한국환경과학회지 제14권(제1호), 23~32, 2005
Journal of the Environmental Sciences

Fecal sterol을 이용한 울산만과 주변해역 퇴적물내 하수기인 유기물 평가

최 민 규 · 최 희 구 · 김 상 수 · 문 효 방
국립수산과학원 환경관리팀
(*2004*년 *9*월 *2*일 접수; *2004*년 *12*월 *20*일 채택)

Evaluation of sewage-derived organic matter using fecal sterols in the sediments from Ulsan Bay and adjacent areas

Minkyu Choi, Hee-Gu Choi, Sang-Soo Kim and Hyo-Bang Moon
Marine Environment Management Team, National Fisheries Research and Development Institute, Busan 619-902, Korea
(Manuscript received 2 September, 2004; accepted 20 December, 2004)

Surface sediments (0~4 cm) were sampled at 40 stations from Ulsan Bay and its adjacent areas of Korea, to evaluate the contamination by sewage-derived organic matters using fecal sterols. Some sterols were quantified by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). Total concentrations of eight sterols (coprostanol, cholesterol, cholestanol, epicholestanol, epicoprostanol, β-sitosterol, brassicasterol, and stigmasterol) in the sediments from Ulsan Bay and its vicinity varied from 929 to 23,444 ng/g dry weight. The most predominant sterols were cholesterol and coprostanol, accounting for 33~72% of total sterols. The concentration of coprostanol known as the indicator of human feces ranged from 141 to 8,257 ng/g dry weight. In particular, the coprostanol concentrations in the sediments from Jansaengpo Harbor and Taehwa River exceeded the value of 1,000 ng/g dry weight, suggesting that these areas could be considered as the hot-spot zones by municipal sewage contamination. Some molecular indices and multivariate data analysis were used to assess the origin of these sterols in the sediments. Results showed that the major routes of sewage contamination in Ulsan Bay and its vicinity were the input through Jansaengpo Harbor and Taehwa River.

Key Words : Surface sediment, Sewage, Fecal sterol, Coprostanol, Ulsan Bay

1. 서 론

한반도의 남동해안에 위치한 울산만은 서해안이나 남해안의 만과 달리 수심이 비교적 깊고 곧바로 외해와 연결되는 개방형 만이다. 이러한 지형조건으로 인해 울산만은 일찍이 대형선박이 쉽게 접근할 수 있어서 항구로 발전하였으며, 울산만 주변육지는 1960년대 초 특정공업지역으로 지정된 이래로 공업단지로 크게 발전해 왔다. 그러나 울산만의 해양환경은 해안의 공업단지 조성 및 산업시설의 확장에 의하여 나빠지기 시작하여 1970년대를 기점으로 해양오염이 심화되었다. 이에 따라 정부는 1982년에 울산만을 특별관리해역으로 지정하게 되었다. 현재, 울산만 주변에는 약 100만 이상의 인구가 거주하고 있으며, 울산시에서 발생되고 있는 생활오수는 308,148 m³/day 및 산업폐수 198,926 m³/day로 태화강과 외항강을 비롯한 강과 하천을 통해 울산만으로 유입되고 있다. 울산시의 하수도 보급률은 2001년말 기준 62% 수준으로 7대 광역시중 가장 낮으며, 전국평균 70.5%보다도 낮은 실정이다[1]. 울산만으로 도시하수의 직접 또는 다양한 유입의 가능성에도 불구하고, 이 지역에서 도시하수와 관련한 오염은 거의 보고되어 있지 않다.

도시하수에 의한 오염평가를 위해 과거에는 *Esch-*

Corresponding Author : Minkyu Choi, Marine Environment Management Team, National Fisheries Research and Development Institute, Busan 619-902, Korea
Phone: +82-51-720-2537
E-mail: mkchoi@momaf.go.kr

erichia coli 와 같은 대장균수가 많이 이용되어 왔다[2,3]. 그러나 이들이 갖는 방법상의 제약과 정보의 한계 때문에 최근에는 coprostanol같은 분자 지시자들(molecular markers)이 이용되고 있다[4]. Coprostanol(5β(H)-chlolestan-3β-ol)은 인간 및 가축과 같은 포유류의 장(intestine)에서 bacterial hydrogenation에 의해 cholesterol로부터 생성된 물질로 인간의 배설물뿐만 아니라 하수슬러지에서 특히 높은 농도로 존재하는 특성 때문에 도시하수의 분변계 오염 지시자(fecal indicator)로 알려져 있다. Coprostanol은 낮은 용해도 및 소수성(hydrophobic)을 갖고 있어 해양환경으로 유입시 해수에는 극미량으로 존재하나 입자상 유기물에는 쉽게 흡착하여 퇴적물에 침강된다[5~8]. 또한, 침강된 coprostanol은 혐기성 해양퇴적물하에서는 생물학적으로 분해되기 어려운 것으로 알려져 있다[9]. 이러한 특성 때문에 많은 국가에서 퇴적물내 coprostanol을 이용하여 하수오염 영향을 모니터링하고 있다[5,8,10~17]. 본 연구는 울산시의 도시하수 유입을 직접적으로 받고 있는 강, 하천, 울산만, 온산만을 대상으로 fecal sterol을 이용하여 퇴적환경에서의 도시하수 오염을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사지역

총 40정점의 표층퇴적물(0~4 cm)을 울산만(U1~U16), 태화강(T1~T7), 장생포항(J1~J5), 외항강(W1~W4) 및 온산만(O1~O8)으로부터 채취하였다(Fig. 1).

- 태화강 : 울산시를 관통하는 대표적인 강으로서 도시중심가를 가로질러 울산만으로 유입되고 있다.
- 장생포항 : 주변은 산업단지로 대규모 정유 · 비료 · 화학 · 석유화학 등의 공업이 집중해 있으며, 울산화학공단 배수로가 유입된다.
- 울산만 : 만 내부 깊숙이 울산항이 있으며, 염포 및 미포지구에는 기계 · 자동차 · 조선 등 중공업 및 관련 공장 등 500여 개의 기업체가 있다.
- 외항강 및 온산만 : 주변은 산업단지로 비철금속, 석유화학제품을 생산하는 공장을 비롯해 크고 작은 공장들이 있다.

2.2. 시료채취 및 분석

표층 퇴적물은 2003년 2월에 box core sampler를 이용하여 40개 조사정점에서 채집하였다. 채집된 퇴적물은 현장에서 냉동하여 실험실로 운반하여 동결건조하였으며, 동결건조된 퇴적물은 분쇄하여 2 mm 체로 걸러 분석전까지 냉동보관하였다. 분석을 위해 약 5 g 퇴적물을 50% methylene chloride-chloroform 20 mL로 60분간 진탕 추출한 후, 3000 rpm으로 15분간 원심분리하였으며, 이과정은 2회 반복하였다. 시료추출전에 surrogate standard인 1-nonadecanol을 주입하였으며, 추출액은 Turbo Vap LV를 이용하여 농축한 후, hexane으로 용매전환하였다. 농축된 추출액(약 1 mL)은 10 g florisil 컬럼을 이용하여 정제하였다. 이때 40% hexane-chloroform 60 mL로 비극성 지질을 제거한 후, 20% methanol-chloroform 40 mL를 통과시켜 sterols를 회수하였다. 용출액은 농축후, acetone으로 용매전환하고, internal standard인 5-α-cholestane 주입하였다. 또한 sterol의 유도체화를 위해 99:1 bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide(BSTFA)-trimethylchlorosilane(TMCS) (Aldrich) 100 μL를 주입하였다. 모든 용매는 Merck사의 잔류농약분석용을 사용하였다. Sterols은 gas chromatograph-mass selective detector(Agilent 6890/5973N)로 분석하였으며, 상세한 분석조건은 Table 1에 정리하였다. 각 화합물에 대한 선택된 이온들은 다음과 같다; coprostanol(5β-cholestan-3β-ol) *m/z* 355, 370, 257; epicholesterol *m/z* 460, 355, 370; epicoprostanol(5β-cholestan-3α-ol) *m/z* 455, 370, 355; chlolesterol(cholest-5-en-3β-ol) *m/z* 329, 368, 458; cholestanol(5α-cholestan-3β-ol) *m/z* 445, 460, 215; brassicasterol(24-methylcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol) *m/z* 255, 380, 341; stigmasterol(24-ethylcholesta-5,22-dien-3β-ol) *m/z* 255, 394, 484; β-sitosterol(24-Ethylcholesterol) *m/z* 357, 396, 486; 1-nonadecanol *m/z* 341, 342, 343; 5-α-cholestane *m/z*

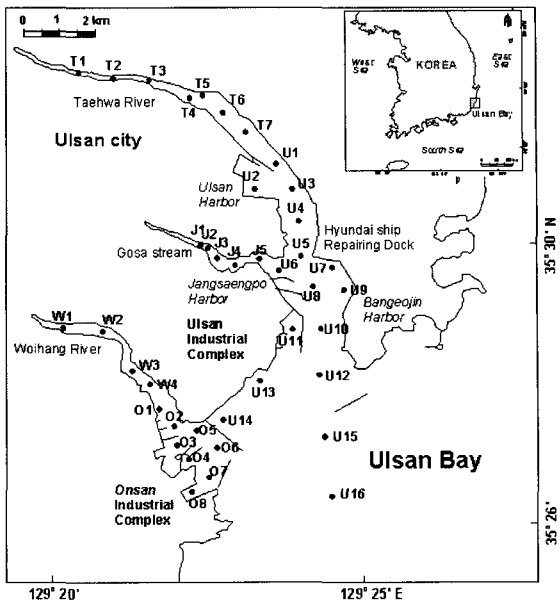

Fig. 1. Map showing the sampling stations of surface sediments from Ulsan Bay and its adjacent areas.

Table 1. The analytical conditions of GC/MSD

GC/MSD	HP6980-MSD5973N
Column	HP-5MS capillary column 5% diphenyl & 95% dimethypolysiloxane 30 m×0.25 ㎜×0.25 ㎛
Injection volume	1 μL
Carrier gas	Helium 1.2 mL/min
Aux temp.	280℃
Injector temp.	280℃
Temp. program	85℃ for 3 min, 10℃/min to 130℃, 3℃/min to 310 ℃ for 7 min
Ion Source temp./ Quadrupole temp.	230℃/150℃
Detection	Selective ion monitoring

217, 218, 372. 피크 확인은 이온들의 비와 retention time으로 확인하였다. 각 sterol의 검출한계(limit of detection)는 4 ng/g dry weight(cholesterol)~14 ng/g dry weight(epicholestanol) 범위였다. Blank는 세정한 seasand(Fisheries Scientific)를 이용하여 시료와 동일하게 분석하였으며, 8종의 sterol농도는 모두 검출한계 이하로 분석과정중 sterol의 오염이 없음을 확인할 수 있었다. 회수율은 세정한 seasand 5 g에 각각 농도가 다른 3단계의 standard를 spiking하여 시료와 동일한 전처리과정을 거친 후 계산하였다. 각 sterol 별 회수율은 다음과 같다(n=12); coprostanol 77±4%, cholesterol 81±12%, cholestanol 78±8 %, epicholestanol 75±9%, epicoprostanol 80±5%, brassicasterol 81±4%, stigmasterol 85±6%, β-sitosterol 87±9%. 모든 실제시료에서 surrogate standard인 1-nonadecanol의 회수율은 99±15%로 양호한 수준이었다. 유기탄소(organic carbon, OC)는 CHN analyzer(Thermo Finnigan EA 1112)로 분석하였으며, 입도는 particle size analyzer (Sympatec Windox4)로 분석하였다. 다변량분석은 Multivariate Statistic Package 3.0(Kovach Computing Services)을 이용하여 수행되었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 퇴적물내 sterol의 공간적 분포

울산만과 그 유입강계에서의 sterol, OC 및 입도 농도 분포를 Table 2에 나타내었다. 울산만과 유입강계의 OC 농도는 0.59(T1)~5.12%(J2)의 범위로 평균은 1.65%였다. OC농도가 높은 지역은 장생포항과 온산만으로 평균 2%이상이었던 반면, 태화강, 울산만, 외항강은 평균 1%전후로 낮은 값을 나타내었다. 퇴적물 입도조성은 실트와 니질(<63μm)함량이 6~100%범위로 평균은 79%였다. 태화강을 제외한 3개 지역의 실트와 니질함량은 평균 80%이상이었으나 태화강은 사질함량이 높았으며 특히 조사점 T1~T4지역은 사질함량이 50%이상이었다. 총 sterol 농도는 929~23,444 ng/g 범위로, 5개지역간의 농도 분포는 장생포항 > 태화강 > 온산만 > 울산만 > 외항강 순으로 높게 나타났다. 가장 높은 농도는 가장 높은 OC농도를 보인 장생포항 조사점 J2였다. 그러나 총 sterol과 OC의 상관관계는 통계학적으로 유의한 관계를 보이지 않았으며(r=0.08, p>0.05), 각 sterol들과도 역시 유의한 상관관계를 보이지 않았다(p > 0.05). OC와 sterol의 낮은 상관성은 진해만[17], Ria Formos Lagoon, Portugal[18] 및 Macao Estuary, Southern China[8]에서도 보고되었다. 또한 Khim et

Table 2. Results on sterols (ng/g dry weight),organic carbon (OC, %) and particle size (<63 ㎛, %) in sediments from Ulsan Bay and adjacent areas

	Taehwa River (n=7)		Jangsaengpo Harbor (n=5)		Ulsan Bay (n=16)		Woihang River (n=4)		Onsan Bay (n=8)	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
Cholesterol	1108	320-2,002	1111	560-3,037	441	233-875	355	258-501	1759	291-4,002
Cholestanol	476	86-1,016	1432	239-4,985	178	74-441	237	138-368	261	80-455
Coprostanol	908	173-2,479	2237	425-8,257	278	141-561	194	156-248	246	144-368
Epicholestanol	139	35-497	436	45-1,708	46	36-76	47	39-56	56	37-88
Epicoprostanol	140	34-320	287	62-922	60	35-125	45	35-61	64	40-88
brassicasterol	199	69-279	279	116-777	119	74-167	135	94-215	254	81-502
Stigmasterol	308	85-488	457	144-1,475	178	116-389	175	106-290	172	111-251
β-sitosterol	613	192-488	695	187-2,283	301	154-915	322	183-597	255	130-390
Total sterols	3890	993-7,878	6934	1818-23,444	1600	929-2,814	1510	1,088-2,272	3068	947-6,100
OC (%)	1.10	0.59-1.57	2.51	1.57-5.12	1.33	1.01-1.59	1.30	0.93-1.52	2.00	1.42-2.54
< 63 ㎛ (%)	47	6-85	83	29-100	93	84-99	92	84-98	81	17-99

al.[19]은 울산만에서 퇴적물중 친지질성 오염물질(lipophilic pollutants)인 PCBs, organochlorine pesticides 및 PAHs의 국부적인 오염원으로 인한 OC의 낮은 상관성을 보고하였다. 따라서 본 연구에서 sterol과 OC의 낮은 상관성은 총 OC중 steol의 매우 낮은 기여도(0.004~0.101%)와 sterol들의 국부적인 오염 때문으로 사료된다.

Cholesterol 농도는 233~4,002 ng/g범위로 총 sterol에 대한 기여율은 13~66%범위였다. Cholesterol의 기여율은 장생포항을 제외한 3개 지역에서 8개 sterols중 가장 높았다. 일반적으로 퇴적물중에 존재하는 sterol은 해양, 육상 및 인위적인 배출원들로부터 기원한다. 특히, cholesterol은 다양한 해양생물(동식물 플랑크톤~바다표범) 뿐만 아니라 하수슬러지와 같이 다양한 배출원들을 갖기 때문에 해양과 하천하구에서 높게 보고되고 있다[8,11,15,17,20,21]. 가장 높은 cholesterol농도는 온산만 조사점 O3(4,002 ng/g)에서 검출되었으며, O5(3,753 ng/g)와 O4(2,729 ng/g)에서도 높은 농도가 조사되었다. 이 조사점들은 방파제가 건설된 후, 온산항내의 미흡한 해수순환으로 세립질 퇴적물이 퇴적되어 유기물이 축적되기 쉬운 지역들이다. 또한 저서생물의 서식종수와 밀도가 매우 높고, 유기물오염 지시종 *Lumbrineris longifolia* 및 *Euchone* sp.가 우점하고 있는 지역으로 보고되고 있다[22]. 본 연구에서 이 조사점들의 평균 OC농도도 2.04%로 다른 지역에 비해 높은 유기물 함량을 보였다. 그리고 저서생물 존재의 지시자로 이용할 수 있는 cholesterol/β-sitosterol비 역시 이 조사점에서 6.6~11.5로 매우 높은 값을 보여 상당량의 저서생물 존재를 추측할 수 있었다. 또한 식물플랑크톤중 규조류와 관련있는 sterol인 brassicasterol도 이 지역에서 340~502 ng/g(평균 384 ng/g)으로 매우 높은 농도를 보였다. 따라서 온산항은 유기물축적에 따라 많은 해양생물이 서식하는 지역으로 추정된다.

Coprostanol 농도는 141~8,257 ng/g 범위로 총 sterol에 대한 기여율은 5~35%로 cholesterol 다음으로 기여도가 높은 sterol이었다. 5개지역중 coprostanol의 평균농도는 장생포항 > 태화강 > 울산만 > 온산만 > 외항강 순으로 높았다. 비오염지역에서 coprostanol은 이론적으로 zero농도를 보이지만[23], 실제로는 분석방법에 따라 검출한계이하의 농도를 보인다[24]. Hatcher and McGillivary에 따르면 해양퇴적물내 coporstanol농도가 10 ng/g이하이면 하수오염영향이 없는 지역이다[23]. 본 연구에서는 모든 지역에서 141 ng/g이상의 coprostanol이 검출되어 유입강계/하천 및 울산만 전역이 도시하수로 오염되어 있음을 보여주었다. 특히 태화강 조사점 T1~T5, 장생포항 조사점 J1~J2, 울산만 조사점 U1, U5는 Nichols 등[25]이 제시한 도시오염 심화기준인 500 ng/g을 초과하였다. 특히 장생포항 조사점 J2는 coprostanol 농도 8,257 ng/g로 가장 높은 농도를 나타냈다. 이 결과는 울산만의 유입 강계/하천이 처리되지 않은 도시하수의 영향을 직접적으로 받고 있는 도시하수 오염에 대한 hot-spot지역임을 시사하고 있다. 장생포항으로 유입되는 하천의 수질은 2003년 연평균 대장균수 4.5×10^4(number/100 mL), T-N 17 mg/L, T-P 0.4 mg/L, COD 26 mg/L 및 BOD 11 mg/L으로 매우 오염되어 있으며[26], 도시하수 및 산업폐수와 관련된 성분인 alkylphenols(nonylphenol, octylphenol 및 bisphenol A) 역시 높은 농도로 보고되어 있다[19]. 한편 장생포항 다음으로 도시하수로 오염된 태화강의 수질상태는 상류는 Ⅱ급수, 하류는 Ⅲ급수 지역으로 하류의 수질농도는 2003년 연평균 대장균수 4.7×10^2(number/100 mL), T-N 3.4 mg/L, T-P 0.2 mg/L, COD 5 mg/L 및 BOD 3 mg/L을 유지하고 있어 다양한 오염원으로 오염되어 있음을 보여주고 있다[26]. 이들 결과로부터 울산만의 도시하수는 주로 장생포항과 태화강으로 유입된다고 볼 수 있다. 특히, 태화강은 태화강의 하천유량(약 1~1046 m^3/sec)을 고려한다면 장생포항보다는 태화강이 울산만의 도시하수오염에 더 큰 기여를 하고 있는 것으로 보여진다. 국내 퇴적물에 대한 coprostanol조사는 진해만[17]과 한강 하구[21]에 대해 보고되고 있다(Table 3). 이 조사에 따르면, 진해만 퇴적물내 coprostanol농도는 30~3,860 ng/g(n=27) 범위로 전 조사점에서 검출되었으며, 한강하구 영종도 근처의 2개 퇴적물 core에서 240~3,100 ng/g가 검출되었다. 본 연구에서 수행된 울산만과 인근지역의 coprostanol농도는 이들보다 다소 높기는 하였으나, 통계학적으로는 유의한 차이를 보이지 않았다(ANOVA, $p > 0.05$). 외국자료와 비교해 보면(Table 3), 울산만에서의 농도는 Upper Mississippi River, U.S.(100~7,530 ng/g)[28], Venice lagoon, Italy(40~4,406 ng/g)[11], San Vicente Bay, Chile(ND~7,300 ng/g)[15], 및 Southeastern water of Hong Kong(380~4,800 ng/g)[13]과 유사한 수준이었다. 그리고 폐수처리장으로부터 배출수의 영향을 받는 Bilbao Estuary, Spain(2,200~293,000 ng/g)[20], 축산폐수가 유입하는 Kaoping River로부터 영향을 받는 Southwestern Taiwan(ND~35,300 ng/g)[29] 그리고 하수유출(sewage spillage)의 직접적인 영향을 받는 Ria Formosa, Portugal(100~41,800 ng/g)[30] 보다 낮았다. 결론적으로 울산만과 인근지역의 도시하수오염 지시자인 coprostanol농도는 대부분의 국내외 연구지역과 유사한 수준이나, 특정 배출원(폐수처리장,

Table 3. Comparison of coprostanol concentration (ng/g dry weight) in sediments from Ulsan Bay and adjacent areas with the other countries

Location	n[a]	Concentration range
Ulsan Bay, Korea	40	141-8,257
Jinhae Bay, Korea[17]	27	30-3,860
Han River Estuary, Korea[21]	16	240-3,100
Tokyo Bay, Japan[27]	12	48-243
Upper Mississippi River, U.S.[28]	26	100-7,530
Southwestern Taiwan[29]	29	ND[b]-35,300
Venice lagoon, Italy[11]	6	40-4,406
Ria Formosa, Portugal[30]	15	100-41,800
Bilbao Estuary, Spain[20]	20	2,200-293,000
Southeastern water of Hong Kong[13]	12	390-4,800
San Vicente Bay, Chile[15]	16	ND[b]-7,300
Macao Estuary, China[8]	46	ND[b]-919

n[a]: sample numbers; ND[b]: not detected.

축산폐수 유입 및 하수 유출)의 직접적인 영향을 받는 지역보다는 낮은 수준이라 할 수 있다.

Fig. 2는 유입강계/하천 및 만에 대한 안쪽조사점으로부터 바깥조사점까지의 거리별 총 sterols와 coprostanol의 농도변화를 나타낸 것이다. Coprostanol는 강계/하천 상류로부터 하류로 갈수록 농도 감소가 뚜렷하였으나 최고농도의 경우는 오염원 존재여부에 따라 중류지점에서 검출되었다. 울산만에서는 조사점 U6을 기점으로 농도가 급격히 감소한 후 일정한 농도를 유지하는 경향을 나타냈다. 이는 입자물질에 흡착한 coprostanol이 수계로 배출시 오염원 근처의 미세퇴적물에 빠르게 침적하는 특성에 따른 것으로 보고되고 있다[23,30,31]. 이러한 경향은 전에 조사된 마산만내 퇴적물 조사에서도 보고하고 있으며[17], 많은 연구자 역시 오염원으로 멀어질수록 급격한 농도감소를 보고하고 있다[13,15,32].

주로 육상식물들(terrestrial vascular plants)에서 검출되어 이들에 대한 기여도를 평가하는데 이용되는 β-sitosterol와 stigmasterol는 총 sterol에 대해 9~46%범위의 기여율을 나타냈으며, 외항강과 울산

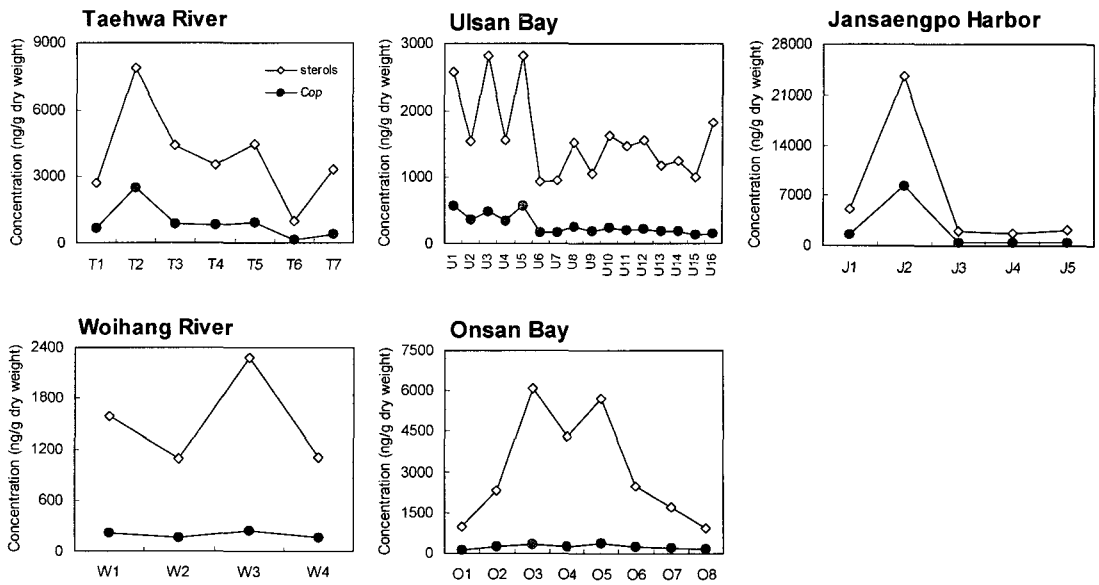

Fig. 2. Horizontal distribution of coprostanol (black circles) and total sterols (white circles) in the sediments from Ulsan Bay and adjacent areas according to the distances from terrestrial sources.

만이 약 20%전후로 높은 기여율을 보였다[11,18,21]. 한편 일부 규조류와 편모조류의 주 sterol인 brassicasterol은 총 sterols에 대해 10% 미만의 기여율을 나타내었다.

3.2. Sterol 비에 의한 하수오염도 평가

도시하수 유입에 대한 오염도 평가시, sterols 농도 비교는 퇴적물의 OC, 입도 등과 같은 물리화학적 인자들에 의해 쉽게 방해받을 수 있다. 따라서 보다 객관적인 오염도 비교 및 오염기원 평가를 위해 sterol간의 농도비가 보다 유용한 것으로 알려져 있다[12,13,23,28,31]. Table 4는 본 연구에서 사용된 각 sterol의 비에 대한 결과를 나타내고 있다.

3.2.1. Coprostanol/total sterols

Coprostanol/total sterols 농도비는 0.05~0.35범위로, 장생포항과 태화강이 평균 0.2 이상으로 매우 높았다. Hatcher and McGillivary[23]는 0.33이면 하수슬러지 오염지역으로 분류하고 있는데 장생포항 조사점 J2는 0.33이상을 나타냈다. 또한 태화강 조사점 T2 및 장생포항 조사점 J1은 0.3이상의 높은 비값을 나타냈다. 한편, 다른 조사결과를 보면 심하게 오염된 지역인 New York Bight[23]는 0.10~0.15, Venice[11]는 0.3의 비값을 보고하고 있다. Quemeneur와 Marty는 하수 배출수(raw sewage effluent)에서 0.37~0.38을 보고하였다[10]. 따라서 이 비 역시 장생포항과 태화강의 일부조사점에서의 국부적인 오염심화현상를 보여주고 있다.

5β/(5β+5α) 및 5β/(5α+cholesterol)

5β/(5β+5α)농도비는 0.37~0.73 범위로, 태화강, 장생포항 및 울산만은 평균 0.6 전후, 온산만과 외항강은 0.5전후로 약 0.1정도 낮은 농도비를 나타냈다. 많은 연구자들은 5β/(5β+5α)비가 0.7이상이면 도시하수 오염지역으로, 0.4~0.6 이면 준오염지역으로, 0.3이하이면 비오염지역으로 분류하고 있다[5,11,12,16]. 이 비에 의하면 태화강 조사점 T1과 T2가 농도비 0.7이상으로 도시하수 오염지역으로 분류되며 기타 지역은 준오염지역으로 분류되었다. 그러나 높은 coprostanol농도를 보인 장생포항은 의외로 낮은 농도비를 나타냈다. 한편, 5β/(5α+cholesterol) 농도비는 0.07~1.03 범위로 장생포항이 높고 온산만이 낮았다. 가장 높은 농도비는 장생포항 조사점 J1(1.03)이었으며 그다음은 태화강 조사점 T1(0.82)였다. Writer 등은 5β/(5α+cholesterol) 비가 0.06보다 높으며 그 지역은 하수처리장 및 목장과 가축사육장에서 유출된 하수에 의해 영향을 받음을 보고하였다[28]. 본 연구에서는 모든 조사점에서 0.06이상의 농도비를 보임으로써 이들 오염원에 의해 오염되어 있음을 알 수 있었다. 한편, Choi et al.이 보고한 진해만 퇴적물중 5β/(5β+5α) 및 5β/(5α+cholesterol) 비는 각각 0.11~0.63 및 0.02~0.41로서 본 조사해역보다 다소 낮은 농도비를 나타내었다[17].

3.2.2. Coprostanol/epicoprostanol

Coprostanol/epicoprostanol 농도비는 3.57~8.95 범위로, 장생포항과 태화강은 평균 6이상, 울산만과 외항강은 4이상, 온산만은 4이하를 나타냈다. Epicoprostanol은 인간의 배설물 중에는 아주 미량으로 존재하지만, 주로 하수처리과정에서 생성되어 하수슬러지중 많은 양이 존재하는 것으로 알려져 있다[27,33]. 따라서 coprostanol/epicoprostanol 농도비는 하수의 처리정도를 평가할 수 있다. 본 연구에서 조사된 농도비는 Santa Monica Basin[6]의 1.5~2.8 및 Taiwan의 Koashiung Harbour[12] 1.6~6.0보다 다소 높았다. 따라서 울산만과 인근지역에는 현재 상당량의 처리되지 않은 하수가 유입되고 있는 것으로 추정할 수

Table 4. Sterol ratios in sediments from Ulsan Bay and its adjacent areas

	Taehwa River (n=7)		Jangsaengpo Harbor (n=5)		Ulsan Bay (n=16)		Woihang River (n=4)		Onsan Bay (n=8)	
	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range
$\frac{coprostanol}{total sterols}$	0.21	0.12-0.31	0.26	0.19-0.35	0.17	0.09-0.23	0.13	0.11-0.15	0.10	0.05-0.16
$\frac{5\beta}{(5\beta+5\alpha)}$	0.65	0.55-0.73	0.60	0.55-0.64	0.61	0.48-0.68	0.47	0.37-0.54	0.52	0.42-0.64
$\frac{5\beta}{(5\alpha+chst)}$	0.54	0.35-0.82	0.62	0.43-1.03	0.45	0.30-0.66	0.46	0.31-0.80	0.22	0.07-0.47
$\frac{coprostanol}{epicoprostanol}$	6.17	5.13-7.76	6.47	5.28-8.95	4.50	3.62-6.00	4.32	4.09-4.41	3.81	3.57-4.18
$\frac{coprostanol}{chst}$	0.75	0.45-1.24	1.44	0.62-2.72	0.67	0.18-1.12	0.56	0.48-0.64	0.25	0.08-0.53

5α: cholestanol, 5β: coprostanol, chst: cholesterol.

있다.

3.2.3. Coprostanol/cholesterol

Cholesterol은 coprostanol과 함께 하수에 존재하는 주요 sterol이지만, 해양생물에 의해서도 생성되므로 하수중 독특한 sterol은 아니다. 따라서 coprostanol/cholesterol 비는 다른 생물기원의 배출원의 기여정도를 평가하는 것에 사용 될 수 있다[8,11,16]. Coprostanol/cholesterol 농도비는 0.08~2.72 범위로 장생포항 > 태화강 > 울산만 > 외항강 > 온산만 순으로 높았다. Toulon, Morlaix 및 Brest 하수처리장으로부터 배출된 하수(raw sewage)의 입자 중 coprostanol/cholesterol 농도비는 1 이상이었으며[10], New York City의 슬러지[7]에서는 4±0.2, Spain의 Galindo 하수처리장의 슬러지에서는 1.5이었다[20]. 본 연구에서는 장생포항 조사점 J1과 J2가 2이상의 농도비를 보였으며, 그 다음으로 태화강 조사점 T2과 울산만 조사점 U2~U5가 1이상의 농도비를 나타냈다. 반면 0.3이하 농도비가 울산만 외해 조사점 U16과 온산만 조사점 O3~O7에서 나타났다.

3.3. 다변량 분석(multivariate statistics)

다변량 분석은 조사된 많은 인자들로부터 최대의 정보를 도출하는데 매우 유용한 통계기법으로 sterols 화합물을 이용한 오염기원 파악 및 조사점들의 오염도 평가에 이용되어 왔다[4,17,18,30,33]. 화합물의 농도분석이나 농도비 평가는 여러 인자들을 사용하여 평가하여야 하나 통계분석은 단한번의 분석으로 도시하수의 기원, 오염도, 조사점간의 유기물질의 분배 등 여러 가지 정보를 동시에 얻을 수 있다. 본 연구에서는 Multivariate Statistic Package 3.0(Kovach Computing Services)을 이용하여 자료들을 변환 후 대응분석(correspondence analysis)을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 대응분석결과 울산만 퇴적물내 8개 sterol들은 다음과 같이 3개의 그룹으로 분류되었다; i) coprostanol, epicoprostanol, cholestanol 및 epicholestanol(도시하수기원), ii) β-sitosterol 및 stimasterol(육상기원), iii) cholesterol 및 brassicasterol(해양생물기원). 이러한 결과는 Hudson 등[34]이 여러 매체에서 분석한 sterol을 이용해 평가한 기원(해양, 육상 및 하수)분류 및 Mudge 등[18]이 주성분분석으로 분류한 기원(하수, 육상 및 식물플랑크톤)평가와 잘 일치하였다. 조사점들은 각 기원들의 축에 근접할수록 그 기원의 영향을 상대적으로 많이 받음을 의미한다. 장생포항과 태화강은 주로 도시하수, 온산만은 해양생물 그리고 외항강은 육상기원과 관련 있는 것으로 조사되었다. 그러나 울산만은 조사점에 따라 도시하수, 해양생물 및 육상기원이 복합적으로 관련이 있는 것으로 나타났다. 한편, 조사점들 가운데 장생포항 조사점 J1과 J2 및 태화강 조사점 T2는 가장 도시하수의 영향을 크게 받는 것으로 분류되었다.

Coprostanol은 그자체로는 주목받는 오염물질이

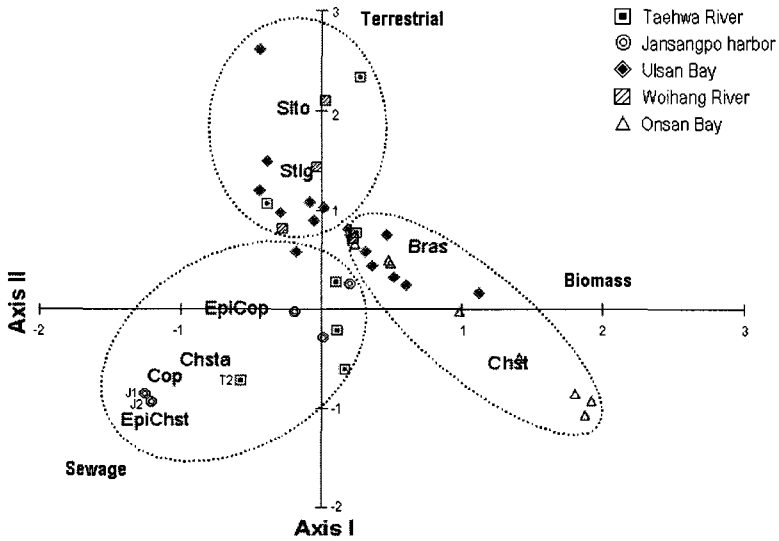

Fig. 3. Loading plot by correspondence analysis of the sterol compositions in the sediments from Ulsan Bay and its vicinity, Korea. Circles in the plot were grouped by three sterol origins such as terrestrial, biomass and sewage. Cop: coprostanol, Chsta: cholestanol, Epicop: epicoprostanol, Epichst: epicholestanol, Brass: brassicasterol, Chst: cholesterol, Sito: β-sitosterol, Stig: stigmasterol.

아니다. 그렇지만, coprostanol은 입자에 대한 흡착성이 커서 입자에 흡착한 후 배출원부근의 퇴적층으로 빠르게 침강하여 퇴적됨으로써 퇴적물내 도시하수유입과 같은 배출원을 추적하는데 매우 유용하다. 또한 coprostanol과 다른 오염물질들의 상관성을 조사하면, 다양한 배출원들(산업, 농업, 도시)로부터 배출되는 다른 유해화학물질(PCBs, Hydrocarbons 등)의 해양내로의 유입에 대한 도시하수의 기여도를 추정하는데도 도움을 줄 수 있을 것이다[35,36]. 그러므로 이러한 연구들을 통해 얻은 결과들은 향후 이 해역의 육상유입 유기물 오염의 효율적인 관리를 위해 보다 나은 정보를 제공할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 퇴적물중 fecal sterol을 이용하여 울산만 및 인근지역의 도시하수유입에 대한 영향을 조사하였다. 울산만 및 인근지역 퇴적물중 coprostanol 농도는 141~8,257 ng/g범위로 전 지역에서 검출되어 만 전역에 대한 도시하수로 인한 오염의 만연함을 시사하였다. 5개 지역간의 농도분포는 장생포항 > 태화강 > 울산만 > 온산만 > 외항강의 순으로 나타났으며, 강계에서 해양으로의 거리별 농도분포는 강계와 내륙에서 멀어질수록 농도는 낮아지는 농도구배를 보여 오염원 근처에서의 높은 오염 집적현상을 나타내었다. 또한 다양한 분자지시자 및 대응분석의 결과 역시 장생포항과 태화강이 도시하수의 주 유입원인 것으로 나타났다. 그러므로 울산만에서 도시하수오염을 줄이기 위해서는 장생포항 일원과 태화강을 통해 유입되는 수질의 개선이 고려되어야 할 것으로 조사되었다.

참 고 문 헌

1) 울산광역시, 2003, 울산시환경백서, 306pp.
2) Dufour, A. P., 1976, *Escherichia Coli*: The fecal coliform. In bacterial indicators/health hazards associated with water, edited by A. W. Hoadley and B. J. Dutka, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 48-58pp.
3) Copper, R. C. and R. E. Danielson, 1997, Detection of bacterial pathogens in wastewater and sludge. In Manual of environmental microbiology, edited by C. J. Hurst, G. R. Knudsen, M. J. McInerney, L. D. Stetzenbach and M. V. Walter, ASM Press, Washington D.C., 222-230pp.
4) Leeming, R., A. Ball, N. Ashbolt and P. Nichols, 1996, Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters, Water Research, 30, 2893-2900.
5) Grimalt, J. O., P. Ferandez, J. M. Bayona and J. Albalges, 1990, Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters, Environmental Science and Technology, 24, 357-363.
6) Venkatesan, M. I. and I. R. Kaplan, 1990, Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, Southern California, Environmental Science and Technology, 24, 208-214.
7) Takada, H., J. M. Farrington, M. H. Bthner, C. G. Johnson and B. W. Tripp, 1994, Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at deep water dump site 106, Environmental Science and Technology, 28, 1062-1072.
8) Peng, X., G. Zhang, B. Mai, Y. Min and Z. Wang, 2002, Spatial and temporal trend of sewage pollution indicated by coprostanol in Macao Estuary, southern China, Marine Pollution Bulletin, 45, 295-299.
9) Nishimura, M. and T. Koyama, 1977, The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, 379-385pp.
10) Quemeneur, M. and Y. Marty, 1994, Fatty alcohol and sterols in domestic wastewater, Water Resources, 28, 1217-1226.
11) Fattore, E., E. Benfenati, R. Marelli, E. Cools and R. Fanelli, 1996, Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy, Chemosphere, 33, 2383-2393.
12) Jeng, W., J. Wang and B. Han, 1996, Coprostanol distribution in marine sediments off southwestern Taiwan, Environmental Pollution, 94, 47-52.
13) Chan, K., M. H. W. Lam, K. Poon, H. Yeung and T. K. T. Chiu, 1998, Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters, Water Research, 32, 225-235.
14) Fernandes, M. B., M. A. Sicre, J. N. Cardoso and S. J. Macedo, 1999, Sedimentary 4-desmethyl sterols and *n*-alkanols in an eutrophic

urban estuary, Capibaribe River, Brazil, The Science of the Total Environment, 231, 1-16.
15) Mudge, S. M. and C. G. Seguel, 1999, Organic contamination of San Vicente Bay, Chile, Marine Pollution Bulletin, 38, 1011-1021.
16) Reeves, A. D. and D. Patton, 2001, Measuring change in sterol input to estuarine sediments, Physics and Chemistry of the Earth(B), 26, 753-757.
17) Choi, H. G., S. G. Kim, S. S. Kim, H. B. Moon, P. Y. Lee and C. K. Park, 2002, Sterols of sewage indicators in marine sediments of Jinhae Bay, Korea, Journal of the Korean Society of Oceanography, 37, 51-57.
18) Mudge, S. M., M. J. Bebianno, J. A. East and L. A. Barreiar, 1999, Sterols in the Ria Rormosa Lagoon, Portugal, Water Research, 33, 1038-1048.
19) Khim, J. S., K. T. Lee, K. Kannan, D. L. Villeneuve, J. P. Gisey and C. H. Koh, 2001, Trace organic contaminants in sediment and water from Ulsan Bay and its vicinity, Korea, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 40, 141-150.
20) Gonzalez-Orefa, J. A. and J. I. Saiz-Salinas, 1998, Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis, Marine Pollution Bulletin, 36, 868-875.
21) Hyun, J. H., S. J. Ju and H. R. Harvey, 2002, Fecal contamination associated with local reclamation activity in the Han River estuary, Journal of the Korean Society of Oceanography, 37, 224-231.
22) 신현출, 윤성명, 고철환, 2001, 울산만과 온산만 저서동물군의 공간분포, 한국해양학회지, 6(3), 180-189.
23) Hatcher, P. G. and P. A. McGillivary, 1979, Sewage contamination in the New York Bight, coprostanol as an indicator, Environmental Science and Technology, 12, 1225-1229.
24) Nichols, P. and R. Leeming, 1991, Tracing sewage in the marine environment, Chemistry in Australia, July, 274-276pp.
25) Nichols, P., R. Leeming, V. Latham and M, Rayner, 1996, Detection of sewage pollution, including sources of in inland and coastal Australian waters and sediments, In preprints of papers presented at 212th American Chemical Society National Meeting, Orlando, FL. 36, Division of Environmental Chemistry, American Chemical Society, 175-179pp.
26) 환경부, 2004, 울산광역시 주요하천의 수질측정망 자료.
27) Chalaux, N., H. Takada and J. M. Bayona, 1995, Molecular markers in Tokyo Bay sediments: Sources and distribution, Marine Environmental Research, 40, 77-92.
28) Writer, J. H., J. A. Leenheer, L. B. Barber, G. L. Amy and S. C. Chapra, 1995, Sewage contamination in the upper Mississippi river as measured by the fecal sterol, coprostanol, Water Research, 29, 1427-1436.
29) Jeng, W. and B. Han, 1994, Sedimentary coprostanol in Kaohsiung Harbour and the Tan-Shui Estuary, Taiwan, Marine Pollution Bulletin, 28, 494-499.
30) Mudge, S. M. and M. J. Bebianno, 1997, Sewage contamination following an accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal, Marine Pollution Bulletin, 34, 163-170.
31) Brown, R. C. and T. L. Wade, 1984, Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall, Water Research, 18, 621-632.
32) Maldonado, C., M. I. Venkatesan, C. R. Pillips and J. M. Bayona, 2000, Distribution of trialkylamines and coprostanol in San Pedro Shelf sediments adjacent to a sewage outfall, Marine Pollution Bulletin, 40, 680-687.
33) Mudge, S. M. and D. G. Lintern, 1999, Comparison of sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbour, B.C., Canada, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 48, 27-38.
34) Hudson, E. D., C. C. Parrish and R. J. Helleur, 2001, Biogeochemistry of sterols in plankton, settling particles and recent sediments in a cold ocean ecosystem(Trinity Bay, Newfoundland), Marine Chemistry, 76, 253-270.
35) Eganhouse, R. P. and P. M. Sherblom, 2001, Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: Impact on Boston Harbor, Marine Environmental Research, 51, 51-74.
36) Jaffe, R., P. R. Gardinali, Y. Cai, A. Sudburry, A. Fernandez and B. J. Hay, 2003, Organic

compounds and trace metals of anthropogenic origin in sediments from Montegr Bay, Jamaica: Assessment of sources and distribution pathways, Environmental Pollution, 123, 291 299.