

# 낙동강 하천 및 호소 퇴적물에서의 PAHs, OCPs, Co-PCBs 농도 분포와 발생원 평가 Assessment of Distribution Patterns and Sources for PAHs, OCPs, and Co-PCBs in the Surface Sediments from the Nakdong River Basin, Korea

강희형 · 이인석 · 허인애\* · 신원식\*\* · 황인성 · 김영훈\*\*\*

허진\*\*\*\* · 신현상\*\*\*\*\* · 김준하\*\*\*\*\* · 오정은†

Hee-Hyung Kang · In-Seok Lee · In-Ae Huh\* · Won-Sik Shin\*\* · In-Sung Hwang

Young-Hoon Kim\*\*\* · Jin Hur\*\*\*\* · Hyun-Sang Shin\*\*\*\*\* · Joon-Ha Kim\*\*\*\*\* · Jeong-Eun Oh†

부산대학교 사회환경시스템공학과 · \*국립환경과학원 물환경제어연구과 · \*\*경북대학교 환경공학과

\*\*\*안동대학교 환경공학과 · \*\*\*\*세종대학교 지구환경과학과 · \*\*\*\*\*서울산업대학교 환경공학과

\*\*\*\*\*광주과학기술원 환경공학부

Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University · \*National Institute of Environmental Research

\*\*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

\*\*\*Department of Environmental Engineering, Andong National University · \*\*\*\*Department of Earth, Sejong University

\*\*\*\*\*Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

\*\*\*\*\*School of Environmental Science&Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology

(2009년 11월 30일 접수, 2010년 6월 29일 채택)

**Abstract :** We investigated the levels and distribution patterns of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 12 Coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the surface sediments from the Nakdong river basin, Korea. The levels of 16 PAHs and 12 Co-PCBs in the river sediment samples ranged from not detected (N.D.)~969.3 ng/g-dry, 4.2~7716.5 pg/g-dry (0.0~10.1 pg-TEQ/g-dry), respectively. Also, the levels of 16 PAHs were from 5.8~2987.2 ng/g-dry and 4.3~461.1 pg/g-dry (0.0~0.6 pg-TEQ/g-dry) for 12 Co-PCBs in the lake sediment samples. Only dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT) were detected among target OCPs and the concentration ranged from N.D.~1.5 ng/g-dry in the river sediment samples. These contamination levels were far below the guideline values suggested for environmental quality assessment. Low molecular weight PAHs were dominant in the river sediment samples, while middle and high molecular weight PAHs were dominant among 16 PAHs in the lake sediment samples. PCB-118 and PCB-105 were predominant congeners in the sediment, which were similar to the results obtained from previous studies. With these results, the assessment of potential sources of PAHs and Co-PCBs contamination in the sediments of the Nakdong river basin was performed. The pyrogenic-PAHs originated from combustion of fossil fuel and biomass were related with the PAHs contribution in most of the sediment samples, and Co-PCBs in the sediment samples were related with commercial PCB products.

**Key Words :** PAHs, Co-PCBs, OCPs, Sediment

**요약 :** 본 연구에서는 낙동강 수계 내 하천 및 호소의 퇴적물을 대상으로 16종의 다환방향족탄화수소(PAHs), 다염화바이페닐(PCBs), 유기염소계 농약(OCPs)류를 분석하였다. 하천 퇴적물에 존재하는 16종의 PAHs와 12종의 Co-PCBs 농도 수준은 각각 N.D.~969.3 ng/g-dry, 4.2~7716.5 pg/g-dry(0.0~10.1 pg-TEQ/g-dry)이었다. 호소 퇴적물에 존재하는 16종의 PAHs류는 5.8~2987.2 ng/g-dry, 12종의 Co-PCBs는 4.3~461.1 pg/g-dry(0.0~0.6 pg-TEQ/g-dry), OCPs의 농도 수준은 N.D.~1.5 ng/g-dry이었으며, OCPs 중 DDT류만 검출되었다. 이는 환경질 평가를 위한 가이드 라인보다 훨씬 낮은 수준이었다. 낙동강 수계 내 하천 퇴적물에 존재하는 16종의 PAHs 중 저분자 PAHs의 비율이 높은 반면, 호소에서는 중·고분자 PAHs의 비율이 높았다. 그리고 PCBs는 모든 퇴적물 시료에서 PCB-118과 PCB-105의 비율이 가장 높게 나타났으며, 이는 이전의 연구와도 일치하는 결과이다. 검출된 PAHs와 Co-PCBs의 배출원 추정 결과, PAHs의 경우 일부 지점들을 제외한 대부분의 지점들이 석탄 및 바이오매스의 연소와 관련 있었으며, Co-PCBs의 경우 상업적인 PCBs와 관련이 있음을 알 수 있었다.

**주제어 :** 다환방향족탄화수소, 코플라나 다염화바이페닐, 유기염소계 농약, 퇴적물

## 1. 서론

현대 산업이 발달함에 따라 많은 종류의 유기화합물질이 의도적 제조나 비의도적 합성에 의해 발생하며, 이 물질들은 환경 중에 배출되어 인간에게 직·간접적으로 영향을 미치고 있다. 환경 중에서 매우 안정하고 식물과 동물의 지방

에 축적되며 인간에게 급·만성, 유전 독성 및 발암성을 가지는 오염 물질 중 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 다염화바이페닐(polychlorinated biphenyls, PCBs), 유기염소계 농약(organochlorine pesticides, OCPs) 등이 대표적인 독성오염물질이다. 이들 물질은 신경계, 면역계, 내분비계 등에 미치는 영향이 크다고 알려져 있

† Corresponding author E-mail: jeoh@pusan.ac.kr Tel: 051-510-3513 Fax: 051-514-9574

으며, 내분비계장애물질(endocrine disruptor, 환경호르몬) 또는 잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs) 등으로 분류되어 많은 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1,2)</sup> 특히 PAHs 물질들 중 Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Chrysene, Fluorene 등은 기형을 유발하거나 발암성을 가지고 있어 미국 EPA에서 16종을 우선대상물질로 선정하여 관리하고 있다.<sup>3)</sup> PCBs의 경우, 세계 각 국가들은 1970년대부터 생산 및 사용을 금지·규제하였고, 바젤협약, 스톡홀름협약 등에서 PCBs를 POPs로 분류하여 PCBs에 의한 환경오염과 관리문제를 국제적인 현안으로 다루고 있다. 또한 미국 EPA에서는 이를 발암물질로 분류하였고,<sup>4,5)</sup> 세계보건기구(WHO)는 PCBs 중 물리·화학적으론 독성학적으로 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin)와 유사한 성질을 나타내고 있는 Co-planar PCBs 12종(non-ortho 4종 #77, #81, #126, #169 및 mono-ortho 8종 #105, #114, #118, #123, #156, #157, #167, #189)에 대하여 독성등가계수(TEF : toxic equivalent factor)를 설정하여 다이옥신과 동등하게 취급하고 있다.<sup>6)</sup> 그리고 유기염소계 농약류인 OCPs는 PCBs와 마찬가지로 대부분이 1970년대에 생산 및 판매가 금지되었으며, benzene hexachloride (BHC), DDT, aldrin, dieldrin, endrin 등이 이에 속한다.

이러한 유기화합물질들은 다양한 경로를 통해 환경으로 배출되는데 수계로 유입되는 경우 주로 퇴적물에 축적되며, 퇴적물은 오염 물질의 최종적인 저장소로 인식되고 있다.<sup>7)</sup> 퇴적물은 육지로부터 유입되어 호소, 하천, 해양 등의 수체에 쌓이는 모래, 점토, 유기물질, 광물질 등을 통칭하며, 유수에 의해 이동한 입자들이 하천 및 호소 바닥에 침전되어 누적된 입자이다. 그리고 하천이나 호소의 상태에 따라 수질에 중요한 영향을 미칠 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 특히 우리나라는 집중 강우 시 퇴적물이 하천 하류나 호소 바닥층으로 이동하여 축적되는데, 홍수나 준설 등으로 인해 퇴적물로부터 독성오염물질이 용출될 경우 하천 및 호소의 수질에 심각한 영향을 미치기도 한다.<sup>8)</sup>

현재 우리나라에서 하천 및 호소 퇴적물로부터 인한 수질 오염에 대한 인식이 높아져 퇴적물에 관한 연구가 진행되고 있지만 단위 사업별로 조사를 실시하는 수준에 불과하며, 정부 차원의 오염물 관리가 부재한 실정이다. 최근 정부에서 실시하는 4대강 정비 사업이나 퇴적물 준설 등으로 인해 수질, 특히 퇴적물 오염에 관한 현황 파악이 시급하며, 이에 따른 퇴적물 유해 물질 관리 또한 필요한 상황이다. 현재까지 우리나라에서는 4대강 수계 퇴적물의 다이옥신 오염현황이 파악되었으나,<sup>9)</sup> PAHs나 OCPs와 같은 물질의 경우는 주요 하천에서 전국 규모로 수행된 연구는 없었다. 우리나라 4대강 중 특히 낙동강은 1990년대 페놀 사건과 2000년대 다이옥신 검출 등으로 다른 강에 비해 유해물질 사고가 많이 발생한 곳으로 유해물질로 인한 수질 오염이 우려되는 곳이다. 또한 정부 사업인 4대강 정비나 준설도 낙동강에 집중되어있어 향후 하천관리방안 마련을 위해 낙동강

수질 및 퇴적물에서의 오염현황 파악이 시급한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 낙동강 수계 내 하천 및 호소 퇴적물에서의 PAHs, OCPs, Co-PCBs 잔류 실태를 조사하였으며, 이들의 이성질체 분포를 파악하고 배출원도 함께 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

본 연구에 사용된 모든 시약은 분석대상물질의 분석 시 불순물에 의한 영향을 미치지 않는 것을 확인 후 사용하였다. 수분제거를 위한 무수황산나트륨은 Wako(Japan)의 특급 시약을 사용하였으며, 유기용매(n-Hexane, Dichloromethane, Acetone, Pentane)는 J. T. Baker (USA)의 잔류농약 분석용을 사용하였다. PAHs, OCPs, Co-PCBs 정제용 표준물질과 정량용 내부표준물질, 실린지 첨가용 내부표준물질은 Accustandard (USA), Dr. Ehrenstorfer (Germany), Wellington laboratories (Canada)에서 각각 구입하였다. PCBs 분석을 위해 가스크로마토그래피-고분해능 질량분석기(GC 6890 series II/JMS 800D, Japan)를, PAHs와 OCPs를 분석하기 위해 Agilent(USA)의 가스크로마토그래피-질량선택검출기(GC 6890-5973 MSD)를 각각 사용하였다.

### 2.2. 시료채취

시료채취지점은 현장 상황 및 수질 측정망의 위치를 고

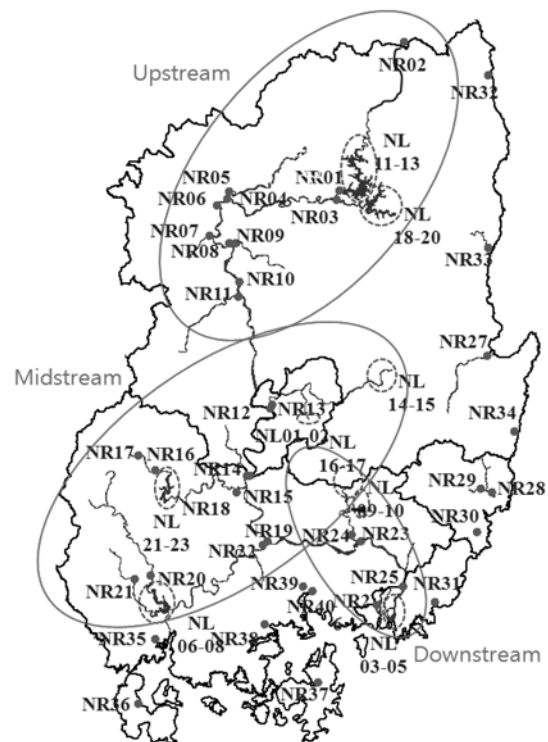


Fig. 1. Sampling locations of the sediment samples in the Nakdong river basin.

려해 선정하였다. 목표기준이 설정된 중권역별 대표지점 및 호소지점과 「퇴적물 측정망 운영 기본계획('07.12)」의 기본 측정망을 바탕으로 최적 측정지점 및 채취장소가 선정되었으며, 2008년 5월에 총 60개의 퇴적물 시료(38개 하천, 22개 호소)를 채취하였다(Fig. 1). 상·중·하류의 분류는 우리나라 수질측정망 운영계획을 참고하였으며, 중권역 대표이자 주요지점인 대구 금호강을 중심으로 그 이전을 상류, 남강까지를 중류, 남강 이후를 하류로 지정하였다. 그랩 샘플러를 이용하여 하천과 호소의 가장자리 표층에서 채취하였고, 경우에 따라 배를 타고 중앙부분에서 채취하였다.

US EPA 시료채취 매뉴얼에 따라 하천 및 호소의 표층 퇴적물을 채취하였다.<sup>10)</sup> 채취한 시료는 아이스박스에 드라이 아이스를 넣어 4°C 암냉소 상태로 운반하였다. 상온에서 일주일 간 풍건한 뒤 시료에 따라 사질 퇴적물(sand)은 2 mm (10 mesh) 체를 통과시켜 준비하였으며, 점토질 퇴적물(clay)은 63 µm (230 mesh) 체를 통과시켜 준비하였다.

### 2.3. 분석방법

풍건한 퇴적물 시료 10 g을 수분 제거를 위해 ASE (Accelerated Solvent Extractor)용 분산제(Dispersants)와 1:1의 비율로 섞은 다음 아세톤, 헥산 혼합용매(1:1)로 ASE 추출하였다. 추출한 시료는 1/2 분획하여 정제용 내부표준물질(PAHs: Z-014J, Accustandard; OCPs: XA 12041100AC, XA 14073100CY, XA 13121100AC, Dr. Ehrenstorfer; Co-PCBs: 68A-LCS, Wellington)을 주입하여 각각을 PAHs/OCPs 분석과 Co-PCBs의 분석을 위한 정제용 시료로 하였으며, 잔류성 유기오염물질 공정시험방법, 퇴적물 시험법(안) 그리고 US EPA method 1668A를 각각 참고하여 전처리를 수행하였다. PAHs/OCPs 정제 시 추출된 시료를 육안으로 확인 후 유분이 있다고 판단되는 경우 플로리실 컬럼을 먼저 거쳤고, 유분이 없는 시료에 대해서는 실리카겔 컬럼만 거쳤으며 DCM과 Pentane을 2:3으로 혼합한 용매를 이용하여 용출하였다. 용출한 시료는 질소농축기를 이용하여 농축하였으며, 실린지 첨가용 표준물질(PAHs: *p*-terphenyl-*d*<sub>14</sub>, Accustandard; OCPs: pyrene-*d*<sub>10</sub>, Dr. Ehrenstorfer)을 첨가하여 GC/MSD를 이용하여 분석하였다. Co-PCBs 시료는 헥산 200 mL를 용출 용매

로 사용하여 다층 실리카겔럼을 통해 정제되었다. 정제된 시료는 농축 후 실린지 첨가용 표준물질(Co-PCBs: 68A-IS, Wellington)을 주입하여 고분해능 질량분석기로 분석하였다. PAHs, OCPs, Co-PCBs의 실린지 첨가용 표준물질에 대한 내부표준물질 회수율은 각각 65.4±16.5%, 60.2±9.1%, 70.5±7.9%로 비교적 양호한 값을 보였다. Table 1에 분석 항목을 나타내었다.

### 2.4. 통계분석

PAHs와 PCBs의 발생원 추정을 위해 통계분석을 하였다. 다변량 통계기법(Multivariate statistical analysis)을 적용하기 전에, 이성질체별 농도를 총 농도로 나누어 데이터 표준화 절차를 실시하여 화학적 농도차이에 의한 통계적인 편향을 제거하였다. 또한 표준화된 데이터를 이용하여 주성분 분석(Principle component analysis, PCA)을 함으로써 이성질체별 변수 차원을 축소하였다. 이때 고유값(Eigenvalue)은 1보다 큰 주성분(Principal components, PCs)을 선택하였다. 군집분석은 군집간의 거리에 따라 이들을 연결하기보다는 군집 내 편차들의 제곱합에 근거를 두고 군집들을 병합해 나가는 워드법(Ward's method)을 이용하였다. 이러한 다변량 통계분석을 위해 SPSS 14.0K(USA)를 사용하였다.

### 2.5. QA/QC

분석대상 물질을 정량 시 크로마토그램의 높이가 노이즈의 3배 이상인 것만 정량하였으며, 분석대상물질별 분석검출한계 산정을 위해 대상물질이 없는 것이 확인된 7개의 퇴적물 시료에 동일한 농도로 표준물질을 첨가하여 분석절차에 따라 측정하였다. 각 물질별 분석검출한계는 PAHs가 0.5 ng/g, OCPs가 0.2 ng/g, Co-PCBs가 0.5 pg/g였다. 분석 결과의 정확성을 확인하기 위해 NIST (National Institute of Standards and Technology, USA)로부터 구입한 표준인증물질(Certified reference materials : CRMs)을 5회 분석하였으며, 각 물질별로 PAHs는 96.7~101.8%(상대표준편차: 2.1~15.0%), OCPs는 97.2~107.0%(상대표준편차: 3.3~10.0%), Co-PCBs는 97.2~103.1%(상대표준편차: 1.1~9.9%)의 정확도와 정밀도를 보였다.

Table 1. Groups and congeners of target compounds in this study

PAHs	Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo[ <i>a</i> ]anthracene, Chrysene, Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthene, Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthene, Benzo[ <i>a</i> ]pyrene, Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene, Dibenzo[ <i>a,h</i> ]anthracene, Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perylene
OCPs	<i>p,p'</i> -DDE, <i>o,p'</i> -DDE, <i>p,p'</i> -DDD, <i>o,p'</i> -DDD, <i>p,p'</i> -DDT, <i>o,p'</i> -DDT, <i>α</i> -BHC, <i>β</i> -BHC, <i>γ</i> -BHC, <i>δ</i> -BHC, Endosulfan I, Endosulfan II
Co-PCBs	IUPAC No (#77, #81, #105, #114, #118, #123, #126, #156, #157, #167, #169, #189)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 대상 유기화합물질 농도 분포

#### 3.1.1. PAHs의 농도 분포

낙동강 수계 내 하천 38개소와 22개의 호소에서 채취된 퇴적물 시료에 존재하는 16종의 PAHs를 분석하였으며, 분석 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 하천 퇴적물에 존재하는 PAHs의 농도 범위는 N.D.~969.3 ng/g-dry(평균±표준편차: 66.6±167.2 ng/g-dry)로 검출 수준의 범위가 컸다. 특히 상류부와 중류부의 농도 수준은 각각 평균 7.1±7.7, 14.6±25.8 ng/g-

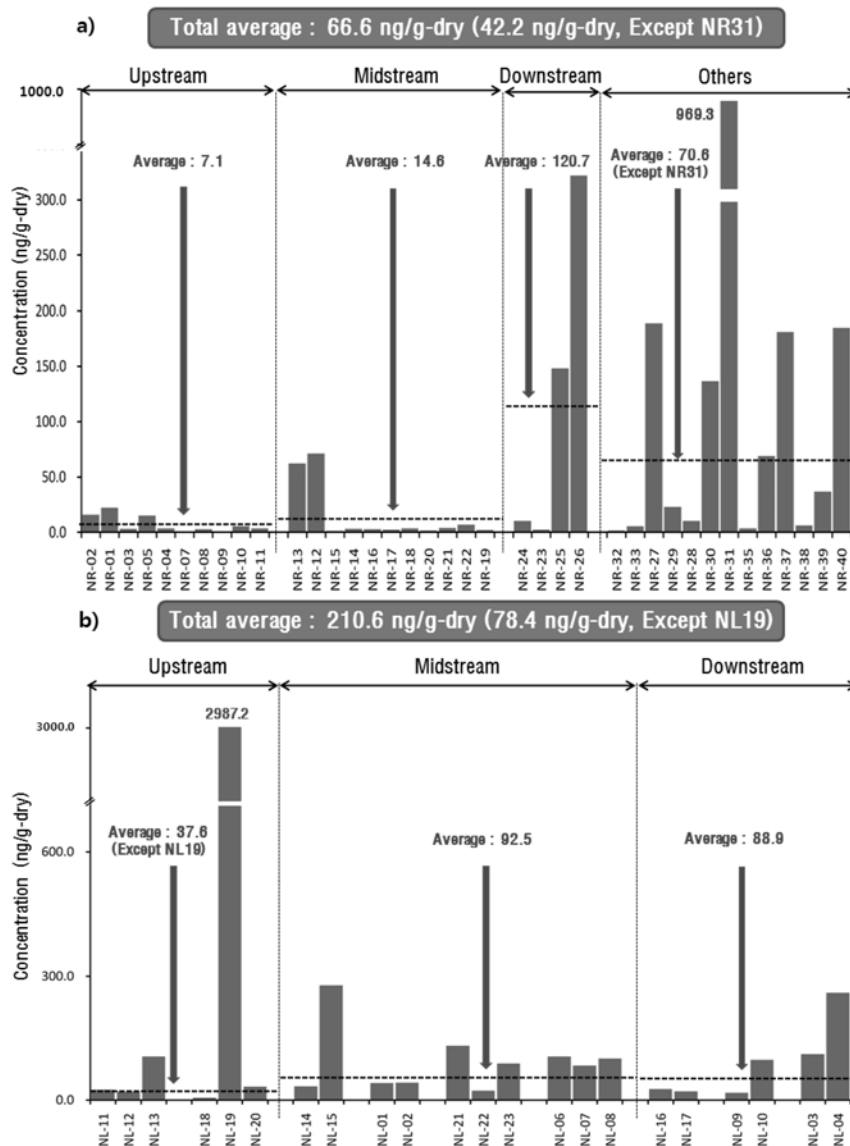


Fig. 2. Concentration of total PAHs in sediment samples from a) river and b) lake.

dry으로 유사한 반면, 하류부에서는 120.7±149.8 ng/g으로 농도 수준이 현저히 높았다. 이는 오염물질이 하류로 내려 오면서 축적된 것으로 판단된다. 또한 기타 하천 중에도 포항/울산/창원과 같은 산업공단이 존재하고 인구수가 많은 지역에서의 농도가 대체로 높았다. 이는 PAHs의 주 오염원이 산업공단과 대도시라는 보고와 일치한다.<sup>11)</sup>

호소 퇴적물에 존재하는 PAHs의 농도 범위는 5.8~2987.2 ng/g-dry(평균: 210.6±624.4 ng/g-dry)의 수준이었다. 그러나 이는 다른 호소 지점들에 비해 현저히 높게 나온 NL19 지점의 농도(2987.2 ng/g-dry)에 기인된 결과로 추측되며, 이 지점을 제외하면 5.8~277.7 ng/g-dry(평균: 78.4±74.3 ng/g-dry) 수준이었다. NL19 지점(임하댐)은 댐 건설 이후 줄곧 호소의 탁수로 인해 문제가 되어 왔으며, 동식물의 군집에도 상당한 교란이 있는 것으로 알려져 왔다.<sup>12)</sup> 탁수로 인해 상대적으로 높은 농도의 PAHs가 검출되었는지 확인하기는 어렵지만, 이 지역의 지속적인 모니터링은 필요할 것으로 판단된다.

현재 국내에는 퇴적물에서의 PAHs 기준이 없어 미국 해양대기청(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)에서 제시하는 Sediment quality guidelines (SQG)와 본 낙동강 수계의 16종 PAHs 농도를 비교하였다. 하천 및 호소 전 지점에서 NOAA에서 제시하는 ERL (Effect range low, 4,022 ng/g-dry) 값 이하를 나타내어 대체로 낮은 수준인 것으로 판단된다. 또한 이 농도수준은 국내의 연안 퇴적물에서의 PAHs 잔류 수준에 비해 낮은 수준이었다.<sup>11,13)</sup>

### 3.1.2. OCPs의 농도 분포

OCPs 중 대상물질인 4종의 BHC류( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -), 2종의 Endosulfan류(I, II)는 낙동강 모든 호소에서 불검출 되었다. 6종의 DDT류( $p,p'$ -DDE,  $o,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDD,  $o,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDT,  $o,p'$ -DDT)는 화합물별로 검출유무가 달랐다. DDT류의 총 농도 기준으로 볼 때, 낙동강 수계 호소 퇴적물에서의 농도 범위는 N.D.~1.5 ng/g-dry(평균: 0.6±0.5 ng/g-dry)

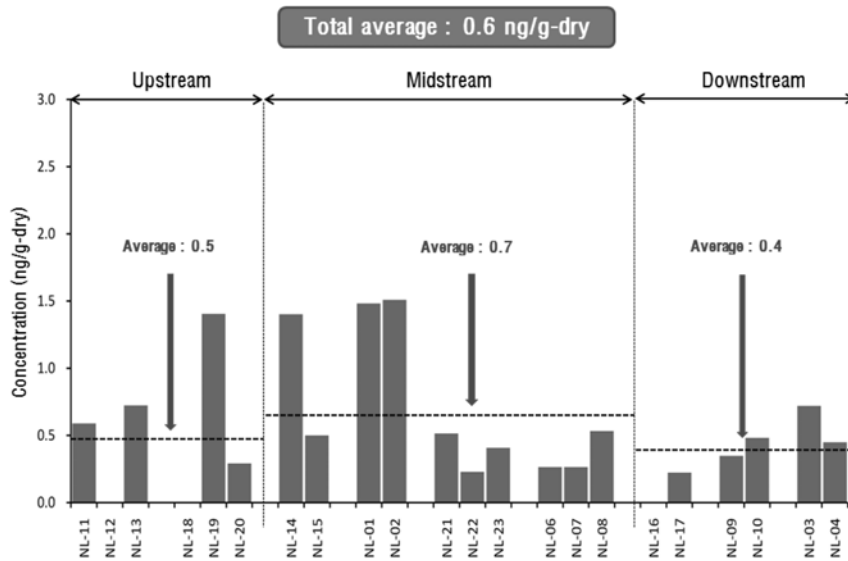


Fig. 3. The concentration of DDT in sediment samples from lake.

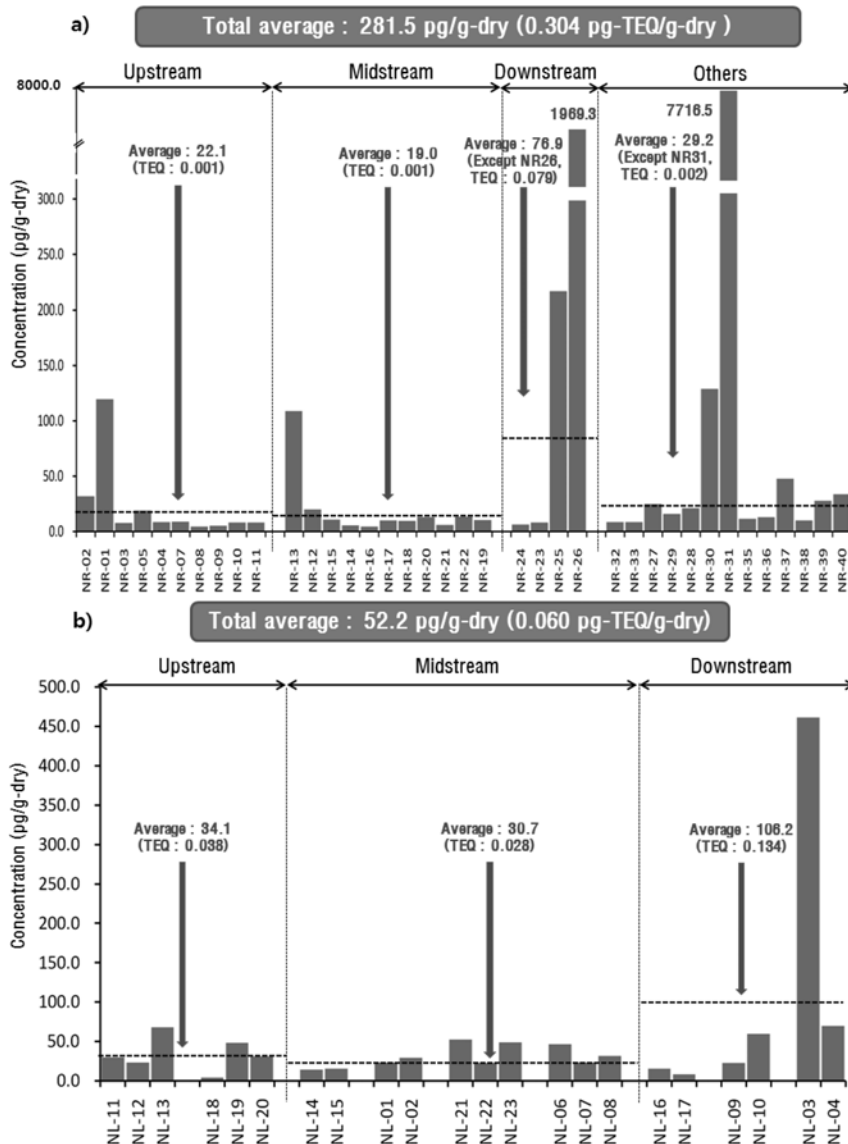


Fig. 4. The concentration of Co-PCBs in sediment samples from a) river, b) lake.

로 대부분 지점에서 비슷한 농도 수준을 보였다(Fig. 3).

이 값을 NOAA의 ERL (1.58 ng/g-dry) 값과 비교한 결과, 모든 조사 지점에서 ERL을 초과한 지점은 없었다. 본 연구에서의 농도 수준은 한강에서 검출된 농도(1.1~8.9 ng/g-dry) 보다 낮은 수준이었다.<sup>14)</sup> 그리고 세계 10대 DDT 사용국에 해당하는 중국, 인도, 미국, 이집트와 호주의 강/하구에서 검출된 농도(N.D.~1,700 ng/g-dry)에 비해서도 현저하게 낮은 수준이었다.<sup>15-19)</sup>

### 3.1.3. Co-PCBs의 농도 분포

낙동강 수계 내 하천과 호소에서 채취된 퇴적물 시료에 존재하는 12종의 Co-PCBs를 분석하였으며, 분석 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 하천 퇴적물에 존재하는 Co-PCBs의 농도 범위는 총 농도 기준으로 4.2~7716.5 pg/g-dry(평균: 281.5±1278.8 pg/g-dry), TEQ 농도 기준으로 0.0~10.1 pg-TEQ/g-dry(평균: 0.3±1.6 pg-TEQ/g-dry)였다. 상류부와 중류부에서의 평균 농도 수준은 각각 22.1±35.3, 19.0±30.0 pg/g-dry으로 유사하였으나 하류부에서는 76.9±121.0 pg/g-dry(NR26 제외)로 다소 높았다. 낙동강 수계 유역에는 산업공단이 산재해 있으며, 그 중 금호강(성서공단, 달서공단 등) 합류 후 지점(NR13)과 낙동강 하류 양산/부산/김해 주위의 NR25/26/31에서 각각 108.7, 216.6, 1969.3, 7716.5 pg/g-dry의 농도 수준을 보여 타지점보다 고농도의 Co-PCBs가 검출되었다. 낙동강 수계의 기존 조사 결과와 비교했을 때, 기존 연구 결과에서는 농도 수준이 2.9~6,550.4 pg/g-dry(평균: 501.2 pg/g-dry)로 검출되었으나,<sup>20)</sup> 본 연구에서는 기존 연구에서 포함하고 있지 않은 수계 내 기타 하천(낙동강 본류에 합류하지 않는 하천)의 결과가 포함되어 있어 검출 농도의 범위는 더 넓으나 평균 농도 비교에서는 더 낮음을 보였다. 다

른 지점들에 비해 470~1,840배 농도가 높은 NR26, NR31 지점을 제외한 낙동강 하천 퇴적물에 존재하는 Co-PCBs의 농도 수준은 4.2~216.6 pg/g-dry(0.0~0.2 pg-TEQ/g-dry)였고, 호소 퇴적물에 존재하는 Co-PCBs의 농도 범위는 총 농도 기준으로 4.3~461.1 pg/g-dry(평균: 52.2±93.2 pg/g-dry), TEQ 농도 기준으로 0.0~0.6 pg-TEQ/g-dry(평균: 0.1±0.1 pg-TEQ/g-dry)였다. NR26인 서낙동강은 하류에 하구언이 존재해 하천의 흐름이 정체되어 Co-PCBs가 고농도로 축적된 것으로 사료되며, NR31인 수영강은 도심을 지나고 있어 오염이 심한 것으로 판단된다. 또한 Co-PCBs의 배출원으로 알려진 하/폐수처리 종말시설<sup>21)</sup>과 대도시에 인접하는 특성을 지닌 지점인 NL03(낙동강 하구언)에서 타 지점에 비해 Co-PCBs가 다소 고농도로 검출되었다. 이는 NR26과 마찬가지로 오염원으로부터 배출된 Co-PCBs가 하구언에 의해 정체되어 고농도로 축적된 것으로 사료된다. 이 지점을 제외하면 낙동강 수계 내 호소 퇴적물에서의 Co-PCBs의 잔류 수준은 대체로 유사한 것으로 보인다.

Co-PCBs에 대한 국내 기준이 없기 때문에 이를 NOAA에서 제시한 PCBs의 가이드라인과 비교하였다. 다만 이 가이드라인이 total-PCBs (209종) 농도에 대한 기준이므로, Co-PCBs의 농도를 총 PCBs의 5% 이하 수준으로 고려하더라도 NOAA에서 제시하는 ERL (22,700 pg/g-dry) 값보다도 낮은 수준이었다. NR26과 NR31 지점의 경우 ERL을 넘는 수준이었으나, ERM (Effect range median, 180,000 pg/g-dry) 보다는 낮았다. 이 농도 수준은 인접한 국가인 일본과 중국에 비교해서도 유사하거나 다소 낮은 수준이었으며, 실제로 PCBs로 심하게 오염된 지역인 St. Lawrence 강에서는 0.036~5.7 mg/g-dry로 검출되는 것을 감안할 때, 국내 검출 수준은 현저히 낮은 것으로 판단된다.<sup>22)</sup>

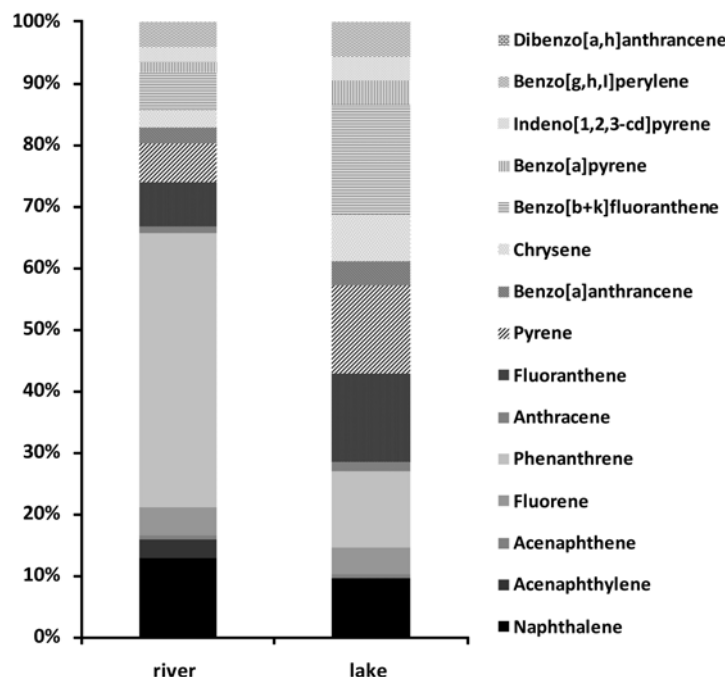


Fig. 5. Distribution patterns of PAHs in the sediment samples from river and lake.

### 3.2. 이성질체 분포 패턴 및 발생원 조사

#### 3.2.1. PAHs 이성질체 분포 패턴 및 발생원 조사

Fig. 5는 하천 및 호소 퇴적물 시료에 존재하는 16 PAHs의 분포패턴이다. 하천 퇴적물에 존재하는 PAHs 중 Phenanthrene이 42.4±31.5%로 가장 우세하였으며, 다음으로 Naphthalene이 12.2±13.2%로 우세하여, 벤젠고리가 1~3개인 PAHs가 전체농도의 50% 이상을 차지하였다. 반면 호소 퇴적물 시료인 경우, 16 PAHs 중 Benzo[*b*]fluoranthene이 17.8±6.0%로 가장 우세하였으며 Pyrene (14.4±10.3%), Fluoranthene (14.3±2.3%), Phenanthrene (12.2±4.4%) 순으로 중간 분자량과 고분자량 화합물들이 주를 이루는 것으로 조사되어, 하천과 호소 퇴적물에 존재하는 PAHs 분포 차이에 대해서는 세밀한 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

낙동강 수계 내 PAHs의 배출원 및 분포 패턴과의 관계를 보기 위해 Phenanthrene(Ph), Anthracene(An), Fluoranthene(FI), Pyrene(Py), Indeno[1,2,3-*cd*]pyrene(IP), Benzo[*g,h,i*]perylene(BP)에 대한 각각의 비를 변수로 하여 Diagnostic ratio를 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PAHs의 배출원은 An/(An+Ph)이 0.1 보다 작으면 석유기원, 0.1 보다 크면 연소기원으로 구분할 수 있다. 그리고 IP/(IP+BP)이 0.2 보다 작으면 석유기원, 0.2~0.5이면 석유연소기원, 0.5 보다 크면 연소기원으로 구분 가능하며, FI/(FI+Py)이 0.4 보다 작으면 석유기원, 0.4~0.5이면 석유연소기원, 0.5 보다

크면 연소기원으로 각각 구분할 수 있다.<sup>23)</sup> 본 연구에서는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 대부분의 퇴적물 시료에서 An/(An+Ph), IP/(IP+BP), FI/(FI+Py) 비가 각각 0.1~0.2, 0.3~0.5, 0.5~0.6로 나타나 낙동강 수계의 PAHs의 배출원은 석탄 및 바이오매스의 소각으로 기인한 것을 알 수 있었다. 그러나 NR 25, 26, 30의 시료는 석탄 및 바이오매스의 소각이 아닌 석유제품의 연소로 인한 분포 패턴을 보여주고 있다. 실제 이들 지점이 인접한 곳은 다양한 유류를 연료로 사용하는 산업공단의 인근지역으로 Co-PCBs의 농도도 높은 지역이었다.

#### 3.2.2. OCPs 이성질체 분포 패턴 및 발생원 조사

낙동강 호소 퇴적물에 존재하는 OCPs 중 BHC류( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -)와 Endosulfan류(I, II)는 검출되지 않았으며 DDT류만이 검출되었다. DDT류에서도 *o,p'*-DDT와 *p,p'*-DDT는 검출되지 않았으며 *p,p'*-DDE가 주를 이루어 검출되었고(83.1±27.8%), 몇몇 지점에서 *p,p'*-DDD가 검출되었다. 환경 중 DDT류는 호기성 조건일 때 DDE로 생물분해가 많이 일어나며, 혐기성 조건일 경우 DDD로 많이 분해가 된다고 알려져 있다.<sup>24)</sup> 따라서 과거에 대용량으로 사용된 DDT가 퇴적물 내에 축적되어 있다가 서서히 분해되고 있는 것으로 판단된다. 이번 연구에서 검출된 DDT류 중 DDE의 비율이 80%가 넘었는데, 이런 사실로 미루어 낙동강 호소의 퇴적물은 호기성 미생물에 의한 분해가 활발하다고 할 수 있다. 그리고 DDT류는 우리나라에서 1970년대에 생산 및 판매가 금지되었기 때문에 DDT류의 잔류성이 입증되었으며, 지속적인 모니터링이 필요하다고 판단된다.

#### 3.2.3. Co-PCBs 이성질체 분포 패턴 및 발생원 조사

Fig. 7은 하천 및 호소 퇴적물 시료에 존재하는 Co-PCBs의 분포패턴을 나타낸다. 하천 퇴적물에 존재하는 Co-PCBs의 이성질체 중 2,3',4,4',5-PCBs (#118)가 평균 57.8±20.4%로 가장 우세하였으며, 2,3,3',4,4'-PCB (#105)가 평균 19.7±9.5%, 3,3',4,4'-PCBs (#77)는 10.5±13.4%의 순으로 분포를 나타내었다. 호소 퇴적물의 Co-PCBs는 2,3',4,4',5-PCBs (#118)가 평균 47.3±10.1%로 가장 우세하였으며, 2,3,3',4,4'-PCB (#105)가 평균 19.3±6.4%, 3,3',4,4'-PCBs (#77)가 14.0±12.3%의 순으로 분포를 나타냈다.

이들 Co-PCBs의 발생원 및 분포 패턴을 평가하기 위해 세계적으로 널리 사용되고 있는 PCBs 17개 제품(Aroclor mixtures: 6개, Kanechlor mixtures: 6개, Clophen mixtures: 4개, Sovol mixture: 1개)<sup>25)</sup>과 소각로 및 일반대기에서 검출되는 PCBs<sup>26)</sup>를 주요 배출원 자료로 하여 본 연구에서의 결과로 주성분 및 군집 분석을 실행하였다(Fig. 8). Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이 거의 모든 시료가 상업적으로 사용되고 있는 PCBs 제품과 같은 위치에 있으며, Fig. 8(b)의 군집분석에서도 같은 결과를 보여주고 있다. 퇴적물에 포함된 Co-PCBs의 패턴은 소각패턴이나 대기에서의 분포 패턴과는 상이한 패턴을 보여주고 있다. 본 퇴적물 시료에서 2,3',4,4',5-

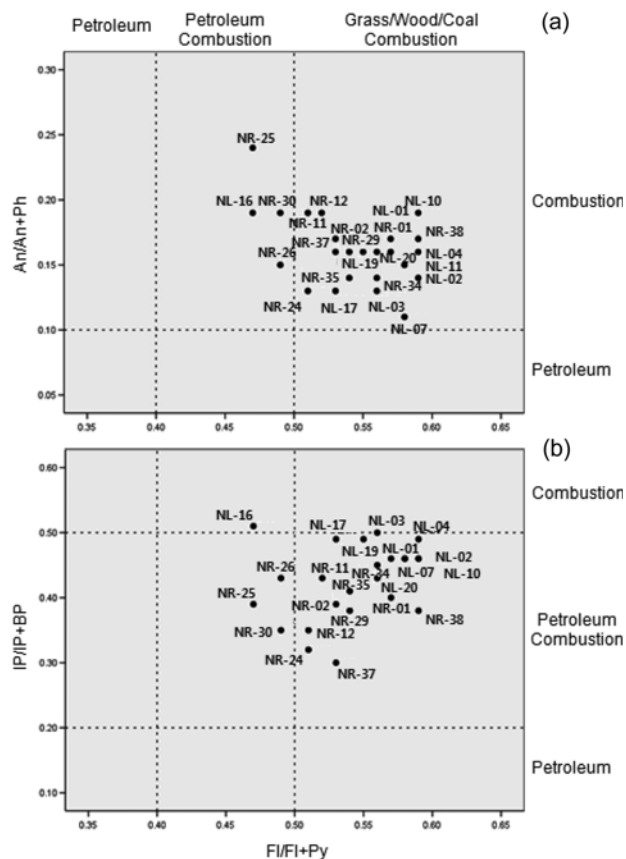


Fig. 6. PAH cross plots for the ratios of a) An/(An+Ph) vs FI/(FI+Py), and b) IP/(IP+BP) vs FI/(FI+Py).

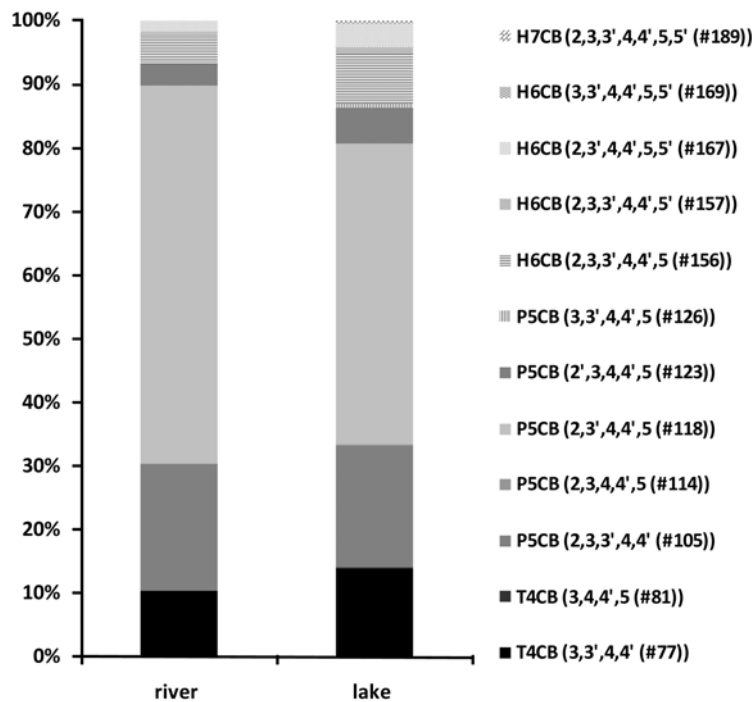


Fig. 7. Distribution patterns of Co-PCBs congeners in the sediment samples from river and lake.

PCBs (#118)와 2,3,3',4,4'-PCB (#105)가 우세하며 이는 기존의 연구와도 비교했을 때 매우 유사한 패턴임을 확인할 수 있었다. Ikenaka에 따르면 퇴적물에 2,3',4,4',5-PCBs (#118)

와 2,3,3',4,4'-PCB (#105)가 50% 이상이 된다고 보고하고 있다. 반면에, 소각으로 인한 분포패턴은 TEF가 높은 3,3',4,4',5-PCBs (#126)와 3,3',4,4',5,5'-PCBs (#169)가 우세하다.<sup>27)</sup> 이를 종합하여 볼 때, Co-PCBs의 주요염원이 상업용 PCBs로 알려진 것처럼 낙동강 수계에서도 소각으로 인한 오염이 아닌, Arochlor, Kanechlor, Clophen, Sovol mixture와 같은 상업적인 PCBs에서 기인된 것임을 확인할 수 있다.

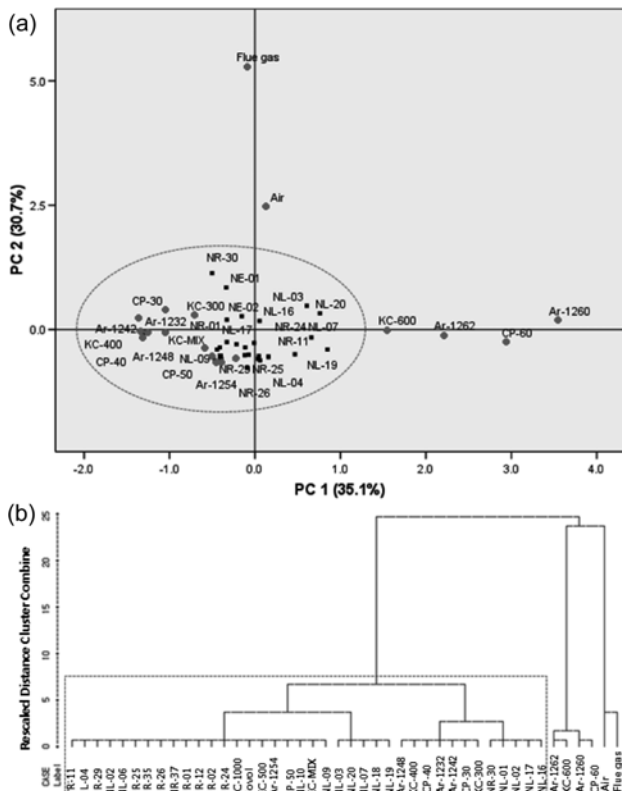


Fig. 8. (a) Principal component analysis and (b) hierarchical cluster analysis of Co-PCBs congener pattern in sediment, commercial PCB products, flue gas, and ambient air.<sup>25,26)</sup>

#### 4. 결론

낙동강 수계의 하천 및 호소 퇴적물 중 PAHs, OCPs, Co-PCBs를 분석하여 각 물질에 대한 농도와 발생원을 평가하였다. 이들의 농도 수준은 기존에 보고된 한강이나 국내의 연안 및 하천 퇴적물의 농도보다도 낮은 수준이었으며 미국 해양대기청에서 제시하는 퇴적물 관리기준을 모두 만족하는 수준이었다. 주위에 산업단지 혹은 대도시가 존재하는 몇몇 지점에서 PAHs, CO-PCBs의 농도 수준이 높게 검출되어 이들로 인한 오염으로 추측되나 이를 확인하기 위해서는 향후 정밀조사가 필요하다. 각 지점의 PAHs 발생원은 대부분이 석탄 및 바이오매스 연소와 관련이 있었으며, 산업단지나 대도시가 인접해 농도가 높았던 지점들은 유류제품 연소와 관련이 있는 것으로 조사됐다. Co-PCBs의 주요염원이 상업용 PCBs로 알려진 것처럼 낙동강 수계의 Co-PCBs 오염도 상업용 PCBs와 관련이 있었으며, DDT는 생산 및 판매 금지 기간이 오래됐음에도 불구하고 여전히 낙동강 퇴적물에서 검출되어 이의 잔류성을 입증할 수 있었다. 그러나 본 연구는 낙동강 표층 퇴적물만을 대상으



로 일회 시료채취 후 일부 오염물질만 조사한 결과이므로 낙동강 전체의 종합적인 오염도를 파악하기 위해선 주위 오염원과 연계하여 보다 다양한 오염물질을 대상으로 한 지속적인 모니터링이 수행되어야 할 것으로 판단된다.

KSEE

## 사사

본 연구는 환경부의 「폐기물에너지화 특성화대학원사업」과 국립환경과학원의 「하천·호소 퇴적물 모니터링 시범 사업(I)」의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. 국립환경연구원, 해양오염감시망구축 및 오염실태 변화에 관한 연구(1996).
2. 국립환경연구원, 미량유기오염물질 배출원 추적기법 개발에 관한 연구(1996).
3. Heitkamp, M. A. and Cerniglia, C. E., "Mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by a bacterium isolated from sediment below an oil field," *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**(6), 1612~1614(1988).
4. UNEP chemicals, Guidelines for the identification of PCBs and materials containing PCBs(1999).
5. Basel Convention, Preparation of a national environmentally sound management plan for PCBs and PCBs-contaminated equipment(2003).
6. 최동미, 서정희, 김민정, 홍무기, 김창민, 송인상, "동위원소 희석법 HRGC/HRMS에 의한 식품중 Co-planar PCBs 분석," 한국분석과학회지, **16**(4), 325~332(2003).
7. 한국환경정책평가연구원, 호소 및 하천 오염퇴적물 관리방안(1998).
8. 국립환경과학원, 물환경종합평가 방법 및 개발조사연구(III), 최종보고서(2006).
9. 국립환경과학원, 하천 퇴적물 중 POPs 축적도 모니터링 사업(I, II, III), 한강, 낙동강, 금강 수계(2006, 2007, 2008).
10. US EPA, Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses : Technical Manual(2001).
11. Khim, J. S., Kannan, K., Villeneuve, D. L., Koh, C. H. and Giesy, J. P., "Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan bay, Korea. 1. Instrumental analysis," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(23), 4199~4205(1999).
12. 박정원, 이경락, 최재신, 김한순, "안동, 임하댐의 탁수형성 후 식물플랑크톤 군집 동태," 한국하천호수학회지, **38**(3), 429~434(2005).
13. Chen, S., Luo X., Mai, B., Sheng, G., Fu, J. and Zeng, E. Y., "Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the pearl river estuary and the northern south China sea," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(3), 709~714(2006).
14. Kim, K. S., Lee, S. C., Kim, K. H., Shim, W. J., Hong, S. H., Choi, K. H., Yoon, J. H. and Kim, J. G., "Survey on organochlorine pesticides, PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and HCB in sediments from the Han river, Korea," *Chemosphere*, **75**(5), 580~587(2009).
15. Zhou, R. B., Zhu, L. Z., Yang, K. and Chen, Y. Y., "Distribution of organochlorine pesticides on surface water and sediments from Qiantang River, East China," *J. Hazard. Mater.*, **137**(1), 68~75(2006).
16. Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Nishimura, A. and Tassukawa, R., "Geographical distributions of persistent organochlorine in air, water and sediment from Asia and Oceania and their implications for global redistribution from lower latitudes," *Environ. Pollut.*, **85**(1), 15~33(1994).
17. Pandit, G. G., Mohan, R. A. M., Jha, S. K., Krishnamoorthy, T. M., Kale, S. P., Raghu, K. and Murthy, N. B. K., "Monitoring of organochlorine pesticide residues in the Indian marine environment," *Chemosphere*, **44**(2), 301~305(2001).
18. Sapozhnikova, Y., Bawardi, O. and Schlenk, D., "Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California, USA," *Chemosphere*, **55**(6), 797~809(2004).
19. Barakat, A. O., Kim, M., Qian, Y. and Wade, T. L., "Organochlorine pesticides and PCB residues in sediment of Alexandria harbour, Egypt," *Mar. Pollut. Bull.*, **44**(12), 1421~1434(2002).
20. 국립환경과학원, 하천 퇴적물 중 POPs 축적도 모니터링 사업(II), 낙동강 수계(2007).
21. US EPA, Great Lakes Binational Toxics Strategy(1998).
22. 국립환경과학원, 하천 퇴적물 중 POPs 축적도 모니터링 사업(I), 한강 수계(2006).
23. Yan, W., Chi, J., Wang, Z., Huang, W. and Zhang, G., "Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in sediments from Daya Bay, South China," *Environ. Pollut.*, **157**(6), 1823~1830(2009).
24. Ying, G., Yu, H. Y. and Eddy, Y. Z., "Occurrence, source diagnosis, and biological effect assessment of DDT and its metabolites in various environmental compartments of the Pearl River Delta, South China: A review," *Environ. Pollut.*, **157**(6), 1753~1763(2009).
25. 김경수, 김종국, 신선경, 김경심, 송병주, "변압기 절연유 중 PCBs, Co-PCBs 및 PCDD/PCDFs 오염수준 및 이성체 분포," 한국분석과학회지, **19**(3), 263~271(2006).
26. 김경수, 송병주, 김종국, 김교근, "한국과 일본의 환경대기 중 폴리염화비페닐(PCB)의 농도수준 및 발생원 해석에 관한 연구," 대한환경공학회지, **27**(2), 170~176(2005).
27. Ikenaka, Y., Eun, H., Watanabe, E., Kumon, F. and Miyabara, Y., "Estimation of sources and inflow of dioxins and polycyclic aromatic hydrocarbons from the sediment core of Lake Suwa, Japan," *Environ. Pollut.*, **138**(3), 529~537(2005).