

고현만 조선소 주변해역 퇴적물내 다환방향족탄화수소의 시공간적 분포특성

박관수^{1,2} · 김남숙¹ · 임운혁¹ · 심원준¹ · 김기범^{2,†}
¹한국해양연구원 남해연구소 해양환경위해성연구사업단
²국립경상대학교 해양환경공학과, 해양산업연구소

Spatial and Vertical Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment of the Shipyard Area in Gohyeon Bay

Pan Soo Park^{1,2}, Nam Sook Kim¹, Un Hyuk Yim¹, Won Joon Shim¹ and Gi Beum Kim^{2,†}

¹Korea Ocean Research & Development Institute, Geoje 656-834, Korea

²Department of Marine Environmental Engineering, Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University,
Tongyeong 650-160, Korea

요 약

해양환경내 다양한 매체에서 검출되어지는 다환방향족탄화수소화합물(PAHs)은 유류의 주요 독성성분이며, 유기물질의 불완전연소 등에 의해서도 생성되어진다. 본 연구의 조사지역인 고현만은 조선산업활동이 활발한 반 폐쇄성 지역으로 소규모 환경교란에 의해서도 생태계는 심각한 피해를 받을 수 있다. 현재까지 조선소 지역에서의 연구는 주로 선박방오도료인 유기주석화합물과 같은 물질에 대해서만 집중되어졌다. 본 연구에서는 조선활동이 주변 퇴적물내 PAHs 농도 및 분포특성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구를 통하여 주로 조선소 근처와 만 내에서 높은 PAHs 농도가 발견되어, 조선소가 PAHs의 주요 오염원이 될 수 있음을 확인하였다. 또한 유기주석화합물의 농도 및 조선건조량과 PAHs 농도가 좋은 상관관계를 나타내어, PAHs의 농도 및 분포는 이 지역에서의 조선활동과 무관하지 않음을 확인할 수 있었다. PAHs 개별화합물들의 조성비와 오염원 판별지수로부터 본 조사 지역에서의 PAHs 유입원은 유류 및 연소 경로 모두에 의한 것임을 알 수 있었다.

Abstract – Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), one of ubiquitous organic pollutants in marine environments, are major toxic components of petroleum and are produced during the incomplete combustion of organic materials. As shipyards are located inside of natural or artificial semi-enclosed bay, even a relatively weak environmental disturbance by ship-building activity can cause severe damage to marine ecosystem in the bay. Many studies of pollution in shipyard area have been focused on the antifouling agent, like tributyltin. This study aimed to investigate the effect of ship-building activity on PAH contamination. Total PAHs concentration was higher nearby and inside shipyard area than outside, implying that shipyard could be one of major source area of PAH contamination to pose harmful effects to surrounding environments. Through PAH profile and source recognition index, the source of PAHs inputs in this area was estimated to originate from both petrogenic and pyrogenic origin. PAH levels showed a significant correlation with total butyltins, indicating that ship-building activity influenced PAH concentration and distribution. Vertical distribution of PAHs historically confirmed the correlation between shipbuilding activity and PAHs contamination.

Keywords: PAHs(다환방향족탄화수소화합물), Shipyard(조선소), Sediment(퇴적물), Core(주상시료)

[†]Corresponding author: kgb@gnu.ac.kr

1. 서 론

다환방향족탄화수소화합물(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)은 2개 이상의 벤젠고리를 가진 환경내의 주요한 오염물질로써 유기물의 연소나 유류의 사용과정에서 환경 중에 방출되게 된다(Lake *et al.*[1979]; Wakeham *et al.*[1980]; Sporstol *et al.*[1983]; Merrill and Wade[1985]; McElroy *et al.*[1989]). 주로 섭식과 호흡에 의해 생물체내에 축적되어진 PAHs(Baumard[1999])는 생물체의 DNA의 발달과 기능에 영향을 미쳐(Beatriz *et al.*[2004])돌연변이 및 발암 등을 일으키는 것으로 알려져 있다(Mayes and Barrom[1991]). PAHs는 특히 대규모 산업단지 및 인구 밀집 지역에서 많이 발생하며, 이들 대부분의 지역은 연안에 위치하는 지리적 특성상 해양 환경에 지대한 영향을 줄 수 있다(Shoelhammer [2002]).

본 연구의 조사지역인 고현만은 여러 종류의 오염물질을 배출하는 대형 조선소가 위치하고 있으며, 또한 반 폐쇄성 만이라는 지리적 특성에 의해 만성적인 오염이 주변 생태계에 심각한 영향을 줄 수 있는 가능성을 가지고 있다. 선박 공장 작업 중에는 기름 저장 탱크나 배에서 유출 되는 기름오염(Luca *et al.*[2004]), 선박 내의 디젤엔진에 의한 오염(Copper[2001]; Lin *et al.*[2006]), 중장비 디젤엔진에서 발생하는 매연(Yang *et al.*[1998]), 선박 도장 작업에서 사용되는 코타르 페인트(Lee *et al.*[2003])등과 같은 다양한 기원에 의해 PAHs 오염이 발생할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 현재까지 조선소 관련 연구는 대부분 방오도로 속에 포함된 유기주석화합물 연구에만 집중되어 왔으며(Shim *et al.*[1999]; Shim *et al.*[2002]), 조선소 주변지역에서의 PAHs에 대한 조사는 일반 산업단지나 항구지역에 비해 매우 미비한 실정이다(Yim *et al.*[2007]).

본 연구에서는 조선소의 선박건조와 관련된 산업활동이 인접한 고현만 퇴적물 내 PAHs 농도분포에 미치는 영향을 알아보았다. PAHs의 특정 화합물들의 조성비와 오염원 판별지수를 이용하여 오염발생원에 대해 조사하였고, 또한 주상퇴적물을 이용한 PAHs의 수직적인 분포를 파악함으로써 조선소의 선박 건조량과 관련된 역사적인 오염경향을 추적하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료채취

고현만은 한반도 남해안 동부에 위치한 거제도에 위치하며(Fig. 1), 북쪽으로는 마산만이 있고, 동쪽과 서쪽으로는 작은 섬들로 둘러싸인 반 폐쇄성 만이다. 고현만의 남쪽에는 조선소와 배후도시가 발달되어 있다. 표층퇴적물은 2003년 11월 고현만 내 18개 정점과 2004년 3월 조선소 인접 지역 7개 정점에서 채취하였다(Fig. 1). 반빈형 채이기(van Veen type Grab Sampler)를 이용하여 저층 퇴적물을 채취하였으며, 표층에서 1~2 cm 깊이의 상부 퇴적층만을 스테인레스 스푼으로 미리 세척된 250 ml 시료병에 담았다. 시료는 현장에서 드라이아이스로 냉동시킨 후 실험실로 운반하였으

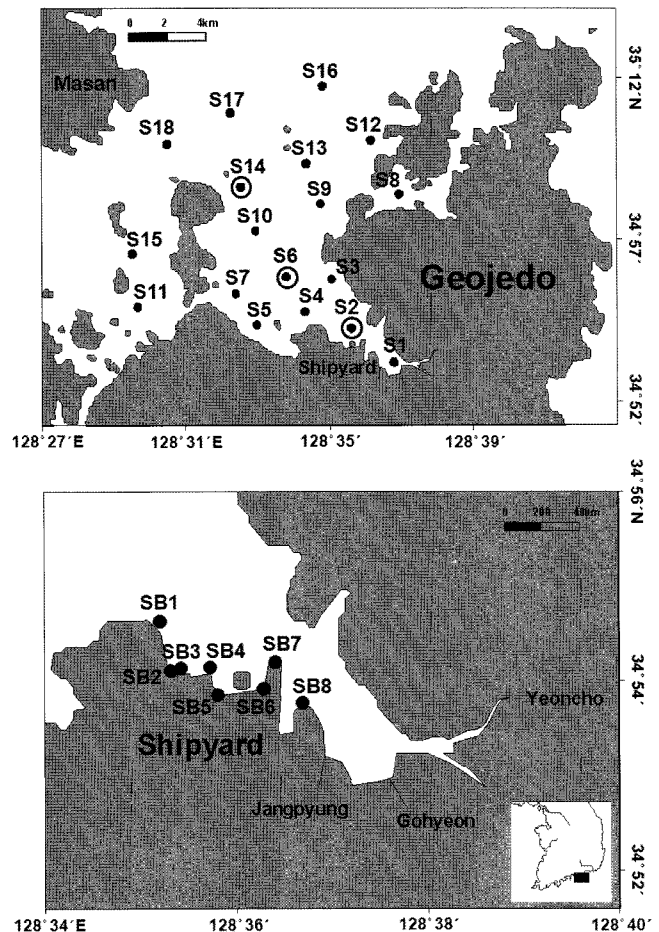


Fig. 1. Sampling site of sediments in Gohyun Bay including shipyard area (core sediment; ●).

며 분석 전까지 -20 °C 이하에서 보관하였다. 주상 퇴적물은 2004년 5월 만 내외의 특성을 반영할 수 있는 3개의 정점에서 잠수부가 직접 길이 50 cm에 구경 14 cm의 아크릴 원통으로 채취하였다(Fig. 1). 40 cm 깊이로 채취된 주상퇴적물은 아크릴 원통과 인접한 부분은 제거하고, 미리 세척한 스테인레스판으로 2 cm 간격으로 절단하였다. 주상퇴적물의 보관 및 처리는 표층 퇴적물과 동일하다.

2.2 분석방법

분석에 사용된 모든 초자기구들은 세척 후 450 °C 오븐에서 5 시간 이상 태워서 유기물을 제거했으며, 사용 전에 디클로로메탄으로 세척했다. 실험에 사용된 유기 용매의 등급은 고순도 GC² 등급(미국 Burdick & Jackson)이었다. 퇴적물 시료는 해동 후 약 20 g을 분석에 이용하였고 별도로 3 g을 무게접시에 달아 건조량 측정에 이용하였다. 시료는 180 °C에서 활성화시킨 무수황산나트륨 50 g과 함께 막자사발에 넣고 혼합하여 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 시료는 속실판에 내부표준물질(naphthalene-*d*₈, acenaphthene-*d*₁₀, phenanthrene-*d*₁₀, chrysene-*d*₁₂, perylene-*d*₁₂)과 함께 넣고 디클로로메탄 200 ml를 사용하여 16 시간 동안 추출하였다. 추출액은 자동

회전용매농축기를 이용하여 2~3 ml로 농축한 후 구리로 황을 제거하였다. 정제와 분취는 실리카겔(Davisil 100~200 mesh, 3 g) 칼럼크로마토그래피를 이용하여 수행하였다. 분취한 추출액은 1 ml로 농축한 후 노말헥산 15 ml를 넣어 치환시켰다. 용매 치환된 시료는 질소가스 하에서 500 ul 수준까지 농축하였다. 최종 농축액에 기체크로마토그래프 내부표준용액(GC internal standard, terphenyl-*d*₄)을 첨가한 후 GC/MS(Agilent 5890 gas chromatography/ Agilent 5972 mass selective detector)로 총 16종의 PAHs(naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenz[a,h]anthracene, benzo[ghi]perylene)와 18종의 알킬치환된 PAHs(C1-, C2-, C3-, C4-Naphthalene; C1-, C2-, C3-Fluorene; C1-, C2-, C3-, C4-Phenanthrene; C0-, C1-, C2-, C3-Dibenzothiophene; C1-, C2-, C3-Chrysene)를 Yim *et al.*[2005]의 방법에 따라 정성 정량분석하였다. 모든 농도는 건조중량으로 환산하여 나타내었다. 주상퇴적물 각 층에서의 연대는 주상퇴적물 내의 ²¹⁰Pb를 이용하여 측정하였다. 동결 건조된 퇴적물 1 g을 테프론 비이커에 넣고 ²⁰⁹Po(740 dpm) 1 ml를 시료에 넣었다. 시료에 왕수를 10 ml 넣고 80~90 °C 상태에서 12시간 동안 가열하여 건조시킨 후에 2 N HCl 30 ml를 넣고 다시 2시간 동안 실온에서 방치한 후 원심 분리하였다. 분리가 된 상등액에 아스코빅산(ascorbic acid) 3 g을 넣고 교반시킨 후 Perspex disc holder에서 12시간 동안 plating 시켜서 최종적으로 알파분광기로 24시간 측정하였다. 납 동위원소의 연대 측정은 기초과학연구원연구소에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PAHs 공간적 분포특성

경남 거제시 고현만내 퇴적물에서의 총 16종 PAHs의 농도는 평균 346 ng/g(범위; 117-1,691 ng/g)이었다(Table 1). 최고 농도를 보인 정점은 조선소에 가장 인접한 정점 2이며, 최저 농도는 외만에 위치한 정점 16이었다. 정점 2에서의 높은 농도에 의해 조사해역 전체의 평균 농도값이 높아지는 결과가 나왔으며, 정점 2를 제외했을 경우 평균 267 ng/g 수준이었다. 조선소와 인접한 정점 3과 4에서도 각각 309, 319 ng/g으로 주변 해역에 비해 높은 농도를 보였으며, 조선소 관련 업체가 많은 지역인 서쪽 해안선 부근 정점들과 부두가 위치한 정점들에서 평균보다 높은 농도를 보였다. 배후도시와 가장 인접하며 고현만 가장 안쪽에 위치하면서 인근 배후도시의 영향을 반영하는 정점 1에서는 203 ng/g으로 오히려 평균 농도보다 낮게 나왔다.

한편 조선소내에서 채취된 퇴적물에서 조사된 PAHs의 농도는 평균 5,910 ng/g(범위 560~21,912 ng/g)이었다(Table 1). 조선소 내에서의 PAHs 평균값은 고현만 내만(정점1: 203 ng/g)과 외만(정점16: 117 ng/g)에 비해 각각 20배 및 50배 이상 높았다. 고농도 값을 보인 정점들은 조선소 내 방류구에 인접하거나 기계설비

Table 1. Sedimentary PAH concentrations(ng/g) and source recognition index

| site | ΣPAHs ¹ | Alkylated PAHs ¹ | LPAH/HPAH ² | Ph/An ³ | Fl/Py ⁴ |
|------|--------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 203 | 180 | 0.13 | 7.77 | 1.23 |
| 2 | 1,691 | 1,011 | 0.12 | 6.82 | 1.59 |
| 3 | 319 | 224 | 0.12 | 4.36 | 0.90 |
| 4 | 309 | 206 | 0.11 | 6.09 | 0.99 |
| 5 | 469 | 352 | 0.09 | 4.89 | 1.18 |
| 6 | 260 | 147 | 0.11 | 5.22 | 1.02 |
| 7 | 408 | 197 | 0.09 | 4.49 | 0.96 |
| 8 | 359 | 198 | 0.10 | 3.48 | 1.07 |
| 9 | 294 | 172 | 0.10 | 4.92 | 0.98 |
| 10 | 257 | 136 | 0.10 | 4.99 | 0.82 |
| 11 | 318 | 364 | 0.11 | 3.77 | 1.05 |
| 12 | 155 | 139 | 0.13 | 4.11 | 1.10 |
| 13 | 202 | 182 | 0.13 | 4.23 | 1.05 |
| 14 | 238 | 202 | 0.16 | 6.80 | 0.81 |
| 15 | 262 | 301 | 0.10 | 4.37 | 1.06 |
| 16 | 117 | 110 | 0.15 | 3.89 | 1.13 |
| 17 | 161 | 134 | 0.14 | 5.10 | 1.09 |
| 18 | 199 | 143 | 0.10 | 3.84 | 1.03 |
| SB1 | 560 | 404 | 0.81 | 4.17 | 1.19 |
| SB2 | 21,921 | 8,104 | 0.16 | 4.42 | 1.26 |
| SB3 | 4,225 | 1,209 | 0.11 | 5.02 | 1.26 |
| SB4 | 4,527 | 1,510 | 0.14 | 4.33 | 1.24 |
| SB5 | 5,495 | 1,813 | 0.13 | 5.14 | 1.00 |
| SB6 | 7,025 | 1,977 | 0.09 | 6.07 | 1.08 |
| SB7 | 1,308 | 1,212 | 0.25 | 8.26 | 1.20 |
| SB8 | 2,188 | 1,071 | 0.29 | 4.17 | 1.20 |

¹See <Materials and methods> for the detail

²Low molecular weight PAHs/High molecular weight PAHs

³Phenanthrene/Anthracene

⁴Fluoranthene/Pyrene

시설 및 도장시설 등과 같은 여러 오염물 발생 시설이나 도크 시설에 인접한 지역이었다. 반면 조선소 내에서도 주요 오염시설 및 방류구로부터 멀리 떨어진 외곽 정점들(SB1, SB7, SB8)에서는 낮은 농도 수준을 보였다. 이로부터 고현만 전체의 퇴적물에 비해 상대적으로 PAHs 오염이 심각한 조선소 내에서도 오염물질의 배출원으로 예상되는 방류구나 설비 시설로부터의 거리에 따라 농도가 크게 변화하는 경향을 확인할 수 있었다.

유기주석화합물(butyltin, BTs)은 최근 국제적인 규제가 시작되기 전 가장 광범위하게 사용된 방오도료로 조선활동에 의한 오염 상황을 보여줄 수 있는 대표적 난분해성 오염물질이다(Wilfred *et al.*[1999]). 유기주석화합물의 경우(한국해양연구원[2005])도 PAHs와 마찬가지로 정점 2에서 가장 높은 고농도(2,724 ng Sn/g dw)이었으며, 조선소내 농도 값에서도 SB2에서 가장 높은 농도값(51,535 ng Sn/g)을 나타냈다. 유기주석화합물의 농도 분포는 조선소를 중심으로 조선소에서 내만으로, 그리고 내만에서 외만으로의 확산되는 경향이 명확히 나타났다. 이러한 유기주석화합물과 PAHs의 농도값을 비교한 결과 정점별로 상당히 유사한 경향이 보

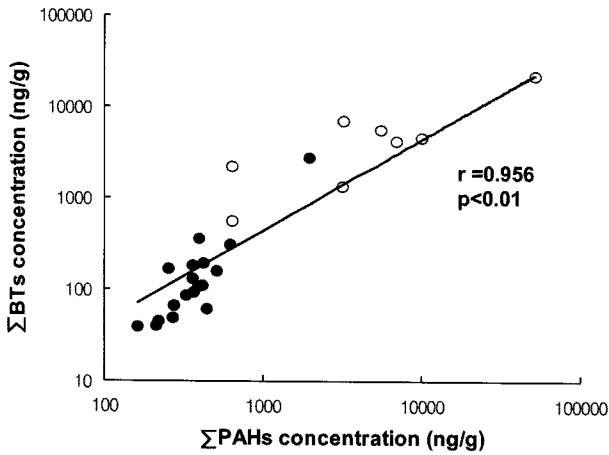


Fig. 2. Correlation between PAH and BT compounds in the sediments from Gohyun Bay (Gohyun Bay; ●, shipyard; ○).

Table 2. Comparison of total PAH concentration in the surface sediments of this study with other regions in Korea

| Location | Concentration (ng/g) | Reference |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| Gohyun Bay (Shipyard) | 117 ~ 1,691 (560 ~ 21,921) | This study |
| Hadong | 330 ~ 1,170 | Chung <i>et al.</i> [2006] |
| Namhae | 80 ~ 1,000 | |
| Ulsan bay | 168 ~ 1,490 | Yim <i>et al.</i> [2007] |
| Busan Bay | 28 ~ 3,830 | |
| Gwangyang Bay | 38 ~ 420 | |
| Incheon Bay | 12 ~ 1,400 | Kim <i>et al.</i> [1998] |
| Kyeonggi Bay | 41 ~ 1,480 | |
| Yeosu | 50 ~ 2,360 | |
| Yeongil Bay | 114 ~ 452 | Koh <i>et al.</i> [2006] |

였다(Fig. 2). 두 화합물의 상관관계는 통계적으로도 유의하게 나타났으며($r=0.96$, $p<0.01$), 이는 조선소에서의 산업 활동이 퇴적물내 유기주석화합물 뿐만 아니라 PAHs 분포와 농도에도 큰 영향을 미치고 있음을 보여주었다(Peachey[2003]).

고현만의 PAHs 농도 수준은 우리나라 주요 공업지역 및 항구 지역의 농도 수준과 유사한 값을 나타내었다(Table 2). 조선소 내 오염 수준은 국내 주요 오염 지역과 비교해도 높은 농도를 보였으며, 홍콩에 위치한 조선소 주변 퇴적물의 농도(최고값, 45,000 ng/g)에 절반 정도의 농도를 나타냈다(Chiu *et al.*[2006]). 그리고 조선소 내 총 8개 조사정점 중 5개 정점에서 NOAA의 퇴적물 관리기준(ERL: 4,020 ng/g)을 상회하는 값을 나타내, 이들 지역에서의 PAHs 농도수준은 오염퇴적물에 의한 주변생태계 영향이 우려할 만한 수준임을 확인할 수 있었다.

3.2 PAHs 수직적 분포특성

본 연구지역의 3개 정점에서 주상시료를 채취하였다. 정점은 고현만 가장 안쪽에 위치한 정점 2와 지형적으로 만 입구 정점 6, 바깥쪽인 정점 14를 선정하였다. PAHs 분석 외에 동위원소를 이용한 연대측정을 동시에 실시한 결과, 정점 2, 6 그리고 14에서의

퇴적율은 각각 0.50 cm/year, 0.43 cm/year, 0.48 cm/year이었다. 주상 퇴적물의 각 층에서 측정되었던 연대와 PAHs의 농도변화를 비교한 결과, 정점 2에서 PAHs 농도는 1960년대 이전에 최소 21.4 ng/g, 1990년대 후반에 최대 1,340 ng/g의 값을 보여주었다(Fig. 3). 정점 2의 주상시료분석으로부터 PAHs 유입량의 증가는 모두 세 번에 걸쳐 나타났으며 1차 증가시기(1960년대 이전)에는 그 이전의 평균농도 43.0 ng/g에서 평균 261 ng/g으로 6배 이상 증가하였으며, 이는 1960년대 이전에는 고현만과 인접한 지역에 6.25 전쟁 반발과 더불어 설치된 1,200만 m²의 포로수용소에 총 17만 명의 포로가 거주하게 되면서 다량의 오염 물질이 배출되었기 때문으로 추정된다(거제시시설관리공단 <http://geojeimc.or.kr>). 2차 시기(1980년대 초반)에는 약 3배 정도 증가하여 평균 813 ng/g까지 이르렀다. 이 시기의 초반부인 1970년 중반부터는 고려측도 조선소가 설립된 것을 비롯하여 작은 소규모 조선소가 운영되기 시작하였다(거제대학 조선박물관 <http://cybership.koje.ac.kr/index.html>). 마지막 3차 시기(2000년대 초반)에는 약 1.5배 증가하여 평균 1,230 ng/g까지 증가되었다. 3차 증가시기인 1990년대 초기는 조사지역 내 대형조선소의 설립과 함께 대량생산에 들어가기 시작한 시기와 일치한다(<http://www.shi.samsung.co.kr/kor>). 외만에 위치한 정점 14의 경우, 오염 증가 시기가 다른 두 정점과 다소 차이가 있었지만, 정점 2, 6, 그리고 14에서의 주상퇴적물 내 PAHs 농도변화는 모두 통계적으로 유사한 양상을 보여주었다($p<0.05$). 이로부터 고현만 내 조선소의 산업활동이 조선소 주변 뿐만 아니라, 고현만 외만까지 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

고현만에서의 이러한 연대별 PAHs의 농도변화는 인접한 지역인 마산만과는 다른 경향을 보였다. 마산만의 경우, 가정에서 사용하는 난방 연료와 생활 하수에 의한 오염이 주된 오염원이었으며, 1950년대에 급격히 상승하여 1980년대까지 이어진 후 감소와 증가를 반복하는 경향을 보여주었다(Yim *et al.*[2005]). 이와는 다르게 고현만의 경우 조선소의 영향으로 조선소의 설립 및 발전에 따른 증가와 감소하는 양상이 1970년대와 1990대 초기에 명확하게 나타났다. 그러므로 오염농도의 변화추이에 있어서 마산만과는 다른 경향성을 보인 것으로 판단되었다. 해양오염방지법이 발효되고 조선소 관련 오염 규제가 강화되기 전인 2000년 이전의 주상시료에서는 본 연구지역내 위치한 대형조선소에서 건조되어진 선박의 양과 PAHs 농도 변화와의 관계로부터도 본 지역에서의 PAHs 오염은 조선소에 의한 영향이 컸음을 알 수 있었다(Fig. 3).

3.3 PAHs의 오염원 추정

분석되어진 16개 종의 PAHs 화합물 외에 알킬화된 PAHs, LPAH/HPAH 그리고 index 값에 대해 Table 1에 제시 하였다. 16개 PAHs 화합물이 총 PAHs 농도에서 차지하는 비율을 계산한 결과, benzo[b]fluoranthene가 14%로 가장 높은 비율을 차지하였고, 그 다음으로 fluoranthene과 indeno[1,2,3-cd]pyrene이 각각 11%와 10%를 차지하였다. 조선소내 표층 퇴적물(SB1~SB8)과 고현만 표층 퇴적물(S1~S18) 사이의 16개 PAHs 화합물들의 함량비를 조사

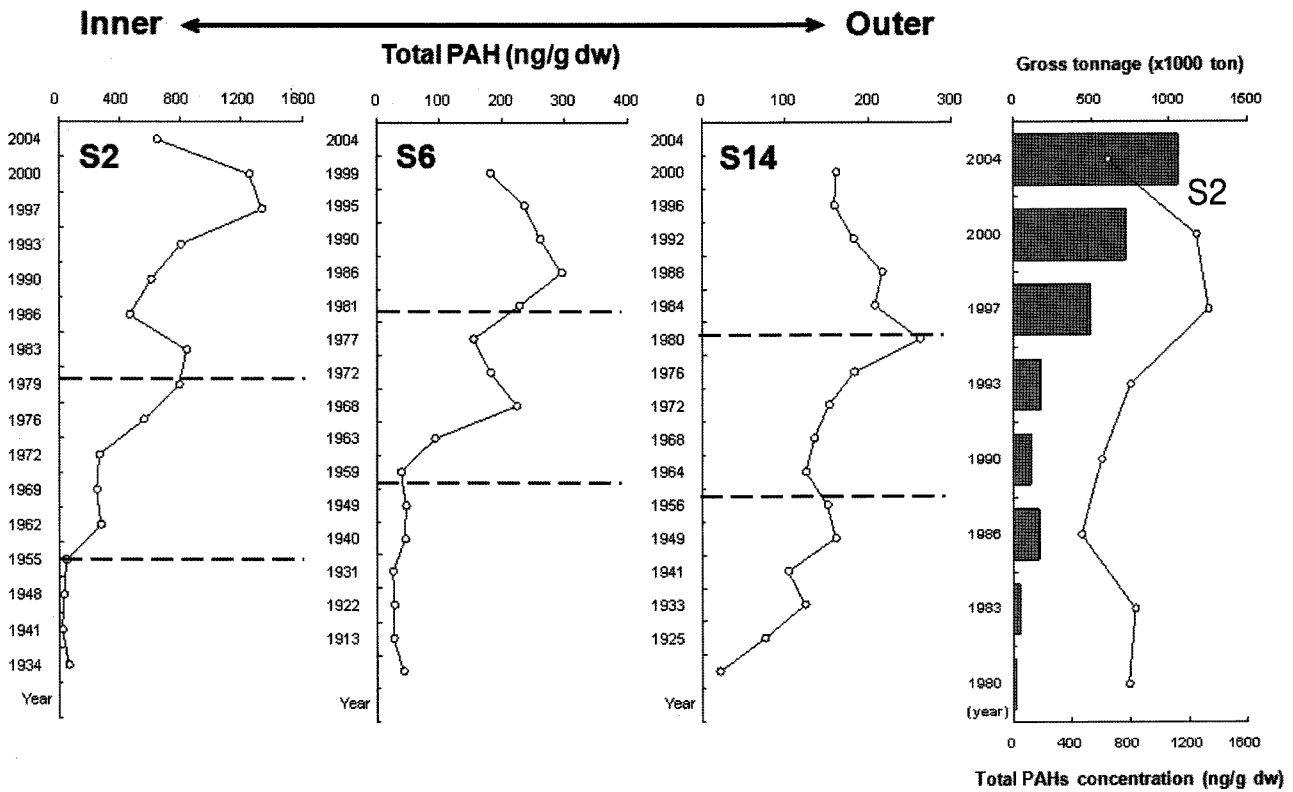


Fig. 3. Temporal variations of total PAH concentrations in three core sediments and the gross tonnage of the shipyard. Gray bar: gross tonnage; line and dot: total PAHs.

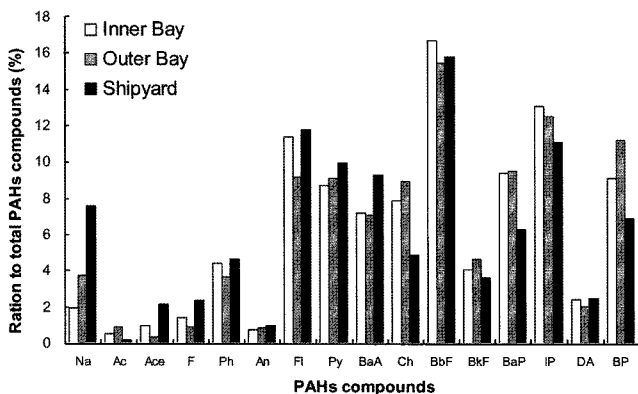


Fig. 4. Composition profile of individual PAH compounds in sediments from inner (S1~S6) and outer (S7~S18) Gohyun Bay with shipyard (Na; naphthalene, Ac; acenaphthylene, Ace; acenaphthene, Flu; fluorene, Ph; phenanthrene, An; anthracene, Fl; fluoranthene, Py; pyrene, BaA; benz[a]anthracene, Ch; chrysene, BbF; benzo[b]fluoranthene, BkF; benzo[k]fluoranthene, BaP; benzo[a]pyrene, IP; indeno (1,2,3-cd)pyrene, DBA; dibenz[a,h]anthracene, BP; benzo[ghi]perylene).

한 결과 상당히 유사하게 나타났으며($r=0.84$, $p<0.05$) 조선소로부터의 오염이 고현만 전체의 PAHs 오염에 상당한 영향을 미치고 있음을 보여주었다(Fig. 4).

PAHs는 기원에 따른 다양한 구성을 가지게 되며 이 구성을 통해 기원을 유추할 수 있다. 벤젠고리 2~3개를 가진 저분자량 PAHs (low molecular weight PAHs, LPAH)와 벤젠고리 4~6개를 가진

고분자량 PAHs(high molecular weight PAHs, HPAH)의 상대적인 값(LPAH/HPAH)이 1 보다 낮을 경우, 검출되어진 PAHs 화합물의 기원을 연소, 그리고 1보다 높을 경우 유류기원으로 구분되어졌다(Tam *et al.*[2001]). 정점 2, 6, 14 주상 퇴적물에서 LPAH/HPAH 값이 각각 0.66, 1.33, 0.58 이며, 특히 정점 6의 주상퇴적물에서는 1910년부터 1960년대까지 유류기원임을 암시하는 상대적으로 높은 LPAH/HPAH 값을 보여주기도 하였으나, 모든 표층 퇴적물에서는 1 이하의 값을 보여 조선소 설립 이후로는 연소기원임을 뚜렷하게 보여주었다(Table 1).

또한, phenanthrene/anthracene(Ph/An)과 fluoranthene/pyrene (Fl/Py)을 이용한 오염원 판별지수도 PAHs의 기원을 파악하는데 폭넓게 사용된다(Baumard *et al.*[1998]; Yim *et al.*[2005]). 유기물이 고온에서 연소되는 경우 Ph/An은 10 이하의 값을 가지며, 낮은 온도에서 서서히 분해 과정을 거친 유기물의 경우는 10 이상의 값을 가진다. Fl/Py 지수는 1 이상일 경우 연소 기원을 나타내며, 1 이하일 경우 유류기원을 나타낸다. 고현만과 조선소 내의 경우 Ph/An 지수값 범위가 3.48~7.77 로서 한 개 정점을 제외하고는 모두 10 이하의 값을 보여 PAHs가 연소에 의해 기인한 것으로 나타났다. Fl/Py 지수값 범위는 0.81-1.59 이었으며 여섯 정점을 제외하고 모든 정점이 1 이상의 값을 보여 주었다. 이러한 지수들과 LPAH/HPAH의 값들은 모두 동일하게 이 지역의 PAHs가 연소기원임을 보여주었다. 알킬화된 PAHs는 유류에 다수 함유되어 있어 유류기원에 의한 오염의 지시자 역할을 할 수 있다. 고현만에서의 알킬

화된 PAHs 농도 범위는 109~1,011 ng/g이었으며 정점 2에서 가장 높은 농도 값을 보였으며, 총 PAHs 농도와도 높은 상관성을 보였다($r=0.88$, $p<0.05$). 조선소 내 알킬화된 PAHs 농도 범위는 404~8,104 ng/g으로 16종 PAHs의 총 농도와 유사한 수준이었으며, 16종 PAHs와 알킬화된 농도는 매우 밀접한 상관성($r=0.98$, $p<0.01$)을 보여 고현만과 조선소 내 PAHs 오염이 연소기원 뿐만 아니라, 유류기원으로부터의 영향도 받고 있음을 보여주었다.

4. 결 론

조선산업이 해양퇴적물 PAHs의 분포에 미치는 영향을 알아보기 위하여 고현만 퇴적물에서 PAHs의 시공간적 분포를 조사하였다. 총 PAHs 농도는 고현만 내만이 외만보다 높았으며, 고현만 내의 정점 중에서도 조선소에 가장 인접한 정점에서 가장 높았다. 조사지역 내 PAHs의 오염 농도 수준은 국내 주요 오염 지역과 유사하거나 약간 높은 수준을 보여주었다. 유기주석화합물들의 농도 분포, 주상퇴적물의 연대 측정자료와 함께 고현만의 역사적 배경을 확인한 결과, 조선소의 발전과 PAHs의 오염 증가량이 관련성이 있다는 것이 밝혀졌으며, 인근 마산만과는 다르게 본 조사 지역 주변에서의 조선산업 발달로부터 PAHs의 농도가 큰 영향을 받고 있음을 보여주었다. 이러한 PAHs의 시공간적 분포로부터 조선소가 고현만의 주요 PAHs 오염원인 것을 확인할 수 있었다. PAHs의 특정성분비로부터 본 연구지역에서의 PAHs 기원으로 연소기원이 지배적인 것으로 나타났으나, 알킬화된 PAHs 분석 결과로부터는 유류기원의 영향도 동시에 받고 있음이 밝혀졌다.

참고문헌

- [1] Baumard, P., Budzinski, H. and Garrigues, P., 1998, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediteranean Sea", *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 17, 765-776.
- [2] Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Narbonne, J.F., Burgeot, T., Michel, X. and Bellocq, J., 1999, "Polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability", *Mar. Environ. Res.*, Vol. 47, 415-439.
- [3] Beatriz, P.C., Blanca, L., Eduardo, P. and Josefina, M., 2004, "Evaluation of PAH bioaccumulation and DNA damage in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) exposed to spilled Prestige crude oil", *Comp. Biochem. Physico. C-Toxicol. Pharmacol.*, Vol. 138, 453-460.
- [4] Chiu, S.W., Ho, K.M., Chan, S.S., So, O.M. and Lai, K.H., 2006, "Characterization of contamination in and toxicities of a shipyard area in Hong Kong", *Environ. Pollut.*, Vol. 142, 512-520.
- [5] Chung, H.H., Jeong, H.S. and Choi, S.W., 2006, "Distribution characteristics of Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kwangyang Bay in Korea", *Korea Ind. Eng. Chem.*, Vol. 2, 210-216 (in Korean).
- [6] Cooper, D.A., 2001, "Exhaust emissions from high speed passenger ferries", *Atmos. Environ.*, Vol. 35, 4189-4200.
- [7] Kim, G.B., Maruya, K.A., Lee, R.F., Lee, J.H., Koh, C.H. and Tanabe, S., 1998, "Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 38, 7-15.
- [8] Koh C.H., Khim, J.S., Villeneuve, D.L., Kannan, K. and John, P.G., 2006, "Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses", *Environ. Pollut.*, Vol. 142, 39-47.
- [9] Lake, J.L., Norwood, C., Dimock, C. and Bowen, R., 1979, "Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 43, 1847-1854.
- [10] Lee, K.H., Ichiba, M., Zhang, J., Tomokuni, K., Hong, M.H., HO, J.K., Koh, S.B., Hong, R.C. and Lee, K.H., 2003, "Multiple biomarkers in painters in a shipyard in Korea", *Mutat. Res.*, Vol. 540, 1, 89-98.
- [11] Lin, Y.C., Lee, W.J., Li, H.W., Chen, C.B., Fang, C.C. and Tsai, P.J., 2006, "Impact of using fishing boat fuel with high poly aromatic content on the emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from the diesel engine", *Atmos. Environ.*, Vol. 40, 1601-1609.
- [12] Luca, G.D., Furesi, A., Leardi, R., Micceri, G., Panzaelli, A., Piu, P.C. and Sanna, G., 2004, "Polycyclic aromatic hydrocarbons assesment in the sediments of the porto torres Harbor (Northern Sardinia Italy)", *Mar. Chem.*, Vol. 86, 15-32.
- [13] Mayes, M.A and Barron, M.G., 1991, Aquatic toxicology and risk assessment. Bioaccumulation of organic micropollutants in different aquatic organisms: sublethal toxic effects on fish. Philadelphia, ASTM.
- [14] McElroy, A.E., Farrington, J.W. and Teal, J.M., 1989, Bioavailability of PAH in the aquatic environment. In: Varanasi, U. (Ed.), metabolism of Polycyclic AromaticHydrocarbons in the aquatic environment. CRC press, Boca Raton, Florida. 1-39.
- [15] Merrill, E.G. and Wade, T.L., 1985. Caronized coal products as a source of aromatic hydrocarbons to sediments from a highly industrialized estuary. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 19, 597-603.
- [16] Peachey, R.B.J., 2003, "Tributyltin and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in Mobile Bay, Alabama: A review", *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 46, 1365-1371.
- [17] Shim, W.J., Hong, S.H., Yim, U.H., Kim, N.S. and Oh, J.R., 2002, "Horizontal and vertical distribution of butyltin compounds in sediments from shipyard in Korea", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 43, 277-283.
- [18] Shim, W.J., Oh, J.R., Kahng, S.H., Shim, J.H. and Lee, S.H., 1999, "Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosed bay system, Korea", *Environ. Pollut.*, Vol. 106, 351-357.
- [19] Shoelhammer, D.H., 2002, "Variability of suspended sediment concentration at tidal to annual timescales in San Francisco Bay, USA", *Cont. Shelf Res.*, Vol. 22, 1857-1866.

- [20] Sporstol, S., Gjos, N., Lichtenthaler, R.G., Gustavsen, K.O., Urdal, K., Oreld, F. and Skel J., 1983, "Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS", Environ. Sci. Technol. Vol. 17, 282-286.
- [21] Tam, N.F.Y., Ke, L., Wang, X.H. and Wong, Y.S., 2001, "Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps", Environ. Pollut., Vol. 114, 255-263.
- [22] Wakeham, S.G., Schaffner, C. and Giger, W., 1980, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis", Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 44, 403-413.
- [23] Wilfred, E.P., Terry, L.W., Frances, D.H. and Francis, P., 1999, "Accumulation of Butyltins in sediments and lipid tissues of the asian clam, *Potamocorbula amurensis*, near Mare island Naval shipyard, San Francisco Bay", Mar. Pollut. Bull., Vol. 38, 1005-1010.
- [24] Yang, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J. and Lai, S.O., 1998, "PAH emission from various industrial stacks", J. Hazard. Mat., Vol. 60, 159-174.
- [25] Yim, U.H., Hong, S.H. and Shim, W.J., 2007, "Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea", Chemosphere. Vol. 68, 85-92.
- [26] Yim, U.H., Hong, S.H., Shim, W.J., Oh, J.R. and Chang, M., 2005, "Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea", Mar. Pollut. Bull., Vol. 50, 319-326.
- [27] 거제대학교 조선박물관 <http://cybership.koje.ac.kr/index.html>.
- [28] 거제시시설관리공단 <http://geojeimc.or.kr/>.
- [29] 삼성중공업 <http://www.shi.samsung.co.kr>.
- [30] 한국해양연구원, 2005, 삼성중공업 거제조선소에 의한 어업피해 감정서. BSPG 38000-1753-3. pp.344-350.

2009년 2월 20일 원고접수

2009년 3월 31일 심사완료

2009년 4월 16일 수정본 채택