

자연습지 우포늪 퇴적물의 연도별 잔류성 유기오염물질 축적도

부민호⁺ / 이찬원^{**} / 이상천^{***} / 김종국^{****} / 전홍표^{*****} /
김기호^{*****} / 최경희^{*****} / 윤준현^{*****} / 정미정^{*****}

Vertical Distribution of Persistent Organic Pollutant in Core Sediments from Upo Wetland

Boo Min Ho⁺ / Lee Chan Won^{**} / Lee Sang Chun^{***} / Kim Jong Guk^{****} / Jeon Hong Pyo^{*****}
/ Kim Ki Ho^{*****} / Choi Kyung Hee^{*****} / Yun Jun Hun^{*****} / Jeong Mi Jung^{*****}

Abstract : The vertical distribution of dioxins and hexachlorobenzene(HCB) in a sediment core was investigated to elucidate historical trends of dioxins and HCB deposited into Upo wetland. The total concentration of dioxin ranged from 8.7 to 66.27 pg/g-dw in Upo sediments deposited, and from 17.64 to 97.03 pg/g-dw in Mokpo. Dioxin fluxes increased from the first-1990s and then reached a maximum in the mid-1990s. The major source of dioxin by comparing the congeners pattern was pentachlorophenol(PCP) used of agrochemicals. The HCB concentration in most of samples was detected below the MDL(Method Detection Limit of 0.5ng/g), except a few samples.

Keywords : Core sediment, Dioxin, HCB, Upo wetland

1. 서론

우포늪은 우리나라에서 가장 큰 내륙습지로 창녕군 이방면과 대합면 등에서 낙동강으로 유입되던 소하천이 폭이 좁아지면서 형성된 것으로, 가로 약 2.5 km, 세로 약 1.6 km정도가 되며, 위치는 동경 128° 25', 북위 35° 33'이고 면적은 170 ha이다. 우포늪은 전체 70 만평 중 7 만평이 담수지역으로 창녕군 유어면, 이방면 및 대합면에 걸쳐 원시생태계를 유지하고 있는 국내 최대의 내륙습지이다. 현재는 이방면 토평리와 윗토

평리 사이의 제방을 경계로 우포와 목포로 나누어 있고 사지포와 우포사이에도 제방으로 나누어져 있어 외형상으로는 우포, 목포, 사지포와 같이 3개의 늪으로 나누어져 있는 것처럼 보인다(박수영 등, 2000). 우포늪은 1997년 7월 26일 생태계보전지역 중 생태계특별보호구역 (환경부고시 1997-66호)으로 지정되었으며 국제적으로도 1998년 3월 2일 람사협약 보존습지로 지정되었다. 그리고 1999년 8월 9일 습지보호지역으로 지정하여 관리하고 있다(<http://www.upo.or.kr>).

다이옥신, PCBs(Polychlorinated Biphenyls), 유기

+ Corresponding author : boomh@labfrontier.com
* 일반회원 · 경남대학교 환경공학과 대학원 · 박사수료
** 정회원 · 경남대학교 환경공학과 교수 · 공학박사
*** 일반회원 · 경남대학교 나노공학과 교수 · 공학박사
**** 일반회원 · 전북대학교 환경공학과 부교수 · 공학박사
***** 일반회원 · 경남대학교 환경공학과 대학원 · 박사수료
***** 일반회원 · 경남대학교 화학과 대학원 · 이학박사
***** 일반회원 · 국립환경과학원 · 환경노출평가과장 · 농학박사
***** 일반회원 · 국립환경과학원 · 내분비계 장애물질관리 · 이학박사
***** 일반회원 · 전북대학교 환경공학과 대학원 · 박사수료

Table 1. Sampling sites and geographical position

Site	Geographical position		sample length (cm)	Remark
	latitude	longitude		
S1(n=20 fraction)	35° 32' 14"	128° 24' 30"	70	Upo
S2(n=20 fraction)	35° 32' 49"	128° 24' 39"	80	Mokpo

조사하여 회절된 패턴을 입사된 빔의 축과 각도의 함수로서 회절된 빛의 강도를 측정하여 입도 분포를 분석하는 입도분석기(Particle Size Analyzer, LS230 & N4PLUS, Coulter Corporation, USA)를 이용하여 퇴적물의 입도를 분석하였다. 도분석 후 전체입도 분포에 대한 입자의 평균 크기인 평균입도와 가장 작은 크기의 입자와 가장 큰 크기의 입자에 대한 누적분포곡선상의 누적백분율에서 50%에 해당하는 값(D50) 등은 분석기기 상의 소프트웨어를 이용하여 구하였다. 퇴적물 내 유기물의 함량은 저서환경의 질을 평가하는 척도의 하나로 널리 사용되고 있다. 하지만 퇴적물 내의 유기물은 퇴적물 내에서 다양한 형태와 종류로 존재하며 그 공급원 또한 매우 다양하다. 그런 까닭에 퇴적물의 유기물량을 정량적으로 측정하는 일은 매우 어렵다. 따라서 일반적으로 유기물을 대표하며, 비교적 측정이 용이한 유기탄소를 측정한다. 유기탄소량 측정에는 여러 가지 방법이 이용된다. 하지만 이 방법들의 공통된 원리는 유기탄소를 시약이나 고온 등으로 산화시켜 분해된 유기물 속의 탄소량을 알아내는 것이다. 한편 역적정법은 산화제를 사용하여 유기물을 산화시킨 후, 소모된 산화제의 양을 알아내어 유기탄소량으로 환산하는 방법이다. 본 연구에서의 퇴적물 내 유기탄소량 측정은 1M 염산으로 30분간 산 처리 하여 방해물질인 퇴적물 내 carbonate를 제거 한 후 CHN 분석기로 분석하였다.

2.3 ²¹⁰Pb에 의한 연대측정

퇴적층의 퇴적속도는 납 동위원소(²¹⁰Pb)의 활동도를 측정한 후 퇴적속도 모델에 대입하는 방법을 사용하는데, 실질적인 측정은 알파분광계로 평

형상태로부터 붕괴하는 딸 핵종인 ²¹⁰Po의 양을 간접적으로 측정한다. 측정방법은 동결 건조된 퇴적물 1g을 테프론 비이커에 넣은 후 ²⁰⁹Po (704dpm) 1.00mL을 시료에 더한다. 시료에 Aqua regia(HCl : HNO₃ = 3 : 1) 10 mL을 넣은 후 80 ~ 90도의 온도에 약 12시간 가열하여 건조한 후, 2N-HCl 30 mL을 넣고 2시간 실온 방치하여 원심 분리한다. 100mL PMP(polymethyl-pentene) 비이커에 아스코빅산 3g 넣고 교반시킨 후 Perspex disc holder에 12시간 Plating시켜서 최종적으로 알파분광기로 24시간 동안 측정한다. 측정된 dpm의 로그변환 값과 퇴적물 채취 깊이의 회귀식을 구하여 기울기를 계산한 후, ²¹⁰Pb의 반감기의 계산식으로부터 주상퇴적물의 퇴적률 (cm/yr)을 계산하고, 이로부터 주상퇴적물의 깊이에 따른 연대를 추정한다. 연대추정에 사용된 식은 다음과 같다(Hong *et al.*, 1997).

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad A: {}^{210}\text{Pb}$$

$$\lambda = \ln 2 / t_{1/2} \quad S: \text{sedimentation rate}$$

$$S = z / t \quad z: \text{sediment depth}$$

$$A = A_0 e^{-\lambda z / s} \quad t: \text{time}$$

2.4 다이옥신 및 HCB 분석

풍건한 시료를 톨루엔(J.T. Baker)으로 16시간 이상 속실텯 추출하였다. 추출된 용매는 노말헥산(J.T. Baker)으로 용매전환을 완전히 한 후 황산 처리를 실시하였으며 헥산세정수로 세정한 다음 탈수 후 감압농축기로 농축하였다. 추출 전 다이옥신 농도 검증용으로 ³⁷Cl-2378 TCDD을 주입하였으며, 정제용내부표준물질로 ¹³C-Labelled 다이옥신 15종(Wellington, 1613LCS)과 ¹³C-

Table 2. HRGC/HRMS conditions for PCDD/DFs and HCB analysis

Items		Dioxin and Furan	HCB
GC	Instrument	HP 6890N	HP 6890N
	Injection	Splitless	Splitless
	Injector Temp.	270°C	270°C
	Carrier gas	He	He
	Oven condition	120°C(1min)→20°C/min→220°C (20min)→5°C/min→300°C(18min)	80°C(1min)→10°C/min→200°C → 30°C/min→280°C(4.33min)
	Column	DB-5MS, 60m×0.32mm ID×0.25µm	DB-5MS, 30m×0.25mm ID×0.25µm
MS	Instrument	JMS-800D(Jeol co., Ltd)	JMS-800D(Jeol co., Ltd)
	Ionization type	EI positive, 38eV	EI positive, 70eV
	Ionization current	Trap Current 600µA	Trap Current 300µA
	Ion source temp.	270°C	270°C
	Resolution	>10,000(5% Valley)	>10,000(5% Valley)

Labelled HCB 1종(CIL, CLM-351)을 주입하였다. 추출된 시료는 다층실리카겔칼럼 (Ø10mm ×30cm, 실리카겔 :Supelco, S4133), KOH : Sigma, P5958, 황산 : Merck, K35393331, AgNO₃첨가 실리카겔 : Wako 197-11611, 무수 황산나트륨 : Sigma-Aldrich, 238597)과 염기성 알루미늄 (Ø10mm ×30cm,, Sigma-Aldrich 199443)칼럼을 이용하여 정제하였다. 알루미늄칼럼 정제 후 농축하여 GC/MS 분석용 바이알에 옮겨 첫 번째 용출액은 헥사클로로벤젠 실린지 첨가용 표준물질(deca-PCB, supelco 48318)을, 두 번째 용출액에는 다이옥신 및 퓨란류 실린지 첨가용 표준물질 (wellington, EPA 1613-ISS)을 주입한 후 최종 농축액을 25µL로 조제하여 HRGC/HRMS 분석을 수행하였다. 다이옥신 및 HCB의 분석을 위한 HRGC/HRMS의 조건은 Table 3에 나타내었다.

2.5 검출한계(Method Detection Limited, MDL)

다이옥신류와 HCB에 대한 바탕시험을 시행하

여 바탕시험값의 평균(x)과 표준편차(s)를 이용하여 다음 식으로 계산하였다.

$$MDL = x + 1.943s$$

3. 결과 및 고찰

3.1 퇴적물의 물리화학적 특성

우포늪 두 지점에서 채취한 주상퇴적물 시료에 대한 물리화학적 특성 분석결과를 Table 3에 나타내었다. pH의 경우 다른 지역의 늪과 마찬가지로 약산성을 나타내고 있었는데 이는 다량의 식물 사체들의 부식에 의하여 발생하는 부식산의 영향으로 생각된다. ORP 측정은 주상퇴적물의 최상부 층에서 실시하였으며, S1과 S2 모두 환원적 환경을 이루고 있음을 알 수 있었다. 다이옥신과 HCB의 퇴적물 내 농도와 IL은 상관관계가 낮았으며 퇴적물 입자 크기와도 낮은 상관성을 나타내었다. 평균입도는 두 지점 모두 세립질의 실트(8φ 이하)로 이루어져 있음을 알 수 있다.

Table 3. Physio-chemical properties of sediments in the Upo wetland

Sites		pH	Temp. (°C)	D50 (µm)	Average particle size(µm)	water content (%)	TOC (%)	ORP (mV)	IL (%)
S1	(n=20)	5.9	14.6	4.1	7.2	53.4	1.5	-9.8	9.7
S2	(n=21)	5.5	14.9	4.9	11.2	51.1	1.4	-84.4	10.7

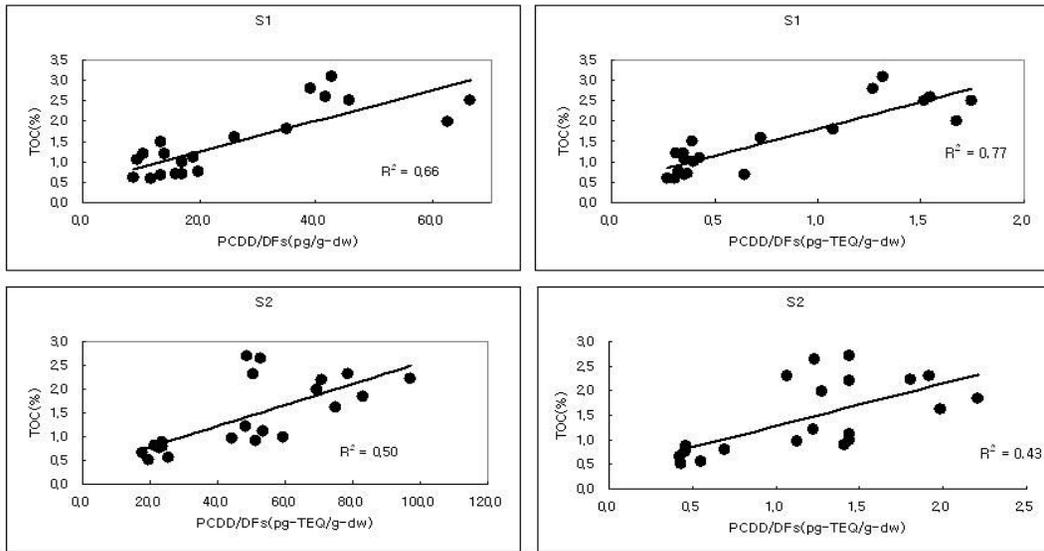


Fig. 2. Relationship between dioxin concentration and TOC

우포늪 퇴적물의 다이옥신 농도와 TOC 간의 상관관계를 Fig. 2에 나타내었다. 다이옥신 총농도와 TOC는 S1(우포)에서 $r^2=0.66(p<0.001)$, S2(목포)에서 $r^2=0.50(p<0.001)$ 의 양의 상관성을 보였으며, 다이옥신 TEQ 농도는 S1(우포)에서 $r^2=0.77(p<0.001)$, S2(목포)에서 $r^2=0.43(p<0.001)$ 의 양의 상관성을 보였다. 또한 S2 보다는 S1에서 다이옥신 농도와 TOC 간의 상관관계가 높음을 알 수 있었다. 그러나 HCB와 TOC의 상관관계는 S1, S2 모두에서 상관관계가 낮았다(S1 : $r^2=0.18$, S2 : $r^2=0.10$).

3.2 PCDD/DFs 및 HCB 분석결과

다이옥신류와 HCB에 대하여 총 7회의 바탕시험을 실시하여 구한 MDL을 Table 4에 나타내었다. 다이옥신류는 이성체별 검출한계가 0.01~2.0 pg/g이었고, HCB는 500 pg/g 이었다.

우포(S1, n=20구획)와 목포(S2, n=21구획)의 2개 지점에서 채취한 주상퇴적물을 균등하게 분획한 총 41개 시료의 다이옥신 및 HCB 분석결과를 Table 5에 나타내었다. 대부분의 시료에서 HCB와 다이옥신이 검출되었으며 다이옥신 17개 이성

Table 4. Method Detection Limit of PCDD/DFs and HCB

(pg/g)

Isomer	MDL	Isomer	MDL
2378-T4CDD	0.01	2,3,4,7,8-PeCDF	1.5
12378-P5CDD	0.5	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.5
123478-H6CDD	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.0
123678-H6CDD	0.2	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
123789-H6CDD	0.3	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.3
1234678-H7CDD	0.5	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.0
12346789-O8CDD	1.5	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.2
2,3,7,8-TeCDF	2.0	12346789-O8CDD	1.0
1,2,3,7,8-PeCDF	1.0	Hexachorobenzene	500

Table 5. HCB and PCDD/DFs concentrations according to depth in the sediment core from Upo wetland

Fractions	Depth (cm)	Year	HCB (ng/g-dw)	t-PCDD/DFs (pg/g-dw)	Dioxin (pg-ITEQ/g-dw)	TOC (%)	Avg. particle size (μm)	D50 (μm)	IL (%)
S1-1	3.5	2005	0.33	39.085	1.271	2.8	15.3	6.2	13.2
S1-2	7	2003	0.33	42.592	1.318	3.1	9.0	4.8	12.3
S1-3	10.5	2001	1.21	41.699	1.549	2.6	8.8	4.3	13.7
S1-4	14	2000	0.34	45.678	1.515	2.5	10.0	5.2	10.9
S1-5	17.5	1998	0.21	66.268	1.747	2.5	7.2	4.0	9.5
S1-6	21	1997	1.17	62.445	1.675	1.99	7.1	4.0	10.0
S1-7	24.5	1995	0.24	34.944	1.078	1.8	8.2	4.1	9.2
S1-8	28	1994	0.21	25.985	0.723	1.6	8.7	4.2	8.6
S1-9	31.5	1993	0.27	13.453	0.390	1.5	8.1	3.9	8.4
S1-10	35	1991	0.31	10.526	0.314	1.2	5.9	3.5	8.8
S1-11	38.5	1990	0.21	9.489	0.359	1.05	7.2	3.8	9.0
S1-12	42	1988	ND	14.130	0.349	1.2	5.8	3.5	9.1
S1-13	45.5	1987	0.44	19.078	0.426	1.1	5.5	3.3	8.6
S1-14	49	1985	ND	17.064	0.401	1.0	9.0	4.8	8.8
S1-15	52.5	1984	0.45	16.055	0.367	0.7	6.0	3.6	8.8
S1-16	56	1983	0.18	19.839	0.326	0.8	5.7	3.6	9.3
S1-17	59.5	1982	0.14	13.340	0.359	0.7	4.9	3.2	9.2
S1-18	63	1981	0.16	17.005	0.646	0.7	4.8	3.3	9.0
S1-19	66.5	1979	0.19	8.707	0.274	0.6	6.0	3.6	8.6
S1-20	70	1978	0.18	11.647	0.309	0.6	7.2	4.8	8.9
S2-1	4	2005	0.23	48.749	1.441	2.7	19.9	6.2	15.7
S2-2	8	2003	ND	52.703	1.231	2.6	35.4	10.0	14.6
S2-3	12	2001	0.12	70.838	1.440	2.2	15.0	4.0	15.3
S2-4	15	2000	0.12	50.494	1.064	2.3	21.9	7.7	15.2
S2-5	19	1998	0.21	69.245	1.277	2.0	13.3	6.6	14.1
S2-6	23	1996	0.15	97.025	1.803	2.2	14.1	5.6	12.6
S2-7	27	1995	0.49	78.748	1.915	2.3	11.5	5.3	11.9
S2-8	31	1994	0.24	83.052	2.209	1.9	10.4	4.7	10.6
S2-9	34	1992	0.21	74.807	1.986	1.6	10.0	5.2	10.0
S2-10	38	1990	0.35	48.300	1.227	1.2	5.8	3.9	9.3
S2-11	42	1989	0.24	53.393	1.438	1.1	8.2	4.1	9.3
S2-12	46	1987	0.16	59.340	1.440	1.0	5.9	3.9	9.1
S2-13	50	1986	0.24	51.501	1.410	0.9	7.9	3.9	9.2
S2-14	53	1985	0.15	44.205	1.129	1.0	6.7	3.6	9.3
S2-15	57	1983	0.19	23.622	0.465	0.9	6.8	3.8	8.9
S2-16	61	1981	0.18	23.530	0.691	0.8	6.0	3.6	8.5
S2-17	65	1980	0.19	22.966	0.457	0.8	7.3	3.7	8.3
S2-18	69	1978	0.26	21.327	0.464	0.8	6.0	3.3	8.0
S2-19	72	1977	0.35	17.642	0.426	0.7	7.0	4.8	8.2
S2-20	76	1977	0.1	19.449	0.435	0.5	7.2	4.8	8.6
S2-21	80	1976	0.3	25.621	0.550	0.6	6.0	3.6	8.7

질체 대부분은 검출한계 부근이거나 일부는 검출한계 이상에서 검출되었다.

우포늪 퇴적물의 깊이에 따른 연대별 총 다이옥신 농도를 Fig. 3에 나타내었다. 우포(S1)의 경

우 8.71~66.27 pg/g(평균 26.45 pg/g) 범위에서 검출되었고 목포(S2)는 17.64~97.03 pg/g(평균 49.36 pg/g) 이 검출되어 목포가 우포에 비해 검출 농도 범위와 평균값이 높게 나타났다.

S1(우포)의 다이옥신 농도 변화를 깊이에 따른 연대별로 살펴보면 1970년대부터 1990년 초까지는 8.71~19.08 pg/g (평균 14.19 pg/g)의 범위로 일정하게 낮은 농도를 유지하다가 1994년부터 농도가 상승하여 1998년 최고치(66.27 pg/g)에 도달 한 후 농도가 감소하는 경향을 나타내고 있다.

목포(S2)의 다이옥신 농도 변화를 깊이에 따른 연대별로 살펴보면 1980년 초까지는 17.64~23.62 pg/g (평균 21.76 pg/g)의 범위로 일정하게 낮은 농도를 유지하다가 1980년 중반부터 농도가 상승하여 1990년 중반에 최고치(97.03 pg/g)에 도달 한 후 농도가 감소하는 경향을 나타내고 있다.

우포와 목포 주상퇴적물 중 다이옥신 농도 변화는 두 지점에서 모두 1990년대 초반부터 증가하다 1990년대 후반에 최고치에 도달 한 후 다시 감소하는 유사한 경향을 나타내었다.

우포늪 퇴적물의 깊이 및 연대별 다이옥신 독

성등가환산농도(Toxic Equivalent, TEQ) 경향을 Fig. 4에 나타내었다. 우포(S1)의 경우 0.27~1.75 pg-TEQ/g(평균 0.77 pg-TEQ/g)이 검출되었고 목포(S2)의 주상퇴적물은 0.43~2.21 pg-TEQ/g(평균 1.17 pg-TEQ/g) 이 검출되어 목포가 우포에 비해 검출 농도 범위와 평균값이 높게 나타났다. Fig. 4에 나타난 우포 주상퇴적물(S1) 중 다이옥신 TEQ 농도 변화를 깊이에 따른 연대별로 살펴보면 1970년대부터 1990년 초반까지는 0.27~0.43 pg TEQ/g (평균 0.38 pg TEQ/g)의 범위로 일정하게 낮은 농도를 유지하다가 1994년부터 농도가 상승하여 1990년 말에 최고치(1.75 pg-TEQ/g)에 도달 한 후 농도가 감소하는 경향을 나타내고 있다.

목포(S2) 주상퇴적물 중 다이옥신 TEQ 농도 변화를 연대별로 살펴보면 1980년 초반까지 낮은 농도를 유지하다 1990년 중반에 농도가 급격히 상승하여 최고치(2.21 pg-TEQ/g)에 도달 한 후 농도가 감소하는 경향을 나타내고 있다.

결론적으로 우포와 목포의 퇴적물은 깊이에 따른 연대별 다이옥신 총 농도와 TEQ 농도 경향은 우포에서는 1990년 초반까지 낮은 농도를 유지하다가 1997~1998년에 최고치를 나타내었고 목포

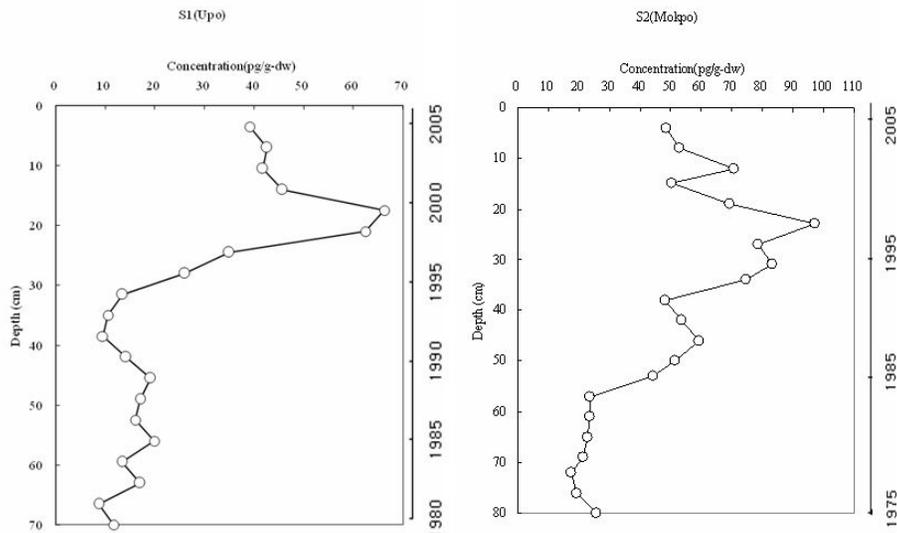


Fig. 3. Depth profile of total PCDD/Fs concentration

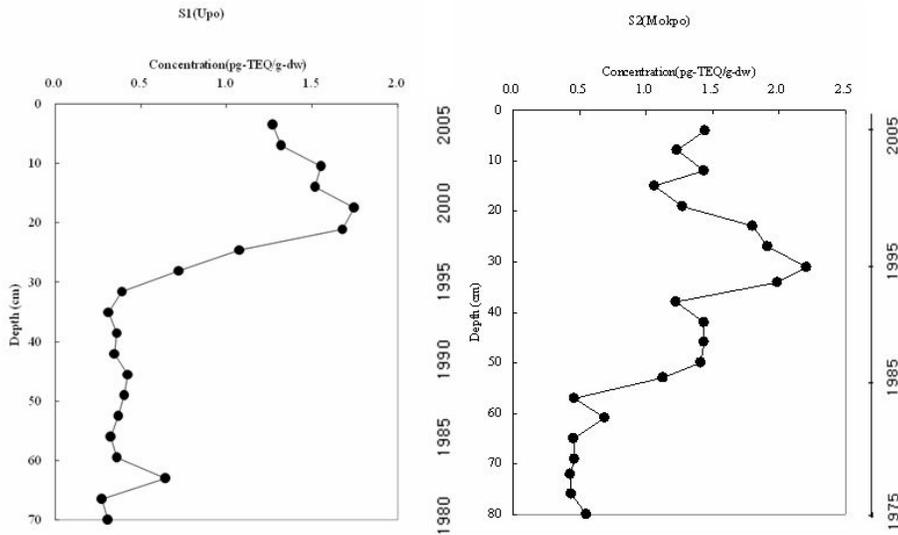


Fig. 4. Depth profile of PCDD/Fs concentration(I-TEQ)

에서는 1990년 초반부터 증가하여 1990년 중반에 최고치를 나타낸 후 감소하였다. 또한, 소각로 배출가스에 대한 다이옥신 규제가 시작된 1999년을 기준으로 최근에는 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 다이옥신 농도도 1990년대 중반을 피크로 점점 감소하는 경향을 보였다. 따라서 1999년에 시작된 우리나라의 다이옥신 규제가 아마도 어

는 정도 실효를 보이고 있는 것으로 판단된다.

S1과 S2에 검출된 다이옥신 농도는 Table 6에서 보는 것처럼 미국의 주요 호수 및 저수지의 퇴적물에서 검출되는 다이옥신 농도보다 대체로 낮은 수준을 유지하고 있음을 알 수 있다.

헥사클로로벤젠(HCB)은 헥사클로로시클로헥산(hexachlorocyclohexane), 펜타클로로페놀(pen-

Table 6. Dioxin concentration of lake and reservoir sediments in USA.(USEPA, 1995)

Sites	Concentration (pg-TEQ/g)	Age of the top portion of core sediment(year)
Chandler lake, AK	0.11	'56-'93
Canandaigua lake, NY	15.0	'81-'91
Skaneateles lake, NY	10.1	'84-'91
Great Sacandaga reservoir, NY	6.4	'74-'83
Santeetlah reservoir, NC	15.6	'74-'83
Blue Ridge reservoir, GA	5.6	'74-'83
Deer Creek reservoir, UT	1.2	'73-'82
Echo lake, UT	0.82	'73-'82
Panguitch lake, UT	0.91	'73-'82
Ozette lake, WA	1.2	'77-'85
Beaver lake, WA	0.98	'74-'85
Average(except this study)	5.3	
This study	S1(Avg. of 20 fractions)	0.77
	S2(Avg. of 21 fractions)	1.17

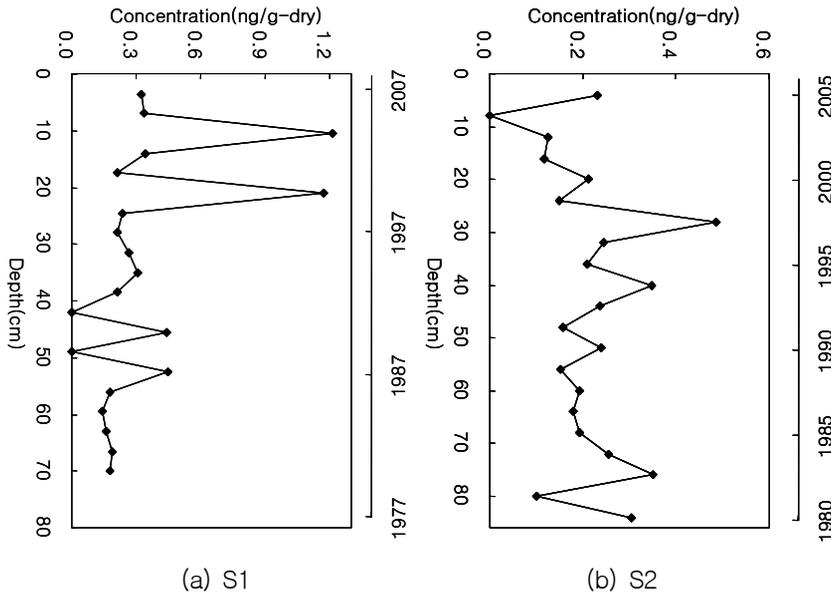


Fig. 5. Depth profile of total HCB concentration

tachlorophenol), 디메틸테트라클로로테레프탈레이트(Dimethyl tetrachloro- terephthalate)과 같은 상업적으로 판매되는 농약류에 존재하기도 하고 금속 제련공정에서 불순물로 발생하기도 한다. Fig. 5에 우포늪 주상퇴적물의 깊이에 따른 연도별 HCB 농도의 변화를 나타내었다. 우포와 목포 두 지점 모두 깊이에 따른 농도 변화에 대한 경향을 살펴보면, S1은 특별한 경향이 없지만 최근에 축적된 퇴적물에서 농도가 높고, S2는 1990년 후반까지 HCB 농도가 증가하여 1990년대 후반에서 2000년대 초반에 최대를 나타내었다. 검출된 HCB 농도수준은 우포의 1997년 1.17 ng/g, 2001년 1.21 ng/g을 제외하면 모두 Table 4에서 제시한 검출 한계인 0.5 ng/g 보다 낮은 농도로 조사되었다.

Table 7에 외국의 퇴적물 중 HCB 오염도를 나타내었다. 나라마다 농도 차이가 심했으며, 타이완의 Kaohsiung 연안(47.5 ng/g)과 West coast of Sri Lanka(0.01~0.02 ng/g)를 제외하면 본 연구의 대상지역인 우포늪은 HCB 오염도가 다른 나라와 비슷한 수준으로 나타났다.

토양 내 HCB의 잔류성을 조사한 이전의 연구

결과(Mackay *et al.*, 1992)에 의하면 HCB의 토양 내 반감기는 6.3년 정도로 밝혀졌고, 다른 연구결과에서는 토양 내 호기성 생분해에 의한 HCB의 반감기는 2.7~5.7년으로 밝혀졌다(Hansen, 1974). 따라서 우포늪으로의 HCB 유입량이 같다면 이러한 반감기의 영향으로 과거의 농도가 최근의 농도보다 낮아질 수 있다. 우포늪 S2에서 검출된 HCB 농도는 1990년대 후반을 정점으로 낮아지고 있음을 알 수 있다. 우리나라는 HCB를 사용한 적은 없지만 소각이나 금속 제련과 같이 비의도적으로 생성된 HCB가 토양이나 퇴적물에 계속 축적되다가 1999년 대기배출시설에 대한 다이옥신 규제와 맞물려 HCB도 규제하게 되는 결과를 낳게 됨으로써 1990년대 후반 이후 HCB 농도가 낮아지게 되었다고 생각한다.

S1과 S2의 주상퇴적물 다이옥신의 총 농도와 I-TEF(International Toxic Equivalent Factor)에 의한 독성등가환산농도의 각 이성체별 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. 다이옥신과 같이 환경 중에서 안정한 물질이면서 많은 이성질체를 가지고 있는 화합물의 경우 이성질체 패턴 비교를 통한 오염원 해석이 사용되기도 한다. 일반적으로 다이옥

Table 7. HCB level of sediments in the literature

Areas	Level(ng/g)	References
Kaohsiung coast, Taiwan	< 0.1~47.5	Lee et al. (2005)
	< 0.1~27.7	Lee et al. (2000)
	0.2~39.4	Lee and Fang (1997)
Global distribution in background soil	0.01~5.21	Meijer et al. (2003)
Ise Bay, Japan	2.2 ± 1.8	Masunaga et al. (1991)
Masan Bay, Korea	0.02~0.59	Hong et al. (2003)
Northern coast of Vietnam	0.1~6.5	Nhan et al. (1999)
West coast of Sri Lanka	< 0.01~0.02	Guruge and Tanabe (2001)
Ocean outfall area, Australia	0.9~3.2	Matthai and Birch (2000)
Ghana, Africa	0.9 ± 0.1	Ntow (2001)

신의 발생원으로 소각로 및 자동차 배출가스 등의 연소공정과 과거 농약으로 사용되었던 Pentachlorophenol(PCP)와 Chloronitrophen(CNP)에 불순물로서 함유된 다이옥신이 알려져 있다 (Evers *et al.*, 1993, Masunaga *et al.*, 2001).

소각로 배출가스 이성질체 유형과 가솔린 자동차 배출가스 이성질체 유형은 저염소 PCDFs의 비율이 농약류에 비해 비교적 높고 고염소 PCDFs인 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF와 고염소 PCDDs인 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD의 비율이 다른 이성질체에 비해 높은 비율을 나타내고 (Evers *et al.*, 1993) 있는 반면 농약류 중 PCP는 고염소 PCDDs, 특히 OCDD가 높은 비율을 나타낸다(Masunaga *et al.*, 2001) CNP는 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD 및 1,2,3,7,8,9-HxCDD가 높은 비율을 나타내는 특징을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(Masunaga *et al.*, 2001).

Table 8에 나타낸 바와 같이 소각 등 연소 공정과 농약류 중 다이옥신 이성질체 패턴은 서로 다른 특징을 가지고 있기 때문에 환경매질과 다양한 발생원 중 다이옥신 이성질체의 유형을 비교하여 환경매질 중 다이옥신의 발생원을 해석할 수 있다.

Fig. 6에 나타낸 바와 같이 우포와 목포의 주상퇴적물 다이옥신 이성질체 패턴은 서로 유사하

게 나타나 동일한 오염원으로부터 영향을 받았음을 알 수 있으며, 농약으로 사용되었던 PCP에서 특징을 나타내는 OCDD, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD의 비율이 높은 점으로부터 PCP의 영향을 많이 받았음을 알 수 있었다.

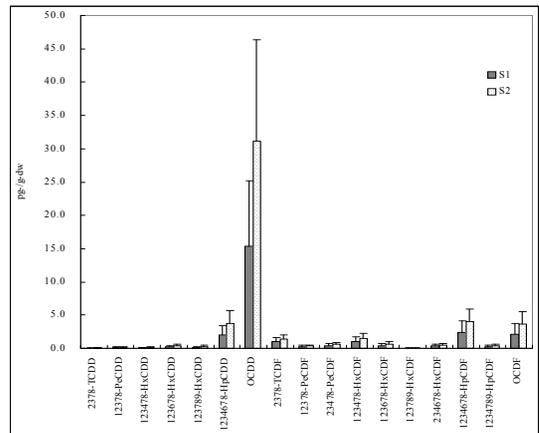


Fig. 6. Isomer pattern of dioxin in Upo wetland

그러나 다이옥신에는 210개의 많은 이성질체가 존재하므로 단지 17개 이성질체의 분포 비교를 통해 오염원을 추정하는 데에는 많은 한계점을 가지고 있다. 따라서 대책이 필요할 정도로 다이옥신 농도가 높은 지점의 경우에는 보다 많은 이성질체 분석을 통한 오염원 추정이 필요하다고 생각된다.

Table 8. Main isomer pattern of dioxin according to pollution source

Source	Main isomer	References
Combustion	penta- and hexa-PCDFs low chlorinated PCDFs	Evers et al. (1993)
PCP	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 1,2,4,6,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF, OCDF etc.	Masunaga et al. (2001)
CNP	1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD, 1,2,3,6,8-PeCDD, 1,2,3,7,9-PeCDD, 2,4,6,8-TeCDF, 1,2,4,6,8-PeCDF, 2,3,4,6,8-PeCDF etc.	Masunaga et al. (2001)

Table 9. Sediment quality guidelines in other countries

Countries	Guidelines	HCB (ng/g-dw)	Dioxin (pg-TEQ/g)
Netherlands (ICES, 2003)	NEC	0.055	-
	MPC	5	-
Norway (Stuart et al., 2005)	Class 1(Good)	< 0.5	< 0.01
	Class 2 (Fair)	0.5 ~ 2.5	0.01 ~ 0.03
	Class 3 (Poor)	2.5 ~ 10	0.03 ~ 0.1
	Class 4 (Bad)	10 ~ 50	0.1 ~ 0.5
	Class 5 (Very bad)	> 50	> 0.5
WAC (USEPA, 1995)	SQS	0.38	-
	SIZmax	2.3	-
NOAA (USEPA, 1995)	ERL	-	0.85
	ERM	-	21.5
Sweden (ICES, 2003)	Class I (Not effect)	0	-
	Class II (low con.)	0 ~ 0.04	-
	Class III (Moderate con.)	0.04 ~ 0.2	-
	Class IV (high con.)	0.2 ~ 1	-
	Class V (very high con.)	> 1	-

WAC : Washington Administrative Code(173-204), **NOAA** : National Ocean and Atmosphere Administration
NEC: No Effect Concentration, **MPC** : Maximum Permissible Concentration
SQS : Sediment Quality Standard, **SIZmax** : Sediment Impact Zone Maximum allowable contamination level
ERL : Effect Range Low, **ERM** : Effect Range Median

우리나라는 현재 2007년 1월에 잔류성 유기오염물질 관리법(일명 POPs 특별법) 이 국회를 통과함으로써 스톡홀름협약 이행을 위한 법적 근거 체계를 마련하는 단계이다. 그러나 퇴적물에 잔류하는 잔류성 유기오염물질에 대한 퇴적물권고기 준치는 물론 환경 매체별로 스톡홀름 협약에서 제시된 물질별 관리기준을 모두 갖추고 있지 않은 실정이다. 따라서 Table 9에 제시한 외국의 퇴적물 기준(Sediment quality guideline)을 바탕으로

우포늪 주상퇴적물의 다이옥신 및 HCB 농도의 잔류 수준을 검토하였다.

노르웨이의 퇴적물질 관리를 위한 기준은 5단계로 구분된다(Simpson *et al.*, 2005) 빙하의 침식으로 형성된 피오르드해안 수역은 주변에 점오염원이 없었기 때문에 외부로부터 오염물질의 유입이 없는 자연그대로의 물질 상태를 유지하고 있다. 따라서 노르웨이는 이 피오르드 해안의 천연부존량(background level) 즉 가장 낮은 농도수

준을 기준으로 Class 1(good)로 하고 Class 2(fair), Class 3(poor), Class 4(bad), Class 5(very bad)의 5단계로 구분하고 있다.

우포늪의 주상퇴적물의 다이옥신 오염도는 모두 노르웨이의 퇴적물질 관리기준에서 Class 4 (Bad) ~ Class 5 (Very bad) 범위에 해당하는 오염도를 나타내고 있으며, HCB의 오염도는 모두 Class 1(Good)으로 나타났다.

미국 해양대기청(NOAA)은 법적 효력은 없지만 오염지역의 선별과 오염평가를 위해서 퇴적물 기준을 설정하고 있다(USEPA, 1995). 미국해양대기청은 오염물질의 농도와 실제 관찰되는 생물의 악영향에 근거하여 오염여부를 평가하는 증거자료 가중법을 사용한 기준으로써 퇴적물과 관련된 350여 편의 연구결과를 바탕으로 퇴적물 환경에서 화학물질이 생태계에 미치는 영향에 대한 데이터베이스를 구축하여 종합적인 해석을 통해 오염물질이 생태계에 미치는 기준을 설정하였다. 그 기준은 2 단계로 통계적으로 저서생물에 10% 악영향이 나타날 수 있는 농도 ERL(Effect Range Low)과 50% 악영향이 나타날 수 있는 농도 ERM(Effect Range Median)으로 설정하였다.

우포늪의 주상퇴적물 중 S1의 다이옥신 평균농도(0.77 ng-TEQ/g)는 NOAA의 ERL에 육박하고 있으며, S2의 다이옥신 평균농도(1.17 ng-TEQ/g)는 ERL은 초과하지만 ERM 보다는 매우 낮은 오염도를 나타내고 있다.

네덜란드의 퇴적물 기준(Environmental Quality Standards, EQSs)는 과학적인 권고 값인 ERLs(Environmental Risk Limits, 환경 위해성 한계)를 사용하여 개발되었다(ICES, 2003). EQSs 퇴적물 기준은 NEC(영향이 없는 농도)와 MPC(최대 허용 농도)로 구분된다. ERLs는 이용할 수 있는 모든 정보를 활용하여 퇴적물과 물리화학적 특성을 반영하여 분류상 적어도 4개 이상 다른 종의 만성독성 자료를 확보하고 이것을 통계학적 방법으로 처리 후 유도하게 된다.

미국의 경우 중앙정부 차원의 법적 효력을 가진 퇴적물 기준은 없다. 그리고 각 주마다 그 기

준을 다르게 적용하고 있는 것이 특징인데 워싱턴 주는 주정부차원의 법적 효력을 가진 기준을 설정하여 적용하고 있다(WAC, 1995). 워싱턴주의 퇴적물 기준은 주정부 차원의 규제기준으로서 Puget sound 해역에 적용되는 기준이며 퇴적물 표준(SQS, Sediment Quality Standards)과 퇴적물 영향지역 최대허용기준(Sediment Impact Zone Maximum allowable contamination level, SIZmax)으로 설정하고 있다. 이 기준은 악영향임계법과 퇴적물 종합평가법을 사용하여 저서생물에 미치는 화학물질농도와 생물학적 영향에 근거하여 기준을 설정하였다(이창희, 김은정, 1998).

스웨덴의 퇴적물 기준도 캐나다의 기준과 마찬가지로 생물학적 영향과 천연부존량(background level)을 적용한 기준이다(임경원, 2006).

네덜란드의 퇴적물 기준에 의한 우포늪 주상퇴적물의 HCB 오염도는 NEC(영향이 없는 농도)를 초과하지만 MPC(최대 허용 농도) 이하의 낮은 오염도를 나타내었다. 워싱턴주의 퇴적물 기준에 의한 HCB 오염도는 대부분 퇴적물 표준(SQS) 미만의 오염도를 나타내며, 일부 시료(fraction)는 퇴적물 영향지역 최대허용기준(SIZmax) 미만이지만 퇴적물 표준을 초과하고 있었다. 그리고 스웨덴의 퇴적물 기준에 의하면 S1(0.36 ng/g-dw)과 S2(0.22 ng/g-dw) 모두 Class IV(high con.)에 해당하는 오염도를 나타내고 있었다. 지금까지 외국의 퇴적물 기준으로 우포늪의 오염도를 알아보았다. 그러나 오염 판단의 척도가 되는 천연부존량을 파악하지 못했기 때문에 어느 농도부터가 인위적인 오염인지 알 수 없으며, 원래 천연부존량이 높을 가능성도 무시할 수 없으므로 정확한 오염도를 판단하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각한다.

4. 결 론

우포늪 퇴적물의 주상퇴적물에 대한 POPs 축적도를 모니터링한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 우포늪 퇴적물의 다이옥신 농도와 TOC 간의 상관관계를 살펴보면 다이옥신 총농도와 TOC는 양의 상관성을 보였으며, 다이옥신 TEQ 농도 또한 양의 상관성을 보였다. 그러나 HCB와 TOC의 상관관계는 다이옥신과 TOC보다 상대적으로 낮았다.
- 2) 우포늪 퇴적물의 깊이에 따른 연대별 총 다이옥신 농도를 살펴보면 우포(S1)의 경우 8.71~66.27 pg/g(평균 26.45 pg/g) 범위에서 검출되었고 목포(S2)는 17.64~97.03 pg/g(평균 49.36 pg/g) 이 검출되었다. 또한, 우포늪 퇴적물의 깊이 및 연대별 다이옥신 TEQ 농도 경향은 우포(S1)의 경우 0.27~1.75 pg-TEQ/g(평균 0.77 pg-TEQ/g)의 범위를 나타내었고 목포(S2)의 주상퇴적물은 0.43~2.21 pg-TEQ/g(평균 1.17 pg-TEQ/g)의 범위를 나타내어 목포가 우포에 비해 검출 농도 범위와 평균값이 높게 나타났다.
- 3) 우포와 목포 주상퇴적물 중 다이옥신 농도 변화는 두 지점에서 모두 1990년대 초반부터 증가하다 1990년대 중후반에 최고치에 도달 한 후 다시 감소하는 유사한 경향을 나타내었다. 따라서 1999년에 시작된 우리나라의 다이옥신 규제가 아마도 어느 정도 실효를 보이고 있는 것으로 판단된다. 우포와 목포 주상퇴적물에서 검출된 HCB 농도수준은 우포의 1997년 1.17 ng/g, 2001년 1.21 ng/g을 제외하고는 모두 검출 한계인 0.5 ng/g 보다 낮은 농도로 조사되었다.
- 4) 우포와 목포의 주상퇴적물 다이옥신 이성질체 패턴은 서로 유사하게 나타나 동일한 오염원으로부터 영향을 받았음을 알 수 있으며, PCP에서 특징을 나타내는 OCDD, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD의 비율이 높은 점으로부터 농약으로 사용되었던 PCP의 영향을 많이 받았음을 알 수 있었다.
- 5) 외국의 퇴적물 기준(Sediment quality

guideline)을 바탕으로 우포늪 주상퇴적물의 다이옥신 농도의 잔류 수준을 검토해 보면, 다이옥신 오염도는 미국 해양대기청(NOAA) 기준에 의하면 ERL에 육박(우포)하거나, 초과(목포)하지만 ERM 보다는 매우 낮은 오염도를 나타내고 있었다. 네덜란드의 퇴적물 기준에 의한 우포늪 주상퇴적물의 HCB 오염도는 NEC(영향이 없는 농도)를 초과하지만 MPC(최대 허용 농도) 이하의 낮은 오염도를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 하천퇴적물 중 POPs 축적도 모니터링 사업과 2006년 경남대학교 학술진흥연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 박수영, 윤성운, 이기철, 배덕효, 김형수, (2000), 경남발전연구원, 습지학원론, 은혜기획, 287~359
- 박형준(2005), 해양퇴적물의 정화판단기준 개발에 대한 연구, 경남대학교석사학위논문, 1~25.
- 우포사이버생태공원 홈페이지, <http://www.upo.or.kr/>
- 이창희, 김은정(1998), 호소 및 하천 오염퇴적물 관리 방안, 한국환경정책평가연구원, 1~51.
- 임정원(2006), 해양퇴적물 위해성평가와 관리를 위한 퇴적물 기준 정립, 경남대학교석사학위논문, 11~28.
- 해양수산부(2005), 해양오염공정시험방법, 153~255.
- ANZECC/ARMANZ(2000), Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, National Water Quality Management Strategy, 2, 8.4.1~8.4.30.
- Evers, E.H.G., Klammer, H.J.C., Laane, R.W.P.M., Govers, H.A.J.(1993), Polychlo-

- minated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran residues in estuarine and coastal North Sea sediments: Source and distribution. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1583~1598.
- Guruge K. S. and S. Tanabe,(2001), Contamination by Persistent Organochlorines and Butyltin Compounds in the West Coast of Sri Lanka, *Marine Pollution Bulletin*, 42(3), 179~186.
- Hansen, B. J.(1974), The degradation of quintozone, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene and pentachloroaniline in soil, *Pestic Sci*, 5, 41~48.
- Hirohide Kanke., et al.,(2004). Compound-specific radiocarbon analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from an urban reservoir. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223-224, 545-554.
- Hiroshi Moriwaki, et al.(2005), Historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the reservoir sediment core at Osaka. *Atmospheric Environmr* 39, 1019-1025.
- Hong, G. H., Kim, S. H., Chung, C. S., Kang, D. J., Shin, D. H., Lee, H. J., Han, S. J.(1997), ²¹⁰Pb-derived sediment accumulation rates in the southwestern East Sea (Sea of Japan). *Geo-Mar. Lett.* 17, 126-132.
- ICES,(2003), Report of the working group on marine sediments in relation to pollution, *Marine Habitat Committee*, 18~43.
- Lee, C. L, Song, H. J., Fang, M. D.(2005), Pollution topography of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in sediments along the Kaohsiung coast, Taiwan—a comparison of two consecutive years survey with statistical interpretation *Chemosphere* 58, 1503-1516
- Lee, C.L., Fang, M.D.(1997), Sources and distribution of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in surficial sediments along the coast of southwestern Taiwan. *Chemosphere* 35, 2039~2050.
- Lee, C.L., Song, H.J., Fang, M.D.(2000), Concentrations of chlorobenzenes, hexachlorobutadiene and heavy metals in surficial sediments of Kaohsiung coast, Taiwan. *Chemosphere* 41, 97~107.
- Mackay D, Shiu W-Y, Ma K-C.(1992), Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Boca Raton, FL7 Lewis; 1992.
- Masunaga, S., Yonezawa, Y., Urushigawa, Y.(1991), The distribution of chlorobenzenes in the bottom sediments of Ise Bay. *Water Res.* 25, 275-288.
- Masunaga, S., Takasuga, T., and Nakanish, J.(2001), Dioxin and dioxinlike-PCBs impurities in Japanese agrochemical formulations, *Chemosphere*, 44, 873~885.
- Matthai, C. and G. F. Birch(2000), Trace metals and organochlorines in sediments near a major ocean outfall on a high energy continental margin (Sydney, Australia), *Environmental Pollution*, 110(3), 411~423.
- Meijer, S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A.J., Breivik, K., Grimalt, J.O., Jones, K.C.(2003), Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils : implications for sources and environmental processes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 667~672
- Nhan, D. D. Nguyen Manh Am, F. P. Carvalho, J. P. Villeneuve and C. Cattini,(1999), Organochlorine pesticides

- and PCBs along the coast of north Vietnam, *The Science of The Total Environment*, 237/238, 363~371.
- Ntow, W.J.(2001), Organochlorine pesticides in water, sediment, crops, and human fluids in a farming community in Ghana. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40(4), 557~563.
- Simpson, S. L., Graeme E Batley, Anthony A Chariton, Jenny L Stauber(2005), *Handbook for Sediment Quality Assessment*, Environmental TRUST, 6~45.
- U. S. Environmental Protection Agency Home Page(1995), Sediment Quality Guidelines, <http://www.epa.gov/waterscience/cs/guidelines.htm>, May
- U. S. Environmental Protection Agency Home Page(1995), Exposure and Human Health Reassessment of TCDD and Related Compounds, May.
- WAC, Marine(1995), low salinity and freshwater surface sediment management standards for the state of Washington, Chapter 173-204 WAC Sediment Management Standards, 1~28.