

국내 주요 호소 퇴적물 중 DDTs 분포 특성 및 오염도 평가

진달래 · 조항수 · 김경희 · 이수형 · 허인애[†]

국립환경과학원 물환경연구부 물환경공학연구과

Assessment of DDTs Pollution of Lake Sediment in Korea

Dal Rae Jin, Hang-Soo Cho, Kyung Hee Kim, Soohyung Lee, and In Ae Huh[†]

Water Environmental Engineering Research Division, Water Environment Research Department, National Institute of Environmental Research

Received June 4, 2019/Revised June 20, 2019/Accepted June 23, 2019

DDTs are still potential hazard chemicals due to the properties of POPs, even though they have been banned in Korea since the 1970s. To assess pollution levels of the sediment we analyzed DDT isomers of 109 sites in 39 major lakes in Korea. For this assessment, we used sediment quality guidelines, analyzed the relationship of total DDTs concentration to particle size and total organic carbon concentration, and estimated the time when the DDTs came into the sediment by analyzing the isotopic composition ratio of total DDTs. Analysis Results are, the total DDTs concentration in the range of N.D.(<0.2 ng/g-dw)~ 14.6 ng/g-dw (2.32 ± 2.34 ng/g-dw) was similar to the study result of rivers in Korea and was relatively lower than the study result of rivers in other countries. Pollution assessment results showed that there were no sites exceeding probable effect concentration(PEC), but Chuncheon 2, Chuncheon 3 and Boryeong 3 sites exceeded the threshold effect concentration(TEC). The DDTs concentrations were not associated with particle size while it showed a correlation with total organic carbon($p<0.05$). Isotopic composition ratio analysis, showed relatively recent influx of DDTs in to the Boryeong 3. Considering this result, the sites that the DDTs exceeds the TEC should be checked for impact on benthos or human health, accordingly assessing the improvement of sediments in the sites. Also, is necessary to investigate areas surrounding the sites. The sediment quality guideline used for this study is based on toxicity data from other countries. It is expected that the follow-up study would establish the data base of DDTs concentration in sediment and the toxicity on the benthos inhabiting the Korea, providing the base to develop guidelines reflecting Korean sediment quality and ecosystem.

Key words: DDTs, Sediment, Pollution assessment, Pollution evaluation guideline, Composition ratio of total DDTs

1. 서 론

DDTs는 1874년 합성된 후 1940년대 강력한 살충 효과가 알려져 대량생산 되었으나, 1970년대 위해성이 밝혀져 사용이 금지되었다¹⁾. DDTs는 잔류성(persistence), 생물축적성(bioaccumulation), 장거리 이동성(long-range transport)으로 인간 및 생태계에 악영향을 미치며 특히 인체에 있어 발암성 뿐 아니라 중추신경 장애, 내분비계 장애인 생식기능 저하, 출산 자녀의 인지기능 및 정신행동 저하 등을 유발하는 것으로 알려져 있다²⁾. 이에

인간의 건강과 환경 보호를 목적으로 국제연합환경계획(UNEP, United Nations Environment Programme)은 스톡홀름 협약에서 DDTs를 잔류성유기오염물질(POPs, Persistent organic pollutants)로 지정하여 규제를 시작하였다³⁾.

국내 역시 1950년 한국전쟁 이후 DDTs의 사용이 활발하였으나 1971년 농약관리법을 통해 규제 대상물질로 지정하였다. 그러나 규제 전 사용된 DDTs는 잔류성 유기오염물질의 특성상 현재까지 분해되지 않고 환경 중에 존재한다. 특히 퇴적물에 장기간 축적된 DDTs는

[†]To whom correspondence should be addressed.

수체 바닥에 가라앉아 있는 모래·실트·점토의 수환경과 상호작용 하거나 수층으로 용출되어, 저서생물에게 잠재적 영향을 미칠 수 있다⁴⁾. 퇴적물에 축적된 DDTs에 대한 저서생물 영향평가로 단각류(*Hyalella azteca*) 급성 독성 연구(Richard et al., 1994)⁵⁾ 및 식물, 어류, 포유류 등 다양한 분류군들(Chattopadhyay et al., 2015)⁶⁾에 대한 연구가 수행된 바 있으며, 최근에는 DDTs에 의한 생물 독성 및 저서생물의 성장에 미치는 영향(Richard et al., 2010)⁷⁾, 생물 체내에서의 독성 발현 과정에 대한 연구(Susanna et al., 2016 and Zhao et al., 2013)등 생태독성 뿐만 아니라 독성 발현 기작 및 경로에 대한 연구가 이루어지고 있다^{8),9)}. 이와 같이 DDTs가 생물에 미치는 영향은 잔존하는 DDTs에 영향을 받기 때문에, DDTs 분포 및 특성을 정확히 파악할 필요가 있다. 이에 DDTs 분포 확인을 위한 분석 및 평가가 활발히 이루어지고 있으며(Kucuksezgin et al., 2016; Xu et al., 2013; Zhang et al., 2006)¹⁰⁻¹²⁾, 퇴적물 내 DDTs 특성을 파악하기 위해 DDTs 농도와 입도 및 총유기탄소의 연관과 관련된 연구도 함께 이루어지고 있다(Hung et al., 2007)¹³⁾. 퇴적물에서 입도 및 총유기탄소는 퇴적물의 보유력(capacity)을 나타내는 주요 인자로 일반적으로 잔류성유기오염물질과 같은 미

량유기화합물은 퇴적물을 구성하는 입자의 크기가 작거나, 총유기탄소의 농도가 높을수록 그 농도가 높다고 알려져 있다¹⁴⁾. 하지만 이들 연구는 대부분 유럽 등 국외에서 진행된 연구로, 우리나라를 대상으로 한 연구는 부족한 상황이다. 현재 국내 호소 퇴적물에서의 DDTs 농도는 낙동강 수계 일부 지점에 대해서만 보고되었으며 그 외 지역에 대한 보고는 이루어지지 않고 있다¹⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 국내 주요 호소 퇴적물 내 total DDTs 오염 정도와 특성을 파악하고자 하였다. 퇴적물 환경질 가이드라인을 적용하여 호소 지점별 오염도를 평가하고, total DDTs 농도가 퇴적물 내 입도 및 총유기탄소 농도와 어떠한 관계를 보이는지 분석하였다. 또한 total DDTs 이성질체 구성비 확인을 통해 유입 시기 파악을 통한 적정 관리 방안을 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사 지점

퇴적물 시료는 39개 주요 호소를 대상으로 109개 지점에서 채취하였으며 이를 Fig 1에 나타내었다. 주요 호소는 중권역별 수질 및 수생태계 목표기준(환경부고

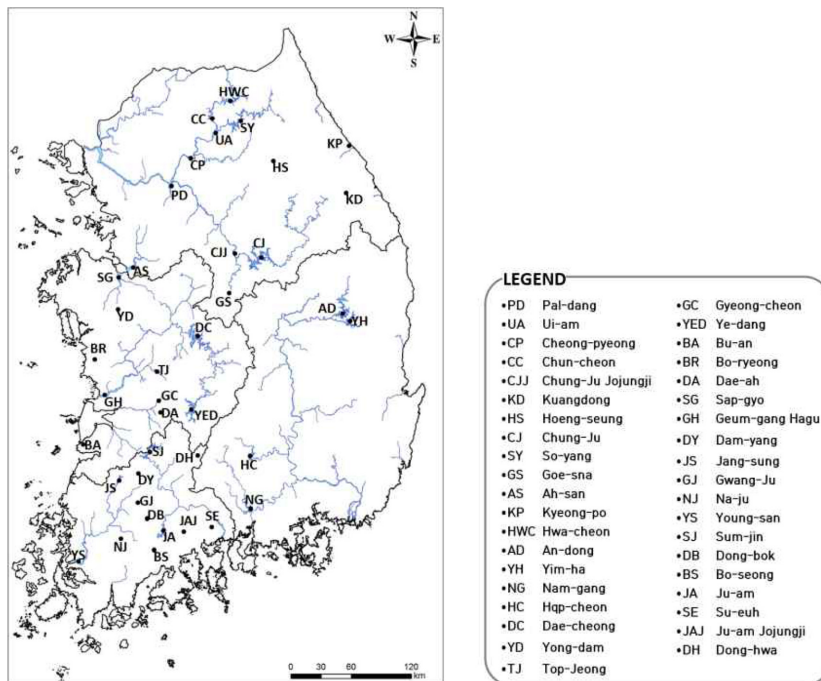


Fig 1. Location of study sites in Korea.

Table 1. Information of samples ID and Number of point

Region	Lake	ID	Region	Lake	ID
Han River	Pal-dang	PD1~5	Geum River	Gyeong-cheon	GC1~2
	Ui-am	UA1~3		Ye-dang	YED1~3
	Cheong-pyeong	CP1~3		Bu-an	BA1~3
	Chun-cheon	CC1~3		Bo-ryeong	BR1~3
	Chung-Ju Jojungji	CJJ1~2		Dae-ah	DA1~3
	Kuangdong	KD		Sap-gyo	SG1~3
	Hoeng-seung	HS1~2		Geum-gang Hagu	GH1~3
	Chung-Ju	CJ1~4		Dam-yang	DY1~2
	So-yang	SY1~5		Jang-sung	JS1~2
	Goe-sna	GS1~3		Gwang-Ju	GJ1~2
	Ah-san	AS1~3		Na-ju	NJ1~2
	Kyeong-po	KP1~2		Young-san	YS1~3
	Hwa-cheon	HWC1~3		Sum-jin	SJ1~3
Nakdong River	An-dong	AD1~3	Youngsan River	Dong-bok	DB1~2
	Yim-ha	YH1~3		Bo-seong	BS1~2
	Nam-gang	NG1~3		Ju-am	JA1~3
	Hqp-cheon	HC1~3		Su-euh	SE1~2
Geum River	Dae-cheong	DC1~6	Ju-am Jojungji	JAJ1~2	
	Yong-dam	YD1~4	Dong-hwa	DH	
	Top-Jeong	TJ1~2			

시 제2015-254)에 따라 각 권역을 대표하는 호소로 결정하였다. 호소별 채취지점은 한강수계 팔당호 등 13개 호소 39지점, 낙동강수계 안동호 등 4개 호소 12지점, 금강수계 대청호 등 10개 호소 32지점, 영산강수계 섬진강호 등 12개 호소 26지점으로 Table 1에 나타내었다.

2.2. 퇴적물 시료 채취

시료는 수질오염공정시험기준(환경부, 제2015-238호)¹⁶⁾, 물환경측정망 운영계획(환경부, 고시 제2016-58호)¹⁷⁾에 명시된 방법에 따라 2016년 4월~6월에 4대강물환경연구소에서 채취하였다. 지점당 표층퇴적물을 5회 이상 그랩으로 채취하여 고르게 혼합하여 입경 2 mm 이하로 체질한 후 실험실에서 풍건 및 분쇄하여 사용하였다.

2.3. 퇴적물 분석

2.3.1. Total DDTs 분석 방법

분석방법은 하천·호소 등 퇴적물측정망 매뉴얼(환경부, 고시 제2011-92호)에 따랐다¹⁸⁾. 풍건하여 분쇄한 시료는 헥산과 아세톤 혼합용매(1:1)를 이용하여 가속용매 추출장치(Accelerated Solvent Extraction, ASE)로 추출하였다. 추출한 시료는 정제를 위해 실리카겔 컬럼을 거쳤으며, 유분을 제거하기 위해 실리카겔 컬럼 하단에

플로리실을 함께 충전하여 디클로로메탄과 펜탄 혼합용매(2:3) 250 mL로 용출하였다. 용출된 시료는 최종적으로 질소농축기를 이용하여 약 0.5 mL로 농축하였으며 전처리표준물질(Chiron社의 DDE-D₈)과 실린지점가표준물질(Accustandard社의 Pyrene-d₁₀)을 이용하여 GC/MS로 각각 *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD를 정량하였다. 분석 조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Analysis Method of DDTs

	Parameter	Conditions
GC	Model	6890N
	Column	DB-5MS (30m, 0.32 mm, 0.25 μm)
	Carrier gas	He(1.0 mL/min)
	Injection mode	Splitless
	Inlet Temperature	260°C
MS	Model	5973
	Energy of ionization	70 eV
	Ionization Mode	EI
	Mode of acquisition	SIM
	Transfer line Temperature	280°C
	Source Temperature	280°C

2.3.2. 입도 및 총유기탄소 분석 방법

입도 및 총유기탄소는 수질오염공정시험기준에 따라 분석하였다. 입도 분석은 체질된 2 mm이하의 입자를 대상으로, 시료 내 유기물 제거를 위해 과산화수소로 전처리 후 레이저회절(Light Diffraction Methods) 원리를 이용한 입도분석기(Particle size analyzer, Microtac, S3500)로 측정하였다.

총유기탄소(Total organic carbon, TOC)는 아황산용액을 사용하여 시료 내 존재하는 무기탄소(Inorganic carbon, IC)를 제거 후 고온에서 생성된 이산화탄소를 원소분석기(Elemental analyzer, Elementar, vario MACRO CUBE)를 이용하여 분석하였다.

2.4. 조사 지점

2.4.1. Total DDTs 오염도 평가

Total DDTs 오염도 평가를 위하여 맥도널드가 제시한 가이드라인(Macdonald et al., 1997)을 적용하였다¹⁹⁾. 현재까지 국내에서 담수 퇴적물 내 DDTs 가이드라인이 확립되어있지 않아, 본 가이드라인을 적용하였다. 적용한 가이드라인은 1997년 맥도널드가 제시한 임계영향농도(Threshold effect concentration, TEC, 주의수준) 및 유력영향농도(Probable effect concentration, PEC, 관리수준)로 DDTs 농도가 생물에 미치는 영향을 고려한 가이드라인이다.

2.4.2. Total DDTs와 입도 및 총유기탄소간 상관분석

퇴적물에서 입도 및 총유기탄소는 퇴적물의 보유력(capacity)을 나타내는 주요 인자이다. 일반적으로 잔류성유기오염물질과 같은 미량유기화합물은 퇴적물을 구성하는 입자의 크기가 작거나, 총유기탄소의 농도가 높을수록 그 농도가 높다고 알려져 있다¹⁴⁾. 이에 본 연구에서는 퇴적물의 보유력을 나타내는 입도 및 총유기탄소와 total DDTs 농도와의 상관성을 확인하였으며, 상관분석은 SPSS 20.0 을 사용하였다.

2.4.3. Total DDTs 유입 시기 분석

인위적으로 합성된 DDTs는 *p,p'*-DDT 75%, *o,p'*-DDT 15%, *p,p'*-DDE가 5% 이하, 그 외 대사산물(metabolite)인 *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD로 구성되어 있다. DDTs는 잔류성유기오염물질의 특성상 분해에 오랜 시간이 걸리지만 일반적으로 호기성 조건에서는 DDEs, 혐기성 조건에서는 DDDs로 분해되는 것으로 알려져 있다²⁰⁾. 따라서 total DDTs의 대부분을 차지하

는 *p,p'*-DDT의 비율은 DDTs의 유입을 확인하는 지표로 사용될 수 있으며, total DDTs에서 *p,p'*-DDT의 구성 비율이 클수록 DDTs의 유입이 최근일 가능성이 높고, *p,p'*-DDE와 *p,p'*-DDT비율이 3을 초과하여 나타날 경우 DDTs의 사용이 비교적 과거에 이루어졌음을 의미한다²¹⁾⁻²³⁾. 이에 total DDTs의 이성질체 구성비를 분석하여 유입 시기를 추측하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적물 내 DDTs 농도 분포

국내 39개 주요호소 109 지점 퇴적물 분석 결과, total DDTs는 총 63개 지점에서 검출되었고 농도범위는 N.D.(<0.2 ng/g-dw)~ 14.6 ng/g-dw (2.32 ± 2.34 ng/g-dw)로 나타났다. 이성질체별로 *p,p'*-DDE가 42지점으로 가장 많이 검출되었고 *o,p'*-DDD 38지점, *p,p'*-DDD 16지점, *p,p'*-DDT 6지점 순이며 *o,p'*-DDT, *o,p'*-DDE는 검출되지 않았다.

검출된 63개 지점의 이성질체별 total DDTs의 농도는 Table 3과 같다. Total DDTs의 평균 농도는 한강 수계에서 2.71 ± 3.09 ng/g-dw로 가장 높았고 낙동강 2.55 ± 1.39 ng/g-dw, 금강 1.92 ± 2.67 ng/g-dw, 영산강 1.87 ± 1.20 ng/g-dw 순으로 나타났다.

한강, 낙동강의 평균 농도가 금강, 영산강에 비해 높게 나타난 원인을 살펴보기 위해 각 수계별 토지의 용도지구별 면적을 확인하였다. 이를 통하여 DDTs가 사용되었을 것으로 판단되는 용도지구 면적과 총면적간의 비율에 따른 DDTs 사용량을 간접 확인 하였다. 토지 이용 현황은 국립환경과학원의 2016년 전국 오염원 조사 보고서에 따라 임야, 논, 산림, 도심지, 기타지역의 5가지 용도지구로 구분하여 각각의 면적을 비교하였다(Table 4)²⁴⁾. 이중 DDTs의 사용이 있었을 것으로 판단되는 임야, 논, 산림이 차지하는 면적비는 한강 86.1%, 낙동강 90.7%로 금강 79.1%, 영산강 82.1%로 DDTs의 사용량에 따른 잔류 농도의 유의성을 판단할 수 있었다.

수계별 total DDTs 최대 농도는 한강 14.6 ng/g-dw, 낙동강 5.2 ng/g-dw, 금강 8.9 ng/g-dw, 영산강 4.9 ng/g-dw로 박 등(2012)의 “국내 주요 수계 퇴적물 중 HCB와 DDTs의 농도분포 특성에 관한 연구”와 유사하게 나타났으며 두 연구결과 모두 한강 권역에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 또한 외국과 비교 시에는 중국의 펄강 1.36~8.99 ng/g-dw 및 차오호 0.310~25.41

Table 3. Concentration of total DDTs in lake sediment.

(ng/g-dw)

ID	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	Total DDT	ID	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	Total DDT
PD2	<0.2	0.61	0.93	<0.2	<0.2	<0.2	1.54	HC1	<0.2	<0.2	0.99	<0.2	<0.2	<0.2	0.99
PD3	<0.2	1.31	1.15	<0.2	<0.2	2.10	4.56	HC2	<0.2	0.45	2.96	0.90	<0.2	<0.2	4.31
PD5	<0.2	0.16	0.46	<0.2	<0.2	<0.2	0.62	HC3	<0.2	<0.2	3.09	<0.2	<0.2	<0.2	3.09
UA1	<0.2	1.64	<0.2	1.17	<0.2	1.35	4.16	DC1	<0.2	0.72	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.72
UA2	<0.2	0.40	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.40	YED1	<0.2	<0.2	1.38	<0.2	<0.2	<0.2	1.38
UA3	<0.2	0.84	<0.2	0.94	<0.2	<0.2	1.78	YED3	<0.2	<0.2	1.53	<0.2	<0.2	<0.2	1.53
CP1	<0.2	1.16	1.59	1.72	<0.2	<0.2	4.47	TJ1	<0.2	0.33	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.33
CC2	<0.2	2.39	1.40	2.44	<0.2	2.45	8.68	YD3	<0.2	0.65	<0.2	<0.2	<0.2	0.86	1.51
CC3	<0.2	2.93	2.51	3.03	<0.2	6.08	14.6	BA1	<0.2	0.23	0.65	<0.2	<0.2	<0.2	0.89
CJJ1	<0.2	0.51	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.51	BR2	<0.2	1.43	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	1.43
CJJ2	<0.2	0.74	0.70	0.24	<0.2	<0.2	1.68	BR3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	8.94	8.94
KD	<0.2	0.19	1.29	<0.2	<0.2	<0.2	1.48	SG3	<0.2	0.58	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.58
SY1	<0.2	0.38	1.23	<0.2	<0.2	<0.2	1.61	DY1	<0.2	0.48	2.03	<0.2	<0.2	<0.2	2.51
SY2	<0.2	<0.2	<0.2	1.81	<0.2	<0.2	1.81	DY2	<0.2	0.94	<0.2	1.27	<0.2	<0.2	2.20
SY3	<0.2	0.95	2.63	<0.2	<0.2	<0.2	3.58	JS1	<0.2	0.93	2.53	<0.2	<0.2	<0.2	3.46
SY5	<0.2	0.59	<0.2	0.62	<0.2	<0.2	1.21	JS2	<0.2	1.39	<0.2	0.87	<0.2	<0.2	2.25
GS1	<0.2	0.40	1.90	<0.2	<0.2	<0.2	2.30	GJ1	<0.2	<0.2	3.28	<0.2	<0.2	<0.2	3.28
GS2	<0.2	0.27	1.93	<0.2	<0.2	<0.2	2.20	GJ2	<0.2	<0.2	1.65	<0.2	<0.2	<0.2	1.65
GS3	<0.2	0.33	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.33	NJ1	<0.2	0.98	3.06	0.90	<0.2	<0.2	4.90
AS2	<0.2	<0.2	<0.2	0.29	<0.2	<0.2	0.29	NJ2	<0.2	1.45	<0.2	0.74	<0.2	<0.2	2.19
KP1	<0.2	0.89	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.89	YS1	<0.2	0.63	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.63
KP2	<0.2	<0.2	0.89	<0.2	<0.2	<0.2	0.89	YS2	<0.2	0.39	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.39
HWC1	<0.2	1.47	<0.2	2.08	<0.2	<0.2	3.55	YS3	<0.2	0.20	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.20
HWC2	<0.2	0.96	1.43	<0.2	<0.2	<0.2	2.39	SJ1	<0.2	0.53	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.53
HWC3	<0.2	2.17	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	2.17	SJ2	<0.2	<0.2	2.00	<0.2	<0.2	<0.2	2.00
AD1	<0.2	0.58	4.26	0.32	<0.2	<0.2	5.16	DB2	<0.2	0.39	1.02	<0.2	<0.2	<0.2	1.41
AD2	<0.2	<0.2	2.04	<0.2	<0.2	<0.2	2.04	JA1	<0.2	<0.2	1.89	<0.2	<0.2	<0.2	1.89
AD3	<0.2	<0.2	1.98	<0.2	<0.2	<0.2	1.98	JA2	<0.2	<0.2	2.34	<0.2	<0.2	<0.2	2.34
YH2	<0.2	<0.2	2.27	<0.2	<0.2	<0.2	2.27	SE2	<0.2	<0.2	1.45	<0.2	<0.2	<0.2	1.45
NG1	<0.2	<0.2	2.65	<0.2	<0.2	<0.2	2.65	JAJ2	<0.2	<0.2	0.24	<0.2	<0.2	<0.2	0.24
NG2	<0.2	<0.2	2.50	<0.2	<0.2	<0.2	2.50	DH	<0.2	<0.2	1.99	<0.2	<0.2	<0.2	1.99
NG3	<0.2	0.52	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.52								

ng/g-dw (Kang et al., 2016)와 유사한 수준을 보였고 농업용지를 흐르는 인도의 나곤강(72.5~633 ng/g-dw), 산업단지 및 도시 폐수의 영향을 받는 이탈리아의 람브로강(1.5~167.0 ng/g-dw), 농업 및 도시 등 복합적 영향을 받는 미국의 새크라멘토강(3.05~205 ng/g-dw)에 비해 낮은 것으로 나타나 국내 담수 호소 퇴적물의 total DDTs 농도가 국외에 비해 비교적 낮은 것으로 나타났다.

3.2. Total DDTs 오염도 평가

임계영향농도(Threshold effect concentration, TEC, 주의수준) 및 유력영향농도(Probable effect concentration,

PEC, 관리수준)는 미국 내 독립적으로 도출된 가이드라인 값을 조화평균 한 결과로 total DDTs 농도가 생물에게 미치는 영향을 보여주는 기준이다(Macdonald et al., 1997; Table 6).

본 연구결과를 TEC와 PEC에 적용하여 저서생물에 미칠 수 있는 악영향 평가 결과 PEC를 초과하는 지점은 없었고 TEC를 초과하는 지점은 sum DDT 2지점(춘천3, 보령3), sum DDD 1지점(춘천3), total DDTs 3개 지점(춘천2, 춘천3, 보령3)이었고 sum DDE 초과 지점이 없었다(Table 6).

적용된 가이드라인은 생물 독성 정도를 반영하여 도출되었으므로 TEC만 초과하더라도 저서생물에 영향을

Table 4. Land use composition ratio by water system

(unit : km²)

Region	Total	Field	Rice Paddy	forest	City	The others	DDTs used lands ratio (%)
Han River	18,780	1,423	1,243	13,499	1,249	1,367	86.1
Nakdong River	6,809	418	409	5,346	214	423	90.7
Geum River	7,277	640	1,456	3,659	724	799	79.1
Youngsan River	6,822	496	978	4,129	607	612	82.1

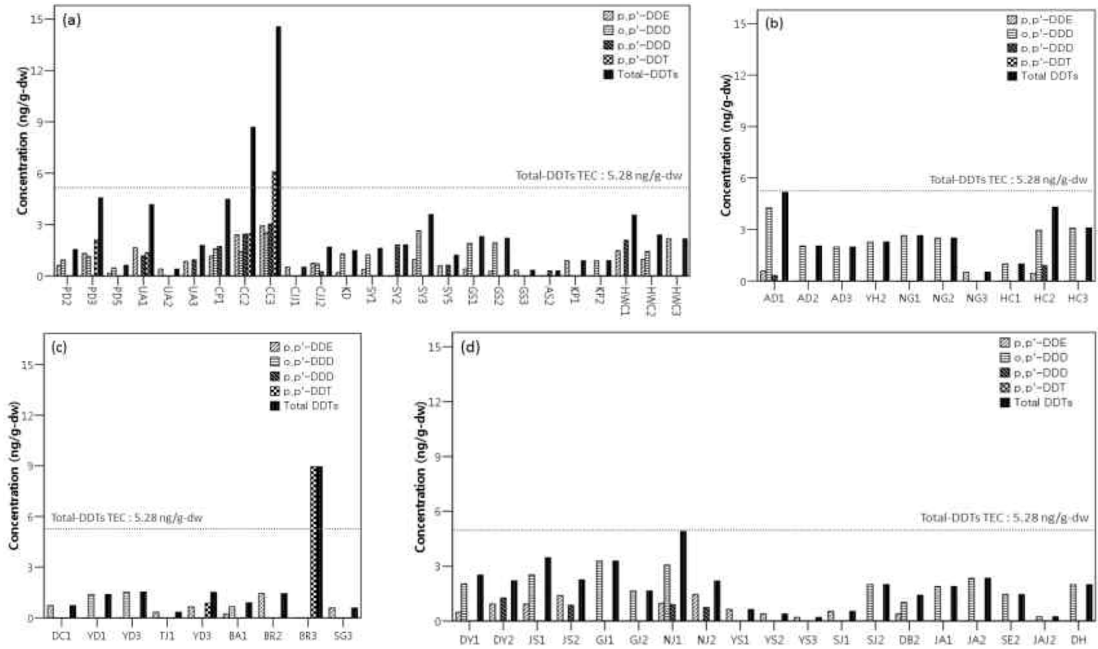


Fig. 2. The concentration of DDTs metabolite in lake sediment (a) Han River, (b) Nakdong River, (c) Geum River, (d) Youngsan River.

미친다고 할 수 있다. 실제 Macdonald et al.(1997)의 연구에 따르면 TEC와 PEC 사이의 값들 중 sum DDT와 sum DDE의 TEC와 PEC 사이 값 시료의 약 30%, total DDTs는 시료 전체인 100%에서 독성이 발현된 것으로 보고되었다. 따라서 total DDTs의 고농도 지점 및 TEC 초과지점을 대상으로 오염원 확인 및 제거방안 모색과 함께 주변지역에 대한 중장기적 모니터링이 후속되어야 할 것으로 판단된다.

또한 Macdonald et al.(1997) 연구에 따라 TEC 이하 농도에서도 이성질체별로 DDTs가 생물에 영향을 줄 수 있음을 감안할 때, 생물에게 잠재적 위해성이 있는 DDTs의 지속적 모니터링이 필요할 것으로 판단된다. 하지만 본 오염평가 가이드라인은 미국에서 개발되어 사용되는 방법으로 국내의 상황과 다를 수 있어, 우리나라에 적합한 생물종을 활용한 가이드라인의 개발이 필요할 것으로 판단된다.

3.3. Total DDTs와 입도 및 총유기탄소간 상관분석 결과

Total DDTs와 입도 및 총유기탄소의 연관성을 확인하기 위해 상관분석을 수행하였다. 입도 값은 수질오염 공정시험기준에 따라 실트(0.063 mm 미만~0.004 mm 이상)와 점토(0.004 mm 미만)가 전체 퇴적물에서 차지하는 구성비를 사용하였다. 분석 결과 국내 호소 퇴적물의 total DDTs 농도는 silt+clay와 $r = 0.124$, 총유기탄소와 $r = 0.415$ 로 입도와는 상관성이 통계적으로 유의한 수준이 아니었으며 총유기탄소와는 상관성을 나타내었다(Table. 7), (Fig. 3).

국내 호소 퇴적물에서의 total DDTs 농도가 입도와 상관관계를 보이지 않은 것은 total DDTs 농도가 비교적 낮은 것이 한 원인인 것으로 판단된다. Brown et al.(1997)³⁸⁾은 total DDTs의 농도가 총유기탄소 및 입도와 상관관계가 없다고 보고한 바 있으며, Zhao et al.(2010)³⁹⁾은 미량유기화합물인 PBDE가 총유기탄소와 상

Table 5. Comparison of total DDTs in sediment from various locations. (ng/g-dw)

Location	Smampling period	Total DDTs		Reference
		Mean	Range	
National Lake, Korea	2016	2.32	N.D.~14.6	This Study
Han River, Korea	2005	4.76	0.67~14.20	Park et al.(2012) ²⁵⁾
Nakdong River, Korea	2006	1.81	N.D.~1.81	Park et al.(2012)
Geum River, Korea	2007	1.87	N.D.~7.26	Park et al.(2012)
Youngsan River, Korea	2008	1.08	N.D.~3.12	Park et al.(2012)
Sumjin River, Korea	2008	0.56	0.02~2.04	Park et al.(2012)
Nakdong River, Korea	2008	0.6	N.D.~1.5	Kang et al.(2010)
River / stream, Dibrugarh, India	2009~2011	291	69.1~852	Mishra et al (2013) ²⁶⁾
River / stream, Nagaon, India	2009~2011	339	72.5~633	Mishra et al.(2013)
Lake Bosomtwi, Ghana	2004~2006	12.8	3.5~26.4	Darko et al.(2008) ²⁷⁾
Lake of Hanoi Area, Vietnam	2006	135	4.4~1100	Hoai et al.(2009) ²⁸⁾
River Quintang, China	2005	25.1	8.6~100	Sun et al.(2010) ²⁹⁾
Haihe River, China	2003	15.94	0.32~80.18	Yang et al.(2005) ³⁰⁾
Pearl River, China	1996~1997	2.84	1.36~8.99	Hong et al.(1999) ³¹⁾
Ebro River, Spain	2002	33.7	9.0~94	A. de la Cal et al.(2008) ³²⁾
Lambro River, Italy	2001	33.4	1.5~167.0	Bettinetti et al.(2003) ³³⁾
National River&Lake, Germany	2005~2007	40.3	N.D.~355	FEILER et al.(2013) ³⁴⁾
Sacramento River, U.S.A	2003	46.2	3.05~205	Hwang et al.(2013) ³⁵⁾
Lake Chaohu, China	2011	3.09	0.310~25.411	Kang et al.(2016) ³⁶⁾
Warsaw city, Poland	2014	16.4	< 0.7~1900	Bojakowska et al.(2018) ³⁷⁾

Table 6. Assessment of sediment quality guidelines for DDTs by TEC and PEC in this study.

	Macdonald et al. (1997)		Count of samples in this study (number of Samples in parentheses)		
	TEC (ng/g-dw)	PEC (ng/g-dw)	≤ TEC	TEC-PEC	> PEC
sum DDT (n=6)	4.16	62.9	4 (66.7%)	2 (33.3%)	0 (0.0%)
sum DDE (n=43)	3.16	31.3	43 (100.0%)	0 (0.0%)	0 (0.0%)
sum DDD (n=47)	4.88	28.0	46 (97.9%)	1 (2.1%)	0 (0.0%)
Total DDTs (n=64)	5.28	572	61 (95.3%)	3 (4.7%)	0 (0.0%)

Table 7. Result of Correlation with total DDTs, silt+clay and TOC

Sediment Variable	silt-clay	TOC	Total DDTs
silt-clay	1.000		
TOC	0.299**	1.000	
Total DDTs	0.124	0.415**	1.000

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

관관계가 없음, Raza et al.(2013)⁴⁰⁾은 PAHs가 총유기탄소 농도와 상관관계가 없음을 발표하였다. 따라서 본 연구 결과와 같이 퇴적물 내 주요 유기 인자가 미량유기화합물과 상관성을 나타내지 못하는 결과는 사전 연구에서도 도출된 바 있다.

3.4. Total DDTs의 유입 시기 분석

DDTs(Dichloro-diphenyl-trichloroethane)는 인위적으로 합성된 유기 염소계 살충제로 각각 염소 1개를 가진 2개의 벤젠 고리가 3개의 염소와 결합하고 있으며, 결합한 염소의 위치에 따라 6개의 이성질체로 구분된다. 6개의 이성질체는 *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD이며 일반적으로 DDTs를 가리킬 경우 77% 이상을 차지하는 이성질체인 *p,p'*-DDT를 의미하고 6개 이성질체를 통틀어 total DDTs라 한다⁴¹⁾.

본 연구를 통해 확인한 total DDTs 이성질체 분포는 Fig. 4와 같다. 검출되지 않은 *o,p'*-DDT, *o,p'*-DDE를 제외한 구성비를 확인한 결과 *o,p'*-DDD가 가장 높은

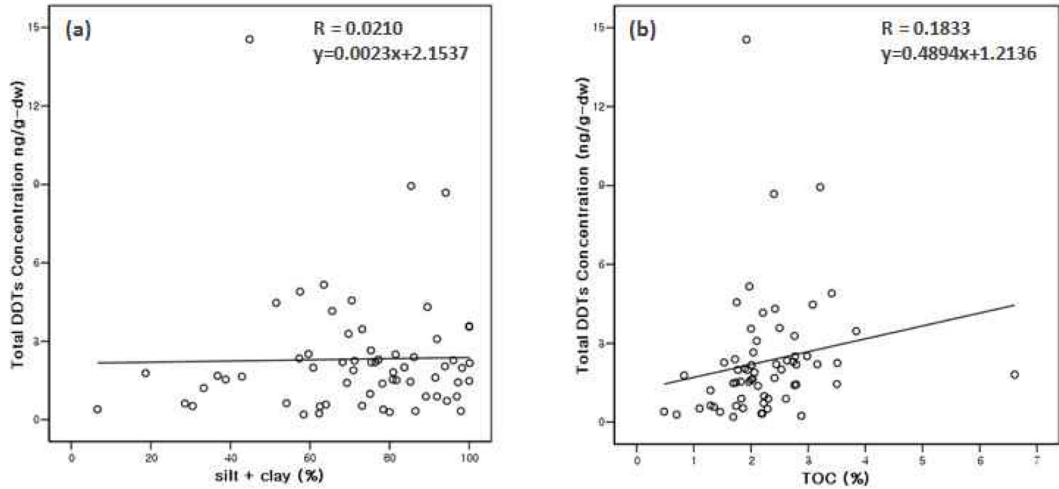


Fig. 3. Scatter plot showing the relationships between: (a) silt+clay and total DDTs Concentration, (b) TOC and total DDTs Concentration.

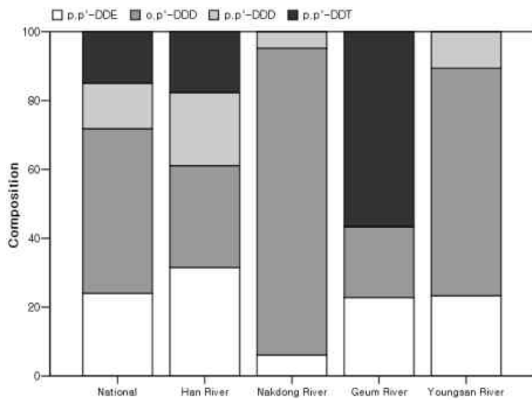


Fig. 4. Composition of total DDTs in lake sediments.

구성비를 보였으며 *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD의 순서로 나타났다. DDTs의 유입이 최근에 이루어 졌을 가능성을 나타내는 *p,p'*-DDT는 한강과 금강에서 각각 17.7%, 56.7%를 나타냈다.

이성질체별 구성비를 검토한 결과 total DDTs가 검출된 63개 지점 중 *p,p'*-DDT는 6지점에서만 나타났고, 90% 지점에서는 분해 산물인 DDD 및 DDE만 남아있어 최근 DDTs 사용은 없이 대사산물만 존재하는 것을 추측할 수 있었다. 또한 *p,p'*-DDT가 검출된 6지점의 경우 5개 지점에서는 *p,p'*-DDE와 *p,p'*-DDT비율이 3보다 작아 DDTs의 사용이 최근에 이루어지지 않았고 보령3 지점의 경우 이성질체 중 *p,p'*-DDT만 검출되어 타 지점에 비하여 비교적 최근에 사용되었을 것으로 추측할 수 있었다. 따라서 실제 DDTs가 최근에 사용되었는

지 여부를 판단하기 위해서는 유입이 의심되는 지점 주변의 연계조사, 반감기에 따른 농도 변화 확인 등이 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 전국 주요 호소 퇴적물 내 DDTs 분포 실태를 조사하여 수계별 특성을 파악하고, 오염평가 가이드라인을 적용하여 오염 정도 평가 및 이성질체 구성비 확인을 통한 오염시기 분석을 수행하였다. 본 연구 결과 국내 주요 호소 퇴적물 내 total DDTs 농도는 한강수계에서 2.71 ± 3.09 ng/g-dw로 가장 높았고 낙동강 2.55 ± 1.39 ng/g-dw, 금강 1.92 ± 2.67 ng/g-dw, 영산강 1.87 ± 1.20 ng/g-dw 순으로 나타났다. 각 수계별 용도지구에 따른 토지이용 현황을 살펴본 결과 전체 면적 중 DDT의 사용이 있었을 것으로 판단되는 임야, 논, 산림이 차지하는 면적이 한강 86.1%, 낙동강 90.7%로 금강 79.1%, 영산강 82.1%로 DDT의 농도 및 검출 지점 비율과 유사한 경향을 나타내었다. 따라서 DDT 사용량과 잔류 농도가 유의성을 나타내고 있는 것으로 판단할 수 있었다. 또한 본 농도 분포는 국내 선행 연구와 비교한 결과, 유사한 수준을 나타내고 있었고 외국의 경우에 비하여 비교적 낮은 수준으로 나타났다.

오염도 평가 가이드라인 적용 결과, PEC를 초과하는 지점은 없었고 TEC를 초과하는 지점은 춘천2, 춘천3, 보령3의 3개 지점으로 나타났다. 따라서 TEC 초

과지점에서 퇴적물 중의 DDT로 인해 저서생물이나 사람의 건강에 악영향이 있는지 확인하고 그 결과에 따라 퇴적물 개선이 필요한지 결정할 것을 제안한다. 본 연구에서 도출된 total DDTs는 입도와 유의한 상관성을 나타내지 않았으며 총유기탄소와는 상관성을 보이는 것으로 나타났다. 이는 국내 호소 퇴적물 내 total DDTs의 검출 농도 및 농도 범위가 작은데 기인했을 것으로 판단할 수 있었다.

이성질체별 구성비 분석을 통한 유입 시기 추측 결과, 보령3 지점에서는 DDTs의 사용이 타 지점에 비하여 비교적 최근에 이루어진 것으로 판단할 수 있었다. 향후 최근 오염이 의심되는 지점에 대해서는 오염시기 확인을 위한 주변 지역 연계조사, 반감기에 따른 농도 변화 확인 등의 추가 대책이 필요할 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 오염평가를 위해 이용한 퇴적물 환경질 가이드라인의 경우 외국에서 조사된 퇴적물 독성 데이터베이스를 바탕으로 개발된 것이므로, 후속연구를 통하여 농도-영향 자료를 축적함으로써 국내 퇴적물 특성이 반영된 가이드라인 개발을 기대한다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원 하천·호소 퇴적물측정망 운영 및 조사 연구사업 “담수 중 미세플라스틱 분포 및 거동 특성 연구(I)”의 일환으로 수행되었습니다. 퇴적물측정망 시료 채취 및 일반항목을 분석한 4대강 물환경연구소 및 분석에 협력해주신 (주)한국유로핀즈에 감사드립니다.

참고문헌

1. WHO, “EHC 9 : DDT and its Derivatives”, 1979, 11-12.
2. 식품의약품안전청, “유기염소계 농약류의 인체노출평가”, 2009.
3. UNEP, “Stockholm persistent organic pollutants”, 2001.
4. 한국환경정책평가연구원, “수저퇴적물 환경기준 개발에 관한 연구”, 2000, 1-2.
5. C. S. Richard, A. C. Faith, O. L. Janet, P. F. Steven, W. S. Donald, A. D. Waldemar, L. Henry and J. O. Robert, “Sediment toxicity, contamination and amphipod site in San Francisco Bay abundance at a DDT-and dieldrin-contaminated”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1994, 13(6), 949-962.
6. S. Chattopadhyay and D. Chattopadhyay, “Remediation of DDT and Its Metabolites in Contaminated Sediment”,

Curr Pollution Rep, 2015, 1, 248-264.

7. E. L. Richard, S. K. Scott and T. B. Charles, “Sediment quality assessment of Beasley Lake: bioaccumulation and effects of pesticides in *Hyalella azteca*”, *Chemistry and Ecology*, 2010, 26(6), 411-424.
8. S. Susanna, G. Daniela, B. Marta, O. Laura, O. Alesandro, V. Fabio, V. Aldo and B. Raffaella, “Relevance of the bioavailable fraction of DDT and its metabolites in freshwater sediment toxicity: New insight into the mode of action of these chemicals on *Dictyostelium discoideum*”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 132, 240-249.
9. Z. Zhao, L. Zhang, J. Wu and C. Fan, “Application of Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) and Benthic Mussels to Evaluate the Bioavailability of Sediment-associated DDTs”, *Soil and Sediment Contamination*, 2013, 22, 351-364.
10. F. Kucuksegin, I. Pazi, L. T. Gonul and M. Duman, “Organochlorine compounds in surface sediments from the northern coast of Cyprus, Eastern Mediterranean: Levels, possible sources and potential risk”, *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 109, 591-596.
11. Y. Xu, Y. Wang, J. Li, X. Liu, R. Zhang, S. Guo, W. Huang and G. Zhang, “Distributions, possible sources and biological risk of DDTs, HCHs and chlordanes in sediments of Beibu Gulf and its tributary rivers, China”, *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 76, 52-60.
12. H.B. Zhang, Y.M. Luo, Q.G. Zhao, M.H. Wong, G.L. Zhang, “Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils”, *Chemosphere*, 2006, 63, 633-641.
13. C. C. Hung, G. C. Gong, H. Y. Chen, H. L. Hsieh, H. S. Peter, L. W. Terr and L. S. Jose, “Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan”, *Environmental Pollution*, 2007, 148, 546-554.
14. A. Grant and R. Middleton, “Contaminants in Sediments: Using Robust Regression for Grain-Size Noalization”, *Estuaries*, 1998, 21(2), 197-203.
15. 강희형, 이인석, 허인애, 신원식, 황인성, 김영훈, 허진, 신현상, 김준하, 오정은. “낙동강 하천 및 호소 퇴적물에서의 PAHS, OPCS, Co-PCBs 농도 분포와 발생원 평가”, *대한환경공학회지*, 2010, 232(7), 656-664.
16. 환경부, 고시 제2015-238호 : 수질오염공정시험기준, 2015.
17. 환경부, 고시 제2016-58호 : 물환경측정망 운영계획, 2016.
18. 국립환경과학원, “하천·호소 등 퇴적물측정망 매뉴얼”, 2011.
19. D.D. Macdonald, C.G. Ingersoll, T.A. Berger, “Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystem”, *Arch. Environ.*

- Contam. Toxicol.*, **1997**, 33, 357-368.
20. R. L. Metcalf, "A century of DDT", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1973**, 21(4), 511-519.
 21. K.T. Lee, S. Tanabe, C.H. Koh, "Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and Nearby areas, Korea", *Environmental Pollution*, **2001**, 114, 207-213.
 22. R. Yang, A. Lv, J. Shi and G. Jiang, "The levels and distribution of organochlorine pesticides(OCPs) in sediments from the Haihe River, China", *Chemosphere*, **2005**, 61, 374-354.
 23. B. Strandberg, L. Strandberg, B. van Bavel, P.A. Bergqvist, D. Broman, J. Falandysz, C. Näf, Papakosta, C. Rolff, C. Rappe, "Concentrations and spatial variations of cyclodienes and other organochlorines in herring and perch from the Baltic Sea", *The Science of the Total Environment*, **1998**, 215, 69-83.
 24. 국립환경과학원, "전국오염원조사 보고서", **2018**.
 25. 박종은, 이상천, 홍종기, 김종국, "국내 주요 수계 퇴적물 중 HCB와 DDTs의 농도분포 특성에 관한 연구", *대한환경공학회지*, **2012**, 335-344.
 26. K. Mishra, R. C. Sharma and S. Kumar, "Contamination profile of DDT and HCH in surface sediments and their spatial distribution from North-East India", *Ecotoxicology and Environmental safety*, **2013**, 95, 113-122.
 27. G. Darko, O. Akoto and C. Oppong, "Persistent organochlorine pesticide residues in fish, sediments and water from lake Bosomtwi, Ghana", *Chemosphere*, **2008**, 72, 21-24.
 28. P. M. Hoai, N. T. Ngoc, N. H. Minh, P. H. Viet, M. Berg, A. C. Alder and W. Giger, "Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments of the sewer system in Hanoi, Vietnam", *Environ. Pollut.*, **2010**, 158(3), 913-920.
 29. J. Sun, J. Feng, Q. Liu and Q. Li, "Distribution and sources of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from upper reach of Huaihe River, East China". *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 184, 141-146.
 30. R. Yang, A. Lv, J. Shi and G. Jiang, "The levels and distribution of organochlorine pesticides(OCPs) in sediments from the Haihe River, China", *Chemosphere*, **2005**, 61, 347-354.
 31. H. Hong, W. Chen, L. Xu, X. Wang and L. Zhang, "Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary". *Mar. Pollut. Bull.* **1999**, 39, 376-382.
 32. A. de la Cal, E. Eljarrat, D. Raldúa, C. Duruán and D. Barceló, "Spatial variation of DDT and its metabolites in fish and sediment from Cinca River, a tributary of Ebro River (Spain)", *Chemosphere*, **2008**, 70, 1182-1189.
 33. R. Bettinetti, C. Giarei, A. Provini, "Chemical Analysis and Sediment Toxicity Bioassays to Assess the Contamination of the River Lambro (Northern Italy)", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2003**, 45, 72-78.
 34. U. Feiler, S. Höss, W. Ahlf, D. Gilberg, M. Hammers-Wirtz, H. Hollert, M. Müller, H. Neumann-Hensel, R. Ottermanns, T.B. Seiler, D. Spira and P. Heininger, "Sediment contact tests as a tool for The assessment of sediment quality in German waters", *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2013**, 32, 144-155.
 35. H.M. Hwang, P.G. Green and R.W. Holmes, "Anthropogenic impacts on the quality of streambed sediments in the lower Sacramento River watershed, California", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **2009**, 44(1), 1-11.
 36. L. Kang, Q.S. He, W. He, X.Z. Kong, W.X. Liu, W.J. Wu, Y.L. Li, X.Y. Lan and F.L. Xu, "Current status and historical variations of DDT-related contaminants in the sediments of Lake Chaohu in China and their influencing factors", *Environmental Pollution*, **2016**, 219, 883-896.
 37. I. Bojakowska, H. Tomassi-Morawiec and W. Markowski, "PAHs and DDTs in soil and sediment of inland water bodies of Warsaw city and its surroundings", *Journal of Geochemical Exploration*, **2018**, 187, 57-71.
 38. L.R. Brown, "Concentrations of Chlorinated Organic Compounds in Biota and Bed Sediment in Streams of the San Joaquin Valley, California", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2000**, 39, 20-31.
 39. X. Zhao, B. Zheng, Y. Qin, L. Jiao and L. Zhang, "Grain size effect on PBDE and PCB concentration in sediments from the intertidal zone of Bohai Bay, China", *Chemosphere*, **2010**, 81, 1022-1026.
 40. M. Raza, M.P. Zakaria, N.R. Hashim, U.H. Yim, N. Kannan and S.Y. Ha, "Composition and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Peninsular Malaysia: indication of anthropogenic input", *Environ Earth Sci*, **2013**, 70, 2425-2436.
 41. WHO, "EHC 83 : DDT and its Derivatives - Environmental Aspects", **1989**, 12-13.