

시화호 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 농도와 매질별 분배 특성

김종국[†] · 김형섭* · 김경심* · 이동수**

전북대학교 공과대학 환경공학과 · *전북대학교 화학물질안전관리연구센터 · **서울대학교 환경대학원

(2005년 5월 9일 접수, 2005년 6월 30일 채택)

Concentration and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in the Lake of Sihwa

Jong-Guk Kim[†] · Hyoung-Seop Kim* · Kyoung-Sim Kim* · Doung-Soo Lee**

Environmental Engineering, Chonbuk National University · *Center for Chemical Safety Management, Chonbuk National University

**Graduate School of Environmental Studies, Seoul National University

ABSTRACT : The characteristics of hydrospheric concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Lake of Sihwa were investigated on this study. Sediment and Surface water samples were collected from upstream and downstream in Lake of Sihwa. The total PAHs concentrations of surface water were 21.9~49.6 ng/L at upstream and 19.4~99.7 ng/L at downstream, respectively. Most of the PAHs existed in the dissolved phase with average 87%. In the case of sediment samples, total PAHs concentrations were 51.7~325 ng/g-dry at upstream and 13.4~72.3 ng/g-dry at downstream, respectively. Low-and-middle molecular weight of PAHs were dominated in dissolved phase of the surface water, while middle-and-high molecular weight compounds were predominantly present in the particular phase of the surface water and sediment. The average slope obtained from the plots of log-log scaled dissolved/solid partition coefficient vs. octanol/water partition coefficient was 0.73 ± 0.12 and the slope from the water/sediment partition coefficient was 0.59 ± 0.10 . These results indicated that distribution of PAHs between the dissolved phase and the solid phase was not at equilibrium as well as between water and sediment.

Key Words : Lake of Sihwa, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs), Dissolved Phase, Solid Phase, Partitioning Coefficient

요약 : 시화호를 대상으로 수계 중 다환방향족탄화수소(PAHs)의 농도와 분포특성을 조사하였다. 용존상과 입자상으로 분리된 물시료와 저질 시료를 분석한 결과 시화호의 상류인 반월지역과 하류인 시화지역의 물 시료 중 PAHs 농도는 각각 21.9~49.6 ng/L, 19.4~99.7 ng/L로 나타났으며, 85~90% 정도가 용존상에 존재하였다. 또한 저질시료에서는 반월지역이 51.7~325 ng/g-dry, 시화지역이 13.4~72.3 ng/g-dry으로 다소 지역적 차이가 있는 것으로 나타났다. 수중 용존상은 저분자와 중간 분자량대 화합물이 주를 이루고 수중 입자상과 저질은 중간 분자량과 고분자량대 화합물이 주를 이루고 있었다. 옥탄올/물 분배계수에 대한 수중 용존상/입자상 분배계수로부터 얻어진 회귀직선의 기울기는 0.73 ± 0.12 로 나타났으며, 물/저질 분배계수로부터 얻어진 기울기는 0.59 ± 0.10 로 나타났다. 이러한 결과로부터 저질/물 사이의 분배현상 뿐만 아니라 수중 용존/입자 상 분배 현상도 평형에 도달하고 있지 못한 것을 알 수 있었다.

주제어 : 시화호, 다환방향족탄화수소(PAHs), 용존상, 입자상, 분배계수

1. 서론

다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs로 표기)는 발암성이 의심되는 오염물질로서 인간과 생태계에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 환경 중에서 PAHs는 석유계 오일과 석탄, 나무 등의 불완전 연소에 의해서 주로 발생되며 인위적으로는 자동차 및 난방, 발전소, 각종 산업의 연소공정, 쓰레기 소각 등에 의해 발생되고 있다.²⁻⁴⁾ 지난 20여 년 동안 환경 매체간의 이동

에 초점을 둔 많은 연구들이 수행되어져 왔으며 대기 중 기체/입자, 저질/물, 토양/물, 생체/물 및 공기/물 등 다양한 매질간의 분배계수가 오염물질의 이동을 결정짓는 중요한 변수라 간주되어져 왔다.⁵⁻⁷⁾ 이러한 환경매체간 이동은 인체에 대한 다양한 노출 경로 파악과 위해도 평가에 있어 정성·정량화의 첫 단계로써 그 관심이 높아지고 있다.

현재까지 국내에서 보고된 PAHs에 대한 결과들은 대기를 중심으로 농도측정을 통한 자료 확보 및 이들 자료를 이용한 위해도 평가 등에 관한 자료가 대부분이었다. 또한 대기 중에서 화학적 변환과정과 다른 오염물질과의 상호작용 등에 관한 대기화학적 연구도 선진국과 비교하면 미미한 실정에 있으나 최근에는 토양과 식생 등 대기 이외의

[†] Corresponding author

E-mail: kjongguk@chonbuk.ac.kr

Tel: 063-270-2448

Fax: 063-270-2449

매체를 대상으로 한 다양한 연구들도 수행되고 있다.^{8,9)} 한편, 호수나 해양과 같은 수계 시스템은 대기를 통해 배출된 PAH를 흡수하기도 하고 역으로 방출하기도 하는 것으로 알려져 PAH의 발생원 해석과 환경 중 거동특성을 규명하는 중요한 매체로 인식되고 있으나^{10,11)} 국내에서는 수계를 대상으로 수행된 연구는 극히 미비한 실정이다.

본 연구에서는 우리나라의 대표적인 공업지역에 위치한 시화호를 대상으로 PAHs에 대한 농도수준 조사와 분포특성을 고찰하고 물/저질, 용존/부유상의 분배계수를 산출함으로써 수환경 중에서 PAHs 거동 특성을 평가 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료채취

시료 채취는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 시화호 샘플링 지점은 크게 시화공단 지역과 반월공단 지역 2지점으로 나누어 수행하였다.

샘플링은 2002년 1월부터 2002년 6월까지 2개월 단위로 총 세 차례에 걸쳐 표층수와 저질시료를 채취하였다. 시화지역은 시화공단 하수처리장 부근을 약 100 m의 거리를 두고 5지점을 채취하여 혼합한 후 분석하였으며 반월공단 지역은 안산천이 합류하는 지점으로부터 5지점을 혼합하여 분석하였다.

2.2. 분석 방법

채취된 물 시료는 pore size 0.45 μm 여지로 여과하여 용존상과 입자상으로 분리하였다. 용존상 유기탄소는(dissolved organic carbon, 이하 DOC로 표기) 여지에 걸러진 시료를 일부 분취하여 총 유기탄소 분석기(Shimadzu, TOC-5000A)로 분석하였다. 용존상 PAHs를 분석하기 위하여 PUF(polyurethane foam)가 장착된 trap 장치를 이용하여 PAHs 화합물을 흡착시킨 후 ASE(accelerated solvent extractor, DIONEX, ASE 200)장치를 이용하여 추출하였다.¹²⁾ 여지에 흡착된 입자상 유기탄소는(particulate organic carbon, 이하 POC로 표기) 유기탄소 분석기 전단에 입자 샘플 모듈 장

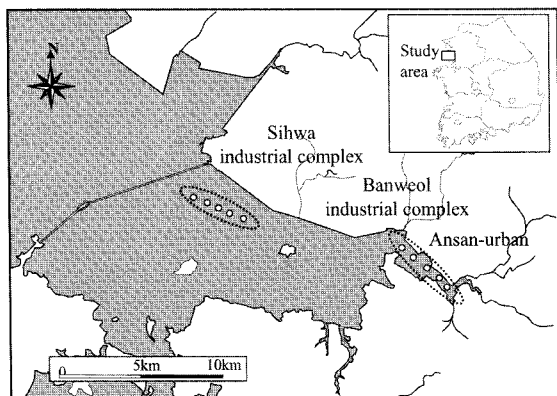


Fig. 1. Sampling locations.

치(Shimadzu, SSM-5000A)를 장착하여 분석하였다. 입자상 PAHs 및 저질 시료는 ASE 추출 장치를 이용하여 아세톤/헥산(1 : 1) 혼합용매로 추출하였다.

모든 시료는 추출 직전에 정제용 표준물질(surrogate standard) d_{10} -Acenaphthene, d_{12} -Chrysene, d_4 -1,4-Dichlorobenzene, d_8 -Naphthalene, d_{12} -Perylene, d_{10} -Phenanthrene을 각각 50 ng씩 첨가하였다. 추출된 시료들은 농축 후 실리카 컬럼으로 정제하여 최종적으로 200 μL 로 농축한 다음 d_{10} -fluorene과 d_{10} -pyrene을 정량용 내부표준물질(internal standard)로 각각 50 ng씩 첨가 한 후 GC/MS(HP 6890/HP 5973A)로 기기 분석을 실시하였다.^{13,14)}

정제 과정에서의 손실 여부 및 데이터의 정확성을 확보하기 위하여 대체 표준물질을 시료 추출 직전에 주입하였고 기기 분석 바로 직전에 내부표준물질을 주입하여 내부표준법에 근거하여 시료를 정량 하였다. 각 시료의 대체 표준물질의 회수율이 60~120% 범위를 만족할 때만 정확성을 달성한 것으로 간주하였다. 최소 검출 농도인 MDL(method detection limit)은 1차로, 예비 실험을 통하여 추정 한 후 2차로, 분석표준 물질로써 MDL에 근접한 농도의 7개 시료를 복수로 만들어 분석을 반복하여 결정하였다. Table 1에 PAHs 모니터링 이온 및 대체 표준물질의 평균 회수율, 검출한계 값을 나타내었다.

Table 1. The 16 PAH species analyzed, their abbreviations, molecular weight, ions monitored, MDL, and corresponding deuterated internals used to quantify

PAHs (abbr.)	Molecular weight	ions monitored	Internal standard	Surrogate standard	MDL (ng)
Naphthalene (Nap)	128.18	128,129		d_8 -Naphthalene	0.201
Acenaphthylene (Acy)	152.20	152,151	d_{10} -Fluorene		0.021
Acenaphthene (Ace)	154.20	154,153		d_{10} -Acenaphthene	0.058
Fluorene (Flu)	166.23	166,165			0.111
Anthracene (Anthr)	187.24	178,176			0.021
Phenanthrene (Phen)	187.24	178,179		d_{10} -Phenanthrene	0.270
Fluoranthene (Flt)	202.26	202,101			0.055
Pyrene (Pyr)	202.26	202,200			0.064
Benzo[a]anthracene (BaA)	228.30	228,229			0.020
Chrysene (Chry)	228.30	252,253			0.043
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	252.32	252,253	d_{10} -Pyrene		0.016
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	252.32	252,253			0.015
Benzo[a]pyrene (BaP)	252.32	252,253		d_{12} -Perylene	0.005
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene (Ind)	276.34	276,138			0.003
Dibenzo(a,h)anthracene (DahA)	278.35	276,138			0.012
Benzo(g,h,i)perylene (BghiP)	276.34	278,139			0.004

Table 2. PAHs concentration of water and sediment samples near Sihwa industrial complex region

PAH	Sihwa									Banweol								
	water sample (ng/L)						sediment (ng/g-dry)			water sample (ng/L)						sediment (ng/g-dry)		
	dissolved phase			soild phase						dissolved phase			soild phase					
	Jan.	Apr.	Jun.	Jan.	Apr.	Jun.	Jan.	Apr.	Jun.	Jan.	Apr.	Jun.	Jan.	Apr.	Jun.	Jan.	Apr.	Jun.
Nap	20.97	12.38	12.37	0.73	0.03	0.48	1.38	0.03	1.78	6.97	7.19	2.45	0.74	0.02	0.60	1.87	0.69	4.71
Acy	3.71	1.46	0.11	0.05	0.02	0.02	0.36	0.08	0.15	2.27	1.36	0.34	0.04	0.03	0.03	0.78	0.22	0.98
Ace	1.93	0.73	0.30	0.02	0.01	0.01	0.10	0.09	0.08	1.25	1.47	0.78	0.01	0.02	0.02	0.18	0.12	0.46
Flu	8.14	3.22	1.37	0.23	0.10	0.10	0.99	0.61	0.71	4.76	5.54	1.43	0.12	0.19	0.15	2.08	0.82	2.37
Anthr	1.71	0.00	0.12	0.07	0.02	0.03	0.44	0.44	0.76	0.80	0.67	0.59	0.03	0.04	0.04	1.82	0.93	3.48
Phen	24.97	5.98	1.13	1.23	0.17	0.35	3.43	2.91	3.54	12.28	11.39	2.49	0.65	1.01	0.61	9.13	4.84	15.71
Flt	9.10	2.09	0.32	1.47	0.15	0.37	4.00	2.78	7.42	7.02	3.39	0.82	0.92	0.75	0.72	21.15	8.69	37.88
Pyr	14.31	3.37	0.29	1.00	0.15	0.28	3.04	2.47	6.28	3.73	4.43	0.77	0.58	0.52	0.56	17.64	7.28	31.12
BaA	0.27	0.06	0.00	0.13	0.02	0.04	0.65	0.17	1.28	0.39	0.03	0.00	0.09	0.07	0.06	2.76	1.13	5.48
Chry	0.54	0.38	0.01	0.40	0.07	0.06	1.27	0.44	1.42	1.73	0.18	0.00	0.55	0.19	0.10	6.61	2.61	6.03
BbF	0.32	0.21	0.02	0.62	0.04	0.11	1.99	0.31	5.23	0.66	0.08	0.00	0.43	0.15	0.25	7.44	2.65	20.54
BkF	0.36	0.50	0.02	0.64	0.07	0.09	2.13	0.37	2.56	0.74	0.14	0.00	0.54	0.23	0.30	9.05	3.44	10.36
BaP	0.22	1.80	0.00	0.05	0.00	0.05	1.94	0.09	1.46	0.19	0.68	0.01	0.00	0.06	0.09	2.86	1.09	8.78
Ind	1.26	2.16	0.00	1.76	0.00	0.52	7.98	1.22	17.61	0.31	3.91	5.02	0.94	0.23	0.96	36.63	7.11	70.18
DahA	0.49	1.33	0.00	0.00	0.00	0.00	1.81	0.00	6.03	0.00	1.92	1.30	0.00	0.00	0.00	10.36	1.90	38.60
BghiP	1.17	0.26	0.17	1.87	0.11	0.62	6.39	1.42	15.87	0.23	0.18	0.28	0.66	0.33	1.11	32.98	8.33	68.88
ΣPAHs	89.5	35.9	16.2	10.3	1.0	3.1	37.9	13.4	72.2	43.3	42.6	16.3	6.3	3.8	5.6	163.4	51.9	325.6
OC (fraction)	7E-06	3E-06	3E-06	0.093	0.031	0.022	0.002	0.002	0.009	8E-06	8E-06	4E-06	0.061	0.153	0.082	0.006	0.006	0.081
SS (mg/L)				16.2	32.9	42.6							26.4	64.4	48.7			

Table 3. Comparison of PAHs concentrations between the present study and others

	Locations	N	Mean	Range	References
water (µg/L)	Sihwa Lake, Korea	6	0.04/0.005	0.016-0.09	This study
	Gao-ping River, Taiwan	48	0.43	0.01-9.4	Doong and Lin ¹⁵⁾
	Ulsan Bay, Korea	16	0.33	0.06-0.92	Khim et al. ¹⁶⁾
	Xiamen Harbor, China	9	0.36	0.11-0.95	Zhou et al. ¹⁷⁾
	Daya Bay, China	14	10.98	4.23-29.33	Zhou and Maskaoui ¹⁸⁾
	Masnou Harbor, Spain	8	0.27/0.06		Perez et al. ⁶⁾
	Hangzhou Bank, China	17	3.72	0.99-9.7	Chen et al. ¹⁹⁾
	Chesapeake Bay, USA	38	0.03/0.009		Gustafson and Dickhut ⁵⁾
	Superior Lake, USA	5	0.009		Baker and Eisenreich ¹¹⁾
sediment (ng/g-dry)	Sihwa Lake, Korea	6	111	13-325	This study
	Gao-ping River, Taiwan	48	81	8-356	Doong and Lin ¹⁵⁾
	Ulsan Bay, Korea	30	339	10-3100	Khim et al. ¹⁶⁾
	Xiamen harbor, China	9	367	247-480	Zhou et al. ¹⁷⁾
	Daya Bay, China	14	481	115-1134	Zhou and Maskaoui ¹⁸⁾
	Masnou harbor, Spain	8	895		Perez et al. ⁶⁾
	Hangzhou bank, China	11	1557	133-7343	Chen et al. ¹⁹⁾
	Kyeonggi Bay, Korea	24	120	9.1-1400	Kim et al. ²⁰⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 물시료 중 PAHs 농도 및 분배 특성

Table 2에 물시료 중 PAHs 농도를 용존상과 입자상으로

구분하여 나타내었으며, 저질 중 PAHs 농도 및 부유물질, 유기탄소함량 함께 나타내었다. 물시료(용존상+입자상) 중 PAH 농도는 상류에 해당하는 반월지역에서 1월, 3월, 6월에 각각 49.6, 46.4, 21.9 ng/L로 나타나 여름철에 낮게 나

타났으며 하류에 해당하는 시화지역에서는 99.7, 36.9, 19.4 ng/L로 나타나 기온의 상승과 함께 농도가 하강하는 경향을 나타내었다. 일반적인 환경 중에서 PAHs는 ng 혹은 pg 농도단위의 미량으로 존재한다는 점과 지역별 시기별 농도 편차가 크다¹¹⁾는 점들을 감안 할 때 시화지역과 반월지역의 호소수내 PAHs 농도 변화는 비교적 크지 않은 것으로 판단된다. 본 연구에서 검출된 농도범위는 Table 3에 나타난 바와 같이 우리나라 울산만이나 중국이나 스페인 항구 지역보다 매우 낮은 농도수준을 보이고 있었으며, 미국의 일부 호소나 만에서 검출된 농도와 유사한 수준을 보이고 있었다.

한편, 호소수 중 PAHs 농도의 용존상과 입자상 분배 비율을 살펴보면 Fig. 2에 나타난 바와 같이 시화지역의 경우 용존상이 차지하는 비율은 90%, 반월지역의 경우는 85%로서 대부분의 PAHs가 용존상에 분포하였다. Gustafson and Dickhut⁵⁾과 Perez et al.⁶⁾ 등이 발표한 미국의 일부 호소나 스페인 항구 등에서도 용존상 분포 비율이 79%~93% 범위로 본 연구와 유사한 결과를 나타내고 있었다. 각 성분별 분배를 살펴보면 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 용존상은 Nap, Flu, Phen, Flt, Pyr 등 저분자나 중간 분자량 화합물의 차지하는 비율이 높은 반면 입자상에 존재하는 PAHs는 Nap, Phen, Flt, Pyr 등의 저·중간 분자량대 뿐만 아니라 Ind, BghiP 등 고분자 화합물도 고르게 입자상에 분배하는 것으로 나타났다.

3.2. 저질시료 중 PAH 농도 및 분포 특성

저질 시료 중 PAHs 농도는 상류인 반월지역이 1월, 3월, 6월에 각각 163.4, 51.7, 325.6 ng/g-dry의 농도를 나타내어 하류인 시화지역 37.9, 13.4, 72.2 ng/g-dry보다 동일한 시기에 약 4배 정도 높은 값을 보이고 있었다(Table 2). 물 시료의 경우 여름철에 해당하는 6월에 가장 낮은 농도를 보이는 반면 저질 시료는 반월지역과 시화지역 모두 가장 높은 농도를 보이고 있었으며, 봄철에 해당하는 3월에 가장 낮은 농도를 보이고 있었다.

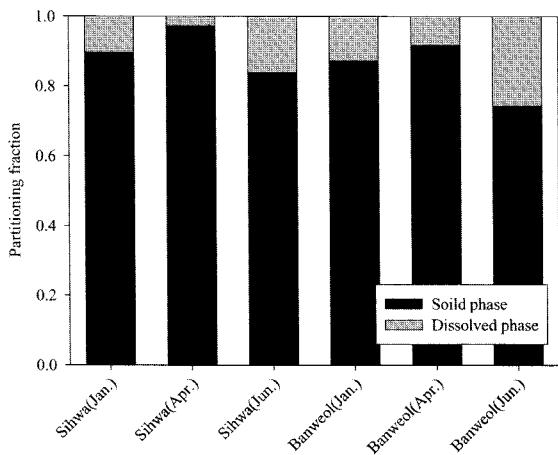


Fig. 2. Partitioning fraction between dissolved and soil phase in water samples.

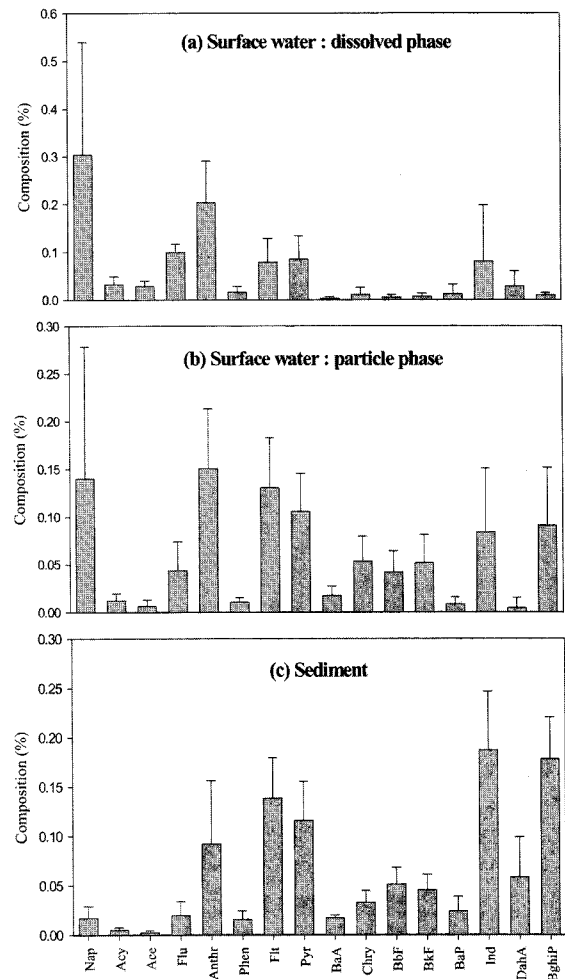


Fig. 3. Composition of individual PAHs concentration in water and sediment samples.

소수성이며 친 지질성인 PAHs 화합물은 저질내에 존재하는 유기탄소에 다량 흡착하기 때문에 PAHs 농도는 유기탄소함량과 밀접한 관련이 있다.^{21,22)} 본 연구 결과에서도 반월지역의 저질 내 유기탄소 함량은 시화지역보다 약 3배 정도 높은 결과를 나타내고 있으며, PAHs 농도가 상승한 6월에 시화, 반월지역 모두에서 유기탄소함량이 높은 것으로 나타났다(Table 2). 안산천 합류 지점인 반월지역의 경우 유기물 함량이 높은 생활 오수의 영향으로 인해, 산업폐수의 영향을 주로 받는 시화지역에 비해 상대적으로 많은 유기물을 함유하게 되고 결과적으로 PAHs가 저질 내에 축적되기 용이한 환경을 제공하여 PAHs 농도가 상승한 것으로 판단된다. PAHs와 같이 소수성인 유기화합물질들은 이와같이 유기탄소함량과 밀접한 관련이 있기 때문에 유기탄소함량으로 표준화된 농도로 나타내기도 한다.¹⁶⁾ 저질내의 PAHs 농도를 유기물 함량 기준으로 나타내었을 때 이들의 농도는 반월지역이 28.2, 8.8, 4.0 $\mu\text{g/g-POC}$, 시화지역이 21.1, 6.7, 7.8 $\mu\text{g/g-POC}$ 으로 두 지역간 농도차는 감소하고 여름철에는 오히려 시화공단지역의 농도가 높게 나타났다. Fig. 3에 나타난 저질 중 PAHs의 성분별 분포를 살펴보면 유기물

함량이 높은 반월지역과 그렇지 않은 시화지역에서의 농도 분포는 매우 유사한 형태를 나타내고 있었다. 물질별로는 Flt, Pry, Ind, BghiP의 비율이 높게 나타나 물시료의 입자상 분포특성과 유사한 경향을 보이고 있었다.

3.3. 수계에서 PAHs의 상 분배현상

저질과 물 사이의 상 분배 및 수중 용존상과 입자상 사이의 상 분배는 서로 다른 상(phase)간의 물질 평형원리에 의한 이동 과정의 하나로 간주되어지며, 이들의 분배계수는 옥탄올/물 분배계수(K_{ow})와 같은 오염물질의 특성과 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾ 저질/물 분배계수(K_{DOC})와 용존/부유 분배계수(K_{POC})는 아래와 같이 정의되어진다.

$$K_{POC} = \frac{C_{WP} \cdot POC_p}{SS \cdot C_{WD}} \quad (1)$$

$$K_{DOC} = \frac{C_D}{POC_D \cdot C_W} \quad (2)$$

여기서 K_{POC} 는 입자상 유기탄소함량으로 표준화된 수중 용존상과 부유입자상 사이의 분배계수이며, POC_p (mg/L)는 부유입자 내에 존재하는 유기물 함량, SS 는 부유입자상 농도($\mu\text{g/L}$), C_{WD} (ng/L)는 수중 용존상, C_{WP} (ng/L)는 입자상 PAHs 농도이다. K_{DOC} 는 저질내 유기탄소함량으로 표준화된 저질과 물 사이의 분배계수이며, POC_D (g/g)는 저질 중에 존재하는 유기물함량, C_W (ng/L)는 수중 용존상과 입자상을 포함한 PAHs 농도, C_D (ng/g-dry)는 저질내 PAHs 농도이다.

이들 각각의 분배계수는 옥탄올/물 분배계수(K_{ow})와 높은 상관성을 가지고 있으며 이론적으로 평형을 이룰 때 $\log(K_{ow})$ 에 대한 $\log K_{POC}$ 와 $\log K_{DOC}$ 의 기울기는 1이라 제안되어지고 있다.^{5,23-25)} Fig. 4와 Fig. 5에 옥탄올 분배계수(K_{ow})에 대한 각각의 상분배 계수(K_{POC} , K_{DOC})를 나타내었다. 각각의 상분배 계수는 시화호 수에서 채취한 시료의 입자상과 용존상 농도 및 저질 농도로부터 계산하였고 K_{ow} 값은 문헌자료²⁶⁾를 샘플링 당시 수온에 따라 보정하여 사

용하였다.

$\log K_{POC}$ 와 $\log K_{DOC}$ 값 모두 $\log K_{ow}$ 값이 증가할수록 상승하는 것으로 나타나 소수성이 강할수록 입자상과 저질에 존재하는 비율이 증가하는 것을 알 수 있었다. $\log K_{ow}$ 에 대한 $\log K_{POC}$ 의 회귀직선의 기울기는 0.73 ± 0.12 , y-절편은 -5.87 ± 0.24 로 계산되어졌으며, Fig. 4에서 보이는 것과 같이 여름철 시화지역과 반월지역에서 이들 기울기는 각각 0.83, 0.92로 1에 근접하는 것으로 나타났다. 이론적으로 평형에 도달할 때 기울기가 1이 됨을 감안 할 때, 본 연구결과는 수계 중 PAHs의 용존상/입자상 사이의 상분배가 평형을 이루지 못하고 있다는 것을 나타내고 있으며 상대적으로 여름철에 평형에 근접하고 있다는 사실을 말해주고 있다.

서로 다른 상 사이의 분배현상은 오염물질이 평형에 도달하는 시간 및 발생량과 밀접한 관련이 있다. 본 연구결과에서 용존상/입자상 사이의 상분배가 평형에 도달하고 있지 못하고 있는 현상은 지속적인 근거리 오염물질 배출로 인해 평형에 도달하기 위한 충분한 시간을 갖지 못하기 때문이라 설명되어질 수 있다. 또한 계절에 따라 상평형이 변화되는 현상은 난방연료 사용 등의 발생량의 차이와 계절적 기후 변화에 의한 다양한 환경적 변수들로 인해 발생되었을 것이다.

$\log K_{DOC}$ 의 경우에서도 마찬가지로 기울기는 0.59 ± 0.10 , y-절편은 -0.61 ± 0.20 로, 저질/물 사이의 상분배 역시 평형에 도달하지 못하고 있는 것으로 나타났다 (Fig. 5). 저질은 특성상 다양한 오염원을 통해 유입된 오염물이 집합된 매체로써 오염물질을 장기간 보유하고 있다는 점을 고려할 때 저질/물 사이의 상평형은 현재 배출이력과 과거 배출이력간의 차이를 설명해 줄 수 있는 수단으로 이용될 수도 있을 것이다. 과거의 높은 배출이력에 의해 오염된 저질과 상대적으로 깨끗한 물간의 상평형 도달, 바꿔 말해 저질에서의 오염물질 재 용출, 혹은 이와 반대로 현재의 높은 발생이력에 의한 저질에서의 흡수 현상은 비평형 상태를 유발시키게 될 것이다.

수중 입자상/용존상과 저질/물 사이의 상분배 모두 평형을 이루지 못하는 현상을 발생원과 연계시켜 고려해 볼 때, 시화호는 주요 발생원이라 여겨질 수 있는 공단 지역과 인

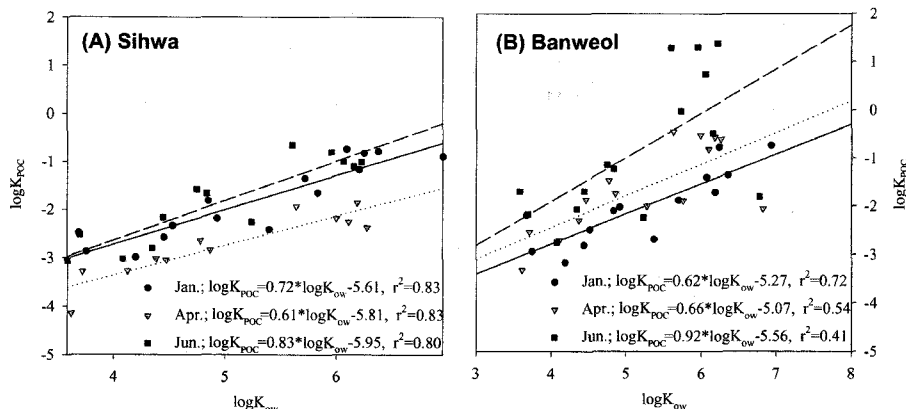


Fig. 4. plot of $\log K_{POC}$ vs $\log K_{ow}$ for each of the seasons.

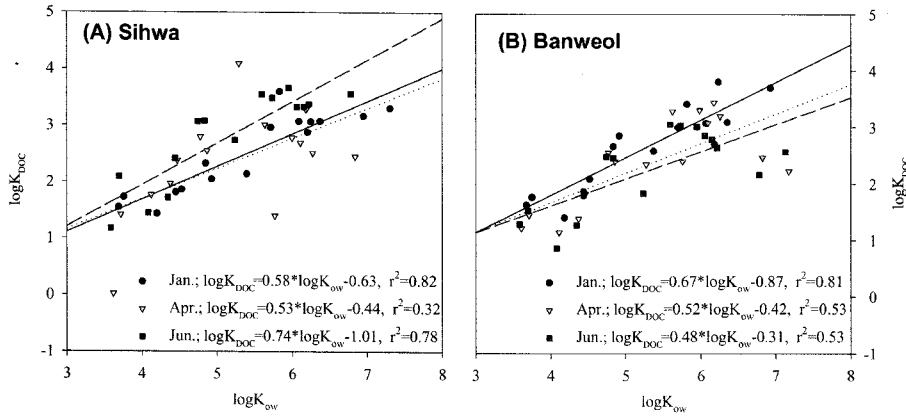


Fig. 5. Plot of $\log K_{DOC}$ vs $\log K_{ow}$ for each of the seasons.

접해 있다. PAHs의 대부분이 대기를 통해 발생되고 시화호는 수용체로서 대기 중 입자상의 직/간접적인 침적이나 기체 교환 등에 의해서 PAHs가 유입되기 때문에 대기로부터의 지속적인 유입과 대기 중 입자상과 기체상의 유입 속도의 차이는 수계 중 상 분포에 있어 비평형 상태를 유발시킬 수 있을 것으로 사료된다. 이밖에도 대기 중 입자상에 강력히 흡착되어 있는 PAHs에 의해 평형에 도달하지 못하게 되는 가능성²⁷⁾과 염색공정 등을 비롯한 각종 공업용수 배출 및 가정 하수, 하 폐수 처리시설 등에 의한 PAHs 직접적인 수계로의 유입은²⁸⁾ 이러한 비평형 상태를 가증시킬 수 있을 것이다.

4. 결론

시화호를 대상으로 수계 중 PAHs의 농도와 분포특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

시화호의 상류인 반월지역과 하류인 시화지역에서 측정된 결과 물 시료(용존상+입자상) 중 PAHs 농도는 반월지역에서는 1월, 3월, 6월에 각각 49.6, 46.4, 21.9 ng/L, 시화지역에서 99.7, 36.9, 19.4 ng/L로 나타났으며, 85~90% 정도가 용존상에 존재하였다. 또한 물 시료와 동일시기에 채취한 저질시료에서는 반월지역이 163, 51.7, 325 ng/kg, 시화지역이 37.9, 13.4, 72.3 ng/kg으로 다소 지역적 차이가 있는 것으로 나타났으나 저질내 유기탄소 함량을 기준으로 환산한 결과 반월지역의 경우 28.2, 8.8, 4.0 ng/g-TOC, 시화지역의 경우 21.1, 6.7, 7.8 ng/g-TOC으로 농도수준은 비슷하였다. 용존상은 주로 Nap, Flu, Phen, Flt, Pyr 등의 저분자량과 중간 분자량대 화합물이 주를 이루고 있었으며, 입자상과 저질은 Phen, Flt, Pyr, Ind, BghiP 등의 중간 분자량과 고분자량대 화합물들이 주를 이루는 것으로 나타났다. 특히 Phen, Flt, Pyr 화합물들은 수중 용존상과 입자상, 저질 시료 모두에서 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

용존상/입자상의 분배를 고찰한 결과 수계에서 이들 분배가 평형에 도달하지 못하고 있는 것으로 나타났으며, 이리

한 비평형 상태는 발생원이 산재되어 있는 공단지역 및 도심 지역의 배출원과 본 조사지점과의 근접한 거리로 인해 평형에 도달할 충분한 시간을 갖지 못하게 되는 현상이 반영된 것이라 사료 된다.

사 사

본 연구는 전북대학교 공업기술연구센터의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. IARC (International Agency for Research on Cancer), Search IARC agents and summary evaluations, February (2002).
2. Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., and Liroy, P. J., "Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan," *Atmos. Environ.*, **33**, 5071~5079(1999).
3. Caricchia, A. M., Chiavarini, S., and Pezza, M., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy)," *Atmos. Environ.*, **33**, 3731~3758(1999).
4. Christensen, E. R. and Zhang, X., "Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan determined from sedimentary records," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 139~146(1993).
5. Gustafson, K. E. and Dickhut, R. M., "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay surface water: Evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations," *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**, 452~461(1997).
6. Perez, S., Dachs, J., and Barcelo, D., "Sea Breeze Modulated Volatilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Masnou Harbor (NW Mediterranean

- Sea), *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3794~3802(2003).
7. Chen, B., Xuan, X., Zhu, L., Wang, J., Gao, Y., Yang, K., Shen, X., and Lou, B., "Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China," *Water Res.*, **38**, 3558~3568(2004).
 8. 김상조, 김성태, 김성용, 박지현, 옥곤, "토양중다환방향족탄화수소(PAHs)의분포특성," *한국환경분석학회지*, **1**(3), 257~263(1998).
 9. 천만영, "PAHs의 나뭇잎 침착 특성," *대한환경공학회*, **23**(6), 9221~930(2001).
 10. Jantunen, L. M. M. and Bidleman, T. F., "Correction to Air-water gas exchange of hexachlorocyclohexanes (HCHs) and the enantiomers of alpha-HCH in arctic regions," *J. Geophys. Res.*, **102**, 19279~19282(1997).
 11. Baker, J. E. and Eisenreich, S. J., "Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior," *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 342~352(1990).
 12. Gomez-Belinchon, J. I. G., Grimalt, J. O., and Albaiges, J., "Intercomparison study of liquid-liquid extraction and adsorption on polyurethane and Amberlite XAD-2 for the analysis of hydrocarbons, polychlorobiphenyls, and fatty acids dissolved in seawater," *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 677~685(1988).
 13. Harlin, K. S. and Surratt, K. Analysis of PCBs, Pesticides, and PAHs in air and precipitation samples : Sample preparation procedures, Illinois State Water Survey Office of Atmospheric Chemistry, Champaign, IL 61820(1995).
 14. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), Method 8270C: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Revision 3(1996).
 15. Doong, R., and Lin, Y., "Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping river, Taiwan," *Water Res.*, **38**, 1733~1744(2004).
 16. Khim, J. S., Lee, K. T., Kannan, K., Villeneuve, D. L., Giesy, J. P., and Koh, C. H., "Trace organic contaminants in sediment and water from Ulsan bay and its vicinity, Korea," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **40**, 141~150(2001).
 17. Zhou, J. L., Hong, H., Zhang, Z., Maskaoui, K., and Chen, W., "Multi-phase distribution of organic micro-pollutants in Xiamen harbour, China," *Water Res.*, **34**, 2132~2150(2000).
 18. Zhou, J. L., and Maskaoui, K., "Distibution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya bay, China," *Environ. Pollut.* **121**, 269~281(2003).
 19. Chen, B., Xuan, X., Zhu, L., Wang, J., Gao, Y., Yang, K., Shen, X., and Lou, B., "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, Sediments and Soils of Hangzhou City, China," *Water Res.*, **38**, 3558~3568(2004.)
 20. Kim, G. B., Maruya, K. A., Lee, R. F., Lee, J. H., Koh, C. H., and Tanabe, S., "Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments form Kyeonggi bay, Korea," *Mar. Pollut. Bull.*, **38**, 7~15(1999).
 21. Naes, K., Axelman, J., Näf, C., and Broman, D., "Role of Soot Carbon and Other Carbon Matrices in the Distribution of PAHs among Particles, DOC, and the Dissolved Phase in the Effluent and Recipient Waters of an Aluminum Reduction Plant," *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1786~1792(1998).
 22. Persson, N. J., Gustafsson, Ö., Bucheli, T. D., Ishaq, R., Næs, K., and Broman, D. "Soot-Carbon Influenced Distribution of PCDD/Fs in the Marine Environment of the Grenlandsfjords, Norway," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4968~4974(2002).
 23. Mackay, D., Multimedia Environmental Models, Lewis Publishers(2001).
 24. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., and Imboden, D. M., Environmental organic chemistry, Wiley Interscience, New York(1993).
 25. Thibodeaux, L. J., Chemodynamics: Environmental movement of chemicals in air, water and soil, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York(1996).
 26. Paasivirta, J., Sinkkonen, S., Mikkelsen, P., Rantio, T., and Wania, F., "Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature," *Chemosphere*, **39**, 811~832(1999).
 27. Pankow, J. F. and Bidleman, T. F., "Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. Theory and analysis of available data", *Atmos. Environ.*, **26A**, 1071~1080(1992).
 28. Zhu, L., Chen, B., Wang, J., and Shen, H., "Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Hangzhou, China," *Chemosphere*, **56**, 1085~1095(2004).