

남동해 연안 퇴적물 중 PCDD/Fs 및 Dioxin Like PCBs(DLPCBs)의 주성분 분석

정봉길^{2,3} · 김성용² · 김철수² · 이석형^{2,3} · 황성민^{2,3} · 박노진^{2,3} · 정유진^{1,3} · 옥 곤^{1,2,3,†}

¹부경대학교 환경대기과학과, ²부경대학교 대학원 지구환경공학과, ³부경대학교 다이옥신연구센터

A Principal Component Analysis (PCA) of PCDD/DFs and Dioxin Like-PCBs (DLPCBs) in Southeast Coastal Surface Sediments of Korea

Bong Gil Jung^{2,3}, Sung Yong Kim, Chul Su Kim², Seok Hyung Lee^{2,3},
Sung Min Hwang^{2,3}, No Jin Park^{2,3}, Yu Jin Jung^{1,3}, and Gon Ok^{1,2,3,†}

¹Department of Environment Atmospheric Science, Busan 608-737, Korea

²Graduate School of Earth Environmental Engineering, Busan 608-737, Korea

³Dioxin Research Center, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

This study was carried out in order to produce the practical data that will be used for the management of PCDD/DFs and DLPCBs. The data was produced by monitoring the marine environment and evaluating the concentration levels and characteristics of the contaminants such as PCDD/DFs and DLPCBs. The 38 sediment samples were collected from the southeastern coasts of Korea; Ulsan Bay, Busan Bay, Nakdong estuary and Jinhae Bay which included Masan Bay. From the samples, the result of WHO₉₈-TEQ concentration of PCDD/Fs and DLPCBs were observed as 2.46, 5.53, 2.20 and 17.70 pg WHO₉₈-TEQ/g d.w. PCA analysis was carried out for 17 congeners of PCDD/DFs such as 2, 3, 7, 8 isomers, and 12 DLPCBs congeners. The results of PC-1, PC-2, PC-3 and PC-4 approximately accounted as 42%, 24%, 11%, and 8%, overall 85% from the substances in all area sites. Especially, surface sediments of inner Masan Bay had a high and positive correlation with PC-3, and had appropriate substances such as 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 2,3,7,8-TeCDF, and OCDD. The pollution origins of PC-1 and PC-2 is estimated as general combustions, PC-3's origin is estimated to be a industry, and PC-4's origin seems to be the substances like PCP and CNP.

Key words: PCDD/DFs, DLPCBs, PCA analysis, southeast coastal, surface sediment

1. 서 론

다이옥신류(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins; PCDDs, Polychlorinated dibenzo furans; PCDFs, Dioxin liked polychlorinatedbphenyls; dioxin like PCBs (DLPCBs))는 내분비계장애물질(Endocrine Disruptors: EDs), 일명 환경호르몬(Environmental Hormone: EH) 물질 중의 하나이며, 또한 잔류성, 생물 농축성, 독성(악영향) 및 장거리 이동의 잠재적 가능성이 높은 잔류성 유기 오염물질(Persistent Organic Pollutants: POPs) 물질

로 취급되고 있다. 1995년 국련환경계획(UNEP)이 개최한 정부 간의 회의에서 육상 활동으로 배출되는 화학종 중에서 12종류의 POPs에 대하여 국제적으로 배출의 근절, 저감을 달성하기 위하여 국제조약과 같은 법적 구속력을 가질 수 있는 문서화 채택으로 세계행 동계획이 채택되었다. 이를 배경으로 하여 2001년 5월 스톡홀름에서 POPs 조약이 채택되었다. 이 조약의 부속서 D1에서 대상이 되는 POPs의 스크리닝 기준이 제시되어 있으며, 그 기준은 잔류성, 생물 농축성, 장거리 이동성, 독성의 악영향에 대한 4가지의 기준에 근거

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gonok@pknu.ac.kr

하여 POPs가 스크리닝 되었다.¹⁾

이에 앞서 북동대서양의 해양환경을 보전하기 위한 OSPAR 조약이 1992년에 채택되어 1998년에 발효되어 있으며, 1998년의 OSPAR 각료회의에서 유해물질에 관한 OSPAR 전략(OSPAR Strategy with regard to Hazardous Substances)이 합의되어, 우선 대응 물질 중 다이옥신류는 PBT(Persistent, Bioaccumulative, and Toxic)에 근거하여 최초의 단계에서 스크리닝 된 화학종 중의 하나였다.²⁾

이들 물질의 환경 중으로의 주요 배출원은 폐기물의 소각, 산업 활동의 연소과정을 포함 한 다양한 열적공정에서 비의도적으로 생성 배출되는 부산물로서 취급되고 있다.³⁻⁵⁾ 발생원으로부터 대기 중으로 배출된 다이옥신류는 강수, 습·건식 침적 등의 대기프로세스과정을 통하여 지표면으로 유입됨으로써 최종적으로 식생, 토양, 퇴적물에 축적된다. 특히, 해양퇴적물은 다이옥신류의 저장고로서 역할을 하며, 또한, 해양생물의 체내 흡수과정의 주요한 경로로서 최종적으로는 먹이사슬을 통해 인체에 축적이 지적되고 있다.⁵⁻¹²⁾

최근 들어 연안 및 해양 퇴적물 중 다이옥신류의 농도 분포 특성 및 발생원의 추적 및 확인의 연구에서는 통계적 수법을 활용한 추적 확인의 방법이 많이 채택되고 있다. 특히, 다이옥신류는 각각의 발생원에 따라 환경 매체에서 독특한 이성체와 동족체의 프로파일 패턴을 나타내는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성 때문에 대기를 비롯한 토양, 해양퇴적물 등의 환경 매체의 분석 결과를 이용하여 주변 발생원의 영향을 추적확인 하는 방법으로서 통계학적인 수법 중의 하나인 주성분분석(Principal components analysis: PCA) 등의 통계처리 기법을 사용하여 평가가 이루어지고 있다.^{13-22, 25-27, 29-33)}

Shakurai 등(2002)²²⁾은 일본의 도쿄만의 퇴적물 중의 다이옥신류 오염에 대한 주변 발생원의 영향을 PCA를 통한 도쿄만 주변 발생원에 대한 기여를 추정하였으며, Fiedler 등(1996)²³⁾은 미국의 남부 미시시피에서의 평가를 통하여 발생원 패턴을 분류하여 보고하고 있다.

국내의 경우는 Ok et al.(1999)²⁴⁾와 Moon et al.(2002)^{25,26)}에 의해 전국 연안 표층퇴적물과 연안의 잔류수준 및 다이옥신류의 프로파일 특성을 평가하여 보고하였다. 또한, 대기를 비롯한 환경 중 수용매체에서 다이옥신류 오염의 기원과 특성 평가에서 PCA기법을 활용하였다¹²⁾. 특히, Moon(2003)²⁷⁾은 환경 중 경로를 통하여 한국 연안 환경에서의 다이옥신류 오염에 대하여 PCA 평가기법을 활용하여 다이옥신류의 환경거동

과정으로부터 해양환경 유입의 기원추적의 유용성을 확인하고 있다.

본 연구는 연안 해양 환경관리를 위한 기초자료를 지속적으로 축적하기위한 목적 중의 하나이며, 특히, 남동연안인 울산만, 부산만, 낙동강하구, 진해만(마산만 포함)에 이르는 국내연안저질 퇴적물 중 다이옥신류의 모니터링을 통하여 오염수준을 평가하고, 주성분분석의 통계기법을 활용하여 연안저질 퇴적물 중의 다이옥신류의 농도분포와 특성을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취 지역 및 환경현황

남동임해공업단지에 인접한 연안 해양환경의 울산만, 부산만, 낙동강하구, 진해만 등 4개 연안 해역의 퇴적물을 2002년 3월부터 2003년 7월에 걸쳐 시료의 채취를 실시하였다. 특히, 남동해 연안 중 대형선박의 입출항이 빈번한 지역을 선정하였다. 시료채취의 지리적 현황을 Fig. 1에 나타내었으며, 채취시료의 개요를 Table 1에 나타내었다.

남동해연안의 울산만, 부산만, 낙동강하구, 진해만의 지역별 지리학적 특징은 다음과 같다.

동해에 위치한 울산만은 외해와 연결되는 개방형 소조차 퇴적환경으로 수심이 비교적 깊다. 1960년부터 자동차, 선박 등을 제조하는 기계공업과 화학공업이 복합되어 있는 중화학공업 단지가 위치하고 있으며, 울산만으로 유입되는 태화강의 유량은 하루 200 Kton/day이다.

부산만은 국내에서 가장 큰 항구인 부산만이 위치해 있으며 북항, 남항, 감천항으로 구성되어 있다. 전체면적은 17 km²이고 평균 수심은 10 m이며, 수많은 점오염원이 있으며 해안선을 따라서 조선소 및 철강공장이 산재해 있다. 부산의 서쪽을 남북으로 흐르는 낙동강하구지역은 삼각주가 크게 발달되어 있으며, 수자원공사에서 운영 중인 하구언 댐으로 강에서 해양으로 흘러드는 유량을 인위적으로 조절이 가능한 특색을 나타내고 있다. 주변 공업시설은 무지개공단 등 염색공단과 대형생활폐기물 소각장이 위치해 있으며 대형선박에 의한 활동보다는 양식장 관리에 사용되는 소형선박의 출입이 빈번한 지역이다. 남해안의 리아스식 해안을 이루고 있는 진해만은 전형적인 폐쇄형만으로 해수의 유속이 작아 원양과의 해수교환이 느리게 일어나는 지역이다. 만의 중앙부분의 수심은 20 m이며 내만의 경우는

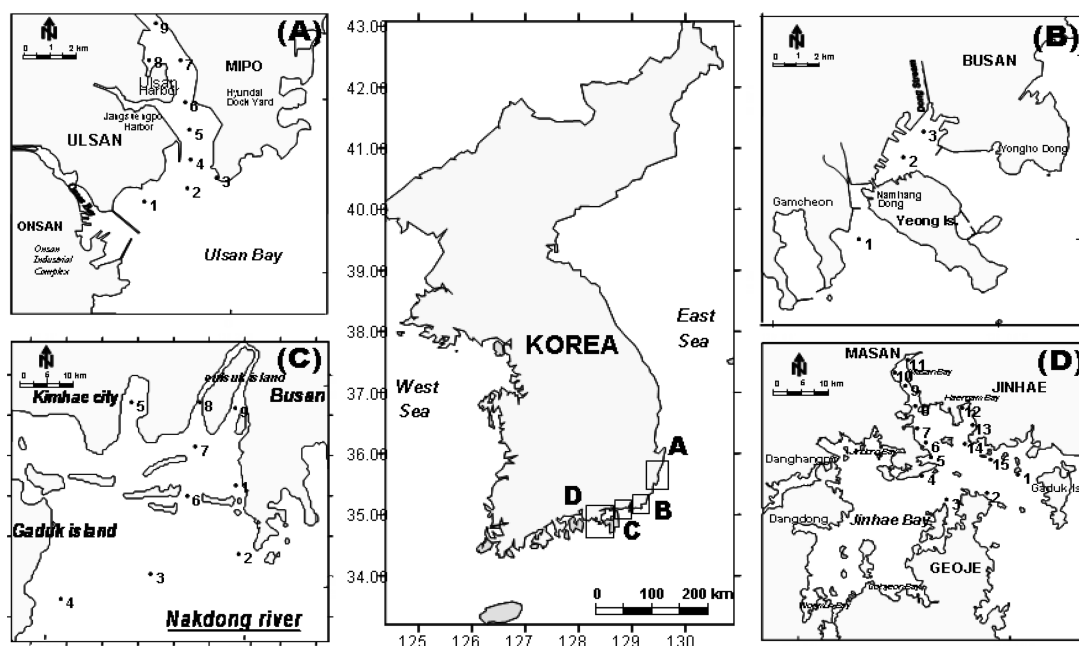


Fig. 1. Map of the studied area showing the sampling sites.

Table 1. Description of coastal sediment samples

Sampling sites	abbreviation	Sample No.	Analysis parameters
Ulsan harbor/estuar(A)	UH	9	PCDD/Fs and dioxin like PCBs
Busan harbor/estuary(B)	BH	3	PCDD/Fs and dioxin like PCBs
Nakdong river estuary(C)	NE	11	PCDD/Fs and dioxin like PCBs
Jinhae estuary(D)	JE	15	PCDD/Fs and dioxin like PCBs

5 m 정도의 수심이다.²⁸⁾

2.2. 시료채취 및 전처리 방법

동남해 연안 해양에서 표층 퇴적물의 채취는 총 38 개 지점에서 2002년 3월부터 2003년 7월에 실시하였다. 연안 해양의 표층 퇴적물 시료는 box-corer sampler를 사용하여 채취하였다. 채취된 시료는 차광을 한 상태로 실험실로 운송한 후 추출 전까지 -20°C에서 동결 보관하였다. 채취 후 냉장 보관 된 시료는 동결 건조하여 2 mm mesh 이하의 입경으로 균질하게 하였으며, 퇴적물 시료 30 g을 내부표준 용액(EPA-1613LCS)을 첨가한 후 톨루엔 300 mL을 사용하여 16시간 속슬렛 추출하였다.

추출용액의 정제를 위해서 multi-layer silica-based absorbents(70-230 mesh, Neutral, Merck)column과 Alumina column을 사용하였다. 정제된 용액은 회전증발 농축기로 1-2 mL까지 농축하고 n-Nonan을 첨가하

여 실온에서 최종 농축액 50 μ L이 되도록 하였다. 기기분석은 고 분해능 기체크로마토그래프/고 분해능 질량분석기(High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometer)로 분석하였다. DLPCBs의 전처리 과정은 시료의 추출 전 내부표준용액(EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada)을 첨가한 후 다층실리카겔 칼럼으로 정제 (n-hexane 120 mL로 용출)를 하였으며, PCDD/Fs와 같은 과정으로 농축과 질소 기류에 의하여 농축하여 최종 농축 용액 량을 50 μ L로 하였다.

PCDD/Fs의 분석을 위해 4염화물-6염화물은 극성 칼럼인 sp-2331 (60 m \times 250 μ m \times 250 μ m)을 사용하였으며, 7염화물-8염화물은 DB-5ms(30 m \times 250 m \times 250 m) 칼럼을 이용하여 HRGC/HRMS로 분석하였다. DLPCBs의 경우는 고온에서 안정성을 보이는 HT-8 colum (50 m \times 250 μ m \times 250 μ m)을 이용하여 분석하였다. PCDD/Fs와 DLPCBs의 정량을 위해 선택이온

추출법(Selected Ion Monitoring mode: SIM mode)으로 정량하였다.^{12,24)}

2.3. 통계기법의 주성분 분석

주성분분석(Principal component analysis: PCA)은 다변량 기법에서 폭넓게 사용되는 기법으로 다변량 자료에서 변동은 변수들의 선형결합들로 이루어진 새로운 변수에 의해서 나타내는 것이다. 즉, 변수들 간의 상관관계를 이용하여 상호간의 상관성을 갖는 여러 변수들의 정보를 큰 손실 없이 서로 독립적인 소수개의 종합 특성치로 요약해 내는 과정이다. 주성분분석을 시행하는 목적은 지점들 간의 상관행렬로부터 공통요인을 이용하여 변수들 간의 상관관계를 설명하고 공통요인들 간의 관계에 있어서 각 변수들의 성질을 간결한 형태로 표현하기 위해 사용하고 있다.

본 연구에서는 새로운 요인들의 수를 결정하기 위해 고유치(Eigen value) 1을 기준으로 하여 분석하였다. 요인의 회전은 변수들이 하나의 요인에 높게 적재되게 하고 나머지 요인들은 낮게 적재 되도록 하여 요인의 구조를 보다 명확하게 하였다. 요인들 사이에 상호독립적인 관계를 유지하면서 요인축이 90도를 이루는 직각 회전 방식 중에서 하나의 요인에 높게 적재되도록 변수의 수를 줄여 요인을 해석할 수 있도록 하는 Varimax 방식을 적용하였다. 또한, PCA분석의 효율을 높이기 위해 고유벡터는 normal-varimax 회전을 이용하였으며, 응용통계프로그램으로는 SPSS(SPSS for window release 11.0) 프로그램을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 해양퇴적물 중 PCDD/Fs 및 DLPCBs의 농도 수준

본 연구에서는 1998년 세계보건기구(World health organize: WHO₉₈)에서 제시한 WHO₉₈-TEF를 사용하여 농도를 산출하였다. WHO₉₈-TEF는 기존에 사용되던 I-TEF계수에서는 적용되지 않았던, DLPCBs 12종이 첨가되었으며, 1,2,3,7,8-PeCDD의 계수도 0.5에서 1로 독성이 상향 조정이 되었다. 반면에 OCDD/DF의 경우는 0.001에서 0.0001로 독성이 하향조정이 되었다. Fig. 2에는 WHO₉₈-TEF계수를 적용하여 연안 퇴적물별에 대한 각 지점별의 농도 수준을 나타내었으며, Table 2에는 각 연안 퇴적물별의 평균 WHO₉₈-TEQ 농도와

평균 동족체농도를 나타내었다.

울산만내의 해양퇴적물의 PCDD/Fs의 범위는 199-446 pg/g d.w.의 농도범위를 나타내었으며, 평균농도는 355 pg/g d.w.으로 조사되었다. 이 중 2,3,7,8-치환이성체의 경우 2.23 pg-TEQ/g d.w.으로 나타났으며, DLPCBs의 경우는 0.22 pg-TEQ/g d.w.으로 조사되었다. 울산만내의 전 지점에 대한 농도차이는 크게 나타나지 않았으며, 전체 농도에 대한 표준 편차는 0.54로 확인되었다.

부산만내의 해양퇴적물의 PCDD/Fs의 수준은 254-1,257 pg/gd.w.의 농도범위를 나타내었으며, 평균농도는 628 pg/g d.w.으로 조사되었다. 이 중 2,3,7,8-치환이성체의 경우 5.45 pg-TEQ/g d.w.으로 나타났으며, DLPCBs의 경우는 0.08 pg-TEQ/g d.w.으로 조사되었다. 부산만내의 조사지점에 농도차이는 지점에 따라 크게 나타났다. 부산만 중 내만의 선착장 부분에서 가장 높은 농도가 검출되었으며 외만으로 갈수록 농도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 내만의 퇴적물보다 외만의 퇴적물 입자에 부착된 유기탄소 함량의 차이에 의한 영향으로 나타난 결과로 추정되며, 향후 내만과 외만의 퇴적물 내의 유기탄소를 비롯한 입도의 특성 등과의 상관성을 검토해 볼 필요성이 있는 것으로 사료된다.

낙동강하구에서의 PCDD/Fs의 농도범위는 35-246 pg/g d.w.를 나타내었으며, 평균농도는 115 pg/g d.w.으로 조사되었다. 이 중 2,3,7,8-치환이성체의 경우 2.05 pg-TEQ/g d.w.으로 나타났으며, DLPCBs의 경우는 0.24 pg-TEQ/g d.w.으로 조사되었다.

진해만에서의 PCDD/DFs에 대한 총 농도의 범위는 234-4,610 pg/g d.w.로 조사되었으며, 평균농도는 1,137 pg/g d.w.로 확인되었다. 독성등가 환산농도는 16.8 pg-TEQ/g d.w.으로 나타났으며 가장 높은 농도를 나타낸 지점은 마산만 내부 지역으로 조사되었다.

국내 남동해 연안의 해양퇴적물 중 PCDD/Fs 농도 범위는 Table 3에 나타낸 바와 같이 세계 여러 나라의 연안 해양퇴적물 보다 비교적 낮은 농도로 확인되었다. 본 연구와 유사한 지역으로서 울산지역의 경우는 Moon et al.(2002)²⁵⁾의 연구결과와 비슷한 농도수준으로 확인되었다.

3.2. 지역별 PCDD/Fs 및 DLPCBs 농도기여의 Profile 특성

PCDDs와 PCDFs 및 DLPCBs의 독성등가계수의 적용을 받는 PCDD/Fs 17종과 DLPCBs 12종에 대한

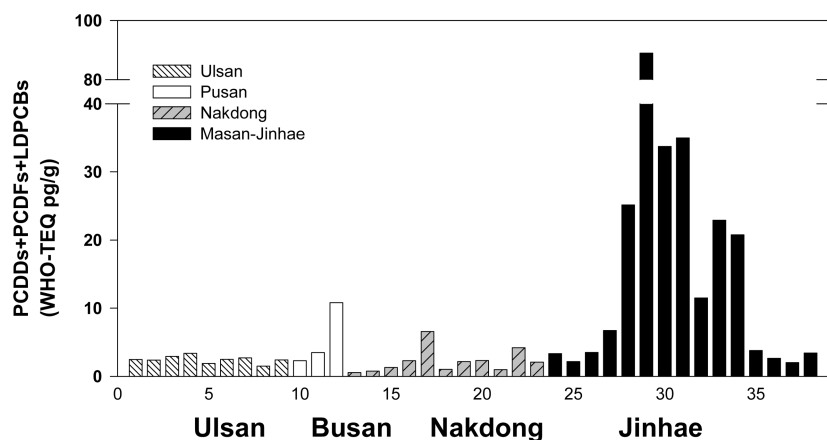


Fig. 2. Concentration levels(WHO₉₈-TEQ pg/g dw) of PCDD/Fs and DLPCBs of surface sediments in each area.

Table 2. Average concentrations of PCDD/DFs and DLPCBs in coastal sediments(pg WHO₉₈-TEQ/g dry sediment and pg/g dry sediment).

Compounds / Area	Ulsan (n=9)	Busan (n=3)	Nakdong (n=11)	Jinhae (n=15)
Chlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins				
PCDDs WHO ₉₈ -TEQ	0.828	1.937	0.595	4.692
Total PCDDs	252	410	72	522
Chlorinated dibenzofurans				
PCDFs WHO ₉₈ -TEQ	1.404	3.512	1.461	12.148
Total PCDFs	102	218	43	615
WHO ₉₈ -TEQ(PCDD/DFs)	2.23	5.45	2.05	16.84
Total PCDD/DFs	355	628	115	1137
Non- <i>ortho</i> -substituted PCBs				
WHO ₉₈ -TEQ	0.221	0.008	0.224	0.723
Mono- <i>ortho</i> -substituted PCBs				
WHO ₉₈ -TEQ	0.004	0.070	0.018	0.140
DLPCBs WHO ₉₈ -TEQ	0.225	0.078	0.242	0.863
PCDD/DFs+DLPCBs WHO ₉₈ -TEQ	2.46	5.53	2.20	17.70

Table 3. Comparison of sediment PCDD/Fs concentration measured in the study with literature values around world.

Locations	Concentration (pg/g dry weight)			Reference
	PCDDs	PCDFs	TEQs	
This study*	22-1,544	35-4,610	0.5-87.1	This study
Korea Coastal Sediments	82-16090	47-56634	1.8-2482	Ok et al, (1999)
Ulsan, Pusan, Kwangyang estuary, The Korea	35-1,012	39.1-1,668	1.3-41.7	Moon et al, (2002)
Western Baltic Sea and Oder River Est. System	9-2,602	2-491	0.1-17.5	Dannenberget al, (1997)
Umsere Estuary, UK	1,915-2,777 _a	738-1,054 _a	14-24	Tyler and Millward, (1996)
Black Rock Harbour, Bridgeport, CT, USA	18,226-19,946 _b	4,367-4,608	223-250 _b	Norwood et al, (1989)
New Bedford Harbour, MA, USA	1707-7564 _b	258-7,543 _b	10-761 _b	Norwood et al, (1989)
Chemieharbour, The Netherlands	2484-5752	39,123-89,395	434-923	Evers et al (1989)
St. Laurens Harbour, The Netherlands	3670-31994	3,065-19,956	352-1,849	Evers et al (1989)
Frierfjorden, Norway	30,550-70,870	274,900-401,200	6,234-19,444	Oehme et al (1989)

_a As sum of all congeners, _b Congeners with non-detected values are not considered

* WHO-TEQ value was calculated using WHO-TEF constant from original data

Total WHO₉₈-TEQ 농도에 대한 지역별 평균 구성비를 %로 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 가장 높은 구성비를 나타내는 화합물은 PCDFs로 전체 구성비 중 57-69%로 차지하는 것으로 확인되었다. 다음이 PCDDs로 27-35%로 나타났으며, 전 지역에 대한 구성비의 차이는 크게 나타나지 않았다.

DLPCBs의 경우 구성비는 1.4-9.2%로 가장 낮게 나타났으며, 특히 지역 간의 비교결과 부산만의 DLPCBs의 구성비가 가장 낮은 것으로 나타났다.

PCDD/Fs의 구성비에서 PCDDs 중 1,2,3,7,8-PeCDD가 가장 높은 구성비로 조사되었으며, PCDFs 중에서는 2,3,4,6,7,8-HxCDD가 가장 높은 이성체로 조사되어 전 지점에서 유사한 패턴을 나타내었다. 또한 DLPCBs의 경우 3,3',4,4',5-PeCBs(PCB 126) 이성체가 가장 높은 구성비를 나타내었지만, 부산만의 경우 3,3',4,4',5-PeCB(PCB 126) 보다는 2',3,4,4',5-PCB(PCB 123), 2,3',4,4',5,5'-HxCB(PCB 167), 3,3',4,4',5,5'-HxCB(PCB 169), 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(PCB 189)의 화합물의 구성비가 높은 것으로 확인되었다.

남동해 연안 울산만, 부산만, 낙동강하구의 해양퇴적물 중의 동족체 농도 profile pattern을 Fig. 4에 나타내었다. 또한, PCDDs와 PCDFs의 농도를 각각 100%로 하여 동족체의 평균 구성비를 Area site로 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 각 Area별 동족체 농도의 profile pattern과 평균 구성비를 보면 알 수 있듯이 모든 지역

에서 OCDD의 농도가 가장 높은 경향을 보이고 있으며, 동족체의 농도 profile pattern도 차이를 나타내고 있다. 이러한 농도 profile pattern의 차이와 구성비율의 차이는 각 지역의 퇴적물에 축적된 다이옥신류의 발생원이 다르다는 것을 나타내며, 각 발생원으로부터 환경 중으로 배출되는 profile 특성이 다르기 때문으로 설명할 수 있다. Fig. 5에서 PCDDs와 PCDFs의 농도를 각각 100%로 하여 동족체 내의 구성비를 지역별로 비교하여 보면, 울산만 > 부산만 > 낙동강하구 > 진해만의 순으로 나타났으며, 또한, 동족체의 총 농도에 대하여 OCDD의 조성 비율이 높은 것을 알 수 있다. 특히 진해만을 제외한 전 지점에서 OCDD의 농도가 전체 농도의 40% 이상을 차지하는 것으로 나타났으며, 진해만 연안의 해양퇴적물 중에서는 OCDD의 농도 점유율은 22%로 나타났다. 하지만, OCDD의 평균 농도수준은 부산만 > 진해만 > 울산만 > 낙동강하구의 순을 나타내었다.

각 Area site별 PCDD/DFs에 대한 동족체 농도의 profile pattern 및 동족체의 총 농도에 대한 구성 비율을 보면, 진해만은 PCDFs가 50% 이상으로 나타났으며, 울산만의 경우는 25%이하를 나타내어 PCDFs의 구성 비율은 진해만 > 낙동강하구 > 부산만 > 울산만의 순으로 나타나고 있다. 하지만, 동족체의 평균 농도 수준은 진해만 > 부산만 > 울산만 > 낙동강하구의 순으로 나타났다. 진해만 연안의 전체 지점에서

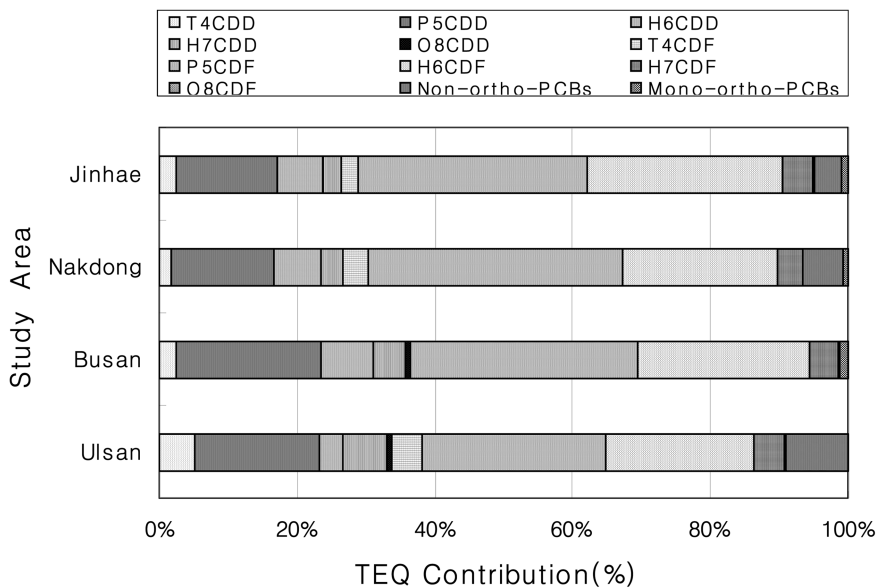


Fig. 3. Contribution(%) of TEQ concentration of surface sediments in each area.

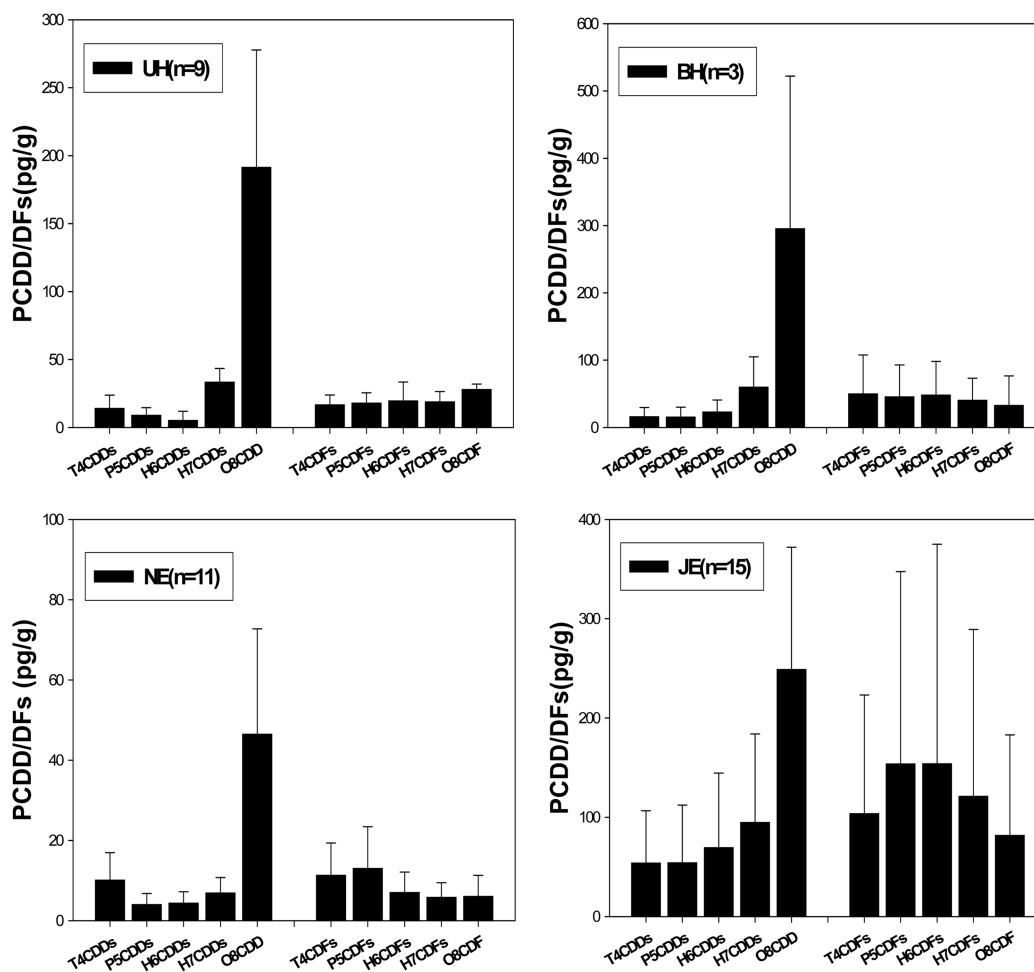


Fig. 4. Patterns of PCDD/Fs homologue of surface sediments in each area.

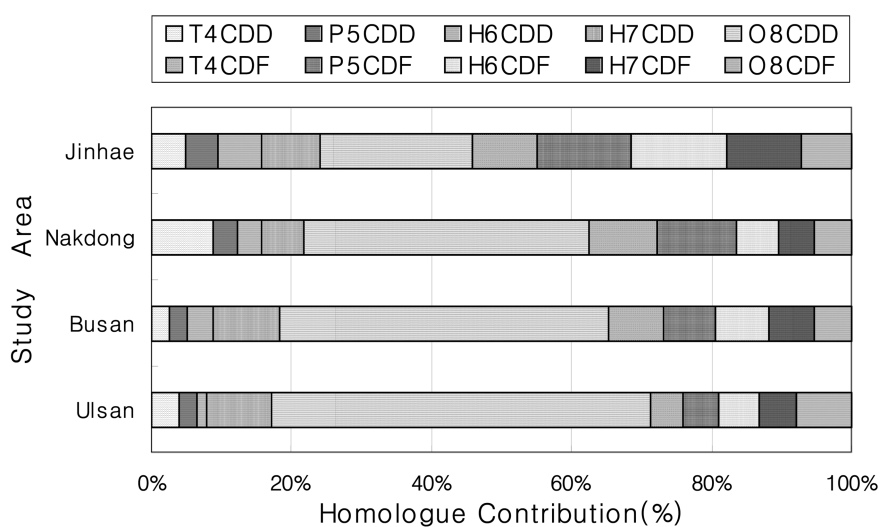


Fig. 5. Homologue contribution(%) of PCDD/DFs of surface sediments in each area.

평균적으로 이와 같이 독특하게 PCDFs가 높은 조성을 나타내는 결과는 특히, 마산만의 내만으로 부터의 기여가 큰 것에 의한 영향으로 확인되었으며, 퇴적물 내의 농축에 대한 주요 발생원을 규명할 필요성이 있을 것으로 판단된다.

3.3. 통계분석

PCA 분석을 위해 WHO₉₈-TEF가 적용되는 PCDD/Fs 및 DLPCBs의 29개 이성체를 사용하였다. PCA분석용 데이터의 선별에 있어 2,3,7,8-TeCDD, 1,2,3,7,8,9-PeCDF, PCB 77, PCB 114, PCB 169 등의 화합물은 전 지점에 있어서 25% 이상을 차지하는 경우에는 그 화합물은 통계분석에서 제외하였다. 요인수의 결정 방식은 고유치를 기준으로 결정하는 방식과 총 분산 중에서 요인이 설명해 주는 정도를 기준으로 하는 방법, 연구자가 사전에 요인의 수를 결정하는 방법이 있다.

본 연구에서는 고유치를 1을 기준으로 하여 새로운 요인의 수를 추출하였다. 38개 해양퇴적물 시료에서 PCDD/Fs와 DLPCBs의 실측치로부터 주성분분석에 의해 산출한 고유치(Eigen value)가 1 이상인 값 중에서 4가지 성분이 추출되었으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Table 4에는 PCA 분석을 통한 주성분의 기여율과 t 상관이 R > 0.7을 가지는 화합물을 나타내었다. 1성분은 42%의 설명력을 가지고 있으며, 2성분은 24%, 3성분은 11% 그리고 4성분은 8%의 설명력이 있는 성분으로 추출되었다. PCA분석으로 전체 지점별 화합물에 대한 설명력은 85%로 확인되었으며, 성분의 설명력을 높이기 위해 요인적재량(Factor loading)을 어느 특정요인에 높이 적재되게 하고 나머지 요인들에는 낮게 적

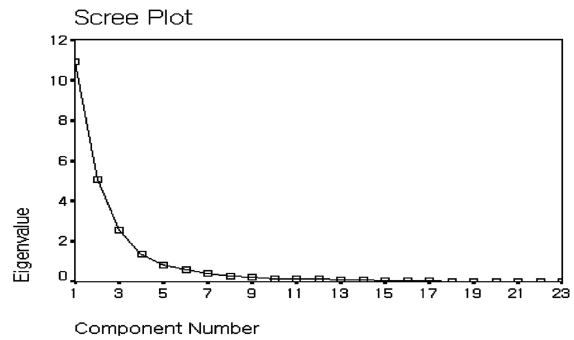


Fig. 6. Plot of Eigen-values for principal components.

재되도록 하여 처음의 행렬을 보다 명확히 할 필요가 있다. 이를 위해 요인회전 중 normal-varimax회전을 수행한 결과 2성분의 설명력이 더욱 높게 추출되는 결과를 얻을 수 있었다. 전체 데이터 설명력은 비슷하지만 2성분, 3성분 그리고 4성분의 설명력이 높아진 결과로 인해 본 연구에서는 varimax 회전을 통해 얻어진 결과를 사용하였다. 주성분분석결과의 채택에 있어 누적기여율이 70-80% 이상과 고유치기 1 이상의 기준이 자주 쓰이고 있으므로 추출된 성분은 기준에 만족한다 할 수 있다.

1성분과 2성분으로 산포도를 작성한 결과 전체 데이터 중 66%의 설명력을 가지는 것으로 나타났다. 1성분은 17종 다이옥신화합물 중 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 2,3,7,8-TeCDE, OCDD와 OCDF를 제외한 이성체들 간의 상관계수가 0.8 이상인 값으로 확인되었으며 2성분은 DLPCBs 화합물간에 0.7 이상의 값을 나타내었다.

이들 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, 가로축은 1성분, 세로축은 2성분으로 되어있으며 성분 분석결과 PCDD/Fs 및 DLPCBs가 1성분과 2성분을 각각 이루고 있는

Table 4. Description of Major Principal Components (PCs)

PC	1 (42%)	2 (24%)	3 ^b (11%)	4 ^b (8%)
Variance accounted for characteristic compounds ^a (r > 0.7)	2,3,4,6,7,8-HxCDF			
	1,2,3,6,7,8-HxCDF			
	1,2,3,4,6,7,8-HxCDF			
	1,2,3,4,7,8-HxCDD		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	
	2,3,4,7,8-PeCDF	PCB 105, PCB 118, PCB 156, PCB 157, PCB 81	2,3,7,8-TeCDF	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF		OCDD	PCB 126, OCDF
	1,2,3,7,8-PeCDF		PCB 167	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		PCB 123	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD		PCB 81	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD			
	1,2,3,7,8-PeCDD			

^a Principal component analysis was conducted using chromatographic peaks as variable, ^b Moderately correlated (r > 0.5) peaks were also included for PC-3 and PC-4

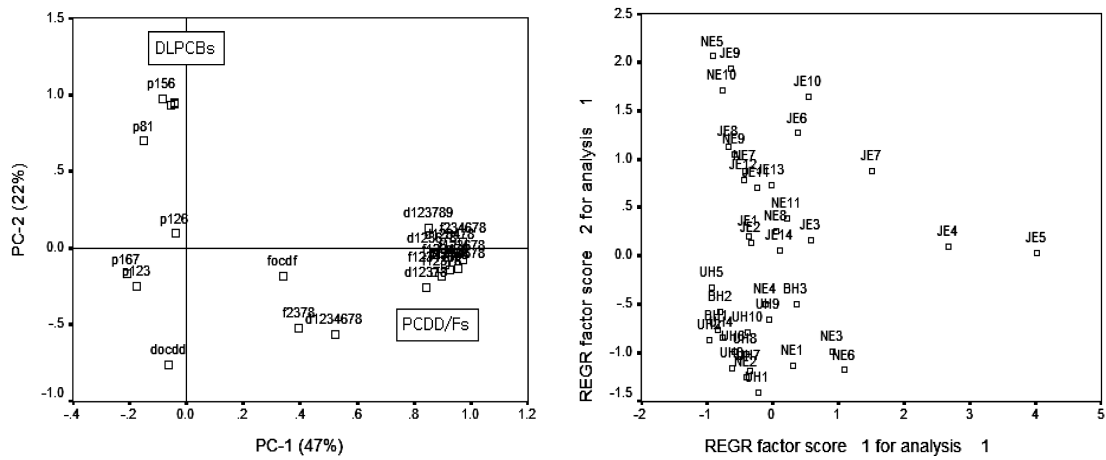


Fig. 7. Factor loading Plot(left) by PCA of normal-varimax rotation.

것으로 판단된다.

본 연구에서 해양퇴적물 중의 PCDD/Fs와 DLPCBs의 농도를 PCA 분석한 결과 남동해 연안, 울산, 부산, 낙동강하구 지점과 일부 마산-진해만의 해양퇴적물 중 PCDD/Fs 및 DLPCBs의 패턴은 거리가 아주 근접한 것으로 나타났다. 하지만, 진해만 지점 5, 6, 8번 지점이 전체 시료채취지역 중에서 마산-진해만의 내만에 속하는 지점으로 통계상으로 거리가 멀게 나타났다. 이러한 결과는 이 지점에서의 제 3성분과 상관성이 높게 나타났으며, 이에 해당하는 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 2,3,7,8-TeCDF, OCDD 화합물이 강한 양의 상관을 가지는 것으로 나타났으며, 마산만 내만의 발생원은 일반적인 동남해 연안의 발생원과는 다른 특성을 가진 것으로 평가된다. 이상의 PCA분석의 결과와 각 이성체의 패턴을 보면, 1성분과 2성분은 연소에 기원의 요인으로 추정되며, 3성분은 산업과 관련한 기원의 요인으로 추정되며, 4성분의 경우는 제조제 등 농약에 의한 영향의 요인으로 추정된다. 향후, 이들 요인의 발생원 추정의 통계적 평가의 확인과 신뢰도의 향상을 위한 각 화합물들의 프로파일 특성자료의 축적이 더욱 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

국내의 남동해연안 중 대표적인 울산만, 부산만, 낙동강하구, 진해만(마산만 포함)의 해양퇴적물 중 PCDD/Fs 및 DLPCBs을 조사한 결과 세계 각국의 해양퇴적물과 비교하여서는 낮은 수준인 것으로 확인되었다.

울산만내의 해양퇴적물의 PCDD/Fs의 범위는 199-446 pg/g의 농도범위를 나타내었으며, 평균농도는 355 pg/g으로 조사되었다. 이 중 2,3,7,8-치환이성체의 경우 2.23 pg-TEQ/g으로 나타났으며, DLPCBs의 경우는 0.22 pg-TEQ/g으로 조사되었다.

부산만의 해양퇴적물의 PCDD/Fs의 범위는 254-1257 pg/g의 농도범위를 나타내었으며, 평균농도는 628 pg/g으로 조사되었다. 이 중 2,3,7,8-치환이성체의 경우 5.45 pg-TEQ/g으로 나타났으며, DLPCBs의 경우는 0.08 pg-TEQ/g으로 조사되었다.

낙동강하구지점에서의 PCDD/Fs의 범위는 35-246 pg/g의 농도범위를 나타내었으며, 평균농도는 115 pg/g으로 조사되었다. 이 중 2,3,7,8-치환이성체의 경우 2.05 pg-TEQ/g으로 나타났으며, DLPCBs의 경우는 0.14 pg-TEQ/g으로 조사되었다.

마산만을 포함 한 진해만의 총 농도범위는 234-4610 pg/g dry weight 로 조사되었으며 평균농도는 1137 pg/g dry weight로 확인되었다. 독성등가 환산농도는 16.8 pg-TEQ/g으로 나타났다.

PCDD/DFs 및 DLPCBs의 total WHO₉₈-TEQ 농도에 대한 남동해 연안의 평균 구성비는 PCDFs가 전체 구성 중 가장 많은 57-69%, PCDDs는 27-35%, DLPCBs의 경우 구성비는 1.4-9.2%로 3가지 항목 중 가장 낮게 나타났으며, 특히 부산만의 DLPCBs의 구성비가 특이하게 낮은 결과를 나타내었다.

남동해 연안 울산만, 부산만, 낙동강하구에서의 해양퇴적물 중의 PCDD/Fs의 동족체 profile과 농도수준은 진해만을 제외한 전 지점에서 유사하게 나타났다. 그 중 특히 OCDD의 농도가 전체 농도의 40%이상을 차

지하는 것으로 나타났다. 하지만 진해만 연안의 해양퇴적물 중에서는 OCDD의 농도 점유율은 22%로 나타났지만, PCDFs의 농도 점유율이 높은 결과를 나타내었다.

주성분분석을 수행한 결과 고유치가 1 이상인 값 중에서 4성분이 추출되었다. 1성분은 42%의 설명력을 가지고 있으며, 2성분은 24%, 3성분은 11% 그리고 4성분은 8%의 설명력이 있는 성분으로 추출되었다.

따라서 전체 PCA분석으로 normal-varimax회전을 수행한 결과 전체 지점별 화합물에 대한 설명력은 85%의 설명력을 가지는 것으로 나타나 아주 효율적인 PCA 분석의 성분추출이 이루어진 결과를 나타내었다. 특히, OCDD/DF를 제외한 전체 PCDD/Fs 동족체 및 이성체들 간의 상관계수가 0.7 이상인 값으로 확인되었으며, 2성분은 DLPCBs 화합물간에 0.6 이상의 값을 나타내었다. PCB 123과 PCB 167은 3성분에 대하여 0.9 이상의 상관계수를 나타내었다.

남동해 연안 해양퇴적물 중 진해만의 해양퇴적물의 동족체 profile과 PCA 분석결과 울산만, 부산만, 낙동강하구와의 차이를 나타내게 하는 화합물은 주로 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 2,3,7,8-TeCDF, OCDD, PCB 167, PCB 123, PCB 81로 확인되었으며, 이는 발생원의 차이에 따른 화합물의 농도분포 특성의 차이로 나타나는 결과로 사료된다.

따라서, 향후 이들 PCDD/DFs 및 DLPCBs의 해양유입 저감 및 해양환경관리를 위해 연안유입에 대한 주변의 주요 발생원 및 pathway에 대한 감시체제 구축을 위하여 유해화학물질 목록화를 추진할 필요가 있으며, 이를 위하여 장기간에 걸친 모니터링을 통한 지속적인 자료의 축적이 우선적으로 검토되어야 할 필요성이 있는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부 수산과학원의 내분비장애물질 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. UNEP. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants(POPs)*, 2001.
2. OSPAR Convention, *Annex 31. 2003 Strategies of the OSPAR Commission for the Protection of the Marine*

- Environment of the North-East Atlantic*, 1992.
3. H. Fiedler, *Chemosphere*, 1996, 32, 55.64.
4. H. Fiedler, C.W. Timms, and O. Hutzinger., *Toxicol. Environ. Chem*, 1990, 29, 157-234
5. US-EPA, *Locating and estimating air emissions from sources of Dioxins and Furans*. 1997, EPA-454/R-97-003.
6. R.F. Pearson, K.C. Hornbuckle, S.J. Eisenreich and D.L. Swackhamer, *Environ. Sci. Technol*, 1996. 30, 1429-1436.
7. O. Papke, *Environ. Health. Perspect*, 1998, 106, 723-731.
8. O. Papke, *Organohalogen Compound*, 1999. 44, 5-8.
9. H. Fiedler, O. Hutzinger., W. P. Kerstin and A. Schmiedinger., *D G Environment Final Report*, 2000.
10. Y. Nakamura, N. Matsuura, N. Kondo, and Y. Tada, *Organohalogen Compound*, 2000. 48, 1-4.
11. J. V. Ryan and B.K. Gullett, *Environ. Sci. Technol*. 2000, 34, 4483-4489.
12. G. Ok, S.H. Ji, S.J. Kim, Y.K. Kim, J.H. Park, Y.S. Kim and Y.H. Han, *Chemosphere*, 2002. 46, 1351-1357.
13. F. Brakstad, *Chemosphere*, 1991. 25, 1611.1629.
14. M. Tysklind, K. ell Lundgren., C. Rappe., L. Erlksson., J. Jonsson., M. S. Jostrom., *Environ. Sci. Technol*, 1992, 26, 1023-1030.
15. E.H.G. Evers, H.J.C. Klammer., R.W.P.M. Laane., and H.A.J. Govers., *Environ. Toxicol. Chem.*, 1993. 12, 1583.1598.
16. E. Fattore, E. Benfenat., G. Mariani., R. Fanelli and E.H.G. Evers., *Environ. Sci. Technol.*, 1997. 31, 1777. 1784.
17. S.L. Grundy, D.A. Bright., W.T. Dushenko., M. Dodd., S. Englander., K. Johnston., D. Pier and K.J. Reimer., *Chemosphere*, 1997. 34, 1203.1219.
18. R.W. MacDonald, M.G. Ikonomou and D.W. Paton., *Environ. Sci. Technol*. 1998. 32, 331.337.
19. S. Masunaga, Y. Yao., I. Ogura., T. Sakurai and J. Nakanishi., *Chemosphere*, 2003, 53, 315-324.
20. X. Zhao, X. M. Zheng, L. Liang, Q. Zhang, Y. Wang, G. Jiang, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2005, 49, 178.185.
21. D. P. Jones, J. L. Newste, G. Henningsen, J. Slocomb and J. P. Giesy, *Environ Sci & Pollut Res.*, 2005, 12, 4, 189-198.
22. T. Sakurai, N. Suzuki, M. Morita, *Chemosphere*, 2002, 46, 1359-1365.
23. H. Fiedler, C. Lau, L. O. Kjeller, and C. Rappe, *Chemosphere*, 1996, 32, 3, 421-432.
24. G. Ok., S. H. Ji., H. B. Moon., Y. S. Kim and H. S. Yang., *Organohalogen Compounds*, 1999, 43, 393-396.

25. H. B. Moon, H. G. Choi., S. S. Kim., S. R. Jeong., P. Y. Lee and G. Ok. *J. of the Korea Society for Environmental Analysis*, **2002**, 5, 4, 225-235.
26. H. B. Moon, H. G. Choi and G. Ok, *J. of the Korea Society for Environmental Analysis*, **2004**, 7, 3, 125-134.
27. H. B. Moon, Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Pukyong National University, **2003**.
28. 해양수산부, 내분비장애물질의 해양 내 유입경로 특성 연구, **2002**.
29. C. J. Koester and R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, 1375-1382.
30. T. Sakurai, J.G. Kim, N. Suzuki and J. Nakanishi, *Chemosphere*, **1996**, 33, 2007-2020.
31. S. J. Kim, Y. H. Chung and G. Ok, *J. of the Korea Society for Environmental Analysis*, **2000**, 3, 3, 171-175.
32. T. Sakurai, J.G. Kim, N. Suzuki, T. Matsuo, D. Q. Li, Y. Yao, S. Masunaga and J. Nakanishi, *Chemosphere*, **2000**, 40, 627-640.
33. X. Zhao, M. Zheng., B. Zhang., Q. Zhang and W. Liu, *Chemosphere*, **2006**, 368, 744-752.
34. D. Dannenberg, R. Andersson and C. Rappe, *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34, 1016-1024.
35. A. O. Tyler and G. E. Millward, *Marine Pollution Bulletin*, 1996, UK., 32, 397-403.
36. C. B. Norwood, M. Hackett, R. Pruell, B.C. Butterworth, K.J. Williamson and S.M. Naumann, *Chemosphere*, 1989, 18, 553-560.
37. E. G. H. Evers, J. W. van Berghem and K. Olie, *Chemosphere*, 1989, 19, 459-466.
38. M. Oheme, S. Mano, E. M. Brevik and J. Knutzen, *Journal of Analytical Chemistry*, 1989, 335, 987-997.