

북극 스발바드 군도 스피츠베르겐섬 콩스피요르드에서의 다환 방향족 탄화수소화합물의 분포 특성

김기범·하성용·안인영·최희선*
경상대학교 해양환경공학과, 해양산업연구소
*한국해양연구원, 극지연구소
(2004년 5월 10일 접수; 2004년 8월 23일 채택)

Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon at Kongsfjorden in Spitsbergen, Svalbard Islands

Gi Beum Kim, Sung Yong Ha, In-Young Ahn* and Heeseon Choi*
Department of Marine Environmental Engineering, Marine Industry Institute,
Gyeongsang National University, Tongyoung 650-160, Korea
*Polar Science Laboratory, Korean Ocean Research and Development Institute, Ansan 426-744, Korea
(Manuscript received 10 May, 2004; accepted 23 August, 2004)

In order to elucidate the polycyclic aromatic hydrocarbon concentration and its origin in arctic area, four arctic brown algae (*Laminaria saccharina*, *L. digita*, *Alaria esculenta*, *Desmarestia aculeata*), one marine invertebrate (*Echinoidea*) and sediments were collected from Kongsfjorden in Spitsbergen from the late July to early August, 2003. In case of macroalgae, the young blade part above growth point and the old stipes and blades beneath growth point were separated and analyzed for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an attempt to check the mechanism of uptake in macroalgae to accumulate PAH. There was no difference in PAH concentrations between sampling sites (Stations B and C), species, and blades beneath and above growth point. PAH concentrations in all samples collected in this study were relatively higher than those reported in other areas of arctic. Especially, station C, which is known as an unpolluted area, showed 10 times higher PAH concentration (8,765 ng/g) in sediment than station A (694 ng/g) around harbor. In addition high PAH concentration, station C had very higher proportion of methylated PAH to parent PAH in sediment than station A. Source analysis using PAH isomer pair ratios as indicators showed that Kongsfjorden area seemed to be relatively contaminated with PAH derived from direct petroleum input.

Key Words : Polycyclic aromatic hydrocarbon, Brown algae, Sediment, Petroleum, Arctic

1. 서론

다환 방향족 탄화수소화합물(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)은 산업 및 생활폐기물의 소각이나 유류유출과 같은 산업활동 및 산불과 같은 자연현상에 의해 생성되며, 대기수송이나 강물을 통하여 해양으로 유입된다^{1,2)}. 이러한 PAHs 화합물 중

benzo(a)pyrene과 같은 몇가지 화합물들은 기형을 형성하거나 발암물질로 알려져 있으며^{3,4)}, 또한 생식독성을 일으키기도 한다⁵⁾. 그러므로 인류 건강상의 위해를 예방하기 위하여 해양생태계를 이루는 여러 매질에 있어서 PAHs의 분포나 농축정도에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다.

특히 오염원으로부터 격리된 북극의 경우 퇴적물에서 3000 ng/g, 그리고 눈에서 660 ng/L의 높은 PAHs가 검출되었다. 이러한 연구결과로부터 북극 지역 또한 연근해와 마찬가지로 대기의 이동 혹은 인근 PAHs 오염원으로부터의 유입으로 인한 PAHs

Corresponding Author : Gi Beum Kim, Department of Marine Environmental Engineering, Marine Industry Institute, Gyeongsang National University, Tongyoung 650-160, Korea
Phone : +82-55-640-3164
E-mail : kgb@nongae.gsnu.ac.kr

의 오염이 진행되고 있다는 사실이 밝혀졌다^{6,7)}. 하지만 아직도 북극지역은 접근이 용이하지 않아 이 지역에서의 연구결과는 상당히 미비한 편이다. 이로 인해 북극 생태계에 있어서 먹이연쇄과정에 의한 PAH의 축적정도와 이동경로에 대해서는 명확히 규명되지 못하고 있다.

한편 우리나라의 북극 다산기지가 위치한 스발바드섬(Svalbard Island)은 최근까지 석탄채광(1917-1962, 1990년 이후), 유전탐사 등 인간활동이 활발하게 이루어졌으며, 이 곳에 조성된 국제 연구타운에서의 연구에 의하여 이 지역에서 채취된 퇴적물, 해양조류, 포유류 등에서 유기염소계화합물 및 중금속 등의 독성오염물질이 높은 농도로 존재함이 밝혀졌다⁸⁻¹¹⁾. 하지만 스칸디나비아반도 위쪽 Barents Sea에서의 퇴적물 조사에 의해 스발바드섬 주변해역에서 상당히 높은 PAHs가 검출되었음에도 불구하고¹²⁾, 스발바드섬에서의 PAHs에 대한 연구는 아직 이루어지지 않았다.

이에 북극생태계에 있어서 먹이연쇄과정에 의한 PAHs의 축적정도와 이동경로를 파악하는 귀중한 자료를 제공하기 위하여 스발바드섬 Ny Alesund에 조성된 해양연구원 다산기지 부근에서 대표적인 식물, 동물 및 퇴적물을 채취하여 PAHs 오염정도와 오염원을 파악하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

본 연구에 사용되어진 시료들은 북극 다산연구기지 부근 스피츠베르겐섬 쿡스피요르드만 수심 20 m 미만의 조하대 암반에서 스쿠버다이버를 통해 2003년 7월 28일부터 8월 5일 사이에 채취되었다(Fig. 1). 정점 A에서는 퇴적물 시료만 채취되었으며, 정점 B에서는 해양갈조류 *Alaria esculenta* 8개 시료, *Laminaria saccharia* 5개 시료, *Laminaria digita* 3개 시료, *Desmarestia aculeata* 1개 시료와 *Echinoidea* 3마리가 채집되었다. 정점 C에서는 위의 해양갈조류들이 각각 2, 2, 1, 1개 그리고 퇴적물이 채집되었다. 정점 B에서 채취되어진 시료들은 모두 상온에서 건조되어졌으며, 그 외 모든 시료들은 동결건조되어진 후에 화학분석에 이용되어졌다.

2.2. 실험방법

건조된 시료를 막자사발에서 곱게 갈은 후, 약 1 g의 시료를 정확히 재어 Na₂SO₄ 50 g 과 함께 막자사발에서 혼합한 후 티블에 옮겨 담았다. 티블의 시료위에 PAH 내부표준물질인 naphthalene-d₈, phenanthrene-d₁₀, anthracene-d₁₀, chrysene-d₁₂, perylene-d₁₂를 100 ng씩 첨가하였다. Methylene chloride 300

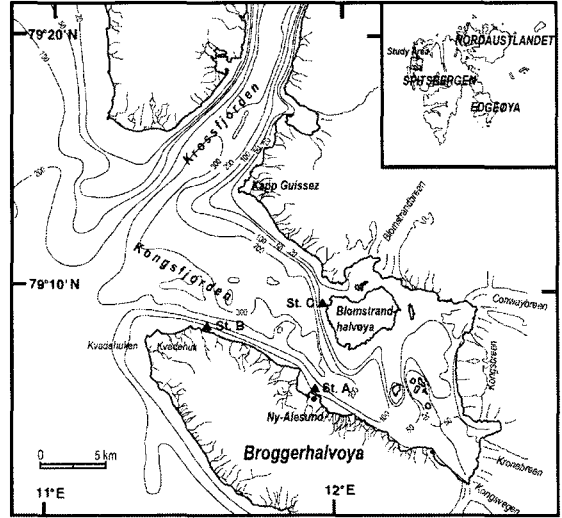


Fig. 1. Sampling stations in Kongsfjorden.

ml를 이용하여 속실텍 추출기에서 16시간 추출하였다. 추출되어진 용액을 10 ml가 될 때까지 자동회전 용매농축기를 이용하여 농축시켰다. 방해물질의 제거를 위해 450°C에서 활성화시킨 플로리실 10 g으로 채워진 유리컬럼에 농축된 추출액을 넣고 Methylene chloride:hexane(v/v, 1:1)용액 150 ml를 이용하여 정제하였다. 이 용출액을 다시 자동회전용매농축기를 이용하여 10 ml까지 농축시킨 후 질소가스 하에서 시료가 1 ml가 될 때까지 농축시켰다. 최종적으로 질량분석계가 장착된 가스크로마토그래피(HP 7673; Hewlett-Packard)를 이용하여 정량·정성분석하였으며, GC 검출시 사용되어진 PAHs의 질량수와 GC의 작동조건 등은 임등¹³⁾의 분석법을 따랐다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 건조방법에 따른 차이

PAHs를 이루는 화합물들 중 나프탈렌을 비롯한 저분자 화합물들은 상온에서 쉽게 휘발되어 시료로부터 손실이 일어나는 것으로 알려져 있다. 그러므로 PAHs의 분석에는 일반적으로 습식시료나 동결건조된 시료를 이용해야 한다. 정점 B에서 채취되어진 대부분의 시료는 상온에서 건조된 후 분석에 이용되어진 반면, 정점 A와 C의 시료들은 동결건조되어 분석되어졌다. 이에 상온건조된 시료와 동결건조되어진 시료에서 PAHs 화합물들의 구성비를 조사함으로써 상온에서 건조되어진 시료 중에서의 저분자량 PAHs 화합물들의 손실여부를 알아보았다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 해양갈조류 4종 모두

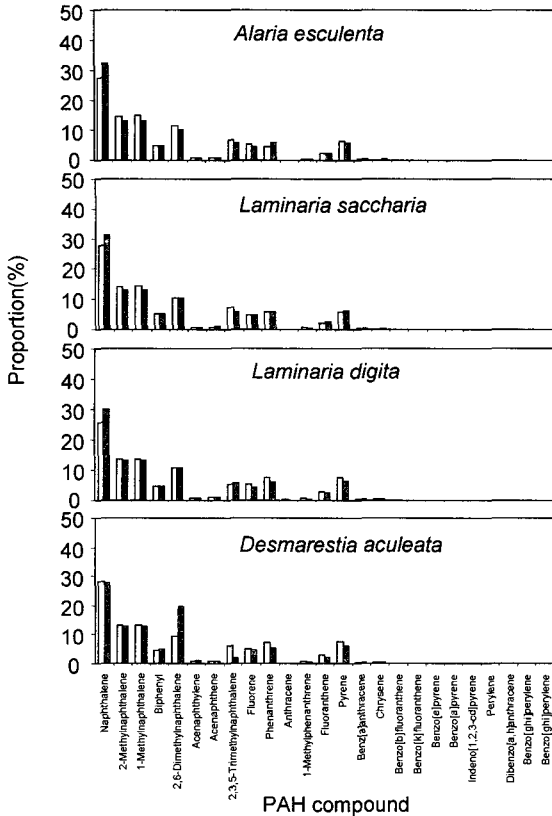


Fig. 2. Difference of each PAH proportion to total PAHs in brown algae according to different method (□; 20°C, ■; -20°C).

에서 각 PAHs 화합물들의 구성비가 건조방법에 상관없이 거의 유사한 양상을 보여주었기 때문에 상온건조에서도 저분자 화합물들의 손실은 미미한 것으로 판단되었다. 이로부터 건조방법에 따른 PAHs 농도의 변화는 무시할만한 것으로 판단되어 본 연구에서는 두 자료를 함께 사용하여 토의하였다.

3.2. 북극시료에서의 PAHs 농도분포

3.2.1. 해양갈조류 성장점 상/하부의 PAHs 농도 비교

생태계로부터 해양갈조류로의 PAHs의 흡수가 있을 통한 해수로부터인지 혹은 가근(rhizoid)을 통한 퇴적물로부터인지를 알아내기 위하여 성장점 상부와 하부로 나누어 PAHs 함량을 조사하였다. 본 연구에 채집된 4종의 해양갈조류 중 *Alaria esculenta* 종 4개의 시료에서만 상부와 하부가 채취되어 농도 비교할 수 있었다. *Alaria esculenta* 4개의 시료 중 절반씩 상부와 하부가 각각 약간 높게 나와 채취 부위에 따른 농도차이는 없는 것으로 판단되었다 (Table 1). 다른 3 종에 대해서는 시료 개수가 적거

나 상부와 하부 모두가 PAHs 분석용으로 채취되지 않아 흡수경로에 대해 판단할 수가 없었다. 본 연구에서는 정점 C에서만 퇴적물과 갈조류가 동시에 채집되었으므로, 이 정점에서 채집된 퇴적물의 시료가 1개에 지나지 않아 비교하기가 힘들었다. 특히 정점 C에서 채취된 퇴적물의 경우 극단적으로 높은 PAHs 함량을 나타내었고 메틸기로 치환되어진 화학종들의 함량이 높아 갈조류와는 다른 PAHs 조성비를 나타내어(Fig. 3) 해양갈조류의 PAHs 축적은 해수로부터의 유입에 의한 가능성을 보여 주었다. 하지만, Kirso 등⁴⁾은 발틱해에서 해양갈조류(*Fucus vesiculosus*)와 해수 및 퇴적물에서의 PAHs 화합물들의 구성비를 조사하여 갈조류와 퇴적물에서의 PAHs 조성의 유사성으로부터 갈조류에 축적되어진 PAHs의 대부분은 가근을 통해 퇴적물로부터 유입된 것으로 설명하였다. 그러므로, 해양갈조류의 PAHs의 정확한 흡수경로를 판단하기 위해서는 성장점 상부와 하부 모두를 채취한 갈조류 시료의 개수를 늘리고 동일 지역에서의 퇴적물과 해수의 시료가 충분히 확보되어야 할 필요성이 있는 것으로 사료된다.

3.2.2. 해양갈조류의 종에 따른 PAHs 함량

해양갈조류의 채집부위에 따른 PAHs의 농도에는 뚜렷한 차이가 발견되지 않았기 때문에, 이들 종간에 있어서 PAHs의 농도비교는 가근 상하부 전체의 PAHs 평균값을 사용하였다(Table 2). *Alaria esculenta*는 정점 B에서 평균 1140 ng/g(범위; 834-1387 ng/g, n=8) 그리고 정점 C에서 평균 1240 ng/g(범위; 1204 -1276 ng/g, n=2)의 PAHs 농도값을 보였다. *Laminaria saccharia*의 경우 정점 B와 C에서 각각 평균 1346 ng/g(1204-1542 ng/g, n=4)과 1061 ng/g(854-1268 ng/g, n=2)였으며, *L. digitata*는 각각 평균 826 ng/g(692-902 ng/g, n=3)과 913 ng/g(n=1), 그리고 *Desmarestia aculeata*는 877 ng/g(n=1)과 1235 ng/g (n=1)의 농도값을 보여주었다. *L. saccharia*는 정점 C보다 정점 B에서 높은 PAHs 값을 보였으며, 다른 3종의 갈조류는 모두 정점 C에서 높은 값을 나타내었다. 하지만 각 조사정점에서 채집되어진 시료의 개수가 충분하지 않아 통계적으로 유의하지는 않았다. 그러므로 채집 정점에 따른 PAHs 함량의 차이에 대한 판단유무는 보다 많은 시료의 분석이 이루어진 후에야 가능할 것으로 판단된다.

해양갈조류에서의 PAHs 평균값으로부터 *L. digitata*가 가장 낮게 PAHs를 농축하는 것으로 나타났으며, 나머지 3종은 거의 비슷한 수치를 나타내었다. 하지만, 해양갈조류의 종에 따른 농도차이 또한 시료개수가 충분히 많기 때문에 차후 많은 시료가 분석되

Table 1. PAHs concentrations in environmental samples collected from Spitsbergen Island (ng/g dry)

drying method	Sample	Station	position	ΣPAH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
R	A.e	B	1U	1171	321	173	174	59	134	14	2	82	66	43	1.0	2.9	24	70	3.0	1.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	A.e	B	1L	1083	334	156	157	50	114	8	10	63	51	44	0.9	2.4	23	65	3.7	1.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	A.e	B	2U	971	256	137	138	44	112	7	8	64	51	48	1.7	3.2	24	72	3.6	1.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	A.e	B	2L	1387	288	206	207	81	196	13	14	122	96	48	1.1	3.5	26	81	4.1	1.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	A.e	B	3U	834	232	119	120	35	90	6	7	49	36	45	1.2	3.1	21	65	3.3	1.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	A.e	B	3L	959	283	140	141	44	99	7	8	53	42	46	1.1	3.3	21	65	3.3	1.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	A.e	B	4U	1711	524	267	269	83	189	9	14	99	69	75	2.6	6.7	27	72	3.4	2.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	A.e	B	4L	1001	262	130	131	50	114	7	9	64	49	61	2.3	5.2	29	80	3.9	1.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.s	B	1U	1392	386	187	188	73	136	10	10	97	68	90	3.1	7.6	37	91	5.1	3.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.s	B	1L	1204	339	162	163	60	119	9	10	87	60	82	2.4	8.9	28	70	3.1	1.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.s	B	2L	1542	456	239	240	90	175	12	13	109	67	47	1.3	3.9	23	63	3.6	1.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.s	B	3L	1256	349	184	185	62	127	10	12	78	58	73	1.2	6.7	30	76	4.0	2.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.s	B	4L	1335	324	181	182	56	150	12	11	104	73	103	2.9	9.9	35	86	4.1	2.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.d	B	1L	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
R	L.d	B	1U	884	235	122	123	43	97	8	10	22	55	67	1.8	6.4	26	62	3.6	2.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.d	B	2U	902	230	117	118	41	92	7	8	68	44	70	2.0	5.9	27	67	3.5	2.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.d	B	2L	692	175	95	96	30	76	7	6	40	39	46	1.1	3.1	20	54	3.6	1.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	D.a	B	1	877	248	114	115	39	83	8	8	53	43	61	1.6	5.3	27	64	3.6	2.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	A.e	C	1U	1204	400	157	158	64	120	10	11	60	49	68	2.0	5.3	29	66	3.6	2.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	A.e	C	1L	1276	404	164	165	60	130	11	11	76	58	77	2.5	5.7	30	75	3.9	3.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	L.s	C	1U	854	292	105	105	40	79	7	8	37	38	51	0.9	3.9	24	58	3.6	2.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	L.s	C	1L	1268	371	170	171	66	140	11	12	87	60	73	1.5	5.1	27	68	3.8	2.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	L.d	C		913	273	121	122	42	97	8	8	53	40	55	1.2	4.0	24	59	3.4	2.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	D.a	C		1235	345	156	157	59	240	12	10	24	54	63	1.7	4.8	29	73	5.3	2.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	E	B		1532	667	145	146	58	127	18	13	79	53	66	2.6	5.8	36	94	5.5	1.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	E	B		1321	569	121	122	49	105	17	11	73	46	57	1.8	5.9	34	87	5.5	1.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	E	B		1418	648	122	123	46	97	14	8	56	43	71	3.1	6.4	33	89	5.3	5.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	S	C		8765	963	1360	1369	131	760	9	49	2151	161	296	33	1160	31	54	60	63	34	5.2	13	33	6.3	8.3	4.0	8.6
Fz	S	A		694	176	78	79	61	84	8	5	66	36	34	0.8	12	9.1	17	1.8	9.2	5.3	0.7	5.1	1.0	1.5	0.8	0.8	3.1

* PAHs Compound - 1: Naphthalene 2: 2-Methylnaphthalene 3: 1-Methylnaphthalene 4: Biphenyl 5: 2,6-Dimethylnaphthalene
 6: Acenaphthylene 7: Acenaphthene 8: 2,3,5-Trimethylnaphthalene 9: Fluorene 10: Phenanthrene 11: Anthracene
 12: 1-Methylphenanthrene 13: Fluoranthene 14: Pyrene 15: Benz[a]anthracene 16: Chrysene 17: Benzo[b]fluoranthene
 18: Benzo[k]fluoranthene 19: Benzo[e]pyrene 20: Benzo[a]pyrene 21: Indeno[1,2,3-cd]pyrene 22: Perylene 23: Dibenz[a,h]anthracene
 24: Benzo[ghi]perylene, F: analysis failed

* drying method -R: room temperature, Fz: freezing temperature,

* Sample - A.e: *Alaria esculenta* L.s: *Laminaria saccharia* L.d: *Laminaria digita* D.a: *Desmarestia aculeata*, E: *echinoidea*, S: sediment,
 * position - U: above growth point, L: below growth point

* n.d. - not detected

어진 후에야 종에 따른 PAHs 생물농축계수(bio-concentration factor)를 보다 통계적으로 유의하게 파악할 수 있을 것이다.

한편 해양갈조류는 다른 홍조류나 녹조류에 비해 benzo(a)pyrene의 대사능력이 현저히 낮아 benzo(a)pyrene을 상당히 고농도로 농축하는 것으로 알려져 있다²²⁾. 또한 본 연구에서 채집된 해양갈조류 시료 전체의 농도(692-1542 ng/g)는 다른 조사지역에서의 생물시료 중의 PAHs 값보다 높아 북극 해양식물에 있어서 PAHs 연구는 갈조류에 집중해야 할 것으로 판단되어진다(Table 3).

3.2.3. 해양동물과 퇴적물에서의 PAHs 함량

Table 2에 각 조사정점에서 채취된 시료에서의 PAHs 함량을 나타내었다. *Echinoidea*는 정점 B에서만 채집되었고 평균 1424 ng/g(범위; 1321-1532 ng/g, n=3)의 값을 보였다. Table 3에서는 본 연구에서의 조사되었던 PAHs 농도를 다른 연구결과와 비교하였다. 본 연구에서 계산되었던 PAHs 함량은 West Beaufort Sea에서 채집된 해양동물들에서의 PAHs 함량(24-161 ng/g)²¹⁾보다 훨씬 높은 수치이다. 퇴적물은 정점 A와 C에서 각각 694 ng/g과 8765 ng/g 값을 보였다. 특히 정점 C에서의 값은 Table

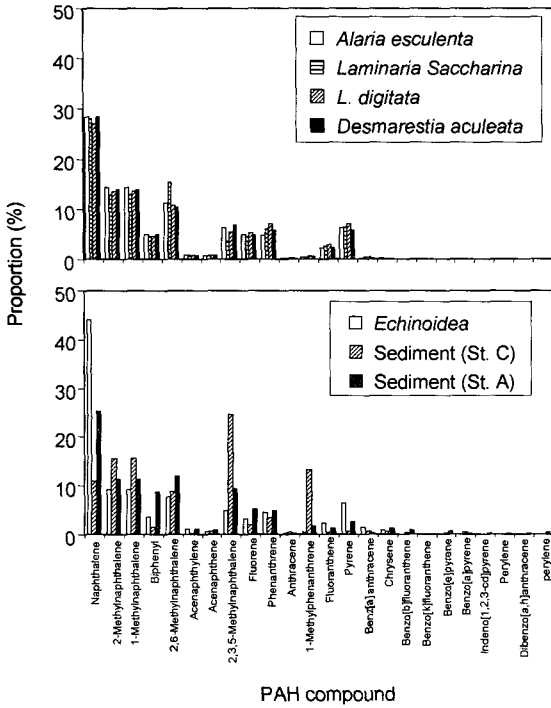


Fig. 3. Proportion (%) of each PAH to total PAHs in various environmental samples.

3에 나타난 다른 모든 지역에서 채집된 퇴적물 중의 PAHs 함량보다 월등히 높은 수치였다. 지리적으로

볼 때 정점 A는 부두근처로 PAHs 오염이 가장 많은 곳으로 추정되는 곳이며, 이에 반해 정점 C는 부두에서 멀리 떨어져있어 만 입구로부터 육상에서 유입되는 인위적 오염물질의 영향이 거의 없을 곳으로 예상되는 지역이다. 그럼에도 불구하고 정점 C에서 채취된 퇴적물에서의 PAHs 함량은 예상과 다르게 대조지역인 정점 A보다도 훨씬 높게 나타났으며, 정점 C에서 채집된 해양생물 중의 PAHs 함량 역시 다른 연구에서보다 높게 나타났다. 이는 정점 C의 인근에 PAHs의 오염원이 존재함을 시사하는 것으로 사료된다.

3.3. PAHs 오염원 추정

PAHs 화합물 중 몇몇 성분은 소각에 의한 것인지 혹은 유류오염에 의한 것인지 그 기원에 따라 상대적인 비가 달라진다. PAHs 오염원을 알아보기 위하여 각 시료들에서 계산되어진 PAHs 각 화합물들의 구성비를 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 생물시료뿐만 아니라 퇴적물 시료 모두에서 벤젠고리가 4개 이상인 고분자량 화합물에 비해 벤젠고리가 3개 이하인 저분자량 화합물의 구성비가 높음을 알 수 있다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 모든 시료에서 저분자량 화합물은 총 PAHs 함량의 90% 이상을 차지하였다. 이로부터 모든 시료중의 PAHs가 상대적으로 소각보다는 유류오염에 의한 유입인 것으로 판단된다.

Table 2. Mean PAHs concentrations in environmental samples collected from Spitsbergen Island (ng/g dry weight)

drying method	Sample	Station	ΣPAH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
R	A.e	B	1140	312	166	167	56	131	9	9	75	57	51	1	4	24	71	4	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.s	B	1346	371	190	192	68	141	10	11	95	65	79	2	7	30	77	4	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	L.d	B	826	213	112	112	38	88	7	8	43	46	61	2	5	24	61	4	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R	D.a	B	877	248	114	115	39	83	8	8	53	43	61	1.6	5.3	27	64	3.6	2.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	A.e	C	1240	402	160	161	62	125	10	11	68	54	72	2	5	29	71	4	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	L.s	C	1061	332	137	138	53	109	9	10	62	49	62	1	5	25	63	4	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	L.d	C	913	273	121	122	42	97	8	8	53	40	55	1.2	4.0	24	59	3.4	2.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	D.a	C	1235	345	156	157	59	240	12	10	24	54	63	1.7	4.8	29	73	5.3	2.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	E	B	1424	628	129	130	51	110	17	11	69	47	64	2	6	34	90	21	13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fz	S	C	8765	963	1360	1369	131	760	9	49	2151	161	296	33	115	31	54	60	63	34	5.2	13	33	6.3	8.3	4.0	8.6	
Fz	S	A	694	176	78	79	61	84	8	5	66	36	34	0.8	11.9	9.1	17.1	1.8	9.2	5.3	0.7	5.1	1.0	1.5	0.8	0.8	3.1	

* PAHs Compound - 1: Naphthalene 2: 2-Methylnaphthalene 3: 1-Methylnaphthalene 4: Biphenyl 5: 2,6-Dimethylnaphthalene 6: Acenaphthylene 7: Acenaphthene 8: 2,3,5-Trimethylnaphthalene 9: Fluorene 10: Phenanthrene 11: Anthracene 12: 1-Methylphenanthrene 13: Fluoranthene 14: Pyrene 15: Benz[a]anthracene 16: Chrysene 17: Benzo[b]fluoranthene 18: Benzo[k]fluoranthene 19: Benzo[e]pyrene 20: Benzo[a]pyrene 21: Indeno[1,2,3-cd]pyrene 22: Perylene 23: Dibenz[a,h]anthracene 24: Benzo[ghi]perylene
 drying method - R: room temperature, Fz: freezing temperature,
 Sample - A.e: *Alaria esculenta* L.s: *Laminaria saccharia* L.d: *Laminaria digita* D.a: *Desmarestia aculeata*, E: *echinoidea*, S: sediment
 * n.d. - not detected

Table 3. ΣPAHs concentrations in arctic areas

type	site	concentration	reference
seawater	North Sea	5 - 65 pg/L	Schulz-Bull et al. ⁽¹⁵⁾
	Kara Sea, Russia	nd - 2.2 ng/L	Fernandes and Sicre ⁽¹⁶⁾
aerosol	Svalbard, Norway	0.6 - 2.0 ng/m ³	Cecinato et al. ⁽¹⁷⁾
ice	Greenland (3230 m)	nd - 11 ng/g	Masclat et al. ⁽¹⁸⁾
	Ellesmere Is. Canada (1700 m)	36 - 660 ng/L	Peters et al. ⁽⁶⁾
snow	Kara Sea, Russia	8 - 25 μg/L	Melnikov et al. ⁽¹⁹⁾
	Kara Sea, Russia	24 - 34 μg/L	Melnikov et al. ⁽¹⁹⁾
sediment	Kara Sea, Russia	nd - 810 ng/g	Sericano et al. ⁽²⁰⁾
	Western Beaufort Sea	2 - 1092 ng/g	Valette-Silver et al. ⁽²¹⁾
	Barents Sea, Russia	428 - 3257 ng/g	Savinov et al. ⁽⁷⁾
biota			
(invertebrate)	Western Beaufort Sea	24 - 161 ng/g	Valette-Silver et al. ⁽²¹⁾
(green algae)	Baltic Sea	469 ng/g	Kirso et al. ⁽¹⁴⁾

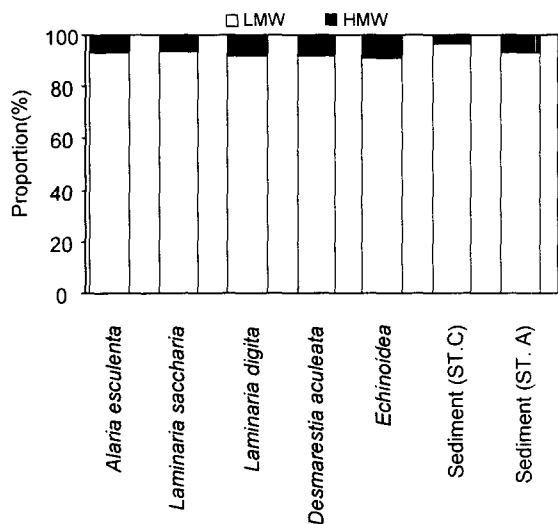


Fig. 4. Ratio of lower molecular weight PAH and higher molecular weight PAH to total PAHs in environmental samples.

Colombo 등⁽²³⁾은 그 기원이 소각일 경우 phenanthrene/anthracene 값이 10보다 작으며, 동시에 fluorene/pyrene 값이 1보다 크게 나타난다고 설명하였다. 본 연구에 사용되어진 시료들에서 이들 성분비를 Fig. 5에 도시하였으며, 한 개의 시료를 제외한 모든 시료가 소각이 아닌 유류오염인 것을 지지하는 영역에 위치하여 Fig. 4에서 분자량에 따른 분류에 판단되어진 것처럼 본 연구지역은 PAHs 오염이 유류에 의한 것임을 암시해 주고 있다. Steinhauer와 Boehm⁽²⁴⁾는 소각에 의한 대표 생성물로 phenanthrene(PH), 유류의 대표 성분으로 naphthalene(NA)을 선택하여 NA/PH 값이 대부분의 기름에서

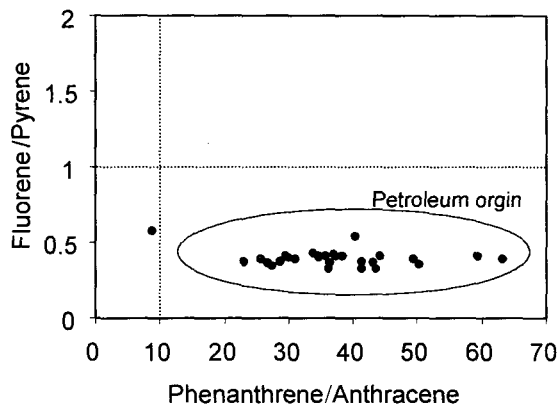


Fig. 5. Plotting of fluorene/pyrene and phenanthrene/anthracene in environmental samples.

는 1보다 훨씬 크며, 깨끗한 지역은 1.5이하의 값을 갖는 것으로 보고하고 있다. 본 연구지역에서 채집된 모든 시료에 있어서 NA/PH 값은 3.2에서 10사이의 값을 나타내었다. 이렇듯 PAHs 화합물들의 여러 조성비로부터 본 연구지역의 시료들은 PAHs가 유류 기원의 오염원에 의한 것으로 판단된다.

유류는 고생대 생물화석이 미생물분해에 의해 생긴 것이므로 그 PAHs 화합물 중에는 메틸화된 성분을 많이 함유하게 된다. 그러므로 유류오염의 판단기준으로 메틸화된 PAHs와 그 어미 PAHs(parent PAHs)의 상대적인 조성비를 비교하기도 한다⁽²⁵⁾. Fig. 6에 도시한 이들의 조성비를 보면 정점 A지역보다 정점 C지역에서 채취된 퇴적물에서 메틸화된 PAHs의 비율이 높아 특히 정점 C지역이 유류오염의 오염원에 근접해 있음을 암시해 주고 있다. 이 곳에서의 대기분진 중 PAHs 함량이 극단적으로 낮은

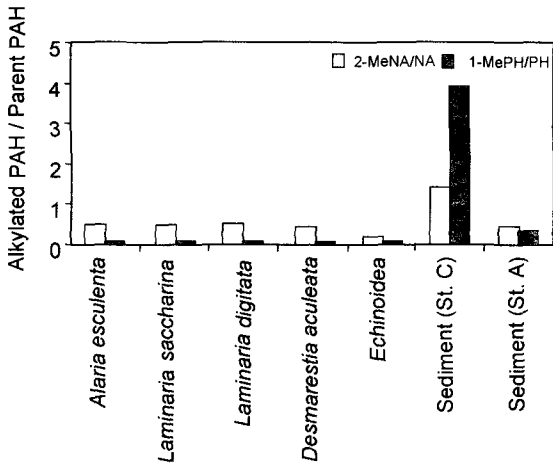


Fig. 6. Ratio of alkylated PAH to parent PAH in environmental samples.

(2-MeNA: 2-methylnaphthalene, NA: naphthalene, 1-MePH: 1-methylphenanthrene, PH: phenanthrene)

것(2.0 ng/m³ 이하)¹⁷⁾으로부터 대기를 통한 다른 지역으로부터의 유입가능성은 낮아보이므로, 이들 유류기원의 PAHs는 스피츠베르겐 섬 일대에서 이루어진 석탄채취와 같은 인간활동에 의해 유출된 후 해류를 타고 이동된 것으로 판단된다.

4. 결론

스발바드섬에 위치한 북극 다산기지 주변의 퇴적물과 생물시료중에서 매우 높은 PAHs가 검출되었다. 해양갈조류 4종 모두 상당히 높은 PAHs 함량을 보였으며, 채집부위, 채취장소 그리고 중별에 따른 농도 차이는 나타나지 않았다. Echinoidea와 퇴적물 역시 갈조류와 마찬가지로 높은 값을 보였다. 모든 시료에서 PAHs의 특정 성분 조성비들로부터 유추해 본 결과 본 연구지역은 PAHs가 유류에 의해 유입된 것으로 판단되었고, 특히 정점 C지역의 퇴적물에서 높은 PAHs 함량과 매우 높은 메틸화된 PAHs의 함량비에서 정점 C의 인근 지역이 유류오염의 근원지인 것으로 판단되었다. 이로써 북극지역 또한 인간활동에 의한 PAHs의 오염이 심각하게 진행되고 있음이 밝혀졌다.

감사의 글

이 연구는 한국해양연구원 극지연구소에서 수행하는 '북극다산기지 주변 자연환경 및 생물자원 연구(PP-03-107)'의 일환으로 이루어졌다.

참고 문헌

1) Anderson, J. B. and J. E. Snodgrass, 1976,

Incidence and significance of polynuclear aromatic hydrocarbons in the water environment, CRC Cri. Rev. Environ. Control., 4, 69-83.

2) Boehm, P. D. and J. W. Farrington, 1984, Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments in the Georges Bank region, Environ. Sci. Technol., 18, 840-845.

3) Varanasi, U., J. E. Stein, M. Nishimoto, W. L. Reichert and T. K. Collier, 1987, Chemical carcinogenesis in feral fish: uptake, activation, and detoxication of organic xenobiotics, Environ. Health Perspectives, 71, 155-170.

4) Meyers, M. S., J. T. Landahl, M. M. Krahn and B. B. McCain, 1991, Relationships between hepatic neoplasm and related lesions and exposure to toxic chemicals in marine fish from the U.S. West coast, Environ. Health Perspectives, 90, 7-15.

5) Hose, J. E., J. B. Hannah, D. DiJulio, M. L. Landolt, B. S. Miller, W. T. Iwaoka and S. P. Felton, 1982, Polycyclic aromatic hydrocarbon and petroleum hydrocarbon contamination in sediment from the Newark Bay Estuary, New Jersey, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 11, 167-171.

6) Peters, A. J., D. J. Gregor, C. F. Teixeira, N. P. Jones and C. Spencer, 1995, The recent depositional trend of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon to the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada, Sci. Total Environ., 160/161, 167-179.

7) Savinov, V. M., T. N. Savinova, G. G. Matishov, S. Dahle and K. Næs, 2003, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia, Sci. Total Environ., 306, 39-56.

8) Henriksen, E. O., G. W. Gabrielsen, J. U. Skaare, N. Skjestad and B. M. Jenssen, 1998, relationships between PCB levels, hepatic EROD activity and plasma retinol in glaucous gulls, *Larus hyperboreus*, Mar. Environ. Res., 46, 45-49.

9) Pempkowiak, J., A. Sikora and E. Biernacka, 1999, Speciation of heavy metals in marine sediments vs their bioaccumulation by mussels, Chemosphere, 39, 313-321.

10) Wolkers, H., C. Lydersen and K. M. Kovacs,

- 2004, Accumulation nad lactational transfer of PCBs and pesticides in harbor seals (*Phoca vitulina*) from Svalbard, Norway. *Sci. Total Environ.*, 319, 137-146.
- 11) Savinow, V. M., G. W. Gabrielsen and T. N. Savinova, 2003, Cadmium, zinc, copper, arsenic, selenium and mercury in seabirds from the Barents Sea: levels, inter-specific and geographical differences, *Sci. Total Environ.*, 306, 133-158.
 - 12) Stange, K. and J. Klungsøyr, 1997, Orhano-chlorine contaminants in fish and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Barents Sea, *ICES J. Mar. Sci.*, 54, 318-332.
 - 13) Yim, U. H., J. R. Oh, S. H. Hong, W. J. Shim, S. H. Lee and J. H. Shim, 2002, Identification of PAHs sources in bivalves and sediments 5 years after the Sea Pince oil spill in Korea, *Environ. Forensics*, 3, 357-366.
 - 14) Kiros U., L. Paalme, M. Voll, E. Urbas and N. Irha, 1990, Accumulation of carcinogenic hydrocarbons at the sediment-water interface, *Mar. Chem.*, 30, 337-341.
 - 15) Schulz-Bull, D. E., G. Petrick, R. Bruhn and J. C. Duinker, 1998, Chlorobiphenyls (PCB) and PAHs in water masses of the northern North Atlantic, *Mar. Chem.*, 61, 101-114.
 - 16) Fernandes, M. B. and M. A. Sicre, 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf. *Estuar. Coast. Shelf, Sci.*, 48, 725-737.
 - 17) Cecinato, A., R. Mabilia and F. Marino, 2000, Relevant organic components in ambient particulate matter collected at Svalbard Islands (Norway), *Atmos. Environ.*, 34, 5061-5066.
 - 18) Masclat, P., V. Hoyau, J. L. Jaffrezo and H. Cachier, 2000, Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: superficial snow, *Atmos. Environ.*, 34, 3195-3207.
 - 19) Melnikov, S., J. Carroll, A. Gorshkov, S. Vlasov and S. Dahle, 2003, Snow and ice concentrations of selected persistent pollutants in the Ob-Yenisey River watershed, *Sci. Total Environ.*, 306, 27-37.
 - 20) Sericano, J. L., J. M. Brooks, M. A. Champs, M. C. Kennicutt II and V. V. Makeyev, 2001, Trace contaminant concentrations in the Kara Sea and its adjacent rivers, Russia, *Mar. Pollut. Bull.*, 42, 1017-1030.
 - 21) Valette-Silver, N., M. J. Hameed, D. W. Efurud and A. Robertson, 1999, Status of the contamination in sediments and biota from the western Beaufort Sea (Alaska), *Mar. Pollut. Bull.*, 38, 702-722.
 - 22) Kirso, U. and N. Irha, 1998, Role of algae in fate of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 41, 83-89.
 - 23) Colombo, J. C., E. Pelletier, C. Brochu and M. Khalil, 1989, Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 888-894.
 - 24) Steinhauer, M. S. and P. D. Boehm, 1992, The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs, *Mar. Environ. Res.*, 33, 223-253.
 - 25) Youngblood, W. W. and M. Blumer, 1975, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1303-1314.