

## 국내 주요 호소 퇴적물 중 PAHs 오염도 평가 및 특성 분석

진달래<sup>†</sup> · 조항수 · 김경희 · 박지형 · 허인애

국립환경과학원 물환경연구부 물환경공학연구과

## Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Lake and Reservoir Sediments in Korea

Dal Rae Jin<sup>†</sup>, Hang-Soo Cho, Kyung Hee Kim, Ji Hyoung Park, and In Ae Huh

Water Environmental Engineering Research Division, Water Environment Research Department, National Institute of Environmental Research

Received December 2, 2019 / Accepted December 6, 2019

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are pollutants that require management as they are continuously formed by natural and anthropogenic processes. We assessed PAH pollution in freshwater sediment in major lakes and reservoirs of Korea. We collected samples of surface sediment in spring 2018; these were sieved to obtain sand, silt and clay (<2 mm). We extracted dry sediment using Hexane:Acetone(1:1) and analyzed the concentration of 16 PAHs by GC-MS. Measured concentration of PAHs was compared with threshold effect concentration(TEC) and probable effect concentration (PEC), and concentration ratio of chemical species was analyzed to track source. PAH concentrations ranged from 13 ng/g-dw to 1 337 ng/g-dw, (median 123 ± 204 ng/g-dw), which are below TEC and are similar or slightly lower than those reported by previous studies. At most sites, the dominant PAH source was natural combustion such as forest fires rather than anthropogenic such as petroleum. In contrast, the site with the highest PAH concentration (1 337 ng/g-dw) in Dae-am reservoir indicated natural and anthropogenic sources. Pollution levels of PAHs in reservoirs and lakes in Korea is not of concern in general. However, some sites with PAHs from anthropogenic sources need to be monitored to investigate possible increase in PAH concentrations in future.

**Key words:** PAHs, Sediment, Pollution assessment, Pollution evaluation guideline, Composition ratio of 16 PAHs

### 1. 서 론

다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAHs)는 두 개 이상의 벤젠고리로 이루어진 약 200종 이상의 방향족 화합물로 환경에서 쉽게 발견할 수 있는 물질 중 하나이다. PAHs의 기원은 자연 발생(Natural source)과 인위적 발생(Anthropogenic source)으로 구분한다. 자연 발생은 지진, 화산, 산불 등의 자연 연소, 인위적 발생은 화석연료를 사용하는 산업 공정, 자동차 연료 및 배출가스, 소각, 발전, 가정 난방 등 인간 활동에 따른 석유계 연소에 및 화학 사고에

의한 유류 유출 등에 의해 발생한다(WHO, 1998).<sup>1)</sup> 따라서 PAHs는 자연 및 인간 활동에 의해 끊임없이 발생되어 환경으로 유입되며, 강이나 바다의 부유 물질에 흡착되거나, 해저, 하천·호소에 퇴적되거나 생물에 축적된다(Law and Whinnett, 1992).<sup>2)</sup> 특히 PAHs는 난분해성, 친유성 물질로 퇴적물에 축적되기 쉬우며(Berardescok et al., 1998 and Taylor and Jones, 2001)<sup>3,4)</sup> 먹이사슬에서 생물농축(bio accumulation)이 일어난다. PAHs는 벤젠 고리가 4개 미만이면 저분자량 PAHs(low molecular weight PAH, L-PAHs), 4개 이상이면 고분자량 PAHs(high molecular weight PAH,

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-32-560-7425, Fax: 82-32-568-2046, E-mail: jin7425@korea.kr

H-PAHs)로 분류된다. H-PAHs는 이매페류의 유전독성, 포유류의 신경독성, 인간의 면역 독성과 함께 기형이나 돌연변이를 유발하며 발암성이 있는 것으로 알려져 있다(White, 2002; Saunders et al., 2002; Iwano et al., 2010; Peterson et al., 2003).<sup>5-8)</sup> 특히 고분자 PAHs인 Benz[a]anthracene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a] pyrene, Indeno [1,2,3-c,d]pyrene, Dibenz[a,h]anthracene은 국제암연구센터(International Agency on Cancer Research, IARC)에서 분류한 인체 발암 물질로<sup>9-11)</sup> 지속적 관리를 위해 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 33종(31개의 PAHs 및 2개의 알킬유도체), 미국 환경청(US-Environmental Protection Agency, US-EPA)에서는 16종 화합물을 관리하고 있다(Table 1).

이에 위해성이 높은 PAHs를 중심으로 다양한 연구가 이루어지고 있다. Bell 등은 퇴적물 내 PAHs의 거동 및 반응성을 연구하였고(Bell et al., 2016)<sup>12)</sup> Zhang과 Ololade 등은(Zhang et al., 2019 and Ololade et al., 2017)<sup>13,14)</sup> 단순 독성 발현이 아닌 생물 체내의 독성 발현 기작 및 경로에 대한 연구를 하였다. 또한 지속적으로 발생하는 PAHs의 오염을 해결하기 위해 발생 원인을 찾는 오염원 추적 기법에 관한 연구(Froger et al., 2019 and Rocha et al., 2010)<sup>15,16)</sup> 및 remediation, capping 등 정화·복원(Liang et al., 2017; Kuppusamy et al., 2017)<sup>17,18)</sup>에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 따라서 다양한 연구의 활용과 발전을 위해 PAHs

현황을 파악 및 모니터링은 필수라 할 수 있다. 미국, 중국, 프랑스 등 각 국은 PAHs 현황을 파악하기 위해 지속적으로 조사를 하고 있으며 하천 및 호소 뿐만 아니라 오염된 항구, 산업 단지 등 다양한 지역을 대상으로 하고 있다(Huang et al., 2014; Ning et al.; Bouloubassi et al., 2012).<sup>19,20)</sup> 그러나 국내의 경우 PAHs에 대한 모니터링 및 연구는 해양퇴적물 및 대기를 중심으로 이루어지고 있으며<sup>21-24)</sup> 담수 퇴적물의 경우 낙동강 권역 일부 지점을 대상으로 한 연구가 이루어졌을 뿐(강 등, 2010)<sup>25)</sup> 전국을 대상으로 한 보고는 되지 않았다.

이에 본 연구에서는 전국의 주요 호소 퇴적물 내 PAHs의 오염 정도와 특성을 파악하기 위해 US-EPA에서 우선 관리 대상으로 설정한 16종의 PAHs를 분석하여 저서 환경에 미치는 영향을 평가 하였으며, PAHs의 기원 추적을 통해 PAHs 발생 경로를 파악하여 관리 방향을 제시하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 조사 지점

퇴적물 내 PAHs 조사는 49개 주요 호소 130개 지점에서 수행하였다(Fig. 1). 주요 호소는 중권역별 수질 및 수생태계 목표기준(환경부고시 제2015-254)에 따라 선정하였다. 권역별 채취지점은 한강 팔당호 등 13개 호소 40지점, 낙동강 안동호 등 14개 호소 32지점, 금

**Table 1.** US-EPA priority management 16 PAHs

Classification	Species	Abbreviations	Nuber of rings	Group
L-PAHs	Naphthalene	Nap	2	3
	Acenaphthylene	Acy	3	3
	Acenaphthene	Ace	3	3
	Fluorene	Flu	3	3
	Phenanthrene	Phe	3	3
	Anthracene	Ant	3	3
	H-PAHs	Fluoranthene	Fla	4
Pyrene		Pyr	4	3
Benzo[a]anthracene		BaA	4	2A
Chrysene		Chr	4	3
Benzo[b]fluoranthene		BbF	5	2B
Benzo[k]fluoranthene		BkF	5	2B
Benzo[a]pyrene		BaP	5	1
Dibenzo[a,h]anthracene		Dac	5	2B
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene		InP	6	2B
Benzo[g,h,i]perylene		BgP	6	3

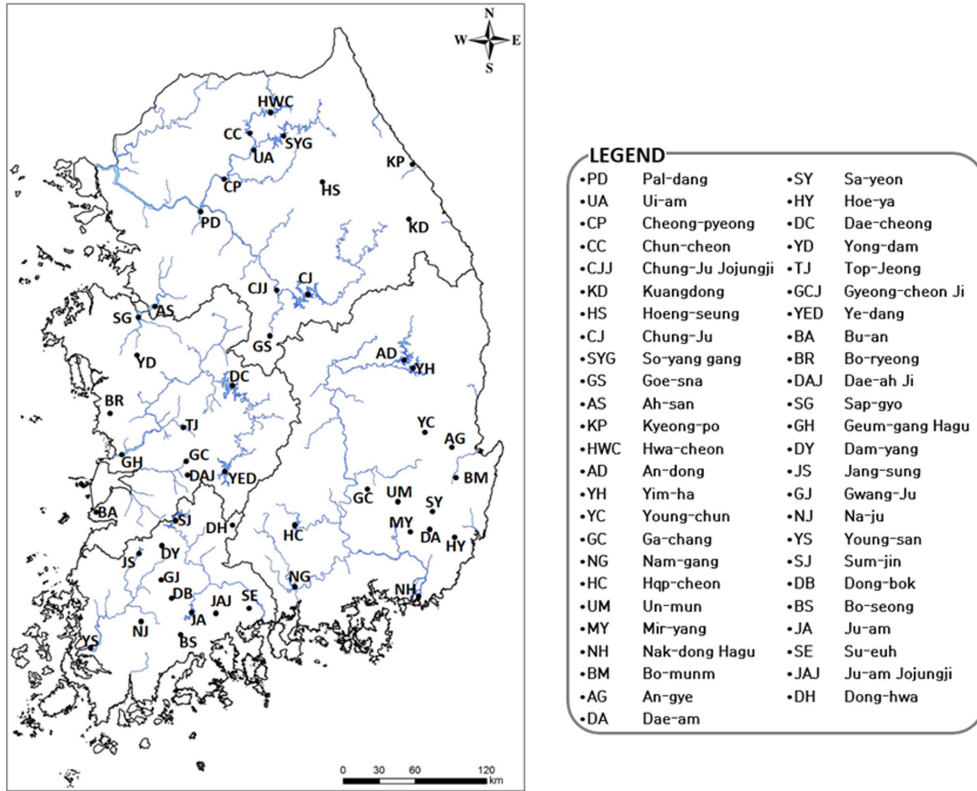


Fig. 1. Location of sampling lake and reservoirs.

강 대청호 등 10개 호소 32지점, 영산강 장성호 등 12개 호소 26지점이다(Table 2).

**2.2. 퇴적물 시료 채취**

퇴적물 시료 채취는 물환경측정망 운영계획(환경부, 고시 제2016-58호)<sup>26)</sup> 및 수질오염공정시험기준(환경부, 제2015-238호)<sup>27)</sup>에 따라 2018년 4월~6월의 3개월간 수행하였다. 시료는 지점 당 표층 퇴적물을 5회 이상 채취하여 동량을 고르게 혼합한 뒤 2 mm 체를 이용하여 현장에서 체질한 후 실험실에서 동결건조 및 분쇄하여 사용하였다.

**2.3. 퇴적물 내 PAHs 분석**

퇴적물 내 PAHs 분석은 하천·호소 등 퇴적물측정망 매뉴얼(환경부, 고시 제2011-92호)을 따랐다.<sup>28)</sup> 분쇄된 시료는 가속용매추출장치(Accelerated Solvent Extraction, ASE)를 이용하여 헥산과 아세톤 혼합용매(1:1)로 추출하였다. 추출 시료는 실리카겔 컬럼을 통과시켜 정제하였으며, 유분을 제거하기 위해 실리카겔 컬럼 하단에

플로리실을 함께 충전하여 디클로로메탄과 펜탄 혼합용매(2:3) 250 mL로 용출하고 전처리표준물질 5종과 실린지첨가표준물질을 주입 후 GC/MS로 16-PAHs를 각각 정량하였다(Table 3). NIST社의 SRM 1944를 이용하여 사전정도관리 한 결과 개별 화합물의 정확도 70% 이상, 정밀도 15% 이하, 회수율 60%~130%로 정도관리 목표를 만족하였다.

**2.4. PAHs 평가 방법**

**2.4.1. PAHs 오염도 평가**

PAHs 오염도 평가를 위하여 맥도널드가 제시한 가이드라인(Macdonald et al., 2003)을 적용하였다<sup>29)</sup>. 현재 국내 담수 퇴적물 내 PAHs 가이드라인이 확립되어있지 않아, 본 가이드라인을 적용하였다. 적용한 가이드라인은 2003년 맥도널드가 제시한 임계영향농도(Threshold effect concentration, TEC, 주의수준) 및 유력영향농도(Probable effect concentration, PEC, 관리수준)로 저서 생물에 대한 악영향을 반영한 농도이다. 가이드라인을 도출하기 위해 맥도널드는 북미에서 여러 방법과

**Table 2.** Information of sampling site and sample ID

Sphere	Lakes and Reservoirs	ID	Sphere	Lakes and Reservoirs	ID
Han River	Pal-dang	PD1~5	Nakdong River	Sa-yeon	SY1~2
	Ui-am	UA1~3		Hoe-ya	HY1~2
	Cheong-pyeong	CP1~3		Dae-cheong	DC1~6
	Chun-cheon	CC1~3		Yong-dam	YD1~4
	Chung-Ju Jojungji	CJJ1~2	Top-Jeong	TJ1~2	
	Kuangdong	KD	Gyeong-cheon Ji	GCJ1~2	
	Hoeng-seung	HS1~3	Geum River	Ye-dang	YED1~3
	Chung-Ju	CJ1~4		Bu-an	BA1~3
	So-yang gang	SYG1~5		Bo-ryeong	BR1~3
	Goe-sna	GS1~3		Dae-ah Ji	DAJ1~3
	Ah-san	AS1~3		Sap-gyo	SG1~3
	Kyeong-po	KP1~2		Geum-gang Hagu	GH1~3
	Hwa-cheon	HWC1~3		Dam-yang	DY1~2
	An-dong	AD1~3		Jang-sung	JS1~2
Yim-ha	YH1~3	Gwang-Ju		GJ1~2	
Young-chun	YC1~2	Na-ju		NJ1~2	
Ga-chang	GC1~2	Young-san	YS1~3		
Nam-gang	NG1~3	Sum-jin	SJ1~3		
Nakdong River	Hqp-cheon	HC1~3	Youngsan River	Dong-bok	DB1~2
	Un-mun	UM1~2		Bo-seong	BS1~2
	Mir-yang	MY1~2		Ju-am	JA1~3
	Nak-dong Hagu	NH1~3		Su-euh	SE1~2
	Bo-munm	BM1~2		Ju-am Jojungji	JAJ 1,3
	An-gye	AG		Dong-hwa	DH
	Dae-am	DA1~2			

**Table 3.** Analytical Method of PAHs

Parameter	Conditions
Model	6890N
Column	DB-5MS(30 m, 0.32 mm, 0.25 μm)
GC Carrier gas	He(1.0 mL/min)
Injection mode	Splitless
Inlet temperature	290°C
Model	5973
Energy of ionization	70 eV
Ionization mode	EI
MS Mode of acquisition	SIM
Transfer line temperature	280°C
Source temperature	280°C

자료로부터 도출된 개별 가이드라인을 기하 평균하여 consensus-based TEC 값을 1,610 ng/g-dw, consensus-based PEC 값을 22,800 ng/g-dw 으로 제시하였다.

**2.4.2. PAHs의 기원 추적 방법**

PAHs는 기원에 따라 주로 생성되는 종이 다르다. Baumard et al.(1999)<sup>30)</sup>는 2-3의 벤젠고리를 가진 L-PAHs가 많을 경우 유류에 의한 기원, 4-6의 벤젠고리를 가진 H-PAHs가 많으면 연소 기원이라는 연구결과를 발표하였다. 이에 국내 호소 퇴적물의 기원을 추적하기 위해 Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene의 농도비를 이용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 퇴적물 내 PAHs 농도 분포**

국내 49개 주요 호소 130지점 퇴적물에서 검출된 16-PAHs 농도 범위는 13 ng/g-dw~1 337 ng/g-dw, 전체 중앙값은 123 ng/g-dw ± 204 g/g-dw로 나타났다(Fig. 2). 국내 주요 호소는 Fig. 1과 같이 주로 남쪽으로 집중되어 있다. 한강 및 금강의 경우 호소들이 분산되어

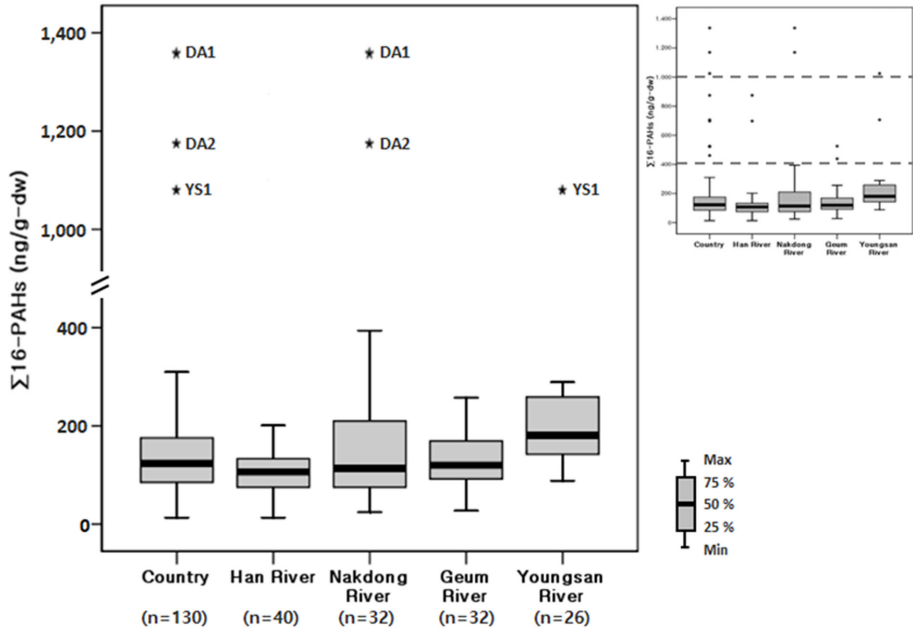


Fig. 2. The concentrations of 16-PAHs in lake and reservoir sediments.

있고 주로 육지 내에 분포하고 있다. 낙동강은 남동 해안 가까이, 영산강은 영산강 및 섬진강 본류 사이에 분포하고 있으며 울산, 부산 등 국가산업단지 주변에 위치하고 있다. 이에 본 연구에서는 4대강 권역의 호소의 분포 지역에 따라 특성이 다를 것이라 예상하고 권역을 대상으로 데이터를 비교하였다.

권역별 중앙값은 영산강 권역에서 327 ng/g-dw ± 198 ng/g-dw로 가장 높았고 낙동강 및 금강 권역에서 각각 114 ng/g-dw ± 335 ng/g-dw, 120 ng/g-dw ± 112 ng/g-dw, 한강 권역 107 ng/g-dw ± 157 ng/g-dw 순으로 나타났다.

16-PAHs 농도가 1 000 ng/g-dw 이상인 고농도 지점은 낙동강 권역의 대암댐1(1 337 ng/g-dw), 대암댐2(1 169 ng/g-dw) 및 영산강 권역의 영산호1(1 024 ng/g-dw) 지점이었다.

권역별 PAHs 농도 분포 특성을 선행 연구와 비교하려 하였으나 국내 연구 중 전국 호소 퇴적물 내 PAHs 농도 분포에 관한 연구 부재로 연안 퇴적물 및 권역별 선행 연구를 활용 하였다(Yim et al., 2007).<sup>31)</sup> Yim 등은 영일만(746~18 457 ng/g-dw), 울산만(168~1 490 ng/g-dw), 부산만(28~3 835 ng/g-dw) 퇴적물의 PAHs가

Table 4. Comparison of 16-PAHs in sediments from various locations (ng/g-dw)

Location	Number of PAHs	PAHs		Reference
		Mean	Range	
National wide lakes and reservoirs, Korea	16	180	13~1 337	This Study
Michigan Lake, USA	14	-	213~1 291	Huang et al., 2014
Mahakam River, Indonesia	16	605	55~2 256	Hadibarate et al., 2019 <sup>32)</sup>
Yellow River, China	16	2287	2250~2 324	Ning et al., 2013 <sup>33)</sup>
Gomti, River, India	16	697	5~3 723	Malik et al, 2011 <sup>34)</sup>
Brisbane River, Australia	15	849	148~3 079	Duodu et al., 2017 <sup>35)</sup>
Rhone River, France	15	1070	~6 330	Bouloubassi et al., 2012
Maryut Lake, Egypt	16	837	39.4~6 200	Barakat et al., 2011 <sup>36)</sup>
Barcelona harbor, Spain	16	-	1740~8 420	Baumard et al. 1998 <sup>37)</sup>
Nova Scotia harbor, Canada	16	6007	37~336 770	Davis et al., 2018 <sup>38)</sup>
southcentral Pennsylvania, USA	19	4100	44~26 200	Witter et al., 2014 <sup>39)</sup>

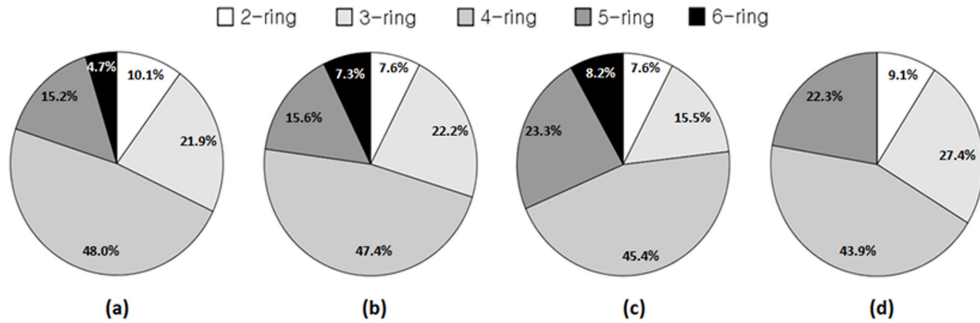


Fig. 3. Compositions of 16-PAHs in lake and reservoir sediments. (a)Han River, (b) Nakdong River, (c) Geum River, (d) Youngsan River.

국내에서 가장 높은 수준이며 광양만(38~420 ng/g-dw), 목포(650~ng/g-dw), 군산(560 ng/g-dw) 지역의 농도가 그 다음으로 높다고 보고하였다. 이 중 울산만의 경우 본 연구와 농도 범위가 유사하였고 영일만, 부산만은 본 연구에 비해 높은 수준으로 나타났다. 또한 시화호(36.4 ng/g-dw~128 ng/g-dw) 및 화옹호(10.1 ng/g-dw~116 ng/g-dw)의 PAHs 농도가 다른 지역과 비교하여 매우 낮다고 하였는데, 이는 낙동강 및 영산강 권역의 PAHs 농도가 높고 한강 권역의 PAHs가 가장 낮은 본 연구 결과와 유사하다 할 수 있다.

전국을 대상으로 담수 퇴적물 내 PAHs 농도를 모니터링 결과는 없으나 낙동강의 경우 강 등(강 등, 2010)의 선행 연구가 있어 비교 가능하였다. 강 등에 따르면 낙동강 하천 및 호소 퇴적물 내 16-PAHs 검출 범위는 N.D.~969 ng/g-dw로 본 연구와 유사한 수준이었으나 평균은 67 ng/g-dw±167 ng/g-dw로 다소 낮은 값을 보였다. 이는 강 등의 선행 조사가 낙동강 권역 하천 및 호소 전체를 대상으로 하였기 때문에 검출 범위는 유사하나 호소에 비해 낮은 PAHs 값을 가지는 하천의 영향으로 평균값이 낮게 나타난 것으로 추측된다.

국외 연구와 비교 결과, 농도 분포 범위는 미국의 미시간호 213 ng/g-dw~1 291 ng/g-dw 및 인도네시아의 마하캄 강 54.7 ng/g-dw~1 291 ng/g-dw와 유사하였고 유류 사용이 많은 스페인의 바르셀로나 항구(1 740~ng/g-dw~8 420 ng/g-dw) 및 캐나다의 노바 스코샤 항구

(37 ng/g-dw~336 770 ng/g-dw), 화석 연료의 사용이 많은 미국의 펜실베이니아 지역(44 ng/g-dw~26 200 ng/g-dw)에 비해 낮아 국내 담수 호소 퇴적물의 PAHs 농도가 인위적 PAHs 오염이 보고된 국외에 수체에 비해 비교적 낮은 것으로 나타났다.

고리별로 살펴보면 2-ring, 3-ring, 4-ring의 PAHs는 전 지점에서 검출되었으나 5-ring은 1개 지점, 6-ring은 62개 지점에서 검출되지 않아 고리수가 많아질수록 검출 비율이 낮아지는 것을 확인하였다. 또한 4-ring이 4개 권역 모두 40% 이상을 차지하고 있어 구성비가 가장 높았으며 한강, 낙동강, 영산강 권역에서는 3-ring의 L-PAHs가 20% 이상을 차지하였고 금강 권역에서는 5-ring의 H-PAHs가 20%의 비율을 보였다. 영산강의 경우 6-ring이 검출되지 않았다(Fig. 3). 총 농도가 1,000 ng/g-dw 이상으로 고농도로 파악된 대암1, 대암2 및 영산1 지점의 경우도 고리별 구성 비율이 4-ring에서 가장 높았으며 그 다음 5-ring 및 3-ring의 구성 비율이 높아 국내 타 지점과 유사한 경향으로 나타났다(Table 5).

따라서 국내 주요 호소 퇴적물 내 PAHs의 주 구성 성분은 3-ring, 4-ring, 5-ring 이라 할 수 있고 이는 부산만(이 등, 2018) 및 중국 난탕 하구(Lui et al., 2017)<sup>40)</sup>의 구성 성분 분석 결과와 매우 유사하였다.

### 3.2. PAHs 오염도 평가

국내 주요 호소 퇴적물 내 PAHs의 오염도를 평가하

Table 5. Compositions of 16-PAHs in high concentration sites in Korea (%)

Site	2-Ring	3-Ring	4-Ring	5-Ring	6-Ring	Total
DA1	0.99	13.03	67.04	14.78	4.16	100.00
DA2	1.33	11.13	49.13	24.05	14.35	100.00
YS1	4.09	22.13	53.60	20.18	0.00	100.00

**Table 6.** Identification of PAH source according to various index of PAH composition

Source	[Phe/Ant]	[Fla/Pyr]	[Ant/(Phe+Ant)]	[Fla/(Fla + Pyr)]
Petrogenic	> 15	< 1	< 0.1	< 0.5
Pyrogenic	< 10	> 1	> 0.1	> 0.5

기 위해 맥도널드가 제시한 임계영향농도(Threshold effect concentration, TEC, 주의수준) 및 유력영향농도(Probable effect concentration, PEC, 관리수준)를 적용하여(Macdonald et al., 2003) 생물 영향 가능성을 평가 하였다. 각 기준은 생물에 영향을 미치는 영향을 바탕으로 도출된 값으로 TEC만 초과하는 경우에도 저서 생물에 영향을 미칠 가능성이 있다. 본 연구 결과에 TEC 1 610 ng/g-dw, PEC 22 800 ng/g-dw을 적용한 결과 두 기준치를 초과하는 지점은 없었다. 분석 결과 가장 높은 농도를 보이고 1 000 ng/g-dw을 넘는 대암댐 1, 대암댐2, 영산호1 지점 역시 각 1 337 ng/g-dw, 1 169 ng/g-dw, 1 024 ng/g-dw로 TEC에 비해 낮은 값을 나타내었다. 그러나 적용된 가이드라인은 복미 자료를 바탕으로 개발된 것으로 국내 호소 퇴적물 내 PAHs의 배경농도, 생물 영향력을 반영하지 못할 수 있으므로 향후 국내에 적합한 평가 방법 개발이 필요할 것이다.

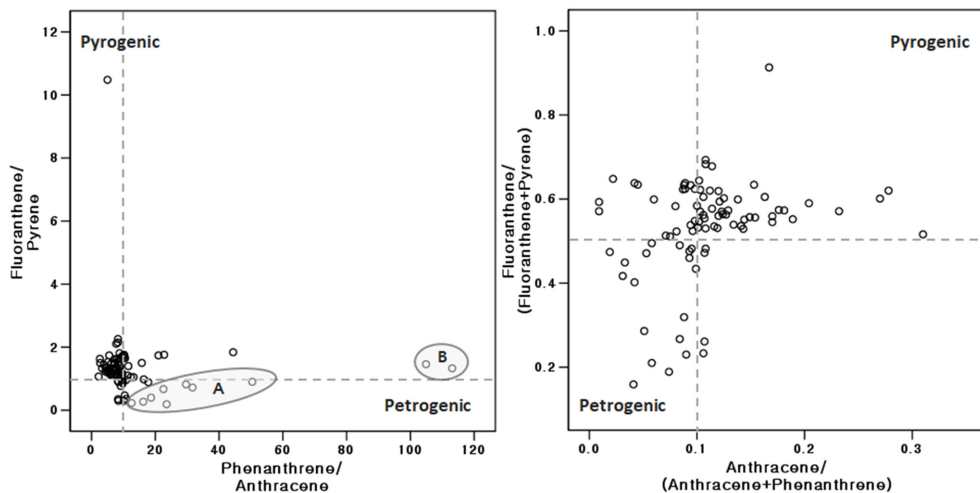
### 3.3. 16-PAHs 기원 추적

화학종별 조성성비를 통해 PAHs 기원을 추적 할 때 가장 일반적으로 사용되는 방법은 Phenanthrene/Anthracene [Phe/Ant]과 Fluoranthene/Pyrene [Fla/Pyr]의 비율 및 Anthracene/(Phenanthrene+Anthracene) [Ant/(Phe+Ant)]과 Fluoranthene/(Fluoranthene + Pyrene) [Fla/

(Fla+Pyr)]의 비율 확인이다. [Phe/Ant] 값은 높은 열에서 연소되는 경우 10보다 작은 값을 낮은 온도에서 서서히 분해 과정(석유화)된 경우 15보다 큰 값을 가진다고 알려져 있으며 [Fla/Pyr] 값은 1보다 큰 경우 연소 기원을, 1보다 작은 경우 유류 기원을 나타낸다(Juan et al., 1989)<sup>41)</sup>. [Ant/(Phe+Ant)]은 0.1보다 큰 경우 연소 기원을 작은 경우 유류기원을 나타내며 [Fla/(Fla+Pyr)] 값은 0.4보다 작으면 유류 기원, 0.4와 0.5 사이에 있는 경우 유류연소기원, 0.5 이상은 연소기원을 나타낸다(Mark et al., 2002).<sup>42)</sup>

본 연구에서 [Phe/Ant]과 [Fla/Pyr]의 비율 확인한 결과 비율 값이 대부분 1을 중심으로 뭉쳐져 있어 연소와 유류기원이 복합적으로 나타나는 것으로 판단할 수 있었다(Fig. 4).

농도는 높지 않으나 유류 기원이 명확한 [Phe/Ant] > 15, [Fla/Pyr] < 1인 지점들이 팔당댐, 낙동강하구, 밀양댐, 대청댐에 있었으며, 대부분 수상 레저나 및 선박 이동이 많은 지역이었다(Figure. 4. A Group). 임하댐의 경우 [Phe/Ant]의 비율이 100 이상으로 특이치를 나타냈는데(Figure. 4. B Group) 이는 낙동강 권역 내 PAHs 선행연구(강 등, 2010)에서도 나타난 바 있다. 박 등(박 등, 2005)<sup>43)</sup>은 이를 탄수에 의한 문제로 제시하며 임하댐의 부유물질에 PAHs가 흡착되어 침전된 후

**Fig. 4.** Source apportionment of 16-PAHs in lake and reservoir sediments.

**Table 7.** Identification of PAH source for high concentration sites

Source	DA1	DA2	YS1
[Phe/Ant]	10.08	7.59	8.44
[Fla/Pyr]	0.30	1.15	1.28
[Ant/(Phe+Ant)]	0.09	0.12	0.11
[Fla/(Fla+Pyr)]	0.23	0.54	0.56

검출되었을 가능성을 제시하였다. [Ant/(Phe + Ant)]과 [Fla/(Fla+Pyr)]의 비율 역시 연소기원의 지점수가 더 많은 것으로 나타났다(Fig. 4). 농도 수준과 화합물간의 비를 추정컨대 국내 주요 호소 퇴적물 내 PAHs는 나무 등 자연 물질의 연소에 의해 유입된 경우가 대부분이었다.

PAHs가 상대적으로 고농도로 나타난 대암댐1(1 337 ng/g-dw), 대암댐2(1 169 ng/g-dw) 및 영산호1(1 024 ng/g-dw) 지점의 경우 [Phe/Ant], [Fla/Pyr] 및 Ant/(Phe + Ant), [Fla/(Fla+Pyr)]의 조성비가 Table 7과 같이 나타나 대암댐2, 영산호1 지점은 연소에 의한 것으로 대암댐1의 경우 유류 및 연소의 복합적 오염에 의한 것으로 나타났다. 이 등(이 등, 2010)도 국내 퇴적물 내 PAHs의 오염원은 연소계가 높다는 연구 결과를 발표한 바 있다.

고농도 지점인 대암댐 및 영산호의 경우 울산 및 목포 산업단지의 영향일 것으로 추측되며 특히 유류 오염이 예측되는 대암댐1 지점의 경우 가이드라인을 초과하진 않더라도 주변에 인위적 발생원이 상존하는 지역인 만큼 농도 증가 여부를 모니터링하고 오염원 확인 및 제거방안 모색이 후속 되어야할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전국 주요 호소 퇴적물 내 16종 PAHs의 분포 현황을 조사하여 주변 환경에 미치는 영향을 평가하고 종별 조성비를 통해 기원을 추적하고 발생 경로를 파악하였다.

국내 49개 주요 호소 130 지점 퇴적물에서 검출된 ∑16-PAHs 농도 범위는 13 ng/g-dw~1 337 ng/g-dw, 전체 중앙값은 123 ng/g-dw ± 204 ng/g-dw이었으며 영산강 권역(327 ng/g-dw ± 198 ng/g-dw) > 금강 권역(120 ng/g-dw ± 112 ng/g-dw) > 낙동강 권역(114 ng/g-dw ± 335 ng/g-dw) > 한강 권역(107 ng/g-dw ± 157 ng/g-dw)의 순으로 나타나 국내·외 선행 연구와 유사하거나 낮은 수준이었다.

고리별로는 3-ring, 4-ring, 5-ring의 구성비가 가장 많았고 2-ring, 3-ring, 4-ring은 전 지점에서 검출되었으며 5-ring은 1개 지점, 6-ring은 62개 지점에서 검출되지 않아 고리수가 많아질수록 검출 비율이 낮아 선행 연구와 유사한 결과를 보였다.

오염 정도를 평가를 위해 TEL과 PEL을 적용한 결과 두 기준치를 초과하는 지점은 없어 국내 호소 퇴적물 내 PAHs 농도는 위해성이 크지 않은 것으로 나타났다.

국내 주요 호소 퇴적물 내 PAHs의 기원추적 결과 석유기원 보다는 연소기원이 더 우세한 것으로 나타나 인위적 오염 보다는 풀, 나무 등 자연 물질의 연소에 의한 대기 유입이 많은 것을 확인하였다.

16-PAHs 농도가 1 000 ng/g-dw 이상인 고농도 지점으로 대암댐1(1 337 ng/g-dw), 대암댐2(1 169 ng/g-dw) 및 영산호1(1 024 ng/g-dw) 지점의 경우 울산 및 목포 산업단지의 영향일 것으로 추측되며 특히, 유류 및 연소의 복합적 오염이 나타난 대암댐1 지점의 경우 인위적 오염이 있는 지역을 관리해야 할 필요성을 확인하였다. 향후 대암댐과 영산호의 퇴적물 내 PAHs가 저서생물에 영향을 미칠 가능성이 있는지 확인하고 이를 통해 PAHs의 정화·복원 등 개선 방향을 결정해야 할 것이다.

결론적으로 PAHs의 현재 국내 육수역의 오염 정도는 우려 할 수준은 아니나, 일부 지점의 경우 PAHs의 축적을 감시하고 오염원관리 및 오염 퇴적물 처리 또한 고려하여야 할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 국립환경과학원 하천·호소 퇴적물측정망 운영 및 조사 연구사업 “담수 중 미세플라스틱 분포 및 거동 특성 연구(I) (NIER-2019-01-01-036)”의 일환으로 수행되었습니다. 퇴적물측정망 시료 채취 및 시험액 추출을 수행한 4대강 물환경연구소 및 분석에 협력해주신 (주)한국유로핀즈에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. WHO, “EHC 202 : Polycyclic aromatic hydrocarbons, selected non-hydrocyclic”, 1998.
2. R. J. Law and J. A. Whinnett, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in mussel Tissue of Harbor Propoises (Phocoena phocoena) from UK Waters”, *Marine pollution*

- bull*, **1992**, 24(11), 550-553.
3. G. Berardescok, S. Dyhrman, E. Callagher, and P. Shiaris, "Spatial and temporal variation of phenanthrene degrading bacteria in intertidal sediments", *appl. Environ. Microbiol*, **1998**, 64, 2560-2565.
  4. L. T. Taylor and D. M. Jones, "Bioremediation of Coal tar PAH in Soil Using Biodiesel", *Chemosphere*, **2001**, 44, 1131-1136.
  5. P. A. White, "The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures", *Mutation Research*, **2002**, 515, 85-98.
  6. C. R. Saunders, A. Ramesh, and D. C. Shockley, "Modulation of neurotoxic behavior in F-344 rats by temporal disposition of benzo(a)pyrene", *Toxicology Letters*, **2002**, 129, 33-45
  7. S. Iwano, M. Ichikawa, S. Takizawa, H. Hashimoto, and Y. Miyamoto, "Identification of AhR-regulated genes involved in PAH-induced immunotoxicity using a highly-sensitive DNA chip, 3D-Gene™ Human Immunity and Metabolic Syndrome 9k.", *Toxicology in Vitro*, **2010**, 24, 85-91.
  8. C. H. Peterson, S. D. Rice, J. W. Short, D. Esler, J. L. Bodkin, B. E. Ballachey, and D. B. Irons, "Long-term ecosystem responseto the Exxon Valdezoil spill", *Science*, **2003**, 302, 2082-2086.
  9. IARC, "IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, Volume 33 : Polynuclear aromatic compounds, Part 2 : Carbon blacks, mineral oils and some nitroarenes. Lyon: International Agency for Research on cancer", **1984**.
  10. IARC, "IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, Volume 35 : Polynuclear aromatic compounds, Part 4 : Bitumens, coal-tar and derived products, shale-oils and soots. Lyon: International Agency for Research on cancer", **1985**.
  11. IARC, "IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, Volume 1-42, suppl.7: Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs. Lyon: International Agency for Research on cancer", **1987**.
  12. A. Belles, C. Alary, Y. Mamindy-Pajany, and N. E. Abriak, "Relationship between the water-exchangeable fraction of PAH and the organic matter composition of sediments", *Environmental Pollution*, **2016**, 219, 512-518.
  13. W. Zhang, J. Yang, Y. Lv, S. Li, and M. Qiang, "Paternal benzo[a]pyrene exposure alters the sperm DNA methylation levels of imprinting genes in F0 generation mice and their unexposed F1-2 male offspring", *Chemosphere*, **2019**, 228, 586-594.
  14. I. A. Ololade, B. O. Adetiba, F. F. Oloye, O. O. Ololade, N. A. Oladoja, S. B. Obadawoa, M. M. Anifowose, T. A. Akinnifesi, D. Akerele, A. B. Alabi, and A. O. Adeola, "Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Environmental Risk (ER) Assessment: The case of the Ogbese river, Nigeria", *Regional Studies in Marine Science*, **2017**, 9, 9-16.
  15. C. Froger, S. Ayrault, J. Gasperi, E. Caupos, G. Monvoisin, O. Evrard, and C. Quantin, "Innovative combination of tracing methods to differentiate between legacy and contemporary PAH sources in the atmosphere-soil-river continuum in an urban catchment (Orge River, France)", *Science of the Total Environment*, **2019**, 669, 448-458.
  16. A. C. Rocha and C. Palma, "Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil sediments: Application of different methods", *Science of the Total Environment*, **2019**, 652, 1077-1089.
  17. X. Liang, C. Guo, C. Liao, S. Liu, L. Y. Wick, D. Peng, X. Yi, G. Lu, H. Yin, Z. Lin, and Zhi Dang, "Drivers and applications of integrated clean-up technologies for surfactant-enhanced remediation of environments contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Environmental Pollution*, **2017**, 225, 129-140.
  18. S. Kuppusamy, P. Thavamani, K. Venkateswarlu, Y. B. Lee, R. Naidu, and M. Megharaj, "Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions", *Chemosphere*, **2017**, 168, 944-968.
  19. L. Huang, S. M. Chernyak, and S. A. Batterman, "PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA", *Sci. Total Environ.*, **2014**, 487, 173-186.
  20. I. Bouloubassi, V. Roussiez, M. Azzoug, and A. Lorre, "Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions", *Mar. Chem.*, **2012**, 142-144, 18-28.
  21. 이완석, 박승윤, 김평중, 전상백, 안경호, 최용석, "유류 사고 이후 안면도 연한 해수 및 퇴적물의 다환방향족 탄화수소(PAHs) 오염에 관한 연구", *한국환경과학회지*, **2010**, 19(12), 1421-1430.
  22. 이태운, "평안대교 인근 퇴적토에 포함된 PAHs 농도, 발생원 및 생태학적 위해성 평가", *대한환경공학회지*, **2018**, 40(10), 379-384.
  23. 임해배, 김용표, 이지이, "서울 대기 중 기체 및 입자상 다환방향족탄화수소 (PAHs)의 낮밤 분포 특성", *한국 대기환경학회지*, **2016**, 32(4), 408-421.
  24. 허선화, 임승영, 강대일, 전기준, 장기원, "고형연료제품 사용시설에 따른 다환방향족탄화수소 (PAHs)의 배출특성 및 유해성 평가", *한국대기환경학회지*, **2017**, 33(4),

- 333-341.
25. 강희형, 이인석, 허인애, 신원식, 황인성, 김영훈, 허진, 신현상, 김준하, 오정은. “낙동강 하천 및 호소 퇴적물에서의 PAHs, OCPs, Co-PCBs 농도 분포와 발생원 평가”, *대한환경공학회지*, **2010**, 232(7), 656-664.
  26. 환경부, 고시 제2016-58호: 물환경측정망 운영계획, **2016**.
  27. 환경부, 고시 제2015-238호: 수질오염공정시험기준, **2015**.
  28. 국립환경과학원, “하천·호소 등 퇴적물측정망 매뉴얼”, **2011**.
  29. D. D. MacDonald, C.G. Ingersoll, D.E. Smorong, R.A. Lindskoog, G. Sloane, and T. Biernacki, “Development and Evaluation of Numerical Sediment Quality Assessment Guidelines for Florida Inland Waters”, **2003**, 95-97, Florida Department of Environmental Protection, US.
  30. P. Baumard, H. Budzinski, P. Garrigues, H. Dizer, and P. Hansen, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations”, *Mar. Environ. Res.*, **1999**, 47, 17-47.
  31. U. H. Yim, S. H. Hong, and W. J. Shim, “Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea”, *Chemosphere*, **2007**, 68, 85-92.
  32. T. Hadibarata, A. Syafiuddin, and A. A. Ghfar, “Abundance and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Mahakam River”, *Marine Pollution Bulletin*, **2019**, 149, 110650.
  33. Y. Ning, Y.C. Ke, J. C. Deng, W. P. Hu, J. F. Gao, and Z. H. Zhao, “Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment in Lake Chaohu”, *J. Lake Sci.*, **2012**, 24(6), 891-898.
  34. A. Malik, P. Verma, A. K. Singh, and K. P. Singh, “Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India”, *Environ. Monit. Assess.*, **2011**, 172(1), 529-545.
  35. G. D. Duodu, K. N. Ogogo, S. Mummullage, F. Harden, A. Goonetilleke, and G. A. Ayoko, “Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia”, *Ecological Indicators*, **2017**, 73, 784-799.
  36. A. O. Barakat, A. Mostafa, T. L. Wade, S. T. Sweet, and N. B. El Sayed, “Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lake Maryut, Alexandria, Egypt”, *Water Air Soil Pollut.*, **2011**, 218(1-4), 63-80.
  37. P. Baumard, H. Budzinski, Q. Michon, P. Garrigues, T. Burgeot, and J. Bellocq, “Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records”, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **1998**, 47, 77-90.
  38. E. Davis, T. R. Walker, M. Adams, and R. Willis, “Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in small craft harbour (SCH) sediments in Nova Scotia, Canada”, *Marine Pollution Bulletin*, **2018**, 137, 85-294.
  39. A. E. Witter, M. H. Nguyen, S. Baidar, and P. B. Sak, “Coal-tar-based sealcoated pavement: A major PAH source to urban stream sediments”, *Environmental Pollution*, **2014**, 185, 59-68.
  40. N. Liu, X. Li, D. Zhang, Q. Liu, L. Xiang, K. Liu, D. Yan, and Y. Li, “Distribution, source, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Nantang Coast, China”, *Marine Pollut. Bul.*, **2017**, 114(7), 571-576.
  41. C. C. Juan, P. Emillen, B. Charles, K. Michel, and A. C. Jose, “Determination of hydrocarbon source using n-alkane and polycyclic aromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la plata estuary, Argentina”, *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, 23, 888-894.
  42. B. Y. Mark, W. M. V. Roxanne, H. M. Reginald, G. Darcy, and S. Stephanie, “PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition”, *Organic Geochemistry*, **2002**, 33, 489-515.
  43. 박정원, 이경락, 최재신, 김한순, “안동, 임하댐의 탁수 형성 후 식물플랑크톤 군집 동태”, *한국하천호수학회지*, **2005**, 38(3), 429-434.