



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

제주도 항내 퇴적물 중의
PCBs의 분포 특성

濟州大學校 大學院

環境工學科

許 綸 容

2015 年 8 月

제주도 향내 퇴적물 중의 PCBs의 분포 특성

指導教授 甘 相 奎

許 綸 容

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2015 年 8 月

許 綸 容의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 趙恩一 印

委 員 金鎮瑾 印

委 員 甘相奎 印

濟州大學校 大學院

2015 年 8 月

Distribution Characteristics of Polychlorinated Biphenyls
in Sediments inside Harbors of Jeju Island

Ryun-Yong Heo
(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the
degree of Master of Engineering

2015 . 8

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental Engineering
Thesis director, Jin-Geun Kim, Prof. of Environmental Engineering
Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

August. 2015

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	v
I. 서론	1
II. 이론적 고찰	3
1. PCBs의 특성	3
1) PCBs의 물리화학적 성질 및 용도	3
2) PCBs의 오염원 및 거동	7
3) PCBs의 독성	8
2. 퇴적물 중 PCBs의 오염기준	9
III. 연구내용 및 방법	11
1. 연구대상 지역	11
2. 조사방법	14
1) 시료채취	14
2) 시료분석	14
① PCBs의 분석	25
② QA/QC	21
③ 유기탄소의 측정	23
④ 입도분석	23
IV. 결과 및 고찰	24
1. PCBs의 농도분포 특성	24
1) 농도분포	24
2) 본 연구지역과 타지역간의 비교	32
3) 동족체 분포특성	35

2. 농도분포와 퇴적물 조성과의 상관성	40
1) 유기탄소와의 상관성	40
2) 입도와의 상관성	43
3. 퇴적물 오염기준과 비교	48
V. 결론	49
VI. 참고문헌	51

List of Table

Table 1. IUPAC number and chlorine atom positions of all PCB congeners	4
Table 2. Physical-chemical properties of PCB homologues	5
Table 3. PCBs commercial name of various countries	6
Table 4. Sediment quality guidelines for PCBs	10
Table 5. GC/ECD conditions for the analysis of PCBs	19
Table 6. Individual 22 PCB congeners used for this study	20
Table 7. Comparison of NIST 1941b's certified values with those of this study (ng/g dry wt.)	22
Table 8. Concentration of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Jeju Harbor	27
Table 9. Concentration of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Seogwipo Harbor	28
Table 10. Concentration of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Songsanpo	29
Table 11. Concentration of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Hallim Harbor	30
Table 12. Comparison of PCBs concentrations (ng/g d.w) in surface sediments of this study with those in other areas	34
Table 13. Distribution of PCB homologue relative to Σ congeners in surface sediments inside Jeju Harbor (JJ-1~JJ-5), Seogwipo Harbor (SG-1~ SG-5), Songsanpo Harbor (SS-1~SS-5) and Hallim Harbor(HL-1~ HL-5)	37
Table 14. Relationships between Σ PCB ₂₂ concentrations and particle size distribution in surface sediments inside Jeju Harbor, Seogwipo Harbor, Songsanpo Harbor, and Hallim Harbor	47
Table 15. Comparison of PCB concentrations ($2 \times \Sigma$ PCB ₁₈) in this study with sediment quality guidelines (SQGs)	48

List of Figures

Fig. 1. Structure of PCBs	3
Fig. 2. Less toxic PCB structure	8
Fig. 3. More toxic PCB structure	8
Fig. 4. Sampling sites inside harbors of Jeju Island	13
Fig. 5. Analytical procedures of PCBs	17
Fig. 6. Silicagel/alumina column chromatography for PCBs purification	18
Fig. 7. Distribution of total 22 PCB congeners (Σ PCB ₂₂) in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Seogwipo Harbor(b), Songsanpo Harbor(c) and Hallim Harbor(d). The vertical and horizontal lines indicate the range and mean concentration of Σ PCB ₂₂ , respectively.	31
Fig. 8. Distribution of PCBs homologue in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Seogwipo Harbor(b), Songsanpo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).	38
Fig. 9. Relationships between Σ PCB ₂₂ concentrations and organic carbon contents in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Seogwipo Harbor(b), Songsanpo Harbor(c), and Hallim Harbor(d).	41
Fig. 10. Relationships between Σ PCB ₂₂ concentrations and organic carbon contents in all the surface sediments inside Jeju Harbor, Seogwipo Harbor, Songsanpo Harbor, and Hallim Harbor.	42
Fig. 11. Relationships between Σ PCB ₂₂ concentrations and particle sizes in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Seogwipo Harbor(b), Songsanpo Harbor(c), and Hallim Harbor(d).	45

Summary

Polychlorinated biphenyls (PCBs) were measured in surface sediments collected three times (June, October, December, 2013), inside Jeju Harbor, Seogwipo Harbor, Songsanpo Harbor, and Hallim Harbor (where a lot of steady shipping occurs) as major harbors of Jeju Island. From the results, their horizontal distribution and the correlation between PCBs concentrations and each of organic carbon and particle size distribution were examined. In addition, their levels were compared with the sediment quality guidelines applied in foreign countries for PCBs. The results obtained were summarized as follows:

1. The concentrations of PCBs inside Jeju Harbor, Seogwipo Harbor, Songsanpo Harbor, and Hallim Harbor, were in the range of 1.62~4.45 (mean 2.65) ng/g, 0.84~4.23 (mean 2.03) ng/g, 0.10~0.44 (mean 0.24) ng/g, 0.17~0.73 (mean 0.41) ng/g on a dry weight basis, respectively, decreased in the following sequences: Jeju Harbor > Seogwipo Harbor > Hallim Harbor > Songsanpo Harbor, and the levels were very low, as compared with those in other areas of the world.
2. In the analysis of PCBs homologue patterns, high-chlorinated PCB congeners (above hexa-chlorinated congeners) were dominant in surface sediments inside Jeju Harbor and Seogwipo harbor, indicating that their sources were originated from shipping activity. However, in surface sediments inside Songsanpo Harbor and Hallim harbor, it was difficult to assume their possible sources because of different patterns with the stations or their indistinctive patterns.
3. In the relationships between PCBs concentrations and organic carbon contents, the significant correlations ($r^2 = 0.8337, 0.8532, 0.7466, 0.7723$ for Jeju Harbor,

Seogwipo Harbor, Songsanpo Harbor, and Hallim Harbor, respectively) were obtained, indicating that the distribution of PCBs was affected by the organic carbon.

4. 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.
5. 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.

I. 서 론

PCBs(polychlorinated biphenyls)는 화학적 열적 안정성, 낮은 가연성, 전기절연성, 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 생산되었다.^{1,2,3,4)} 그러나 인간 및 생물체에 대한 독성, 잔류성 및 난분해성 때문에 1970년대 이래로 생산이 규제되고 금지되었지만 일부 국가에서는 사용되어 환경중으로 지속적인 유출은 주요한 국제적인 문제가 되어 왔다.⁵⁾ 한국에서는 PCBs를 생산하지는 않았지만 1970년대 이래로 급속한 산업화, 도시화로 많은 양의 PCBs를 수입하여 사용하였고,⁶⁾ PCBs의 사용량 재고가 불행히도 유용하지 않지만 1975년부터 1984년까지 560톤이 사용되었다고 판단하고 있다.⁷⁾

사용된 많은 양의 PCBs가 이들을 함유하고 있는 제품의 분실 및 파손 등으로 인한 누출, 휘발, 처분 등의 과정을 통해서 수계 및 대기 중으로 유입되고 PCBs가 갖고 있는 소수성, 낮은 물용해도 및 지속성의 성질로 강수, 홍수 및 하천유량의 결과로 최종적으로 퇴적물에 축적된다.^{8,9)} 따라서 퇴적물은 수생생물에 대해 오염물질의 2차 오염원으로 작용할 수 있다. 낮은 영양단계의 저서생물은 오염된 퇴적물에 있는 이러한 소수성 화합물에 의해 노출되어 유입되고 먹이연쇄에 의해 높은 영양단계의 생물체로 전이되는 즉, PCBs는 생물학적으로 농축될 수 있는 잠재성이 있다. 따라서 퇴적물 오염은 매우 중요한 관심사가 되어 왔다.¹⁰⁾

또한 연안역은 선적 및 산업성장의 다른 영역을 위해 중요하므로 이 지역에서 개발압력은 항상 증가하여 왔고 다양한 산업활동으로 인해 퇴적물 및 생물체에서 PCBs의 오염은 크게 증가되었다.⁵⁾ 해양 패류를 이용하여 PCBs 등 유기염소계 화합물의 전국적인 모니터링 결과에 의하면 산업화된 지역의 연안 정점에서는 PCBs가 높은 농도를 보였으며,¹¹⁾ 또 다른 연구에서 산업화되고 도시화된 연안역에서는 PCBs가 비교적 높은 농도로 검출되었다고 보고하고 있다.^{6,12,13)}

퇴적물에 결합된 PCBs의 생태독성학적 위해성 및 저서생물에 미치는 영향을 예측하기 위해서는 퇴적물 오염현황을 평가하는 것은 필요하나, 국내에서는 현재 이에 대한 기준이 없는 실정으로¹⁰⁾ PCBs로 오염된 퇴적물 평가를 위해 일반적으로 미국, 캐나다, 호주 및 뉴질랜드에서 적용하는 다양한 퇴적물 오염 기준(sediment

quality guidelines, SQGs)과 비교하고 있다.^{5,14)}

제주도는 한·난류가 교차되는 해역으로서 각종 어·패·조류의 산란장 및 생육장으로서 적합한 환경조건을 갖추고 있으나, 인구의 도시 집중화, 산업화, 관광인구의 증가, 소비의 다양화와 다량화, 청정해상 물동량의 증가 및 각종 해안개발 등으로 제주연안 해양환경오염이 급속도로 증가 추세에 있다. 특히, 선박활동이 활발하게 이루어짐에 따라 다양한 유기오염물질에 의한 환경오염의 징후가 나타나고 있으며,^{15,16)} 특히 PCBs에 대한 연구는 전혀 수행되지 않았다.

본 연구는 PCBs에 대한 기초연구의 일환으로 제주도 연안의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 제주항, 성산포항, 서귀포항 및 한림항 내 표층퇴적물 중의 PCBs의 분포 특성에 대해 파악하였다. 각 항내의 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 평가하였다.

II. 이론적 고찰

1. PCBs의 특성

1) PCBs의 물리화학적 성질 및 용도

PCBs는 2개의 페닐기에 1~10개의 염소원자로 치환된 비극성의 염소화된 탄화수소(Fig. 1)로 이는 두 개의 페닐기의 수소가 무수염소와 반응하여 염소화될 때 생성되는 화학적으로 매우 안정한 유기화합물이다. 2개의 페닐기에 치환된 염소원자의 수와 위치에 따라 209개의 동종체(congener)가 존재하고 있으며 이 중 약 100여 개의 동종체가 실제 사용되고 있다. PCBs의 209개 동종체의 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) number 및 염소 치환위치를 정리하여 Table 1에 나타내었다.

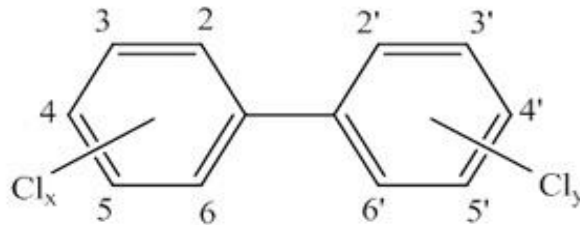


Fig. 1. Structure of PCBs.

PCB 동종체는 무색 무취의 결정형 화합물이나 상업적으로 사용되고 있는 PCB 동종체는 무색 또는 밝은 황색으로 물에 대한 용해도와 증기압이 낮으며, 상온에서 적당한 점성을 가지는 액체로서 대부분의 유기용매와 오일, 그리고 지방에 잘 용해되고 낮은 휘발성을 가지는 친지질성의 대단히 안정한 화합물이다.

치환된 염소의 수와 위치에 따라 끓는점, 옥탄올/물분배계수(K_{ow}), 녹는점, 용해도, 증기압, 분해 속도, 휘발성 등의 물리 화학적 성질의 차이가 있다(Shiu, 1986). 염소화 정도에 따라 녹는점(m.p.), 끓는점(b.p.) 및 옥탄올-물분배계수(K_{ow}) 그리고 생물농축계수(BCF, biological concentration factor)가 증가하고, 증기압과 휘발률은 감소하는 것으로 나타났다(Table 2).¹⁷⁾

Table 1. IUPAC number and chlorine atom positions of all PCB congeners

No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure
1	2	56	2,3,3',4'	111	2,3,3',5,5'	166	2,3,4,4',5,6
2	3	57	2,3,3',5	112	2,3,3',5,6	167	2,3,4,4',5,5'
3	4	58	2,3,3',5'	113	2,3,3',5',6	168	2,3,4,4',5',6
4	2,2'	59	2,3,3',6	114	2,3,4,4',5	169	2,3,4,4',5,5'
5	2,3	60	2,3,4,4'	115	2,3,4,4',6	170	2,2',3,3',4,4',5
6	2,3'	61	2,3,4,5	116	2,3,4,5,6	171	2,2',3,3',4,4',6
7	2,4	62	2,3,4,6	117	2,3,4',5,6	172	2,2',3,3',4,5,5'
8	2,4'	63	2,3,4',5	118	2,3',4,4',5	173	2,2',3,3',4,5,6
9	2,5	64	2,3,4',6	119	2,3',4,4',6	174	2,2',3,3',4,5,6'
10	2,6	65	2,3,5,6	120	2,3',4,5,5'	175	2,2',3,3',4,5',6
11	3,3'	66	2,3',4,4'	121	2,3',4,5',6	176	2,2',3,3',4,6,6'
12	3,4	67	2,3',4,5	122	2',3,3',4,5	177	2,2',3,3',4',5,6
13	3,4'	68	2,3',4,5'	123	2',3,4,4',5	178	2,2',3,3',5,5',6
14	3,5	69	2,3',4,6	124	2',3,4,5,5'	179	2,2',3,3',5,6,6'
15	4,4'	70	2,3',4',5	125	2',3,4,5,6'	180	2,2',3,4,4',5,5'
16	2,2',3	71	2,3',4',6	126	3,3',4,4',5	181	2,2',3,4,4',5,6
17	2,2',4	72	2,3',5,5'	127	3,3',4,5,5'	182	2,2',3,4,4',5,6'
18	2,2',5	73	2,3',5',6	128	2,2',3,3',4,4'	183	2,2',3,4,4',5',6
19	2,2',6	74	2,4,4',5	129	2,2',3,3',4,5	184	2,2',3,4,4',6,6'
20	2,3,3'	75	2,4,4',6	130	2,2',3,3',4,5'	185	2,2',3,4,5,5',6
21	2,3,4	76	2',3,4,5	131	2,2',3,3',4,6	186	2,2',3,4,5,6,6'
22	2,3,4'	77	2,3',4,4'	132	2,2',3,3',4,6'	187	2,2',3,4',5,5',6
23	2,3,5	78	2,3',4,5	133	2,2',3,3',5,5'	188	2,2',3,4',5,6,6'
24	2,3,6	79	2,3',4,5'	134	2,2',3,3',5,6	189	2,3,3',4,4',5,5'
25	2,3',4	80	2,3',5,5'	135	2,2',3,3',5,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
26	2,3',5	81	2,4,4',5	136	2,2',3,3',6,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
27	2,3',6	82	2,2',3,3',4	137	2,2',3,4,4',5	192	2,3,3',4,5,5',6
28	2,4,4'	83	2,2',3,3',5	138	2,2',3,4,4',5'	193	2,3,3',4',5,5',6
29	2,4,5	84	2,2',3,3',6	139	2,2',3,4,4',6	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
30	2,4,6	85	2,2',3,4,4'	140	2,2',3,4,4',6'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
31	2,4',5	86	2,2',3,4,5	141	2,2',3,4,5,5'	196	2,2',3,3',4,4',5,6'
32	2,4',6	87	2,2',3,4,5'	142	2,2',3,4,5,6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
33	2',3,4	88	2,2',3,4,6	143	2,2',3,4,5,6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
34	2',3,5	89	2,2',3,4,6'	144	2,2',3,4,5',6	199	2,2',3,3',4,5,6,6'
35	3,3',4	90	2,2',3,4',5	145	2,2',3,4,6,6'	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
36	3,3',5	91	2,2',3,4',6	146	2,2',3,4',5,5'	201	2,2',3,3',4',5,5',6
37	3,4,4'	92	2,2',3,5,5'	147	2,2',3,4',5,6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
38	3,4,5	93	2,2',3,5,6	148	2,2',3,4',5,6'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
39	3,4',5	94	2,2',3,5,6'	149	2,2',3,4',5',6	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
40	2,2',3,3'	95	2,2',3,5',6	150	2,2',3,4',6,6'	205	2,3,3',4,4',5,5',6
41	2,2',3,4	96	2,2',3,6,6'	151	2,2',3,5,5',6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
42	2,2',3,4'	97	2,2',3',4,5	152	2,2',3,5,6,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
43	2,2',3,5	98	2,2',3',4,6	153	2,2',4,4',5,5'	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
44	2,2',3,5'	99	2,2',4,4',5	154	2,2',4,4',5,6'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
45	2,2',3,6	100	2,2',4,4',6	155	2,2',4,4',6,6'		
46	2,2',3,6'	101	2,2',4,5,5'	156	2,3,3',4,4',5		
47	2,2',4,4'	102	2,2',4,5,6'	157	2,3,3',4,4',5'		
48	2,2',4,5	103	2,2',4,5',6	158	2,3,3',4,4',6		
49	2,2',4,5'	104	2,2',4,6,6'	159	2,3,3',4,5,5'		
50	2,2',4,6	105	2,2',3',4,4'	160	2,3,3',4,5,6		
51	2,2',4,6'	106	2,2',3',4,5	161	2,3,3',4,5',6		
52	2,2',5,5'	107	2,2',3',4',5	162	2,3,3',4',5,5'		
53	2,2',5,6'	108	2,2',3',4,5'	163	2,3,3',4',5,6		
54	2,2',6,6'	109	2,2',3',4,6	164	2,3,3',4',5',6		
55	2,3,3',4	110	2,3,3',4',6	165	2,3,3',5,5',6		

Table 2. Physical-chemical properties of PCB homologues

PCB Homologue	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Vapor pressure(Pa) at 25 °C	Vapor solubility at 25 °C (g/m ³)	Log K _{ow}	BCF	Approximate evaporation rate at 25°C (g/m ² /h)
Biphenyl	71	256	4.9	9.3	4.3	1000	0.92
MonoCB	25~77.9	285	1.1	4	4.7	2500	0.2
DiCBs	24.4~149	312	0.2	1.6	5.1	6300	0.065
TriCBs	28~87	337	0.054	0.65	5.5	1.6×10 ⁴	0.017
TetraCBs	47~180	360	0.012	0.26	5.9	4.0×10 ⁴	4.2×10 ⁻³
PentaCBs	76.5~124	381	2.6×10 ⁻³	0.099	6.3	1.0×10 ⁵	1.0×10 ⁻³
HexaCBs	77~150	400	5.8×10 ⁻⁵	0.038	6.7	2.5×10 ⁵	2.5×10 ⁻⁴
HepaCBs	122.4~149	417	1.3×10 ⁻⁴	0.014	7.1	6.3×10 ⁵	6.2×10 ⁻⁵
OctaCBs	159~162	432	2.8×10 ⁻⁵	55×10 ⁻³	7.5	1.6×10 ⁶	1.5×10 ⁻⁵
NonaCBs	159~162	445	6.3×10 ⁻⁶	2.0×10 ⁻³	7.9	4.0×10 ⁶	3.5×10 ⁻⁶
DecaCBs	182.8~206	456	1.4×10 ⁻⁶	7.6×10 ⁻⁴	8.3	1.0×10 ⁷	8.5×10 ⁻⁷

PCBs는 일반적으로 열에 안정하고, 열용량이 크며, 전기절연성이 좋고, 화학적 부식에 대한 저항성 및 일반적인 비활성의 특성으로 인해 축전기, 변압기의 절연유, 윤활유, 가소제, 도료, 복사지, 농약 등의 첨가제 등을 포함한 다양한 용도로 1930년부터 1993년까지 전 세계에서 130만톤이 생산되었다.^{1,2,3,4)}

공업적으로는 이들을 분리하지 않고 혼합물 상태로 사용하였는데, Table 3과 같이 미국에서 Aroclor, 일본에서 Kanechlor, 독일에서 Clophene, 이탈리아에서 Phenoclor, Pyralene, 프랑스에서 Fenchlor 등의 상품명으로 생산되었다.¹⁸⁾ 공업용 혼합물은 비교적 물에 녹지 않고 무색의 점성도가 있는 액체의 형태로 시판되며 고온에서도 품질이 떨어지지 않는 좋은 절연체이다.

Table 3. PCBs commercial name used in various countries¹⁹⁾

Nation	Manufacturer	Commercial name
United States of America	Monsanto	• Aroclor(Ar):Ar-1016, Ar-1221, Ar-1232, Ar-1242, Ar-1254, Ar-1260, Ar-1262, Ar-1268
	American Corp	• AsbesS
	Allis Chalmers	• ChlorexSl
	Sangamo Electric	• Diaclor
	Cornell Dubilier	• Dykanol
	McGraw Edison	• Elemex
	Aerovo	• Hyvol
	Westinghouse Electric	• Inerteen
	Wagner Electric	• No-Flamo
	General Electr	• Pyronol
	Kuhlman Electric	• Saf-T-Kuhl
West Germany	Bayer	• Clophen : Clophen-A30, Clophen-A50, Clophen-60 • Clophen Apirorlio
Italy	Caffaro	• Apirolio, DK, Fenclor
France	Prodele	• Phenoclor, Pyralene
Belgium	ACEC	• Aceclor
United Kingdom	MontanS	• Pyroclor
Japan	Mitsubish	• Kanechlor(KC) : KC-200, KC-300, KC-400, KC-500, KC-600, KC-1000, KC-1300, KC-C • Keneclor, Kennechlor, SanStherm, • SanStherm FR
Russia	Orgsteklo, Orgsintez	• Hexol, Sovol, SovSl, SovSl-10, TCB
Czech		• Delor

2) PCBs의 오염원 및 거동

PCBs는 앞에서 언급한 바와 같이 우수한 물리화학적 성질을 지녀 축전기, 변압기의 절연유, 윤활유, 가소제, 도료, 복사지, 농약 등의 첨가제 등을 포함한 다양한 용도로 사용되었으며, 이러한 PCBs를 주원료로 한 전기제품 생산 공장, 화학공장, 식품공장, 제지공장 등에서 제품을 생산, 처리하는 과정에서 누출, 휘발, 처분 등의 과정을 통해서 수계, 대기 및 토양 중으로 유입된다.

PCBs를 함유하는 제품의 매립시 토양 중에 존재하고 소각 시 미립자나 매연에 부착되어 비산된 후 강우 시 지상이나 해양으로 낙하하여 존재하고 또한 하천이나 해양으로 방출될 때 폐감압지의 재생시에 발생하는 다량의 제지찌꺼기에 부착되어 배출하기도 한다. 또한 변압기유, 콘텐서유, 열매체에 함유된 PCBs는 일정기간 사용 후에 완전한 회수는 불가능하며 일부가 직접 수계나 토양 중에 유입되어 존재하게 된다. 수계의 경우 PCBs가 지속성 및 소수성이고 지용성의 성질을 갖고 있기 때문에 최종적으로 하천이나 해양 퇴적물에 축적되거나,^{20,21)} 물속에 용해 되어 동·식물 플랑크톤에 흡수되어 소형 어류에서 대형 어류로 이행되며 이 어류를 포식하는 동물과 인간의 체지방에 축적하게 된다.²²⁾

어류의 농축도는 수중 농도가 ppb 수준이어도 어류 중에서는 1~10만배 농축되고 축적 정도는 어류가 서식하고 있는 하천·해양의 PCBs 오염도에 따라 변하고 어류의 습성(어류를 포식하는 어류와 새는 오염정도가 현저하고, 어류를 포식하지 않는 육지의 동물은 오염정도가 낮음)에 따라 다르게 된다.

PCBs의 환경 중 거동은 염소화 정도에 따라 차이를 보이며 일반적으로 염소수가 증가할수록 잔류성도 증가한다. 즉, Mono-, Di-, Tri-CBs는 비교적 빠르게 생물 분해되고, Tetra-CBs는 서서히 생물 분해되며, 더 많은 염소로 치환된 화합물은 생물 분해되기 어렵다.

3) PCBs의 독성

PCBs에 대한 노출은 강한 독성으로 인해 인간과 야생동물에 있어서 분해가 잘 이루어지지 않고 호르몬과 관련된 암이나 생식과 관련된 문제를 유발 시킬 수 있으며, 환경 중에서도 높은 잔류성과 생체 농축성을 가지는 것으로 보고되고 있다 (Fingerhut 등, 1991). PCBs에서 어느 지점에서 수소가 염소를 치환 되는가에 따라 독성이 달라지는데 가장 독성이 낮은 PCBs는 Fig. 2과 같이 탄소 2와 2'에 염소가 있는 경우이고 가장 독성이 높은 것은 Fig. 3과 같이 탄소 2, 6을 제외한 다른 3 곳에 염소가 있을 경우이다.

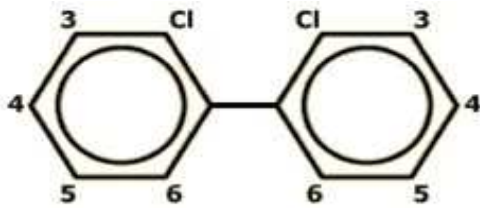


Fig. 2. Less toxic PCB structure.

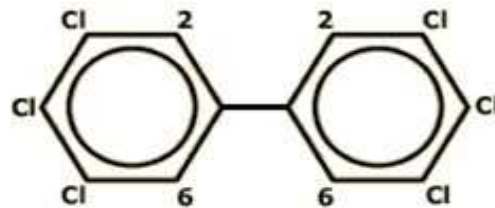


Fig. 3. More toxic PCB structure.

산업시설로부터 수계로 유입된 PCBs는 지속성이고 소수성 및 지용성의 성질을 갖고 있기 때문에 물에서 잘 분해되지 않으므로, 토양과 지하수에 오랫동안 남아 있어 유기체에 축적되고 먹이사슬을 통하여 인간에게 영향을 끼칠 수 있다. PCBs에 과다 노출되면 간 기능 이상, 갑상선 기능저하, 갑상선 비대, 피부발진, 피부착색, 면역기능 장애, 기억력, 지능장애 등 인체에 유해한 영향을 끼칠 수 있다.²²⁾

2. 퇴적물 중 PCBs의 오염기준

수생생물에 미치는 퇴적물관련 오염물질에 의해 초래되는 위해성을 평가하는데 있어서 퇴적물 화학 데이터는 단독적으로 적절한 정보를 제공하지 못하므로 퇴적물 관련 오염물질이 수생환경의 명시하는 용도를 손상할 수 있는 농도로 존재할 수 있는 여부를 결정할 수 있는 해석적인 수단이 요구되어진다.¹⁴⁾ 이러한 관점에서 퇴적물 오염 기준(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 오염 현황 및 오염조사 추이 파악을 위한 조사 프로그램(National Status and Trends Program, NS&T)에서 실험관측적으로 획득한 SQGs의 유도에의 weight of evidence 접근을 사용하여 처음으로 개발하였다.²⁵⁾ 첫번째 단계로서 퇴적물에 주입된 화합물의 생물에의 독성(spiked-sediment toxicity), 현장 연구에서 퇴적물 화학과 생물학적 영향 데이터의 조화 등을 포함하여 퇴적물에 관련 오염물질의 영향에 관한 정보를 함유한 퇴적물에 대한 생물학적 영향 데이터베이스를 수집하였고, 각 화합물에 대한 데이터는 데이터 표로 통합되고 농도가 증가하는 순으로 분류되었다.

Weight of evidence 접근을 사용하여 수치적인 SQGs는 생물학적으로 영향이 있는 데이터 세트와 영향이 없는 데이터 세트 양쪽 모두의 정보를 사용하여 수치적인 SQGs가 개발되었다.²⁵⁾ 즉, ER-L (effect range-low)와 ER-M (effect range-medium)이 개발되었는데, ER-L은 생물학적 영향이 있는 농도의 하부 10 percentile 이고, ER-M은 50 percentile 으로 ER-L 이하의 농도는 위대한 영향이 드물게 관찰되는 화합물의 농도이며, ER-M 이상의 농도는 위대한 영향이 빈번히 나타날 수 있는 화합물의 농도로, 총 PCBs에 대한 ER-L 값과 ER-M 값은 22.7 ng/g dw, 180 ng/g dw 이다(Table 4).

캐나다에서도 미국 NOAA에서 개발한 ER-L 및 ER-M 값과 유사한 퇴적물 오염 기준인 TEL (threshold effects level)과 PEL (probable effects level) 값을 제시하고 있는데,²³⁾ 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 근본적으로 TEL은 ER-L에 해당되고 PEL은 ER-M에 해당된다(Table

4). 또한 호주 및 뉴질랜드에서도 총 PCBs에 대한 ISQG(interim sediment quality guideline)-low 값을 23.0 ng/g dw을 제시하였는데²⁴⁾ 이 값은 ER-L 및 TEL 값과 유사한 것으로, 이 이하의 농도에서는 부정적인 영향이 거의 없을 것으로 예측되는 농도이다.

Table 4. Sediment quality guidelines for PCBs

Effect range-low (ER-L) value ²⁵⁾	Effect range-median (ER-M) value ²⁵⁾	Threshold effects level (TEL) ²³⁾	Probable effects level (PEL) ²³⁾	Interim sediment quality guideline (ISQG)-low value ²⁴⁾
22.7 (ng/g dw)	180 (ng/g dw)	21.55 (ng/g dw)	188.79 (ng/g dw)	23.0 (ng/g dw)

Ⅲ. 연구내용 및 방법

1. 연구대상 지역

제주도는 우리나라 최남단의 해상에 위치하여 있으며, 한·난류가 교차되는 해역으로서 각종 어·패·조류의 산란장 및 생육장으로서 적합한 환경조건을 갖추고 있으나, 인구의 도시 집중화, 산업화, 관광인구의 증가, 소비의 다양화와 다량화, 청정 해상 물동량의 증가 및 각종 해안개발 등으로 제주연안 해양환경오염이 급속도로 증가 추세에 있다. 특히, 제주도는 사면이 바다로 둘러싸여 선박활동이 활발히 이루어지고 있다.^{15,16)}

본 연구에서는 제주도의 주요 항으로서 선박의 출입이 빈번한 제주항, 성산포항, 서귀포항 및 한림항 등 제주도의 주요 4개 항내의 표층퇴적물 중의 PCBs의 분포 특성에 대해 파악하고자 하였으며, 각 항내의 특성은 다음과 같다(Fig. 4 참조).

제주항은 제주도의 북부 중앙에 위치하고 있으며, 항내 수면적 210,000 m²를 보유하는 항만법상 개항장이고 무역항으로 항만의 경계는 서방과제 침단 1 km에서 사라봉 동단과 화북포구 서단 중간을 연결한 선내로 항내수심은 2.0~11.0 m(간만의 차: 2.1 m)이다. 항만시설은 안벽 2,340 m, 방과제 3,161 m, 물량장은 756 m 등이 있으며 잔교는 부설되어 있지 않다. 항내에는 많은 소형어선과 대형선박이 정박하고 있고, 항 안쪽에 수리조선소가 위치하고 있어 선박에 칠해지는 부착방지용 방오도료 내에 함유된 PCBs가 해양으로 방출될 수 있는 환경을 가지고 있었다. 항 안쪽으로 갈수록 산지천으로부터 유입되는 오염물질의 유동이 느리기 때문에 저니 상태의 퇴적물이 많이 쌓여 있고, 항 밖으로 갈수록 패각이나 모래상태였으며, 항 외에서는 넓은 지역에 걸쳐 암반이 존재하고 있었다.

성산포항은 성산반도의 지협을 사이에 두고 북측에 오조리포, 남측에 성산포가 있으며 이들 두포를 성산포항이라 한다. 성산포항은 연안항으로 내항 수심은 3.5~4 m이고 외항 수심은 7.5 m이며, 항내 수면적은 1,104,000 m²이다. 항내에는 많은 소형어선이 정박하고 있으며, 퇴적물은 대부분이 모래와 자갈이 혼합되어 있었으며, 외항은 넓은 지역에 걸쳐 암반이 존재하고 있었다.

서귀포항은 제주도의 남부 중앙에 위치하고 있으며, 화물수송 거점항이며 연근해

로 출항하는 어선들의 모항으로서 어업전진기지의 기능을 수행하고 있다. 항내 수면적 109,000 m²를 보유하는 항만법상 무역항이다. 문섬·새섬 등이 천연의 방파제 구실을 하고 있고, 해안선에서 새섬까지 방파제 280 m를 돌출시키고 동쪽의 개방부는 동방파제 125 m를 구축하여 항내 정온을 유지하고 있으며, 외항개발에 따른 방파제가 500 m 가량 축조되었다. 항내수심은 3~6 m(간만의 차: 2.3 m)로 수심이 외해로 향할수록 해안선과 평행하게 깊어지는데 서귀포항 북안을 중심으로 수심이 내측은 3 m전후로 매우 얇고 외측은 15 m전후로 깊어진다.

한림항은 제주도 서북쪽에 위치하고 있으며 연안항으로 연·근해어업의 중심지로서 난류성 어족의 회유로이며 월동장으로 각종 어류와 해조류가 풍부하고 지하해수의 용출 등 수산업이 발달하기에 좋은 여건을 가지고 있다. 항내 수면적 348,000 m²를 보유하고, 길게 뻗은 외항방파제와 두 개의 내항방파제로 이루어져 있으며, 내측의 수심은 4 m정도이고 방파제 외측부근은 10 m정도이다. 항구 외해의 북서쪽은 수심이 20 m정도로 조사해역 중 가장 깊고 서방파제 외측부근은 수심 10~12 m정도이다.^{26,27)}

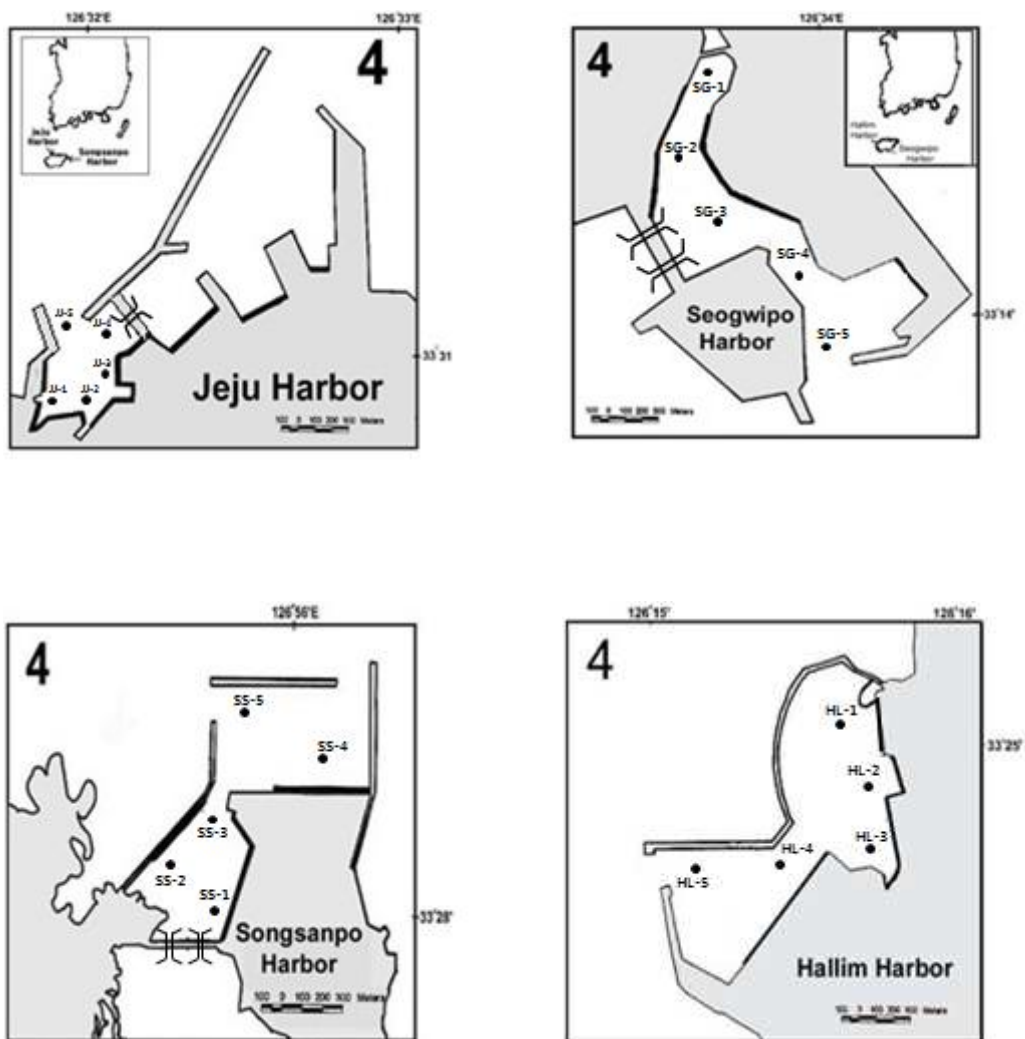


Fig. 4. Sampling sites inside harbors of Jeju Island.

2. 조사방법

1) 시료채취

제주도 항내에서 PCBs의 오염현황을 조사하기 위해 대표되는 주요 항만인 제주항, 성산포항, 서귀포항 및 한림항을 대상으로 2013년 6월, 10월, 12월 3회에 걸쳐 Van Veen grab sampler을 사용하여 Fig. 4.의 각각 5개 정점에서 퇴적물을 채취하였다.

채취한 퇴적물은 목적성분의 소실을 막기 위해 미리 세척한 갈색 병에 보관하여 아이스박스에 넣어 실험실로 운반한 다음 분석 전까지 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 냉동고에 보관하였다.

2) 시료분석

① PCBs의 분석

퇴적물 중 PCBs의 분석은 미국 해양대기청(National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)²⁸⁾의 방법에 따라 분석하였다. PCBs을 정성·정량 분석하는 과정은 Fig. 5과 같이 크게 시료의 용매추출(solvent extraction), 정제(clean-up), 분석(analysis)의 3단계로 이루어졌으며, 세부적으로 다음과 같이 수행되었다.

$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 냉동고에 보관된 시료를 실온에서 해동시킨 후 약 20 g을 취하고 여기에 30 g의 활성화된 무수황산나트륨(Yakuri Pure Chem., Japan)을 가하고 잘 혼합하여 수분을 제거시킨 후 이를 미리 dichloromethane (DCM, Fisher Scientific Ltd., USA, HPLC grade) 300 mL로 세척한 원통여과지(thimble filter, ADVANTEC, Japan)에 넣고 surrogate standard로서 PCB103, PCB198 (Ultra Scientific Co., USA) 10 ng을 첨가하였다. 따로 일정량의 시료를 취하여 건조중량을 구하였는데, 이는 PCBs의 농도를 퇴적물 중의 건조중량(dry weight, dw)으로 계산하기 위해서이다.

시료 및 surrogate standard가 들어 있는 원통여과지를 Soxhlet extractor에 넣고

300 mL DCM으로 16시간 동안 추출하였다. 추출온도는 60 °C로 유지되었고 용매는 시간당 4-6회 순환하도록 조절되었다. 추출이 끝난 후에는 3 ball snyder column을 부착하여 60~70 °C에서 1~2 mL가 되도록 농축하였다.

추출액 중에는 황 성분이 함유할 수 있고 이는 PCBs 분석에 심각한 방해물질로 작용하므로 활성화된 구리 알갱이를 가하여 제거하였다. 다음에 추출액은 silica gel/alumina 유리 칼럼(내경 2.2 cm × 길이 44 cm, Fig. 6)을 이용하여 정제하였다. Silica gel, alumina는 사용하기 전에 450 °C의 전기회화로에서 6시간동안 활성화 하였으며, 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 이후 용리액을 둥근바닥 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 치환시키고 이를 약 1 mL로 농축한 후 고순도 N₂ 가스로 0.5 mL로 농축시키고 여기에 GC internal standard로 TCMX(tetrachloro-m-xylene, Ultra Scientific Co., USA) 10 ng를 첨가하여 GC-ECD로 분석하였으며, 분석조건은 Table 5와 같다.

본 연구에서는 Table 6과 같이 22개의 PCBs가 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. ΣPCB는 본 연구에 사용된 22종의 동종체의 합으로 계산되었다. 그러나 본 연구의 결과를 타 지역 및 퇴적물 오염 기준(SQGs)과 비교하기 위해서는 PCBs의 209개의 총 동종체의 합과 비교되어야 한다고 알려져 있다(Hong 등, 2003, 2006). 따라서 본 연구의 결과를 총 동종체의 합으로 전환하기 위해서 일반적으로 적용되고 있는 2 x ΣPCB₁₈ (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^{6,29,30,31,32,33} 타 지역 및 SQGs와 비교·평가하였다. 이들은 총 PCBs의 농도와 2 x ΣPCB₁₈ 사이에서는 매우 만족스러운 상관성을 보여($r^2 \geq 0.96$), 미국 NOAA의 Mussel Watch 보고서에는 1998년 이래로 총 PCBs의 농도를 2 x ΣPCB₁₈로 제시하였고, 국내에서도 퇴적물 및 폐류를 이용하여 이들 사이를 검토한 결과

매우 높은 상관성을 보였다고 보고하였다.³³⁾

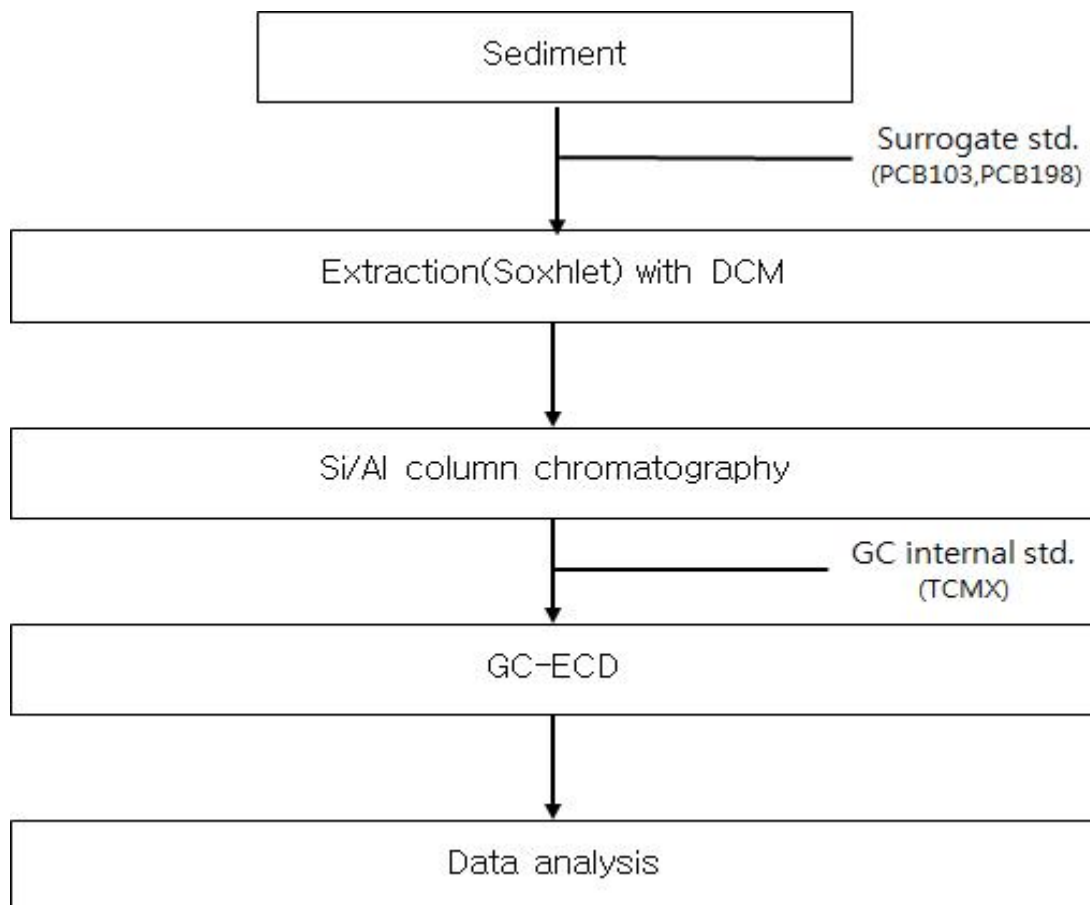


Fig. 5. Analytical procedures of PCBs.

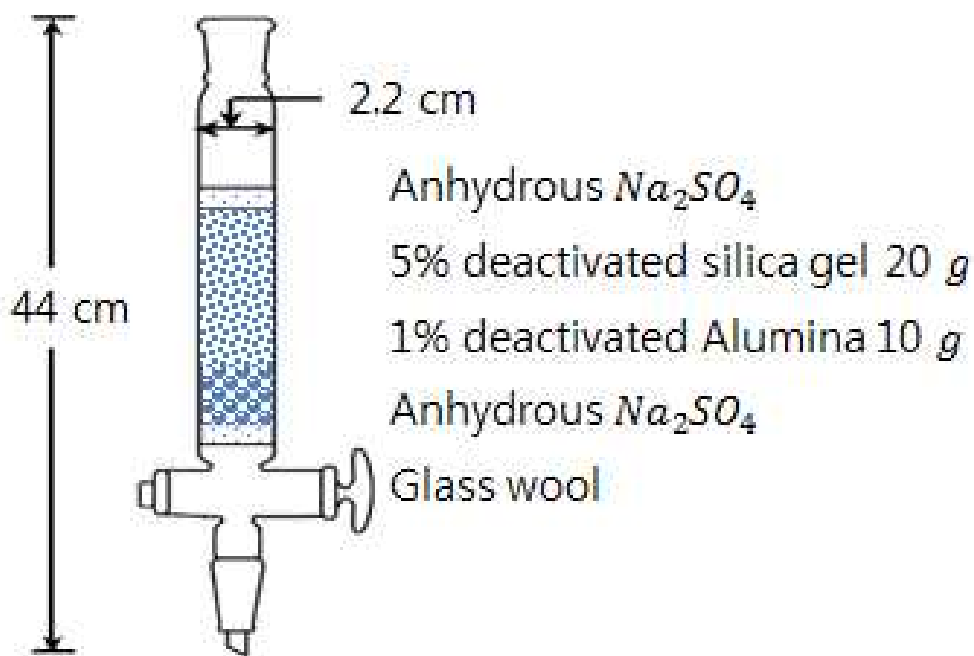


Fig. 6. Silicagel/alumina column chromatography for PCBs purification.

Table 5. GC/ECD conditions for the analysis of PCBs

Gas Chromatograph : Hewlett - Packard 5890 series Gas Chromatograph
with a ⁶³Ni 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 : H₂

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]

Table 6. Individual 22 PCB congeners used for this study

IUPAC Number	Substitution
DiCB	
8	2,4'
TriCB	
18	2,2',5
28	2,4,4'
29	2,4,5
TetraCB	
44	2,2',3,5'
52	2,2',5,5'
66	2,3',4,4'
PentaCB	
87	2,2',3,4,5'
101	2,2',4,5,5'
105	2,2',3',4,4'
110	2,3,3',4',6
118	2,3',4,4',5
HexaCB	
128	2,2',3,3',4,4'
138	2,2',3,4,4',5'
153	2,2',4,4',5,5'
HeptaCB	
170	2,2',3,3',4,4',5
180	2,2',3,4,4',5,5'
187	2,2',3,4',5,5',6
OctaCB	
195	2,2',3,3',4,4',5,6
200	2,2',3,3',4,5',6,6'
NonaCB	
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
DecaCB	
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'

② QA/QC (Quality assurance/Quality control)

본 실험의 정확성과 정밀성을 보장하기 위하여 시료를 추출하기 전에 시료에 surrogate 표준물질인 PCB103, PCB198를 가하였으며, 또한 추출 정제 후 기기로 분석하기 전 마지막 단계에서 GC 표준물질인 TCMX를 가하여 분석하였다. 이는 전처리를 포함한 전 분석과정에서 발생하는 오차를 보정하기 위한 것이다.

본 연구에서 사용한 surrogate 표준물질인 PCB103, PCB198은 각각 73~101%, 75~105%로 수용할 수 있는 범위(60~130%)에 있었고(NOAA, 2004), 10개 시료마다 공시험을 수행하여 2차적인 오염 여부를 검토한 결과 오염현황은 일어나지 않았다.

분석법의 신뢰성을 확보하기 위해 보증된 표준물질인 NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) SRM 1941b를 사용하여 확인할 결과 Table 7에서 보는 바와 같이 분석결과는 측정값의 평균값은 90.2~107.7%로 보증된 범위에 있음을 알 수 있었다.

그리고 오염되지 않은 퇴적물 시료 8개에 22개의 PCBs 검량선의 최저농도를 가하고 전처리과정을 거쳐 분석한 방법검출한계(method detection limit, MDL)은 0.005~0.02 ng/g 이었다.

Table 7. Comparison of NIST 1941b's certified values with those of this study (ng/g dw)

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

③ 유기탄소의 측정

저서환경에서 PCBs의 분포에 영향을 주는 요소는 퇴적물의 입도 분포, 유기탄소에 기인한다고 알려져 있다.³⁴⁾ 높은 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})와 낮은 물 용해도를 가진 PCBs은 물이나 대기 등 유체상 매체보다는 유기탄소를 함유한 고체상 퇴적물에 축적율이 높은 것으로 알려져 있어 유기탄소를 측정함으로써 PCBs의 오염과의 상관성을 검토할 수 있다.

유기탄소는 Standard Methods for the Examination of Maritime Environmental Pollutants³⁵⁾에 의해 분석되었다. 즉, 건조한 시료(완전 건조 후 0.063 mm 체를 통과시킨 시료) 약 0.1 g을 정확히 측정하여 100 mL에 담고 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ 용액 10 mL, c- H_2SO_4 5 mL을 넣은 후 90 ~ 100 °C의 온도로 30분간 가열하고 실온으로 식힌 후에 H_3PO_4 1 mL을 넣고 초순수 10 mL을 첨가하였다. ferroin 지시약을 2 ~ 3방울 정도 넣고 0.1 N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 용액으로 적정하였다.

④ 입도분석

PCBs의 양은 흡착제 역할을 하는 입자상의 표면적 그리고 표면의 성질과 상관관계가 있다고 보고되었다.³⁶⁾ 즉 입자의 크기가 작을수록 많은 양의 PCBs를 흡착할 수 있다고 보고되고 있다.

퇴적물의 입도는 Ingram의 분석법(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 건식체질법으로서 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.

IV. 결과 및 고찰

1. PCBs의 농도분포 특성

1) 농도분포

제주도의 주요 항인 제주항, 서귀포항, 성산포항 및 한림항 내의 각각 5개 정점에서 채취한 표층퇴적물 중의 PCBs의 농도분포를 조사한 결과는 Table 8~Table 11 및 Fig. 7에 나타내었다.

제주도의 북부 중앙에 위치하고 있는 제주항 내의 경우 표층퇴적물 시료 중의 총 PCBs의 농도(ΣPCB_{22}) 범위는 1.62~4.45 ng/g dw(dry weight)이고, 평균값은 2.65 ng/g dw으로(Table 8) 본 연구대상 지역에서 가장 높은 농도로 나타났으며, 항 안쪽에서 밖으로 나갈수록 농도가 감소하는 경향을 보임을 알 수 있었다(Fig. 7(a)). 이러한 결과는 Hong 등⁶⁾이 수행한 마산만의 일부구간과 행안만 그리고 Lee 등이 수행한 경기만¹⁰⁾의 퇴적물 중의 농도가 만 안쪽에서 밖으로 나갈수록 농도가 감소한다는 결과와 일치하며, 이는 PCBs의 오염원이 만 안쪽에 있다고 보고하고 있다. 항구지역에서 PCBs가 높은 농도로 검출되는 것은 선박활동이 PCBs의 주요한 오염원이라고 보고하였는데,⁵⁾ 이는 과거에 PCBs 함유 도료가 증량제(extender) 및 방오제(antifouling agent)로서 선체에 사용되었고,^{37,38,39,40,41)} PCBs의 축전기, 변압기의 절연유, 윤활유 등 산업계의 closed system에서 사용되는 것과 대조적으로 도료로서 선박에 사용된 PCBs는 물과 직접적으로 접촉하여 용출되어진다. PCBs는 또한 선박장비에 사용된 왁스 및 오일에서 발견되고 이는 선박이 해체될 때 방출된다고 보고되고 있다.⁴²⁾

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.^{16,43)} 퇴적물 중의 유기탄소 농도와 입도 등 물리

화학적 인자의 PCBs의 분포에 미치는 영향은 나중에 언급될 것이다.

제주도의 남부 중앙에 위치한 서귀포항 내의 경우 표층퇴적물 시료 중의 총 PCBs의 농도(ΣPCB_{22}) 범위는 0.84~4.23 ng/g dw이고, 평균값은 2.03 ng/g dw(Table 9)으로 제주항 다음으로 높은 농도를 보였다. 서귀포항 내의 PCBs의 분포도 제주항 내와 마찬가지로 선박들이 주로 정박하고 있는 정점 SG-2와 SG-3의 지역에서 높은 농도를 보였으며 항 밖으로 나갈수록 농도가 감소하는 경향을 보이는데(Fig. 7(b)), 이러한 경향은 선박활동으로 유래되는 오염원으로부터 PCBs가 방출된 후 항 밖으로 이동하는 동안 해수에 의해 희석되거나 해수 내로 유입된 PCBs가 퇴적물에 흡착되었기 때문으로 사료된다.^{10,15)} 그러나 항 안쪽에 위치하고 있는 정점 SG-1은 정점 SG-2나 정점 SG-3보다 낮은 농도를 보이는데 이는 SG-1이 위치하고 있는 정점이 다른 정점들과 달리 선박활동이 없는 항 안쪽에 위치하여 있고, 상류로부터 연외천의 하천수가 바로 유입되어 희석되었을 것으로 사료된다. 또한 퇴적물의 물리화학적 성질(이 정점은 입도분포에서 니질보다 사질의 함량이 더 높았음)이 이러한 분포에 영향을 미치는 것으로 사료되며 이 부분은 퇴적물 중의 PCBs의 농도와 퇴적물 조성과의 상관성에서 언급될 것이다.

제주도의 동부에 위치한 성산포항 내의 표층퇴적물 시료 중의 총 PCBs의 농도(ΣPCB_{22}) 범위는 0.10~0.44 ng/g dw이고, 평균값은 0.24 ng/g dw으로(Table 10), 대부분 정점에서 낮은 농도로 검출 되었고, 본 연구대상 지역에서 가장 낮은 농도 분포를 보였다. 성산포항 내의 PCBs의 분포를 살펴 보면(Fig. 7(c)), 정점 SS-2와 정점 SS-4가 다른 정점에 비해 높은 농도를 보였는데, 이는 정점 SS-2의 경우 조선소 및 다른 정점에 비해 많은 소형 선박들이 정박하고 있어 입출항 혹은 정박과정에서 PCBs가 용출 되었거나 선박을 수리하는 과정에서도 용출 되었으며, 정점 SS-4의 경우 주로 도항선과 컨테이너선 및 대형선박들이 위치하고 있어 이러한 선박들의 활동으로 인해 PCBs가 용출되어 퇴적물 중에 분포하는 것으로 사료된다. 정점 SS-2 및 SS-4와 마찬가지로 선박들이 정박해 있는 정점 SS-1은 두 지점과 다르게 PCBs의 농도가 낮은 값을 보이는데 이는 만 안쪽의 갑문교로 인해 해수의 유동이 일어나 희석되었거나 다른 두 정점과 다르게 퇴적물 시료의 조성이 대부분이 역질(2 mm 이상)로 분포하기 때문인 것으로 사료되며, 이러한 결과는 과거에

수행하였던 소수성 물질인 유기주석화합물, PAHs의 연구에서도 낮은 농도를 보이며 유사한 농도 분포 패턴을 보였는데,^{11,15)} 조사 정점의 선박활동과 함께 퇴적물의 조성이 PCBs의 분포에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

제주도의 서북쪽에 위치하고 있는 한림항 내의 표층퇴적물 시료 중의 총 PCBs의 농도(ΣPCB_{22}) 범위는 0.17~0.73 ng/g dw이고, 평균값은 0.41 ng/g dw으로 성산포항 다음으로 낮은 농도분포를 보였다. 한림항 내의 농도 분포를 살펴 보면, 정점 HL-1과 HL-3 이 각각 0.73 ng/g, 0.71 ng/g 으로 다른 정점에 비해 높은 농도를 보이는데 이는 정점 HL-1의 경우 선박을 수리하거나 제작하는 조선소가 위치하여 있어 조선소에서 사용된 도료, 샌드블라스트 도료, 도료스프레이 등이 용출 되었을 것으로 사료되며, 정점 HL-3의 경우 다른 지점에 비해 선박들이 많이 정박하여 있는 곳으로 선박활동으로 인해 PCBs 함유 방오도료가 용출되어 퇴적물에 흡착되어진 것으로 보인다. 그러나 한림항 내의 PCBs의 분포는 제주항 및 서귀포항 내와 비교하여 낮은 농도를 보이는데 이는 퇴적물 조성이 대부분 사질로 구성되어 있어 이러한 퇴적물 조성이 PCBs의 분포에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

한림항 내에서도 제주항 및 서귀포항 내와 마찬가지로 대체적으로 항 안에서 항 밖으로 나갈수록 농도가 감소함을 알 수 있는데, 이는 오염원으로부터 PCBs가 방출된 후 항 밖으로 이동하는 동안 해수에 의해 희석되어 퇴적물에 흡착되거나 퇴적물의 조성 과 관계되는 것으로 사료된다.

Table 8. Concentrations of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Jeju Harbor (ng/g dw)

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)

Table 9. Concentrations of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Seogwipo Harbor (ng/g dw)

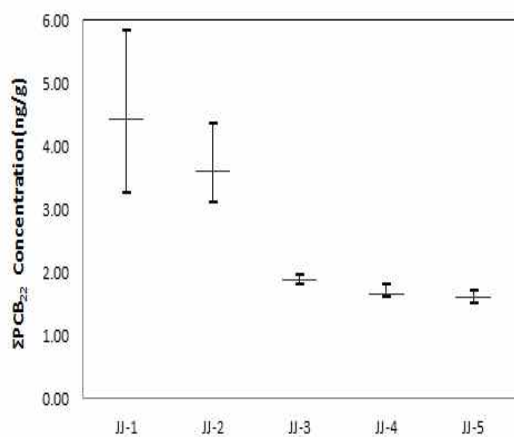
PCBs	SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5
	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)
PCB8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB18	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB28	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB29	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB44	0.09-0.16 (0.13)	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB52	0.28-0.61 (0.47)	0.88-1.48 (1.25)	N.D	N.D	N.D
PCB66	0.43-0.57 (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 ₂₂	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)

Table 10. Concentrations of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Songsanpo Harbor (ng/g dw)

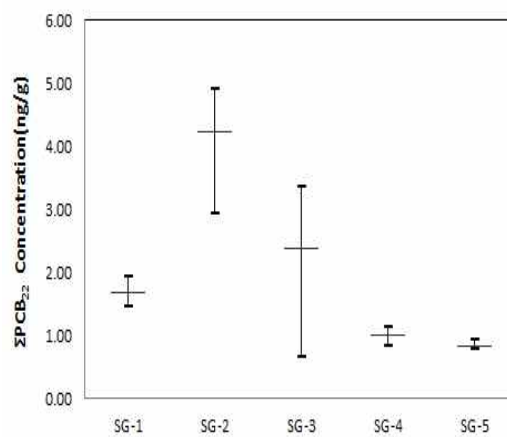
PCBs	SS-1	SS-2	SS-3	SS-4	SS-5
	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)
PCB8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB18	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB28	N.D	N.D	0.06-0.08 (0.07)	N.D	N.D
PCB29	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB44	0.12-0.15 (0.13)	N.D	N.D	0.02-0.04 (0.03)	N.D
PCB52	N.D	0.22-0.37 (0.28)	N.D	N.D	N.D
PCB66	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB87	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB101	0.01-0.01 (0.01)	N.D	N.D	0.01-0.02 (0.02)	N.D
PCB105	N.D	0.03-0.05 (0.04)	N.D	N.D	N.D
PCB110	N.D	0.01-0.01 (0.01)	N.D	0.02-0.04 (0.03)	N.D
PCB118	N.D	0.02-0.03 (0.02)	N.D	0.07-0.14 (0.11)	N.D
PCB128	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB138	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB153	N.D	0.02-0.04 (0.03)	0.03-0.04 (0.03)	0.08-0.15 (0.12)	0.07-0.07 (0.07)
PCB170	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB180	N.D	0.01-0.02 (0.01)	0.02-0.02 (0.02)	0.09-0.17 (0.13)	0.03-0.04 (0.03)
PCB187	0.01-0.02 (0.02)	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB195	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB200	N.D	N.D	(0.01)	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
Σ PCB ₂₂	0.15-0.18 (0.16)	0.31-0.51 (0.38)	0.12-0.16 (0.14)	0.29-0.56 (0.44)	0.10-0.11 (0.10)

Table 11. Concentrations of 22 PCB congeners in the surface sediments inside Hallim Harbor (ng/g dw)

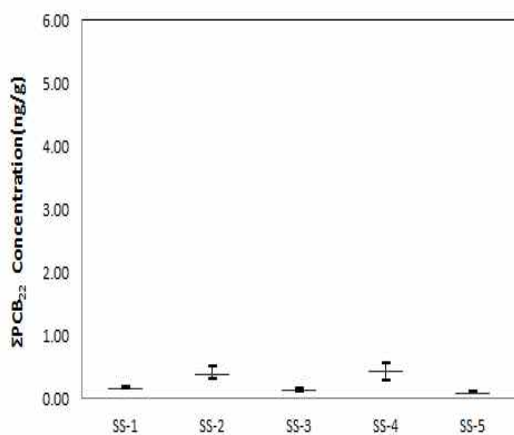
PCBs	HL-1	HL-2	HL-3	HP-4	HL-5
	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)	Range (Mean)
PCB8	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB18	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB28	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB29	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB44	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PCB52	N.D-0.08 (0.03)	N.D	N.D	0.03-0.04 (0.03)	N.D
PCB66	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
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
Σ PCB ₂₂	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)



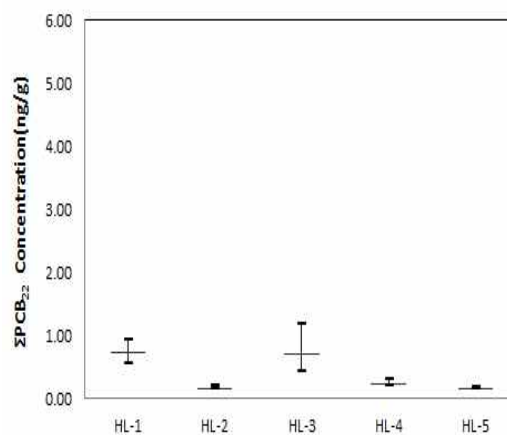
(a) Jeju harbor



(b) Seogwipo harbor



(c) Songsanpo harbor



(d) Hallim harbor

Fig. 7. Distribution of total 22 PCB congeners (ΣPCB_{22}) in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Seogwipo Harbor(b), Songsanpo Harbor(c) and Hallim Harbor(d). The vertical and horizontal lines indicate the range and mean concentration of ΣPCB_{22} , respectively.

2) 본 연구지역과 타지역간의 비교

제주도의 주요 항만인 제주항, 서귀포항, 성산포항 및 한림항 내 표층퇴적물에서 검출된 22종의 PCB 동종체의 합(ΣPCB_{22})은 Table 8 ~ Table 11에 언급된 바와 같이 1.62~4.45(평균 2.65) ng/g dw, 0.84~4.23(평균 2.03) ng/g dw, 0.10~0.44 ng/g(평균 0.24) ng/g dw, 0.17~0.73(평균 0.41) ng/g dw으로 평균값으로 비교하면 제주항 > 서귀포항 > 한림항 > 성산포항 순으로 분포하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 본 연구지역의 PCBs의 농도를 타 지역과 비교하기 위해서는 PCBs의 209개의 총 동종체의 합과 비교되어야 한다고 알려져 있다.^{6,33)} 따라서 본 연구의 결과를 총 동종체의 합으로 전환하기 위해서 일반적으로 적용되고 있는 2 x ΣPCB_{18} (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^{6,29,30,31,32,33)} 타 지역과 비교·평가하였다.

제주도의 주요 항만인 제주항, 한림항, 성산포항 및 서귀포항 내 표층퇴적물에서 PCBs(2 x ΣPCB_{18})의 농도범위는 제주항은 3.10~8.14 ng/g dw, 서귀포항 1.63~7.38 ng/g dw, 성산포항 0.20~0.82 ng/g dw, 한림항 0.31~0.83 ng/g dw으로 계산되었고, 이들 결과를 국·내외 연구 결과와 비교한 자료를 Table 12에 나타내었다.

제주도 4개 항만 내 표층퇴적물 중의 총 PCBs의 농도는 0.20~8.14 ng/g dw으로 국내의 연안 표층퇴적물 중의 총 PCBs와 비교하면 We 등⁵²⁾이 보고한 서낙동강(0.57~3.68 ng/g dw)의 표층퇴적물과는 유사하거나 다소 높은 농도를 보였으나, 기타 Jeong 등⁴³⁾이 보고한 낙동강 하류 지역(1.1~141 ng/g dw), Hong 등⁶⁾이 보고한 마산만 지역(2.48~75.0 ng/g dw), Koh 등^{46,47)}이 보고한 형산강(1.10~141 ng/g dw), 시화호(9.05~126 ng/g dw), Hong 등³³⁾이 보고한 한국 연안(0.17~371 ng/g dw), Choi 등⁵⁶⁾이 보고한 부산 영호만(3.22~197.65 ng/g dw) 보다는 훨씬 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다.

외국의 경우와 비교하면 Guzzella 등⁵⁰⁾이 보고한 인도의 Hugli River Estuary(0.18~2.33 ng/g dw) 및 Duan 등⁵⁵⁾이 보고한 중국의 남황해(0.09~3.138 ng/g dw)의 표층퇴적물과는 유사하거나 다소 높은 농도를 보였으나, 기타 Zhang 등⁴⁵⁾이 보고한 중국 Minjiang River Estuary(15.8~57.9 ng/g dw), Hartmann 등⁴⁴⁾이 보고한 미국 Narragansett Bay(20.8~1760 ng/g dw), Fung 등⁴⁹⁾이 보고한 중국 Pearl River Estuary(6.01~287 ng/g dw), Wurl 등⁵¹⁾이 보고한 싱가포르의 연안(1.4

~329.6 ng/g dw), Zhang 등⁴⁸⁾이 보고한 중국 Taihu Lake(0.89~29.75 ng/g dw), Sprovieri 등⁵³⁾이 보고한 이태리 나폴리 항(10~899 ng/g dw), Cardellicchio 등¹⁴⁾이 보고한 이태리 Taranto의 Mar Piccolo(2~1684 ng/g dw), Torres 등⁵⁴⁾이 보고한 아르헨티나 Península Valdés(0.5~42.2 ng/g dw)에서의 표층퇴적물 보다는 훨씬 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다. 즉, 제주도 주요 항내의 표층퇴적물 중의 PCBs의 농도는 국내외 타지역에 비해 매우 낮은 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

Table 12. Comparison of PCBs concentrations (ng/g dw) in surface sediments of this study with those in other areas

Location	Range	Year	Reference
Jeju Harbor	3.10 ~ 8.14 ^a	2013	This Study
Hallim Harbor	0.31 ~ 0.83 ^a	2013	
Songsanpo Harbor	0.20 ~ 0.82 ^a	2013	
Seogwipo Harbor	1.63 ~ 7.18 ^a	2013	
Narragansett Bay, USA	20.8~1760 ^b	1997-1998	Hartmann et al. ⁴⁴⁾
Lower Nakdong River, Korea	1.1~141 ^b	1999	Jeong et al. ⁴³⁾
Minjiang River Estuary, China	15.8~57.9 ^b	1999	Zhang et al. ⁴⁵⁾
Coast of Korea	0.17~371 ^a	1997~2002	Hong et al. ³³⁾
Hyeongsan River, Korea	1.10~141 ^b	2001	Koh et al. ⁴⁶⁾
Shihwa River, Korea	9.05~126 ^b	2001	Koh et al. ⁴⁷⁾
Mar Piccolo, Taranto, Italy	2~1684 ^b	2001	Cardellicchio et al. ¹⁴⁾
Taihu Lake, China	0.89~29.75 ^b	2002	Zhang et al. ⁴⁸⁾
Masan Bay, Korea	2.48~75.0 ^a	2003	Hong et al. ⁶⁾
Pearl River Estuary, China	6.01~287 ^b	2003	Fung et al. ⁴⁹⁾
Hugli River Estuary, India	0.18~2.33 ^b	2003	Guzzella et al. ⁵⁰⁾
Singapore's coast	1.4~329.6 ^b	2003	Wurl et al. ⁵¹⁾
West Nakdong River, Korea	0.57~3.68 ^b	2004	We et al. ⁵²⁾
Naples harbor, Italy	10~899 ^b	2004	Sprovieri et al. ⁵³⁾
Península Valdés, Argentina	0.5~42.2 ^b	2003-2011	Torres et al. ⁵⁴⁾
South Yellow Sea, China	0.093~138 ^b	2011	Duan et al., ⁵⁵⁾
Yongho bay, Busan, Korea	3.22~197.65 ^b	2011-2012	Choi et al. ⁵⁶⁾

a, $2 \times \sum \text{PCB}_{18}$ = twice the sum of concentrations of 18 congeners (CBs 8, 18, 28, 44, 52, 66, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 170, 180, 187, 195, 206, and 209).

c PCB mixture basis such as Aloclor and Kanechlor

3) 동족체 분포특성

PCBs와 같이 환경 중에서 안정한 물질이면서 많은 동종체(congener)를 가지고 있는 화합물의 경우 동족체(homologue) 패턴 비교를 통한 오염원을 예측하는데 사용되어져 왔다.⁵⁷⁾

제주도의 4개의 주요항내에서 채취한 퇴적물에서 치환된 2~10개 염소수에 따른 PCB 동족체[Di-CBs(PCB 8), Tri-CBs(PCB 18, 28, 29), Tetra-CBs(PCB 44, 52, 66), Penta-CBs(PCB 87, 101, 105, 110, 118), Hexa-CBs(PCB 128, 138, 153), Hepta-CBs(PCB 170, 180, 187), Octa-CBs(PCB 195, 200), Nona-CBs(PCB 206), Deca-CBs(PCB 209)] 분포를 Table 13 및 Fig. 8에 나타내었다.

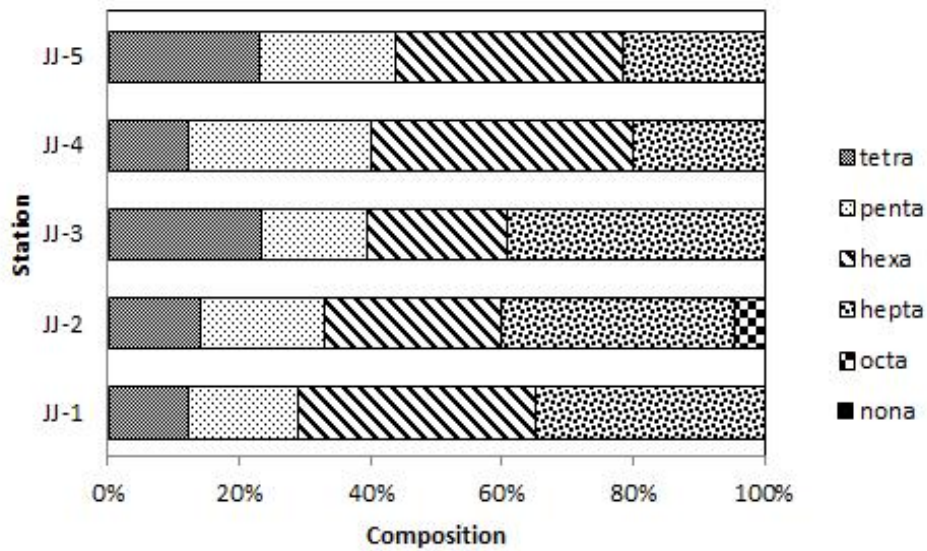
Table 13 및 Fig. 8에서와 같이 본 연구지역의 표층퇴적물에서는 동족체 분포를 살펴 보면, 타 지역에서 검출되고 있는 Di-CBs, Tri-CBs(예외 SS-3), Nona-CBs 및 Deca-CBs는 검출되지 않음을 알 수 있었다. 제주항내(JJ-1 ~ JJ-5) 및 서귀포항내의 경우(SG-2, SG-4 및 SG-5) Hexa-CBs 이상의 고 염소화된 CBs가 총 PCBs(Σ PCB₂₂)의 각각 57~73%, 60~82%로 Hong 등⁵⁾이 보고한 조선소 및 선박활동이 왕성한 지역의 퇴적물에서는 Hexa-CBs 이상의 고 염소화된 CBs가 대부분을 차지하고 있다는 결과와 일치하고 있다. 그리고 그들은 선박 도료로서 PCBs는 오랫동안 사용되지 않았기 때문에 퇴적물에서 PCBs의 잔류는 과거에 사용되었던 PCBs의 흔적(legacy) 또는 오래된 선박의 관리, 수선 및 해체 과정 중에 유입된 것으로 판단된다고 하였다. 또한 Ashley와 Baker⁵⁸⁾ 및 De Mora⁵⁹⁾ 등은 산업체로부터의 유출 및 도시의 우수유출과 같은 오염원으로부터 매우 인접한 지역의 퇴적물은 일반적으로 Hexa-CBs 이상의 고 염소화된 CBs가 총 PCBs의 대부분을 차지한다고 보고하였다. 고 염소화된 CBs는 저 염소화된 CBs(Tri-CBs ~ Penta-CBs)에 비해 높은 지속성과 입자성 물질에의 강한 흡착성은 하부 퇴적층에 오랫동안 잔류하여 퇴적물에서 고 염소화된 CBs의 패턴은 PCBs의 오염원이 인접하고 있다는 증거를 제시한다고 하였다. 그리고 Hong⁵⁾ 등 및 Alcock⁶⁰⁾ 등은 철강산업의 대기 시료, 방류수 및 그리고 인접한 퇴적물에는 저 염소화된 PCBs(Tri-CBs~Penta-CBs) 동족체가 대부분을 차지한다고 하였다. 그리고 Hong 등⁵⁾은 철강산업의 대기 중 입자상 분획과 퇴적물, 방류수와 퇴적물의 PCBs의 동족체 패턴에 유의한 상관성이 있다고 보고하였다. 그러나 Jeong 등⁴³⁾ 낙동강 하류의 18개 퇴적물에 대한 PCBs의

동족체 패턴 분석에서 대부분의 퇴적물에서 Tetra-CBs~Hexa-CBs 가 총 PCBs의 56~91%로 대부분을 차지하고 있었으며, 특히 Penta-CBs 가 32~66%로 가장 높았다고 보고하였다.

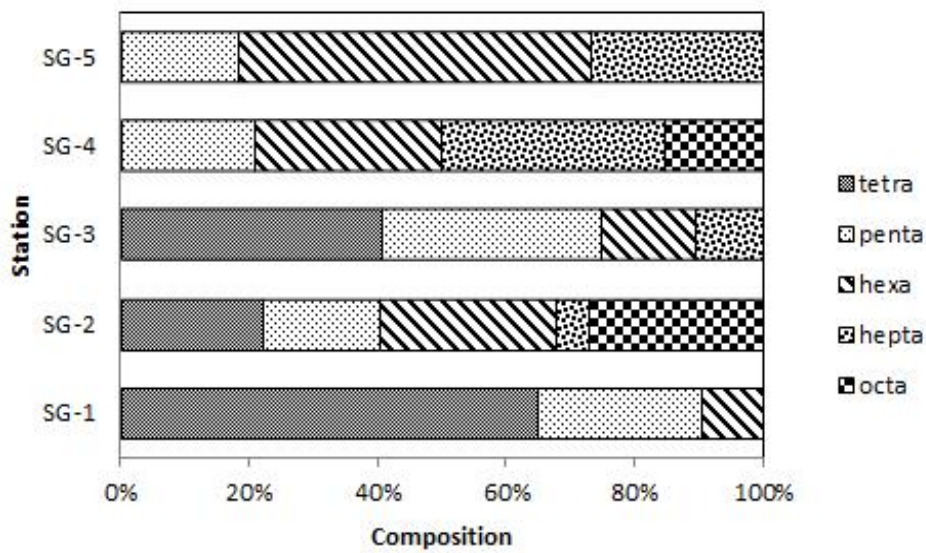
성산포 항내의 경우 정점 SS-1~SS-3 의 경우 저 염소화된 동족체가 52~90%로 대부분 분포하고 있었지만 정점 SS-4, SS-5 의 경우 고 염소화된 동족체가 57%, 100%로 대부분 분포하고 있고 이 지역 주변에 철강산업도 없으며 선박활동을 제외한 뚜렷한 오염원이 없는 실정으로 동족체 분포 패턴 분석에서는 이 지역에서의 오염원 추정에 대해 명확히 설명하기는 어려우며, 또한 한림항 내에서도 선박활동으로 비교적 높은 농도를 보이는 정점 HL-1 및 HL-3에서 고 염소화된 동족체가 총 PCBs의 20~29%를 보이고 있어 성산포항 내와 마찬가지로 오염원 추정에 대해 명확히 설명하기가 어려우나 PCBs의 오염원과 함께 퇴적물의 조성이 소수성 유기오염물질의 흡착에 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러나 한림항 내의 경우 HL-2를 제외하고 Penta-CBs 가 36~77%로 대부분을 차지하고 있어 Jeong 등⁴³⁾이 보고한 낙동강 하류 지역의 퇴적물에서 PCBs의 동족체 분포와 유사한 결과를 보임을 알 수 있었다.

Table 13. Distribution of PCB homologue relative to Σ congeners in surface sediments inside Jeju Harbor (JJ-1~JJ-5), Seogwipo Harbor (SG-1~SG-5), Songsanpo Harbor (SS-1~SS-5) and Hallim Harbor(HL-1~HL-5)

Homologue	Di -CBs	Σ Tri -CBs	Σ Tetra -CBs	Σ Penta -CBs	Σ Hexa -CBs	Σ Hepta -CBs	Octa -Cbs	Nona -CBs	Deca -CBs
JJ-1	0	0	12	17	37	34	0	0	0
JJ-2	0	0	14	19	27	35	5	0	0
JJ-3	0	0	23	16	21	39	0	0	0
JJ-4	0	0	12	28	40	20	0	0	0
JJ-5	0	0	23	21	35	22	0	0	0
SG-1	0	0	65	26	10	0	0	0	0
SG-2	0	0	22	18	28	5	27	0	0
SG-3	0	0	41	34	15	11	0	0	0
SG-4	0	0	0	21	29	35	15	0	0
SG-5	0	0	0	18	55	27	0	0	0
SS-1	0	0	83	7	0	10	0	0	0
SS-2	0	0	73	17	7	3	0	0	0
SS-3	0	52	0	0	25	14	9	0	0
SS-4	0	0	7	36	27	30	0	0	0
SS-5	0	0	0	0	68	32	0	0	0
HL-1	0	0	4	77	10	10	0	0	0
HL-2	0	0	0	12	38	49	0	0	0
HL-3	0	0	0	71	5	24	0	0	0
HL-4	0	0	14	36	9	41	0	0	0
HL-5	0	0	0	55	20	25	0	0	0

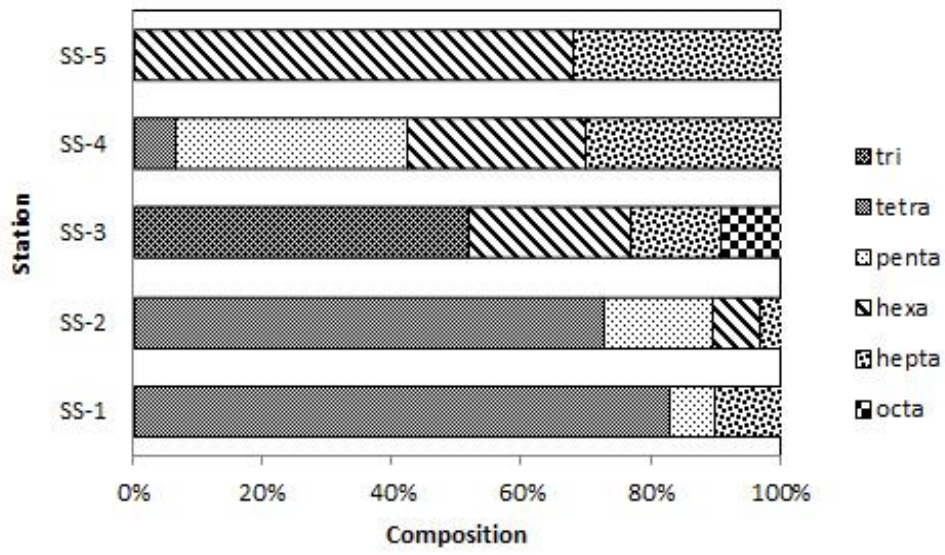


(a) Jeju Harbor

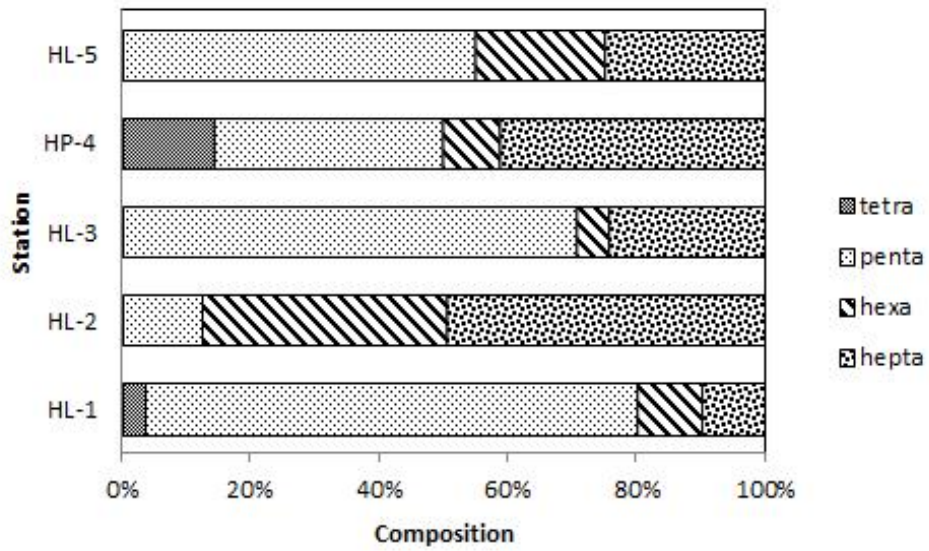


(b) Seogwipo Harbor

Fig. 8. Distribution of PCBs homologue in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Seogwipo Harbor(b), Songsanpo Harbor(c) and Hallim Harbor(d).



(c) Songsanpo Harbor



(d) Hallim Harbor

Fig. 8(continued).

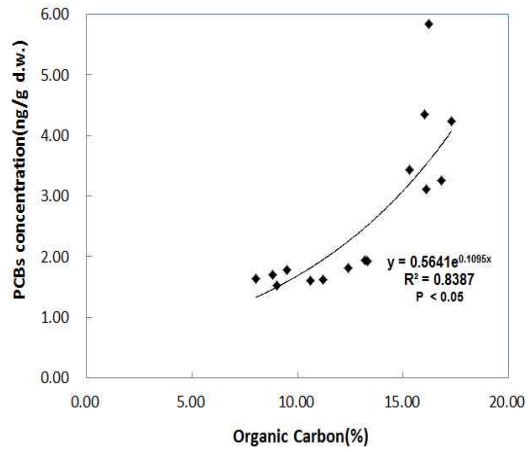
2. 농도분포와 퇴적물 조성과의 상관성

1) 유기탄소와의 상관성

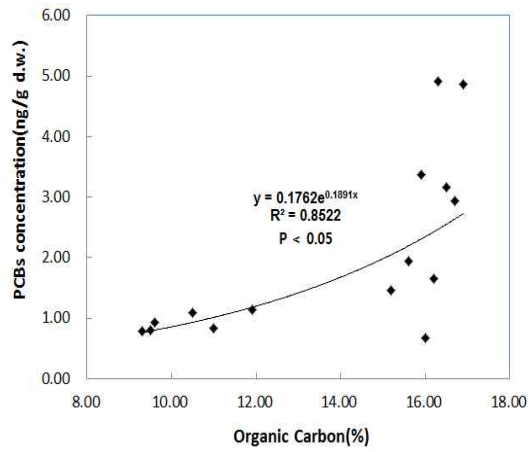
저서환경에서 유기물질의 분포에 영향을 주는 요소는 퇴적물의 입도 분포, 유기탄소에 기인한다고 알려져 있다.³⁴⁾ 퇴적물의 유기물질은 유기탄소를 측정함으로써 정량화 할 수 있고, 저서환경을 평가하는 척도로서 이용된다.

퇴적물에서 PCBs의 분포에 미치는 유기물의 영향을 평가하기 위하여 제주도 주요 항내의 각각의 표층퇴적물 내 유기탄소 함량과 본 연구에서 조사된 22개 항목의 PCBs의 합(ΣPCB_{22})과의 상관성 및 제주도 전체 항내의 유기탄소 함량과 ΣPCB_{22} 와의 상관성을 각각 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9에서 보여 지는 바와 같이 각 항의 결정계수(r^2)는 제주항 0.8387, 서귀포항 0.8522, 성산포항 0.7466, 한림항 0.7723 이고, Fig. 10에서와 같이 제주도 4개항 전체의 표층퇴적물에서 유기탄소 함량과 ΣPCB_{22} 와의 결정계수(r^2)는 0.8832로 매우 유의한 상관성을 보였는데, 이는 Lee 등¹⁰⁾이 보고한 경기만 및 인접 지역과 Jeong 등⁴³⁾이 보고한 낙동강 하류에서 유기탄소와 총 PCBs의 사이에서 각각 $r^2=0.66$, $r^2=0.79$ 의 유의한 상관성을 보였다는 결과와 일치하였다. 또한 이러한 결과는 Moon 등¹⁵⁾이 보고한 제주도 성산포항과 서귀포항 내에서 표층퇴적물의 유기탄소와 총 PAHs와의 상관성 및 Kam 등¹⁶⁾이 보고한 제주항내에서 유기탄소와 총 부틸주석화합물과의 상관성 검토에서도 유의한 상관성을 보였다는 결과와 일치하고 있다.

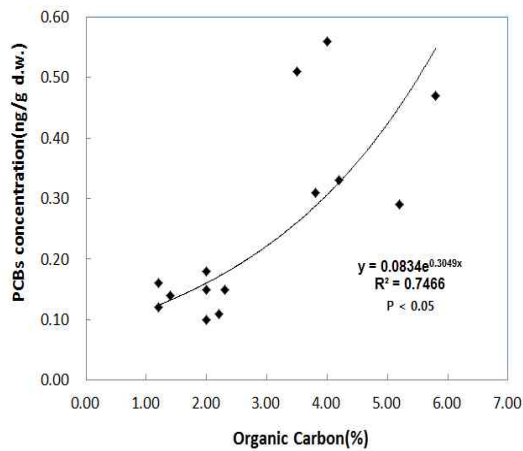
따라서 해양환경에서 퇴적물 중의 유기탄소는 PCBs 등 소수성 유기오염물질의 분포에 크게 영향을 미치는 것으로 사료된다.



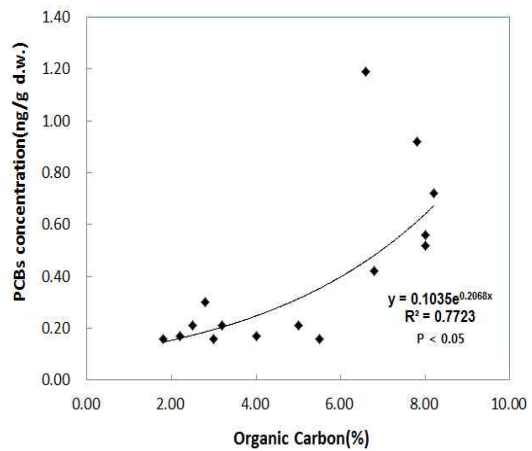
(a) Jeju Harbor



(b) Seogwipo Harbor



(c) Songsanpo Harbor



(d) Hallim Harbor

Fig. 9. Relationships between ΣPCB_{22} concentrations and organic carbon contents in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Seogwipo Harbor(b), Songsanpo Harbor(c), and Hallim Harbor(d).

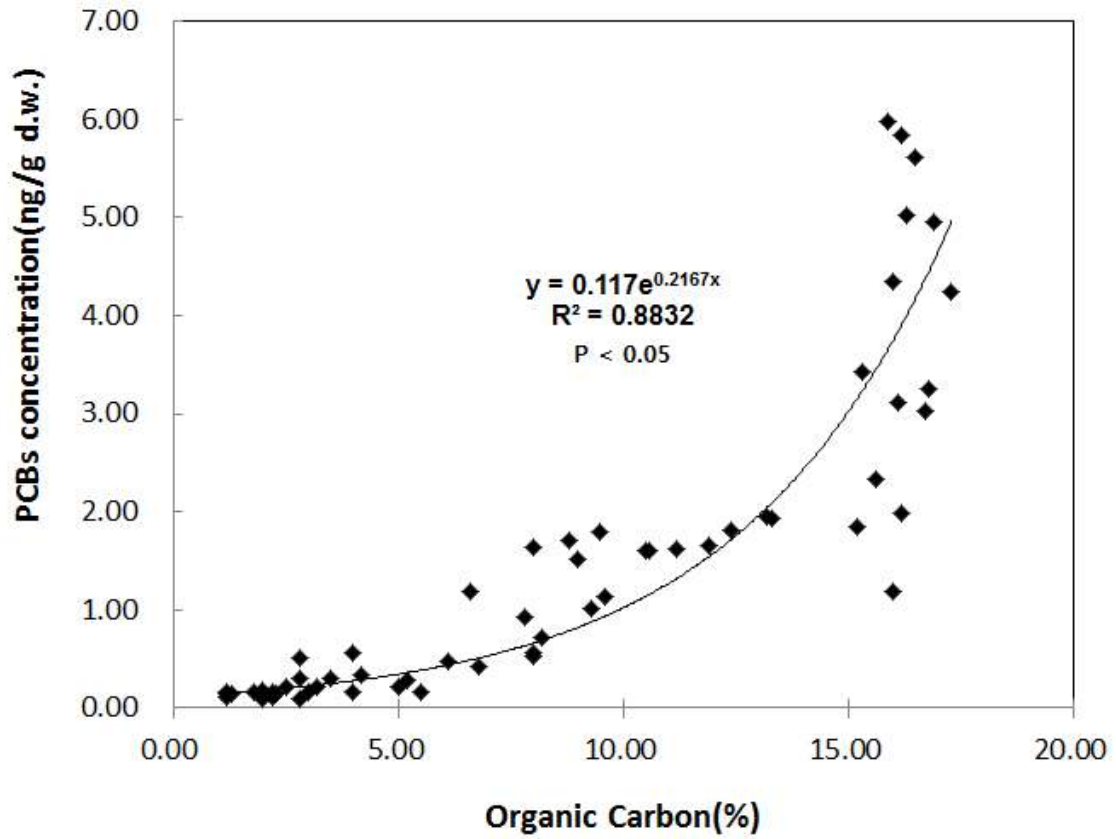


Fig. 10. Relationships between ΣPCB_{22} concentrations and organic carbon contents in all the surface sediments inside Jeju Harbor, Seogwipo Harbor, Songsanpo Harbor, and Hallim Harbor.

2) 입도와외의 상관성

PCBs의 분포에 영향을 미치는 인자로 앞에서 언급한 유기탄소와 함께 입도가 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.³⁶⁾

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 있었고, 서귀포항은 사질 15.8~73.8%(평균 45.0%), 니질 26.2~84.2%(평균 55.0%)로 제주항과 비슷하게 니질이 가장 많이 분포하고 있었으며 역질은 분포하고 있지 않았다. 한림항은 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, 성산포항은 역질 1.8~75.0%(평균 38.6%), 사질 24.2~88.2%(평균 56.3%), 니질 0.8~16.2%(평균 4.9%)로 한림항과 비슷하게 사질이 가장 많이 분포하고 있었으며, 다른 항에 비해서 니질은 낮게 분포하나 역질이 많이 분포하고 있었다.

입도 분포 중 가장 작은 입자인 니질을 보면 제주항과 서귀포항은 50% 이상이었으며, 한림항은 26%, 성산포항은 5% 미만으로 매우 낮게 분포하고 있었다.

입도 분포에 따른 ΣPCB_{22} 의 농도분포를 Fig. 11에 나타내었다. 제주항의 경우 Fig. 11(a)와 같이 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, ΣPCB_{22} 의 농도가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

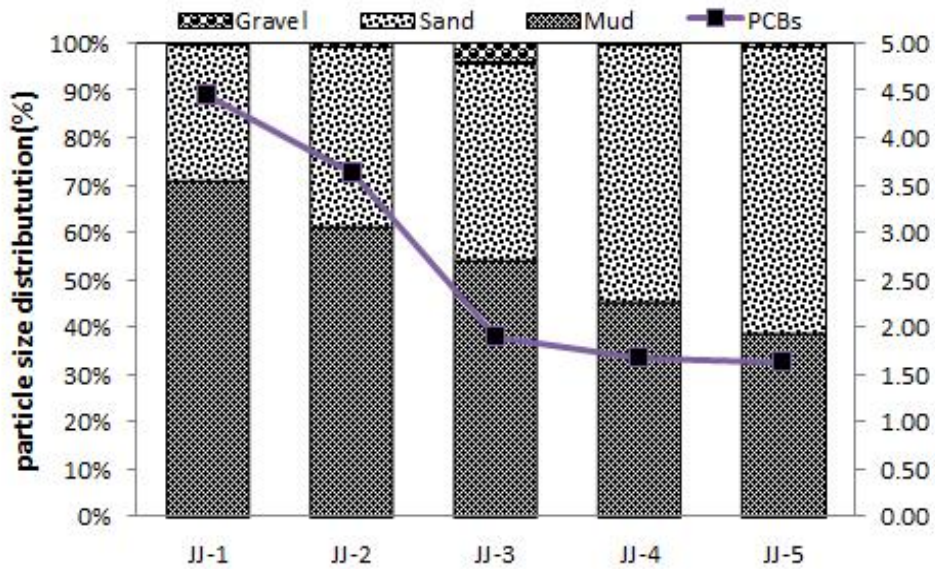
서귀포항의 경우도 Fig. 11(b)와 같이 제주항과 유사한 분포 경향을 보이고 있다. 즉, 항 밖으로 나갈수록 니질의 함량이 감소하고 사질의 함량이 증가하는 경향을 보이며 역질은 분포하지 않았으며, 입자가 세립질 일 때 농도가 높게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

성산포항의 경우 본 조사지역 중 가장 낮은 농도분포를 보이고 있는데 이는 Fig. 11(c)에서 볼 수 있듯이 대부분 지점에서 PCBs의 흡착에 관련성이 없는 역질이나 사질로 분포하고 있어 니질 함량은 적게 분포하기 때문이 것으로 사료된다. 그러나 대체적으로 니질 함량의 증가에 따라 PCBs의 농도가 증가하는 경향을 보임을 알

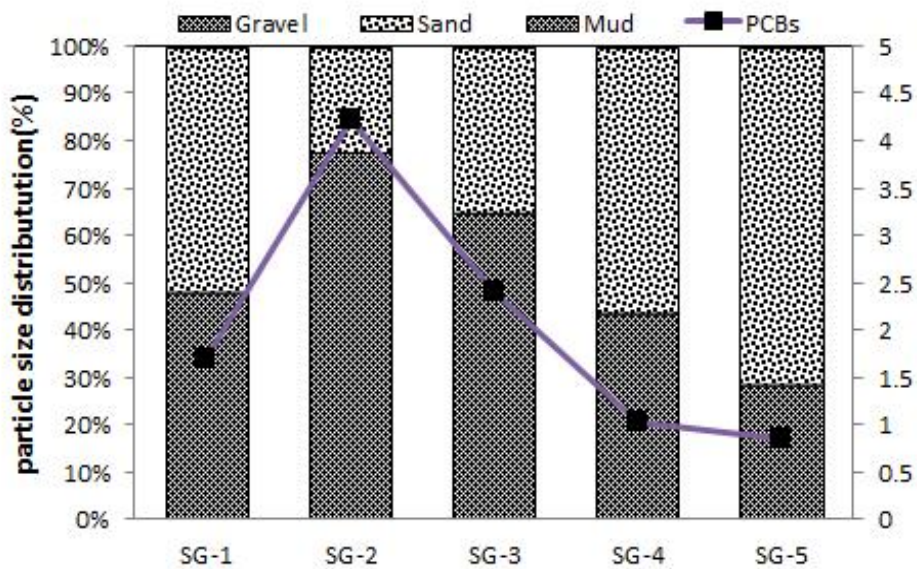
수 있다(Table 14).

한림항의 경우 조사지역 중 성산포항 다음으로 낮은 농도분포를 보이고 있는데 이는 Fig. 11(d)에서도 볼 수 있듯이 성산항과 유사하게 대부분이 PCBs의 흡착에 관련성이 낮은 사질로 분포하고 있으며 역질도 비교적 높은 농도로 분포하고 있었다. 니질은 낮은 농도이나 성산항보다는 높은 농도로 분포하고 있으며, 성산항과 마찬가지로 니질 함량의 증가에 따라 PCBs의 농도가 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다(Table 14).

본 연구로부터 PCBs의 오염원과 함께 입도분포와의 상관성에서 세립질인 니질이 많이 분포하고 있는 제주항과 서귀포항에서는 PCBs의 농도분포가 높게 나타났으며, 한림항과 성산포항과 같이 역질이나 사질의 함량이 높은 지역은 다른 해역에 비해 낮은 농도분포를 보이고 있으나 니질의 함량이 증가할수록 PCBs의 농도가 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

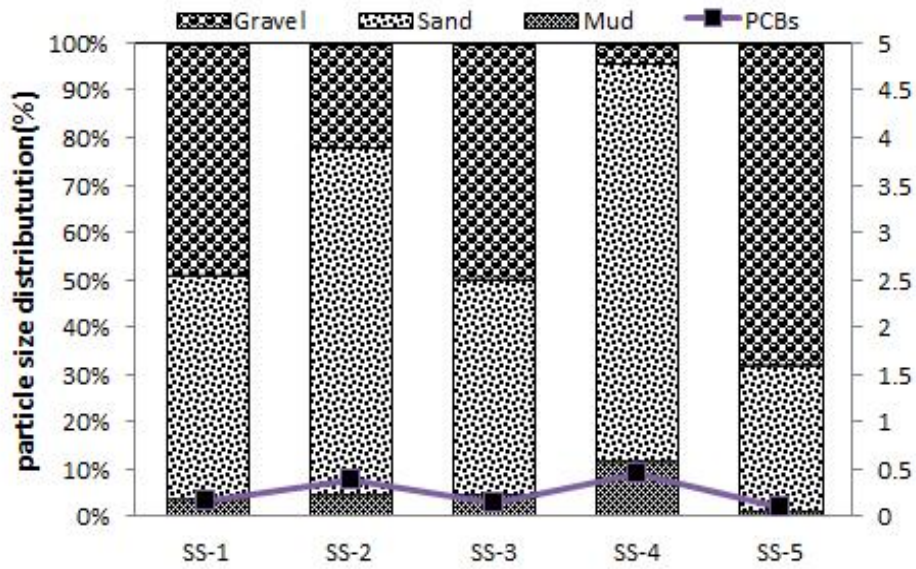


(a) Jeju Harbor

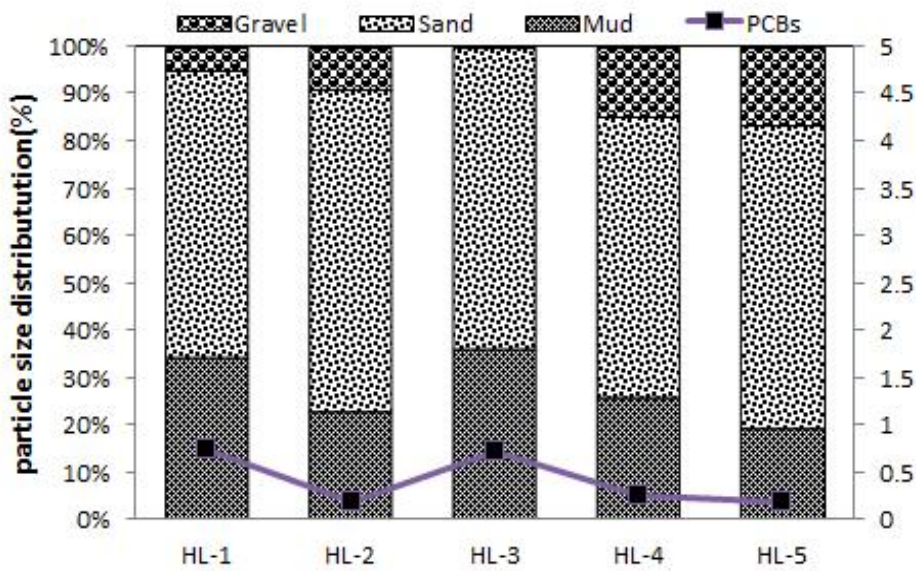


(c) Seogwipo Harbor

Fig. 11. Relationships between ΣPCB_{22} concentrations and particle sizes in surface sediments inside Jeju Harbor(a), Seogwipo Harbor(b), Songsanpo Harbor(c), and Hallim Harbor(d).



(b) Songsanpo Harbor



(d) Hallim Harbor

Fig. 11(continued).

Table 14. Relationships between ΣPCB_{22} concentrations and particle size distribution in surface sediments inside Jeju Harbor, Seogwipo Harbor, Songsanpo Harbor, and Hallim Harbor

Statistics ¹⁾	Harbor	Particle size distribution		
		Gravel (n=15)	Sand (n=15)	Mud (n=15)
r	Jeju	0.109	-0.692	0.695
	Seogwipo	NA ²⁾	-0.580	0.580
	Songsanpo	-0.585	0.368	0.548
	Hallim	-0.641	0.245	0.453

¹⁾Pearson's sample distribution, $p < 0.05$; ²⁾not analyzed.

3. 퇴적물 오염기준과 비교

본 연구에서 측정된 퇴적물 중의 PCBs의 농도가 생물학적 영향 및 위해성을 평가하기 위하여 타 지역과의 비교에서 언급한 바와 같이 18 PCBs 동종체(IUPAC No. 8, 18, 28, 44, 52, 66, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 170, 180, 187, 195, 206, and 209)의 합에 2배를 곱한 값($2 \times \sum PCB_{18}$)을 사용하여 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 그 결과를 Table 15에 나타내었다.

총 PCBs($2 \times \sum PCB_{18}$)의 농도는 제주항 3.10 ~ 8.14 ng/g, 성산포항 0.20 ~ 0.82 ng/g, 서귀포항 1.63 ~ 7.18 ng/g, 한림항 0.31 ~ 0.83 ng/g 으로 ER-L 값(22.7 ng/g d.w)과 TEL(21.56 ng/g d.w), ISQG-low 값(23.0 ng/g dw) 보다 훨씬 낮은 값을 보여 생태독성학적 관점에서 저서생물에 미치는 영향은 미미한 것으로 판단된다.

Table 15. 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			
Hallim Harbor	0.31~0.83			
Songsanpo Harbor	0.20~0.82	22.7~180	21.55~188.79	23.0
Seogwipo Harbor	1.63~7.18			

^aER-L (effects range-low)~ER-M(effects range-median)²⁵⁾; ^bTEL (threshold effects level)-PEL (probable effects level)²³⁾; ^cISQG-low(Interim sediment quality guideline-low)²⁴⁾

V. 결론

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

1. 제주항, 서귀포항, 성산포항 및 한림항 내 표층퇴적물에서 PCBs 화합물의 농도 범위는 각각 1.62~4.45 ng/g dw, 0.84~4.23 ng/g dw, 0.10~0.44 ng/g dw, 0.17~0.73 ng/g dw으로, 제주항 > 서귀포항 > 한림항 > 성산포항의 순으로 높은 농도로 분포하고 있었으며, 국내외 타 지역과 비교하였을 때 매우 낮은 농도로 분포하고 있었다.
2. PCBs의 동족체 패턴 분석에서 제주항과 서귀포항 내는 선박 활동으로 유래되고 염소화된 CBs(Hexa-CBs 이상)이 주로 분포하였으나 성산포항과 한림항은 오염원 추정이 어려웠다.
3. 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 0.8387, 서귀포항 0.8522, 성산포항 0.7466, 한림항 0.7723, 제주도 4개항 전부에 대해 유기탄소 함량과 총 PCBs 농도와의 r^2 는 0.8832로 PCBs 화합물의 분포와 유기탄소 함량과는 매우 유의한 상관성을 보임을 알 수 있었다.
4. 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.

5. 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.

VI. 참고문헌

1. Hutzinger, O., Safe, S., and Ziko, V., "Commercial PCB preparations: properties and composition," *The Chemistry of PCBs, CRC Press, Ohio*, 7~39(1974).
2. Petersen-Bjergaard, S. and Greibrook, T., "Comparison of GC-ECD, GC-MS and GC-AED for the determination of polychlorinated biphenyls in highly contaminated marine sediments," *Chromatographia*, **43**, 44~52(1996).
3. Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., and Jones, K. C., "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(2002).
4. Dale, R. R., Andy, B. B. F., Corren, H., Dale, H., Katharine, K., Marlene, B., Terry, S., William, A. T., Henry, R., Eric, R., and Liza, R., "Concentrations of dioxine-like PCB congeners in unweathered Arochlors by HRGC/HRMS using EPA Method 1668A," *Chemosphere*, **54**, 79~87(2004).
5. Hong, S. H., Yim, U. H., Shim, W. J., and Oh, J. R., "Congener-specific survey for polychlorinated biphenyls in sediments of industrialized bay in Korea: regional characteristics and pollution sources," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 7380~7388(2005).
6. Hong, S. H., Yim, U. H., Shim, W. J., Oh, J. R., and Lee, I. S., "Horizontal and vertical distribution of PCBs and chlorinated pesticides from Masan Bay, Korea," *Mar. Pollut. Bull.*, **46**, 244~253(2003).
7. Chung, S. W., Kwon, O. S., Lee, Y., Hun, I. A., Lee, S. Y., Kim, G. W., Lee, D. H., and Kim, K. S., "Distribution of polychlorinated biphenyls in the coastal sediments," *National Institute of Environmental Research Report 95-26-470, Seoul*, **17**, 393~399(1995).
8. Smith, J. A., Witkowski, P. J. and Chiou, C. T., "Partition of nonionic organic compounds in aquatic systems", *Review of Environmental Contamination*

- and Toxicology*, **103**, 125~151(1988).
9. Smedes, F. and de Boer, J., "Determination of chlorobiphenyls in sediments-analytical methods," *Trends Anal. Chem.*, **16**(9), 503~517(1997).
 10. Lee, K. T., Tanabe, S., and Koh, C. H., "Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi bay and nearby areas, Korea," *Marine Pollut. Bull.*, **42**(4), 273~279(2001).
 11. Kim, S. K., Oh, J. R., Shim, W. J., Lee, D. H., Yim, U. H., Hong, S. H., Shin, Y. B., and Lee, D. S., "Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea," *Mar. Pollut. Bull.*, **45**, 268~279(2002).
 12. Khim, J. S., Lee, K. T., Kannan, K., Villeneuve, D. L., Giesy, J. P., and Koh, C. H., "Trace organic contaminants in sediments and water from Ulsan Bay and its vicinity, Korea," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**, 141~150(2001).
 13. Kim, S. K., Lee, D. S., Oh, J. R., and Khang, S. H., "Effects of extreme tidal range on characteristics of polychlorinated biphenyl distribution in sediments of industrial Incheon North Harbor, Korea," *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**(10), 2448~2456(2000).
 14. Cardellicchio, N., Buccolieri, A., Giandomenico, S., Lopez, L., Pizzulli, F., and Spada, L., "Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy)," *Marine Pollut. Bull.*, **55**, 451~458(2007).
 15. Moon, S. H., Lee, M. G., and Kam, S. K., "Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments inside Hallim Harbor of Jeju Island," *J. Environ. Sci.*, **12**(11), 1145~1157(2003).
 16. Kam, S. K., Hu, C. G., and Lee, M. G., "Contamination of butyltin compounds in sediments inside Jeju Harbor of Jeju Island," *J. Environ. Sci.*, **20**(5), 611~655(2011).
 17. Environmental health Criteria 140, PCBs, WHO, 1993
 18. Shiu, W. Y., "A critical review of aqueous solubilities, vapor pressures,

- Henry's law constants, and octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyls," *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **15**, 911~929(1986).
19. Yeon, J. M., "An Analysis on the PCBs and PAHs in Oil-Contaminated Soil," *Master's Thesis*, Cheongju University, Cheongju, Korea, 95 pages(2009).
 20. Smith, J. A., Witkowski, P. J. and Chiou, C. T., "Partition of nonionic organic compounds in aquatic systems", *Review of Environmental Contamination and Toxicology.*, **103**, 125~151(1988).
 21. Smedes, F. and de Boer, J., "Determination of chlorobiphenyls in sediments-analytical methods," *Trends Anal. Chem.*, **16**(9), 503~517(1997).
 22. Ministry of Food and Drug Safety, Korea.
 23. Canadian Council of Ministers of the Environment Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polychlorinated biphenyls (PCBs)," Canadian Environmental Quality Guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, MB(1999).
 24. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC) and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand (ARMCANZ), "National water quality management strategy, Paper No. 4, Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality, Vol. 1, The guidelines," Australia(2000); <http://www.deh.gov.au/water/quality/nwqms/volume1.html>.
 25. Long, E. R., and Morgan. L. G., "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, pp. 175(1990).
 26. South Coast of Korea Pilot, Korea(2005).
 27. Molit Statistics System, Korea(2008).
 28. Sloan, C. A., Adams, N. G., Pearce, R. W., Brown, D. W., Chan, S. L., "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(1993).
29. Daskalakis, K. D. and O'Connor, T. P., "Distribution of chemical concentrations in US coastal and estuarine sediment," *Mar. Environ. Res.*, **40**(4), 381~398(1995).
 30. O'Connor, T. P., "Trends in chemical concentrations in mussel and oysters collected along the US coast from 1986 to 1993," *Mar. Environ. Res.*, **41**(2), 183~200(1996).
 31. O'Connor, T.P., "Mussel Watch results from 1986 to 1996," *Mar. Pollut. Bull.*, **37** (1~2), 14~9(1998).
 32. O'Connor, T.P., "National distribution of chemical concentrations in mussel and oysters in the USA," *Mar. Environ. Res.*, **53**, 117~143(2002).
 33. Hong, S. H., Yim, U. H., Shim, W. J., Oh, J. R., "Nationwide monitoring of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments from coastal environment of Korea," *Chemosphere.*, **64**, 479 - 1488(2006).
 34. Kennish, M.J., "Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects." CRC Press, Boca Raton, FL(1992).
 35. Ministry of Oceans and Fisheries, Standard Methods for the Examination of Maritime Environmental Pollutants, Korea(2013).
 36. Bonifazi, P., Pierini, E., and Bruner, F.. "Solid phase extraction of polychlorinated biphenyls from water containing humic substances," *Chromatographia*, **44**(11-12), 595-600(1997).
 37. Maruyama, K., Sahrul, M., Tanabe, S., and Tatsukawa, R., "Polychlorinated bipheny pollution from shipbuilding in Nagasaki Bay, Japan," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **7**, 514~520(1983).
 38. Sanger, D. M., Holland, A. F., Scott, G. I., "Tidal creek and salt marsh sediments in South Carolina coastal estuaries: II. Distribution of organic contaminants," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **37**, 458~471(1999).

39. Kang, Y., Sheng, G., Fu, J., Mai, B., Zhang, G., Lin, Z., and Min, Y., "Polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Pearl River Delta and Macau," *Mar. Pollut. Bull.*, **40**(9), 794~797(2000).
40. Edge, M., Allen, N. S., Turner, D., Robinson, J., and Seal, K., "The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings," *Prog. Coat.*, **43**, 10~17(2001).
41. UNEP Chemicals., "Guidelines for the identification of PCBs and materials containing PCBs," *United Nations Environment Programme*, Geneva, Switzerland(1999).
42. US EPA, "A guide for ship scrappers: tips for regulatory compliance," EPA 315-B-00-001, Office of Enforcement and Compliance Assurance, Washington, DC(2000);<http://www.epa.gov/compliance/resources/publications/federalfacilities/enforcement/civil/shipscrapguide.pdf>.
43. Jeong, G.H., Kim, H.J., Joo, Y.J., Kim, Y.B., So, H.Y.. "Distribution characteristics of PCBs in the sediments of the lower Nakdong River," *Korea. Chemosphere.*, **44**, 1403~411(2001).
44. Hartmann, P. C., Quinn, J. G., Cairns, R. W., and King, J. W., "Polychlorinated biphenyls in Narragansett Bay surface sediments" *Chemosphere.*, **57**, 9~20(2004).
45. Zhang, Z. L., Hong, H. S., Zhou, J. L., Huang, J., and Yu, G., "Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China," *Chemosphere.*, **52**, 1423~1430(2003).
46. Koh, C. H., Khim J. S., Kannan, D. L., Villeneuve, K., Senthilkumar., and Giesy, J. P., "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(2004).
47. Koh, C. H., Khim, J. S., Villeneuve, D. L., Kannan, K., Johnson, B. G., and Giesy, J. P., "Instrumental and bioanalytical measures of dioxin-like and

- estrogenic compounds and activities associated with sediment from the Korean coast. Ecotoxicol,” *Environ. Saf*, **61**, 366~379(2005).
48. Zhang, Q., and Jiang G., “Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China,” *Chemosphere*, **61**, 314~322(2005).
49. Fung, C. N., Zheng, G. J., Connell, D. W., Zhang, X., Wong, H. L., Giesy, J. P., and Fang, Z., “Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China,” *Mar. Pollut. Bull.*, **50**, 1036~1049(2005).
50. Guzzella, L., Roscioli, C., Vigano, L., Sahab, M., Sarkar, S. K., and Bhattacharya, A., “Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India,” *Environ. Int.*, **31**, 523~534(2005).
51. Wurl, O., and Obbard, J. P., “Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore’s coastal marine sediments,” *Chemosphere*, **58**, 925~933(2005).
52. We, S. U., Yoon, C. H., and Min, B. Y., “Horizontal Distributions and Their Ecotoxicological Implications Relating to PCBs, DDTs, HCHs, and HCB in Sediments in the West Nakdong River,” *Journal of Life Science*, **22(3)**, 332-339(2012).
53. Sprovieri, M., Feo, M. L., Prevedello, L., Manta, D. S., Sammartino, S., Tamburrino, S., and Marsella, E., “Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbor(southern Italy),” *Chemosphere*, **67**, 98~1009(2007).
54. Torres, P., Miglioranza, K. S. B., Uhart, M. M., Gonzalez, M., and Commendatore, M., “Organochlorine pesticides and PCBs in Southern Right Whales (*Eubalaena australis*) breeding at Península Valdés, Argentina,” *Science of the Total Environment*, 518~519, 605~615(2015).
55. Duan, X. Y., Li, Y. X., Li, X. G., Zhang, D. H., and Li, M. F., “Polychlorinated biphenyls in sediments of the Yellow Sea: distribution,

- source identification and flux estimation," *Mar. Pollut. Bull.*, **76**, 283~290(2013).
56. Choi, J. Y., Yang, D. B., Hong, G. H., Kim, S. H., Chung, C. S., Kim, K. R., Cho, K. D., "Potential Human Risk Assessment of PCBs and OCPs in Edible Fish Collected from the Offshore of Busan," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **34**(12), 810~820(2012).
57. Park, J. E., Kim, J. G. and Ahn, S. Y., "Distribution and source identification of PCDD/Fs and Co-PCBs in sediments from the Geum River," *Environmental Engineers Research*, **33.12**, 900-906(2011)
58. Ashley, J. T. E. and Baker, J. E., "Hydrophobic organic contaminations in surficial sediments of Baltimore Harbor: Inventories and sources," *Environ. Toxicol. Chem.*, 18(5), 838~849(1999).
59. De Mora, S., Fowler, S. W., Tolosa, I., Villeneuve, J. P., & Cattini, C., "Chlorinated hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and Gulf of Oman," *Marine Pollution Bulletin*, **50(8)**, 835-849(2005).
60. Alcock, R. E., Gemmill, R., and Jones, K. C., "Improvements to the UK PCDD/F and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme," *Chemosphere*, 38(4), 759~770(1999).

감사의 글

남보다 조금 더 길게 생활한 대학원 생활이 이제 결실을 맺게 되었습니다. 대학원 생활동안 도움을 주신 많은 분들 감사드립니다. 직접 일일이 만나 뵙고 감사의 인사를 드려야 하는 것이 당연하지만 직접 찾아뵙지 못하여 이렇게 지면으로나마 감사의 인사를 올립니다.

본 논문이 완성되기까지 부족한 저에게 아낌없는 도움을 주신 감상규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 사소한 문제에도 항상 저와 같이 고민해 주시고, 논문이 완성될 때 까지 바쁘신 와중에도 매일 밤늦게까지 못난 제자를 지도해주셔서 마음깊이 감사드립니다. 그리고 논문이 완성될 수 있게 심사하여 주시고, 지도와 편달해 주신 조은일 교수님, 김진근 교수님 학위과정 동안 많은 도움을 주신 허목 교수님, 이기호 교수님, 허철구 교수님께도 머리숙여 감사드립니다.

처음 한국해양과학기술원 남해연구소에서 실험을 배울 수 있는 기회를 주신 홍상희 박사님께도 고개 숙혀 감사드리며, 옆에서 항상 도움을 주셨던 기명형님, 성용형님, 준권형님, 창규형님 그리고 남해연구소 유류유해물질단 식구들에게도 감사드립니다.

그동안 논문을 같이 준비한 태응이에게도 고마움을 전하며, 언제나 도움을 주신 길성 선배님, 병철 선배님, 익현 선배님, 경호형, 시범이형, 희남이형, 기호형, 지안누나, 명찬이형, 은석이형, 조봉이형, 정재형에게도 감사드리고, 대학원 동기와 환경공학과 후배들 태현, 정태, 범석, 성록, 정훈, 보은, 지훈, 문지에게도 고마움을 전합니다.

뭐 하나 해주는 것 없이 일만 시켰던 나를 아무말 없이 도와줬던 우리 환
경화학 실험실 후배들 정태, 현우, 주희, 윤구, 지수, 승철, 용빈, 정현에
게도 고마움을 전합니다.

논문 쓰는 동안 모임도 거의 안 갔는데도 항상 나를 응원해준 형님들 훈
철이형, 경상이형, 성민이형, 창한이형에게도 고마움을 전하며, 내 친구들
상현, 재홍 그리고 우리 룸비니 친구들 늘 고맙다.

매일 저를 보시면 반겨주시는 외할머니, 묵묵히 뒤에서 지지해 주시고 음
원해 주신 외삼촌과 숙모님들 그리고 큰이모와 이모부, 작은이모에게도 감
사드립니다.

마지막으로 저를 언제나 믿어주시고 염려해주시며 늘 아낌없는 사랑을 주
시는 부모님께 이 자리를 빌어 감사의 인사를 드리며, 너무 마음고생 오래
시켜드려서 죄송하고, 언제나 존경하고 사랑합니다.

마지막으로 다시 한번, 이 논문이 나오기까지 도움주시고 성원해주신 모든 분들
께 감사의 말 올립니다. 받은 만큼 보답하며 열심히 살아가겠습니다.

2015년 7월

허륜용 올림