

## 광양만 주변해역 표층퇴적물에서의 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 오염에 관한 연구

유영석\* · 조현서\*\* · 최영찬\*\*\*

\*,\*\* 전남대학교 수산해양대학 해양기술학부, \*\*\* 제주대학교 해양과학대학 해양과학부

### A Study on the Pollution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in the Surface Sediments Around Gwangyang Bay

You Young-Seok\* · Cho Hyeon-Seo\*\* · Choi Young-Chan\*\*\*

\*,\*\* Faculty of Marine Technology, College of Fisheries & Ocean Science, Chonnam National University,  
San 96-1, Dundeok-dong, Yeosu 550-749, Republic of Korea

\*\*\* College of Ocean Science, Cheju National University, 66 Jejudaehakno, Jeju-si, Jeju 690-756, Republic of Korea

**요 약** : PAHs는 해양환경 중에 넓게 분포되어 있으며 인간활동에 의한 화석연료 이용으로 PAHs의 오염이 광범위하게 일어나고 있다. PAHs는 잠재적으로 해양 수서환경 생물에 발암성과 돌연변이를 일으키고 있다. 본 연구는 여수화학공단, 광양제철소와 콘테이너부두가 자리잡고 있는 광양만의 표층퇴적물에서의 PAHs를 Soxhlet Extractor를 이용하여 추출하여 GC-MS로 PAHs 13종을 검출하였고 TOC(Total Organic Carbon)와 입도분석을 행하였다. 분석된 퇴적물에서 PAHs 화합물 모두가 검출되었으며 Total PAHs 범위는 171.40~1013.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 검출되었다. PAHs 화합물중 Naphthalene이 14.08~691.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.으로 거의 모든 시료에서 가장 높게, Anthracene이 0.49~22.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 낮게 나타났다. Total PAHs와 PAHs 화합물의 상관관계는 Naphthalene, Phenanthrene과 같은 저분자량 물질에서 높은 상관관계를 나타내었다. P/A(Phenanthrene/Anthracene)비와 F/P(Fluoranthene/Pyrene)비의 결과에 의하면 연소기원과 유류오염기원의 복합적인 영향을 받는 것으로 보여진다. Total PAHs와 TOC와의 상관계수는 높지는 않지만 양의 상관관계를 나타내었으며, 입도와 상관관계는 높지는 않지만 퇴적물 입자의 크기가 세립 할수록 PAHs와 상관관계가 있음이 나타났다. 광양만 표층퇴적물에서 PAHs의 검출농도는 생물학적 영향에 대한 기준(biological effect guidelines)에 비해 낮은 값을 보여주고 있다.

**핵심용어** : 다환방향족탄화수소류, 표층퇴적물, 총유기탄소, 입도, 기체크로마토그래피-질량분석법

**ABSTRACT** : PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) are widespread contaminants in the marine environment. They are of mainly anthropogenic origin from urban runoff, oil spill and combustion of fossil fuels. Some PAHs are potentially carcinogenic and mutagenic to aquatic organism. The contamination of PAHs in the coastal environments has not been well known yet in Korea. This study was carried out to survey the contamination of PAHs in sediments around Gwangyang bay. The Yeosu petrochemical industrial complex, POSCO(Pohang steel company) and Gwangyang container harbor are located around the bay. PAHs in sediment samples were extracted in soxhlet extractor and were identified and quantified by GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry). TOC(Total Organic carbon) and textural parameters in sediment samples were also analyzed. 13 species of PAHs were detected at all of the surface sediments. Total PAHs concentrations in the surface sediments ranged from 171.40 to 1013.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt. In most of the surface sediments, Naphthalene was the highest in the range of 14.08 to 691.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt. and Anthracene was the lowest in the range of 0.49 to 22.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt. The correlation coefficients between individual PAHs and Total PAHs in the surface sediments were relatively higher in the low molecular compounds such as Naphthalene and Phenanthrene. In the relationship of the P/A(Phenanthrene/Anthracene) ratio and F/P(Fluoranthene/Pyrene) ratio, P/A ratio was generally above 10 and F/P ratio was shown to be above 1 in all sediment samples. These data indicate that PAHs in sediments around Gwangyang bay seem to be of both pyrolytic and petrogenic origin. Total PAHs in the surface sediments were correlated with TOC and textural parameters. The values of PAHs in the surface and core sediments were lower than the biological effect guidelines.

**KEY WORDS** : PAHs, Surface sediment, TOC, Textural parameters, GC-MS

\* 대표저자 : ocean@chonnam.ac.kr

\*\* 교신저자 : 종신회원, hscho@chonnam.ac.kr

## 1. 서론

인간활동에 의한 화석연료 이용으로 PAHs(다환방향족탄화수소류)의 오염이 광범위하게 일어나고 있다. PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 탄소와 수소로 이루어진 화합물중 5~6개의 탄소원자가 모여 만들어진 탄소고리 형태가 최소한 2개 이상으로 결합되어 있는 화합물을 말한다(Eisler, 1987). 이러한 PAHs는 다양한 형태의 유류에서 가장 중요한 화합물이며, 첨가적으로 유류에는 탄화수소(Hydrocarbons) 그룹들 중 하나인 Nitrogen, Sulfur와 Oxygen등에 의한 다양한 Heterocyclic -AHs(Aromatic Hydrocarbons)을 포함하고 있다. 이러한 화합물은 역학적이거나 독성학적으로 많이 알려져 있지는 않지만, 환경중에서의 PAHs는 Parent AHs(Aromatic Hydrocarbons)에 비해 분해되기 힘들고 영구적이라는 것이다(Hooftman, 1981).

PAHs가 해양으로 유입되는 경로는 유류오염에 따른 유입, 도시화와 산업활동(연소)에 의한 대기로부터의 유입, 기름 정제소에서의 정제중 발생되어지는 잔유물의 유입과 도로에서 아스팔트 입자에 포함되어 하수로 유입하는 경로등이 있다(Kiceniuk and Ray, 1994; Bayona et al., 1993). 해양환경중에 유입된 PAHs는 용해성이 낮고 소수성이기 때문에 해수중에는 아주 낮은 농도로 존재하고 있다(Karcher, 1988). 연안역과 하구역에서는 강으로부터 유입된 유기물 부유입자에 흡착하며, 광분해와 생물학적 분해과정을 거쳐 퇴적물에 침전되어 존재하게 되고 장기간 지속된다(Guzzella and Depaolis, 1994). 따라서, 퇴적물은 PAHs의 저장소로서 중요한 역할을 하고 있으며, 도시화와 산업화등 인간활동의 영향을 크게 받는 하구역, 연안해역 및 대륙붕 퇴적물에서 높게 나타난다(Daskalakis and O'Connor, 1995). 그렇지만, 심해 퇴적물에서의 PAHs는 연소에 의한 오랫동안의 대기운송에 따른 것으로 지적되고 있다(LaFlamme and Hites, 1978).

해양으로 유입된 PAHs는 해양생물에 독성(저분자 PAHs), 발암성 및 돌연변이성(고분자 PAHs)등의 영향을 미친다(Donald et al., 1987; Varanasi and Stein, 1991; Gronlund et al., 1991). 해수중에 유입되는 PAHs의 양이 많지 않아도 장기간 해양퇴적물에 축적되어 생물학적 영향을 일으킬 수 있으므로, NRC(Canada National Reserch Council)와 EPA(U.S. Environmental Protection Agency) 같은 기관은 연안역, 하구역 및 대륙붕 지역을 대상으로 PAHs 오염에 관한 연구를 수행해 왔다(NRC, 1988; EPA, 1992). 미국은 연안을 대상으로 해양생물인 연체동물을 이용하여 장기간 연안오염을 감시하고 오염정도를 파악하기 위해 4개의 프로그램을 계획하여 장기간 연구하였다. 이러한 Monitoring Projects로는 EPA가 1965년부터 1972년까지 수행한 EPA1 Mussel Watch Program 및 1976년부터 1978년까지 수행한 EPA2 Mussel Watch Program과, 미국 캘리포니아주에서 1977년에 시작했던 California Mussel Watch Program등이 있다. 또한, NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administrations)에서는 미국 전 하구역과 연안역에서의 오염농도와 공간적 분포를 조사하기 위하여 1986년부터

현재까지 Mussel Watch Project를 수행하고 있다(Lauenstein and Daskalakis, 1998). 이외에도 도시화와 산업화로 PAHs 오염이 예상되는 하구역과 연안역을 중심으로한 해양퇴적물에서 다수의 연구들이 행하여졌다. 퇴적물에서의 PAHs의 분포와 그 기원에 관한 연구로는 지중해 서쪽해역(Baumard et al., 1998), Penobscot만(Johnson and Larsen, 1985), 지중해 하구역(Benlahcen et al., 1997), 아드리아 해(Guzzella and Depaolis, 1994), Maine만(Larsen et al., 1986)과 발틱 해(Witt, 1995)등에서의 연구들이 있다. 또한, Baumard et al.(1998)은 퇴적물에서의 PAHs 농도와 해양생물의 영양단계에 관한 연구를 수행하였다. 국내에서는 Kim et al.(1999)과 Kahng(1995)이 각각 경기만과 진해만을 대상으로 퇴적물에서의 PAHs의 기원과 분포에 관한 연구를, Cho(1998)가 한국 연안역에서의 참굴과 대수리에서의 PAHs 오염에 관한 연구와 Lee et al.(1998)가 진해만 조간대 참굴에서의 PAHs에 대해 행한 연구등이 있다. 이들 연구 대상해역은 도시화, 산업밀집지역과 선박활동이 활발하여 PAHs 오염이 예상되는 지역으로 PAHs 화합물의 기원을 화석연료의 이용으로 인한 연소에 의한 기원으로 밝히고 있다.

따라서, 본 연구는 PAHs의 오염이 예상되는 광양만을 대상으로 표층퇴적물의 PAHs 오염현황을 조사하여 이들 물질의 오염특성을 파악하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 대상해역

광양만은 한반도 남해 연안의 중앙부에 위치하여 광양, 하동, 남해도 및 여수반도로 둘러싸인 내만이다(Fig. 1). 북서해역으로 동천, 서천이 중앙부에서 수어천, 섬진강등으로부터 하천수가 유입하고, 동측에는 노량해협을 통하여 진주만과 연결되며, 남측으로는 여수해만으로 이어진다. 섬진강 하천수의 유입으로 인해 주변해역의 밀도성층 발달정도가 결정되고, 만 북부안쪽은 성층으로 인해 estuary 순환이 생긴다. 그리고, 묘도를 중심으로 북수로와 남수로를 통해 외해수가 유입되는 해역이다(이 등, 1998). 또한, 광양만 및 여수해만의 퇴적물 입도조성은 역질(Gravel)이 0.00~5.08%로 매우 낮으며, 사질(Sand)은 평균함량이 20.57%, 실트(Silt)와 점토(Glay)의 평균 함량비가 각각 46.67%, 32.58%로 전반적으로 낮게 나타났다. 전지역에 걸쳐 골고루 분포하는 것으로 나타났다(최, 1997). 퇴적환경은 동천 및 서천에서 공급된 육원성 퇴적물, 묘도 서측지역과, 섬진강 유입구 주변지역을 제외하고 대부분 외해로부터 세립질 퇴적물이 공급되는 수로환경의 묘도 동측 지역과 여수해만역으로 나누어진다. 그리고, 광양제철소 주변 지역은 광양제철소 건설 및 준설등 인위적 요인에 의해 섬진강 삼각주의 사질 퇴적상은 거의 파괴되고, 혼합퇴적상이 발달되어 있다(이 등, 1996). 또한 광양만은 여천 석유화학공단과 광양제철소, 컨테이너 부두등이 위치하고 있는 산업공단 밀집지역이다. 따라서 산업활동에 따른 선박활동이 활발한 지

역으로 광양항 내에서 유조선 코리아 배너호 부두 접촉사고('92년 1월), 유조부선 제5급금호 충돌사고('93년 9월), 유조선 호남 사파이어호 부두 접촉사고('95년 11월)등이 일어났으며, 주변해역에서도 소리도 남단의 초대형 유조선 씨프린스호 좌초사고('95년 7월)와 같은 대형 유조선 사고가 잇따른 해역이다(해양오염방제조합, 1993).

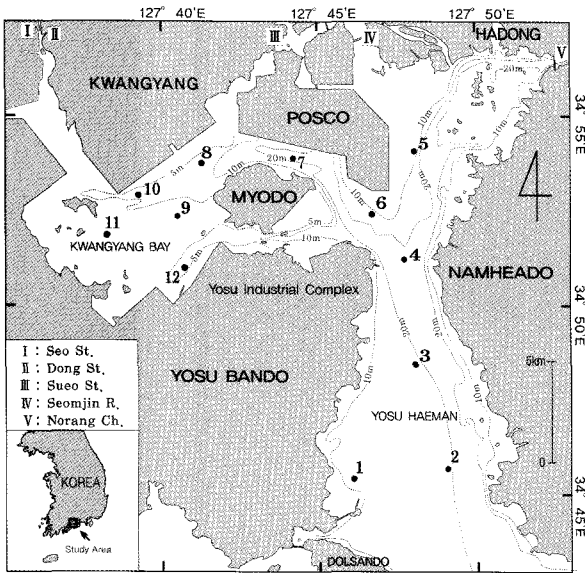


Fig. 1. Map showing the sampling stations.

2.2 시료채취 및 보관

표층퇴적물은 '98년 5월, 11월과 '99년 4월, 7월에 걸쳐 12개(정점1~6; 여수해만, 정점7~12; 광양만) 정점에 대하여 중력식 코아채취기를 이용하여 표층퇴적물(0~5cm)를 채취하였다(Fig. 1). 시료병은 경질유리병으로서 증류수와 순수이온수로 세척한 후, 잠재적 오염을 막기 위해 실험실에서 강열화로에 약 400°C에서 3시간 이상 가열하였다. 채취한 시료는 아이스박스를 이용하여 운반하였으며, 박테리아의 분해를 막기 위해 분석전까지 -20°C 이하의 냉동고에 보관하였다.

2.3 분석항목

표층퇴적물에서 PAHs 화합물, TOC(Total Organic Carbon) 및 입도분석을 행하였다.

PAHs 화합물은 분자량이 128인 저분자화합물, Naphthalene부터 분자량이 276인 고분자화합물, Benzo(ghi)perylene까지 13개 PAHs 화합물(Naphthalene, Acenaphthylene, Diben-zofuran, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo(a)anthracen, Chrysene, Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene 및 Benzo(ghi)perylene)을 분석하였다(Table 1). Fig. 2는 방향족 고리가 2개인 Naphthalene부터 방향족 고리가 6개인 Benzo(ghi)perylene까지 분석한 PAHs 화합물 분자구조 형태를 나타내고 있다.

Table 1. The chemical formulas, molecular wight and retention times of PAHs analyzed in the sediment

No.	PAHs	Formular	Molecular weight	Retention time(min)
1	Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	3.70
2	Acenaphthylene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	6.13
3	Dibenzofuran	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	168	6.70
4	Fluorene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	166	7.23
5	Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	8.89
6	Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	8.97
7	Fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	10.95
8	Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	11.32
9	Benzo(a)anthracene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	13.48
10	Chrysene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	13.56
11	Benzo(e)pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	17.01
12	Benzo(a)pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	17.17
13	Benzo(ghi)perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	23.51

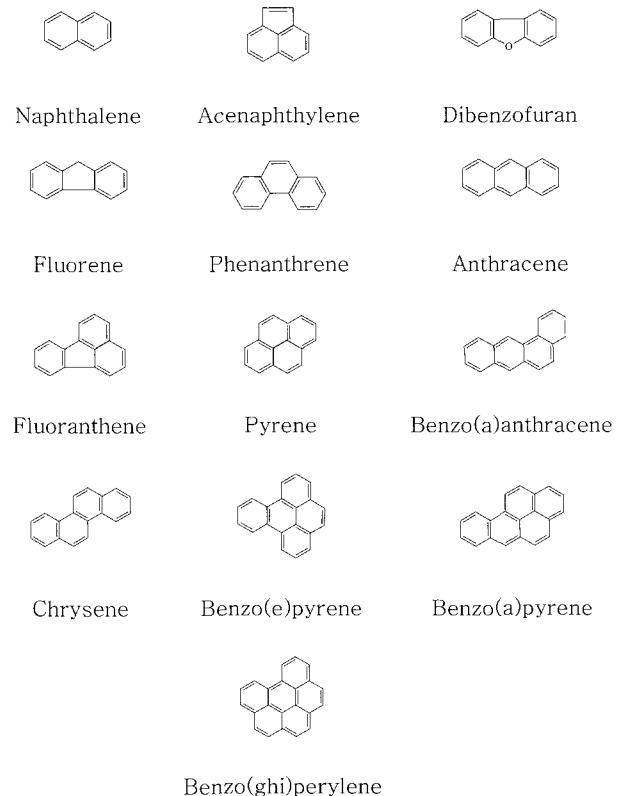


Fig. 2. The chemical molecular structures of PAHs analyzed.

2.4 PAHs 분석방법

1) 전처리 방법

분석은 EPA의 Method(Method 3540, 3611)와 해양환경공정시험방법에 준하여 분석하였다(EPA, 1986; 해양수산부, 1998). 추출에 이용된 유기용매는 잔류농약분석용등급(Pesticide grade)인 Acetone, Hexane 및 Dichloromethane을 사용하였고, 추출하기 전에 모든 초자기구는 증류수와 순수이온수로 세척한 후 400℃ 이상의 강열에서 잠재적 오염이 될 만한 것들을 제거하기 위해서 3시간 이상을 가열하였다.

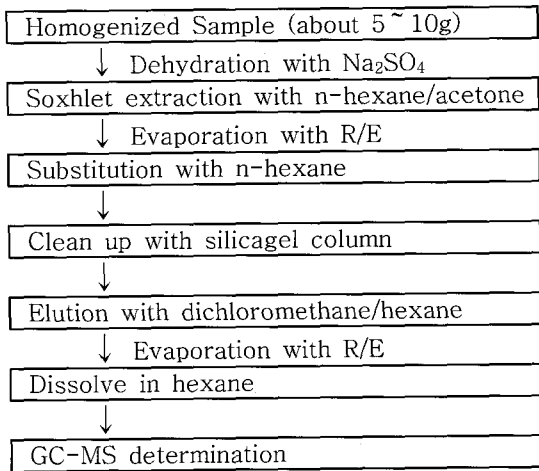


Fig. 3. Sample preparation of the sediment.

추출에 이용된 방법은 속슬렛(Soxhlet)추출방법으로 퇴적물과 같은 고형물에서 비휘발성이나 반휘발성 유기화합물을 추출하기 위한 방법이다. 시료 약 5g을 취하여 무수황산나트륨(Anhydrous sodium sulfate) 약 30g을 이용하여 수분을 제거하고, 이를 자재막대로 갈아 균질화 하였다. 균질화한 퇴적물을 셀룰로오스(Cellulose)재질인 원통형 여과지(Timble)에 담고, 2ppm 농도의 내부 표준물질 Naphthalene-d8, Anthracene-d10, Fluoranthene-d10, Pyrene-d10, Chrysene-d12 100µl을 첨가한다. 퇴적물 시료와 내부 표준물질이 담겨진 원통형 여과지를 속슬렛 추출장치에 담고, Acetone:Hexane(1:1v/v) 혼합 유기용매 150ml을 이용하여 1회 용매 순환속도가 4~6분이 되도록 속슬렛 추출장치 온도를 맞추고 4시간 이상 추출한다. 속슬렛 추출장치로 추출된 혼합 유기용매 전량을 200ml Round flask에 옮긴다. 옮긴 용매를 회전식 증발농축기(Rotary evaporator)로 약 30℃의 수욕상태에서 약 1~2ml까지 농축하고, 이를 3회에 걸쳐 Hexane을 이용하여 대체한다. 농축된 용액을 실리카 칼럼(Silica column)을 이용하여 clean-up을 한다. Clean-up을 하기 전, 130℃에서 15시간 이상 활성화시킨 실리카(Silica)를 준비하여 내경 10mm, 길이가 250mm인 크로마토그래피 칼럼(Chromatography column)에 약 10g을 충전시키고, 상층에 무수황산나트륨(Anhydrous sodium sulfate)을 1~2cm 충전한 것

으로 칼럼(Column)을 준비한다. 충전한 칼럼에 Dichloromethane:Hexane(2:3v/v) 혼합 유기용매 25ml를 흘려 용리시킨다. 용출된 용액 25ml를 배형 flask 50ml에 담아 이를 회전식 증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 1.0ml가 될 때까지 농축한다. 농축된 용액은 시험관에 옮겨 담은 후, 이를 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)을 이용하여 검출하였다(Fig. 3).

2) 검출방법

퇴적물중 PAHs를 검출하기 위한 기기는 GC-MS(Shimadzu, Model GC 17A, MS QP-5000)를 이용하였다. 칼럼(Column)은 모세관 칼럼(Capillary column) DB-5(J&W)을 사용하였으며, 칼럼(내경 0.32mm, 필름두께 0.25µm, 길이 30m)은 5% phenyl, 95% methyl polysiloxane으로 충전되어 있는 것을 사용하였다. 칼럼 승온조건은 처음 100℃에서 1분동안 머무르게 하였고, 이후 1분당 15℃씩 올려 275℃까지 올린후 15분간 머무르게 하였다. 시료 주입방법은 Splitless Mode(비분할 주입법)로 하였고, 운반기체는 헬륨(He: 99.999%)을 이용하여, 분당 1.3ml로 흘려주었다(Table 2).

Table 2. Analytical conditions of GC-MS for the sediment

Item	Condition
Detector	Shimadzu GC-MS (Model GC 17A, MS QP-5000)
Column	Capillary column DB-5 (J&W Scientific Inc.) 30m×0.32mm I.D. 0.25µm film thickness
Carrier gas	(5% phenyl, 95% methyl polysiloxane)
Carrier gas pressure	He 99.999%
Injector temperature	19.5 kPa 250℃
Transfer line temperature	280℃
Initial temperature	100℃(1min)
Temperature rate	15℃/min
Final Temperature	275℃(15min)

검출하는 방법은 특정 질량을 가지는 이온만을 선택하여 검출하는 방법인 SIM(Selected Ion Monitoring) Mode을 사용하였다. 시료의 각 성분의 머무름시간(Fig. 4)과 피크면적을 내부표준물질(Naphthalene-d8, Anthracene-d10, Fluoranthene-d10, Pyrene-d10, Chrysene-d12)의 그것과 비교하여 정성분석 및 정량분석을 행하였다.

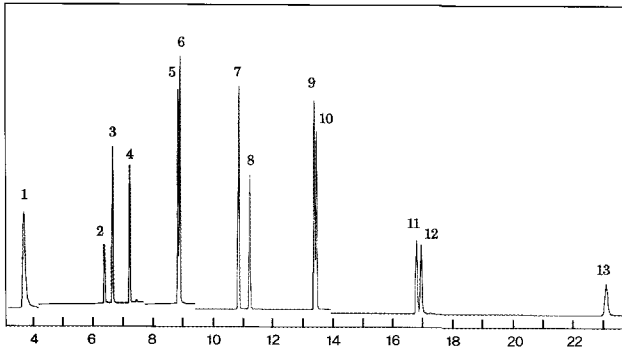


Fig. 4. TIC(Total Ion Chromatogram) of PAHs standard solution by GC-MS detector.  
 (1; Naphthalene, 2; Acenaphthylene, 3; Dibenzofuran, 4; Fluorene, 5; Phenanthrene, 6; Anthracene, 7; Fluoranthene, 8; Pyrene, 9; Benzo(a)anthracene, 10; Chrysene, 11; Benzo(e)pyrene, 12; Benzo(a)pyrene, 13; Benzo(ghi)perylene)

3) 회수율

회수율은 환경중에 널리 퍼져있는 오염물에 대해 일관된 평가와 신뢰할만한 분석적 절차를 인증 받기 위한 방법이다. 환경중 시료에서 검출하고자 하는 오염물질에 대한 재현범주와 검출 데이터를 검증하기 위해 CRMs(Certified Reference Materials)이 개발되었으며(Kiceniuk and Ray, 1994), CRMs은 많은 분석자들에 의해 실험에 이용되어 왔다. 또한, CRMs은 NIST(U.S. National Institute of Standards and Technology)에 의해 제안된 SRMs(Standard Reference Materials)으로 알려져 있다.

Table 3. The average recovery ratio to analyzed value of CRM(Certified reference material 1941a)

PAHs	Certified value ( $\mu\text{g/kg dry wt.}$ )	Analyzed value	Average recovery ratio (%)	Standard deviation	Variation coefficient (%)
Naphthalene	1010.00 $\pm$ 140	632.00	63	44.98	7.11
Acenaphthylene		124.06		22.02	17.75
Dibenzofuran		86.11		8.68	10.08
Fluorene	97.30 $\pm$ 8.60	67.88	70	6.98	10.28
Phenanthrene	489.00 $\pm$ 23.00	487.27	100	11.30	2.32
Anthracene	184.00 $\pm$ 14.00	137.58	75	1.03	0.75
Fluoranthene	981.00 $\pm$ 78.00	813.65	83	29.84	3.67
Pyrene	811.00 $\pm$ 24.00	576.53	71	16.24	2.82
Benzo(a)anthracene	427.00 $\pm$ 25.00	378.77	89	24.13	6.37
Chrysene	380.00 $\pm$ 24.00	515.19	136	22.73	4.41
Benzo(e)pyrene	553.00 $\pm$ 59.00	394.16	71	32.01	8.12
Benzo(a)pyrene	628.00 $\pm$ 52.00	324.04	52	26.24	8.10
Benzo(ghi)perylene	525.00 $\pm$ 67.00	304.13	58	48.01	15.79

본 연구에서는 CRM 1941a를 이용하여, PAHs 추출방법과 분석된 PAHs의 값들을 평가하였다. CRM 1941a는

Chesapeake 만에서 채취한 해양퇴적물로서 2.21%의 수분이 함유되어 있고, 인증된 23개의 PAHs 화합물이 들어있다(NIST(1994)). 따라서, 해양퇴적물을 분석한 동일한 방법으로 CRM 1941a를 분석하여 회수율을 검토하였다(Table 3). 분석된 PAHs 화합물중 평균 회수율의 범위는 52~136%(평균 78.91%)로 나타났다. Benzo(a)pyrene이 52%로 가장 낮은 회수율을, Chrysene이 가장 높은 136%의 회수율을 보였다.

2.5 TOC 분석

TOC(Total Organic Carbon)를 분석하기 위한 시료 전처리 는 퇴적물 약 3~5g을 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한다. 건조한 시료 약 1g을 취해 자재막대를 이용하여 시료를 균질화 시킨다. 균질화된 시료를 50ml 원심관에 넣고, 1N 염산 5ml을 주의 깊게 첨가하여, 초음파 발생장치등을 이용해 잘 혼합시키면서 탄산염을 제거한다. 이를 3~4시간 정도를 방치해 두었다가 재차 6N염산을 수방울을 가해 잔류하는 탄산염을 제거한다. 탄산염을 제거한 후, 원심분리(1500-2000rpm)을 행하여 상층액을 버리고, 이에 3ml의 순수를 첨가하여 잘 혼합시켜 원심분리하고 상층액을 버린다. 이를 3회 반복 행하고, 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하여 건조한 퇴적물을 자재막대를 이용하여 균질화 시킨다(小椋(1986)). 균질화된 시료 약 20mg을 SSM(Solid Sample Module; Shimazu, SSM-5000A)이 부착된 TOC(Shimadzu, TOC 5000A) Meter를 이용하여 TOC를 측정하였다.

2.6 입도분석

퇴적물의 입도분석은 Ingram(1971) 분석법에 따라 염산(10%)과 과산화수소(15%)를 첨가하여 탄산염과 유기물을 제거한 후, 4 $\phi$ (63 $\mu\text{m}$ ) 표준체를 이용한 습식체질로 시료를 4 $\phi$ (63 $\mu\text{m}$ )보다 조립한 사질(Sand)시료와 세립한 니질(Mud)시료로 분리하였다. 분리후, 시료를 건조시켜 4 $\phi$ 이상의 입자에 대해서는 1 $\phi$ (2mm)표준체를 이용한 건식 체질방법으로 1 $\phi$ 이상의 입자는 역질(Gravel) 시료로 하고, 1~4 $\phi$ 이하의 입자에 대하여는 사질(Sand)로, 그리고 4 $\phi$ 이하의 시료를 니질(Mud)로 하였다.

3. 결 과

3.1 퇴적물중의 PAHs의 농도분포

표층퇴적물에서 13개 PAHs 화합물 모두가 검출되었다. 표층퇴적물에서 가장 큰 변동범위를 나타낸 화합물은 Naphthalene으로 14.08~691.39 $\mu\text{g/kg dry wt.}$ 이며, 가장 작은 범위로 검출된 화합물은 Anthracene으로 0.49~22.66 $\mu\text{g/kg dry wt.}$ 로 나타났다. Fig. 5는 분석한 13개 PAHs 각각의 성분과 Total PAHs의 지점별 월별 변동범위와 평균값을 나타내고 있다.

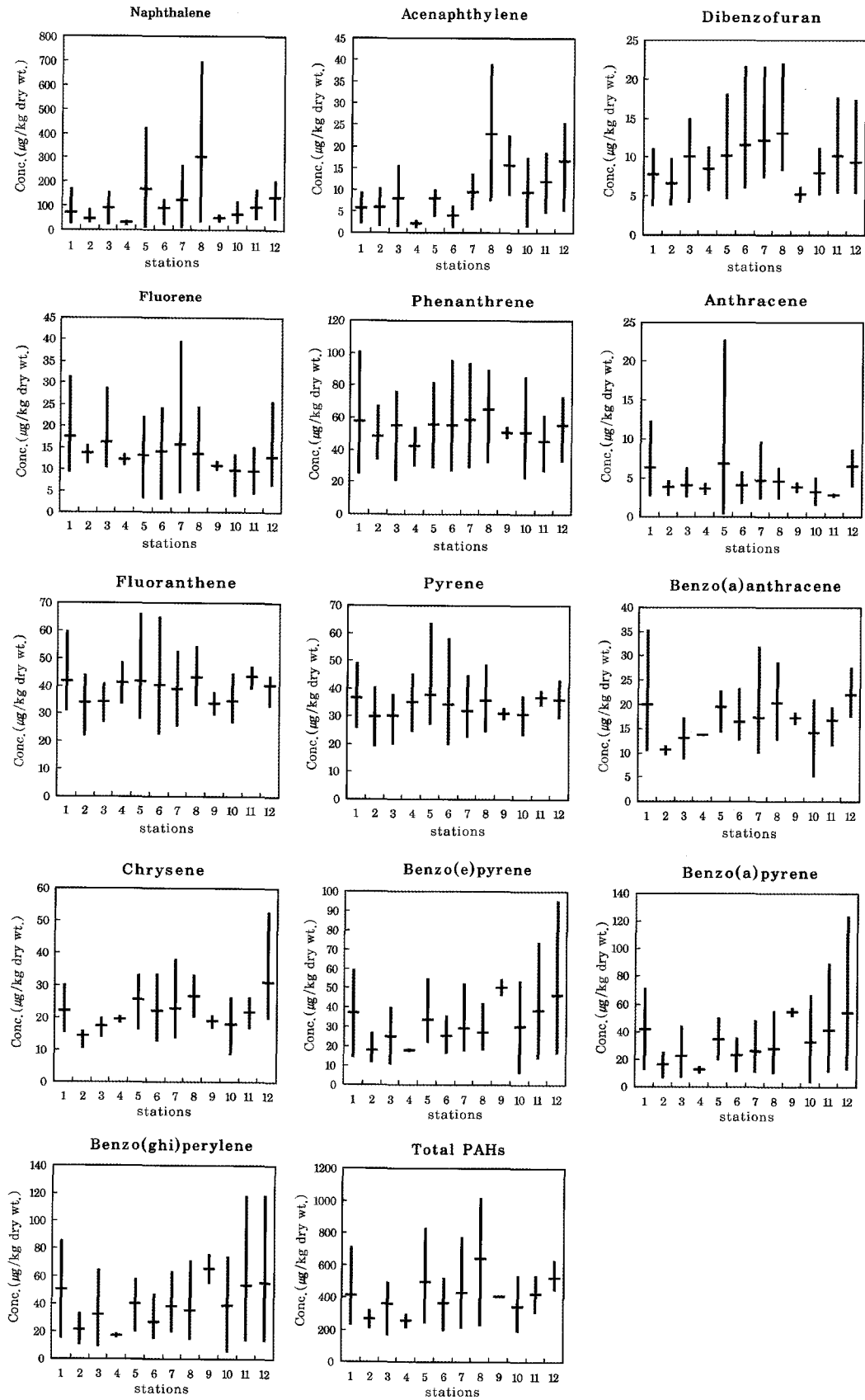


Fig. 5. Range and mean concentration(µg/kg dry wt.) of naphthalene, acenaphthylene, dibenzofura, fluorene, phenanthrene, anthracene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(e)pyrene, benzo(a)pyrene, benzo(ghi)perylene and total PAHs in the surface sediments(Range : vertical, Mean : horizontal bar).

Naphthalene과 Acenaphthylene은 묘도 북서쪽 정점 8에서 월별 변동범위가 각각 38.63~691.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.와 7.73~38.85  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 크고, 평균값이 각각 302.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.와 22.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 높게 나타났다.

또한, 광양만 입구 정점 4에서 월별 변동범위가 각각 22.75~34.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.와 1.52~2.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt., 평균값이 각각 28.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.와 2.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 낮게 나타났다. Dibenzofuran은 묘도 북쪽 광양제철소 앞 해역 정점 7에서 월별 변동범위가 7.50~21.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 크고, 정점 9에서 가장 작은 변동범위인 4.35~65.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 나타났다. 지점별 평균값은 Naphthalene과 Acenaphthylene과 같이 정점 8에서 13.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 높은 값을 보이며, 정점 5, 6, 7, 8, 11 및 12에서 유사한 농도의 월별 변동범위를 보이고 있다. Fluorene은 묘도 북쪽 광양제철소 앞 정점 7에서 월 변동범위가 4.83~39.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 크고, 정점 9에서 가장 작은 범위인 9.93~11.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 나타났다. 지점별 평균값은 여수신항 앞 정점 1에서 17.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 높은 값을 보이고, 광양만 안쪽 정점 11에서 9.41 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 낮은 값의 지점별 평균값을 보이고 있다. Phenanthrene은 월별 변동범위가 여수신항 앞 정점 1에서 가장 큰 범위인 25.47~100.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.를 보였으며, 정점 9에서 월별 변동범위가 가장 낮은 47.80~53.69 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.의 범위를 나타내었다. 정점 2, 4, 9를 제외한 거의 모든 정점에서 큰 변동범위를 나타내었으며, 평균값은 정점 4에서 가장 낮은 값인 42.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt., 정점 8에서 높은 값인 65.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.을 보였다. Anthracene은 분석한 PAHs 화합물중 가장 작은 검출범위를 보이고 있으며, 섬진강 하구역인 정점 5에서 다른 정점들에 비해 높은 월별 변동범위인 0.49~22.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.와 가장 높은 평균값인 6.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 나타났다. Fluoranthene은 광양만 입구 정점 6에서 가장 큰 월별 변동범위인 22.98~64.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.을 보였고, 지점별 평균값은 묘도 북쪽 정점 8에서 가장 높은 값인 42.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.를 나타내었다. Pyrene은 Fluoranthene과 유사한 월별 변동범위와 지점별 평균값을 보이지만, 지점별 평균값은 광양만 입구 정점 5에서 37.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 높게 나타났다. Benzo(a)anthracene과 Chrysene은 지점별 평균값이 정점 12에서 각각 22.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.와 30.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 높게 나타났으며, 정점 2에서 각각 10.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.와 14.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 낮게 나타났다. Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene과 Benzo(ghi)perylene은 광양만 안쪽해역 정점인 10, 11, 12에서 거의 유사한 월별 변동범위를 나타내며, 정점 12에서 각각 17.22~94.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt., 13.70~123.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt. 및 14.09~118.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 큰 월별 변동범위를 나타내었다. 지점별 평균값은 정점 9에서 각각 50.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt., 54.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt. 및 65.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 높은 값을 보였다(Fig. 5). 분석된 PAHs 화합물의 Total PAHs는 월별 변동범위 값과 지점별 평균값이 묘도 북서쪽 정점 8에서 가장 크게 나타났으며, 여수해만 해역인 정

점 4에서 가장 낮게 나타났다(Fig. 6).

### 3.3. 퇴적물중의 TOC 분포

표층퇴적물에서 TOC의 월별 함량범위는 '98년11월에 0.23~1.22%(평균 0.78), '99년 4월에 0.26~1.59%(평균 0.87)과 '99년 7월에 0.02~1.21%(평균 0.86)로 나타났으며, 월별 변동범위는 0.02~1.59%(평균 0.83)로 나타났다. 표층퇴적물에서 정점별 월별 변동범위 및 평균값을 Fig. 6에 나타내었다.

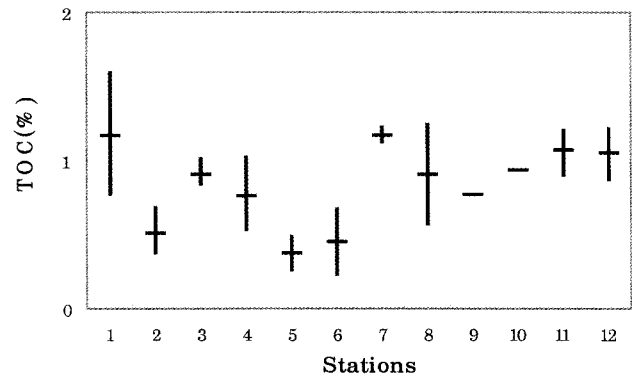


Fig. 6. Range and mean contents of TOC(%) in the surface sediments(Range: vertical bar, Mean: horizontal bar).

표층퇴적물 정점별 월별 변동범위는 여수신항 앞 정점인 1에서 0.78~1.59%로 가장 큰 범위를 나타냈다. 그리고 광양만 묘도 북쪽 정점인 7에서 평균값이 1.17%로 가장 높고, 섬진강 하구역 정점인 5에서 평균값이 0.25%로 가장 낮게 나타났다.

### 3.4 퇴적물의 입도분포

표층퇴적물의 입도분포는 역질(Gravel), 사질(Sand)과 니질(Mud)로 나타내었다(Fig. 7).

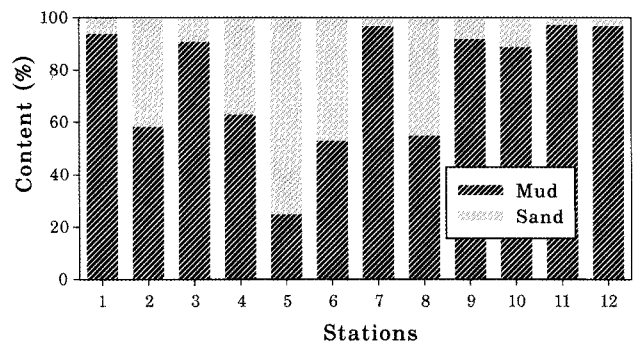


Fig. 7. Distribution of textural parameters in the surface sediments.

표층퇴적물의 입도는 역질(Gravel)이 0.00~1.66%로서 매우 낮으며, 정점 8에서 일부 나타나고 있다. 사질(Sand)은 전 표

총퇴적물에 분포하고 있으나, 2.49~74.86%로서 각 정점별 상당한 차이를 보이며 평균 23.77%로서 낮게 나타난다. 니질(Mud)은 25.14~97.51%로 사질과 같이 각 정점별 큰 차이를 보이며, 평균 71.26%로 표층퇴적물중 주 구성요소로 나타났다. 니질은 광양만 서쪽 정점 9, 10, 11 및 12, 묘도 북쪽 정점 7과 여수해만 정점 1과 3에서 90%이상의 높은 함량으로 나타났고, 사질은 섬진강 하구역 정점 5에서 70%이상으로 가장 높은 함량으로 나타났다.

#### 4. 고찰

##### 4.1 퇴적물중 PAHs의 분포특성

PAHs 화합물은 침전물과 부유입자에 흡착하는 경향을 띠며, 일부 광분해와 생물학적 분해를 통해 퇴적물에 침전되어 높은 농도로 존재하게 된다(Garrigues et al., 1987). 그리고, 퇴적물의 침전과 강물의 유입으로 인한 퇴적물의 퇴적환경이 PAHs 분포에 영향을 준다(Boehm and Farrington, 1984). 표층퇴적물에서의 PAHs 화합물은 Naphthalene, Acenaphthylene, Dibenzofuran 및 Fluorene과 같이 저분자 PAHs 화합물은 각각 묘도를 중심으로 북쪽과 광양만 입구해역인 정점 8, 8, 6 및 7에서 월별 변동범위가 각각 38.63~691.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt., 7.73~38.85 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt., 6.14~21.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt. 및 4.83~39.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 크게 나타났다. 또한, 지점별 평균값도 유사한 정점들인 8, 8, 8 및 7정점에서 각각 302.89 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt., 22.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt., 13.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt. 및 15.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 높게 나타났다. Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene 및 Benzo(ghi)perylene과 같은 고분자 PAHs 화합물은 광양만 서쪽 정점인 10, 11 및 12에서 거의 유사한 월별 변동 범위를 나타내었으며, 정점 12에서 가장 큰 변동범위를 보였다. 또한, 지점별 평균값은 정점 9에서 각각 50.39 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt., 54.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt. 및 65.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 높은 값을 보였으며, 여수해만 해역에 위치한 정점 2와 4에서 가장 낮게 나타났다.

이러한 광양만에서의 저분자와 고분자 PAHs 화합물 분포 형태는 여수해만과 비교하여 광양만은 여천 석유화학공단, 광양제철소등과 같은 산업활동으로 인한 PAHs 화합물의 직접적인 영향을 크게 받기 때문으로 사료된다. 그리고, 분석된 PAHs 화합물의 Total PAHs는 광양만 북쪽 정점, 서쪽 정점과 섬진강 하구역 정점에서 월별 변동범위와 평균값이 높게 나타났다. 이러한 Total PAHs 분포형태는 이 등(1996)이 광양만과 여수해만을 대상으로 행한 퇴적환경 연구결과인 "광양만 북서쪽은 동천과 서천에서 공급된 육원성 퇴적물과 묘도 주변 수로를 통해 외해로부터 공급된 세립질 퇴적물의 퇴적환경"이라는 결과가 반영된 것으로 생각된다.

##### 4.2 퇴적물중 PAHs의 기원

해양환경 중 PAHs의 기원에 관한 많은 연구(Garrigues et

al., 1987; Readman et al., 1982)에서 기원 형태를 유류오염으로 인한 용존상태, 콜로이드상태 또는 부유입자의 형태로 수중으로 직접 유입되는 기원과 연소에 의해 대기 중에서 입자 형태로 해양환경으로 유입되는 연소기원으로 논하고 있다.

Boehm and Farrington(1984)은 PAHs 오염 기원에 대한 분류를 다음과 같이 하고 있다. 연소기원에 의한 PAHs 오염은 3~5개의 방향족 고리를 가진 화합물이 상대적으로 풍부하며, 유류오염에 의한 기원은 PAHs 화합물중 방향족 고리가 2~3개를 가진 저분자 화합물이 상대적으로 많다고 제안하고 있다.

본 연구의 표층퇴적물에서 분석된 PAHs 화합물의 Total PAHs에 대한 상관관계(Table 4)를 보면, 표층 퇴적물중 여수해만에서의 상관관계는 Naphthalene과 Phenanthrene이 각각 0.883과 0.853, 광양만에서 Naphthalene과 Phenanthrene이 각각 0.814과 0.730으로 표층퇴적물 두 개 해역 모두에서 방향족 고리가 2~3개의 저분자 화합물이 상관성이 높게 나타났다.

Table 4. The correlation coefficient between total PAHs and individual PAHs compound in the surface sediments

PAHs	Total PAHs	
	Yeosu Haeman	Gwangyang Bay
Naphthalene	0.883	0.814
Acenaphthylene	0.618	0.663
Dibenzofuran	0.640	0.562
Fluorene	0.704	0.675
Phenanthrene	0.853	0.730
Anthracene	0.772	0.666
Fluoranthene	0.651	0.570
Pyrene	0.691	0.634
Benzo(a)anthracene	0.794	0.684
Chrysene	0.725	0.503
Benzo(e)pyrene	0.631	0.427
Benzo(a)pyrene	0.682	0.417
Benzo(ghi)perylene	0.523	0.376

표층퇴적물에서 Total PAHs에 대한 방향족 고리가 2~3개인 저분자 PAHs 화합물이 상관성이 높게 나타나 PAHs 오염의 기원은 연소기원 보다는 해양환경으로의 직접적 유류오염의 가능성이 큰 것으로 사료된다.

또한, Raoux and Garrigues(1993)은 분석된 PAHs 화합물에서 P/A(phenanthrene/ anthracene)비와 F/P(fluoranthene/pyrene)비를 이용해 PAHs 오염의 기원을 밝히는 방법으로 이용하였다. PAHs 오염의 기원 분류는 P/A비가 10이하이고, F/P비가 1이상이면 연소과정에서 발생되어지는 PAHs 오염기원으로 지적했으며, 그와 반대로 P/A비가 10이상과 F/P비가 1이하이면 유류오염의 기원으로 분류하였다.



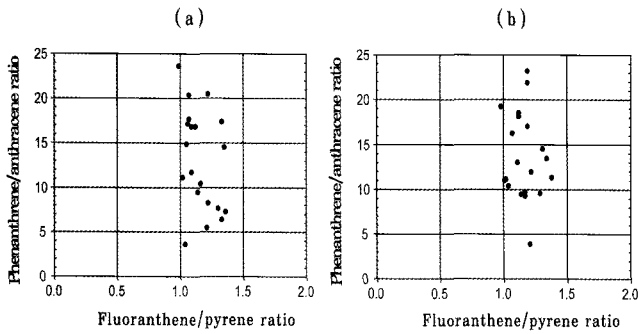


Fig. 8. The relationships between phenanthrene/anthracene ratio and fluoranthene/pyrene ratio in the surface sediments(a: Yeosu Haeman, b: Gwangyang Bay).

표층퇴적물중 P/A비와 F/P비를 구해보면, 여수해만과 광양만 모두에서 F/P비가 1이상의 값을 나타내고 있고, P/A비는 여수해만과 광양만에서 2/3이상의 값들이 10이상을 띄고 있다(Fig. 8). 이러한 P/A비와 F/P비의 분포형태는 뚜렷한 PAHs 오염의 기원을 설명하지는 못하지만, P/A비와 F/P비의 분포형태는 유류오염기원과 연소기원이 복합적으로 나타나는 것으로 보여진다.

4.3. 다른 연구결과들과의 비교

본 연구에서 Total PAHs 범위는 171.40~1013.54(평균 406.43)µg/kg dry wt.로 검출되었다. 타 연구들과 비교하여 PAHs 화합물 개체수에서 다소 차이는 있지만, 대체적으로 낮은 값들을 보이고 있다.

유럽 지중해 근해의 Adriatic Sea(Guzzella and Depaolis, 1994)와 미국의 메사추세츠주에 있는 Maine 만(Larsen et al., 1986)에서의 Total PAHs 범위는 각각 127~530(평균 130)µg/kg dry wt.와 38~512(평균 203.42)µg/kg dry wt.보다는 높게 나타났으며, 비교 가능한 각각의 PAHs 화합물에서도 높게 나타났다(Table 5). 그러나, 유럽 지중해(Baumard et al., 1998a), 지중해 서쪽해역(Baumard et al., 1998b), 발틱해(Witt, 1995) 및 미국 Penobscot 해역(Johnson and Larsen, 1985)에서의 Total PAHs 범위와 비교 가능한 PAHs 화합물의 평균값보다는 낮은 값들로 검출되었다. 또한, 국내 경기만(Kim et al., 1999)과 진해만(Kahng, 1995) 퇴적물중 PAHs 오염에 관한 연구와 비교하여 보면, 경기만 퇴적물에서 분석된 PAHs 화합물 개체수가 본 연구보다 더 많지만, Total PAHs 평균값이 120 µg/kg dry wt.로 낮게 검출되었고, 비교 가능한 PAHs 화합물 역시 낮게 검출되었다. 그러나, 진해만 퇴적물중 Total PAHs 평균값과 비교 가능한 PAHs 화합물 모두 본 연구보다 높게 검출되었다.

광양만 주변해역은 타 연구 해역들만큼 도시화, 산업활동 및 선박활동이 활발한 해역으로 PAHs 오염 정도는 타 연구 해역에 비해 크지는 않지만 앞으로 PAHs 오염이 진행되어지는 해역으로 보인다.

NOAA에서는 퇴적물중 PAHs 오염으로 인한 생물학적 영향에 대한 기준으로 ER-L(Effect Range-Low), ER-M(Effect Range-Middle)과 OAET(Overall Apparent Effect Thresholds)을 설정하였다(Long and Morgan, 1990; Long et al., 1995).

본 연구의 표층퇴적물중에서 분석된 PAHs 화합물들과 ER-Low, ER-M과 OAET을 비교하였다(Table 6).

Table 5. Comparison of averaged individual PAHs and total PAHs with other studies

(Unit: µg/kg dry wt.)

Location \ PAHs	PAHs													Total PAHs		Reference
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Mean(n)	Range	
surface sediment	106.28	10.14	9.34	13.50	54.57	4.62	38.60	33.65	16.87	21.68	32.24	33.27	40.81	406(13)	171~1013	This study
North-west coast of Mediterranean Sea	-	-	-	-	516.89	221.06	1806.00	850.89	910.44	777.56	1253.67	929.78	820.67	10758(14)	86~48000	Benlahcen et al., (1997)
Western Mediterranean Sea	-	-	-	-	167.77	23	300.67	262.44	168.77	-	140.52	192.17	-	2299(14)	1~20440	Baumard et al., (1998)
Mediterranean Sea	-	-	-	-	505.75	36.97	155.43	134.8	96.07	-	54.24	89.71	-	1105(14)	1~8420	Baumard et al., (1998)
Penobscot Bay, USA	-	-	-	-	80.86	11.51	1160.88	170.6	163.45	105.51	-	168.51	240.02	2600(12)	286~8974	Johnson and Larsen, (1985)
Oaxaca coast of Mexico	31.09	-	-	26.3	112.2	75.4	155.7	112.2	112.4	119.8	-	69.1	19.0	1117(12)	101~3208	Botello et al., (1998)
Baltic Sea	5.28	-	-	8.88	33.83	29.29	102.83	45.67	36.97	32.96	-	70.11	80.58	2671(15)	503~4134	Witt, (1995)
Adriatic Sea	-	-	-	-	-	-	44.03	38.84	3.41	-	3.53	10.66	-	130(9)	27~530	Guzzella and Depaolis, (1994)
Gulf of Maine, USA	-	-	-	4.99	14.94	1.18	51.94	17.50	13.65	9.43	-	13.21	30.26	203(13)	38~512	Larsen et al., (1986)
Jinhae Bay, Korea	129	-	-	137	96	88	162	122	178	48	-	241	-	1500(27)	145~3362	Kahng, (1995)
Kyeonggi Bay, Korea	12	0.3	-	3.4	15	4.9	23	21	4.5	7.1	2.0	1.3	0.77	120(23)	9~1400	Kim et al., (1998)

1; Naphthalene, 2; Acenaphthylene, 3; Dibenzofuran, 4; Fluorene, 5; Phenanthrene, 6; Anthracene, 7; Fluoranthene, 8; Pyrene, 9; Benzo(a)anthracen, 10; Chrysene, 11; Benzo(e)pyrene, 12; Benzo(a)pyrene, 13; Benzo(ghi)perylene, (n): Number of Analyzed PAHs compounds

Table 6. Comparison of PAHs concentrations with ER-L, ER-M and OAET.

PAHs ( $\mu\text{g}/\text{kg dry.wt}$ )	This study	ER-L	ER-M	OAET
Naphthalene	106.28	160	2,100	500
Acenaphthene	-	150	650	150
2-methylnaphthalene	-	65	670	300
Fluorene	13.50	19	540	350
Phenanthrene	54.57	240	1,500	260
Anthracene	4.62	85	1,100	300
Fluoranthene	38.60	600	5,100	1,000
Pyrene	33.65	670	2,600	1,000
Benzo(a)anthracene	16.87	260	1,600	550
Chrysene	21.68	380	2,800	900
Benzo(a)pyrene	33.27	430	1,600	700
Dibenz(a,h)anthracene	-	60	260	100
Total PAHs	406.43	4,000	45,000	22,000

(ER-L: Effect Range-Low, ER-M: Effect Range-Middle and OAET: Overall Apparent Effect Thresholds.)

표층퇴적물중 분석된 PAHs 화합물 평균값이 모두 ER-Low, ER-M과 OAET에 못 미치는 것으로 나타났다. 또한, Total PAHs 평균값은 표층퇴적물에서  $406.43\mu\text{g}/\text{kg dry wt.}$ 로 이들 기준에 훨씬 못 미치는 것으로 나타났다. 이들 결과로부터 광양만 주변해역의 PAHs 오염으로 인한 해양생물에 미치는 영향은 아직까지 미약한 것으로 사료된다.

4.4. 퇴적물에서의 Total PAHs, TOC와 입도의 상관관계

저서환경에서의 유기물질의 분포에 영향을 주는 요소는 퇴적물의 입도분포, 광물조성과 유기물 함량이라고 알려져 있다 (Lambert, 1967). 퇴적물의 유기물질은 TOC(Total organic carbon)를 측정함으로써 정량화 할 수 있고, 저서환경을 평가하는 척도로서 이용된다.

Karickhoff et al.(1979)은 퇴적물에서의 PAHs의 분포에 관한 연구에서 유기탄소량을 측정함으로써 유기물 오염에 관한 정도를 더욱 정확하게 반영할 수 있다고 제안했다.

표층퇴적물에서의 Total PAHs, TOC와 입도의 상관관계를 Table 7.에 나타내었다. 표층퇴적물에서 전체 표층퇴적물의 Total PAHs는 TOC와 0.520로 상관계수가 높지는 않지만 정상상관계를 보여주고 있으며, 표층퇴적물 입자크기에 따른 Total PAHs의 상관계수가 니질(Mud)이 0.389, 사질(Sand)이 -0.395로 세립함에 따라 PAHs와 상관관계가 있음을 보여주고 있다. 이는 Kim et al.(1999)이 한강하구, 인천부두와 산업단지가 있는 경기만의 표층 퇴적물에서의 PAHs의 기원과 분포에 관한 연구에서, Total PAHs와 TOC의 상관계수 0.754, Total PAHs와 입도의 사질, 실트와 점토의 상관관계는 각각 -0.361, 0.274와 0.339와 유사한 결과를 보여주고 있다. 또한, Larsen et al.(1986)은 도시화와 산업화되어있는 미국 메사추세츠주에 있는 Maine 만의 표층 퇴적물에서 PAHs에 관한 연구에서 Maine 만에서의 PAHs와 TOC, 입도와의 상관관계는 각각 0.763, 0.738로 정상상관계를 보여주고 있다.

또한, 표층퇴적물을 여수해만과 광양만의 두해역을 구분하여 구한 상관관계에서, 여수해만에서의 Total PAHs와 입도의 니질과 사질에서의 상관계수는 각각 0.448과 -0.448, 광양만에서의 이들 값들은 각각 -0.268과 0.264로 나타났다. 이러한 두해역의 입도에 따른 상반된 상관관계는, 이 등(1996)이 연구한 광양만 및 여수해만 퇴적환경변화에 관한 연구에서 광양만은 광양제철소 건설 및 준설등 인위적요인에 의한 사질 퇴적상이 거의 파괴되고, 혼합퇴적상이 발달하였고, 여수해만은 심진강에서 유입된 니질 퇴적물이 집적되는 퇴적환경의 영향으로 사료된다.

5. 결 론

표층퇴적물에서 분석했던 13개 PAHs 화합물 모두가 검출되었으며, 표층퇴적물의 Total PAHs 범위는 171.40~1013.54(평균  $406.43\mu\text{g}/\text{kg dry wt.}$ 로 검출되었다. 표층퇴적물 중 분석한 PAHs 화합물중 Naphthalene이  $14.08\sim 691.39\mu\text{g}/\text{kg dry wt.}$ 로

Table 7. The correlation coefficient between Total PAHs, TOC and textural parameters

	This study						Kim et al., 1998	Larsen et al., 1986
	Total area		Yeosu Haeman		Gwanyang Bay		Kyeonggi Bay	Gulf of Maine
	Total PAHs	TOC	Total PAHs	TOC	Total PAHs	TOC	Total PAHs	Total PAHs
TOC	0.520	1.000	0.450	1.000	0.365	1.000	0.754	0.763
Mud	0.389	0.625	0.448	0.892	-0.268	-0.273	0.339(1) 0.274(2)	0.738(3)
Sand	-0.395	-0.831	-0.448	-0.892	0.264	0.265	-0.361	

거의 모든 시료에서 가장 높게, Anthracene이 0.49~22.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry wt.로 가장 낮게 나타났다. Naphthalene, Acenaphthylene, Dibenzofuran과 Fluorene 같이 저분자 PAHs 화합물은 묘도를 중심으로 북쪽과 광양만 입구 정점에서 월별 변동범위가 크게 나타났고, 평균값도 유사한 정점에서 높게 나타났으며 Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene과 Benzo(ghi)perylene 같은 고분자 PAHs 화합물은 광양만 서쪽 정점들에서 거의 유사한 큰 월별 변동범위를 나타내며, 월별동 평균값도 광양만 서쪽 정점들에서 가장 높은 값을 나타내었다. 분석된 PAHs 화합물의 Total PAHs는 광양만 입구 정점과 광양만 북쪽 정점에서 월별동 범위와 평균값이 높게 나타났다.

PAHs 화합물의 분포형태는 여수해만과 비교하여 광양만은 여천 석유화학공단, 광양제철소등과 같이 산업활동과정에서 연소에 의한 영향과 크고 작은 선박의 빈번한 출입으로 인한 PAHs 화합물의 직접적인 영향을 크게 받기 때문에 판단된다. 표층퇴적물에서 Total PAHs에 대한 분석된 PAHs 화합물의 상관관계와 P/A (phenanthrene/anthracene)비와 F/P(fluoranthene/pyrene)비로 판단하는 연소기원과 유류오염기원의 연구결과, 연소기원과 유류오염기원의 복합적인 영향을 받는 것으로 보인다.

Total PAHs와 TOC와의 상관계수는 0.520로 높지는 않지만 정상상관관계를 나타내었으며, 입도와의 상관관계에서는 니질과 사질이 각각 0.389, -0.395로 상관관계는 높지는 않지만, 퇴적물입자의 크기가 세립할수록 PAHs와 상관관계가 있음이 나타났다.

퇴적물중 PAHs 농도는 PAHs 오염으로 인한 생물학적 영향에 대한 기준인 ER-L(Effect Range-Low), ER-M(Effect Range-Middle)과 OAET(Overall Apparent Effect Thresholds)에 비해 낮은 값을 보여주고 있어 광양만 주변 퇴적물에서 PAHs 오염으로 인한 생물영향은 크지 않는 것으로 나타났다.

## 후 기

본 연구는 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 R01-2001-000-00251-0) 지원으로 수행되었음.

## 참 고 문 헌

- [1] 이규형, 추효상, 이병걸(1998), 광양만 종합개발에 따른 섬진강 하구역의 해양환경변화. 과학기술기초중점연구 중간보고서, pp. 87-96
- [2] 이연규, 황진연, 정규귀, 최정민(1996), 광양만 및 여수해만 퇴적환경 변화. 한국지구과학회지, Vol. 17, No. 5, pp. 407-416.
- [3] 최정민(1997), 광양만과 여수해만의 퇴적환경. 여수수산대학교 석사학위논문, pp. 66.
- [4] 한국해양오염방제조합(1993), 침물선 잔유제거작업 백서. pp. 8-12.
- [5] 해양수산부(1998), 해양환경공정시험방법. pp. 218-220, pp. 305-306.
- [6] 小椋和子(1986), 沿岸環境調査 Manual I (底質・生物篇). 日本海洋學會編, pp. 57-59.
- [7] Baumard, P., H. Budzinski, P. Garrigues, J. C. Sorbe, T. Burgeot and J. Beelocq(1998a), Concentrations of PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. Marine Pollution Bulletin, Vol. 36, pp. 951-960.
- [8] Baumard, P., H. Budzinski and P. Garrigues(1998b), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments and mussels of the west Mediterranean sea. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 17, pp. 765-776.
- [9] Bayona, J. M., P. Fernandez and J. Albaiges(1993), Oxy-substitued PAHs in urban atmospheric particulates and coastal marine sediments. In Polycyclic Aromatic Compounds, Vol. 3, pp. 371-378.
- [10] Benlahcen, K. T., A. Chaoui, H. Budzinski, J. Bellocq and P. Garrigues(1997), Distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. Marine Pollution Bulletin, Vol. 34, pp. 298-305.
- [11] Boehm, P. D. and J. W. Farrington(1984), Aspects of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region. Environ. Sci. Technol., Vol.18, pp. 840-845.
- [12] Botello, A. V., S. F. Villanueva, G. G. Diaz and E. Escobar-briones, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments from Salina Cruz harbour and coastal areas, Oaxaca, Mexico. Marine Pollution Bulletin, Vol. 28, pp. 554-558.
- [13] Cho, H. S.(1998), PAHs contaminations in the Pacific Oyster, *crassostrea gigas*, on the coastal area of Korea. SETAC/UNIDO ASIA/PACIFIC Regional symposium/workshop on environmental risk assessment and management of chemicals, Seoul, Republic of Korea, pp. 88
- [14] Daskalakis, K. D. and T. P. O'Connor(1995), Distribution of chemical concentrations in U.S. coastal and estuarine sediment. Marine Environmental Reserch, Vol. 40, pp. 381-398.
- [15] Donald, C. M., B. B. McCain, D. W. Brown, U. Varanasi, M. M. Krahn, M. S. Myers, S. L. Chan, R. Thomas and R. Evans(1987), Sediment-associated contaminants and liver diseases in bottom-dwelling fish. Ecol. Eff. in situ Sediment Contam., Vol. 149, pp. 67-74
- [16] Eisler, R.(1987), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons hazards to fish, wildlife, and invertebrates. U.S. fish and wildlife sevice, Washington D.C. Biol. Rept., pp.85
- [17] EPA(1992), Proceedings of EPA'S contaminated sediment management strategy forum. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- [18] EPA(1986), Test methods for evaluating solid waste. Physical/chemical methods-Third edition, proposed update package. U.S. EPA, Washington D.C., PB89-148076.
- [19] Garrigues, P., H. H. Soclo, M. P. Marniesse and M. Ewald, (1987), Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs)

- in recent sediments from the continental shelf of the "Golfe de Gascogne" (Atlantic Ocean) and in the Gironde estuary. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 28, pp.121-131.
- [20] Gronlund, W. D., J. E. Stein, S. L. Chan, D. W. Brown, B. McCain, J. T. Landahl, R. C. Clark, M. M. Krahn, M. S. Myers and U. Varanasi, 1991, Multidisciplinary assessment of pollution at three sites in Long Island Sound. *Estuaries*, Vol. 14, pp. 299-305.
- [21] Guzzella, L. and A. Depaolis(1994), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments of the Adriatic sea. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 28, pp. 159-165.
- [22] Hoofman, R. N.(1981), Inventory of data on environmental carcinogens: PAHs and N-Heterocycles. Report to the EC-JRC, The Netherlands, TNO CI, pp.81.
- [23] Ingram, R. L.(1971), Sieve analysis: In Carver, R. E(ed.).*Procedures in sedimentary petrology*. Willy-Inter Science, pp. 49-67.
- [24] Johnson, A. C. and P. F. Larsen(1985), The distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the surficial sediments of Penobscot Bay(Maine, USA) in relation to possible sources and to other sites worldwide. *Marine Environmental Reserch*, Vol. 18, pp. 1-16.
- [25] Kahng, S. H.(1995), Bioaccumulation and stress effects of persistent toxic organic contaminants in marine bivalves and gastropods in Chinhae Bay. Ph. D. dissertation, Department of Oceanography, Seoul National University, Korea. pp.184
- [26] Karcher, W.(1988), Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds. The Netherlands, Vol. 2, pp. 20-24
- [27] Karickhoff, S. W., D. S. Brown and T. A. Scott(1979), Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Reserch*, Vol. 13, pp. 241-248
- [28] Kiceniuk, J.W. and S. Ray(1994), Analysis of contaminants in edible aquatic resources. VCH Publishers, pp.429-452.
- [29] Kim, G. B., K. A. Maruya, R. F. Lee, J. H. Lee, C. H. Koh and S. Tanabe(1999), Distribution and source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Marine Pollution*, Vol. 38, No. 1, pp. 7-15.
- [30] LaFlamme, R. E. and R. A. Hites(1978), The global distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in recent sediments. *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, Vol. 42, pp. 289-303.
- [31] Lambert, S. M.(1967), Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *J. Agric. FoodChem.*, Vol. 15, pp. 572-576.
- [32] Larsen, P. F., D. F. Gadbois and A. C. Johnson(1986), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in gulf of Maine sediments: Distributions and mode of transport. *Marine Environmental Reserch*, Vol. 18, pp. 231-244.
- [33] Lauenstein, G. G. and K. D. Daskalakis(1998), U.S. long-term coastal contaminant temporal trends determined from Mollusk Monitoring Programs, 1965-1993. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 37, pp. 6-13.
- [34] Lee, K. S., I. Noh, C. S. Lim and S. D. Chu(1998), The High Performance Liquid Chromatography(HPLC) analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in oysters from the intertidal and subtidal zones of Chinhae Bay. *Environmental Sciences*, Vol. 2, No. 1, pp. 57-68
- [35] Long, E. R. and L. G. Morgan(1990), The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Programs. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, Seattle, WA, 233pp.
- [36] Long, E. R., D. D. MacDonald, S. L. Smith and F. D. Calder(1995), Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, Vol. 19, pp. 81-97.
- [37] NIST(1994), Certificate of Analysis; Standard Reference Material 1941a. Standard Reference Materials Program NIST, 15pp.
- [38] NRC(1988), Contaminated marine sediment-assessment and remediation. National Research Council, National Academy Press, Washington D.C.
- [39] Raoux, C. and P. Garrigues(1993), Modelisation of the mechanisms of PAH contamination of marine coastal sediments from the Mediterranean Sea. In *Pol. Arom. Comp.*, Vol. 3, pp. 443-450.
- [40] Readman, J. W., R. F. C. Mantoura, M. M. Rhea and L. Brown(1982), Aquatic distribution and heterotrophic degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAH) in the Tamar Estuary. *Estuar. Coast. and Shelf Sci.*, Vol. 14, pp. 369-389.
- [41] Varanasi, U. and J. E. stein(1991), Disposition of xenobiotic chemicals and metabolites in marine organism. *Environ. Health Perspect*, Vol. 90, pp. 93-100.
- [42] Witt, G.(1995), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 31, pp. 237-248.

---

원고접수일 : 2007 년 3월 20일

원고채택일 : 2007 년 3월 26일