「The Sea」 Journal of the Korean Society of Oceanography
Vol. 5, No. 4, pp. 374 — 380, November 2000

[Note]

제주-대한해협의 표층해양의 용존 탄화수소

조기웅 · 정경화 · 신종헌 · 김영일 · 정창수 · 홍기훈*
한국해양연구소

Dissolved Aliphatic Hydrocarbons in the surface waters of Cheju-Korea Straits region

KI WOONG CHO, KYUNG-HWA JUNG, JONG-HUN SHIN, YOUNG-IL KIM, CHANG-SOO CHUNG AND GI-HOON HONG*
Korea Ocean Research and Development Institute, Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

제주-대한해협중 소흑산도에서 부산앞 대마도부근 까지의 제주도 이북의 대륙붕 해역(33°30'~34°N 125°~128°E)의 용존탄화수소의 분포와 성인을 조사하였다. 표층 해수중 용존탄화수소 총함량의 시·공간적 변이는 10배 이상이며 대체로 연안에서 높고 외해에서 낮으며, 총함량은 가을에 봄보다 높다. 탄화수소의 성인을 *n*-alkanes과 pristane의 함량을 기준으로 보면 해수중 용존 탄화수소는 1998년 4월의 경우, 황해남부(125°E) 해역에서는 식물플랑크톤기원 및 석유기원 탄화수소가 우세하고, 남해에서는 육상기원과 석유기원이 우세하다. 그리고 1998년 9월에는 남해에서 식물플랑크톤과 석유기원이 우세하게 나타났다.

Dissolved aliphatic hydrocarbon concentrations in the surface seawater were investigated to describe their distribution and elucidate their sources in the Cheju-Korea Straits region (33°30'–34°N 125°–128°E). Seawater sampling was made in spring and autumn in 1998. A large temporal and spatial variability were observed in the dissolved hydrocarbon concentrations in the region. The sources of dissolved hydrocarbons in seawater were elucidated based on the molecular concentrations of *n*-alkanes and pristane. Dissolved hydrocarbons in the surface water appears to be largely originated from phytoplankton and petroleum in the southern Yellow Sea (125° E), and terrigenous and petrogenic in the Cheju-Korea Straits region in April 1998. In September 1998, dissolved hydrocarbons in the surface waters were largely derived from phytoplanktons and terrestrial material in the Cheju-Korea Straits region.

서 론

남해는 대륙붕해역으로 많은 하천들과 대기를 통하여 폐기물과 폐수를 포함한 인근 육상물질들이 지속적으로 유입되고 있다. 그리고 한반도 남단과 제주도 사이의 제주해협은 황해와 동해를 연결하는 길목으로 이 해역의 물질 흐름 조사연구는 황·동중국해와 남해, 남해와 동해의 물질의 흐름을 이해하는데 매우 중요한 정보를 제공해 줄 것이다. 남해대륙붕 해역은 육상 물질의 유입뿐만 아니라 해양생물활동이 매우 왕성하며 특히 연안지역의 대형 海藻類나 부유성 동식물의 계절적 성장과 소멸에 따른 다량의 유기물질의 생성과 분해과정이 매우 활발하다.

최근 해상 물동량의 증가에 따라 1992년 이후 매년 300 여건의 해양 유류 오염사고가 발생하고 있으며, 유조선의 대형화로 대규모 오염사고가 빈발하고 있다. 1991~1995년간 총 1650 여건의 유조선 사고가 발생하여 33,700 kl의 기름이 유출되었고 총 3263억원의 어업피해가 발생하였다. 이중 총 발생건수중 남해에서 45%, 황해 34%(우리 나라 관할해역), 그리고 동해에서 21%가 발생하였다(환경부, 1996).

탄화수소는 해양환경 어디에나 존재하며 여러 기원으로부터 유래된다. 이중 대표적인 것으로는 석유기원(petrogenic), 생물기원(biogenic), 그리고 열처리(pyrogenic) 과정에서 생성된다. 이중 석유기원은 원유와 정제유에서 기원하며, 생물기원 탄화수소는 식물, 동물의 생물과정이나 유기물의 초기속성과정에서 박테리아에 의하여 생성된다. 열처리 즉, 유기물의 연소시에 주로 PAH류의 탄화수소가 생성되고 이는 주로 대기 경로를 통하여 해양으로 유입된다(Page *et al.*, 1998). 전세계 해양으로 유입되는 석유기원 탄화수소는 연간 320만톤 규모이며 이중 산업 폐수 및 도시하수 유출이 37%, 탱크세척과 물밸러스트 배출등에 의한 선박활동에 의하여 33%, 그리고 해상 유류유출 사고에 의하여 12%, 대기경로를 통한 해양유입이 9%를 차지한다. 그리고 자연적인 천연 석유 누출(natural seepage)은 약 9%에 해당한다 (ITOPF, 1998; Volkman *et al.*, 1997).

본 연구에서는 남해 제주해협과 대한해협사이의 대륙붕해역에서 용존 aliphatic 탄화수소의 분포를 기술하고, 이들의 기원을 살

*Corresponding author: ghhong@kordi.re.kr

펴보고자 한다. 이러한 탄화수소의 배경함량 자료는 해상교통이 빈번한 남해에서의 해상 유류 오염관리의 기본자료로서도 이용될 수 있을 것이다.

재료 및 방법

우리 나라 남해(33°30'~34°N, 125°~128°E)를 망라하는 소흑산도에서 부산앞 대마도부근까지의 제주도 이북 해역을 대상으로 1998년 4월, 1998년 9월의 2차례에 걸쳐서 해수시료를 채취하였고 1998년 4월에 해저퇴적물 표품을 채취하였다(Fig. 1). 해수는 시료채취선박의 자가오염을 피하기 위하여 표층에서 10 m 깊이의 해수를 PVC 재질의 니스킨 채수기로 채취하였다(Cripps and Priddle, 1991). 해수 1 리터를 미리 세척하여 건조한 폴리에틸렌병에 취한 후 냉장 보관하여 육지실험실로 운반하였다. 채취한 해수시료를 GF/F 막여과지(공극구경 0.45 μm)로 여과하여 미생물을 포함한 입자 물질을 제거한 후 C-18 (ODS) Sep-pak cartridge (packing volume 5 ml)를 통과시켜 유기성분을 흡착시키고 20 ml의 증류수로 세척한 후 20 ml의 MeOH을 사용하여 지방 성분을 용출하였다. 용출된 분획은 rotavapor로 용매를 제거한 후 Folch 용액 5 ml에 녹인 후 녹지 않는 비지방성 물질들을 Whatman #1 여과지로 여과하여 제거한 후 다시 용매를 제거하여 지방성분을 추출하였다(Folch *et al.*, 1957).

이렇게 얻어진 총 지방성분에 5% Methanolic HCl 0.4 ml을 가하고 80°C에서 1시간 동안 반응시켜 지방산을 메틸 에스테르로 transmethylation (메틸화)를 완결하였다. 반응이 종결된 후 0.5 ml의 증류수를 가하고 다시 1 ml의 *n*-hexane으로 3회 추출한 후 *n*-hexane층을 모두 취하였다. 이를 silica column(packing volume: 1 ml)에 흘려 fatty acid methyl ester 성분을 흡착시킨 후 추가로 3 ml의 *n*-hexane으로 column을 세척하여 흡착되지 않은 탄화수소 성분을 완전히 용출시켰다. 탄화수소 성분을 따로 취한 후 column을 다시 *n*-hexane:EtOAc(1:1, V/V)으로 용출시켜 fatty acid methyl ester 성분을 분리한 후 각각을 speed-vac(Vision Co., Korea)로 농축하여 Gas chromatograph로 분석하였다. 지방산의 분석결과는 추후 발표할 예정이다.

Gas chromatograph(GC)는 Hewlett-Packard HP5890II plus에 EC-1 capillary column(Allech Co., USA, 30 m×0.25 mm inner diameter)을 사용하였고 검출기는 FID를 사용하였다. 시료주입은 Split-splitless injector를 사용하였으며 injection은 hexane에 녹인 시료 1 μl를 주입하였다. GC의 oven 온도는 180부터 300°C 까지 분당 6°C씩 증가하도록 설정하였고 최종 온도에서 10분간 체류하도록 하였다. Injector 와 detector의 온도는 각각 300°C로 지정하였다.

탄화수소의 동정은 탄소수 16부터 40까지의 *n*-alkane 표준물질(Sigma Co.)의 retention time의 비교와 ECL(equivalent chain length) 값을 계산하여 결정하였다(Christie, 1987; Bernard *et al.*, 1995). GC에 의한 동정을 확인하기 위하여 일부 분획은 동일조건에서 Hewlett-Packard HP5970MSD 질량검출기를 이용하여 탄화수소를 동정하였다. 각 성분(peak)과 미분해혼합물(Unresolved Complex Mixture, UCM)의 정량은 external standard로 tricosane(n-C_{23})과 비교하여 Chromate Data 획득 소프트웨어(Interface Co., Korea)를 이용하였다.

결과 및 고찰

1998년 춘계(1998년 4월 5~11일)

본 조사기간에는 125°E 선상의 33°30'N에서 34°10'N까지의 황해남부해역(관측선 AA), 125°52'E상의 33°30'N에서 34°30'N까지의 동거차도 남부해역(관측선 AB), 127°E 선상의 33°30'N에서 34°10'N까지의 생일도 남부해역(관측선 AC), 128°E 선상의 33°30'N에서 34°35'N까지의 남해도 남부해역(관측선 AD), 129°E 선상의 34°24'N에서 35°N까지의 부산다대포 남부해역(관측선 AE)을 조사하였다(Fig. 1). 본 조사 기간에는 수층의 수온, 염분의 수직분포가 수직적으로 균질하거나 약하게 성층을 이루고 있었다(홍, 1998).

전형적인 해수중에 함유된 탄화수소의 가스크로마토그람을 Fig. 2에 나타내었다. 총탄화수소함량은 89-2029 ng/l로서 최대치는 AB7, 최소치는 AA7 정점에서 출현하였다. 공간적으로는 대체로 연안쪽이나 황해남부 전선역에서 높았다(Fig. 3). 정점간의 표층수의

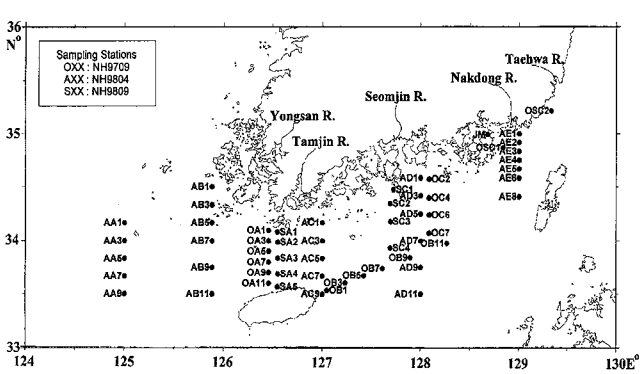

Fig. 1. Oceanographic sampling stations in the Cheju-Korea Straits region, Korea. The prefix of sampling statons of O, A and S stand for sampling time in September 1997 (NH9709), April 1998 (NH9804) and September 1998 (NH9908), JM, OSC1 and OSC2 were sampled in October 1997.

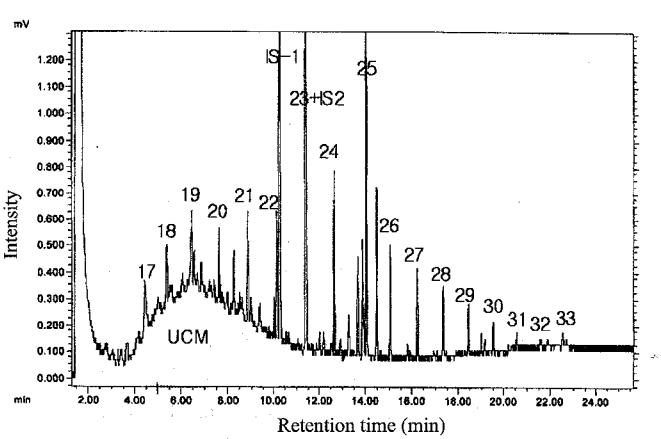

Fig. 2. A typical GC chromatogram of extracted aliphatic hydrocarbon from the seawater collected at site AB7 (NH9804). Numbers allocated on the peak apex denote the carbon number of the homolgus series of *n*-alkanes. IS-1 and IS-2 are the internal standards of nonadecanoic acid methyl ester and tricosane. UCM is the unresolved complex mixture.

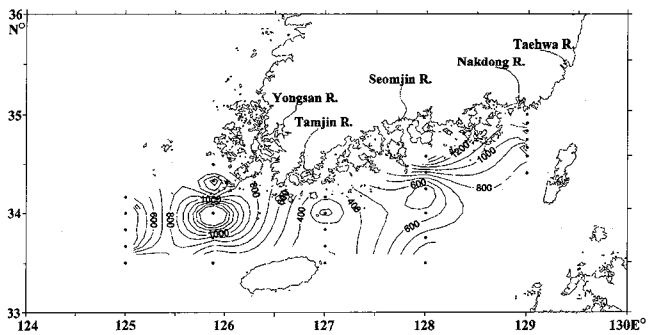

Fig. 3. Spatial distribution of total dissolved aliphatic hydrocarbon contents (ng/l) in the surface waters of the Cheju-Korea Straits region in April 1998 (NH9804).

탄회수소함량의 변이는 약 15배 가량이다(Table 1). *n*-Alkane 중에서는 C_{14}에서 C_{35}까지 검출되었으며 가장 많이 존재하는 성분(Cmax)은 주로 *n*-C_{19}와 *n*-C_{25} 및 *n*-C_{29}이다. 그러나 AC5정점과 AD1 정점에서는 가지친(branched) C_{23}과 C_{35}가 최고 함량을 차지하고, *n*-Alkane 중에서는 각각 C_{26}, C_{18}이 가장 함량이 높다.

일반적으로 해수 중 용존 탄화수소 조성은 대부분 해양생물기원이 주로서 생체 이용도가 높은 짧은 사슬형 탄화수소와 일부 고리형 탄화수소가 주종을 이루고 있다. 해양에 존재하는 개별 탄화수소분자의 경우 다른 생추적자의 경우와 마찬가지로 특정 생물과정에서 생성된 추적자로서 절대적으로 이용하기는 용이하지 않으나(Volkman *et al.*, 1997) 대체로 *n*-Alkane 중 짧은 사슬 Short Chain(SC, C_{16}-C_{20})은 주로 플랑크톤 기원이고, 중간사슬 Medium Chain(MC, C_{20}-C_{26})은 주로 미생물에 의하여 변성을 받은 조류 쇄설물 입자이며, 긴사슬 Long Chain(LC, C_{26}-C_{36})은 육상고등식물(주로 외표피 왁스)로부터 주로 유래되는 것으로 알려져 있다(e.g., Tolsa *et al.*, 1996; Fernandes *et al.*, 1997). 또한 탄화수소의 조성을 일반적으로 식물플랑크톤은 C_{15}, C_{17}, C_{19}와 pristane(PL-1=C_{15}, C_{17}, C_{19}와 pristan의 합)을 합성하고, 육상식물은 C_{25}, C_{27}, C_{29}(TERR=C_{25}, C_{27}, C_{29}의 합), 석유기원은 탄소 짧은 사슬 부분에서 C_{16}, C_{18}, C_{20}, phytane(PE-Lo=C_{16}, C_{18}, C_{20}, phytane의 합)을, 그리고 긴 사슬부분에서는 C_{24}, C_{26}, C_{28}, C_{30}(PE-Hi=C_{24}, C_{26}, C_{28}, C_{30}의 합)으로 주로 구성이 되어 있는 것으로 대별하기도 한다(e.g. Tolsa *et al.*, 1996; Snedaker *et al.*, 1995). 이러한 분류에 따르면 관측선 AA에서는 SC가 가장 많고 MC, LC 순서이나 관측선 AB, AC, AD에서는 MC, SC, LC의 순이고, 관측선 AE에서는 MC, LC, SC의 순이다. 정점별 SC/(MC+LC)의 비는 0.02~1.34로서 정점 AB3, AC7, AC3, AC9, 모든 AE 관측선에서는 0.3이하이고, AA5, AA9, AD5 정점에서만 1 이상이다. SC 이 총 *n*-Alk 중 차지하는 비중은 2~63%이나 이중 AC7과 AC9 정점에서만 10%이하이다. 또한 탄화수소를 플랑크톤기원(PL-1), 육상기원(TERR), 저분자원유(PE-Lo), 고분자원유(PE-Hi)로 구분하면(Snedaker *et al.*, 1995), 관측선 AA의 황해남부 해역에서는 식물플랑크톤기원 및 석유기원 탄화수소가 우세하고, 관측선 AB 해역애서는 육성기원 및 석유기원이 우세하고, 그외 남해에서는 석유기원과 육상기원이 우세하다(Fig. 4). 특히 낙동강수가 도달하는 관측선 AE에서 육상기원 탄화 수소의 비중이 크다.

그리고 *n*-C_{19}을 중심으로 UCM이 출현하고 있다(Table 1, Fig.2). 이는 가벼운 성분의 석유일 가능성이 있다(Colombo *et al.*, 1989). UCM은 일반적으로 석유기원의 alicyclic hydrocarbon의 복합혼합물이고 확장된 C_{32}-C_{35} hopane 류를 포함하기도 한다(Wade *et al.*, 1994; Tolsa *et al.*, 1996).

가지친(branched) 탄화수소로는 C_{17}-br, pristane, C_{19}-br, C_{21}-br, C_{22}-br, C_{24}-br, squalene, C_{27}-br, $C_{27:1}$, 이 출현하였다. 그리고 branched cyclic form으로 추정되는 탄소원자갯수 23의 NI(not identified), 4개의 탄소원자갯수 35의 NI 성분이 존재한다.

분해(resolved peak) 된 *n*-Alkane의 총함량은 62~744 ng/l 이고 최대치는 정점 AE4에서 최소치는 정점 AA7에서 출현하였다. 총 탄화수소중 *n*-Alkane이 차지하는 비중은 33~89%이다. 탄소수 23에서 33까지의 탄소선호지수(기수탄소와 우수탄소 탄화수소 함량비, Carbon Preference Index, CPI)는 0.8~3.3으로 3 이상 값은 AE5 정점에서만 발견된다(Table 2).

생물기원 선형(linear) alkanes은 기수(odd) 탄소숫자 alkanes의 함량이 지배적이다. 따라서 기수 대 우수 *n*-alkanes의 함량비인 CPI는 생물기원 alkanes의 경우는 1보다 크다. 그러나 긴사슬 *n*-alkane 분포가 우수탄소번호에 대한 기수탄소번호 함량의 우세가 없는 탄화수소가 뉴펀들란드 외해(Conception Bay, Newfoundland)의 생물기원 탄화수소에서 발견이 되었다(Biegger *et al.*, 1997). CPI 지수가 거의 1인 탄화수소의 경우 특정탄소의 ^{14}C 연령을 측정함으로서 현생과 화석유기물을 구분할 수 있을 것이다(Eglinton *et al.*, 1997).

석유 기원 탄화 수소는 *n*-C_{16} 비(*n*-alkanes의 총량/*n*-C_{16})으로도 일차적으로 판단이 가능하다. 즉 생물 기원 탄화수소에서는 *n*-C_{16} 비가 *n*-alkanes의 기수탄소의 지배성으로 매우 높고(약 50) 석유 기원에서는 낮다(약 15; Colombo *et al.*, 1989). C_{20}-C_{28}의 *n*-alkane 분포는 탄소수의 선호없는 경우는 박테리아의 기원으로 알려져 있다(Gomez-Belinchon *et al.*, 1988). 그리고 열처리 즉, 연소로 생성되는 탄화수소는 주로 PAH이므로(Page *et al.*, 1998) 여기서는 논외로 하였다. 이러한 생추적자(biomarker)를 통한 유기탄소의 기원규명은 단일 생추적자 보다는 여러 가지의 생추적자를 동시에 적용하는 것이 불확실성을 감소시킬 수 있다(Fahl and Stein, 1999). 일반적으로 해양환경이 석유로 오염되면 총 *n*-Alk 함량과 C_{16}의 비가 낮고 또 탄소 사슬 C_{22}-C_{30}의 값(기수/우수선호지수, OEP)이 낮게된다(Snedaker *et al.*, 1995). 탄소 선호지수는 *n*-alkane 탄화수소의 기원을 추적하는데 흔히 사용이 되어왔다. 즉 석유기원 탄화수소는 원유와 정제유에서 기원하며 풍화되기 전의 aliphatic hydrocarbon fractions은 기수 대 우수 탄화수소수 동족체(homologues) 총량의 변화가 없는 linear alkanes의 수 (즉, CPI의값이 석유기원 alkanes인 경우는 거의 1이다), phytane의 존재, branched isoprenoid alkanes의 존재등으로 특징 지워진다. 원유마다 그 기원에 따라서, 혹은 풍화정도에 따라서 최대함량 탄소수도 다르다. 예를 들면 Amauligak oil이나 Norman Wells oil의 Cmax는 탄소수 15개의 탄화수소이다(Yunker *et al.*, 1993). 생분해가 진행되면 분해(resolved) linear alkanes은 우선적으로 소멸되고, 나중에 branched chain isoprenoid alkanes이 서서히 분해된다. 석유오염의 가장 확실한 증거는 UCM의 존재로서 총 탄화수소의 가스 크로마토그람에서 baseline 상승으로 나타나는 부분이다(Volkman *et al.*, 1997). Seep oils은 일반적으로 풍화가 많이 진행되어 있고 또한 부분적으로 분해된 CPI가 거의 1인 *n*-alkanes의 aliphatic

Table 1. General parameters of dissolved aliphatic hydrocarbons in the surface waters of the Cheju-Korea Straits region in April 1998 (NH9804).

Station	AA1	AA3	AA5	AA7	AA9	AB1	AB3	AB5	AB7	AB9	AB11	AC1	AC3
Total HC (μg/l)	515	225	404	89	1510	1104	381	730	2029	830	393	326	114
Total resolved HC (μg/l)	283	136	232	62	629	593	269	537	835	532	317	311	99
UCM (μg/l)	232	89	172	26	881	510	113	193	1194	298	76	16	16
Total n-alk (μg/l)	243	123	175	62	501	493	263	514	677	483	317	279	69
Total branched (μg/l)	40	13	57	0	128	101	6	23	157	49	0	31	30
SC (C14-20) (μg/l)	136	73	99	31	276	132	42	164	259	167	63	83	15
MC(C20-26) (μg/l)	128	57	71	26	177	255	195	248	366	294	206	201	20
LC(C26-34) (μg/l)	39	25	20	13	57	116	32	117	101	69	66	10	34
SC/(MC+LC) (%)	82	90	109	79	117	36	18	45	55	46	23	40	27
Total *n*-alk/total HC (%)	47	55	43	70	33	45	69	70	33	58	81	86	60
CPI (23-33)	1.2	0.8	1.3	0.3	1.7	2.9	1.4	1.3	1.6	1.5	1.3	1.8	0.4
Cmax	19:0	19:0	19:0	19:0	19:0	25:0	25:0	25:0	25:0	25:0	25:0	25:0	28:0
PL (μg/l)	82	49	57	18	231	97	35	109	142	67	27	42	5
TERR (μg/l)	18	8	13	4	33	174	118	144	164	143	135	100	6
PE-Lo (μg/l)	61	29	50	13	82	27	7	51	112	94	36	39	7
PE-Hi (μg/l)	29	20	18	17	55	63	81	127	128	103	107	59	29
UCM/Total HC (%)	45	39	43	30	58	46	30	26	59	36	19	5	14

Station	AC5	AC7	AC9	AD1	AD3	AD5	AD7	AD9	AD11	AE1	AE2	AE3	AE4	AE5	AE6	AE9
Total HC (μg/l)	422	344	200	1592	860	368	539	763	941	962	1307	936	1120	590	822	758
Total resolved HC (μg/l)	376	243	190	1121	623	214	445	561	663	650	860	612	836	531	663	612
UCM (μg/l)	45	102	10	471	237	154	94	202	278	312	447	324	284	58	159	147
Total *n*-alk (μg/l)	178	223	178	565	559	185	412	484	496	539	705	546	744	466	586	588
Total branched (μg/l)	199	20	12	556	64	29	33	77	167	111	155	66	92	65	77	24
SC (C14-20) (μg/l)	92	21	4	207	194	117	117	117	154	85	163	88	148	82	80	98
MC(C20-26) (μg/l)	103	169	154	199	321	67	223	327	309	243	306	243	388	254	291	232
LC(C26-34) (μg/l)	44	40	24	194	82	20	93	87	78	233	265	230	277	158	260	266
SC/(MC+LC) (%)	63	10	2	53	48	134	37	28	40	18	29	19	22	20	14	20
Total *n*-alk/total HC (%)	42	65	89	35	65	50	77	63	53	56	54	58	66	79	71	78
CPI (23-33)	0.6	2.5	2.0	0.9	1.5	0.4	2.5	1.6	1.5	1.5	1.7	2.5	2.3	3.3	1.8	1.7
Cmax	NI-C23	25:0	25:0	NI-C35	25:0	19:0	25:0	25:0	25:0	25:0	25:0	25:0	25:0	25:0	29:0	29:0
PL (μg/l)	76	5	4	115	99	57	54	45	59	46	88	53	71	46	28	52
TERR (μg/l)	16	133	113	53	145	0	147	151	148	187	271	270	334	272	259	273
PE-Lo (μg/l)	44	12	0	122	95	60	63	72	95	45	94	35	77	36	52	46
PE-Hi (μg/l)	43	56	57	105	116	12	68	115	111	146	157	105	141	83	151	158
UCM/Total HC (%)	11	30	5	30	28	42	17	26	30	32	34	35	25	10	19	19

fraction에서 검출될수 있는 분해(resolved) alkanes이 결여되어 있다(Volkman *et al.*, 1997). 총용존탄화수소 중 UCM은 분해된 성분(resolved peak)의 총량의 0.05~1.41배에 달하였다.

불포화 isoprenoid alkenes은 chlorophyll의 phytol side-chain의 분해산물이다. C_{30} isoprenoid alkene squalene은 microalgae에 편재한다(Volkman *et al.*, 1992). *n*-C_{15}, *n*-C_{17}, *n*-C_{19}는 주로 dinoflagellate(쌍편모조류)가 합성하며(Snedaker *et al.*, 1995)), 포화 지방산의 decarboxylation과정을 통하여 생성되는 것으로 유추되고 있다(Volkman *et al.*, 1997). 또한 식물플랑크톤은 C_{20}, C_{21} 부근의 화합물을 합성하는 것으로 알려져 있다(UNEP, 1991). 새우에는 C_{18}이 비교적 많이 들어있으며, pristane은 어류의 주요 생지질(biolipid)이다(Blumer *et al.*, 1969).

1998년 추계(1998년 9월 24~26일)

본 조사기간에는 126°30'E상의 33°33'N에서 34°04'N까지의 보길도 남부해역(관측선 SA), 127°40"E 선상의 33°55'N에서 34°28'N까지의 돌산도 남부해역(관측선 SC)을 조사하였다(Fig. 1). 본 조사시 물기둥은 SC1, SC2에서는 수직적으로 균질하고, 그 남부해역에서는 수온약층이 수심 약 20 m에 형성된다(홍, 1998).

표층해수의 총 탄화수소 함량은 930~2220 ng/l이고 최대치는 SA2, 최소치는 SC2 정점에서 출현하였다. 정점간의 변이는 약 3배 가량이다(Table 2). *n*-Alkane은 C_{17}에서 C_{33}까지 검출되었으며 모든 정점에서 *n*-C_{17}와 *n*-C_{31} 및 *n*-C_{22}, *n*-C_{21} 성분이 가장 많이 차지한다. UCM은 분해된 탄화수소 함량의 20%이하로서 1998년 4월에 비하여 분해된 탄화수소함량 대비 최고함량이 8배나 감소하

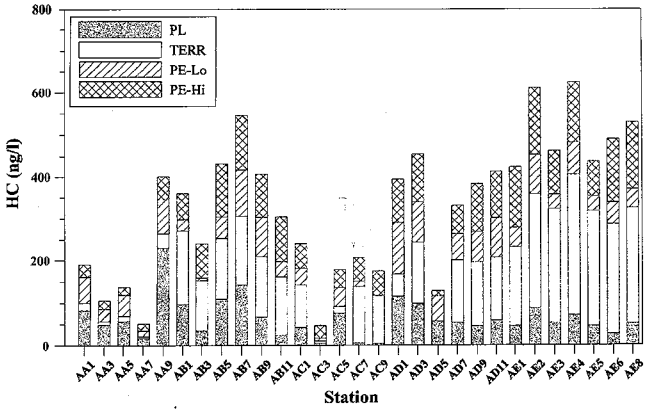

Fig. 4. Composition of dissolved *n*-alkanes in the surface waters of the Cheju-Korea Straits region in April 1998 (NH9804). HC in the Y-axis refers dissolved aliphatic hydrocarbon.

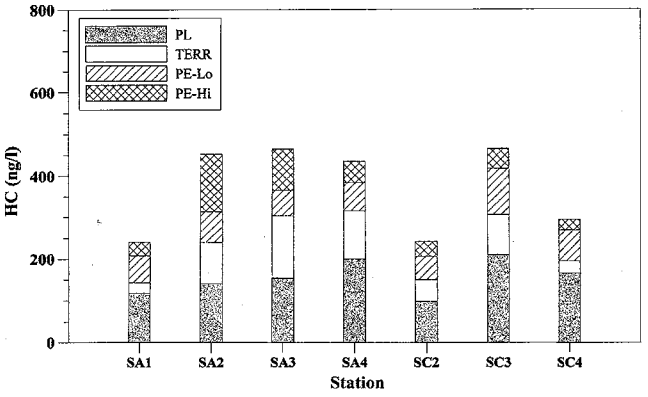

Fig. 5. Composition of dissolved *n*-alkanes in the surface waters of the Cheju-Korea Straits region in September 1998 (NH9809). HC in the Y-axis refers dissolved *n*-alkanes.

였다. branched 탄화수소는 pristane, squalene이 출현하였다. 그리고 branched 또는 cyclic form으로 추정되는 탄소 원자갯수 17의 NI(not identified) 성분이 존재한다.

분해(resolved peak) 된 *n*-Alkane의 총함량은 850~2036 ng/l이고 최대치는 정점 SA2에서 최소치는 정점 SC2에서 출현하였다. 총탄화수소중 *n*-Alkanes이 차지하는 비중은 83~93%이다. SC이 총 *n*-Alkanes 중 차지하는 비중은 96% 이상이다. 관측정점 SA2와 SA3 정점에서는 LC, MC, SC 순으로 함량이 감소하고, 그 외 정점에서는 MC, SC, LC 순으로 감소한다. 정점별 SC/(MC+LC)의 비는 0.2~0.6로서 정점 SA2, SA3에서는 0.3 이하이다. 탄소수 23에서 33까지의 CPI 지수는 2.1-5.5로서 SA2에서만 3 이하이다.

탄화수소를 플랑크톤기원(PL-1), 육상기원(TERR), 저분자원유(PE-Lo), 고분자원유(PE-Hi)로 구분하면 전 정점에 걸쳐서 식물플랑크톤기원이 가장 많고, SA2정점에서 고분자석유기원이 그 다음으로 높으나 다른 정점에서는 육상기원, 저분자석유기원의 순으로 높다(Fig. 5).

결 론

우리나라 남해의 33°30'~34°N 125°~128°E를 망라하는 범위의 소흑산도에서 부산앞 대마도 부근까지의 제주도 이북의 해역을 대상으로 1998년 4월과 1998년 9월의 2차례에 걸쳐서 해수시료를 채취하여 용존성분만을 분석하였다. 1998년 춘계에는 총 용존 탄화수소 함량은 89~2029 ng/l이고, 가스크로마토그람상으로 분해된 총용존탄화수소는 62~744 ng/l이다. 총탄화수소중 *n*-alk이 차지하는 비중은 33~89%이다. UCM은 총분해된 탄화수소의 최대 1.4배에 이른다. 제주도 서부해역에서는 플랑크톤기원이 우세하나 그외 정점에서는 육상기원과 석유기원이 우세하며 특히 부산 남

Table 2. General characteristics of aliphatic hydrocarbons in the surface waters of the Cheju-Korea Straits region in September 1997 (NH9809).

Station	SA1	SA2	SA3	SA4	SC2	SC3	SC4
Total HC (ng/l)	1053	2222	1898	1908	931	1685	1151
Total resolved HC (ng/l)	900	2077	1808	1673	887	1604	1096
UCM (ng/l)	153	145	90	234	44	80	55
Total *n*-alk (ng/l)	869	2036	1745	1620	850	1554	1075
Total branched (ng/l)	31	40	63	53	37	50	21
SC(C14-20) (ng/l)	164	198	197	250	135	304	224
MC(C20-26) (ng/l)	269	285	385	452	224	427	343
LC(C26-34) (ng/l)	75	644	398	197	110	172	65
SC/(MC+LC) (%)	48	21	25	39	40	51	55
Total *n*-alk/Total HC (%)	83	92	92	85	91	92	93
CPI (23-33)	3.6	2.1	4.5	5.5	4.5	5.2	4.8
PL-1 (15, 17, 19, pristane) (ng/l)	118	139	152	199	98	210	163
TER (25, 27, 29) (ng/l)	25	100	152	117	51	97	31
PE-Lo (16, 18, 20, phytane) (ng/l)	64	75	62	68	56	112	75
PEHi (24, 26, 28, 30) (ng/l)	32	139	99	52	35	47	25
Cmax	17	33	31	21	31	21,17,31	21,17
UCM/total HC (%)	15	7	5	12	5	5	5

Table 3. Comparison of total hydrocarbons in the world coastal waters.

Region	Total dissolved HC (μg/l)	Reference
NH9709	0.095–0.304	홍 (1998)
NH9804	0.062–0.860	This study
NH9809	0.887–2.076	This study
Nova Scotia	0.8	Gordon *et al.* (1978)
Southern Baltic Sea	2.0–130	Law and Andrulewicz (1983)
Gulf of Lyons	18–23	Marchand *et al.* (1988)
Shatt Al-Arab and NW Arabian Gulf	3.25–25.33	Al-Saad *et al.* (1998)
Arabian sea coastal waters	<0.1–59	Douabul and Al-Shiwafi (1998)
Southern Ocean (*n*-alkanes)	5.8	Cripps and Priddle (1991)

부해역에서는 충분해된 탄화수소 함량중 육상기원이 절반이상을 차지하고 있다. 1998년 추계에는 표층해수의 총 용존 탄화수소 함량은 931~2222 ng/l이고 총탄화수소중 *n*-alk이 차지하는 비중은 83~93%이다. UCM은 총탄화수소의 5~12%에 이른다. 근원은 전 정점에 걸쳐서 식물플랑크톤기원이 가장 많다. 남해와 같이 시·공간적으로 탄화수소의 자생생산과 외부 유입량의 변동이 심한 해역에서는 시계열자료을 획득하여야 탄화수소수지 수립이 가능할 것으로 사료된다.

사 사

저자들은 두분 익명의 심사위원들의 예리한 지적과 건설적인 조언으로 초안이 크게 개선되었음을 감사드린다. 또한 온누리호와 이어도의 선장과 선원여러분의 시료채취 협력에 감사를 드린다. 본 연구는 한국해양연구소의 연구사업(BSPE97612, 98706, 99752)에 의하여 지원되었다.

참고문헌

환경부, 1996. 환경백서. 597 pp.

홍기훈(편집), 1998. 남해대륙붕물질순환과 생지화학연구. 한국해양연구소, BSPE 98706 -00-1139-4.

Al-Saad, H., S.M. Shamshoom and J. K. Abaychi, 1998. Seasonal distribution of dissolved and particulate hydrocarbons in Shatt Al-Arab Estuary and the North Northwest Arabian Gulf. *Mar. Poll. Bull.*, **36**: 850−855.

Biegger, T., T. A. Abrajano and J. Hellou, 1997. Generation of biogenic hydrocarbons during a spring bloom in Newfoundland coastal (NW Atlantic) waters. *Org. Geochem.*, **26**: 207−218.

Blumer, M., J. C. Robertson, J. E. Gordon and J. Sass, 1969. Phytol-derived C_{19} di- and triolefinic hydrocarbons in marine zooplankton and fishes. *Biochem.*, **8**: 4067−4047.

Colombo, J.C., E. Pelletier, C. Brochu and M. Khalil, 1989. Determination of hydrocarbon sources using *n*-Alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Tech.*, **23**: 888−894.

Cripps, G.C. and J. Priddle, 1991. Hydrocarbons in the Antartic marine environment. *Antarctic Sci.*, **3**: 233−250.

Douabul, A. A.-Z. and N.A. Al-Shiwafi, 1998. Dissolved/dispersed hydrocarbons in the Arabian region. *Mar. Poll. Bull.*, **36**: 844−850.

Eglinton, T.I., B.C. Benitez-Nelson, A. Pearson, A.P. McNichol, J.E. Bauer and E.R.M. Druffel, 1997. Vairability in radiocarbon ages of individual organic compounds from marine sediments. *Science*, **277**: 796−799.

Fahl, K. and R. Stein, 1999. Biomarkers as organic-carbon-source and environmental indicators in the late Quaternary Artic Ocean: problems and perspectives. *Mar. Chem.*, **63**: 23−309.

Fernandes, N.B., A. Boireau and J. Tronczynski, 1997. Aquatic hydrocarbon distributions in the Seine Estuary: Biogenic Polyaromartics and *n*-Alkanes. *Estuar.* **20**: 281−290.

Folch, J.M. Lee and G.H. Stanely, 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, **226**: 497−499.

Gordon, D.C.Jr., P.D. Keizer and J. Dale, 1978. Temporal variations and probable origins of hydrocarbons in the water column of Bedford Basin, Nova Scotia. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **7**: 243−256.

Gomez-Belinchon, J.I., R. Llop, J.O. Grimalt and J. Albaiges, 1988. The decoupling of hydrocarbons and fatty acids in the dissolved and particulate water phases of a deltaic environment. *Mar. Chem.*, **25**: 325−348.

ITOPF, 1998. Response to Marine Oil Spill Response. The International Tanker Owners Pollution Federation Limited, London, 128 pp.

Law, R. and E. Anrdulewicz, 1983. Hydrocarbons in water, sediment and mussels from the southern Baltic Sea. *Mar. Poll. Bull.* **14**: 289−293.

Marchand, J.C., J.C. Caprais and P. Pignet, 1988. Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in coastal waters of the western Mediterranean (France). *Mar. Environ. Res.*, **25**: 131−159.

Page, D.S., P.D. Boehm, G.S. Douglas, A.E. Bence, W.A. Burns and P.J. Mankiewicz, 1998. Petroleum sources in the Western Gulf of Alaska/Shelikoff Strait Area. *Mar. poll. Bull.*, **12**: 1001−1012.

Snedaker, S.C., P.W. Glynn, D.G. Rumbold and E.F. Corcoran. 1995. Distribution of *n*-alkanes in marine samples from Southeast Florida. *Mar. Poll. Bull.*, **30**: 83−89.

Tolsa, I., I.M. Bayona and J. Albaiges, 1996. Aliphatic and polycylcic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. *Environ. Sci. Tech.*, **30**: 2495−2503.

UNEP, 1991. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Manual and Guides N0. 20. Prepared by K.A. Burns. International Atomic Energy Agency, Monaco.

Volkman, J.K., A.T. Revill and A.P. Murray, 1997. Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments. In Molecular Markers in Environmental Geochemistry, edited by R.P. Eganhouse, ACS Symposium Series 671, Washington, D.C., pp. 110−132.

Yunker, M.B., R.W. MacDonald, W.J. Cretney, B.R. Fowler and F.A. McLaughlin, 1993. Alkane, terpene, and polycylic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **57**: 3041−3061.

Wade, T.L, D.J. Venlinsky and E. Reinharz, 1994. Tidal river sediments in the Washington, D.C. Area. II Distribution and sources of organic contaminants. *Estuar.*, **17**: 321−333.

2000년 1월 7일 원고접수
2000년 8월 4일 수정본 채택
담당편집위원: 김경렬