et al., 1994; Roger et al., 1994; Halsall et al., 1997; Wagrowski et al., 1997).

이와 같이, 다양한 발생원으로부터 배출되어진 HAHs와 PAHs는 대기 중에서의 제거과정인 대기의 습·건식 침적에 의해 토양 및 해양환경에 축적된다. 이 중 해양환경으로의 유입은 대기 침적 외에 강을 통한 직접적인 유입, 토양 유출 등의 과정으로 보고되고 있다 (Dannenberg et al., 1997; Ohsaki et al., 1997). 이들 화학물질은 소수성이며 환경 내에서 잔류성이 강하고 퇴적물에 대한 친화력 역시 강하여 생물체 조직내의 축적에 대해서도 높은 잠재력을 가지고 있다 (Burgess et al., 1996).

해양 퇴적물은 HAHs 및 PAHs의 환경 중에서 중요 종착지로 여겨져 왔다 (Mennlcutt et al., 1992). 저서생물을 포함하여 수생 생태계를 보호하기 위해서는 퇴적물의 질 (Quality)을 평가하고 관리하여야 한다. 퇴적물의 질을 평가하고 관리하는 방법 중 가장 좋은 접근 방법은 생물학적 또는 화학적 실험을 통해 퇴적물의 관리 기준 (Sediment quality criteria, SQC)을 수립하는 것이다 (Adams et al., 1992).

환경 시료 중 정확한 독성 등가량 (Toxicity equivalent quantity, TEQ)을 산출하기 위해서는 각각의 샘플에 대해 HAHs와 PAHs의 독성 등가 계수 (Toxicity equivalent factors, TEFs)를 고려해야만 한다. 다이옥신류에 대한 독성등가계수는 NATO (North Atlantic Treaty Organization)와 WHO (World Health Organization)에서 설정하여 발표한 값들이 있지만, PAHs에 대한 절대적인 독성등가계수는 공포된 것이 없으며, 다수의 연구자들에 의해 연구되어 온 문헌에서 제시한 계수들이 있다.

TEQs에 대한 관리 기준치 수립 (Quality objectives)은 담수와 연안

퇴적물의 질을 평가하기 위하여 여러 가지 다양한 방법들이 개발되었으며, 이들 중에서 조직내의 잔류량을 근거로 하는 TRB (Tissue residue-based) 방법이 가장 일반적으로 사용되고 있으며, 이 방법은 생물체가 조직내에 수용 가능한 정도의 잔류량을 기준으로하여 퇴적물의 안전한 화학적 농도를 제시하는 것으로 하고 있다 (Iannuzzi et al., 2001).

한편, 퇴적물 농도에 안전계수를 적용하는 과정에서의 연구 결과를 보면, 퇴적물의 NOEC (No observed effect concentration)인 200 pg TEQ/g d.w.에 만성 독성(Chronic toxicity)에 대한 안전 계수 (Safety factor) 10을 적용한 안전한 퇴적물의 농도(Safe sediment value)는 20 pg TEQ/g d.w.으로 제시하고 있다 (Evers et al., 1996).

특히, 환경중에서 PCDDs/DFs의 거동에 대한 연구를 수행하여 평가함에 있어 다양한 환경 매체에 대해서 PCDDs/DFs의 농도 및 패턴 즉, 분포 특성에 대한 조사는 전반적인 평가에서 가장 중요한 요소이다. 따라서, PCDDs/DFs의 농도 및 분포 특성은 현재의 오염 상태를 상태 낼 뿐만 아니라 이들의 축적 및 발생원 추정에도 중요한 자료로 사용된다 (Seike et al., 2001).

또한 PAHs는 개개의 화합물에 대한 열역학적 활동 및 물리 화학적 성질이 다르기 때문에 몇몇 화합물들의 농도 비율은 PAHs 발생원 추정 에 있어 중요한 지표로서 활용되고 있다.

해양 퇴적물 중의 PCDDs/DFs의 농도 분포 특성 및 발생원에 관한 연구로서는 발트만 (Kjeller and Rappe, 1995), 북발트해와 스웨덴 해안 (Näf et al., 1991; Zebuhr et al., 1992), 베니스 랍군 (Elena et al., 1997), Mai po Marsh만 (Jochen et al., 2002) 등 선진 외국의 경우 최근 활발하게 연구가 수행되고 있지만 국내에서는 Ok et al. (1999) 과 Moon et al. (2001)에 의해 전국 연안 표

총퇴적물과 일부 연안의 잔류량 및 기원에 관한 연구 등에 초기 단계에 한정되어 있다.

또한, PAHs의 경우에 있어서도 마찬가지로 농도 분포 특성 및 발생원에 관한 연구로서는 Izmit만 (Fatma et al., 2002), 프랑스의 Aquitaine만과 베닌의 Cotonou연안 (Socro et al., 1999), 멕시코의 Todos Santos만 (Macias-Zamora et al., 2002) 등 외국에서 최근 활발한 연구가 이루어지고 있으나, 국내의 경우 Moon et al.(2000)과 Khim et al.(1999) 등 소수의 연구가 보고되어 지고 있다.

본 연구에서는 낙동강 하구역과 인근 해역을 중심으로 한 연안의 표층 퇴적물에 대해 다이옥신류 (PCDDs/DFs, dioxin-like PCBs) 및 PAHs의 농도 및 profile을 통해 분포 특성 파악 및 발생원을 추정하고, 퇴적물의 잔존량에 대한 독성등가량을 산정하브로서, 해양 환경 중 표층 퇴적물 환경의 오염 상태를 평가하여 연구의 발전 방향성과 환경관리체계 구축의 기초 근거 자료의 제공에 목적을 두고 있다.

1.1 다이옥신류의 물리·화학적 특성

다이옥신류란 벤젠환으로 구성된 방향족 화합물 중의 하나로서 여러 개의 염소가 부가되어 산소가 결합된 유기 화합물을 말하는 것으로 두 개의 벤젠환 가운데 산소가 두 개 연결된 다이옥신계 화합물 (Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)과 산소가 하나 연결된 퓨란계 화합물 (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)을 통칭하여 일반적으로 다이옥신류 (PCDDs/DFs)라고 표현한다. 두 개의 벤젠환에 수소가 염소로 치환된 개수 및 위치에 따라 PCDDs는 75개의 이성체, PCDFs는 135개의 이성체가 존재하여 PCDDs/DFs는 총 210개의 이성체를 가진다. 특히 PCDDs/DFs의 이성체 중에서도 생물에 대한 독성영향이 강한 17종의 2,3,7,8-치환 이성체 (2,3,7,8-substituted congener)가 존재하며, 이들 중 가장 독성이 강한 것이 2,3,7,8-TCDD이다. PCDDs/DFs는 동물 실험을 통해 발암성, 생식독성, 기형성, 간독성, 갑상선, 및 심장기능 장애 등의 독성이 강한 것으로 알려져 있다 (US EPA, 1985; Safe et al., 1990; Mocarelli et al., 1996).

다이옥신류에는 PCDDs/DFs 뿐 만 아니라 이와 유사한 독성과 생물학적 영향을 가지는 dioxin-like PCBs가 포함되는데, 이는 209종의 PCB이성체 중에서 두 개의 벤젠환이 동일 평면에 위치한 14종의 PCBs 이성체를 의미하며, WHO (1997)는 이 중에서 독성을 가지는 12종의 이성체를 다이옥신류로 지정하고 있다.

이들 물질은 일반적인 유기화합물질과는 다르며 수평 및 수직축의 양방향에 대하여 대칭적인 구조를 가지고 있으며, 반응성이 높은 작용기가 없기 때문에 화학적으로 대단히 안정한 특징을 가지고 있다. 지방 성분에 용해가 잘 되므로 지용성이 높고, 물에는 용해성이 거의 없으며, 실온에서 무색의 결정성 고체이다.

PCDDs/DFs의 물리·화학적인 특성을 Table 1과 2에 나타내었으며, 독성을 가지는 17종의 2,3,7,8-치환 이성체 (2,3,7,8-substituted congener)와 독성을 가지는 12종의 dioxin-like PCBs 이성체의 구조를 Fig. 2와 3에 나타내었다.

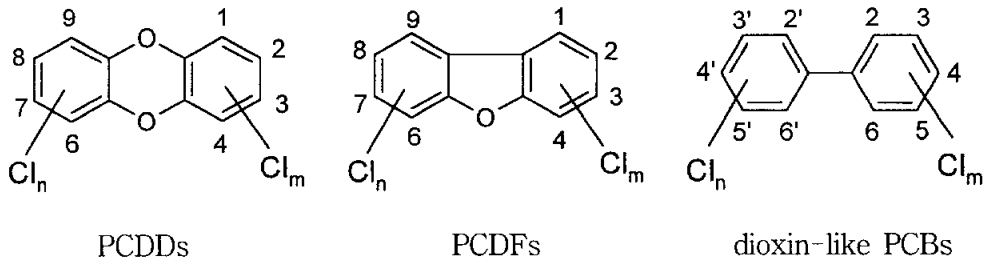


Fig. 1. Structures of PCDDs/DFs, dioxin-like PCBs and numbering system.

1.2 다이옥신류의 독성

다이옥신류는 일반적인 환경오염물질들과는 다르게 세포내의 수용체와 결합하는 형태로 생물에 다중, 다양한 독성을 일으키는 내분비교란물질 (Endocrine disruptor chemicals, EDCs) 중 최우선 대상 화학종으로 알려져 있으며, 현재 장거리 이동확산에 의한 다이옥신류를 비롯한 지속성 유기오염물질 (Persistent organic pollutants, POPs)이 전지구 규모적인 오염형태를 나타내는 것으로 알려져 있다 (Rugar et al., 1993; Willis, 2000).

다이옥신류는 발암성, 생식독성, 면역독성을 가진 물질이며, 발암성에 있어 NTP (National toxicology program)에서는 발암에 있어 영향이 없는 양 (No observed adverse effect level, NOAEL)으로 1 ng/kg/day와 최소 최소독성량 (Lowest observed adverse effect level, LOAEL)으로 1.4 ng/kg/day로 정하고 있다. WHO에서는 인간의 일일섭취허용량 (Tolerable daily intake, TDI)으로 1~4 pg-TEQ/kg/day로 제안하고 있다.

Table 1. Isomeric distribution of PCDDs/DFs (cited from Rappe, 1978)

PCDDs					PCDFs			
No. of Cl	Homologue	Molecular Formula	Molecular weight	No. of Isomer	Homologue	Molecular Formula	Molecular weight	No. of Isomer
1	MCDD	C ₁₂ H ₇ ClO ₂	218	2	MCDF	C ₁₂ H ₇ ClO	202	4
2	DCDD	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	252	10	DCDF	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O	236	16
3	TrCDD	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O ₂	286	14	TrCDF	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O	270	28
4	TeCDD	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	320	22	TeCDF	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	304	38
5	PeCDD	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	354	14	PeCDF	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	338	28
6	HxCDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	388	10	HxCDF	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	372	16
7	HpCDD	C ₁₂ HCl ₇ O ₂	422	2	HpCDF	C ₁₂ HCl ₇ O	406	4
8	OCDD	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	456	1	OCDF	C ₁₂ Cl ₈ O	440	1
MCDD ~ OCDD				75	MCDF ~ OCDF			135

Table 2. Physical and chemical properties of PCDDs/DFs (modified from Mackay et al., 1992)

Items	PCDDs	PCDFs
Melting Point	89 ~ 322	184 ~ 258
Boiling Point	284 ~ 510	375 ~ 537
Vapor Pressure (Pa)	1.1×10^{-10} ~ 0.017	5×10^{-10} ~ 3.9×10^{-4}
Solubility (mg/m ³)	74×10^{-6} ~ 417	1.16×10^{-3} ~ 14.5
Log Kow	4.3 ~ 8.2	5.4 ~ 8.0
Half Life in Air	2 days ~ 3 weeks	1 ~ 3 weeks
Half Life in Water (year)	2 days ~ 8 months	3 weeks ~ 8 months
Half Life in Soil (year)	2 months ~ 6 years	8 months ~ 6 years
Half Life in Sediment (year)	8 months ~ 6 years	2 ~ 6 years

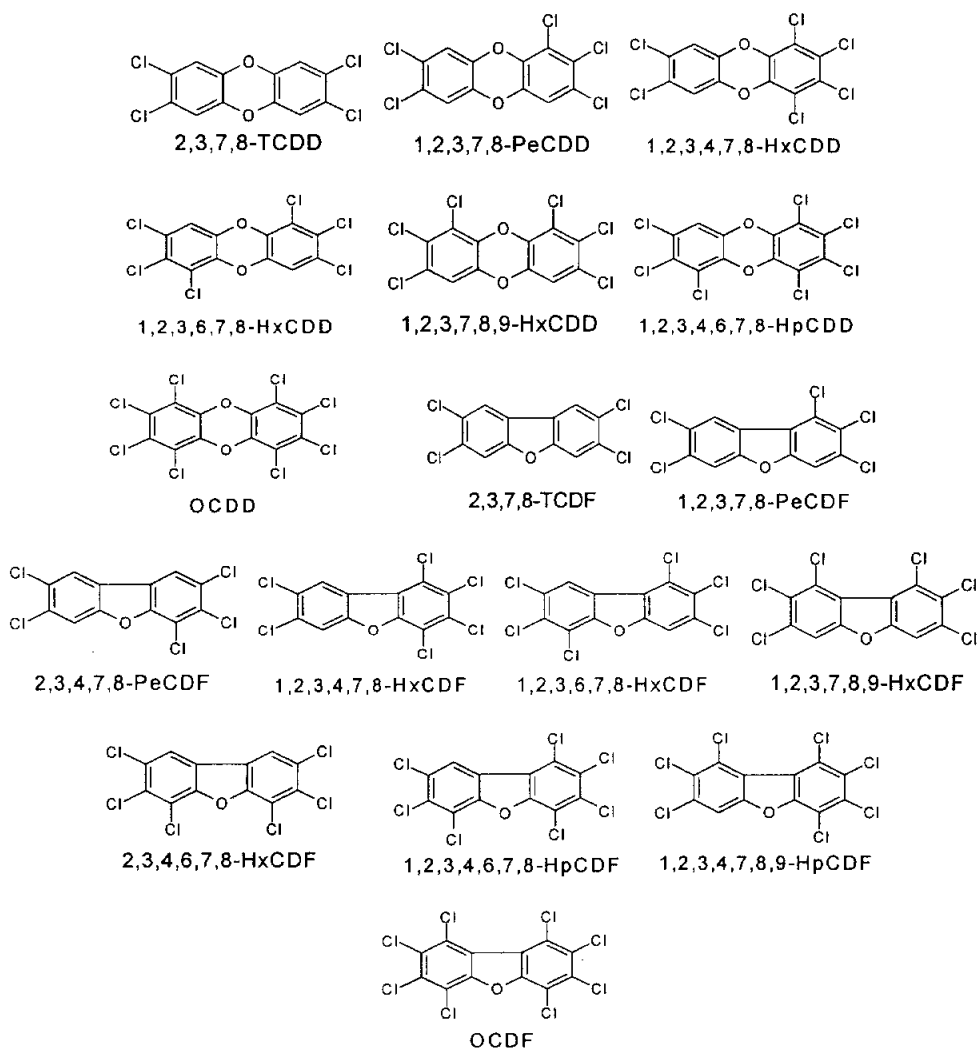


Fig. 2. Molecular structures of toxic 2,3,7,8-substituted PCDDs/DFs.

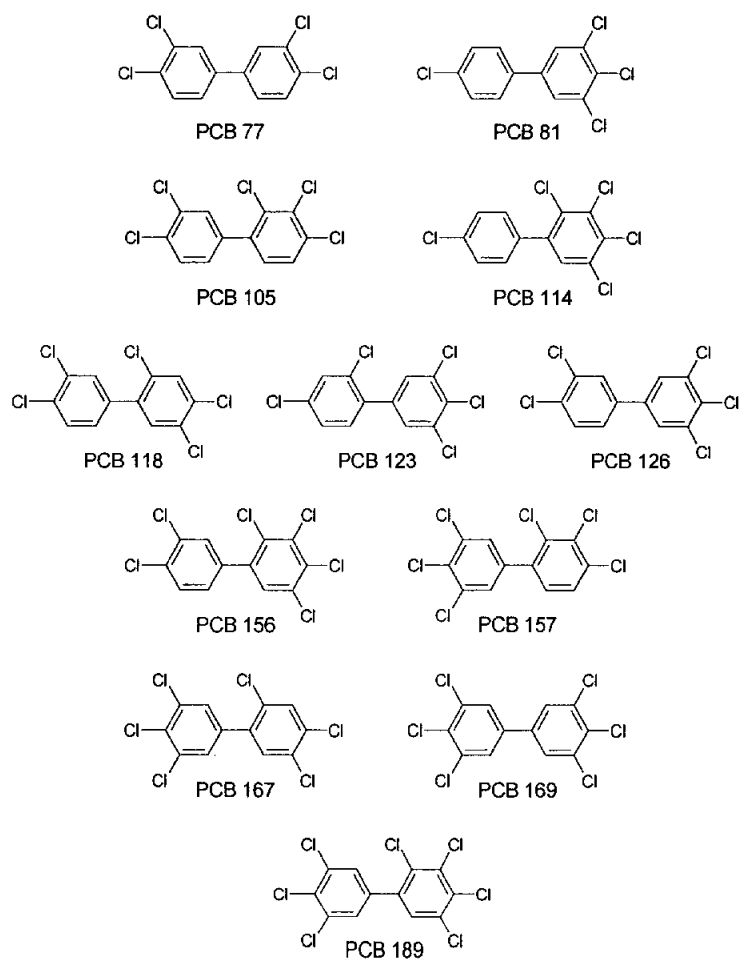


Fig. 3. Molecular structures of selected dioxin-like PCBs.

1.3 PAHs의 물리·화학적 특성

Table 3에서 보는 바와 같이 PAHs의 증기압은 물질의 구조에 따라 다양하며, 이는 환경 내에서의 분포와 밀접한 연관성을 갖는다. 또한, PAHs는 소수성 (hydrophobicity)을 지니므로 온도와 pH에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다 (Pankow, 1987; 1991).

PAHs는 방향족 고리가 2~4개인 경우 기체 또는 고체에 흡착된 형태로 분포하지만 5개 이상이 되면 주로 고체에 흡착된 상태로 존재한다. 16종의 PAHs standards (EPA Method 610)의 물리·화학적 특성을 Table 3에 나타내었다.

1.4 PAHs의 독성

PAHs는 물에서의 용해도가 낮고 유기용매에서의 용해도가 높은 지용성물질로 상피막 이동에 의한 피부흡수가 가능하며, 주로 발암성 PAHs는 그 자체의 낮은 증기압으로 입자상 물질에 흡착되어 폐로 유입된다. 이 경우 대기 입자의 크기에 영향을 받는데, 특히 PAHs 중 대부분의 벤조(a)피렌은 2.0 μm 이하의 작은 입자상 물질에 흡착되어 있으므로, 장시간 폐포에 잔류되고, 입자에서 분리되어 호흡기계조직과 반응하는 것으로 알려지고 있다 (Miguel and Friellander, 1978).

PAHs 중 대표적인 발암물질인 벤조(a)피렌은 거의 모든 동물종에서 발암성을 나타낸다. 이와 관련된 역학자료는 충분치 않지만 동물실험 중 3주간 벤조(a)피렌에 노출된 사람에게 피부암의 발현이 지적되고 있으며, 피폭적 혹은 환경 중 오염 (담배연기, 석탄타르 pitch)으로 벤조(a)피렌에 노출된 집단에서 폐, 피부, 음낭 등에 암 발생이 증가됨이 보고된 바 있다 (IAPC, 1972).

Table 3. Physical and chemical properties of PAHs (modified from Wey et al., 1998)

Compound	Abbreviation	Chemical Formula	Molecular Weight	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Vapor Pressure (mmHg, 25°C)	Structure
Naphthalene	Nap	C ₁₀ H ₈	128.16	80	218	7.1×10^{-2}	
Acenaphthylene	AcPy	C ₁₂ H ₈	152.20	93	275	6.7×10^{-3}	
Acenaphthene	AcP	C ₁₂ H ₁₀	154.21	96	279	2.2×10^{-3}	
Fluorene	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166.22	117	295	6.0×10^{-4}	
Phenanthrene	PhA	C ₁₄ H ₁₀	178.22	100	340	1.2×10^{-4}	
Anthracene	AnT	C ₁₄ H ₁₀	178.22	218	342	6.0×10^{-6}	
Fluoranthene	FluA	C ₁₆ H ₁₀	202.26	110	393	9.2×10^{-6}	
Pyrene	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202.26	156	404	4.5×10^{-6}	
Benzo(a)anthracene	B(a)A	C ₁₈ H ₁₂	228.29	159	435	2.1×10^{-7}	
Chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228.29	256	448	6.4×10^{-9}	
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	C ₂₀ H ₁₂	252.32	168	393	N.R.	
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	C ₂₀ H ₁₂	252.32	217	480	9.6×10^{-11}	
Benzo(a)pyrene	B(a)P	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177	496	5.6×10^{-9}	
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162	534	N.R.	
Dibenzo(a,h)anthracene	DbA	C ₂₂ H ₁₄	278.35	262	535	N.R.	
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	273	542	1.01×10^{-10}	

N.R. : Not reported.

2. 실험 방법

2.1 시료채취

본 연구는 해양 환경 중 표층 퇴적물의 PCDDs/DFs, dioxin-like PCBs 및 PAHs의 농도와 분포 특성을 조사하여 연안 저질 환경의 독성 잠재성을 평가하기 위한 기초 연구로서 실시되었다.

본 연구의 시료 채취는 2001년 10월에 실시하였으며, 시료 채취 지점은 하천의 유입이 있는 낙동강 하구역과 선박의 출입이 잦은 인근 해역을 선정하였다.

지화화학적이고 물리적인 특성을 고려하여 시료 채취 지점을 4 그룹으로 나누었으며, 총 23 지점에서 시료를 채취하였다. 본 연구의 시료 채취 지점을 Table 4와 Fig. 4에 각각 나타내었다.

Table 4. Description of Sampling site in this study

Group	Site	Description
Estuary	A1 ~ A5	The mouth of Nakdong river estuary
Offshore	B1 ~ B3	Harbor
Open sea 1	C1 ~ C10	Mud and sand composition in the geochemical component
Open sea 2	D1 ~ D5	Mostly sand fraction (over 95%) in the grain size

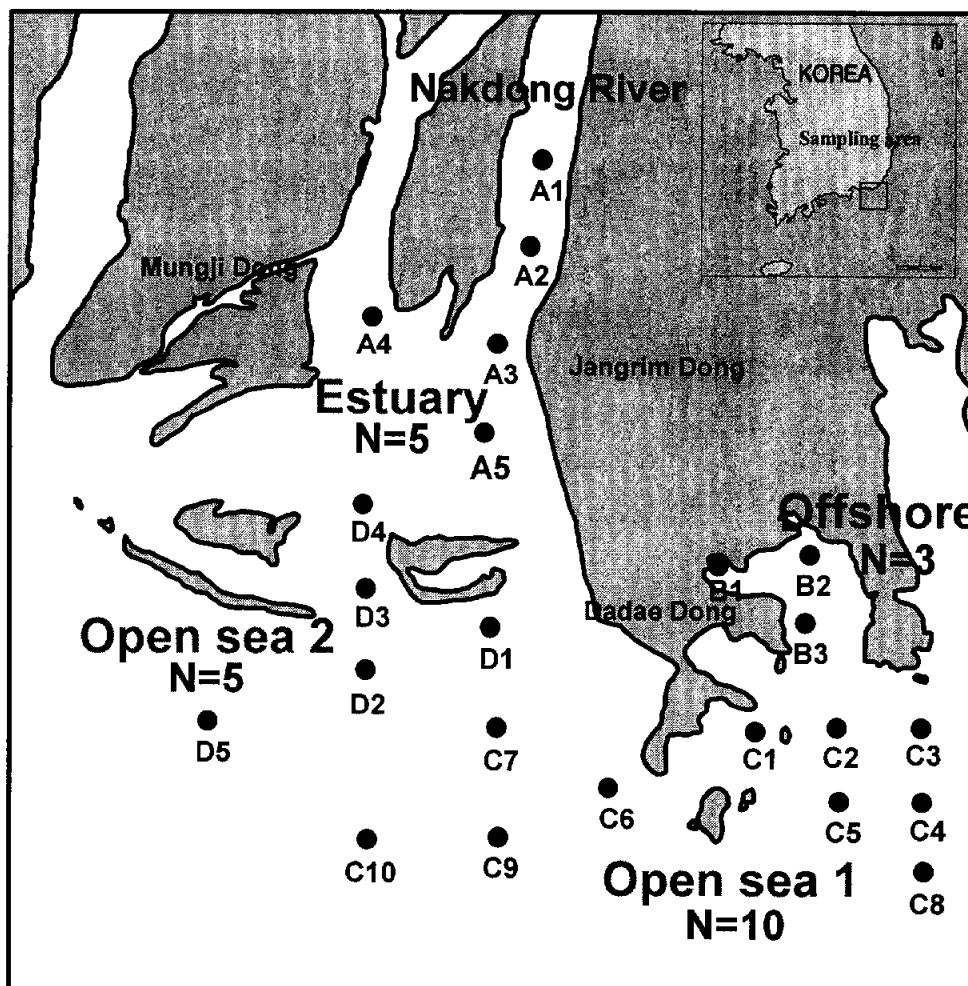


Fig. 4. Map showing the sampling stations from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas of Korea. A, B, C and D indicate the characterization of sampling station.

2.2 시료의 전처리 및 정제방법

총 23개의 표층 퇴적물을 그랩 채이기 (Van-Veen grab sampler)를 이용하여 채취하였으며, 채취한 시료는 알루미늄 호일로 차광한 다음 폴리에틸렌 재질의 백으로 밀봉하여 실험실로 가져온 후 실온에서 자연 건조하였다. 건조된 시료는 돌맹이, 조개껍질 등의 조대물질을 제거한 후 막자사발과 2 mm 채 (seive)를 이용하여 균질화하였다.

이 중 20 g을 분취하여 분석용 시료로 사용하였으며, 분취한 시료는 속실텐 (Soxhlet) 추출 장치를 이용하여 톨루엔 (Ultra residue analysis, J.T. Baker) 200 mL로 16시간 동안 추출하였다. 추출된 시료는 40℃ 수욕조에서 회전증발농축기를 이용하여 약 10 mL 될 때까지 농축하였다. 농축된 시료는 Keeping solvent로서 노르말-노난 (Ultra residue analysis, Fluka) 300 μ L를 첨가한 후 질소를 불어 넣어 톨루엔 냄새가 완전히 없어질 때까지 농축한 후 노르말-헥산 (Ultra residue analysis, J.T. Baker) 10 mL로 용매전환하였다. 이 중 5 mL (10 g 분량)는 PCDDs/DFs 분석에 사용하였으며, 3 mL (6 g 분량)는 dioxin-like PCBs, 2 mL (4 g 분량)는 PAHs 분석에 각각 사용하였다.

2.2.1 다이옥신류의 정제방법

PCDDs/DFs 분석 시료 정제를 위해 분취한 시료에 내부표준물질 15종(EDF-8999, CIL Inc.)을 2 μ L를 주입하여 노르말-헥산으로 용량을 10 mL로 하였다. 다이옥신 방해물질 정제 (Clean-up)를 위하여 Fig. 5의 다층 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (Multi-layer silica gel column chromatography: 70-230mesh, 중성, Merck)를 사용하였으며, 2% 수산화칼륨 (KOH) 실리카겔 1.5 g, 44% 황산 (H_2SO_4) 실리카겔 2 g, 22% 황산 (H_2SO_4) 실리카겔 2 g, 10% 질산은 ($AgNO_3$) 실리카겔 6 g을 순서대로 충전하였다. 충전된 칼럼은 노르말-헥산으로 예비세정을 한 후, 용매 전환된 시료를 일정한 용출 속도를 유지하면서 노르말-헥산 3 mL씩 두 번 시험관을 세정하여 칼럼 정제가 되도록 하였다.

다음으로 노르말-헥산 125 mL로 용출하여 회전증발농축기로 10 mL까지 농축하였다. 농축된 시료를 600°C에서 24시간 활성화된 알루미나 10 g이 충전된 Fig. 5의 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (Activated alumina column chromatography: 70-230mesh, 활성도 I, Merck)를 통과시켜 정제하였다. 최종 알루미나 시료를 통과한 시료 중 첫 번째 분획에선 3% 디클로로메탄/노르말-헥산 70 mL로 용출시키고 두 번째 분획에선 50% 디클로로메탄/노르말-헥산 80 mL로 용출하였다. 이 중 두 번째 분획에서 용출된 용출액을 받아 회전증발 농축기로 농축한 후 질소가스를 사용하여 퍼지하였으며 최종 50 μ L로 표선을 한 후 분석용 시료로 하였다.

Dioxin-like PCBs의 경우, 내부표준물질 2종 (EC-4977, Wellington Inc.)을 3 μ L 주입한 후, PCDDs/DFs 정제와 같은 방법으로 다층 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 사용하였으며 이 용출액을 최종 농축하여 분석용 시료로 하였다 (Miyata et al., 1994; Ok et al., 1999). 각각의 내부표준물질의 종류와 농도를 Table 5와 6에 나타내었다.

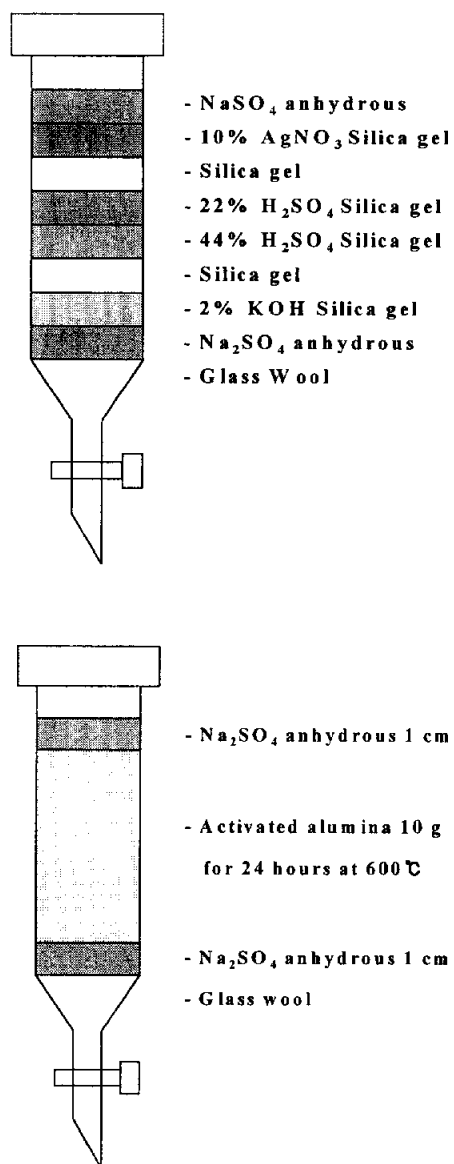


Fig. 5. Clean-up column chromatography of PCDDs/DFs and dioxin-like PCBs. Upper column shows multi-layer silica gel column chromatography. Lower one is activated alumina column chromatography.

Table 5. Mass Labeled compounds of internal standards solution (EDF-8999)

PCDDs	PCDFs
2,3,7,8-TeCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	2,3,7,8-TeCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,7,8-PeCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,7,8-PeCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,4,7,8-HxCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	2,3,4,7,8-PeCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,6,7,8-HxCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,4,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,6,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
OCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,7,8,9-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)

Table 6. Labeled compound stock solution of Wellington Inc.(EC-4977) adding to sample

dioxin-like PCBs	IUPAC No.
3,4,4',5-TeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	81
3,3',4,4'-TeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	77
2,3,3',4,4'-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	105
2,3,4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	114
2,3',4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	118
2',3,4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	123
3,3',4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	126
2,3,3',4,4',5-HeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	156
2,3,3',4,4',5'-HeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	157
2,3',4,4',5,5'-HeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	167
3,3',4,4',5,5'-HeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	169
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	189

2.2.2 PAHs의 정제방법

시료 정제를 위해 분취한 시료는 노르말-헥산으로 10 mL 표선한 후 600℃에서 2시간 활성화된 알루미나 5 g이 충전된 Fig. 6의 활성 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (Activated silica gel column chromatography: 70-230 mesh, 중성, Merck)를 통과하시켜 정제하였다.

시료의 용출은 첫 번째 분획으로 노르말-헥산 6 mL, 두 번째 분획은 10% 디클로로메탄/노르말-헥산 50 mL로 용출시켰으며, 두 번째 분획을 받아 회전증발농축기로 농축한 후 질소가스로 퍼지하여 최종 농축량 50 μ L를 분석용 시료로 하였다.

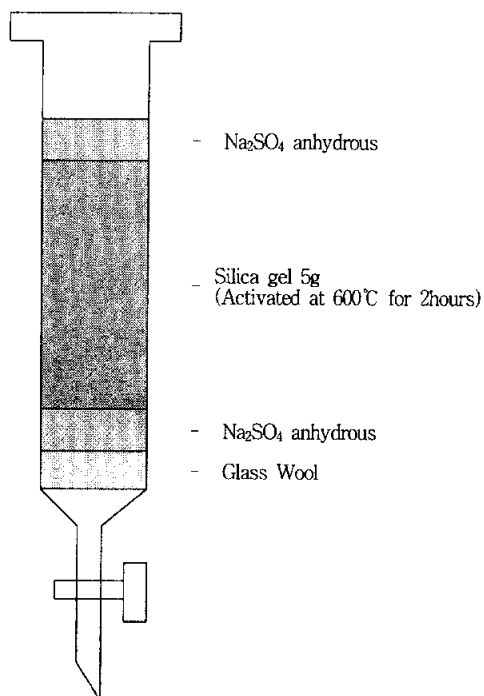


Fig. 6. Activated silica gel column chromatography for PAHs analysis.

2.3 분석조건 및 방법

2.3.1 다이옥신류의 분석조건 및 방법

다이옥신류를 분석하기 위하여 HP-6890 고분해능 가스크로마토그래프 (High resolution gas chromatography, HRGC)와 Jeol사의 JMS 700D 고분해능 질량분석계 (High resolution mass spectroscopy, HRMS)를 사용하여 분석하였다. 다이옥신류의 각 동족체의 2개의 이온을 이용한 선택이온검출법 (Selected ion monitoring, SIM)에 의해 검출하였으며, 상대반응계수 (Relative response factor)를 구하여 정량하였다 (환경부, 1998).

PCDDs/DFs와 dioxin-like PCBs의 기기분석조건을 Table 7에 나타내었으며, 정량이온과 비율을 Table 8과 9에 각각 나타내었다.

Table 7. Instrumental conditions of HRGC/HRMS

Items	4~6 chlorine PCDDs/DFs	7~8 chlorine PCDDs/DFs	Dioxin-like PCBs
GC/MS	Agilent 6890 GC/JMS700D MS	Agilent 6890 GC/JMS700D MS	HP 6890 GC/JMS700 MS
Column	SP-2331 (60 m × 0.25 mm × 0.2 μm)	HP-5MS (60 m × 0.32 mm × 0.25 μm)	HT-8 (50 m × 0.22 mm × 0.2 μm)
Oven	100℃ (1min)→20℃/min→200℃ →2℃/min → 250℃ (29min)	150℃ (1min)→20℃/min→200℃ → 5℃/min→300℃ (4min)	90℃ (1min)→20℃/min→170℃ (4min)→ 3.5℃/min→290℃ (5min)→5℃/min →320℃ (0.71min)
Carrier Gas	Helium, 1.2 mL/min	Helium, 1.5 mL/min	Helium, 1 mL/min
Injection Mode	Splitless	Splitless	Splitless
Ionization Mode	EI+	EI+	EI+
Ionization Energy	38 eV	38 eV	40 eV
Injector	250℃	280℃	290℃
Ion Source	250℃	280℃	270℃
Resolution	≥ 10,000	≥ 10,000	≥ 10,000

Table 8. Quantitation mass and ratio of molecular in group of PCDDs/DFs

Homologue (native)	M (ratio)	M+2 (ratio)	M+4 (ratio)
TeCDDs	319.8965 (77.43)	321.8936 (100.0)	
PeCDDs	353.8576 (62.06)	355.8546 (100.0)	
HxCDDs		389.8157 (100.0)	391.8127 (80.66)
HpCDDs		423.7766 (100.0)	425.7377 (96.64)
OCDD		457.7377 (88.80)	459.7348 (100.0)
TeCDFs	303.9016 (77.55)	305.8987 (100.0)	
PeCDFs		339.8957 (100.0)	341.8567 (64.57)
HxCDFs		373.8208 (100.0)	375.8178 (80.54)
HpCDFs		407.7818 (100.0)	409.7789 (96.52)
OCDF		441.7428 (88.89)	443.7399 (100.0)
Homologue(labeled)			
¹³ C ₁₂ -TeCDDs	331.9368	333.9339	
¹³ C ₁₂ -PeCDDs	365.8978	367.8949	
¹³ C ₁₂ -HxCDDs		401.8559	403.8530
¹³ C ₁₂ -HpCDDs		435.8169	437.8140
¹³ C ₁₂ -OCDD		469.7779	471.7750
¹³ C ₁₂ -TeCDFs	315.9419	317.9389	
¹³ C ₁₂ -PeCDFs		351.9000	353.8970
¹³ C ₁₂ -HxCDFs		385.8610	387.8580
¹³ C ₁₂ -HpCDFs		419.8220	421.8191
¹³ C ₁₂ -OCDF		453.7830	455.7801
Lock			
PFK	330.9792		
	430.9729		

Table 9. Quantitation mass and ratio of molecular in group of dioxin-like PCBs

Homologue (native)	M (ratio)	M+2 (ratio)	M+4 (ratio)
TeCBs	289.9224 (76.60)	291.9194 (100.0)	
PeCBs	323.8834 (62.06)	325.8804 (100.0)	327.8775 (64.52)
HxCBs		359.8415 (100.0)	361.8385 (80.65)
HpCBs		393.8025 (100.0)	395.7995 (95.24)
Homologue(labeled)			
¹³ C ₁₂ -TeCBs	301.9626 (76.60)		305.9597 (100.0)
¹³ C ₁₂ -PeCBs		337.9207 (100.0)	339.9178 (64.52)
¹³ C ₁₂ -HxCBs		371.8817 (100.0)	373.8788 (80.65)
¹³ C ₁₂ -HpCBs		405.8428 (100.0)	407.8398 (95.24)
Lock			
	304.9824		
PFK	330.9792		
	380.9760		

2.3.2 PAHs의 분석조건 및 방법

본 연구에 사용된 기기는 기체크로마토그래피/질량분석계 (GC/MSD, HP6890/HP5973)이며, 분리를 위해 사용된 모세관칼럼은 HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m)를 사용하였다. 16종 PAHs에 대한 GC/MS 분석 조건을 Table 10에 나타냈었다.

Table 10. Analytical conditions of GC/MS for PAHs

Item	Conditions
GC	HP 6890series
MS	HP 5973
Column	HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m)
Interface temp.	280°C
Injector temp.	250°C
Carrier gas	He (1.2 mL/min)
Injection mode	Splitless
Purge on time	1 min
Ionization mode	EI mode
GC oven program	80°C (1min)→ 7°C/min→240°C (2min) → 4°C/min→280°C (14min)

2.3.3 강열감량 및 입도 분석 방법

각 지점 퇴적물에 대해 강열감량 (lignition loss, IL) 및 입도 (Grain size) 분석을 하였다. 강열감량 분석은 퇴적물을 고온으로 가열한 후 그 무게 차이를 이용하였으며, 입도 분석은 63 μm 를 기준으로 하여 습식체질법, 건식체질법으로 중량 %를 이용하여 니질 (Mud)과 사질 (Sand)로 구별하였다 (해양수산부, 2000) .

3. 결과 및 고찰

3.1 다이옥신류의 농도 수준

본 연구의 모든 표층 퇴적물 시료에서 다이옥신류 (PCDDs/DFs, dioxin-like PCBs)가 검출되었다. 퇴적물 중 PCDDs/DFs와 dioxin-like PCBs의 총 농도는 3.3~1,800 pg/g d.w., 19~5,995 pg/g d.w의 범위를 가지며, 평균 농도는 각각 401 pg/g d.w., 894 pg/g d.w.이다. 4개의 그룹에서 채취한 표층 퇴적물에 대하여 다이옥신류의 총 농도를 Fig. 7에 각각 나타내었다.

PCDDs/DFs의 총 평균 농도는 Offshore>Estuary>Open sea 1>Open sea 2 순으로 나타나며, 그 농도 수준은 각각 814, 772, 282, 7.5 pg/g d.w.이었다. 육상과 근접한 연안 구역의 Estuary와 Offshore은 비슷한 농도 수준이며, 이는 Open sea의 경우보다 2.7 ~ 108배 높은 농도이다. Dioxin-like PCBs의 경우에도 Offshore>Estuary>Open sea 1>Open sea 2 순으로 나타나며, 그 농도 수준은 각각 3,859, 895, 430, 39 pg/g d.w.이었으나, PCDDs/DFs와는 달리 Offshore이 다른 Group과 비교하여 매우 높은 농도 수준으로 조사되었다. 이것은 다른 지역과는 달리 Offshore이 dioxin-like PCBs의 발생원으로부터 영향을 많이 받고 있는 것으로 사료된다.

하지만, 환경적 여건이 유사한 Open sea 임에도 불구하고 Open sea 1과 2에서 나타나는 농도차이는 시료의 입도 조성이 다르기 때문이라 판단된다. Open sea 2는 퇴적물내의 IL이 1.6~2.5%이며, 95% 이상 사질

로 이루어져 있는 반면에, Open sea 1은 IL이 3.2~10.5%이며, 니질과 사질이 함께 이루고 있다.

Open sea 1과 2에 대한 퇴적물의 다이옥신류의 농도와 IL과의 상관관계 및 입도 조성에 대한 상관관계를 Fig. 8과 9에 나타내었다.

이와 같이, 주 오염원인 육상기인 오염원과 다소 멀리 떨어진 Open sea의 경우, 1이 2와 비교해 PCDDs/DFs 및 dioxin-like PCBs의 높은 농도 수준을 나타내는 것은 퇴적물 내의 IL ($R^2=0.75, 0.89$)과 입도 조성 ($R^2=0.82, 0.77$)의 차이에 따라 나타난 결과로 판단된다.

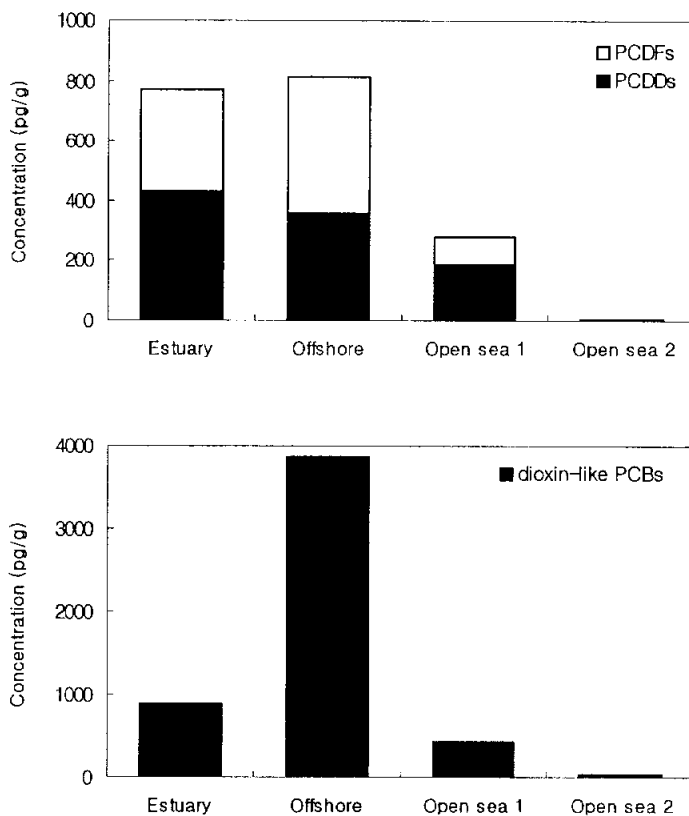


Fig. 7. Average of total concentration in sediments for each group.

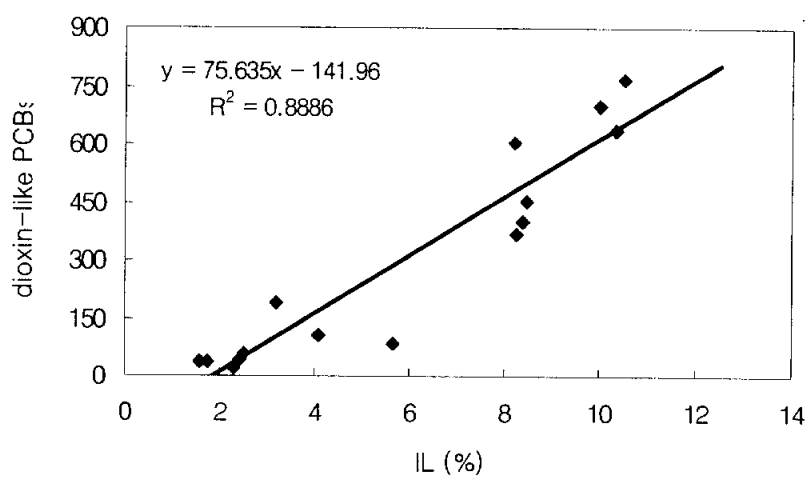
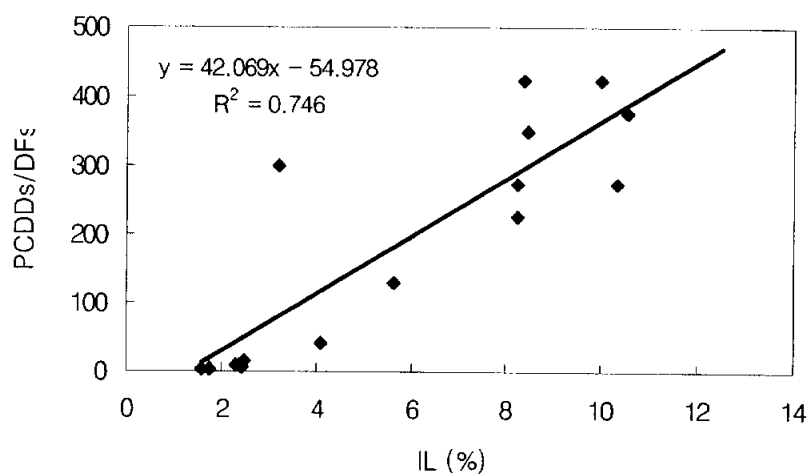


Fig. 8. Plot of total dioxins concentration (pg/g d.w.) versus IL (%) for Open sea samples (included Open sea 1, 2, n=15).

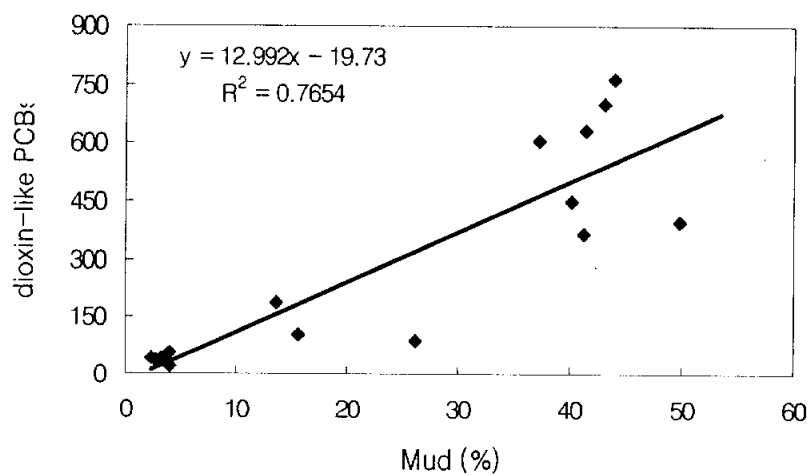
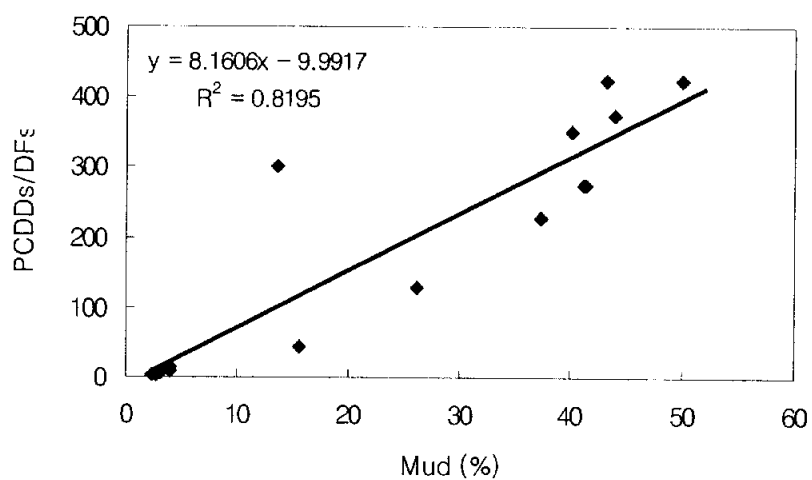


Fig. 9. Plot of total dioxins concentration (pg/g d.w.) versus Mud (%) for Open sea samples (included Open sea 1, 2, n=15).

4개의 그룹에서 채취한 표층 퇴적물에 대하여 다이옥신류의 TEQ 농도를 Fig. 10에 각각 나타내었다.

WHO의 TEFs를 적용한 해양 퇴적물 중 PCDDs/DFs와 dioxin-like PCBs의 TEQ 농도는 0.01~28 pg-TEQ/g d.w., 0.02~28 pg-TEQ/g d.w의 범위를 가지며, 평균 농도는 각각 4.2 pg-TEQ/g d.w., 1.8 pg-TEQ/g d.w로 Fig. 7의 Total 농도와 유사한 농도 경향을 나타낸다.

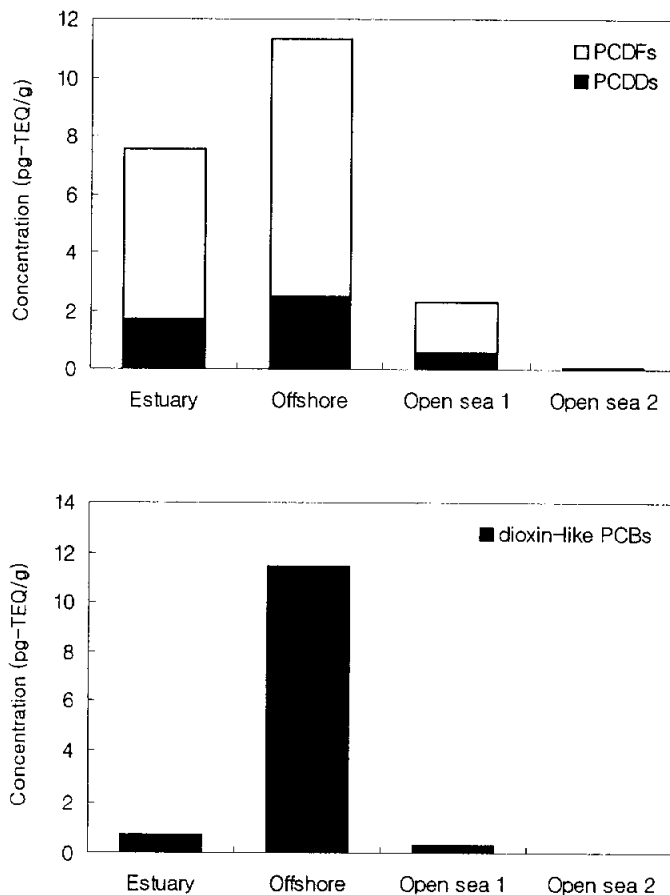


Fig. 10. Average of TEQ concentration in sediments for each group.

각 그룹의 측정 지점별 PCDDs/DFs와 dioxin-like PCBs의 총 농도 수준을 Fig. 11과 12에 각각 나타내었다. Fig. 11에서 Estuary의 경우, A2 지점에서 PCDDs/DFs와 dioxin-like PCBs가 각각 1,800 pg/g d.w., 2,971 pg/g d.w.으로 다른 지점과 비교하여 가장 높게 나타났으며, 이 지점들의 경우 주위의 공업단지 및 하수처리장과 소형 선박이 출입을 하는 항이 다른 측정 지점보다 근접해 있어 배출원에 의한 영향을 받고 있는 것으로 사료된다.

또한, Offshore의 경우, B1 지점에서 PCDDs/DFs 와 dioxin-like PCBs가 각각 1,450 pg/g d.w., 5,168 pg/g d.w.으로 다른 지점보다 높게 나타났으며, 이는 선박의 정박 및 출입을 하는 큰 항으로 둘러싸여 만의 형식을 이루고 있어 해수의 유동이 적고, 주위의 상업시설로 인한 상업 및 생활하수의 직접적인 유입 영향을 받고 있는 것에 원인이 있다고 사료된다.

이에 대하여 퇴적물 농도 수준에 따른 카테고리화로 평가하고 있는 Hploubec et al. (1993)의 연구 결과와 비교해 보면, PCDDs/DFs의 경우 Open sea 2 그룹의 D1~D5지점 (3.25~16.0 pg/g d.w.)은 배경농도 (<200 pg/g d.w.)수준으로 판단할 수 있으며, 그 외 지역은 약간의 오염 우려 지역 (200~1,000 pg/g d.w.)로 평가할 수 있는 것으로 판단되었다.

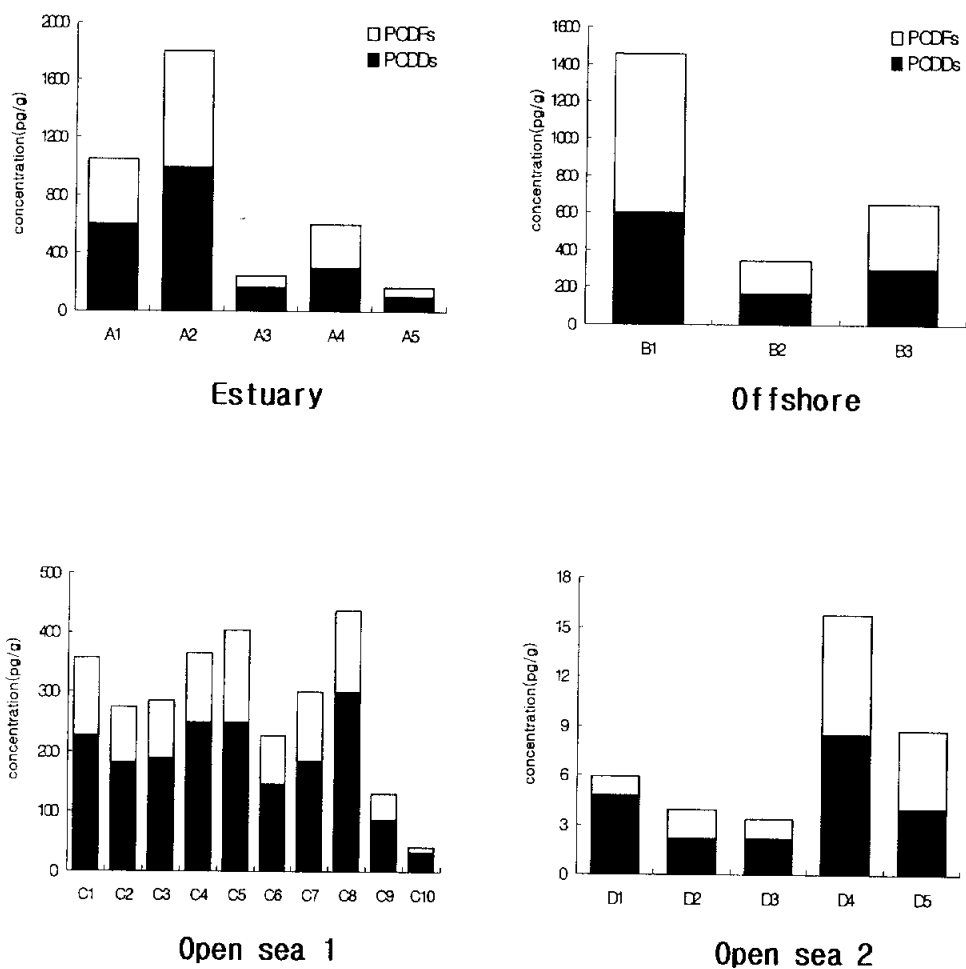


Fig. 11. The Total concentrations of PCDDs/DFs in sediments from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas, Korea.

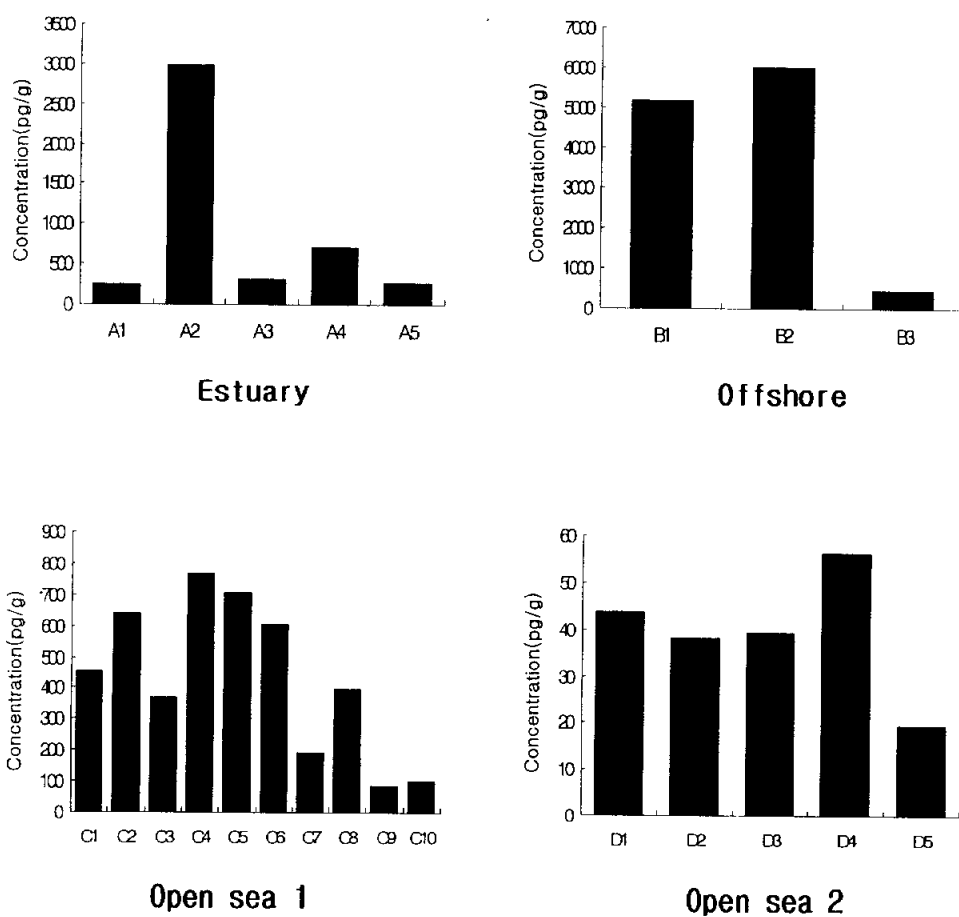


Fig. 12. The Total concentrations of dioxin-like PCBs in sediments from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas, Korea.

각 그룹의 측정 지점별 PCDDs/DFs와 dioxin-like PCBs의 TEQ 농도 수준을 Fig. 13~14에 각각 나타내었다.

그룹 지점별 TEQ 농도를 보면, Total 농도 수준 경향과 매우 유사하게 나타나고 있다. 이에 대하여 Estuary의 A2 지점과 Offshore의 B1 지점은 PCDDs/DFs가 각각 20.4 pg-TEQ/g d.w.와 26.5 pg-TEQ/g d.w.의 농도 수준을 나타내었으며, 이러한 농도 수준은 단지 PCDDs/DFs 농도만으로도 유럽에서 정한 안전한 퇴적물의 농도 (Safety sediment value)인 20 pg TEQ/g d.w.을 초과한 농도 수준임을 알 수 있다. 그리고, B2 지점에서도 역시 dioxin-like PCBs가 28.4 pg-TEQ/g d.w.의 농도 수준으로 20 pg-TEQ/g d.w.을 다소 초과하는 결과를 나타내었다.

한편, 최근의 Teiji et al. (2000)의 퇴적물에 대한 다이옥신류(PCDDs/DFs, dioxin-like PCBs)의 독성등가량에 따른 카테고리화로 평가하고 있는 연구 결과와 비교해 보면, Open sea 1과 2는 각각 0.31~3.8 pg-TEQ/g, 0.04~0.27 pg-TEQ/g로 배경농도 (0~4.9 pg-TEQ/g) 수준임을 알 수 있었다.

외국에서 조사된 PCDDs/DFs의 농도수준을 Table 11에 나타냈으며, 본 연구에서 조사된 낙동강 하구역 및 인근 해역의 퇴적물과 비교해볼 때 Dannenberg et al. (1997)에 의해 조사된 Western Baltic해와 Oder강의 농도와 비슷한 수준을 보였다.

그러나 그 외 UK지역의 UmBer estuary, 미국의 Black Rock항, New Bedfordgkd, 네덜란드의 Chemieharbour 및 St. Laurens harbour, 노르웨이의 Frierfjorden만 등의 PCDDs/DFs의 Total 및 I-TEQ 농도에 비해 수 십 배에서 수 천 배까지 낮은 농도 수준을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

따라서, 본 논문 연구 지역인 낙동강 하구역 및 인근 해역 표층 퇴적물 중 PCDDs/DFs 농도는 각 지점별 농도 차이는 있지만, 전체 평균값은 외국의 여러 해양, 하천 퇴적물 중 농도와 비교해 볼 때 낮은 수준을 나타내고 있는 것으로 조사되었다.

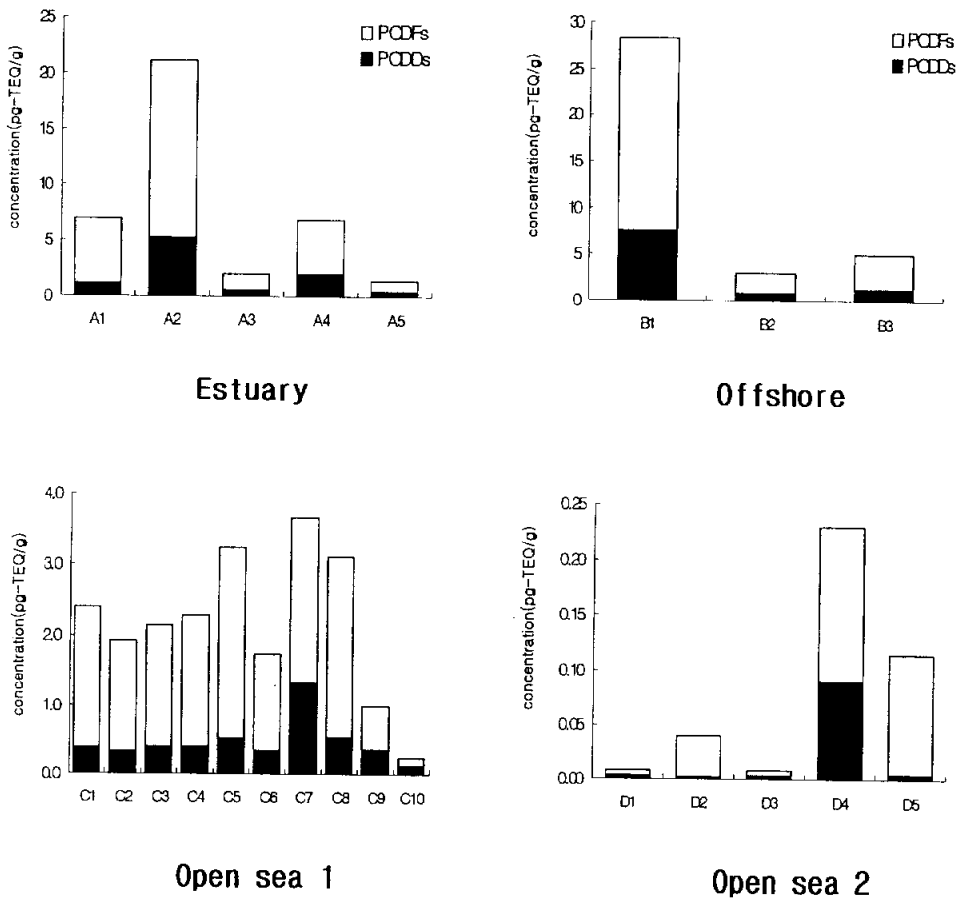


Fig. 13. The TEQ concentrations of PCDDs/DFs in sediments from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas, Korea.

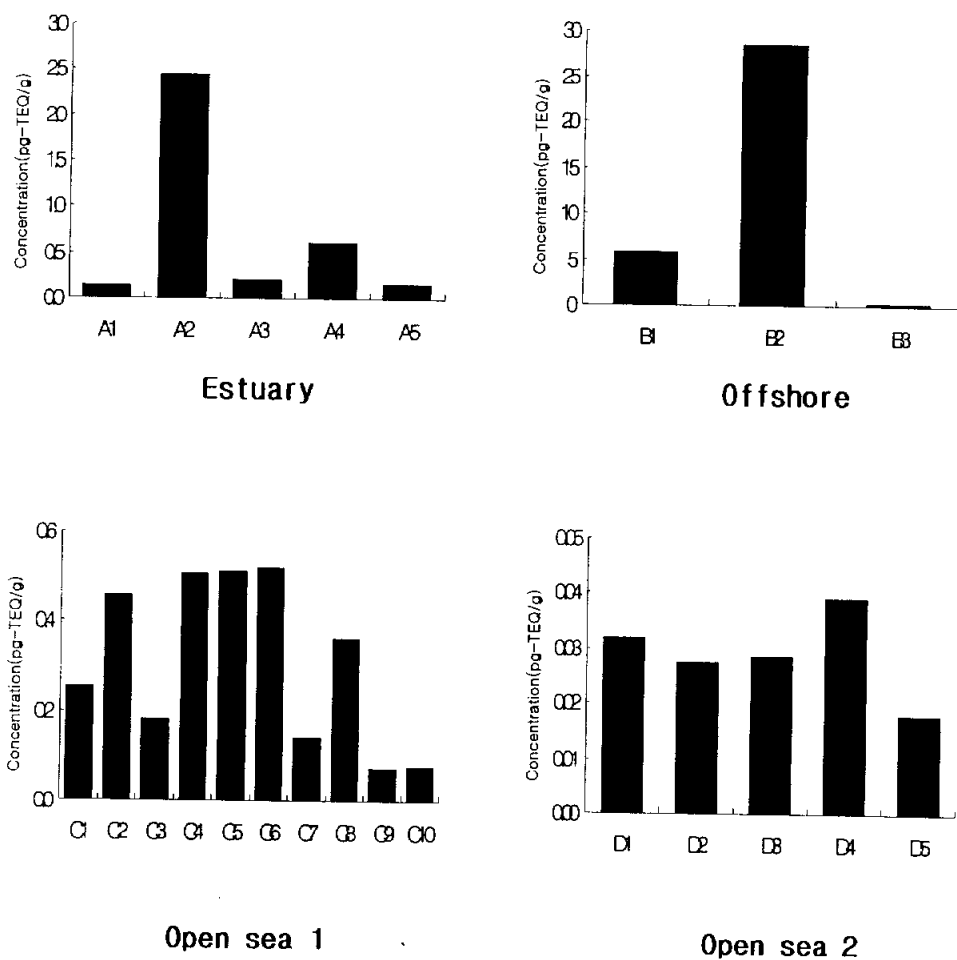


Fig. 14. The TEQ concentrations of dioxin-like PCBs in sediments from Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas, Korea.

Table 11. Comparison of PCDDs/DFs concentrarion in sediments with other countries (modified from Moon et al.(2001))

Locations	Concentration (pg/g dry weight)		References
	PCDDs	PCDFs	
Nakdong River estuary and the adjacent coastal areas, Korea	2~1,000	1~850	this study (2002)
Southeastern coast of Korea	35~1,012	39~1,668	Moon et al. (2001)
Western Baltic Sea and Oder River Est. System	9~2,602	2~491	Dannenberg et al. (1997)
Umber Estuary, UK	1,915~2,777	738~1,054	Tyler and Millward (1996)
Black Rock Harbour, Bridgeport, CT, USA	18,226~19,946	4,367~4,608	Norwood et al. (1989)
New Bedford Harbour, MA, USA	1,707~7,564	258~7,543	Norwood et al. (1989)
Chemieharbour, Netherlands	2,484~5,752	39,123~89,395	Evers et al. (1989)
St. Laurens Harbour, Netherlands	3,670~31,994	3,065~19,956	Evers et al. (1989)
Frierfjorden, Norway	30,550~70,870	274,900~401,200	Oheme et al. (1989)

3.2 다이옥신류의 분포 특성

낙동강 하구와 인근 해역 표층 퇴적물 중 PCDDs/DFs 및 dioxin-like PCBs의 분포 특성을 파악하기 위해서 PCDDs/DFs의 동족체 (Homologue) 및 2,3,7,8-치환 이성질체 (2,3,7,8-substituted isomer), dioxin-like PCBs의 이성체에 대한 프로파일을 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 15~17에 나타내었다.

Estuary의 경우, 평균적으로 전체 농도 중 OCDD의 농도가 39%로서 가장 많은 분포를 보였으며, PCDDs가 전체 농도의 56%를 차지하는 것으로 나타났다. 2,3,7,8-치환 이성질체의 경우, 2,3,4,7,8,-PeCDF 농도가 전체 TEQ 농도 중 35%로서 가장 많은 분포를 보였으며, PCDDs 중에서는 1,2,3,7,8-PeCDD가 가장 많은 분포를 보이며, 그 외 PCDDs 이성체의 분포는 유사한 정도로 나타났다.

Offshore의 경우, OCDD의 농도가 20%, TeCDF의 농도가 18%로 가장 많은 분포를 보이며, 다음으로는 PeCDF, HxCDF로 각각 13%, 12%를 나타내었다. 한편, Estuary와는 달리, PCDFs의 분포가 전체의 56%를 나타내며, PCDDs에서는 저염화에서 고염화로 갈수록 농도 분포가 증가하고 있으며, PCDFs의 경우는 저염화에서 고염화로 갈수록 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, TEQ 농도 분포를 살펴보면 2,3,4,7,8,-PeCDF의 농도가 전체 TEQ 농도의 36%를 차지하고 있으며, Estuary와 유사한 패턴을 나타내었다.

Open sea 1와 2의 경우, OCDD의 농도가 각각 47%, 37%로 가장 많은 분포를 차지하고 있었으며, PCDDs가 전체 농도의 65%, 57%를 차지하고 있는 결과를 나타내었다. 이에 대하여 TEQ 농도 분포를 보면 2,3,4,7,8,-PeCDF의 농도가 전체 TEQ 농도 중 35%, 29%를 차지하는 것

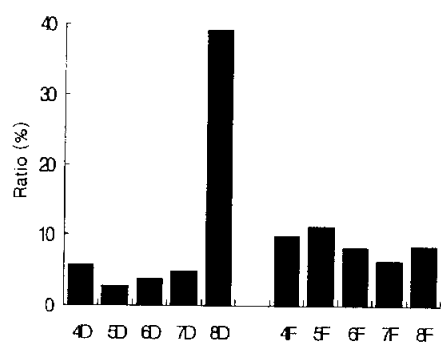
으로 동족체와 이성체 모두 Estuary와 유사한 패턴을 나타내고 있는 것을 알 수 있었다.

본 연구 대상 지역인 낙동강 하구역 및 인근 해역의 표층 퇴적물에 대한 PCDDs/DFs의 분포 특성을 전체적으로 보면, Offshore (n=3)을 제외하고 나머지 3 Group (n=20)의 경우, OCDD가 전체 PCDDs/DFs의 약 37~47%의 높은 비율을 차지하며, PCDDs 농도 분포는 저염화에서 고염화로 갈수록 약하게 증가하는 경향으로 대부분의 퇴적물 시료에서 유사한 농도 분포비를 나타내었다.

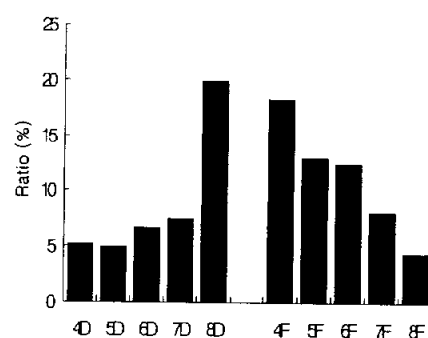
이러한 결과는 Ok et al. (1999)의 남해안 퇴적물, Moon et al. (2002)의 남동해안, Ohsaki et al. (1997)의 Fukuka River 및 Offshore의 퇴적물에서의 분포 특성과 일치하는 것으로 PCP, CNP 등이 함유된 제초제의 패턴과 소각 등 연소과정으로 배출된 패턴과 유사하며, 전자는 논, 토양 등에 살포된 제초제가 강물을 통한 유입이 원인이며, 후자는 대기 침적에 의한 영향을 받고 있는 것으로 사료된다.

한편, Offshore의 경우, PCDDs 농도 분포는 저염화에서 고염화로 갈수록 증가하고, PCDFs는 저염화에서 고염화로 갈수록 감소하는 경향을 나타낸다. TEQ 농도 분포는 2,3,4,7,8-PeCDF의 농도가 전체의 약 29 ~ 35%의 높은 비율을 차지하는 것으로 고정발생원의 영향에 대해서도 무시할 수 없는 것으로 사료된다.

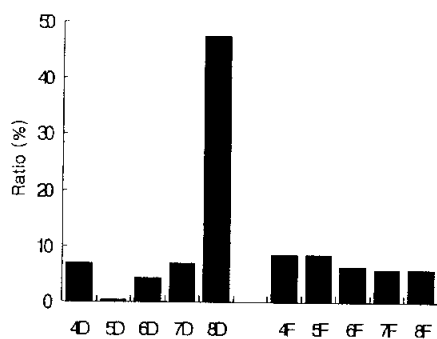
Dioxin-like PCBs의 TEQ 농도 경우, IUPAC No. 126인 3,3',4,4',5-PeCB가 Estuary와 Offshore에서 각각 32%, 48%로 높게 차지하는 반면에, Open sea 1과 2에서는 나타나지 않았다. Fig. 16에서 알 수 있듯이, Estuary와 Offshore의 패턴이 유사하게 나타나고, Open sea 1과 2가 유사한 패턴을 보인다. 이것은 Estuary와 Offshore 지점은 육상과 근접해 육지 발생원의 유입이 많은 것으로 판단되었으며, 이러한 원인은 발생원에 대한 직접적인 영향을 받는 것으로 사료된다.



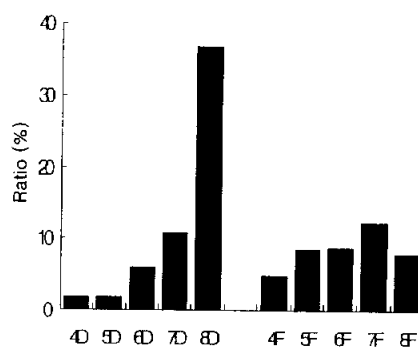
Estuary



Offshore

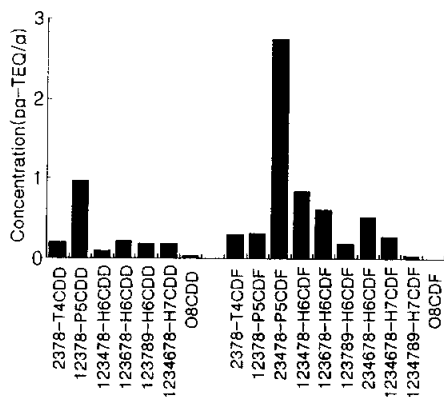


Open sea 1

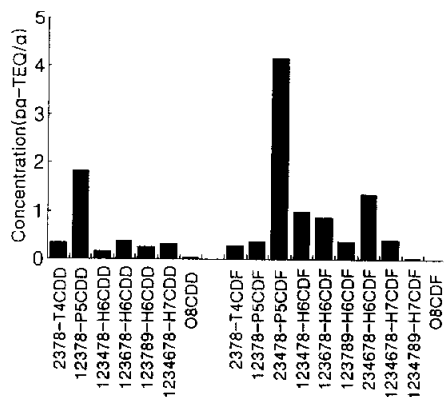


Open sea 2

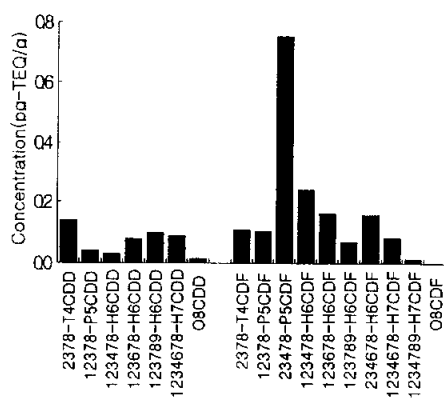
Fig. 15. Profile homologue of PCDDs/DFs in sediments for each group.



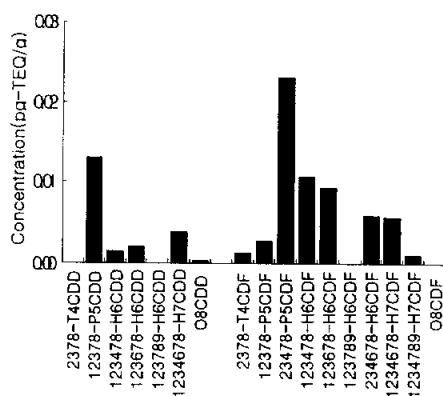
Estuary



Offshore

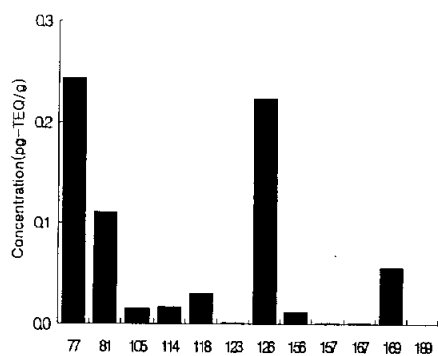


Open sea 1

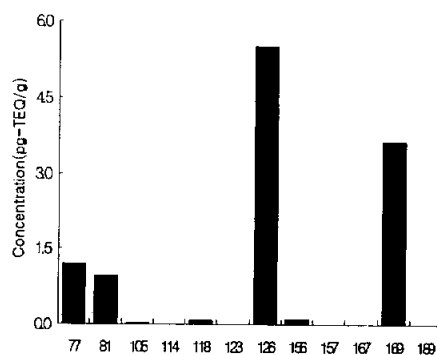


Open sea 2

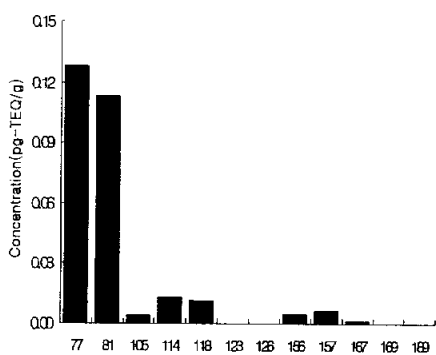
Fig. 16. Profile of 2,3,7,8-substituted isomer PCDDs/DFs in sediments for each group.



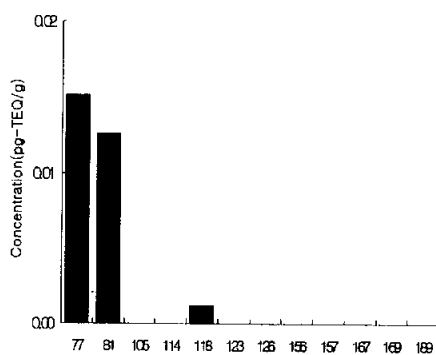
Estuary



Offshore



Open sea 1



Open sea 2

Fig. 17. Profile of toxic dioxin-like PCBs isomer in sediments for each group.

3.3 PAHs의 농도 수준

본 연구의 표층 퇴적물 중 그룹별 16종 PAHs (EPA 610)의 평균 농도를 Fig. 18에 나타내었다. 본 연구 지역의 퇴적물에 대한 PAHs의 총 농도는 2.1~109 ng/g d.w.의 농도 수준 범위를 나타내었으며, 전체 평균 농도는 42.8 ng/g d.w.였다. Open sea 2 농도는 7.1 ng/g d.w.로 가장 낮은 지역이며, Estuary, Offshore, Open sea 1은 각각 평균 55.9, 58.5, 49.3 ng/g d.w.으로 비슷한 농도 수준으로서, 이는 Open sea 2와 비교하면 6.9~8.2배 높은 농도 수준의 결과를 나타내었다.

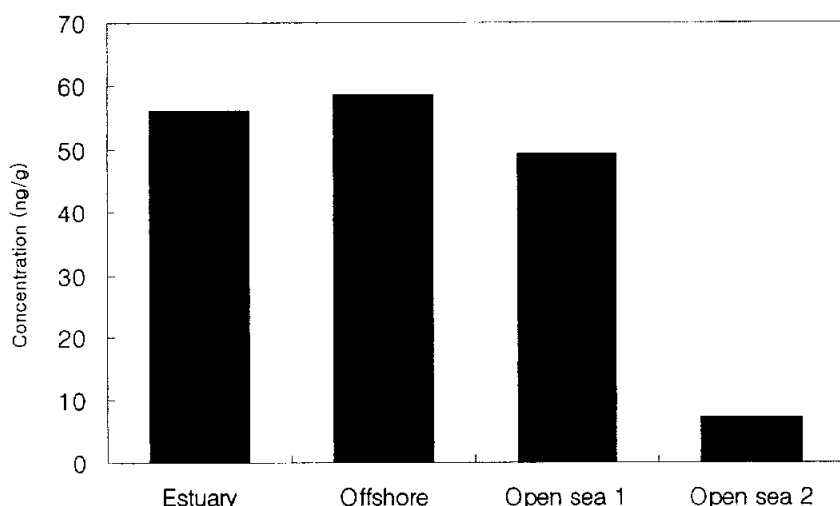


Fig. 18. Average of PAHs total concentration in sediments for each group.

이러한 퇴적물내의 PAHs 농도 분포는 주로 유기물 함유량과 입도 분포와 관련이 높은 것으로 보고되고 있는 것으로 설명할 수 있다 (Guinan et al., 2001).

Open sea2는 퇴적물내의 IL이 1.6~2.5%이며, 95% 이상 사질로 이루어

어져 있는 반면에, Open sea 1은 IL이 3.2~10.5%이며, 니질과 사질이 함께 이루고 있다.

Open sea 1과 2에 대한 퇴적물의 PAHs 농도와 IL과의 상관관계, 입도 조성에 대한 상관관계를 Fig. 19에 나타내었다.

이와 같이, 주 오염원인 육상기인 오염원과 다소 멀리 떨어진 Open sea의 경우, 그룹 1이 2와 비교해 높은 농도 수준을 나타내는 것은 퇴적물 내의 IL ($R^2=0.82$)과 입도 조성 ($R^2=0.68$)의 차이에 따른 것으로 설명할 수 있다.

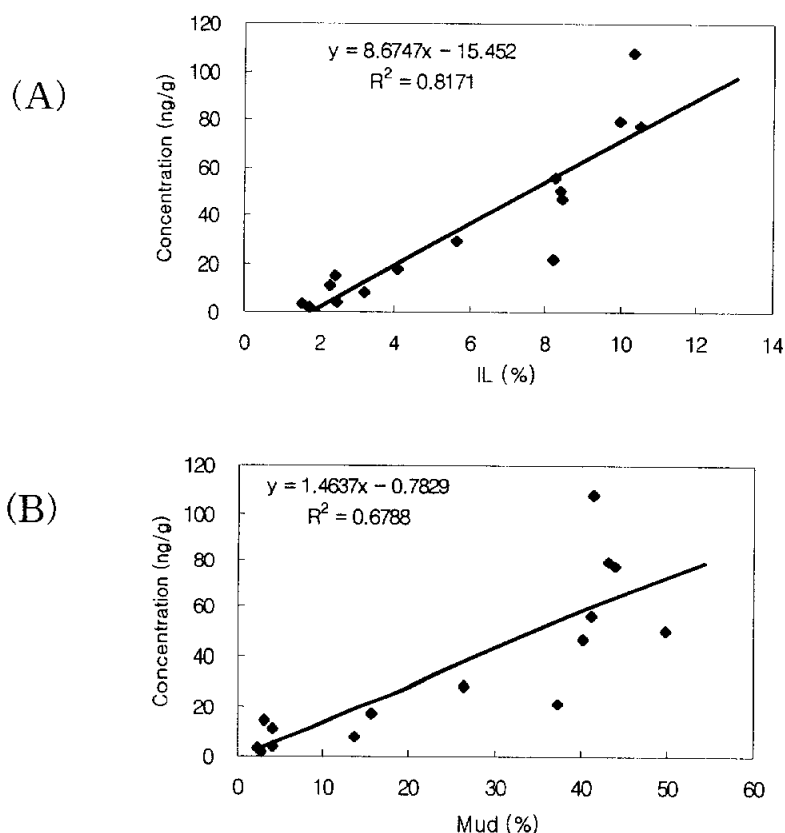


Fig. 19. Plot of total PAHs concentration versus IL (A), vs. Mud (B) for Open sea samples (included Open sea 1, 2, $n=15$).

이에 대하여 퇴적물 농도 수준에 따른 카테고리화로 평가하고 있는 Hploubec et al. (1993)의 연구 결과와 비교해 보면, 본 연구 대상 표층 퇴적물의 PAHs 오염 수준은 A4, C2 지점을 제외하면 (108 ng/g d.w.), 모든 지점에 대하여 배경농도 (<100 ng/g d.w.)수준으로 평가할 수 있는 국내 및 외국의 표층 퇴적물 중 PAHs 농도 수준을 Table 12에 비교하여 나타내었다.

본 연구의 PAHs의 농도 수준은 Table 12에서 알 수 있는 것과 같이 국내의 경기만 (평균 120 ng/g d.w.)과 마산만 (평균 353 ng/g d.w.)의 보다는 다소 낮으며, 미국의 Chesapeake만 (샘플링: 1985년, 평균 52 ng/g d.w.)의 농도 수준과 비슷한 결과를 나타내었다. 그 외의 스페인, 캐나다, 미국 등의 표층 퇴적물 농도 수준보다 매우 낮은 수준인 것으로 알 수 있다.

따라서, 국내 및 외국의 표층 퇴적물 중의 PAHs 농도 수준과 비교하여 볼 때, 본 연구에서 조사된 낙동강 하구역 및 인근 해역에서의 PAHs 농도는 대체로 낮은 수준임을 알 수 있었다.

Table 12. Total PAHs concentration (ng/g d.w.) in sediments from various sites in the world

Location	Range (ng/g)	Reference
Nakdong estuary and adjacent coast, Korea	2.1 ~ 109	This study
Northwest Mediterranean Sea, Spain	13.4 ~ 16,700	Eljarrat et al. (2001)
Western Mediterranean Sea, Spain	1 ~ 20,000	Baumard et al. (1998)
Beaufort Sea (Arctic)	0.3 ~ 1,200	Yunker et al. (1996)
Southeastern Coastal, Korea	38 ~ 2,400	Moon et al. (2000)
Kyenoggi Bay, Korea	9.1 ~ 1,400	Kim et al. (1999)
Masan Bay, Korea	41.5 ~ 1,100	Khim et al. (1999)
Northwestern Black Sea	52.6 ~ 269	Maldonado et al. (1999)
Chesapeake Bay, USA	0.56 ~ 180	Forster et al. (1988)
Kitimat Harbour, Canada	310 ~ 528,000	Simpson et al. (1996)
Penobscot Bay, USA	290 ~ 8,800	Johnson et al. (1985)
San Diego Bay, USA	80 ~ 20,000	Anderson et al. (1996)
San Francisco Bay, USA	2,653 ~ 27,680	Pereira et al. (1996)

퇴적물을 이용한 환경 매체의 오염도에 대한 독성 평가를 함에 있어, PAHs의 기여도 평가 연구에 관한 PAHs의 독성등가계수 (TEF)가 아직 없기 때문에, 본 연구에서는 문헌에 보고된 것으로 2,3,7,8-TeCDD와 같은 생체작용을 하는 PAHs의 TEF를 적용하여 TEQ를 산정하였다. 문헌에서 보고된 각각의 TEF 값을 Table 13에 나타내었으며, 이 값들을 적용한 TEQ_{PAHs} 농도와 $TEQ_{PCDDs/DFs}$, TEQ_{PCB} 농도를 그룹별로 Table 14에 나타내었다.

본 연구 결과에 있어 PAHs에 대한 독성 평가 계수 적용의 결과를 보면, 평균 TEQ_{PAHs} 농도가 37, 234, 4.6 ng-TEQ/g d.w.로 TEF 값에 따라 농도 차이가 크게 나지만, 모든 경우에서 PAHs의 독성 환산 적용 평가 농도로서의 잔존 농도 수준 (TEQ_{PAHs})이 다이옥신류 ($TEQ_{PCDDs/DFs} + TEQ_{PCB}$) 보다 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Kannan et al. (2000)과 Eljarrat et al. (2001)의 연구 결과와 일치하며, 퇴적물을 이용한 환경 매체의 오염도에 대한 독성 평가에 있어 PAHs의 중요성을 확인할 수 있는 것으로 나타났다.

따라서, 해양수계 퇴적물의 독성 평가는 PCDDs/DFs 뿐 만 아니라 dioxin-like PCBs, PAHs 등 다양한 독성 화합물을 포함하여 유해유기오염물질 (Hazard organic matter, HOM or Polycyclic organic matter, POM)의 총체적 평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Table 13. TEF values proposed in the literature

Compound	Willett et al. (1997)	Clemons et al. (1998)	Klimm et al. (1999)
Benzo(a)anthracene : B(a)A	0.000025	0.00001	0.000027
Chrysene : Chr	0.0002	0.01	-
Benzo(b)fluoranthene : B(b)F	0.00253	-	0.00038
Benzo(k)fluoranthene : B(k)F	0.00478	0.05	0.00029
Benzo(a)pyrene : B(a)P	0.000354	0.00001	0.0003
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene : InP	0.001	-	0.000086
Dibenzo(a,h)anthracene : DbA	0.00203	0.05	0.000078
Anthracene : AnT	-	0.0001	-

Table 14. TEQ_{PAHs} values obtained applying the different TEF values proposed in the literature, TEQ_{PCDDs/DFs} and TEQ_{PCBs} values

Group	TEQ _{PAHs} ¹⁾ (ng/g d.w.)	TEQ _{PAHs} ²⁾ (ng/g d.w.)	TEQ _{PAHs} ³⁾ (ng/g d.w.)	TEQ _{PCDDs/DFs} ⁴⁾ (pg/g d.w.)	TEQ _{PCBs} ⁴⁾ (pg/g d.w.)
Estuary	44	248	5.6	7.7	0.71
Offshore	59	406	7.0	12	11
Open sea1	42	266	5.3	2.2	0.31
Open sea2	3.2	18	0.36	0.88	0.03
Average	37	235	4.6	5.5	3.1

1) TEFs from Willett et al. (1997),

2) TEFs from Clemons et al. (1998)

3) TEFs from Klimm et al. (1999),

4) TEFs from WHO (1997).

3.4 PAHs의 분포 특성

표층 퇴적물에 대한 16종 PAHs 화합물들의 분포특성을 알아보기 위해서 각 그룹별 농도 분포를 조사하였다. 각 그룹에서 PAHs 평균 농도에 대한 각 화합물이 차지하는 비율을 Fig. 20에 나타내었다.

Estuary, Offshore, Open sea 1의 경우, 유사한 농도 분포비를 나타내며, Benzo(b)Fluoranthene, Phenanthrene, Pyrene, Chrysene 화합물들이 가장 높은 비율을 나타냈으며, 전체 농도의 약 38 ~ 53%, 평균 46 % 정도의 비율을 차지하였다.

한편, Open Sea 2의 경우, 저 분자 화합물인 Fluorene, Naphthalene이 약 45%로 가장 높은 농도 분포비를 나타내어 다른 그룹과는 profile 패턴의 차이를 나타내었다.

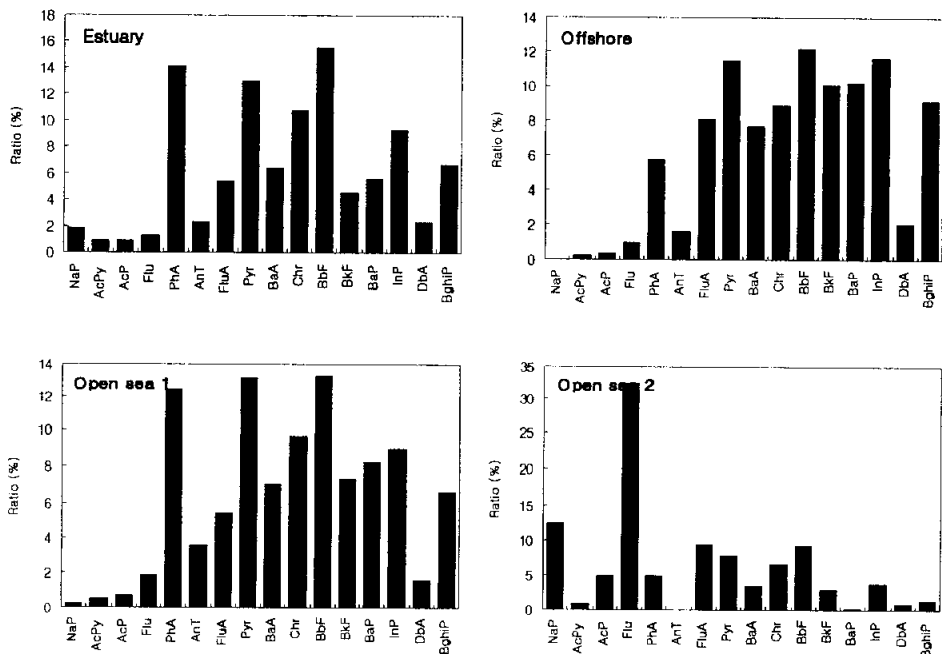


Fig. 20. Relative ratio of compound for each group.

16종 PAHs에 대한 방향환의 수 (Ring)에 따른 농도 분포비를 Fig. 21에 나타내었다.

Open Sea 2의 경우 2~3 Ring이 전체의 32~89%로 저분자 화합물이 대부분을 차지하고 있는 반면에, Estuary, Offshore, Open sea 1의 경우는 3~28%로 고분자 화합물이 대부분을 차지하고 있다. 이와 같이 Open sea 2가 다른 Group과 비교하여 다른 분포 특성을 나타내는 것은 발생원에 따른 차이에서 나타나는 영향으로 사료된다.

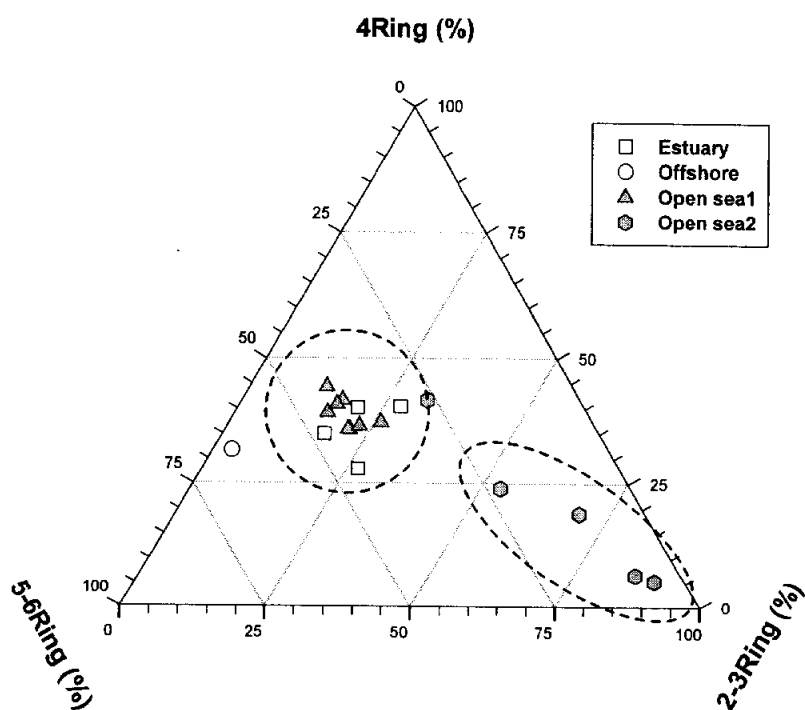


Fig. 21. Triangular diagram of the PAH proportions in sediments from the studied areas.

3.5 PAHs의 기원 (Origin) 추정

퇴적물 중의 PAHs에 대한 기원을 추정하기 위한 접근법 중 시료 중의 non-alkylated PAHs에 대한 alkylated PAHs의 잔존 비율의 추정법이 있으며, 이 외 Phenanthrene/Anthracene (PhA/AnT), Fluoranthene/Pyrene (FluA/Pyr), Pyrene/Benzo(a)anthracene (Pyr/B(a)A) 등의 화합물 잔존 비율 방법의 적용이 이루어지고 있다 (Macias-zamora et al., 2002).

이러한 평가 방법에 있어 최근 열적 연소 기원 (Pyrolytic origin)과 석유 관련 기원 (Petrogenic origin)을 구별하는 방법으로 PhA/AnT 와 FluA/Pyr의 복합 지표로서 Cross - plot을 이용하는 방법도 제안되었다 (Budzinski et al., 1997; Baumard et al., 1999).

본 연구 대상 지역의 표층 퇴적물에 대한 기원을 알아보기 위 PhA/AnT와 FluA/Pyr 의한 Plot을 Fig. 22에 나타내었다.

Open sea 2의 경우는 PhA/AnT<10, FluA/Pyr>1의 값으로 연소 기원을 나타내는 반면에, Estuary, Offshore, Open sea 1 경우는 대부분 PhA/AnT<10, FluA/Pyr<1의 값을 나타내어 석유 관련 기원과 연소로 인한 열적 기원의 영향에 의한 기여가 동시에 나타나고 있음을 알 수 있었다. 하지만, Open sea 2의 경우 퇴적물의 조성이 사질로 이루어져 있어 농도 범위가 배경농도 이하 수준이며, 화학종의 성상에 따른 profile의 구성면에서 상이한 결과를 나타내어 이에 대한 Open sea의 기여에 대한 상세 규명이 필요한 것으로 판단된다.

Gshwend and Hites (1981)의 연구 결과는 PhA/AnT의 비율이 4정도로 낮은 것은 도시의 영향 (Urban influence)으로 설명하고 있으며, 약 30 정도의 비율은 도시의 영향이 적은 지역 (remote location)에 대해서 나타나는 결과로 설명할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

이상의 평가 방법에 근거하여 보면, 본 연구 대상 지역의 평균 PhA/AnT의 비율이 3.8로 나타나고 있으며, 이러한 결과는 본 연구 대상 지역이 도시 지역과 근접해 있는 것에 의하여 결과적으로, 낙동강 하구역 및 인근 해역에 있어 표층 퇴적물에 대한 PAHs의 주요 기원은 선박의 석유 유출로 인한 석유 기원과 주변의 공업지역에서의 연소과정 및 자동차, 선박의 연료 연소 등으로 인한 열적 연소 기원이 동시에 기여하고 있는 것으로 판단된다.

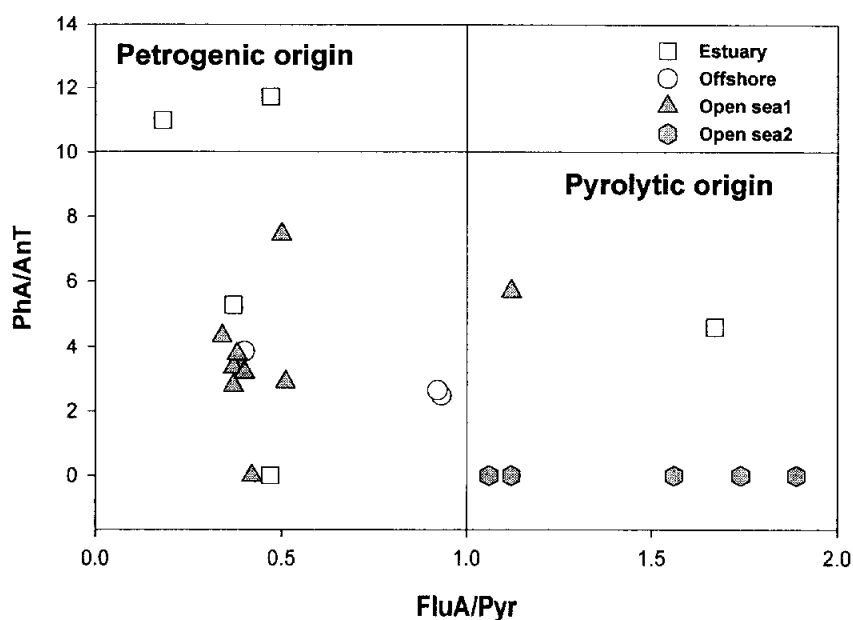


Fig. 22. Plot for the ratio FluA/Pyr versus PhA/AnT in sediment.

요인분석 (Factor analysis)은 많은 변수들의 상호관련성을 소수의 요인으로 추출하여 전체변수들의 공통요인을 찾아내 각 변수가 받는 영향의 정도와 그 집단의 특성을 규명하는 다변량 통계분석방법이다.

본 연구 대상 표층 퇴적물들의 16종 PAH에 있어 유사성 및 특이성 등 상호관련성을 조사하기 위하여 주성분 분석 (Principal component analysis, PCA)을 이용한 요인분석을 실시하였다.

16종 PAH 화합물을 변수로 사용한 요인분석 결과를 Fig. 23에 나타내었다. 고유값을 1 이상으로 하여 추출한 결과 요인 1, 2, 3으로 세 개가 추출되었으며 각각 68.9%, 12%, 8.9%로 16종 PAH 전체 변수에 대하여 89.9%가 설명된다. 고분자 화합물들은 요인 1과 상관성을 가지는 반면에 저분자 화합물들은 요인 2와 3과 상관성을 나타낸다. A 그룹은 요인 3으로 설명되어지는 것으로 2링 구조의 Naphthalene으로 구성되고, B 그룹은 요인 2로 설명되어지며 3링의 구조인 Fluorene, Acenaphthene로 구성된다. 그리고 C 그룹은 요인 1로 설명되어지며 Acenaphthylene, Phenanthrene, Anthracene의 3링 화합물을 포함한 4~6링의 구조인 고분자 화합물로 구성된다.

채취 지점에 따른 그룹별 (Estuary, Offshore, Open sea 1, Open sea 2) 표층 퇴적물을 변수로 사용하여 요인 분석한 결과를 Fig. 24에 나타내었다. 요인 1과 2가 추출되었으며 각각 66.4%, 17.4%로 전 지점에 대하여 83.8% 설명된다. A 그룹은 Open sea 2의 퇴적물로 구성되며 이는 요인 2로 설명되어지는 반면에 B 그룹은 Estuary, Offshore, Open sea 1의 퇴적물로 구성되며 요인 1로 설명되어진다.

앞서 기술한 16종 PAH 화합물에 따른 주성분 분석 결과로 미루어, 요인 1은 4-6링의 고분자 화합물인 것으로 사료되며, 요인 2는 Naphthalene, Fluorene, Acenaphthene인 것으로 판단된다.

요인 분석을 한 결과 Open sea 2의 PAHs 경우 다른 그룹들과 비교하여 다른 영향을 받고 있음을 알 수 있었으며, 이러한 통계 분석 결과는 화합물의 농도별 조사 결과와 비교하여서도 동일한 결과를 산출할 수 있었다.

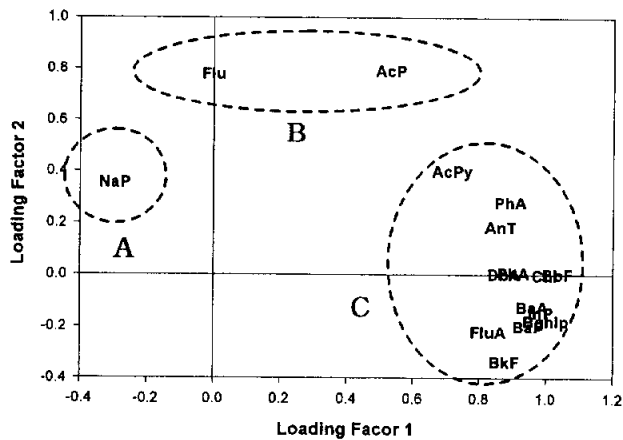


Fig. 23. Factor analysis of the sixteen PAH distribution for sediments

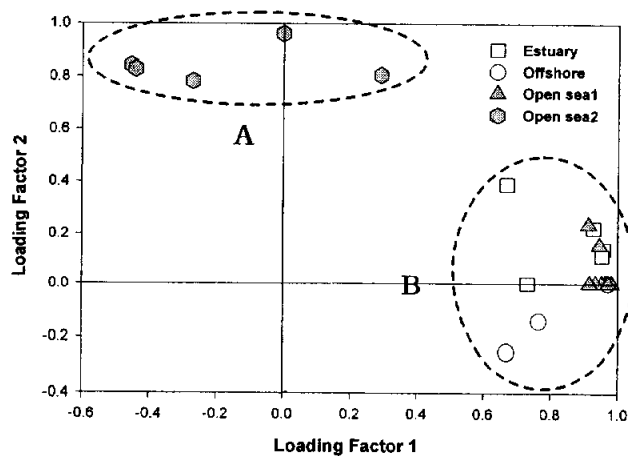


Fig. 24. Factor analysis of the sixteen PAH distribution for each group sediments

4. 결론

본 연구에서는 낙동강 하구역과 인근 해역의 표층 퇴적물 중 다이옥신류 (PCDDs/DFs, dioxin-like PCBs)와 다환방향족탄화수소 (PAHs)의 농도와 분포 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구의 모든 표층 퇴적물 중 다이옥신류의 총 농도와 TEQ 농도는 각각 28~6,618 pg/g d.w., 0.04~34 pg-TEQ/g d.w.의 범위를 가지며, 평균 농도는 각각 1,295 pg/g d.w., 6 pg-TEQ/g d.w.으로 외국의 경우와 비교하여 다소 낮은 농도 수준으로 나타내었다.

2. 낙동강 하구역 및 인근 해역의 표층 퇴적물에 대한 PCDDs/DFs의 profile 패턴을 조사한 결과, 전체적으로 PCP, CNP 등이 함유된 제초제의 패턴과 소각 등 연소 과정으로 배출된 패턴과 유사한 것으로는, 토양 등에 살포된 제초제가 강물을 통한 유입과 대기 침적 등을 포함한 육상 기원에 의한 영향을 받고 있는 것으로 사료된다.

3. 본 연구의 표층 퇴적물의 16종 PAHs의 총 농도는 2.1~109 ng/g d.w. 범위를 가지며, 평균 농도는 43 ng/g d.w.로 조사되었으며, 외국의 경우와 비교하여 다소 낮은 농도 수준을 나타내었다.

4. 본 연구 표층 퇴적물의 PAHs의 기원을 조사하기 위해 FluA/P와 PhA/AnT 복합 비율을 이용한 결과, 주요 기원은 선박의 석유 유출로 인한 석유 기원과 주변의 공업지역에서의 연소과정 및 자동차, 선박의 연료 연소 등으로 인한 열적 연소 기원이 동시에 기여하고 있는 것으로 판단된다.

5. 퇴적물 중 다이옥신류 및 PAHs 농도 분포는 감열감량 (IL) 및 입도 분포와 높은 양의 상관관계를 가지는 것으로, 이는 IL과 입도 분포가 퇴적물에 대한 유기오염물질의 농도 분포 특성에 있어 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다.

6. 본 연구 대상 표층 퇴적물에 대한 $TEQ_{PCDDs/DFs}$ 는 0.04~34 pg/g d.w.의 범위로 내만의 3지점을 제외하면 안전한 퇴적물의 농도 (Safe sediment value) 20pg TEQ/g d.w. 이하의 농도 수준이지만, 해양수계에 대한 퇴적물의 독성 평가는 PCDDs/DFs 뿐 만 아니라 dioxin-like PCBs, PAHs 등 다양한 독성 화합물을 포함하여 유해유기오염물질 (HOM or POM)의 총체적 평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

- Adams W.J., R.A. Kimerle and J.W. Barnett, 1992: Sediment quality and aquatic life assessment, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1864-1875.
- Asada S., H. Matsusita, M. Morita and Y. Hamada, 1987: Determination of chlorodibenzodioxins and chlorodibenzofurans discharged from municipal incinerators in Japan, *Chemosphere*, 16, 1907-1917.
- Baumard P., H. Budzinski, Q. Michon, P. Garrigues, T. Burgeot, and J. Bellocq, 1998: Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records, *Estuar. Cost. She. Sci.* 47, 77-90.
- Baumard P., H. Budzinski, P. Garrigues, H. Dizer and P. D. Hansen, 1999: Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations, *Mar. Environ. Res.*, 47, 17-47
- Budzinski H., I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard and P. Garrigues, 1997: Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Mar. Chem.*, 58, 85-97.
- Burgess, R.M., R.A. McKinney and W.A. Brown, 1996: Enrichment of marine sediment colloids with polychlorinated biphenyls: trends resulting from PCB solubility and chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2556-2566.
- Chander V., M.L. James and K.F. Sheldon, 1994: Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 555-562.
- Clemons, J.H., L.M. Allan, C.H. Marvin, Z. Wu, B.E. McCarry, D.W. Bryant and T.R. Zacharewski, 1998: Evidence of estrogen- and TCDD-like activities in crude and fractionated extracts of PM10 air particulate material using in vitro gene expression assays, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1853-1860.
- Crispin J.H., J.C. Peter, J.D. Brian, B. Vitoria, S.W. Keith, H.J. Peter and C.J. Kevin, 1994: Polycyclic aromatic hydrocarbons in U.K. urban air, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2380-2386.

- Dannenberg, D., R. Anderson and C. Rappe, 1997: Levels and pattern of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in surface sediments from the western Baltic sea (Arkona Basin) and the Oder River estuarine system, *Mar. Pollut. Bull.*, 34, 1016-1024.
- Eljarrat, E., J. Caixach, J. Rivera, M. de Torres and A. Ginebreda, 2001: Toxic potency assessment of non- and mono-ortho PCBs, PCDDs, PCDFs, and PAHs in northwest Mediterranean sediments (Catalonia, Spain), *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3589-3594.
- Feidler H., 1996: Source of PCDD/PCDF and impact on the environment, *Chemosphere*, 32, 55-64.
- Gshwend, M.P., R.A. Hites, 1981: Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States, *Geochim. Cosmochim.*, 45, 2359-2367.
- Guinan J., M. Charlesworth, M. Service and T. Oliver, 2001: Sources and geochemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two northern Irish sea-loughs, *Mar. Pollut. Bull.* 42, 1073-1081.
- Halsall C.J., L.A. Barrie, P. Fellin, D.C.G. Muir, B.N. Billeck, L. Lickhart, F.Y. Rovinsky, E.Y. Kononov and B. Pastukhov, 1997: Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3593-3599
- Hirokawa M., N. Takeda and S. Najima, 1990: Estimation of environmental fate of PCDD emitted from MSW incinerator, *Chemosphere*, 20, 1575-1580.
- Holoubek I., A. Kocan, J. Chovancova, J. Petrik, J. Caslavsky, J. Helesic, K. Staffova, J. Kohoutek and L. Matlova, 1993: PAHs, PCBs and PCDDs/Fs in sediment samples from Morava and Danube River catchment area, *Organo. Comp.* 12, 301-304.
- Jochen F.M., C. Gaus, J.A. Prange, O. Papke, K.F. Poon, M.H.W. Lam and P.K.S. Lam, 2002: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sediments from Hong Kong, *Mar. Pollut. Bull.*, 45, 123-129.
- Kannan, K., D.L. Villeneuve, N. Yamashita, T. Imagawa, S. Hashimoto, A. Miyazaki and J.P. Giesy, 2000: Vertical profiles of dioxin-like and estrogenic activities associated with a sediment core from Tokyo Bay, Japan, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3568-3573.

- Kennicutt M.C., B.J. Presley, A.G. Requejo, J.M. Brooks and G.J. Denoux, 1994: Sediment contaminants in Casco Bay, Marine: Inventories, sources and potential for biological impact, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1-15.
- Khim J.S., K. Kannan, D.L. Villeneuve, C.H. Koh and J.P. Giesy, 1999: Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea. 1. Instrumental analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4199-4205.
- Khim J.S., K. Kannan, D.L. Villeneuve, C.H. Koh and J.P. Giesy, 1999: Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea. 2. In vitro gene expression assays, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4206-4211.
- Kjeller, L.O. and C. Rappe, 1995: Time trends in levels, patterns and profiles of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in a sediment from the Baltic Proper, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 346-355.
- Klimm. C., A.M. Hofmaier, K.-W. Schramm and A. Kettrup, 1999: Using TEF concept for assessing toxic potency oh polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial samples, *Organo. Comp.*, 40, 39-42.
- Lee M.L., N. Novotny and K.D. Bartle, 1976: Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocabons in airborne particulate, *Anal. Chem.*, 48, 1566-1572.
- Macias-Zamora, J.V., E. Mendoza-Vega and J.A. Villaescusa-Celaya, 2002: PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B.C., Mexico, *Chemosphere*, 46, 459-468.
- Mackay, D., W.Y. Shiu and K.C. Ma, 1992: Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, Lewis Publishing, Michigan, p.429-560.
- Miyata H., O. Aozasa, Y. Mase, S. Ohta, S. Khono and S. Asada, 1994: Estimated annual emission of PCDDs, PCDFs and non-ortho chlorine substituted coplanar PCBs from flue gas from urban waste incinerations in Japan, *Chemosphere*, 29, 9-11.

- Mocarelli, P., P. Brambilla, P.M. Gerthoux, J.D.G. Patterson, and L.L. Needham, 1996: Change in sex ratio with exposure to dioxin, *Lancet*, p.348-409.
- Moon H.B., H.G. Choi, S.S. Kim, P.J. Kim, P.Y. Lee and g, Ok, 2000: Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the southeastern coastal areas of Korea, *Organo. Comp.*, 46, 423-426.
- Moon H.B., H.G. Choi, S.S. Kim, S.R. Jeong and P.Y. Lee, 2001: Levels and patterns of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sediments from Korean coasts, *J. Kor. Fish. Sci. Technol.*, 4, 51-57.
- Näf, C., 1991: Some biotic and abiotic aspects of the environmental chemistry of PAHs and PCDD/F, ph. D. Thesis, Department of Analytical Chemistry, Stockholm University.
- Nasrin R.K., A.S. Peter and M.H. Thomas, 1994: PAH source fingerprinting for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions, *Atmos. Environ.*, 29, 534-542
- Ohsiki, Y., T. Matsueda and Y. Kurokawa, 1997: Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and non-ortho coplanar polychlorinated biphenyls in river and offshore sediments, *Environ. Pollut.*, 96, 79-88.
- Ok G., H.B. Moon, S.H. Ji and Y.H. Han, 1999: Concentration Levels and Behavior Characteristics of PCDDs/DFs in Atmosphere, *Organo. Comp.*, 43, 209-212.
- Rappe, C., 1978: 2,3,7,8-tetrachlorobenzen-*p*-dioxins (TCDD) introduction, dioxins toxicological and chemical aspects, *SP Medical and Scientific Book*, p.9-11.
- Roger W. and L. Hang, 1994: A multivariate statistical analysis of fuel-related polycyclic aromatic hydrocarbons emission from heavy-duty diesel vehicle, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 965-972.
- Safe, S., 1990: Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs), *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, 21, 51-88.

- Seike N., J. Hasegawa, M. Nishimori, M. Matsumoto, G. Takahashi, N. Sawamoto, M. Matsuda, M. Kawano and T. Wakimoto, 2001: Distribution and congenaric patterns of PCDD/Fs in environmental components from Matsuyama, Japan, *Organo. Comp.*, 51, 92-95.
- Singh J., W. Miles and J.P. Barrette, 1985: Determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins in technical pentachlorophenol, *Anal. Chem.*, 68, 583-585.
- Soclo H.H., P.H. Garrigues and M. Ewald, 2000: Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal maine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas, *Mar. Pollut. Bull.*, 40, 387-396.
- Teiji. T., A. Shinnichi, K. Masatoshi and M. Masatoahi, 2000: Environmental levels of dioxins in Japan : Results of nationwide survey of dioxins, *Organo. Comp.*, 46, 475-478.
- Telli-Karadoc, F., L. Tolun, B. Hendelmann, C. Klimm, O. Okay and K.W. Schramm, 2002: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the Bay of Marmara sea: Izmit Bay, *Environ. Pollut.*, 119, 383-397.
- US EPA, 1985: Health assesment document for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin, EPA600, 8-84.
- Wagrowski D.M. and R.A. Hites, 1997: Polycyclic aromatic hydrocarbons accumulation in urban, suburban and rural vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 279-282
- Westerholm R., J. Almen, H. Li, U. Rannug and A. Roson, 1992: Exhaust emissions from gasoline fuelled light duty vehicles operated in different driving conditions a chemical biological characterization, *Atmos. Environ.*, 26, 76-90
- Willis J., 2000: Steps to solving the global POPs problem, *Organo. Comp.*, 32, 397-400.
- Young A.L., H.K. Kang and B.M. Shepard, 1983: Chlorinated dioxins as herbicide contaminant, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 530-540.

감사의 글

학부과정과 지난 석사과정 2년 동안 보살펴 주시고 끊임없는 격려와 가르침으로 이끌어 주신 옥 곤 교수님과 조규대 교수님, 이민희 교수님, 정용현 교수님께 깊은 감사의 말씀을 전합니다.

동고동락하며 늘 함께 했던 다이옥신연구센터의 식구들이 있었기에 이 논문이 완성될 수 있었습니다. 늘 뒤에서 지켜보면서 가르쳐주시고 도와 주신 동환선배, 성희선배, 보흠선배, 영교선배와 동기사랑 나라사랑이라는 동기애로 늘 지지해 준 나의 동기인 과묵한 상조, 목소리 큰 성용, 멀 대 승열, 조교선생님인 주영이와 졸업동기인 김지훈, 보고만 있어도 믿음 직스럽고 든든한 나의 후배들인 철수, 봉길, 인자, 석형, 동욱이, 수과원의 수정, 지영이에게 감사를 드립니다. 바쁘신 중에도 꼼꼼히 생겨 봐 주신 효방선배에게 감사드리며, 도서관에서 열심히 공부하고 있는 성욱선배, 박지훈의 동차합격을 기원하며 감사를 드립니다.

지금까지 믿음으로 묵묵히 지켜봐 주신 아버님, 어머님과 나의 동생 지만이에게 제 논문을 드립니다.

마지막으로 이 논문이 완성될 때까지 도와주신 모든 분들에게 이 논문을 바칩니다.