

진해만 하천에서 다환방향족탄화수소 유입부하량과 오염특성

유영석* · 김좌관** · 조현서***

*, *** 전남대학교 수산해양대학 해양기술학부, ** 부산가톨릭대학교 환경공학과

Pollution Characteristics and Loading Flux of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Riverine Waters of Jinhae Bay, Korea

Young-Seok You* · Jwa-Kwan Kim** · Hyeon-Seo Cho***

*, *** Faculty of Marine Technology, Chonnam National University, Yeosu, 550-749, Korea

** Dept. of Environmental Engineering, Catholic University of Busan, Busan, 609-757, Korea

요 약 : PAHs(다환방향족탄화수소) 화합물은 해양환경으로 다양한 경로를 통해 유입되며, 연안역과 하구역에 있어서는 도시화와 산업활동 중 연소에 의하여 발생되어 주로 대기과 하천을 통하여 유입된다. 유입된 PAHs 화합물은 잠재적으로 해양 수서환경 생물에 대해서 발암 및 돌연변이를 일으키고 있다. 따라서 PAHs 화합물의 오염이 예상되는 진해만에 유입되는 주요하천에서 PAHs 화합물의 분포특성과 유입부하량을 조사하여 PAHs 화합물의 오염특성을 파악하였다. 진해만으로 유입되는 주요 하천수 및 하수처리수에서 용존 Total PAHs 화합물의 농도범위와 평균값은 9.79~128.25 (평균 36.94)ng/L를 나타내었으며, 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 농도범위와 평균값은 1,814.34~8,893.37(평균 4,657.73) $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry wt.로 나타났다. 용존 PAHs 화합물과 부유입자물질 중 PAHs 화합물 모두 유사하게 도시화와 산업화가 이루어진 마산시로부터 유입되는 삼호천에서 가장 높은 값을 나타내었다. 하천수 및 하수처리수에서 PAHs 화합물의 조성 형태는 용존 PAHs 화합물은 저분자량 PAHs 화합물이 대부분을 차지하고 있어 PAHs 화합물의 물리·화학적 성질에 의한 것으로 판단된다. 조사된 하천을 통해 진해만으로 유입되는 용존 Total PAHs 화합물의 유입부하량 범위는 0.06~12.05g/day, 평균 유입부하량은 1.86g/day 그리고 총 유입부하량은 14.85g/day로 산정되었다. 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 유입부하량 범위는 0.12~16.00g/day, 평균 유입부하량은 평균 2.41g/day 그리고 총 유입부하량은 19.27 g/day로 산정되었다. 용존 PAHs 화합물과 부유입자물질 중 PAHs 화합물 모두 진해만으로 유입되는 유입부하량은 덕동하수처리장이 약 80% 이상으로 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 그리고 타 연구들과 비교에서 진해만 주요 하천수와 하수처리수는 아직까지 낮은 농도를 나타내지만 진해만 연안에 PAHs 화합물의 오염발생원이 주변에 산재하고 있어 PAHs 화합물의 오염정도가 심화될 수도 있다.

핵심어 : 다환방향족탄화수소, 유입부하량, 용존 PAHs 화합물, 부유입자물질 중 PAHs 화합물, 진해만

Abstract : PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) compounds may enter into the marine environment in a number of ways, and PAHs in coastal area and estuary adjacent to urban area and industrial activities region are mainly introduced into marine environment via atmosphere or river. The field surveys to evaluate the pollution of PAHs in rivers of Jinhae bay were carried out in August, 2008. The water samples collected from seven main rivers and Deokdong WWTP(Wastewater Treatment Plant) which lead to Jinhae bay. 16 PAHs which had been selected as priority pollutants by EPA were analyzed. The range and mean of dissolved Total PAHs concentrations in the rivers and Duckdong WWTP that lead to Jinhae bay were shown to be 9.79~128.25(mean 36.94)ng/L, while the range and mean of Total PAHs concentrations in SPM(Suspended Particulate Matter) were shown to be 1,814.34~8,893.37(mean 4,657.73) $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry wt.. The dissolved Total PAHs and Total PAHs in SPM were shown to be high concentrations in the Samhocheon which leads to Masan bay that is the most polluted area of Jinhae bay, while those were shown to be low concentrations at rivers which lead to the west area of the bay. The ranges and means of the loading fluxes from rivers and Duckdong WWTP were calculated at 0.06~12.05(mean 1.86)g/day for dissolved Total PAHs and at 0.12~16.00(mean 2.41)g/day for Total PAH in SPM. The loading flux of Total PAHs from Duckdong WWTP was shown to be the greatest, occupying more than 80% of Total loading flux from all rivers and WWTP to Jinhae bay. The composition patterns of PAHs compound by the number of benzene ring between dissolved PAHs and PAHs of SPM were different each other. Low molecular weight PAHs of dissolved compounds were in high concentration, while high molecular weight PAHs of SPM were in high concentration. These results were due to physical and chemical characteristics of PAHs and were similar to those of other studies. The total PAHs concentrations of dissolved and SPM in this study are lower than those of other studies. The extent of PAHs pollution appeared to be not serious in riverine waters of Jinhae bay.

Key Words : PAHs, Loading fluxes, Dissolved PAHs, PAHs in SPM(Suspended Particulate Matter), Jinhae bay

* 대표저자 : 정희원, youys88@chonnam.ac.kr, 061-659-3146

*** 교신저자 : 종신회원, hscho@chonnam.ac.kr, 061-659-3146

1. 서론

진해만은 남해안 동쪽에 위치하고 있으며 내부해역에는 마산만, 행암만, 당동만, 원문만 등의 소규모만으로 이루어져 있는 폐쇄성이 강한 내만이다. 연안에는 진해시, 창원시, 마산시, 고성군, 통영시 거제시 등의 도시화가 이루어져 있으며 마산 수출자유지역과 창원기계공업단지 등과 같은 공업단지가 조성되어 있는 실정이다. 이로써 진해만은 산업단지와 도시지역에서 배출되는 다량의 산업폐수와 생활하수 유입량의 증가로 수질이 악화되어 저층의 빈산소화와 적조가 발생하고 있는 해역이다.(해양수산부, 2005). 또한 산업화로 인해 선박 입출이 빈번하고, 수산양식업이 발달되어 다양한 유해화학물질의 발생원이 형성되어 있어 환경문제가 일어나는 오염지역으로 인식되고 해양생태계에 영향이 있을 것으로 예상되는 해역이다.

PAHs(다환방향족탄화수소) 화합물에 의한 오염은 인간 활동에 의한 화석연료 이용으로 해양에서 광범위하게 일어나고 있으며, 해양으로의 유입은 유류오염사고와 대기로부터의 유입이 큰 부분을 차지하지만 연안해역의 경우는 하천이 중요한 유입경로 중의 하나이며(Tolosa et al., 1996; Lippiatou et al., 1997), 유기오염물질의 주요 오염원으로 인식되어 왔다(Hoffman, 1981; Lee et al., 2005). 도시화와 산업화가 이루어진 연안해역에서는 PAHs 화합물이 도시 배출수와 산업폐수에 존재하여 해양으로 유입되어 퇴적되는 양이 많다고 추정되고 있다(Daskalakis and O'Connor, 1995). 이러한 경로로 유입된 PAHs 화합물은 부유입자물질에 흡착하여 퇴적물에 침전되어 존재하게 되고 장기간 지속되며(Guzzella and Depaolis, 1994), 해양퇴적물에 축적되어 해양생물에 독성, 발암성 및 돌연변이성 등의 영향을 일으킬 수 있다(Donald et al., 1987).

이러한 이유들로 여러 국가들에서 도시화와 산업화로 인한 PAHs 화합물 오염이 예상되는 연안의 하천, 하구역을 중심으로 많은 연구들이 행하여져 왔다. 미국의 Mississippi강(Mitra and Bianchi, 2003), 독일의 Elbe강(Götz et al., 1998), 프랑스의 Seine강(Fernandes et al., 1997) 그리고 최근 산업발달과 인구집중으로 인한 도시화가 집중되고 석유화학공단이 성행하고 있는 중국의 Jiulong강(Maskaoui et al., 2002)과 Daliao강 유역(Guo et al., 2007), 중국에서 두 번째로 가장 긴 강이며 경제적으로 중국에서 중요성을 띄는 Yellow강(Li et al., 2006)과 Tonghui 강(Zhang et al., 2004), GaoPing강(Doong and Lin, 2004) 등에서 연구가 이루어졌다. 그리고 국내에서도 Lee et al.(2005)에 의해 마산만에 있어서 대기침적과 하천을 경유한 PAHs 화합물의 유입에 관한 연구 등이 행하여졌다. 그러나 아직까지 마산만, 행암만, 당동만, 원문만 등 내부해역 전체를 포함한 진해만 주요 유입하천수를 대상으로 한 연구와 특히 유입하천수 내 용존상과 부유입자물

질상 서로 다른 매질에서 PAHs 화합물의 유입부하량과 PAHs 화합물 오염특성에 관한 연구가 수행된 적이 없다.

따라서 PAHs 화합물 오염이 예상되는 진해만으로 유입되는 주요하천에서 PAHs 화합물의 분포특성과 유입부하량을 조사하여 PAHs 화합물의 오염특성을 파악하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취 및 보관

조사방법은 진해만으로 유입되는 주요 하천 7개 정점(JW 1~JW 7)과 덕동하수처리장(Duckdong WWTP)에서 수시료를 2008년 8월에 채취하였으며 이와 동시에 PAHs 화합물의 유입부하량을 산정하기 위해서 유량을 측정하였다(Fig. 1).

시료를 담기 위한 용기는 경질유리병으로 채취 전 실험실에서 증류수와 순수이온수로 세척한 후, 잠재적 오염을 막기 위해 잔류농약분석용 등급(Pesticide grade)의 유기용매를 이용하여 세척하여 준비하였다.

채취한 수시료는 가능한 빨리 실험실로 운반하여 용존(Dissolved) PAHs 화합물과 부유입자물질(SPM; Suspend ed Particulate Matter) 중 PAHs 화합물을 분석하기 위해 유리섬유 여과지(GFFs 47mm, 0.7 μ m, Whatman, England)를 이용하여 여과하였다. 시료 보관은 용존 PAHs 화합물을 분석하기 위한 유리섬유 여과지를 통수시킨 수시료는 분석 전까지 4 $^{\circ}$ C 이하에서 냉장 보관하였으며, 부유입자물질 중 PAHs 화합물을 분석하기 위해 통수시키고 남은 유리섬유 여과지는 자연 건조시켜 분석 전까지 알루미늄 호일에 싸서 -20 $^{\circ}$ C 이하에서 냉동 보관하였다.

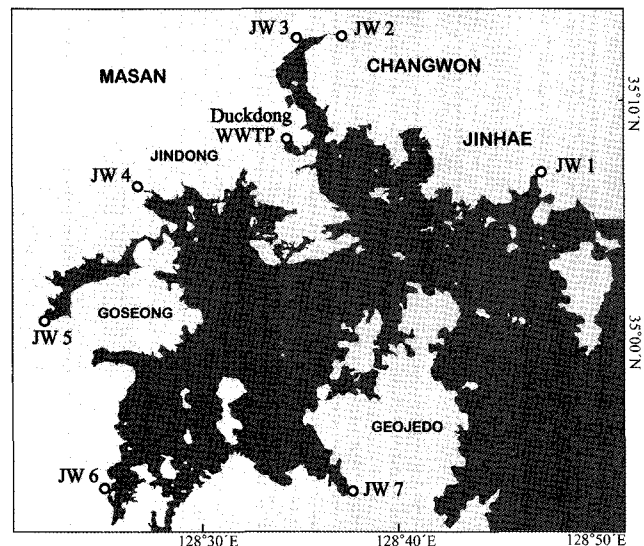


Fig. 1. Map showing the sampling stations.

2.2 분석항목

진해만 유입 하천수와 하수처리수에서 분석된 PAHs 화합물은 미국 환경보호국(EPA ; Environmental Protection Agency)에서 우선적 오염물질로 선정한 16개 PAHs 화합물로서 분자량이 128인 저분자량 PAHs 화합물인 Naphthalene부터 분자량이 276인 고분자량 PAHs 화합물인 Benzo[ghi]perylene을 대상으로 하였다.

일반적으로 PAHs 화합물의 벤젠고리(ring) 형태에 따른 구분은 벤젠고리가 2개 화합물로는 Naphthalene, 3개인 화합물은 Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene으로 이들을 저분자량 PAHs 화합물(LMW PAHs ; Low Molecular Weight PAHs)로 명하고, 그리고 벤젠고리가 4~6개인 PAHs 화합물을 고분자량 PAHs 화합물(HMW PAHs ; High Molecular Weight PAHs)로 명하는데, 벤젠고리가 4개인 화합물은 Fluoranthene, Pyrene, Benzo[a]anthracene, Chrysene이 이에 속하고 5개인 화합물은 Benzo[a]pyrene, Benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene이며, 6개인 화합물은 Dibenzo[a,h]anthracene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Benzo[g,h,i]perylene을 말한다.

2.3 PAHs 전처리방법

추출에 이용된 유기용매는 잔류농약분석용등급을 사용하였고, 추출하기 전에 모든 초자기구는 증류수와 순수이온수로 세척한 후 400℃ 이상의 강열에서 잠재적 오염이 될 만한 것들을 제거하기 위해서 3시간 이상을 가열하였다.

2.3.1 용존 PAHs

하천수 및 하수처리수 시료에서 용존 PAHs 화합물을 분석하기 위해 여과지를 통수시킨 수시료를 분액여두에 담아 액-액 추출법(Liquid-Liquid extraction method)을 이용하여 추출하였다.

추출방법은 수시료 1L를 분액여두에 넣고 추출 유기용매인 Dichloromethane과 Hexane을 9:1 비율의 용액 100mL를 첨가하고 내부 표준물질 Naphthalene-d8, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, perylene-d12 를 첨가한 후 강렬하게 약 10분정도 진탕하였다. 진탕한 추출용매를 무수황산나트륨(Anhydrous sodium sulfate)을 이용하여 수분 제거한 후 회전식 증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 1~2mL가 될 때까지 Hexane을 이용하여 대체하여 농축하고 이후 농축된 용매를 실리카겔 칼럼(Silicagel column)을 이용하여 정제(Clean-up)를 실시하였다. 정제는 충전한 칼럼에 회전식 증발농축기로 농축한 1~2mL의 용액을 칼럼에 흘려보내고 Dichloromethane: Hexane(2:3v/v) 혼합 유기용매 25mL를 이용하여 용리시킨다. 용리시켜 나온 용액을 회전식 증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 1mL가 될

때까지 농축한다. 최종 농축은 100μL가 되도록 질소가스(N₂) 아래에서 농축시켜 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)를 이용하여 검출하였다.

2.3.2 부유입자물질 중 PAHs

하천수 및 하수처리수에서의 부유입자물질(SPM; Suspended Particulate Matter) 중 PAHs 화합물을 분석하기 위한 전처리방법은 수시료를 통수시키고 유리섬유 여과지(GFFs 47 mm, 0.7μm, Whatman, England)에 남은 부유입자물질을 이용하여 분석하였다. 부유입자물질 중 PAHs 화합물의 추출방법은 해양퇴적물에서의 PAHs 화합물을 분석하기 위한 동일한 방법인 속슬렛 추출방법(Soxhlet extraction method)을 이용하여 추출하였다.

수시료를 통수시키고 남은 유리섬유 여과지를 셀룰로스(Cellulose)재질인 원통형 여과지(Timble)에 담고, 용존 PAHs 화합물의 전처리방법에서 사용된 내부 표준물질을 동일한 방법으로 첨가한다. 이후 유리섬유 여과지와 내부표준물질이 담겨진 원통형 여과지를 속슬렛 추출장치에 담아 Acetone : Hexane (1:1v/v) 혼합 유기용매 150mL를 이용하여 1회 용매 순환속도가 4~6분이 되도록 속슬렛 추출장치 온도를 맞추고 4시간 이상 추출한다. 추출된 혼합 유기용매 전량을 200mL 라운드 플라스크(Round flask)에 옮겨 용존 PAHs 화합물 전처리방법과 동일하게 농축하고 Clean-up하여 최종 농축 단계에 이르는 방법을 행하였다. 이후 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)를 이용하여 검출하였다.

2.4 검출방법 및 회수율

2.4.1 검출방법

진해만으로 유입되는 하천수 및 하수처리수에서 용존 PAHs 화합물과 부유입자물질 중 PAHs 화합물을 검출기 위한 기기는 GC-MS(Shimadzu, Model GCMS QP-2010)를 이용하였다. 칼럼(Column)은 모세관 칼럼(Capillary column) DB-5(J & W)를 사용하였으며, 칼럼(내경 0.25mm, 필름두께 0.25μm, 길이 30m)은 5% phenyl, 95% methyl polysiloxane으로 충전되어 있는 것을 사용하였다.

칼럼 승온조건은 처음 80℃에서 1분 동안 머무르게 하였고, 이후 1분당 10℃씩 올려 275℃까지 올린 후 25분간 머무르게 하였다. 시료 주입방법은 Splitless Mode(비분할 주입법)로 하였고, 운반기체는 헬륨(He: 99.999%)을 이용하여, 분당 1.3mL로 흘려주었다(Table 1).

검출하는 방법은 특정 질량을 가지는 이온만을 선택하여 검출하는 방법인 SIM(Selected Ion Monitoring) Mode을 사용하였다. 시료의 각 성분의 머무름시간과 피크의 면적을 내부표준물질(Naphthalene-d8, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, perylene-d12)의 면적과 비교하여 정성분석 및 정량분석을 행하였다.

Table 1. Analytical conditions of GC-MS for PAHs

| Item | Condition |
|-----------------------|---|
| Detector | Shimadzu GC-MS (Model GC-MS QP-2010) |
| Column | Capillary column DB-5 (J&W Scientific Inc.) 30m×0.25mm I.D. 0.25µm film thickness (5% phenyl, 95% methyl polysiloxane) |
| Injector type | Splitless |
| Carrier gas | He 99.999% |
| Carrier gas pressure | 19.5 kPa |
| Injector temperature | 250°C |
| Interface temperature | 280°C |
| Initial temperature | 80°C(1min) |
| Temperature rate | 10°C/min |
| Final Temperature | 275°C(25min) |

2.4.2 회수율

회수율은 환경 중에 널리 퍼져있는 오염물에 대해 일관된 평가와 신뢰할만한 분석적 절차를 인증 받기 위한 방법이다.

용존 PAHs 화합물의 값들을 검증하기 위해서 Supelco사에서 구입한 표준물질을 순수이온수에 주입하여 수시료 추출방법과 동일한 방법으로 분석·검출하여 회수율을 검토하였다. 분석에 따른 16개 PAHs 화합물의 회수율 범위는 76.33~125.97%로 나타났으며, Benzo[k]fluoranthene이 가장 낮은 회수율을 나타냈으며, Indeno(1,2,3-CD)pyrene이 가장 높은 회수율을 나타내었다.

부유입자물질 중 PAHs 화합물의 값들을 검증하기 위해서 동일한 분석방법을 이용한 해양퇴적물 시료에서 PAHs 화합물의 재현성과 데이터 검증을 위한 SRM 1941b를 이용하여 평가하였다. SRM 1941b는 Chesapeake 만에서 채취한 해양퇴적물로서 2.4%의 수분이 함유되어 있고, 인증된 24개의 PAHs 화합물이 들어 있다(NIST, 2004). SRM 1941b를 이용하여 시료 추출방법과 동일한 방법으로 분석·검출하여 회수율을 검토하였다. 회수율의 범위는 77.63~142.58%로 나타났다. 검토된 회수율 중 Benzo(a)pyrene이 가장 낮은 회수율을 나타냈으며, Benzo[k]fluoranthene이 가장 높은 회수율을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PAHs 화합물의 분포 특성

진해만으로 유입되는 주요 하천수 및 하수처리수에서 용존 Total PAHs 화합물의 농도범위와 평균값은 9.79~128.25(평균 36.94)ng/L를 나타내었고, 부유입자물질 중 Total PA

Hs 화합물의 농도범위와 평균값은 1,814.34~8,893.37(평균 4,657.73)µg/kg dry wt.로 나타났다.

조사정점별 용존 PAHs 화합물의 벤젠고리(ring) 형태에 따른 분포는 주로 저분자량 PAHs 화합물(2ring-3ring)에서 높은 농도분포를 나타내고 있으며 이와 같은 분포형태는 대부분 정점들에서 나타나고 있다(Fig. 2). 조사정점들 중 정점 JW 3에서 저분자량 PAHs 화합물인 2ring과 3ring PAHs 화합물이 각각 54.74 ng/L, 66.50ng/L로 정점들 중에서 가장 높은 농도를 나타내었으며, 또한 5ring PAHs 화합물이 0.99ng/L로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그 다음으로 덕동 하수처리장의 처리수에서 3ring과 4ring PAHs 화합물에서 각각 19.35ng/L와 6.24ng/L로 다른 정점에 비해 높게 나타났다.

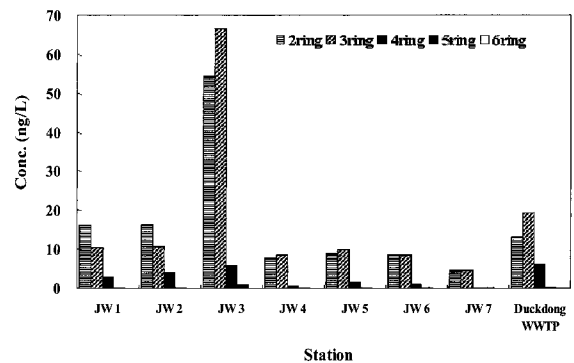


Fig. 2. Concentrations(ng/L) of each ring of dissolved PAHs compounds in waters discharged from rivers and WWTP into Jinhae bay.

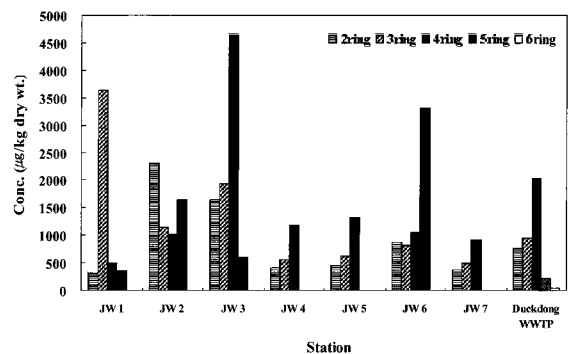


Fig. 3. Concentrations(µg/kg dry wt.) of each ring of PAHs compounds in SPM in waters discharged from rivers and WWTP into Jinhae bay.

부유입자물질 중 PAHs 화합물의 벤젠고리 형태에 따른 분포를 보면, 고분자량 PAHs 화합물인 4ring PAHs 화합물이 정점 JW 3에서 4,667.32µg/kg dry wt.로 가장 높은 농도를, 다음으로는 덕동하수처리장 처리수에서 1,062.80µg/kg dry wt.로 높은 농도를 나타내었다. 5ring PAHs 화합물은 정점 JW 6에서 3,321.14µg/kg dry wt.로 가장 높은 농도를 그리고 JW 2에서 1,673.24µg/kg dry wt.로 다소 높은 농도를 나타내었다(Fig. 3). 부유입자물질 중 PAHs 화합물은 저분

자량 PAHs 화합물 보다는 고분자량 PAHs 화합물에 속하는 4ring과 5ring PAHs 화합물이 51.1%로 다소 높은 부분을 차지하는 것으로 나타났다. 이와 같이 조사정점별 벤젠고리 형태에 따른 PAHs 화합물의 분포형태는 주로 도심지역을 경유해서 유입되는 도시하천과 하수처리장의 처리수로써 PAHs 화합물의 서로 다른 발생원과 유입원에 따른 것으로 판단된다.

용존 PAHs 화합물과 부유입자물질 중 PAHs 화합물의 분자량에 따른 조성비가 용존 PAHs 화합물에서 저분자량 PAHs 화합물이 대부분을 차지하고 하천수의 부유입자물질 중 PAHs 화합물은 고분자량 PAHs 화합물이 대부분을 차지하였다. PAHs 화합물이 존재하는 형태에 따라 다른 조성비의 형태를 보이는 이유는 PAHs 화합물 분자량이 증가함에 따라 수용해도가 낮아지고 입자물질에 대한 흡착성이 커지는 (Karcher, 1988; karickoff et al., 1979; Law and Biscaya, 1994) PAHs 화합물의 물리·화학적 성질 때문으로 판단된다. 이러한 PAHs 화합물의 조성형태는 다른 연구들의 결과와 유사하였다.

부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 농도분포를 보면, 용존 Total PAHs 화합물과 유사하게 도시화와 산업화가 이루어진 마산시로부터 유입되는 삼호천인 정점 JW 3에서 8,893.37 μ g/kg dry wt.로 가장 높은 값을 나타내었고 그 다음이 장원시를 경유하는 정점 JW 2에서 6,191.94 μ g/kg dry wt.로 높게 나타났다. 이외의 정점 JW 6에서 6,117.37 μ g/kg dry wt.로 나타났으며 나머지 정점들에서 3,000 μ g/kg dry wt. 이하의 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 이와 같이 도심지역과 산업지역을 경유한 하천에서 농도가 높게 분포하는 경향은 PAHs 화합물의 주요 기원인 화석연료를 이용한 연소과정과 관계가 깊으며 도심지역의 많은 자동차 운행과 공업단지의 산업활동 결과로 판단된다.

3.2 진해만으로 유입되는 PAHs 화합물의 유입부하량

주요 하천 및 하수처리장을 통해 진해만으로 유입되는 용존 Total PAHs 화합물의 유입부하량 범위는 0.06~12.05g/day로 산정되었으며 평균 유입부하량은 1.86g/day로 산정되었다.

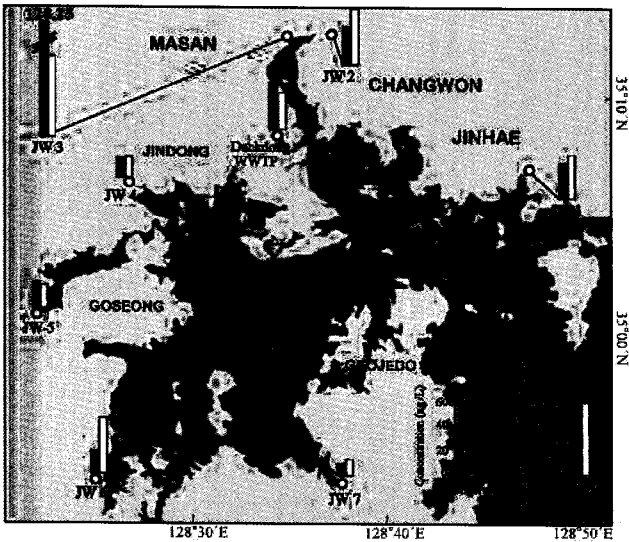


Fig. 4. Concentration distribution of Total dissolved PAHs and PAHs of SPM in waters discharged from rivers and WWTP into Jinhae bay.

용존 Total PAHs 화합물과 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 농도분포를 보면(Fig. 4), 용존 Total PAHs 화합물의 경우 도시화·산업화가 이루어진 마산시로부터 직접 유입되는 정점 JW 3인 삼호천에서 128.25ng/L로 가장 높은 값을 나타내었고 그 다음이 덕동하수처리장에서 39.14ng/L를 나타내었다. 그리고 정점 JW 7인 연초천에서 9.79ng/L로 가장 낮은 농도를 나타내었으며, 나머지 정점들에서 유사한 농도분포를 나타내었다. 그리고 이러한 농도분포 범위는 Lee et al.(2005)가 마산만으로 유입되는 하천에서 연구한 Total PAHs 화합물의 농도범위보다 낮은 농도를 보였다.

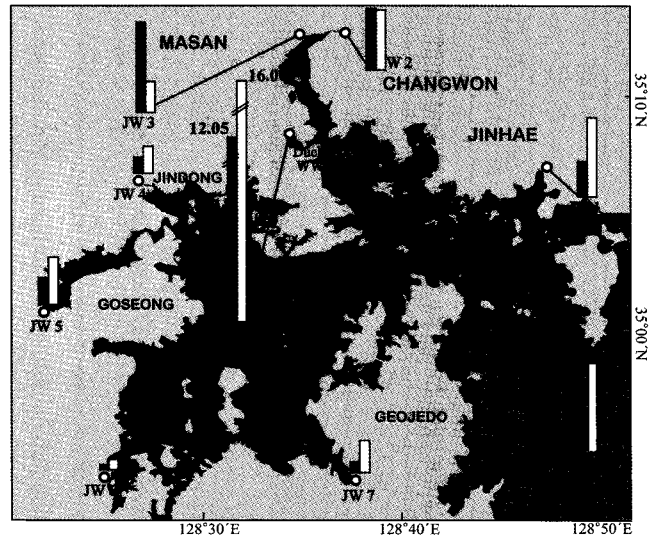


Fig. 5. Loading flux(g/day) distribution of dissolved Total PAHs and Total PAHs of SPM in waters discharged from rivers and WWTP into Jinhae bay.

진해만 주요 유입하천수와 하수처리수의 유입부하량 분포를 보면(Fig. 5), 용존 Total PAHs 화합물의 유입부하량 중 가장 높은 정점은 덕동하수처리장의 처리수로 12.05g/day를 나타냈으며, 가장 낮은 정점은 고성지역에서 유입되는 정점 JW 6의 광도천에서 0.06g/day로 나타났다. 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 유입부하량 범위는 0.12~16.00g/day로 산정되었으며 평균 유입부하량은 평균 2.41g/day로 산정되었다. 진해만으로 유입되는 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 유입부하량 중 가장 높은 정점은 덕동하수처리장

의 처리수로 16.00g/day를 나타냈으며, 가장 낮은 정점은 고성지역에서 유입되는 정점 JW 6의 광도천에서 0.12g/day로 나타났다. 이러한 결과로 진해만으로 유입되는 용존 Total PAHs 화합물과 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 총 유입부하량은 각각 14.85g/day, 19.27g/day로 산정되었다.

도시화·산업화가 이루어져 PAHs 화합물의 발생원이 산재하고 있어 주요 유입원으로 예상되는 지역인 마산시로부터 직접 유입되는 정점 JW 3인 삼호천에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 그러나 덕동하수처리장의 유량이 진해만 전체 유량에 약 75% 이상을 차지하면서 유량의 영향으로 인해 덕동하수처리장의 용존 Total PAHs 화합물의 부하량은 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 유입부하량 모두 총 유입부하량의 약 80% 이상을 나타내어 진해만으로 유입되는 PAHs 화합물은 덕동하수처리장의 영향을 가장 크게 받는 것으로 나타났다. 결과적으로, 진해만으로 유입되어지는 PAHs 화합물은 도심지역과 산업활동지역에서 유입되는 하천에서의 저감관리도 중요하겠지만 도심지역과 산업지역에서 차집한 하수와 폐수를 처리하는 덕동 하수처리장에서의 PAHs 화합물을 저감시킬 수 있는 관리방안이 우선적으로 고려되어야 할 것이다.

3.3 다른 연구결과들과의 비교

본 연구의 하천수와 하수처리수에서의 용존 Total PAHs 화합물과 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 농도범위와 평균값을, PAHs 화합물의 개체수는 다소 다르지만 분석되어진 타 연구결과들과 비교하였다(Table 2~3).

비교 결과, 최근 중국의 도시화가 집중되고 석유화학공단과 광산 등이 위치하고 있어 PAHs 화합물의 오염이 예상되는 지역에서 유입되는 강들에서의 농도가 가장 높은 농도를 보였다. 용존 Total PAHs 화합물의 경우, Jiulong 강(Maskaoui et al., 2002)과 Daliao 강유역(Guo et al., 2007)에서는 본 연구의 농도범위의 100배 이상 높은 농도를 나타내고 있었고, 중국에서 두 번째로 가장 긴 강이며 경제적으로 중국에서 중요성을 띄는 Yellow강(Li et al., 2006)과 Tonghui 강(Zhang et al., 2004), GaoPing 강(Doong and Lin, 2004) 등에서도 300ng/L 이상의 높은 농도를 나타내고 있었다. 그리고 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물 경우 역시 중국 Daliao 강(Guo et al., 2007)의 값은 본 연구의 농도범위의 20배 이상 높은 농도를 나타내고 있었고, 중국의 Yellow 강(Li et al., 2006), Tianjing 강(Shi et al., 2005) 그리고 프랑스의 Seine 강(Fernandes et al., 1997)은 10,000µg/kg dry wt. 이상의 다소 높은 농도를 나타내고 있었다. 반면에 미국의 Mississippi 강(Mitra and Bianchi, 2003), 독일의 Elbe 강(Götz et al., 1998), 프랑스의 Seine 강(Fernandes et al., 1997) 등의 용존 Total PAHs 화합물은 본 연구의 농도범위보다 낮은 농도를 나타내고 있었고, 국내의 마산만(Lee et al., 2005)의 농도범

위와 평균값에 비해서도 낮은 농도를 나타내었다. 그러나 부유입자물질 중 PAHs 화합물 농도범위는 미국의 York 강과 Mississippi 강에 비해 다소 높은 농도를 나타내었다.

Table 2. Comparison of the range and mean of Total dissolved PAHs in river discharge into the Jinhae bay with those of other studies

| Location | PAHs (n) | Range (Mean) ng/L | Reference |
|--|----------|------------------------|-------------------------|
| Daliao River Watershed, China | 18 | 946.1~13,448 (6,471.1) | Guo et al.(2007) |
| Middle and lower Yellow River, China | 15 | 179~369 (248) | Li et al.(2006) |
| Tonghui River, Beijing, China | 16 | 193~2,651 (762) | Zhang et al.(2004) |
| Gao-Ping River, Taiwan | 16 | 10~9,400 (430) | Doong and Lin(2004) |
| Jiulong River, China | 16 | 6,960~26,920 (17,050) | Maskaoui et al.(2002) |
| Lower Mississippi River, USA | 13 | 5.6~68.9 (40.8) | Mitra and Bianchi(2003) |
| Elbe River, Hamburg, Germany | 16 | 107~124 (116) | Götz et al.(1998) |
| Lower Seine River, France | 11 | 4~36 (20) | Fernandes et al.(1997) |
| Lower Brisbane River, Australia | 15 | 5~12 (8.2) | Shaw et al.(2004) |
| River discharge into the Masan bay, Korea | 16 | 34.6~239 (96.6) | Lee et al.(2005) |
| River discharge into the Jinhae bay, Korea | 16 | 9.79~128.25 (36.94) | This study |

Table 3. Comparison of the range and mean of Total PAHs concentration in SPM of riverine water with those of other studies

| Location | PAHs (n) | Range (Mean) µg/kg dry wt. | Reference |
|--|----------|----------------------------|--------------------------|
| Henan Reach of Yellow River, China | 16 | 507~10,510 (4,101) | Sun et al.(2008) |
| Daliao River watershed, China | 18 | 317~238,518 (21,724) | Guo et al.(2007) |
| Tianjing River, China | 16 | 938~64,200 (8,900) | Shi et al.(2005) |
| Pearl River, China | 18 | 442~1,850 (1,659) | Luo et al. (2006) |
| York River, USA | 20 | 199~1,153 (596) | Countway et al. (2003) |
| Lower mississippi River, USA | 18 | 1,300~7,000 | Mitra and Bianchi (2003) |
| Seine River, France | 11 | 1,000~14,000 (5,000) | Fernandes et al. (1997) |
| River discharge into the Jinhae bay, Korea | 16 | 1,818~8,893 (4,657) | This study |

이러한 결과로 진해만으로 유입되는 하천과 하수처리수는 도시화와 산업화 되는 중국보다는 아직까지 낮은 농도를 나타내지만 미국의 York 강과 Mississippi 강에 비해 다소 높은 농도를 나타내어 진해 연안은 PAHs 화합물의 오염발생 원인 도심지역과 산업활동지역 등이 주변에 산재하여 있어 PAHs 화합물의 오염정도가 심화될 수도 있다.

4. 결론

진해만으로 유입되는 주요 하천수와 하수처리수에서 용존 PAHs 화합물과 부유입자물질 중 PAHs 화합물을 분석하여 분포특성과 유입부하량을 산정하여 오염특성을 파악하였다.

진해만으로 유입되는 하천수와 하수처리수에서 용존 Total PAHs 화합물의 농도범위와 평균값은 9.79~128.25(평균 36.94)ng/L로 나타났으며, 진해만의 주요오염원이 있는 마산만으로 유입되는 삼호천에서 가장 높은 농도를 나타내었으며, 소규모 도시로부터 유입되는 연초천에서 가장 낮은 농도를 나타내었다. 부유입자물질 중 Total PAHs 화합물의 농도범위와 평균값은 1,814.34~8,893.37(평균 4,657.73) μ g/kg dry wt.로 나타났으며, 용존 Total PAHs 화합물의 농도분포와 유사하게 삼호천에서 가장 높은 값을 나타내었고 주거지와 농지가 발달되어 있는 지역에서 유입되는 광도천에서 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이와 같이 도심지역과 산업지역을 경유한 도심하천에서 높은 농도의 분포경향을 나타내는 것은 PAHs 화합물의 주요 기원인 화석연료를 이용한 연소과정과 관련이 깊으며, 도심지역의 많은 자동차 운행과 공업단지의 산업활동 결과로 판단된다.

PAHs 화합물의 벤젠고리 형태별 조성비는 용존 PAHs 화합물에 있어서는 저분자량 PAHs 화합물이 대부분을 차지하고 있었으며, 부유입자물질 중 PAHs 화합물은 고분자량 PAHs 화합물이 큰 부분을 차지하였다. 이러한 서로 다른 환경매질에 있어서 분자량에 따른 PAHs 화합물의 다른 조성비의 형태는 PAHs 화합물의 물리·화학적 특성 등에 의해 나타나는 것으로 다수의 타 연구결과들과 유사한 결과를 보였다.

진해만으로 유입되는 하천 유입부하량은 용존 PAHs 화합물의 경우, 범위와 평균은 0.06~12.05(평균 1.86)g/day로 산정되었으며 부유입자물질 중 PAHs 화합물은 0.12~16.00(평균 2.41)g/day로 산정되었다. 용존 PAHs 화합물과 부유입자물질 중 PAHs 화합물의 유입부하량 모두 유량이 많은 덕동하수처리장에서 총 유입부하량의 80% 이상을 차지하여 진해만으로 유입되는 PAHs 화합물은 덕동하수처리장의 영향을 가장 크게 받는 것으로 나타났다. 그리고 타 연구결과와 비교하여 아직까지 농도는 낮지만 도심지역과 산업활동지역 등 PAHs 화합물의 오염발생원이 주변에 산재하고 있어 PAHs 화합물의 오염정도가 심화될 수도 있다.

후 기

이 연구는 국립수산과학원(내분비계 장애물질 해양내 거동연구)의 지원에 의해 운영되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] 해양수산부(2005), 해양오염 퇴적물 조사 정화·복원체계 구축 (II), pp. 1-65.
- [2] Countway R. E., R. M. Dickhut, E. and A. Canuel(2003), Polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River. VA Estuary. Org. Geochem., Vol. 34, pp. 209 - 224.
- [3] Daskalakis, K. D. and T. P. O'Connor(1995), Distribution of chemical concentrations in U.S. coastal and estuarine sediment, Marine Environmental Reserch, Vol. 40, pp. 381-398.
- [4] Donald, C. M., B. B. McCain, D. W. Brown, U. Varanasi, M. M. Krahn, M. S. Myers, S. L. Chan, R. Thomas and R. Evans(1987), Sediment-associated contaminants and liver diseases in bottom-dwelling fish, Ecol. Eff. in situ Sediment Contam., Vol. 149, pp. 67-74.
- [5] Doong, R. A. and Y. T. Lin(2004), Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. Water Res. Vol. 38, pp. 1733-1744.
- [6] Fernandes, M. B., M. A. Sicre, A. Boireau and J. Tronszynski(1997), Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. Marine Pollution Bulletin., Vol. 34, pp. 857-867.
- [7] Götzt, R., O. H. Bauer, P. Friesel and K. Roch(1998), Organic trace compounds in the water of the River Elbe near Hamburg. Chemosphere Vol. 36, pp. 2103-2118.
- [8] Guo, W., M. He, Z. Yang, C. Lin, X. Quan and H. Wang(2007), Distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. Chemosphere Vol. 68, pp. 93-104.
- [9] Guzzella, L. and A. Depaolis(1994), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments of the Adriatic sea, Marine Pollution Bulletin, Vol. 28, pp. 159-165.
- [10] Hooftman, R. N.(1981), Inventory of Data on Environmental Carcinogens; PAHs and N-Heterocycles ; Report to the EC-JRC ; Delft, The Netherlands, TNO Cl, p. 81.
- [11] Law, R. J. and J. L. Biscaya(1994), Polycyclic aromatic hy-

- drocarbons(PAH)-problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 29, pp. 235-241.
- [12] Li, G., X. Xia, Z. Yang, R. Wang and N. Voulvoulis(2006), Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environmental Pollution*, Vol. 144, pp. 985-993.
- [13] Lipiatou, L., I. Tolosa, R. Simó, I. Bouloubassi, J. S. Dachs, M. A. Sicre, J. M. Bayona, J. O. Grimault, A. Saliot and J. Albagiés(1997), Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean sea. *Deep-Sea Res.*, Vol. 44, pp. 881-905.
- [14] Karcher, W.(1988), *Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds*, The Netherlands, Vol. 2, pp. 20-24.
- [15] Karickhoff, S. W., D. S. Brown and T. A. Scott(1979), Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, Vol. 13, pp. 241 - 248.
- [16] Lee, S. J., H. B. Moon, M. Choi and J. H. Goo(2005), Estimation of PAHs Fluxes via Atmospheric Deposition and Riverine Discharge into the Masan Bay, Korea. *J. Fish. Sci. Technol.*, Vol. 8, pp. 167-176.
- [17] Luo, X. J., S. J. Chen, B. X. Mai, Q. S. Yang, G. Y. Sheng and J. M. Fu(2006), Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental Pollution*. Vol. 139, pp. 9 - 20.
- [18] Maskaoui, K., J. L. Zhou, H. S. Hong and Z. L. Zhang(2002), Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong river estuary and western Xiamen sea, China. *Environmental Pollution*, Vol. 118, pp. 109 - 122.
- [19] Mitra, S. and T. S. Bianchi(2003), A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, Vol. 82, pp. 273-288.
- [20] NIST(2004), Certificate of Analysis; Standard Reference Material 1941b. Standard Reference Materials Program NIST, 14.
- [21] Shi, Z., S. Tao and B. Pan(2005), Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environment. Pollution*, Vol. 134, pp. 97 - 111.
- [22] Shaw, M., I. R. Tibbetts and M. F. Jochen(2004), Monitoring PAHs in the Brisbane River and Moreton Bay, Australia, using semipermeable membrane devices and EROD activity in yellowfin bream, *Acanthopagrus australis*. *Chemosphere*, Vol. 56, pp. 237-246.
- [23] Sun, J. H., G. L. Wang, Y. Chai, G. Zhang, J. Li and J. Feng(2008), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 79. pp. 733-739.
- [24] Tolosa, I., J. M. Bayona and J. Albagiés(1996), Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern mediterranean sediments : Spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, pp. 2495-2503.
- [25] Zhang, Z. L., J. Huang, G. Yu and H. S. Hong(2004), Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environ. Pollut.*, Vol. 130, pp. 249-261.

원고접수일 : 2009년 09월 09일

원고수정일 : 2009년 10월 12일 (1차)

: 2009년 11월 17일 (2차)

게재확정일 : 2009년 12월 24일