

공 학 석 사 학 위 논 문

영일만내 주상퇴적물 중 유기성미량
오염물질 분포특성 연구



2007년 8월

부경대학교 대학원

지구환경공학 학 · 연합동과정

김 인 호

공학석사 학위 논문

영일만내 주상퇴적물 중 유기성미량
오염물질 분포특성 연구

지도교수 이 석 모

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2007년 8월

부경대학교 대학원

지구환경공학 학 · 연합동과정

김 인 호

김인호의 공학석사 학위논문을 인준함

2007년 8월 30일



주심 이학박사 김영섭 (인)

위원 공학박사 옥곤 (인)

위원 공학박사 이석모 (인)

< 목 차 >

목 차	i
<i>List of Tables</i>	iii
<i>List of Figures</i>	iv
<i>Abstract</i>	viii
1. 서론	1
1.1 연구배경 및 목적	1
1.2 다이옥신류의 물리·화학적 특성	2
1.3 다이옥신류의 독성	4
2. 실험 방법	8
2.1 시료 채취 및 전처리	8
2.2 기기 분석	12
2.3 주상퇴적물의 연대기 분석 방법	15
3. 결과 및 고찰	16
3.1 해양퇴적물 중 PCDD/DFs, DLPCBs의 농도 분포	16
3.2 주상퇴적물 중 PCDD/DFs, DLPCBs의 농도 분포 특성	21
3.2.1 정점 st. A의 주상퇴적물	21
3.2.2 정점 st. B의 주상퇴적물	39
3.3 주상퇴적물의 정점별 퇴적연대와 다이옥신류의 농도특성	59

3.4 주상퇴적물의 퇴적시기 별 다이옥신류의 농도 특성 비교	64
3.4.1 정점 <i>st. A</i> 의 주상퇴적물	64
3.4.2 정점 <i>st. B</i> 의 주상퇴적물	67
4. 결론 및 요약	70
5. 참고문헌	71



< List of tables >

Table 1. Someric distribution of PCDD/DFs (cited from Rappe, 1978)	5
Table 2. Physical and chemical properties of PCDD/DFs (modified from Mackay et al., 1992)	5
Table 3. Mass labeled compounds of internal standards solution (EDF-8999)	12
Table 4. Mass labeled compounds of internal standards solution (68A-LCS)	13
Table 5. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for PCDD/DFs	14
Table 6. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for DLPCBs	15
Table 7. Results of chronological analysis of sediment cores from st. A	61
Table 8. Results of chronological analysis of sediment cores from st. B.	62

< List of Figures >

Fig. 1. Structures of PCDD/DFs, PCBs and numbering system.	4
Fig. 2. Molecular structures of toxic 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs.	6
Fig. 3. Molecular structures of selected DLPCBs.	7
Fig. 4. Map showing the sampling location of sediments and sediment cores from Yeong-il bay	8
Fig. 5. Multi-layer silica-gel column chromatography for PCDD/DFs, DLPCBs analysis.	11
Fig. 6. Activated alumina column chromatography for PCDD/DFs	11
Fig. 7. Concentration of WHO-TEQ PCDD/DFs(top) and total PCDD/DFs (bottom) in sediments.	18
Fig. 8. mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ PCDD/DFs (top) and homologues of PCDD/DFs (bottom) in sediments.	19
Fig. 9. Concentration of WHO-TEQ DLPCBs in sediments.	21
Fig. 10. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ DLPCBs in sediments.	21
Fig. 11. Variation of concentration of WHO-TEQ and total PCDD/DFs in sediment cores from st. A.	23
Fig. 12. Concentration of WHO-TEQ PCDD/DFs in sediment cores from st. A.	24
Fig. 13. Concentration of total PCDD/DFs in sediment cores from st. A.	25

Fig. 14. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ PCDD /DFs(top) and homologues of PCDD/DFs (bottom) in sediments core from st. A.	26
Fig. 15 Concentration of toxic 2,3,7,8-substituted congeners of PCDD/DFs for each sediment core from st. A.	28
Fig. 16. Concentration of homologues of PCDD/DFs for each sediment core from st. A.	32
Fig. 17. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ DLPCBs in sediments cores from st. A.	36
Fig. 18. Concentration of WHO-TEQ DLPCBs in sediment cores from st. A	37
Fig. 19. Contribution ratio of WHO-TEQ concentration of PCDD/DFs and DLPCBs in sediment cores from st. A.	39
Fig. 20. Variation of concentration of WHO-TEQ and total PCDD/DFs in sediment cores from st. B.	41
Fig. 21. Concentration of WHO-TEQ PCDD/DFs in sediment cores from st. B.	42
Fig. 22. Concentration of total PCDD/DFs in sediment cores from st. B.	43
Fig. 23. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ PCDD /DFs (top) and homologues of PCDD/DFs(bottom) in sediments core from st. B	45
Fig. 24. Concentration of toxic 2,3,7,8-substituted congeners of PCDD/DFs for each sediment core from st. B.	46

Fig. 25. Concentration of homologues of PCDD/DFs for each sediment core from st. B.	51
Fig. 26. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ DLPCBs in sediments cores from st. B.	56
Fig. 27. Concentration of WHO-TEQ DLPCBs in sediment cores from st. B.	57
Fig. 28. Contribution ratio of WHO-TEQ concentration of PCDD/DFs and DLPCBs in sediment cores from st. B.	59
Fig. 29. Comparison between sedimentation periods and concentration of WHO-TEQ and total PCDD/DFs in sediment cores from st. A.	63
Fig. 30. Comparison between sedimentation periods and concentration of WHO-TEQ and total PCDD/DFs in sediment cores from st. B.	63
Fig. 31. Comparison between sedimentation periods and concentration of WHO-TEQ DLPCBs in sediment cores from st. A.	64
Fig. 32. Comparison between sedimentation periods and concentration of WHO-TEQ DLPCBs in sediment cores from st. B.	64
Fig. 33. Comparison of WHO-TEQ profiles of PCDD/DFs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. A.	66
Fig. 34. Comparison of homologues profiles of PCDD/DFs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. A.	66
Fig. 35. Comparison of WHO-TEQ profiles of DLPCBs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. A.	67

Fig. 36. Comparison of contribution ratio of WHO -TEQ PCDD/DFs and DLPCBs between period of change and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. A.	67
Fig. 37. Comparison of WHO-TEQ profiles of PCDD/DFs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. B.	69
Fig. 38. Comparison of homologues profiles of PCDD/DFs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. B.	69
Fig. 39. Comparison of WHO-TEQ profiles of DLPCBs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. B.	70
Fig. 40. Comparison of contribution ratio of WHO -TEQ PCDD/DFs and DLPCBs between period of change and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. B.	70

Trace Organic Compounds Distribution of the Sediment Core in the Youngil-Bay

In-Ho Kim

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

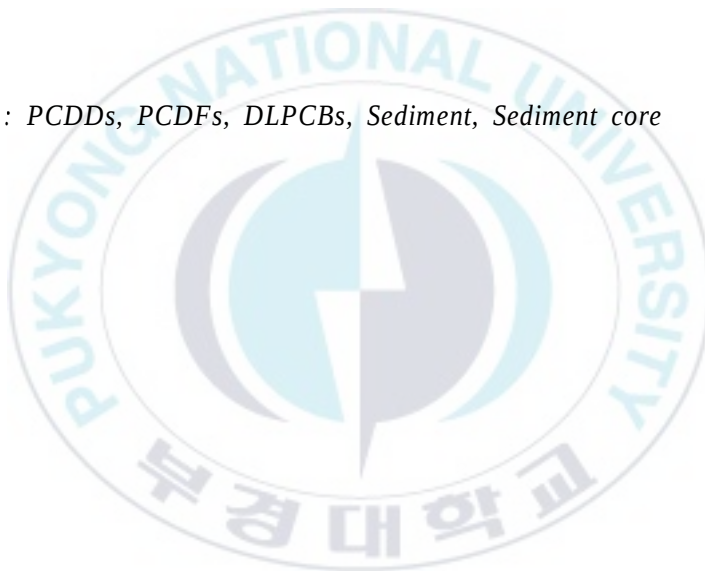
Abstract

This study examines PCDD/DFs and DLPCBs in sediments and sediment cores from Young-il bay. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DLPCBs) including 17 of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs and 12 of DL-PCBs in sediments and sediment cores in Young-il bay were investigated to figure out distribution and historical trends of contaminants.

Concentration of 15 sediment samples of PCDD/Fs in Young-il bay ranged from 0.11 to 7.69 pg TEQ/Nm³. Homologue profile of sediment samples show that the pollutants discharged from thermal process industries locating around Young-il bay influenced on the contamination in Young-il bay. Sediment core samples were carried out chronological analysis to examine trend of con-

tamination of PCDD/DFs and DLPCBs. Concentration of sediment core samples in st. A and st. B were 0.0001-19.47 pg-TEQ/g, 0.04-7.61 pg-TEQ/g, respectively. The concentration of both of those sampling stations decreased after 1990s. For sediment core samples from st. A and st. B, the possible reason was reduction of inflow from atmospheric deposition. For this reason, the results show that environmental contribution by thermal process industries to Young-il bay declines after 1990s.

key words : PCDDs, PCDFs, DLPCBs, Sediment, Sediment core



1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

우리나라의 연안환경은 연안 개발 및 육상기원의 오염으로 인하여 수산자원 및 환경생태학적인 면에서 연안환경의 변화가 발생하고 있다. 특히 하구 연과 같은 지역은 육상에서 기인하는 오염물질들의 해양유입의 출발지로서 그 환경의 변화는 더욱 커지고 있다고 볼 수 있다. 이러한 오염물질들 가운데 최근 특히 관심을 가지는 것은 잔류성유기오염물질 (Persistent organic pollutants, POPs)이라 할 수 있다. POPs는 환경에 유입되면 분해되지 않고 오랫동안 여러 환경매체에 잔류 축적되어 인간과 생태계에 심각한 영향을 끼치는 물질이다. 다이옥신(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs) 및 퓨란 (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs), Dioxin-Like PCBs (Dioxin Like Polychlorinated biphenyls, DLPCBs)는 소수성이며 환경 내에서 잔류성이 강하고 퇴적물에 대한 친화력 역시 강하여 생물체 조직내의 축적에 대해서도 높은 잠재력을 가지고 있다 (Burgess et al., 1996).

POPs물질 중 특히 다이옥신류 (PCDD/DFs, DLPCBs : 이하 다이옥신류라 칭함)의 중요한 발생원 중의 하나로서 쓰레기 소각시설 뿐 만 아니라, 하수 슬러지, 자동차 배기가스, 제철산업, 제지산업의 염소 표백과정, 1,3,5-trichloro-2-(4-nitrophenoxy) benzene (CNP) · 펜타클로로페놀(Pentachloro phenol, PCP) 등의 유기염소화합물의 제조와 같은 각종 산업공정에서 생성되어 환경 중으로 배출되어 진다고 알려져 있다 (Young et al., 1983, Fiedler 1996).

이와 같이, 다양한 발생원으로부터 배출되어진 POPs는 대기중에서의 제거과정인 습·건식 침적에 의해 토양 및 해양환경에 유입 축적된다. 이렇게 해양에 유입된 POPs는 연대별로 해저에 퇴적층을 이루게 된다. 해저에 생성

된 퇴적층(주상 퇴적물)에 의해 그 지역의 역사적 POPs의 오염원 유입에 대한 추정이 가능하다. 주상퇴적물의 연대적 오염도를 파악 함 으로서 향후 연안역의 유해물질 연구를 위한 정보의 활용성에 중요한 지표자료가 될 수 있다.

주상퇴적물의 PCDD/DFs의 농도 및 분포 특성은 현재의 오염 상태를 상태 낼 뿐 만 아니라 이들의 축적 및 발생원 추정에도 중요한 자료로 사용된다 (Seike et al., 2001).

주상퇴적물중의 PCDD/DFs의 농도 분포 특성 및 발생원에 관한 연구로서는 선진 외국의 경우 최근 활발하게 연구가 수행되고 있지만, 국내에서는 Ok et al. (1999) 과 Moon et al. (2001)에 의해 전국 연안 퇴적물과 일부 연안의 잔류량 및 기원에 관한 연구 등에 초기 단계에 한정되어 있다.

본 연구의 목적은 영일만내의 해양퇴적물에 잔존하는 다이옥신류 등의 미량 유해오염물질의 오염에 대한 역사적 기원을 규명하기 위하여 영일만의 주상퇴적물을 채취하여 연대적 오염도를 파악하였으며, 또한, 주상 퇴적지점의 해양퇴적물과 영일만 퇴적의 현황을 비교평가하기 위하여 영일만의 표층 퇴적물을 채취하여 다이옥신류 의 농도, 프로파일 분포 특성을 평가하여 다이옥신류의 현황과 역사적 과정을 비교평가하였다.

따라서, 이상의 연구 결과는 해양 환경 중으로의 유해오염물질 유입에 의한 오염 상태를 평가하여 연구의 향후 발전 방향성과 환경관리체계 구축의 기초 근거 자료의 제공에 목적을 두고 있다.

1.2 다이옥신류의 물리·화학적 특성

다이옥신류란 Fig. 1에 나타난 것과 같이 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 (PCDD/DFs)라고 표현한다.

다이옥신류는 두 개의 벤젠환에 수소가 염소로 치환된 개수 및 위치에 따라 PCDDs는 75개의 이성체, PCDFs는 135개의 이성체가 존재하여 PCDD/DFs는 총 210개의 이성체를 가진다. 특히 PCDD/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. PCDD/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 PCDD/DFs 뿐 만 아니라 이와 유사한 독성과 생물학적 영향을 가지는 DLPCBs가 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. 물에는 용해성이 거의 없으며, 지방 성분에 용해가 잘 되는 지용성으로서, 실온에서 무색의 결정성 고체이다.

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

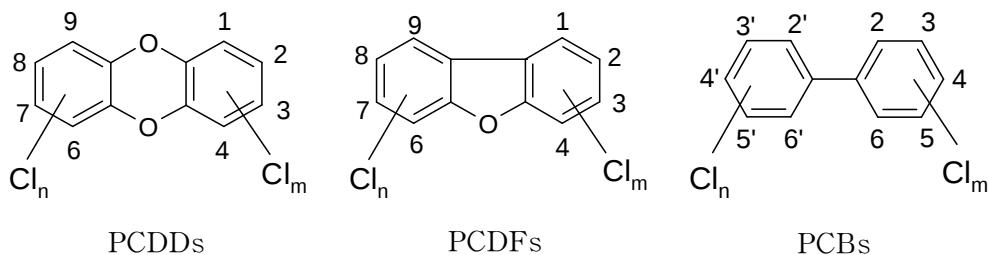


Fig. 1. Structures of PCDD/DFs, PCBs and numbering system.

1.3 다이옥신류의 독성

다이옥신류는 일반적인 환경오염물질들과는 다르게 세포내의 수용체과 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 (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 I 1. Someric distribution of PCDD/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 PCDD/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)	$1.1 \times 10^{-10} \sim 0.017$	$5 \times 10^{-10} \sim 3.9 \times 10^{-4}$
Solubility (mg/m ³)	$74 \times 10^{-6} \sim 417$	$1.16 \times 10^{-3} \sim 14.5$
Log K _{ow}	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

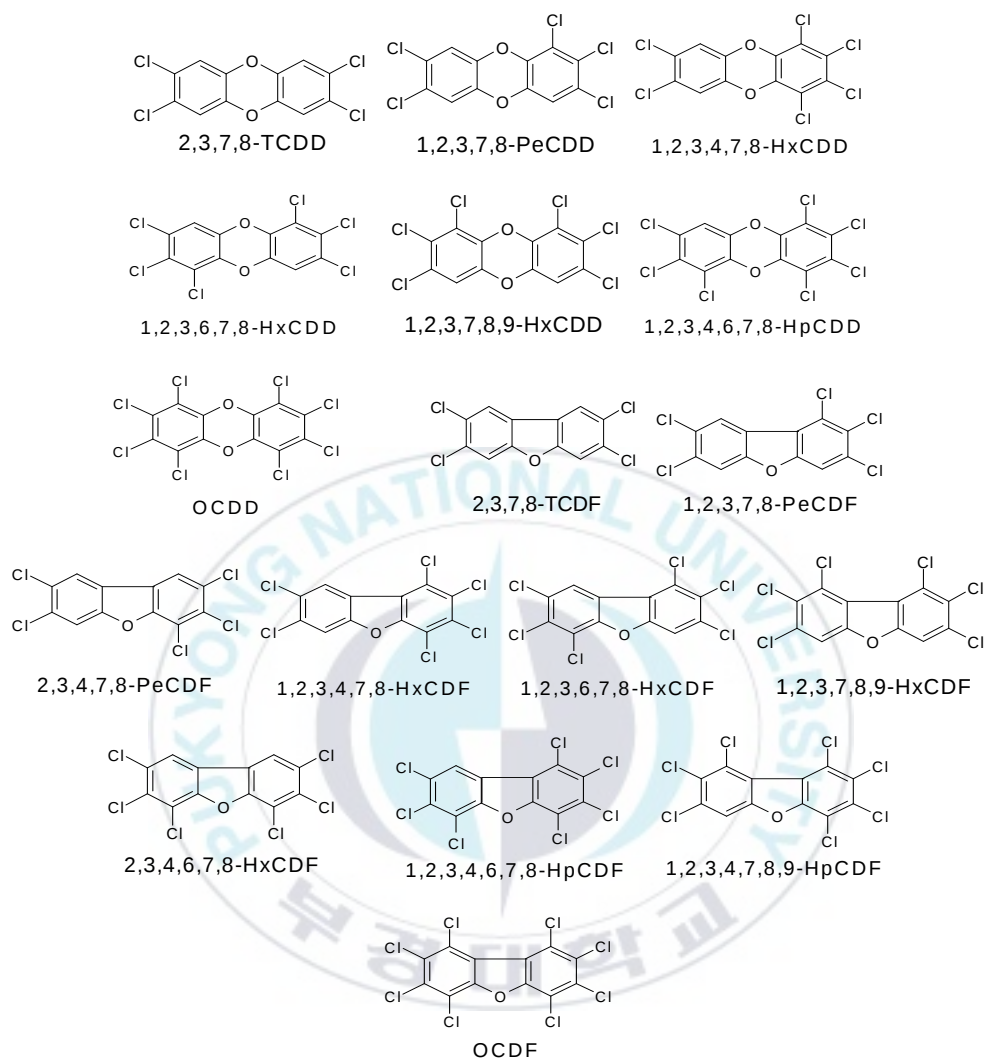


Fig. 2. Molecular structures of toxic 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs.

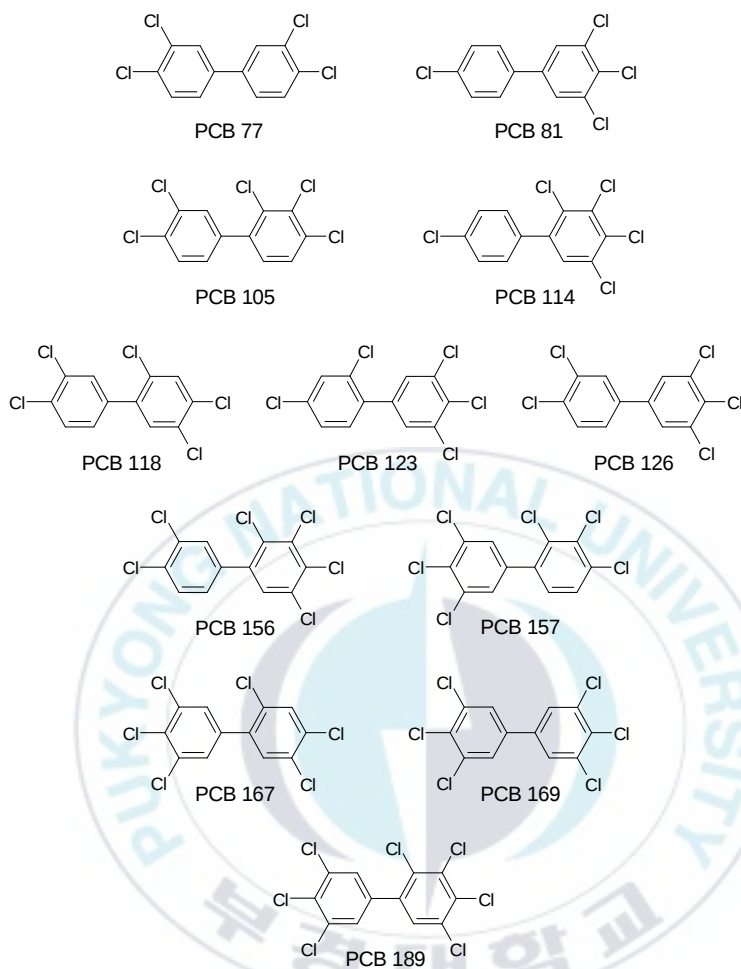


Fig. 3. Molecular structures of selected DLPCBs.

2. 실험 방법

2.1 시료 채취 및 전처리

본 연구는 영일만 해역의 해양 퇴적물 농도와 주상 퇴적물 농도를 통해 오염 원으로부터의 해양의 기여도와 연대별 다이옥신류의 농도와 분포 특성을 파악하기 위하여 영일만의 표층 저질 및 주상퇴적물을 채취하였다.

본 연구의 시료의 채취는 2005년 5월에 실시하였다. 해양 퇴적물 시료 채취 지점은 영일만 내해, 외해, 형산강 하류 지역 총 15개 지점에서 시료를 채취하였고, 주상 퇴적물 시료 채취 지점은 영일만 외해 (st. A) 와 영일만 내해 (st. B) 지점에서 시료를 채취하였으며, 주상 퇴적물 채취 지점은 위의 15개 지점 중 st. 3 과 st. 11의 2개 지점과 일치한다. 본 연구의 시료 채취 지점은 Fig. 4.에 나타내었다

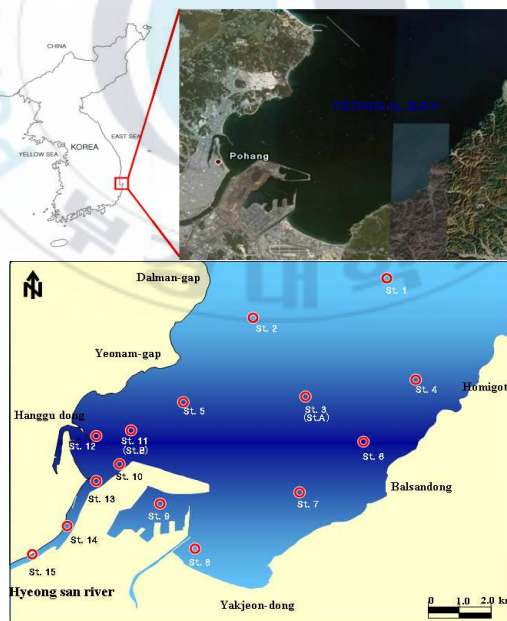


Fig. 4. Map showing the sampling location of sediments and sediment cores from Yeong-il bay

해양 퇴적물의 시료 채취는 그랩 채니기(van-veen grab sampler)를 이용하여 채취하였고, 주상 퇴적물 시료의 채취는 직경 10cm, 길이 2m인 아크릴 재질의 sediment core sampler를 사용해 잠수부를 동원하여 시료채취를 행하였다. 채취한 주상 시료는 표층이 섞이지 않도록 주의해 두께 2cm가 되도록 얇게 썰어 1개의 주상시료에서 st. A와 st. B, 각각 40개와 44개의 구획 시료를 얻었다. 해양 퇴적물 시료와 얇게 썬 주상 퇴적물 시료는 폴리에틸렌 포집병에 보관하여 실험실로 운반, -70℃의 초저온 냉동고에 보관한 다음, 동결건조기로 수분을 완전히 제거하였다.

동결 건조된 시료는 50g을 취해 고무형 여과지(glass microfibre thimbles, 43mm*123mm, Whatman)에 넣고 450ml의 톨루엔(Ultra residue analysis, J.T.Baker, USA)으로 속슬랫 추출을 16시간 수행하였다. 추출된 시료는 35~45℃ 수조에서 회전증발농축기(Rotary evaporator, Eyela, Japan)를 이용하여 10ml까지 농축하여 분취하였다. 분취한 시료는 Keeping solvent로서 n-Nonane(Pesticide residue analysis, Fluka, Switzerland) 300uL를 첨가한 후 질소로 농축하고 추출 용매인 Toluene을 제거한 후 n-hexane(Ultra residue analysis, J.T.Baker, USA)으로 용매 전환 후 내부표준물질(EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada)을 1ng을 첨가 한 후 용량을 10mL로 하였다.

PCDD/PCDF의 방해물질 정제를 위하여 Fig. 5의 다층 실리카겔 칼럼크로마토그래피(Multi-layer silica gel column chromatography: 70-230mesh, 중성, Merck)를 사용하였다. 충전된 칼럼은 n-Hexane으로 예비 세정한 후, 용매 저장된 시료를 일정한 용출 속도를 유지하면서 n-Hexane 3mL씩 두 번 시험관을 세정하여 정제 칼럼에 주입 후 적정량의 n-Hexane으로 용출하여 정제를 실시하고 회전증발농축기로 10mL까지 농축하였다. 농축된 시료를 Fig. 6와 같이 600℃에서 24시간 활성화한 알루미늄 칼럼 크로

마토그래피(Activated alumina column chromatography:70-230mesh, 활성도 1, nMerck)를 통과시켜 정제하였다.

알루미나 칼럼 크로마토그래피를 통과한 시료는 첫 분획(1st fraction)에선 3% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexane}$ 70mL로 용출시키고 두 번째 분획(2nd fraction)에선 50% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexane}$ 80mL로 용출시켰다. 이 중 두 번째 분획에서 용출된 용출액을 취하여 회전증발진공농축기로 농축한 후 최종적으로 50uL로 표선을 한 후 분석용 시료로 사용하였다. DLPCBs의 경우, 내부표준물질(68A-LCS, Wellington Laboratories, Canada)을 1ng을 주입한 후, PCDD/DFs 정제와 같은 방법으로 다층 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 사용하였으며, 이 용출액을 최종 농축하여 분석용 시료로 하였다.(Miyata et al., 1994; Ok et al., 1999).

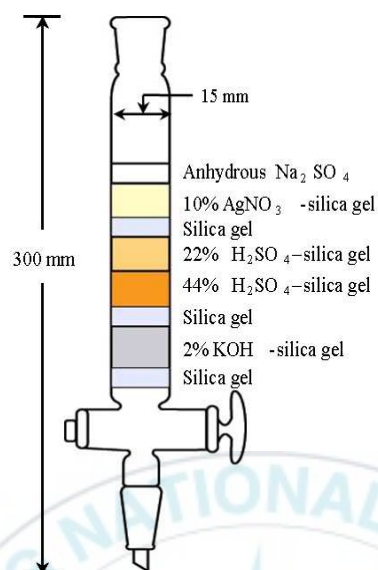


Fig. 5. Multi-layer silica-gel column chromatography for PCDD/DFs, DLPCBs analysis.

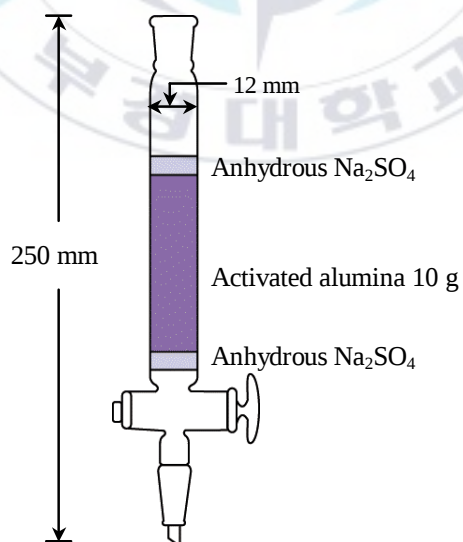


Fig. 6. Activated alumina column chromatography for PCDD/DFs analysis.

2.2 기기 분석

최종 농축의 과정을 거치고 난 후 분석용 시료들은 HP-6890 고분해능 가스 크로마토그래피(High Resolution gas chromatography, HRGC: Hewlett Packard, USA)와 JMS 700D 고분해능 질량분석계(High resolution mass spectrometer HRMS: Jeol, Japan)을 사용하여 분석하였다. PCDD/DFs의 각 동족체의 2개의 이온을 이용한 선택적 이온 검출법(Selected ion monitoring, SIM)에 의해 정성하였으며, 크로마토그램의 피크 면적으로부터 첨가된 내부표준물질과 실제 시료 중 PCDD/DFs와의 상대반응계수(Relative response factor, RRF)를 구하여 정량하였다.

PCDD/DFs와 DLPCBs의 분석에 사용된 내표준물질을 Table 3과 Table 4에 나타내었고, 기기분석조건은 Table 5와 Table 6에 나타내었다.

Table 3. Mass labeled compounds of internal standards solution (EDF-8999)

<i>PCDDs</i>	<i>PCDFs</i>
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 4. Mass labeled compounds of internal standards solution (68A-LCS)

<i>DLPCBs</i>	<i>IUPAC No.</i>
3,3',4,4'-TeCB ($^{13}\text{C}_{12}$,99%)	77
3,4,4',5-TeCB ($^{13}\text{C}_{12}$,99%)	81
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-HxCB ($^{13}\text{C}_{12}$,99%)	156
2,3,3',4,4',5'-HxCB ($^{13}\text{C}_{12}$,99%)	157
2,3',4,4',5,5'-HxCB ($^{13}\text{C}_{12}$,99%)	167
3,3',4,4',5,5'-HxCB ($^{13}\text{C}_{12}$,99%)	169
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB ($^{13}\text{C}_{12}$,99%)	189

Table 5. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for PCDD/DFs

<i>Items</i>	<i>4-6 PCDDs/DFs</i>	<i>7-8 PCDDs/DFs</i>
<i>GC/MS</i>	HP6890 GC/JMS700D MS	HP6890 GC/JMS700D MS
<i>Column</i>	SP-2331 (60 m×0.25 mm×0.2 μm) 100°C (1	DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 150°C (1
<i>Oven</i>	min)→20°C/min→200°C →2°C/min→250°C (29 min)	min)→10°C/min→250°C →5°C/min→300°C (4 min)
<i>Carrier gas</i>	Helium 1.2 mL/min	Helium 1.2 mL/min
<i>Injection mode</i>	Splitless	Splitless
<i>Ionization mode</i>	EI+	EI+
<i>Ionization energy</i>	38 eV	38 eV
<i>Injector temp.</i>	250°C	280°C
<i>Ion Source temp.</i>	250°C	280°C
<i>Resolution</i>	≥10,000	≥10,000

Table 6. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for DLPCBs

<i>Items</i>	<i>DLPCBs</i>
<i>GC/MS</i>	HP 6890 GC/JMS700 MS
<i>Column</i>	HT-8 (50 m×0.22 mm×0.25 μ m)
<i>Oven</i>	90°C (1 min)→20°C/min→170°C (4 min) →3.5°C/min→290°C (5 min)→5°C/min→320°C (0.71 min)
<i>Carrier gas</i>	Helium 1 mL/min
<i>Injection mode</i>	Splitless
<i>Ionization mode</i>	EI+
<i>Ionization energy</i>	40eV
<i>Injector temp.</i>	290°C
<i>Ion Source temp.</i>	270°C
<i>Resolution</i>	≥ 10,000

2.3 주상퇴적물의 연대기 분석 방법

^{210}Pb (반감기 22.3년)은 각기 다른 퇴적 환경 중 퇴적물의 퇴적과 해양오염을 연구하는데 널리 이용되는 환경적 추적자이다. 퇴적된 오염 물질의 지질 연대학을 확인하기 위한 퇴적물 시료에 대하여 ^{210}Pb 의 활동도에 대한 정확한 값이 필수적이다.

^{210}Po 는 ^{210}Pb (반감기 22.3년)의 방사선 붕괴의 딸핵종으로 반감기 138일을 가지는 알파선 방출원이다. ^{210}Pb 와 ^{210}Po 는 퇴적층 환경에서 2년 이내에 평형을 이루게 되고 두 동위원소는 같은 활동도를 가지게 된다.

따라서 이 방사선들은 해양환경에서 친입자성 화학물질의 씻김 또는 퇴적물의 퇴적속도연구 등에 많이 이용된다(Saito et al., 1997; Tanner et al., 2000; Skwarzec et al., 2003). ^{210}Po 를 측정하기 위한 실험 방법은 비교적 간단하고 많은 종류의 매질에 적용이 가능하다.

특히 본 연구에서 이용된 알파선 분석의 경우 대부분의 배경 방사선 값이 0이므로 검출하한이 매우 낮아 다양한 자연시료에 적용이 가능하고 비교적 간단한 화학적 전처리만으로 한 시료를 이용하여 ^{210}Po 와 ^{210}Pb 를 측정할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서 사용한 방법은 많은 연구자들이 ^{210}Po 를 측정함으로써 ^{210}Pb 를 측정하는 간접적 방법으로서 본 연구에서 주상 퇴적물의 연대시기를 알아보기 위해 일반적으로 많이 사용되는 은판 도금법을 통해 ^{210}Po 를 측정하였다(최, 2000).

시료는 ^{208}Po 추적자가 존재하는 20mg의 납 담체에서 8M 질산과 과산화수소로 20시간동안 sample을 용해했다. 질산은 증발시켜 제거하고 염산을 첨가했다. 잔사는 0.5M 염산을 30ml와 ascorbic acid 300mg으로 녹이고 그 용액을 직경 20mm 은판디스크가 들어있는 plating 셀에 옮겼다. 셀을 교반기 안의 70-90℃ bath에서 6-8시간 plating하였다. 이를 ICP/MS를 이용하여 알파선 측정을 통해 ^{210}Po 를 측정하였다(Saito et al., 1997).

3. 결과 및 고찰

3.1 해양퇴적물 중 PCDD/DFs, DLPCBs의 농도 분포

영일만 지역의 해양퇴적물 시료 중 PCDD/DFs의 총농도의 범위는 7.62-603.17 pg/g dry weight(d.w.)이고, 평균값은 222.96 pg/g d. w.로 나타났다. 2005년에 변경된 WHO-TEF를 적용한 독성등가농도는 0.11-7.69 pg WHO-TEQ/g d.w. 범위였으며 평균값은 2.63 pg WHO-TEQ/g d.w.으로 나타났다. 영일만 지역의 정점별 PCDD/DFs의 총 농도와 독성 등가 농도는 Fig. 7 에 나타내었다.

해양 퇴적물 시료 중 st.04, st.06, st.09 그리고 st.12 등 해안에 인접한 지역에서 PCDDs와 PCDFs의 독성등가농도 및 총 농도가 높게 나타났고 만중앙과 외해로 갈수록 농도가 낮아지는 경향을 보였다.

WHO에서 2005년 새로 개정한 독성등가계수(WHO-TEF)를 적용하면 영일만 지역의 해양 퇴적물에 대한 기여율은 1,2,3,7,8-P5CDD와 2,3,4,7,8-P5CDF가 각각 평균 1.13 pg WHO-TEQ/g, 1.03 pg WHO-TEQ/g으로 가장 높았다. 이는 일반적으로 동족체 프로파일을 비교하였을 때 대기 침적에 의해 오염원 해양퇴적물이 OCDD에 의해 지배 받는 것과 달리, 산업 배출물에 의해 오염된 해양퇴적물이 가지는 복합적인 PCDD/DFs의 동족체 패턴을 가지는 것과 유사한 것으로 나타났다(Fattore et al., 1997). 총 농도를 비교하면 P5CDFs와 T4CDFs의 비율이 동족체중 가장 높게 나타났다. 또한 PCDDs류와 비교하여 PCDFs의 기여율이 상대적으로 높게 나타나는 것을 Fig. 8 에서 알 수 있다.

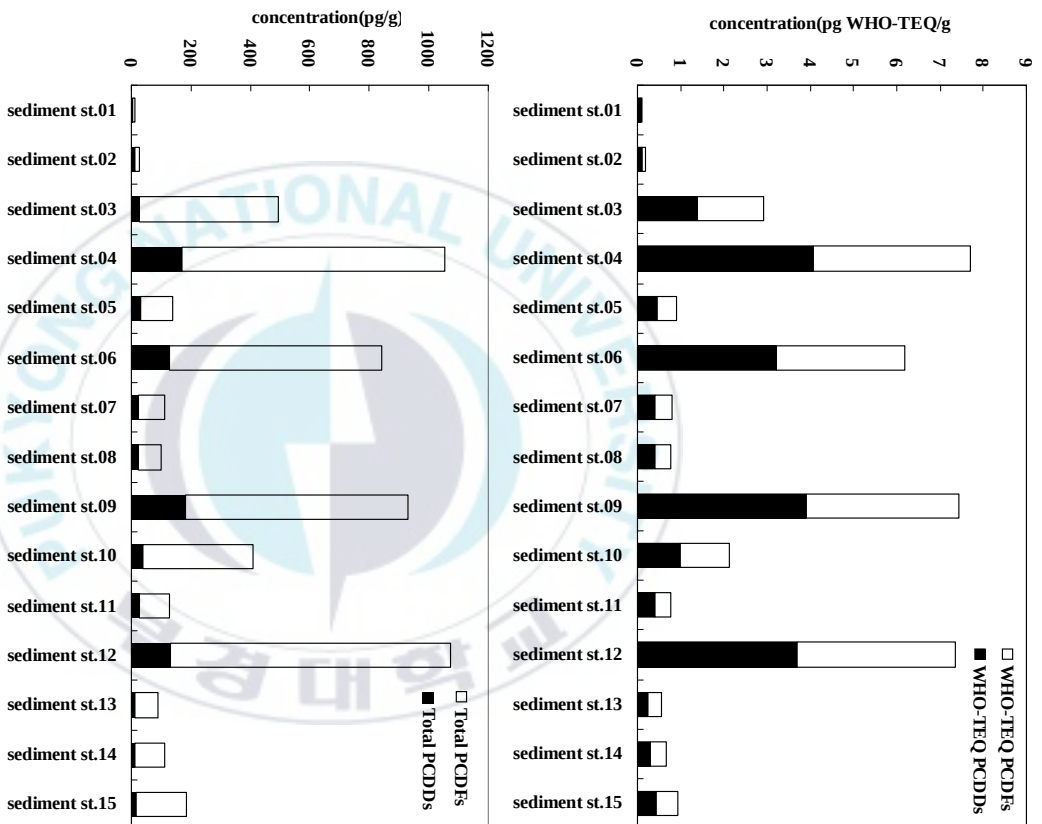


Fig. 7. Concentration of WHO-TEQ PCDD/DFs(top) and total PCDD/DFs(bottom) in sediments.

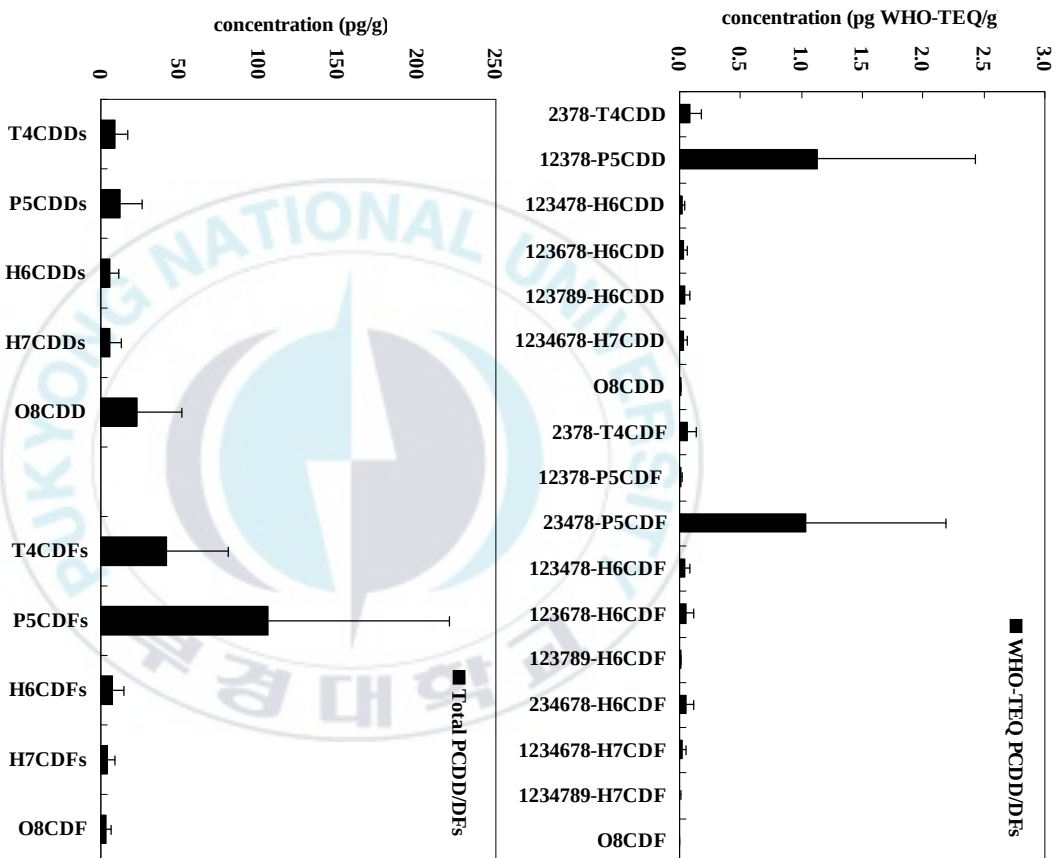
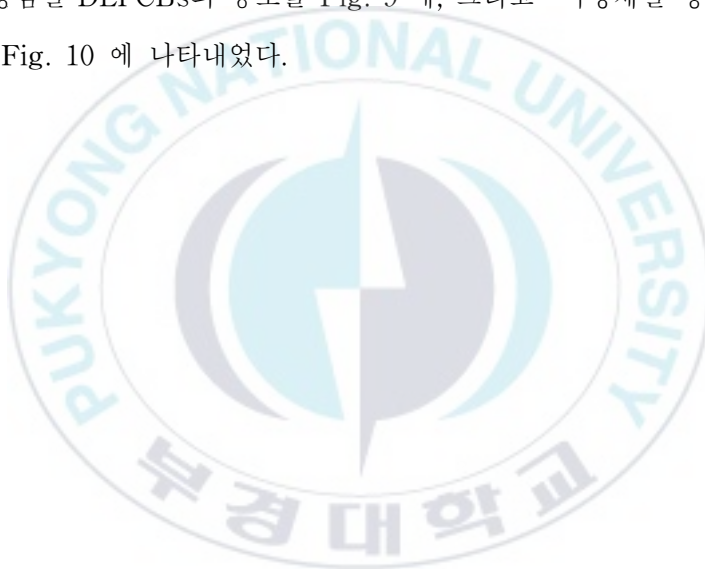


Fig. 8. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ PCDD/DFs(top) and homologues of PCDD/DFs (bottom) in sediments.

해양 퇴적물 중 DLPCBs의 경우는 영일만 내 15개 정점에서의 평균 농도가 0.056 pg WHO-TEQ/g이었으며, 농도의 수준은 0.005-0.056 pg WHO-TEQ/g의 범위로 조사되었다.

이러한 결과는 DLPCBs도 PCDD/DFs와 유사하게 만 중앙부에 위치한 st. 3을 제외하고 해안에 인접한 정점인 st. 4, st. 6, st. 8, st. 9 그리고 st.12에서 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 하지만 DLPCBs의 농도는 PCDD/DFs와 비교하여 상당히 낮은 농도로 조사되었다. 영일만에서 채취한 해양 퇴적물의 정점별 DLPCBs의 농도를 Fig. 9 에, 그리고 이성체별 평균 농도 및 편차는 Fig. 10 에 나타내었다.



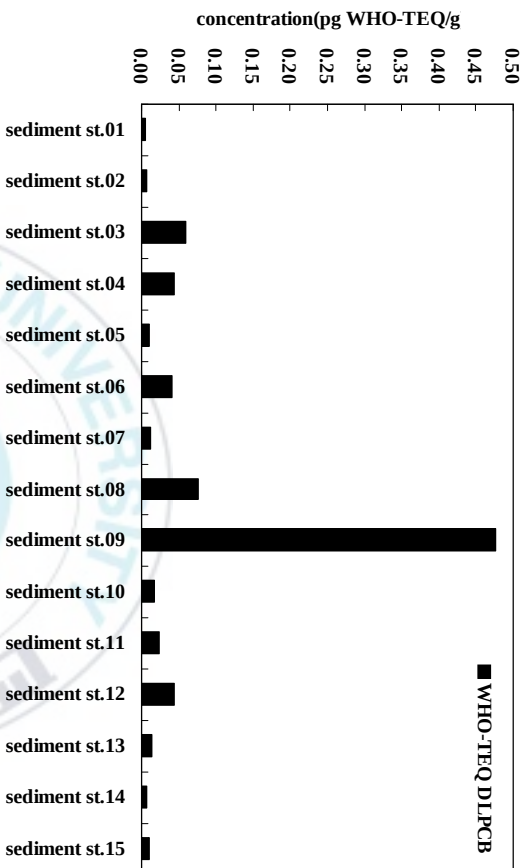


Fig. 9. Concentration of WHO-TEQ DLPcBs in sediments.

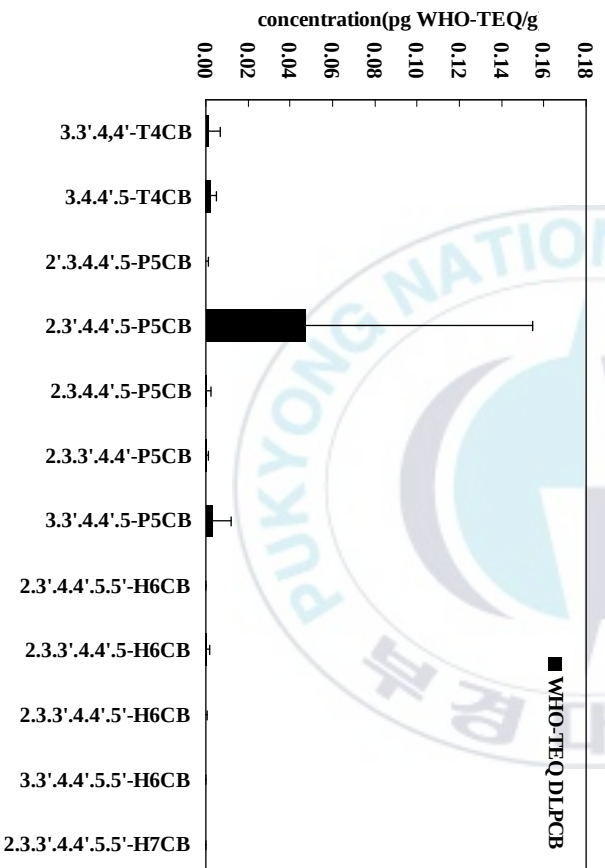


Fig. 10. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ DLPcBs in sediments.

3.2 주상퇴적물 중 PCDD/DFs, DLPCBs의 농도 분포 특성

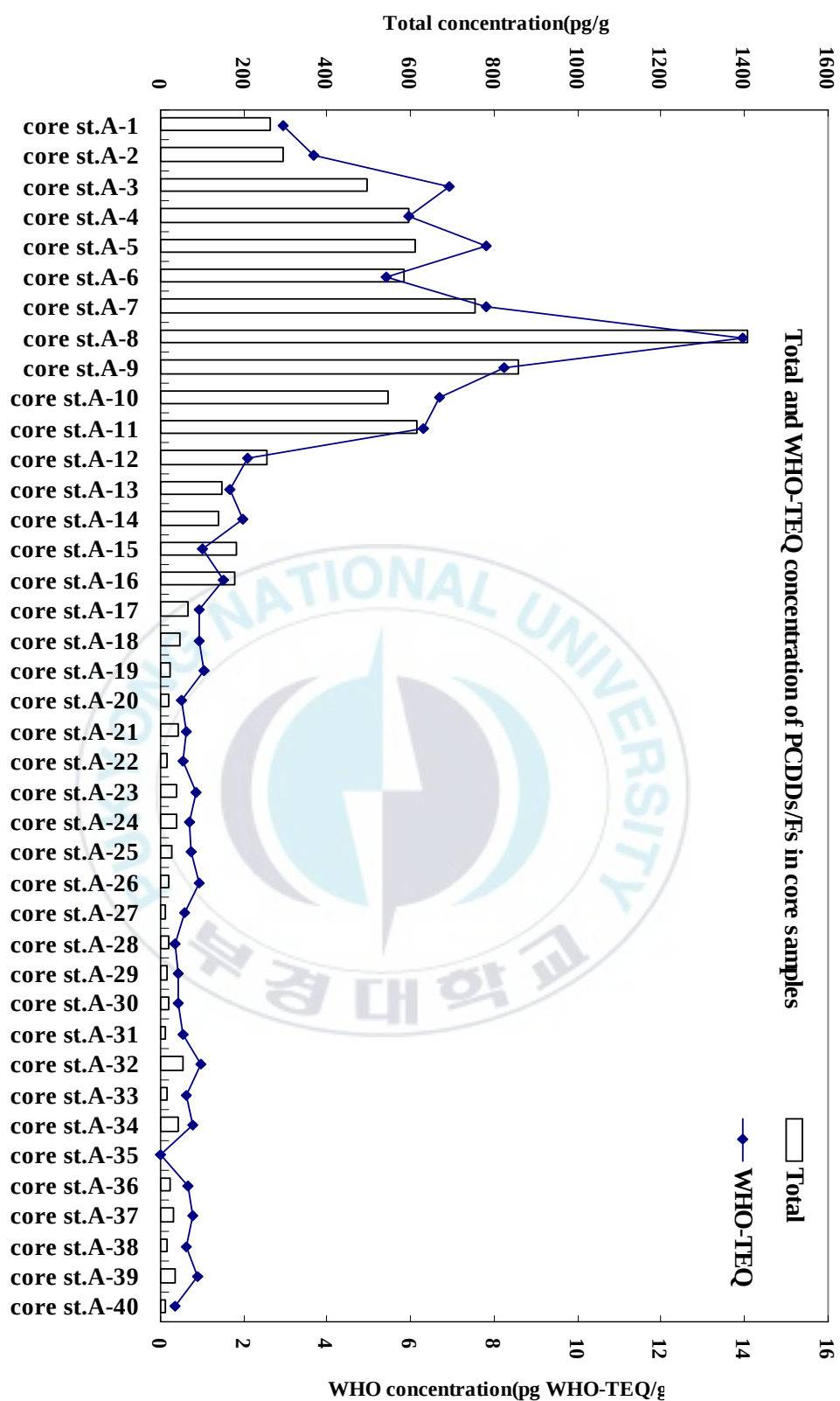
3.2.1 정점 st. A의 주상퇴적물

영일만 내해의 정점인 st. A에서 채취한 주상퇴적물의 PCDD/DFs 총 농도와 독성등가농도를 Table 11 에 나타내었다.

영일만 st.A의 주상퇴적물의 PCDD/DFs의 총 농도범위는 0.38-1407.62 pg/g dry weight(d.w.)이었으며, 평균 농도는 214.35 pg/g d.w. 으로, 독성등가농도는 0.0001-19.47 pg WHO-TEQ/g d.w.이고, 평균 3.18 pg WHO-TEQ/g d.w.로 깊이에 따라 큰 농도 범위를 나타내었다. 1940년대 후반에서 1990년대 초반의 퇴적연대를 가지는 20-78 cm의 퇴적물에서 대체적으로 낮은 농도를 나타내었으나, 이후 PCDD/DFs의 총 농도와 독성등가농도는 퇴적연대 1996-1997년의 14-16 cm깊이에서 가장 높은 농도로 나타난 후 급격하게 2005년까지 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 앞서 밝힌 바와 같이 퇴적물로 오염물 유입의 발생원이 대기로부터의 오염의 감소의 영향으로 여겨진다. 영일만 주변의 열적 공정을 가진 배출원으로부터 배출되는 오염물질의 통제 기술의 발달이나, 하수처리 시설 등의 확충, PCB, PCP 등의 유기 염소계 화학물질의 사용 금지 등과 다이옥신의 주요 배출원 중 하나인 노천 소각 등의 금지 등이 대기로의 다이옥신 배출을 감소시켜 결과적으로 해양 유입이 감소하여 퇴적물에서의 농도 감소가 이뤄진 것으로 사료 된다(Lemieux et al., 2000, Gullett et al., 2001).

Fig. 12 와 Fig. 13 은 St. A 정점에서 채취된 주상퇴적물의 독성등가농도와 총 농도에 대한 PCDDs와 PCDFs의 기여율을 나타내었다. 1980년대 중반에서 1990년대 초반에 해당하는 22-30 cm지점을 기점으로 하층부로 갈수록 PCDDs류의 기여가 높은 반면, 상층부로 갈수록 PCDFs류의 기여율이 높았다. 이런 경향은 각 시료에 대한 PCDD/DFs 총 농도의 기여율에서도 유사하게 나타났다.

Fig. 11. Variation of concentration of WHO-TEQ and total PCDD/Fs in sediment cores from st. A.



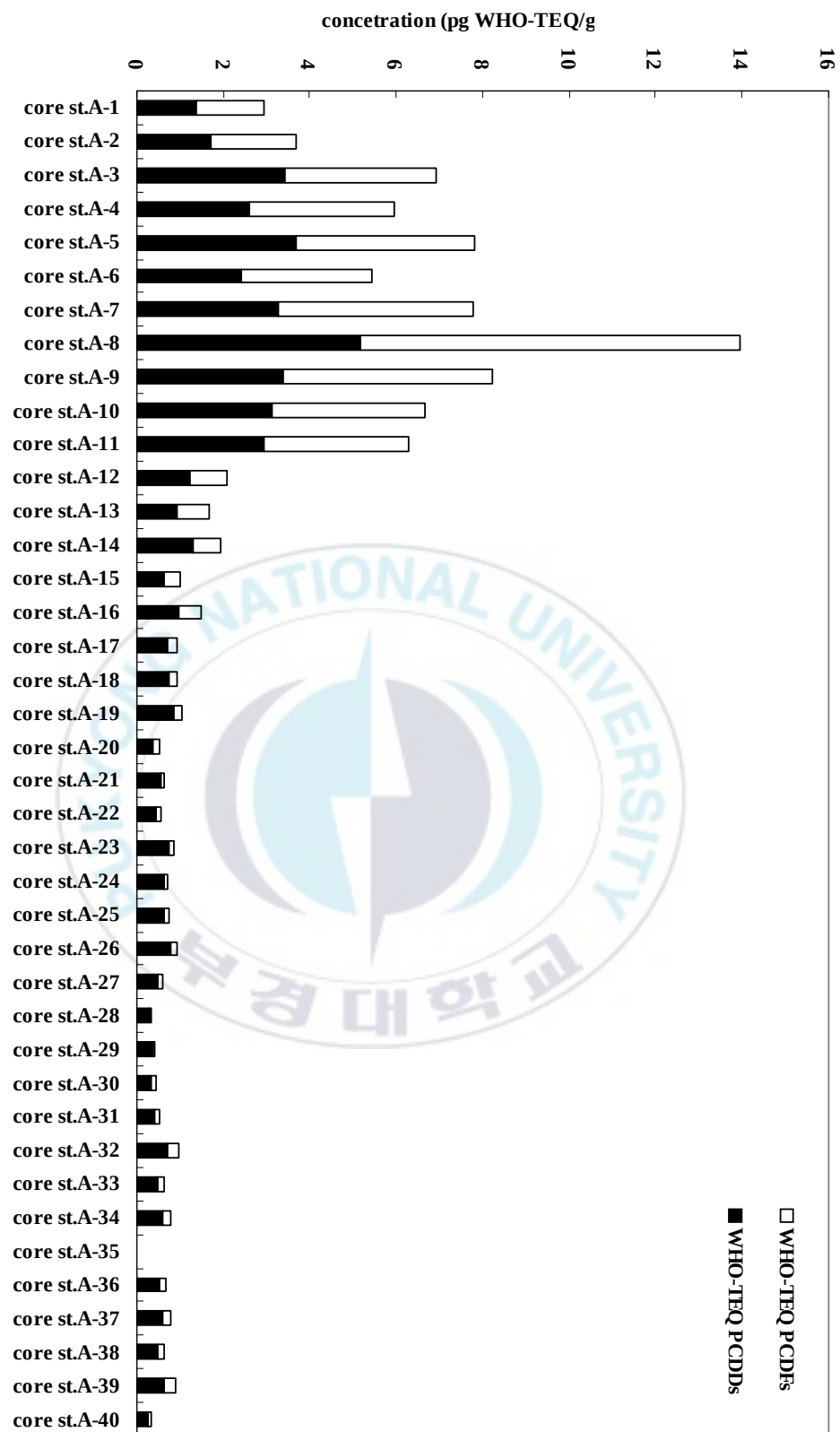
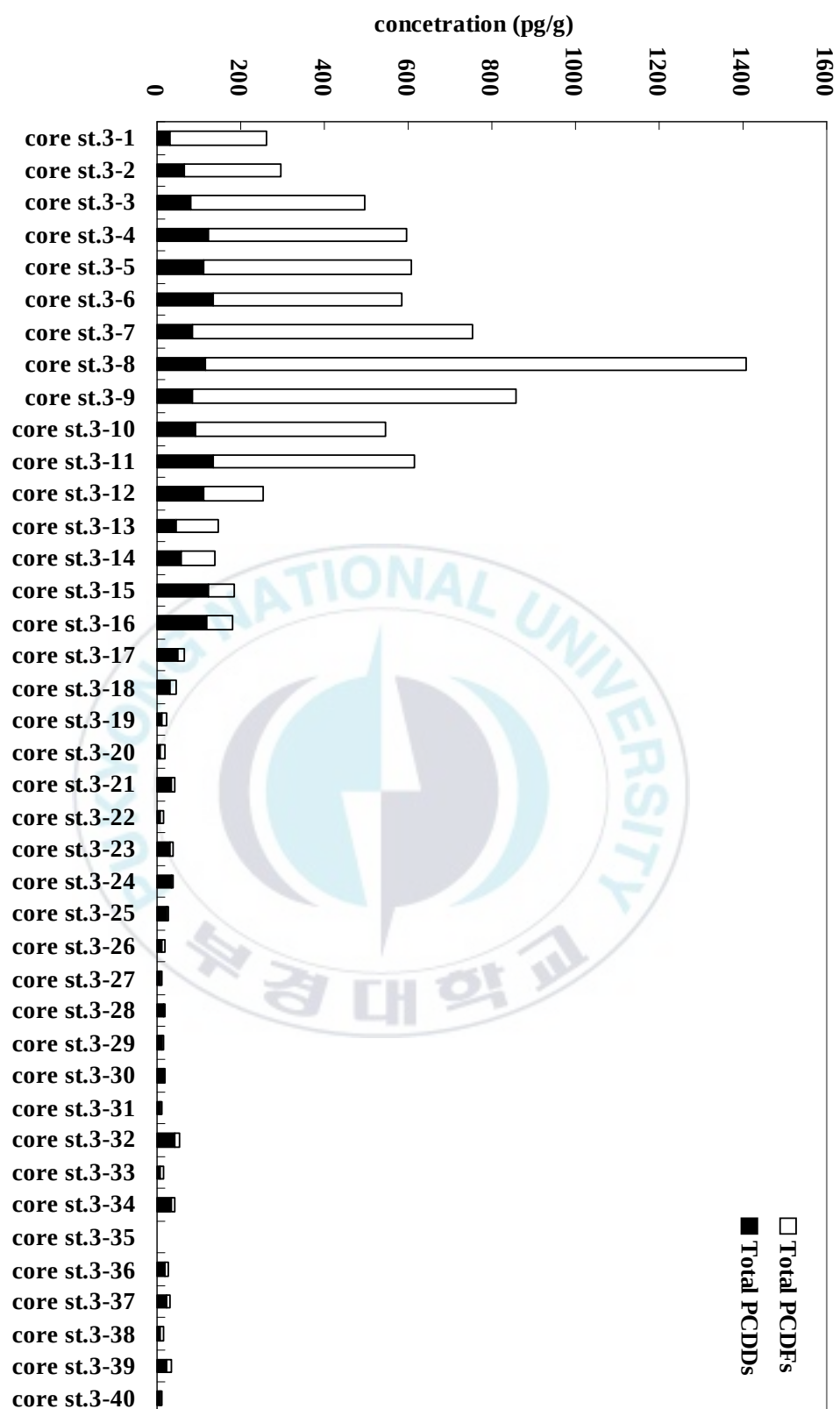


Fig. 12. Concentration of WHO-TEQ PCDD/DFs in sediment cores from st. A.

Fig. 13. Concentration of total PCDD/DFs in sediment cores from st. A.



의 congener profile을 비교하였다. 연구 지역 내 해양퇴적물에서 나타난 것과 유사하게 본 정점의 주상퇴적물은 주로 1,2,3,7,8-P5CDD와 2,3,4,7,8-P5CDF의 기여율이 가장 높았다. 1,2,3,7,8-P5CDD는 대부분의 주상퇴적층에서 높은 농도로 검출되었으나, 2,3,4,7,8-P5CDF는 표층-30 cm까지 높은 농도를 나타내지만 하층부로 갈수록 농도가 급격히 낮아지는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 소각에 의해 나타나는 2,3,4,7,8-PCDF의 기여가 지역 내 특정 오염원에 의해 나타나는 것으로 사료된다. Fig. 14에 st. A의 주상퇴적물 전체의 독성등가농도에 대한 평균과 편차를 나타내었고, Fig. 15에 각각의 주상 퇴적층에 대한 독성등가농도를 나타내었다.

homologue profile을 비교하면 표층에 가까운 st. B-3에서 st. B-14까지는 주로 T4CDFs와 P5CDFs 동족체의 기여율이 각각 평균 18.2%, 54.5%로 높게 나타났으며, 주로 P5CDFs가 지배적인 동족체로 나타났다. 특히 표층에 가까울수록 P5CDFs가 지배적 경향은 뚜렷한데, 이는 연소 과정에서 발생한 다이옥신류의 유입에 의한 것으로 보인다. 1990년을 기점으로 하층부로 갈수록 대부분의 시료에서 PCDDs 동족체의 기여율이 크게 나타나는 형태를 보여주었으며, 이중 H6CDDs와 OCDDs 동족체의 기여율이 평균 17.3%, 23.6%로 높게 나타났다. 상층부의 높은 저염화 PDCFs의 기여율과 하부 퇴적층에 OCDD의 기여율이 높은 것과 비교하여 1990년대를 기점으로 대기 침적에 의한 오염물의 퇴적과 함께 지역 내의 점 오염원으로부터 그 오염이 기인하는 것으로 사료된다(Moon, 2003). 영일만내 정점 st.A에서 채취된 전체 주상퇴적물과 각각의 주상퇴적층에 대한 homologue profile을 Fig. 14와 Fig. 16에 각각 나타내었다.

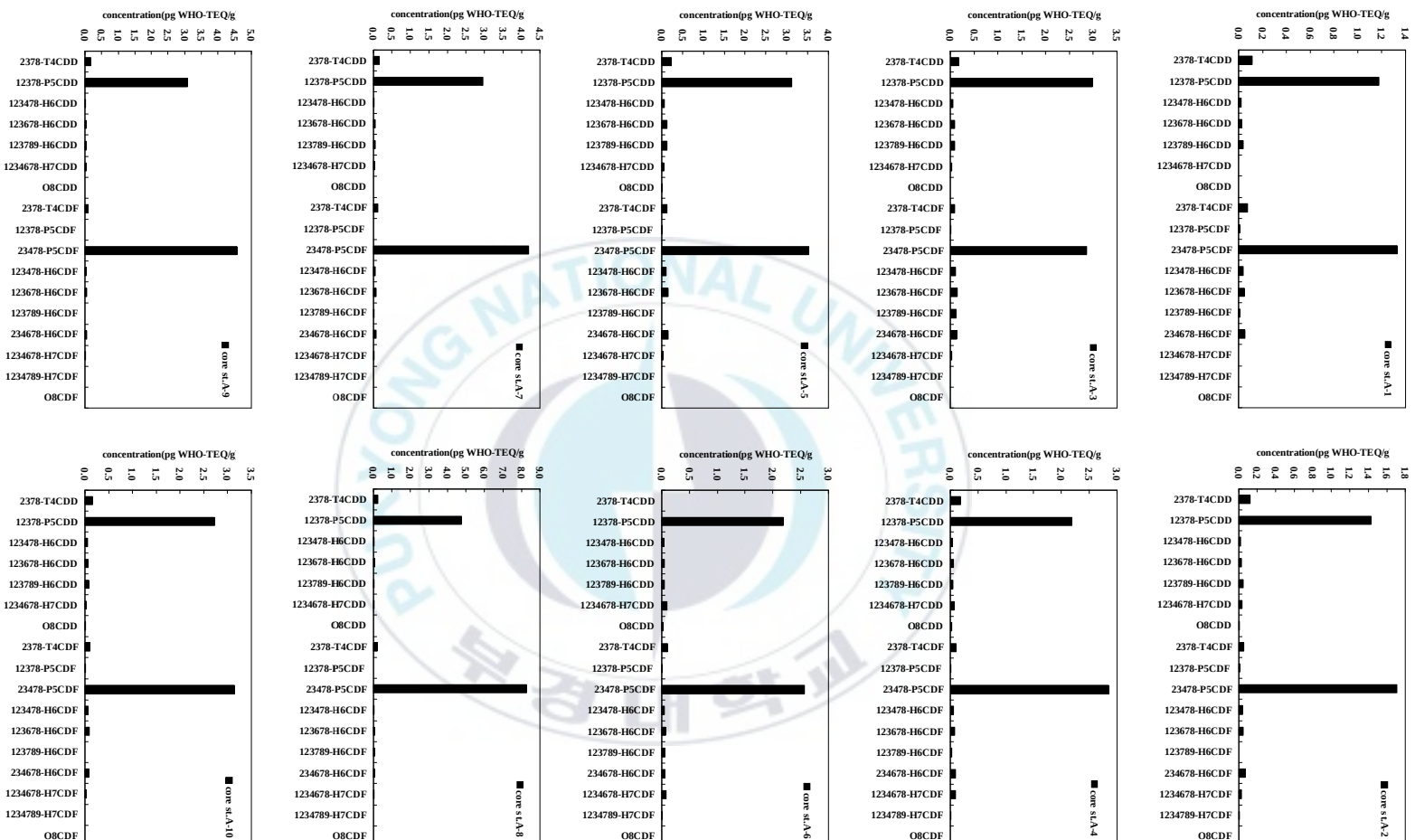


Fig. 15 Concentration of toxic 2,3,7,8-substituted congeners of PCDD/DFs for each sediment core from st. A.

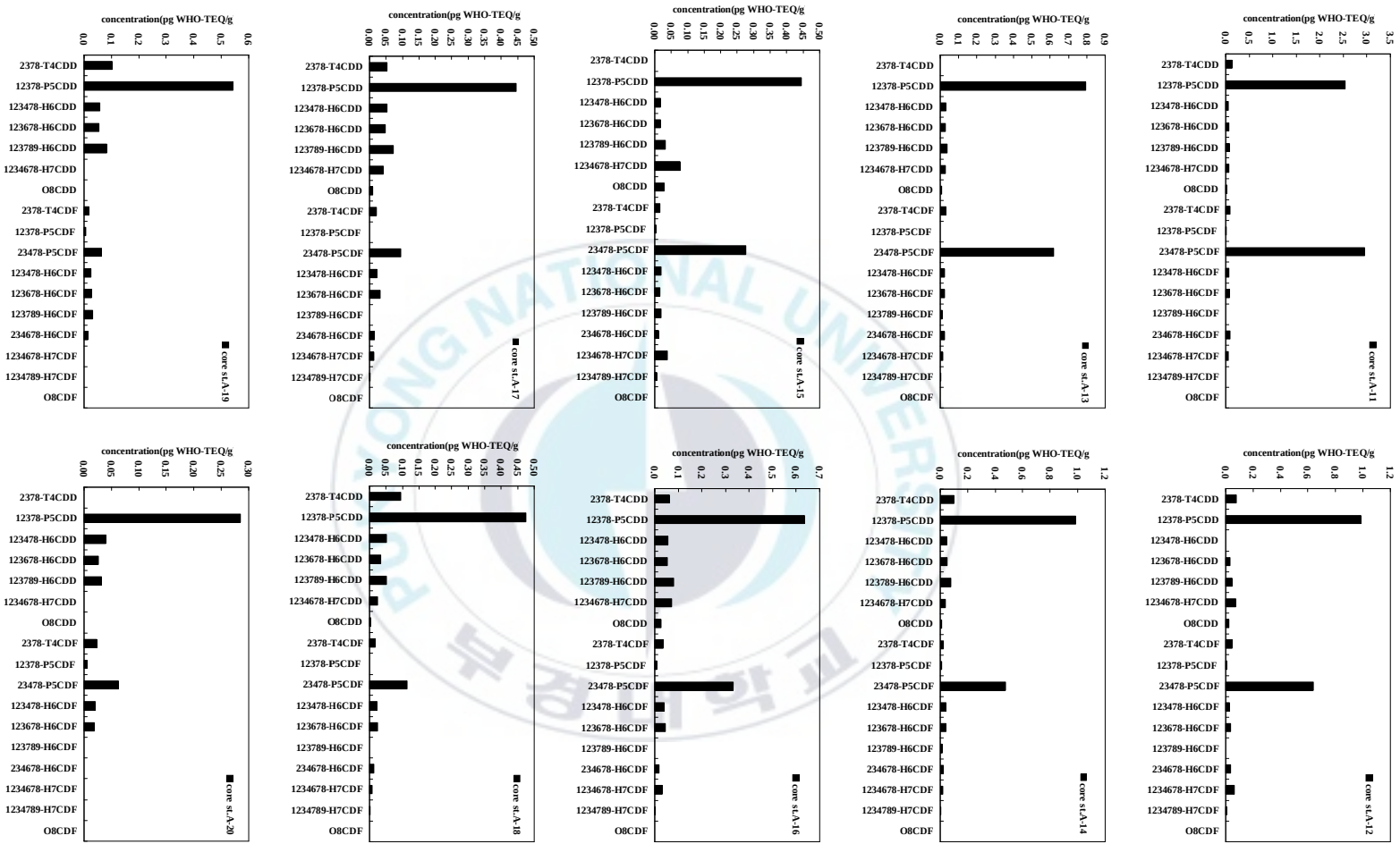


Fig. 15. Continued.

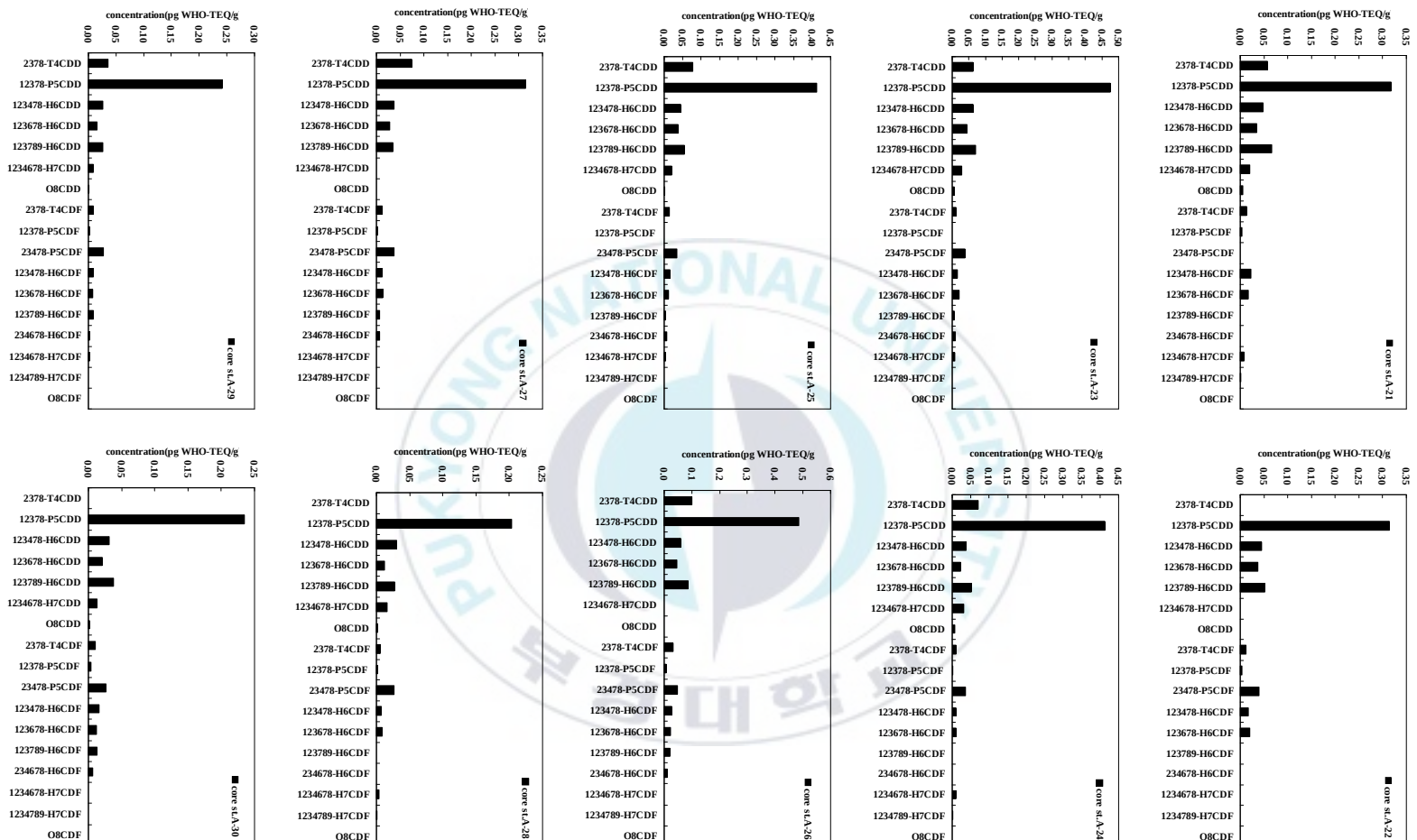
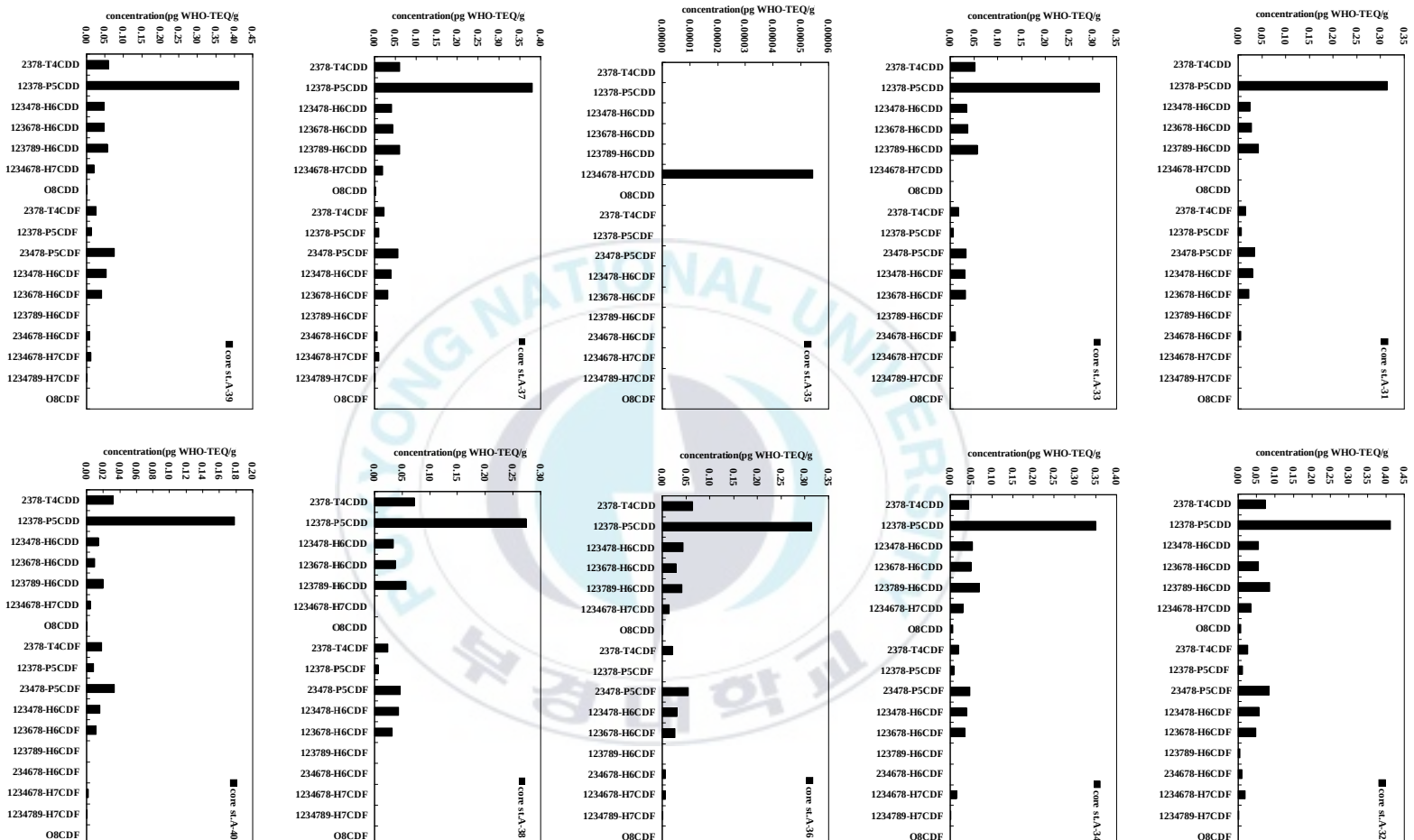


Fig. 15. Continued.

Fig. 15. Continued.



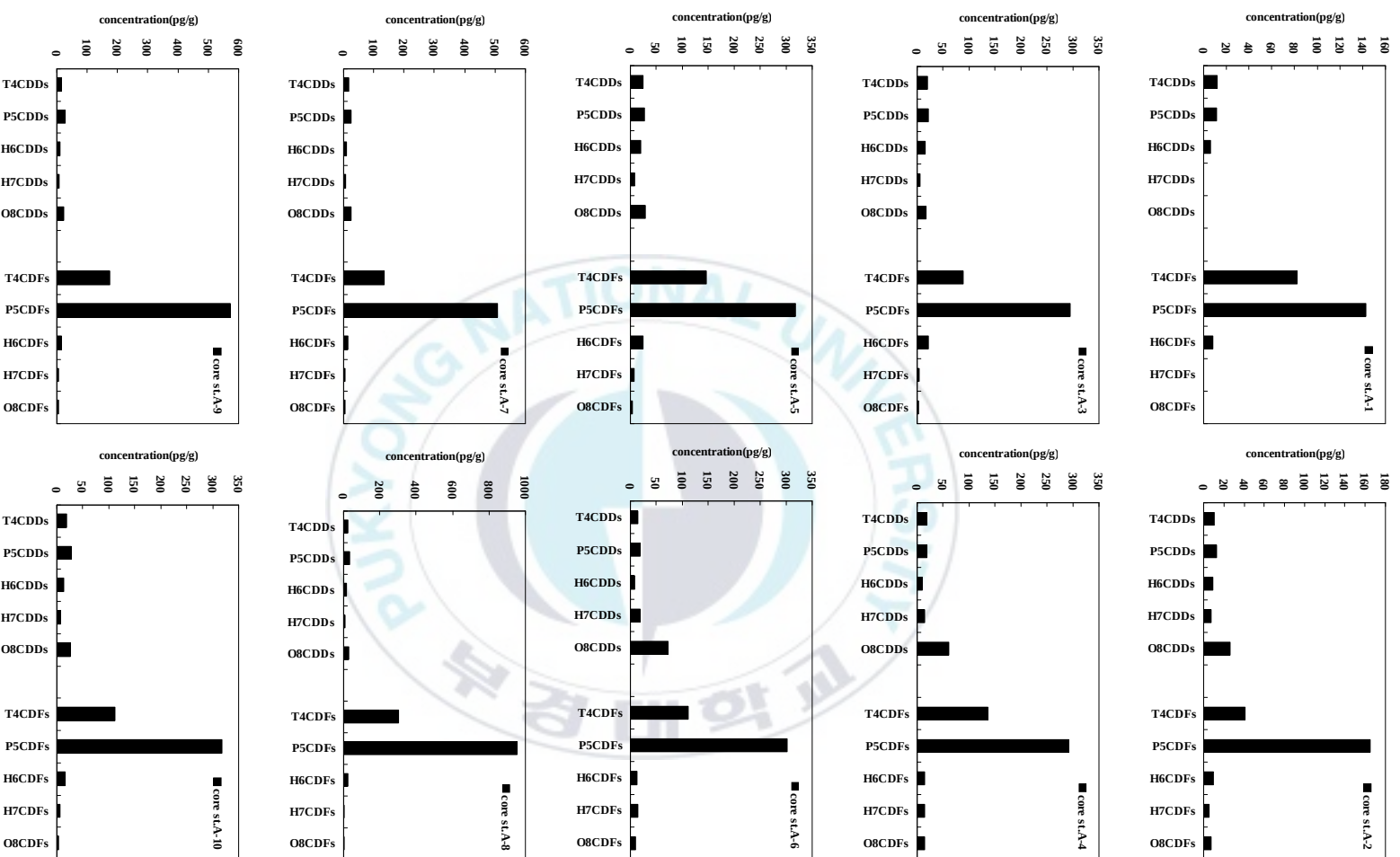


Fig. 16. Concentration of homologues of PCDD/DFs for each sediment core from st. A.

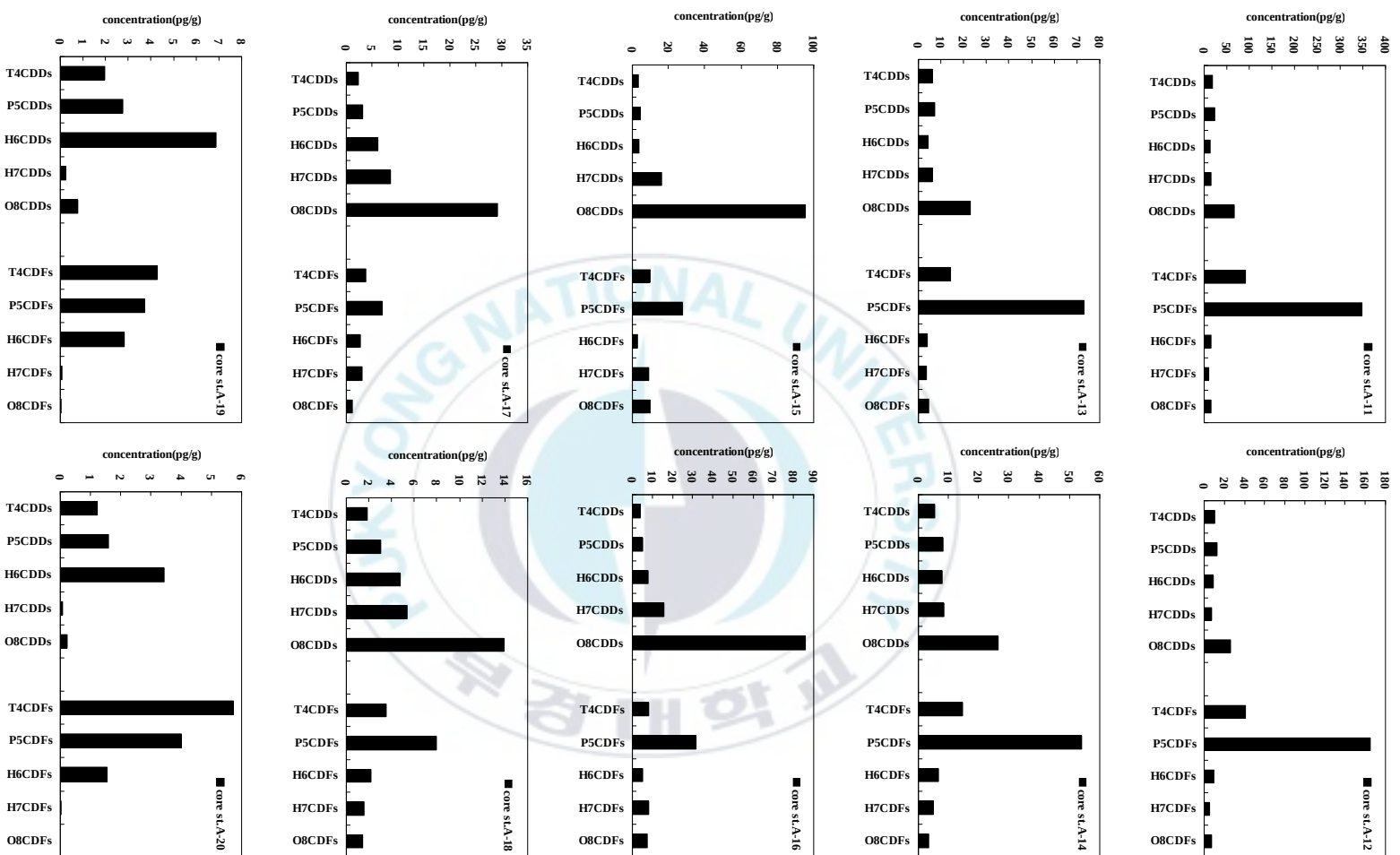


Fig. 16. Continued.

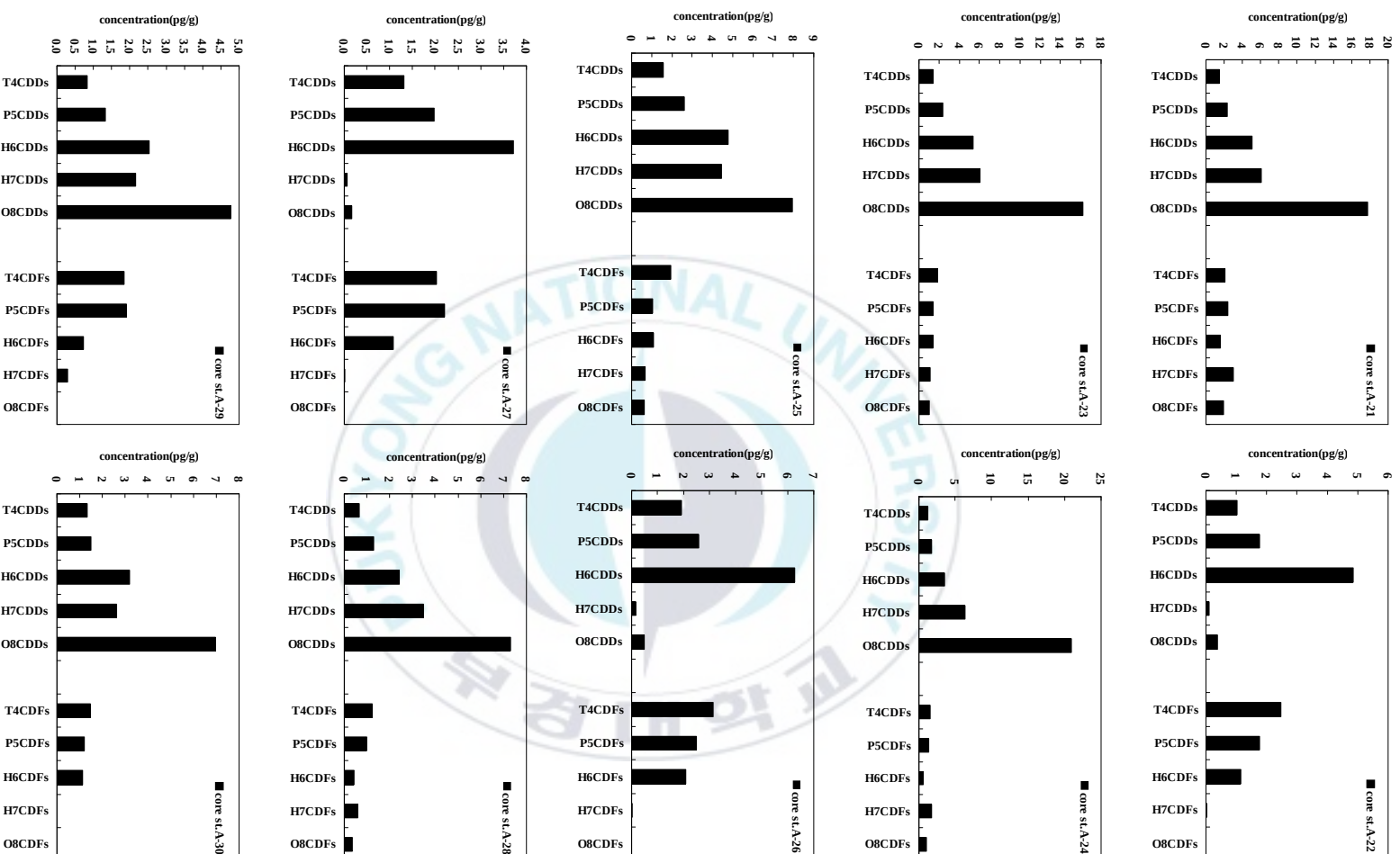


Fig. 16. Continued.

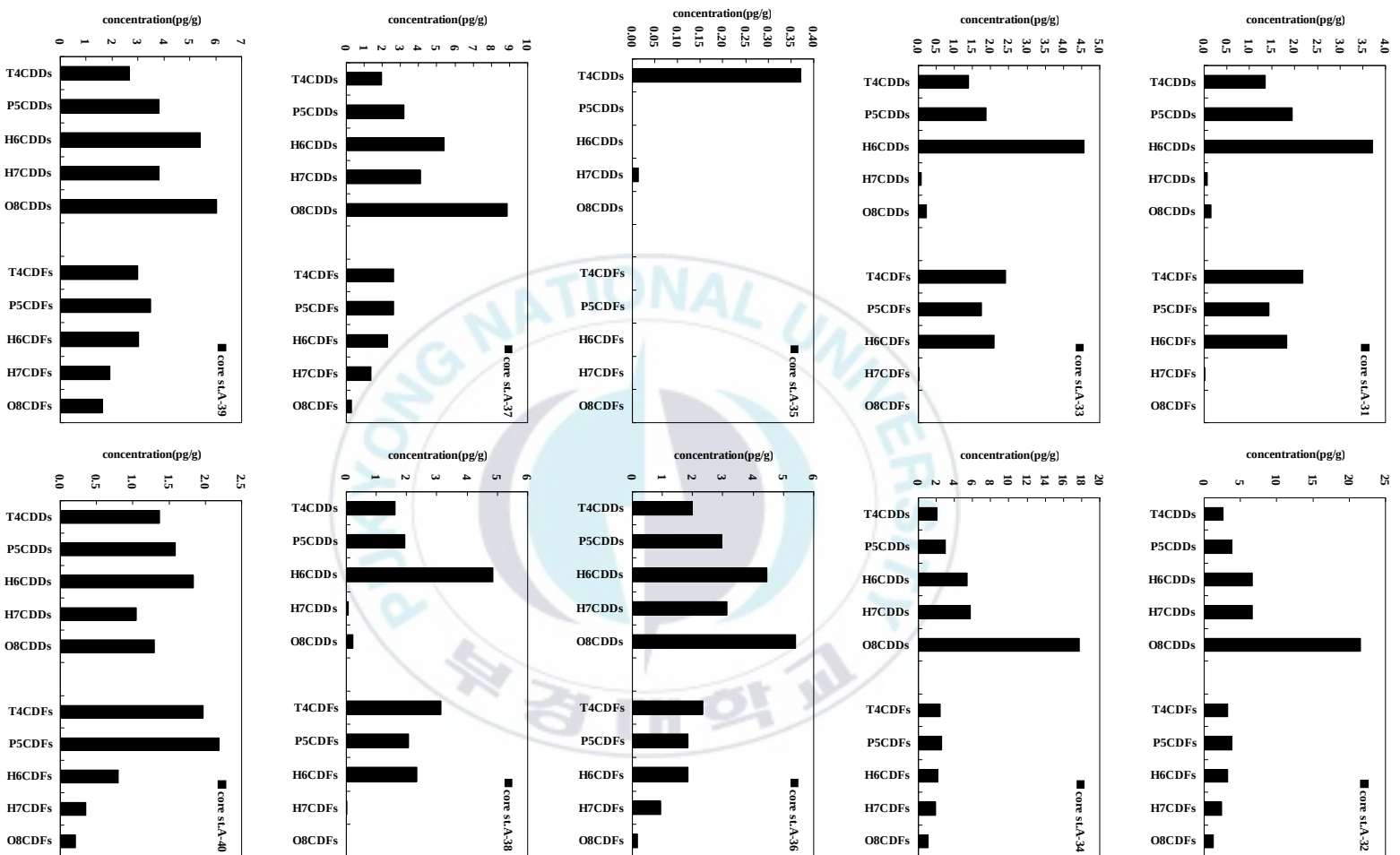


Fig. 16. Continued.

Fig. 17 에 st. A 지점의 주상 퇴적물 DLPCBs의 평균 농도와 편차를 통해 프로파일을 나타내었다. 주로 2,3',4,4',5-P5CB와 3,3',4,4',5-P5CB의 기여율이 가장 높았다. 특히, 2,3',4,4',5-P5CB는 대부분의 퇴적층에서 상대적으로 높은 농도로 검출되었으며, 3,3',4,4',5-P5CB는 일부 퇴적층에서 검출되었다.

정점 st. A에서 채취한 주상 퇴적물 중 각 층에 대한 DLPCBs의 농도를 Fig. 18 에 나타내었다. PCDD/DFs와 유사하게 st. A-38을 제외한 하부 퇴적층은 농도가 낮았으나 퇴적연대가 1999-2000년으로 추정되는 st. A-5와 st. A-6에서 가장 높은 농도를 가지며 표층에 가까운 퇴적층에서 상대적으로 높은 농도를 나타내었다.

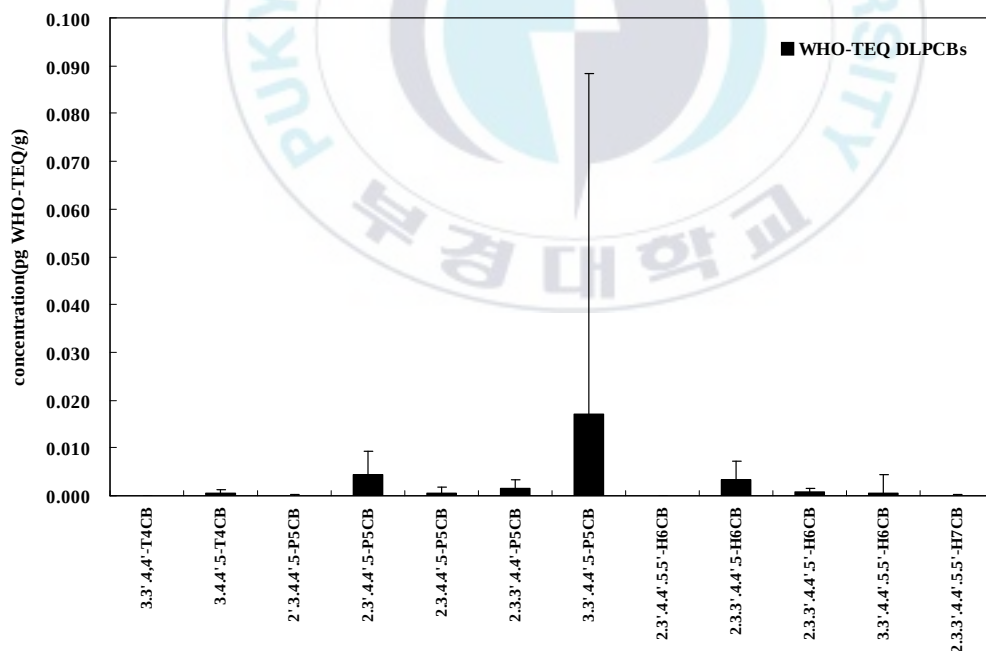


Fig. 17. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ DLPCBs in sediments cores from st. A.

Fig. 18. Concentration of WHO-TEQ DLPCBs in sediment cores from st. A.

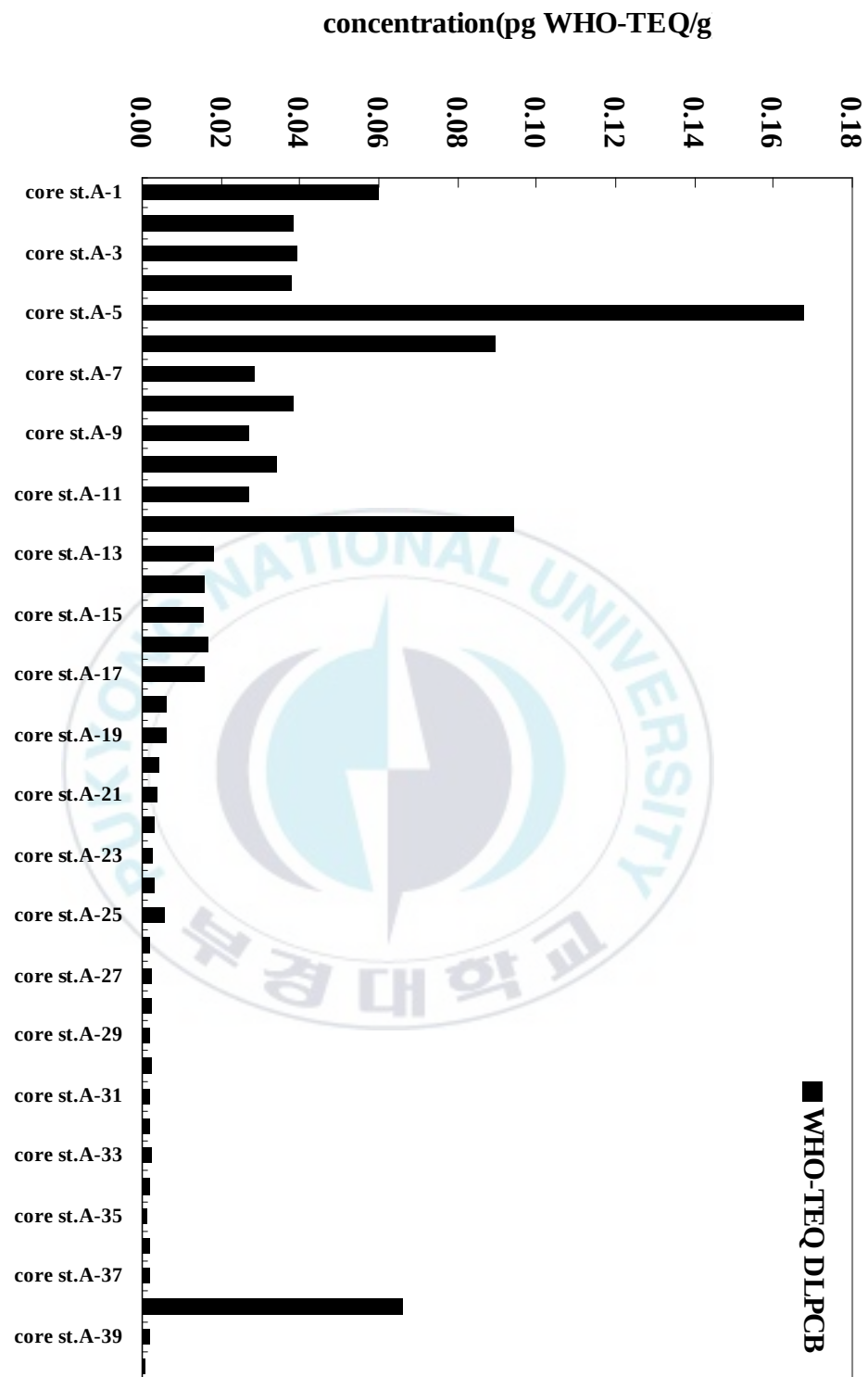


Fig. 10은 st. A-35의 표층에서 채취된 퇴적물 표층에서 채취된 PCDDs, PCDFs 그리고 DLPCBs의 구성비를 나타내었다. 표층에서 하층부 퇴적층으로 갈수록 PCDDs의 농도가 지배적임이 나타났다. PCDDs의 독성등가 농도는 7.0-88.9% 그리고 PCDFs는 0.0-62.8% 범위의 구성비를 나타냈다. st. A-35의 경우는 PCDD/DFs의 농도가 낮게 검출되어 DLPCBs의 실제 농도는 높지 않지만 그 구성비가 상대적으로 크게 나타났다.



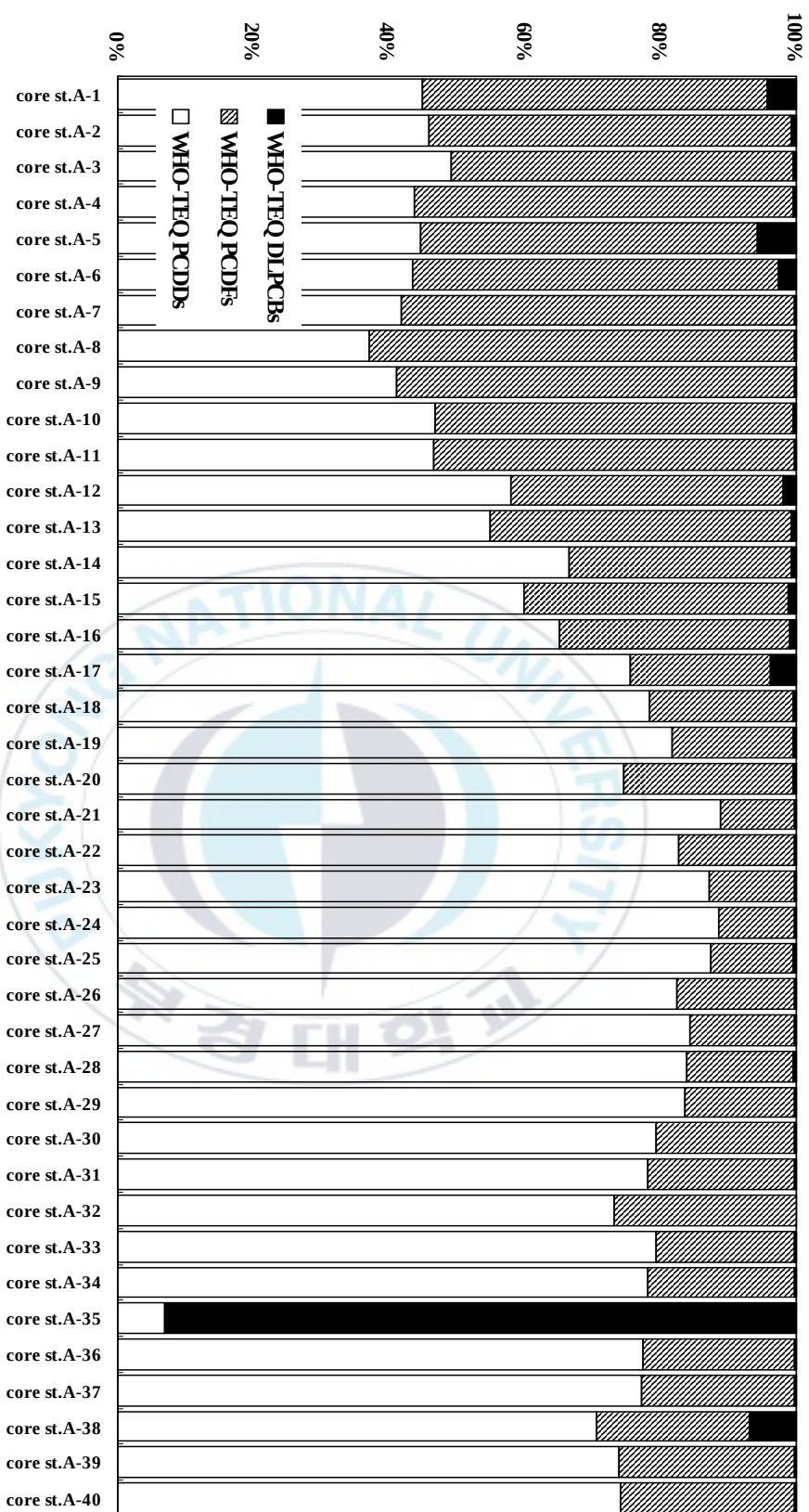


Fig. 19. Contribution ratio of WHO-TEQ concentration of PCDD/DFs and DLPcBs in sediment cores from st. A.

St. B에서 채취한 주상 퇴적물의 PCDD/DFs 총 농도와 독성 등가 농도의 퇴적층별 변화를 Fig 20 에 나타내었다. st. B지점에서 채취한 주상 퇴적물에서의 PCDD/DFs의 총 농도와 독성등가농도의 변화추이는 일치하는 것을 알 수 있다.

영일만에서 st. B지점에서 채취한 주상 퇴적물의 PCDD/DFs 총 농도는 2.83-436.41 pg/g dry weight(d.w.)의 범위를 가지고, 평균 108.33 pg/g d.w.이었다. 독성등가농도의 범위는 0.04-7.61 pg WHO-TEQ/g d.w., 평균 1.68 pg WHO-TEQ/g d.w.으로 나타났다.

St. B의 PCDD/DFs의 농도 변화는 과거 2회에 걸쳐 큰 변화를 나타내었다. 퇴적연대가 1944-1950년으로 추정되는 깊이 62-74 cm 큰 폭의 상승을 나타낸 후 감소하였다가, 1993-1995년으로 보이는 12-18 cm에서 다시 상승한 후 현재까지 감소하는 추세를 나타내었다. 이러한 감소 추세는 앞선 st. A 의 주상 퇴적물에서 밝힌 것과 같이 대기 오염원의 감소에 의한 해양으로의 다이옥신류의 유입 감소와 그에 따른 해양 퇴적물 중 다이옥신 농도의 감소에 따른 결과로 여겨진다.

Fig 21 와 Fig 22는 st. B의 주상 퇴적물의 PCDDs와 PCDFs의 총 농도와 독성등가농도에 있어서의 구성비를 나타내었다. 독성등가농도에 있어 PCDDs와 PCDFs의 구성비는 유사하게 나타나며, 총 농도의 경우 PCDFs의 기여율이 더 높은 것으로 나타나고 있다. 특히, 1989년으로 추정되는 22-24 cm 의 퇴적층에서 표층으로 올수록 그러한 경향이 뚜렷하게 나타났다.

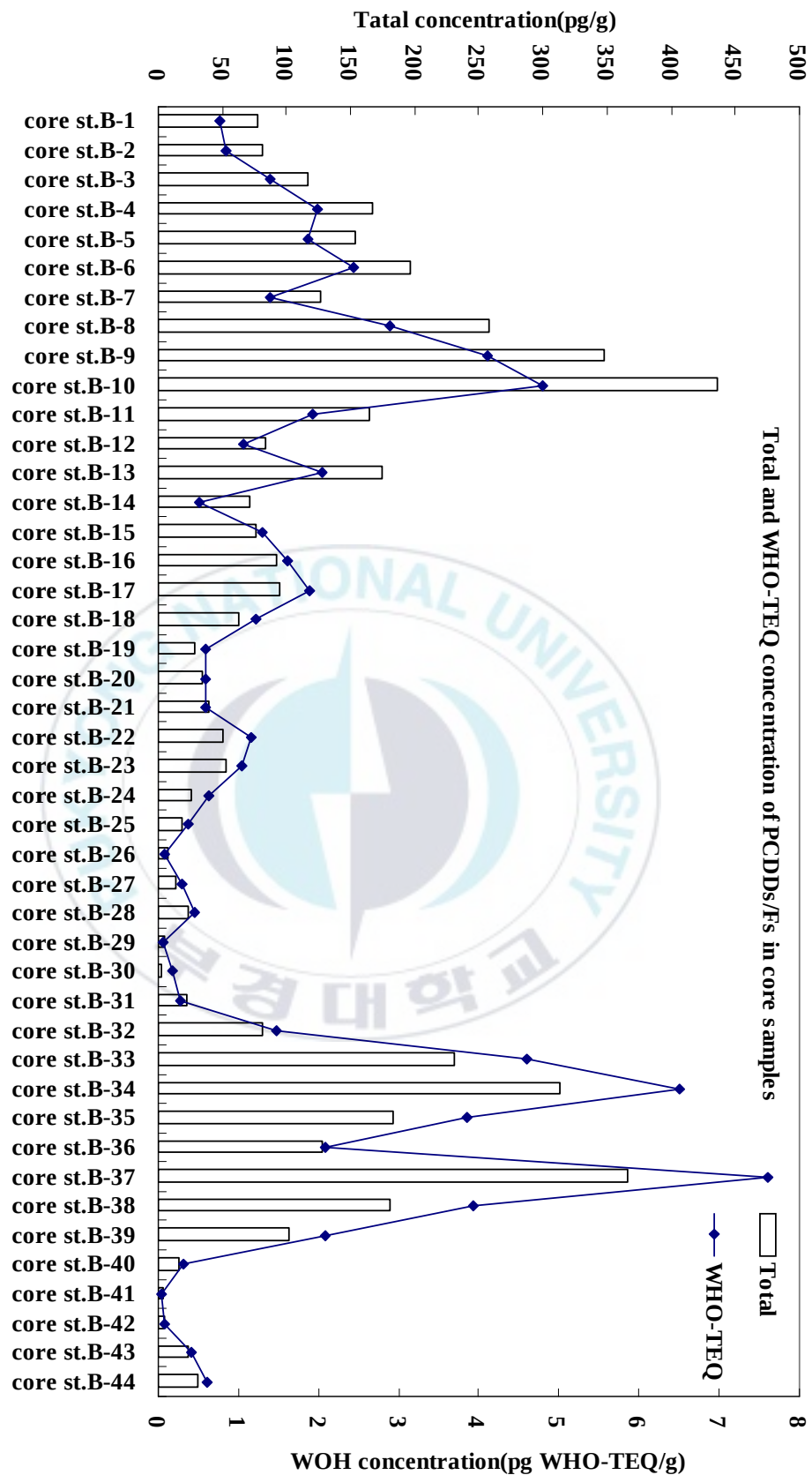


Fig. 20. Variation of concentration of WHO-TEQ and total PCDD/Fs in sediment cores from st. B.

Fig. 21. Concentration of WHO-TEQ PCDD/DFs in sediment cores from st. B.

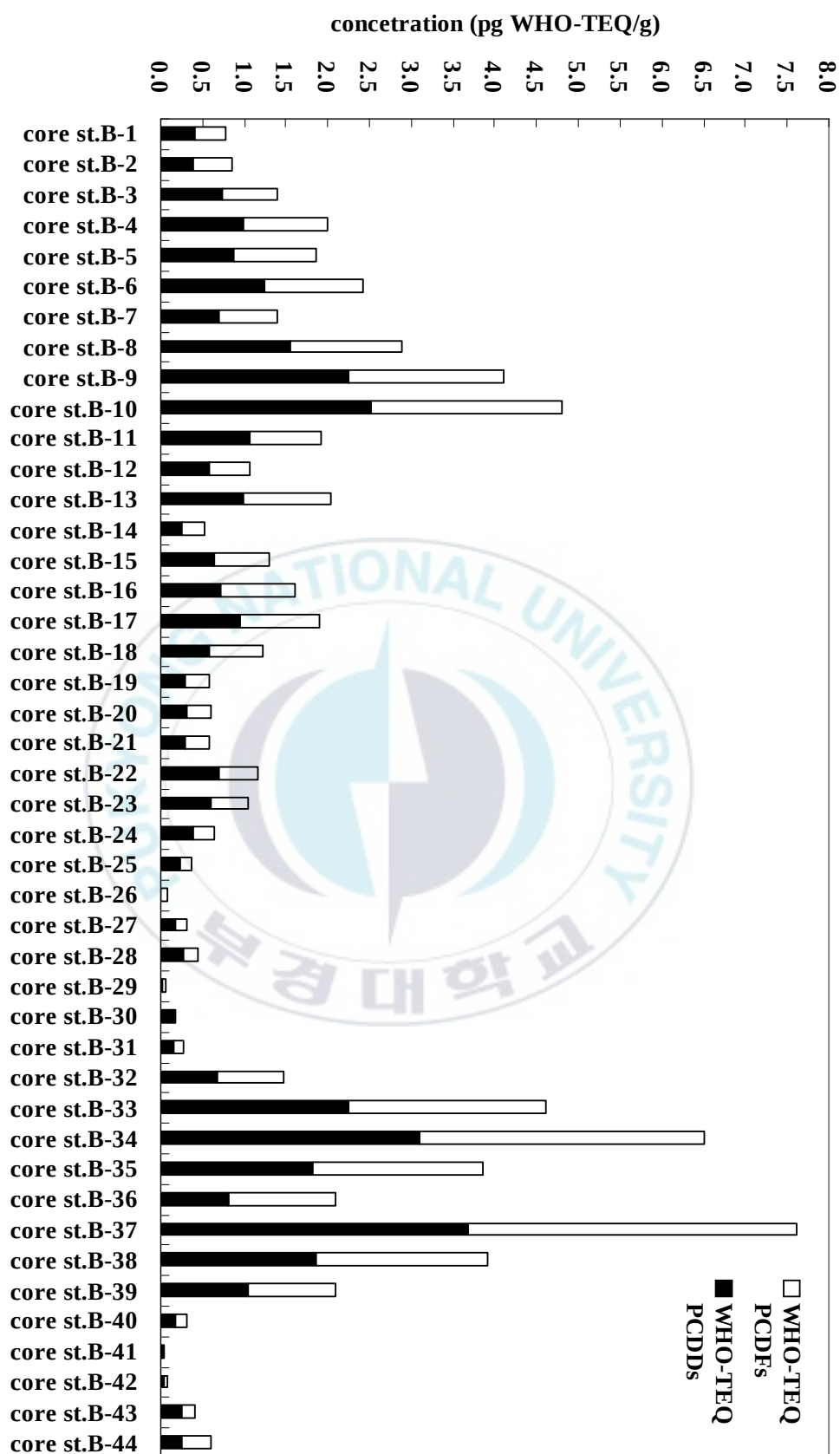
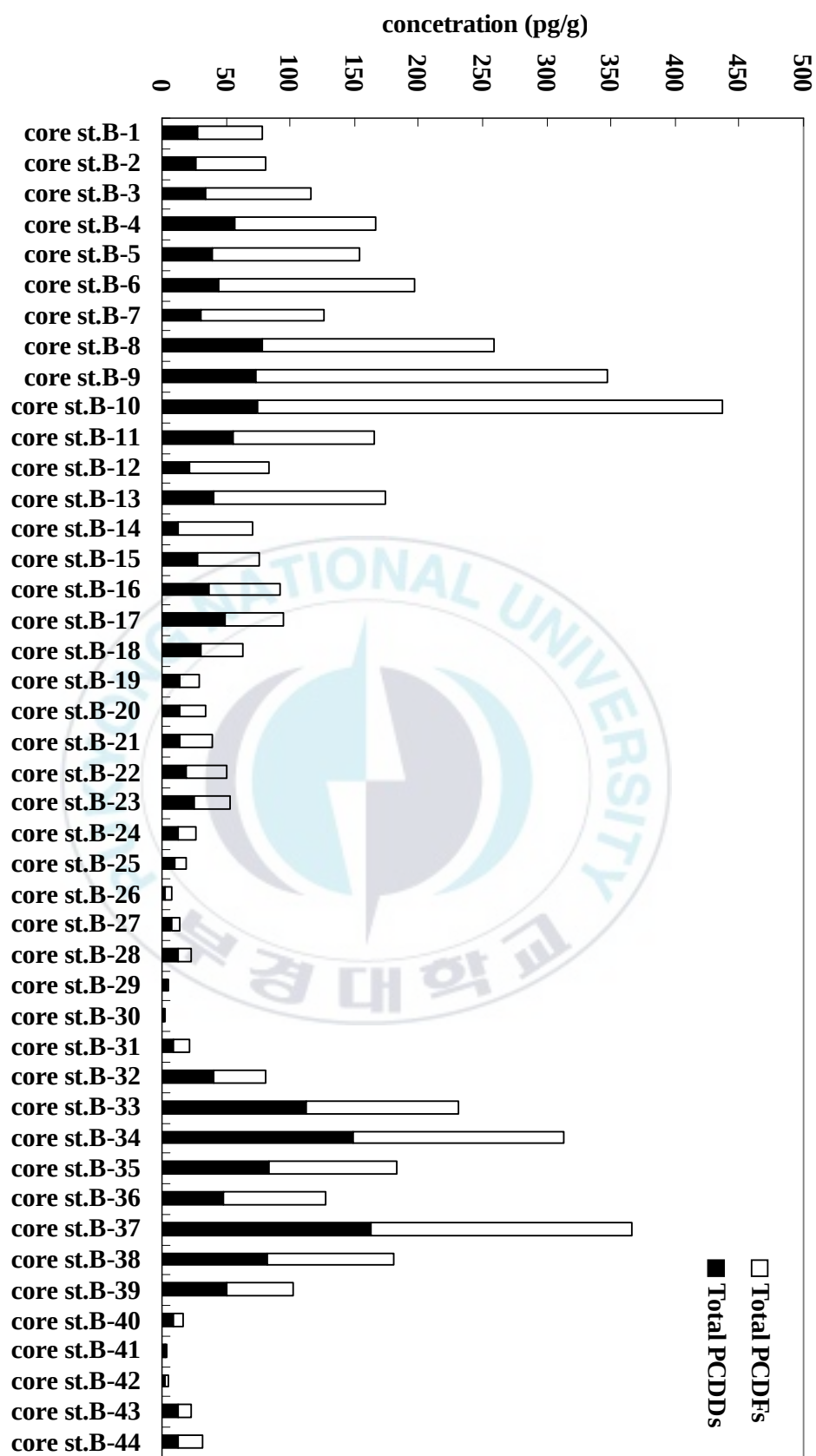


Fig. 22. Concentration of total PCDD/DFs in sediment cores from st. B.



용되는 17종의 congener profile과 homologue profile은 Fig 23 에 나타내었다. 독성등가농도에 대한 기여율은 st. A의 congener profile과 유사하게 1,2,3,7,8-P5CDD와 2,3,4,7,8-P5CDF의 기여율이 가장 높게 나타났다. 이외에도 1,2,3,4,7,8-H6CDF와 1,2,3,6,7,8-H6CDF 등의 일부 PCDFs류가 st. A와 달리 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. Fig 24은 각 퇴적층의 congener profile을 보여준다. 1,2,3,7,8-P5CDD는 대부분의 퇴적층에서 나타나지만, 24-26 cm에서 하층부로 갈수록 앞서 언급한 2,3,4,7,8-P5CDF, 1,2,3,4,7,8-H6CDF와 1,2,3,6,7,8-H6CDF의 농도가 각 퇴적층의 독성등가농도의 8-71.4% 범위의 기여율을 나타낸다.

각 퇴적층의 homologue profile을 비교하여 Fig 25에 나타내었다. 표층-26 cm의 퇴적층에서는 P5CDFs가 11.8-66.2% 범위로 총 농도에 지배적인 동족체로 나타났다. 하층부로 갈수록 homologue profile은 복합적인 형태를 나타내지만 상층부의 퇴적층에서는 P5CDFs의 기여율이 상대적으로 두드러지게 나타난다. 저염화 퓨란류(PCDFs)는 주로 연소 과정에서 발생하는 것으로 알려져 있다(Iino et al., 2001). 따라서 영일만 지역에서 연소 오염원이 다이옥신 농도에 영향을 주는 것으로 사료된다..

st. B의 주상퇴적물에서는 26 cm 기점으로 하층부로 갈수록 대부분의 퇴적층에서 OCDFs를 제외한 모든 동족체의 기여율이 고르게 나타났다.

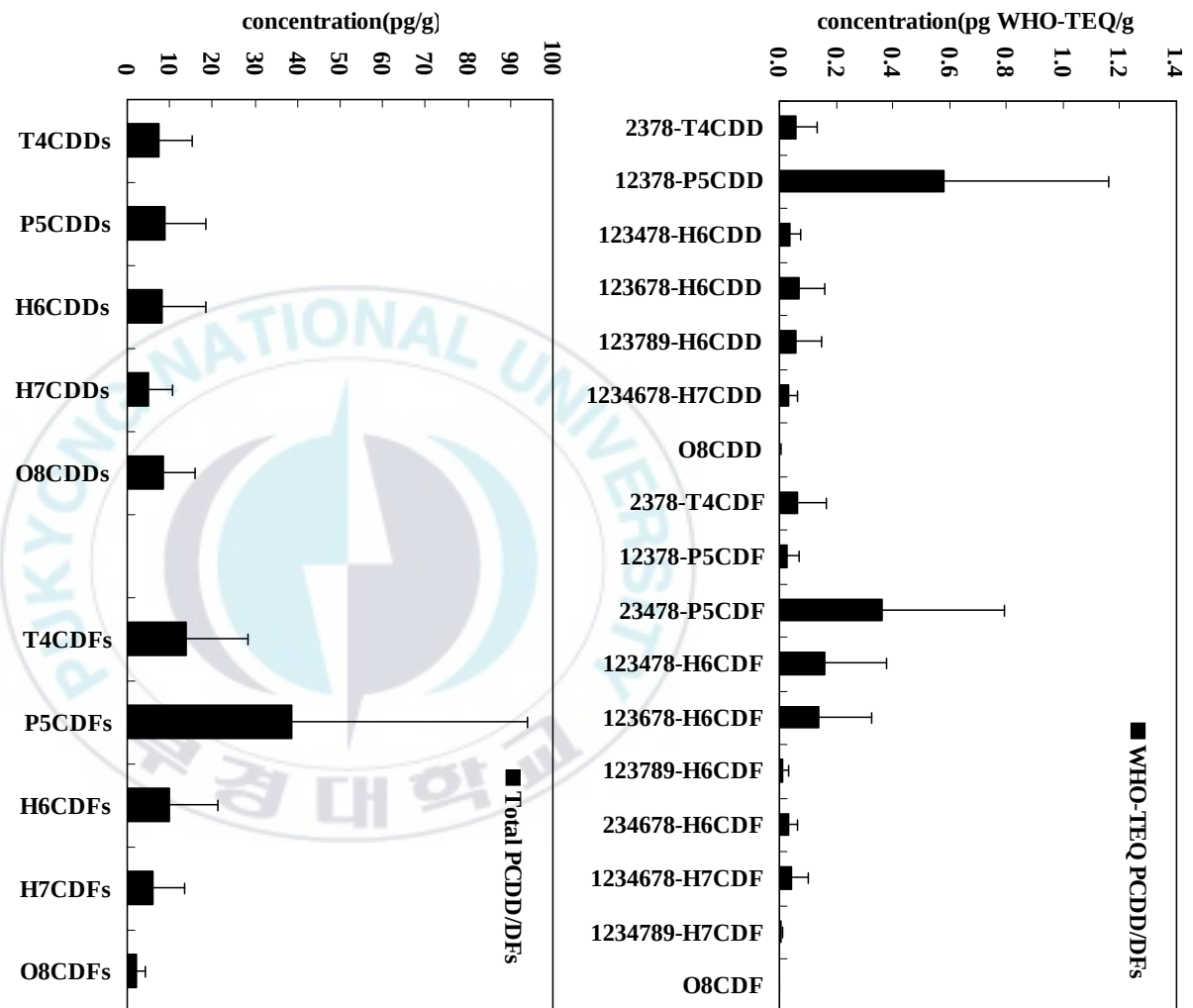


Fig. 23. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ PCDD/DFs (top) and homologues of PCDD/DFs(bottom) in sediments core from st. B

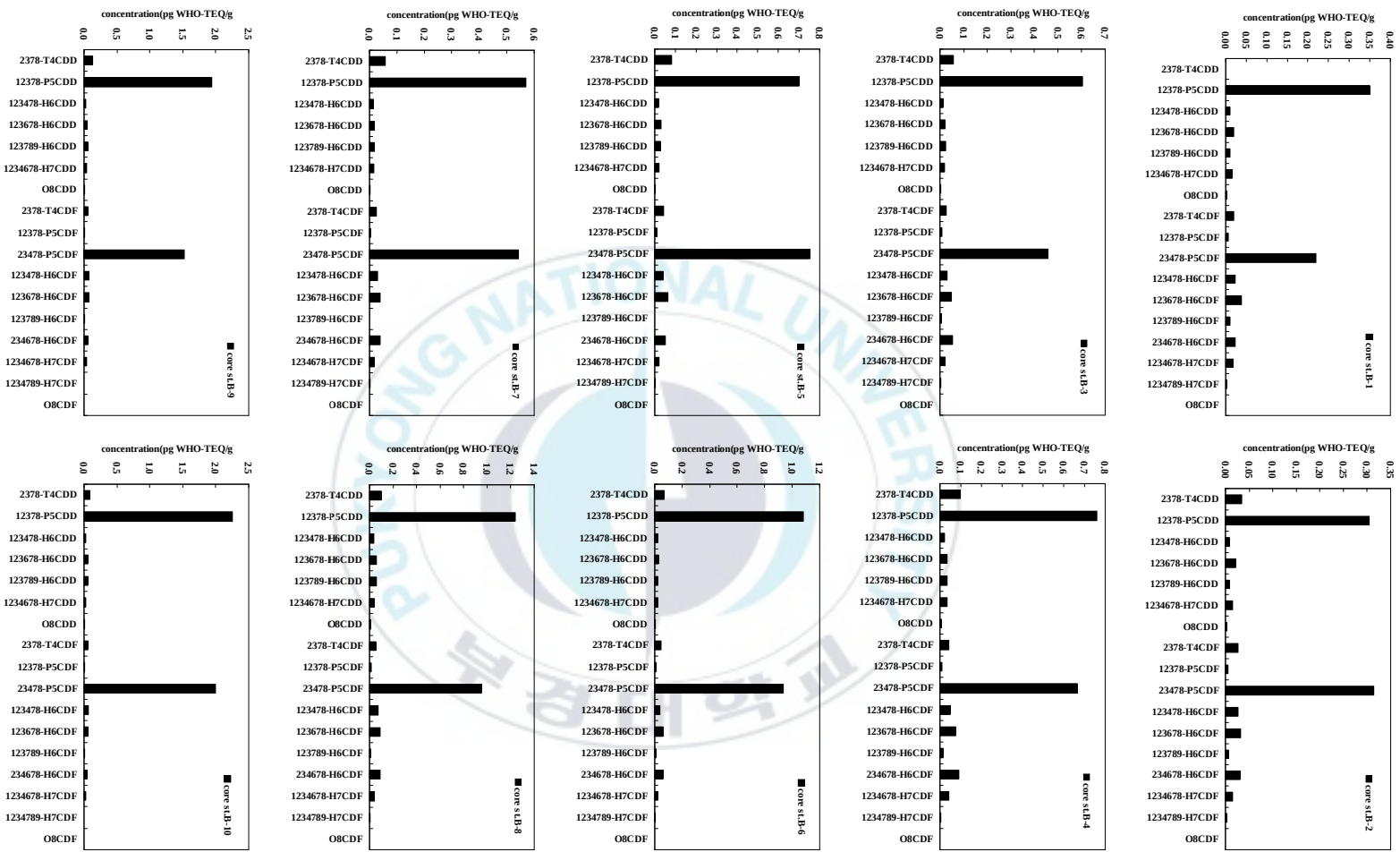


Fig. 24. Concentration of toxic 2,3,7,8-substituted congeners of PCDD /DFs for each sediment core from st. B.

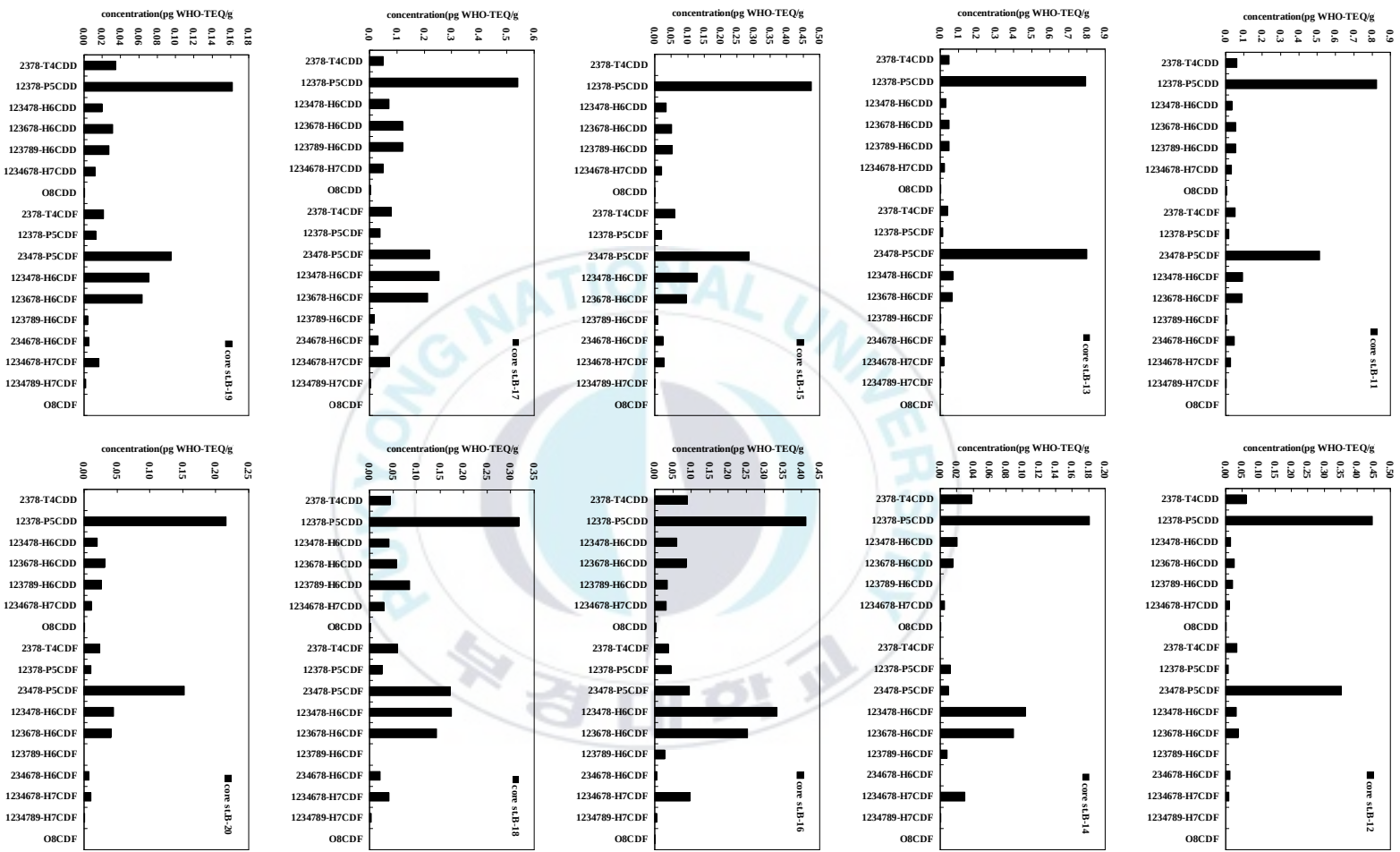


Fig. 24. Continued.

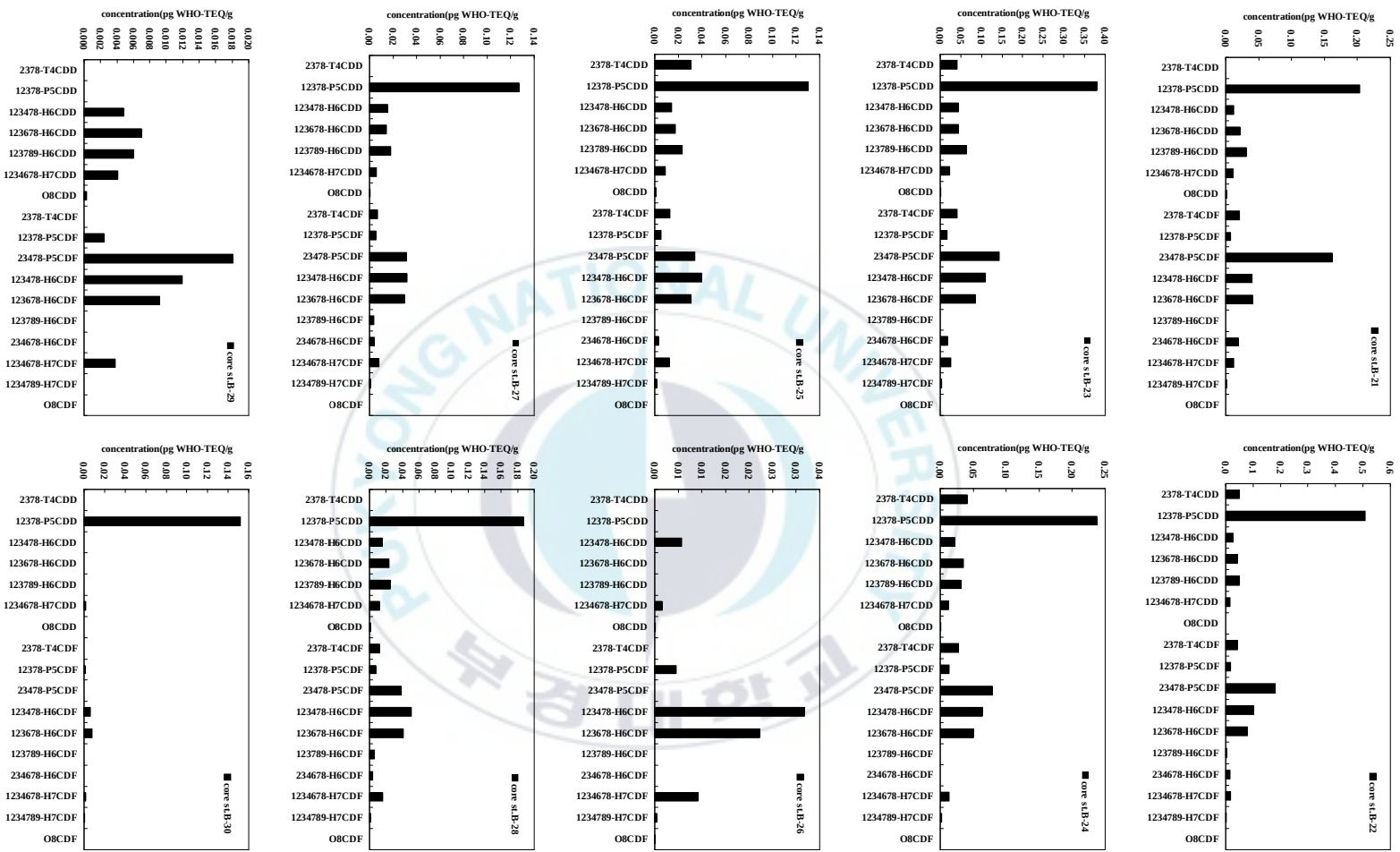


Fig. 24. Continued.

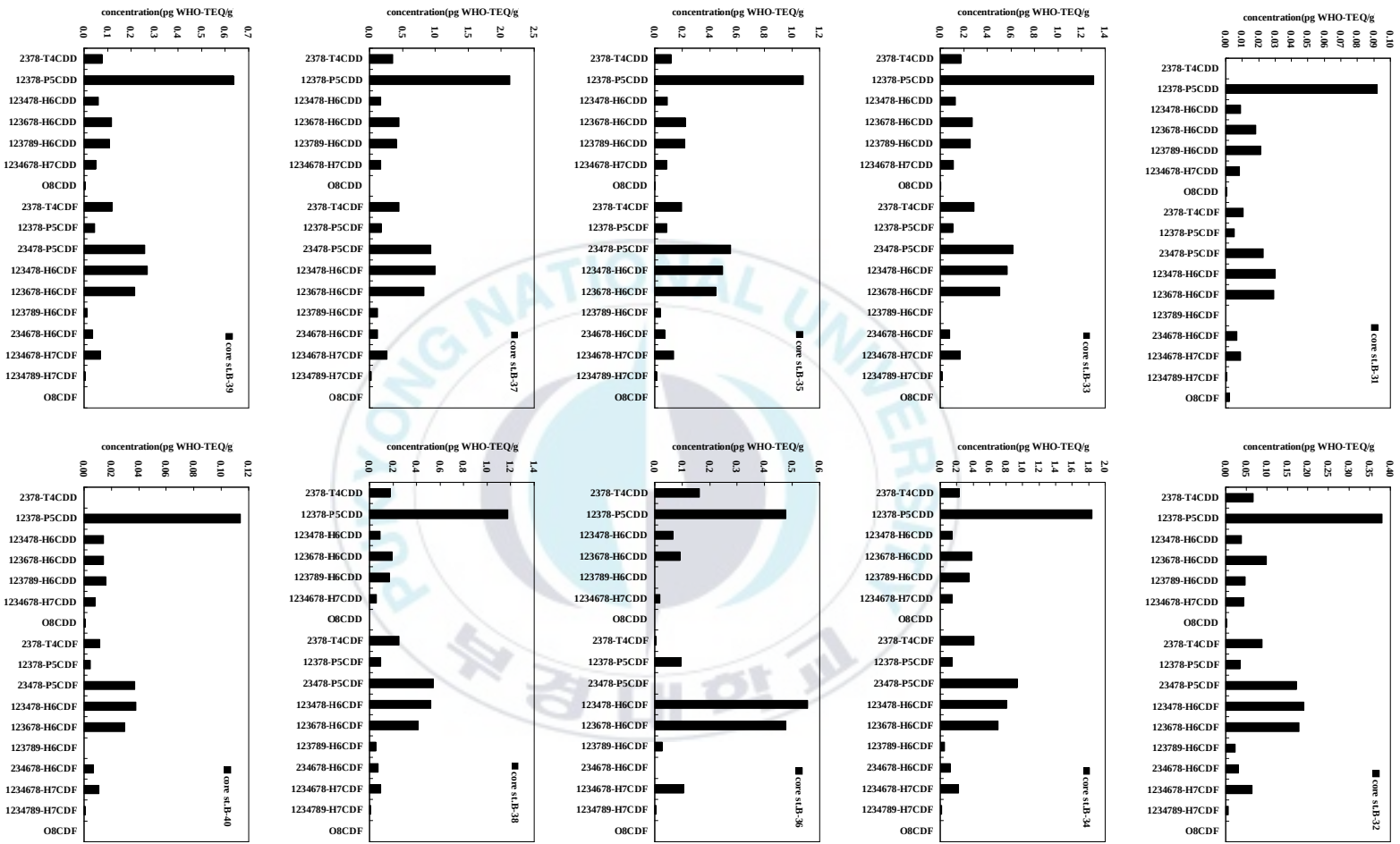


Fig. 24. Continued.

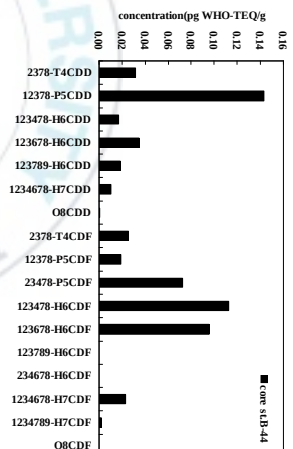
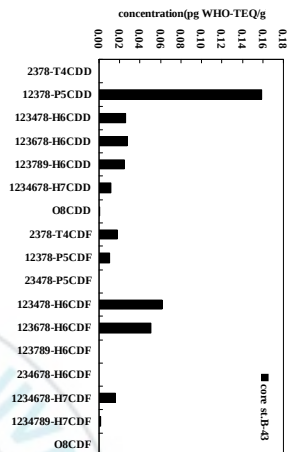
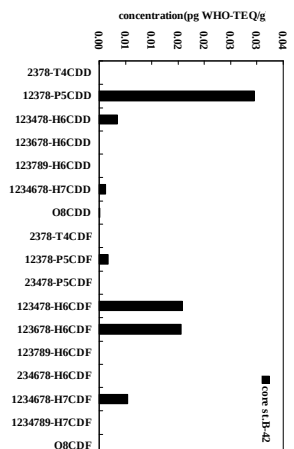
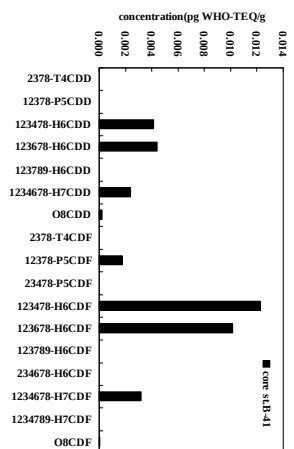
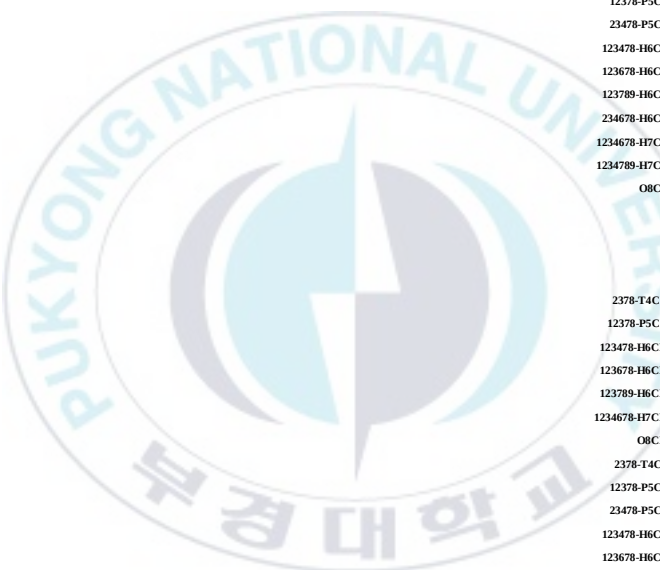


Fig. 24. Continued.



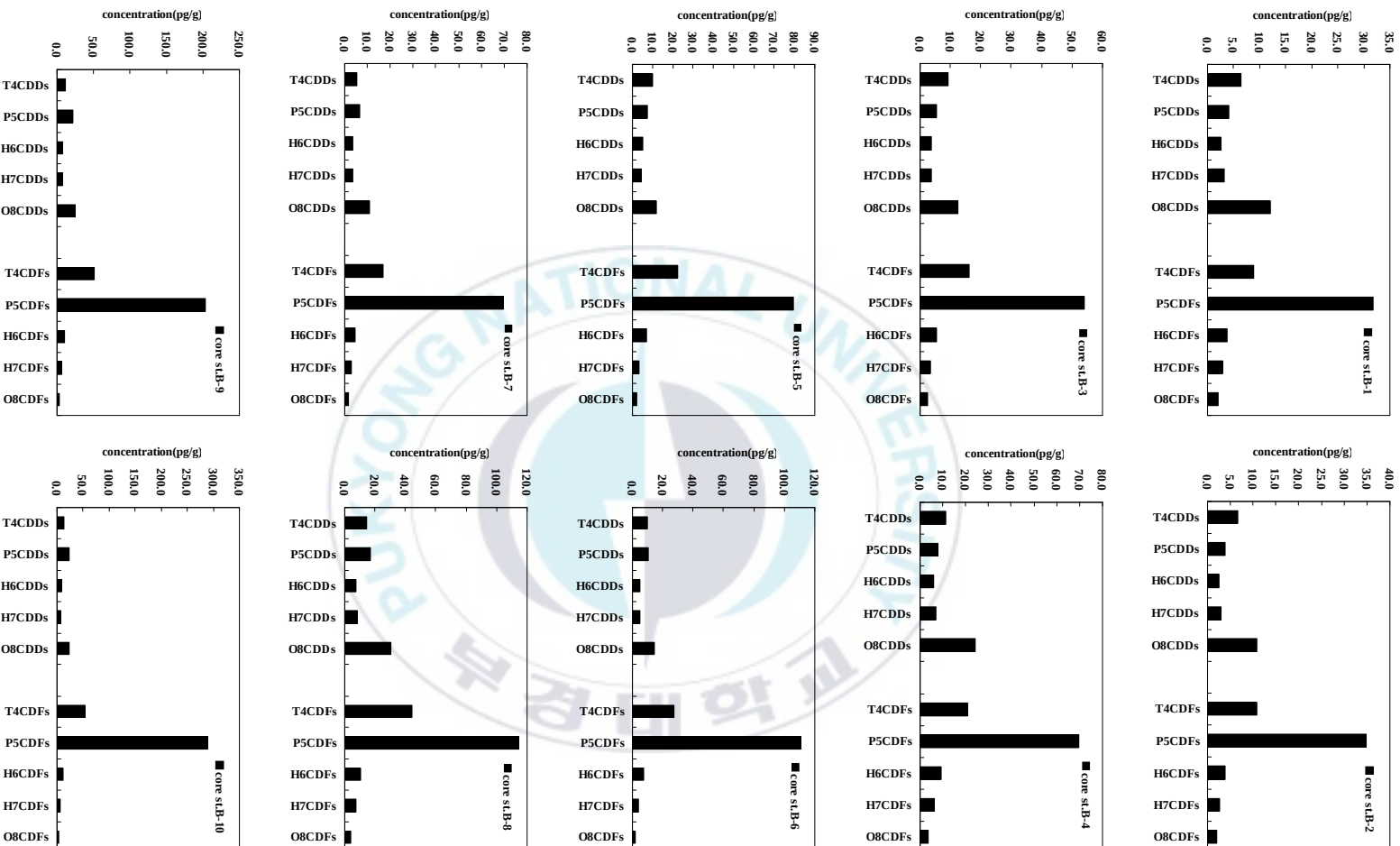


Fig. 25. Concentration of homologues of PCDD/DFs for each sediment core from st. B.

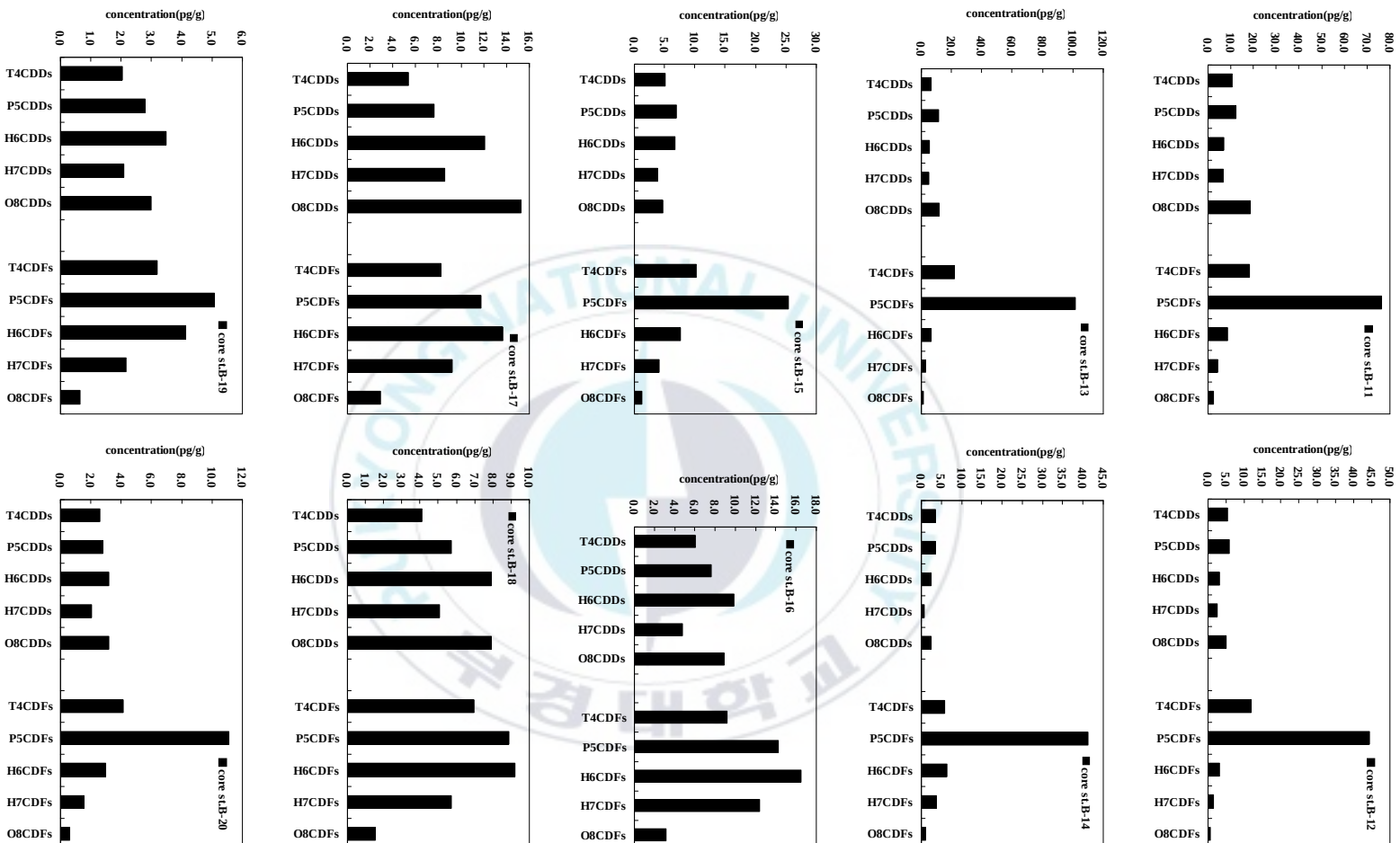


Fig. 25. Continued.



Fig. 25. Continued.



Fig. 25. Continued.

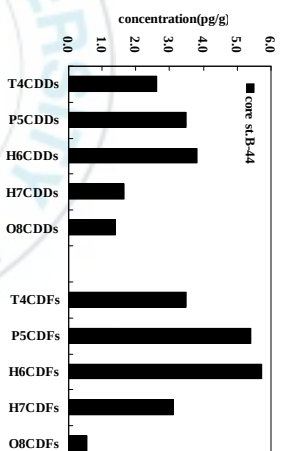
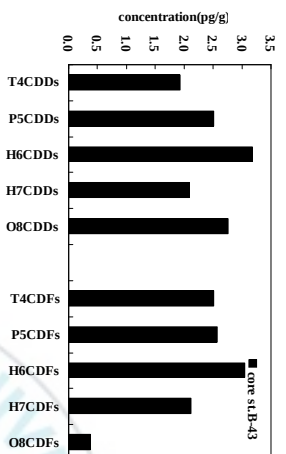
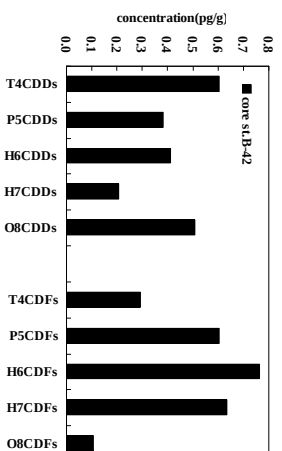
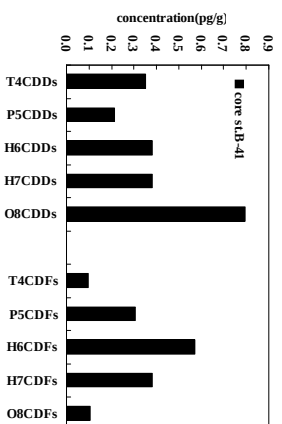


Fig. 25. Continued.



St. B에서 채취한 주상퇴적물 전체의 DLPCBs congener profile을 Fig 26에 나타내었다. 2,3',4,4',5-P5CB 이성체의 전체 농도에 대하여 27.6-98.6%범위로 기여율이 가장 높았다. 표층에서 10 cm에 이르는 퇴적층에서는 3,3',4,4',5-P5CB에 의한 기여율이 높았으나, 이후 모든 퇴적층의 농도는 2,3',4,4',5-P5CB의 지배를 받았다. St. B에서의 주상퇴적물을 각 2 cm씩 절단한 퇴적층의 독성등가농도를 Fig 27에 나타냈다.

DLPCBs의 농도 분포는 앞서 언급한 st. B 정점의 PCDD/DFs의 경향과는 큰 차이를 나타냈다. 하층부에서 퇴적연대가 1980년대로 추정되는 30-32 cm까지 낮은 농도로 검출되었으나, 이후 농도 증가와 감소를 기록한 후 퇴적연대가 1999년인 6-8 cm에서 최고 농도를 보인 후, 표층까지 농도는 감소하는 경향을 나타내었다.

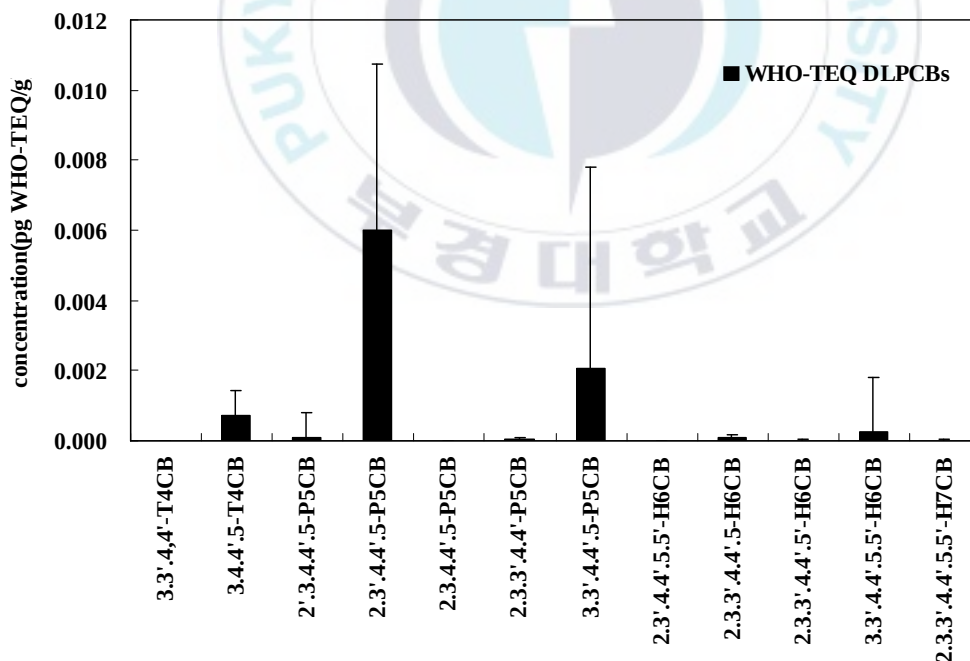
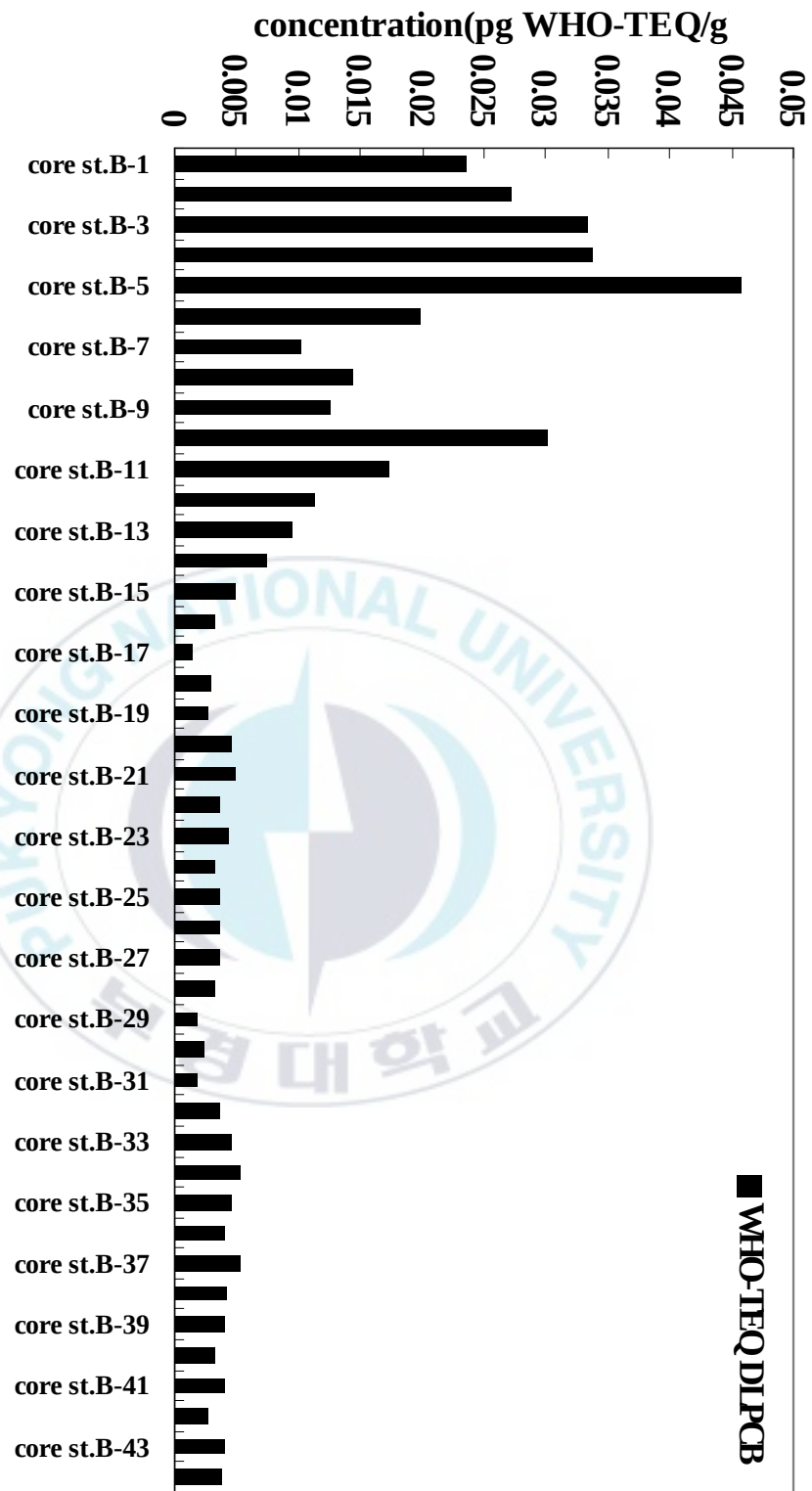


Fig. 26. Mean concentration and standard deviation of WHO-TEQ DLPCBs in sediments cores from st. B.

Fig. 27. Concentration of WHO-TEQ DLPcBs in sediment cores from st. B



DLPCBs의 구성비를 비교하였다. PCDDs와 PCDFs의 구성비는 각각 9.6-89.0%, 10.2-87.8%의 범위를 가지고, 각각 평균 49.9%, 48.9%의 구성비를 나타내었다. 이에 비해 DLPCBs는 0.0-6.8%로 평균 1.1%를 차지하였다. 몇몇 퇴적층을 제외하면 대부분의 퇴적층에서 PCDDs와 PCDFs가 비슷한 비율을 차지하였다. 이는 Fig 28 에 나타내었다.



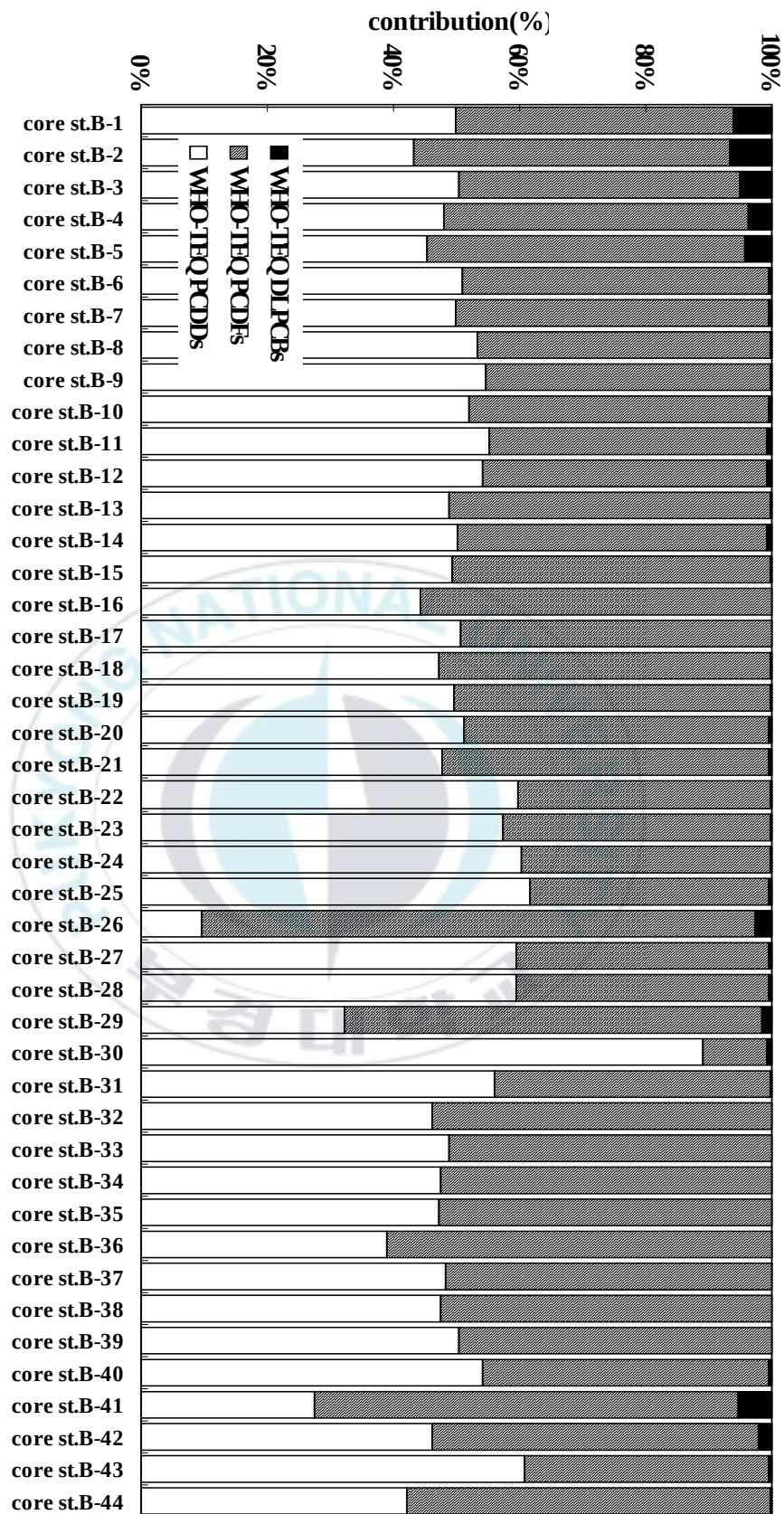


Fig. 28. Contribution ratio of WHO-TEQ concentration of PCDD/DFs and DLPCBs in sediment cores from st. B.

측정된 ^{210}Po 를 이용하여 앞서 밝힌 바와 같이 ^{210}Pb 와 평형을 이룬 상태로 가정하여 아래의 식을 이용하여 영일만 내에서 채취한 주상 퇴적물의 퇴적속도 $S(\text{cm/yr})$ 을 산출하였다.

$$s = \frac{\lambda Z}{\ln(A_0/A)}$$

λ 는 ^{210}Pb 의 붕괴상수 $0.0312/\text{yr}$ 이고 Z 는 퇴적물의 깊이(cm), A_0 은 퇴적물 상부층에서 과잉 ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$)의 농도(dpm/g), A 는 깊이 Z 에서의 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 의 농도(dpm/g)이다(Yang et al., 1994; Yang et al., 1995).

위의 식을 통해 산출한 st. A와 st. B 정점의 주상 퇴적물에 대한 퇴적속도를 Table 7 과 Table 8에 각각 나타내었다.

또한 주상 퇴적물의 퇴적 연대를 파악하기 위하여 아래의 식을 이용하여 연간 퇴적율(ω)을 산출하였다.

$$\omega(\text{g/cm}^2/\text{yr}) = S(\text{cm/yr}) \times (1 - \Phi) \rho_s$$

S 는 퇴적속도, Φ 는 퇴적물의 공극률이고, ρ_s 는 고체 입자 물질의 평균밀도(g/cm^3)이다. 본 연구에서는 퇴적물의 공극률과 평균밀도를 산출하기 위한 함수율 등의 자료의 부재로 인해 진해만 연구에서 가정한 평균 공극률 0.8 과 평균밀도 2.5 g/cm^3 을 이용하였다. 아래 식에 나타난 각 주상퇴적물의 평균 퇴적속도 S 는 st. A에서 1.58 cm/yr , st. B에서는 1.48 cm/yr 이었다. 이를 통해 산출한 st. A와 st. B 정점의 주상 퇴적물에 대한 연간 퇴적율은 st. A에서 $0.79 \text{ g/cm}^2/\text{yr}$, st. B에서 $0.74 \text{ g/cm}^2/\text{yr}$ 로 산출되었다(Yang et al., 1994; Yang et al., 1995).

위의 방법으로 st. A와 st. B의 주상 퇴적물 각 층의 퇴적 연대와 같은 층에서 검출된 PCDD/DFs와 DLPCBs의 농도를 함께 나타내었다. 주상 퇴적물 각 층의 PCDD/DFs의 총 농도와 WHO-TEQ농도의 변화를 st. A는 Fig. 29에, st. B는 Fig. 30.에 나타내었고, DLPCBs도 연대에 따른 변화를 st. A와 st. B를 각각 Fig. 31 과 Fig. 32에 나타내었다.

Table 7. Results of chronological analysis of sediment cores from st. A

Point	depth (cm)	²¹⁰ Pb concentration (dpm/g)	sedimentation velocity (cm/yr)	period (yr)
st. A-1	0-2	8.46	.	2005
st. A-2	2-4	8.01	1.14	2003
st. A-3	4-6	7.89	1.80	2002
st. A-4	6-8	7.65	1.87	2001
st. A-5	8-10	7.64	2.46	2000
st. A-6	10-12	7.12	1.81	1999
st. A-7	12-14	8.10	8.55	1999
st. A-8	14-16	5.62	1.07	1997
st. A-9	16-18	5.38	1.10	1995
st. A-10	18-20	6.34	1.95	1994
st. A-11	20-22	7.10	3.57	1994
st. A-12	22-24	5.16	1.39	1992
st. A-13	24-26	6.39	2.66	1991
st. A-14	26-28	4.34	1.21	1990
st. A-15	28-30	3.88	1.12	1988
st. A-16	30-32	3.34	1.01	1986
st. A-17	32-34	4.29	1.47	1985
st. A-18	34-36	3.26	1.11	1983
st. A-19	36-38	3.18	1.15	1981
st. A-20	38-40	3.08	1.17	1979
st. A-21	40-42	2.53	1.03	1977
st. A-22	42-44	2.29	1.00	1975
st. A-23	44-46	2.39	1.09	1974
st. A-24	46-48	2.30	1.10	1972
st. A-25	48-50	2.57	1.26	1970
st. A-26	50-52	2.31	1.20	1969
st. A-27	52-54	2.15	1.19	1967
st. A-28	54-56	1.62	1.02	1965
st. A-29	56-58	1.70	1.09	1963
st. A-30	58-60	1.97	1.24	1961
st. A-31	60-62	1.92	1.26	1960
st. A-32	62-64	2.19	1.43	1959
st. A-33	64-66	1.46	1.14	1957
st. A-34	66-68	1.50	1.19	1955
st. A-35	68-70	1.70	1.32	1954
st. A-36	70-72	1.57	1.30	1952
st. A-37	72-74	1.59	1.34	1951
st. A-38	74-76	1.53	1.35	1949
st. A-39	76-78	1.40	1.32	1948
st. A-40	78-80	1.03	1.16	1946

Table 8. Results of chronological analysis of sediment cores from st. B.

Point	depth (cm)	²¹⁰ Pb concentration (dpm/g)	sedimentation velocity (cm/yr)	period (yr)
st. B-1	0-2	4.00	.	2005
st. B-2	2-4	3.37	1.23	2003
st. B-3	4-6	3.31	0.66	2000
st. B-4	6-8	3.76	3.06	2000
st. B-5	8-10	3.47	1.76	1999
st. B-6	10-12	3.05	1.15	1997
st. B-7	12-14	3.42	2.40	1996
st. B-8	14-16	3.50	3.25	1995
st. B-9	16-18	2.52	1.08	1993
st. B-10	18-20	3.52	4.42	1993
st. B-11	20-22	3.05	2.30	1992
st. B-12	22-24	2.44	1.38	1991
st. B-13	24-26	1.95	1.04	1989
st. B-14	26-28	2.55	1.80	1988
st. B-15	28-30	1.28	0.76	1985
st. B-16	30-32	1.17	0.76	1982
st. B-17	32-34	1.28	0.88	1980
st. B-18	34-36	1.11	0.83	1978
st. B-19	36-38	2.08	1.71	1977
st. B-20	38-40	1.47	1.19	1975
st. B-21	40-42	1.30	1.11	1973
st. B-22	42-44	0.96	0.92	1971
st. B-23	44-46	1.16	1.11	1969
st. B-24	46-48	1.12	1.13	1967
st. B-25	48-50	0.98	1.07	1965
st. B-26	50-52	0.69	0.89	1963
st. B-27	52-54	0.58	0.84	1961
st. B-28	54-56	0.61	0.90	1959
st. B-29	56-58	0.76	1.05	1957
st. B-30	58-60	1.02	1.33	1955
st. B-31	60-62	0.44	0.85	1953
st. B-32	62-64	0.87	1.27	1951
st. B-33	64-66	1.18	1.63	1950
st. B-34	66-68	1.10	1.59	1949
st. B-35	68-70	1.23	1.80	1948
st. B-36	70-72	1.18	1.79	1947
st. B-37	72-74	1.15	1.80	1945
st. B-38	74-76	1.09	1.78	1944
st. B-39	76-78	1.28	2.08	1943
st. B-40	78-80	0.72	1.42	1942
st. B-41	80-82	0.60	1.31	1940
st. B-42	82-84	0.52	1.26	1939
st. B-43	84-86	0.61	1.40	1937
st. B-44	86-88	0.78	1.64	1936

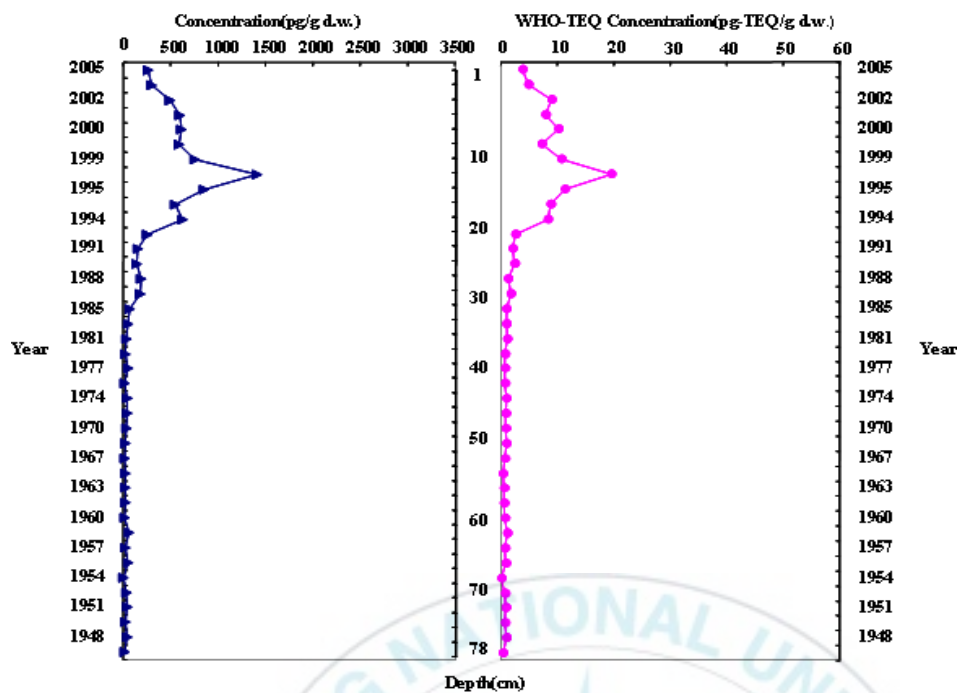


Fig. 29. Comparison between sedimentation periods and concentration of WHO-TEQ and total PCDD/DFs in sediment cores from st. A.

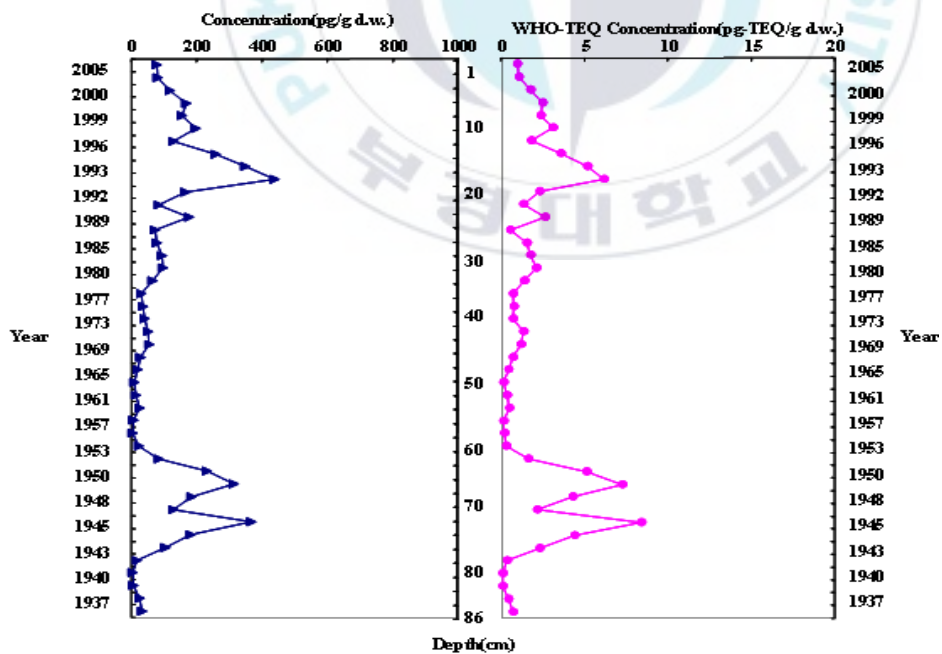


Fig. 30. Comparison between sedimentation periods and concentration of WHO-TEQ and total PCDD/DFs in sediment cores from st. B.

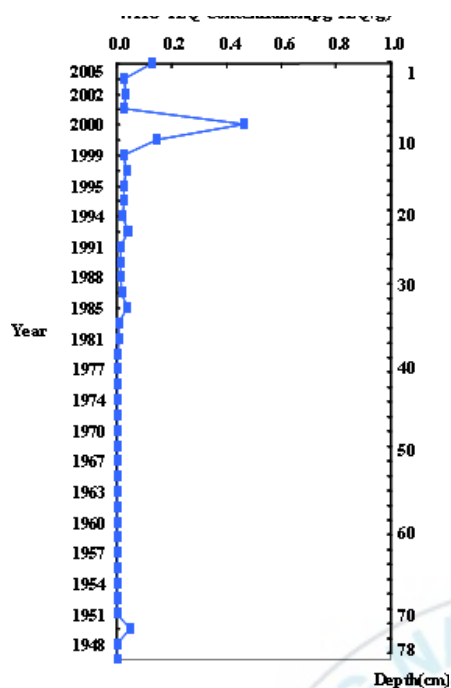


Fig. 31. Comparison between sedimentation periods and concentration of WHO-TEQ DLPCBs in sediment cores from st. A.

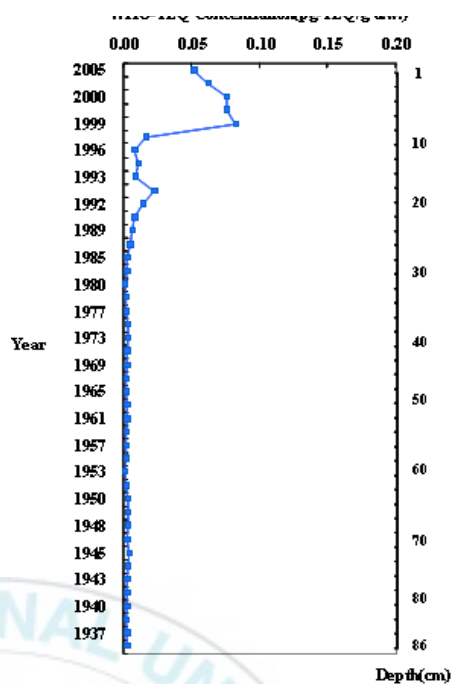


Fig. 32. Comparison between sedimentation periods and concentration of WHO-TEQ DLPCBs in sediment cores from st. B.

3.4.1 정점 *st. A*의 주상퇴적물

Station A에서 채취한 주상퇴적물의 각 층에서 두 시기를 선택하여 그 사이의 농도 특성을 비교하였다. 비교 시기의 선정은 대상 지역의 농도가 안정적으로 변화하고 농도가 증가하는 시기의 직전 시점을 안정기(period of stabilization)로 하였고, 검출 농도가 가장 높고 과거와 비교하여 그 변화가 크게 나타난 변화기(period of change)로 구분하였다. 각 시기의 대표성을 부여하기 위하여 각 시기의 연속된 세 개의 층을 선택하여 그 평균값을 취하여 비교하였다.

Station A의 변화기는 표층으로부터 12-18 cm 깊이의 층으로 퇴적연대는 1993-1995년으로 추정되는 시기를 선택하였고, 안정기는 30-36 cm 깊이에 1981-1985년에 퇴적층을 선정하였다.

Figure 33 는 독성등가계수가 적용되는 17종의 PCDD/DFs 이성체를 통한 비교 결과를 보여준다. 변화기의 경우 1,2,3,7,8-P5CDD와 2,3,4,7,8-P5CDF가 뚜렷한 지배적 이성체로 나타나지만, 안정기의 경우는 변화기와 달리 1,2,3,7,8-P5CDD에 의한 기여율만이 높게 나타나는 경향을 보였다.

각 시기의 Homologue profile의 차이를 Fig. 34에 나타내었다. 변화기는 T4CDFs와 P5CDFs의 두 동족체에 의한 패턴이 뚜렷하며 그 외의 동족체의 농도는 훨씬 낮은 수준 이었다. 안정기의 경우 OCDDs가 타 동족체에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타내며, 전체적으로 타 동족체의 발생도 뚜렷하게 관찰되었다. PCDDs의 경우 저염화 PCDDs에서 고염화 PCDDs로 농도가 증가하는 경향을 PCDFs는 저염화 PCDFs에서 고염화 PCDFs로 갈수록 농도가 감소하는 경향을 나타냈다.

DLPCBs의 12종의 이성체를 비교한 결과는 Fig. 35 에 나타내었다. 변화기는 2,3',4,4',5-P5CB, 2,3,3',4,4',5-H6CB, 2,3,4,4',5-P5CB, 2,3,3',4,4'-P5CB 그리고 2,3,3',4,4',5'-H6CB 순으로 전체 농도에 기여하였다. 안정기는 3,3',4,4',5'-P5CB의 이성체가 높은 농도로 검출되었다.

각 시기의 PCDDs, PCDFs, DLPCBs의 구성비를 비교하였다. 과거 안정기에서 변화기로의 변화는 PCDDs의 경우 78.6%에서 39.3%로, PCDFs는 19.9%에서 60.4%로, 그리고 DLPCBs는 1.5%에서 0.3%로 PCDDs와 PCDFs의 구성비의 변화가 크게 나타났으며, 주상 퇴적물 중 농도가 가장 높게 나타난 변화기는 주로 PCDFs에 의해 농도가 지배를 받는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 36 에서 나타내었다.

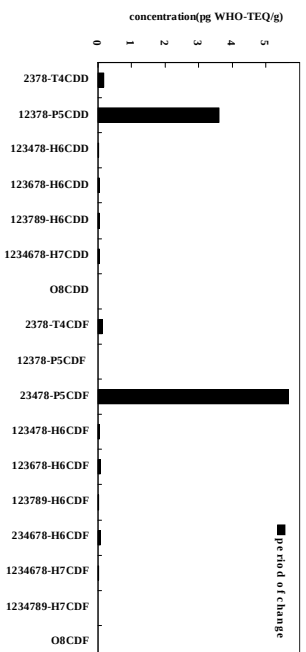


Fig. 33. Comparison of WHO-TEQ profiles of PCDD/DFs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. A.

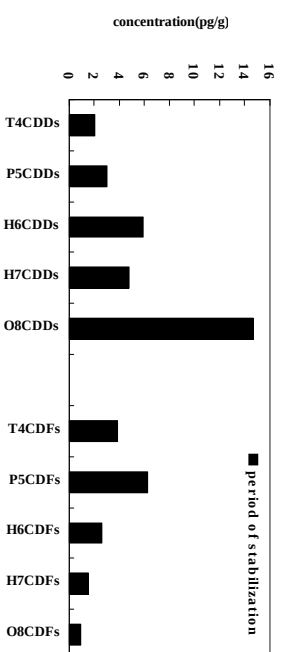
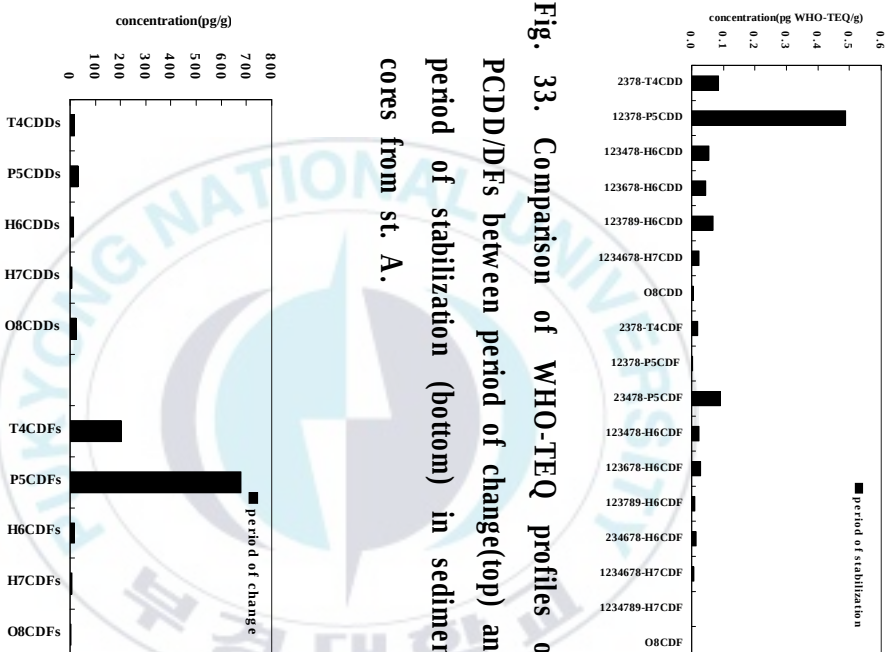


Fig. 34. Comparison of homologues profiles of PCDD/DFs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. A.

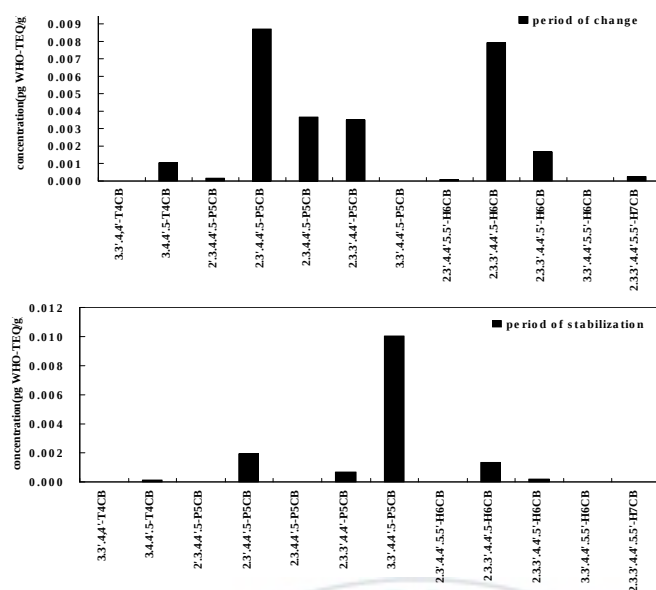


Fig. 35. Comparison of WHO-TEQ profiles of DLPCBs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. A.

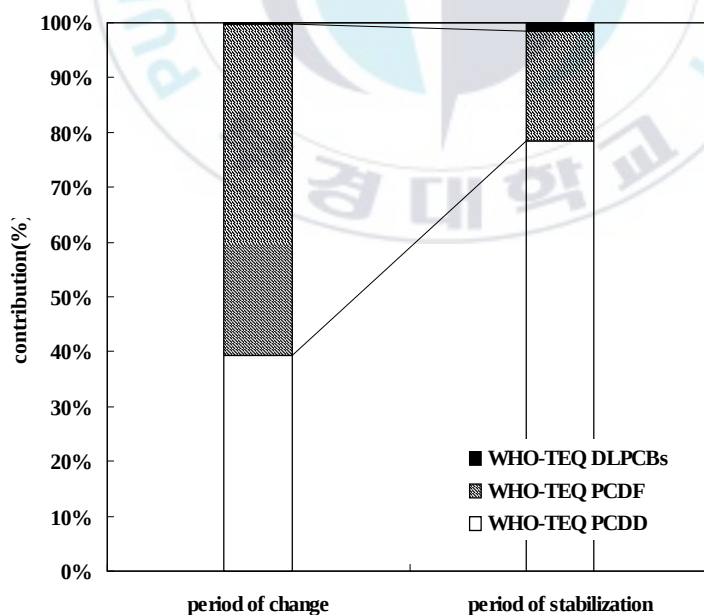


Fig. 36. Comparison of contribution ratio of WHO-TEQ PCDD/DFs and DLPCBs between period of change and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. A.

앞의 3.4.1에 언급한 방법으로 st. B의 주상퇴적물에서 비교 대상 시기를 선택하였다.

Station B에서의 변화기 시기는 표층에서 14-20 cm깊이에 있는 층으로 그 퇴적연대는 1992-1993년으로 추정되었고, 안정기는 46-52 cm깊이에 위치한 1961-1965년에 퇴적된 층을 선정하였다.

독성등가농도를 가지는 17종의 PCDD/DFs 이성체를 비교한 결과를 Fig. 37에 나타내었다. 변화기는 앞선 st. A와 유사하게 지배적 이성체는 1,2,3,7,8-P5CDD와 2,3,4,7,8-P5CDF로 조사되었다. 안정기의 경우 1,2,3,7,8-P5CDD 이성체가 농도에 대한 기여율이 가장 높았으며, PCDFs 중 1,2,3,4,7,8-H6CDF와 1,2,3,6,7,8-H6CDF 그리고 2,3,4,7,8-P5CDF가 이외의 이성체들에 비해 그 기여율이 높은 것으로 나타났다.

변화기와 안정기의 homologue profile은 st. A와 비교하였을 때 상당히 유사한 형태를 나타내었다. 변화기는 P5CDFs가 가장 높은 농도를 나타내고, 이어 T4CDFs에 의한 기여율이 높았다. 이외의 동족체는 그 비율이 낮게 나타났다. 안정기는 H7CDDs 동족체를 제외하고 저염화 PCDDs 동족체에서 고염화 PCDDs 동족체로 농도 증가 경향을 보이고, T4CDFs 동족체를 제외한 저염화 PCDFs에서 고염화 PCDFs로 갈수록 농도가 감소하는 뚜렷한 경향을 나타내고 있는 것을 Fig. 38에서 알 수 있다.

12종의 이성체를 비교한 DLPCBs의 경우는 두 시기가 유사한 형태를 나타내었다. 변화기와 안정기 모두 2,3',4,4',5-P5CB, 2,3,3',4,4',5-H6CB 그리고 2,3,4,4',5-P5CB순으로 기여율이 높은 것으로 나타났다.

Figure. 40은 두 시기의 PCDDs, PCDFs, DLPCBs의 구성비를 보여준다. PCDDs의 변화는 안정기에서 변화기로 55.4%에서 53.5%로 큰 변화가 없었고, PCDFs의 경우 43.8%에서 45.8%, 그리고 DLPCBs는 0.7%로 변화가 없었다. st. B에서의 구성비는 안정기와 변화기에서 큰 차이를 확인할 수 없었으며, PCDDs의 비율이 약간 높은 것으로 나타났고, DLPCBs는 PCDD/DFs에 비해 아주 낮은 비중을 차지하고 있었다.

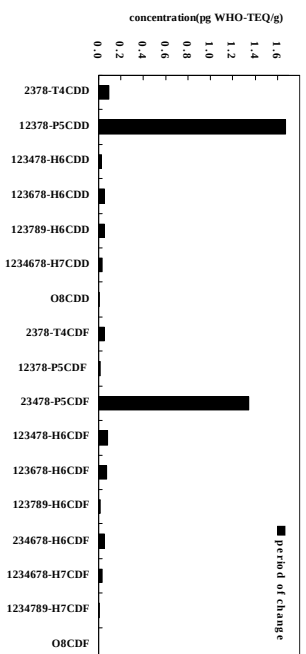


Fig. 37. Comparison of WHO-TEQ profiles of PCDD/DFs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. B.

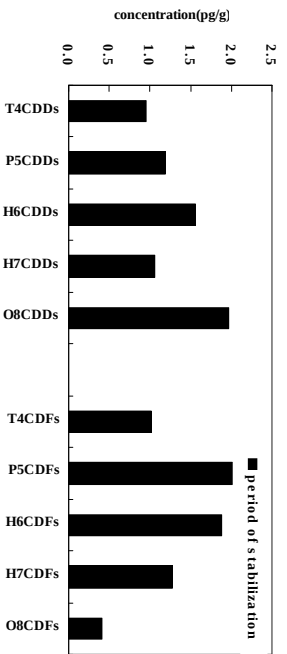
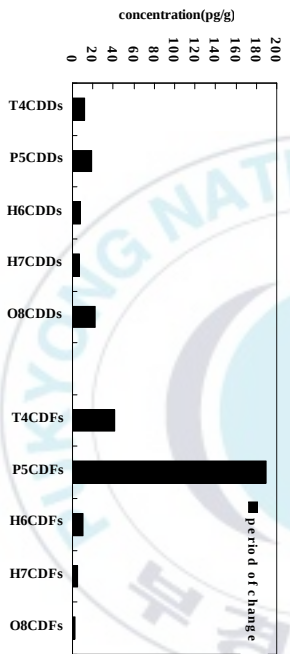
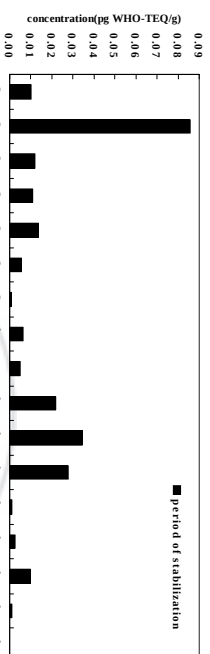


Fig. 38. Comparison of homologues profiles of PCDD/DFs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. B.

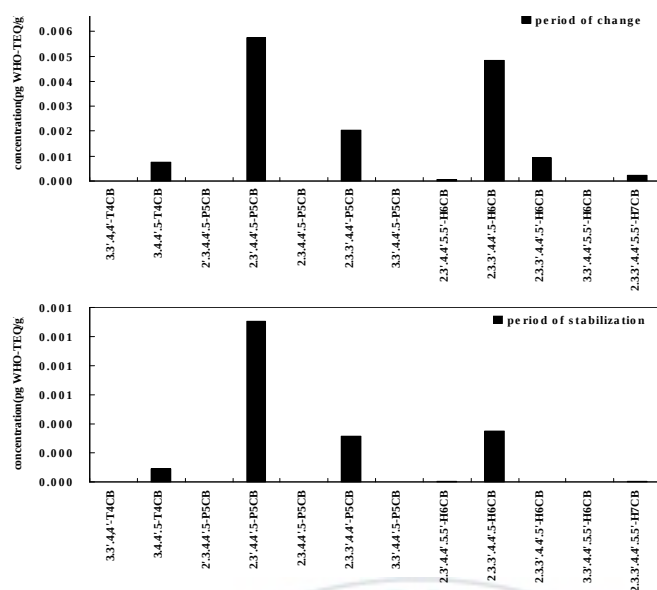


Fig. 39. Comparison of WHO-TEQ profiles of DLPCBs between period of change(top) and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. B.

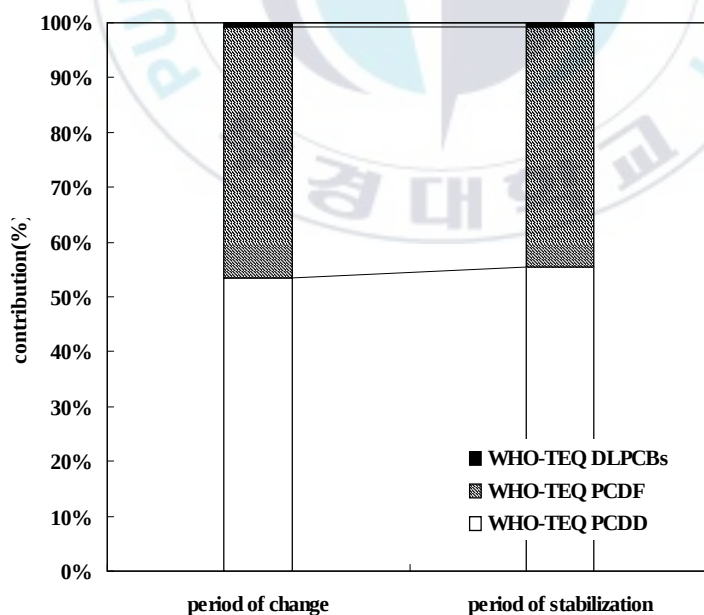


Fig. 40. Comparison of contribution ratio of WHO-TEQ PCDD/DFs and DLPCBs between period of change and period of stabilization (bottom) in sediment cores from st. B.

5. 결론 및 제언

본 연구는 영일만 내의 다이옥신류 등의 미량 유해오염물질의 오염에 대한 역사적 기원을 규명하기 위하여 영일만의 주상퇴적물을 채취하여 연대적 오염도를 파악하였으며, 또한, 주상 퇴적지점의 해양퇴적물과 영일만 퇴적의 현황을 비교평가하기 위하여 주요 퇴적지점의 해양퇴적물과 두 지점의 주상퇴적물을 채취하여 만 내의 수직적, 수평적 다이옥신류 의 농도, 프로파일 분포 특성을 파악하고 다이옥신류 등 미량 유기 화합물의 현황과 역사적 과정을 비교 평가하였다.

- 영일만 내에서 채취된 해양 퇴적물의 총 농도와 독성등가농도(WHO-TEQ)은 각각 7.62-603.17 pg/g d.w., 0.11-7.69 pg-TEQ/g d.w.로 나타났으며, 대기 침적, 육상 수계유입을 비롯한 주변 발생원 및 비점의 영향에 의한 해양퇴적물로서의 잔존을 나타낸 결과로서 평가 되었다.

- 주상 퇴적물의 연대기 분석에 따른 오염 정도의 변화를 통해 오염원의 변화를 추정 한 결과 st. A지점은 총 농도와 독성등가농도가 각각 0.38-1407.62 pg/g, 0.0001-19.47 pg-TEQ/g이었고, st. B지점의 경우 각각 2.83-436.41 pg/g, 0.04-7.61 pg-TEQ/g이었다. 두 지점의 주상 퇴적물 모두 1990년대를 기점으로 다이옥신류의 오염정도가 감소하는 것으로 나타났다.

- 주상 퇴적물의 프로파일을 비교하면 1990년대 이후 다이옥신류의 해양퇴적에 의한 침적농도의 감소는 대기 배출원에 의한 농도저하를 통한 대기로 부터의 해양침적 유입의 감소를 비롯하여 육상수계 등으로 부터의 해양 유입의 감소를 나타낸 경향으로 평가되었다.

- 특히, 주상퇴적물의 역사적 농도 변화의 경향으로부터 알 수 있는 것은 영일만 내 오염원으로서의 주변 산업공정을 통한 발생원 기여의 감소를 나타내고 있으며, 이는 발생원에 대한 관리의 결과 중의 하나로 평가 되었다.

· 영일만 지역의 다이옥신류에 대한 오염 정도는 1990년 초를 기점으로 저감화 되어 해양에서의 농도 수준은 감소하고 있는 것으로 밝혀졌으며, 현재의 수준은 국내외 지역과 비교했을 때 높은 수준은 아닌 것으로 평가 되었다.

· 하지만, 해양저질의 역사적 변화의 경향을 보면 발생원 등으로 부터의 영향을 최종적으로 수용하는 것은 해양의 저질에의 축적을 나타내고 있으므로 향후 지역 내 해양 환경의 적정관리를 위해 정확한 오염원 경로의 규명을 위하여 경로별 및 매체별에 대한 지속적, 장기적이며 정기적인 경로별 매체별의 모니터링이 수반 될 필요성이 있는 것으로 평가되었다.

· 또한, 본 연구를 통하여 향후 영일만 해양 환경 중으로의 유해오염물질 유입에 대한 환경관리체계 구축의 부하평가의 기초 정보자료로서 활용성을 가질 수 있을 것으로 판단되며, 미량 유기오염물질에 의한 해양 유입부하의 저감화를 위하여 자료의 축적이 더욱 필요한 것으로 평가되었다.

5. 참고문헌

최만식, 2000. Polonium의 은판 도금법, 한국기초과학지원연구원

Burgess R.M., Mckinney, R.A., Brown, W.A., Quinn, J.G., 1996. Isolation of marine sediment colloids and associated polychlorinated biphenyls: an evaluation of ultrafiltration and reverse-Phase chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1923-1932.

Fattore, E., E. Benfenati, 1997. Pattern and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in sediments from the Venice Lagoon, Italy. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1777-1784.

Fiedler, H. 1996. Sources of PCDD/PCDF and Impact on the Environment. *Chemosphere*, v.32, No.1, pp.55-64.

Gullett, B.K. Gullett, P.M. Lemieux, C.C. Lutes, C.K. Winterrowd and D.L. Winters, 2001, Emissions of PCDD/F from uncontrolled, domestic waste burning, *Chemosphere* 43, 721 - 725.

Harrad, S. and K.C. Jones, 1992. A source inventory and budget for chlorinated dioxins and furans in the United Kingdom environment. *Environ. Sci. Technol.*, 126,89-107.

Iino, F., K. Tsuchiya, T. Imagawa and K.B. Gullett, 2001, An Isomer Prediction Model for PCNs, PCDD/Fs, and PCBs from Municipal Waste Incinerators *Environ. Sci. Technol.* 35, 3175 - 3181.

Koide, M., A. Soutar and E. D. Goldberg. 1972. Marine geochronology with ^{210}Pb . *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 14,442~446

Lemieux, P.L. Lemieux, C.C. Lutes, J.A. Abbott and K.M. Aldous, 2000, Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from the open burning of household waste in barrels, *Environmental Science & Technology* 34, pp. 377 - 384.

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. Brambilla, P.M. Gerthoux, Jr.D.G. Patterson, and L.L. Needham 1996: Change in sex ration 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, Pukyong National University
- OK G., H.B. Moon, S.H.Ji and Y.H.Han, 1999. Concentration levels and behavior characteristics of PCDDs/DFs in atmosphere. *Organohalogen Compound.*, 43,209-212.
- Olie, K., P.L Vermeulen and O. Hutzinger, 1977. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas some municipal incinerators in the Netherland. *Chemosphere*, 8, 455-459.
- Rappe, C., L.O Kjeller, Kulp, S.E. De Wit, I. Hasselsteu, and O.Palm, 1991. Levels, profils and patterns of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. *Chemosphere*, 23, 1629-1636.
- 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.*, 35, 3601-360
- Saito, R.T. I.I.L. Cunha, 1997. : Analysis of ²¹⁰Po in marine samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.220, No.1, 117-119.
- 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, 315-324.

Skwarzec, B. J. Ulatowski, D.I. Struminska and J. Falandysz, 2003. Polonium 210Po in the phytobenthos from Puck Bay. J. Environ. Monit, 5, 308-311

TANNER, P.A., S.M. PAN, S.Y.MAO, and K.N. YU, 2000. γ -Ray Spectrometric and α -Counting Method Comparison for the Determination of Pb-210 in Estuarine Sediments. Soc. for Applied Spectroscopy, 54, 1443-1446

US EPA, 1985:Health assesment document for polychlorinated dibenzo-p-dioxin, EPA 600/8-84/014F.

Webster, T. and P. Connet, 1998. Dioxin emission inventories and trends: The importance of large point source. Chemosphere, 37, 2105-2118.

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.

Yang, Han-Soeb. S.S. Kim, G.B. Kim, 1995. Pollution of Heavy Metals and Sedimentation Rates in Sediment Cores from the Chinhae Bay, Korea. J. of the Korean Environmental Sciences Society, 5, 489-500.

Yang, Han-Soeb. S.S. Kim, Pollution of Heavy Metals and Sedimentation Rates in Sediments of Suyeong Bay, Pusan. Bull. Korean Fish. Soc. 27(5), 643-658.

감사의 글

대학을 졸업하고 20년이 훌쩍 지나고, 40대 말에 대학원 진학을 저질러 놓고 과연 직장생활을 하면서 졸업을 할 수 있을까 여러 번 회의도 가졌지만, 이렇게 많은 분들의 도움을 받아 논문이라는 마지막 관문을 지나 감사의 글을 쓰게 되니 감회가 새롭게 느껴집니다.

우선 제가 이렇게 대학원의 기회를 가질 수 있도록 기회를 주신 이석모 교수님과 문창호 교수님께 감사 말씀을 전합니다. 그리고 제논문 지도 및 작성 그리고 마무리까지 세심한 신경을 써주신 옥곤 교수님께 깊은 감사의 마음을 전합니다. 또한 실질적인 논문 작성에 중추적인 역할을 해주시고 Data 분석과 정리를 맞추어주신 다이옥신 분석실의 정봉길 님께 다시 한 번 이 자리를 빌어 감사의 마음을 전합니다.

김석모 교수님 주관 하에 실시한 대학원생의 학위 논문 발표회에 참석하면서 대학원 생활의 즐거움도 잠시 느낄 수 있었으며, 직장생활을 하면서 부족했던 학문에 대한 욕구도 다시 한 번 되새길 수 있었던 좋은 기회가 아니었나 생각합니다.

직장생활을 핑계로 학과 수업에 충실하지 못한 제가 이렇게 졸업하게 도와주신 김영섭 교수님, 김동영 교수님 등 지구환경공학을 담당하시는 많은 교수님께 다시 한 번 감사의 말씀을 전합니다.

마지막으로 직장업무 때문에 힘들어 할 때 지진 저를 위로하고 무언의 격려와 위로를 아끼지 않은, 또한 본인도 직장생활을 하면서도 한 번도 학과 수업에 빠지지 않고 이번학기에 대원을 같이 마치게 된 사랑하는 아내에게도 이 논문을 마무리하면서 감사의 마음을 전합니다.

항상 엄마, 아빠의 따뜻한 사랑과 도움을 받지 못하고 자란 장남 준혁이와 예술을 지극히 사랑하는 딸 지수에게도 미안하다는 마음과 항상 아빠 엄마를 믿고 본인 스스로 자기 일을 잘 해준 것에 대하여 고마움과 사랑 한다는 마음을 전합니다.

이 자리까지 올 수 있도록 도와주고 격려해주고 이끌어주신 모든 분들께 다시 한 번 감사의 마음을 전합니다.

