Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 21, No. 5, pp.442-447 (2005)

경안천에서 사슬형 탄화수소 화합물의 농도와 분포

이동석† · 박갑성

한국외국어대학교 환경학과

Distribution of Aliphatic Hydrocarbons in Gyeongan River

Dong-Seok Yi† · Kap-Song Park

Department of Environmental Science and Engineering, Hankuk University of Foreign Studies

(Received 16 December 2004, Accepted 23 May 2005)

Abstract

Concentrations of aliphatic hydrocarbons in water, particulate matter, and sediment phase were measured at five stations in Gyeongan River. Aliphatic hydrocarbons from n-C_{10} to n-C_{17} were detected in the water phase and they might be originated from not only biogenic hydrocarbons also petroleum hydrocarbon. n-C_{17} aliphatic hydrocarbon and fatty acids were detected in the particulate matter phase. They might be originated from biological sources such as phytoplankton. Short alkane chains from n-C_{10} to n-C_{13} were detected in the sediment phase. They might be originated from sedimentation of biological hydrocarbons decomposed by bacteria or adsorption of petroleum hydrocarbon from the water phase.

keywords : Gyeongan River, Aliphatic hydrocarbon, Water, Particulate matters, Sediments

1. 서 론

최근 국내외 여러 수계에서 다양한 유기화합물 중 유류와 그 유도체들 및 생물체에 의해 합성된 사슬형 탄화수소 화합물의 검출이 보고 되고 있다(Cataldo et al., 2001; Jaff et al., 2003; Xie et al., 2003). 이들 중 유류로부터 발생한 화합물과 생물체에 의해 합성된 화합물 사이에는 유사한 n-알칸구조를 포함하고 있어 기름 유출 등의 특별한 경우를 제외하고 유입원을 예측하는 데 많은 어려움이 따른다.

국외의 경우 사슬형 탄화수소 화합물의 분자구조를 통해 인위적 유류의 유입인지 생물체에 의한 합성물인지 구별하기 위한 다양한 연구를 진행하여 왔다(Commendatore et al., 2000; Nishigima et al., 2001). 이들 연구에서는 인위적 오염원(기름 유출, 대기유입, 산업체)과 생물체 (박테리아, 식물플랑크톤, 육상식물)에서 발생한 사슬형 탄화수소 화합물들에서 다음과 같은 차이점들을 발견하였다. 1) 석유계 화합물과 생물기원 탄화수소 화합물의 다양한 사슬형 구조 사이에는 홀수와 짝수로 구분되는 탄소수의 차이가 있다. 2) 육상과 해양 유기체는 홀수의 탄소수를 가진 n-알칸 화합물을 합성한다. 3) 식물플랑크톤은 주로 n-C_{23} 이하의 홀수 탄소수를 가진 n-알칸을 합성한다. 4) 육상기원 식물들은 n-C_{23} 이상의 홀수 탄소수를 가진 화합물을 합성한다. 5) 유류 기원의 탄화수소 화합물은 홀수나 짝수의 탄소수 중 특정수가 많지 않다. 6) 유류 기원의 탄화수소에서는 지구의 지각(crust)과 맨틀(mantle)에서 검출되는 고유의 phytane을 포함하고 있으며, pristane과 비율이 1에 가깝다(Zanardi et al., 1999; Nishigima et al., 2001).

본 실험장소인 경안천은 팔당호의 대표적인 지류로서 수계의 부영양화가 진행되어 생물체에 의해 발생한 사슬형 탄화수소 화합물이 다량 발생할 것으로 예상되는 장소이다(이 등, 2004). 또한 유역주변에는 인위적 오염원으로 400개 이상의 산업체와 약 100개의 주유소가 산재하여 유류기원 화합물의 유입 또한 예상되고 있다. 지금까지 이곳에서 진행되어온 연구들을 살펴보면 사슬형 탄화수소 화합물의 검출 여부만을 보고하여 왔을 뿐, 이들 화합물의 분포나 동태 파악에 대한 연구는 전혀 이루어지지 않은 실정이다(정 등, 1989; 박 등, 1998). 따라서 이번 연구에서는 수층, 입자물질, 퇴적물의 세 가지 상태에서 분포하는 대표적인 사슬형 탄화수소 화합물의 종류와 농도를 파악하며 이들 화합물의 분포를 예측해 보고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사 시기 및 장소

본 연구는 2001년 4월 11일부터 2001년 12월 22일까지 동절기를 제외한 시기에 격주 간격으로 실시하였다. 조사장소는 경안천을 대표하는 5개 지점으로 상, 중, 하류를 대표하는 지점 1, 3, 5와 용인시 하수종말처리장의 아래에 위치한 지점 2, 경안천 제 1의 지천인 곤지암천의 최하류에 위치한 지점 4였다(Fig. 1).

조사 장소의 특징으로 하류에 위치한 지점 5를 제외한

† To whom correspondence should be addressed.
yids817@hanmail.net

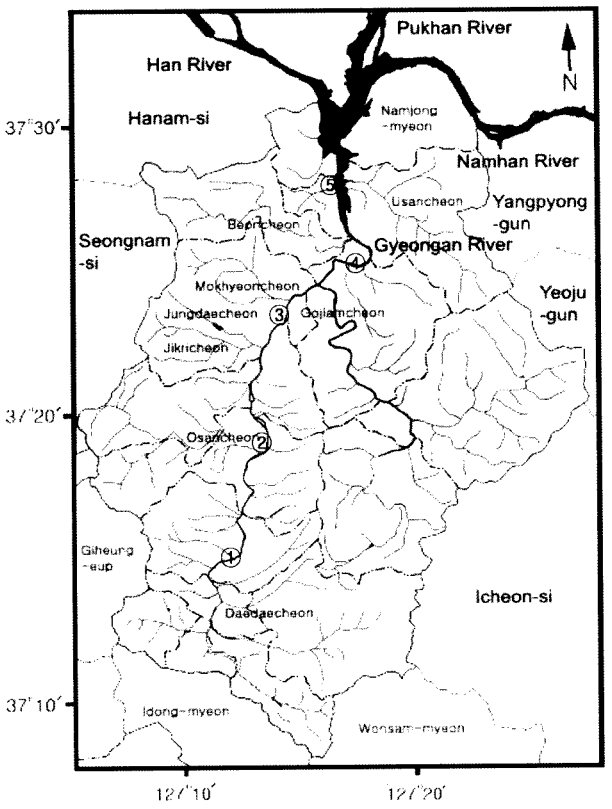


Fig. 1. Location of five sampling stations in Gyeongan River.

지점 1~4의 경우 1 m이하의 수심을 보이고 있었다. 상류에서 중류까지는 주변 농경지의 용수 공급을 위해 많은 수중보가 설치되어 물의 흐름이 단절되었고, 하류로 갈수록 하천이 곡선형태로 흐르고 하폭 또한 넓어져 자체 생성 유기물의 발생이 증가하기 좋은 특성을 가지고 있었다.

2.2. 추출방법

먼저 수층의 경우 64 μm의 체를 통과시킨 100 mL의 표층수에 10 mL의 n-hexane을 유리병에 넣은 후 수분간 흔들어 용매층이 완전히 분리될 때까지 정치시켜 추출액을 얻었다(Ahmed et al., 1998).

입자물질의 경우 표층수 10 L를 64 μm 체를 사용하여 걸러준 다음 10 μm의 plankton net를 이용하여 100 mL 이하로 농축하였다. 농축액은 GF/F 필터를 이용하여 여과한 뒤 필터를 50°C의 건조기에서 충분히 건조 시킨 다음 10 ml의 methylene chloride와 함께 유리병에 넣어 sonication 후 추출하였다(Bernard et al., 1995).

퇴적물의 경우 50°C의 건조기에서 충분히 건조 시킨 후 2 mm의 sieve로 걸러준 표층 퇴적물 10 g과 10 mL의 methylene chloride를 유리병에 넣어 준 다음 sonication 후 추출하였다(Cataldo et al., 2001).

세 가지 상태에서 분리한 각각의 추출액은 Na_2SO_4를 충진한 칼럼을 통과시켜 수분을 제거한 후, Kuderna-Danish 농축기로 1 mL로 농축하였다. 최종 농축액은 2 mL의 갈색 vial에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 3°C의 냉암소에서 보관하였다(Bernard et al., 1995).

2.3. 사슬형 탄화수소 화합물의 정량과 정성 분석 방법

수층, 입자물질, 퇴적물에서 얻은 최종 농축액은 각각 1 μL을 micro-syringe로 취하여 flame Ionization detector(FID)를 장착한 Hewlett Packard 5890 II의 gas chromatography를 이용하여 분석하였다. GC의 분석에서 칼럼은 PTE-5 (Supelco 30 m×0.32 m×1 μm) 캐필러리 칼럼을 사용하였으며, 유입 및 검출부 온도는 각각 250°C와 300°C이었다. 오븐 온도는 80°C(1분)에서 310°C(25분)까지 12.5°C/min으로 상승시켰다.

사슬형 탄화수소 화합물의 정량분석은 n-C_{10}에서 n-C_{33}까지의 사슬형 탄화수소와 지방산 화합물을 포함하는 표준물질(Supelco와 Chem Service Inc.)을 구입하여 각각 화합물들의 peak 면적으로부터 구한 검량선의 linearity에서 농도를 계산하는 external standard method를 사용하였다(Ahmed et al., 1998). 세 가지 상태에서 blank의 추출효율은 각각 평균적으로 90%이상을 보여 결과 값에서 회수율은 보정하지 않았다.

정성분석의 경우 GC FID의 분석 시 표준물질과 각 화합물의 체류시간으로 확인할 수 있었으며, 정확성(accurary)과 정밀성(precision)을 높이기 위해 GC/MS(Agilent 5793 mass spectrometer와 결합한 Agilent 6890 gas chromatography)를 병행하여 사용하였다.

3. 결 과

3.1. 사슬형 탄화수소 화합물의 종류와 농도분포

실험기간 중 경안천의 수층, 입자물질, 퇴적물에서 검출된 사슬형 탄화수소 화합물의 종류와 평균농도는 Fig. 2와 같았다. 수층에서는 n-C_{10}에서 n-C_{24}까지의 화합물이 검출되었으며, 가장 높은 종류는 n-C_{15}로 평균 농도는 12.7 μg/L이었다. 입자물질에서는 n-C_{14}에서 n-C_{18}까지의 지방산과 n-C_{17}의 사슬형 탄화수소 화합물이 검출되었으며, n-C_{16} 지방산의 평균농도가 가장 높은 14.5 μg/g이였다. 퇴적물의 경우 n-C_{10}에서 n-C_{17}까지의 사슬형 탄화수소 화합물이 검출되었으며, n-C_{10}의 평균농도가 5.6 μg/g으로 가장 높았다.

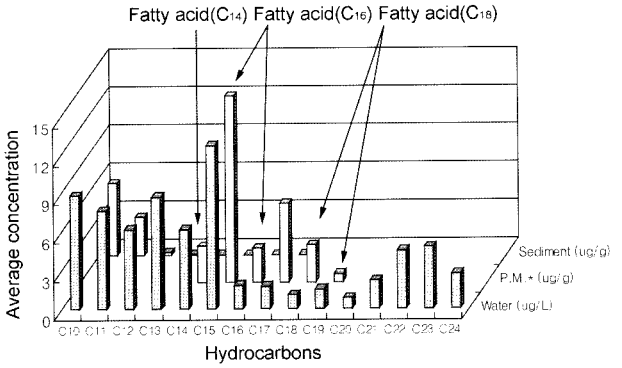


Fig. 2. Average concentrations of aliphatic hydrocarbons and fatty acids at water, *particulate matter and sediment in Gyeongan River.

3.2. 계절별 농도분포

(1) 수층

수층에서 주로 검출된 사슬형 탄화수소 화합물은 n-C_{10}에서 n-C_{15}까지였으며, 계절별 분포는 Fig. 3과 같았다. 이들 화합물은 춘계인 5월 말과 6월 초순경에 특히 높은 농도를 보였으며, 하계 강우가 집중되었던 7, 8월의 경우 검출되지 않았다.

(2) 입자물질

실험기간 중 입자물질에서는 n-C_{17}의 사슬형 탄화수소 화합물과 myristic acid(n-C_{14}), palmitic acid와 palmitoletic acid(n-C_{16}), oletic acid(n-C_{18})의 지방산류가 다량 검출되었다(Fig. 4). 이들 화합물의 경우 강우가 증가하는 7, 8월을 제외한 4, 5, 9월에 주로 검출되었으며, 특히 9월과 10월에 고농도를 보이고 있었다.

(3) 퇴적물

퇴적물에서 주로 검출된 종류는 n-C_{10}에서 n-C_{13}까지 낮은 탄소수를 갖는 사슬형 탄화수소 화합물이었다(Fig. 5). 계절별로는 고농도를 보인 n-C_{10}과 n-C_{11}의 경우 7월과 11월 이후를 제외한 대부분의 시기에 검출되었다.

3.3. 장소별 농도분포

장소별로 검출된 사슬형 탄화수소 화합물의 평균 농도의 경우 먼저 수층에서는 대부분의 화합물이 지점 1과 지점 3에서 다른 지점에 비해 상대적으로 다소 높은 농도를 보이고 있었다. 그러나 one-way ANOVA 분석을 실시한 결과

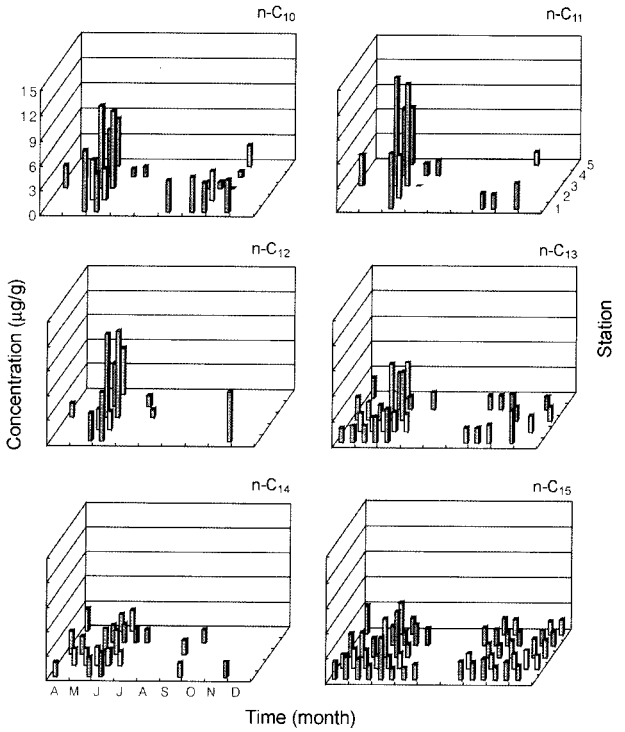


Fig. 3. Biweekly variations of aliphatic hydrocarbon concentrations in water phase of Gyeongan River.

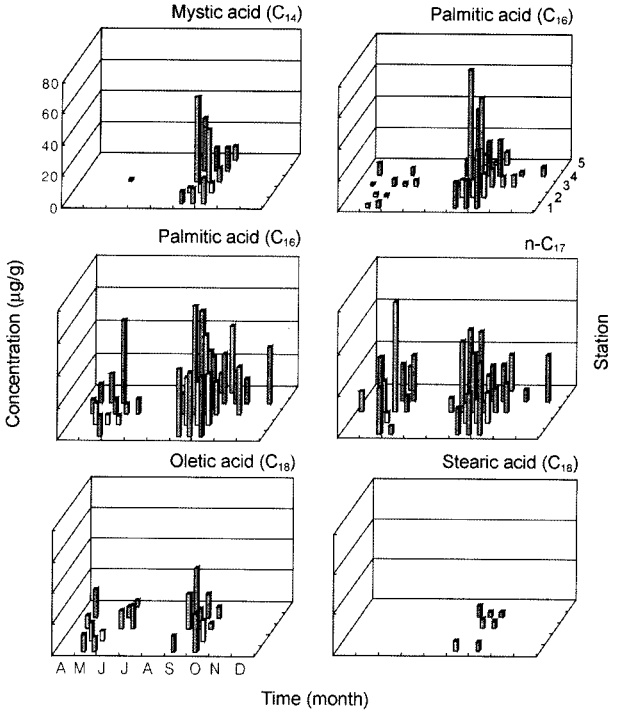


Fig. 4. Biweekly variations of aliphatic hydrocarbon and fatty acid concentrations in particulate matter phase of Gyeongan River.

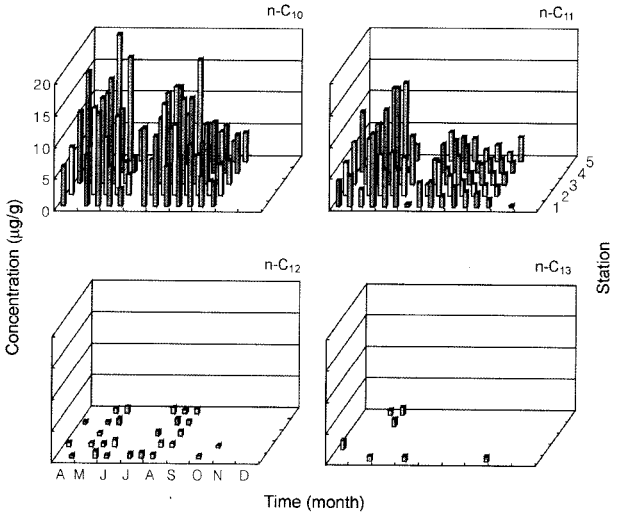


Fig. 5. Biweekly variations of aliphatic hydrocarbon concentrations in sediment phase of Gyeongan River.

장소별 차이는 없는 것으로 나타났다(Table 1). 입자물질의 경우 대부분의 종류에서 지점 3, 4의 평균농도가 가장 높았으나 ANOVA 분석에서 n-C_{17}의 탄화수소 화합물 이외에는 장소별로 뚜렷한 차이는 볼 수 없었다. 퇴적물의 경우 역시 지점 1, 5의 평균값들이 다소 높았으나 ANOVA 분석에서 장소별 차이는 없는 것으로 나타났다.

4. 고 찰

4.1. 수층에서 농도 분포

Table 1. One-way ANOVA analysis of the aliphatic hydrocarbons of three phases at five sampling stations in Gyeongan River ($F_{0.05\ [4,18]} = 2.48$)

Phase (unit)	Hydrocarbon	Mean concentrations					F_s
		Stn. 1	Stn. 2	Stn. 3	Stn. 4	Stn. 5	
Water (μg/L)	n-C_{10}	15.2	6.7	13.2	4.8	4.4	1.05
	n-C_{11}	7.6	3.0	16.5	6.4	4.8	0.86
	n-C_{12}	8.4	2.5	13.1	3.6	3.2	0.96
	n-C_{13}	12.4	6.9	12.5	8.2	3.7	1.30
	n-C_{14}	5.8	6.6	8.1	6.3	4.2	0.34
	n-C_{15}	16.9	10.9	15.8	10.9	8.9	1.42
	n-C_{16}	4.6	n.d.*	2.1	0.8	1.7	0.54
	n-C_{17}	3.7	0.8	2.7	0.9	0.8	0.46
Particulate matter (μg/g)	Mystric acid	1.9	0.9	5.4	3.5	0.5	1.17
	Palmitic acid	4.3	2.3	9.4	6.6	1.0	1.44
	Palmitoletic acid	7.3	6.4	11.8	14.9	4.4	1.38
	n-C_{17}	5.2	2.3	10.2	10.7	1.2	3.07
	Oletic acid	3.0	1.7	4.2	4.5	0.2	1.50
	Strearic acid	0.5	n.d.	0.5	0.6	n.d.	1.20
Sediment (μg/g)	n-C_{10}	5.3	5.7	5.0	6.2	5.7	0.13
	n-C_{11}	3.0	2.8	2.8	3.0	3.2	0.05
	n-C_{12}	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	0.53
	n-C_{13}	0.1	0.1	n.d.	0.1	0.1	0.60

* not detected.

수층의 경우 n-C_{10}에서 n-C_{24}까지의 탄소수가 작은 사슬형 탄화수소 화합물이 검출되었다. 경안천의 경우 수층이 심각한 부영양화 상태를 보이며, 식물플랑크톤 생체량의 농도 또한 높은 수계이다(이 등, 2004). 이처럼 작은 탄소수를 갖은 화합물은 수층에 대량 번성하여 n-C_{23} 이하의 n-알칸을 합성하는 식물플랑크톤이나 혹은 n-C_{23} 이상의 홀수 탄소수를 가진 육상기원 식물들이 생물학적으로 활발히 분해될 때 분포하는 것으로 알려졌다(Zanardi et al., 1999).

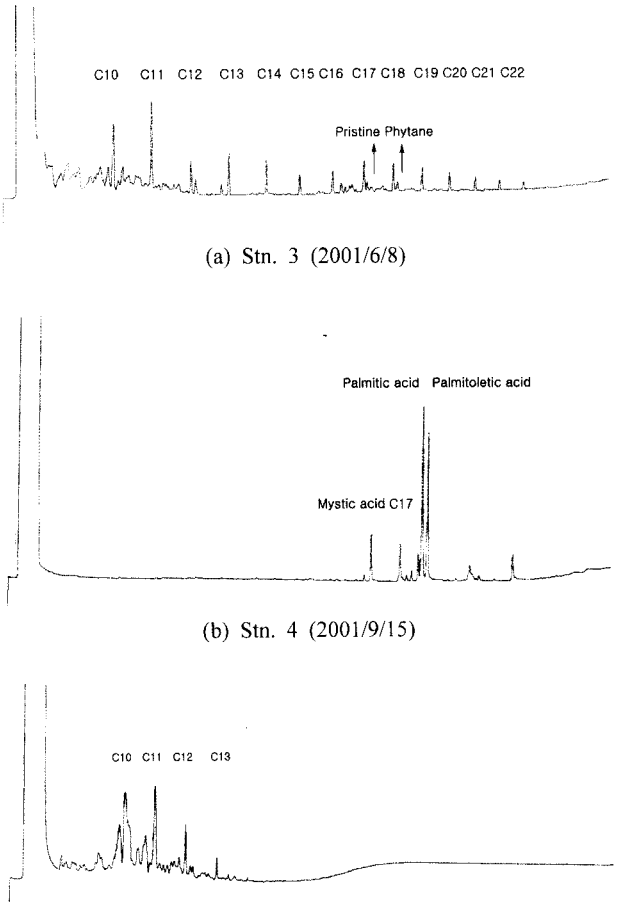
한편, 짧은 체인의 사슬형 탄화수소 화합물이 홀수와 짝수 사이에 차이가 없이 불규칙한 농도로 분포한다는 것은 인위적 오염원에서 발생한 유류에 의해 오염되었다는 좋은 지표가 된다(Pan et al., 2002; Beg et al., 2003). 더욱이, 인위적인 석유계 탄화수소 화합물에 의한 오염 시 유류의 일반적인 구성성분인 phytane(C_{18})이 검출되고 pristane(C_{17})과 비율이 1에 가깝다고 알려졌다(Venkatesan et al., 2003).

Fig. 6의 (a)와 같이 경안천 수층 시료의 분석 결과에서도 불규칙한 분포의 탄화수소 화합물과 phytane(C_{18})의 분포를 확인할 수 있었다. 따라서 수층에서 검출된 이들 화합물은 생물체의 분해에 의한 생물기원 탄화수소 화합물 혹은 인위적 오염원에서 발생하는 석유계 탄화수소 화합물의 유입에 의한 영향으로 생각된다.

4.2. 입자물질에서 농도 분포

입자물질에서는 n-C_{17}의 사슬형 탄화수소 화합물과 각각 $C_{13}H_{27}COOH$, $C_{15}H_{31}COOH$, $C_{16}H_{29}COOH$의 분자식을 가지고 있는 mystic acid, palmitic acid와 palmitoletic acid의 포화지방산 화합물이 주로 검출되었다[Fig. 6의 (b)].

n-C_{17}의 사슬형 탄화수소 화합물은 식물플랑크톤을 구성



(a) Stn. 3 (2001/6/8)

(b) Stn. 4 (2001/9/15)

(c) Stn. 2 (2001/4/13)

Fig. 6. Chromatograms of the aliphatic hydrocarbons and fatty acid in (a) water, (b) particulate matter and (c) sediment phase.

하는 주요 성분이며, 박테리아나 식물플랑크톤 생체 내의 지방산은 n-C_{16}에서 n-C_{22}까지 짝수의 탄소수를 갖는 것으로 알려졌다(Bouloubassi et al., 2001; Jaff et al., 2001). 경안천의 경우 가을철에 남조류가 번성하여 특히 높은 Chl. *a*의 농도를 보였으며(이 등, 2004), 입자물질에서 검출된 탄화수소 화합물의 계절적 분포에서 역시 이와 동일한 경향을 볼 수 있었다.

이들 결과를 종합해 보면, 입자물질에서 검출된 사슬형 탄화수소 화합물과 지방산들은 식물플랑크톤 등의 생물학적 유입원으로부터 기원된 물질로 판단된다.

4.3. 퇴적물에서 농도 분포

퇴적물에서는 n-C_{10}에서 n-C_{13}의 짧은 체인의 사슬형 탄화수소 화합물이 주로 검출되었다[Fig. 6의 (c)]. 퇴적물에서 검출된 이들 화합물의 경우 먼저 수층에서 상대적으로 고농도로 분포하고 있었던 작은 탄소수의 석유계 탄화수소 화합물들이 퇴적물 내 유기물에 흡착되어 검출되었다고 생각된다. 경안천에서는 실험기간 동안 전반적으로 1 m이하의 낮은 수심을 보이고 있었으며, Fig. 6의 수층(a)과 퇴적물(c)의 분석 결과에서 역시 작은 탄소수의 n-C_{11}과 n-C_{12}의 화합물의 농도가 특히 높은 분포를 볼 수 있었다.

한편, 수층과 입자물질에서 검출되고 있는 n-C_{17}과 지방산과 같은 생물기원 탄화수소 화합물은 박테리아에 의해 특히 분해가 잘 되는 물질로 알려져 있다(Wrona et al., 2000). 따라서 이들 물질이 생물학적으로 분해 된 후 퇴적물에 침전되어 작은 탄소수를 갖은 탄화수소 화합물로 검출되었을 가능성도 함께 고려해야 할 것으로 사료된다(Tenzer et al., 1999).

그러나 퇴적물의 경우 n-C_{10}에서 n-C_{13}까지 네 종류의 탄화수소 화합물만 주로 검출되어 유입원을 예측하는데 어려움이 따르며, 이에 대한 보다 종합적이며 장기적인 추가조사가 이루어져야 될 것으로 판단되었다.

4.4. 타 지역과 농도 비교

경안천의 수층, 입자물질, 퇴적물에서 검출된 사슬형 탄화수소 화합물의 농도를 국외에서 조사된 문헌과 비교하여 보았다(Table 2). 국내의 경우 이들 화합물의 검출 여부만을 보고하여 왔을 뿐 정량조사는 이루어지지 않아 비교할 수 없었다.

먼저 경안천 수층에서 검출된 사슬형 탄화수소 화합물의 장소별 농도의 총 합은 31.6~83.8 μg/L의 범위였으며, 미국의 Rio Grande River(Garcia et al., 2001)와 유사한 범위를 보였다. 한편, 상류에 위치한 섬유와 제혁 공장의 영향을 직접적으로 받는 스페인의 Sau Reservoir(Espadaler et al., 1997) 보다는 낮은 수치를 보였으나, 가정하수나 산업폐수의 영향을 받고 있는 프랑스의 Loire River(Tronczynski et al., 1986)나 아르헨티나의 Panana River(Cataldo et al., 2001) 보다는 높은 농도 분포를 보이고 있었다.

입자물질과 퇴적물의 경우 장소별 사슬형 탄화수소 화합물의 총 합은 각각 7~33 μg/g과 8~10 μg/g의 범위를 보이고 있었다. 경안천의 경우 두 가지 상태에서 모두 러시아의 Ob River(Fernandes et al., 2000)와 유사한 농도 범위를 보였으며, 유량이 풍부한 중국의 Chang Jiang River (Saliot et al., 1990, Bouloubassi et al., 2001) 보다 다소 높은 분포를 보이고 있었다. 그러나 프랑스의 Loire River (Tronczynski et al., 1986)나 중앙 유럽을 관통하는 Danube River(Equipe Cousteau, 1993) 보다는 낮은 농도 분포를 보였다.

5. 결 론

본 실험을 통해 경안천 수층의 경우 생물기원 물질과 함께 인위적 오염원에서 유입된 석유계 탄화수소 화합물, 입자물질에서 식물플랑크톤에 의한 생물 기원 물질, 퇴적물에서 작은 탄소수의 화합물과 같은 다양한 종류의 사슬형 탄

Table 2. Concentrations of total aliphatic hydrocarbons in water, particulate matter and sediment from different countries

Study area	Total aliphatic hydrocarbons	References
Water	Unit : (μg/L)	
Loire River(France)	0.4 ~ 16	Tronczynski et al. (1986)
Parana River(Argentina)	0.3 ~ 9	Cataldo et al. (2001)
Rio Grande River(USA)	15 ~ 86	Garcia et al. (2001)
Sau Reservoir(Spain)	2 ~ 800	Espadaler et al. (1997)
This study	32 ~ 84	
Particulate matter	Unit : (μg/g)	
Chang Jiang River(China)	3 ~ 19	Saliot et al. (1990)
Dystrophic Lake(Norway)	3 ~ 81	Tronczynski et al. (1986)
Loire River(France)	30 ~ 35	Berdie et al. (1995)
Ob River(Russia)	10 ~ 26	Fernandes et al. (2000)
This study	7 ~ 33	
Sediment	Unit : (μg/g)	
Chang Jiang River(China)	2 ~ 11	Bouloubassi et al. (2001)
Danube River(Central Europe)	1 ~ 40	Equipe Cousteau (1993)
Ob River(Russia)	2 ~ 22	Cataldo et al. (2001)
Parana River(Argentina)	4 ~ 16	Fernandes et al. (2000)
This study	8 ~ 10	

화수소 화합물과 분포를 파악할 수 있었다. 현재 검출되고 있는 이들 종류의 화합물은 주변의 다양한 환경에서 발생하여 유입되고 있으며, 이미 오염이 진행된 지역들과 유사한 농도분포를 보였다. 또한 흡착, 생물학적 분해 등의 여러 변화 과정을 거쳐 성분의 변화 또한 예상되므로 각 상태별로 이들의 동태를 정확히 파악하기 위한 지속적인 현장조사가 이루어져야할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2004년도 한국외국어대학교 교내학술 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

박훈수, 강준원, 상수원수중 오염 농약류 및 미량 유기물 분석, *한국물환경학회지*, **14**, pp. 355-366 (1998).

이동석, 박갑성, 경안천의 오염현황, *한국물환경학회지*, **20**, pp. 698-702 (2004).

정용, 신동천, 장재연, 이보영, 조성준, 음용수중 유독성 미량유기오염물질의 오염도와 그 위해성, *한국물환경학회지*, **5**, pp. 57-69 (1989).

Ahmed, T. M., Mostafa, G. A., Al Rasbi, A. S. and Askar, A. A., Capillary Gas Chromatography Determination of Aliphatic Hydrocarbons in Fish and Water from Oman, *Chemosphere*, **36**, pp. 1391-1403 (1998).

Beg, M. U., Saeed, T., Al-Muzaini, S., Beg, K. R. and Al-Bahloul, M., Distribution of Petroleum Hydrocarbon in Sediment from Coastal Area Receiving Industrial Effluents in Kuwait, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **54**, pp. 47-55 (2003).

Berdie, L., Grimalt, O. J. and Gjessing, T. E., Hydrocarbons, Alcohols and Sterols in the Dissolved + Colloidal and Particulate Phases of the Waters from a Dystrophic Lake, Skjervatjern Lake (Norway), *Wat. Res.*, **29**, pp. 2017-2030 (1995).

Bernard, D., Jeremie, J. J. and Pascaline, H., First Assessment of Hydrocarbon Pollution in a Mangrove Estuary, *Mar. Poll. Bull.*, **30**, pp. 146-150 (1995).

Bouloubassi, I., Fillaux, J. and Salit, A., Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea, *Mar. Poll. Bull.*, **42**, pp. 1335-1346 (2001).

Cataldo, D., Colombo, J. C., Boltovskoy, D., Bilos, C. and Landoni, P., Environmental Toxicity Assessment in the Paraná River Delta (Argentina): Simultaneous Evaluation of Selected Pollutants and Mortality Rates of Corbicula Fluminea (Bivalvia) Early Juveniles, *Environ. Pollut.*, **112**, pp. 379-389 (2001).

Commendatore, M. G., Esteves, J. L. and Colombo., J. C., Hydrocarbons in Coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and Probable Sources, *Mar. Pollut. Bull.*, **40**, pp. 989-998 (2000).

Equipe Cousteau, *Concentration of Chemical Pollutants in Sediments and Mussels along Danube In: The Danube... for whom and for what?* Equipe Cousteau's Final Report, Paris, pp. 104-126 (1993).

Fernandes, M. B. and Sicre, M. A., The Importance of Terrestrial Organic Carbon Inputs on Kara Sea Shelves as Revealed by *n*-alkanes, OC and δ^{13} C values, *Organic Geochem.*, **31**, pp. 363-374 (2000).

Garcia, S. S., Ake, C., Clement, B., Huebner, J. H., Donnelly, C. K. and Shalat, L. S., Initial Results of Environmental Monitoring in the Texas Rio Grande Valley, *Environ. Int.*, **26**, pp. 465-474 (2001).

Jaff, R., Gardinali, P. R., Cai, Y., Sudburry, A., Fernandez, A. and Hay, B. J., Organic Compounds and Trace Metals of Anthropogenic Origin in Sediments from Montego Bay, Jamaica: Assessment of Sources and Distribution Pathways, *Environ. Pollut.*, **123**, pp. 291-299 (2003).

Jaff, R., Mead, R., Hernandez, E. M., Peralba, C. M. and Diguida, A. O., Origin and Transport of Sedimentary Organic Matter in Two Subtropical Estuaries, *Organic Geochem.*, **32**, pp. 507-526 (2001).

Nishigima, N. F., Weber, R. R. and Bcego, M. C., Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Canania, SP, Brazil, *Mar. Pollut. Bull.*, **42**, pp. 1064-1072 (2001).

Pan, C., Geng, A., Liao, Z., Xiong, Y., Fu, J. and Sheng, G., Geochemical Characterization of Free Versus Asphaltene-sorbed Hydrocarbons in Crude Oils: Implications for Migration-related Compositional Fractionations, *Mar. Petroleum Geol.*, **19**, pp. 619-632 (2002).

Saliot, A., Bigot, M., Bouloubassi, I., Lipiatou, E., Qiu, Y. J. and Scribe, P., Transport and Fate of Hydrocarbons in rivers and Their Estuaries. Partitioning between Dissolved and Particulate Phases: Case Studies of the Rhone, France, and the Huanghe and the Changjian, China, *Sci. Total Envir.*, **97/98**, pp. 55-68 (1990).

Tenzer, E. G., Meyers, P. A., Robbins, J. A., Eadie, B. J., Morehead, N. R. and Lansing, M. B., Sedimentary Organic Matter Record of Recent Environmental Changes in the St. Marys River Ecosystem, Michigan Ontario border, *Organic Geochem.*, **30**, pp. 133-146 (1999).

Tronczynski, J., Marty, J. C., Scribe, P. and Saliot, A., Dissolved and Particulate Hydrocarbons in the Loire Estuary, from the Riverine Zone to the External Estuary: Budget at Different Seasons, *Int. J. Envir. Anal. Chem.*, **23**, pp. 277-295 (1986).

Venkatesan, M. I., Ruth, E., Rao, P. S., Nath, B. N. and Rao, B. R., Hydrothermal Petroleum in the Sediments of the Andaman Backarc Basin, Indian Ocean, *Appl. Geochem.*, **18**, pp. 845-861 (2003).

Wrona, J. F., Carey, J., Brownlee, B. and McCauley, E., Contaminant Sources, Distribution and Fate in the Athabasca, Peace and Slave River Basins, Canada, *J. Aquat. Ecosyst. Stress Recov.*, **8**, pp. 39-51 (2000).

Xie, S., Lai, X., Yi, Y., Gu, Y., Liu, Y., Wang, X., Liu, G. and Liang, B., Molecular Fossils in a Pleistocene River Terrace in Southern China Related to Paleoclimate Variation, *Organic Geochem.*, **34**, pp. 789-797 (2003).

Zanardi, E., Bicego, C. M., Miranda, B. D. L. and Weber, R. R., Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in Sao Sebastiao, SP, Brazil, *Mar. Pollut. Bull.*, **38**, pp. 261-267 (1999).