

광양만 연안 퇴적토 중의 다환방향족탄화수소류의 분포특성

정홍호[†], 정호승, 최상원

전남대학교 공과대학 화학시스템공학전공
(2006년 2월 9일 접수, 2006년 3월 6일 채택)

Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Kwangyang Bay in Korea

Hung-Ho Chung[†], Ho-Seong Jeong, and Sang-Won Choi

Department of Chemical System Engineering Program, Chonnam National University, Yeosu 550-749, Korea
(Received February 9, 2006; accepted March 6, 2006)

광양만 연안 표면 퇴적토를 대상으로 미국 EPA가 선정한 유해성 우선물질 16종 PAHs 화합물에 대한 특성 및 모니터링 조사를 수행하였다. 선정된 23개 지점에 대한 PAHs 조사결과 농도 수준은 최소 0.01에서 최고 171.39 mg/kg 수준이었으며, 평균값은 8.13 ± 24.8 mg/kg 이었다. 광양만 PAHs의 주요 유입원은 광양제철 옆 태인도, 수어천, 그리고 여수산업단지 내의 월래천이었으며, 오염수준은 각각 114.81 mg/kg, 38.37 mg/kg, 19.05 mg/kg로 측정되었다. 또한, 세부분으로 나뉜 퇴적토 입자크기에 따른 PAHs 분석결과 입자크기가 작고 퇴적토 내 유기물함량과의 관계에서는 함량이 높을수록 PAHs의 오염도도 증가하는 양의 상관관계를 보였다. LMW/HMW, Phe/Ant, Fla/Pyr 농도비를 이용한 PAHs 발생원에 대한 연구 결과는 광양만 전역에서 열분해 산물의 특성을 나타냈고, 일부 지역에서 열분해 산물과 유류산물의 혼합된 구성형태를 관찰할 수 있었다. 이외에 광양만 PAHs 고정 유입원으로 보이는 세 지점에 대한 저서생태계에 미치는 독성영향평가에서는 발암가능성이 높은 PAHs가 주로 축적된 태인도가 ERM 수준이상으로 나타났고, 수어천과 월래천은 ERL수준이었다.

The concentrations of 16 priority PAHs (US EPA standard) were analyzed in the surface sediments obtained from 23 sampling sites near Kwangyang Bay in Korea. There was a local variability in the total PAHs ranged from 0.01 to 171.39 mg/kg, with a mean value of 8.13 ± 24.8 mg/kg. The major pollution sources of PAHs near Kwangyang Bay were Taindo, Sueo stream and Wallae stream, whose concentrations were 114.81, 38.37 mg/kg and 19.05 mg/kg, respectively. It showed that PAHs concentrations were increased with the decrease of particle size and with the increase of organic carbon contents in three fractioned sediments. From the analysis of PAHs source using LMW/HMW, Phe/Ant, and Fla/Pyr, pyrolysis by-products were mostly showed in Kwangyang Bay and some place showed the mixture of pyrolysis by-products, and crude oil by-products. Besides, the toxic effects assessment on benthic ecosystem for three major pollution sources showed that the PAHs concentration of Taindo which was mainly accumulated with carcinogenic PAHs exceeds ERM value and the PAHs of Sueo and Wallae streams are the degree of ERL value.

Keywords: PAHs, kwangyang bay, sediments, SQGs (sediment quality guidelines)

1. 서 론

1970년대 이후 만과 연안을 중심으로 이루어진 산업단지와 접안시설들은 자연적 해안선의 미적훼손과 해양생태계의 완충지인 갯벌 파괴와 같은 생태학적 측면의 환경 문제를 야기시켰을 뿐만 아니라 최근에는 복합적이고 고도 집중화된 지역에서 배출되는 미량 독성유기물질들의 생명체에 대한 위협과 같은 화학적 측면의 해양오염 환경문제가 대두되고 있다.

이러한 미량 독성유기물질의 대표적 성분으로는 유기주석(Organo-Tins), 유기염소화합물(Organo-Chlorines), 폴리염화 비페닐류(Poly-

chlorinated Biphenyls ; PCBs), 다환 방향족 탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, 이후 PAHs로 포기함) 등이 있으며, 이들은 주로 자연분해도가 낮고 일단 연안 환경에 유입되면 생태계의 먹이사슬에 의해 순환되어 연안생태계 뿐만 아니라 인체에 내분비교란 혹은 독성효과를 나타내는 특성이 있다[1]. 이와 같은 이들 고유의 특성과 유해성으로 인해 1990년대 중반부터 인류의 육상 활동에 기인한 화학물질들을 총칭하여 지속성유기오염물질, POP (Persistent Organic Pollutants)이라 명명하고, 국제적으로 이를 엄격히 규제하고자 하는 움직임이 활발히 진행되고 있다[2].

특히, 이들 중 PAHs는 국내 및 국외의 주요 만과 연안에서 자주 검출되는 대표적 물질로서 분자구조가 2개 이상의 벤젠고리로 구성되어

[†] 주 저자 (e-mail: chunghh1004@chonnam.ac.kr)

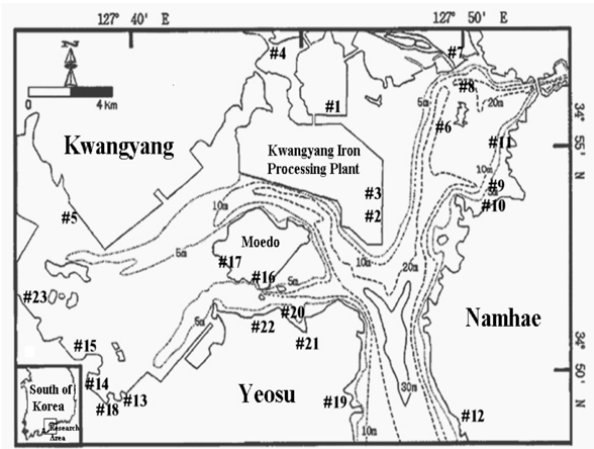


Figure 1. Map of sampling sites in Kwangyang bay, Korea.

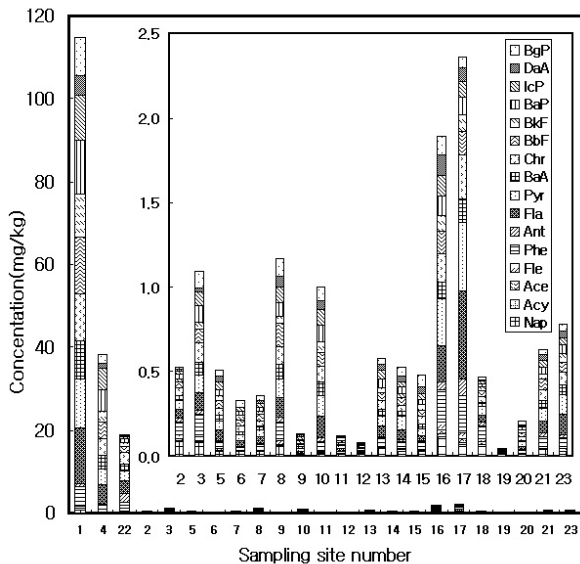


Figure 2. Total PAHs levels (sum 16 priority pollutants) in Kwangyang bay (abbreviations in parentheses): Naphthalene (Nap), Acenaphthylene (Acy), Acenaphthene (Ace), Fluorene (Fle), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Fla), Pyrene (Pyr), Benz(a)anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo(b) fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Benzo(a)pyrene (BaP), Indendo(1.2.3-c,d)pyrene (IcP), Dibenzo(a,h)anthracene (DaA), Benzo(g,h,i)perylene (BgP).

져 있고, 200여종의 여러 이성질체가 존재한다고 알려져 있다. 이들은 화산이나 산불 같은 자연적 발생보다는 인류문명발달의 에너지원인 화석연료 누출과 이들의 불완전 연소 혹은 열분해반응에 의하여 다량으로 발생되고 있다[3]. 배출된 PAHs는 침착된 입자상 혹은 가스상 형태로 대기를 통해 이송되어 해양환경으로 유입되거나, 산업 및 생활 폐수의 하천수를 통해, 그리고 그밖에 직접적인 해양투기 및 선박의 기름유출사고와 같은 해상활동 등의 다양한 경로와 매체를 통해 해수에 도달되어 해저에 퇴적되는 특성이 있다[4].

환경에 노출된 Benzo(a)pyrene을 비롯한 벤젠고리가 5~6환으로 구성된 일부 PAHs는 생체대사과정에서 암 유발물질인 동시에 돌연변이를 일으키는 악성 유기전구체로 알려지면서, PAHs의 여러 성분들에

관한 환경 평가 및 연구가 최근 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다.

PAHs에 관한 국내 조사는 대량의 화석연료가 사용되고 있는 산업 지역과 인구 밀도가 높은 지역을 중심으로 연안환경 훼손과 우려가 표명된 마산만, 울산만, 경기만 등의 해양수산부가 지정한 특별관리해역에서 여러 유기환경오염물질과 일괄하여 조사되고 있다[5-7]. 이외에 최근 급속한 산업화 및 대도시화가 중화학산업단지 및 물류항만을 중심으로 진행되고 있어 해역 내 3등급 수준의 수질악화와 적조와 같은 연안환경문제가 심각해지고 있는 광양만 특별관리해역에서도 유기환경오염물질에 관한 연구가 이루어지고 있다[8,9].

광양만과 관련된 PAHs의 조사결과에서는 광양제철과 포항제철 주변의 농도 및 비경작토에 축적된 PAHs 농도가 전국에서 최고치로 검출되었을 뿐만 아니라, Benzo(a)pyrene과 같은 독성물질이 높은 비율로 분포되어 제철산업 영향이 PAHs의 발생과 무관하지 않음을 보였다[8]. 또한, 본 연구팀에서 수행한 광양만 퇴적토 내 PAHs의 조사에서도 광양만 전역의 주요 발생원 특성은 주변 산업의 영향으로 보이는 열분해 부산물로 추정하면서, 제철산업 옆에서 PAHs의 오염농도가 집중적으로 분포되어 광양만 PAHs 오염의 심각성을 제기하였다[9].

이에 본 연구팀은 광양만 PAHs의 오염수준과 기원특성에 관한 지속성 있는 추가조사로 광양만 연안 PAHs의 효율적 대책마련의 기틀 조성 및 광양만 PAHs가 환경에 끼치는 영향을 살피고자, 광양만 연안 퇴적토의 입자크기와 유기물 함량에 따른 PAHs의 상관관계와 검출된 PAHs 오염수준을 미국 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 발표된 PAHs의 퇴적토 가이드라인과 비교하여 저서생태계에 미치는 위해성을 직간접적으로 평가하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료채취

본 연구의 시료채취지점은 광양만으로 유입되어 바닷물과 섞이는 강하천을 대상으로, 조수간만의 차가 있어 공기 중에 노출 및 침수가 반복되는 23개 지점을 선정하였다(Figure 1). 시료채취는 동절기가 끝난 지난 2004년 3월 24일부터 25일까지 이틀간에 걸쳐 실시하였고, 퇴적토 시료는 깊이 2 cm 이하 되는 표면 퇴적토를 시료채취기를 이용하여 지역 특색을 대표할 수 있도록 세 지점에서 채취하여 혼합하였다. 채집된 시료는 퇴적토 속에 포함된 어패류 껍질, 크기가 큰 자갈이나 모래 등을 제거한 후 실온에서 풍건시켰다.

2.2. 시료전처리

건조된 퇴적토는 체(Sieve)를 사용하여 53~106 μm , 106~212 μm , 212~500 μm 의 세 가지 입자크기로 분류하였다. PAHs 추출과정은 건조 후 체질된 시료 5 g과 시료 중 수분을 제거하기 위해 무수황산나트륨 5 g을 50 mL 용기에 넣어 섞은 후 메탄올과 디클로로메탄의 혼합 용매 30 mL (디클로로메탄 27 mL+메탄올 3 mL)를 각각 다른 용기에 첨가 후 잘 흔들어 섞고, 초음파 추출기 출력력을 500 W로 하여 60 min간 50 $^{\circ}\text{C}$ 조건에서 1차 추출하였다. 그 후 1차 추출액을 다른 용기에 저장한 후 다시 그 용기에 디클로로메탄 20 mL와 메탄올 2 mL를 각각 첨가 후 1차와 같은 조건에서 2차 추출을 실시하였다. 이와 같은 추출조작 후 얻어진 추출액은 원심분리기로 20 min간 원심분리한 다음 상층액을 취하여 0.22 μm 의 Filter Membrane (Teflon)으로 여과 한 후 용기에 넣고 4 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 냉장고에 분석 전까지 보관하였다. 시료의 수분함량은 시료를 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 h 이상 건조 후 측정하였고, 시료의 유기물 함량은 550 $^{\circ}\text{C}$ 전기로에서 1 h 동안 강열시킨 후

Table 1. Total Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Selected PAH Ratio

	Location number	Sampling area	PAHs Concentration (mg/kg)				LMW/HMW	Fla/Pyr	Phe/Ant	Sectional average (mg/kg)
			53~106 μ m	106~212 μ m	212~500 μ m	Average				
Kwangyang	1	Taeindo	103.5	171.4	69.5	114.8	0.4	1.17	6.05	31.36
	2	Donghoan	0.59	0.74	0.26	0.53	1.7	0.99	2.83	
	3	Donghoan estuary	7.25	0.38	0.08	2.57	0.8	1.02	6.97	
	4	Suoe stream	44.2	45.5	25.3	38.4	0.4	1.14	5.42	
	5	Chonam industrial complex	0.61	0.56	0.36	0.51	0.7	1.12	4.53	
Hadong	6	Galsa estuary	0.34	0.41	0.25	0.33	0.6	1.03	4.34	0.62
	7	Hadong power plant	0.58	0.32	0.17	0.36	0.7	1.15	4.27	
	8	Hadong power plant drainage	1.38	1.31	0.81	1.17	0.7	0.80	3.05	
Namhae	9	Sa village 1	0.14	0.03	0.24	0.14	0.6	0.81	5.76	0.33
	10	Sa village 2	0.70	0.38	1.91	1.00	0.6	0.75	3.85	
	11	Norang village	0.13	0.20	0.04	0.12	1.1	1.27	2.22	
	12	Seosang village	0.15	0.06	0.03	0.08	1.3	0.72	3.66	
Yeosu	13	Samnam	0.96	0.47	0.30	0.58	0.7	0.63	-	2.46
	14	Namsu stream	0.49	0.98	0.11	0.53	0.8	0.74	3.07	
	15	Shinpoong	0.76	0.59	0.11	0.48	0.5	0.98	2.45	
	16	Moe island 1	1.94	2.62	1.12	1.89	1.0	1.34	0.79	
	17	Moe island 2	1.46	2.77	2.85	2.36	1.4	0.92	4.43	
	18	Jungbang stream	0.59	0.33	0.49	0.47	1.7	1.01	4.52	
	19	Shinduk	0.10	0.02	0.03	0.05	2.4	0.84	4.33	
	20	Janggumi	0.28	0.19	0.15	0.21	0.7	0.99	2.31	
	21	Sangam stream	0.97	0.57	0.37	0.64	0.8	1.05	2.78	
	22	Wallae stream	22.0	19.0	16.2	19.1	1.2	1.03	4.36	
	23	Shinseong	0.37	1.20	0.78	0.78	0.9	1.00	2.50	

무게변화를 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

2.3. PAHs 분석

PAHs는 냉장보관 중인 추출용액을 10배 농축 후 가스크로마토그래프/질량분석기(GC-6890/MSD-5972, Hewlett Packard)를 이용하여 HP-5MS (30 m \times 0.25 mm 내경 \times 0.25 μ m 두께, J&W Scientific)로 분석하였다. 오븐 온도는 100 $^{\circ}$ C에서 2 min 동안 머물게 한 후 285 $^{\circ}$ C까지 5 $^{\circ}$ C/min 승온시킨 후 10 min 동안 머물게 하였으며, 다시 5 $^{\circ}$ C/min로 300 $^{\circ}$ C까지 승온한 후 1 min간 머물게 하였다. 시료주입은 분할 주입법으로, 운반기체는 헬륨(99.999%)을 유속 0.7 mL/min으로 하여 사용하였다. 시료주입구, 연결부분 및 이온원의 온도는 각각 280 $^{\circ}$ C, 280 $^{\circ}$ C와 270 $^{\circ}$ C로 하였으며, 이온화 전압은 70 eV, 질량범위는 35~500 amu 범위에서 생성된 특징질량을 가지는 이온만을 선택적으로 검출하는 선택이온 검출법(SIM mode, Selected Ion Monitoring)으로 분석하였다.

PAHs 표준용액은 미국 EPA (Environmental Protection Agency)가 제시한 16가지 화합물을 디클로로메탄 용매에 용해한 1000 ppm을 Chemservice에서 구입해 희석하여 사용하였다. 검정곡선은 직선식을 통하여 16개 PAHs의 희석된 5개 농도를 기준으로 내삽법을 통해서 구하였고 원점을 지나는 검정곡선식에서 각각의 PAHs 화합물에 대한 상관계수(r^2)는 0.98 이상이었다.

3.1. PAHs의 오염

Table 1과 Figure 2에 나타난 바와 같이 광양만 전 조사지점에서 PAHs가 검출되었다. 광양만 전체 지역에 대한 PAHs 검출 농도 범위는 최소 0.01에서 최고 171.39 mg/kg이었고, 23개 지점에 대한 PAHs 평균오염 수치는 8.13 ± 24.8 mg/kg이었다. 이들 중 가장 높은 농도를 나타낸 지점은 광양제철과 인접한 태인도로 입자크기에 따라 69.48~171.38 mg/kg이었고, 두 번째로 높은 지역은 광양제철단지 옆에 위치한 수어천으로 그 농도는 25.34~45.54 mg/kg이었다. 여수석유화학단지 시료 중에서는 월래천이 16.17~22.02 mg/kg으로 가장 높은 오염농도로 분석되어 이들 세지점이 광양만 PAHs의 주요 유입원임을 알 수 있었다. 또한, 만의 중앙에 위치한 묘도지역도 주변 산업단지의 영향으로 비교적 높은 1.11~2.85 mg/kg의 농도가 검출되었다. 지리적 위치와 행정구역으로 구분된 권역에 따른 PAHs 평균농도는 광양권이 31.06 ± 49.35 mg/kg으로 가장 높았으며, 여수권이 2.63 ± 5.55 mg/kg을, 하동권이 0.76 ± 0.62 mg/kg, 그리고 남해권이 0.34 ± 0.44 mg/kg이었다.

전반적으로 검출된 광양만 PAHs는 제철 및 석유화학 산업시설이 집중된 광양제철과 석유화학산업단지 주변지역을 중심으로 오염수치가 높았다. 특히, 제철소 제련 및 제강과정 중 대량의 코크스 연소와

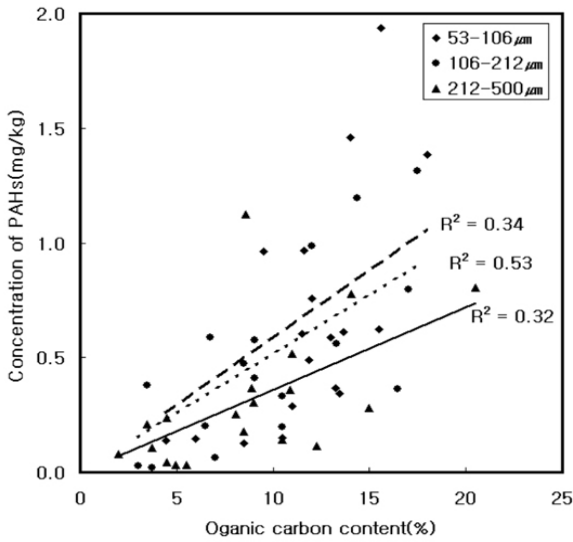


Figure 3. Correlation between total PAHs concentration and organic carbon of the three size fractions.

고온의 열 공정시설이 있는 광양제철 단지는 석유화학단지에서의 PAHs 분석농도보다 10배가 넘는 수치가 분석되었다. 이러한 결과는 광양제철과 포항제철단지의 PAHs 오염 심각성을 보고한 선행된 연구 결과와 일치하였다[8].

3.2. 퇴적토 성질에 따른 PAHs의 분포특성

일반적으로 PAHs는 낮은 수용해도를 나타내어 퇴적토 내에서 무기 질보다는 소수성 유기물에 강한 친화력을 나타내는 것으로 알려져 있다[10-12]. 이러한 PAHs의 고유 특성으로 인하여 미국 워싱턴 주 해안 퇴적토에서 검출된 PAHs는 주로 목탄조각, 관다발 식물과 같이 밀도가 작고 입자가 큰 퇴적토에 선택적으로 결합하고 있었으며[13], 동일한 결과로 British Columbia 내의 오염이 심한 Kitimat 항구조사에서도 목탄, 석탄, 식물 파편 등의 유기물질이 입자화 된 입자크기가 큰 퇴적토에 고농도로 분포하고 있었다[14]. 이외에 실험실적으로 이뤄진 결과로 Kleineidam 등은 각각 다른 근원지와 유기물질을 함유한 시료에 대한 Phenanthrene의 유기탄소 분배계수를 연구하였는데, 그 결과 Phenanthrene은 목탄, 석탄, 식물파편과 같은 유기물에서 좀더 강하게 흡착되고(log Koc = 6.3 - 6.7), 점토광물에 흡착된 상태의 유기물에서는 약하게 흡착하였다고 보고하였다(log Koc < 4.7)[15].

이상의 앞선 연구결과들을 기초로 하여 광양만 일대 PAHs의 퇴적토 내 유기물 함량과 입자크기에 따른 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. 퇴적토 입자크기에 따른 강열감량을 통해 얻은 퇴적토 내 유기물 함량과 PAHs 농도와의 상관관계 값이 입자크기 53~106 μm에서 0.34, 106~212 μm에서 0.53, 212~500 μm에서는 0.32로 모두 유기물 함량이 높아질수록 PAHs의 농도도 높아지는 양의 상관관계를 나타냈다. 퇴적토 입자크기와 PAHs의 상관분석에서는 몇몇 시료채취 지점의 토양 특성에 따른 차이는 있었으나 전체적으로 53~106 μm, 106~212 μm, 212~500 μm 순으로 추세선의 기울기가 높아져 동일한 유기물함량이라도 입자크기가 가장 작은 53~106 μm 입자 내에 PAHs가 고농도로 분포되는 음의 상관관계를 나타내었다.

이러한 광양만 PAHs의 퇴적토 입자크기에 따른 분포 결과는 Maruya 등[12]과 Magi 등[16]이 발표한 논문과 한강유역의 경기만 조

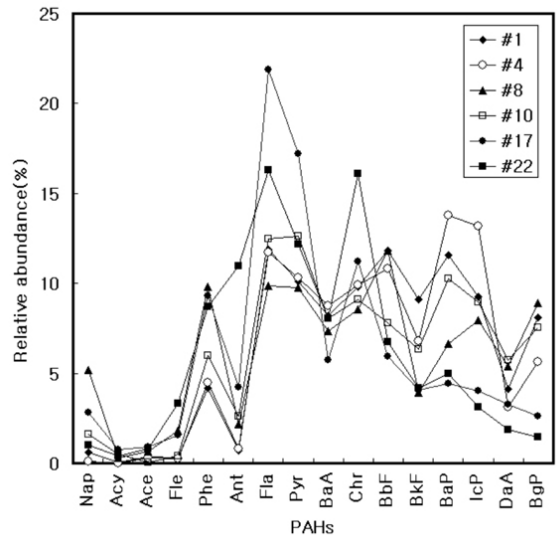


Figure 4. PAHs profiles for the most polluted sampling sites.

사결과[7]와 같이 PAHs는 주로 입자크기가 작고 유기물 함량이 높은 퇴적토에 분포하고 있다는 특성과 일치하였으나, 입자크기가 크고 유기물이 많은 퇴적토에 분포되는 여러 결과[13,14]와는 반대로 나타났다. 이와 같이 퇴적토 입자크기에 따른 PAHs의 분포 특성이 다르게 나타난 것은 PAHs의 흡착 및 흡수 매개체 역할을 하는 퇴적화된 유기물질의 입자크기가 지역적 특색에 따라 차이를 나타내기 때문으로 볼 수 있다. 연안과 만에 퇴적되는 유기물질 형태와 분포는 퇴적토의 성질과 마찬가지로 서로 다른 근원지에서 발생하여 입자크기나 물리 화학적 성질이 다른 상태로 유입된 혼합물이기 때문에 지역적 특색과 퇴적현상 차이에 의해 결정되었을 것이다[17]. 이러한 특성은 퇴적토 내의 유기물 분포와 PAHs 분포형태 모두 두 가지 입자크기에 다량 분포하는 혼합된 특징을 보고한 연구결과에서도 확인할 수 있다[18]. 또한, 최근에는 뉴질랜드 Auckland 항구조사에서도 검출된 PAHs의 75%가 유기물질이 많고 밀도가 낮은 가벼운 부유성 입자에 집중적으로 존재하고 있었다[19].

3.3. PAHs의 발생원

광양만에서 검출된 PAHs의 권역별 특성과 오염원을 파악하고자, 권역별로 오염농도가 높은 태인도(#1), 수어천(#4), 하동화력 배수로(#8), 남해사촌 2(#10), 묘도 2(#17), 월래천(#22) 여섯 지점의 PAHs 농도 분포비율을 Figure 4에 나타내었다. 분석 대상의 6개 지점은 권역에 따라 산업적 특색이 서로 다르며 이로 인해 서로 다른 PAHs 화합물 구성 특성을 나타낼 것으로 판단되었다. 하지만 전체적인 PAHs 구성비율은 비교적 유사한 경향이었으며, 다만 묘도2(#17)과 월래천(#22)만이 Benzo(k)fluoranthene 이후의 분자량이 높은 PAHs 구성비율이 상대적으로 낮은 차이를 나타내었다.

이러한 차이를 좀더 면밀히 살피고자 최근 PAHs 발생원 연구에서 자주 이용되고 있는 PAHs 화합물 구성 지수인 LMW/HMW (분자량이 작은 Phe, Ant, Fla, Pyr의 농도합계와 분자량이 큰 BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IcP, BgP, DaA의 농도합계의 비)와 Phe/Ant와 Fla/Pyr의 농도비를 적용하여 보았다. 먼저, LMW/HMW는 석유산물에 의한 오염은 대부분 낮은 분자량의 PAHs 농도가 높은 반면, 열분해 부산물의 오염은 분자량이 높은 PAHs의 분포 특성을 가지고 있는 것으로 알려

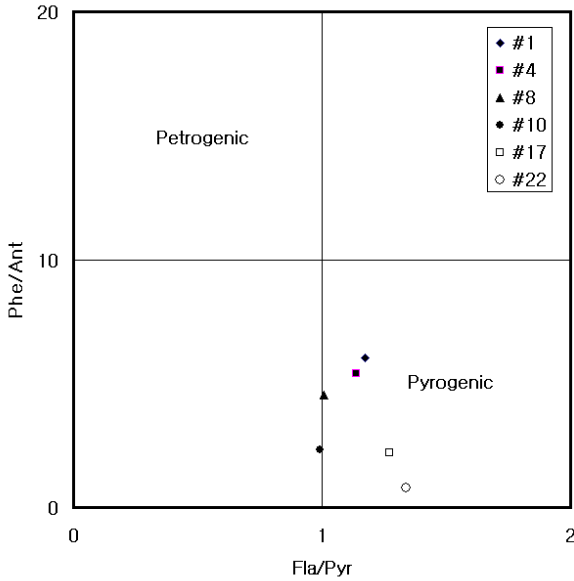


Figure 5. Cross plot of fluoranthene/pyrene (Fla/Pyr) vs phenanthrene/anthracene(Phe/Ant) ratios.

져 있다[20]. 구체적으로 LMW/HMW의 값이 1보다 크면 석유산물로, 1보다 작으면 열분해 부산물로 분류한다. Table 1에 나타낸 바와 같이 대표 지점으로 선정된 6개 지점 중 월래천과 묘도2 지점이 1보다 큰 값을 나타내 석유산물의 영향이 크리라 예상되었다.

이와 더불어 열역학적 성질을 토대로 분석된 Phe/Ant에 대한 Fla/Pyr 구성성분비를 Figure 5에 도식화하여 보았다. 일반적으로 Phe/Ant의 수치가 10 이상, Fla/Pyr의 값이 1 이하면 석유계 제품에 의한 발생이 더 지배적이고 Phe/Ant의 수치가 10 이하, Fla/Pyr의 값이 1 이상이면 열분해 부산물에 의한 오염으로 간주되고 있다[9,17,19]. 분석결과 6개의 대표지점 모두 Phe/Ant의 수치가 10 이하, Fla/Pyr의 값이 1 이상으로 열분해 부산물의 특성을 나타냈다. 이 결과는 LMW/HMW의 비를 통해 추정된 월래천과 묘도 2 지점의 화석연료에 의한 기원특성과 상반된 결과가 나타났는데 이를 Figure 6에 도식화 한 PAHs 화합물 벤젠 고리 개수에 대한 상대 분율 차이로 그 지역적 PAHs의 복합된 특성을 파악할 수 있었다. PAHs의 방향족 고리 개수에 따른 구분은 2~3환은 Naphthalene부터 Anthracene까지 6개의 화합물을, 4환은 Fluoranthene, Pyrene, Benz(a)anthracene, Chrysene의 4개의 화합물을, 5환은 Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene의 3개의 화합물을, 6환은 Benzo(g,h,i)perylene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene으로 3개의 화합물로 분류하였다 [21]. 이들 대표지점의 상대분율 결과 태인도는 벤젠고리가 4환(39.9%), 5환(32.4%), 6환(21.5%)이 주로 검출되었으며, 수어천도 4환(40.7%), 5환(31.4%), 6환(21.9%)이, 하동화력 발전소 배수로 앞에서 채집한 시료는 2-3환(19.9%), 4환(35.5%), 5환(22.4%), 6환(22.2%)이, 남해사촌 2는 4환(42.2%), 5환(40.9%), 6환(22.2%)이 주로 분포하였다. 여수 산단을 경유하는 월래천은 2-3환(25.2%), 4환(52.6%), 5환(15.9%), 묘도 2는 2~3환(19.6%), 4환(56.0%), 5환(14.5%)이 주로 존재하였다. 이들 여섯 대표지점 모두 고온의 열분해에서 생성되는 4환과 5환의 PAHs 화합물의 비율이 높아 화석연료의 연소 및 분해에 의한 침적현상을 관찰할 수 있었다. 그 중 광양제철단지가 자리 잡고 있는 태인도와 하동화력 배수로에서 전형적인 열분해 산물인 6환의 비

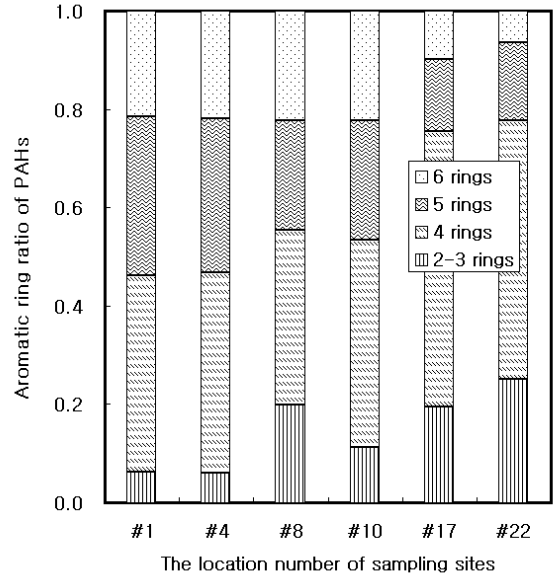


Figure 6. Group profile of PAHs from the most polluted sampling sites.

율 또한 높아 주변 산업시설의 영향을 그대로 반영하고 있었고 마찬가지로 산업시설이 없는 남해사촌 2에서도 이들 시설들의 부산물인 6환의 비율도 높게 측정되었다. 반면에 월래천, 묘도 2와 하동화력발전소 배수로 시료에서는 연소되지 않은 화석연료에 다량 존재하는 2~3환 PAHs 화합물이 비교적 높게 측정되어 가공되지 않은 화석연료에 의한 오염특성 또한 나타내고 있었다.

3.4. 광양만 PAHs의 독성학적 고찰

광양만 연안 하천 퇴적물 내 PAHs의 발암성과 생태학적 독성을 여러 문헌에서 널리 이용되고 있는 Long 등[22]과 Swartz[23]가 제시한 저서생물 및 생태계에 잠재적 영향을 끼칠 수 있는 농도값(sediment quality guidelines : SQGs)과 비교하여 나타내었다. 일반적으로 세계 각지 퇴적토에 대한 PAHs의 독성영향 평가 자료가 부족한 관계로 일부 여러 국가들은 북아메리카 퇴적토에서 연구된 위해성 평가 수치를 근거로 비교하고 있다. SQGs의 PAHs 농도수치는 생물학적 영향을 미치는 자료로부터 얻은 낮은 농도로부터 10%와 50% 농도수치를 각각 effects range low (ERL)과 effects range median (ERM) 농도로 지정하여 ERL보다 낮은 수치는 급성적인 독성효과가 드물게(rarely) 발생하고 ERL과 ERM 사이에서는 가끔씩(occasionally), 그리고 ERM 이상에서는 빈번히(frequently) 일어나고 있음을 나타내고 있다. 이번 조사결과 20개 지점에서는 검출된 PAHs의 농도가 낮아 생태계에 미치는 영향이 비교적 적은 ERL 수준보다 낮은 양호한 상태였다. 하지만 점오염원 특성을 나타내는 태인도가 PAHs의 농도를 기준으로 볼 때, ERM의 2배나 높은 수치를 보였고 수어천과 월래천은 ERL 수준을 약간 상회하는 농도를 나타냈다. 특히, 태인도는 PAHs 중 발암에 의한 위해성이 높은 Benzo(a)pyrene이 ERM 수준의 8배를 나타내었고, Dibenzo(a,h)anthracene은 무려 36배를 보였고, 수어천 또한, Benzo(a)pyrene과 Dibenzo(a,h)anthracene이 각각 ERM 기준치의 약 3배와 8배를 나타냈다. 월래천은 Anthracene과 Fluorene의 성분만이 ERM 수준보다 높았으며, 다른 성분들은 ERL 수준을 약간 넘어선 상태였다.

Table 2. Comparison of Sediment Quality Guidelines with Individual PAH Concentrations (mg/kg)

Compound	ERL	ERM	#1	#4	#22
Naphthalene	0.160	2.100	0.694	0.038	0.194
Acenaphthylene	0.044	0.640	0.041	0.003	0.075
Acenaphthene	0.016	0.500	0.430	0.117	0.154
Fluorene	0.019	0.540	0.363	0.104	0.629
Phenanthrene	0.240	1.500	4.767	1.716	1.657
Anthracene	0.853	1.100	0.787	0.317	2.085
Fluoranthene	0.600	5.100	13.608	4.499	3.101
Pyrene	0.665	2.600	11.582	3.959	2.317
Benzo(a)anthracene	0.261	1.600	9.397	3.359	1.531
Chrysene	0.384	2.800	11.241	3.807	3.064
Benzo(b)fluoranthene	N.A.	N.A.	13.557	4.155	1.280
Benzo(k)fluoranthene	N.A.	N.A.	10.437	2.606	0.793
Benzo(a)pyrene	0.430	1.600	13.258	5.296	0.949
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	N.A.	N.A.	10.611	5.048	0.590
Dibenzo(a,h)anthracene	0.63	0.260	4.719	1.196	0.350
Benzo(g,h,i)perylene	N.A.	N.A.	9.311	2.154	0.281
Total PAHs	4.000	44.792	114.806	38.373	19.051

N.A.: Not Available

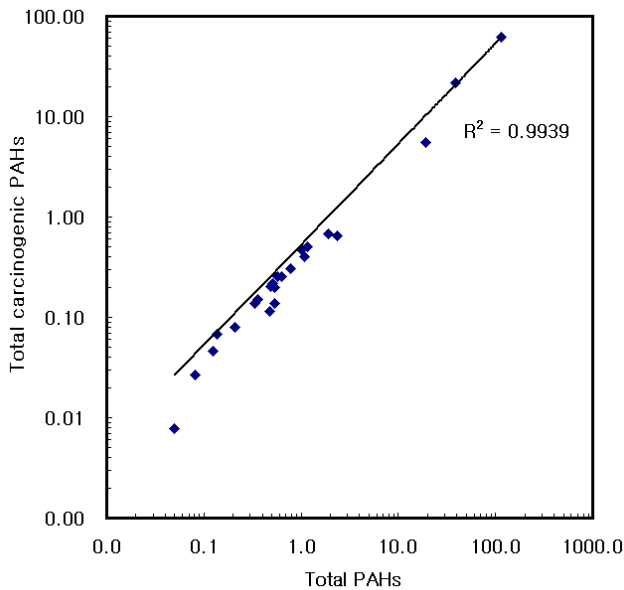


Figure 7. Correlation between total PAHs and total carcinogenic PAHs.

또한, IARC에서 발표한 인체발암에 대한 유력한(probable) 또는 가능한(possible) 물질(Group 2A, 2B)인 Benzo(a)anthracene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene의 농도합을 통해서도 제철단지와 석유화학산단의 연안환경에 미치는 환경적 위험도를 가늠할 수 있었는데, 광양만 PAHs의 주요 고점 유입원으로 보이는 태인도, 수어천 지점에서 총 PAHs의 약 55%에 달하는 62.0과 21.7 mg/kg이 그리고 세 번째로 농도가 높았던 월내천에서는 5.5 mg/kg 정도로 총 PAHs의 29%를

차지하고 있었으며, 이외의 다른 지역에서는 발암성 PAHs의 농도는 약 0.1~0.7 mg/kg으로 총 PAHs에 차지하는 비율은 15~50% 범위였다. 그리고 Figure 7에 나타낸 바와 같이 이들 23개 지점에서 분석된 총 PAHs 농도와 발암가능성 물질인 6종 화합물의 농도에 대한 상관성조사결과, 결정계수(R²)가 0.99로 매우 높은 양의 상관관계를 나타내어 광양만 토양시료에 있어 16종 PAHs 화합물의 농도가 높을수록 연안환경에 미치는 발암 가능성이 비례적으로 높아지는 결과를 나타내었다.

4. 결 론

광양만 유역 하천을 대상으로 퇴적토내 PAHs의 조사결과 광양만 전역에 걸쳐 검출되었으며, 그 농도 수준은 0.01~171.39 mg/kg 이었다. 특히, 광양제철과 석유화학산단의 영향으로 보이는 태인도, 수어천, 월내천이 가장 높게 측정되어 광양만 PAHs의 주요 오염 유입원임을 확인할 수 있었다. 연안 퇴적토의 물리적 성질(퇴적토의 입자크기, 유기물의 함량)에 따른 분포특성 결과로 입자크기와의 음의 상관관계를 나타내 입자크기가 작은 53~106 μm에 주로 분포되었고, PAHs의 소수성특징으로 인하여 유기물과는 양의 상관관계를 나타내었다. 광양만 전역의 대표오염지점에 대한 특정 PAHs의 구성비와 벤젠고리개수분율로 추정된 광양만 PAHs의 발생기원은 고온산화과정에서 주로 발생하는 고분자량의 4환, 5환의 PAHs가 주를 이루는 전형적인 열분해 산물의 형태가 주를 이루었으며, 일부 여수와 하동지역에서 크고 작은 유류유출사고와 하역작업에 따른 누출 영향으로 판단되는 저분자량의 2환과 3환의 비율이 또한 높아 복합적인 형태를 나타내고 있었다. 검출된 PAHs가 저서생태계에 미치는 독성효과는 주요 유입원인 2개 지점이 ERM 수준으로 그리고 1개 지점은 ERL 수준으로 나타나 이들 지역에선 생태환경학적 오염으로 인한 2차적인 오염의 우려가 높게 평가되었다.

참 고 문 헌

1. L. S. Birnbaum, *Environ. Health Perspect*, **102**, 676 (1994).
2. <http://www.pops.int>
3. J. Guinan, M. Charlesworth, M. Service, and T. Oliver, *Marine Pollution Bulletin*, **42**, 1073 (2001).
4. J. M. Neff, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment; Sources, Fate and Biological Effects, Applied Science Publishers, London (1979).
5. U. H. Yim, S. H. Hong, W. J. Shim, J. R. Oh, and M. Chang, *Marine Pollution Bulletin*, **50**, 319 (2005).
6. C. H. Koh, G. B. Kim, K. A. Maruya, J. W. Anderson, J. M. Jones, and S. G. Kang, *Environmental Pollution*, **111**, 437 (2001).
7. G. B. Kim, K. A. Maruya, R. F. Lee, J. H. Lee, C. H. Koh, and S. Tanabe, *Marine Pollution Bulletin*, **38**, 7 (1999).
8. J. J. Nam, B. H. Song, K. C. Eom, S. H. Lee, and A. Smith, *Chemosphere*, **50**, 1281 (2003).
9. H. H. Chung, H. S. Jeong, E. Y. Kim, H. I. Cho, J. C. Hwang, S. W. Choi, *J. of the Environmental Sciences*, **13**, 543 (2004).
10. S. W. Karickhoff, D. S. Brown, and T. A. Scott, *Water Research*, **13**, 241 (1979).
11. J. C. Means, S. G. Wood, J. J. Hassett, and W. L. Banwart, *Environmental Science and Technology*, **14**, 1524 (1980).
12. K. A. Maruya, R. W. Risebrough, and A. J. Horne, *Environmental Science and Technology*, **30**, 2942 (1996).
13. F. G. Prahl and R. Carpenter, *Geochimica et Cosmochimica*, **47**, 1013 (1983).
14. C. D. Simpson, C. F. Harrington, and W. R. Cullen, *Environmental Science and Technology*, **32**, 3266 (1998).
15. S. Kleineidam, H. Rugner, B. Ligouis, and P. Grathwohl, *Environmental Science and Technology*, **33**, 1637 (1999).
16. E. Magi, R. Bianco, C. Ianni, and M. D. Carro, *Environmental Pollution*, **119**, 91 (2002).
17. M. Letellier and H. buzinsky, *Analyst*, **124**, 5 (1999).
18. K. M. Evans, R. A. Gill, and P. W. Robotham, *Water, Air and Soil Pollution*, **51**, 13 (1990).
19. M. J. Ahrens and C. V. Depree, *Marine Pollution Bulletin*, **48**, 341 (2004).
20. H. H. Soclo, P. Garrigues, and M. Ewald, *Marine Pollution Bulletin*, **40**, 387 (2000).
21. A. A. Olajire, R. Altenburger, E. Küster, and W. Brack, *Science of The Total Environment*, **340**, 123 (2004).
22. E. R. Long, D. D. MacDonald, S. L. Smith, and F. D. Calder, *Environmental Management*, **19**, 81 (1995).
23. R. C. Swartz, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **18**, 780 (1990).