

인천연안 퇴적물 중 PCB의 분포

이동훈* · 김교근*

*(주) 새한 기술연구소 분석팀
청주대학교 이공대학 환경공학과
(2002. 1. 18 접수)

The Distributions of PCBs in Incheon Coastal Sediments

Dong Hoon Lee^{*1}, Kyeo Keun Kim^{*2}

^{*1}SAEHAN Industries Inc., 14 Nongseo-Ri, Kiheung-Eub, Youngin 449-900, Korea

^{*2}Chongju University, Environmental Engineering Department, Sangdang-gu Naedok-dong, Chongju 360-764, Korea
(Received Jan. 18, 2002)

요 약 : 인천연안지역 표층퇴적물의 PCBs 잔류농도는 우리 나라의 다른 연안지역 보다 비교적 낮은 농도로 검출되었고, 전지역에 걸쳐 Aroclors 혼합표준액 (1016+1232+1248+1260)과 유사한 패턴으로 배출되었으며, 염소조성비율 변화에 따라 A(Kanghwa), B(Yellow) 및 C(Jangdo) 등 3개의 지역군으로 분류되었다. 또한, 외해에 근접한 B 지역은 2, 3 염화물이, 매립지 침출수 처리수가 방류되는 C 지역은 7, 8염화물이 다른 지역에 비해 높은 염소 조성비율을 나타내는 것으로 조사되었다. 연구대상지역 주상퇴적물의 PCBs 잔류농도는 강화수로에서 1.60~3.00 ng/g, 장도수문에서 0.34~9.20 ng/g²로 나타났으며, 두 지역 모두 하부층에서 상부층으로 올라갈수록 농도가 증가하는 경향을 나타내었다.

Abstract : The residue levels of total PCBs in the surface samples were detected low concentration compared to the coastal area in Korea, and the PCBs pattern were very similarly to the arochlor mixture(1016+1232+1248+1260). The selected area divided into three area(Kanghwa:A, Yellow:B and Jangdo:C) by depending on the chlorine ratio. The PCBs were mainly detected dichlorinated and trichlorinated biphenyls in far sea, and heptachlorinated and octachlorinated biphenyls in the near the Incheon coastal area. The residue levels of PCBs were detected 0.72 ~9.20 ng/g in the surface samples, 1.60~3.00 ng/g for Kanghwa and 0.34~9.20 ng/g for Jangdo in the core samples, and the PCBs concentration increased from bottom to top.

Key words : Polychlorinated biphenyl, PCBs congener, POPs

1. 서 론

현대산업이 발달함에 따라 많은 종류의 유기화합물 질은 대부분 의도적으로 제조되었으며 이들 물질은 인간이 사는 거주지 환경에 배출되어 영향을 미치고 있다. 이들 화학 물질 중 특히, 다이옥신류 PCBs 및 유

기 염소계 농약 등과 같은 화학물질들은 환경에서 매우 안정하고, 급성, 만성, 유전독성 및 발암성 등 신경계, 면역계 내분비계 등 인간에게 미치는 영향이 크므로 내분비계장애물질(endocrine disruptor, 환경호르몬) 또는 환경잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)로 분류되어 많은 관심의 대상이 되고 있는 환경오염 물질이다^{1,2}.

이 가운데 다양한 환경 매질에서 광범위하게 검출되고 있는 대표적인 환경오염물질인 polychlorinated

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)43-229-8574, Fax : +82+(0)43-229-8569
E-mail : kyeokim@chongju.ac.kr

biphenyls(이하 PCB)은 1881년 독일의 Schmidt와 Schulz에 의해 최초로 합성된 이래 1929년부터 미국의 Monsanto사에서 Arochlor 란 이름으로 시판되어 상업적으로 이용되기 시작하였다³.

PCB는 209종의 이성체로 구성되어 있으며 매우 안정된 염소화합물로서 축전지, 전기변압기 가스운반 터빈, 가소제, 염료, 연마제, 무탄소 종이, 고무 플라스틱 류 등에 사용되어져 왔고, 자연계에서 쉽게 분해되지 않는다. 또한 물에 대한 용해도는 낮은 반면 유기탄소 분배계수(organic carbon partition coefficient, K_{oc})는 비교적 높아, 토양 및 퇴적물에 오랜 시간 잔류하는 것으로 알려져 있다. 퇴적물은 환경 중으로 배출된 PCB의 가장 큰 축적원으로 알려져 있는데 퇴적물 중 PCB의 농도는 오염원의 형태, 시료채취 지점 퇴적물의 성질 및 PCB의 사용 시기 등의 영향을 받는 것으로 알려져 있다^{4,5,6}.

PCB가 심각한 환경오염물질로 대두됨에 따라 미국, 일본 등 선진국에서는 1970년대부터 PCB의 공업적 생산을 전면 금지하였으나, 20~30년이 지난 최근에도 그 잔류 농도는 감소하고 있으나 전 세계의 다양한 환경 시료 및 생물체 내에서 지속적으로 검출되고 있는데 이는 과거에 생산된 변압기 등 PCB 관련 제품들이 여전히 사용·유통되고 있거나 대기, 토양, 해양, 해저 퇴적물 등 환경간의 재이동 때문으로 추정되고 있다⁷.

그러므로, 인간이 화학물질을 안전하게 사용하기 위해서는 생태계에 대한 환경에서의 거동이나 오염 실태를 파악하고, 인간에 대한 위해성을 평가하기 위해서는 발생원의 동정 및 환경 중의 잔류 농도를 명확히 파악하여 발생원에서 환경매체로의 이동을 검토할 필요성이 있다.

이에 본 연구에서는 인천 연안지역 퇴적물 중의 PCB를 조사함으로써 인천연안지역의 PCB 오염도, 표층퇴적물 및 주상 퇴적물(core) 중 총 PCB의 잔류량과 염소조성 비율 및 퇴적물 중 PCB 동족체별 잔류농도와 특성을 파악하였다.

2. 실험

2.1 시료채취

2.1.1 시료채취지점

본 연구의 대상으로 선정된 지점은 서해안에 위치

한 강화도와 김포사이 연안(강화수류)과 신공항 연결 도로 건설을 하고 있는 영종도와 인천시 사이의 연안 지역이다.

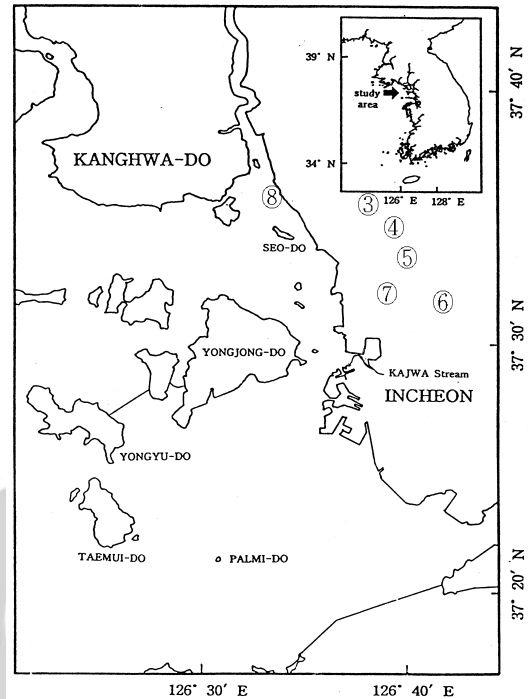


Fig. 1. Sampling points.

강화도와 김포연안사이의 수로는 한강수의 삼분의 일 정도가 유입되는 곳으로, 경인공단의 산업폐수, 인천시의 도시오폐수 등이 육지로부터 공급되어 해수와 혼합되는 비율에 따라 해수수질이 결정되며, 조석과 조류의 영향을 크게 받는 곳이다.

이 지역의 조석차는 대조기 7.98 m, 소조기 3.47 m, 평균 5.72 m에 이르며, 수심은 고조시(+9.84 m) 평균 3~10 m 이므로 저조시에는 수심 1~8 m 아래의 간석지가 드러난다.

조사지점은 Table 1에 나타난 바와 같이 8개 지점으로 선정하였고, 가장 북쪽에 위치한 정점 1은 한강의 영향을 가장 많이 받는 지역이고 가장 남쪽에 위치한 정점 7은 한강의 물과 바닷물이 혼합되는 지역이다. 또한, 가장 서쪽에 위치한 정점 8은 담수의 영향을 비교적 적게 받고 주로 외해의 영향을 많이 받는 지역이다. 다음 Fig. 1 및 Table 1에 시료채취 지

점을 나타내었다.

K C I

Table 1. Position of sampling points

sampling Point	Position	Latitude	Longitude
1	Kwangsungbo	N37°39' 49"	E126°31' 49"
2	Chozizin	N37°37' 47"	E126°32' 03"
3	Dongkam	N37°35' 47"	E126°31' 05"
4	Choso	N37°34' 52"	E126°35' 40"
5	Dolsum	N37°34' 30"	E126°34' 22"
6	Kimpo(Jangdo)	N37°33' 07"	E126°36' 31"
7	Youdanpo	N37°31' 12"	E126°31' 50"
8	Duiguizi	N37°37' 53"	E126°22' 55"

2.1.2 시료의 채취 및 보관

시료는 영종도 연안 1개 지점, 김포 부근연안에서 3개 지점 및 강화도 연안 4개 지점에서 채취하였다. 표층 퇴적물의 경우 간석지에서 직접 채취하였으며, 주상(core)퇴적물은 유리로 제작한 원통형 Corer(내경 8 cm × 길이 40 cm)를 이용하여 정점 6과 정점 1 연안에서 채취한 후 1 cm 간격으로 절단하여 냉동보관하였다. 또한 채취된 시료는 빛이 통하지 않는 통풍실에서 자연건조시킨 후 75 μm (200 mesh)체를 통과시킨 다음 15~30 g 씩 분취 하여 유리병에 담아 냉동보관 후 분석하였다.

2.2 PCB 분석

2.2.1 표준물질 및 시약

PCB 표준물질은 209종 동족체 10 ppm (Accustandard Co.)을 구입하여 1 ppm으로 조제하여 stock solution으로 하였으며, 0.01, 0.05, 0.1 ppm의 농도로 조제하여 검량용 표준물질로 사용하였다. 내부표준물질은 각 35, 1000 ppm인 IUPAC No. 126 과 IUPAC No. 15 2종 (Supelco사)을 구입하여 각 0.0875 ppm, 1 ppm으로 조제 후 사용하였다. 실린지 첨가용 내부표준 물질은 0.35 ppm인 IUPAC No. 169 (Supelco사)를 구입하여 0.07 ppm으로 조제하여 사용하였다.

Silicagel(PCB용, Wako사) 및 sodium sulfate anhydrous는 사용직전 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 16 hr 이상 활성화 한 후 사용하였으며⁶, n-Hexane, acetone 및 sodium sulfate anhydrous는 잔류농약분석용을 사용하였다. 정제용 컬럼은 내경 1 cm, 길이 30 cm인 Supelco사 제품을 사용하였고, 모든 유리기구는 사용전 hexane:acetone(1:1)로 세정한 후 사용하였다.

2.2.2 분석 기기 및 분석 조건

본 실험에 사용된 기기는 Gas Chromatograph (GC-ECD, Varian사 3800 CX)와 high resolution GC/MS(HRGC/HRMS, VG사, Autospec Ultima)로 분석하였으며, 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Analytical condition of HRGC/HRMS

	Column	DB-5MS(60 m×0.25 μm :0.25 μm)
GC	Inj. Temp.	270 $^{\circ}\text{C}$
	Inj. Mode	Splitless
	Oven Temp.	100 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) --- 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -180 $^{\circ}\text{C}$ --3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -280 $^{\circ}\text{C}$ (13 min)
	Carrier Gas	Helium(1 ml/min)
	Ionization Mode	EI ⁺
MS	Ionizing Energy	35 eV
	Ioning Current	300 μA
	Ion Source Temp.	260 $^{\circ}\text{C}$
	Resolution	>10,000

2.2.3 시료의 전처리

균질화 된 시료 20~30 g을 Na_2SO_4 와 1:1로 혼합하여 가속용매추출장치(accelerate solvent extractor, ASE)로 추출하였다(EPA method 3545). 추출액은 150 ml 분액깔대기로 옮긴 후 hexane 100 ml를 넣고 H_2SO_4 로 수회(3~6회) 황산처리 하였다. 황산처리 한 추출액은 rotary evaporator로 약 5 ml 정도 농축 후 1-M KOH 25 ml를 넣고 수욕중 (90 $^{\circ}\text{C}$)에서 1 hr동안 알칼리분해 하였다. 알칼리 분해가 끝난 시료 추출액은 150 ml 분액깔대기로 옮긴 후 포화 증류수 50 ml로 3회 세정해 주었다. 수세과정이 끝난 추출액은 회전증발 농축기로 약 1 ml 정도로 농축 한 후, 4 g 실리카젤 정제 컬럼에 넣고 hexane 200 ml로 용출 하였다. 실리카젤 정제가 끝난 추출액은 회전증발 농축기로 1~2 ml 가량 농축한 후, 약 100~500 μl 가 될 때까지 질소농축 하였으며, 최종농축액은 700 μl 바이얼에 100~200 μl 분취 후 HRGC/HRMS로 분석하였다.

2.2.4 PCBs Congener 의 정성 및 정량 분석

PCB congener별 정성분석을 위해 209종의 표준용액 1 ng/ μl 을 HRGC/HRMS에 주입하여 TIC mode(total ion chromatogram)로 분석한 후 congener별 체류시간

및 분자이온 (M+), (M+2), (M+4) 및 (M+6) 을 얻어 각 peak의 ion abundance ratio를 확인하였다. 또한 정량분석을 위하여 HRGC/HRMS를 사용하여 얻은 각 congener별 특성 질량토막이온을 선택하여 SIM(selected ion monitoring) mode로 분석하였으며 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Selected ion of PCBs isomers

Monitor ions	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺
Mono-CBs	188.0393 *(100)	190.0366 (33.25)	192.0431 (0.28)	
Di-CBs	222.0003 *(100)	223.9975 (65.64)	225.9949 (11.05)	
Tri-CBs	255.9613 *(100)	257.9585 (98.04)	259.9557 (32.31)	261.9532 (3.67)
Tetra-CBs	289.9224 (76.67)	291.9195 *(100)	293.9166 (49.11)	295.9139 (10.83)
Penta-CBs	323.8834 (61.42)	325.8805 *(100)	327.8776 (65.29)	329.8748 (21.42)
Hexa-CBs	357.8444 (51.22)	359.8415 *(100)	361.8386 (81.48)	363.8358 (35.51)
Hepta-CBs	391.8054 (43.93)	393.8025 *(100)	395.7996 (97.67)	397.7967 (53.09)
Octa-CBs	425.7665 (33.78)	427.7636 (87.83)	429.7606 (100)	431.7578 (65.15)
Nona-CBs	459.7275 (26.3)	461.7246 (76.89)	463.7217 *(100)	465.7188 (75.94)
Deca-CBs	493.6885 (21.05)	495.6856 (68.38)	497.6827 *(100)	499.6798 (86.73)

(): Ion abundance ratio, * : Selected ion mass

3. 결과

3.1 표층 퇴적물 중 PCB의 수평적 분포

지역별 PCB 잔류농도에 대한 수평적 분포 경향을 알아보기 위하여 총 PCB 잔류농도를 각 염소별로 세분화하여 살펴보고, 염소조성비율에 따른 지역적인 특성차이를 살펴보았다.

3.1.1 각 염소별 PCB의 잔류농도

본 연구대상지역의 각 염소별 잔류농도와 총 PCB 잔류농도는 다음 Table 4에 나타내었다 Table 4에서

보는바와 같이 지역별 총 PCB 잔류농도에 대한 경향을 살펴보면, 정점 6을 제외한 전 지역에서 1 염화물과 9 염화물은 검출되지 않았으며, 2~9염화물의 PCB 잔류 농도는 외해와 접해있는 정점 8에서 0.06~0.23 ng/g로 가장 낮게 검출되었고, 생활 폐기물을 매립하는 매립지 침출수가 처리되어 배출되는 정점 6에서는 대상지역 가운데 가장 높은 0.02~2.29 ng/g 이 검출되었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이, 한강 분류를 기원으로 하는 강화수로지역에서는 해양 쪽으로 나갈수록 PCB 잔류농도가 30%씩 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 강화수로와 해양이 접한 지역적 위치로 보아 바닷물과 강물 희석에 의한 영향으로 사료된다. 한편 김포매립지 침출수를 처리한 처리수가 해양으로 직접 방출되는 정점 6의 PCB 잔류농도는 강화수로지역보다 3 배 가량 높게 검출되었으며, 이는 생활폐기물을 매립한 김포매립지 침출수에 의한 영향이라 생각된다. 강화도 외해에 접해있는 정점 8은 다른 지역보다는 상대적으로 낮은 수치를 보이고 있다.

Table 4. Residue concentration of PCBs

		(dry, ng/g)				
Sampling Point	Cl No.	1Cl	2Cl	3Cl	4Cl	5Cl
	Point 1		ND	0.29	0.67	0.69
Point 2		ND	0.11	0.30	0.32	0.28
Point 3		ND	0.09	0.22	0.20	0.15
Point 4		ND	0.24	0.49	0.49	0.29
Point 5		ND	0.13	0.42	0.38	0.21
Point 6		ND	0.71	1.71	2.29	1.59
Point 7		ND	0.13	0.40	0.44	0.19
Point 8		ND	0.10	0.18	0.23	0.09

Sampling Point	Cl No.	6Cl	7Cl	8Cl	9Cl
	Point 1		0.44	0.42	0.07
Point 2		0.24	0.29	0.04	ND
Point 3		0.14	0.17	0.02	ND
Point 4		0.25	0.29	0.04	ND
Point 5		0.19	0.22	0.04	ND
Point 6		1.23	1.34	0.30	0.02
Point 7		0.17	0.19	0.04	ND
Point 8		0.06	0.09	ND	ND

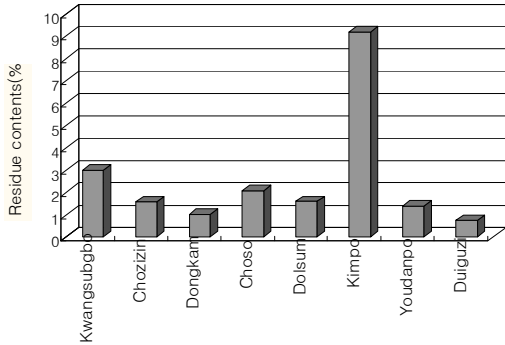


Fig. 2. Residue contents of PCB in sampling points.

3.1.2 각 염소별 PCB의 잔류농도에 대한 조성비율

환경으로 배출되는 Aroclor의 주요 배출원은 1930년대 공업적인 생산을 시작한 이후부터 생산이 중단된 1970년대까지 사용된 Aroclor의 환경 내 순환으로 추측된다. 이러한 순환과정은 육상(물, 토양)에서 대기

회발된 후 대기에서 강우나 침강의 형태로 육상으로 이동되고, 다시 회발되게 된다. Aroclor와 같은 PCBs는 PCB를 포함하는 폐기물과 부산물을 매립한 곳 도시 폐기물 및 하수 슬러지의 소각, 부적절한 PCB 물질의 처분이 주 오염원이다. Aroclor는 chlorobiphenyl의 여러 동족체들의 혼합물이고 환경 중에서의 이동 기작의 상대적 중요성은 치환된 염소수와 관련이 있으며, 일반적으로 PCB 동족체의 지속성은 염소수가 많을수록 증가한다^{8,9,10}.

본 연구에서는 시판되는 Aroclors의 각기 다른 염소 함유량을 이용하여 지역별 PCB 잔류농도에 대한 염소 조성비율의 유사성과 차이점이 있는지를 알아보기 위하여 Table 5 및 6에서 나타낸 바와 같이 각 PCB 잔류농도에 대한 염소의 조성비를 백분율로 환산 비교해 보았다. 그 결과 모든 조사대상 지역에서의 염소조성 비율은 비슷하게 나타났으며, Aroclors 1016+1232+

Table 5. Chlorine ration of Arochlors PCB Stanard(%)

Product No. Cl No	1221	1232	1016	1242	1248	1254	1260	1262
1	65.3	31.3	0	0	0	0	0	
2	29.7	23.7	21.2	14.7	0	0	0	
3	4.8	23.4	51.5	46	20.9	1.8	0	
4	0	15.7	27.3	30.6	50.3	17.1	0	
5	0	5.8	0	8.7	18.1	49.3	9.2	4.2
6	0	0	0	0	0.8	27.8	46.9	30.9
7	0	0	0	0	0	3.9	36.9	45.8
8	0	0	0	0	0	0	6.3	17.7
9	0	0	0	0	0	0	0.7	1.3

Table 6. Chlorine ratio of PCBs in surface sediment (%)

Cl No. Sampling Point	1Cl	2Cl	3Cl	4Cl	5Cl	6Cl	7Cl	8Cl	9Cl	Total
Point 1	ND	9.3	21.7	22.2	15.8	14.0	13.8	2.2	ND	100.0
Point 2	ND	7.0	19.1	20.1	16.9	15.5	18.2	2.4	ND	100.0
Point 3	ND	8.7	22.1	20.3	14.3	14.2	17.2	2.3	ND	100.0
Point 4	ND	11.2	23.8	23.7	13.8	11.9	13.9	2.4	ND	100.0
Point 5	ND	8.19	26.4	23.9	13.5	12.2	13.6	3.6	ND	100.0
Point 6	ND	7.7	18.6	24.9	17.3	13.4	14.6	2.9	0.25	100.0
Point 7	ND	8.3	25.6	28.5	12.0	11.0	11.9	3.4	ND	100.0
Point 8	ND	13.5	24.3	30.2	8.1	11.7	ND	ND	ND	100.0

1248+1260과 유사하게 나타나고 있었다. 그러나, 정점 6은 타 지역에 비해 4~6염화물의 조성비율이 다른 지역보다는 상대적으로 높게 나타났고, 외해와 가까운 정점 8과 정점 7은 다른 지역에 비해 2, 3염화물의 조성비율이 높게 나타나고 있었다. 이런 특성을 고려하여 유사성이 비슷한 3개의 지역군으로 분류할 수 있었고, 그 결과 정점 1, 2, 3, 4, 5인 'A'군(강화수로 지역), 정점 7, 8인 'B'군(황해 수역), 그리고 정점 6인 'C'군(장도수문 지역)으로 나눌 수 있었다.

그리고, 각 지역별 PCB 잔류농도에 대한 염소 조성비율의 변화추이를 지역군으로 나누어 특성을 살펴보았을 때, 그 결과 한강 분류에서 시작하는 강화수로와 그 주변 해양인 'A' 지역군을 기준으로 염소의 조성비율을 비교해 볼 때 저염화물(2, 3염화물)이 많은 지역인 'C' 지역군 일수록 오염원으로부터 멀리 떨어져 있었고, 오염원이 해양으로 직접 유입되는 'B' 지역군인 경우 다른 지역에 비해 4~7염화물의 조성비율이 상대적으로 높게 나타났다.

수계 중 PCB의 이동 기작에 관한 연구자료에 의하면 용해성 PCB는 퇴적물과 비교해 볼 때, 물에 많이 용해되어 있으며, 염소수가 많은 것들은 퇴적물에 많이 존재한다. 또한, 흡착이 PCB의 이동을 어렵게 하지만, 오랜 시간이 지나면 환경적 sink로 작용했던 퇴적물로부터 PCB가 용해되어 나온다는 보고도 있다^{11,12,13}. 즉, 위와 같은 결과와 연구자료를 비교해 볼 때, PCB 잔류농도는 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})가 낮은 저염화물 일수록 물에 잘 용해되어 PCB 배출원 으로부터 먼 지역일수록 총 PCB 잔류농도는 감소하지만 저염화물의 비율이 상대적으로 높아지는 분포양상을 띠고 있는 것으로 사료된다.

3.1.3 congener별 잔류농도

본 연구에서는 퇴적물시료를 PCBs 209종 이성체에 대하여 각 congener별로 정량분석을 하였다. 그 결과 모든 지역에서 2Cl, 3Cl, 4Cl 및 5Cl이 높게 검출되었으며, 본 연구대상 시료 중에서 고농도로 검출된 대표적 congener는 Table 7에서 보는바와 같이 5+8, 14, 11, 30, 28+31, 39, 37, 47+48+75, 71+41+64+72, 63, 74+61+70, 66+76, 56+60, 82, 153, 180 (>3%) 등이었다.

고농도로 검출된 congener를 살펴보게 되면, 완전하게 분리되지 않은 congener들이 많았다. 이에 본 연구에서는 이들에 대한 보다 정확한 정보를 얻고자 검진

peak의 분리를 목적으로 각 congener별 화학적 구조와 이론적 옥탄올-물 분배계수(octanol-water distribution coefficient, K_{ow})와의 관계로부터 주된 congener를 예측해 보고자 하였다. 먼저, 잔류농도별 PCB의 염소조성비율로 나누어진 지역군의 대표적 지점인 정점 1, 정점 6, 정점 8을 선정하여 각 염소별 congeners를 Fig. 3~7에 나타내었다.

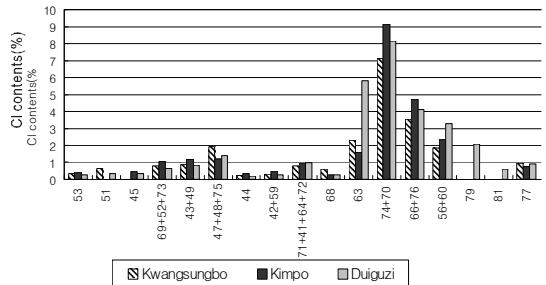


Fig. 3. Congener profiles of di- and tri-chlorinated PCBs.

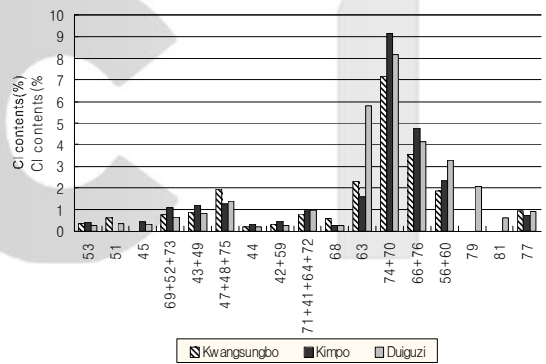


Fig. 4. Congener profiles of tetra-chlorinated PCBs.

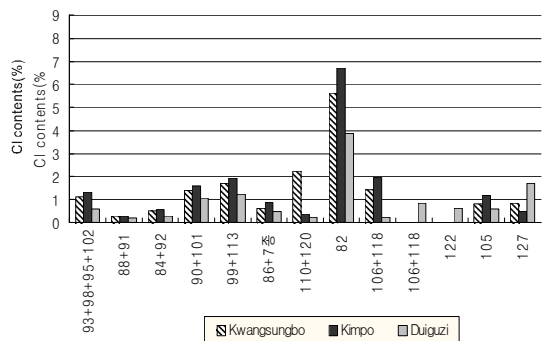


Fig. 5. Congener profiles of penta-chlorinated PCBs.

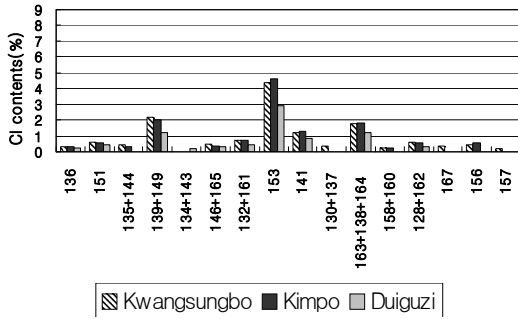


Fig. 6. Congener profiles of hexa-chlorinated PCBs.

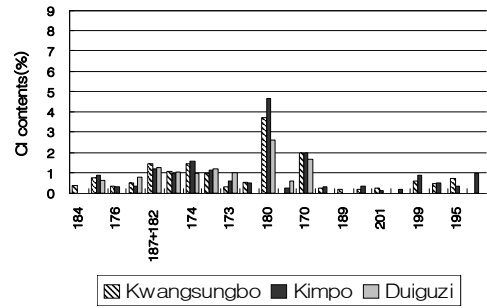


Fig. 7. Congener profiles of hepta-, Octa- and nona- chlorinated PCBs.

Table 7. Chlorine ratio of total PCBs residue concentration

(Unit : %)

	IUPAC. No	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6	Point 7	Point 8
2Cl	5+8	6.38	3.99	5.45	6.06	3.61	4.86	4.30	3.19
	14								3.19
	11				3.22				
3Cl	30								3.19
	28+31	5.50	4.85	5.65	5.80	6.91	5.17	6.37	5.87
	39					2.97		3.9	
4Cl	37	6.91	5.53	7.34	6.39	7.60	5.25	8.97	
	47+48+75				3.88				
	71+41+64+72							8.17	
5Cl	63			3.16		3.18		3.90	5.80
	74+61+70	7.15	7.16	7.00	6.55	8.05	9.17	7.12	8.16
	66+76	3.55	3.76	3.11	3.36	3.77	4.76	3.55	4.12
	56+60								3.29
5Cl	82	5.21	7.04	5.95	5.37	5.02	6.71	4.63	3.86
6Cl	153	4.36	5.32	5.13	3.89	3.94	4.63	3.78	
7Cl	180	3.72	4.67	4.50	3.71		7.11	3.19	

그 결과, Fig. 3~7에서 보는바와 같이 각 지점별 PCB 잔류분포는 시료채취지점에 따라 주로 배출되고 있는 congener의 종류는 유사하게 나타났으나 각 congener 별 조성비율에는 차이를 보이고 있는 것으로 조사되었다. Fig. 3에서 보는바와 같이 2염화물 및 3염화물의 PCB 잔류분포는 각각 IUPAC No. 5(2,3-PCB)+8(2,4'-PCB)과 28(2,4,4'-PCB)+31(2,4',5-PCB) 및 37(3,4,4'-PCB)이 주로 검출되고 있다.

옥탄올-물 분배계수(K_{ow})를 이용하여 IUPAC No. 28+31의 congener peak의 상대 비율을 예측해보면, IUPAC No. 28(2,4,4'-PCB)의 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})가 5.48, IUPAC No. 31(2,4',5-PCB)이 5.53이므로 두 peak 중 No. 31이 차지하는 비율이 더 높을 것으로

예측되어지며, 두 PCB의 구조적인 측면에서도 No. 31이 No. 28에 비해 전자가 비편재화되어 있어 환경 중에 잔류하는 비율이 더 높을 것으로 판단되어진다.

4염화물 PCB는 3개 지역군 모두에서 검출되어진 congener중 IUPAC No. 74(2,4,4',5-PCB)+70(2,3',4',5-PCB)가 가장 높은 비율로 잔류되는 것으로 나타났다. IUPAC No. 70은 벤젠고리에 두 개의 염소원자가 나누어져 있어, IUPAC No. 74의 하나의 벤젠고리에 세 개의 염소원자(2,4,5)가 치환된 경우보다 전자들이 비편재화되어 있지 않아 이들 사이의 반발이 작아 구조적으로 더 안정하며, 이 congener의 옥탄올-물 분배계수(K_{ow}) 또한, 6.11로 IUPAC No. 70의 6.05보다 크므로 두 혼합 congener peak중 더 높은 비율을 차지

Table 8. Congener residue concentration of sampling points

(Unit : dry, ng/g)

	IUPAC No	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6	Point 7	Point 8
2Cl	7+9				0.012		0.034		
	5+8	0.197	0.063	0.055	0.131	0.057	0.447	0.060	0.060
	14	0.047	0.023	0.018	0.032	0.025	0.081	0.030	0.024
	11	0.043	0.021	0.015	0.070	0.043	0.120	0.028	0.014
	12+13		0.004		0.009	0.005	0.028	0.007	0.005
3Cl	30	0.045	0.026	0.019	0.030	0.026	0.096	0.033	0.024
	18	0.041	0.014	0.009	0.041	0.021	0.133	0.021	0.012
	17					0.016			
	24+27				0.004				
	16+32	0.013	0.005	0.004	0.017	0.008	0.054	0.010	0.007
	23+34	0.000	0.014	0.011	0.019	0.019	0.058	0.021	0.014
	29	0.012	0.006	0.005	0.008	0.008	0.027	0.010	0.007
	26	0.016	0.007	0.005	0.014	0.010	0.062		0.013
	25	0.011	0.005		0.008	0.007	0.031		0.011
	28+31	0.170	0.076	0.057	0.125	0.110	0.475	0.089	0.005
	20+21+33	0.013	0.006	0.004	0.014	0.009	0.044	0.008	0.019
	22	0.030	0.013	0.009	0.033	0.019	0.116	0.015	0.017
	39	0.075	0.041	0.027	0.043	0.047	0.131	0.055	0.010
	38	0.019			0.012				
	35	0.013			0.008				
37	0.213	0.087	0.074	0.138	0.121	0.482	0.126	0.044	
4Cl	53	0.011	0.004	0.003		0.005	0.038	0.004	0.002
	51	0.019			0.038	0.007	0.000	0.005	0.003
	45			0.002			0.040	0.004	0.002
	69+52+73	0.024	0.013	0.007	0.016	0.013	0.098	0.008	0.005
	43+49	0.027	0.001	0.008	0.020	0.015	0.110	0.010	0.006
	47+48+75	0.060	0.013	0.009	0.084	0.018	0.113	0.015	0.010
	44	0.007	0.003	0.002	0.005	0.004	0.029	0.002	0.001
	42+59	0.010	0.004	0.003	0.008	0.006	0.043	0.004	0.002
	71+41+64+72	0.025	0.012	0.008	0.017	0.015	0.086	0.012	0.007
	68	0.018			0.017	0.005		0.003	
	40		0.003	0.002		0.003	0.025		0.002
	67+58					0.004			
	63	0.071	0.043	0.032	0.047	0.051	0.147	0.055	0.044
	74+61+70	0.221	0.120	0.071	0.142	0.128	0.842	0.100	0.061
	66+76	0.109	0.059	0.031	0.073	0.060	0.437	0.050	0.031
56+60	0.057	0.028	0.017	0.035	0.031	0.213	0.029	0.025	
79							0.004	0.016	

Table 8. continued

	IUPAC No	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6	Point 7	Point 8
	81		0.003	0.002		0.004		0.004	0.005
	77	0.029	0.011	0.007	0.014	0.014	0.067	0.011	0.007
5Cl	93+98+95+102	0.035	0.019	0.008	0.024	0.014	0.121	0.013	0.005
	88+91	0.009	0.005	0.003	0.007		0.028	0.003	0.002
	121					0.005			
	84+92	0.016	0.009	0.005	0.011	0.007	0.053	0.005	0.002
	90+101	0.044	0.028	0.014	0.030	0.018	0.148	0.016	0.008
	99+113	0.053	0.033	0.017	0.036	0.022	0.176	0.021	0.009
	86+7 종	0.020	0.013	0.006	0.011	0.010	0.079	0.005	0.004
	110+120	0.069	0.005	0.003	0.006	0.004	0.034	0.003	0.002
	82	0.174	0.111	0.060	0.116	0.080	0.616	0.065	0.029
	107+108			0.002		0.004		0.004	0.002
	106+118	0.044	0.026	0.014	0.029	0.019	0.180	0.015	0.006
	122			0.004		0.005		0.006	0.005
	105	0.025	0.016	0.008	0.015	0.012	0.106	0.008	0.004
	127	0.026	0.012	0.010	0.013	0.014	0.046	0.017	0.013
6Cl	136	0.009	0.006	0.003	0.008	0.005	0.027	0.005	0.002
	154							0.009	
	151	0.019	0.009	0.006	0.011	0.007	0.051	0.007	0.003
	135+144	0.013	0.005	0.004	0.008	0.006	0.025	0.005	
	139+149	0.067	0.038	0.022	0.045	0.032	0.186	0.023	0.009
	146+165	0.015	0.008	0.006	0.010	0.008	0.035	0.007	0.002
	132+161	0.023	0.014	0.006	0.014	0.010	0.065	0.008	0.003
	153	0.135	0.084	0.052	0.084	0.063	0.426	0.053	0.022
	141	0.038	0.019	0.009	0.017	0.016	0.116	0.013	0.006
	130+137	0.011		0.004	0.006	0.005			
	163+138+164	0.054	0.033	0.020	0.033	0.025	0.168	0.020	0.009
	158+160	0.007	0.004	0.002	0.004	0.004	0.025	0.004	
	128+162	0.018	0.008	0.005	0.008	0.007	0.049	0.006	0.002
	167	0.010	0.005						
	156	0.013	0.010	0.005	0.007	0.006	0.053	0.007	
	157	0.006							
8Cl	202	0.006	0.005	0.002	0.004	0.004	0.030	0.008	
	201	0.007				0.004	0.010		
	200		0.003				0.015		
	199	0.018	0.011	0.006	0.009	0.015	0.080	0.009	
	196+203	0.014	0.005	0.004	0.007	0.005	0.044	0.008	
	195	0.021	0.004	0.002	0.006		0.030		
	194	0.067	0.010	0.010	0.011	0.009	0.088	0.011	
9Cl	208						0.023		
	134+143								0.001

할 것으로 판단된다 (Fig. 4).

5염화물은 IUPAC No. 82(2,2',3,3',4-PCB), 6염화물은 IUPAC No. 153 (2,2',4,4',5,5'-PCB)이, 7염화물은 IUPAC No. 180(2,2',3,4,4',5,5'-PCB)이 높은 비율로 잔류하고 있는 것으로 조사되었으며, 이들 congener 의 잔류성 또한 화학 구조적인 안정성과 이들 물질의 높은 옥탄올-물 분배계수(K_{ow})에 기인한 것으로 생각되어지며(Fig. 5~7), 정점별 Congeners 잔류농도는 Table 8에 나타내었다.

3.2 Core 퇴적물 중 PCB 의 수직적 분포

3.2.1 염소별 PCBs 잔류농도

한강 본류의 영향을 받는 한강하구지역의 정점 6 매립지 침출수를 처리한 처리수가 배출되는 정점 6 퇴적층에서의 PCB 잔류농도에 대한 분포를 살펴보았다. 각 염소별 잔류농도는 Table 9에서 보는바와 같이 두 지역 모두 깊이에 따라 표층에서 저층으로 갈수록 감소하고 있지만, 강화 수로지역에서 보다는 정점 6 지역이 8염화물부터 6염화물 까지 단계적으로 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타나고 있으며, 정점 1 퇴적물의 총PCB 잔류농도에 대한 수직적 분포는 1.60~ 3.00 ng/g 으로 나타났고 저층으로부터 표층까지 다소 직선적인 경향으로 증가하고 있다. 정점 6 퇴적물의 경우 바닥층에서 0.16 ng/g으로 다른 지역에 비해 가장 적은 양이 검출되었고, 표층으로 갈수록 다소 불규칙적인 경향으로 증가하고 있으며, 표층에서 본 연구대상지역 중 가장 높은 수치가 검출되었다.

염소별 PCB 잔류농도의 수직적 분포는 두 지역 모두 각 염소별 농도에 대한 차이만 있을 뿐, 총 PCB 잔류농도는 두 지역 모두 저층에서 상층으로 올라갈수록 증가하는 것으로 나타났고, 두 지역간 수직적 증감 비율에서는 다소 차이점이 있는 것으로 Fig. 8에 나타나고 있다.

주로 한강의 영향을 많이 받는 강화수로지역은 한강 본류에서 유입되는 많은 유량으로 인하여 PCB 잔류농도의 수직적 증가비율이 다소 일정하게 유지되는 것으로 사료되며, 정점 6의 경우 매립지에서 나오는 처리수가 별다른 외부적인 영향 없이 해양으로 직접 유입됨으로써 PCB 잔류농도가 강화수로지역보다도 높고 유입되는 처리수의 유량에 따라 다소 선형적인 관계로 증감을 하고 있는 것으로 사료된다.

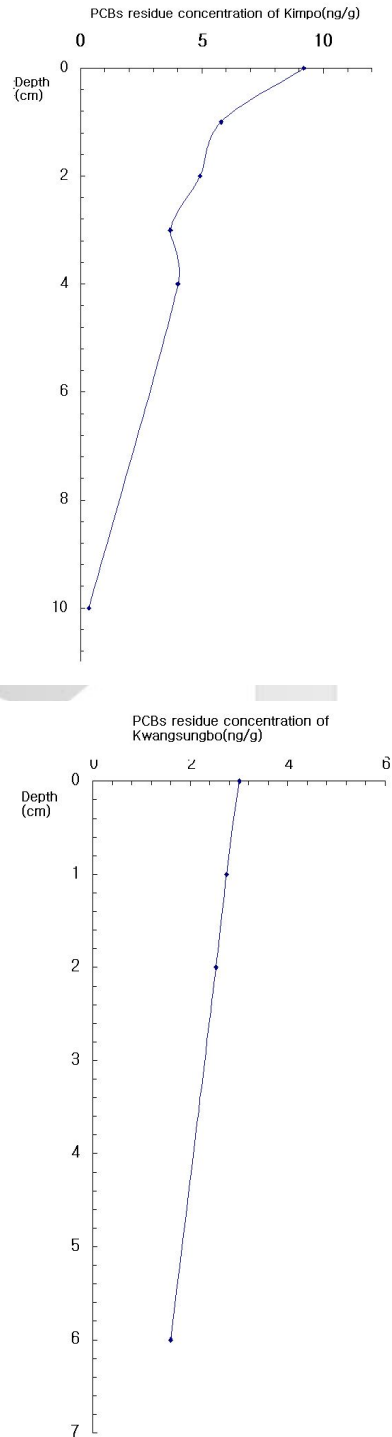


Fig. 8. Distribution of PCB residue concentration by depth.

Table 9. PCBs residue concentration in sediment (dry, ng/g)

		Unit : Height(cm)								
Cl No.	1Cl	2Cl	3Cl	4Cl	5Cl	6Cl	7Cl	8Cl	9Cl	
Point 6(0-1)	ND	0.71	1.71	2.30	1.59	1.23	1.34	0.30	ND	
Point 6(1-2)	ND	0.35	1.36	1.54	1.02	0.81	0.72	0.13	ND	
Point 6(2-3)	ND	0.26	1.07	1.28	0.89	0.71	0.58	0.12	ND	
Point 6(3-4)	ND	0.25	0.69	0.88	0.74	0.65	0.44	0.04	ND	
Point 6(4-10)	ND	0.23	0.85	1.22	0.89	0.58	0.25	ND	ND	
Point 6 Bottom(<10)	ND	0.09	0.14	0.09	0.03	ND	ND	ND	ND	
Point 1(0-1)	ND	0.52	0.67	0.70	0.51	0.44	0.42	0.07	ND	
Point 1(1-2)	ND	0.24	0.40	0.72	0.51	0.45	0.41	0.10	ND	
Point 1(2-3)	ND	0.21	0.53	0.53	0.39	0.38	0.41	0.08	ND	
Point 1(3-6)	ND	0.17	0.32	0.37	0.21	0.21	0.28	0.04	ND	

3.2.2 PCB 잔류농도에 대한 염소조성비율

PCB의 환경 중 기작과 특성은 염소수와 관련이 있다. 일반적으로 PCB 동족체들의 잔류성은 염소수가 많을수록 증가하며 PCB의 생물학적 분해는 느린 것으로 알려져 있다. 그리고 PCB 동족체의 환원적 염소 분해 기작은 저질에서 발견되는 혐기성 미생물에 의하여 염소수가 적은 것보다는 염소수가 많은 동족체들이 잘 반응하는 것으로 알려져 있다^{14,15,16}.

본 연구에서는 서로 오염원이 다른 두 지역에서 PCB 잔류농도에 대한 환경적 특성을 파악하기 위하여 각층별 PCB 잔류농도에 대한 염소조성비율을 살펴보았다. Table 10에서 보는바와 같이 강화수로지역인 정점 1에서의 층별 염소조성비율은 저층에서 상층으로 올라갈수록

2염화물 만이 감소하는 경향을 띠고 있고, 3, 4, 5, 6, 7, 8염화물은 층별 구분 없이 PCB 잔류농도에 대한 조성비율이 유지되고 있음을 나타내고 있다. 매립지 침출수를 처리한 처리수가 방류되는 정점 6은 상층에서 하층으로 내려올수록 저염화물인 2, 3염화물의 조성비율이 증가하고 있고, 고염화물인 7, 8, 9 염화물은 감소하기 시작하여 10 cm 이하의 저층에서는 검출되지 않고 있다.

그 결과 두 지역간의 염소 조성 비율은 저염화물(2 염화물) 일수록 표층에서 저층으로 내려갈수록 다른 염화물에 비해 증가한다는 공통적인 특성이 나타나고 있다. 그러나, 강화수로지역인 정점 1의 경우 PCB 배출경향과 시료채취 깊이가 정점 6과는 달라 두 지역 간 염소별 조성비율의 수직적 경향을 상대적으로 비교

Table 10. PCBs chlorine ratio of sediment (%)

		(Unit : Height(cm))								
Cl No.	1Cl	2Cl	3Cl	4Cl	5Cl	6Cl	7Cl	8Cl	9Cl	Total
Point 6(0-1)	ND	7.7	18.6	25.0	17.3	13.3	14.6	2.9	0.3	100.0
Point 6(1-2)	ND	6.0	23.5	26.6	17.3	14.0	11.7	2.2	ND	100.0
Point 6(2-3)	ND	5.2	21.7	26.1	18.2	14.3	11.6	2.4	ND	100.0
Point 6(3-4)	ND	6.7	18.6	23.8	19.5	17.7	12.0	1.18	ND	100.0
Point 6(4-10)	ND	5.8	21.1	30.3	22.1	14.5	6.3	ND	ND	100.0
Point 6 Bottom(<10)	ND	22.1	33.5	21.2	7.5	ND	ND	ND	ND	100.0
Point 1(0-1)	ND	9.3	21.7	22.6	16.6	14.1	13.7	2.2	ND	100.0
Point 1(1-2)	ND	8.9	14.8	26.3	18.2	16.4	15.0	3.7	ND	100.0
Point 1(2-3)	ND	7.8	20.8	21.2	15.2	14.8	16.4	3.3	ND	100.0
Point 1(3-6)	ND	10.1	19.9	23.2	12.5	12.8	17.7	2.8	ND	100.0

하기는 어려웠다.

정점 6의 경우 저층으로 내려갈수록 고염화물의 염소조성비율이 낮아지고, 10 cm 이하에서는 없어지는 뚜렷한 경향으로 보아 이 지역 저층의 PCB는 퇴적물에 살고 있는 혐기성 미생물에 의하여 염소수가 많은 고염화물의 PCB 동족체들이 분해되어 없어지는 것으로 사료된다.

4. 결 론

인천연안지역의 퇴적물에 대한 PCB 잔류농도와 분포 특성을 HRGC/HRMS (VG사; Autospec Ultima) 로 조사 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 정점별 총 PCB 잔류농도에 대한 경향을 살펴보면 정점 6을 제외한 전지역에서 1염화물과 9염화물은 검출되지 않았으며, 2~9염화물의 PCB 잔류농도는 외해와 접해있는 정점 8에서 0.06~0.23 ng/g로 가장 낮게 검출되었고, 생활 폐기물을 매립하는 김포 매립지 침출수가 처리되어 배출되는 정점 6에서는 대상지역 가운데 가장 높은 0.02~2.29 ng/g이 검출되었다.
2. 지역별 PCB 잔류농도에 대한 염소조성비율의 변화 추이로 3개의 지역군으로 나눌 수 있었고 각 지역군의 특성을 살펴보았을 때, 강화수로와 그 주변 해양인 'A'지역군을 기준으로 저염화물(2, 3염화물)이 많은 지역인 'C'지역군 일수록 오염원으로부터 멀리 떨어져 있었고, 오염원이 해양으로 직접 유입되는 'B'지역군인 경우 다른 지역에 비해 4~7염화물의 조성비율이 상대적으로 높게 나타났다.
3. 염소별 PCB 잔류농도의 수직적 분포는 강화수로와 장도수문지역 모두 염화물의 함량 차이만 있을 뿐, PCB 잔류농도는 두 지역 모두 저층에서 상층으로 올라갈수록 증가하는 것으로 나타났다. 정점 1지역 보다는 정점 6지역이 8염화물 부터 6염화물까지 단계적으로 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타나고 있으며, 정점 1의 PCB잔류농도는 1.60~3.00 ng/g이었고, 정점 6은 바닥층에서 0.16 ng/g으로 다른 지역에 비해 가장 적은 양이 검출되었고, 표층은 본 연구 지역 중 가장 많은 9.20 ng/g이 검출되었다

5. 감사의 글

이 논문은 2002~2003 학년도 교비 학술연구조성비

(특별과제)에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. 국립환경연구원, 1996, 해양오염감시망구축 및 오염실태 변화에 관한 연구.
2. 국립환경연구원, 1996, 미량유기오염물질 배출원 추적기법 개발에 관한 연구.
3. O. Hutzinger, S. Safe, and V. Zitko, 1974. The Chemistry of PCBs, CRC Press, Boca Raton, Florida.; 269.
4. EPA method 1668 Draft, 1998. Toxic PCBs by isotope Dilution HRGC/ HRMS, 1-70.
5. 오윤숙, 1997, 모공단 하천수, 저니토 및 붕어중 PCBs의 오염 및 생물농 축현상에 관한연구, 보건학 석사학위 논문, pp.1-23.
6. 신호상의, 1999, 저니토 중 PCBs 정량에 관한 연구, 한국분석학회지, 12(2): pp.151-158.
7. M. M. Gagnon and J. J. Dodson, 1990. Congener-specific analysis of the accumulation of polychlorinated biphenyls(PCBs) by aquatic organisms in the maximum turbidity zone of the St. Lawrence estuary, Quebec, Canada. the Sci. of the total Environ., pp.739-759.
8. WHO, 1976. Environmental health Criteria II., Polychlorinated biphenyls and terphenyls. World Health Organization, Geneva, 85.
9. J. C. Duinker, 1983. Characterization of PCB components in clophen formulations by capillary GC-MS and GC-ECD techniques, Environ. Sci. technol., 17(8) :456-499
10. D. W. Connell, Miller, J. Gregory, 1984. Chemistry and ecotoxicology of pollution. John wiley & Sons, New York.; 250-263.
11. B. Cecilia, B. Erland, B. Lennart, and N. Carina, 1998. Determination of PCBs in Baltic sea sediments using Accelerated Solvent Extraction(ASE). organohalogen compounds, vol.35, Sweden,17-19.
12. D. Michell Erickson, 1992, Analytical chemistry of PCBs, CRC Press, Boca Raton, London, 15-45.
13. B. Michael, C. Tames, C Russell, K. Richard, and H. Jack, 1995, Physical, spectral and chromatographic

- properties of all 209 individual PCB congeners. *Chemosphere*, **31**(2), 2687-2705.
14. J. Michael Kennish, Ph.D., 1994. Practical handbook of marine science, 2nd. ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, 411-412.
15. D. B. Peakal, 1975, PCBs and their environmental effects, *Crit. Rev. Environ. Control*, 5, 469.
16. S. Tanabe and R. Tstusukawa, 1986. PCBs and the environment, vol.1, Waid, J.S., Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 156.

K C I