

울산만 퇴적물 내 PCDDs, PCDFs, DL-PCBs, PBDEs의 잔류수준과 분포패턴

백승홍 · 이인석* · 최민규 · 이부한 · 황동운 · 김숙양 · 최희구
국립수산과학원 어장환경과

Concentrations and Distribution Patterns of PCDDs, PCDFs, DL-PCBs, PBDEs in Sediments from Ulsan Bay

SEUNG-HONG BAEK, IN-SEOK LEE*, MINKYU CHOI, BOO-HAN LEE, DONG-WOON HWANG,
SOOK-YANG KIM AND HEE-GU CHOI

Marine Environment Research Division, National Fisheries Research and Development Institute (NFRDI), Busan 619-705, Korea

울산만 내 퇴적물에 대하여 다이옥신/퓨란류(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans, PCDD/Fs)와 다이옥신류 피씨비(dioxin-like polychlorinated biphenyls, DL-PCBs), PBDEs(polybrominated diphenyl ethers)의 잔류수준을 조사하고 분포를 평가하였다. 33개 정점에서 채취한 퇴적물 중 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs는 각각 0.11~4.86 (평균±표준편차, 1.81±1.04) pg WHO₂₀₀₅-TEQ g⁻¹ 건조량(dw), 0.06~44.2(4.02±7.99) pg WHO₂₀₀₅-TEQ g⁻¹ dw, 2.81~63.8(19.4±13.9) ng g⁻¹ dw 수준으로 검출되었다. 총 다이옥신류(PCDD/Fs+DL-PCBs)에 대하여 DL-PCBs가 약 88%로 PCDD/Fs에 비해 높은 기여율을 나타내었다. 또한, 울산만 내부에 위치한 정점의 퇴적물은 외부 정점에 비해 높은 농도수준을 보였다 ($p < 0.05$). 총 다이옥신류 중 PCDD/Fs는 고염소의 DD/Fs에서 높은 기여율을 차지하였으며, 이성질체의 분포패턴은 연소공정의 영향이 큰 공업지역 퇴적물의 특성을 나타내었다. DL-PCBs는 PCB77, -105, -118가 주요 이성질체로써, 상업용 PCB 제품과 분포특성이 유사하게 나타났다. 또한, 퇴적물 내 PBDEs 분포에서 BDE209가 주요 이성질체로 나타났으며, 이는 상업용 deca-BDE 제품의 사용량에 의한 영향으로 판단된다.

We investigated the concentrations and distribution patterns of 17 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans(PCDD/Fs), 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls(DL-PCBs) and 24 polybrominated diphenyl ethers(PBDEs) in sediments from Ulsan Bay in Korea. The concentrations of PCDD/Fs, DL-PCBs, and PBDEs in 33 sediment samples ranged from 0.11 to 4.86(1.81±1.04) pg WHO₂₀₀₅-TEQ g⁻¹ dry weight(dw), 0.06 to 44.2(4.02±7.99) pg WHO₂₀₀₅-TEQ g⁻¹ dw, and 2.81 to 63.8(19.4±13.9) ng g⁻¹ dw, respectively. DL-PCBs had dominant contributions(mean, 88%) of total TEQ concentrations in sediment. The concentrations of target compounds in inner locations were higher than those in outer locations in Ulsan Bay ($p < 0.05$). The dominant contribution of highly chlorinated DD/Fs in sediment was associated with combustion process from industrial complexes. Distribution pattern of DL-PCBs was similar with those of commercial PCB products. BDE209 was a dominant congener in sediment, suggesting high use amount of commercial deca-BDE product in surrounding areas.

Key words: PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs, Concentration, Distribution pattern, Ulsan Bay, Sediment

서론

잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs) 규제를 위한 국제협약인 스톡홀름 협약 발효로 환경 중 POPs 저감을 위

한 전세계적인 노력이 이루어지고 있다. 우리나라도 2007년 협약에 가입 후 해양관리법으로 POPs 조사와 관리에 대한 법적 근거를 마련해 중장기계획을 추진 중에 있다(국토해양부, 2011). 규제 대상 POPs는 다이옥신/퓨란류(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and furans, PCDD/Fs), PCDD/Fs와 유사한 독성을 가지는 다이옥신류 피씨비(dioxin-like polychlorinated biphenyls, DL-PCBs) 및

PBDEs(polybrominated diphenyl ethers)를 포함해 총 22종이다(BSEF, 2012). POPs 중 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs는 산업공정 및 연소에 의해 비의도적으로 발생하거나 상업용 제품에 함유되어 환경 중으로 배출되며, 환경 중에서 대체로 유사하게 거동하는 것으로 알려져 있다(Eljarrat *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2012). 따라서 POPs 발생량과 잔류농도는 주로 산업화된 대도시지역에서 높은 경향을 보인다(Fiedler, 1996; Kim *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2009; Saba and Boehm, 2011).

울산은 우리나라 경제개발의 상징적인 도시로써, 110만 명의 인구가 거주하는 대도시이다. 1960년대부터 정부 주도의 중화학공업 육성정책에 따라 석유화학, 비철금속, 조선, 자동차 공장 등의 대형 공장이 울산공단지역에 조성되었다. 2010년 기준으로 코크스, 연탄 및 석유제품과 자동차 및 트레일러 그리고 화학물질 및 화학제품을 생산하는 업체의 매출액이 제조업 사업체의 매출액 중 68.5%의 비중을 차지하고 있다(울산광역시청, 2012; 통계청, 2012). 이렇듯 울산지역의 급격한 산업발달과 높은 중화학공업 비중은 다양한 환경오염문제 발생 우려를 낳아왔기 때문에 대기와 토양 및 지역주민의 건강 등에 대한 모니터링과 저감 노력이 이루어져 왔다(최 등, 2006; 이 등, 2008; 옥 등, 2009; 정 등, 2010).

그러나 POPs 자체가 환경 중 높은 잔류성 (토양, 퇴적물 반감기 6개월 이상)을 가지고 배출원 및 주변 내륙환경보다 해양환경에서의 농도 감소가 10년 이상 더 걸리는 것으로 알려져 있기 때문에 POPs의 장거리 이동성, 독성 (인체, 환경생태의 악영향) 및 생체축적 (생물축적계수 5,000 이상)을 고려한다면(환경부, 2001; 정 등, 2007), 이들 물질에 대한 주기적인 모니터링이 필요한 것으로 판단된다. 울산만에 대한 연구는 Moon *et al.*(2007a)과 Choi *et al.*(2011)에 의해 수행되었으나 이들 연구는 2007년 이전 해양퇴적물에 대한 결과들이다. 이에 본 연구에서는 선행연구의 조사정점을 포함해 울산만 내 산업단지 및 선박시설에 인접한 정점의 해양퇴적물을 대상으로 일부 POPs의 최근 잔류현황을 조사하였으며, 선행연구와 국외 연구결과, 그리고 국제기준과의 비교를 수행하였다. 또한, 예상 오염원에 대한 동족체 및 이성질체 분포특성의 비교와 각 예상 오염원의 분포패턴 분석을 통해 울산만 퇴적물 중 대상물질의 잔류수준에 영향을 미치는 오염원을 추정하여, 향후 울산만 내 POPs 잔류농도 저감 및 관리방안을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

조사정점 및 시료채취

우리나라 동남단 연안에 위치한 울산광역시 내륙으로 도시역이 집중되어 분포하고 있으며, 연안을 따라 석유화학공단, 자동차 공장, 조선 산업시설 및 대형소각로 등이 위치하고 있다(이 등, 2008). 이에 본 연구는 이러한 산업활동으로 인해 발생 가능한 POPs의 해양퇴적물 중 잔류수준 및 분포패턴을 파악하고자, 2011년 울산만 33개 정점에서 채취한 퇴적물에 대하여 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs를 분석하였다 (Fig. 1). 퇴적물 시료는 반빈그랩 샘플러를 이용하여 표층 (깊이 2 cm)을 채취하였으며, 채취한 퇴적물 시료는 즉시 실험실로 운반한 후 -20°C에서 분석 전까지 냉동보관하였다.

시료전처리 및 기기분석

본 연구에서 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs 분석은 Moon *et al.* (2007b), Moon *et al.*(2008)의 방법에 근거하였다. 대략적으로 서술하면 동결건조한 퇴적물 27 g을 속슬릿 추출한 후, 퇴적물 중 황 제거를 위해 구리 처리를 하였다. 구리 처리한 시료는 농축 후 PCDD/Fs 분석 시료 (15 g)와 DL-PCBs, PBDEs 분석용 시료 (12 g)로 분리하였다. PCDD/Fs 분석용 시료는 다층실리카겔+활성탄 컬럼으로 정제하기 전 정제용 내부표준물질(EPA-1613LCS, Wellington laboratories, Guelph, ON, Canada)을 주입 후 정제하였으며, DL-PCBs와 PBDEs 분석용 시료는 정제용 내부표준물질(DL-PCBs, WP-LCS; PBDEs, MBDE-MXE, Wellington Laboratories)을 주입한 후 다층실리카겔 컬럼 정제를 거쳤다. 정제를 마친 시료는 농축하여 실린지첨가용 내부표준물질(PCDD/Fs, EPA-1613ISS; DL-PCBs, WP-ISS; PBDEs, BDE-CVA-EISS, Wellington laboratories)을 주입한 후 기기분석용 시료로 하였다. 기기분석은 HRGC/HRMS(High resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometer, JMS-800D, JEOL, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 전자충격이온화법으로 분해능 10,000 이상 (10% valley 기준)의 고분해능에서 분석하였다. PCDD/Fs 중 4-6 염화물 분석은 SP-2331 모세관 컬럼(길이 60 m, 내경 0.25 mm, 막두께 0.2 μm, Supelco, Bellefonte, PA, USA)을 사용하였다. 운반기체는 헬륨 (1.2 mL/min)을 이용하였고, 시료주입부의 온도는 250°C로 설정하였다. 오븐온도는 140°C에서 1분 유지 후 10°C/min으로 200°C 높인 다음 2°C/min으로 250°C까지 높여 28분 유지하도록 설정하였다. 7-8 염화물은 DB-5MS(30 m, 0.25 mm, 0.25 μm, J&W Scientific, Palo Alto, CA, USA)를 사용하였다. 운반기체인 헬륨은 1.2 mL/min의 유속이었으며, 시료주입부의 온도는 280°C였다. 오븐온도는 150°C에서 1분 유지 후 20°C/min으로 300°C까지 높여 21.5분 유지하도록 하였다. DL-PCBs는 HT-8(50 m, 0.22 mm, 0.25 μm, SGE, Ringwood, VIC, Australia) 컬럼을, PBDEs는 DB-5MS(15 m, 0.25 mm, 0.1 μm, J&W Scientific)를 사용하였다. DL-PCBs분석에서의 운반기체 (헬륨) 유속은 1.2 mL/min, 시료주입부는 280°C로 설정하였다. 오븐온도는 140°C에서 4분, 20°C/min으로 180°C까지 높여 10분 유지 후 2°C/min으로 220°C 높인 다음 3°C/min으로 300°C까지 높여 6.33분 유지하였다. PBDEs 중 3~7 염화물은 운반기체 (헬륨)의 유속 1.0 mL/min, 시료주입부 온도 310°C로 설정하였다. 오븐온도는 110°C에서 5분, 40°C/min으로 200°C 높인 후 5.5분 유지한 후 10°C/min으로 320°C까지 높여 2.25분 유지하였다. PBDEs 8~10 염화물은 운반기체 (헬륨)의 유속 1.5 mL/min, 시료주입부 온도 320°C였으며, 오븐온도는 110°C에서 1분 유지 후 25°C/min으로 340°C까지 높여 6.8분 유지하였다. 총유기탄소(Total organic carbon, TOC)는 1N 염산으로 퇴적물 시료 내 calcium carbonate를 제거 후, CHN 원소 분석기(Model 2400, PerkinElmer, Boston, MA, USA)로 분석하였다.

통계분석

퇴적물 중 DL-PCBs와 예상오염원의 분포패턴 비교를 위해 통계 프로그램(SPSS Win, SPSS inc, USA)을 이용하였다. 이성질체별 농도를 이성질체 중 가장 높은 농도로 나누어 표준화하였으며, 표준화된 데이터를 이용하여 주성분 분석(Principle component analysis, PCA)하여 이성질체별 변수 차원을 축소하였다(Lee *et al.*,

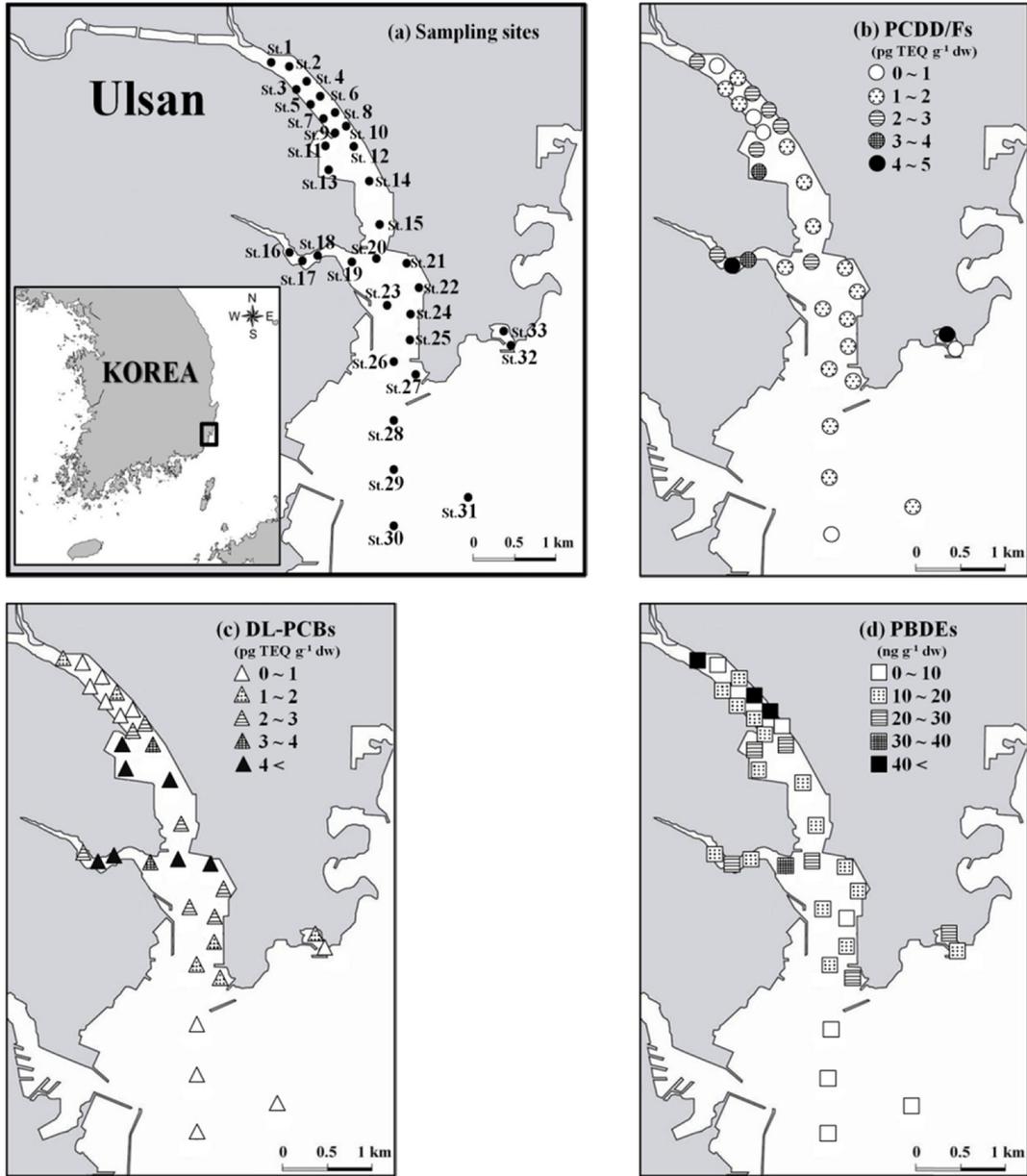


Fig. 1. Sampling sites (a) and spatial distributions of POPs [(b) PCDD/Fs, (c) DL-PCBs, and (d) PBDEs] in sediment from Ulsan Bay.

2012). 이때, 고유값은 전체 변수의 70% 이상을 설명할 수 있는 두 성분을 선택하여 score plot을 도식하였다. 모든 조사자료의 정규분포는 Kolmogorov-Smirnoff와 Shapiro-Wilk test를 이용하여 검정하였으며, TOC와 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs 간의 상관성은 피어슨 상관계수(r)로 나타내었다. 조사자료에 대한 농도값의 차이는 Mann-Whitney U test를 이용하였으며, 통계분석 시 유의수준(p)은 0.05 이하로 하였다.

QA/QC(Quality assurance/quality control)

분석대상 물질은 PCDD/Fs 17종, DL-PCBs 12종, PBDEs 24종으로, 정량 시 각 동족체마다 2개의 선택이온을 사용하여 내부표준법으로 정량하였다. 또한, 선택이온의 피이크(peak)와 체류시간이

크로마토그램상의 것과 같고, 선택이온의 피이크 면적비가 동위체의 면적비에 대하여 $\pm 15\%$ 이내의 것으로 하였다. 정제용 내부표준물질의 평균회수율은 PCDD/Fs가 85~96%, DL-PCBs, PBDEs는 각 94~100%, 65~97%였다. 본 연구에서는 분석방법에서 추출한 시료를 PCDD/Fs 분석용과 DL-PCBs/PBDEs 분석용으로 분획하는 과정으로 인해 추출 전 내부표준물질을 주입하지 않았다. 따라서 추출과정에서의 대상물질 손실을 보완하고, 분석방법 전체의 정확성을 설명하기 위해 적용 가능한 인증표준물질(CRM) 또는 표준물질(RM) 분석을 별도로 수행하였다. PCDD/Fs와 DL-PCBs에 대해서는 WMS-01(Wellington laboratories)을, PBDEs에 대해서는 SRM2585(NIST, Gaithersburg, MD, USA)를 사용하였으며, 분석결과는 각 제조사에서 제시한 농도값을 만족하였다. 검출한계는 신희

대 잡음 비가 3인 농도로 정의하였으며, SN비가 3 미만인 값은 ND(불검출)로 표시하였다. 독성등가량(TEQ) 산정을 위한 독성등가계수(Toxic Equivalent Factor, TEF)는 대체로 WHO-TEF (2005)를 사용하였으나, 국외 기준과의 비교분석을 위해서는 WHO-TEF (1998) 및 I-TEF를 사용하였다. 또한 기기분석 과정에서 발생할 수 있는 변동치를 체크하기 위해 10개 시료를 분석할 때마다, 검정곡선 표준용액의 중간단계의 표준용액을 분석하여 내부표준물질 회수율 검사를 수행하였으며, 대상물질 분석시간 중 기기는 안정하였다.

결과 및 고찰

울산만 퇴적물 중 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs 잔류수준

울산만 33개 정점 퇴적물 시료 내 대상물질의 농도분포를 Fig. 1에 나타내었다. 총 다이옥신류(Σ_{17} PCDD/Fs+ Σ_{12} DL-PCBs)는 0.20~46.7 (6.07±8.41) pg WHO₁₉₉₈-TEQ g⁻¹ dw(dry weight, 건조량)으로, 캐나다 브리티시컬럼비아주의 해양 퇴적물질 예비기준 Level 1 (100 pg WHO₁₉₉₈-TEQ g⁻¹ dw)에 비해 낮은 농도수준으로 나타났다(한국환경정책평가연구원, 2000). PCDD/Fs의 농도수준은 0.11~4.86(1.81±1.04) pg WHO₂₀₀₅-TEQ g⁻¹ dw으로 나타났으며, St. 33에서 4.86 pg WHO₂₀₀₅-TEQ g⁻¹ dw으로 가장 높은 농도수준을 보였다. PCDD/Fs 평균농도는 캐나다 ISQGs(Interim sediment quality guidelines, 0.85 pg WHO₁₉₉₈-TEQ g⁻¹ dw)에 제시된 농도를 초과하였으나, PEL(Probable effect level, 21.5 pg WHO₁₉₉₈-TEQ g⁻¹ dw)에 비해 낮은 수준이었다(Canadian Council of Ministers of Environment, 2001). DL-PCBs는 0.06~44.2(4.02±7.99) pg WHO₂₀₀₅-TEQ g⁻¹ dw의 농도범위로 검출되었으며, 정점 중 St. 11에서 44.2 pg WHO₂₀₀₅-TEQ g⁻¹ dw으로 가장 높은 농도수준을 보였다. PBDEs는 2.81~63.8(19.4±13.9) ng g⁻¹ dw의 농도수준으로 나타났으며, St. 1, -6, -8, -19에서 30 ng g⁻¹ dw 이상으로 타 정점에 비해 높게 나타났다.

대상물질의 공간분포는 만의 내부에 위치한 정점 (St. 1~27, St. 32~33)에서 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs가 각 1.91±1.06, 4.53±8.42 pg WHO₂₀₀₅-TEQ g⁻¹ dw, 21.2±13.8 ng g⁻¹ dw 으로, 외부 정점 (St. 28~31, 1.04±0.40, 0.35±0.25, 6.41±2.42)에 비해 높은 평균농도를 보였다 ($p<0.05$). PCDD/Fs의 농도수준이 비교적 높은 구간은 St. 6, -8, -10과 St. 11, -13, 그리고 St. 16~18이었으며, St. 1, -20, -21, -27, -33에서 평균농도 이상으로 나타났다. DL-PCBs는 St. 11~14과 St. 17~21 구간에서, PBDEs는 St. 6, -8과 St. 17~20 구간에서 비교적 높은 농도수준을 보였다. 울산만 내부의 정점들은 태화강 및 주변 하천들로부터의 유입수와 석유화학공장, 금속, 자동차 제조 공장 등의 산업시설과 조선포 및 선박시설의 영향으로 인해 외부 정점에 비해 높은 것으로 판단되며, 만 내부와 외부의 잔류수준 차이는 Minh *et al.*(2007), Moon *et al.*(2007a) 등의 연구에서도 보고되고 있다.

국내외 비교

울산만 내 퇴적물의 대상물질에 대한 본 연구와 국내외 연구결과를 비교하였다 (Table 1, 2). 대상물질의 농도는 산술평균값이며, 국내외 자료 중 평균값이 제시되지 않은 경우 농도범위 및 중앙값으로 나타내었다. 울산만의 2011년 퇴적물 중 PCDD/Fs와 DL-PCBs 농도는 1996년부터 2007년 사이의 국내 연구(Oh *et al.*, 2003; Moon *et al.*, 2008; Choi *et al.*, 2011) 결과에 비해 낮은 농도값을 나타내었다. 총 다이옥신류의 농도는 6.07±8.41 pg WHO₁₉₉₈-TEQ g⁻¹ dw로 국내 연안 31개 양식장 내 퇴적물을 대상으로 한 백 등 (2012) 연구결과 (1.3±0.96 pg WHO₁₉₉₈-TEQ g⁻¹ dw)와 비교했을 때, 약 5배 높게 나타나 ($p<0.01$) 내륙과 비교적 떨어진 곳에 위치한 양식장 환경에 비해 내륙과 접한 일반해양환경의 농도가 더 높은 것으로 판단된다. 국외 연구결과는 본 연구와 시료채취의 시기 및 정점수의 차이로 직접적인 비교는 어려우나, 울산만 퇴적물 내 대

Table 1. Concentrations of PCDD/Fs, DL-PCBs in sediment from Ulsan Bay in Korea and other countries

Sampling year	Location	Concentration (pg TEQ g ⁻¹ dw)		Reference
		PCDD/Fs	DL-PCBs	
Korea				
2011	Ulsan ^a	0.13~5.43 (1.97 ± 1.13)	0.07~44.1 (4.11 ± 8.0)	This study
2011	Ulsan ^b	0.11~4.86 (1.81 ± 1.04)	0.06~44.2 (4.02 ± 7.99)	
2011	Ulsan ^c	0.14~5.22 (1.88 ± 1.05)	-	
2001~2007	Ulsan	2.75 ± 0.98	-	Choi <i>et al.</i> , 2011
2000~2002	Ulsan ^b	3.01 ± 0.95	5.4 ± 8.11	Moon <i>et al.</i> , 2008
1996	Ulsan ^a	2.2~4.8 (3.83 ± 1.42)	6.5~115.2 (42.8 ± 62.7)	Oh <i>et al.</i> , 2003
Asia				
2007	China	0.30~3.08 (1.3 ± 0.78)	0.04~1.7 (0.34 ± 0.36)	Zhao <i>et al.</i> , 2011
2000	Japan ^a	3.1~49 (21 ± 14)	0.18~3.0 (1.8 ± 1.0)	Hosomi <i>et al.</i> , 2003
-	Kuwait ^b	0.2~3.2 (1.3 ± 1.2)	-	Gevao <i>et al.</i> , 2009
Europe				
2006	Spain ^a	0~0.16 (0.07 ± 0.06)	0.08~0.36 (0.19 ± 0.10)	Gómez-Lavín <i>et al.</i> , 2011
-	Spain ^b	2.16~6.27 (3.5 ± 1.95)	-	Mohammed <i>et al.</i> , 2009
2009	Portugal	0.82	0.16	Nunes <i>et al.</i> , 2011
Oceania				
-	Australia ^c	0.09~2.8 (1.44 ± 0.48)	-	Gaus <i>et al.</i> , 2001

* ^aWHO-TEF(1998), ^bWHO-TEF(2005), ^cI-TEF

Table 2. Concentrations of PBDEs in sediment from Ulsan Bay in Korea and other countries

Sampling year	Location	ΣPBDEs	Concentration (ng g ⁻¹ dw)	Reference
	Korea			
2011	Ulsan	23	0.61~16.2 (4.30 ± 3.71)	This study
		BDE 209	2.19~47.5 (15.1 ± 10.3)	
2003~2004	Ulsan	19	0.12~6.87	Moon <i>et al.</i> , 2007a
		BDE 209	3.42~286 (mean, 51.2)	
	Asia			
2005	Taiwan	13	ND~1.82	Jiang <i>et al.</i> , 2011
		BDE 209	ND~6.26	
2006	China	13	0.07~5.24 (median, 0.16)	Wang <i>et al.</i> , 2009
		BDE 209	0.3~2776 (median, 2.29)	
2002	Japan	di- to nona-BDEs	0.05~3.6 (0.94 ± 1.22)	Minh <i>et al.</i> , 2007
		BDE 209	0.89~85 (20.5 ± 28.2)	
	Europe			
2002	Spain	11	0.16~3.94 (1.21 ± 1.14)	Eljarrat <i>et al.</i> , 2005
		BDE 209	2.46~132 (23.3 ± 38.2)	
2001	Netherlands	9	14~22 (19.5 ± 4.42)	Verslycke <i>et al.</i> , 2005
		BDE 209	240~1650 (713 ± 811)	

상물질의 잔류수준 확인을 위한 비교자료로 사용하였다. 국외 PCDD/Fs 연구결과 비교 시, 아시아 국가 중 일본(Hosomi *et al.*, 2003)이 가장 높은 잔류수준으로 나타났으며, 쿠웨이트(Gevao *et al.*, 2009)와 중국(Zhao *et al.*, 2011)은 본 연구와 유사한 수준이었다. 또한 스페인(Mohammed *et al.*, 2009; Gómez-Lavín *et al.*, 2011), 포르투갈(Nunes *et al.*, 2011), 오스트레일리아(Gaus *et al.*, 2001)은 울산만에 비해 비교적 낮은 수준을 나타내었다. DL-PCBs의 경우, 국외 연구결과에 비해 울산만 퇴적물에서 높은 농도값을 나타내었다.

울산만 퇴적물 내 24종 PBDEs 농도는 19.4±13.9 ng g⁻¹ dw였다. 그러나 본 연구결과를 선행연구와 비교할 시, 대상 이성질체의 범위가 다르기 때문에 명확한 비교를 위해 대부분의 연구에서 가장 많은 검출되는 BDE209 결과를 별도로 정리하였다 (Table 2). 비교 결과, 이전결과(Moon *et al.*, 2007a)의 농도값 (Mean, 51.2 ng g⁻¹ dw)에 비해 낮게 나타났다. 본 연구결과와 국외 연구의 비교 시, 타이완(Jiang *et al.*, 2011)을 제외한 일본(Minh *et al.*, 2007), 스페인(Eljarrat *et al.*, 2005), 네덜란드(Verslycke *et al.*, 2005)에 비해 비교적 낮은 농도값을 보였으며, 중국(Wang *et al.*, 2009)에 비해 낮은 농도범위로 나타났다.

울산만 퇴적물 중 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs 분포패턴과 오염원 추정

울산만 퇴적물 내 PCDD/Fs, DL-PCBs 오염원 추정을 위한 분포패턴의 분석을 Fig. 2, 3에 나타냈다. 총 다이옥신류에 대한 PCDD/Fs와 DL-PCBs의 기여율은 각각 12, 88%로, DL-PCBs의 기여율이 PCDD/Fs에 비해 약 7배 높게 나타났다. PCDD/Fs 중 PCDDs가 83%의 기여율로 PCDFs (17%)보다 높게 나타났으며, OCDD (72%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (9%)와 OCDF (9%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (4%)의 고염소 이성질체에서 높은 기여율을 보였다. PCDD/Fs의 예상 오염원 추정을 위하여, 독성값이 있는 PCDD/Fs 17개의 이성질체와 그 외 이성질체의 분포패턴을 분석하였다. PCDD/Fs 중

OCDD의 높은 기여율은 낮은 용해도와 환경 중 낮은 광분해성으로 해양퇴적물 내에 침착이 잘 이루어지기 때문이며(Moon *et al.*, 2008), 공업지역의 퇴적물 분포특성에 대한 Wenning *et al.*(1992)의 연구결과에서도 OCDD의 높은 기여율을 나타내고 있다. 농약류인 PCP 제품 또한 OCDD에서 높은 기여율을 나타내는 것으로 보고되었으나, 우리나라에서 1975년 이후 PCP 농약의 사용이 금지된 바 PCP 농약류에 의한 영향은 미비한 것으로 판단되었다(박 등, 1999; Masunaga *et al.*, 2001). 울산만 퇴적물 내 1,3,6,8-, 1,3,7,9-TCDD (55, 25%), 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-, 1,2,3,6,8-, 1,2,3,7,9-PeCDD (34, 25, 17%), 1,2,3,4,6,8/1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-HxCDD (59%)가 각 동족체 중 높은 기여율을 차지하였으며, 이 이성질체들은 연소공정의 결과로 나타나는 이성질체로 알려져 있다(Wehrmeier *et al.*, 1998). PCDFs의 경우, 1,2,3,8/1,4,6,7/1,2,3,6-TCDD (12%)와 1,2,4,7,8-, 1,2,3,6,8/1,3,4,7,8-PeCDF (19, 9%), 1,3,4,6,7,8-, 1,2,4,6,7,8-, 1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-HxCDF (12, 20, 16%), 1,2,3,4,6,7,8-, 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF (50, 30%)가 각 동족체 내에서 높은 기여율을 나타내었다. 본 연구의 이성질체 분포패턴과 선행연구결과(Moon *et al.*, 2008)를 비교분석 한 결과, 울산만 퇴적물에 영향을 미치는 주요 요인은 공장지역에서 연소공정 의해 발생한 PCDD/Fs의 해양 유입으로 판단되었다.

DL-PCBs의 경우, 울산만 퇴적물 내 12종의 DL-PCBs 이성질체 중 PCB77, -105, -118, -156, -167에서 각각 66, 5, 16, 4, 5%의 기여율이 나타났으며, 나머지 7종에서는 각각 1% 이하로 나타났다. 예상 오염원으로는 PCBs 제품 (Aroclor, Kanechlor, Clophen, Sovol)과 일반 대기 그리고 소각로 배출가스를 선정하여 분포패턴을 본 연구결과와 비교하였다(Ikenaka *et al.*, 2005; Takasuga *et al.*, 2006; 김 등, 2006). PCBs 제품은 이성질체 중 PCB 77, -105, -118, -156에서 각각 10, 26, 51, 6%의 기여율로 다른 이성질체에 비해 높게 나타났으며(Takasuga *et al.*, 2006), 다른 예상 오염원에 비해 퇴적물 시료의 분포패턴과 비교적 유사하게 나타났다. PCBs 제품에 함유되어 있지 않아 소각로 배출가스의 특징적인 이성질체로 알려진

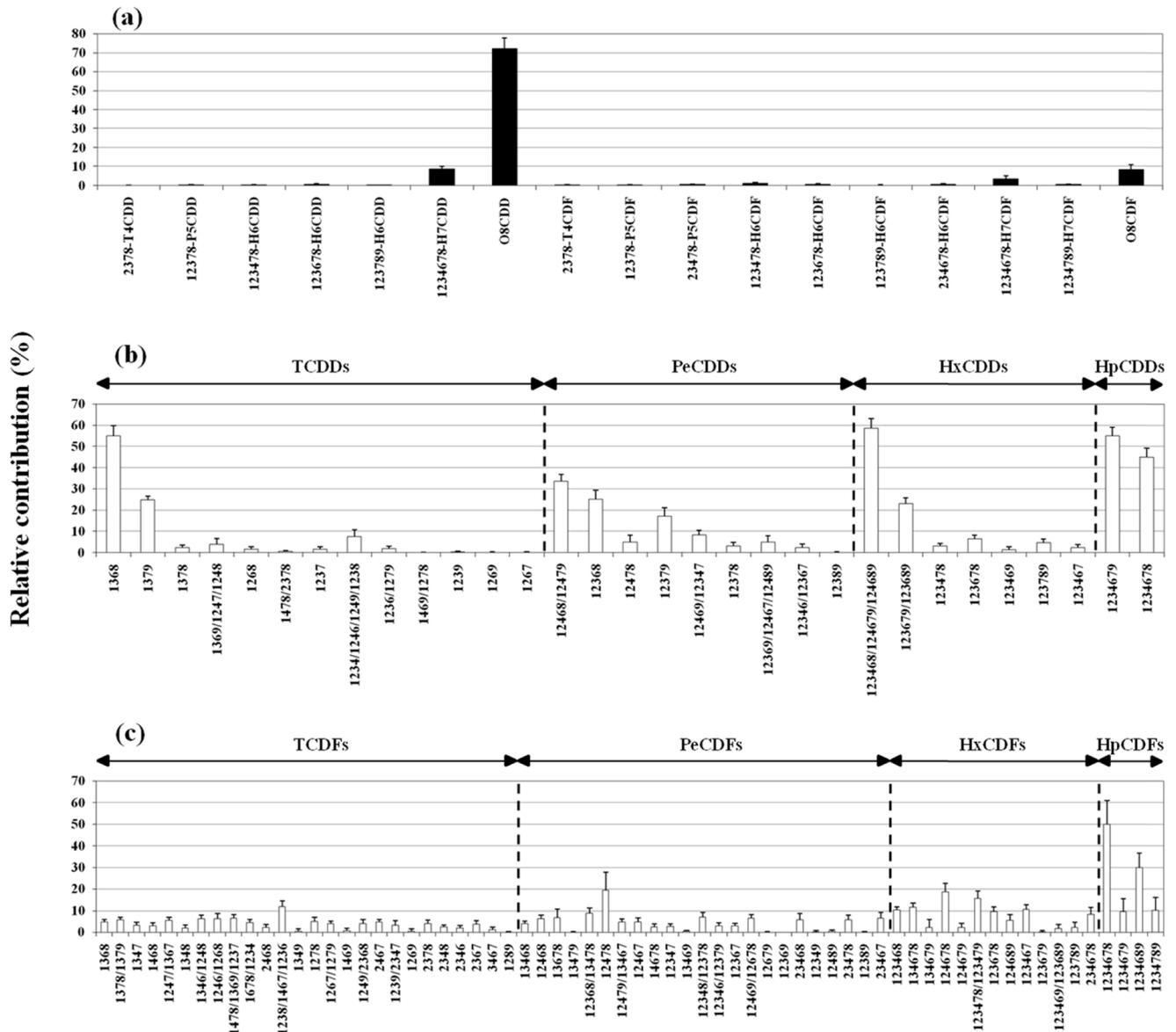


Fig. 2. Distribution patterns of (a) toxic 2,3,7,8-substituted congeners of PCDD/Fs, (b) PCDD congeners, and (c) PCDF congeners in sediment from Ulsan Bay.

PCB 126, -169는 11, 5%의 기여율을 보였으며(Ikenaka *et al.*, 2005; 김 등, 2006), 울산만 퇴적물 시료에서는 각각 평균 1% 이하의 기여도로 나타났다. 통계분석결과에서 울산만 퇴적물 내 DL-PCBs 분포패턴은 PCBs 제품과 하나의 그룹으로 나타났다. 이를 종합하여 볼 때, 울산만 퇴적물 내 DL-PCBs의 주요 오염원은 PCBs 제품에 기인하는 것으로 추정되며, 소각로 배출가스에 의한 영향은 미비한 것으로 판단되었다.

PBDEs의 경우, deca-BDE (209)에서 79%, nona-BDE (206, 207)가 16%, 나머지 이성질체에서 5% 이하로, 해양 퇴적물 중 deca-BDE (209)가 대부분을 차지하는 것으로 보고된 선행연구 결과와 동일하게 나타났다(Eljarrat *et al.*, 2005; Moon *et al.*, 2007a). 국내 산업용 PBDEs 제품 중 99% 이상의 점유율을 차지하는 것이 deca-BDE (209) 제품인 것으로 보고되고 있으며(Lee *et al.*, 2012), 울산만 퇴적물

중 PBDEs 이성질체에서 deca-BDE (209)가 가장 높은 기여율을 나타내는 것 또한 Saytex-102E, DE-83R, Bromkal 82-0DE와 같은 산업용 deca-BDE (209) 제품의 높은 사용량에 의한 영향으로 추정된다.

울산만 퇴적물 내 TOC와 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs 상관성 분석

울산만 33개 정점 내 퇴적물의 TOC농도수준은 0.15~1.79 (mean, 1.04)% 범위였으며, 2003~2004년 연구된 울산만 퇴적물 내 TOC 농도에 비해 낮은 수준으로 나타났다(Moon *et al.*, 2007b). TOC와 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs의 상관성 분석 결과, PCDD/Fs와 PBDEs에서 상관계수가 각각 0.613, 0.589 ($p < 0.05$)로 DL-PCBs ($r = 0.241$, $p = 0.177$)에 비해 높은 TOC와의 상관성을 나타내었으며, 이는 울산

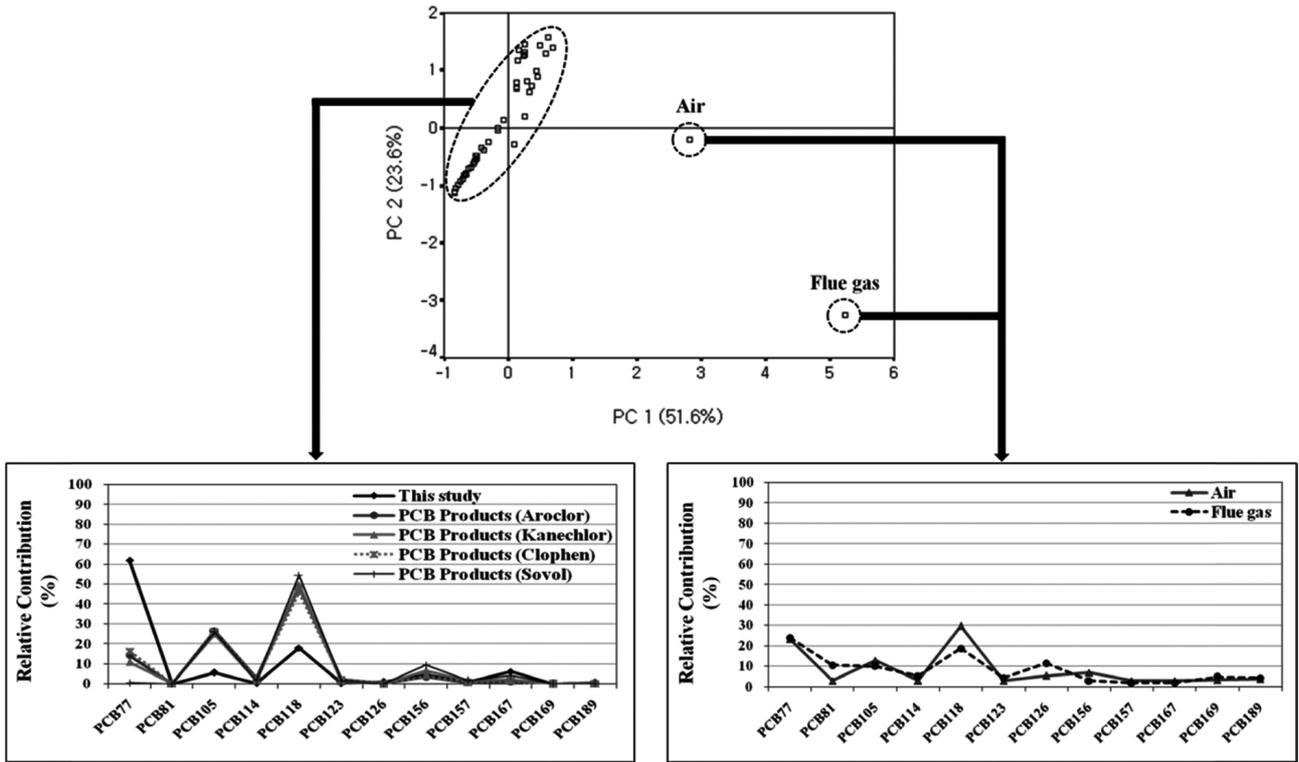


Fig. 3. Similarities of the distribution patterns between DL-PCBs in sediment and possible sources.



Fig. 4. Distribution patterns of PBDEs in sediment from Ulsan Bay.

만 퇴적물 내 TOC와 PCDD/Fs, PBDEs의 분포 및 거동이 DL-PCBs에 비해 유사한 것을 의미한다. PCDD/Fs의 이성질체 별 TOC와 상관성 비교결과에서, 고염소의 PCDD/Fs에서 TOC와 높은 상관성을 나타내는 경향이 있는 것으로 보고되었으나(Moon *et al.*, 2012), 본 연구에서는 염소의 수와 상관없이 각 이성질체와 TOC의 상관계수가 0.37~0.6 범위에서 나타났다 ($p < 0.05$). 또한, PBDEs의 경우, 브롬의 수가 적은 BDE에서 TOC와의 상관성이 높은 것으로 알려져 있으나(Moon *et al.*, 2007b), 본 연구 결과에서는 BDE 71, -77, -126, -156, -183을 제외한 19종의 이성질체에서 0.399~0.589 ($p < 0.05$)의 상관성을 나타내었다. 본 연구의 TOC와 PCDD/Fs, PBDEs 간 상관성 분석결과는, 울산만 내에서 이 물질들이 대체로 유사한 거동 및 분포를 의미하는 것으로 판단되었다(Moon *et al.*, 2007c).

결론

본 연구는 울산만 퇴적물 중 PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs의 최근 잔류수준의 현황과 국내외 연구와의 비교결과를 나타내었으며, 각 물질의 분포패턴과 예상 오염원과의 비교분석을 통한 대상물질의 오염원을 추정하였다. 연구결과, 대상물질의 잔류수준은 울산만 내부의 정점에서 외부의 정점에 비해 높게 나타났으며, 이는 육상으로 기인하는 POPs 물질 발생원의 근접과 만 내부의 폐쇄적인 지리적 특성에 의한 것으로 판단되었다. 국내외 선행연구에 비해 PCDD/Fs와 PBDEs는 대체로 유사하거나 낮은 농도값을 보였으나, DL-PCBs는 다소 높은 농도범위를 나타내었다. 분포패턴 분석결과, PCDD/Fs, DL-PCBs, PBDEs에서 각각 OCDD와 PCB 77, -118 그리고 BDE 209의 특정 이성질체에서 높은 분포율이 확인되었다. 오

염원 추정을 위한 PCDD/Fs 동족체와 이성질체의 분석결과, 울산만 퇴적물 내 PCDD/Fs의 잔류는 산업활동으로 발생하는 다이옥신류에 의한 것으로, 울산만 퇴적물의 분포패턴은 공업지역 퇴적물의 PCDD/Fs 분포특성을 반영하는 것으로 판단된다. DL-PCBs는 주요 오염원이 PCBs 제품으로 알려진 것처럼 울산만 퇴적물 또한 PCBs 제품의 의한 영향이 큰 것으로 추정되었다. 또한, TOC와 대상물질 간의 상관성 분석 결과, 울산만 내 TOC와 대상물질 중 PCDD/Fs, PBDEs 간 분포와 거동이 유사한 것으로 평가된다. 본 연구결과는 울산만 퇴적물에 대한 PCDD/Fs, DLPCBs, PBDEs의 분석결과로 최근 울산만 내 일부 POPs 물질의 잔류현황을 반영하는 것으로 판단된다. 또한, 울산만의 POPs 잔류수준평가 위해서는 다양한 환경매체 및 물질에 대한 연구가 필요하며, 이와 더불어 POPs 물질 저감방안 관련연구도 병행되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 국립수산과학원(RP-2013-ME-083)의 연구지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌(References)

국토해양부, 2011. 내분비계장애물질 환경실태조사.
 김경수, 김종국, 신선경, 김경심, 송병주, 2006. 변압기 절연유 중 PCBs, Co-PCBs 및 PCDD/PCDFs 오염수준 및 이성체 분포. 한국환경분석학회지, **19**: 263-271.
 박종우, 이윤기, 김장익, 1999. 산화환원 촉매에 의한 Pentachlorophenol의 Transformation. 한국농화학회지, **42**: 330-335.
 백승홍, 이인석, 김혜선, 최민규, 황동운, 김숙양, 최희구, 2012. 국내 양식어장 퇴적물과 생물 중 잔류성유기오염물질 분포. 한국해양학회지, **17**: 262-269.
 옥곤, 이석형, 황인자, 황성민, 2009. 울산지역의 대기대기침적-토양의 UPOPs(PCDD/DFs, Dioxin-like PCBs와 Hexachlorobenzene; HxCB)의 평가. 한국환경분석학회지, **12**: 233-246.
 울산광역시청, 2012. 홈페이지 <http://www.ulsan.go.kr>.
 이종태, 조용성, 손지영, 이정원, 이승준, 정영희, 김대선, 유승도, 안승철, 2008. 지역주민 환경오염 노출수준 및 생체지표 모니터링 방법에 대한 연구 -울산지역을 중심으로-. 한국환경보건학회지, **34**: 188-198.
 정봉길, 김성용, 김철수, 이석형, 황성민, 박노진, 정유진, 옥곤, 2007. 남동해 연안 퇴적물 중 PCDD/Fs 및 Dioxin Like PCBs(DLPCBs)의 주성분 분석. 한국환경분석학회지, **10**: 226-236.
 정중현, 최봉욱, 문기내, 석성자, 김현규, 손병현, 2010. 경주, 포항, 울산지역 보건환경성 질환 위해 인자. 한국환경보건학회지, **36**: 82-94.
 최봉욱, 정중현, 최원준, 손병현, 오광중, 2006. 오염원 및 기상 조건에 따른 울산지역의 고농도 대기오염 분포 특성. 한국환경보건학회지, **32**: 324-335.
 통계청, 2012. 2010년 기준 경제총조사 결과로 본 지역별 사업체 현황 및 특성.
 한국환경정책평가연구원, 2000. 수저퇴적물 환경기준 개발에 관한 연구.

환경부, 2001. 잔류성유기오염물질(POPs)에 관한 스톡홀름협약. BSEF(Bromine Science and Environmental Forum), 2012. <http://www.bsef.com>.
 Canadian Council of Ministers of Environment, 2001. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.
 Choi, H.-G., H.-B. Moon, M. Choi and J. Yu, 2011. Monitoring of organic contaminants in sediments from the Korean coast: Spatial distribution and temporal trends (2001-2007). Mar. Pollut. Bull., **62**: 1352-1361.
 Eljarrat, E., A.D.L. Cal, D. Larrazabal, B. Fabrellas, A.R. Fernandez-Alba, F. Borrull, R.M. Marce and D. Barcelo, 2005. Occurrence of polybrominated diphenylethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in coastal sediments from Spain. Environ. Pollut., **136**: 493-501.
 Fiedler, H., 1996. Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment. Chemosphere, **32**: 55-64.
 Gaus, C., O. Päpke, N. Dennison, D. Haynes, G.R. Shaw, D.W. Connell and J.F. Müller, 2001. Evidence for the presence of a widespread PCDD source in coastal sediments and soils Queensland, Australia. Chemosphere, **43**: 549-558.
 Gevao, B., F.M. Jaward, S. Uddin and A.N. Al-Ghadban, 2009. Occurrence and concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in coastal marine sediments in Kuwait. Mar. Pollut. Bull., **58**: 424-455.
 Gómez-Lavín, S., D. Gorri and A. Irabien, 2011. Assessment of PCDD/Fs and PCBs in Sediments from the Spanish Northern Atlantic Coast. Water Air Soil Pollut., **221**: 287-299.
 Hosomi, M., T. Matsuo, S. Dobashi, S. Katou and H. Abe, 2003. Survey of dioxins in Tokyo Bay bottom sediment. Mar. Pollut. Bull., **47**: 68-73.
 Ikenaka, Y., H. Eun, E. Watanabe, F. Kumon and Y. Miyabara, 2005. Estimation of sources and inflow of dioxins and polycyclic aromatic hydrocarbons from the sediment core of Lake Suwa, Japan. Environ. Pollut., **138**: 529-537.
 Jiang, J.-J., C.-L. Lee, M.-D. Fang, F.-C. Ko and J.E. Baker, 2011. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in sediments of southwest Taiwan: Regional characteristics and potential sources. Mar. Pollut. Bull., **62**: 815-823.
 Kim, K.S., Y. Hirai, M. Kato, K. Urano and S. Masunaga, 2004. Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor). Chemosphere, **55**: 539-553.
 Lee, I.-S., K.-S. Kim, S.-J. Kim, J.H. Yoon, K.-H. Choi, S.-D. Choi and J.-E. Oh, 2012. Evaluation of mono- to deca-brominated diphenyl ethers in riverine sediment of Korea with special reference to the debromination of DeBDE209. Sci. Total Environ., **432**: 128-134.
 Masunaga, S., T. Takasuga and J. Nakanishi, 2001. Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. Chemosphere, **44**: 873-885.
 Minh, N.H., T. Isobe, D. Ueno, K. Matsumoto, M. Mine, N. Kajiwara, S. Takahashi, and S. Tanabe, 2007. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan. Environ. Pollut., **148**: 409-417.
 Mohammed, A., C. Orazio, P. Peterman, K. Echols, K. Feltz, A. Manoo, D. Maraj and J. Agard, 2009. Polychlorinated dibenzo-p-

- dioxin (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in harbor sediments from Sea Lots, Port-of-Spain, Trinidad and Tobago. *Mar. Pollut. Bull.*, **58**: 928–946.
- Moon, H.-B., K. Kannan, M. Choi and H.-G. Choi, 2007a. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine sediments from industrialized bays of Korea. *Mar. Pollut. Bull.*, **54**: 1402–1412.
- Moon, H.-B., K. Kannan, M. Choi and H.-G. Choi, 2007b. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters. *Chemosphere*, **66**: 243–251.
- Moon, H.-B., S.-K. Kang, W.-J. Seo, M. Choi, J. Yu, H.-G. Choi and J.-S. Park, 2007c. Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Marine Sediments from Mokpo Coastal Water of Korea. *J. Fish. Sci. Technol.*, **10**: 93–101.
- Moon, H.-B., H.-G. Choi, P.-Y. Lee and G. Ok, 2008. Congener-specific characterization and sources of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in marine sediments from industrialized bays of Korea. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**: 323–333.
- Moon, H.-B., M. Choi, H.-G. Choi and K. Kannan, 2012. Severe pollution of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in sediments from Lake Shihwa, Korea: Tracking the source. *Mar. Pollut. Bull.*, **64**: 2357–2363.
- Nunes, M., P. Marchand, A. Vernisseau, B. Le Bizec, F. Ramos and M.A. Pardal, 2011. PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in sediment and biota from the Mondego estuary (Portugal). *Chemosphere*, **83**: 1345–1352.
- Oh, J.R., M.G. Ikonou, M.P. Fernandez and S.-H. Hong, 2003. PCB and PCDD/F Totals, TEQs, and Congener Patterns in Korean Coastal Marine Environments, 1987, 1988, 1990, and 1996–1999. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **44**: 224–236.
- Saba, T. and P.D. Boehm, 2011. Congener-based analysis of the weathering of PCB Aroclor 1242 in paper mill sludge. *Chemosphere*, **82**: 1321–1328.
- Takasuga, T., K. Senthikumar, T. Matsumura, K. Shinzaki and S. Sakai, 2006. Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere*, **62**: 469–484.
- Verslycke, T.A., A.D. Vethaak, K. Arijs and C.R. Janssen, 2005. Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands). *Environ. Pollut.*, **136**: 19–31.
- Wang, Z., X. Ma, Z. Lin, G. Na and Z. Yao, 2009. Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China. *Chemosphere*, **74**: 896–901.
- Wehrmeier, A., D. Lenoir, K.W. Schramm, R. Zimmermann, K. Hahn, B. Henkelmann and A. Kettrup, 1998. Pattern of isomer of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins as tool for elucidation of thermal formation mechanisms. *Chemosphere*, **36**: 2775–2801.
- Wenning, R.J., M.A. Harris, M.J. Unga, D.J. Paustenbach and H. Bedbury, 1992. Chemometric comparisons of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran residues in surficial sediments from Newark Bay, New Jersey and other industrialized waterways. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **22**: 397–413.
- Xu, M., J. Yan, S. Lu, X. Li, T. Chen, M. Ni, H. Dai, F. Wang and K. Cen, 2009. Agricultural soil monitoring of PCDD/Fs in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Eastern China: Temporal variations and possible sources. *J. Hazard. Mater.*, **166**: 628–634.
- Zhao, X., H. Zhang, H. Fan, D. Guan, H. Zhao, Y. Ni, Y. Li and J. Chen, 2011. Dioxin-like compounds in sediments from the Daliao River Estuary of Bohai Sea: Distribution and their influencing factors. *Mar. Pollut. Bull.*, **62**: 918–925.

2013년 9월 5일 원고접수

2013년 10월 28일 수정본 접수

2013년 11월 13일 수정본 채택

담당편집위원: 최만식