

마산만의 하수기인 유기물 fecal sterol의 분포

최민규·문호방·김상수·이윤*
국립수산과학원 환경관리팀, *국립수산과학원 유해생물팀
(2005년 3월 9일 접수; 2005년 5월 26일 채택)

Distribution of sewage-derived organic matter using fecal sterol in Masan Bay, Korea

Min-Kyu Choi, Hyo-Bang Moon, Sang-Soo Kim and Yoon Lee*

Marine Environment Management Team, National Fisheries Research and
Development Institute(NFRDI), Busan 619-902, Korea

*Marine Harmful Organisms Research Team, National Fisheries Research and
Development Institute(NFRDI), Busan 619-902, Korea

(Manuscript received 9 March, 2005; accepted 26 May, 2005)

Surface sediments and seawater were sampled at Masan and Haengam Bays of Korea, to evaluate contamination by sewage-derived organic matter using fecal sterols. Six stream-water samples into Masan and Haengam Bays were also sampled. Total concentrations of eight sterols (coprostanol, epichloestanol, epicoprostanol, cholesterol, cholestanol, brassicasterol, stigmasterol and β -sitosterol) were in the range of 1,274~4,768 $\mu\text{g/g}$ dry weight in suspended particulate from the stream-water, 292~2,244 $\mu\text{g/g}$ dry weight in suspended particulate from the seawater and 4.5~27.2 $\mu\text{g/g}$ dry weight in the sediments. Although sterol compositions in sediments, seawater and stream-water were different, cholesterol was the predominant sterol in all samples. The proportion and concentration of coprostanol, a sewage tracer, in stream-water was much higher than those in sediment and seawater. The sterol levels including coprostanol in the sediments and seawater were higher at inner basin than at the outer bay. Some molecular indices and multivariate statistical analysis were used to assess the origin of these sterols and sewage contamination in the study area. The sterol composition patterns in stream-water were mainly associated with contamination by sewage-derived organic matters and those of seawater were associated with the activities of marine-originated organisms. Sterol levels in the sediments were both from the sewage input through stream-water and the marine-originated organisms. This survey suggests that the main source/route of sewage-derived organic matters in Masan Bay is the input of stream-water into the bay.

Key Words : Sediment, Seawater, Stream-water, Sewage, Fecal sterol, Coprostanol

1. 서론

우리나라 연안환경은 정부의 해양환경 개선사업의 시행으로 지난 10년간 점차적으로 개선되는 경향을 보이고 있다. 대부분 연안해역 해수수질은 2003년 기준하여 평균 II등급의 양호한 상태를 유지하고 있는 반면, 인구 및 공단이 집중되어 있는 일부

반폐쇄성 만의 수질은 III등급을 초과하는 심각한 오염상태에 놓여 있다¹⁾. 특히 도시화 및 산업화로 인하여 환경상태가 지속적으로 악화된 마산만은 1983년에 특별관리해역으로 지정되었다. 정부는 마산만의 환경개선을 위해 환경기초시설 설치, 오염물질 준설사업, 양식어장 정화사업과 같은 다양한 노력을 시도해왔다. 그렇지만 육상기인 오염물질 및 해양활동 기인 오염물질이 마산만에 지속적으로 축적되어, 화학적산소요구량 (COD), 총인 (TP) 등의 수질항목은 해역수질기준 III등급을 상회하고 있으며, 만성적인 부영양화, 상습적인 적조 발생, 저층 퇴적물 유기

Corresponding Author : Min-Kyu Choi, Marine Environment Management Team, National Fisheries Research and Development Institute, Busan 619-902, Korea
Phone: +82-51-720-2533
E-mail: mkchoi@momaf.go.kr

물 오염 등 복합적인 해양환경 문제점이 발생하고 있다^{2,3)}. 이러한 마산만의 오염은 육상기인 오염원의 처리 미흡, 하수관거 등의 환경기초시설 미비로 인한 처리효율의 저하, 해양환경 수용력을 초과하는 육지 개발 등에 기인하고 있다. 따라서 마산만으로 방류되는 육상기인 오염물질 중 도시하수를 모니터링하여 연안환경에서 도시하수 유입 정도를 평가하는 것은 매우 중요하다.

하수기인 지시자 (sewage-derived marker)의 이용은 이러한 평가를 좀더 용이하게 한다. 최근에는 산업폐기물의 독성 및 염소처리로 인해 대장균보다는 coprostanol과 같은 fecal sterols를 많이 이용한다. Coprostanol (5 β (H)-cholestan-3 β -ol)은 주요한 fecal sterol중 하나로, 인간이 배출하는 fecal sterols 중 약 50~80% (약 3400 μ g/g dry weight)를 차지하며 다른 육상동물보다 훨씬 많은 양 (약 5배 이상)을 포함한다^{4~8)}. 인간과 다른 동물들 (가축, 조류 및 해양포유류)의 배설물내 sterol 분포는 매우 상이하다. 한편, 동식물플랑크톤과 식물들은 coprostanol을 전혀 생성하지 않는다. Brassicasterol은 몇몇 규조류와 편모조류에서 기원하는 sterol로 보고된 바 있다^{9,10)}. β -sitosterol은 미세조류에서도 존재하지만, 전형적으로 육상식물에서 존재하는 sterol로 알려져 있다⁹⁾. 따라서 sterol의 분포와 다른 sterols와 coprostanol간의 비율 등은 도시하수 기원 유기물 오염을 파악하고, 배출원을 구분하는데 유용한 정보를 제공할 수 있다.

이 연구는 마산만 및 행암만의 표층퇴적물, 해수 및 유입 하천수내 coprostanol을 포함한 8종의 sterols (cholesterol, cholestanol, epicholestanol, epicoprostanol, β -sitosterol, brassicasterol, stigmasterol)를 조사하였다. 표층퇴적물내 sterols의 분포를 이용하여 마산만과 행암만에서 도시하수로 인한 오염정도를 파악하였으며, 표층해수와 하천수중 sterols와 비교를 통하여 배출원도 파악하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료 채취 및 분석

표층 퇴적물은 2004년 3월에 box core sampler를 이용하여 15개 조사정점에서 채취하였다 (Fig. 1). 채집된 퇴적물은 현장에서 냉동후 실험실로 운반하여 동결건조하였으며, 동결건조된 퇴적물은 분쇄하여 2 mm 체로 걸러 분석전까지 냉동보관하였다. 표층 해수는 2004년 6월에 퇴적물과 동일한 15개 조사정점에서 채수하였으며, 채수된 해수는 acetone으로 미리 세정한 glass fiber filter (Whatman, 47 mm)를 이용하여 4~6 L를 여과하였다. 하천시료는 2004년 6월

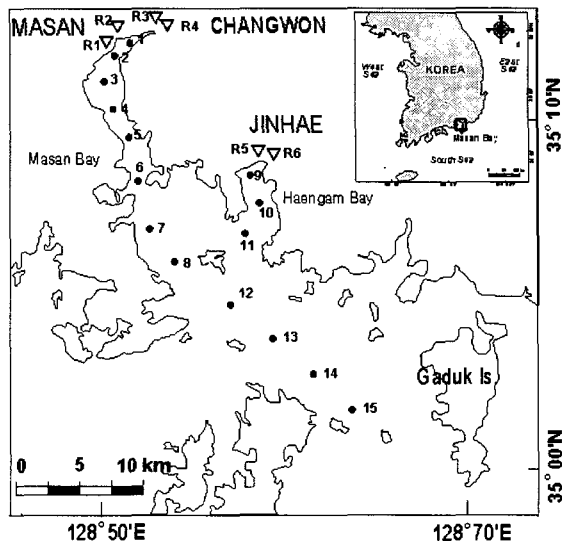


Fig. 1. Map showing the sampling stations of seawater and surface sediments from Masan and Haengam Bays. R1: Hoywon stream, R2: Sanhosamho stream, R3: Changwon stream, R4: Nam stream, R5: Gueedong stream and R6: Shinee stream.

에 마산시의 회원교방천 (R1)과 산호삼호천 (R2), 창원시의 창원천 (R3)과 남천 (R4) 그리고 진해시의 구이동천 (R5) 및 신이천 (R6)에서 채수하였다. 조사하천은 오염부하량이 많은 하천을 우선하여 선정하였다¹¹⁾. 채취된 시료는 세정한 glass fiber filter를 이용하여 2 L를 여과하였다. 여과된 glass fiber filter는 동결건조시킨 후, 분석전까지 냉동보관하였다.

시료의 전처리 및 분석조건은 최 등¹²⁾과 동일하다. 동결건조된 퇴적물과 여과지들은 각각 테프론 원심분리관에 50% methylene chloride-chloroform 20 mL와 함께 넣고 60분간 진탕 추출하였으며, 원심분리후 상등액을 취하였다. 이와 같은 추출과정은 2회 실시하였다. 추출액은 약 1 mL까지 농축하였으며, 농축된 추출액은 10 g florisil 컬럼을 이용하여 불순물을 제거하였다. 정제된 시료액은 다시 농축후, acetone으로 용매전환하였다. 시료액은 99:1 bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide-trimethylchlorosilane (Aldrich) 100 μ L를 주입하여 유도체화한 후, gas chromatograph-mass selective detector (Agilent 6890/5973N)로 정량하였다. 이때 모든 용매는 Merck사의 잔류 농약 분석용을 사용하였다.

각 sterol의 검출한계 (limit of detection)는 0.02 μ g (cholesterol)-0.07 μ g (epicholestanol) 였다. 각 시료에서 surrogate standard (1-nonadecanol)의 회수율은 퇴적물 82 \pm 14%, 해수 89 \pm 5% 및 하천수 73 \pm 17%로 양호한 수준이었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 하천수내 부유물질중 fecal sterol

Coprostanol은 하수처리공정에서 효과적으로 제거되는 것으로 알려져 있기 때문에, 마산만에서 존재하는 coprostanol의 주배출원은 주로 처리되지 않은 도시하수들이다. 이러한 도시하수들은 강, 하천을 포함한 여러 경로를 거쳐 해양으로 방류된다. Table 1은 마산만에서 채취한 표층퇴적물, 해수 및 유입 하천수중 coprostanol을 포함한 8종의 sterols의 분석 결과이다.

하천수중 주요 sterol은 coprostanol, cholesterol, stigmasterol로 총 sterols중 약 74%를 차지하였다. Coprostanol은 6개 하천에서 194~2,292 $\mu\text{g/g}$ dry weight (2,030~23,088 ng/L)농도 범위를 보였으며, 이 농도는 미처리된 도시하수가 하천으로 다량 유출함을 의미하는 것으로 해석될 수 있다 (Table 1). 환경부 보고에 따르면¹³⁾, 2003년에 마산만 주변지역에서 하수관거 보급률은 진해시 63%, 마산시 80% 및 창원시 95%로 아직도 미처리된 하수가 하천을 통해 해양으로 유출되고 있다. 또한 마산만 유입 하천에서 coprostanol 농도는 오스트레일리아의 Devlins Creek water 32 ng/L¹⁵⁾ 및 일본의 도쿄만으로 유입하는 Tamagawa River 400~4,000 ng/L¹⁴⁾보다 높은 수준을 보였으며, 프랑스 인구와 산업이 각각 30%와 40%가 밀집해 있는 Seine River 500~56,800 ng/L¹⁶⁾와 유사한 수준을 보였다. 한편, 일본의 하수처리장 유입수 89,000~204,000 ng/L¹⁴⁾보다는 낮은 농도수준을 보였다 (Table 2).

Cholesterol 농도는 422~2,453 $\mu\text{g/g}$ dry weight로 coprostanol과 유사한 농도수준을 보였다 (ANOVA, $p > 0.05$). Cholesterol은 도시하수뿐만 아니라 동·식물플랑크톤을 포함한 많은 생물들에서 존재하므로 해양 및 강하구에서 높은 농도로 잔류한다^{17~22)}. 이 연구에서 cholesterol은 도시하수유입 지시자인 coprostanol과 유의한 상관관계를 보였으며 ($r=0.932$, $p < 0.05$), cholesterol/brassicasterol의 조성비는 28 ± 14 (평균 \pm 표준편차)이며, 퇴적물의 약 8배, 해수의 약 13배나 높은 값으로 식물플랑크톤 기인 brassicasterol에 비해 cholesterol이 훨씬 높았다. 따라서 하천에서 존재하는 cholesterol은 동·식물플랑크톤과 같은 생물기원보다 도시하수에서 대부분 기원한 것으로 여겨진다.

Stigmasterol은 β -sitosterol과 함께 육상식물 (vascular plants)에서 가장 일반적인 sterol로서 이들은 runoff의 지시자로 이용할 수 있다⁹⁾. 조사 하천에서 이런 sterols의 높은 농도는 runoff에 의해 상당량의 유기물이 하천으로 유입하는 것으로 해석할 수 있다.

Sterol의 조성비는 도시하수의 유입여부 및 검출된 sterol의 기원을 구분할 수 있어서 도시하수 기인 유기물의 상대적인 기여도를 추정하는데 이용되고 있다^{4~6,14,17~30)}. 이 연구에서 적용한 sterol의 조성비는 (a) $5\beta/(5\beta+5\alpha)$, (b) $5\beta/(5\alpha+\text{cholesterol})$, (c) coprostanol/cholesterol 이다 (Table 1).

이 연구에서 $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ 조성비는 남천 0.70 그리고 그의 하천에서는 0.83~0.85이었다 (Table 1). $5\beta/(5\alpha+\text{cholesterol})$ 과 coprostanol/cholesterol의 조성비는 각각 0.36~1.26과 0.43~1.68로 매우 높았다. $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ 조성비 0.70이상은 도시하수로 인한 오염지역으로²³⁾, 그리고 $5\beta/(5\alpha+\text{cholesterol})$ 농도비가 0.06보다 높은 지역은 하수처리장 및 목장과 가축사육장에서 유출된 하수에 의해 오염된 지역으로 알려져 있다⁶⁾. Toulon, Morlaix 및 Brest 하수처리장으로부터 배출된 하수 (raw sewage)의 입자 중 coprostanol/cholesterol 조성비는 1 이상이었으며, 미국 뉴욕시의 슬러지에서는 4 ± 0.2 ³⁰⁾, Spain의 Galindo 하수처리장의 슬러지에서는 1.5가 보고된 바 있다¹⁸⁾. 조사 하천에서 얻어진 조성비들은 미처리 도시하수로 인한 오염이 있음을 보였다.

특히, 산호삼호천에서 보인 가장 높은 비들은 이 지역이 도시하수로 인해 가장 오염되었음을 의미한다. 환경부의 수질측정망자료에 따르면³¹⁾, 양덕천 (산호삼호천)의 수질은 2003년 연평균 총대장균수 1.1×10^8 (number/100 mL), T-N 11 mg/L, T-P 0.9 mg/L, COD 16 mg/L, BOD 28 mg/L으로 오염되어 있었으며, 특히 총 대장균수는 전국 수질측정망자료에서 가장 높은 농도임이 보고된 바 있다.

하천의 오염도는 하천의 유량에 따라 달라질 수 있으므로 오염물질의 농도와 함께 오염부하량으로 오염도를 판단해야 한다. 2004년 하천유량을 분기별 총 4회 측정된 결과, 평균 유량은 산호삼호천 $40,345 \pm 18,000$ ton/day, 남천 $39,793 \pm 10,383$ ton/day, 창원천 $20,607 \pm 7,993$ ton/day, 회원교방천 $10,476 \pm 3,771$ ton/day, 구이동천 $5,275 \pm 2,257$ ton/day, 신이천 $4,497 \pm 1,575$ ton/day이었다. 산호삼호천, 남천, 창원천은 다른 하천에 비해 매우 높은 유량을 보였다 (ANOVA, $p < 0.05$). 이 유량을 이용해 coprostanol의 부하량을 계산하면, 산호삼호천 438 g/day, 창원천 476 g/day, 회원교방천 116 g/day, 남천 81 g/day, 구이동천 65 g/day, 신이천 42 g/day이었다. 산호삼호천은 높은 오염도와 오염부하량을 갖는 것으로 나타났다. 또한, 창원천을 통해서도 매우 많은 양의 도시하수가 유입됨이 추정되었다.

3.2. 해수내 부유물질중 fecal sterol

해수중 주요 sterol은 cholesterol 및 brassicasterol

Table 1. Fecal sterols concentrations in suspended particulates of stream-water, seawater, and sediments from Masan Bay and Haengam Bay

Site	Cop	Epichst	Epicop	Chst	Chsta	Bras	Stig	Sito	Σsterols	cop/ Σsterols	5β/ (5β+5α)	5β/ (5β+chst)	cop/ chst	SS (mg/L)
<i>Stream-water</i> (μg/g dry weight)														
R1	362	106	19	422	69	9	152	134	1,274	0.28	0.84	0.74	0.86	30.6
R2	1,573	460	91	936	318	28	672	321	4,399	0.36	0.83	1.26	1.68	6.9
R3	687	201	25	780	117	57	1,056	225	3,148	0.22	0.85	0.77	0.88	33.6
R4	194	94	16	448	85	35	586	502	1,960	0.10	0.70	0.36	0.43	10.5
R5	2,292	670	113	2,453	468	78	2,163	780	9,015	0.25	0.83	0.78	0.93	5.4
R6	1,007	294	19	1,223	190	47	1,526	462	4,768	0.21	0.84	0.71	0.82	9.3
Mean	1,019	304	47	1,044	208	42	1,026	404	4,094	0.24	0.82	0.77	0.94	16.0
Stdev	794	225	43	754	156	24	725	231	2,763	0.09	0.06	0.28	0.41	12.6
<i>Seawater</i> (μg/g dry weight)														
SW1	10	27	8	854	58	406	57	62	1,482	0.01	0.15	0.01	0.01	5.2
SW2	156	47	16	1,337	87	377	72	152	2,244	0.07	0.64	0.11	0.12	6.8
SW3	20	8	2	311	27	145	31	49	592	0.03	0.42	0.06	0.06	9.6
SW4	19	7	1	172	17	104	23	40	383	0.05	0.53	0.10	0.11	8.6
SW5	4	<LOD	<LOD	186	19	154	34	46	443	0.01	0.16	0.02	0.02	5.1
SW6	<LOD	<LOD	<LOD	426	24	259	54	63	830	0.00	0.08	0.00	0.01	3.6
SW7	5	<LOD	<LOD	592	31	440	61	88	1,220	0.00	0.15	0.01	0.01	3.0
SW8	<LOD	<LOD	<LOD	246	20	271	43	54	637	0.00	0.10	0.01	0.01	4.0
SW9	10	3	1	469	20	120	37	12	673	0.01	0.33	0.02	0.02	7.5
SW10	16	5	2	1,361	52	376	105	145	2,063	0.01	0.24	0.01	0.01	2.5
SW11	5	2	<LOD	469	22	189	44	61	793	0.00	0.18	0.01	0.01	5.2
SW12	<LOD	<LOD	<LOD	183	16	104	24	31	358	0.00	0.03	0.00	0.00	5.5
SW13	<LOD	<LOD	<LOD	170	13	100	23	30	337	0.00	0.02	0.00	0.00	6.7
SW14	<LOD	<LOD	<LOD	136	11	99	19	26	292	0.00	0.02	0.00	0.00	8.4
SW15	<LOD	<LOD	<LOD	144	11	104	19	27	305	0.00	0.02	0.00	0.00	7.8
Mean	17	7	2	470	29	216	43	59	844	0.01	0.20	0.02	0.03	6.0
Stdev	39	13	4	409	21	127	24	41	632	0.02	0.19	0.04	0.04	2.1
<i>Sediment</i> (μg/g dry weight)														
S1	1.19	1.36	1.09	7.80	4.45	3.44	3.25	2.02	24.6	0.05	0.21	0.10	0.15	
S2	3.96	0.80	0.54	10.16	3.46	3.38	2.67	2.17	27.2	0.15	0.53	0.29	0.39	
S3	0.97	0.20	0.16	8.12	1.41	1.52	1.35	1.19	14.9	0.07	0.41	0.10	0.12	
S4	0.53	0.11	0.13	5.38	1.70	0.97	1.07	1.22	11.1	0.05	0.24	0.08	0.10	
S5	0.96	0.20	0.21	3.92	2.43	1.58	1.53	2.01	12.8	0.07	0.28	0.15	0.24	
S6	1.36	0.28	0.27	10.37	3.15	2.27	1.83	2.23	21.8	0.06	0.30	0.10	0.13	
S7	0.56	0.12	0.13	1.77	1.39	0.75	0.86	1.15	6.7	0.08	0.29	0.18	0.32	
S8	1.11	0.23	0.15	4.10	1.45	1.14	0.95	1.21	10.3	0.11	0.43	0.20	0.27	
S9	1.38	0.28	0.33	4.69	2.60	1.49	1.26	2.21	14.2	0.10	0.35	0.19	0.29	
S10	0.67	0.14	0.18	3.76	2.15	1.36	1.19	1.81	11.3	0.06	0.24	0.11	0.18	
S11	0.17	0.04	0.06	1.78	0.79	0.51	0.48	0.71	4.5	0.04	0.18	0.07	0.10	
S12	0.17	0.04	0.06	3.02	0.71	0.64	0.46	0.56	5.6	0.03	0.19	0.04	0.06	
S13	0.21	0.04	0.07	3.76	0.77	1.12	0.56	0.60	7.1	0.03	0.21	0.05	0.06	
S14	0.16	0.03	0.06	4.07	0.74	1.03	0.51	0.78	7.4	0.02	0.17	0.03	0.04	
S15	0.13	0.03	0.05	2.26	0.41	0.63	0.39	0.60	4.5	0.03	0.24	0.05	0.04	
Mean	0.90	0.26	0.23	5.00	1.84	1.46	1.22	1.37	12.3	0.06	0.28	0.12	0.17	
Stdev	0.96	0.36	0.27	2.82	1.18	0.91	0.83	0.65	7.2	0.03	0.10	0.07	0.11	

Cop: coprostanol, Epichst: epicholestanol, Epicop: epicoprostanol, Chst: cholesterol, Chsta: cholestanol, Bras: brassicasterol, Stig: stigmaterol, Sito: β-sitosterol, 5α: cholestanol, 5β: coprostanol, SS: suspended solid, R1: Hoywon stream, R2: Sanhosamho stream, R3: Changwon stream, R4: Nam stream, R5: Gueedong stream, R6: Shinee stream, <LOD: below detection of limit.

마산만의 하수기인 유기물 fecal sterol의 분포

Table 2. Comparison of coprostanol concentration (ng/L) in stream water into Masan and Haengam Bay with those values reported in other countries

	Location	n ^a	Concentration range
Surface water	Streams into Masan and Haengam Bay	6	2,030~23,088
	Tamagawa River, Japan ¹⁴⁾	2	400~4,000
	Devlins Creek water, Australia ¹⁵⁾	3	32
	Sein River, France ¹⁶⁾	19	500~56,800
Wastewater	STP Influent, Japan ¹⁴⁾	2	89,000~204,000
	Penrith STP effluent, Australia ¹⁵⁾	3	737,000

n^a : sample numbers, STP : sewage treatment plant.

이었으며, 이들은 총 sterols중 81%를 차지하였다. Cholesterol은 0.14-1.36 $\mu\text{g/g}$ dry weight의 범위이었으며, 총 sterols중 약 52%로 가장 높은 기여율을 보였다 (Table 1). 식물플랑크톤에서 기원하는 brassicasterol은 0.10~0.44 $\mu\text{g/g}$ dry weight의 범위와 약 28%의 기여율을 보였다. 해수중 cholesterol과 brassicasterol의 농도는 하천수보다 다소 높은 수준으로 이 sterols이 해양에서 상당량 생성되는 것을 의미한다. 각 sterol의 농도들이 평균농도의 표준편차보다 3배 (평균+3× 표준편차)수준을 보인 정점 2를 제외시, 해수에서 cholesterol은 coprostanol과 유의한 상관관계를 보이지 않았지만 ($p>0.05$), brassicasterol과는 유의한 상관관계를 보였다 ($r=0.679$, $p<0.05$). 또한 cholesterol/brassicasterol의 평균 비율은 2.1 ± 0.9 로 매우 낮은 값을 보였다. 따라서 해수중 cholesterol는 하천수와 달리 동·식물플랑크톤으로부터 상당량 기인된 것으로 생각된다.

해수중 coprostanol의 농도는 <LOD-156 $\mu\text{g/g}$ dry weight (~1,064 ng/L)범위이며, 총 sterols중 기여율도 ~7%로 매우 낮은 수준을 보였다. 해수중 coprostanol 농도는 만내측에서 높은 농도를 보였으며, 외측으로 갈수록 농도감소가 뚜렷하였다 (Fig. 2).

특히, 정점 2에서 coprostanol의 농도는 하천수와 유사한 농도수준으로 매우 높은 오염도를 나타냈다 (Table 1). Leeming and Nichols³³⁾는 Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC)의 해양내 분변계대장균 가이드라인 (primary and secondary recreation contact limit)에 대응하는 coprostanol 농도를 제안한 바 있다 (Table 3). 정점 2는 1,064 ng/L로 400 ng/L (secondary recreation contact limit)보다 높은 수준이었으며, 정점 3, 4, 9는 74~190 ng/L로 60 ng/L (primary recreation contact limits)보다 높은 수준을 보여 이들 정점에서 분변계 대장균에 의한 오염도 예상되었다.

해수에서도 도시하수 유입여부와 도시하수기인 유기물의 기여도 추정을 위하여 sterols의 조성비를 조사하였다 (Table 1). 해수에서 조성비는 $5\beta/(5\beta+5a)$ 0.02~0.64, $5\beta/(5a+\text{cholesterol})$ ~0.11, 및 coprostanol/cholesterol ~0.12의 범위를 보였다. 모든 조성비들은 정점 2, 3, 4에서 높은 값으로 주로 마산만 내측에서 도시하수로 인한 오염이 심한 것으로 나타났다. 특히 정점 2는 가장 높은 coprostanol의 농도와 조성비로 정점인근의 높은 오염이 예상되었다.

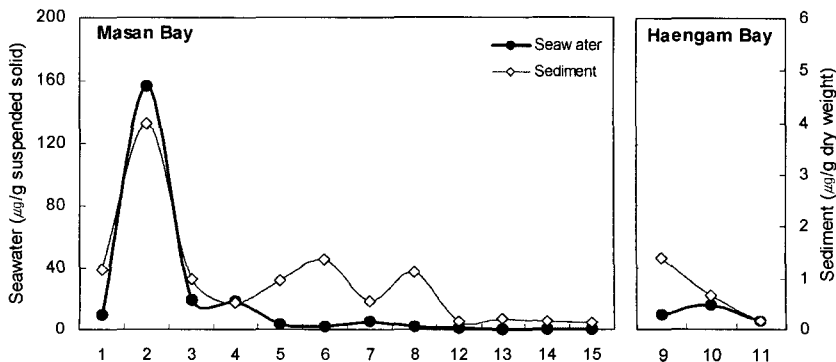


Fig. 2. Coprostanol concentrations in seawater and sediments from Masan and Haengam Bays.

Table 3. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC) guidelines for marine environment³²⁾

	Enterococci (cfu/100mL)	Faecal coliforms (cfu/100mL)	coprostanol ^a (ng/L)
Primary recreation contact limit	35	150	60
Secondary recreation contact limit	230	1,000	400

a. Leeming and Nichols suggested that the coprostanol concentrations correspond to currently defined primary and secondary contact limits for bacteria³³⁾.

3.3. 퇴적물중 fecal sterol

퇴적물내 총 sterols중 sterols의 기여율은 cholesterol 42%, cholestanol 15%, brassicasterol 12% 및 β -sitosterol 12%로 4종 sterols이 퇴적물중 주요 sterols이었다. 퇴적물에서 cholesterol 농도는 1.77~10.37 $\mu\text{g/g}$ dry weight (평균 5.00 $\mu\text{g/g}$ dry weight)이며, 총 sterols중 26~55%의 범위로 하천수와 해수에서와 같이 가장 높은 기여율을 보였다. 퇴적물에서 cholesterol은 coprostanol ($r=0.727$, $p<0.05$) 및 brassicasterol ($r=0.834$, $p<0.05$)과 모두 유의한 상관관계를 보여, cholesterol이 도시하수와 해양생물의 영향을 동시에 받고 있음을 알 수 있다. 하지만, cholesterol/brassicasterol의 평균비율은 3.6 ± 1.0 으로 해수와 함께 낮은 값을 보여 cholesterol이 동·식물 플랑크톤과 같은 해양생물의 영향을 상대적으로 더 많이 받는 것을 추정할 수 있었다.

국내의 다른 해역에서 보고된 cholesterol의 농도는 울산만 평균농도 0.90 $\mu\text{g/g}$ dry weight (0.23~4.00 $\mu\text{g/g}$ dry weight)¹²⁾ 및 한강하구 0.97 $\mu\text{g/g}$ dry weight (0.31~3.10 $\mu\text{g/g}$ dry weight)²¹⁾로, 마산만의 cholesterol 평균농도가 약 5배 이상이나 높은 수준을 보였다 (ANOVA, $p<0.001$). 또한 brassicasterol도 울산만 평균농도 181 ng/g dry weight (0.07~0.78 $\mu\text{g/g}$ dry weight) 및 한강하구 0.48 $\mu\text{g/g}$ dry weight (0.23~1.26 $\mu\text{g/g}$ dry weight)보다 마산만에서 약 3~10배정도나 높은 수준을 보였다 (ANOVA, $p<0.001$). 마산만은 다른 해역에 비해 낮은 해수유동과 육상의 하천으로부터의 많은 영양염의 지속적인 공급으로 인해 식물플랑크톤이 과다 증식됨이 보고된 바 있다^{34,35)}. 따라서 마산만의 퇴적물은 다른 해역보다 플랑크톤에 의한 오염이 심함을 알 수 있었다.

퇴적물중 coprostanol의 농도는 0.13~3.96 $\mu\text{g/g}$ dry weight의 범위를 보였다. Hatcher and McGillivary⁴⁾은 해양퇴적물내 coprostanol농도 0.01 $\mu\text{g/g}$ 이 하는 하수 오염 영향이 없는 해역으로 보고한 바 있다. 이 연구에서 coprostanol의 최소농도는 0.13 $\mu\text{g/g}$ dry weight로 조사정점 전역에서 도시하수유입

으로 인한 영향이 예상된다. 퇴적물중 coprostanol의 농도도 해수와 함께 만 안쪽에서 높은 농도를 보였으며, 외측으로 갈수록 농도가 낮아지는 양상이 뚜렷하였다 (Fig. 2). Coprostanol농도가 1.00 $\mu\text{g/g}$ dry weight이상으로 높은 농도를 보인 정점은 1, 2, 6, 8, 9이었으며, 정점 2는 해수와 함께 최대농도를 보였다. 조사정점 1, 2, 9는 인근 육상으로부터 하천이 유입하는 해역이며, 조사정점 8은 덕동하수처리장 해양배출관 인근으로 이 조사정점들은 배출원의 직접적인 영향을 받는 해역이었다.

이번 연구에서 coprostanol농도는 2001년 진해만의 농도 0.03~3.86 $\mu\text{g/g}$ dry weight²⁰⁾, 한강하구 0.24~3.10 $\mu\text{g/g}$ dry weight²¹⁾, 울산만 0.14~8.26 $\mu\text{g/g}$ dry weight¹²⁾와 유사한 수준을 보였다 (ANOVA, $p>0.05$). 외국자료와 비교해 보면, 마산만의 농도는 미국의 Upper Mississippi River (0.10~7.53 $\mu\text{g/g}$ dry weight)⁶⁾, 이탈리아의 Venice lagoon (0.04~4.41 $\mu\text{g/g}$ dry weight)¹⁷⁾, 칠레의 San Vicente Bay (ND-7.30 $\mu\text{g/g}$ dry weight)¹⁹⁾, 브라질의 Capibaribe River 하구역 (0.52~7.32 $\mu\text{g/g}$ dry weight)²⁹⁾, 홍콩의 Southeastern water (0.38~4.80 $\mu\text{g/g}$ dry weight)²⁸⁾와 유사한 수준이었다. 그리고 폐수처리장으로부터 배출수의 영향을 받는 스페인의 Bilbao Estuary (2.2~293.0 $\mu\text{g/g}$ dry weight)¹⁸⁾, 축산폐수가 직접 유입하는 Kaoping River로부터 영향을 받는 Southwestern Taiwan (ND-35.3 $\mu\text{g/g}$ dry weight)²⁶⁾ 그리고 하수 유출 (sewage spillage)의 직접적인 영향을 받는 포르투갈의 Ria Formosa (0.1~41.8 $\mu\text{g/g}$ dry weight)²⁷⁾ 처리되지 않는 하수 약 3×10^7 kg/day가 직접 유입하는 브라질의 Guanabara Bay (0.33~40.00 $\mu\text{g/g}$ dry weight)³⁶⁾보다 낮은 수준이었다. 따라서 마산만의 도시하수로 인한 오염은 국내외의 오염된 연안들과 유사한 수준을 보였지만, 특정 배출원의 직접적인 영향을 받는 해역보다는 낮은 수준을 보였다.

퇴적물중 sterols의 조성비는 $5\beta/(5\beta+5\alpha)$ 0.17~0.53, $5\beta/(5\alpha+\text{cholesterol})$ 0.03~0.29, coprostanol/cholesterol 0.03~0.39 범위를 나타냈다. 퇴적물에서 sterol간의 조성비는 coprostanol 농도와 함께 정점

마산만의 하수기인 유기물 fecal sterol의 분포

2, 8, 9에서 높은 값을 보여, 이 정점들이 도시하수로 인한 오염이 심한 것으로 여겨진다 (Fig. 3). 특히 정점 2는 해수와 퇴적물에서 가장 높은 농도와 조성비를 보여 최근까지도 지속적으로 도시하수가 유입하는 것으로 해석할 수 있다.

한편, 퇴적물에서 덕동하수처리장 해양 배출관 인근의 조사정점 8은 해수와 달리 높은 coprostanol 농도와 비율을 보였다. Fecal sterols은 주로 입자상 유기물과 관련이 있기 때문에 배출시 퇴적물에 빠르게 축적되는 특성이 보고된 바 있다^{22,23)}. 따라서 하수기인 유기물이 해양배출관을 통해 배출시 해양 퇴적층으로 직접 유입되어 표층해수까지 영향을 주지 못했던 것으로 생각된다.

3.4. 도시하수기인 유기물의 배출원 및 영향범위
 하천, 해수, 퇴적물중 sterols은 농도 및 분포에서 상당히 다른 결과들을 보여주었다. 이 연구에서 다변량 분석을 이용하여 sterols의 분포에 따른 배출원 및 영향범위를 추정하였다. 다변량 분석은 sterols화합물을 이용한 오염배출원 파악 및 조사점들의 오염도 평가에 많이 이용되어 왔다^{12,18,20,27,37,38)}. 이 연구에서는 자료들을 변환 후 대응분석 (correspondence analysis)을 행하였다.

대응분석결과, 총분산에 대한 두 축의 설명율은 91%로 이었으며, 제 1축은 89%로 총분산의 대부분을 설명하였다. 8개 sterol들은 다음과 같이 2개의 그룹으로 분류되었다 (Fig. 4(a)); i) coprostanol,

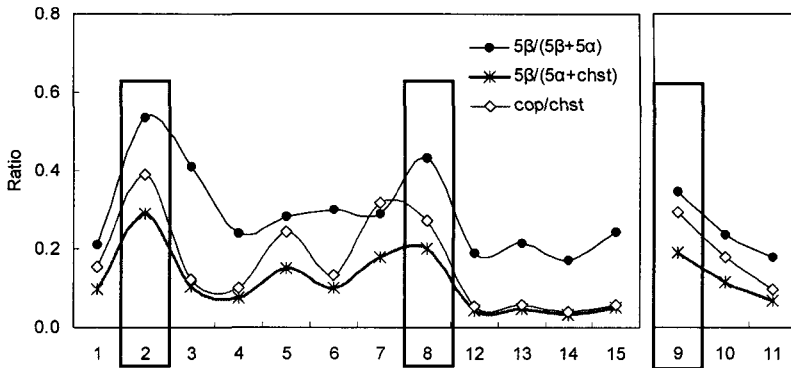


Fig. 3. Sterols ratio in sediments from Masan and Haengam Bays.

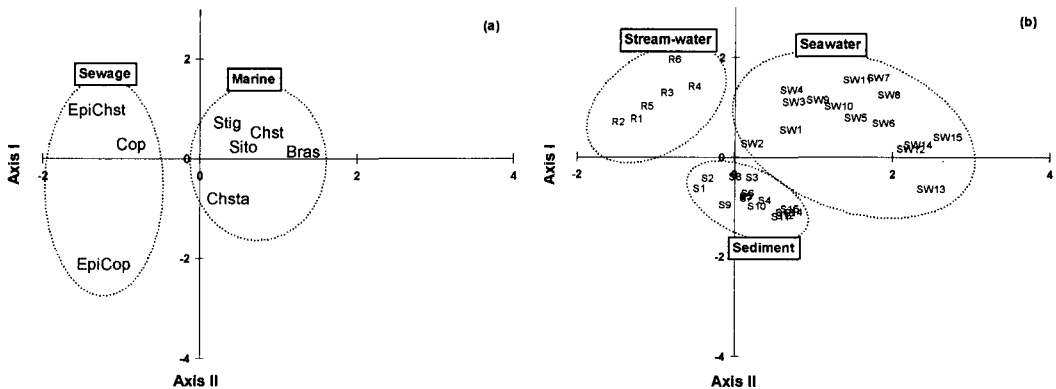


Fig. 4. Loading plot by correspondence analysis of (a) the sterol compositions in the stream-water, seawater, and sediments, and (b) the each stations from Masan and Haengam Bays, Korea. Circles in the plot were grouped by two sterol origins such as sewage and marine. Cop: coprostanol, Chsta: cholesterol, Epicop: epicoprostanol, EpiChst: epicholesterol, Brass: brassicasterol, Chst: cholesterol, Sito: β -sitosterol, Stig: stigmasterol. R1: Hoywon stream, R2: Sanhosambo stream, R3: Changwon stream, R4: Nam stream, R5: Gueedong stream, R6: Shinee stream.

epicoprostanol과 epicholestanol, ii) brassicasterol, cholesterol, cholestanol, β -sitosterol과 stmasterol.

첫 번째 그룹은 도시하수 오염지시자인 coprostanol을 포함해 epicoprostanol과 epicholestanol로 구성되어 도시하수 기원성분과 관련 있었다. Epicoprostanol은 인간의 배설물에는 coprostanol에 비해 소량으로 존재하지만, 하수처리장의 혐기성 박테리아 분해과정(anaerobic digestion)^{14,27,39)}이나 sediment/water interface에서 혐기성 박테리아의 활동²⁷⁾으로 환경중 epicoprostanol의 현저한 농도 증가가 보고된 바 있다. Epicholestanol은 epicoprostanol과 유사한 거동을 하며 하수슬러지에서 높은 농도가 보고된 바 있다⁴⁰⁾. 이 연구에서도 퇴적물, 해수, 하천수에서 epicoprostanol과 epicholestanol의 상관계수는 각각 0.99, 0.99, 0.83으로 매우 유사한 거동을 하였다. 하수슬러지가 강이나 바다로 직접 유입되지 않기 때문에 epicoprostanol과 epicholestanol은 낮은 농도가 보고된다^{14,27,33)}. 따라서 이들은 낮은 농도에 불구하고 coprostanol과 함께 도시하수 기원과 관련되었을 것으로 판단된다.

두 번째 그룹은 brassicasterol, cholesterol을 비롯한 동식물플랑크톤과 관련있는 sterols로 구성되었다. Cholestanol은 인간 배설물에 많이 존재하는 sterol이지만, 플랑크톤에 의한 생물학적인 합성도 보고된 바 있다^{25,36,41,42)}. 또한 β -sitosterol도 stigmasterol과 함께 육상식물에서 주로 기인하지만, 부영양화해역에서 식물플랑크톤중 β -sitosterol의 다량 검출이 보고된 바 있다^{9,43,44)}. 마산만에서 부영양화는 지속적으로 발생하고 있으며, 실제로 마산만내 해수중 클로로필은 전국연안에서 가장 높은 농도수준이 보고된 바 있어¹⁾ 이 sterols은 플랑크톤에 상당량 기인하였을 것으로 생각된다.

Fig. 4(b)는 두축에 적재된 변수들의 고유벡터값을 이용하여 각 조사정점들의 분포를 나타낸 것이다. 조사정점들은 각 기원들의 축에 근접할수록 그 기원의 영향을 상대적으로 많이 받음을 의미한다. 조사정점들은 크게 하천수, 퇴적물, 해수로 분류되어, sterols의 분포가 환경매체별로 차이가 있는 것을 확인 할 수 있었다. 하천수는 도시하수기원 축에 근접해 있는 반면, 해수는 해양생물기원 축에 근접해 있다. 퇴적물은 도시하수와 해양생물기원의 중간 위치로 기원들의 복합적인 기여가 예상되었다.

각 환경매체별 도시하수의 오염이 심한 정점들은 하천수중 산호삼호천, 퇴적물중 정점 1, 2, 8, 9, 해수중 정점 1, 2, 3, 4, 9이었다. 도시하수로 오염된 하천수가 마산만과 행암만 내측의 해수와 퇴적물에 상당한 영향을 주며, 해양배출관도 퇴적물에 상당한 영향을 주는 것으로 나타났다. 조와 채³⁾의 결과에

따르면, 진해·마산만에서 COD 부하량은 마산·창원 유역의 하천(약 57%)과 덕동하수처리장의 해양배출관(27%)을 통해 대부분 이루지는 것으로 보고된 바 있다.

정점 1은 흥미롭게 정점 2, 8, 9에 비하여 도시하수로 인한 오염이 낮은 것으로 나타났지만(Table 1, Fig. 3), 대응분석결과에서 정점 1은 상당한 오염도를 나타냈다. 이것은 정점 1에서 매우 높은 epicoprostanol과 epicholestanol 농도를 보였기 때문으로 생각된다. 정점 1에서 (epicoprostanol+epicholestanol)/coprostanol 비율은 해수와 퇴적물에서 각각 3.5와 2.1로 다른 정점(~0.7)에 비해 매우 높았다. 이미 언급했듯이, epicoprostanol과 epicholestanol은 혐기성박테리아의 분해과정을 거친 하수슬러지에서 다량 존재하는 성분이다. 따라서 정점 1은 처리된 하수 배출수로 인한 오염을 예상할 수 있지만, 더 많은 자료축적을 통한 해석이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

이 연구에서는 마산만과 행암만의 퇴적물, 해수 및 하천수에서 fecal sterols을 포함한 sterols의 분포를 조사하여 도시하수의 배출원과 영향범위를 파악하였다.

마산만과 행암만에서 도시하수기인 유기물로 인한 오염은 국내의 오염된 연안인 울산만, 한강하구와 유사한 수준이었지만, 플랑크톤으로 인한 오염은 다른 국내연안보다 높은 수준이었다. 도시하수로 인한 영향은 모든 조사정점에서 나타났지만, 육상으로부터 하천이 유입하는 만 내측에서 그 정도가 더욱 심하였다. 특히 마산시를 통과하는 산호삼호천에서 높은 fecal sterols의 농도와 오염부하량이 파악되었다. 퇴적물과 해수에서도 산호삼호천에 가장 인접한 정점 2에서 가장 심한 오염도를 보였다. 도시하수로 인한 오염을 줄이기 위해서는 산호삼호천 주변의 하수관거 보급률을 높여야 할 것으로 생각된다. 정점 2이외에도 도시하수로 인한 높은 오염은 육상하천이 유입하는 정점 1(마산만 내측)과 9(행암만 내측), 그리고 하수처리장 해양배출관 인근 정점 8에서 나타났다. 육상하천과 하수처리장 해양배출관과 같은 배출원 인근의 해역이 도시하수로 인한 영향을 가장 많이 받고 있었다.

감사의 글

이 연구는 국립수산과학원(유해화학물질 위해도 평가 기술 및 관리기술 연구, RP-05-ME-8)의 지원에 의해 운영되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 국립수산과학원, 2004, 한국해양환경조사연보 2003.
- 2) 조흥연, 채장원, 1997, 마산만의 장기간 물수지 및 해수교환 특성, 한국해양과학기술지, 9, 74-85.
- 3) 조흥연, 채장원, 1998, 진해·마산만 오염부하량의 특성분석, 한국해양과학기술지, 10, 132-140.
- 4) Hatcher, P. G. and P. A. McGillivray, 1979, Sewage contamination in the New York Bight, coprostanol as an indicator, Environmental Science and Technology, 12, 1225-1229.
- 5) Brown, R. C. and T. L. Wade, 1984, Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall, Water Research, 18, 621-632.
- 6) Writer, J. H., J. A. Leenheer, L. B. Barber, G. L. Amy and S. C. Chapra, 1995, Sewage contamination in the upper Mississippi river as measured by the fecal sterol, coprostanol, Water Research, 29, 1427-1436.
- 7) Leeming, R., A. Ball, N. Ashbolt and P. Nichols, 1996, Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters, Water Research, 30, 2893-2900.
- 8) Nichols, P., R. Leeming, V. Latham, and M. Rayner, 1996a, Detection of sewage pollution, including sources of in inland and coastal Australian waters and sediments, In preprints of papers presented at 212th American Chemical Society National Meeting, Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society. Orlando, FL, 36, 175-179pp.
- 9) Volkman, J. K., 1986, A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter, Organic Geochemistry, 9, 83-99.
- 10) Barrett, S. M., J. K. Volkman, G. A. Dunstan and J. M. Leroi, 1995, Sterols of 14 species diatoms, Journal of phycology, 31, 360-369.
- 11) 환경부, 1995, 부영양화 및 적조현상 규명에 관한 연구, 23-42pp.
- 12) 최민규, 최희구, 김상수, 문효방, 2005, Fecal sterol을 이용한 울산만과 주변해역에서 퇴적물 내 하수기인 유기물 평가, 한국환경과학회지, 14(1), 23-32.
- 13) 환경부, 2003b, 환경백서 - 마산시, 창원시, 진해시.
- 14) Chalaux, N., H. Takada and J. M. Bayona, 1995, Molecular markers in Tokyo Bay sediments: Sources and distribution, Marine Environmental Research, 40, 77-92.
- 15) Nichols, P. D., R. Leeming, M. S. Rayner and V. Latham, 1996b, Use of capillary gas chromatography for measuring fecal-derived sterols-Application to stormwater, the sea-surface microlayer, beach greases, regional studies, and distinguishing algal blooms and human and non-human sources of sewage pollution, Journal of Chromatography A, 733, 497-509.
- 16) Thoumelin, G., L. Bodineau and M. Wartel, 1997, Origin and transport of organic matter across the Seine estuary: Fatty acid and sterol variations, Marine Chemistry, 58, 59-71.
- 17) Fattore, E., E. Benfenati, R. Marelli, E. Cools and R. Fanelli, 1996, Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy, Chemosphere, 33, 2383-2393.
- 18) Gonzalez-Orefa, J. A. and J. I. Saiz-Salinas, 1998, Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis, Marine Pollution Bulletin, 36, 868-875.
- 19) Mudge, S. M. and C. G. Seguel, 1999, Organic contamination of San Vicente Bay, Chile, Marine Pollution Bulletin, 38, 1011-1021.
- 20) Choi, H. G., S. G. Kim, S. S. Kim, H. B. Moon, P. Y. Lee and C. K. Park, 2002, Sterols of sewage indicators in marine sediments of Jinhae Bay, Korea, Journal of the Korean Society of Oceanography, 37, 51-57.
- 21) Hyun, J. H., S. J. Ju and H. R. Harvey, 2002, Fecal contamination associated with local reclamation activity in the Han River estuary, Journal of the Korean Society of Oceanography, 37, 224-231.
- 22) Peng, X., G. Zhang, B. Mai, Y. Min and Z. Wang, 2002, Spatial and temporal trend of sewage pollution indicated by coprostanol in Macao Estuary, southern China, Marine Pollution Bulletin, 45, 295-299.
- 23) Grimalt, J. O., P. Fernandez, J. M. Bayona and J. Albalges, 1990, Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters, Environmental Science and Technology, 24, 357-363.

- 24) Venkatesan, M. I. and I. R. Kaplan, 1990, Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, Southern California, *Environmental Science and Technology*, 24, 208-214.
- 25) Jeng, W. and B. Han, 1994, Sedimentary coprostanol in Kaohsiung Harbour and the Tan-Shui Estuary, Taiwan, *Marine Pollution Bulletin*, 28, 494-499.
- 26) Jeng, W., J. Wang and B. Han, 1996, Coprostanol distribution in marine sediments off southwestern, Taiwan, *Environmental Pollution*, 94, 47-52.
- 27) Mudge, S. M. and M. J. Bebianno, 1997, Sewage contamination following an accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal, *Marine Pollution Bulletin*, 34, 163-170.
- 28) Chan, K., M. H. W. Lam, K. Poon, H. Yeung and T. K. T. Chiu, 1998, Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters, *Water Research*, 32, 225-235.
- 29) Fernandes, M. B., M. A. Sicre, J. N. Cardoso and S. J. Macedo, 1999, Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil, *The Science of the Total Environment*, 231, 1-16.
- 30) Quemeneur, M. and Y. Marty, 1994, Fatty alcohol and sterols in domestic wastewater, *Water Resources*, 28, 1217-1226.
- 31) 환경부, 2003, 마산시 및 창원시 주요하천의 수질측정망 자료.
- 32) Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC), 1992, Australian water quality guidelines for fresh and marine waters, Australian government publishing service, Canberra, Australia.
- 33) Leeming, R. and P. D. Nichols, 1996, Concentrations of coprostanol that correspond to existing bacterial indicator guideline limits, *Water Research*, 30, 2997-3006.
- 34) 김종구, 박청길, 신성교, 1995a, 진해만 해역의 하계 부영양화 모델링(I) - 생태계 모델을 이용한 식물플랑크톤 농도 분포 시뮬레이션-, *대한환경공학회지*, 17, 121-135.
- 35) 김종구, 유선재, 박청길, 1995b, 진해만 해역의 하계 부영양화 모델링(II)-부영양화 제어방안-, *대한환경공학회지*, 17, 215-223.
- 36) Carreira, R. S., A. L. R. Wagener and J. W. Readman, 2004, Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60, 587-598.
- 37) Mudge, S. M. and D. G. Lintern, 1999, Comparison of sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbour, B. C., Canada, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, 27-38.
- 38) Mudge, S. M., M. J. Bebianno, J. A. East and L. A. Barreiar, 1999, Sterols in the Ria Formosa Lagoon, Portugal, *Water Research*, 33, 1038-1048.
- 39) McCalley, D. V., M. Cook and G. Nickless, 1981, Effect of sewage treatment on faecal sterols, *Water Research*, 15, 1019-1025.
- 40) DNRP (Department of natural resource protection), 1998, Implementation of a chemical method for differentiating human and animal fecal impacts in surface waters and sediments, Environmental monitoring division, Florida, Technical report series, TR: 98-01.
- 41) Carreira, R. S., A. L. R. Wagener, T. Fileman, J. Readman, S. A. Macko and A. Veiga, 2002, Changes in sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach, *Marine Chemistry*, 79, 207-227.
- 42) Hudson, E. D., C. C. Parrish and R. J. Helleur, 2001, Biogeochemistry of sterols in plankton, settling particles and recent sediments in a cold ocean ecosystem (Trinity Bay, Newfoundland), *Marine Chemistry*, 76, 253-270.
- 43) Volkman, J. K., S. M. Barrett, S. I. Blackburn, M. P. Mansour, E. L. Sikes and F. Gelin, 1998, Microalgal biomarkers: A review of recent research developments, *Organic Geochemistry*, 29, 1163-1179.
- 44) Burns, K. A., J. K. Volkman, J. Cavanagh and D. Brinkman, 2003, Lipid as biomarkers for carbon cycling on the Northwest Shelf of Australia: results from a sediment trap study, *Marine chemistry*, 80, 103-128.