## 공학석사학위논문

# 낙동강 하구와 인근 해역의 해양 퇴적물 중 PCDD/DFs의 오염원 기여도 추정

2006년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

지구환경공학연협동과정

정보라

## 공학석사학위논문

낙동강 하구와 인근 해역의 해양 퇴적물 중 PCDD/DFs의 오염원 기여도 추정

지도교수 옥 곤

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함

2006년 2월

부경대학교대학원

지구환경공학연협동과정

정보라

## 정보라의 공학석사 학위논문을 인준함.

2006년 2월 일

주 심 이학박사 김 영 섭 (인)

위 원 공학박사 정용현 (인)

위 원 공학박사 옥 곤 (인)

# 목 차

목차 ······ j
List of Tables ·····iii
List of Figuresiv
Abstract ······ 1
제1장 서론3
1.1. 연구 배경 및 목적
1.2. 다이옥신류의 이론적 고찰6
1.2.1. 물리·화학적 특성 ······ 6
1.2.2. 독성 7
1.2.3. 발생원 8
1.3. CMB 모델의 개론
제2장 실험방법
2.1. 시료 채취 및 전처리
2.1.1. 해양 퇴적물(Sediment)15
2.1.2 대기 침적 (Deposition)17
2.1.3. 공기 (Air)
2.1.4. 도시쓰레기소각장 (Municipal waste incineration, MWI)19
2.1.5. 낙동강 물 (River)19
2.1.6. 하수처리장 (Sewage sludge)20
2.1.7. 논 및 밭 (Paddy and dry field)20
2.2 기기분석 방법 및 조건

제3장 결과 및 고찰 24
3.1. 수용체에서의 PCDD/DFs 농도 수준과 분포특성(ambient data) 24
3.2. 오염원에서의 PCDD/DFs 분포 특성(source profiles)29
3.2.1. 대기
3.2.2. 수계
3.2.3. 토양
3.2.4. 각 매체 간의 구성성분비의 비교46
3.3. 상관 분석 (Correlation analysis)49
3.4. 오염원 기여도 할당51
제 <b>4</b> 장 결론 ···································
<b>참고문헌</b>
간사의 글 ···································

## List of Tables

Table	1.	Isometric distribution of PCDDs and PCDFs (Modified from
		Rappe, 1978)9
Table	2.	Physical and chemical properties of PCDD/DFs (modified from
		Machay et al., 1992)
Table	3.	Word Health Organization toxic equivalency factor (WHO, 1998) $\cdot$ 10
Table	4.	The longitudes and latitudes of sampling sites21
Table	5.	Mass Labeled compounds of internal standards solution
		(EDF-8999)
Table	6.	Instrumental conditions of HRGC/HRMS for PCDD/DFs23
Table	7.	Correlation coefficient between each medium 50
Table	8.	Source apportionment results and corresponding statistical
		parameters

# List of Figures

Figure	1. Flow chart of CMB modeling in this study 5
Figure	2. Structures of PCDD/DFs and numbering system9
Figure	3. Sampling locations in Nakdong River estuary21
Figure	4. Concentration of PCDD/DFs for each site. $\!$
Figure	5. Homologue profiles of PCDD/DFs in sediment for each site. $\!\cdot\!27$
Figure	6. Profile pattern of PCDD/DFs in sediment for each site.
Figure	$7.\ \mbox{Homologue}$ profiles of PCDD/DFs in atmospheric deposition. $31$
Figure	8. Source profiles of PCDD/DFs in atmospheric deposition. $\!$
Figure	9. Homologue profiles of PCDD/DFs in air
Figure	10. Source profiles of PCDD/DFs in air 35
Figure	11. Homologue profiles of PCDD/DFs in MWI. $\cdots\cdots$ 36
Figure	12. Source profiles of PCDD/DFs in MWI. $\cdots$ 37
Figure	13. Homologue profiles of PCDD/DFs in river and sewage sludge. $\hspace{-0.05cm}$ 39
Figure	14. Source profiles of PCDD/DFs in river and sewage sludge. $\!$
Figure	15. Homologue profiles of PCDD/DFs in paddy and dry fields. $^{\circ}43$
Figure	16. Source profiles of PCDD/DFs in paddy and dry fields.
Figure	17. Isomer profiles of TCDDs in soil of paddy fields. $\cdots \cdots 45$
Figure	18. Homologue profiles of PCDD/DFs in each medium.
Figure	19. Source profiles of PCDD/DFs in each medium. $\cdots \cdots \cdots 48$
Figure	$20.\ \mbox{Comparison}$ of measured and predicted PCDD/DFs homologue. $53$
Figure	21. Measured and calculated PCDD/DFs concentrations. $\cdots\cdots 54$
Figure	22(a). Estimated source apportionments for sediments of Nakdong
	River estuary55
Figure	22(b). Estimated source apportionments for sediments of Nakdong
	River estuary. —————————————————56

Estimation of source contributions for PCDD/DFs in sediments from Nakdong River estuary and adjacent coast

#### Bo Ra Jung

Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering, Graduate School, Pukyong National University

#### Abstract

PCDD/DFs emitted from various sources have been pointed out as materials that cause harmful effects to human health and environment because of its toxicity, persistency, long range transport, and bioaccumulation. PCDD/DFs are generated from sources and accommodated to environmental media in atmosphere and water by the processes of transport, diffusion, deposition, etc. Therefore it is necessary to define sources for profile patterns of PCDD/DFs in each environmental medium and to estimate source contributions at receptors.

In this study, PCDD/DFs in sediments from Nakdong River estuary and in sources(atmosphere, water, and soil) were measured. As a result, concentration of PCDD/DFs in sediments was 225 pg/g d.w. on the average and profile patterns of PCDD/DFs in sources including

atmosphere(wet and dry atmospheric deposition, ambient air, municipal waste incineration), water(river water, sewage sludge), and soil(paddy field and dry field) were different which means relativities of source to source are low. Measured data of PCDD/DFs in receptors and sources from this study were assessed by CMB model for estimation of source contributions. Because  $R^2$ ,  $\chi^2$ , and % MASS are 0.97, 2.4, and 87.8 on the average, respectively, results from CMB model are confirmed statistically valuable. Source contributions are estimated 72% for atmosphere, 9% for water, and 6% for soil on the average. Therefore it is estimated that atmosphere is the largest source affects sediments among three sources.

key words: PCDD/DFs, sediment, CMB model, source apportionment, receptor

## 제1장 서론

#### 1.1. 연구 배경 및 목적

다이옥신류(PCDD/DFs; polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs and polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)는 그 화합물 자체의 독성 (toxicity), 잔류성(persistency), 장거리 이동성(long range transport) 및 생체 농축성(bioaccumulation)으로 인해 인간의 건강과 환경에 유해 한 영향을 초래하는 물질로 지적되고 있다(Fiedler et al., 2000). 이러한 가운데 POPs(Persistent organic pollutants)에 관한 스톡홀름협약에서 규정된 12종에 속하는 화합물로서, 이들 PCDD/DFs의 근절, 제거 및 저 감을 위한 국제적인 움직임이 활발히 일어나고 있다(UNEP, 1999). 그리 하여 다양한 환경 매체에서의 PCDD/DFs 의 분포 특성에 대한 조사가 현재까지 국·내외에서 상당히 진행되어져 왔으며, 이들 연구 결과는 현재 의 오염 상태를 나타낼 뿐만 아니라 이들의 축적 및 발생원 추정에도 중 요한 자료로 사용된다(Seide ea al., 2001). 발생원에서 환경 중으로 배 출된 오염물질은 복잡한 물리·화학적 기작들의 상호과정의 결과로서 이 동, 변화하며 결국 대기를 통하여 수계, 토양, 식생 등의 다양한 매체에 분포하며 거동하다가 최종적으로 해양 퇴적물로 종착하게 (Kennicutt et al., 1994). 마찬가지로 다양한 발생원으로부터 배출된 PCDD/DFs의 해양 환경으로의 유입은 강수 현상, 대기의 습·건식 침적, 강을 통한 직접적인 유입, 토양 유출 등의 과정을 통해 일어난다 (Dannenberg et al., 1997; Ohsaki et al., 1997). 또한 PCDD/DFs는 우리나라 해양을 오염시키고 있는 대표적 물질 중 하나로 지적(Khim et

al., 1999)되고 있어 해양 퇴적물 중의 PCDD/DFs의 농도 및 분포 특성 에 관한 연구는 매우 중요하다. 이러한 해양 퇴적물 중의 PCDD/DFs 의 농도 분포 특성 및 발생원에 관한 연구로서 국외에서는 발트만(Kieller et al., 1995; Su et al., 1997), 북발트해와 스웨덴 해안(Näf et al., 1991; Zebuhr et al., 1992), 베니스 락 군(Elena et al., 1997), Mai po March만 (Jochen et al., 2002) 등의 연구가 진행되어지고 있으며, 국내 에서도 Ok et al.(1999)과 Moon et al.(2001, 2003), 박(2003)에 의해 전국 연안 표층퇴적물과 일부 연안의 잔류량 및 기원에 대한 추정 등의 연구 결과가 보고되고 있다. 하지만 CMB(Chemical mass balance) 모 델을 이용한 일반 오염물질의 오염원 기여도 할당에 관한 연구(김 등, 1990; 정 등, 1994; 이 등, 1997; 김 등, 1990; 김 등, 2000; 김 등, 2001; 봉 등, 2003; 이 등, 2005; Fujita et al., 1995; Su et al., 1997; Christensen et al., 1999; Vega et al., 2000; Imamoglu et al., 2002; Chow et al., 2001; Li et al., 2001; Watson et al., 2001; Li et al., 2003; Park et al., 2005)는 국내외에서 활발히 진행되고 있으나, PCDD/DFs를 목표 화합물로 한 연구(Su et al., 1997)는 미미한 실정이 다. 또한 본 연구와 같이 각 환경 매체별로 PCDD/DFs의 오염원을 정의 하여 오염원 기여도를 조사한 연구는 현제 보고되고 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 환경 매체(대기, 수질, 토양)의 다양한 시료에서 PCDD/DFs의 농도구성성분비를 도출하고, 해양퇴적물 중의 PCDD/DFs의 농도를 측정하여 어떤 경로(pathway)를 통하여 어느 정도로 수용체인 해양퇴적물에 오염의 영향을 미치는가를 규명하여 해양퇴적물 중의 PCDD/DFs의 오염원 기여도를 추산하여 평가하는데 목적이 있다.

본 연구의 Flow Chart를 Figure 1에 나타내었다.

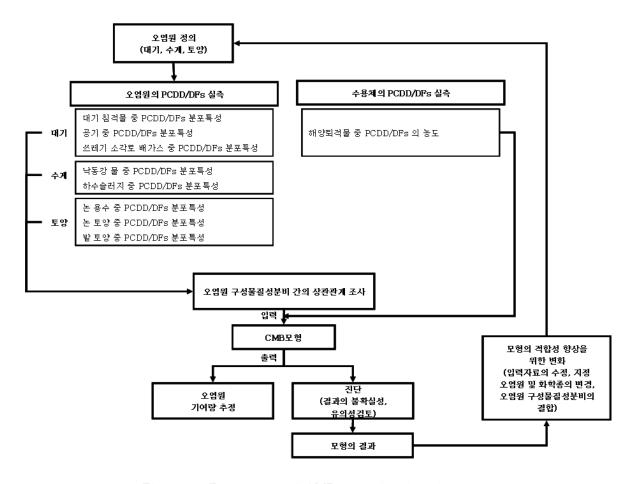


Figure 1. Flow chart of CMB modeling in this study.

### 1.2. 다이옥신류의 이론적 고찰

#### 1.2.1. 물리·화학적 특성

다이옥신류는 벤젠 고리를 기본골격으로 하고 이에 수소, 산소, 염소가 결합된 평면 구조를 가진 방향족 유기 화합물로서, 두 개의 벤젠 고리 사이에 산소 원자 두 개가 연결된 화합물(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)과 벤젠 고리 두 개 사이에 산소 원자가 한 개 연결된 화합물(Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)을 통칭한다. 이들물질은 수평 및 수직축의 양방향에 대하여 대칭적인 구조를 가지고 있으며, 반응성이 높은 작용기가 없기 때문에 화학적으로 대단히 안정하다. 또한 Table 1에서 보여지는 바와 같이 옥탄올/물 분배계수가 4.75~8.2의 범위로 전형적인 소수성을 띄며, 치환된 염소수가 증가함에 따라 수용성과 증기압이 낮아지고, 옥탄올 분배계수가 높아져 환경 중이나 생체내에서 분해되기 어렵고 장기간 환경 중에 존재한다(Mackay et al., 1992; Geyer et al., 2000; Geyer et al., 2002). PCDD/DFs의 물리·화학적 특성을 Table 2에 나타내었다.

Figure 2와 Table 1에 나타낸 것과 같이 다이옥신류는 1~4 위치와 6~9 위치의 수소가 염소로 치환될 수 있으며, 치환된 개수 및 위치에 따라 PCDDs 는 75개, PCDFs 는 135개의 이성체가 존재한다. 이들 이성체 중 2,3,7,8의 위치에 염소가 치환된 이성체(2,3,7,8-substituted congener) 17종이 생물에 대한 독성이 가장 강하며, 그 중에서도 가장 독성이 큰 것이 2,3,7,8-TCDD이다.

#### 1.2.2. 독성

다이옥신류는 세포 내의 수용체와 결합하여 생물종에 다양한 독성을 일으키는 내분비계 교란물질(Endocrine disruptor chemicals, EDCs) 중 최우선 대상 화학종으로, 독성이 가장 큰 2,3,7,8-TCDD 에 대한 상대적 인 독성을 계수를 산정한 후 각 동족체의 합을 독성등가량(Toxic equivalency quantity, TEQ)로 표시하여 2,3,7,8 치환 이성체 17종에 대 한 독성을 평가한다. 이들 독성등가계수(Toxic equivalency factor, TEF) 를 Table 3에 나타내었다. 일반적으로 포유류에서 더 강한 독성을 나타내 는 이성체는 2,3,7,8 위치의 치환을 포함하는 4염화, 5염화, 6염화 화합물 들이다(Buser, 1987; Poland et al., 1982; Safe 1986; WHO, 1998). 다 이옥신류의 다양한 독성실험에 관한 인체 관찰 및 동물 실험들은 다이옥 신류에 의한 발암, 유전자 발현, 면역체계의 약화, 출산율 감소, 출생결함, 유산율 증가, 정자의 생산 감소, 성호르몬의 변화, 갑상선 및 내분비계 장 애 등 다양한 작용들이 보고되고 있다(US EPA, 1985; Safe, 1990; Mocarelli et al., 1996). 또한 인체에서는 관찰되지 않았지만, 동물 실험 을 통해 나타난 결과는 사람에게도 매우 민감하게 작용할 수 있는 가능성 이 제기되고 있다(EPA, 1988a, b).

NTP(National toxicology program)에서는 발암에 영향이 없는 양(No observed adverse effect level, NOAEL)으로 1 ng/kg/day 와 최소 독 성량(Lowest observed adverse effect level, LOAEL)으로 1.4 ng/kg/day로 정하고 있으며, WHO(Word Health Organization)에서는 인간의 일일섭취허용량(Tolerable daily intake, TDI)으로 1~4 pg-TEQ/kg/day 로 제안하고 있다.

#### 1.2.3. 발생원

PCDD/Fs는 자연·인위적으로 발생되며, 환경 중 어디에서나 발견되는 물 질이다(Podoll et al., 1986). 자연발생원으로는 화산 폭발 및 산불 발생 시 유기물의 불완전연소 과정에서 생성되는 것으로 보고되고 있으며, 인위적 발생원으로는 매우 다양한 산업 활동이 지목되고 있다. 금속 및 비철 금속 제련과 정련, 펄스 제조 공정 및 PCBs(Polychlorinated biphenyls) 등 유기 염소계 화합물 제조 등의 여러 가지 산업공정과 석탄, 석유 등의 화석연료 를 사용하는 발전소 및 운송수단(자동차, 비행기, 오토바이, 기차 등), 갖가 지 연소과정(의료, 산업, 도시 폐기물 소각로, 목재연소 등)으로부터 대기로 배출된다(Czuczwa et al., 1984; Hutzinger et al., 1985, 1989; Podoll et al., 1986; Fletcher et al., 1993; Fiedler, 1996; Chiu et al., 1987; Gizzi et al., 1982; Thoma, 1988; Lofroth et al., 1992; Jones, 1995; Cirinies-Ross et al., 1996). 이들 배출원들은 대기만 오염 시키는 것이 아 니라 폐·하수 처리장을 통한 처리수, 불법 방출되는 산업 폐수 및 생활 하수 등을 통하 하처 오염까지 유발하며. CNP(Chloronitrophen)와 PCP(Phentachlorophenol)등 농약류의 영향을 받은 논 용수 및 토양, 밭 토 양의 유출로 인해서도 강으로의 다이옥신의 유입이 일어나며 각종 산업폐기 물 매립과 연료, 폐수의 누출로 인해 토양으로도 다이옥신이 유입된다. 여기 서 대기로 배출된 PCDD/DFs는 강수현상과 건·습식 침적에 의해서 강과 토 양을 오염시키며, 이들 오염된 대기, 강, 토양은 결국 해양으로 유입된다.

본 연구에서는 이들 각각의 오염원을 Source로 정의한 것이 아니라 각각의 오염원이 직접 오염시킨 환경매체 즉 대기, 수질, 토양을 그 자체로 큰 오염원으로 간주하여 CMB model에 적용하였다.

Figure 2. Structures of PCDD/DFs and numbering system.

Table 1. Isometric distribution of PCDDs and PCDFs (Modified from Rappe, 1978)

	PCDDs				PCDFs			
No.	Homologue	Molecular Molecular		No. of	Homologue	Molecular l	Molecular	No. of
of Cl		Forcula	weight	Isomer	Tiomologue	Forcula	weight	Isomer
1	MCDD	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	218	2	MCDF	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> ClO	202	4
2	DCDD	$C_{12}H_6Cl_2O_2$	252	10	DCDF	$C_{12}H_6Cl_2O$	236	16
3	TrCDD	$C_{12}H_5Cl_3O_2$	286	14	TrCDF	$C_{12}H_5Cl_3O$	270	28
4	TeCDD	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	320	22	TeCDF	$C_{12}H_4Cl_4O$	304	38
5	PeCDD	$C_{12}H_3Cl_5O_2$	354	14	PeCDF	$C_{12}H_3Cl_5O$	338	28
6	HxCDD	$C_{12}H_2Cl_6O_2$	388	10	HxCDF	$C_{12}H_2Cl_6O$	372	16
7	HpCDD	$C_{12}HCl_7O_2$	422	2	HpCDF	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	406	4
8	OCDD	$C_{12}Cl_8O_2$	456	1	OCDF	$C_{12}Cl_8O$	440	1
	MCDD ~ OCDD 75			MC	DF ~ OCI	)F	135	

\*MCDD: monochlorinated dibenzo-p-dioxin
DCDD: dichlorinated dibenzo-p-dioxin
TrCDD: trichlorinated dibenzo-p-dioxin
TeCDD: tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin
PeCDD: pentachlorinated dibenzo-p-dioxin
HxCDD: hexachlorinated dibenzo-p-dioxin
HpCDD: heptachlorinated dibenzo-p-dioxin
OCDD: octachlorinated dibenzo-p-dioxin

MCDF: monochlorinated dibenzofuran DCDF: dichlorinated dibenzofuran TrCDF: trichlorinated dibenzofuran TeCDF: tetrachlorinated dibenzofuran PeCDF: pentachlorinated dibenzofuran HxCDf: hexachlorinated dibenzofuran HpCDF: heptachlorinated dibenzofuran OCDF: octachlorinated dibenzofuran

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

Items	PCDDs	PCDFs	
Melting Point	89 ~ 322	184 ~ 258	
Boriling Point	284 ~ 510	375 ~ 537	
Vapor Pressure (Pa)	$1.1 \times 10^{-10} \sim 0.017$	$5 \times 10^{-10} \sim 3.9 \times 10^{-4}$	
Solubility (mg/m³)	$74 \times 10^{-6} \sim 417$	$1.16 \times 10^{-3} \sim 14.5$	
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	2 days ~ 8 months	3 weeks ~ 8 months	
Half Life in soil	2 months ~ 6 years	8 months ~6 years	
Half Life in sediment	8 months ~ 6 years	2 ~ 6 years	

Table 3. Word Health Organization toxic equivalency factor (WHO, 1998)

Isomer	WHO-TEF
PCDDs	
2,3,7,8-TeCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.0001
PCDFs	
2,3,7,8-TeCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.0001

#### 1.3. CMB 모델의 개론

화학질량수지 모델(Chemical mass balance Model, CMB Model)은 수용체에서 측정된 오염물질의 농도와 각각의 오염원에서 배출되는 오염물질의 구성물질성분비를 이용하여 각 오염원에서의 기여도를 정량적으로 산정(Gordon, 1988; Waston, 1984)하는데 가장 보편적으로 사용되는 기법으로 Miller et al.(1972)와 Fridlander(1973)에 의해 처음 제기되어 졌고, Watson(1979)에 의해 이론적 체계가 확립되었으며, 이 후 수차례의 개량을 통해 현재의 Version 8.2 까지 발전하였다(Watson et al., 1997; Watson et al., 1990; Watson et al., 1989).

CMB 모델의 기본가정(U.S. EPA; Hopke, 1985)은 다음과 같다.

- 시료채취 기간 동안 배출원에서의 화학종의 구성은 변하지 않는다.
- 화학종 간의 반응은 일어나지 않는다.
- 수용체에 영향을 미칠 수 있는 모든 오염원을 정의할 수 있으며, 각오
   염원의 배출특성은 서로 독립적이다.
- 오염원의 수는 목표 화학종의 수와 같거나 작다.
- 측정값에 대한 불확실성은 일정하지 않고 상호관련이 없으며 정규분 포를 이룬다.
- 모든 오염원에서 배출된 목표 화학종은 수용체로 이동하는 환경 중 거동이 같다.

위의 가정을 포함하는 CMB 모델은 수용체에서 측정된 시료의 화학적 조성의 합이 오염원의 전체 기여 질량의 합과 같다는 질량수지식(Mass balance equation)과 질량보존의 법칙(law of mass conservation)을 기본 개념으로 한다. 또한 모형의 결과를 산출하게 하는 수학적 해법으로  $\chi^2$  가

최소가 되도록 하는 최소제곱법을 이용하는 다중선형회귀법으로 예상오염 원기여도를 결정하는 방법(Christensen et al., 1999; Kai et al., 2001)인 유효분산가중최소자승법(effective variance wighted least squares solution; EVWLS)을 사용한다(Henry, 1982). 이를 간단한 선형방정식으 로서 표현을 하면 다음과 같다(Christensen et al., 1993; Singh et al., 1993; Vaga et al., 2000; Gorden, 1988; Hopke, 1985).

$$C_j = \sum_{i=1}^n F_{ji} S_i \qquad (1 \ll j \ll m)$$

여기서, Cj 는 수용체에서 측정된 j 화학종의 농도(ambient data)이며, Fij 는 i 오염원으로부터 배출되는 j 화학종의 구성성분비(source profile)를 나타내며 이 두 가지 항은 모델 입력데이터로 각각 수용지점과 오염원에서 실측된 수치이다. Si 는 i 오염원으로부터의 기여도(source contribution)로서 CMB 모델을 수행함으로써 구해야 할 미지수이고, n 과 m 은 각각 오염원 과 화학종의 개수이다.

이상의 수학적 해법을 통해 산출된 CMB 모델의 결과를 평가하는 지표 로서 다음의 값들이 있다(Thijsse et al., 1999; Watson et al., 1997, 1998; Christensen et al., 1997).

- 예상오염원기여도(source contribution estimates; SCE); 각 SCE의 합은 총질량농도와 비슷하여야 하며, 각 SCE는 표준오차의 2배에서 3배 이상 되어야한다.
- 표준오차(standard error; STD ERR); 수용체 및 오염원 구성물질성 분비 측정의 정확도와 관련되며, 공선성의 지표가 된다.
- T-통계량(T-statistic; TSTAT); 표준오차에 대한 SCE의 비율로 이 값이 2 이상 되어야 기여도가 산정된다.

- $\chi^2$  (Chi-square); 실측치와 계산치 간 오차의 제곱을 가중 합계하여 계산되는 것으로 측정된 값들에 의해 계산된 결과가 오염원 자료로서 잘 표현되는가를 의미한다. 완벽한 조건하에서 0이 되고, 1에서 2사이의 값일 경우 적절하다고 볼 수 있고, 4 이상이 되면 하나 또는 그이상의 성분농도가 잘 표현되지 못함을 의미한다.
- R<sup>2</sup> (R-square); 계산된 농도의 분산에 의해 설명될 수 있는 측정 농도의 분산비로 0에서 1까지의 값을 갖는데 1에 가까울수록 SCE가 측정치와 잘 일치함을 의미한다.
- 질량백분율 (percent mass); 측정 농도에 대한 계산된 SCE의 총합의 백분율로서 이상적이 값은 100%이고, 80~120%의 값을 가지면 모델의 적합성이 양호하다고 볼 수 있다.
- R/U (Residual/Uncertainty); 계산치와 실측치 간의 차를 그 잔차의 불확실도로 나눈 값으로서  $\chi^2$  값이 크면 이 값도 크게 나타난다. 절 대값이 2보다 작아야하며, 부호에 따라 특정 화학종에 대한 모형의 결과가 과대 혹은 과소평가되었다는 것을 판단하는 지표가 된다.

또한 출력 데이터에서 얻을 수 있는 평가 지표 이외에 모델의 결과 값을 미리 평가해 볼 수 있는 지표가 있는데, 이것은 바로 각 오염원에서 실측된 구성물질성분비 사이의 상관관계이다. 각 오염원의 구성물질성분비들 간에 상관성이 높으면 모델 수행에 있어 다중공선성 문제가 발생하게 된다. 강한 공선성이 존재하면 특정 오염원 프로파일을 추가하거나 제외했을때 SCE가 큰 차이로 변할 수 있고, 추정된 SCE의 분산이 팽창되어 SCE의 신뢰도가 떨어진다. 또한 추정된 SCE가 음의 결과로 나타날 수 있으며, t-검정결과가 유의하지 않는 경우가 발생된다. 이러한 다중공선성의문제를 해소하기 위해 다음과 같은 방법들을 사용할 수 있다(정, 1993).

- 오염원 구성물질성분비를 정확히 측정하여 개량시킨다.
- 공선관계를 가지는 오염원에 대해 현저한 차이를 유발시키는 새로 운 지정 화학종(fitting species)를 적용시킨다.
- 유의한 구성성분비를 가지는 오염원을 서로 결합시킨다.
- SCE가 구해지지 않는 오염원을 서로 선형결합시킨다.
- 새로운 기법의 회귀분석방법을 시도한다.

출력 데이터에 나타난 통계적 지표들이 모두 유의하게 나타나고 오염원들 사이에 상호관련성이 작다하더라도 부정확한 오염물질구성성분비를 사용한 CMB 모델의 결과는 신뢰성을 기대하기 어렵기 때문에 CMB 모델에서 오염원성분비 Fji를 구하는 것은 매우 중요한 일이다. 이러한 오염원의 실측 자료가 부존할 경우, CMB를 활용할 수 없으며 또한 미국 EPA의배출원 자료 등 기타 문헌자료를 입력자료로 활용할 경우에도 세심한 주의가 요망되며 검증되어야한다. (김 등, 2001) 또한 풍향구간, 풍속, 온도, 강수량 등 특정 오염원의 기여량에 영향을 미친다고 판단되는 기상요소를 각 경우 별로 구분하여 그 결과를 서로 비교하고 검토하여 오염원구성물질성분비의 선택에 따른 문제점을 고려해야한다(정, 1993).

본 논문에서는 정(1993)이 제시한 요소는 고려하지 않았으며, 모델링 대상 지역 내의 오염원의 종류와 수를 결정하고 선정된 오염원군의 PCDD/DFs의 구성성분비 실측을 통해 모형에 적용하였다.

### 제2장 실험방법

#### 2.1. 시료 채취 및 전처리

#### 2.1.1. 해양 퇴적물

낙동강 하구 해역 8개 지점에서 채취한 해양 퇴적물 시료는 CMB 모델링에 있어 수용체 역할을 한다. 낙동강 물 속에 섞여 있는 공장 방류수, 생활 하수, 농업 용수 등이 해양 퇴적물에 얼마나 영향을 주는지, 그리고 대기 중으로 방출된 오염 물질들이 바다에 침적되어 해양 퇴적물에 얼마나 기여를 하는지를 알아보기 위해서 이들 오염 물질을 받아들이는 수용체에서의 목표 화합물의 농도를 파악하여야 한다.

본 연구의 목표 화합물인 다이옥신류의 농도를 조사하기 위해 낙동강하구의 해역 8지점을 선정하여 2004년 4월에 시료 채취를 시행하였으며 채취 지점의 지도와 위·경도를 각각 Figure 3과 Table 4에 표시하였다. 을숙도를 중심으로 1과 3지점은 동쪽에, 2와 4지점은 서쪽에 위치하고 있으며 5, 6, 7지점은 을숙도 하단에 각각 동쪽, 중앙, 서쪽에 위치하고 있고, 8지점은 을숙도에서 해양 쪽으로 멀리 떨어진 중앙에 위치하고 있다.

8개의 시료는 모두 그랩 채니기(Van-Veen grab sampler)를 이용하여 채취하였고, 채취된 시료는 알루미늄 호일 상자에 넣고 폴리에틸렌 재질의 백으로 밀봉하여 실험실로 운반한 뒤 동결건조하였으며, 건조가 완료된 시료는 모두 2 mm 채 (seive)를 사용하여 균질화 시켰다. 이것을 50 g 취해 골무형 여과지(glass microfibre thimbles, 43mm\*123mm,

Whatman)에 넣고 450 ㎖의 톨루엔(Ultra residue analysis, J.T.Baker, USA)으로 속슬렛 추출을 16시간 수행하였다. 추출된 시료는 35~45℃ 수조에서 회전증발농축기(Ratary evaporator, Eyela, Japan)를 이용하여 10 ㎖까지 농축하여 분취하였다. 분취한 시료에 Keeping solvent로서 노르말-노난(Pesticide residue analysis, Fluka, Switzerland) 300 ሠ를 첨가한 후 질소로 퍼지하여 노난만 남을 때까지 톨루엔을 휘발시켜 노르말- 헥산(Ultra residue analysis, J.T.Baker, USA)으로 용매전환을 하였다. 여기에 내부표준물질(EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada)을 1ng 첨가하였다.

다이옥신 분석 방해물질을 제거하기위하여 다층 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (Multi-layer silica gel column chromatography: 70~230 mesh, 중성, Merck, USA)를 이용하여 정제하였다. 정제 크로마토의 충진 순서는 2% 수산화칼륨(KOH)-실리카겔 2 g, 44% 황산(H₂SO₄)-실리카겔 3 g, 10% 질산은(AgNO₃)-실리카겔 3 g, 22% 황산(H₂SO₄)-실리카겔 3 g, 10% 질산은(AgNO₃)-실리카겔 6 g 이다. 충진된 칼럼은 노르말-헥산으로 예비세정을 한 후, 시료를 모두 주입하고 그 시험관을 노르말-헥산으로 3 mℓ씩 2회 세정하여 칼럼에 주입한 뒤, 125 mℓ의 노르말-헥산으로 용출하였다. 용출된 시료는회전증발농축기로 10 mℓ 까지 농축하고 이것을 다시 600℃에서 24시간활성화된 알루미나(70~230 mesh, 활성도 I, Merck, USA)가 10 g 충진된 컬럼(Activated alumina column chromatography)을 통과시켜 시료중에 남아있는 방해물질을 분획 및 정제하였다.

시료를 주입한 알루미나 칼럼의 첫 번째 분획에서 3%의 농도로 만든 디클로로메탄(dioxins analysis, Cica-Reagent, Japan)/노르말-헥산을 70 ㎡ 사용하여 용출시키고 두 번째 분획에서는 50% 농도로 만든 디클로로메탄/노르말-헥산을 80 ㎡ 사용하여 용출하였다. 이 중 두 번째 분

획에서 나온 용출액을 받아 회전증발농축기로 약 5ml까지 농축한 후 질소로 퍼지하였으며, 최종적으로  $50~\mu$ l 표선한 것을 분석용 시료로 하였다.

#### 2.1.2 대기 침적 (Deposition)

수용체 지점인 낙동강 하구 주변의 대기 침적물 중 PCDD/DFs 측정을 통해 대기에 의한 해저 퇴적물에의 오염 정도를 알아보기 위해 진해와 낙동강 변 두 지점에서 2003년 2월에서 6월까지 총 10개의 대기 침적 시료를 채취하였다. 대기 침적 시료는 지면으로부터 높이 1.5 m, 내경 49 cm 를 갖는 원통형 용기인 bulk deposition sampler 를 제작하여 노르말-헥산 정제수를 Sampler 바닥을 완전히 덮을 만큼 채워두고 한 달동안 포집하여 회수하였다.

채취된 물 시료는 먼저 유리섬유여과지 (Glass microfiber filter, GF/C 47 mm∅, Whatman)로 부유물질을 분리하였다. 유리섬유여과지는 불순물 제거를 위해 아세톤(Ultra residue analysis, J.T.Baker)으로 16 간 속슬렛 추출(Soxhlet extraction)하여 세정한 후, 30~50℃ 전기로에서 잔여 아세톤을 휘발시켜 진공 데시게이터에 보관하였던 것을 사용하였다. 나머지 액상시료는 고상추출디스크(ENVI-18DSK 47mm, Supelco, USA)를 이용한 고상추출법(Solid phase extraction, SPE)이 사용되었다. 고상추출디스크는 아세톤 50 ㎡를 먼저 통과시키고, 아세톤이 미처 다통과되기 직전 노르말-헥산 정제수를 붓고, 역시 정제수가 미처 다통과 되기 직전에 아세톤 30 ㎡를 내리고 정제수로 아세톤을 완전히 제거한후부터 시료를 통과시켰다. 시료의 용출속도는 breakthrough를 방지하기위해 75 ㎡/min 이하로 하였다.

이상의 과정을 통하여 얻어진 여과지와 디스크는 모두 데시게이터 속에서 건조한 다음, 톨루엔 350 째로 16시간 동안 속슬렛 추출하였다. 이추출과정을 마친 다음의 과정들은 다층실리카칼럼의 충진량과 최종농축량이 각각 2% 수산화칼륨-실리카겔 0.75 g, 44% 황산-실리카겔 1 g, 22% 황산-실리카겔 1 g, 10% 질산은-실리카겔 2 g, 그리고 20  $\mu$ l 로다른 것을 제외하면 해양 퇴적물 시료의 전처리법과 동일하다.

#### 2.1.3. 공기 (Air)

대기 중 공기 시료의 채취는 2003년 2월과 6월에 대기 침적 시료의 채취 지점과 동일한 지점에서 이루어졌다. 한 지점에서 매월 입자 시료 (TSP 시료)와 가스 시료(PUF 시료)를 각각 1개씩 총 8개의 시료를 채취 하였다. 입자 성분과 가스 성분을 동시에 포집하기 위해 유리섬유여과지 (Glass fiber filter, GFF, 8\*10 inch, Whatman)와 폴리우레탄폼 (Polyurethane foam, PUF) 플러그가 장착된 고용량 공기포집기(High volumn air sampler, DHA-1000s, SIBATA)를 800 ℓ/min 의 유량으로 24시간 씩 가동하였다. 시료를 채취하기 전에 여지와 폼은 각각 예비 세 정을 거쳤으며, 채집이 된 시료는 알루미늄 호일로 차광하고 폴리에틸렌 재질의 백에 밀봉하여 운반하였다. TSP(Total suspended particle) 측정 에 사용된 GFF는 데시게이터에서 건조 시킨 후 가로, 세로를 각각 0.5 cm 크기로 잘라 골무형 여과지(Thimble filter, 86R, ADVANTEC, Japan)에 넣고 350 ml의 톨루엔으로 16시간 속슬렛 추출하였고, PUF는 회수 즉시 실험실로 운반하여 아세톤 400 ㎖로 18시간 속실렛 추출하였 다. 추출과정 이후의 전처리는 다층실리카 컬럼의 충진량을 제외하면 해 양 퇴적물 시료와 동일하다. 충진제의 양은 2% 수산화칼륨-실리카겔 1.5 g, 44% 황산-실리카겔 2 g, 22% 황산-실리카겔 2 g, 10% 질산은-실리카겔 4 g 을 사용하였다.

#### 2.1.4. 도시쓰레기소각장 (Municipal waste incineration, MWI)

다이옥신이 생성되는 대표적인 과정인 연소를 고려하기 위해 소각로 프로파일을 고려하였으며 이는 곧 직접적으로 대기로 배출되는 것으로 대기에 의한 영향으로 간주하였다. 수용체에 많은 영향을 미칠 것으로 추정되는 수용체 주변의 도시쓰레기소각장 2지점에서 소각로 배가스 시료 5개를 2003년에서 2004년에 걸쳐 채취하였다. 배가스 채취는 대기오염 공정시험법에 따라 시행되었다. 소각장 굴뚝의 배가스를 채취한 골무형 여과지(Thimble filter, 88R, ADVANTEC, Japan)와 Amberlite® XAD-2는 TSP 시료의 실험방법과 일치하고, Diethylene glycol(Kanto chemical, Japan)과 물 시료는 톨루엔과 메탄올(Ultra residue analysis, J.T.Baker, USA)을 사용하여 액-액 추출(Liquid-Liquid extraction)을 하였다. 속슬렛 추출과 액-액 추출을 통해 얻어진 이 두 용출액을 합한 이후의 실험 방법은 TSP 전처리 과정과 동일하다.

#### 2.1.5. 낙동강 물 (River)

수용체에 영향을 주는 오염원으로 예상되는 낙동강 물을 2003년 5월 과 7월에 채취하였다. 해양퇴적물을 채취한 지점과 인근 지점 10곳에서 채취하였으며, 추출 등의 전처리과정은 대기 침적 시료의 방법과 동일한 방법으로 수행되었으며, 추출 과정에서 가까운 지점끼리 합하여 수질 구역의 평균 시료로서 총 3개의 분석용 시료로 하였다.

#### 2.1.6. 하수처리장 (Sewage sludge)

부산지역 하수처리장 중 낙동강으로 최종 방류하는 시설 2곳에서 2003년 5월에 하수 슬러지를 채취하였다. 채취한 슬러지는 알루미늄 호일로 차광하여 폴리에틸렌 지퍼 백으로 밀봉하여 실험실로 운반 후 동결건조 하였다. 건조된 시료를 막자사발을 이용하여 분쇄하였고, 이것을 pore size 500  $\mu$ m 인 채로 걸러 시료 입자의 크기를 균질화 시켰다. 균질화된 시료를 10 g 칭량하여 해양 퇴적물 전처리와 동일한 과정을 통해실험하였다.

#### 2.1.7. 논 및 밭 (Paddy and dry field)

2003년 7월, 9월, 10월에 걸쳐 낙동강변의 논과 밭의 토양 그리고 논용수를 각각 8개, 6개, 3개 채취하였다. 토양 시료는 각각 논과 밭 내의지표 1~2 cm 흙을 한 지점에 치우치지 않게 여러 지점에서 채취해 균질화 하였다. 채취된 토양 시료는 알루미늄 호일 상자에 넣고 폴리에틸렌재질의 백으로 밀봉하여 실험실로 운반하였다. 운반된 시료는 모두 동결건조하고 막자사발과 2 mm 채를 이용하여 균질화 하였다. 이후 전처리과정은 해양퇴적물 시료의 전처리 방법과 모두 동일게 수행하였다.

논 용수 시료는 낙동강에서 논으로 들어오는 수로의 물, 논 내의 물, 그리고 논에서 낙동강으로 빠져나가는 물을 채취하였으며 시료의 전처리 는 낙동강 물 시료의 전처리와 같은 과정으로 처리하였다.

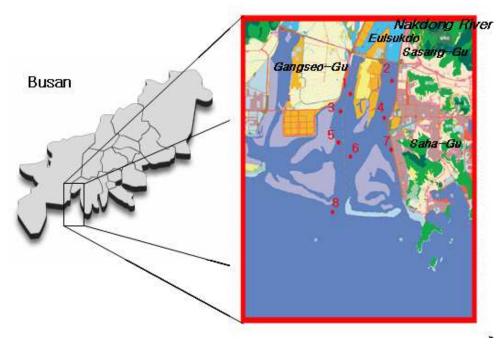


Figure 3. Sampling locations in Nakdong River estuary.

Table 4. The longitudes and latitudes of sampling sites

지 점	좌 표		
1	128° 55′ 55″ E 35° 5′ 50″ N		
2	128° 57′ 10″ E 35° 5′ 32″ N		
3	128° 55′ 40″ E 35° 5′ 15″ N		
4	128° 57′ 00″ E 35° 5′ 03″ N		
5	128° 55′ 27″ E 35° 4′ 35″ N		
6	128° 55′ 55″ E 35° 4′ 10″ N		
7	128° 57′ 05″ E 35° 4′ 20″ N		
8	128° 55′ 25″ E 35° 2′ 50″ N		

### 2.2. 기기분석 방법 및 조건

추출과 정제과정을 모두 거치고 최종적으로 20 또는 50  $\mu$ 로 표선된 분석용 시료는 HP-6890 고분해능 가스크로마토그래피(High resolution gas chromatography, HRGC: Huwlett Packard, USA))와 JMS 700D 고분해능 질량분석계(High resolution mass spectrometer, HRMS: Jeol, Japan)를 사용하여 분석하였다. 다이옥신류의 각 동족체의 2개의 이온을 이용한 선택적 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)으로 정성하였으며, 보유시간(Retention time, RT)과 함께 동위체(2개의 선택이온) 비를 비교하여 다이옥신 화합물을 확인한 후 크로마토그램의 피크면적으로부터 첨가된 내부표준물질과 실제 시료 중 다이옥신류와의 상대반응계수(Relative response factor, RRF)를 이용하여 정량하였다(EPA Method 1613, USEPA).

4~6 염화 다이옥신 화합물은 SP-2331 캐필러리컬럼(60 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.2 m film thickness, Supelco, USA)을, 7~8 염화 다이옥신 화합물은 DB-5MS 캐필러리컬럼(30 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.2 m film thickness, J&W Scientific, USA)을 사용하여 분석하였다.

분석에 사용된 내부표준물질과 HRGC/HRMS를 이용한 다이옥신류 분석 조건을 각각 Table 5와 6에 나타내었다.

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

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

Table 6. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for PCDD/DFs

Items	4~6 PCDD/DFs	7~8 PCDD/DFs	
GC/MS	Agilent 6890 GC/JMS 700D MS	Agilent 6890 GC/JMS 700D MS	
Column	SP-2331 (60 m*0.25 mm*0.2 μm)	DB-5MS (30 m*0.25 mm*0.2 μm)	
Oven	100 $^{\circ}$ C(1min)→20 $^{\circ}$ C/min→200 $^{\circ}$ C →2 $^{\circ}$ C/min→250 $^{\circ}$ C(29 min)	$150$ °C(1min) $\rightarrow$ 10°C/min $\rightarrow$ 250°C $\rightarrow$ 5°C/min $\rightarrow$ 300°C(4 min)	
Carrier gas	Helium 1.2 ml/min	Helium 1.2 mℓ/min	
Injection mode	Splitless	Splitless	
Ionization mode	EI+	EI+	
Ionization energy	38 eV	38 eV	
Injector temp.	250℃	280℃	
Ion source temp.	250℃	280℃	
Resolution	≥10,000	≥10,000	

## 제3장 결과 및 고찰

#### 3.1. 수용체에서의 PCDD/DFs 농도 수준과 분포특성(ambient data)

CMB 모델을 수행함에 있어 수용체(Receptor) 역할을 할 해양 퇴적물을 조사하기 위해 낙동강 하구 8개 지점에서 각각의 시료를 채취하여 PCDD/DFs 를 분석하였다. 1 지점에서 8 지점으로 갈수록 하구에서 외해 쪽으로 멀어지는 분포를 하고 있으며, 1, 3, 5 지점은 전적으로 농경지의 영향을 받고 있는 을숙도의 서편에 위치하고 있고, 2, 4, 7 지점은 공업지역의 영향을 받고 있는 을숙도의 동편에 위치하고 있다. 지점별 PCDD/DFs 농도 수준을 Figure 4에 나타내었고, 각 지점에 대한 동족체별 농도 분포를 Figure 5, 6에 나타내었다.

농도수준은 100~400 pg/g d.w. 의 범위를 가지며, 평균 농도는 225 pg/g d.w. 으로 지점 1에서 8로 갈수록 농도가 낮아지는 경향을 보인다. 즉 강에서 해양으로 나올수록 농도가 낮아지는 것으로 조사되었다. 이는 좁은 강을 따라 이동하던 오염물이 넓은 해양으로 빠져나오면서 희석되어 나타나는 현상으로 볼 수 있으며, 또한 육지에 밀집해 있는 오염원으로부터 멀리 떨어져 오염물질이 직접적으로 유입되는 영향권에서 점점 벗어나기 때문인 것으로 사료된다.

또한 을숙도를 중심으로 서쪽에 위치한 지점의 농도보다 동쪽에 위치한 지점의 농도가 더 높게 조사되었다. 이는 퇴적물 내의 유기물함유량과 입도 분포 간의 높은 상관성이 있음을 보여주는 연구(Guinan et al., 2001)와 같은 조건하에서 니질(mud)에서의 PCDD/DFs의 농도가 사질(sand)에서의 농

도보다 더 높다고 보고하는 연구(박, 2003)에 의해 니질이 우세한 을숙도의 서쪽에서 채취한 시료가 사질이 우세한 을숙도 동쪽에서 채취한 시료보다 더 높은 농도가 나타나는 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 유속이 빠른 곳이 느린 곳에 비해 퇴적물의 입도가 크다는 사실로 미루어 볼 때, 을숙도의 서쪽에 위치한 지점이 동쪽 지점보다 유속이 빠르고 퇴적물의 입도가 작기 때문에 퇴적물 중 PCDD/DFs의 농도가 더 높게 나타나는 결과로 판단된다. 따라서 각 지점에서 채취한 퇴적물의 입도 차이와 시료 채취 지점에서의 유속 차이가 지점별 농도 차이를 나타나게 하는 중요한 요인 중의 하나인 것으로 사료된다.

7지점을 제외한 나머지 지점에서 PCDDs가 전체의 60~70% 를 차지하고 있으며 이 중에서도 O8CDD가 전체 농도의 40~60% 의 비율로 분포한다. PCDDs 농도 중 O8CDD가 60% 이상 80%까지 차지하고, 저염화에서 고염화로 갈수록 증가하는 경향이 있으며, PCDFs는 저염화물인 4, 5염화 퓨란이 60% 정도로 분포하고 고염화로 갈수록 비율이 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 Ok et al.(1999)의 남해안 퇴적물, Moon et al.(2001)의 남동해안, Ohsaki et al.(1997)의 Fukuka River 및 Offshore, 김 등(1995)의 가수미가우라 호수, 박(2003)의 낙동강 하구 및 인근해역의 퇴적물에서의 PCDD/DFs 분포 특성과 일치한다.

이에 대하여 퇴적물 농도 수준에 범주를 주어 단계별로 평가하고 있는 Holoubek et al. (1993)의 연구 결과에 근거하여 평가하면, 지점 5에서 지점 8(100~150 pg/g d.w.)까지는 배경농도(<200 pg/g d.w.)수준으로 판단할 수 있으며, 나머지 지점 1에서 지점4(250 ~400 pg/g d.w.)까지는 약간의 오염 우려 지역(200~1,000 pg/g d.w.)으로 평가할수 있다.



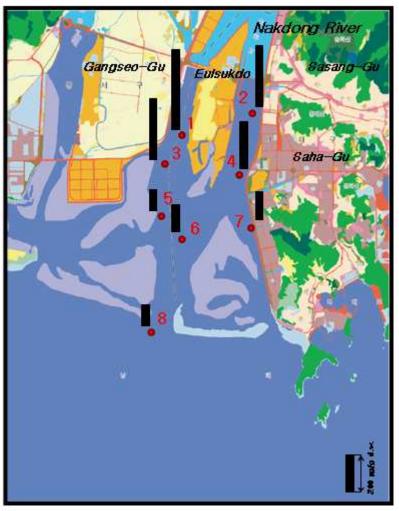


Figure 4. Concentration of PCDD/DFs for each site.

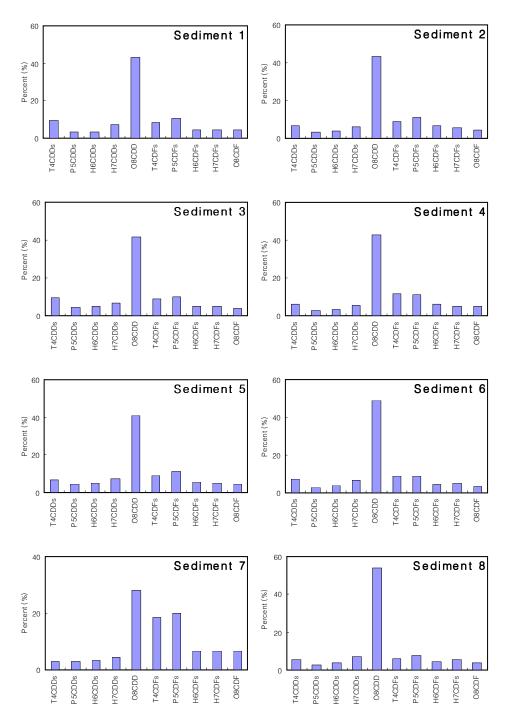


Figure 5. Homologue profiles of PCDD/DFs in sediment for each site.

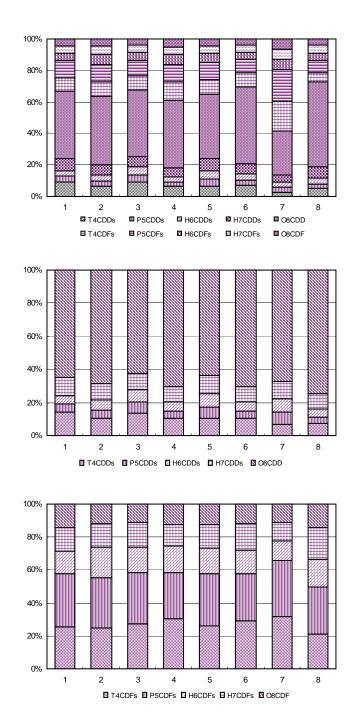


Figure 6. Profile pattern of PCDD/DFs in sediment for each site.

#### 3.2. 오염원에서의 PCDD/DFs 분포 특성(source profiles)

오염원 기여도를 구하기 위한 CMB 모델의 입력데이터 중 오염원 자료는 오염원의 직접적인 농도가 아니라 전체 농도에 대한 각 화합물 농도의 분율(fraction)의 형태로 사용되어지는데 이것을 오염물질구성성분비 (source profile)라 한다.

본 논문에서는 오염원군을 대기, 수질, 토양으로 정의하였으며, 세부적으로 대기는 대기 침적, 공기, 도시쓰레기소각로 배가스로 나누어지고, 수계는 낙동강 물, 하수슬러지로 토양은 논 토양, 논 용수, 밭 토양으로 나누어진다.

#### 3.2.1. 대기

#### (1) Dry/wet atmospheric deposition

대기 침적 자료는 2003년 2월에서 6월까지 월별 한 개의 시료를 낙동강과 진해만 부근의 두 지점에서 각각 5개씩 총 10개의 시료를 채취·분석하여 얻었으며, 대기 침적물 중 PCDD/DFs 프로파일을 Figure 7과 8에 나타내었다.

총 농도에 대한 PCDDs 와 PCDFs의 분포비율은 전체적으로 O8CDD와 T4CDFs, P5CDFs의 비율이 큰 것으로 나타났고 나머지 화학종에 대해서는 각각 10% 내외의 값만을 차지한다. PCDDs 농도 중 O8CDD가 다른 동족체들에 비해 약간 높은 비율을 가지고 있으며, 특히 2월과 6월에는 총 PCDDs 농도의 50%에서 60%를 차지하는 것으로 나타났다. 또한 PCDFs의 80%에서 최대 90%까지 T4CDFs, P5CDFs 그

리고 H6CDFs가 차지하였다. PCDDs에서는 치환된 염소수가 증가할수록 동족체의 상대적인 비율이 증가하는 특성을 나타내고, PCDFs에서는 치환된 염소수가 증가할수록 동족체의 상대적인 비율이 감소하는 것으로 나타나 전형적인 대기 침적물 중 다이옥신류의 동족체 프로파일과 유사한 것으로 조사되었다(김, 2003; 황, 2003; Ok et al., 1999; Ok et al., 2001; Lohmann and Jones, 1998).

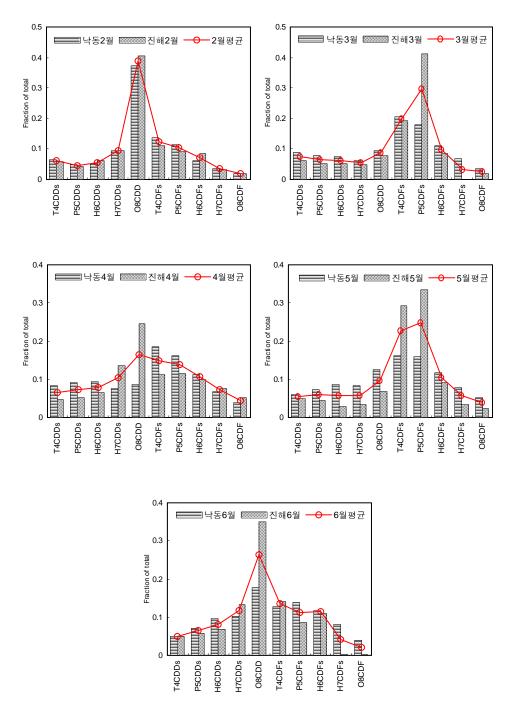


Figure 7. Homologue profiles of PCDD/DFs in atmospheric deposition.

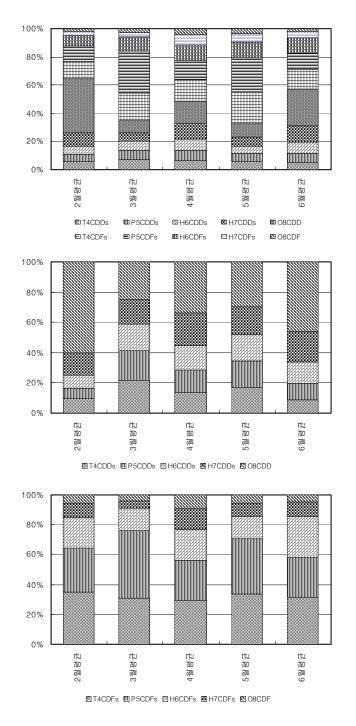


Figure 8. Source profiles of PCDD/DFs in atmospheric deposition.

#### (2) Ambient air

2003년 2월과 6월에 진해만 부근과 낙동강변 2 지점에서 High volumn air sampler를 이용하여 대기 중에 가스상으로 존재하는 PCDD/DFs와 입자상으로 존재하는 PCDD/DFs를 측정하였다. 그리고 CMB 모델에 적용하기 위해 PUF 데이터, TSP 데이터, 그리고 이 둘을 합친 데이터를 입력 자료로 활용하였으며, 공기 중 다이옥신 분포 특성을 Figure 9와 10에 나타내었다.

PUF의 농도 분포를 살펴보면 전체 시료에 걸쳐 저염화 동족체에서 고염화 동족체로 갈수록 농도분포가 낮아지는 것을 볼 수 있으며, 이러한 결과는 가스상 시료형태의 특성을 잘 반영하는 것이다. 4염화 중에서도 T4CDDs에 비교해 T4CDFs가 특히 높은 비율을 차지하며 이는 계절적 기온에 의한 요인으로 인해 2월에 비해 6월의 T4CDFs의 비율이 현저하게 떨어지는 현상을 볼 수 있다.

이에 반해 TSP에서의 PCDD/DFs 분포는 저염화에서 고염화로 갈수록 농도분포가 높아지는 것을 볼 수 있으며 PCDDs에서 뿐 아니라 PCDFs에서도 60%이상 많게는 90%까지 H6CDFs, H7CDFs와 O8CDF가 차지한다. 전체 농도에 대한 PCDFs의 비율이 60% 이상 80% 까지큰 것으로 조사되었다.

이러한 경향은 이전 연구자들에 의한 결과와 유사한 것으로 보여진다 (Eitzer and hites, 1989; Lohmann et al., 2000; Oh et al., 2001; Ok et al., 2001; Park et al., 2002; 김 등, 2002).

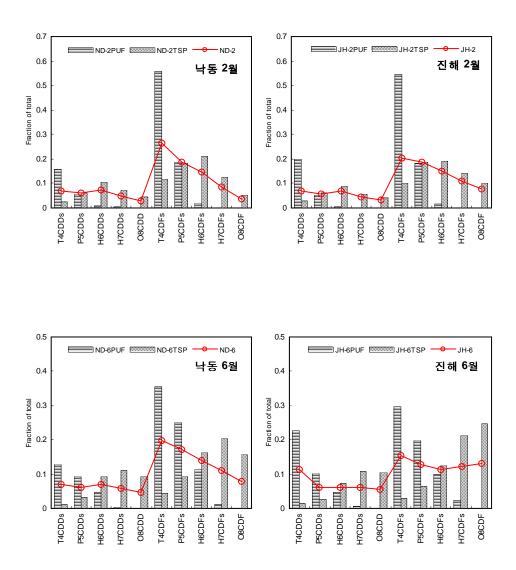


Figure 9. Homologue profiles of PCDD/DFs in air.

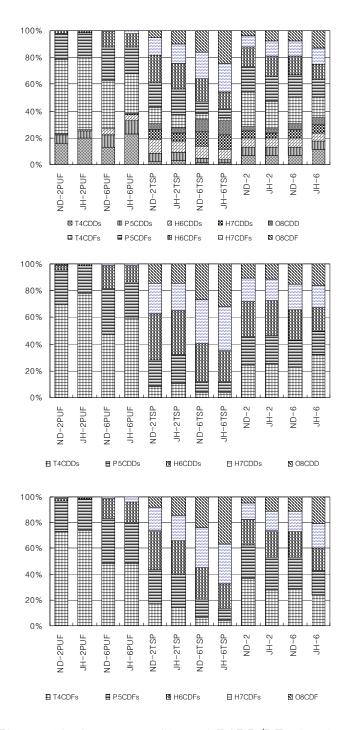


Figure 10. Source profiles of PCDD/DFs in air.

#### (3) Municipal waste incineration (MWI)

환경 시료를 채취한 지점 부근에 위치한 두 개의 소각로에서 전체 5개의 시료에 대해 분석하였으며, 소각로에서의 PCDD/DFs 프로파일을 Figure 11과 12에 나타내었다.

소각로 1에서는 PCDDs의 분포보다 PCDFs가 우세하고 특히 저염화물의 비율이 높은 대기 중 공기 시료의 분포형태와 거의 흡사한 분포를 이루고 있다. 소각로 2에서는 전체적으로 한 화학종에 치우침이 없이 모든화학종에서 거의 비슷한 비율을 차지하고 있음을 볼 수 있다. 이 두 소각로의 분포를 평균하면, 대기 중 공기 시료와 유사한 것을 알 수 있다.

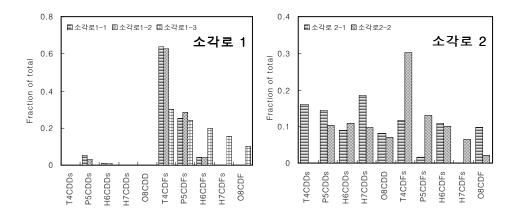


Figure 11. Homologue profiles of PCDD/DFs in MWI.

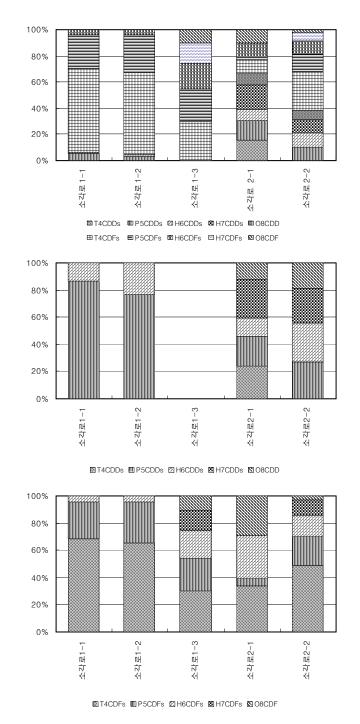


Figure 12. Source profiles of PCDD/DFs in MWI.

#### 3.2.2. 수질

#### (1) River water

강물 시료는 해양퇴적물을 채취한 지점과 그 인근 지점 10지점에서 채취하여 이를 지점별로 합하여 총 3개의 시료로 하여 분석하였으며, 강물 시료와 하수처리장 시료에 대한 분포 패턴을 Figure 13과 14에 나타내었다. PCDDs의 분포가 PCDFs의 비율보다 약한 것을 볼 수 있으나그다지 큰 지배적인 분포는 찾아보기 어렵다. 다만 모든 동족체에 걸쳐비교적 일정한 비율로 분포하고 있다고 볼 수 있다. 이들 강물 시료를평균하여 각 동족체들의 분포 상태를 보면, PCDDs, PCDFs가 각각30%, 70%로 PCDDs가 더 높은 비율을 차지한다. 또한 PCDDs는 고염화로 갈수록, PCDFs는 저염화로 갈수록 차지하는 비율이 커지는 경향을 볼 수 있다. 이러한 경향만 보았을 경우에는 대기 침적 패턴과 같다고 보여 질 수 있으나, PCDDs와 PCDFs의 비율과 전체적인 분포형태는 비슷하지 않음을 Figure 8과 14를 비교하여보면 알 수 있다.

#### (2) Sewage sludge

하수처리장 시료는 낙동강으로 최종 방류하는 시설 두 지점에서 슬러지를 채취하여 오염물질구성비를 구하였다. PCDDs와 PCDFs가 각각 30%와 70%를 차지하며 PCDDs에서 H6CDDs, H7CDDs와 O8CDD가약 90%를 차지하고 저염화에서 고염화 동족체로 갈수록 상대적으로 차지하는 비율이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 슬러지의 고상 시료의특성상 고염화물의 비중이 큰 것으로 보이며, 이에 반해 PCDFs에서는

모든 동족체에서 거의 같은 비율로 분포를 하는 것으로 분석되었다.

강에 의한 범주로 선택된 강물과 하수처리장 시료를 비교했을 때, Figure 14에 나타난 바과 같이 전체적인 패턴에 있어서는 거의 비슷한 형태를 취하고 있으며, 약간 다른 점이 있다면 PCDDs에서 강물 시료에서는 저염화 다이옥신이, 하수처리장 시료에서는 고염화 다이옥신이 우세한 경향을 보이는 것인데 이는 액상과 고상이라는 시료의 형태 차이에 의한 것이며 전체 동족체에 대한 상황과 비교했을 때 큰 차이점을 볼 수 없다는 것에 초점을 둔다면 이러한 현상은 무시할 수 있을 것으로 판단된다.

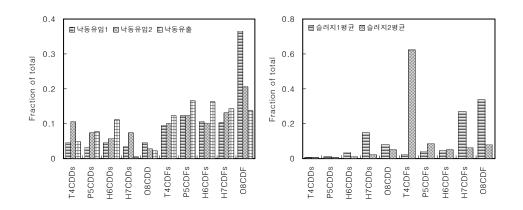


Figure 13. Homologue profiles of PCDD/DFs in river and sewage sludge.



Figure 14. Source profiles of PCDD/DFs in river and sewage sludge.

### 3.2.3. 토양

### (1) Paddy field & Dry field

낙동강변의 논 또는 밭 토양 유실에 의한 해양 퇴적물의 오염정도를 조사하기 위해 논 토양 8개와 밭 토양 6개의 시료로부터 농도를 측정하 였으며, 논 용수로 사용되어진 물 시료 또한 3개 채취하여 분석하였다.

는 토양의 경우 전체 8개 시료에서 공통적으로 4염화 다이옥신과 8 염화 다이옥신이 지배적인 화학종으로 나타나고 있다. 밭의 경우 여전히 4,8염화 다이옥신의 비율이 높지만, 논에 비하여 4염화 다이옥신의 비율은 그다지 크지 않은 것으로 보여 진다. PCDDs가 전체 농도의 60~80%를 차지하며 PCDDs 중 에서도 논 토양에서는 T4CDDs가 40% 이상 50% 이하로 크게 나타나고 밭 토양에서는 15% 이하였으며, O8CDD는 논에서 30% 이상 40% 이하, 밭에서는 30% 이상 70% 이하로 조사되었다. 논 용수와 밭 토양의 PCDDs 분포형태가 비슷하고, PCDFs에서역시 분포양상이 논과 밭이 공통적으로 저염화에서 높은 비율을 나타낸다. 논과 밭에 대한 프로파일을 Figure 15, 16에 나타내었다.

는 토양에서 보여지는 T4CDDs와 O8CDD의 우세함은 Masunaga et al. (2001) 의 연구에서 나타난 바와 같이 유기염소계 농약인 PCP (pentachlorophenol)와 CNP (chloronitrophen)의 영향인 전형적인 농경지의 패턴이라고 볼 수 있다. PCP는 8염화 다이옥신의 농도가 극단적으로 높게 나오는 특징이 있고, CNP에서는 주로 1,3,6,8과 1,3,7,9사염화 다이옥신이 발생하며, 특히 1,3,6,8-TCDDs가 다른 발생원에서는 볼 수 없을 정도로 고농도로 나타난다. 실제로 본 연구에서 조사된 논 토양의 T4CDDs 이성체 패턴에서도 1,3,6,8과 1,3,7,9 사염화

다이옥신이 다른 이성체를 무시할 수 있을 정도의 높은 수준을 보였으며 4염화 다이옥신에 대한 이성체 프로파일을 Figure 17에 나타내었다. 이러한 농경지에서의 다이옥신류의 분포 패턴은 정(2005), 김 등 (2001)의 연구에서 보이는 공단지역이나 도심지역의 토양의 패턴과다르다.

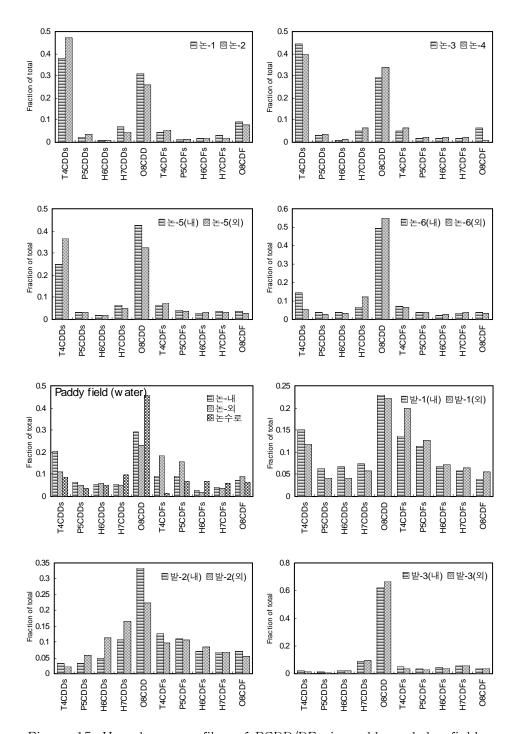


Figure 15. Homologue profiles of PCDD/DFs in paddy and dry fields.

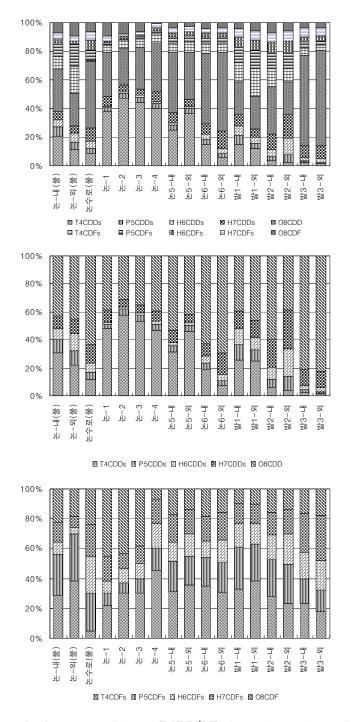


Figure 16. Source profiles of PCDD/DFs in paddy and dry fields.

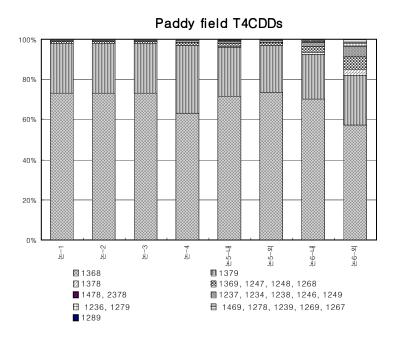


Figure 17. Isomer profiles of TCDDs in soil of paddy fields.

#### 3.2.4. 각 매체 간의 구성성분비의 비교

대기, 수질, 토양 각각의 오염원 데이터를 평균하여 서로 비교한 결과 각 매체마다 분포양상에 차이가 나는 것으로 조사되었으며, 이러한 매체 별 프로파일 비교를 Figure 18과 19에 각각 나타내었다.

전체 동족체에 대해 대기와 수질은 PCDFs가 PCDDs에 비해 크거나 비슷한 비율로 분포하고, 토양은 PCDDs의 비율이 상대적으로 큰 것으로 나타난다. 또한 PCDDs에 대해 대기는 저염화에서 고염화로 갈수록 차지하는 비율이 낮아지고, 토양은 O8CDDs의 비율이 50% 이상으로 지배적인 화합물로 나타나며, 수질은 전체적으로 균일한 분포를 하고 있다. 또한 PCDFs에서는 대기와 수질에서 저염화물이 고염화물의 분포에비해 우세하며 강은 전체적으로 균일한 분포를 나타내었다.

이를 다시 매체별로 정리하면, 대기 시료는 PCDDs가 PCDFs에 비해 같거나 낮은 분포를 하며 PCDDs는 저염화에서 고염화로 갈수록 차지하는 상대적 비율이 낮아지며, 반대로 PCDFs는 저염화에서 고염화로 갈수록 상대 비율이 높아진다. 수질 시료는 PCDFs가 전체 농도의 70%이상을 차지하고 PCDDs에서 강물은 고염화로 갈수록 점차 비율이 낮아지는 경향을, 슬러지는 고염화로 갈수록 비율이 점차 높아지는 경향을 보이나 평균적으로는 치환된 염소수가 적으나 많으나 거의 비슷한 비율로서 존재를 하고 있다. 또한 PCDFs에서도 4염화에서 8염화 동족체까지전체가 고르게 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 마지막으로 토양 시료는 PCDDs가 전체 농도의 60% 이상 80% 까지 PCDFs에 비해 높은 비율을 차지하고 있으며, PCDDs는 4염화와 8염화가 우위를 차지하는 경향을 보이며, PCDFs는 저염화에서 고염화로 갈수록 분포하는 비율이낮아지는 경향을 나타낸다.

따라서 본 연구의 결과에 사용된 세 가지 매체들은 서로 상이한 구성 성분비를 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

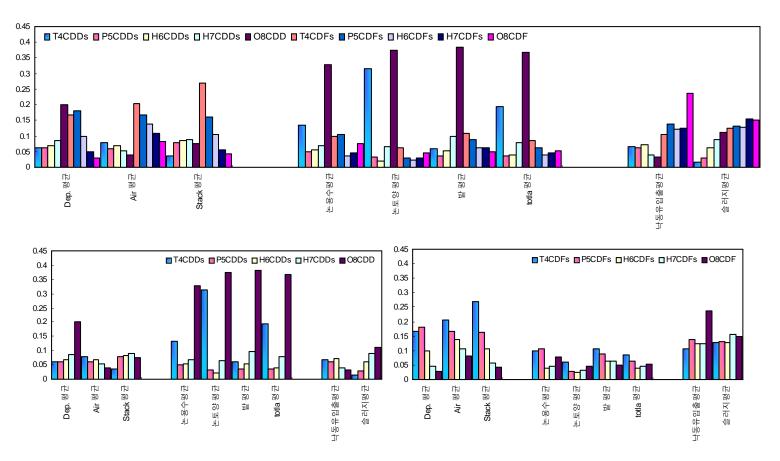


Figure 18. Homologue profiles of PCDD/DFs in each medium.

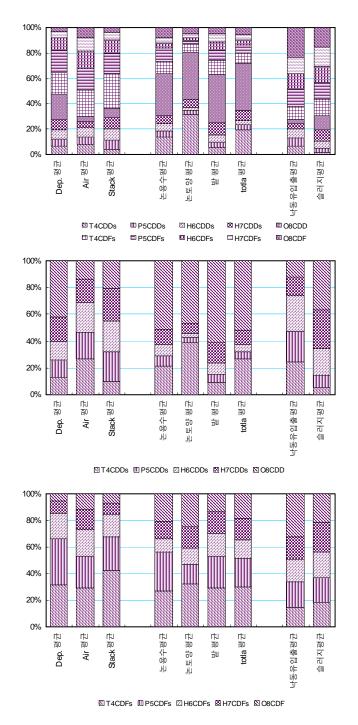


Figure 19. Source profiles of PCDD/DFs in each medium.

### 3.3. 상관 분석 (Correlation analysis)

CMB 모델에 적용할 오염원 구성물질성분비들 사이에 상호관련성이 높으면 모형에서 산출된 결과값의 신뢰도가 떨어지게 된다. 그러므로 실측을 통해 얻어진 데이터들을 바로 CMB 모델에 입력하기에 앞서 오염원들 간의 상관성을 조사하여 상관성이 높은 오염원들은 선형결합을 시키거나 추출하는 등의 조합을 통하여 입력데이터를 작성할 필요가 있다.

각 매체의 평균값으로 서로의 관계에 대해 조사한 결과를 Table 7에 나타내었다. 대기에서 대기 침적 평균(Deposition), 공기 평균(Air), 도시 쓰레기소각장 배가스 평균(Stack), 그리고 이 셋의 평균인 대기 (Atmosphere) 네 항목에 관한 상관계수는 평균 0.74로 대기 시료들 간의 상호관련이 밀접한 것으로 나타났다. 마찬가지로 토양과 수질에서도 각각 논 평균(Paddy), 밭 평균(Dry), 전체 토양 평균(Soil)과 강물 평균 (River), 하수슬러지(Sludge)에 대해 평균 0.8이상의 높은 상관계수를 나타내었다. 하지만 이에 반해 대기와 토양, 토양과 수질, 수질과 대기사이, 즉 각 매체들 간의 상관계수는 동일 매체 내의 시료들 간의 상관계수에 비해 상당히 낮은 수준을 나타내었다.

그러므로 본 연구에서 사용된 오염원 데이터들은 CMB 모델에 적용하기에 알맞은 모델의 입력자료의 구성으로 평가된다.

Table 7. Correlation coefficient between each medium

CORR		Atmosphere				Soil			Water		
		Depositon	Air	Stack	Atmosphere	Paddy	Dry	Soil	River	Sludge	Water
A t m	Depositon	1	0.387	0.635	0.788	0.339	0.706	0.532	-0.293	0.244	-0.058
	(p value)		0.270	0.048	0.007	0.338	0.023	0.114	0.412	0.497	0.875
	Air	0.387	1	0.818	0.842	-0.396	-0.256	-0.358	0.402	0.457	0.473
O S	(p value)	0.270		0.004	0.002	0.257	0.475	0.310	0.250	0.184	0.167
p h	Stack	0.635	0.818	1	0.954	-0.282	0.035	-0.159	0.009	0.275	0.143
e	(p value)	0.048	0.004		<.0001	0.429	0.923	0.660	0.980	0.442	0.695
r	Atmosphere	0.788	0.842	0.954	1	-0.128	0.197	0.012	0.029	0.367	0.200
-	(p value)	0.007	0.002	<.0001		0.724	0.585	0.975	0.937	0.297	0.579
	Paddy	0.339	-0.396	-0.282	-0.128	1	0.717	0.952	-0.453	-0.316	-0.434
_	(p value)	0.338	0.257	0.429	0.724		0.020	<.0001	0.188	0.374	0.210
S	Dry	0.706	-0.256	0.035	0.197	0.717	1	0.895	-0.413	0.164	-0.171
i	(p value)	0.023	0.475	0.923	0.585	0.020		0.001	0.236	0.652	0.637
'	Soil	0.532	-0.358	-0.159	0.012	0.952	0.895	1	-0.457	-0.129	-0.344
	(p value)	0.114	0.310	0.660	0.975	<.0001	0.001		0.184	0.723	0.331
	River	-0.293	0.402	0.009	0.029	-0.453	-0.413	-0.457	1	0.621	0.921
W a t e r	(p value)	0.412	0.250	0.980	0.937	0.188	0.236	0.184		0.055	0.0002
	Sludge	0.244	0.457	0.275	0.367	-0.316	0.164	-0.129	0.621	1	0.878
	(p value)	0.497	0.184	0.442	0.297	0.374	0.652	0.723	0.055		0.001
	Water	-0.058	0.473	0.143	0.200	-0.434	-0.171	-0.344	0.921	0.878	1
	(p value)	0.875	0.167	0.695	0.579	0.210	0.637	0.331	0.0002	0.001	

## 3.4. 오염원 기여도 할당

CMB 모델을 적용하여 8개 지점에 대한 해양퇴적물의 기여도가 예측되었으며 이들 결과는 R<sup>2</sup> 이 평균 0.97, X<sup>2</sup> 이 평균 2.4, percet mass 가 평균 87.8% 으로 매우 양호한 통계량을 가진다. 예측된 오염원 할당 결과와 이 결과들을 평가하는 통계량을 Table 8에 나타내었다.

Figure 20에 보여지는바와 같이 모든 지점에서 측정된 각 동족체별 농도와 모델에 의해 계산된 농도는 상당히 잘 일치하는 것으로 확인되었다. 모든 지점에 있어 공통적으로 PCDD/DFs의 전체 농도, PCDDs 농도와 OCDD 농도가 다른 동족체들의 농도에 비교하여 측정치와 계산치의 차가 크게 나타나는데, 이는 OCDD의 값이 다른 동족체들에 비교하여 크게 과소평가되면서 PCDDs와 PCDD/DFs의 결과에도 영향을 미친 것으로 판단된다. 이와 같이 OCDD, PCDDs, PCDD/DFs의 결과치가 과소평가되는 경향이 큰 것으로 나타났으나, 결과적으로는 이들 값들이 통계적으로 유효한 오차 범위 내에 속해 있기 때문에 오염원 기여도를 할당하는데 있어 문제시 되지 않는 것으로 판단된다. 또한 Figure 21에서알 수 있듯이 모든 지점에서 나타난 측정 농도와 예측 농도를 비교하여볼 때 R<sup>2</sup> 0.99로 매우 정확히 일치함을 보임으로써, CMB 모델을 통해도출된 결과가 통계적으로 매우 유의한 결과를 나타내었다.

Figure 22(a), 와 22(b)에 나타난 바와 같이 여덟 지점 모두에 있어 대기(ATM)에 의한 기여도가 65%이상으로 지배적이며, 이에 반해 토양 (PADDY)과 수질(WATER)의 영향은 미미게 나타났다. 또한 강에서 해양쪽으로 갈수록 미세한 차이지만 대기에 의한 기여도가 커지고 논에 의한기여도는 줄어들어 결국 기여도가 산정되지 않는 결과를 보였다. 또한 을숙도를 중심으로 서쪽 지점은 전체 농업지역을 끼고 있고, 동쪽은 공업지

역을 끼고 있는 조건에 영향을 받아 서쪽 지점이 동쪽 지점에 비해 논에 의한 기여도가 더 크게 나타났다. 모델에 의해 기여도가 할당되지 않은 부분(ETC; 기타)은 오염원구성성분비 또는 모델 결과의 불확실성에 의한 것이며, 동시에 본 연구에서 정의한 오염원 이외의 다른 미지의 오염원이 존재할 수 있는 가능성도 배제할 수 없는 것으로 사료된다.

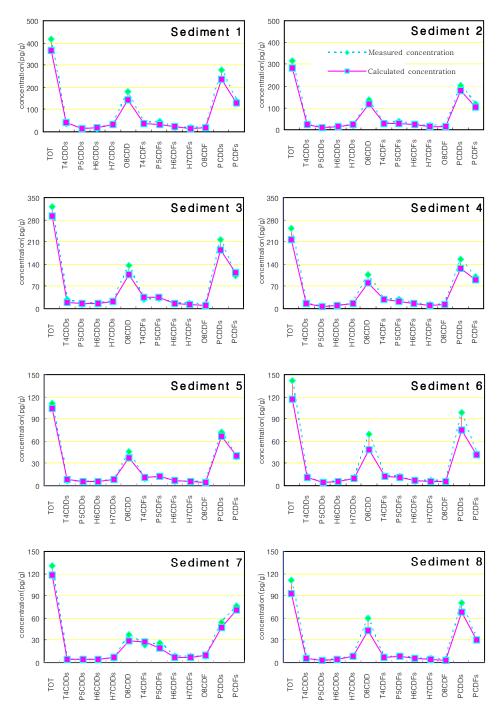


Figure 20. Comparison of measured and calculated PCDD/DFs homologue.

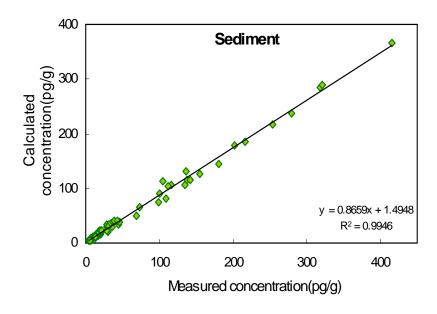
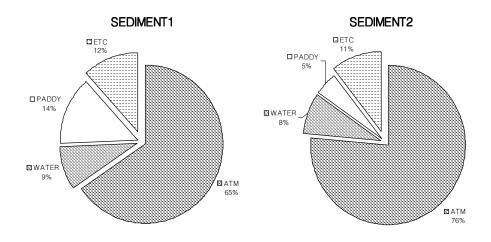
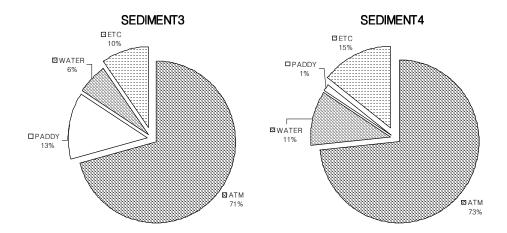


Figure 21. Measured and calculated PCDD/DFs concentrations.

Table 8. Source apportionment results and corresponding statistical parameters

	$R^2$	$X^2$	% MASS	SC	CE (pg/	g)	Tstat		
				대기	토양	강	대기	토양	강
1	0.98	1.91	88.21	272.3	56.8	37.9	12.8	4.3	5.6
2	0.98	1.78	89.42	243.5	14.7	26.5	14.5	2.0	5.3
3	0.98	1.36	90.31	228.0	42.2	20.2	11.3	2.6	2.1
4	0.98	2.43	85.44	186.7	3.4	27.2	12.4	0.6	5.9
5	0.99	0.74	93.17	82.5	11.3	10.3	7.6	1.7	2.3
6	0.97	2.72	81.98	95.7	11.6	8.9	12.8	3.1	5.0
7	0.97	3.74	89.68	97.6	-	20.1	12.1	-	2.9
8	0.93	4.31	84.03	86.9	-	6.7	11.7	-	1.2



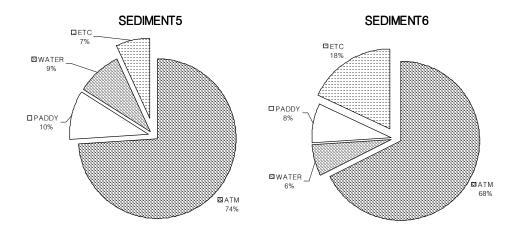


\* ATM : 대기

WATER : 수계 PADDY : 토양

ETC : 기여도가 할당되지 않은 부분

Figure 22(a). Estimated source apportionments for sediments of Nakdong River estuary.



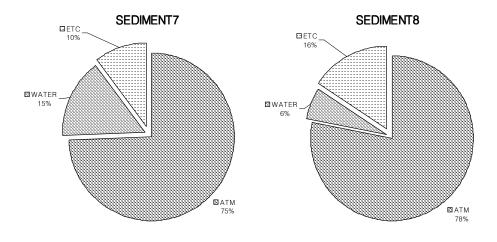


Figure 22(b). Estimated source apportionments for sediments of Nakdong River estuary.

## 제4장 결론

낙동강 하구 해역의 해양퇴적물의 오염원 기여도를 조사하기 위해 CMB 모델을 적용시켰다. 수용체로서 낙동강 하구 해역의 8지점을 선택하여 해양 퇴적물을 채취하였으며, 8개의 퇴적물에서 각각 PCDD/DFs의 농도를 측정하였다. 퇴적물에 영향을 미칠 수 있는 오염원은 크게 대기(대기침적, 공기, 도시쓰레기소각장 배가스), 수질(낙동강 물, 하수처리장 슬러지), 토양(논 토양, 논 용수, 밭 토양)으로 정의하여 각각 PCDD/DFs의 동족체 프로파일을 조사하였다. 이렇게 조사된 수용체 농도와 오염원의 오염물질구성성분비를 바탕으로 CMB 모델을 수행하여 각 환경 매체에서의 오염원 기여도를 추정하였다.

1. 해양퇴적물의 농도 수준은 100~400 pg/g d.w. 로 조사되었으며, 지점의 위치가 강에서 해양 쪽으로 멀어질수록 농도가 낮아지는 경향을 나타내며 을숙도 동쪽 지점보다 서쪽에 위치한 지점의 농도가 더 높게 나타났다. 이는 희석에 의한 영향과 오염원으로부터 거리가 멀어짐으로써 오염물질이 직접 유입되는 영향권에서 벗어나는 영향에 의한 것으로 사료되다.

PCDDs가 전체 농도의 60~70% 를 차지하고, PCDDs에서는 치환된 염소수가 많을수록 분포비율이 증가하는 경향이 있으며, PCDFs에서는 고염화 동족체에서 저염화 동족체로 갈수록 분포비율이 증가하는 경향을 나타내었다.

2. 첫 번째 오염원으로 정의된 '대기'는 세부적으로 대기 침적, 공기, 도

시쓰레기소각장 배가스로 구성하였다. 대기 시료는 PCDDs 농도가 전체 농도의 50~70 % 를 차지하고, PCDDs는 평균적으로 모든 화합물에 있어 비슷한 분포를 이루고 있으며, PCDFs는 4염화에서 8염화 동족체로 갈수 록 분포비율이 작아지는 경향을 나타내었다.

3. 두 번째 오염원으로 정의된 '수질'은 낙동강 물 시료와 하수슬러지시료로 구성하였다. 수질 시료는 PCDFs가 전체의 70% 이상을 차지하고 PCDDs에서 낙동강 물 시료는 저염화 동족체의 분포 비율이 높은데 반해, 슬러지 시료는 고염화 동족체의 분포비율이 높았다. 이러한 결과는 PCDD/DFs의 물리·화학적 성질에 따라 물에 대한 용해성과 흡착능력의 차이를 나타낼 수 있는 두 시료의 특성에 따른 차이로 판단되며, PCDFs는 강물 시료나 슬러지 시료 모두에서 전 동족체가 균일한 분포를 보이고 있는 결과가 확인되었다.

4. 마지막 세 번째 오염원으로 정의된 '토양'은 세부적으로는 논 토양, 논 용수, 밭 토양 시료로 구성하였으며, 이는 농경지에 의한 발생원으로만 이루어져 있다. 토양 시료에서는 PCDDs가 60~80%로 PCDFs보다 지배적이며 특히 TCDD와 OCDD가 전체 농도의 40~60%, 그리고 PCDDs 농도의 70~90%를 차지하고, PCDFs는 4염화에서 8염화 동족체로 갈수록 분포비율이 작아지는 결과를 나타내었다. 특히 다른 환경 매체들에 비교하여 TCDD의 분포비율이 크게 나타났는데 이는 PCP나 CNP의 영향을 받는 농경지의 특성을 반영하고 있는 것으로 확인되었다.

5. 대기, 수질, 토양 각 환경 매체에서의 프로파일이 서로 상이하게 나 타났으며, 이러한 결과는 곧 매체들 사이의 상관성이 낮아 CMB 모형에 적용함에 있어 합당한 입력자료인 것으로 확인되었다.

6. CMB 모델을 수행시킨 결과를 요약·정리하면 다음과 같다.

대기로부터의 유입이 해양퇴적물 중의 PCDD/DFs 농도를 결정하는 지배적인 요인으로 밝혀졌다. 전지점에 걸쳐  $R^2$  이 평균 0.97,  $X^2$  이 평균 2.4, percent mass 가 평균 87.8% 으로 나타나 지점별로 할당된 오염원 기여도가 통계적으로 유의한 결과인 것으로 확인되었다.

또한 추정된 기여도 간의 차이가 크게 나타나지는 않지만 강에서 해양쪽으로 멀어질수록 대기에 의한 기여도가 커지고 토양에 의한 기여도는 점점 줄어들어 결국 토양에 의한 기여도가 산정되지 않는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 강물에 의해 유실되어 강물에 휩쓸려 떠내려 오던 토양이유속이 약해짐에 따라 바닥으로 퇴적되어 그 영향이 점점 없어지는 현상에의한 것으로 판단된다.

그리고 을숙도 서쪽에 위치한 지점이 동쪽에 위치한 지점에 비교하여 토양에 의한 기여도가 더 크게 나타났으며 이러한 결과는 을숙도 서쪽은 농경지이고 동쪽은 공업지역인 주변역의 토지 이용 특성에 의한 것으로 판단된다.

또한 모델에 의해 기여도가 할당되지 않은 부분은 모델의 입력자료와 출 력자료의 불확실성과 미지의 오염원 존재 가능성에 따른 것으로 판단되므 로 주변의 미지 오염원의 규명이 필요할 것으로 사료된다.

이상과 같은 본 연구에서는 대기, 토양, 수질을 각각 오염원으로 정의하여 기여도를 추정하였지만 향후, 대기, 수질, 토양 등 다양한 환경 매체에 대한 각각의 발생원을 정의·실측하여 세부적인 오염원 기여도를 추정할필요성이 있는 것으로 사료된다.

또한 다변량분석 등의 통계적 방법을 비롯하여 수용체 모델을 검증하는 모델 등을 활용한 CMB 모델 결과의 검증 과정을 수행함으로써 모델 결 과의 불확실성을 최소화 시켜나가기 위한 연구를 추가적으로 실행하여야 CMB 모델을 이용한 오염원 기여도 추정의 적합성 및 활용성이 더욱 커 질 수 있을 것으로 판단된다.

# 참고문헌

- 김관수, 황인조, 김동술, 2001: 수원지역 대기 중 PM-10 오염원의 정량평 가를 위한 수용방법론의 개발. 한국대기환경학회지. 17(2), 119-131.
- 김동술, 김희강, 김신도, 김태오, 1990: 수용모델을 이용한 강하분진의 농도 분포에 관한 연구, 대기환경공학회지, 12(1), 1-9.
- 김동환, 김상조, 김영교, 김성용, 옥삼복, 옥곤, 2001: 대구시 토양 중 다이 옥신 및 다환방향족탄화수소의 분포특성, 한국환경분석학회, 4(1), 23-28.
- 김상렬, 정장표, 이승묵, 2000: 부산지역 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>의 농도 특성, 한국환 경공학회지, 22(6), 1159-1179.
- 김종국, 김환기, 1995: 수환경에서의 다이옥신 농도분포와 생물농축에 관한 연구, 대한환경공학회지.
- 김지훈, 김동환, 김영교, 김성용, 옥곤, 2002: 대기 중 다이옥신류의 농도변화와 가스상-입자상 분배특성연구, 한국환경분석학회, 131-134.
- 박지현, 2003: 낙동강 하구와 인근 해역의 표층퇴적물 중 PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs 및 PAHs의 분포특성과 기원, 부경대학교 공학석사학위논문.
- 봉춘근, 윤중섭, 황인조, 김창녕, 김동술, 2003: 서울지역에서의 VOCs 오염 원 기여도 추정에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 19(4), 387-396.
- 이태정, 김동술, 1997: 수원지역 입자상 오염물질의 오염원 기여도의 추정, J.KAPRA 3(4).
- 이학성, 강충민, 강병욱, 이상권, 2005: 수용모델을 이용한 서울지역 미세입자(PM<sub>2.5</sub>)에 영향을 미치는 배출원 특성에 관한 연구, 한국대기환경학 괴지, 21(3), 329-341.
- 정을규, 2005: 시화공단의 토양과 식생을 지표로 한 다이옥신 오염에 관한 연구, 부경대학교 공학석사 학위논문.

- 정장표, 1993: 부산시 부유분진의 특성과 오염원 기여도에 관한 연구, 서울 대학교 공학박사 학위논문.
- 정장표, 정창용 1994: 분진오염원 할당을 위한 CMB 모형의 적용, 한국대기 환경학회지, 3(4) 393-402.
- 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.
- Broman D., C. Näf and Y. Zebühr, 1992: Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and other combustion related organic pollutants in the aquatic environment of the Baltic, Chemosphere, 25, 125-128
- Buser H.R., 1987: Brominated and brominated/chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans; Potential environmental contaminants, Chemosphere, 16, 713–732.
- Chiu C., R. Halman, M. Lanoy, 1987: Refinde analytical procedures to detect and measure PCDD/PCDF, PAH, PCB, CB, and CP in environmental samples, Chemosphere, 16, 1619–1624.
- Chow Judith C., John G. Watson, 2001: Source apportionment by receptor modeling, ACEE Air Quality Workshop.
- Christensen E.R., and Zhang X., 1993: Sources of PAHs to Lake Michigan determined from sedimentary records, Environ. Sci. Technol., 27, 139-149.
- Christensen E.R., Li A., Ab Razak I.A., Rachdawong P., and Karls J.F., 1997: Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Kinnickinnic River, Wisconsin, J. Great Lakes Res., 23,(1), 61–73.
- Christensen E.R., Pichaya Rachdawong, Jay F. Karls, and Ryan P. Van

- Camp, 1999: PAHs in sediments; unmixing and CMB modeling of sources, Envi. Engin., 125(11),
- Cirnies-Ross, C., B. Stanmore, G. millar, 1996; Dioxins in diesel exhaust, Nature, 381, 379.
- Czuczwa J.M., R.A. Hites, 1984; Environmental fate of combustion –generated polychlorinated dioxins and furans, Environ. Sci. Technol., 18, 444–450.
- Dannenberg D., R. Anderson and C. Rappe, 1997: Levels and pattern of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibezofurans and biphenyls in surface sediments from the western Baltic sea (Arkona Basin) and the Oder River estuarine system, Mar. Pollut. Bull., 34, 1016-1024.
- Eitzer B.D., R.A. Hites, 1989: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington, Indiana, Environ. Sci. Technol., 23, 1389–1395.
- Fiedler H., 1996: Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment, Chemosphere, 32, 55-64.
- Fletcher C.I. and W.A. McKay, 1993; Polychlorinated dibenzo-p -dioxins PCDDs and dibenzofurans PCDFs in the aquatic environment a literature review, Chemosphere, 26, 1041-1069.
- Fridlander S.K., 1973: Chemical element balances and identification of air pollution sources, Environ. Sci. Technol., 7, 235–240.
- Fujita Eric M., John G. Watson and Judith C. Chow, 1995: Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin Valley and San Francisco Bay area, Atmospheric environment, 29(21), 3019–3035.
  - Geyer H.J., G. Rimkus, I. Scheunert, A. Kaune, K.W. Schramm, A.

- Kettrup, M. Zeeman, D.C.G. Muir, L.G. Hansen and D. Mackay, 2000: Bioaccumulation and occurrence of endocrine-disrupting chemicals(EDC) persistent organic pollutants(POPs), and other organic compounds in fish and the organisms including humans, In: O. Hutzinger and B. Beek, Editors, Bioaccumulation, New Aspects and Developments, The Handbook of Environmental chemistry, Vol. 2, Part J, Springer Verlag, Berlin. 1–166.
- Geyer, Harald. J., Karl-Waerner Schramm, Ernst Anton Feicht, Akbar Behechti, Christion Sterinberg, Rainer Brüggemann, Hermann Poirer, Bernhard Henkelmann and Antonius Kettrup. 2002: Half-lives of tetra-, penta-, hexa-, and octachlorodibenzo-p-dioxin in rats, monkeys, and humans a critical review, Chemosphere, 48, 631-644.
- Gizzi F., R. Reginato, E. Benfenati, et al., 1982: PCDDs and PCDFs in emissions from an urban incinerator; I. Average peaks and values, Chemosphere, 11, 577-583.
- Gorden G.E., 1988: Receptor models, Environ. Sci. & Technol., 22(10), 1132–1142.
- Guinan J., M. Charlesworth, M. Service and T. Oliver, 2001: Sources and geachemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in sediments and mussels of two northern Irich sea-loughs, Mar. Pollut. Bull., 42, 1073-1081.
- Harrad S. and K.C. Jones, 1992: A source inventory and budget for chlorinated dioxins and furans in the United kingdom environment, Environ. Sci. Techno., 126, 89–107.
- Henry R.C., 1982: Stability analysis of receptor models that use least squares fitting. In receptor models applied to contemporary air pollution problems, J. Air Pollu. Control Assoc., 32.

- 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.
- Hopke P.K., 1985: Receptor modeling in environmental chemistry, John Willy & Sons.
- Hutzinger. O., M.J. Blumich, M.V.D. Berg and K. Oile, 1985: Sources and Fate of PCDDs and PCDFs; An overview, Chemosphere, 14, 581-611.
- Hutzinger. O., and H. Fiedler, 1989: Sources and emissions of PCDD/PCDF, Chemosphere, 18, 23-32.
- Imamoglu Ipek, Erik R. Christensen, 2002: PCB sources, transformations and contributions in recent Fox River, Wisconsin sediments determined from receptor modeling, Wat. Res. 36, 3449–3462.
- 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-ρ-dioxins and dibenzofurans in sediments from Hong Kong, Mar. Pollut. Bull., 45, 123-129.
- Jones K., 1995: Disel engine emissions and the link to human dioxin exposure, Dioxin 95 Secretariat, Edmonton AB Canada Organohalogen Compounds, 24, 69-74.
- Kennicutt M.C., B.J. Presley, A.G. Repuejo, J.M. Brooks and G.J. Denoux, 1994: Sediment contaminants in Casco Bay, Marine; Inventories, sources and potential for biological impact, Environ.

- Sci. Techno., 28, 1-15.
- Kjeller L.O. and C. Rappe, 1995: Time trends in levels, patterns and profiles of poluchlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in a sediment from the Baltic Proper, Environ. Sci. Technol., 29, 346-355.
- Li Kai, Erik R. Christensen, Ryan P. Van Camp, and Ipek Imamoglu, 2001: PAHs in dated sediments of Ashtabula River, Ohio, USA., Environ. Sci. Technol., 35, 2896-2902.
- Li An, Jae-Kil Jang, and Peter A. Scheff, 2003: Application of EPA CMB8.2 Model for Source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago, Environ. Sci. Techno., 37, 2958-2965.
- Lofroth G., Y. Zebuhr, 1992: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans(PCDFs) in mainstream and sidestream cigarette smoke, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 48, 789-794.
- Lohmann R.T., G.M. Robert, J.L. Nicholas and K.C. Jones, 1998: Dioxins and furans in air and deposition; A review of level, behaviour and processes, Sci. Total Environ., 219, 53-81.
- Lohmann R., Harner T., Thomas G.O., Jones K.C., 2000: A comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs PCBs, and PAHs, Environ. Sci. Technol., 34, 4943-4951.
- Mackay D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., 1992: Illustrated handbook of Physical-chemical properties and environmental fate for organic chemical, Lewis Publishing, Michigan, 429–560.
- Miller M.S., S.K. Friendlander, and G.M., Hidy, 1972: A chemical element balance for the Pasadena aerosol, J. of Colloid and Interface Science, 39(1), 165–176.
- Su M.C. and Erik R. Christensen, 1997: Apportionment of source of

- polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by a chemical mass balance model, Wat. Res. Vol. 31, 12, 2935-2948.
- Mocarelli, P. Brambilla, P.M. Gerthoux, Jr.D.G. Patterson, and L.L. Needham, 1996: Change in sex ratio with exposure to dioxin, Lancet, 348, 409.
- 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.
- Moon H.B., 2003: Fate of Dioxins and Dioxin-like contaminants in the coastal Environment of Korea, ph. D. Thesis, Department of Environmental Atmospheric Sciences, Pukyng National University.
- 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.
- Ohsaki Y., Takahiko Matsueda and Youichi Kurokawa, 1997:

  Distribution of polychlorimated dibenzo-p-dioxins,
  polychlorinated dibenzofurans and non-ortho coplanar
  polychlorinated biphenyls in river and offshore sediments,
  Environ. Pollut., 96, 79-88.
- Oil K., P.L. Vermeulen and O. Hutzinger, 1997: Chlorodibenzo-p -dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherland, Chemosphere, 8, 455-459.
- Oh J. E., J.S. Choi, Y.S. Chang, 2001: Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in

- atmosphere; evaluation of prediction models, Atmos. Environ., 35, 4125-4134.
- 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.
- Ok G., S.H. Ji, H.B. Moon, Y.K. Kim, S.Y. Kim, and Y.H. Han, 2001a: Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in soil at Changwon area of Korea, Organo. Comp., 46, 346-349.
- Ok G., Y.K. Kim., S.J. Kim., H.B. Moon., 2001b: Annual variation and behavior of PCDDs/DFs in ambient air, Korea Organohal. Comp., 51, 100-103.
- Park J.S., J.G. Kim, 2002: Regional measurements of PCDD/PCDF concentration in Korea atmosphere and comparison with gas-particle partitioning models, Chemosphere, 49, 755-765.
- Park Seung S., Young J. Kim, 2005: Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere, Chemosphere, 59, 217–226.
- Podoll R.T., H.M. Jaber, T. Mill, 1986: Tetrachlorodibenzodioxin; Rates of volatilization and photolysis in the environment, Environ. Sci. Technol., 20, 490–492.
- Poland A., J.C. Knutson, 1982: 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related halogenated aromatic hydrocarbons; Examination of the mechanism of toxicity, Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol., 22, 517-554.
- Rappe C., 1978: 2,3,7,8-Tetrachlorobenzene-p-dioxins(TCDD) introduction, dioxin-toxicological and chemical aspects, SP Medical and Scientific Books, 9-11.

- Rappe C., Kjeller, L.O., Kulp, S.E. De Wit., I. Hasselsteu, and O. Palm, 1991: Sevels profiles and patterns of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. Chemosphere, 23, 1629–1636.
- Safe S., 1986: Comparative toxicology and mechanism of action of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol., 26, 371-399.
- Safe S., 1990: Polychlorinated biphenyls(PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans(PCDFs); Environmental and mechanistic consideration 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. Takagashi, N. Sawamoto, M. Matsuda, M. Kawano and T. Wakimoto, 2001: Distribution and congeearic patterns of PCDD/Fs in environmental components from Matsuyama, Japan, Organo. Comp., 51, 92-95.
- Shigeke Masunaga, Yuan Yao, Isamu Ogura, Takeo Sakurai, Junko Nakanishi, 2003: Source and behavior analyses of dioxins based on congener-specific information and their application to Tokyo Bay basin, Chemosphere, 53, 315-324.
- Sigh J., W. Miles and J.P. Barrette, 1985: Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in technical pentachlorophenol, Anal. Chem., 68, 583-585.
- Singh A.K., Gin M.F., Ni F., Christensen E.R., 1993: A wource receptor method for determining non-point sources of PAHs to the Milwaukee Harbor Estuary, Watter. Sci. Technol., 28, 91–102.
- Thijsse T.R., R.F. van Oss. and P. Lenschow, 1999: Determination of

- source contribution to ambient volatile organic compound concentrations in Berlin, J. Air Waste Manage. Assoc., 46, 1394-1404.
- Thoma H., 1988: PCDD/F-concentrations in chimney soot from house heating systems, Chemosphere, 17, 1369-1379.
- UNEP, 1999: Dioxin and furan inventories-national and regional emissions of dioxins and furans. UNEP Chemical, Geneva, 100p.
- US EPA, 1985: Health assessment document for polychlorinated dibenzo-ρ-dioxin, EPA 600/8-84/014F.
- US EPA, 1988a: A cancer risk-specific dose estimate of 2,3,7,8-TCDD; Washington, DC, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health Effects Assessment, EPA report no., 600/6-88/007Aa.
- US EPA, 1988b: A cancer risk-specific dose estimate of 2,3,7,8-TCDD; Appendices A through F. Washington, DC, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health Effects Assessment, EPA report no., 600/6-88/007Ab.
- Vaga E., V. Mugica, R. Carmona, and E. Valencia, 2000: Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model, Atmos. Environ., 34(24), 4121-4129.
- Watson J.G., 1979: Chemical element balance receptor model methodology for assessing the source of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon, Ph. D. dissertation Oregon Graduate Center, Beaverton.
- Waston J.G., J.A. Copper, and J.J. Huntzicker, 1984: The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model, Atmo. Environ., 18, 1347–1355.

- Watson, J.G., J.C. Chow, and C.V. Mathai, 1989: Receptor models in air resources management; A summary of the APCA international specialty conference, JAPCA, 39(4), 419.
- Watson J.G., Robinson N.F., Chow J.C., Henry R.C., Kim B.M., Pace T.G., Meyer E.L. and Nguyen Q., 1990: The USEPA/DRI chemical mass balance receptor model, CMB 7.0, Envir. Software 5, 38-49.
- Watson J.G., N.F. Robinson, C. Lewis, and T. Coulter, 1997: Chemical mass balance receptor model version 8(CMB8) user's manual, U.S. EPA/DRI.
- Watson J.G., N.F. Robinsin, E.M. Fujita, J.C. Chow, T.G. Pace, C. Lewis, and T. Coulter, 1998: CMB 8 Applications and Validation Protocol for PM2.5 and VOCs, Desert Research Institute, Document NO. 1808.2D1.
- Watson J.G., J.C. Chow, E.M. Fujita, 2001: Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, Atmosphere Envitonment, 35, 1567-1584.
- Webster T. and P. Connet, 1998: Dioxin emission inventories and trends: The importance of large point source, Chemosphere, 37, 2105–2118.
- WHO, 1998: WHO toxic equivalent factors(TEFs) for dioxin-like compounds for humans and wildlife, Environ. Health Perspect., 106, 775-792.
- Young A.L., H.K. Kang and B.M. Shepard, 1983: Chlorinated dioxins as herbicide contaminant, Environ. Sci. Technol., 17, 530-540.

# 감사의 글

- 2000년.. 대학생이 되었습니다. 대학생활.. 별로 와 닿는 것이 없습니다.
- 2001년.. 친구도 많이 사귀었고, 여행도 다니고, 공부도 열심히 합니다. 대학생활.. 이제 조금씩 느끼기 시작합니다.
- 2002년.. 이 곳 실험실에 첫 발을 디딥니다. 실험실원이 아닌 단순히 학과생으로서 경험한 이 곳 생활이 마냥 좋습니다.
- 2003년.. 이 곳 실험실에 몸담게 되었습니다. 실험실원으로서의 생활.. 너무나도 좋고 계속 있고 싶습니다. 실험도 공부도 열심히 합 니다.
- 2004년.. 대학원이라는 곳에 입학했습니다. TV에서나 보았던 멋진 대학원생.. 역시 단계가 올라갈수록 힘들다는 것을 깨달음과 동시에 더 올라가고자하는 욕심도 마음 속 한 켠에 자리 잡습니다.
- 2005년.. 학위청구논문을 써야한다는 강박관념에 시달렸습니다. 머리만 생각할 뿐 실천은 하지 못하고 또 하지 않습니다.

아무리해도 진도가 나가질 않습니다. 노력이 부족 한가 봅니다. 하기 싫습니다. 해야 합니다.

문득 내가 무엇을 위해 사는지 나 자신에게 물어봅니다.

답은 없습니다. 힘이 듭니다.

부모님, 교수님, 선배, 친구... 모두 위로하고 격려하고 용기를 북돋아 줍니다. 너무 엄살 부렸나 봅니다.

2006년.. 가까스로 논문을 완성(?)했습니다.

후회합니다. 더 열심히 할 것을...

감사합니다. 제 주위의 모든 분들께...

어떤 일이든 마무리를 지을 쯤엔 항상 후회합니다. 수없이 되풀이 하면서 왜 고치지 못하는지 원망스럽습니다. 그렇지만 이런 후회 속에서도 행복합니다. 나 자신도 어쩌지 못하는 나를 이끌어주는 사람들이 있기때문입니다.

커갈수록 가족의 소중함을 절실히 느낍니다.

항상 신경 써 주시고 챙겨주시는 큰아버지, 큰어머니, 고모, 고모부,

볼 때마다 어루만져 주시고 예뻐해 주시는 외삼촌, 외숙모, 이모, 이모부, 자청해서 고민·인생 상담해주고 충고해주고 재밌게 만날 수 있는 사촌 언니. 사촌 오빠.

또 그 누구보다 가장 큰 내 삶의 정신적 지주이신 어머니, 아버지, 그리고 깍쟁이 내 동생.

사랑합니다.

옥곤 교수님은 채찍질을 하셨고 또 당근도 주셨습니다. 채찍질 당할 때는 너무 힘들었지만 그 채찍질이 있었기에 제가 성장해 왔고, 너무 힘들어 지칠 때면 당근으로 저를 인도해 주셨습니다. 선생님 덕분에 보라 많이 컸습니다. 이 기회를 빌어 머리 숙여 감사의 말씀 전합니다.

학문을 위해 학교를 위해 열심히 뛰시는 김영섭 교수님,

인자하신 모습 뒤에 강한 카리스마를 지니신 정용현 교수님,

언제나 환한 미소로 반겨주시던 이동인 교수님,

여느 학생들 보다 좋은 체력으로 운동하시고 연구하시는 변희룡 교수님, 행동 하나 말씀 하나에 열정이 묻어나시는 오재호 교수님,

선비의 향이 물씬 풍기는 근엄하신 정형빈 교수님,

무뚝뚝함으로 위장한 인간미가 철철 넘치시는 권병혁 교수님.

제 인생의 본보기 이십니다. 더더욱 열심히 노력하며 살겠습니다.

저에게는 핏줄로 이어진 가족이 아닌 끈끈한 정으로 맺어진 가족이 또 있습니다. 바로 우리 다이옥신연구센터 식구들이 바로 제 2의 가족입니

다.

바쁘신 와중에도 격려를 아끼지 않고 힘을 실어 주시는 동환 선배, 험한 말을 해도 결코 밉지 않고 마냥 좋은 성희 선배.

무서운 것 같지만 알고 보면 전혀 아닌, 그러나 카리스마 넘치는 영교 선배, 큰 언니로서 언제나 우리들을 돌봐주고 챙겨주신 지현이 언니.

혼도 많이 내고 가르침도 많이 주셨던 지금은 투병(?) 중 이신 성용이 선배, 항상 친절하게 잘 설명해주고 열심히 실험하시는 철수 선배,

처음부터 지금까지 꼼꼼하게 챙겨주고 요즘은 쿠키랑 빵 굽는 재미에 푹 빠져있는 인자 언니.

논문 쓰면서 실험 다니느라 너무나 고생하신 봉길 선배,

실험실 공인 분위기 메이커로 우리를 즐겁게 해주는 석형 선배,

석형 선배 뒤를 이어 우리를 재밌게 해주는 현재는 칼럼 삼매경에 빠져 있는 성민 선배,

언제나 혼자 생각하고 허허 웃고 노래 끝장나게 잘 부르는 동욱 선배, 밥 먹고 돌아서면 배고프다는 우리의 식돌이 노진이,

일찍부터 실험실 들어와 귀염 받으면서 실험하고 공부하는 유진이,

지금은 실험실에 없지만 많은 도움 주시고, 좋은 말 많이 해주시는 보흠 선배, 효방 선배, 상조 선배, 김지훈 선배, 박지훈 선배, 영화언니, 지경이 언니.

하고 싶은 말 너무너무 많은데, 세 마디만 하겠습니다.

그 동안 너무너무 고생하셨습니다. 힘을 내자구요~ 아자!!!

그리고 내 인생의 영원한 재산인 사랑하는 친구들... 초등학교 동창이자 열렬한 내 팬들 재석이, 윤석이, 고등학교 때부터 서로서로 힘이 되어준 수정이, 정원이, 주영이, 원진이, 대학생활에서 빠지면 안 될 내 사랑 인수언니, 남호언니, 상민이, 그리고 뒤늦게 만났지만 소중한 친구 주리. 길게 말 못해도 내 맘 알지? 친구들~ 정말 영원한 재산이 되어주세요~