

제주항내 퇴적물의 PCBs 분포특성

허륜용* · 감상규** · 조은일**†

* 제주대학교 대학원, ** 제주대학교 환경공학과

Distribution Characteristics of Polychlorinated Biphenyls
in Sediments inside Jeju Harbor

Ryun-Yong Heo* · Sang-Kyu Kam** · Eun-Il Cho**†

* Graduate School of Jeju National University

** Department of Environmental Engineering, Jeju National University

요약 : 본 연구에서는 제주도에서 규모가 가장 큰 항구인 제주항내 퇴적물을 대상으로 PCBs의 분포특성을 연구하였다. 연구 결과, 제주항 내 표층퇴적물에서 PCBs 화합물의 농도범위는 1.62~4.45 ng/g dw로 낮은 농도로 분포하고 있었고, PCBs의 동족체 패턴 분석을 보면 제주항은 선박 활동으로 유래되는 고염소화된 CBs(Hexa-CBs 이상)이 주로 분포하였다. 퇴적물에서 PCBs 화합물의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 퇴적물 내 유기탄소 함량과 PCBs 화합물의 농도와의 상관관계를 검토한 결과, R^2 이 0.8387로 높게 나타나 유기탄소 함량과 PCBs 농도는 매우 유의한 상관성을 보이는 것을 알 수 있었다. PCBs 화합물의 농도분포와 입자크기와의 관계에서 역질, 사질, 니질로 나누어 조사하였는데 니질의 함량이 증가할수록 PCBs의 농도도 높게 분포하였다. 그리고 연구지역의 표층퇴적물에서 분포하고 있는 PCBs의 농도를 국외에서 적용하고 있는 퇴적물오염기준(sediment quality guidenes, SQGs)의 ERL(effect range-low)과 TEL(Threshold Effects Level) 값과 비교한 결과, 훨씬 낮은 값을 보여 생태독성학적 관점에서 저서생물에 미치는 영향은 미미한 것으로 사료된다.

핵심용어 : 제주항, 퇴적물, PCBs(polychlorinated biphenyls), 유기탄소, 입도, 동족체

Abstract : In this paper, polychlorinated biphenyls (PCBs) were measured in surface sediments collected three times (June, October, December, 2013), inside Jeju Harbor as major harbors of Jeju Island. The concentration of PCBs inside Jeju Harbor was in the range of 1.62~4.45 (mean) ng/g on a dry weight basis and the levels were very low. In the analysis of PCBs homologue patterns, high-chlorinated PCB congeners were dominant in surface sediments inside Jeju Harbor, indicating that their sources were originated from shipping activity. In the relationships between PCBs concentrations and particle size (mud, sand and gravel) in surface sediments, PCBs concentrations were higher in the sediments with higher mud content, indicating that higher PCBs were distributed with increasing sediments of fine gradules. The PCBs concentrations in surface sediments in this study were very low, compared with ER-L (effect range-low) and TEL (threshold effects level) among sediment quality guideleines (SQGs) applied in foreign countries, such as USA, Canada, and Australia, etc), indicating that their biological effects on the bottom organisms in marine environment were expected to be very low.

Key Words : Jeju Harbor, Sediment, PCBs (polychlorinated biphenyls), Organic carbon, Particle size, Homologue

1. 서론

PCBs(polychlorinated biphenyls)는 화학적 열적 안정성, 낮은 가연성, 전기절연성, 화학적 부식에 대한 저항성 및 비활성으로 축전기, 변압기의 절연유, 윤활유, 가소제, 도료, 복사지, 농약 등의 첨가제 등을 포함한 다양한 용도로 1930년부터

1993년까지 전 세계에서 130만톤이 생산되었다(Hutzinger et al., 1974; Petersen-Bjergaard and Greibrook, 1996; Breivik et al., 2002; Dale et al., 2004) 그러나 인간 및 생물체에 대한 독성, 잔류성 및 난분해성으로 1970년대 이후 생산이 규제되고 금지되었으나 일부 국가에서 사용됨으로 인해 환경 중으로 계속 유출되어 주요한 국제문제로 대두되어 왔다(Hong et al., 2005).

우리나라에서는 PCBs를 직접 생산하지 않았으나 1970년대 이래로 급속한 산업화, 도시화로 많은 양의 PCBs를 수입하

* First Author : load900@naver.com, 064-724-3171

† Corresponding Author : eunilcho@jejunu.ac.kr, 064-754-3447

제주항내 퇴적물의 PCBs 분포특성

여 사용되었다(Hong et al., 2003). 사용된 많은 양의 PCBs들은 다양한 경로를 통해 수계로 유출되어 최종적으로는 퇴적물에 축적될 수 있으며 오염된 퇴적물은 먹이연쇄로 인하여 높은 영양단계의 생물체로 전이되어 생물학적으로 농축될 수 있는 잠재성이 있다. 따라서 퇴적물 오염은 매우 중요한 관심사가 되어 왔다(Lee et al., 2001). 퇴적물에 결합된 PCBs의 생태독성학적 위해성 및 저서생물에 미치는 영향을 예측하기 위해서는 퇴적물 오염현황을 평가하는 것은 필요하나, 국내에서는 현재 이에 대한 기준이 없는 실정으로 PCBs로 오염된 퇴적물 평가를 위해 일반적으로 미국, 캐나다, 호주 및 뉴질랜드에서 적용하는 다양한 퇴적물 오염 기준(sediment quality guidelines, SQGs)과 비교하고 있다(Cardellicchio et al., 2007).

제주특별자치도는 한·난류가 교차되는 해역으로서 각종 어·패·조류의 산란장 및 생육장으로서 적합한 환경조건을 갖추고 있으나, 도시 집중화, 산업화, 관광인구의 증가, 소비의 다양화, 정정해상 물동량의 증가 및 각종 해안개발 등으로 제주연안 해양환경오염이 급속도로 증가 추세에 있다. 특히, 해상물동량이 증가하고 관광객들의 운송수단으로 선박활동이 활발하게 이루어짐에 따라 다양한 유기오염물질에 의한 환경오염 현상이 발생하고 있다. 이에 따라 항구를 대상으로 여러 가지 오염물질에 대한 연구는 진행되고 있으나, 제주도내 항에 대한 PCBs 연구는 매우 미비한 실정이다.

따라서 본 연구는 제주특별자치도의 주요 항구인 제주항을 대상으로 표층퇴적물 중의 PCBs의 분포 특성에 대해 파악하고 항내 표층퇴적물 중 PCBs의 수평적 오염현황, 퇴적물 중의 유기탄소 및 입도 분포와 PCBs 농도와 상관관계 그리고 퇴적물의 오염도를 외국에서 적용하고 있는 퇴적물 오염 기준(SQGs)와 비교 평가하여 제주항의 PCBs의 분포특성을 파악하는 것이 목적이다.

2. 연구대상 및 방법

2.1 연구대상 지역

본 연구대상지역은 제주도의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 제주항을 대상으로 조사하였고, 5개의 조사지점은 Fig. 1에 나타내었다. 조사지점의 위치는 규모가 작은 어선이 정박해 있고 주변 어시장과 상가가 밀집되어 있는 지점(JJ-1), 하천이 유입되는 지점(JJ-2), 규모가 큰 선박들이 정박하고 있는 지점(JJ-3), 제2부두와 연결되는 지점(JJ-4) 그리고 선박이 입출항하는 지점(JJ-5)으로 구분하여 선정하였다.

PCBs의 오염현황조사는 2013년 6월, 10월, 12월 3회에 걸쳐 Van Veen grab sampler을 사용하여 퇴적물을 채취하였다. 채취한 퇴적물은 목적성분의 소실을 막기 위해 미리 세척한

갈색 병에 보관하여 아이스박스에 넣어 실험실로 운반한 후, 분석 전까지 -20°C 의 냉동고에 보관하였다. 그리고 5개 조사지점에서 채취한 퇴적물은 PCBs 분석, 유기탄소 측정 그리고 입도분석을 실시하였다.

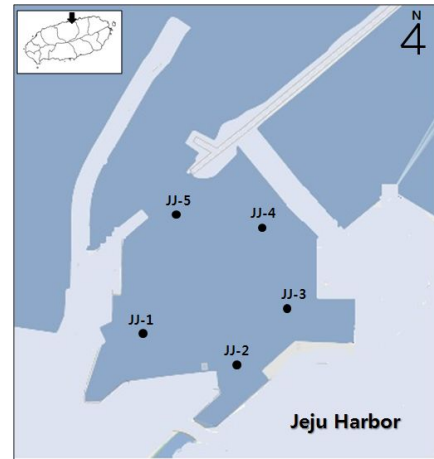


Fig. 1. Sampling sites inside Jeju harbor.

2.2 분석방법

2.2.1 PCBs의 분석

퇴적물 중 PCBs의 분석은 미국 해양대기청(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)의 방법에 따라 분석하였다(Sloan et al., 1993). PCBs를 정성·정량 분석하는 과정은 크게 3단계로서 시료의 용매추출(solvent extraction), 정제(clean-up) 그리고 분석(analysis)단계로 이루어졌다.

시료의 용매추출은 시료 및 surrogate standard가 들어 있는 원통여과지를 Soxhlet extractor에 넣고 300 mL dichloromethane (DCM, Fisher Scientific Ltd, USA, HPLC grade)으로 16시간 동안 추출하였고, 추출온도는 60°C 로 유지하였다. 용매는 시간당 4~6회 순환하도록 조절하였다. 추출이 끝난 후에는 3 ball snyder column을 부착하여 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 에서 1~2 mL가 되도록 농축하였고 방해물질을 제거하였다. Silica gel, alumina는 사용하기 전에 450°C 의 전기회화로에서 6시간 동안 활성화하였으며, silica gel/alumina 유리 칼럼에 유리섬유(glass wool), 무수황산나트륨, alumina(1% 수분함량) 10 g 그리고 silica gel (5% 수분함량) 20 g을 DCM으로 부유시켜 차례대로 충전하고 상부에 다시 무수황산나트륨을 가하였다. 충전된 silica gel/alumina 유리 칼럼에 추출·농축된 시료를 가하고 DCM 100 mL로 용리시켜 최초 용리액 15 mL은 버리고 용리액을 등근바닥 플라스크에 모았다. 이를 감압농축기(Turbo Vap 500)로 약 1 mL로 농축한 후, 다시 n-hexane(Fisher Scientific Ltd., USA, HPLC grade) 50 mL를 가하여 DCM을 n-hexane으로 치환시켜 이를 약 1 mL로 농축한 후, 최종적으로 고순도 N_2 가스로 0.5 mL로

Table 1. GC/ECD conditions for the analysis of PCBs

Gas Chromatograph	: Hewlett - Packard 5890 series Gas Chromatograph with a ⁶³ Ni electron capture detector (ECD)
Instrumental setting	Injection volume : 2 μ L
	Injection mode : splitless
	Detector temp. : 300 $^{\circ}$ C
	Injector temp. : 275 $^{\circ}$ C
	Carrier gas : H ₂
	Carrier gas flow rate : 1.2 - 1.4 mL/min
	Make-up gas : 40 mL/min for Argon : Methane (95:5)
	Injection port Temp : 300 $^{\circ}$ C
Column	: DB-5 (30 m \times 0.25 mm I.D. \times 0.25 μ m Film)
Temperature Program	: 100 $^{\circ}$ C [1 min holding time] \rightarrow 140 $^{\circ}$ C [5 $^{\circ}$ C/min, 1 min holding time] \rightarrow 250 $^{\circ}$ C [1.5 $^{\circ}$ C/min, 1 min holding time] \rightarrow 300 $^{\circ}$ C [10 $^{\circ}$ C/min, 5 min holding time]

농축하고, GC internal standard로 TCMX(tetrachloro-m-xylene, Ultra Scientific Co., USA) 10 ng를 첨가하여 GC(Gas Chromatograph) - ECD(electron capture detector)로 분석하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다. 분석 조건을 보면 시료 주입량은 2 μ L로 하였고, Carrier gas는 H₂를 사용하였다. Carrier gas의 유량은 1.2 ~ 1.4 mL/min의 범위로 하였고 사용한 컬럼은 DB-5(30 m \times 0.25 mm I.D. \times 0.25 μ m Film)를 사용하였다.

2.2.2 QA/QC (Quality assurance/Quality control)

분석의 정확성과 정밀성을 보장하기 위하여 시료를 추출하기 전에 시료에 surrogate 표준물질인 PCB103, PCB198를 가하였으며, 또한 추출 정제 후 기기로 분석하기 전 마지막 단계에서 전처리를 포함한 전 분석과정에서 발생하는 오차를 보정하기 위해 GC 표준물질인 TCMX를 가하여 분석하였다. 또한 분석법의 신뢰성을 확보하기 위해 보증된 표준물질인 NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) SRM 1941b를 사용하여 확인한 결과, 측정값의 평균값은 90.2 ~ 107.7%로 보증된 범위 내에 있음을 알 수 있었다(Table 2).

2.2.3 유기탄소의 측정

유기탄소는 퇴적물의 입도 분포와 더불어 저서환경에서 PCBs의 분포에 영향을 주는 요소로 알려져 있고 PCBs는 물이나 대기 등 유체상 매체보다는 유기탄소를 함유한 고체상 퇴적물에 축적율이 높은 것으로 알려져 있어 유기탄소를 측정함으로써 PCBs의 오염과의 상관성을 검토할 수 있다. PCBs와 상관성을 알아보기 위하여 유기탄소를 분석하였으며 분석방법은 해양환경공정시험기준(MOF, 2013)에 의해 분석하였다. 분석방법을 보면, 건조한 시료(완전 건조 후 0.063 mm 체를 통과시킨 시료) 약 0.1 g을 정확히 측정하여 100 mL에 담고 0.1 N K₂Cr₂O₇ 용액 10 mL, c-H₂SO₄ 5 mL을 넣은 후 90 ~

Table 2. Comparison of NIST 1941b's certified values with those of this study (ng/g dw)

PCBs	Certified values (mean \pm sd)	This study (mean \pm SD, n=5)	Mean percent of certified value
PCB8	1.65 \pm 0.19	1.51 \pm 0.40	91.5
PCB18	2.39 \pm 0.29	2.47 \pm 0.10	103.3
PCB52	5.24 \pm 0.28	4.98 \pm 0.41	95.0
PCB44	3.85 \pm 0.2	3.65 \pm 1.34	94.8
PCB66	4.96 \pm 0.53	4.78 \pm 2.14	96.4
PCB101	5.11 \pm 0.34	4.85 \pm 0.48	94.9
PCB110	4.62 \pm 0.36	4.43 \pm 0.10	95.9
PCB118	4.23 \pm 0.19	4.08 \pm 0.17	96.5
PCB153	5.47 \pm 0.32	5.15 \pm 0.14	94.1
PCB105	1.43 \pm 0.1	1.29 \pm 0.09	90.2
PCB138	3.60 \pm 0.28	3.35 \pm 0.49	93.1
PCB187	2.17 \pm 0.22	1.85 \pm 0.05	85.3
PCB128	0.70 \pm 0.44	0.61 \pm 0.16	87.1
PCB180	3.24 \pm 0.51	2.89 \pm 0.22	89.2
PCB195	0.65 \pm 0.06	0.7 \pm 0.08	107.7
PCB206	2.42 \pm 0.19	2.28 \pm 0.23	94.2
PCB209	4.86 \pm 0.45	4.68 \pm 0.39	96.3

100 $^{\circ}$ C의 온도로 30분간 가열하고 실온으로 식힌 후에 H₃PO₄ 1 mL을 넣고 초순수 10 mL을 첨가하였다. ferroin 지시약을 2 ~ 3방울 정도 넣고 0.1 N Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 용액으로 적정하였다.

2.2.4 입도분석

입도분석은 입자의 크기에 따라 달라질 수 있으며 PCBs의 양은 흡착제 역할을 하는 입자상의 표면적 그리고 표면의

제주항내 퇴적물의 PCBs 분포특성

성질과 상관관계가 있다고 보고되었다(Bonifazi et al., 1997). 즉 입자의 크기가 작을수록 많은 양의 PCBs를 흡착할 수 있다고 연구되었다.

퇴적물의 입도는 Ingram의 분석법(Ingram, 1971)에 따라 과산화수소(15%)를 첨가하여 탄산염과 유기물을 제거한 후, 습식 체질법으로서 4 ϕ (63 μ m)표준체를 이용하여 시료를 4 ϕ (63 μ m)보다 조립한 시료와 세립한 니질(mud)시료로 분리하였다. 조립한 시료를 건조시켜 건조체질법으로서 1 ϕ (2 mm) 표준체를 이용하여 1 ϕ (2 mm)보다 큰 입자는 역질(gravel)시료로 하고, 1~4 ϕ 의 입자에 대해서는 사질(sand)시료로 분리하였다. 즉, 2 mm보다 큰 입자를 역질(gravel), 0.063 mm~2 mm 입자를 사질(sand), 0.063 mm보다 작은 입자를 니질(mud)로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PCBs의 농도분포 특성

제주도의 주요 항인 제주항의 5개 정점(Fig. 1)에서 채취한 표층퇴적물 중의 PCBs의 농도분포를 조사한 결과는 Table 3과 Fig. 2에 나타내었다.

제주항내의 경우, 표층퇴적물 시료 중의 총 PCBs의 농도(Σ PCB₂₂) 범위는 1.62~4.45 ng/g dw(dry weight)이고, 평균값

은 2.65 ng/g dw으로 나타났으며, 항 안에서 밖으로 나갈수록 농도가 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2). 이러한 결과는 Hong et al.(2003)이 수행한 마산만의 일부구간과 Lee et al.(2001)이 수행한 경기만의 퇴적물 중의 농도가 항 안에서 밖으로 나갈수록 농도가 감소한다는 결과와 일치한다. 항 안쪽으로 갈수록 높은 농도를 보이는 것은 조선소 및 선박들이 정박하고 있어 배를 수리하거나 만드는 과정에서 배 선체에 사용된 PCBs 함유 도료나 선박들의 입출항, 혹은 정박과정에서 용출되는 PCBs가 주요 오염원으로 작용하고 또한 퇴적물 중의 유기탄소(organic carbon) 및 입도가 PCBs 등 소수성 유기오염물질의 분포에 크게 영향을 미친다고 사료된다.

3.2 농도분포와 퇴적물 조성과의 상관성

3.2.1 유기탄소와의 상관성

저서환경에서 유기물질이 분포에 영향을 주는 요소는 퇴적물의 입도분포, 유기탄소에 기인한다고 알려져 있다. 퇴적물의 유기물질은 유기탄소를 측정함으로써 정량화할 수 있고, 저서환경을 평가하는 척도로 이용된다.

퇴적물에서 PCBs의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 제주항내의 5개 조사정점의 표층퇴적물 내 유기탄소 함량과 PCBs 농도(Σ PCB₂₂)와 상관성을 Fig. 3에 나타내었다.

Table 3. Concentrations of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Jeju Harbor(ng/gdw)

PCBs	JJ-1	JJ-2	JJ-3	JJ-4	JJ-5
	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)
PCB8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB18	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB28	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB29	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB44	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB52	0.40-0.72(0.55)	0.43-0.65(0.51)	0.42-0.45(0.44)	0.20-0.22(0.21)	0.36-0.39(0.37)
PCB66	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB87	0.13-0.24(0.18)	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB101	0.2-0.36(0.28)	0.34-0.47(0.39)	0.15-0.16(0.16)	0.13-0.14(0.13)	0.31-0.35(0.33)
PCB105	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB110	0.14-0.25(0.19)	N.D	0.14-0.15(0.15)	0.13-0.13(0.13)	N.D
PCB118	0.06-0.11(0.08)	0.25-0.35(0.30)	N.D	0.20-0.22(0.21)	N.D
PCB128	0.06-0.11(0.08)	0.10-0.13(0.11)	0.06-0.06(0.06)	0.08-0.09(0.08)	N.D
PCB138	0.38-0.68(0.52)	N.D	N.D	0.29-0.33(0.30)	0.17-0.19(0.18)
PCB153	0.74-1.34(1.02)	0.74-1.04(0.87)	0.33-0.35(0.35)	0.27-0.30(0.28)	0.35-0.40(0.38)
PCB170	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB180	0.73-1.32(1.00)	0.59-0.82(0.68)	0.53-0.57(0.55)	0.33-0.36(0.34)	0.33-0.37(0.35)
PCB187	0.39-0.70(0.53)	0.51-0.72(0.60)	0.18-0.20(0.19)	N.D	N.D
PCB195	N.D	0.15-0.21(0.17)	N.D	N.D	N.D
PCB200	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB206	0.01-0.02(0.02)	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB209	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Σ PCB ₂₂	3.26-5.84(4.45)	3.11-4.35(3.63)	1.82-1.95(1.90)	1.61-1.79(1.68)	1.52-1.70(1.62)

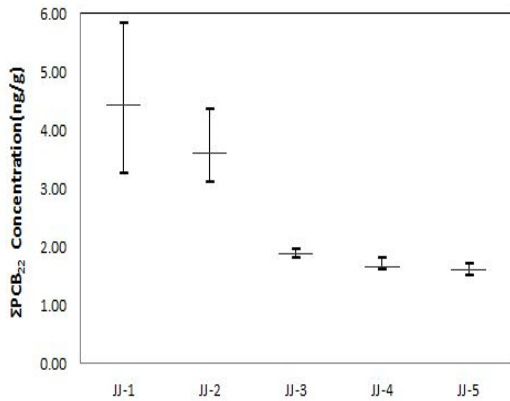


Fig. 2. Distribution of total 22 PCB congeners (Σ PCB₂₂) in surface sediments inside Jeju Harbor. The vertical and horizontal lines indicate the range and mean concentration of Σ PCB₂₂.

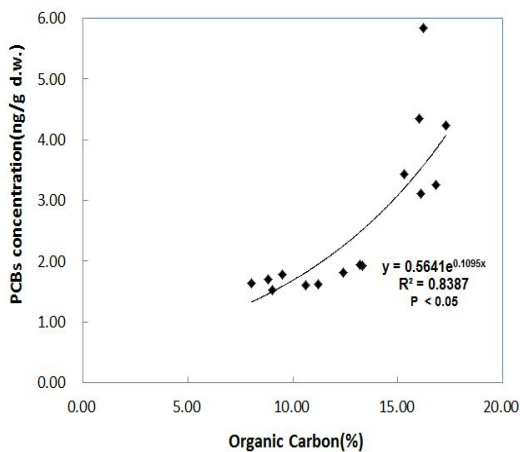


Fig. 3. Relationships between Σ PCB₂₂ concentrations and organic carbon contents in surface sediments inside Jeju Harbor.

제주항에서 유기탄소 함량과 PCBs 농도(Σ PCB₂₂) 간의 결정계수(r^2)는 0.8387로 나타나 매우 유의한 상관성을 보이는 것을 알 수 있었다. 다만 JJ-1지점에서 하계에 유기탄소에 비해 높은 PCBs 값이 검출되었는데 JJ-1 지점은 소형어선이 많이 정박해 있고 주변 어시장과 상가가 밀집되어 있는 지점으로 저층퇴적물이 니질이 많이 함유되어 배출된 PCBs가 다량 흡착되어 높게 측정된 것으로 사료된다.

제주항에서 유기탄소 함량과 PCBs 농도간의 결정계수가 높게 나타난 결과는 Lee et al.(2001)이 연구한 경기만 및 인접 지역과 Jeong et al.(2001)이 보고한 낙동강 하류에서 유기탄소와 총 PCBs의 사이에서 각각 $r^2=0.66$, $r^2=0.79$ 의 유의한 상관성을 보였다는 결과와 일치하였다. 또한 Moon et al.(2003)

이 보고한 제주도 성산포항과 서귀포항 내에서 표층퇴적물의 유기탄소와 총 PAHs와의 상관성 및 Kam et al.(2011)이 보고한 제주항내에서 유기탄소와 총 부틸주석화합물과의 상관성 검토에서도 유의한 상관성을 보였다는 결과와 일치하고 있다.

따라서 해양환경에서 퇴적물 중의 유기탄소는 PCBs 등 소수성 유기오염물질의 분포에 크게 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3.2.2 입도와의 상관성

PCBs의 분포에 영향을 미치는 인자로 유기탄소와 함께 입도가 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(Bonifazi et al., 1997).

본 연구에서 채취한 표층퇴적물의 입도 분포를 역질(Gravel; 2 mm 이상), 사질(Sand; 0.063 mm~2 mm), 니질(Mud; 0.063 mm 이하)로 나누어 조사해 본 결과, 제주항의 경우 역질 0.2~12% (평균 4.3%), 사질 19.7~64.2%(평균 45.0%), 니질 35.8~80.3% (평균 53.9%)으로 대부분 니질이 분포하고 있고 역질은 매우 낮게 분포하고 있었다.

입도 분포에 따른 Σ PCB₂₂의 농도분포를 Fig. 4에 나타내었다. 제주항의 경우, 항 안쪽인 JJ-1에서 항 밖 JJ-5로 나갈수록 니질 함량은 감소하는 반면 사질 함량은 증가하는 경향을 보였고 역질은 거의 분포하지 않았다. 즉, 입자가 항 안쪽일수록 세립질일 때, Σ PCB₂₂의 농도가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 입도 분포와의 상관성을 보면 니질의 함량이 증가할수록 PCBs의 농도가 증가하는 경향을 보이며 역질이나 사질의 함량이 높은 지점은 다른 지점에 비하여 낮은 농도를 보이는 것을 알 수 있었다.

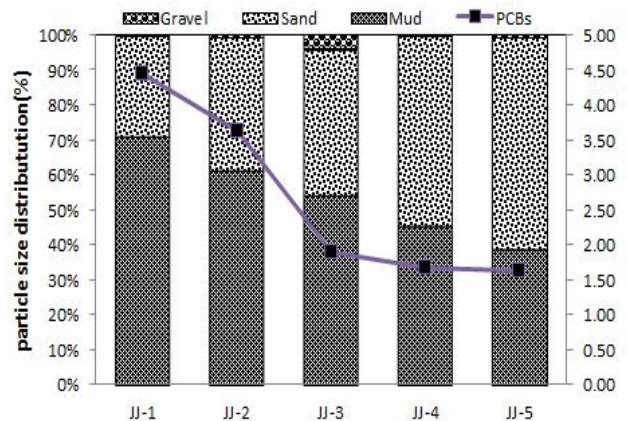


Fig. 4. Relationships between Σ PCB₂₂ concentrations and particle sizes in surface sediments inside Jeju Harbor.

제주항내 퇴적물의 PCBs 분포특성

Table 4. Comparison of PCB concentrations ($2 \times \sum PCB_{18}$) in this study with sediment quality guidelines (SQGs)

Location	PCB conc. ($2 \times \sum PCB_{18}$) (ng/g dw)	SQGs		
		ER-L~ER-M values ^a (ng/g dw)	TEL~PEL ^b (ng/g dw)	ISQG-low value ^c (ng/g dw)
Jeju Harbor	3.10~8.14	22.7~180	21.55~188.79	23.0

^aER-L (effects range-low)~ER-M(effects range-median); ^bTEL (threshold effects level)-PEL (probable effects level);

^cISQG-low(Interim sediment quality guideline -low)

3.2.3 퇴적물 오염기준과 비교

수생생물에 미치는 퇴적물관련 오염물질에 의해 초래되는 위해성을 평가하는데 있어서 퇴적물 화학 데이터는 단독적으로 적절한 정보를 제공하지 못하므로 퇴적물 관련 오염물질이 수생환경에 미치는 영향을 파악할 수 있는 해석적인 수단이 필요하다(Cardellicchio et al., 2007). 이러한 관점에서 퇴적물 오염기준(SQGs, sediment quality guidelines)은 수생생물에 미치는 퇴적물 관련 오염물질의 잠재적인 영향을 평가하는데 과학적인 근거를 제공하는 것으로, 미국 해양대기청(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)의 오염현황 및 오염조사 추이 파악을 위한 조사 프로그램(National Status and Trends Program, NS&T)에서 실험관측적으로 획득한 SQGs의 weight of evidence 접근을 사용하여 처음으로 개발하였다(Long and Morgan, 1990). 캐나다에서도 미국 NOAA에서 개발한 ER-L 및 ER-M 값과 유사한 퇴적물 오염기준인 TEL(threshold effects level)과 PEL(probable effects level) 값을 제시하고 있는데, TEL 이하의 농도는 부정적인 영향이 거의 없을 것으로 예측되는 범위이며, PEL 이상의 농도는 부정적인 생태영향이 발현될 개연성이 매우 높은 범위를 의미하는 것으로 총 PCBs에 대한 TEL 및 PEL 값은 각각 21.55 ng/g dw, 188.79 ng/g dw로 TEL은 ER-L에 해당되고 PEL은 ER-M에 해당된다(CCME, 1999). 또한 호주 및 뉴질랜드에서도 총 PCBs에 대한 ISQG(interim sediment quality guideline)-low 값을 23.0 ng/g dw를 제시하였는데 이 값은 ER-L 및 TEL 값과 유사한 것으로, 이 이하의 농도에서는 부정적인 영향이 거의 없을 것으로 예측되는 농도이다(ANZECC and ARMCANZ, 2000).

본 연구지역의 PCBs의 농도를 퇴적물 오염기준과 비교하기 위해서는 PCBs의 209개의 총 동족체의 합과 비교되어야 한다고 알려져 있다(Hong et al. 2006). 따라서 본 연구에서 측정된 퇴적물 중의 PCBs의 농도가 생물학적 영향 및 위해성을 평가하기 위하여 일반적으로 적용되고 있는 $2 \times \sum PCB_{18}$ (즉 IUPAC No. 8, 18, 28, 44, 52, 66, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 170, 180, 187, 195, 206, and 209의 합에 2배를 곱한 값)를 사용하였고(Hong et al., 2006) 외국에서 적용하고 있는 퇴적물 오염기준(SQGs), 즉, 미국 NOAA에서 개발한 ER-L, ER-M

값, 캐나다에서 개발한 TEL 및 PEL 값 그리고 호주 및 뉴질랜드에서 개발한 ISQG-low 값과 비교하여, 결과를 Table 4에 나타내었다.

총 PCBs($2 \times \sum PCB_{18}$)의 농도는 제주항 3.10~8.14 ng/g으로 ER-L 값(22.7 ng/g dw)과 TEL(21.56 ng/g dw), ISQG-low 값(23.0 ng/g dw) 보다 훨씬 낮은 값을 보여 생태독성학적 관점에서 저서생물에 미치는 영향은 미미한 것으로 판단된다.

4. 결 론

제주도의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 제주항 내 표층퇴적물 중의 PCBs 화합물의 분포 특성을 파악하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

제주항내 표층퇴적물에서 PCBs 화합물의 농도범위는 1.62~4.45 ng/g dw를 보였으며, 항 안쪽에서 밖으로 나갈수록 농도가 감소하는 경향을 보임을 알 수 있었다

PCBs의 동족체 패턴 분석에서 제주항 내는 선박 활동으로 유래되는 고염소화된 CBs(Hexa-CBs 이상)이 주로 분포하였다.

퇴적물에서 PCBs 화합물의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 퇴적물 내 유기탄소 함량과 PCBs 화합물의 농도와의 상관관계를 검토한 결과, 각 항의 결정계수(r^2)는 제주항 0.8387을 보여 PCBs 화합물의 분포와 유기탄소 함량과는 매우 유의한 상관성을 보임을 알 수 있었다.

PCBs 화합물의 농도분포와 입자크기와의 관계에서 역질(Gravel), 사질(Sand), 니질(Mud)로 나누어 조사한 결과, 니질의 함량이 증가할수록 즉, 세립한 입자가 많은 해역일수록 PCBs의 농도도 높게 분포하였다.

본 연구지역의 표층퇴적물에서 분포하고 있는 PCBs의 농도를 국외에서 적용하고 있는 퇴적물 오염기준(sediment quality guidelines, SQGs)의 ERL (Effect Range-Low)과 TEL (Threshold Effects Level) 값과 비교한 결과, 훨씬 낮은 값을 보여 생태독성학적 관점에서 저서생물에 미치는 영향은 미미한 것으로 판단된다.

이상의 결과를 보면, 제주항에서 PCBs의 농도는 낮은 수준으로 검출되었고, 퇴적물 오염기준으로 저서생물에 미치

는 영향이 낮게 나타났으나, 현재 해상물동량이 증가하고 관광객들의 운송수단으로 선박활동이 계속 증가함에 따라 다양한 유기오염물질에 의한 환경오염이 발생될 우려가 있어 지속적인 연구가 이루어져야 하며, 또한 제주지역의 제주항 외 다른 항에 대한 연구도 병행되어 진행될 필요가 있다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2015학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

References

- [1] ANZECC and ARMCANZ(2000), National water quality management strategy, Paper no. 4, Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality, vol. 1, The guidelines, Australia. Document; Available from: <http://www.deh.gov.au/water/quality/nwqms/voumel.html>.
- [2] Bonifazi, P., E. Pierini and F. Bruner(1997), Solid phase extraction of polychlorinated biphenyls from water containing humic substances, *Chromatographia*, 44(11-12), pp. 595-600.
- [3] Breivik, K., A. Sweetman, J. M. Pacyna and K. C. Jones (2002), "Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners- a mass balance approach. 1. Global production and consumption", *Sci. Total Environ.*, 290(1-3), pp. 199-224.
- [4] Cardellicchio, N., A. Buccolieri, S. Giandomenico, L. Lopez, F. Pizzulli and L. Spada(2007), "Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy)", *Marine Pollut. Bull.*, 55, pp. 451-458.
- [5] CCME(1999), Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polychlorinated biphenyls (PCBs). In: Canadian Environmental Quality Guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, MB.
- [6] Dale, R. R., B. B. F. Andy, H. Corren, H. Dale, K. Katharine, B. Marlene, S. Terry, A. T. William, R. Henry, R. Eric and R. Liza(2004), "Concentrations of dioxine-like PCB congeners in unweathered Arochlors by HRGC/HRMS using EPA Method 1668A", *Chemosphere*, 54, pp. 79-87.
- [7] Hong, S. H., U. H. Yim, W. J. Shim and J. R. Oh(2005), "Congener-specific survey for polychlorinated biphenyls in sediments of industrialized bay in Korea: regional characteristics and pollution sources", *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp. 7380-7388.
- [8] Hong, S. H., U. H. Yim, W. J. Shim, J. R. Oh and I. S. Lee(2003), "Horizontal and vertical distribution of PCBs and chlorinated pesticides from Masan Bay, Korea", *Mar. Pollut. Bull.*, 46, pp. 244-253.
- [9] Hong, S. H., U. H. Yim, W. J. Shim and J. R. Oh(2006), "Nationwide monitoring of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments from coastal environment of Korea", *Chemosphere.*, 64, pp. 479-488.
- [10] Hutzinger, O., S. Safe and V. Ziko(1974), "Commercial PCB preparations: properties and composition", *The Chemistry of PCBs*, CRC Press, Ohio., pp. 7-39.
- [11] Ingram, R. L.(1971), Sieve analysis, In Carver, R. E.(ed.), *Procedures in Sedimentary Petrology*, Wiley Interscience, Athens, GA, pp. 47-67.
- [12] Jeong, G. H., H. J. Kim, Y. J. Joo, Y. B. Kim and H. Y. So(2001), "Distribution characteristics of PCBs in the sediments of the lower Nakdong River", *Korea. Chemosphere.*, 44, pp. 1403-411.
- [13] Kam, S. K., C. G. Hu and M. G. Lee(2011), "Contamination of butyltin compounds in sediments inside Jeju Harbor of Jeju Island", *J. Environ. Sci.*, 20(5), pp. 611-655.
- [14] Lee, K. T., S. Tanabe and C. H. Koh(2001), "Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi bay and nearby areas, Korea", *Marine Pollut. Bull.*, 42(4), pp. 273-279.
- [15] Long, E. R. and L. G. Morgan(1990), "The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Tech. Memo", NOS OMA 52. US National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, Washington, p. 175.
- [16] MOF(2013), Ministry of Oceans and Fisheries, Standard Method of Examination for Maritime Environmental Pollutants, Korea.
- [17] Moon, S. H., M. G. Lee and S. K. Kam(2003), "Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments inside Hallim Harbor of Jeju Island", *J. Environ. Sci.*, 12(11), pp. 1145-1157.
- [18] Petersen-Bjergaard, S. and T. Greibrook(1996), "Comparison of GC-ECD, GC-MS and GC-AED for the determination of polychlorinated biphenyls in highly contaminated marine sediments", *Chromatographia.*, 43, pp. 44-52.
- [19] Sloan, C. A., N. G. Adams, R. W. Pearce, D. W. Brown and

제주항내 퇴적물의 PCBs 분포특성

S. L. Chan(1993), "Northwest Fisheries Science Center organic analytical procedures", NOAA Technical Memorandum NOS ORCA71-sampling and analytical methods of the national status and trends program national benthic surveillance and Mussel Watch Projects 1984-1992, Vol. IV, comprehensive description of trace organic analytical methods, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Silver Spring, MD, pp. 53-97.

Received : 2016. 03. 15.

Revised : 2016. 04. 11.

Accepted : 2016. 04. 27.