

ORIGINAL ARTICLE

## 제주도 서귀포항 및 한림항내 표층퇴적물의 PCBs 분포

조은일 · 허륜용 · 이민규<sup>1)</sup> · 감상규\*

제주대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>부경대학교 화학공학과

### Distribution of PCBs in Surface Sediments inside Seogwipo and Hallim Harbors of Jeju Island, Korea

Eun-Il Cho, Ryun-Yong Heo, Min-Gyu Lee<sup>1)</sup>, Sang-Kyu Kam\*

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

<sup>1)</sup>Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

#### Abstract

Measurements of polychlorinated biphenyls (PCBs) were taken in surface sediments inside Seogwipo and Hallim Harbors of Jeju Island, Korea, to evaluate their distribution. These harbors typically have heavy ship traffic. The samples were collected three times (in June, October, and December, 2013). PCB concentrations in sediments from Seogwipo Harbor were higher than in those from Hallim Harbor, but both levels were very low, compared with those in other parts of the world. Sedimentary PCB levels had a strong correlation with organic carbon and fine granule mud content. PCB concentration values in the examined surface sediments were much lower than Sediment Quality Guidelines (SQGs) such as ER-L (Effect Range-Low), TEL (Threshold Effects Level) and ISQG (Interim Sediment Quality Guideline)-low value applied in countries, such as USA, Canada, and Australia. This suggests that the PCBs did not have significant biological effects on benthic organisms in the marine environment.

**Key words** : Distribution, Polychlorinated biphenyls, Surface sediment, Sediment quality guidelines, Seogwipo Harbor, Hallim Harbor

#### 1. 서론

PCBs (Polychlorinated Biphenyls)는 2개의 페닐기에 1~10개의 염소원자로 치환된 비극성의 염소화된 탄화수소로 두 개의 페닐기의 수소가 무수염소와 반응하여 염소화될 때 생성되는 화학적으로 매우 안정한 유기화합물이다. 2개의 페닐기에 치환된 염소원자의 수와 위치에 따라 209개의 동종체(congener)가 존

재하고 있으며 이 중 약 100여개의 동종체가 실제 사용되고 있다(Hutzinger et al., 1974).

PCBs는 전기절연성, 화학적 열적 안정성, 낮은 가연성, 화학적 부식에 대한 저항성 및 일반적인 비활성의 특성으로 축전기, 변압기의 절연유, 윤활유, 가소제, 도료, 복사지, 농약 등의 첨가제 등을 포함한 다양한 용도로 1930년부터 1993년까지 전 세계에서 130만톤이 생산되었으며(Petersen-Bjergaard et al., 1996;

Received 7 March, 2017; Revised 12 April, 2017;

Accepted 17 May, 2017

\*Corresponding author: Sang-Kyu Kam, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea  
Phone : +82-64-754-3444  
E-mail : sakyukam@jejunu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Brevik et al., 2002; Dale et al., 2004), 국내에서는 PCBs를 직접 생산하지 않았으나 1970년대 이래로 급속한 산업화와 도시화로 많은 양의 PCBs를 수입하여 사용되었다(Hong et al., 2003). 그러나 PCBs의 인간 및 생물체에 대한 독성, 잔류성 및 난분해성 특징으로 1970년대 이후 생산이 규제되고 금지되었으나 일부 국가에서 사용됨으로 인해 환경 중으로 계속 유출되어 주요한 국제문제로 대두되어 왔다(Hong et al., 2005).

PCBs는 이를 주원료로 한 전기제품 생산 공장, 화학공장, 식품공장, 제지공장 등에서 제품을 생산, 처리하는 과정에서 누출, 휘발, 처분 등의 과정을 통해서 수계, 대기, 토양 중으로 유입되고, PCBs가 갖고 있는 지속성, 소수성 및 지용성의 성질때문에 강수, 홍수 및 하천으로 유출시 최종적으로 퇴적물에 축적될 수 있으며(Smith et al., 1988; Smedes and de Boer, 1997), 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).

연안역은 선적 및 산업성장의 다른 영역을 위해 중요하므로 이 지역에서 개발압력은 항상 증가하여 왔고 다양한 산업활동으로 인해 퇴적물 및 생물체에서 PCBs의 오염은 크게 증가되고 있다고 연구되고 있다

(Hong et al., 2005). 또한 해양 패류를 이용하여 PCBs 등 유기염소계 화합물의 전국적인 모니터링 결과에 의하면 산업화된 지역의 연안 정점에서는 PCBs가 높은 농도를 보였으며(Kim et al., 2002), 산업화되고 도시화된 연안역에서는 PCBs가 비교적 높은 농도로 검출되었다고 보고되고 있다(Kim et al., 2000; Kim et al., 2001).

제주도는 최근 들어 청정해상 물동량의 증가, 각종 해안개발, 관광인구의 증가 및 소비의 다양화 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 연안역이나 항구를 대상으로 여러 가지 오염물질에 대한 연구는 진행되고 있으나 제주도내 항에 대한 PCBs 연구는 매우 미비한 실정이다.

따라서 본 연구는 제주특별자치도의 주요 항구로서 선박활동이 활발하게 이루어지고 있는 서귀포항과 함림항을 대상으로 표층퇴적물 중의 PCBs의 분포에 대해 파악하고자 한다. 즉, 이들 항내 표층퇴적물 중 PCBs의 수평적 오염현황, 국내의 타지역과의 비교, 퇴적물 중의 유기탄소 및 입도 분포와 PCBs 농도와 상관성 그리고 퇴적물의 오염도를 외국에서 적용하고 있는 퇴적물 오염 기준(SQGs)와 비교 평가하였다.

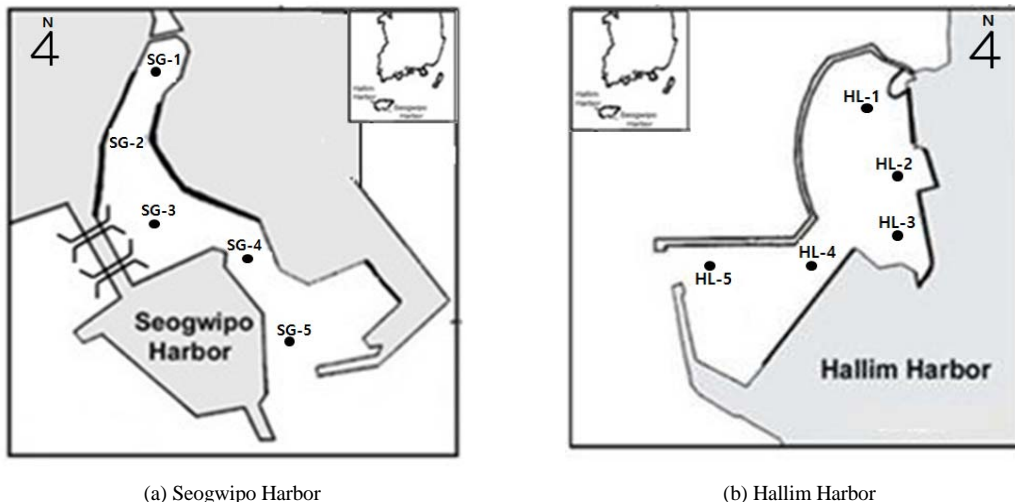


Fig. 1. Sampling sites inside Seogwipo Harbor (a) and Hallim Harbor (b).

2. 연구대상 및 방법

2.1. 연구대상 지역

본 연구대상지역은 제주도의 주요 항 중 하나인 서귀포항과 한림항을 대상으로 조사하였고 조사지점은 Fig. 1에 나타내었다.

서귀포항은 제주도의 남부 중앙에 위치하며 화물수송 거점항이고 연근해로 출항하는 어선들의 모항으로 어업전진기지의 기능을 수행하고 있으며 항내 수면적은 109,000 m<sup>2</sup>을 차지하는 무역항이다. 항내 수심은 3~6 m로 수심이 외해로 향할수록 해안선과 평행하게 깊어지는데 서귀포항 북안을 중심으로 수심이 내측은 3 m 전후로 매우 얇고 외측은 15 m 전후로 깊어진다.

한림항은 제주도 서북쪽에 위치하고 있으며 연안항으로 연근해 어업의 중심지이며 각종 어류와 해조류가 풍부하고 지하해수의 용출 등 수산업이 발달하기에 좋은 여건을 가지고 있다. 항내 수면적은 348,000 m<sup>2</sup>으로 내측의 수심은 4 m 정도이고 방파제 외측부근은 10 m 정도이며 항구 외해의 북서쪽은 수심이 20 m 정도로 조사해역 중 가장 깊고 서 방파제 외측부근은 수심 10~12 m 정도이다.

PCBs의 오염현황조사는 2013년 6월, 10월, 12월 3회에 걸쳐 Van Veen grab sampler을 사용하여 각각 5

개 정점에서 퇴적물을 채취하였고 채취한 퇴적물은 미리 세척한 갈색 병에 보관하여 아이스박스에 넣은 후 실험실로 운반하여 분석 전까지 -20℃의 냉동고에 보관하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. PCBs의 분석

표층 퇴적물 내에 포함되어 있는 PCBs의 분석은 미국 해양대기청(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)의 방법에 따라 분석하였다(Sloan et al., 1933). PCBs을 정성·정량 분석하는 과정은 Fig. 2에 나타낸 것처럼 3단계로 이루어졌으며 시료의 dichloromethane (DCM)을 이용한 용매추출(solvent extraction), silica/alumina (Si/Al) 칼럼을 이용한 정제(clean-up) 그리고 GC-ECD (HP 5890 series GC with a <sup>63</sup>Ni ECD)를 이용한 분석(analysis) 단계로 이루어졌다.

시료의 용매추출은 시료 및 surrogate standard가 들어 있는 원통여과지를 Soxhlet extractor에 넣고 300 mL DCM으로 16시간 동안 추출하였고 추출온도는 60℃로 유지되었고 용매는 시간당 4~6회 순환하도록 조절되었다. 추출이 끝난 후에는 3 ball snyder column을 부착하여 60~70℃에서 1~2 mL가 되도록 농축하였다. 추출액은 Fig. 3에 제시한 유리칼럼(내경

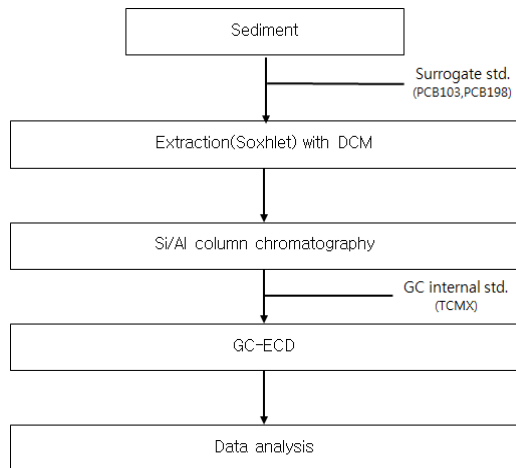


Fig. 2. Analytical procedures of PCBs.

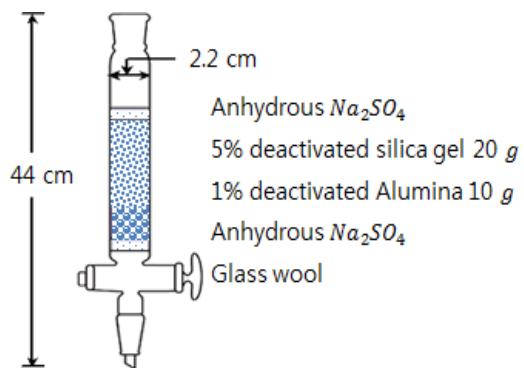


Fig. 3. Silicagel/alumina column chromatography for PCBs purification.

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

<b>Instrumental setting</b>	
Injection volume : 2 $\mu$ L	Injection mode : splitless
Detector temp. : 300 $^{\circ}$ C	Injector temp. : 275 $^{\circ}$ C
Carrier gas : H <sub>2</sub>	Carrier gas flow rate : 1.2-1.4 mL/min
Injection port temp. : 300 $^{\circ}$ C	
Make-up gas : 40 mL/min for Argon : Methane (95:5)	
<b>Column</b> : DB-5 (30 m $\times$ 0.25 mm I.D. $\times$ 0.25 $\mu$ m Film)	
<b>Temperature Program</b> :	
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]	

2.2 cm  $\times$  길이 44 cm)에서 정제한 후, 여러 가지 과정을 거쳐 최종적으로 고순도 N<sub>2</sub> 가스로 0.5 mL로 농축한 후 GC internal standard로 TCMX (tetrachloro-m-xylene, Ultra Scientific Co., USA) 10 ng를 첨가하여 GC-ECD로 분석하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다.

본 연구에서는 22개의 PCBs (IUPAC No. 8, 18, 28, 29, 44, 52, 66, 87, 101, 105, 110, 118, 128, 138, 153, 170, 180, 187, 195, 200, 206, 209)가 혼합된 표준시료(Ultra Scientific Co., USA)를 구입하여 이를 n-hexane으로 5개의 농도로 희석하여 검량선을 작성하였고, 모든 시료 중의 PCBs의 농도는 surrogate로 사용된 PCB103, PCB198를 이용하여 내부표준법에 의하여 계산하였다.  $\Sigma$ PCB<sub>22</sub>는 본 연구에 사용된 22종의 동종체의 합으로 계산되었다. 그러나 본 연구의 결과를 타 지역 및 퇴적물 오염 기준(Sediment Quality Guidelines, SQGs)과 비교하기 위해서는 PCBs의 209개의 총 동종체의 합과 비교되어야 한다고 알려져 있다(Hong et al., 2003, 2006). 따라서 본 연구의 결과를 총 동종체의 합으로 전환하기 위해서 일반적으로 적용되고 있는 2 x  $\Sigma$ PCB<sub>18</sub> (즉, IUPAC No. 8, 18, 28, 44, 52, 66, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 170, 187, 195, 206, 209의 합에 2배를 곱함)를 적용하여(Daskalakis and O'Connor, 1995; O'Connor, 2002; Hong et al., 2003) 타 지역 및 SQGs와 비교·평가하였다. 이들은 총 PCBs의 농도와 2 x  $\Sigma$ PCB<sub>18</sub> 사이에서는 매우 만족스러운 상관성을 보여( $r^2 \geq 0.96$ ), 미국 NOAA의 Mussel Watch 보고서에는 1998년 이래로

총 PCBs의 농도를 2 x  $\Sigma$ PCB<sub>18</sub> 로 제시하였고, 국내에서도 퇴적물 및 패류를 이용하여 이들 사이를 검토한 결과 매우 높은 상관성을 보였다고 보고하였다(Hong et al., 2006).

본 연구에서 사용한 surrogate 표준물질인 PCB103, PCB198은 각각 73~101%, 75~105%로 수용할 수 있는 범위(60~130%)에 있었고, 10개 시료마다 공시험을 수행하여 2차적인 오염 여부를 검토한 결과 오염 현상은 일어나지 않았다. 분석법의 신뢰성을 확보하기 위해 보증된 표준물질인 NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) SRM 1941b를 사용하여 확인할 결과 측정값의 평균값은 90.2~107.7%로 보증된 범위내에 있음을 알 수 있었다.

그리고 오염되지 않은 퇴적물 시료 8개에 22개의 PCBs 검량선의 최저농도를 가지고 전처리과정을 거쳐 분석한 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL)은 0.005~0.02 ng/g 이었다.

### 2.2.2. 유기탄소 함량 및 입도 분석

저서환경에서 유기오염물질의 분포에 영향을 주는 요소로 퇴적물의 입도분포, 유기탄소 함량에 기인한다고 알려져 있다(Kennish, 1992). 퇴적물 중의 유기탄소 함량은 Ministry of Oceans and Fisheries (2013)에 고시된 방법으로 분석하였으며, 퇴적물의 입도는 Ingram의 분석법(1971)에 의하여 분석하였다. 입도의 분석과정을 보면 과산화수소(15%)를 첨가하여 탄산염과 유기물을 제거하였다. 그리고 습식 체질법으로서 4  $\phi$  (63  $\mu$ m) 표준체를 이용하여 시료를 4  $\phi$  (63  $\mu$ m)

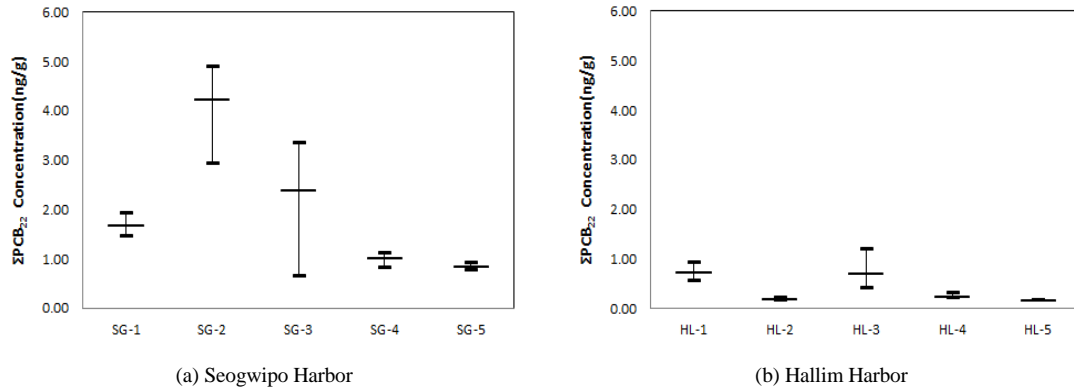


Fig. 4. Distribution of total 22 PCB congeners ( $\Sigma\text{PCB}_{22}$ ) in surface sediments inside Seogwipo Harbor (a) and Hallim Harbor (b). The vertical and horizontal lines indicate the range and mean concentration of  $\Sigma\text{PCB}_{22}$ , respectively.

보다 조립한 시료와 세립한 니질(mud)시료로 분리한 후, 조립한 시료를 건조시켜 건식체질법으로서 1  $\phi$  (2 mm)표준체를 이용하여 1  $\phi$  (2 mm)보다 큰 입자는 역질(gravel)시료로 하고, 1 ~ 4  $\phi$ 의 입자에 대해서는 사질(sand)시료로 분리하였다. 입경에 따라 2 mm보다 큰 입자를 역질(gravel)로 구분하였고 0.063 mm ~ 2 mm 입자를 사질(sand) 그리고 0.063 mm보다 작은 입자를 니질(mud)로 하였다.

### 2.3. 퇴적물 오염기준과 비교

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). 따라서 본 연구에서도 이 기준을 적용하여 서귀포항과 한림항의 퇴적물 오염 정도를 비교해 보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PCBs의 농도 분포

서귀포항과 한림항의 각각 5개 정점에서 채취한 표층퇴적물 중의 PCBs의 농도분포를 조사한 결과는

Fig. 4, Table 2 그리고 Table 3에 나타내었다.

서귀포항의 경우, 표층퇴적물 시료 중의 총 PCBs의 농도( $\Sigma\text{PCB}_{22}$ ) 범위는 0.84~4.23 ng/g dw(dry weight)이고, 평균값은 2.03 ng/g dw으로 나타났다. 서귀포항의 정점에 따른 PCBs의 농도분포를 보면, 선박들이 주로 정박하고 있는 정점 SG-2와 SG-3에서 높은 농도를 보이고 항 외로 나갈수록 농도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 선박활동으로 유래한 PCBs가 방출된 후, 퇴적물에 흡착되었기 때문으로 사료된다. 그러나 항 내에 위치하고 있는 정점 SG-1은 낮은 농도를 보이는데 이는 다른 정점들과 달리 선박활동이 없는 항내에 위치하며 상류에 있는 연외천의 하천수가 유입되어 희석된 것으로 사료된다.

한림항의 경우, 표층퇴적물 시료 중의 총 PCBs의 농도( $\Sigma\text{PCB}_{22}$ ) 범위는 0.17~0.73 ng/g dw이고, 평균값은 0.41 ng/g dw으로 나타났다. 한림항에서 정점별 농도분포를 보면, 정점 HL-1과 HL-3이 각각 0.73 ng/g, 0.71 ng/g으로 다른 정점에 비해 높게 나타나는데 정점 HL-1의 경우, 선박을 수리 및 제작하는 조선소가 위치하고 있어 그 영향으로 사료되며, HL-3의 경우, 다른 지점에 비하여 많은 선박들이 정박하고 있어 그 영향으로 사료된다. 그러나 한림항의 농도는 서귀포항과 평균 농도로 비교하여 0.20배 낮은 농도를 보이는데 이는 퇴적물이 대부분 사질로 구성되어 있어 이러한 퇴적물 조성이 PCBs의 분포에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

**Table 2.** Concentrations (ng/g dw) of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Seogwipo Harbor

PCBs	SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-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	0.09~0.16 (0.13)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB52	0.28~0.61 (0.47)	0.88~1.48 (1.25)	N.D.	N.D.	N.D.
PCB66	0.43~0.57 (0.49)	0.34~0.56 (0.47)	0.15~0.75 (0.53)	N.D.	N.D.
PCB87	N.D.	0.19~0.33 (0.28)	N.D.	N.D.	N.D.
PCB101	0.07~0.09 (0.08)	0.23~0.39 (0.33)	0.02~0.10 (0.07)	0.06~0.09 (0.08)	N.D.~0.19 (0.13)
PCB105	N.D.	0.13~0.23 (0.19)	0.03~0.14 (0.10)	N.D.	N.D.
PCB110	0.17~0.24 (0.20)	0.25~0.43 (0.36)	0.03~0.15 (0.11)	0.04~0.05 (0.05)	N.D.~0.08 (0.03)
PCB118	0.13~0.16 (0.15)	0.19~0.33 (0.28)	0.04~0.22 (0.15)	0.07~0.11 (0.09)	N.D.
PCB128	N.D.	N.D.	0.03~0.15 (0.11)	N.D.	N.D.
PCB138	N.D.	0.23~0.38 (0.33)	0.08~0.43 (0.30)	0.11~0.14 (0.12)	N.D.~0.22 (0.07)
PCB153	0.14~0.19 (0.16)	0.19~0.35 (0.29)	0.07~0.34 (0.24)	0.13~0.20 (0.17)	0.26~0.46 (0.39)
PCB170	N.D.	N.D.	N.D.	0.11~0.14 (0.13)	N.D.
PCB180	N.D.	0.15~0.25 (0.21)	0.04~0.18 (0.13)	0.09~0.12 (0.11)	0.15~0.17 (0.16)
PCB187	N.D.	0.16~0.29 (0.24)	N.D.	0.09~0.13 (0.11)	N.D.~0.20 (0.07)
PCB195	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB200	N.D.	N.D.	0.18~0.91 (0.65)	(0.15)	N.D.
PCB206	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB209	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ΣPCB <sub>22</sub>	1.46~1.94 (1.69)	2.94~4.91 (4.23)	0.66~3.36 (2.39)	0.83~1.13 (1.02)	0.79~0.93 (0.84)

본 연구지역의 PCBs의 농도를 타 지역과 비교하기 위해서는 2.2. 연구방법에서 언급한 2 x ΣPCB<sub>18</sub> (즉, IUPAC No. 8, 18, 28, 44, 52, 66, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 170, 187, 195, 206, 209의 합에 2배를 곱함)를 적용하여 타 지역과 비교·평가하였다.

2 x ΣPCB<sub>18</sub> 값은 서귀포항의 경우 1.63~7.38 ng/g dw, 한림항의 경우 0.31~0.83 ng/g dw으로 계산되었다. 이들 결과를 국내의 연안 표층퇴적물 중의 총 PCBs와 비교하면 Jeong et al.(2001)이 보고한 낙동강 하류 지역(1.1~141 ng/g dw), Hong et al.(2003)이 보고한 마산만 지역(2.48~75.0 ng/g dw), Koh et al.(2004)이 보고한 형산강(1.10~141 ng/g dw) 보다는 훨씬 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다.

외국의 경우와 비교하면 Zhang et al.(2003)이 보고한 중국 Minjiang River Estuary (15.8~57.9 ng/g dw), Hartmann et al.(2004)이 보고한 미국 Narragansett Bay (20.8~1760 ng/g dw), Fung et al.(2005)이 보고한 중국 Pearl River Estuary (6.01~287 ng/g dw) 등에서의 표층퇴적물 보다는 훨씬 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다. 즉, 제주도 주요 항내의 표층퇴적물 중의 PCBs의 농도는 국내의 타지역에 비해 매우 낮은 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

### 3.2. PCBs농도분포와 유기탄소와의 상관성

퇴적물에서 PCBs의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 서귀포항과 한림내의 표층퇴적물

**Table 3.** Concentrations (ng/g dw) of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Hallim Harbor

PCBs	HL-1	HL-2	HL-3	HP-4	HL-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	N.D. ~0.08 (0.03)	N.D.	N.D.	0.03 ~0.04 (0.03)	N.D.
PCB66	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB87	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB101	0.11 ~0.22 (0.17)	N.D.	0.02 ~0.07 (0.04)	N.D.	N.D. ~0.04 (0.03)
PCB105	N.D.	N.D.	N.D. ~0.04 (0.01)	N.D.	N.D.
PCB110	0.27 ~0.51 (0.40)	0.02 ~0.03 (0.02)	0.03 ~0.80 (0.29)	N.D.	N.D.
PCB118	N.D.	N.D.	0.14 ~0.18 (0.16)	0.08 ~0.10 (0.09)	0.06 ~0.08 (0.07)
PCB128	N.D.	N.D. ~0.01 (0.01)	N.D.	N.D.	N.D.
PCB138	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB153	0.05 ~0.10 (0.07)	0.05 ~0.08 (0.06)	N.D. ~0.06 (0.04)	0.02 ~0.02 (0.02)	0.03 ~0.04 (0.03)
PCB170	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB180	0.05 ~0.10 (0.07)	0.07 ~0.11 (0.09)	0.14 ~0.20 (0.17)	0.08 ~0.14 (0.10)	0.03 ~0.03 (0.03)
PCB187	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.01)
PCB195	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB200	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB206	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB209	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ΣPCB <sub>22</sub>	0.56 ~0.92 (0.73)	0.16 ~0.21 (0.18)	0.42 ~1.19 (0.71)	0.21 ~0.30 (0.24)	0.16 ~0.17 (0.17)

내 유기탄소 함량과 본 연구에서 조사된 22개 항목의 PCBs의 합(ΣPCB<sub>22</sub>)과의 상관성은 Fig. 5에 나타내었다.

서귀포항과 한림항의 경우, 각 항의 결정계수( $r^2$ )는 각각 0.8522 그리고 0.7723으로 나타났다. 타 지역에서 조사된 결과와 비교하여 보면 경기만 및 인접지역에서 Lee et al.(2001)의 연구결과와 낙동강 하류에서 유기탄소와 총 PCBs이 연구한 Jeong et al.(2001)의 결과를 보면, 유기탄소와 총 PCBs의 사이에서 각각  $r^2=0.66$ ,  $r^2=0.79$ 의 유의한 상관성을 보였다는 결과와 일치하였다. 또한 제주도에서 PCBs에 대한 연구가 미비하여 제주연안에서 조사된 PAHs와 비교해보면, Moon et al.(2003)이 보고한 제주도 성산포항과 서귀

포항 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.

### 3.3. PCBs 농도분포와 입도와의 상관성

PCBs는 흡착제 역할을 하는 입자상의 표면적 그리고 표면의 성질과 상관관계가 있다고 보고되었다 (Bonifazi et al., 1997) 즉 입자의 크기가 작을수록 많은 양의 PCBs를 흡착될 수 있다.

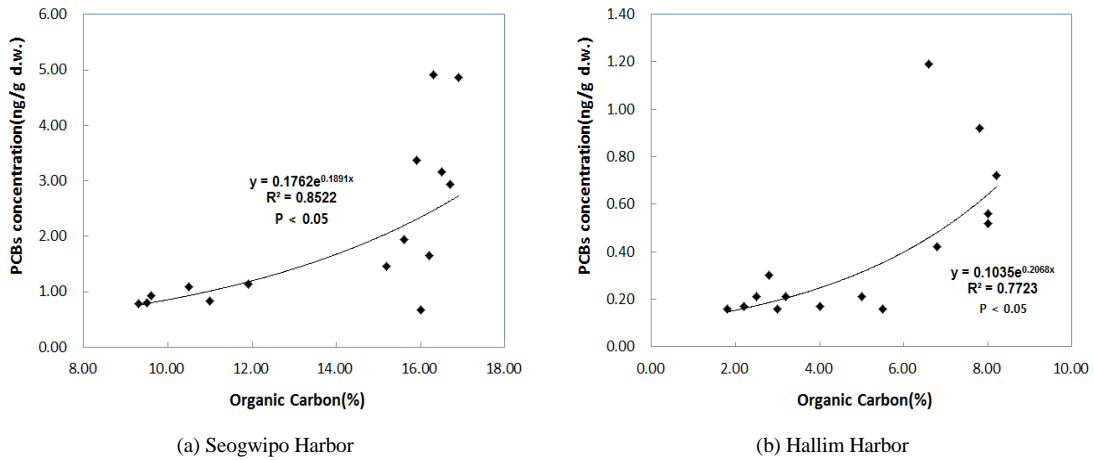


Fig. 5. Relationships between  $\Sigma$ PCB<sub>22</sub> concentrations and organic carbon contents in surface sediments inside Seogwipo Harbor (a) and Hallim Harbor (b).

PCBs 농도와 입도와의 상관성을 알아보기 위해, 채취한 표층퇴적물의 입도 분포를 역질(Gravel; 2 mm 이상), 사질(Sand; 0.063~2 mm), 니질(Mud; 0.063 mm 이하)로 나누어 조사해 본 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

서귀포항의 경우, 사질 15.8~73.8%(평균 45.0%), 니질 26.2~84.2(평균 55.0%)으로 분포되어 있으며, SG-1을 제외하고 항 밖으로 나갈수록 니질의 함량이 감소하고 사질의 함량이 증가하는 경향을 보이며, 입자가 세립질일 때 농도가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

한림항의 경우, 역질 2.9~26.1%(평균 11.4%), 사질 54.3~77.7%(평균 64.7%), 니질 12.9~44.6%(평균 25.8%)로 사질이 많이 분포하고 있었고 대부분이 PCBs의 흡착에 관련성이 낮은 사질로 분포하고 있으며 역질도 비교적 높게 분포하고 있었다.

PCBs 농도분포와 입도분포와의 상관성을 보면 세립질인 니질이 많이 분포하고 있는 서귀포항에서는 PCBs의 농도분포가 높게 나타났으며, 한림항과 같이 역질이나 사질의 함량이 높은 지역은 본 연구의 서귀포항에 비해 낮은 농도분포를 보이고 있음을 알 수 있었다.

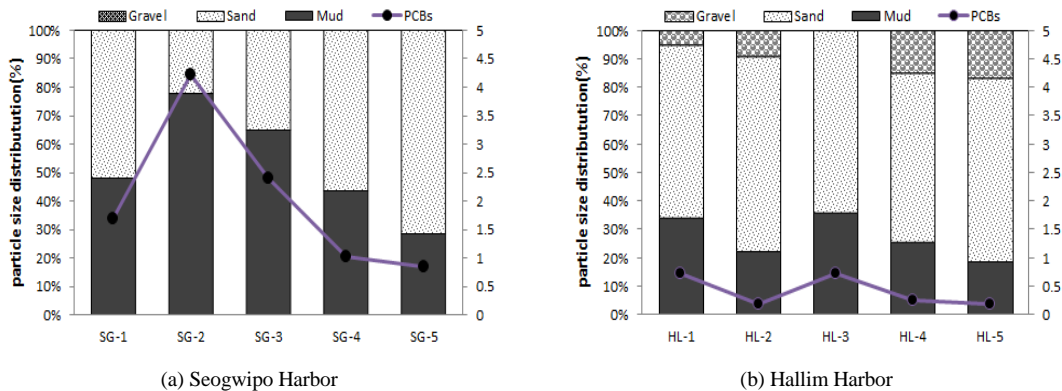


Fig. 6. Relationships between  $\Sigma$ PCB<sub>22</sub> concentrations and particle sizes in surface sediments inside Seogwipo Harbor (a) and Hallim Harbor (b).



**Table 3.** 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 <sup>a</sup> (ng/g dw)	TEL~PEL <sup>b</sup> (ng/g dw)	ISQG-low value <sup>c</sup> (ng/g dw)
Seogwipo Harbor	1.63~7.18	22.7~180	21.55~188.79	23.0
Hallim Harbor	0.31~0.83			

<sup>a</sup>ER-L (Effects Range-Low)~ER-M (Effects Range-Median); <sup>b</sup>TEL (Threshold Effects Level)-PEL (Probable Effects Level), <sup>c</sup>ISQG-low (Interim Sediment Quality Guideline -Low ).

### 3.4. 퇴적물 오염기준(SQGs)과 비교

연구지역의 PCBs의 농도를 퇴적물 오염기준과 비교하기 위해서는 PCBs의 209개의 총 동족체의 합과 비교되어야 한다고 알려져 있다(Hong et al., 2006). 따라서 본 연구에서 측정한 퇴적물 중의 PCBs의 농도가 생물학적 영향 및 위해성을 평가하기 위하여 일반적으로 적용되고 있는  $2 \times \sum PCB_{18}$  값을 사용하여 외국에서 적용하고 있는 퇴적물 오염기준(SQGs), 즉, 미국 NOAA에서 개발한 ER-L (Effect Range-Low), ER-M (Effect Range-Median) 값(Long and Morgan, 1990), 캐나다(Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999)에서 개발한 TEL (Threshold Effects Level) 및 PEL (Probable Effects Level) 값 그리고 호주 및 뉴질랜드(ANZECC and ARMCANZ, 2000)에서 개발한 ISQG (Interim Sediment Quality Guideline)-Low 값과 비교하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

총 PCBs( $2 \times \sum PCB_{18}$ )의 농도는 서귀포항은 1.63~7.18 ng/g 그리고 한림항은 0.31~0.83 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 사료된다.

### 4. 결론

제주도의 주요 항인 서귀포항과 한림항을 대상으로 표층퇴적물 중의 PCBs의 분포에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

서귀포항의 총 PCBs의 농도( $\sum PCB_{22}$ ) 범위는 0.84~4.23 ng/g dw (dry weight)이고, 평균값은 2.03 ng/g

dw으로 나타났으며 선박들이 주로 정박하고 있는 정점에서 높은 농도를 보이고 항 외로 나갈수록 농도가 감소하는 경향을 보였다. 한림항의 총 PCBs의 농도( $\sum PCB_{22}$ ) 범위는 0.17~0.73 ng/g dw이고, 평균값은 0.41 ng/g dw으로 나타났으며 서귀포항과 마찬가지로 선박이 많이 정박하는 곳에서 높게 나타났으나 서귀포항과 비교하여 낮은 농도를 보이는데 이는 퇴적물이 대부분 사질로 구성된 영향으로 사료된다. 또한 본 연구지역의 표층퇴적물 중의 PCBs의 농도는 국내의 타지역에 비해 매우 낮은 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

퇴적물 내 유기탄소 함량과 PCBs 농도와의 상관관계를 검토한 결과, 서귀포항과 한림항의 경우, 각 항의 결정계수( $r^2$ )는 각각 0.8522 그리고 0.7723으로 나타났으며 PCBs 화합물의 분포와 유기탄소 함량과는 매우 유의한 상관성을 보임을 알 수 있었다.

퇴적물의 입도와 PCBs 농도와의 상관성을 보면, 서귀포항과 한림항의 경우, 세립질인 니질이 많이 분포하고 있는 서귀포항에서는 PCBs의 농도분포가 높게 나타났으며, 한림항과 같이 역질이나 사질의 함량이 높은 지역은 다른 해역에 비해 낮은 농도분포를 보이고 있음을 알 수 있었다.

서귀포항과 한림항의 PCBs의 농도를 국외에서 적용하고 있는 퇴적물 오염기준(SQGs)의 ER-L (Effect Range-Low)과 TEL (Threshold Effects Level) 값과 비교해본 결과, 조사된 PCBs농도는 이 기준보다 훨씬 낮은 값을 보여 생태독성학적 관점에서 저서생물에 미치는 영향은 미미한 것으로 사료된다.

이상의 결과를 보면, 서귀포항과 한림항에서 PCBs의 농도는 낮은 수준으로 검출되었고, 퇴적물 오염

기준으로 저서생물에 미치는 영향이 낮게 나타났으나, 현재 해상물동량이 증가하고 선박활동이 계속 증가함에 따라 다양한 유기오염물질에 의한 환경오염이 발생될 우려가 있어 지속적인 연구가 진행될 필요가 있다고 판단된다.

### 감사의 글

이 논문은 2016학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

### REFERENCES

- ANZECC (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and ARMCANZ (Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand), 2000, National water quality management strategy, Paper No. 4, Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality, 1, The guidelines.
- Bonifazi, P., Pierini, E., Bruner, F., 1997, Solid phase extraction of polychlorinated biphenyls from water containing humic substances, *Chromatogr.*, 44, 595-600.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., Jones, K. C., 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), 199-224.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999, Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polychlorinated biphenyls (PCBs), Canadian Environmental Quality Guidelines, Winnipeg, MB.
- Cardellicchio, N., Buccolieri, A., Giandomenico, S., Lopez, L., Pizzulli, F., Spada, L., 2007, Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy), *Marine Pollut. Bull.*, 55, 451-458.
- Dale, R. R., Andy, B. B. F., Corren, H., Dale, H., Katharine, K., Marlene, B., Terry, S., William, A. T., Henry, R., Eric, R., Liza, R., 2004, Concentrations of dioxine-like PCB congeners in unweathered Arochlors by HRGC/HRMS using EPA Method 1668A, *Chemosphere*, 54, 79-87.
- Daskalakis, K. D., O'Connor, T. P., 1995, Distribution of chemical concentrations in US coastal and estuarine sediment, *Mar. Environ. Res.*, 40, 381-398.
- Fung, C. N., Zheng, G. J., Connell, D. W., Zhang, X., Wong, H. L., Giesy, J. P., Fang, Z., 2005, Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China, *Mar. Pollut. Bull.*, 50, 1036-1049.
- Hartmann, P. C., Quinn, J. G., Cairns, R. W., King, J. W., 2004, Polychlorinated biphenyls in Narragansett Bay surface sediments, *Chemosphere*, 57, 9-20.
- Hong, S. H., Yim, U. H., Shim, W. J., Oh, J. R., 2005, Congener-specific survey for polychlorinated biphenyls in sediments of industrialized bay in Korea: Regional characteristics and pollution sources, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7380-7388.
- Hong, S. H., Yim, U. H., Shim, W. J., Oh, J. R., 2006, Nationwide monitoring of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments from coastal environment of Korea, *Chemosphere*, 64, 479-488.
- Hong, S. H., Yim, U. H., Shim, W. J., Oh, J. R., Lee, I. S., 2003, Horizontal and vertical distribution of PCBs and chlorinated pesticides from Masan Bay, Korea, *Mar. Pollut. Bull.*, 46, 244-253.
- Hutzinger, O., Safe, S., Ziko, V., 1974, Commercial PCB preparations: Properties and composition, *The Chemistry of PCBs*, CRC Press, Ohio., 7-39.
- Jeong, G. H., Kim, H. J., Joo, Y. J., Kim, Y. B., So, H. Y., 2001, Distribution characteristics of PCBs in the sediments of the lower Nakdong River, Korea, *Chemosphere*, 44, 1403-411.
- Kam, S. K., Hu, C. G., Lee, M. G., 2011, Contamination of butyltin compounds in sediments inside Jeju Harbor of Jeju Island, *J. Environ. Sci.*, 20, 611-655.
- Kennish, M. J., 1992, *Ecology of estuaries: Anthropogenic effects*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Kim, J. S., Lee, K. T., Kannan, K., Villeneuve, D. L., Giesy, J. P., Koh, C. H., 2001, Trace organic contaminants in sediments and water from Ulsan Bay and its vicinity, Korea, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 40, 141-150.
- Kim, S. K., Lee, D. S., Oh, J. R., Khang, S. H., 2000,

- Effects of extreme tidal range on characteristics of polychlorinated biphenyl distribution in sediments of industrial Incheon North Harbor, Korea, *Environ. Toxicol. Chem.*, 19, 2448-2456.
- Kim, S. K., Oh, J. R., Shim, W. J., Lee, D. H., Yim, U. H., Hong, S. H., Shin, Y. B., Lee, D. S., 2002, Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea, *Mar. Pollut. Bull.*, 45, 268-279.
- Koh, C. H., Khim, J. S., Kannan, K., Villeneuve, D. L., Senthilkumar, K., Giesy, J. P., 2004, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), biphenyls (PCBs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 2,3,7,8-TCDD equivalents (TEQs) in sediment from the Hyeongsan River, Korea, *Environ. Pollut.*, 132, 489-501.
- Lee, K. T., Tanabe, S., Koh, C. H., 2001, Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi bay and nearby areas, Korea, *Marine Pollut. Bull.*, 42, 273-279.
- Long, E. R., Morgan, L. G., 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, 1-175.
- Moon, S. H., Lee, M. G., Kam, S. K., 2003, Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments inside Hallim Harbor of Jeju Island, *J. Environ. Sci.*, 12, 1145-1157.
- O'Connor, T. P., 2002, National distribution of chemical concentrations in mussel and oysters in the USA, *Mar. Environ. Res.*, 53, 117-143.
- Petersen-Bjergaard, S., Greibrook, T., 1996, Comparison of GC-ECD, GC-MS and GC-AED for the determination of polychlorinated biphenyls in highly contaminated marine sediments, *Chromatogr.*, 43, 44-52.
- Sloan, C. A., Adams, N. G., Pearce, R. W., Brown, D. W., Chan, S. L., 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, 53-97.
- Smedes, F., de Boer, J., 1997, Determination of chlorobiphenyls in sediments- analytical methods, *Trends Anal. Chem.*, 16, 503-517.
- Smith, J. A., Witkowski, P. J., Chiou, C. T., 1988, Partition of nonionic organic compounds in aquatic systems, *Review Environ. Contam. Toxicol.*, 103, 125-151.
- Zhang, Z. L., Hong, H. S., Zhou, J. L., Huang, J., Yu, G., 2003, Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China, *Chemosphere*, 52, 1423-1430.