

울산연안 하천에서 다환방향족탄화수소 분포특성

유영석* · 이정훈** · 박정채*** · 김동명**** · 조현서*****†

* 국립공원연구원 유류오염연구센터, ** 국립수산물품질관리원 남동해수산연구소, *** 일본 야마구치대학 연합수의학연구소
**** 부경대학교 생태공학과, ***** 전남대학교 수산해양대학 해양기술학부

Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Riverine Waters of Ulsan Coast, Korea

Young-Seok You* · Jeong-Hoon Lee** · Jeong-Chae Park*** · Dong-Myung Kim**** · Hyeon-Seo Cho*****†

* Oil Pollution Research Center, National Park Research Institute

** Southeast Fisheries Research Institute, NFRDI

*** The United Graduate School of Veterinary Science, Yamaguchi University, Japan

**** Department of Ecological engineering, Pukyong National University

***** Faculty of Marine Technology, Chonnam National University

요약 : PAHs(다환방향족탄화수소) 화합물은 연안역과 하구역에서 도시화와 산업활동 중 연소에 의하여 발생되어 주로 대기와 하천을 통하여 유입된다. 본 연구는 울산만으로 유입되는 하천과 하수처리장 배출수에서 PAHs 화합물의 분포특성을 평가하기 위해 2008년 갈수기인 6월과 풍수기인 8월에 수행되었다. 분석하기 위한 수시료는 울산만으로 유입되는 주요 8개 하천과 용연 하수처리장에서 채취하였다. 용존 PAHs 화합물의 농도범위와 평균값은 갈수기에 10.30~87.88(평균 39.39) ng/L, 풍수기에 10.30~69.57(평균 24.37) ng/L를 나타내었다. 용존 PAHs 화합물의 농도분포는 도심과 산업지역을 흐르는 궁천에서 높은 값을 나타내었다. 용존 PAHs 화합물의 유입부하량 범위와 평균은 갈수기에 0.04~8.27(평균 2.05) g/day, 풍수기에는 0.03~4.77(평균 1.61) g/day로 산정되었다. 유입부하량은 많은 유량과 도시 활동의 영향을 크게 받는 태화강에서 가장 많은 양을 나타내었다. PAHs 화합물의 조성 형태는 고분자량 PAHs 화합물보다는 저분자량 PAHs 화합물이 대부분을 차지하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 PAHs 화합물의 물리화학적 성질에 의한 것으로 다른 연구와 유사하게 나타났다. 본 연구에서 용존 PAHs 화합물의 농도는 다른 연구들의 결과보다 낮은 농도로 나타나 울산연안의 하천에서 PAHs 화합물의 오염정도가 심각하지 않은 것으로 나타났다.

핵심용어 : 다환방향족탄화수소(PAHs), 유입부하량, 용존 PAHs 화합물, 울산연안 하천, 하수처리장

Abstract : PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in coastal area and estuary adjacent to urban area and industrial activities region are mainly introduced into marine environment via atmosphere and river. This study which is evaluated the distribution characteristics of PAHs discharge from rivers and sewage disposal water which flowing into Ulsan bay, and were carried out in Jun of dry season and in August of wet season, 2008. The water samples from eight main rivers and Youngyeon WWTP(Wastewater Treatment Plant) flowed into Ulsan bay were taken for analysis of dissolved PAHs. The range and mean values of dissolved PAHs concentrations showed 10.30 to 87.88 ng/L, its mean 36.94 ng/L in dry season and 10.30 to 69.57 ng/L, its mean 24.37 ng/L in wet season. The distribution of dissolved PAHs showed the high concentrations in the Gungcheoncheon which is flowed from urban and industrial area. The ranges and means values of the loading fluxes were estimated with 0.04 to 8.27 g/day, its mean 2.05 g/day in dry season, and 0.03 to 4.77 g/day, its mean 1.61 g/day, in wet season. The loading flux showed the highest value in Taewha river due to the high flow rate and the urban activity. The composition patterns of dissolved PAHs compound showed most of the trend occupying low molecular weight PAHs than high molecular weight PAHs. These results were due to physical and chemical characteristics of PAHs compound, and were similar to those of other studies. The concentrations of dissolved PAHs in this study are lower than those of other studies, and the level of PAHs pollution appeared to be not serious in riverine waters of Ulsan coast.

Key Words : PAHs, Loading fluxes, Dissolved PAHs, Ulsan coast river, Wastewater Treatment Plant

* 대표저자 : 정희원, ocean89@daum.net, 041-675-9607

† 교신저자 : 종신희원, hscho@chonnam.ac.kr, 061-659-3146

1. 서론

다환방향족탄화수소(PAHs) 화합물의 해양오염은 인간활동에 의한 화석연료 이용으로 해양에서 광범위하게 일어나고 있다. 특히, 해양으로의 유입은 선박에 의한 유류오염사고와 도시 및 산업활동에 의한 대기로부터의 유입이 큰 부분을 차지하고 있다. 특히 연안해역의 경우는 하천이 중요한 유입경로 중의 하나로(Tolosa et al., 1996; Lipiatou et al., 1997), 유기오염물질의 주요 오염원으로 인식되어 왔다(Hoffman, 1981; Lee et al., 2005). 연안해역에서 검출되는 PAHs 화합물은 도시화와 산업화에 이용된 화석연료의 불완전연소로 생성·배출되어 퇴적되는 양이 많다고 추정되고 있다(Daskalakis and O'Connor, 1995). 이러한 경로로 유입된 PAHs 화합물은 해양퇴적물에 침전되어 존재하게 되고 장기간 잔류하여(Guzzella and Depaolis, 1994), 해양생물에 독성, 발암성 및 돌연변이성을 일으키는 등 악영향을 미칠 수 있다(Malins et al., 1987).

이러한 이유들로 여러 국가들에서 도시화와 산업화로 인한 PAHs 화합물 오염이 예상되는 연안의 하천, 하구역을 중심으로 많은 연구들이 행하여져 왔다. 미국의 Mississippi강(Mitra and Bianchi, 2003), 프랑스의 Seine강(Fernandes et al., 1997) 그리고 최근 산업발달과 인구집중으로 인한 도시화가 되었고 석유화학공단이 위치하고 있는 중국의 Jiulong강(Maskaoui et al., 2002)과 Daliao강 유역(Guo et al., 2007), 중국에서 두 번째로 긴 강이며 경제적으로 중요성을 띠는 Yellow강(Li et al., 2006)과 Tonghui강(Zhang et al., 2004), GaoPing강(Doong and Lin, 2004) 등에서 연구가 이루어졌다. 국내 하천에서의 경우, 마산만에서 대기침적과 하천을 경유한 PAHs 화합물의 유입에 관한 연구(Lee et al., 2005)와 진해만 하천에서 PAHs 화합물의 유입부하량과 오염에 관한 연구(유 등, 2009) 등이 수행되었다. 울산만에서 PAHs 화합물의 연구는 퇴적물에서의 분포특성과 생물독성(Yim et al., 2007; Koh et al., 2001) 등에 관한 연구가 수행되었으며, 이외에 EMT-3D 모델을 이용한 Dioxins 거동에 관한 시나리오 분석 연구 등이 수행되었다(김, 2011).

울산만은 한반도 남동해안에 위치하고 있으며 서해안과 남해안과 달리 100~150 m 깊이의 수심으로 외해에 개방되어 있는 만이다. 울산만 주변 연안은 1960년대 초 경제개발계획에 따라 울산항을 중심으로 울산특정공업지구가 형성되고, 1970년대 이후 온산국가산업단지와 울산미포산업단지를 중심으로 조선, 자동차, 석유화학, 비철금속공업 등 1,000여개 이상의 중화학공장이 입지해 있어 우리나라 연안공업지대를 대표하고 있다(국토해양부, 2008). 이러한 산업화로 인해 선박 입출이 빈번하고 석유화학, 비철금속공업을

비롯한 중화학공장이 입지해 있어 중금속과 잔류성유기화학물질 등의 다양한 유해화학물질의 발생원이 형성되어 있어 해양환경문제가 일어나는 오염지역으로 인식되고 해양생태계에 영향이 우려되는 해역이다. 따라서 도시화와 산업화에 의해 직·간접적으로 해양환경에 영향을 미치는 PAHs 화합물을 대상으로 울산 연안의 주요 오염발생원인 유입하천수에서 PAHs 화합물의 분포 및 조성특성을 파악하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취 및 보관

조사방법은 울산만으로 유입되는 하천 8개 정점(1: 청량천, 2: 운천, 3: 용암천, 4: SK정유사, 5: 궁천천, 6: 태화강, 7: 동천, 8: 양정천)과 용연하수처리장(Youngyeon WWTP)에서 갈수기인 2008년 6월과 풍수기인 2008년 8월, 2회에 걸쳐 해수가 유입되지 않은 중상류에서 수시료를 채취하였으며 이와 동시에 울산만으로 유입되는 PAHs 화합물의 오염부하량을 산정하기 위해서 현장에서 유속계(FP101, Galobal water, USA)를 이용하여 유량을 산정하였다(Fig. 1).

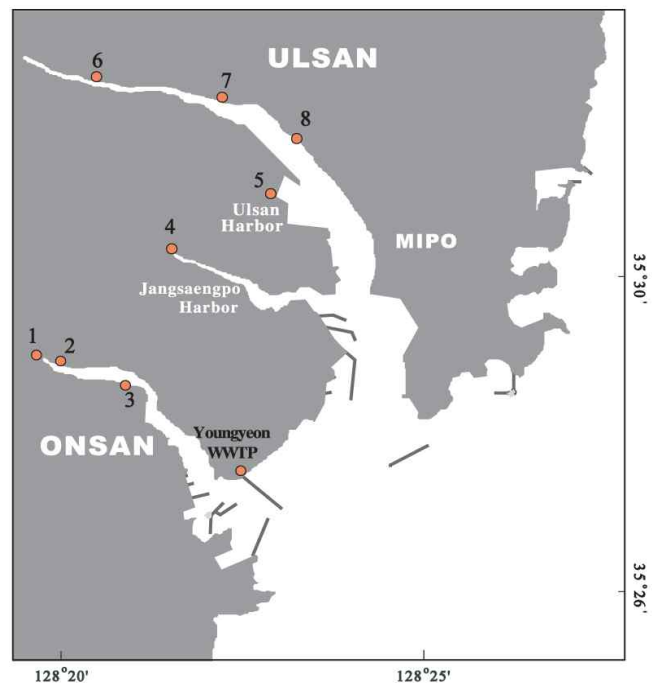


Fig. 1. Map showing the sampling stations.

시료를 담기 위한 용기는 경질유리병으로 채취 전 실험실에서 증류수와 순수이온수로 세척한 후, 잠재적 오염을 막기 위해 잔류농약분석용 등급(Pesticide grade)의 유기용매

(아세톤, 헥산, 메탄올)를 이용하여 세척하여 준비하였다.

채취한 수시료는 가능한 빨리 실험실로 운반하여 해수 중 존재하는 용존(Dissolved) PAHs 화합물을 분석하기 위해 유리섬유 여과지(GFFs 47 mm, 0.7 μ m, Whatman, England)를 이용하여 여과하였다. 시료 보관은 용존 PAHs 화합물을 분석하기 위한 유리섬유 여과지를 통수시킨 수시료는 분석 전까지 4 $^{\circ}$ C 이하에서 냉장 보관하였다.

2.2 분석항목

울산만 유입 하천수와 하수처리장 배출수에서 분석된 PAHs 화합물은 미국 환경보호국(EPA; Environmental Protection Agency)에서 우선적 오염물질로 선정한 16개 PAHs 화합물로서 분자량이 128인 저분자량 PAHs 화합물인 Naphthalene부터 분자량이 276인 고분자량 PAHs 화합물인 Benzo[ghi]perylene을 대상으로 하였다.

일반적으로 PAHs 화합물의 벤젠고리(Ring) 형태에 따른 구분은 벤젠고리가 2개 화합물로는 Naphthalene, 3개인 화합물은 Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene으로 이들을 저분자량 PAHs 화합물(LMW PAHs; Low Molecular Weight PAHs)로 명하고, 그리고 벤젠고리가 4~6개인 PAHs 화합물을 고분자량 PAHs 화합물(HMW PAHs; High Molecular Weight PAHs)로 명하는데, 벤젠고리가 4개인 화합물은 Fluoranthene, Pyrene, Benzo[a]anthracene, Chrysene이 이에 속하고 5개인 화합물은 Benzo(a)pyrene, Benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene이며, 6개인 화합물은 Dibenzo[a,h]anthracene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Benzo[g,h,i]perylene을 말한다.

2.3 PAHs 전처리방법

추출에 이용된 유기용매는 잔류농약분석용등급을 사용하였고, 추출하기 전에 모든 초자기구는 증류수와 순수이온수로 세척한 후 잠재적 오염이 될 만한 것들을 제거하기 위해서 400 $^{\circ}$ C 이상에서 3시간 이상을 강열하였다.

하천수 및 하수처리장 배출수 시료에서 용존 PAHs 화합물을 분석하기 위해 여과지를 통수시킨 수시료 4 L을 분액여두에 담아 액-액 추출법(Liquid-Liquid extraction method)을 이용하여 추출하였다.

추출방법은 수시료 1 L씩을 분액여두에 넣고 추출 유기용매인 Dichloromethane과 Hexane을 9:1 비율의 용액 100 mL를 첨가하고 내부 표준물질 Naphthalene-d8, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, perylene-d12 를 첨가한 후 강렬하게 약 10분정도 진탕하였다. 진탕한 추출용매를 무수황산나트륨(Anhydrous sodium sulfate)을 이용하여 수분제거한 후 회전식 증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 1~

2 mL가 될 때까지 Hexane을 이용하여 대체하여 농축하고 이후 농축된 용매를 실리카겔 칼럼(Silicagel column)을 이용하여 정제(Clean-up)를 실시하였다. 정제는 충전한 칼럼에 회전식 증발농축기로 농축한 1~2 mL의 용액을 칼럼에 흘려보내고 Dichloromethane : Hexane(2 : 3 v/v) 혼합 유기용매 25 mL를 이용하여 용리시킨다. 용리시켜 나온 용액을 회전식 증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 1 mL가 될 때까지 농축한다. 최종 농축은 100 μ L가 되도록 질소가스(N_2) 아래에서 농축시켜 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)를 이용하여 검출하였다.

2.4 검출방법 및 회수율

2.4.1 검출방법

울산만으로 유입되는 하천수 및 하수처리수에서 용존 PAHs 화합물을 검출하기 위한 기기는 GC-MS(Shimadzu, Model GCMS QP-2010)를 이용하였다. 칼럼(Column)은 모세관 칼럼(Capillary column) DB-5(J&W)를 사용하였으며, 칼럼(내경 0.25 mm, 필름두께 0.25 μ m, 길이 30 m)은 5% phenyl, 95% methyl polysiloxane으로 충전되어 있는 것을 사용하였다.

칼럼 승온조건은 처음 80 $^{\circ}$ C에서 1분 동안 머무르게 하였고, 이후 1분당 10 $^{\circ}$ C씩 올려 275 $^{\circ}$ C까지 올린 후 25분간 머무르게 하였다. 시료 주입방법은 Splitless Mode(비분할 주입법)로 하였고, 운반기체는 헬륨(He: 99.999%)을 이용하여, 분당 1.3 mL로 흘려주었다(Table 1).

Table 1. Analytical conditions of GC-MS for PAHs

Item	Condition
Detector	Shimadzu GC-MS (Model GC-MS QP-2010)
Column	Capillary column DB-5 (J&W Scientific Inc.) 30m \times 0.25 mm I.D. 0.25 μ m film thickness (5% phenyl, 95% methyl polysiloxane)
Injector type	Splitless
Carrier gas	He 99.999%
Carrier gas pressure	19.5 kPa
Injector temperature	250 $^{\circ}$ C
Interface temperature	280 $^{\circ}$ C
Initial temperature	80 $^{\circ}$ C(1min)
Temperature rate	10 $^{\circ}$ C/min
Final Temperature	275 $^{\circ}$ C(25 min)

검출방법은 특정 질량을 가지는 이온만을 선택하여 검출

울산연안 하천에서 다환방향족탄화수소 분포특성

하는 SIM(Selected Ion Monitoring) Mode을 사용하였다. 시료의 각 성분의 머무름시간과 피크의 면적을 내부표준물질(Naphthalene-d8, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, perylene-d12)의 면적과 비교하여 정성분석 및 정량분석을 행하였다.

2.4.2 회수율

회수율은 환경 중에 널리 퍼져있는 오염물에 대해 일관된 평가와 신뢰할만한 분석적 절차를 인증 받기 위한 방법이다. 용존 PAHs 화합물의 값들을 검증하기 위해서 Supelco사에서 구입한 표준물질을 순수 이온수에 주입하여 수시료 추출방법과 동일한 방법으로 분석·검출하여 회수율을 검토하였다. 또한 검출하고자하는 화합물의 정성·정량분석에 이용되기 위해 첨가된 내부표준물질의 회수율을 검토하였다.

전처리방법에 따른 16개 PAHs 화합물의 표준물질 회수율 범위는 76.3~126.0%로 나타났으며, Benzo[k]fluoranthene이 가장 낮은 회수율을 나타냈으며, Indeno(1,2,3-CD)pyrene이 가장 높은 회수율을 나타내었다. 그리고 내부표준물질의 회수율 범위는 77.0~83.7%로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용존 PAHs 화합물의 분포

울산만으로 유입되는 주요 하천수 및 하수처리수에서 용존 PAHs 화합물의 농도범위와 평균값은 갈수기인 6월에 10.30~87.88(평균 39.39) ng/L 그리고 풍수기인 8월에 10.30~69.57(평균 24.37) ng/L를 나타내었다(Fig. 2).

전체 농도분포는 풍수기보다는 갈수기에서 상대적으로 다소 높은 농도를 나타내었다. 조사시기별 농도분포는 갈수기에 정유, 비료, 석유화학 등의 화학공단을 관통하여 유입되는 정점 5인 궁천천과 정점 2인 운천에서 각각 87.88 ng/L와 74.96 ng/L로 이외의 정점에 비해 상대적으로 다소 높은 농도를 나타내었으며, 농경지가 발달되어있는 정점 3인 용암천에서 10.30 ng/L로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 풍수기에는 갈수기와 유사하게 정점 5인 궁천천에서 69.57 ng/L로 상대적으로 다소 높은 농도를 그리고 정점 3인 용암천에서 10.30 ng/L로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 조사시기에 따라 농도 차는 다소 있지만 하천별 용존 PAHs의 분포 형태는 유사하게 나타났다. 이러한 농도분포는 PAHs 화합물의 발생원으로 인식되는 도시화와 산업화가 형성된 진해만(유등, 2009)과 마산만(Lee et al., 2005)에서의 분포경향과 유사한 결과로 화석연료를 이용하는 자동차, 난방, 공업단지 등의 영향으로 인한 분포(Hoffman et al., 1981; Lee et al., 2005; Yim et al., 2007)로 판단된다.

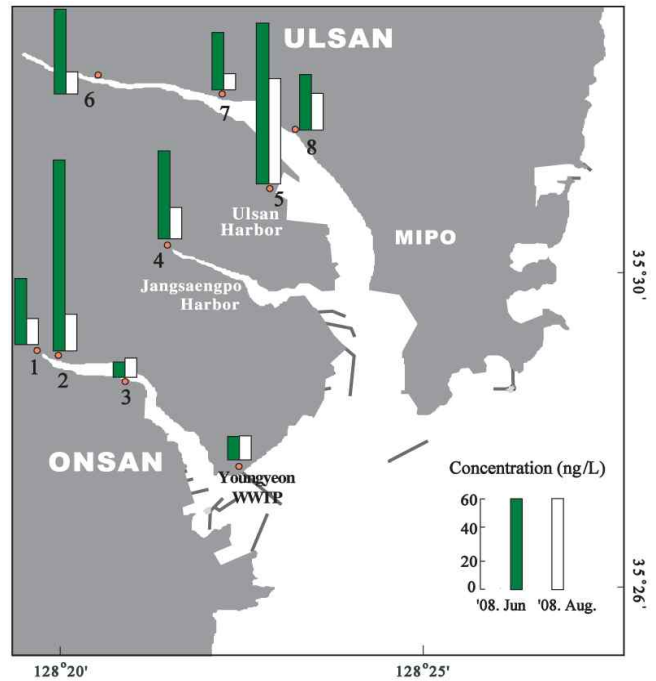


Fig. 2. Concentrations of dissolved PAHs in rivers and WWTW discharged into Ulsan bay.

3.2 용존 PAHs 화합물의 조성 특성

용존 PAHs 화합물의 벤젠고리(Ring) 형태에 따른 분포는 저분자량 PAHs 화합물(2ring-3ring)이 갈수기에는 72.5~93.8(평균 86.3)%, 풍수기에는 70.9~91.9(평균 86.7)%였으며, 고분자량 PAHs 화합물(4ring-6ring)은 8.1~29.8(평균 13.3)%, 풍수기에는 8.1~29.1(평균 13.3)%로 나타났다.

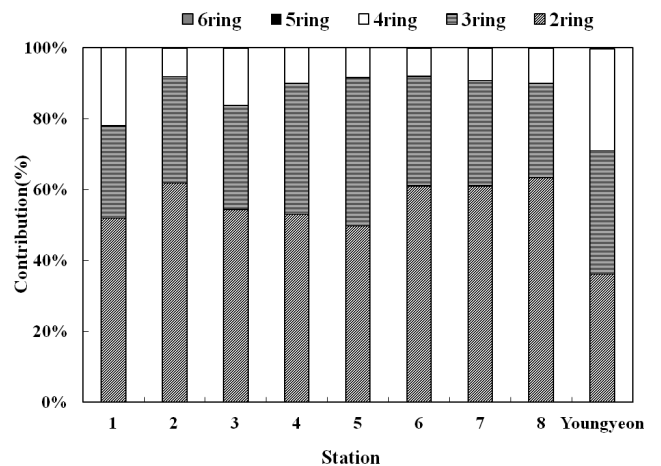


Fig. 3. Composition(%) of each ring of dissolved PAHs compounds.

조사시기에 따른 벤젠고리 형태에 따른 분포는 유사하게 나타났으며 저분자량 PAHs 화합물에서 높은 평균 농도분포를 나타내었다(Fig. 3).

정점에서 벤젠고리 형태별 평균 분포는 저분자량 PAHs 화합물 중 2 ring이 용연하수처리수를 제외하고는 50% 전후의 분포를 보였으며, 용존 PAHs 화합물 농도분포에서 가장 높은 농도를 나타내었던 정점 5 궁천천에서 3 ring이 42.0%의 분포를 나타내었다. 그리고 용연하수처리수에서 고분자량 PAHs 화합물인 4 ring PAHs 화합물이 평균 29.0%로 가장 높은 분포를 나타내었다.

울산만으로 유입되는 하천수와 하수처리장 배출수에서의 저분자량 PAHs 화합물의 높은 분포와 벤젠고리 형태에 따른 분포는 PAHs 화합물의 분자량이 증가함에 따라 낮은 수용해도와 입자물질에 대한 흡착성이 커지는 PAHs 화합물의 물리·화학적 성질(Karcher, 1988; Karickhoff et al., 1979; Law and Biscaya, 1994)로 인한 것으로 나타났다. 이러한 PAHs 화합물의 성질로 인하여 용존상이 아닌 입자상(유 등, 2009)과 퇴적물(Koh et al., 2001; Yim et al., 2007; 유 등, 2010)에서의 PAHs 화합물의 분포형태는 고분자량 화합물이 많은 부분을 차지하는 분포형태를 나타내었다.

3.3 용존 PAHs 화합물의 유입부하량

울산만으로 유입되는 용존 PAHs 화합물의 유입부하량을 계산하기 위해 하천유량을 산정하였으며(Fig. 4), 조사시기의 강수량은 갈수기인 6월에 171 mm, 풍수기인 8월에는 305 mm로 나타났다(통계청, 2008).

조사시기에 울산만으로 유입되는 하천 총 유량은 갈수기 541,802 m³/day, 풍수기에 920,069 m³/day로 나타나 풍수기의 유량이 갈수기의 약 2배에 달하는 많은 양의 유량을 나타내었다. 조사대상 하천에서 갈수기에 유입되는 하천 중 용연하수처리장 배출수량이 251,400 m³/day로 가장 많은 유량을 나타내었고 갈수기 전체유량의 약 46%를 차지하였다. 풍수기에 유입되는 하천 유량 중 정점 6의 태화강이 328,642 m³/day로 가장 큰 유량을 나타내면서 풍수기 전체 유량의 약 36%를 차지하였다. 그렇지만, 비료, 석유화학 등의 화학공단을 관통하여 유입되는 정점 5인 궁천천과 정점 2인 운천은 아주 적은 유량을 나타내었다.

용존 PAHs 화합물의 유입부하량 범위는 갈수기에 0.04~8.27(평균 2.05) g/day로 산정되었으며, 풍수기에는 0.03~4.77(평균 1.61) g/day로 나타났다(Fig. 5).

울산만으로 유입되는 용존 PAHs 화합물의 유입부하량은 풍수기보다는 갈수기에 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 울산만 유입부하량 분포에서 갈수기와 풍수기 모두에서 용존 PAHs 화합물의 유입부하량이 가장 높게 나타나는 정점은 6

으로 울산의 도심활동이 가장 활발하게 이루어지는 중심을 흐르는 울산의 가장 대표적 하천인 태화강에서 나타났다.

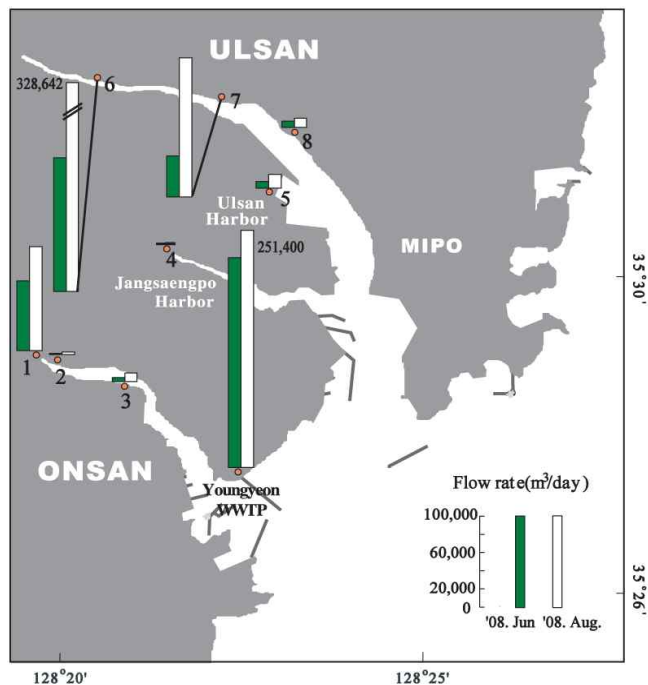


Fig. 4. Flow rate(m³/day) of each rivers and WWTP discharged into Ulsan bay.

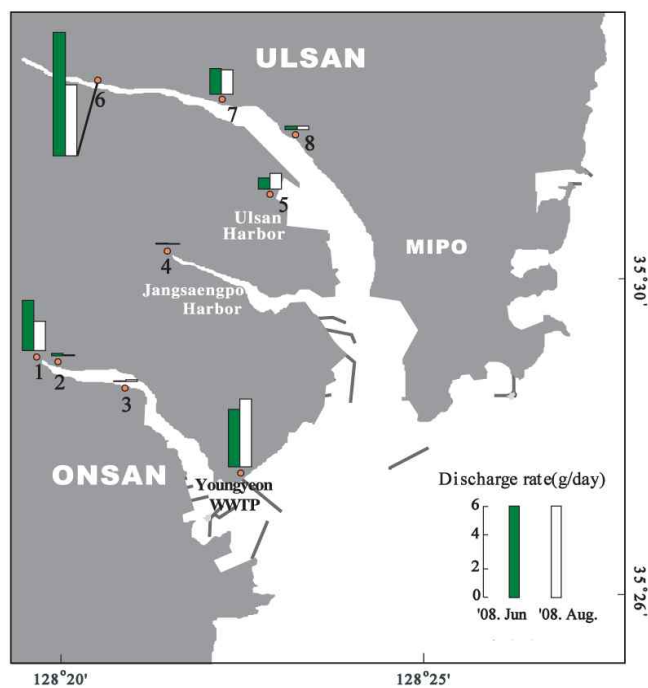


Fig. 5. Loading flux(g/day) of dissolved PAHs in rivers and WWTP discharged into Ulsan bay.

이와는 상반되게 용존 PAHs 화합물의 농도분포에서는 화학공단을 가로질러 흐르는 정점 5의 궁천천에서 높은 농도를 나타내었지만 상대적으로 낮은 유량의 영향으로 유입부하량이 낮게 나타났다. 다음으로는 태화강보다는 상대적으로 적은 유량을 나타내고 있는 용연하수처리장 배출수에서 갈수기에 3.84 g/day, 풍수기에는 4.54 g/day 유입부하량을 나타내었다. 이들 결과에서 PAHs 화합물의 농도분포는 주변 발생원과 오염원의 영향을 가장 크게 받지만, 유입부하량은 유량에 따른 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다.

3.4 다른 연구결과들과 비교

울산만으로 유입되는 하천수와 하수처리수에서의 용존 PAHs 화합물의 농도범위와 평균값을 PAHs 화합물의 개체수는 다소 다르지만 분석되어진 다른 연구결과들과 비교하였다(Table 2).

Table 2. Comparison of the range and mean values of dissolved PAHs in river discharge into the Ulsan bay with those of other studies

Location	PAHs (n)	Range	Reference
		(Mean) ng/L	
Daliao River Watershed, China	18	946.1~13,448 (6,471.1)	Guo et al.(2007)
Middle and lower Yellow River, China	15	179~369 (248)	Li et al.(2006)
Tonghui River, Beijing, China	16	193~2,651 (762)	Zhang et al.(2004)
Gao-Ping River, Taiwan	16	10~9,400 (430)	Doong and Lin(2004)
Jiulong River, China	16	6,960~26,920 (17,050)	Maskaoui et al.(2002)
Lower Mississippi River, USA	13	5.6~68.9 (40.8)	Mitra and Bianchi(2003)
Lower Seine River, France	11	4~36 (20)	Fernandes et al.(1997)
Lower Brisbane River, Australia	15	5~12 (8.2)	Shaw et al.(2004)
River discharge into the Jinhae bay, Korea	16	9.79~128.25 (36.94)	You et al.(2009)
River discharge into the Ulsan bay, Korea	16	10.30~87.88 (39.39) 10.30~69.57 (24.37)	This study

비교 결과, 최근 중국의 도시화가 집중되고 석유화학공장과 광산 등이 위치하고 있어 PAHs 화합물의 오염이 예상되는 지역에서 유입되는 강들에서 높은 농도를 보였다. Jiulong 강(Maskaoui et al., 2002)과 Daliao 강유역(Guo et al., 2007)

에서는 본 연구의 농도범위의 100배 이상 높은 농도를 나타내고 있었고, 중국에서 두 번째로 긴 강이며 경제적으로 중국에서 중요성을 띄는 Yellow강(Li et al., 2006)과 Tonghui 강(Zhang et al., 2004), GaoPing 강(Doong and Lin, 2004) 등에서도 300 ng/L 이상의 높은 농도를 나타내고 있었다. 반면에 미국의 Mississippi 강(Mitra and Bianchi, 2003), 프랑스의 Seine 강(Fernandes et al., 1997) 등에 비해 낮거나 다소 높은 농도범위를 나타내었다. 그리고 진해만 유입하천(유 등, 2009)의 농도범위에 비해서 낮은 농도를 나타내었다.

4. 결론

울산만으로 유입되는 주요 하천수와 하수처리장 배출수에서 용존 PAHs 화합물을 분석하여 분포 및 조성특성 그리고 유입부하량을 산정하였다.

울산만으로 유입되는 주요 하천수 및 하수처리장 배출수에서 용존 PAHs 화합물의 농도범위와 평균값은 갈수기에 10.30~87.88(평균 39.39) ng/L 그리고 풍수기에 10.30~69.57(평균 24.37) ng/L를 나타내었다. 두 조사시기 모두에서 정유, 비료, 석유화학 등의 화학공단을 관통하여 유입되어지는 정점 5인 궁천천에서 가장 높은 농도를 나타내었으며, 농경지가 발달되어있는 정점 3인 용암천에서 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이와 같은 농도분포 결과는 PAHs 화합물의 발생원으로 알려져 있는 도시화와 산업화지역에서 화석연료를 이용한 자동차, 난방, 공업단지 등의 활동으로 인한 영향으로 판단된다.

하천수와 하수처리장 배출수에서 용존 PAHs 화합물의 벤젠고리 형태에 따른 분포는 저분자량 PAHs 화합물이 대부분을 차지하고 있었으며, 이러한 분포는 PAHs 화합물의 분자량이 증가함에 따라 낮은 수용해도와 입자물질에 대한 흡착성이 커지는 PAHs 화합물의 물리·화학적 성질에 인한 것으로 다른 연구들에서의 결과와 유사하게 나타났다.

울산만으로 유입되는 하천 및 하수처리장 배출수의 용존 PAHs 화합물의 유입부하량 범위는 갈수기에 0.04~8.27(평균 2.05) g/day, 풍수기에는 0.03~4.77(평균 1.61) g/day로 산정되었다. 갈수기와 풍수기 모두에서 용존 PAHs 화합물의 유입부하량이 가장 높게 나타나는 정점은 6으로 울산의 도심활동이 가장 활발하게 이루어지는 중심을 흐르는 울산의 가장 대표적 하천인 태화강에서 나타났다. 하지만 용존 PAHs 화합물의 농도분포에서 울산 공업단지 및 석유화학공단이 주변에 있어 높은 농도를 나타낸 정점 5의 궁천천에서 상대적으로 낮은 유량의 영향으로 유입부하량이 낮게 나타났다.

이들 결과로 하천에서 PAHs 화합물의 농도분포는 주변 발생원과 오염원이 가장 중요한 역할을 하고 있으며, 유입

부하량은 유량에 따른 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. 다른 연구들과 비교하여, 울산연안의 도시화와 산업화로 인해 PAHs 화합물의 오염이 클 것으로 예상되었지만 이번 조사결과에서는 비교적 낮은 결과를 나타내었다. 하지만 울산 연안 하천수에서 PAHs 화합물의 농도는 연안 주변의 도시화와 산업단지 지역의 오염원 발달에 따라 오염정도가 심화될 수 있다고 판단된다.

후 기

이 연구는 국립수산과학원(내분비계 장애물질 해양내 거동연구)의 지원에 의해 운영되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] 국토해양부(2008), 해역환경관리 기본계획 수립연구, p. 438.
- [2] 김동명(2011), EMT-3D 모델을 이용한 울산만 Dioxins 거동에 관한 시나리오 분석, 해양환경안전학회, Vol. 17(2), pp. 89-96.
- [3] 유영석, 김동명, 조현서(2010), 진해만 해수와 해양퇴적물에서 다환방향족탄화수소의 오염특성, 한국생태공학회지, Vol. 1, No. 1, pp. 24-36.
- [4] 유영석, 김좌관, 조현서(2009), 진해만 하천에서 다환방향족탄화수소 유입부하량과 오염특성, 해양환경안전학회, Vol. 15(4), pp. 275-282.
- [5] 통계청(2008), 기상자료, www.kostat.go.kr.
- [6] 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.
- [7] Doong, R. A. and Y. T. Lin(2004), Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. Water Res, Vol. 38, pp. 1733-1744.
- [8] Fernandes, M. B., M. A. Sicre, A. Boireau and J. Tronzynski(1997), Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary, Marine Pollution Bulletin, Vol. 34, pp. 857-867.
- [9] Guo, W., M. He, Z. Yang, C. Lin, X. Quan and H. Wang(2007), Distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. Chemosphere Vol. 68, pp. 93-104.
- [10] Guzzella, L. and A. Depaolis(1994), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments of the Adriatic sea, Marine Pollution Bulletin, Vol. 28, pp. 159-165.
- [11] Hoffman, R. N.(1981), Inventory of Data on Environmental Carcinogens; PAHs and N-Heterocycles ; Report to the EC-JRC ; Delft, The Netherlands, TNO CI, p. 81.
- [12] Karcher, W.(1988), Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds, The Netherlands, Vol. 2, pp. 20-24.
- [13] Karickhoff, S. W., D. S. Brown and T. A. Scott(1979), Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research, Vol. 13, pp. 241-248.
- [14] Koh, C.-H., G. B. Kim, K. A. Maruya, J. W. Anderson, J. M. Jones and S.-G. Kang(2001), Induction of the P450 reporter gene system bioassay by polycyclic aromatic hydrocarbons in Ulsan Bay(South Korea) sediments. Environmental Pollution, Vol. 111, pp. 437-445.
- [15] Law, R. J. and J. L. Biscaya(1994), Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH)-problems and progress in sampling, analysis and interpretation. Marine Pollution Bulletin, Vol. 29, pp. 235-241.
- [16] Lee, S. J., H. B. Moon, M. Choi and J. H. Goo(2005), Estimation of PAHs Fluxes via Atmospheric Deposition and Riverine Discharge into the Masan Bay, Korea. J. Fish. Sci. Technol., Vol. 8, pp. 167-176.
- [17] Li, G., X. Xia, Z. Yang, R. Wang and N. Voulvoulis(2006), Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. Environmental Pollution, Vol. 144, pp. 985-993.
- [18] Lipiatou, L., I. Tolosa, R. Simó, I. Bouloubassi, J. S. Dachs, M. A. Sicre, J. M. Bayona, J. O. Grimault, A. Saliot and J. Albagiés(1997), Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean sea. Deep-Sea Res., Vol. 44, pp. 881-905.
- [19] Malins, D. C., 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. Ecological Effects of In Situ Sediment Contaminants, Vol. 149, pp. 67-74.
- [20] Maskaoui, K., J. L. Zhou, H. S. Hong and Z. L. Zhang(2002), Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong river estuary and western Xiamen sea, China. Environmental Pollution, Vol. 118, pp. 109-122.
- [21] Mitra, S. and T. S. Bianchi(2003), A preliminary assessment of Polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico. Mar. Chem., Vol. 82,

pp. 273-288.

- [22] Shaw, M., I. R. Tibbetts and M. F. Jochen(2004), Monitoring PAHs in the Brisbane River and Moreton Bay, Australia, using semipermeable membrane devices and EROD activity in yellowfin bream, *Acanthopagrus australis*. *Chemosphere*, Vol. 56, pp. 237-246.
- [23] Tolosa, I., J. M. Bayona and J. Albaigés(1996), Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern mediterranean sediments : Spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, pp. 2495-2503.
- [24] Yim, U. H., S. H. Hong and W. J. Shim(2007), Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea. *Chemosphere*, Vol. 68, pp. 85-92.
- [25] Zhang, Z. L., J. Huang, G. Yu and H. S. Hong(2004), Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environ. Pollut.*, Vol. 130, pp. 249-261.

원고접수일 : 2012년 09월 05일

원고수정일 : 2012년 10월 08일

게재확정일 : 2012년 10월 26일