

부산 남항 해저퇴적물 중 유기오염물질 분포 특성에 관한 연구

민병규* · 이종혁** · 주미조*** · 조천래**** · 조현서*****†

*, ** 전남대학교 해양융합과학과 박사과정, *** (주)베스트환경기술 대리, **** (주)베스트환경기술 대표이사,
***** 전남대학교 해양융합과학과 교수

The Spatial Distribution of Harmful Chemical Substance in Sediment Around Busan Southern Port

Byeong-kyu Min* · Jong-Hyuk Lee** · Mijo Ju*** · Chonrae Cho**** · Hyeon-Seo Cho*****†

*, ** Doctor's Course, College of Fisheries and Ocean Sciences, Chonnam National University, Yeosu 59626, Republic of Korea

*** Administrative Manger, Best Environmental Technology CO., LTD., 506, Industry & Education Co-research Bldg., Yeosu 59626, Republic of Korea

**** CEO, Best Environmental Technology CO., LTD., 506, Industry & Education Co-research Bldg., Yeosu 59626, Republic of Korea

***** Professor, College of Fisheries and Ocean Sciences, Chonnam National University, Yeosu 59626, Republic of Korea

요 약 : 부산 남항은 도심 속의 다기능 항만으로 공동어시장, 선박수리소, 연근해 및 원양어선 접안시설 등이 설치되어 산업 활동이 활발하다. 산업 활동으로 인해 발생한 유해화학물질이 해저퇴적물에 지속적으로 유입되어 축적되면 수생생태계와 인간에게 영향을 끼칠 수 있다. 따라서 부산 남항에서 2013년 11월(1차), 2014년 11월(2차)에 8개 정점을 선정하여, 해저퇴적물 중 다환방향족탄화수소류(PAHs), 폴리염화비페닐(PCBs), 부틸계유기주석화합물(BTs)를 분석하여 부산 남항의 농도분포 특성 및 유입원을 밝혀내고자 하였다. 연구 지역에서 PAHs의 평균 농도는 1차, 2차 조사에서 각각 4174.0 ng/g-d.w., 1919.0 ng/g-d.w., PCBs의 평균 농도는 1차, 2차 조사에서 각각 166.3 ng/g-d.w., 21 ng/g-d.w.를 보였으며, BTs의 평균 농도는 1차, 2차 조사에서 각각 50.9 ng/g-d.w., 30.8 ng/g-d.w.를 나타내었다. 유기오염물질의 검출농도는 1차에 비해 2차에서 해저퇴적물 수거로 인해 낮아지는 경향을 보였으며, 본 조사에서 PAHs, PCBs, BTs 유입원은 각각 연소기원, 육상기원, 도시하수 또는 산업폐수에 의한 기원을 확인 할 수 있었다.

핵심어 : 부산 남항, 다환방향족탄화수소류, 폴리염화비페닐, 유기주석화합물, 유입원

Abstract : Located mostly inside the megacity of Busan, the Busan Southern Port is a multifunctional port with various nearby industry activities, including a joint fish market, ship repair facilities, and fishing boat facilities. If toxic chemicals generated by the industrial activities continue to flow into and accumulate in the sediment of the port, they can affect aquatic ecosystems and humans. Therefore, in this study, distribution levels and potential influent sources of organic pollutants, including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and butyltin compounds (BTs), in the sediment were investigated. The sediment samples were collected from eight sampling sites in November 2013 (first phase) and November 2014 (second phase). The mean concentrations of PAHs, PCBs, and BTs in the first and second sampling phases were 4174.0 ng/g-dry wt. and 1919.0 ng/g-dry wt., 166.3 ng/g-dry wt. and 21 ng/g-dry wt., and 50.9 ng/g-dry wt. and 30.8 ng/g-dry wt., respectively. The concentrations of the organic pollutants detected in the seabed sediments were lower in the second phase than in the first phase. In this study, the inflow sources of PAHs, PCBs, and BTs were found to be combustion, land, and municipal sewage or industrial wastewater, respectively.

Key Words : Busan South port, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Polychlorinated biphenyls (PCBs), Butyltin compounds (BTs), Influent sources

* First Author : mbk8760@naver.com, 061-659-2486

† Corresponding Author : hscho@chonnam.ac.kr, 061-659-7146

1. 서론

수산물의 유통과 국내 최대의 물동량을 자랑하고 있는 부산 남항은 도심 속의 다기능 항만으로서 연근해, 원양어선의 집결지일 뿐만 아니라 남해안을 비롯한 국내 주요 연안 해상교통의 중심지이다. 부산 남항의 주변에는 전국 수산물 위판량의 약 30%를 차지하는 국내 최대의 수산물 위판장인 부산 공동어시장이 위치해있으며, 전국 65%를 차지하는 수산물 냉동·가공업체와 중소형 선박수리조선업체 등이 위치해 있다(Ministry of Oceans and Fisheries, 2013b).

이처럼 다양한 시설들이 위치하여 해양생산과 해양개발의 중요한 역할을 하고 있지만, 공동어시장에서 상·하차 시 잔해물 및 세척수의 유입, 선박의 활동으로 인한 유류의 해양유입, 선박수리소에서 선박의 수리 및 방오도로 작업으로 인한 미량금속과 잔해물 등의 유입으로 해양의 오염현상이 크게 증가하고 있다. 이러한 산업활동으로 인해 발생한 유해화학물질이 해저퇴적물에 지속적으로 유입되어 축적되면 수생생태계와 인간에게 영향을 끼칠 수 있다.

유해화학물질 중 PAHs는 지진, 화산, 산불 등의 자연 연소, 화석연료를 사용하는 산업공정, 자동차 연료 및 배출가스, 소각, 발전, 가정 난방 등 인간 활동에 따른 석유계 연소에 및 화학 사고에 의한 유류 유출 등에 의해 발생하며(WHO, 1998), 생물에 급성 독성을 일으키는 것으로 알려져 있다. 높은 분자량을 가진 Benzo(a)Pyrene이 어류를 포함한 생물에 돌연변이 유발 및 암을 유발한다고 보고되었다(Gravato and Santos, 2002; Cheikyula et al., 2009). 이러한 이유로 PAHs의 종류가 100종 이상이지만, 독성이 강한 화합물로 Benzo[a]pyrene(BaP)의 50종으로 밝혀져 있고, 국제 암 연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서 Group 1(인체발암물질)로 지정되어 있으며, 미국 환경보호청(US Environmental Protection Agency, EPA)에서는 발암성에 근거하여 PAHs 중 관리 우선 대상물질 16종을 정하여 관리하고 있다(US EPA, 1993; US EPA, 2000; National Institute of Environmental Research, 2011). PCBs는 냉각제, 전기변압기와 축전지의 절연체, 열매체, 윤활유 및 도료의 첨가제 등과 같이 산업공정에서 광범위하게 사용되었으며, 자연 상태에서는 쉽게 분해되지 않는 것으로 알려져 있고(Erickson, 1992), 2001년부터 잔류성 유기오염물질에 관한 스톡홀름 협약에 관리 대상물질로 등재되어있는 물질로 환경에 배출된 후에 분해가 거의 되지 않고 또 인체에 암을 유발하는 것으로 밝혀져 있다(Choi et al., 2012). 이러한 이유로 1970년대부터 전 세계적으로 생산이 중단되었으며, 우리나라에서 대기환경보전법, 수질보전법, 화학물질 관리법에 의해 유독오염물질로 분류하여 관리하고 있으며, 폐기물관리법에 따라 지정폐기물로 분류하여 사용을 금지

하고 있다(Choi et al., 2001). 또한 환경부에서는 PCBs가 함유된 제품 및 폐기물을 근절하기 위한 방안을 제기하기도 하였다(Ministry of Environment, 2005). BTs는 1925년 방충제로 처음 사용되었으며, 약 70%(monobutyltin, MBT and dibutyltin, DBT)가 polyvinyl chloride(PVC) 등 플라스틱 제품이 열과 자외선으로부터 손상 되는 것을 방지하기 위한 안정제로, 약 23%(tributyltin, TBT)는 목재 보존제 및 방오도로 첨가제, 살균제 등과 같은 용도로 사용되었다(Fent and Muller, 1991). 그러나 인체 발암영향은 아직까지 발표되지 않았지만, 동물 실험 결과에서 피부장애, 호흡장애, 눈 염증, 백혈구 수 증가 등 각종 장애가 보고되고 있고(Ministry of Oceans and Fisheries, 2001), 대수리와 같은 권패류의 Imposex라는 생식기 기형현상을 유발시켜 개체군에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Horiguchi et al., 1997). 또한, 해저퇴적물에 축적되어 있는 다량의 유해화학물질이 물리화학적 환경변화와 생지화학적 반응 과정에 의해 수중으로 재 용출되어 수생생물에게 영향을 끼치며, 생물농축성이 큰 유해화학물질은 저서생물 생체에 축적되어 먹이사슬을 통해 상위 단계의 소비자로 전달, 최종 소비자에 영향을 주게 된다. 이에 따라 우리나라에서 1999년도부터 유해화학물질관리법에 의해 TBT의 사용을 규제하였으며, 이후 국제적 규제동향에 맞추어 TBT 함유 방오도료의 사용에 대해 2003년 사용금지, 2008년 선체잔존 금지하였다(MOMAF, 2002; Choi et al., 2009).

이와 같이 어류와 인간에게 주는 피해가 크기 때문에 정부에서는 주요 연안역에 대한 해양오염퇴적물 현황조사를 실시하였다. 그 중 부산 남항에서는, 2004년부터 2006년까지 3년간의 현황조사를 실시한 결과, 전체 17개 조사해역 중 해저퇴적물의 오염도가 가장 높은 것으로 나타남에 따라 2009년 12월부터 해저퇴적물 수거를 통한 정화·복원작업을 시작하였다. 그러나, 오염된 해저퇴적물을 수거하는 과정에서 해저퇴적물의 부유와 중간처리 단계에서 재 유입된 오염퇴적물이 어류의 아가미에 붙어 호흡 곤란을 일으키는 등 2차 피해를 발생하게 되었다(Ministry of Oceans and Fisheries, 2005). 그리고 정화·복원 사업시에는 런던협약의 규정에 따라 해저퇴적물의 수거와 동시에 해양환경 모니터링을 실시하고 있다. 1972년 런던협약에서 오염된 준설물질에 대한 해양환경을 보호하기 위해 지속적인 모니터링을 통해 적절한 관리와 조기 발견으로 해양환경에 대한 영향을 경감시키도록 규정하고 있다. 미국, 캐나다, 일본 등 선진국에서는 준설사업과 관련하여 해양환경 모니터링을 규정하고 있으며, 국내에서도 해양수산부 고시에 따라 일반항목, 유해화학물질 항목, 생물독성, 저서생물 서식환경, 유해화학물질 생물농축 등의 모니터링을 통해 해양환경에 대한 영향을 경감시키도록 규정하고 있다.

따라서, 본 연구는 정화·복원이 행해지고 있는 부산 남항 해역의 해저퇴적물을 채취하여 해양수산부에서 정하고 있는 모니터링 항목 중 TOC, 퇴적물 입도, PAHs, BTs, PCBs의 분석을 실시하였다. 이 결과를 이용하여 부산 남항 해역에 유입되는 PAHs, BTs, PCBs의 유입 경로를 추적(PAHs 이성체 비율을 이용한 방법(Eganhouse, 2004; Kumata et al., 2002; Park et al., 2009; Zakaria et al., 2002), BTs의 상관관계를 이용한 방법(Shim et al., 1999; Kam et al., 2003; Lee et al., 2005; Kam et al., 2011), PCBs congener 분포를 이용한 방법(Kim, 2006)하여 정화·복원 이후의 관리방안에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 분석항목 및 시료채취 방법

부산 남항의 해저퇴적물 수거는 각 년차별로 11월 전까지 수거가 완료된다. 따라서, 퇴적물 수거가 완료되는 시점인 2013년 11월(1차 조사)과 2014년 11월(2차 조사) 총 2회 실시하였다. 조사 정점은 총 8개 정점이며, 연구 대상해역 및 조사 정점도를 Fig. 1에 나타내었다.

해저퇴적물 채취는 Ponar grab sampler를 이용하여 0-2 cm의 표층 시료를 채취하였으며, 시료는 증류수와 순수이온수로 세척한 후, 잠재적 오염을 막기 위해 강열화로를 이용하여 약 400℃에서 4시간 이상 강열한 갈색 경질 유리병을 사용하였다. 채취한 시료는 얼음을 채운 아이스박스를 이용하여 운반하였다. 시료는 분석 전까지 -20℃ 이하에서 냉동 보관하였다.

분석항목으로는 부산 남항 주변에서 활발하게 이루어지

고 있는 선박의 항행, 중소형 조선소의 선박수리, 공동어시장으로부터 유입되는 오염물질 중 PAHs, PCBs, BTs, TOC 항목을 대상으로 하였다. 이 결과를 이용하여 부산 남항의 해저퇴적물 오염정도를 평가하였으며, PAHs, PCBs의 각각 이성체, PCBs congener 분포, BTs의 상관관계를 통해 부산 남항에 유입되는 기원을 추적하였다.

2.2 분석 방법

채취한 시료를 PAHs의 경우 EPA Method(EPA: 3540, 3611)를, PCBs, BTs, TOC, 입도의 경우 해양환경공정시험기준(Ministry of Oceans and Fisheries, 2013a)에 준하여 분석하였다.

추출에 사용된 모든 유기용매는 잔류농약분석급을 사용하였으며, 추출과 분석에 사용되는 모든 초자기구는 세척 후 400℃ 이상에서 4시간 이상 태워 잔류하는 유기물을 제거하였다.

2.2.1 PAHs

전처리는 속슬렛 추출법(S Soxhlet extraction method)을 이용하였다. 셀룰로스 재질의 원통형 여과지(Thimble filter)에 동결 건조된 해저퇴적물 5g을 담고, 2 ppm 농도의 내부표준물질(Naphthalene-d8, Acenaphthalene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, Perylene-d8; Internal standard Mix, Supelco, Bellefonte, PA, USA)을 시료에 첨가하여 속슬렛 추출장치에 세팅하였다. 추출액은 혼합용매인 Acetone : Hexane(1:1 v/v) 150 mL를 등근바닥 플라스크에 담고, 1회 용매 순환속도가 4~6분이 되도록 온도를 맞추고 16시간 이상 추출하였다. 추출된 용액은 회전식 증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 약 1~2 mL까지 농축하고, Hexane으로 용매를 치환하였다. 농축된 액을 실리카겔 칼럼을 이용하여 Hexane으로 치환한 용액과 Hexane 25 mL를 실리카겔 칼럼에 넣고 흘러보내고 정제하였다. Dichloromethane : Hexane(2:3 v/v) 25 mL로 용리하여 이 용액을 질소 농축기로 최종 1 mL까지 농축하여 PAHs 분석용 시료로 하였다.

2.2.2 PCBs

전처리는 속슬렛 추출법을 이용하였으며, 속슬렛 장치와 연결이 되어 있는 셀룰로스 재질의 원통형 여과지에 동결 건조된 해저퇴적물 5g을 담았다. 2 ppm 농도의 내부표준물질(2,2',6,6'-Tetrachloro[¹³C12]biphenyl, 2,2',3,3',5,5',6-Heptachloro[¹³C12]biphenyl)을 첨가 하였다. 추출액은 혼합용매인 Acetone : Hexane(1:1 v/v) 150 mL를 등근바닥 플라스크에 담고, 1회 용매 순환속도가 4~6분이 되도록 온도를 맞추고 16시간 이상 추출하였다. 추출된 용액은 회전식 증발농축기(Rotary evaporator)를 이용하여 약 1~2 mL까지 농축하고, Hexane으로 용매를 치환하였다. 농축된 액을 3% 비활성화 실리카겔 5g, 3% 비

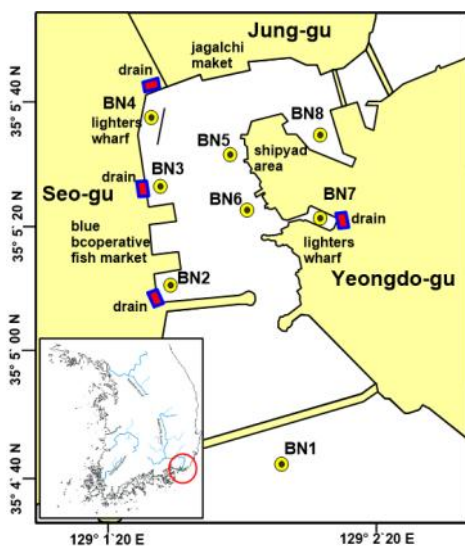


Fig. 1. The study areas and sampling stations.

황성화 플로리실 5g, 무수황산나트륨 2g이 순차로 채워진 칼럼을 이용하여 정제하였으며, 정제과정은 농축액을 먼저 상단에 넣은 후, 노말헥산 100 mL으로 용리하였다. 용리된 시료는 고순도 질소기체를 이용하여 1 mL까지 농축시키고 내부표준물질 TCMX(2,3,4,6-Tetrachlorometaxylene) 100 ng을 주입한 다음 분석용 시료로 하였다.

2.2.3 BTs

습시료 약 5g을 원심관에 정확히 취하여, 12 N 염산 5 mL를 첨가하였다. 초산에틸/에탄올(1:1 v/v) 20 mL를 첨가 한 후 제 1 내부표준 물질 Tripentyltin 2 ppm를 주입하고, 2~3분 혼합하였다. 혼합한 용액이 든 원심관을 15분 동안 초음파를 이용하여 추출하였다. 추출한 시료는 3000 rpm에서 15분간 원심 분리하여 상등액을 300 mL 분액여부에 취하는데 이와 같은 과정을 2회 더 반복한 후 10% 염화나트륨수용액 10 mL, 헥산 100 mL를 첨가하였다. 이 후 에멀전이 생기지 않게 30분 정도 가볍게 진탕하고, 1시간 정치하였다. 하등액은 버리고 상등액을 무수황산나트륨으로 탈수하면서 플라스크에 담고, 상등액을 회전식 증발농축기를 사용하여 1 mL까지 농축한 후 플로로실 칼럼을 통과시키고, 다시 헥산으로 용매를 치환하여 감압농축기를 이용하여 1 mL까지 농축하였다. 농축된 액은 2 N 브롬화 프로필마그네슘으로 유도체화 한 후, 유도체화 반응을 정지시키고 벤젠층을 분취하여 실리카 겔 칼럼으로 정제하였다. 정제한 용액은 제 2 내부표준물질 Tetrapentyltin을 첨가한 후 1 mL까지 고순도 질소기체를 이용하여 농축하여 분석용 시료로 하였다.

2.2.4 TOC

시료 전처리하는 무기탄소를 제거한 후 균질화하였다. 퇴적물 시료 약 3~5g을 110°C에서 건조하였다. 건조한 시료 약 1g을 취해 자재막대를 이용하여 균질화한 후 50 mL 원심관에 시료를 넣고, 1 N 염산 5 mL를 첨가하여, 초음파 발생장치 등을 이용해 잘 혼합시키면서 탄산염을 제거하였다. 이를 3~4시간 정도 방치해 두었다가 재차 6 N 염산을 수 방울을 가해 잔류하는 탄산염을 제거하였다. 탄산염을 제거한 후, 원심분리하여 상층액을 버리고, 이에 3 mL의 순수를 첨가하여 잘 혼합시켜 원심분리하고 상층액을 버린다. 이를 3회 반복하고, 100°C에서 건조하여 건조한 퇴적물을 자재막대를 이용하여 균질화시킨다. 균질화된 시료를 원소자동분석기를 이용하여 측정하였다.

2.2.5 입도

입도는 염산(10%)과 과산화수소(15%)를 첨가하여 탄산염과 유기물을 제거한 후, 40(63 μm) 표준체를 이용한 습식체질

로 시료를 40(63 μm)보다 조립한 사질 시료와 세립한 니질 시료로 분리하였다. 분리 후, 시료를 건조시켜 40 이상의 입자에 대하여 10(2 mm) 표준체를 이용한 건식 체질 방법으로 10 이상의 입자는 역질 시료로 분리하였다.

2.3 기기분석 대상 물질

PAHs는 미국환경보호국(the United State Environmental Protection Agency, US EPA)에서 지정한 우선적 관리물질 16종으로 Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo[a]anthracene, Chryene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Bibenzo[a,h]anthracene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Benzo[ghi]perylene을 선정하였으며, PCBs의 대상물질은 19종으로 congener는 다음과 같다. PCB 8, 18, 44, 52, 87, 101, 105, 110, 118, 128, 138, 153, 170, 180, 187, 194, 205, 206, 209를 선정하였다. BTs의 항목은 TBT, MBT, DBT를 선정하였다.

2.4 기기분석 조건

PAHs, PCBs, BTs의 정성·정량분석을 위해 GC-MS(Shimadzu, Model GCMS QP-2010)를 이용하였다. 시료는 비분할주입(Splitless) 방식으로 2 μL를 주입하였으며, 운반기체는 헬륨(Helium)을 이용하여 분당 1.3 mL로 흘러주었다. 물질의 분리를 위해 모세관 칼럼(DB-5MS, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)을 사용하였다.

2.4.1. PAHs

칼럼 조건은 처음 80°C에서 1분 동안 머무르게 하고, 이후 1분당 10°C씩 올려 275°C까지 올린 후 25분간 머무르게 하였다. 물질의 검출은 질량분석기에서 수행하였으며 SIM mode를 이용하여 내부표준법으로 정량하였다.

2.4.2 PCBs

칼럼 조건은 처음 100°C에서 1분당 5°C씩 올려 160°C까지 올린 후 1분당 머무르게 하고, 다시 1분당 5°C씩 올려 300°C까지 올려 5분간 머무르게 하였다. 물질의 검출은 질량분석기에서 수행하였으며 SIM mode를 이용하여 내부표준법으로 정량하였다.

2.4.3 BTs

칼럼 조건은 처음 70°C에서 1분 동안 머무르게 하고, 이후 1분당 10°C씩 올려 120°C까지 올린 후 1분당 4°C씩 올려 250°C까지 올렸다. 다시 1분당 10°C씩 올려 280°C에서 1.5분간 머무르게 하였다. 물질의 검출은 질량분석기에서 수행하였으며 SIM mode를 이용하여 내부표준법으로 정량하였다.

Table 1. Concentrations of PAHs, PCBs, BTs, TOC, Grain size in surface sediments of Busan south harbor, November 2013–2014

Station	PAHs		PCBs		BTs		TOC		Gravel	Sand	Mud
	ng/g-dry wt.								%		
	Nov. '13	Nov. '14	Nov. '13	Nov. '14	Nov. '13	Nov. '14	Nov. '13	Nov. '14	Nov. 2014		
BN 1	2402.7	195.5	27.5	2.6	8.9	1.7	0.4	0.7	3.4	89.2	7.4
BN 2	3571.6	1930.9	203.6	27.9	26.7	24.8	3.7	4.0	12.0	82.0	6.0
BN 3	5001.5	834.5	114.0	11.3	13.8	41.5	0.3	2.7	2.3	68.8	28.9
BN 4	720.0	2601.9	95.7	26.7	31.4	36.4	4.8	2.2	35.8	59.4	4.7
BN 5	6565.1	3296.8	316.8	22.5	65.7	52.4	2.4	3.6	8.9	88.1	3.0
BN 6	6174.3	493.4	98.1	25.6	143.8	24.8	2.4	1.6	22.4	67.2	10.4
BN 7	7617.4	4437.8	325.9	39.5	78.8	52.3	4.8	6.5	4.0	67.3	28.7
BN 8	1339.6	1561.3	149.1	11.7	38.5	12.4	1.1	1.9	8.2	84.5	7.2
Min	720.0	195.5	27.5	2.6	8.9	1.7	0.3	0.7	2.3	59.4	3.0
Max	7617.4	4437.8	325.9	39.5	143.8	52.4	4.8	6.5	35.8	89.2	28.9
Mean	4174.0	1919.0	166.3	21.0	50.9	30.8	2.5	2.9	12.1	75.8	12.1
SD	2390.7	1370.0	100.9	11.0	41.7	17.1	1.7	1.7	10.8	10.7	9.9

2.5 Quality assurance/quality control(QA/QC)

분석한 항목의 회수율은 환경 중에 널리 퍼져있는 오염 물에 대한 일관된 평가와 신뢰할만한 분석적 절차를 입증 받기 위한 방법이다. 환경 중 시료에서 검출하고자 하는 오염물질에 대한 재현범주와 검출 데이터를 검정하기 위해 CRM(Certified reference materials)이 개발되어 이용되어 왔으며(Kiceniuk and Ray, 1994), 본 연구에서 각 물질의 회수율은 PAHs(CRM : 1944 b, National Institute of Standards and Technology, NIST, Ottawa, New York, USA)의 경우 70~113%를, PCBs(CRM : 1944 b, National Institute of Standards and Technology, NIST, Ottawa, New York, USA)의 경우 80~121%를, BTs(CRM : PACS-2, National Research Council, NRC, Ottawa, Ontario, Canada)의 경우 70~130%를 나타내었다. 검출한계(Method detection limit: MDL)는 바탕용액을 7개 분석하여 농도의 표준편차를 구한 후 3.14를 곱한 값으로 정하였으며(Ministry of Oceans and Fisheries, 2013a), 얻어진 검출한계는 PAHs의 경우 0.2 ng/g을, PCBs의 경우 2.1 ng/g을, BTs의 경우 0.20~1.92 ng/g을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 해저퇴적물 중 각 항목의 조사시기별 농도 분포

3.1.1 PAHs

부산 남항 해저퇴적물에서 Total PAHs의 농도범위와 평균값을 Table 1에 나타내었다. 농도범위와 평균값은 1차 조사에서 720.0~7,617.4(평균 4,174.0/표준편차 2,390.7) ng/g-dry wt., 2차 조사에서 195.5~4,437.8(평균 1,919.0/표준편차 1,370.0) ng/g-dry wt.의 분포를 보였다. 1차 조사와 2차 조사의 결과를 비교해 본 결과, 2차 조사시기의 농도 평균값이 1차 조사시기의 농도에 비해 상당히 감소함을 볼 수 있었다. 특히 BN 3번(4,174.0 →

834.5 ng/g-dry wt.), BN 6번(6174.3 → 493.4 ng/g-dry wt.)에서 큰 감소를 보였다. 이는 해양환경관리공단의 보고된 내용과 같이 연구지역에서 255,000 m³의 오염된 해저퇴적물을 수거에 기인한 것으로 사료된다(Kang, 2018).

조사시기 및 정점별 Total PAHs의 수평농도분포를 살펴보면, 1차 조사에서 선박수리소 부근에 위치한 BN 5번(6,565 ng/g-dry wt.), BN 6번(6,174 ng/g-dry wt.), BN 7번(7,617 ng/g-dry wt.)에서 가장 높은 농도를 보였으며, 특히 BN 7번에서 다른 정점에 비해 다소 높은 농도를 보였다. 이는 다른 정점에 비해 삼면이 막혀있는 폐쇄적인 지형과 좁은 수로로 인한 해수의 교환이 원활하지 않는 구조에 의한 것으로 사료된다. 2차 조사에는 BN 5번(3,297 ng/g-dry wt.), BN 7번(4,438 ng/g-dry wt.)에서 다른 정점에 비해 높은 농도를 보였으나, 1차 조사시기의 농도 보다는 낮은 농도를 보였다.

이 결과를 다른 연구해역의 연구결과와 비교해 보았다. 특별관리해역인 시화호(2002년), 광양만(2008~2009년), 마산만(2014년), 울산연안 결과(2004~2006년), 부산 남항 결과(2004~2006년)를 Table 2에 나타내었다. 본 결과는 시화호, 광양만, 마산만, 울산연안의 농도보다 높은 농도를 보였으나, 2004~2006년 부산 남항의 결과보다는 다소 낮은 농도를 보였다.

3.1.2 PCBs

부산 남항에서 Total PCBs의 농도범위와 평균값을 Table 1에 나타내었다. 농도범위와 평균값은 1차 조사에서 27.5~325.9(평균 166.3/표준편차 100.9) ng/g-dry wt., 2차 조사에서 2.6~39.5(평균 21.0/표준편차 11.0) ng/g-dry wt.의 분포를 보였다. 1차 조사와 2차 조사의 결과를 비교해 본 결과, 전 정점에서 1차 조사 보다 2차 조사의 농도 값이 약 8배 낮았다.

1차 조사에 비해 2차 조사에서 다소 낮은 농도 값을 보인 것은 PAHs 항목과 비슷한 경향으로 해저퇴적물의 수거에 의한 퇴적물환경 개선으로 판단된다.

조사시기 및 정점별 Total PCBs의 수평농도분포를 살펴보면, 1차 조사에서 공동어시장 부근에 위치한 BN 2번(203.6 ng/g-dry wt.), 선박 수리조선소 부근에 위치한 BN 5번(325.9 ng/g-dry wt.), 해수의 유동이 극히 적은 BN 7번(325.9 ng/g-dry wt.)에서 다른 정점에 비해 다소 높은 농도 값을 보였다. 2차 조사에는 1차 조사에 다른 정점에 비해 다소 높았던 BN 2번(27.9 ng/g-dry wt.), BN 5번(22.5 ng/g-dry wt.) BN 7번(39.5 ng/g-dry wt.)에서 소폭 낮아진 경향을 보였으며, BN 7번 정점에서 2차 조사 정점 중에서 가장 높은 농도를 나타내었다.

이 결과를 다른 연구해역의 연구결과와 비교해 보았다. 특별관리해역인 광양만(2011년), 마산만(2004~2006년), 울산연안 결과(2004~2006년), 부산 남항 결과(2004~2006년)를 Table 2에 나타내었다. 본 결과는 광양만, 마산만, 울산연안의 농도보다 높게 나타났다. 그리고, 본 연구결과 중 1차 조사의 농도는 2004~2006년 부산 남항 농도보다 높은 농도를 보였으나, 2차 조사의 결과는 2004년~2006년 부산 남항 농도보다 낮은 농도범위를 나타내었다.

Table 2. Comparison of the range and mean value of PAHs, PCBs, BTs concentrations in Busan south harbor with those of other studies

Location	Range(Mean)	Reference	
	ng/g-dry wt.		
PAHs	Sihwa lake(.02)	13-325(111)	Kim et al.(2005)
	Gwangyang bay(.08~.09)	101-427(245)	Kim(2010)
	Masan bay(>.14)	(175)	Yim et. al.(2014)
	Ulsan bay(.04~.06)	314-2095(314)	MOF(2008)
	This study(.04~.06)	260-13999(6027)	MOF(2008)
	This study(.13)	720~7617(4174)	This study
	This study(.14)	196-4438(1919)	This study
	Gwangyang bay(.11)	17-34(24)	Lee(2012)
	Masan bay(.04~.06)	2~18(10)	MOF(2008)
	Ulsan bay(.04~.06)	0~44(4)	MOF(2008)
PCBs	This study(.04~.06)	12~160(55)	MOF(2008)
	This study(.13)	28~326(166)	This study
	This study(.14)	3~39(21)	This study
	Gwangyang bay(.08~.09)	0.32~6.85(2.51)	Yu(2010)
	Masan bay(.03)	4~84(24)	Lee et al.(2004)
	Ulsan bay(.04~.06)	0.4~2771(265)	MOF(2008)
BTs	This study(.04~.06)	11~7228(1782)	MOF(2008)
	This study(.13)	9~144(51)	This study
	This study(.14)	2~52(32)	This study

※ MOF: Ministry of Oceans and Fisheries

3.1.3 BTs

부산 남항에서 Total BTs의 농도범위와 평균값을 Table 1에 나타내었다. 농도범위와 평균값은 1차 조사에서 8.9~143.8(평균 50.9/표준편차 41.7) ng/g-dry wt., 2차 조사에서 1.7~52.4(평균 34.2/표준편차 17.1) ng/g-dry wt.의 분포를 보였다. 1차 조사와 2차 조사의 결과를 비교해 본 결과, 물양장 부근에 위치한 BN 3번과 BN 4번에서 1차 조사의 농도 값이 2차 조사의 농도보다 다소 낮은 농도를 보였으나, 이 외 정점에서 1차 조사의 농도 값이 2차 조사의 농도보다 다소 높은 농도를 보였다.

조사시기 및 정점별 Total BTs의 수평농도분포를 살펴보면, 1차 조사에서 선박수리소 부근에 위치한 BN 5번(65.6 ng/g-dry wt.), BN 6번(143.8 ng/g-dry wt.), BN 7번(78.8 ng/g-dry wt.)에서 다른 정점에 비해 다소 높은 농도를 보였다. 2차 조사에서 선박수리소 부근에 위치한 BN 5번(52.4 ng/g-dry wt.)과 해수의 유동이 극히 적은 BN 7번(52.3 ng/g-dry wt.)에서 다른 정점에 비해 다소 높은 농도를 보였다. 우리나라에서는 1999년도에 TBT를 주성분으로 하는 방오페인트 사용을 부분적으로 제한하였으며, 국제해사기구(IMO)의 규정에 따라 2003년부터는 거의 모든 선박에 대하여 TBT를 주성분으로 하는 선박용 페인트 등의 사용을 금지하였고, 2008년부터는 선체 잔존을 금지하였다. 그리고, 퇴적물 중 BTs의 반감기는 수개월에서 8년까지로 알려져 있다(Dowson et al., 1993). 따라서, 본 조사결과와 같이 선박수리소 부근에 위치한 정점에서 높은 농도를 보이는 것은, 선박에 BTs 함유 페인트 신규 도색작업으로 인한 해역의 유입이 아닌 기존 도포된 페인트를 제거하는 과정에서 해역으로 유입되어 선박수리소 부근 해역에 퇴적한 결과, 다른 정점에 비해 다소 높은 농도를 보인 것으로 판단된다.

이 결과를 다른 연구해역의 연구결과와 비교해 보았다. 특별관리해역인 광양만(2008~2009년), 마산만(2003년), 울산연안 결과(2004~2006년), 부산 남항 결과(2004~2006년)를 Table 2에 나타내었다. 본 결과는 광양만과 마산만의 연구결과보다 낮은 농도를 보였으며, 울산연안의 연구결과보다 높은 농도를 보였다. 2006~2008년 부산 남항 연구결과보다 농도를 보였다.

3.1.4 TOC

부산 남항에서 TOC의 분포범위와 평균값을 Table 1에 나타내었다. 분포범위와 평균값은 1차 조사에서 0.3~4.8(평균 2.5/표준편차 1.7)%, 2차 조사에서 0.7~6.5(평균 2.9/표준편차 1.7)%의 분포를 보였다. 1차 조사의 결과와 2차 조사의 결과를 비교해 보면, 물양장 부근에 위치한 BN 4번과 선박수리소 부근에 위치한 BN 6번에서 1차 조사보다 2차 조사의

농도가 다소 낮은 값을 보였으나, 이 외 정점에서는 반대로 1차 조사보다 2차 조사의 농도가 다소 높은 농도를 나타내었다.

조사시기 및 정점별 TOC의 수평농도분포를 살펴보면, 1차 조사에 공동어시장 부근과 물양장 부근에 위치한 BN 2번(3.73%), BN 4번(4.76%), BN 7번(4.78%)에서 다른 정점에 비해 다소 높은 농도를 보였다. 2차 조사에 해수의 유동이 극히 적은 BN 7번(6.48%)에서 다른 정점 중 가장 높은 농도를 보였으며, 공동어시장 부근과 선박수리소 부근에 위치한 BN 2번(3.96%)과 BN 5번(3.64%)에서 다른 정점에 비해 다소 높은 농도를 나타내었다.

3.1.5 입도

정점별 입도분포 비율을 Table 1에 나타내었다. 입도 분포는 역질(Gravel), 사질(Sand), 니질(Mud)로 나타났다. 분포범위와 평균값을 보면, 역질이 2.3~35.8(평균 12.1/표준편차 10.8)%, 사질이 59.4~89.2(평균 75.8/표준편차 10.7)%, 니질이 3.0~28.9(평균 12.1/표준편차 9.9)%를 보였다. 사질은 역질과 니질에 비해 전 정점에서 매우 높은 비율을 나타내었으며, BN 4번에서 역질의 비율이 35.8%로 다른 정점에 비해 다소 높은 비율을 보였다. 니질의 경우 BN 3번에서 28.9%로 다른 정점에 비해 다소 높은 비율을 보였으며, 부산 남항은 사질이 우세한 퇴적 환경이지만, 지역별 해수소통의 제한이나 주 수로에 위치한 정점의 특성이 반영되어 특색있는 퇴적환경을 보였다.

3.2 각 항목의 유입원 추정

3.2.1 이성체 비율을 이용한 PAHs의 기원 추정

PAHs는 대기를 통해 유입되는 연소기원, 육상 또는 선박의 활동에 의해 직접적으로 유입되는 유류기원으로 나눌 수 있다. 또한, 생물에 의해서 유입이 되는 생물기원의 경우도 보고되고 있다(McElroy et al., 1989). 이러한 PAHs의 해양 유입은 각각의 이성체를 이용하여 기원에 대한 추적과 유입 경로를 규명할 수 있다(Eganhouse, 2004; Kumata et al., 2002; Park et al., 2009; Zakaria et al., 2002). 많은 연구자들이 이러한 많은 이성체 비를 이용하여 오염원 추적에 대한 연구의 기초자료로 이용하고 있으나, PAHs의 다양한 source가 존재하고, 이성체 비로 기원을 규명하기에는 한계점이 있는 것으로 사료된다. 그러나 본 연구에서는 PAHs가 간접적으로 본 연구지역에 유입이 되는지 제시하는데 있다. 본 연구에서는 PAHs 이성체 비 4가지를 이용하였으며, 비율은 Table 3에 나타내었다.

PAHs 이성체 비 중 Benzo[a]Anthracene/Benzo[a]Anthracene+Chrysene(BaA/BaA+Chr)와 Indeno(1,2,3-cd)PyreneP(Indeno(1,2,3-cd)

Pyrene+benzo[ghi]perylene(IP/IP+Bgp)의 이성체 비는 BaA/BaA+Chr 이성체 비가 0.35보다 높은 값을 나타내면 연소기원, 0.2보다 낮은 값을 나타내면 유류기원으로 추정할 수 있다. 또한 IP/IP+Bgp 이성체가 0.2보다 높은 값을 나타내면 연소기원, 0.2보다 낮은 값을 나타내면 유류기원으로 나눌 수 있다. 이를 바탕으로 도식화하여 Fig. 2에 나타내었다. 1차 조사에는 BaA/BaA+Chr 이성체 비는 연소기원, IP/IP+Bgp 이성체 비는 유류의 연소에 의한 기원을 보였으며, 모든 정점에서 BaA/BaA+Chr 이성체 비가 0.5, IP/IP+Bgp의 이성체 비가 0.4로 비슷한 비를 보였다. 2차 조사에는 BaA/BaA+Chr 이성체 비와 IP/IP+Bgp 이성체 비가 BN 6번에서 유류의 기원을 보인 반면, 이 외 정점에서 나무, 석탄의 연소에 의한 기원을 나타내었다. 1차 조사의 모든 정점이 비슷한 비를 보인 반면 2차 조사에서는 정점별로 매우 다양한 비를 나타내었다.

Table 3. Characteristic values of selected molecular ratios for pyrogenic and petrogenic origins of PAHs

Diagnostic ratio	Pyrogenic origin	Petrogenic origin	This study	
			Nov. 13	Nov. 14
LMW/HMW ^a	<1	>1	0.01-0.3	0.1-1.3
IP/IP+Bgp ^b	>0.2	<0.2	0.3-0.5	0.5-1.0
BaA/BaA+Chr ^c	>0.35	<0.2	0.4-0.5	0.03-0.9
FluA/FluA+Pyr ^d	>0.4	<0.4	0.4-0.5	0.3-0.7

^aLMW/HMW: ratio of four to six-ring unsubstituted PAHs (except perylene) to the sum of two- and three-ring parent PAHs. Budzinski et al.(1997); Yan et al.(2009).

^bIP/IP+Bgp: Indeno(1,2,3-CD)pyrene/Indeno(1,2,3-CD)pyrene+Benzo[ghi]perylene. Yunker et al.(2002).

^cBaA/BaA+Chr: Benzo[a]pyrene/Benzo[a]pyrene+Chrysene. Yunker et al.(2002); Yan et al.(2009).

^dFluA/FluA+Pyr: Fluoranthene/Fluoranthene+Pyrene. Yunker et al.(2002).

다른 PAHs 이성체 비율인 Fluoranthene/Fluoranthene+Pyrene (FluA/FluA+Pyr)와 LMW/HMW 이성체 비는 FluA/FluA+Py 이성체 비가 0.4 보다 높은 값을 나타내면 연소기원, 0.4보다 낮은 값을 나타내면 유류기원으로 추정할 수 있다. 또한 LMW/HMW 이성체 비가 1보다 낮은 값을 나타내면 연소기원, 1보다 높은 값을 나타내면 유류기원으로 나눌 수 있다. 이를 바탕으로 도식화하여 Fig. 2에 나타내었다. 1차 조사에는 FluA/FluA+Pyr 이성체 비가 유류의 연소에 의한 기원을 나타내었으며, LMW/HMW 이성체 비 또한 연소 기원을 보였다. 앞서 검토 한 BaA/BaA+Chr 이성체 비와 IP/IP+Bgp 이성체 비가 비슷한 경향으로 모든 정점이 비슷한 비의 값을 보였다. 2차 조사에서 FluA/FluA+Pyr 이성체 비와 LMW/HMW 이성체 비가 BN 6번에서 유류 기원을 나타낸 반면, 이 외 정

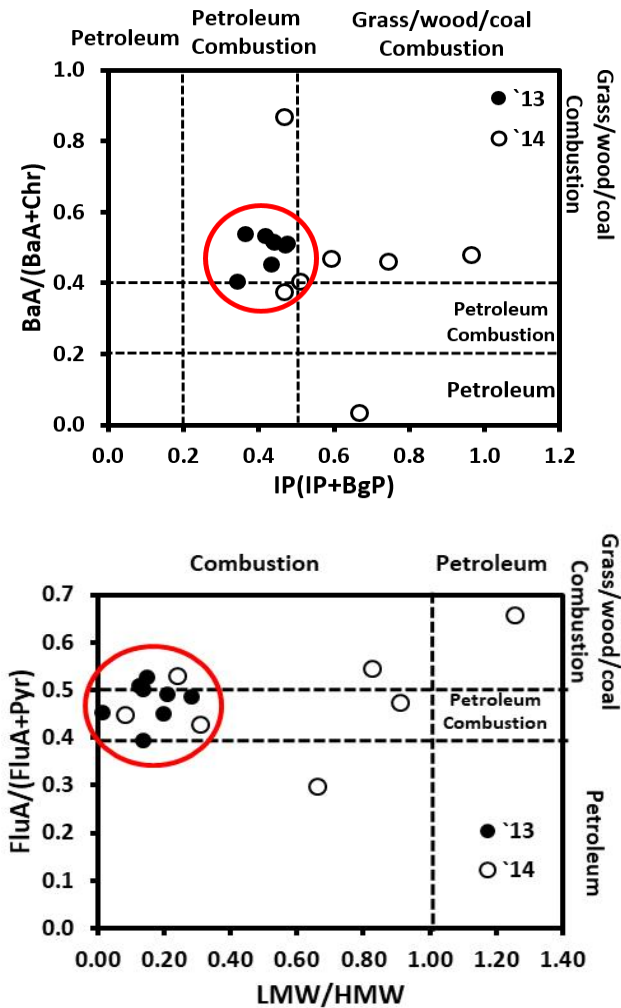


Fig. 2. PAHs cross plots of the ratios of BaA/BaA+Chr vs IP/IP+BgP(left) and FluA/FluA+Pyr vs LMW/HMW(right) in Busan south harbor.

점에서 유류의 연소에 의한 기원과 나무, 석탄 연소에 의한 기원을 보였으며, 정점별로 매우 다양한 비값을 나타내었다.

이와같이 PAHs의 이성체 비를 이용한 기원 규명은 1차 조사에서 연소 기원으로 비슷한 비값을 나타내어, 전 정점에서 유류 기원 및 선박활동과 육상의 산업활동 등의 연소에 의해 유입된 것으로 판단된다. 2차 조사에는도 연소 기원을 보였으나 정점별로 매우 다양한 비를 보여, 해저퇴적물의 수거로 인한 교란의 영향으로 사료된다.

3.2.2 PCBs congener 분포를 이용한 유입원 추정

일반적으로 PCBs는 두 개의 페닐링에 염소가 많이 치환될수록 친지성이 강하게 나타나고, 지방함량이 많을수록 PCBs의 흡착이 용이하여 농도는 증가하게 된다. 이러한

PCBs congener(저염소화 PCBs - 염소가 1개 치환 : Mono-CB, 2개 치환 : Di-CB, 3개 치환 : Tri-CB, / 중염소화 PCBs - 4개 치환 : Tetra-CB, 5개 치환 : Penta-CB, 6개 치환 : Hexa-CB, 7개 치환 : Hepta-CB, / 중염소화 PCBs - 8개 치환 : Octa-CB, 9개 치환 : Nona-CB, 10개 치환 : Deca-CB)의 소수성과 친지성으로 인하여 해수보다는 퇴적물에서 많은 수의 염소로 치환된 고염소화(high-chlorinated) PCBs가 분포하게 된다(Kannan et al., 1992). 이는 상대적으로 염소수가 적은 tri-CB, tetra-CB가 우세하다면 육상유입의 영향이 우세할 수 있다는 것을 시사하고 있다(Kim, 2006). 이러한 가정을 본 연구지역에 적용하여 분포 패턴을 Fig. 3에 도식화 하여 살펴보았다.

1차 조사에서 저염소화 PCBs는 4.3~60.0(평균 22.6%)의 백분율을 보였으며, 중염소화 PCBs는 22.0~91.9(평균 48.4%)의 백분율을 나타내었다. 고염소화 PCBs는 0~72.7(평균 29.0%)의 백분율을 보였다. 공동어시장 부근에 위치한 BN 2번에서 저염소화 PCBs가 60%로 다른 정점에 비해 높은 백분율을 보여 최근에 유입이 있었던 것으로 추정할 수 있었다. BN 1번에서 중염소화 PCBs가 높은 백분율(91.9%)을 보이고 있으며, 또한 BN 6번(77.2%), BN 7번(60.4%)에서 다소 높은 백분율을 보였다. 2차 조사에서 저염소화 PCBs는 7.7~55.1(평균 22.6%)의 백분율을 보였으며, 중염소화 PCBs는 39.5~92.3(평균 76.7%), 고염소화 PCBs는 0~5.4(평균 0.7%)의 백분율을 나타내었다. 선박수리소 부근에 위치한 BN 5번과 BN 8번에서 저염소화 PCBs와 중염소화 PCBs의 백분율이 비슷한 값을 보였으며, 이 외 정점에서 중염소화 PCBs가 약 75% 이상으로 다소 높은 백분율을 나타내었다. 1차 조사의 정점들이 고염소화 PCBs와 중염소화 PCBs가 높은 범위를 보인 반면, 2차 조사에는 2개의 정점을 제외한 정점에서 중염소화 PCBs가 다소 높은 범위를 보였다. 이는 오랫동안 쌓여 있던 PCBs가 해저퇴적물 수거로 인한 퇴적물 교란으로 고염소화 PCBs에서 중염소화 PCBs가 우세한 환경으로 변화한 것으로 추정할 수 있었다. PCBs는 1970년대부터 전 세계적으로 생산이 중단되었었으며, 우리나라에서 대기환경보전법, 수질보전법, 화학물질관리법에 의해 유독오염물질로 분류하여 관리 및 폐기물관리법에 따라 지정폐기물로 분하여 사용을 금지하고 있으며(Choi et al., 2001), 환경부에서는 PCBs가 함유된 제품 및 폐기물을 근절하기 위한 방안을 제기하기도 하였다(Ministry of Environment, 2005). 또한, Sinkkonen and Paasivirta (2000)는 염소함량에 따른 토양 중 반감기를 26,000~330,000 시간(h)으로 보고한 바 있으며, 염소함량이 증가함에 따라 반감기도 증가하는 것으로 나타난 바와 같이 PCBs는 규제에 의해 환경 중으로 유입이 되지 않은 대신 반감기가 긴 PCBs가 오랫동안 쌓여 있던 것으로 판단된다.

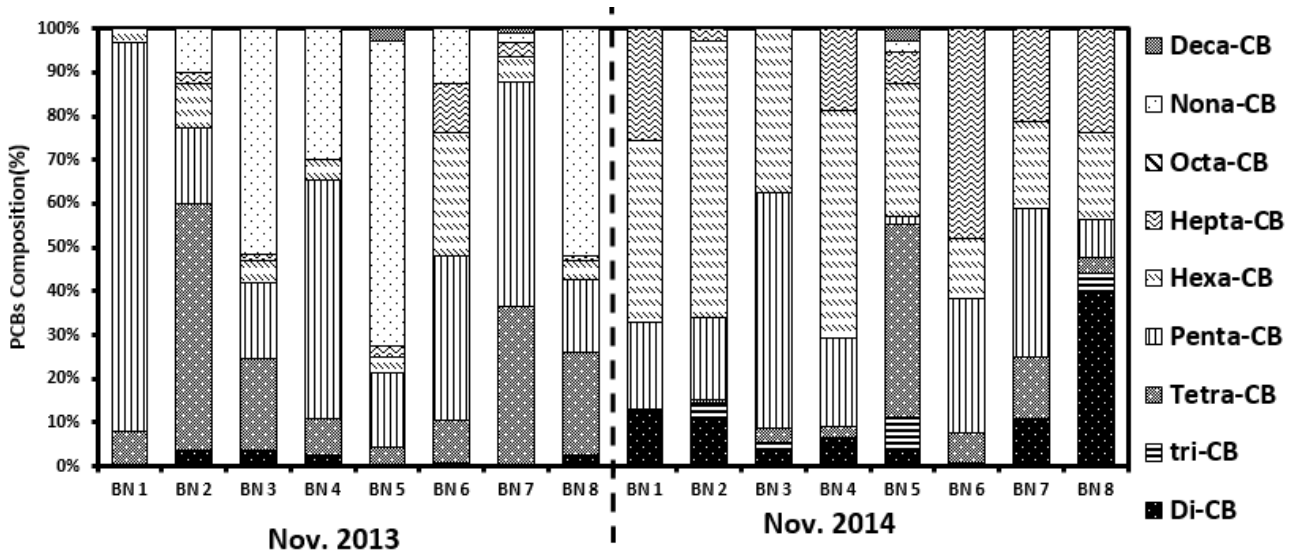


Fig. 3. Relative compositions of PCBs congeners in surface sediments of Busan south harbor.

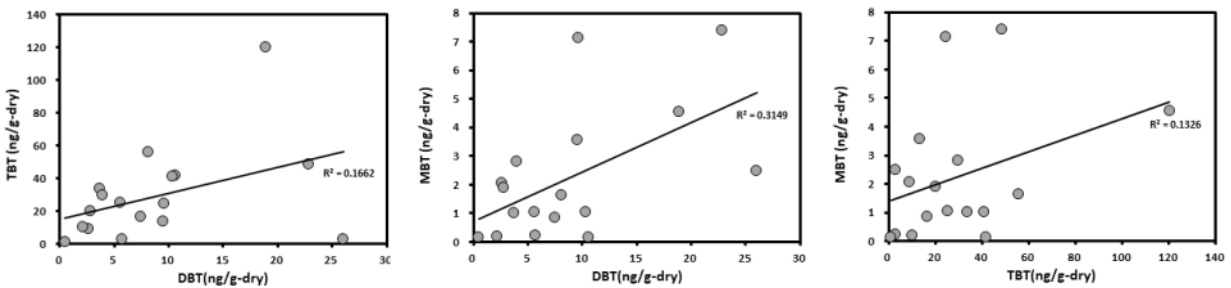


Fig. 4. Correlations between TBT and DBT, DBT and MBT, TBT and MBT in surface sediments of Busan south harbor.

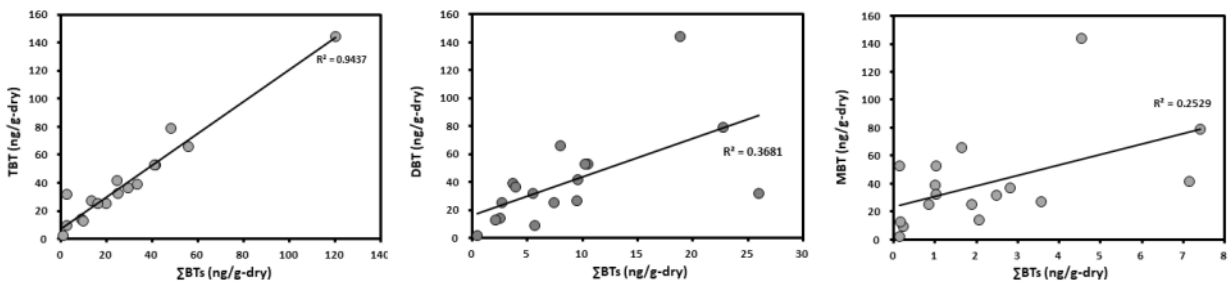


Fig. 5. Correlations between TBT, MBT, DBT and Σ BTs in surface sediments of Busan south harbor.

3.2.3 BTs의 상관관계를 이용한 유입원 추정

해양환경에서 BTs의 오염원을 규명하기 위해 TBT와 DBT, DBT와 MBT, TBT와 MBT 각각의 농도 상관성을 검토하여 이들 모두에서 높은 상관성을 보이면 BTs는 선박 등의 방오도료인 TBT에서 기인되는 것으로 보며, 일부 화합물 사이의 상관성이 낮으면 DBT 또는 MBT를 함유한 도시하수 또는 산업폐수가 하천을 통해 해양환경으로 유입된 것으로 판단할 수 있다(Kam et al., 2003). 또한 Shim et al.(1999)은 진해만에서 BTs의 오염원을 규명하기 위해 상관관계를 통해 오염

원을 검토한 결과, 대부분 지역에서는 선박 활동에 의한 방오도료에서 유입되었고, 일부 지역에서는 DBT를 함유한 폐수가 하천을 통해 해양으로 유입되었을 가능성이 높다고 보고하였다. Lee et al.(2005)은 제주도 서귀포항 내에서 상관관계를 이용해 유입원을 검토한 결과 DBT와 MBT를 함유한 도시하수 또는 산업폐수에 의한 유입이 아닌 선박활동 등에 의해 TBT가 유입된 것으로 보고하였다. 또한 Kam et al.(2011)은 제주항 내에서 상관관계를 이용해 유입원을 검토한 결과 TBT가 선박활동에 의해 유입된 것으로 보고하였다.

따라서, 본 연구에서는 부산 남항에서 BTs의 오염원을 규명하기 위해 TBT와 DBT, DBT와 MBT, TBT와 MBT 각각의 농도 상관성을 검토 이를 Fig. 4에 나타내었다. 상관관계를 살펴보면, TBT와 DBT, DBT와 MBT, TBT와 MBT의 중상관계수(r^2)가 각각 0.1(Pearson 상관분석 : $r=0.407$), 0.3(Pearson 상관분석 : $r=0.561$, $P<0.05$), 0.1(Pearson 상관분석 : $r=0.364$)으로 매우 약한 상관성을 나타내어 BTs는 선박 등의 방오도료인 TBT에서 기인이 아닌 DBT 또는 MBT를 함유한 도시하수 또는 산업폐수가 하천을 통해 본 연구지역에 유입되는 가능성이 높은 것으로 판단된다. 또한 BTs에 대한 TBT와 DBT 및 MBT 사이의 상관성을 검토 한 결과 TBT와 중상관계수(r^2)가 0.9 이상으로 매우 높은 상관성을 보이고 있었으며, DBT와 MBT의 경우 중상관계수(r^2)가 각각 0.2, 0.3으로 매우 약한 상관성을 나타내어, DBT와 MBT가 TBT의 분해산물이 아님을 말해 주고 있다(Fig. 5).

3.3 분석 항목간의 상관관계

각 분석항목간의 상관관계를 검토하기 위하여 분석항목들을 대상으로 SPSS 통계 프로그램을 이용하여 Pearson 상관분석을 실시하여 결과를 Table 4에 나타내었다.

1차 조사의 각 항목간의 상관관계를 살펴보면, PAHs, PCBs, BTs, TOC, 입도 간의 상관성은 보이지 않았다. 이는 Shim et al.(1999) 보고된 내용과 같이 진해만에서 표층퇴적물에 대한 유기탄소와 BTs와의 상관관계에서 유입원과 근접한 정점에서는 아주 낮은 상관성을 보인 반면, 유입원과 멀리 떨어질수록 다소 높은 상관성을 보인다고 보고하고 있으며, 이러

한 현상은 오염원과 인접한 지역에서는 상관성이 없어 퇴적물 중의 유기탄소보다는 유기주석화합물의 부하량에 의해 영향을 받는 것으로 보고하고 있다. 즉 유기물의 유기주석화합물의 흡착용량을 초과한 과잉의 유기주석화합물이 유입되면 유기물에 흡착되지 않기 때문에 상관성이 낮은 결과를 보인 것으로 보고했다(Kam et al., 2003). 따라서 1차 조사에서 유기물과 유기화합물간의 낮은 상관성을 보인 것은 매우 높은 농도의 유기화합물이 분포하여 낮은 상관성을 보인 것으로 사료된다. 2차 조사에는 1차 조사의 결과와는 달리 PAHs와 BTs, PCBs, TOC(BTs $r=0.756$, $P<0.05$, PCBs $r=0.760$, $P<0.05$, TOC $r=0.864$, $P<0.01$), PCBs와 TOC($r=0.792$, $P<0.05$)에서 높은 상관성을 보였으며, 모든 항목에서 TOC와 좋은 상관성을 보여 2차 조사에 해저퇴적물의 수거를 통해 PAHs, PCBs, BTs의 농도가 낮아져 항목간의 상관성이 높아진 것으로 사료된다.

3.4 해저퇴적물 중 생물학적 오염 수준

국내에서 해저퇴적물 중 PAHs, PCBs, BTs에 대해 생물학적 영향에 대한 관리 기준은 설정되어 있지 않은 상태이다. 전 세계적으로도 해저 퇴적물에 대한 명확한 기준안이 없지만, 미국해양대기청(National Ocean and Atmosphere Administration, NOAA)에서 퇴적물 중 PAHs와 PCBs에 대하여 생물학적 영향에 대한 기준인 ERL(Effect Range-Low, PCBs : 21.6 ng/g, PAHs : 4,022 ng/g), ERM(Effect Range-Median, PCBs : 189 ng/g, PAHs : 44,792 ng/g)을 설정하여 관리해 오고 있다. ERL 기준은 오염물질의 생물영향 발생이 10%, ERM은 오염물질의

Table 4. The correlation coefficient between PAHs, PCBs, BTs and Grain size in surface sediments of Busan south harbor

2013 year	BTs	PAHs	PCBs	TOC	Gravel	Sand	Mud
BTs							
PAHs	0.600						
PCBs	0.600	0.646					
TOC	0.199	0.295	0.591				
Gravel	0.124	0.534	0.400	0.466			
Sand	0.02	-0.441	-0.713*	-0.106	-0.577		
Mud	-0.157	-0.157	-0.109	0.331	-0.398	-0.472	
2014 year	BTs	PAHs	PCBs	TOC	Gravel	Sand	Mud
BTs		0.756*	0.662	0.743*	0.625	-0.674	0.045
PAHs			0.760*	0.864**	0.51	-0.663	0.156
PCBs				0.792*	0.564	-0.278	-0.319
TOC					0.726*	-0.675	-0.069
Gravel						-0.577	-0.472
Sand							-0.449
Mud							

** Correlation is significant at the 0.01 level

* Correlation is significant at the 0.05 level

생물영양 발생이 50%일 때로 정하여 퇴적물을 관리하고 있다(Long et al., 1995). 본 연구결과를 NOAA의 ERL과 ERM과 비교하여 Fig. 6과 7에 나타내었다.

PAHs의 경우 1차 조사에서 부산 남항 바깥 부근에 위치한 BN 1번(2,402.7 ng/g-dry wt.), 물양장 부근에 위치한 BN 4번(720.0 ng/g-dry wt.), 선박수리소 부근에 위치한 BN 8번(1,339.6 ng/g-dry wt.)에서 ERL 수준보다 낮은 수준을 보였으며, 이 외 정점에서 ERL보다 상위하는 수준을 보였다. 2차 조사에 해수의 유동이 극히 적은 BN 7번(1차-7617.4 ng/g-dry wt., 2차-4437.8 ng/g-dry wt.)을 제외한 모든 정점에서 ERL보다 낮은 수준을 보였으며, BN 7번에서 2차 조사에 비해 1차 조사에 ERL에 근접하였다. 이는 지형적 특성으로 해수 유동이 극히 적어 외해수와의 희석이 원활하지 않은 결과로 사료된다.

PCBs의 경우 1차 조사에 전 정점에서 ERL보다 크게 높은 수준을 보였으며, 공동어시장 부근에 위치한 BN 2번(203.6 ng/g-dry wt), 선박수리소 부근에 위치한 BN 5번(316.9 ng/g-dry wt), 해수의 유동이 적은 BN 7번(325.9 ng/g-dry wt)에서 ERM 보다 상위하는 높은 농도 수준을 보였다. 2차 조사에는 부산 남항 가장 바깥 해역에 위치한 BN 1번(2.6 ng/g-dry wt), 물양장 부근에 위치한 BN 3번(11.3 ng/g-dry wt), 선박수리소 부근

에 위치한 BN 8번(11.7 ng/g-dry wt)에서 ERL 보다 낮은 농도 수준을 보였다. 이 외 정점에서는 ERL을 약간 초과하는 농도 수준으로 ERM을 초과하지는 않았다.

4. 결론

정화·복원이 행해지고 있는 부산 남항의 해저퇴적물에 대하여 정화·복원 전·후의 해저퇴적물 중 유기오염물질의 분포특성과 유입원을 파악하기 위하여 PAHs, PCBs, BTs, TOC, 입도를 분석하였다.

PAHs, PCBs, BTs, TOC의 분포특성은 선박수리소 부근에 위치한 BN 5번, BN 6번과 폐쇄적 지형으로 해수의 유입이 적은 BN 7번에서 모든 항목이 다른 정점에 비해 다소 높은 농도를 보였으나, 1차 조사시기에 비해 2차 조사시기에 감소하는 경향을 보였다.

PAHs, PCBs, BTs의 유입원을 각 화합물의 특성을 이용하여 추정된 결과, PAHs는 1차 조사에서 모든 정점이 연소기원을 타나내었으며, 2차 조사에서 연소기원과 유류기원이 복합적으로 나타나는 현상을 보였는데, 이는 2차 조사시기에 행해진 해저퇴적물 수거 등에 의한 영향으로 기원의 교란이 일어난 것으로 판단된다. PCBs는 1차 조사에 고염소화 PCBs와 중염소화 PCBs가 다양한 범위를 보인 반면 2차 조사에는 2개의 정점을 제외한 정점에서 중염소화 PCBs가 다소 높은 범위를 보였다. 이는 오랫동안 쌓여 있던 PCBs가 해저퇴적물 수거로 인하여 고염소화 PCBs가 우세한 환경에서 중염소화 PCBs가 우세한 환경으로 변화했다는 것을 시사한다. 2차 조사에는 조사시기에 행해진 해저 퇴적물 수거 등의 영향으로 BN 5번, BN 8번에서 저염소화 PCBs가 우세한 환경으로 나타남에 따라 자세한 유입원 모니터링이 필요할 것으로 판단된다. BTs는 TBT, DBT, MBT와 BTs 상호간의 상관관계를 이용한 유입원 BTs는 TBT와 DBT, DBT와 MBT, TBT와 MBT 각각의 농도 상관관계를 이용한 유입원 결과에서 선박 등의 방오도료인 TBT에서 기인이 아닌 DBT 또는 MBT를 함유한 도시하수 또는 산업폐수가 하천을 통해 본 연구지역에 유입되는 가능성이 높은 것으로 판단되며, DBT와 MBT가 TBT의 분해산물이 아닌 것으로 판단된다.

따라서, 부산 남항의 PAHs 유입은 연소기원, PCBs 유입은 육상기원, BTs 유입은 도시하수 또는 산업폐수가 하천에 의한 기원으로 유추할 수 있다.

사 사

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입(No. 2017R1D1A3B03035529).

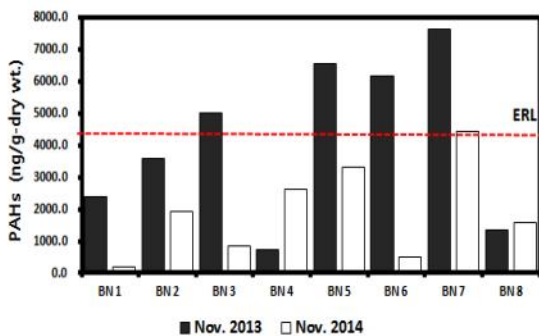


Fig. 6. Concentrations of PAHs in surface sediment of Busan south harbor (The dotted lines are the range of ERL and ERM).

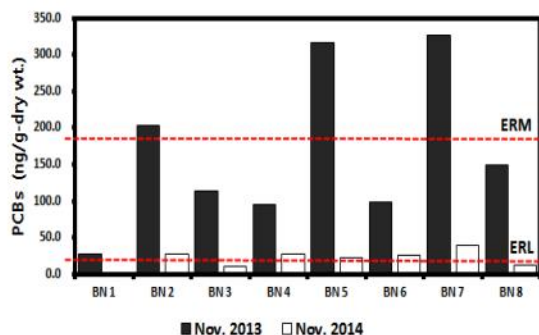


Fig. 7. Concentrations of PCBs in surface sediment of Busan south harbor (The dotted lines are the range of ERL and ERM).

References

- [1] Budzinski, H., J. Bellocq, C. Pierard, and P. Garrigues(1997), Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.*, Vol. 58, pp. 85-97.
- [2] Cheikyula, J. O., J. Koyama, and S. Uno(2009), Micronuclei and other nuclear abnormalities formation in the red sea bream, *Pagrus major*, exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Jpn. J. Environ. Toxicol.*, 12(1), pp. 33-39.
- [3] Choi, H. G., S. S. Kim, H. B. Moon, and P. Y. Lee(2001), Horizontal and vertical profiles of PCBs in sediments from the southeastern coastal areas of Korea, *J. of the Korean Society of Oceanography*, 36(4), pp. 93-100.
- [4] Choi, J. Y., D. B. Yang, G. H. Hong, S. H. Kim, C. S. Chung, K. R. Kim, and K. D. Cho(2012), Potential Human Risk Assessment of PCBs and OCPs in Edible Fish Collected From the Offshore of Busan, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 34(12), pp. 810-820.
- [5] Choi, M., H. G. Choi, H. B. Moon, and G. Y. Kim(2009), Spatial and temporal distribution of tributyltin (TBT) in seawater, sediments and bivalves from coastal areas of Korea during 2000-2005, *Environ. Monit. Assess.*, 151, pp. 301-310.
- [6] Dowson, P. H., J. M. Bubb, T. P. Williams, and J. N. Lester (1993), Degradation of tributyltin in freshwater and estuarine marina sediments, *Wat. Sci. Tech.*, 28(8-9), pp. 133-137.
- [7] Eganhouse, R. P.(2004), Molecula markers and their use in environmental organic geochemistry, In: R. J. Hill, J. Leventhal, Z. Aizenshtat, M. J. Baedecker, G. Claypool, R. Eganhouse, M. Goldhaber, K. Peters, editors, *The Geochemical Society Special Publications Series 9. Geochemical Investigations in Earth and Space Science: A Tribute to Isaac R. Kaplan*. Amsterdam: Elsevier Science, pp. 143-158.
- [8] Erickson, M. D.(1992), *Analytical chemistry of PCBs*. Lewis publishers. Michigan, USA.
- [9] Fent, K. and M. D. Muller(1991), Occurrence of organotins in municipal was tewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant, *Environ. Sci. Technol.*, 25(3), pp. 489-493.
- [10] Gravato, C. and M. A. Santos(2002), Juvenile sea bass liver P450, EROD induction, and erythrocytic genotoxic responses to PAH and PAH-like compounds, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 51(2), pp. 115-127.
- [11] Horiguchi, Y., N. Inoue, M. Masuda, T. Kashimoto, J. Katahira, N. Sugimoto, and M. Matsuda(1997), *Bordetella bronchiseptica* dermonecrotizing toxin induced reorganization of actin stress fibers through deamidation of Gln-63 of the GTP-binding protein Rho, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 94(21), pp. 11623-11626.
- [12] Kam, S. K., H. J. Kim, C. G. Hu, Y. C. Choi, and M. G. Lee(2003), Distribution of Butyltin Compounds in Surface Sediments inside Hallim Harbor of Jeju Island, Korea, *Journal of Environmental Science International*, 12(7), pp. 753-762.
- [13] Kam, S. K., C. G. Hu, and M. G. Lee(2011), Contamination of Butyltin Compounds in Sediments inside Jeju Harbor of Jeju Island, *Journal of Environmental Science International*, 20(5), pp. 655-665.
- [14] Kang, S. D.(2018), Improvement effect of purification and restoration on sediment from polluted sea area:focusing on the sea areas of Yeosu New port and Sunso, Chonnam National University Department of Fisheries Sciences, doctoral thesis, pp. 9-10.
- [15] Kannan, U., O. Landgraff, and H. Steinhart(1992), Cyclic organochlorines in benthic organism from the North Sea and the German Bight. *Analysis Magazine*, 20(6), pp. 70-73.
- [16] Kiceniuk, J. W. and S. Ray(1994), *Analysis of contaminants in edible aquatic resoures: general considerations, metals, organometallics, tainting, and organics*, VCH Publishers, pp. 429-452.
- [17] Kim, H. J.(2010), A Study on the Spatial and Seasonal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Heavy Metals in Sediments around Gwangyang Bay, Department of Fisheries Science (Oceanography) Graduate School Chonnam National University, Master`s thesis, pp. 18-20.
- [18] Kim, J. G., H. S. Kim, K. S. Kim, and D. S. Lee(2005), Concentration and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Lake of Sihwa, 27(7), pp. 690-696.
- [19] Kim, J. H.(2006), A study on the Distribution of Organochlorine compounds in Gwangyang Bay and Gamak Bay, Department of Fisheries Science (Oceanography) Graduate School Chonnam National University, Master`s thesis, pp. 20.
- [20] Kumata, H., J. Yamada, K. Masuda, H. Takada, Y. Sato, and T. Sakurai(2002), Benzothiazolamines as tire-derived molecular markers: sorptive behavior in street runoff and application to source apportioning, *Environ. Sci. Technol.*, 36(4), pp. 702-708.
- [21] Lee, J. H., H. S. Cho, S. W. Seol, C. R. Cho, and Y. O. Kim(2004), Contaminations of organotin compounds, nonylphenol and bisphenol-A in sediments of Masan bay, *Journal of Environmental Science International*, pp. 28-35.

- [22] Lee, J. H.(2012), A Study on the Distribution Characteristic of PCDD/DFs and coplanar-PCBs in Surface sediments around in Gwangyang bay, Department of Fisheries Science (Oceanography) Graduate School Chonnam National University, Master's thesis, pp. 49-50.
- [23] Lee, M. K., Y. C. Choi, B. C. Ko, and S. K. Kam(2005), Distribution characteristics of Butyltin Compounds in Sediments inside Seogwipo Harbor of Jeju Island, Korea, *Journal of Environmental Science*, 14(12), pp. 1141-1153.
- [24] Long, E. R., D. D. Macdonald, S. L. Smith, F. D. Calder(1995), Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments, *Environ. Manage.*, 19, pp. 81-97.
- [25] McElroy, A. E., J. W. Farrington, and J. M. Teal(1989), In Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the aquatic environment, ed. U. Vanarasi. CRC press, Boca Raton, FL., pp. 1-40.
- [26] Ministry of Environment,(2005), Development plan for proper waste treatment system for PCB-containing products.
- [27] Ministry of Oceans and Fisheries(2001), The Effects of Endocrine disrupting Chemicals in Marine Resources, BSPG 325-00-1409-4, p. 300.
- [28] Ministry of Oceans and Fisheries(2005), Development of national framework on survey, cleanup and remediation of marine contaminated sediment (II), pp. 240-241.
- [29] Ministry of Oceans and Fisheries(2008), Research on establishing management measures for landborne source pollutants.
- [30] Ministry of Oceans and Fisheries(2013a), Marine Environmental Process Test Standard.
- [31] Ministry of Oceans and Fisheries(2013b), Marine Environment Standard.
- [32] MOMAF(2002), Cause of Phenomena of Getnokgum and the Way to Control it, Ministry of Maritime Affairs and Fisheries (MOMAF), p. 263 (in Korean with English abstract).
- [33] National Institute of Environmental Research(2011), Environmental Test and Inspection QA/QC Handbook.
- [34] Park, P. S., N. S. Kim, U. H. Yim, W. J. Shim, G. B. Kim(2009), Spatial and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the shipyard area in Gohyeon Bay, *J. Korea Soc. Mar. Environ. Eng.*, 12(2), pp. 68-74.
- [35] Sim, W. J., J. R. Oh, S. H. Kang, J. H. Shim, S. H. Lee(1999), Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosed bay system, Korea, *Environ. Pollut.*, 106(3), pp. 351-357.
- [36] Sinkkonen, S. and J. Paasivirta(2000), Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling, *Chemosphere*, Volume 40, Issues 9-11, May-June 2000, pp. 943-949.
- [37] US EPA(1993), Integrated Risk Information System (IRIS): Benzo[a]pyrene, Office of research and development, national center for environmental assessment, pp. 251-269.
- [38] US EPA(2000), Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories volume 2 risk assessment and fish consumption limits third edition, EPA 823-B-00-008, p. 383.
- [39] WHO(1998), EHC 202: Polycyclic aromatic hydrocarbons, selected non-hydrocyclic.
- [40] Yan, W., J. Chi, Z. Wang, W. Huang, and G. Zhang(2009), Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China, *Environ. Pollut.*, 157(6), pp. 1823-1830.
- [41] Yim, U. H., S. H. Hong, S. Y. Ha, G. M. Han, J. G. An, N. S. Kim, D. I. Lim, H. W. Choi, W. J. Shim(2014), Source- and region-specific distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Jinhae Bay, Korea, *The Science of the total environment*, 470-471, pp. 1485-1493.
- [42] Yu, J. H.(2010), A Study on the Recent Trend of Organotins Pollutions in Surface Sediments around Gwangyang Bay, Department of Fisheries Science(Oceanography) Graduate School Chonnam National University, Master's thesis, pp. 49-50.
- [43] Yunker, M. B., R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, and S. Sylvestre(2002), PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Org. Geochem.*, 33(4), pp. 489-515.
- [44] Zakaria, M. P., H. Takada, S. Tsutsumi, K. Ohno, J. Yamada, E. Kouno, and H. Kumata(2002), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs, *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp. 1907-1918.

Received : 2020. 03. 17.

Revised : 2020. 04. 24.

Accepted : 2020. 04. 27.