

제 출 문

한국해양연구원장 귀하

본 보고서를 “육지와 연안해양 상호작용 - 아산만 해역의 육상기원물질 유입 및 순환특성 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2009. 2.

총괄연구책임자 : 양 동 범

참 여 연 구 원 : 홍 기 훈

“ : 김 석 현

“ : 최 진 영

“ : 이 성 규

“ : 방 재 현

요 약 문

I. 제목

육지와 연안해양 상호작용

-아산만해역의 육상기원 물질 유입 및 순환특성 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

연안해역의 오염물질은 하천외에도 비점오염원, 대기, 지하수 등 여러 경로를 거쳐 유입되기 때문에 그 유입량을 파악하는데 많은 어려움이 따른다. 또한 이들 오염물질은 연안해역에서 복잡한 순환과정을 거치므로 오염물질의 유입과정과 영향을 정성, 정량적으로 예측하는 것은 매우 어려운 일이다. 지금까지의 연안해역 관리에서는 대기, 지하수에 의한 오염물질 유입이 감안되지 않았기 때문에 연안해역의 환경변화 예측과 효율적인 관리에 많은 어려움이 따랐다. 본 연구에서는 아산만 해역을 대상으로 연안해역으로 유입되는 오염물질들의 다양한 유입경로를 밝히고 합리적인 오염유입량 산정을 위한 필수적인 요소기술을 개발하려 한다.

과제의 최종목표

- 아산만 해역 오염물질유입량 산정을 위한 기술지침(매뉴얼) 작성
- 대기로 부터의 잔류농약 유입량 산정기술 개발
- 아산만 해역의 잔류농약 유입 산정모델 요소기술 연구
- 방사능 측정에 의한 지하수로부터의 물질유입량 산정기술개발
- 유입경로에서의 주요 오염물질 변화특성 파악
- 아산만 해역에서의 오염물질 분배특성 파악
- 아산만 해역의 하천/지하수/퇴적물/대기경로 물질유입량 산정을 위한 핵심기술 체계 구축

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 대기로부터 연안해역으로의 유기인계농약, 유기염소계화합물 유입량산정 기술을 개발하였다. 이들 유기오염물질은 에어로졸뿐 아니라 기체상태 물질교환에 의해서도 연안해역으로 유입될 수 있기 때문에 이러한 유입량 산정기술에 대해서도 연구하였다. 오염물질의 해수/입자 분배를 조사하여 발생원으로부터 오염물질의 유입, 이동, 제거 과정을 연구하였다. 방사능 측정에 의한 지하수로부터의 물질유입과정을 연구하여 연안해역으로의 다양한 오염물질 유입경로를 파악하려고 하였다. 이러한 연구에 의해 아산만 해역의 하천/지하수/퇴적물/대기경로 유기오염물질 유입량 산정을 위한 핵심기술 체계를 구축하는 연구를 수행하였다.

IV. 연구개발결과

연구기간동안 아산만에서 검출된 농약은 28종류였다. 이 중 아산만환경에서 가장 많이 존재하는 유기인계 농약은 IBP, DDVP 였다. 유기인계 농약의 분포는 농약의 적용 작물 및 사용 시기와 가장 밀접한 관계가 있었으며 강수량과도 큰 관계가 있었다. 유기인계 농약의 공간적인 분포경향은 상류에서 하류지역으로 갈수록 농도가 낮아지는 경향을 확실히 볼 수 있는데, 이는 유기인계 농약이 담수에 의해 해양환경으로 유입된 후 해수에 의한 분해 및 희석에 의한 것으로 보인다. 분석된 유기인계 농약 중 DDVP, IBP, diazinon, phorate, azinphos-ethyl, chlorfenvinfos는 부유입자에 흡착하는 성질이 큰 것으로 나타났다. 환경 중에서 유기인계 농약은 $\text{Log } K_{ow}$ 가 클수록 부유입자에 흡착이 잘 되는 것으로 나타났다. 오염물질의 입자에의 흡착은 연안이나 수권 생태계에 많은 영향을 줄 수 있는 요인이 되기 때문에 이에 대한 더욱 자세한 연구가 필요하다. 본 연구에서 조사된 위와 같은 아산만내 유기인계 농약의 분포특성을 감안할 때 유기인계 농약의 점원, 비점원 유입량 산정을 위해서는 연중 일관된 현장조사에서 해수/부유입자의 유기인계 농약 분포를 파악하여야 할 것

이다. 또한 다양한 성분의 유기인계 농약이 검출되기 때문에 시료분석 방법은 이들 성분을 다 포함할 수 있어야 한다고 본다.

삼교지역에서 2006년 8월에 측정된 에어로졸중의 DDVP 농도인 0.57 ng/m^3 를 기준으로 하면 해수로의 연간 DDVP 건상낙하량은 $36.1 \text{ ng/m}^2/\text{yr}$ 로 추산할 수 있고 아산만 전체에 대해서는 1445mg에 달할 것이다. 강우에 의한 에어로졸 상태 DDVP의 습상낙하량은 아산만 전체에 대하여 연간 2979mg으로 추산할 수 있다. 삼교지역에서 측정된 에어로졸중의 IBP 농도 (0.062 ng/m^3)를 기준으로 하였을 때 해수로의 연간 건상낙하량은 $7.5 \text{ ng/m}^2/\text{yr}$ 이며 아산만 전체에 대해서는 연간 298mg의 IBP가 유입될 수 있다고 볼 수 있다. 강우에 의한 에어로졸 상태 IBP의 습상낙하량은 아산만 전체에 대하여 연간 614mg으로 추산할 수 있다. 기체중의 IBP가 대기/해수면에서 교환되는 양을 추산하면 약 1031mg 정도였다.

유기인계 농약은 성분에 따라 대기중 에어로졸과 기체상태의 분배가 다르게 나타난다. 본 연구에서는 상당량의 유기인계 농약이 기체상태로 존재하는 것을 확인하였다. 대기기체중의 유기인계 농약도 기체교환에 의해 연안해양으로 직접 유입될 수 있기 때문에 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. 또한 본 연구에서 유기인계 농약은 사용시기에 따라 대기중 농도의 변화가 심하여 연중 상시 채취가 이루어져야 할 것으로 보인다. 시료채취 지역에 따라서도 대기중 유기인계 농약의 농도는 차이가 많아 가능하면 많은 지점에 시료채취기를 설치하여야 할 것이다. 그리고 유기인계 농약은 종류가 다양하기 때문에 가능한 한 많은 성분들을 분석항목에 포함시켜야 한다.

2008년도 아산만의 삼교, 음섬지역에서 채취한 대기시료중 유기염소계 농약의 농도를 측정한 결과 에어로졸뿐 아니라 에어 (대기 기체)중에서도 상당량의 유기염소계 농약이 측정되었으며 log Kow가 상대적으로 낮은 HCHs는 에어로졸보다 대기기체중에 많이 분포하였다. 이러한 물질들은 대기/해수 교환에 의

해 아산만으로 유입될 수 있을 것이다. 2006년 8월 18일의 에어로졸중 tPCB 농도인 33.6 pg/m^3 을 기준으로 하면 건상낙하에 의해 연간 84.6mg/yr 의 tPCB가 아산만 해역으로 유입될 수 있을 것으로 추산할 수 있다. 강우량 1300mm 를 기준으로 하였을 때 습상낙하량을 추산하면 연간 174.4mg/yr 의 tPCB가 아산만 해역으로 유입될 수 있을 것으로 추산할 수 있다.

PCB도 성분에 따라 대기중의 분배가 다르게 나타나며 대기기체중에서도 측정되기 때문에 연안해양으로의 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. PCB 중에는 log Kow가 상대적으로 낮은 가벼운 화합물이 대기기체상태에 많이 분포하였다.

아산만은 그 표면수에서 부유물의 함량이 $20\text{--}30 \text{ mg/L}$ 이고 아산호와 삼교호는 $40\text{--}100 \text{ mg/L}$ 로서 입자함량이 매우 높은 해역이다. ^{210}Po 의 경우 입자상과 용존상 간의 분배계수는 아산만에서는 $3.2 - 4.6 \times 10^7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 이고, 평택호와 삼교호의 경우는 아산만 보다 $0.9\text{--}2.5$ 로 약간 낮았다

아산만해역에서 해수의 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 방사능비는 2005~2007년에는 $0.9 \sim 1.1$ 이 었으나, 2008년에는 $0.5 \sim 0.7$ 로써 매우 낮았다. 담수 end member의 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 의 activity ratio 값을 2005년, 2006년, 2007년, 2008년의 4개년에 걸쳐서 담수호 (삼교호, 평택호)에서 관측한 결과 그 값은 0.44 ± 0.05 로서 비교적 균일하였다. 이는 해수의 경우의 절반에 해당되어 담수 추적자로 사용할 수 있음이 판명되었다. 이 값은 향후 한국 서해 연안 해양의 해수 혼합 모형에서 담수 end member로서 사용될 수 있을 것이다.

향후 해상기인, 대기, 지하수 등 모든 경로의 오염원이 총량산정에 포함되어야 하며 이들 각 오염원 경로의 기여율이 신빙성 있게 산정되어야 한다. 유입되는 오염물질들은 다양한 형태 (용존, 입자, 유기물과 결합 등)로 존재하며 이는 하구역내 및 연안해역에서 복잡한 침강, 흡착, 축적, 제거 등 순환 과정을 거치게 된다. 이들 순환과정에 대한 파악과 모델링기술은 연안해역에서의 오

염물질 잔류와 변형에 대한 정량적 분석결과를 제공하기 때문에 해양환경분석 시스템의 중요한 부분을 차지한다. 모델과정에서는 다양한 상태변수를 포함시켜 정확성을 향상시켜야 하며 N, P 등에 국한되지 않고 미량 오염물질까지 모델범위를 확대하여야 한다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 개발된 결과는 연안의 환경을 보호하기 위한 정책결정과 연구사업에서 바로 활용될 수 있도록 준비할 것이다. 본 연구에서 개발된 결과는 국가가 주도하는 하천의 하구와 주변 연안역의 개발에 따른 환경변화를 예측하는 기반자료로 활용될 것이다. 연안 오염물질 수용능력 평가 및 연안 폐수 배출 허용량 산정 자료로 활용될 것이며 연안 환경 용량 파악을 통한 수질관리 및 개선지침으로 활용될 것이다. 연안 이용 및 해양산업 (투기산업 및 연안 개발) 관리를 위한 정책자료로 활용가능하며 오염물질의 기원 파악으로 오염물질 확산범위 파악에 활용될 것이다.

본 연구는 국제적인 환경의 무역장벽화 동향에 대처하는데 크게 활용될 수 있을 것이다. 예로써 폐기물투기와 관련된 런던협약에서는 해양환경중의 유독물질 분포와 생물영향 등에 대한 광범위한 자료와 조사계획의 제출을 요구하고 있다. 또한 UNEP의 육상기인 오염물질 규제안(GPA-LBA, 1995)에 대비한 환경기술 축적으로 국가의 산업활동이 위축을 받지 않도록 하는데 활용될 것이다. 본 과제에서 개발된 기술은 UNEP/NOWPAP, NEAR-HOTO, APEC-MRC, PICES 등 여러 국제기구들이 추진하는 지역해 환경보전 연구에 그대로 적용될 수 있다. 또한 연안해역의 효율적 관리, 개발과 해양환경 보전을 위한 연안역 통합관리의 연구에도 본 과제에서 수행된 연구내용들이 사용될 수 있을 것이다.

S U M M A R Y 및 KEYWORDS

- Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone
Land-based sources of input in Asan Bay, Korea

II. Necessity and objectives of the study

Objectives of the study

- Study on the estimation of pollutants input from the atmosphere to the coastal seas
- Study on the groundwater intrusion to the coastal waters using isotope distribution
- Study on the fate and transformation of pollutants
- study on the water/particle partitioning of pollutants at the pathway
- Manual for the estimation of pollutants input to the coastal zone
- Study on the basic technologies on the estimation of pollutants at river/groundwater/sediment/atmosphere in Asan Bay

III. General scope of the study

The method for the estimation of organophosphorous pesticides and organochlorine compounds input from the atmosphere to the coastal seas are to be studied. The comprehensive estimation technologies will be studied since these organic pollutants can enter the coastal seawater not only from the aerosol but also from the air/sea gas exchange. The water/particle partitioning of pollutants at the pathway and the fate and transformation of pollutants will also be studied. Study on the groundwater intrusion to the coastal waters using isotope distribution will

be done for the better understanding of pollutants input pathways. The basic technologies on the estimation of pollutants at river/groundwater/sediment/atmosphere in Asan Bay will be studied through above procedures.

IV. Results

During the study period 28 organophosphorous pesticides were detected in the seawaters of the Asan Bay. The most commonly found pesticide was IBP followed by DDVP. The distribution of organophosphorous pesticides was closely related to the application period of these pesticides. The concentrations of organophosphorous pesticides decreased with increasing distance from the mouth of the Bay implying the gradual dilution of these pesticides. DDVP, IBP, diazinon, phorate, azinphosethyl and chlorfenvinfos had relatively high affinity to the particulate materials. To estimate the amount of organophosphorous pesticides from point source and non-point source it would be essential to monitor the wide area of the watershed throughout the year. The analytical methods for the organophosphorous pesticides should be accurate enough to cover different compounds of these pesticides.

Annual flux of DDVP by dry deposition was estimated to be 36.1 ng/m²/yr (1445mg for the total Bay). Annual flux of DDVP by wet deposition was estimated to be 2979mg for the whole Asan Bay.

Annual flux of IBP by dry deposition was estimated to be 7.5 ng/m²/yr (298mg for the total Bay). The air/sea exchange of IBP was calculated to be 1031mg for the whole Asan Bay.

During this study it was found that considerable amount of organophosphorous pesticides existed in the gas phase. Regular monitoring of atmospheric input of organophosphorous pesticides should include the air/sea gas exchange of these pesticides. Since the concentrations of the organophosphorous pesticides varied greatly in time and space, it is necessary to collect the aerosol and air samples more intensively throughout the study area. The analytical methods for the organophosphorous pesticides in aerosol and air should also be accurate enough to cover different compounds of these pesticides.

In air samples of Asan Bay we found high amount of HCHs of which log Kow was low. Annual flux of PCBs by dry deposition was estimated to be 84.6mg for the total Bay. This flux by wet deposition might reach 174.4mg/yr in Asan Bay. It would be important to measure both aerosol deposition and gas/exchange to estimate the atmospheric input of PCBs in Asan Bay. The surface waters of Asan Bay contained 20-30 mg/L of total suspended solids while those of Sapkyo and Asan Lake contained 40-100 mg/L of total suspended solids. The water/particle partition coefficients for ^{210}Po varied in the range $3.2 - 4.6 \times 10^7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ in Asan Bay and $0.9-2.5 \times 10^7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ in lakes. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio in seawaters of Asan Bay ranged from 0.9 to 1.1 in 2005-2007 while it varied from 0.5 to 0.7 in 2008. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio of the freshwater end member was relatively homogeneous (0.44 ± 0.05) in 2005, 2006, 2007 and 2008.

V. Plan for the application of the results

The results of this study will be used for the proper estimation of

pollutants input to the coastal environment. The results of this study can be used as a baseline when predicting the environmental changes occurring from the development of estuarine area. The estimation techniques could be extended to neighboring field of environmental research. Proper mitigation measures based on sound monitoring and assessment strategies could better improve the marine environment.

KEYWORDS :

아산만, 유기인계 농약, 다환방향족탄화수소, 폴리클로리네이티드비페닐,
대기유입

Asan Bay, Organophosphorous pesticides, PAH, PCB, Atmospheric input

Contents

Chapter 1. Introduction -----	19
Chapter 2. Research Status -----	31
Chapter 3. Results of the study	
1. Materials and Methods -----	37
2. Organophosphorous pesticides in seawater/particle in Asan Bay -----	48
3. Organochloriness in seawater/particle in Asan Bay -----	78
4. Atmospheric input of organophosphorous pesticides -----	88
5. Organic contaminants in sediments and in biota -----	113
6. Radioactive tracers for groundwater input -----	131
7. Estimation of pollutants load from land-based sources -----	140
8. Recommendation to the guidelines for the estimation of pollutants input -	155
9. Conclusion -----	177
Chapter 4. Achievement of the study goal and external contributions -----	181
Chapter 5. Application plan of the research outputs -----	182
Chapter 6. References -----	184

목차

요약

제 1 장 서론 -----	19
제 2 장 국내외 기술개발 현황 -----	31
제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과	
제1절 재료 및 방법 -----	37
제2절 아산만 해수/부유입자의 유기인계 농약 -----	48
제3절 아산만 해수/부유입자중의 유기염소계 화합물 -----	78
제4절 대기로부터의 유기오염물질 유입 -----	88
제5절 퇴적물, 생물체중의 유기오염물질 -----	113
제6절 방사능에 의한 입자분배 및 지하수 누출해역 파악 -----	131
제7절 육상유입 오염원 산정기술 -----	140
제8절 오염유입량 산정에 대한 제언 -----	155
제9절 결론 및 제언-----	177
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 -----	181
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 -----	182
제 6 장 참고문헌 -----	184

List of Figures

- Fig. 1-1. Sampling stations for seawater, intertidal sediments and bivalves in 2004.
- Fig. 1-2. Sampling stations for seawater, intertidal sediments and bivalves in 2002-2004.
- Fig. 1-3. Sampling stations for intertidal sediments nearYongheung-do.
- Fig. 1-4. Extraction
- Fig. 2-1. Distribution of IBP in the surface waters of Asan Bay in 2004-2005.
- Fig. 2-2. Calculated K_d -particle and reported K_d -soil (June 2004, Sapkyo Lake).
- Fig. 2-3. Calculated K_d -particle and reported K_d -soil (June 2004, Eumsum).
- Fig. 2-4. Total concentrations of OPs(Σ OPs₂₈) and precipitation data in Asan Bay, 2006.
- Fig. 2-5. Distribution of IBP in the surface waters of Asan Bay in August 2006
- Fig. 2-6. Plots of IBP concentration vs. salinity in the surface water of Asan Bay, August 2006.
- Fig. 2-7. Distribution of DDVP in the surface waters of Asan Bay in August 2006.
- Fig. 2-8. Correlation of particle phase concentration with aqueous phase concentration of (a)DDVP and (b)IBP in Asan Bay, 2006
- Fig. 2-9. Observed K_d of OP in Asan Bay in June 2006 and $\log K_{ow}$ of OP.
- Fig. 2-10. Correlation between $\log K_{ow}$ and observed K_d of OP.
- Fig. 2-11. IBP concentration in the surface waters of Asan Bay in August 2007.
- Fig. 2-12. Temporal variation of IBP in Asan Bay, 2007.
- Fig. 2-13. Diazinon concentration in the surface waters of Asan Bay in 2007.
- Fig. 2-14. Seawater/particle partition of organophosphorous pesticides in Asan Bay.
- Fig. 2-15. Diazinon concentration in the surface waters of Asan Bay, 2008.
- Fig. 2-16. IBP concentration in the surface waters of Asan Bay, 2008.

- Fig. 2-17. Malathion concentration in the surface waters of Asan Bay, 2008.
- Fig. 2-18. Temporal variation of DDVP and Malathion at Eumsom, 2008.
- Fig. 3-1. Distribution of dissolved tPCB in the surface waters in 2005.
- Fig. 3-2. Composition of HCH dissolved in the surface waters in 2005.
- Fig. 3-3. Distribution of tHCH dissolved in the surface waters in 2005.
- Fig. 3-4. Distribution of tPCBs in the particulate materials in Asan Bay in 2005.
- Fig. 3-5. Composition of individual PCBs in the particulate materials in Asan Bay in 2005.
- Fig. 3-6. Distribution of tDDTs in the particulate materials in Asan Bay in 2005.
- Fig. 3-7. Composition of individual PCBs in the surface waters and particulate materials in Asan Bay in 2006.
- Fig. 3-8. Composition of individual PCBs in the surface waters of Asan Bay in 2007.
- Fig. 3-9. Composition of individual PCBs in particulate materials in Asan Bay in 2007.
- Fig. 3-10. Distribution of organochlorine pesticides in Asan Bay in 2007.
- Fig. 3-11. Distribution of dissolved and particulate DDTs in Asan Bay in 2007.
- Fig. 4-1. The concentrations of organophosphorous pesticides in air and aerosol collected at Sapkyo in 2006.
- Fig. 4-2. The concentrations of organophosphorous pesticides in air and aerosol collected at Eumsom in 2006.
- Fig. 4-3. The concentrations of organophosphorous pesticides in air and aerosol collected at Sapkyo and Eumsom in 2006.
- Fig. 4-4. The concentrations of organophosphorous pesticides in air and aerosol collected at Sapkyo in 2008.
- Fig. 4-5. PCB composition in air and aerosol collected at Sapkyo in 2006.
- Fig. 4-6. DDT composition in air and aerosol collected at

Sapkyo in 2006.

- Fig. 4-7. The concentrations of Hexachlorobenzene in air and aerosol collected at Sapkyo in August 2006.
- Fig. 4-8. The concentrations of β -HCH in air and aerosol collected at Sapkyo in August 2006.
- Fig. 4-9. DDT composition in air and aerosol collected at Sapkyo in 2006.
- Fig. 4-10. PCB composition in air and aerosol collected at Sapkyo in 2007.
- Fig. 4-11. The concentrations of α -HCH in air and aerosol collected at Sapkyo and Eumsom in 2007.
- Fig. 4-12. The concentrations of organochlorine pesticides in aerosol collected at Sapkyo in 2008.
- Fig. 4-13. The concentrations of organochlorine pesticides in air collected at Sapkyo in August 2006.
- Fig. 4-14. The concentrations of individual PAHs in air and aerosol collected at Sapkyo in 2006.
- Fig. 5-1. Total PCB in the sediments of Asan Bay.
- Fig. 5-2. PCB composition in the sediments of Asan Bay.
- Fig. 5-3. Total DDT in the sediments of Asan Bay.
- Fig. 5-4. DDT composition in the sediments of Asan Bay.
- Fig. 5-5. Total PAH in the sediments of Asan Bay.
- Fig. 5-6. PCB composition in the fish tissue of Asan Bay.
- Fig. 5-7. DDT composition in the fish tissue of Asan Bay.
- Fig. 6-1. Partition of ^{210}Po in Asan Bay.
- Fig. 6-2. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and salinity in Asan Bay.
- Fig. 6-3. Generalized box diagram of water budget.
- Fig. 7-1. Land and sea-based sources of pollutants.

Fig. 7-2. Non-point sources from urban area.

Fig. 8-1. Installation of aerosol sampler.

Fig. 8-2. Schematic diagram of air and aerosol sampling.

Fig. 8-3. Passive air sampling.

Fig. 8-4. Atmospheric input of pollutants.

List of Tables

- Table 2-1. Maximum concentrations and frequency of detection of organophosphorous pesticides measured in Asan Bay (June 2004 - August 2005).
- Table 2-2. The concentrations of IBP in the surface waters of Asan Bay (ng l^{-1}) from June 2004 to August 2005.
- Table 2-3. Summary of OPs concentrations detected in the surface water samples from 56 samples of Asan Bay during May 2006 - September 2006.
- Table 2-4. Precipitation data observed at Cheonan by Korean Meteorological Administration, 2004-2006.(mm)
- Table 2-5. Organophosphorous pesticides concentrations in Asan Lake and Sapkyo Lake. (May~September, 2006)
- Table 2-6. IBP and DDVP concentrations in the surface waters of Asan Bay, 2006.
- Table 2-7. IBP concentrations in the surface waters from other coastal environment of Korea.
- Table 2-8. DDVP concentration in the surface waters from other coastal environment of Korea.
- Table 6-1. ^{226}Ra , ^{228}Ra Concentration and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ Ratio measured in 2005.
- Table 6-2. The activities of ^{226}Ra ^{222}Rn measured in 2006 Asan Bay.
- Table 6-3. ^{226}Ra , ^{228}Ra Concentration and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ Ratio (2008)
- Table 6-4. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio (2005 - 2008)

제 1 장 서 론

연안해역은 육상의 인간활동에 의해 다양한 오염원이 유입되는 곳이며 인위적인 환경변화에 따른 여러 가지 스트레스를 받는 곳이다. 연안해역은 여러 오염요인을 흡수하여 외해역에 전달하지 않는 완충지역의 역할을 하기도 한다. 중금속과 지속성 유기오염물질은 육상에서 인간의 활동에 의해 방출되어 담수, 해양, 토양, 대기 등 광범위한 경로를 거치며 서식하는 생물에는 물론 인체에까지 영향을 미친다.

연안해역은 육상에서 유입되어온 물질들이 체류하며 화학적으로 변화하고 생물에 축적되며 물리적으로 확산 또는 침강하는 곳이다. 해양의 오염은 과거에는 주요 연안해역의 생활하수 및 공장폐수에 의한 가시적인 피해라는 좁은 범위에서 다루어져왔다. 그러나 환경정책이 전반적인 삶의 질 향상과 지속적인 개발을 위한 환경관리에 기반을 두게 되면서 해양오염에 대한 인식은 크게 달라지고 있다. 비록 가시적이지 않더라도 연안 생태계의 군집파괴, 생물종 다양성감소, 생물생산력 감소 등은 장기적으로 연안환경의 생물-지권간 균형을 파괴하고 지속적인 인간의 자연이용을 저해하게된다.

1992년 유엔환경협약(리우선언) 이후 전세계는 인간의 쾌적한 생활과 자연의 지속가능한 이용에 대해 크게 관심을 갖고 있다. 본 협약 의제 21의 해양관련부문(17장)에서는 각국의 연안오염, 지역해 오염, 전지구적 오염 등 규모에 따른 세 가지 오염유형별로 환경파괴에 대한 대비책을 세우며 환경감시의 정기적인 모니터링 자료를 국제기구에 보고하도록 권장하고 있다. 이에 따라 각국에서는 해양환경보전을 위한 실천방안을 수립하여 자국의 환경문제를 해결하고 인접국과의 협력체제를 유지하며 환경의 무역장벽화에 대처할 수 있는 능력을 계속 확충하고 있다.

지속가능한 성장을 의결한 1992년 유엔환경협약(리우선언) 이후 우리는 인간의 쾌적한 생활과 자연의 안전한 이용에 대해 크게 관심을 갖고 있다. 연안역은 지구표면 중에서 육지·해양·대기가 만나고 작용하는 곳이며 인구와 농업·공업단지의 집중 등 인간활동에 의한 압력이 많은 곳이다. 연안해양은 폐기물 및 폐수의 최종처분장으로서 육상산업의 발달과 우리의 삶의 쾌적성을 보장해 주는 역할을 하는 동시에 해양 생물자원을 유지하는 요람 역할을 한다.

이러한 일견 상충되는 해양의 이용방안을 조화 있게 유지하려면 압력요인에 의한 위해성을 효과적으로 제거하고 동시에 연안해역의 생산력을 증대하여 자원을 조성시킬 수 있는 첨단 해양과학기술의 개발이 필수적이다. UNEP에서는 육상오염원으로부터 해양환경보호를 위한 범지구 실천계획 (Global Programme of Action) 채택을 위한 정부간 회의를 95년 10월에 개최하고 이의 실천을 위해 노력하고 있는바 이에선 주요 육상오염원에 대한 규제시한 및 잔류성 유기오염물질 일부품목에 대한 규제내용이 포함될 예정으로 환경은 인간의 생존권뿐 아니라 무역등 국제경제에 무기로도 작용하게 되었다.

연안환경에서의 물질 유입과 교환은 지구환경변화 연구의 중요한 한 축을 이루고 있다. 육상으로부터 하천, 갯벌, 지하수, 대기 등을 경로로 하여 해양에 유입되는 C, N, P 등 주요 친생물 원소들은 외해역의 전체 생태계 변화와 지구환경변화에 커다란 역할을 한다. 연안해양은 육지로부터의 인위적인 스트레스를 계속적으로 받는 공간으로 시·공간적으로 기온, 강수, 바람 등 자연적인 환경변이가 매우 큰 해역이며 이들 환경변수와 생물간의 상호작용도 다양한 곳이다.

연안해역에서는 육상에서 유입되어온 물질들이 체류하며 화학적으로 변화하고 생물에 축적되며 물리적으로 확산 또는 침강한다. 이러한 영향을 이해하고 상관관계를 평가하여 환경을 이익적으로 관리하기 위해서는 주요한 화학원소의 물질수지와 균형을 이해하여야 하며 고도의 분석 및 관측기술을 필요로 한

다. 급속히 산업화 및 도시화가 진행중인 한국 연안에서 신뢰성 있는 해양보전 및 관리방안을 도출하기 위해서는 유입되는 물질 산정이 필수적이며 이를 위한 과학적인 기술개발이 시급하다.

육상으로부터의 주요물질 유입량 계산에서는 흔히 대형하천만을 연구대상으로 하는 경우가 많은데 연안산업시설로부터 유입되는 점원(Point source) 및 농경지 등으로부터 직접 유입되는 비점원(Non-point source)도 상당한량을 차지한다. 특히 해양으로의 이러한 직접유입은 물질들이 하천을 거치는 동안의 정화과정을 거치지 않았기 때문에 중금속, 미량 유기오염물질 등 유해물질을 많이 포함하여 매우 중요하게 여겨진다. 물질유입 총량을 산정하는 것은 고도의 기술을 필요로 하는데 이는 해안의 모든 지점에 인력이 상주하며 여러 화학물질들의 유입을 전부 분석할 수 없기 때문이다.

따라서 육상유입원에 대한 충분한 데이터베이스와 인간활동별 물질발생률, 물질의 이동중 분해, 흡착, 제거되는 비율을 감안한 유달율, 하계망의 정확한 지리정보 등을 연결한 전산화된 시스템이 필요하게 되었다. 이러한 시스템은 연안역 사용에 변화가 올 경우 향후 유입될 물질의 종류와 양을 예측할 수 있게 해주기 때문에 환경관리와 연안역 이용관리에 결정적인 정보를 제공할 수 있다.

오염물질의 유입량 산정 등의 연구는 서해안 개발에 따른 환경영향평가사업에서 원단위 중심의 추정만이 이루어 졌고 금강, 영산강 등 하천에 대해서만 일부 실측이 이루어 졌다. 비점오염원에 대한 연구는 지금까지 매우 빈약한 편이다. 영양염류 등 친생물원소에 대해서는 중금속, 미량유기오염물질들에 비해 더 많은 조사가 이루어 졌으나 아직 해안으로부터의 직접유입 등 전반적인 유입량은 밝혀내지 못하고 있다.

연안역의 영양염 순환특성 등은 서해안개발과 관련된 여러 곳의 환경영향

평가사업에서 수행된바 있으나 모델화를 추진할 정도에는 부족하여 향후 영양염의 역학적 순환조사와 유기물 순환특성 등이 밝혀져야 한다.

연안환경에서 기존 오염원 조사대상은 지금까지 하천수에 의한 유입에만 초점이 맞추어 졌으나 산업 및 도시화된 연안에서 해저지하수를 통한 오염물질 유입량은 하천과 비교될 정도로 많다고 하며 선진국에서는 이미 해저지하수에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 전지구적 규모에서 지하수를 통한 해양으로의 담수유입량은 하천수 유입량중 약 1-10% 정도를 차지하고 있는데 South Atlantic Bight의 경우 40% 정도를 차지한다. 지하수에 의한 오염물질 유입은 근래에 그 중요성이 더욱 부각되고 있는데 N.Y. 의 Great South Bay의 경우 지하수에 의한 질산염 유입이 하천 등을 포함한 전체질산염 유입의 50%를 차지하기도 한다(Capone & Slater, 1990).

대체로 대도시 또는 인구밀집지역에서 지하수에는 상당량의 오염물질을 함유하고 있다고 알려져 있다. 따라서 연안해역에서의 전체 오염물질 유입을 파악하기 위해서는 지하수로부터의 오염물질 유입도 반드시 파악되어야 한다. 연안주변에 많은 인구와 공업벨트를 가진 우리나라 해안에는 상당히 오염된 지하수가 연안역의 대수층을 통해 유입될 것으로 예상된다. 특히 간만의 차가 큰 서해의 경우 조류의 상승과 하강에 의해 만들어지는 pumping작용으로 인하여 연안역의 지하수 방출량은 타 해역보다 클 것으로 예상된다.

해양으로의 물질유입은 대기를 통해서도 상당량 이루어진다. 오염 물질인 질소산화물은 경우에 따라 하천보다 대기를 통하여 약 10배정도 많이 유입되고, 중금속도 하천보다 대기를 통한 유입 량이 약 20배에 이르는 경우가 있다고 한다. 지중해 동부에서는 대기유입에 의한 영양염이 하천에 의한 공급량의 50%를 차지한다는 것이 보고되기도 하였다(Duce et al. 1991). 육상의 농경지에서 유출되는 잔류농약은 반휘발성 물질이 많으며 기체상태나 입자상태로 대기에 의해 쉽게 이동되어진다. 오염 물질은 하천을 통하여 바다로 유입되는 경

우 하구 인접해역에만 국지적으로 영향을 미치나 대기로 유입되면 해역 전체에 영향을 미친다. 따라서 대기로부터 유입되는 오염 물질 산정은 연안해역의 환경관리대책 수립에 중요한 고려대상이 된다.

연안의 오염물질 과다유입으로 인한 해양산업 (수산자원 및 관광자원)의 피해가 가시화되고 있어 종합적인 환경오염대책이 요구되고 있다. 정확한 오염원의 자료가 없이 개발된 연안역은 많은 부작용과 막대한 예산낭비를 초래하고 있다. 신뢰성 있는 연안환경 관리대책을 강구하기 위해서는 연안해역으로 유입되는 하천수, 지하수를 통한 오염물질 유입, 퇴적물을 통한 유입, 대기를 통한 유입이 종합적으로 파악되어야 한다. 이러한 유입량 산정은 대상해역의 수질오염 개선 및 관리를 효과적으로 수행할 수 있게 함으로써 환경예산을 절감시키고 원활한 해양이용을 가능하게 한다. 이러한 유입량 산정자료는 어민과 관련 기관에게 연안해역 관리 대안에 대한 기초 자료를 제공할 수 있다.

국내에서 육상의 점원, 비점원에 의한 오염물질 유입은 환경영향 평가의 중요한 요소이기 때문에 많은 조사가 이루어 졌다. 수질오염으로 부터 발생된 오염물질부하계산은 발생부하, 배출부하 및 유달부하 등 3가지로 구분하여 진행된다. 이 중 배출부하는 오염물질이 발생한 장소로 부터 공공수역으로 유출되는 오염물질량이고 유달부하는 배출되는 지점으로 부터 대상으로 하는 하천 및 호소로 유입하는 부하를 의미한다(환경처 1992 ; 국립환경연구원, 1990 ; 서울대보건대학원, 1994).

전산화된 육상기원 오염물질의 해양유입 모델은 1992년 시작한 “황해오염조사 및 대책연구” (한국해양연구원 1993, 1994)에서 시작되었다. 이 연구사업에서는 오염물질 유입 계산을 위해 다음의 절차를 거쳤다. 먼저 Auto CAD 에서 강, 행정구역 경계 (시, 군까지)를 입력하고 Foxpro 에서 각 시군별 인구, 소, 돼지, 닭, 논, 밭, 목장, 임야, 주거지, 기타 토지 현황 등을 입력하였다. 대상 지역을 1km * 1km 격자로 구분하고 격자에서 발생하는 오염물질의 양을

계산하였고 격자의 중심에서 하천까지의 거리 및 하구 까지의 거리를 계산하였다. 유달율에 따라 각 격자에서 강 하구에 도달하는 오염물질량 계산하고 각 하구에 도달하는 오염물질량을 합하여 계산하였다. 유달율은 하천의 구배 등 특성에 따라 다르며 일괄적으로 적용할 수 없다. 그러나 이 조사에서는 전산화된 오염유입량 추정모델을 초기적으로 완성하기 위해 일괄적인 유달율을 적용할 시의 오염유입량들을 추산하였다. 유달율을 일괄적으로 0.97로 적용할 시 서해안으로의 질소 유입총량은 63222 t N/yr 에 이른다고 한다.

미국 New England에서 부영양화로 인한 어류 및 조개류 폐사는 상당 부분이 오수로 오염된 지하수가 기인됨이 밝혀졌다(Valiela *et al.*, 1990). 뉴욕 Great South Bay의 퇴적물 공극수를 분석한 결과, 만으로 유입되는 총 질소중 50% 이상이 오염된 지하수를 통해 만으로 들어온다고 보고하였고 (Capone & Slater, 1990), 유사한 연구결과가 Florida Keys, Australia, Jamaica 에서도 보고되어졌다. 이에따라 현재 미국을 비롯한 선진국과 국제지구환경변화 (IGBP) 사업의 일환인 대륙-해양상호작용 (LOICZ) 사업에서는 주요 핵심기술로서 연안에서의 해저 지하수 유출 및 지하수 경로 오염물질 유출량 산정에 집중적인 투자가 진행중이다. 해저 지하수 유출 규모와 연안해양에 미치는 영향은 1998년에 조성된 국제과학연맹이사회(ICSU)의 해양과학 위원회 (SCOR)의 WG112사업의 첨단기술이기도 하다.

한국해양연구원은 해저지하수 추적자로서 최근 선진기법 (라돈)을 도입하여 기술을 축적하였고, 한강, 황해 및 진해만 시험연구를 통해 해저지하수 유출 가능성을 발견하였다. 한국해양연구원의 기관고유사업이었던 연안역의 육지와 해양상호작용 연구 (2000-2002) 에서는 마산만 해역에서 광범위한 지하수 누출을 확인할 수 있었다. 이 연구에 의하면 화학적 추적자 (라듐동위원소)를 이용하여 산정된 마산만으로의 해저지하수 연간 누출량은 약 $2.43 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ 으로서 총 담수 입력량 중 30.5%에 해당된다고 한다. 해저지하수를 통한 총무기질소 연간 입력량은 $62.3 \times 10^6 \text{ mol yr}^{-1}$ (총무기질소 입력량의 32.6 %)으로

서 하천 (48.1%)에 못지 않은 중요한 총무기질소 공급원이라고 한다.

퇴적물의 물질 수지에 대해서는 C, N, P에 대한 연구가 주로 이루어 졌고 중금속, 잔류농약 등 유해화학물질에 대해서는 최근에야 연구가 진행되었다. 해양수산연구개발사업인 “황해 연안오염 저감대책연구”에서는 1999-2004년에 이르기까지 서해안 갯벌 중의 중금속, PAH, PCB, 유기염소계 농약 등의 분포에 대하여 광범위한 조사를 실시하였다(한국해양연구원 2002, 2003). 이 연구에서는 유기탄소, 생물의 지방성분 등 유기화합물의 평형분배와 관련된 연구도 수행하였다.

한국해양연구원에서 구내에 설치한 에어로졸 시료채취기에 의해 계절별 air, aerosol 중의 유기염소계 잔류농약의 농도를 측정할바에 의하면 2003년도의 건상낙하 (Dry deposition)에 의한 연간 β -HCH 유입량은 약 $21.8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ 로 조사되었고 연간 Hexachlorobenzene 유입량은 약 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ 로 추산되었다. 한국해양연구원(1995)은 습상낙하에 의한 영양염 유입을 강수시료의 연속적인 측정에 의해 조사한바 있는데 황해상 영양염류 연간 침적율은 질산이온 (NO_3^-) 은 $6.8 \times 10^9 \text{ mol}$ (95천톤), 암모니아 (NH_4^+) 은 $31 \times 10^9 \text{ mol}$ (434천톤), 인산 (PO_4^{3-}) 은 $0.5 \times 10^9 \text{ mol}$ (15천톤), 규산 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) 은 $1 \times 10^9 \text{ mol}$ (28천톤) 이었다. 2000년 6월에 채취된 황해 대기 에어로졸 농도로부터 γ -HCH의 건상낙하는 $2315 \text{ ngm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 로 추산되었고 습상낙하는 $3670 \text{ ngm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 이었다.

중금속은 지각 주요 구성 물질인 철과 망간을 제외하고 대부분의 인위적인 금속은 대기 수송량이 하천 수송량보다 크다. 영양염류는 규산을 제외하고는 하천 수송량보다는 대기 수송량이 최대 10배 크다. 오염 물질의 대기 수송량이 하천 수송량보다 큰 지역해로서는 북해 (North Sea), 지중해 (Mediterranean Sea) 등이며 미국 동해 연안 뉴욕 바이트 (New York Bight) 등은 하천 수송량이 대기 수송량보다 크다고 한다 (Duce, 1991; Martin *et al.*, 1989).

현재 오염 유입량 산정은 토지이용에 따른 일괄적 원단위 적용에 기초하며 오염 물질의 유달율, 토양침식, 지형적요소 등이 정확히 고려되고 있지 못하다. 오염유입량 산정은 특정 해역에 대해 환경 영향 평가를 행할 때 이루어지고 환경 관리의 목적에서 체계적이고 전체적인 오염유입원 산정이 되지 못하고 있다. 유달율(R)은 배출된 오염물질이 1 Km 유하시 제거되는 BOD의 % 를 의미하며, 하천의 하상구배 및 조도등이 하천에 따라 크게 다르기 때문에 값의 차이가 심하여 일정한 범위의 율을 정할 수 없다. 산업폐수는 처리과정을 거쳐 배출되기 때문에 오염유입량산정에 제외되는 경우도 있다. 원단위 적용에 있어서도 일률적인 수치를 적용하는 경우가 많은데 이는 각 수계의 특성에 맞게 적용하기 위해서는 실측이 뒤따라야 한다고 본다. 원단위는 오염물질 항목에 따라 같은 장소에서도 장래 증가할 수 있어 적용에 세심한 주의를 필요로 한다.

비점오염원중 도시지역 유출수에 의한 오염부하 (Urban Runoff) 계산은 수질오염에 있어서 중요한 오염원으로 인식되고 있지만 아직까지도 오염원으로 부터의 측정은 어렵고 복잡하다. 왜냐하면 우수유출이 일어나는 자연환경과 도시, 하수시스템 형태가 다양하기 때문이다. 그러므로 어느 특정지역과 특정기간의 자료가 모든 자료를 대표 할 수는 없다는 문제가 있다. 연안해역으로의 오염물질유입 산정을 위한 미국 NOAA의 NCPDI는 매우 합리적인 접근방식과 실측치에 근접한 추산치를 제시할 수 있다. 그러나 이 산정모델을 적용하기 위해서는 수계망별로 정확한 산업별 물질 사용에 대한 자료와 수십년간 축적된 토양의 중금속, 유기오염물질 자료, 도시별 하수관의 상황, 지하수의 유량과 방향등 방대한 자료를 필요로 하기 때문에 이러한 데이터베이스를 구축할 엄두를 못내는 우리 형편으로는 쉽게 같은 기술을 도입하여 적용시킬 수 없는 단점이 있다.

비시가화지역으로 부터 지표면을 따라 배출되는 오염물질의 양을 계산하는 것은 각 지역과 시간에 따라서 특성이 다르기 때문에 한가지 자료를 대표로

해서 측정하는 것은 어렵다. 그러므로 지역적, 시간적인 특징과 오염물질의 이동경로 등을 자세하게 묘사해야하는데 이에 많은 노력이 뒤따라야 한다.

육지에서 해양으로 유입되는 오염물질의 공급원에 대한 연구는 최근까지도 하천, 대기에 집중되어왔다. 해저지하수를 통한 담수 유출 산정은 물 수지 계산을 근거로 추정되어왔지만, 그 추정값이 상당히 오차가 크다. 또한 현재까지 지하수 방출 장소가 명확히 밝혀져 있지 않기 때문에 국지적 규모에서의 지하수 방출량에 대한 추정이 어렵다. 비교적 지하수 방출량이 적은 지역일지라도 지하수 화학 구성원소의 원소비가 해수에서 보다 상당히 높을 경우에는 지하수의 화학적 기여도가 중요하다.

따라서 해저지하수를 통한 오염물질 양에 대한 변화는 연안이 가장 큰 영향을 받기 때문에 연안 생태계에 중대한 영향을 미칠수 있다. 갯벌 공극수중의 물질의 분배, 생물영향 가능 농도 등에 대해서는 많은 연구들이 평형분배 (Equilibrium partitioning) 이론에서 출발하고 있다(USEPA, 1993 ; Di Toro et al. 1988, 1991. 그러나 국내 조간대에서 이러한 전문적인 연구는 이루어지지 못하였다. 대기에 의한 유기오염물질의 해양유입에 대해서는 주로 에어로졸에 의한 건상낙하에 대한 연구가 이루어졌다. 많은 조사에서는 대기-해양 사이의 개스 플럭스를 고려하지 않고 있다. 이러한 플럭스 연구를 위해서는 유기오염물질의 농도를 대기, 해수에서 동시에 측정해야하는 등 어려움이 많으나 전체 플럭스를 파악하기 위해 매우 중요한 요소이다.

현재까지 국내에서 개발된 오염물질 산정모델은 다분히 시험적인 것으로 여러 가지 한계점을 지니고 있다. 1Km X 1 Km격자별로 토지이용을 그 위치의 특성을 조사하여 정확히 입력하기는 어렵다. 따라서 시 군의 평균치가 각 격자에 적용되어 격자마다 다른 유달특성을 적용하는데 그쳤다. 그러나 앞으로 이 계산은 읍면동 단위로 세분될 경우 보다 정확한 계산이 가능할 것으로 보인다. 또한 GIS(Geographic Information System)와 결합된 데이터베이스가

구축되면 이에 따라 각 격자가 속한 곳의 개별적인 토지사용에 대한 정보를 정확히 입력할 수 있을 것이다. 유달울의 적용에 있어서도 앞으로는 세부구간마다 유달울을 별도 적용하는 계산방법이 사용되어야 할 것이다. 하천의 하상구배, 조도 등이 하천에 따라서 크게 다르기 때문에 하천에 따라 유달울의 차이가 심하여 일정한 범위의 울을 정할 수 없다. 또한 유출오염물의 산정에서도 실험실에서 추정해낸 유출계수를 이용하여 연간 강우자료로 부터 산정할 수 있어야 한다(서울대 보건대학원, 1994).

앞으로 오염물질 부하량계산은 더욱 개선되어야 하는데 WHO등이 적용하는 단순한 계산방법에서 점차 미국의 NCPDI가 적용하는 구체적인 계산방법쪽으로 접근해가야 한다. 오염물질 유입량은 연안해역의 생태환경에 미치는 영향을 고려하여 적정 농도로 조절되어야 하기 때문에 연안해역으로의 정확한 유입량산정은 매우 중요하다. 이러한 정확한 육상기인 오염물질유입량의 측정과 제도적 규제, 조절은 연안역 통합관리의 필수적 요소로서 향후 환경보전 정책의 중요한 틀이 될 수 있을 것이다.

대기 오염물질은 멀리 이동될 수 있기 때문에 그 기원을 판단한다는 것은 복잡하다. 중요한 오염물질은 질소, 수은, 다른 금속, 연소물질, 농약 등으로 해양에 유입되어 생태계와 인체건강에 영향을 준다. 대기 유입 오염물질이 지하수 수질에도 영향을 준다는 증거들도 있다. 수은은 먼 거리를 이동하며 생물학적 과정에 의해 독성이 아주 강한 메틸수은이 생성되기도 하는데 이는 어패류 체내에 주변 환경 농도보다 높게 축적되어 인체에까지 영향을 준다. 미국 오대호의 경우 83%의 수은이 대기로부터 유입된다고 하며(Shannon and Voldner, 1995) Chesapeake Bay의 경우 대기로부터 유입되는 수은이 전체 유입의 반 정도가 된다고 한다(Mason *et. al.*, 1997).

질소 산화물은 연소과정의 중요한 산물로 생태계에 주는 영향이 크기 때문에 다른 연소물질 들과는 별도로 구분된다. 미국 Albemarle-Pamlico Sound에

서는 전체 질소 유입의 38%가 대기로부터 온다고 하며 Chesapeake Bay에는 유입되는 질소의 21%가 대기로부터 온다고 한다. Chlorpyrifos는 현재 세계에서 가장 많이 쓰이는 살충제로 0.1 ppb 이하에서도 수생생물에 강한 독성을 보인다. Atrazine은 널리 사용되는 농약으로 토양에 1년 까지 잔류하며 농경지를 따라 흐르는 하천에서 흔히 발견된다.

잔류성이 심한 농약은 남극의 어류 포유류에서도 발견되는데 이는 잔류성이 크고 대기를 통해 멀리까지 이동할 수 있다는 것을 나타낸다. 소각에 의해서는 PAHs, PCBs, 다이옥신, 퓨란 등이 발생하여 대기를 통해 이동한다. 박순웅(서울대 지구환경과학부) 교수팀은 중국과학원과 공동으로 실시한 대기오염물질 배출량 조사를 토대로 1994~98년 한국의 대기오염물질 중 중국에서 발생한 대기오염물질이 차지하는 비중은 이산화황의 경우 연평균 40%, 질소산화물은 49%로 나타났다고 밝힌 바 있다. 오염물질 배출량 산출 결과 이산화황과 질소산화물은 중국의 동부 연안과 내륙 공업지대에서 집중 발생하는 것으로 나타났는데 국내 생태계의 이산화황의 피해중 3분의 1은 국내에서 발생한 오염물질 때문에, 나머지 3분의 2는 중국에서 날아온 오염물질 때문에 발생했다고 발표하였다. 한국해양연구원에서 2003년도에 구내에 설치한 에어로졸 시료채취기에 의해 대기, 에어로졸 중의 유기염소계 잔류농약의 농도를 측정할 때에 의하면 건상낙하에 의한 연간 β -HCH 유입량은 약 $21.8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ 로 조사되었고 연간 Hexachlorobenzene 유입량은 약 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ 로 추산되었다.

해저지하수에 의한 물질유입 산정기술 개발은 세계적 추세로서 그간 하천에 집중된 연구를 탈피함으로써 연안환경에 대한 보다 과학적이고 신뢰성 있는 자료를 축적하는 것이 상당히 중요하다. IGBP의 주요핵심과제인 육지와 연안 해양 상호작용연구 (Land-Ocean Interaction Zone, Loicz)에서는 특히 연안 해저지하수에 의한 오염물질 방출량을 산정하는데 초점을 맞추고 있다. 라돈기법을 이용한 선진 첨단기술 개발은 연안 오염물질의 추가적인 공급원을 밝혀냄으로서 양질의 자료가 생산될 것으로 기대되며, 도출된 자료는 해양산업 전

반 (연안역 개발 및 해양 투기산업등)에 제공되어 효율적인 연안환경관리를 구축하는데 있어서 중요한 기초자료와 기술로 활용될 것이다.

퇴적물로 부터의 물질유입에 대한 정확한 정보는 공극수중 물질의 화학종 및 거동특성, 환경요인 변화에 따른 분포특성을 정확히 연구하여 얻어질 수 있으리라 전망되며 오염물질의 부유물질 흡착특성에 대한 현장 및 실험실 연구는 반드시 거쳐야 할 과정이될 것이다. 대기에 의한 물질유입은 에어로졸 크기에 따라 세분화된 분석결과에 기초하여 산정될 것이며 유기오염물질의 경우 개스 상태 물질로 부터의 해양유입에 대한 모델화 연구가 활발해질 전망이다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

육상기인 오염물질의 총량산정은 미국 NOAA의 SEAD (Strategic Environment Assessment Division)가 개발한 NCPDI (National Coastal Pollutant Discharge Inventory)가 대표적인 것이다. 이 프로그램에서 점 오염원 계산을 위해서는 배출원에서의 데이터베이스(각 시설에 대한 수리학적지수, 배출용량, BOD, TSS 부하량과 농도) 확보, 폐수처리장(WWTPs)과 각 산업시설에 대한 특징적인 정보에 관한 데이터베이스(Reference file) 확보, 오염부하량 측정을 위한 계산절차 결정의 3단계를 거친다. 비점오염원중 도시지역 유출수에 의한 오염부하 (Urban Runoff) 계산은 도시면적에 관한 자료수집, 도시의 토지이용에 관한 자료수집, 강우에 의한 유출용량 계산, 도시 유출오염물질 부하량 계산등 4단계를 거치게 된다. 비시가화 지역 유출수 (Nonurban Runoff)에 대해서는 경작과 같은 인간활동과 자연현상에 의해서 표층토양이 바람, 강우등에 노출되어 침식된 퇴적입자와 함께 수질에 유해한 물질 등도 이동되므로 TSS의 부하량 측정과 영양염, 중금속, 농약, DO 등도 함께 측정해서 유출량을 계산한다. 미국의 농업지역에서 화학물질의 이동과 분해를 예측하는 모델중에는 CREAMS (Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems) 가 공개된 모델로 널리 적용되고 있다. 지하수에 대해서도 GLEAMS(Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems) 라는 이름으로 추가적인 모델이 작성되어있다.

국내에서 육상의 점원, 비점원에 의한 오염물질 유입은 환경영향 평가의 중요한 요소이기 때문에 많은 조사가 이루어 졌다. 수질오염으로 부터 발생된 오염물질부하계산은 발생부하, 배출부하 및 유달부하 등 3가지로 구분하여 진행된다. 이 중 배출부하는 오염물질이 발생된 장소로 부터 공공수역으로 유출되는 오염물질량이고 유달부하는 배출되는 지점으로 부터 대상으로 하는 하천 및 호소로 유입하는 부하를 의미한다.

전산화된 육상기원 오염물질의 해양유입 모델은 1992년 시작한 “황해오염조사 및 대책연구” (한국해양연구원 1993, 1994)에서 시작되었다. 이 연구사업에서는 오염물질 유입 계산을 위해 다음의 절차를 거쳤다. 먼저 Auto CAD 에서 강, 행정구역 경계 (시, 군까지)를 입력하고 Foxpro 에서 각 시군별 인구, 소, 돼지, 닭, 논, 밭, 목장, 임야, 주거지, 기타 토지 현황 등을 입력하였다. 대상 지역을 1km * 1km 격자로 구분하고 격자에서 발생하는 오염물질의 양을 계산하였고 격자의 중심에서 하천까지의 거리 및 하구 까지의 거리를 계산하였다. 유달율에 따라 각 격자에서 강 하구에 도달하는 오염물질량 계산하고 각 하구에 도달하는 오염물질량을 합하여 계산하였다. 유달율은 하천의 구배 등 특성에 따라 다르며 일괄적으로 적용할 수 없다. 그러나 이 조사에서는 전산화된 오염유입량 추정모델을 초기적으로 완성하기 위해 일괄적인 유달율을 적용할 시의 오염유입량들을 추산하였다. 유달율을 일괄적으로 0.97로 적용할 시 서해안으로의 질소 유입총량은 63222 t N/yr 에 이른다고 한다.

미국 New England에서 부영양화로 인한 어류 및 조개류 폐사는 상당 부분이 오수로 오염된 지하수가 기인됨이 밝혀졌다(Valiela *et al.*, 1990). 뉴욕 Great South Bay의 퇴적물 공극수를 분석한 결과, 만으로 유입되는 총 질소중 50% 이상이 오염된 지하수를 통해 만으로 들어온다고 보고하였고 (Capone & Slater, 1990), 유사한 연구결과가 Florida Keys, Australia, Jamaica 에서도 보고되어졌다. 이에따라 현재 미국을 비롯한 선진국과 국제지구환경변화 (IGBP) 사업의 일환인 대륙-해양상호작용 (LOICZ) 사업에서는 주요 핵심기술로서 연안에서의 해저 지하수 유출 및 지하수 경로 오염물질 유출량 산정에 집중적인 투자가 진행중이다. 해저 지하수 유출 규모와 연안해양에 미치는 영향은 1998년에 조성된 국제과학연맹이사회(ICSU)의 해양과학 위원회 (SCOR)의 WG112사업의 첨단기술이기도 하다.

한국해양연구원은 해저지하수 추적자로서 최근 선진기법 (라돈)을 도입하여

기술을 추적하였고, 한강, 황해 및 진해만 시험연구를 통해 해저지하수 유출 가능성을 발견하였다. 한국해양연구원의 기관고유사업이었던 연안역의 육지와 해양상호작용 연구 (2000-2002) 에서는 마산만 해역에서 광범위한 지하수 누출을 확인할 수 있었다. 이 연구에 의하면 화학적 추적자 (라듐동위원소)를 이용하여 산정된 마산만으로의 해저지하수 연간 누출량은 약 $2.43 \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ 으로서 총 담수 입력량 중 30.5%에 해당된다고 한다. 해저지하수를 통한 총무기질소 연간 입력량은 $62.3 \times 10^6 \text{ mol yr}^{-1}$ (총무기질소 입력량의 32.6 %)으로서 하천 (48.1%)에 못지 않은 중요한 총무기질소 공급원이라고 한다.

퇴적물의 물질 수지에 대해서는 C, N, P에 대한 연구가 주로 이루어 졌고 중금속, 잔류농약 등 유해화학물질에 대해서는 최근에야 연구가 진행되었다. 해양수산연구개발사업인 “황해 연안오염 저감대책연구”에서는 1999-2004년에 이르기까지 서해안 갯벌 중의 중금속, PAH, PCB, 유기염소계 농약 등의 분포에 대하여 광범위한 조사를 실시하였다(한국해양연구원 2002, 2003). 이 연구에서는 유기탄소, 생물의 지방성분 등 유기화합물의 평형분배와 관련된 연구도 수행하였다.

한국해양연구원에서 구내에 설치한 에어로졸 시료채취기에 의해 계절별 air, aerosol 중의 유기염소계 잔류농약의 농도를 측정한다면 2003년도의 건상낙하 (Dry deposition)에 의한 연간 β -HCH 유입량은 약 $21.8 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ 로 조사되었고 연간 Hexachlorobenzene 유입량은 약 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$ 로 추산되었다. 한국해양연구원(1995)은 습상낙하에 의한 영양염 유입을 강수시료의 연속적인 측정에 의해 조사한바 있는데 황해상 영양염류 연간 침적율은 질산이온 (NO_3^-) 은 $6.8 \times 10^9 \text{ mol}$ (95천톤), 암모니아 (NH_4^+) 은 $31 \times 10^9 \text{ mol}$ (434천톤), 인산 (PO_4^{3-}) 은 $0.5 \times 10^9 \text{ mol}$ (15천톤), 규산 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) 은 $1 \times 10^9 \text{ mol}$ (28천톤) 이었다. 2000년 6월에 채취된 황해 대기 에어로졸 농도로부터 γ -HCH의 건상낙하는 $2315 \text{ ngm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 로 추산되었고 습상낙하는 $3670 \text{ ngm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 이었다.

중금속은 지각 주요 구성 물질인 철과 망간을 제외하고 대부분의 인위적인 금속은 대기 수송량이 하천 수송량보다 크다. 영양염류는 규산을 제외하고는 하천 수송량보다는 대기 수송량이 최대 10배 크다. 오염 물질의 대기 수송량이 하천 수송량보다 큰 지역해로서는 북해 (North Sea), 지중해 (Mediterranean Sea) 등이며 미국 동해 연안 뉴욕 바이트 (New York Bight) 등은 하천 수송량이 대기 수송량보다 크다고 한다 (Duce, 1991; Martin *et al.*, 1989).

현재 오염 유입량 산정은 토지이용에 따른 일괄적 원단위 적용에 기초하며 오염 물질의 유달율, 토양침식, 지형적요소 등이 정확히 고려되고 있지 못하다. 오염유입량 산정은 특정 해역에 대해 환경 영향 평가를 행할 때 이루어지고 환경 관리의 목적에서 체계적이고 전체적인 오염유입원 산정이 되지 못하고 있다. 유달율(R)은 배출된 오염물질이 1 Km 유하시 제거되는 BOD의 % 를 의미하며, 하천의 하상구배 및 조도등이 하천에 따라 크게 다르기 때문에 값의 차이가 심하여 일정한 범위의 율을 정할 수 없다. 산업폐수는 처리과정을 거쳐 배출되기 때문에 오염유입량산정에 제외되는 경우도 있다. 원단위 적용에 있어서도 일률적인 수치를 적용하는 경우가 많은데 이는 각 수계의 특성에 맞게 적용하기 위해서는 실측이 뒤따라야 한다고 본다. 원단위는 오염물질 항목에 따라 같은 장소에서도 장래 증가할 수 있어 적용에 세심한 주의를 필요로 한다.

비점오염원중 도시지역 유출수에 의한 오염부하 (Urban Runoff) 계산은 수질오염에 있어서 중요한 오염원으로 인식되고 있지만 아직까지도 오염원으로 부터의 측정은 어렵고 복잡하다. 왜냐하면 우수유출이 일어나는 자연환경과 도시, 하수시스템 형태가 다양하기 때문이다. 그러므로 어느 특정지역과 특정 기간의 자료가 모든 자료를 대표 할 수는 없다는 문제가 있다. 연안해역으로의 오염물질유입 산정을 위한 미국 NOAA의 NCPDI는 매우 합리적인 접근방식과 실측치에 근접한 추산치를 제시할 수 있다. 그러나 이 산정모델을 적용하기 위해서는 수계망별로 정확한 산업별 물질 사용에 대한 자료와 수십년간 측

적된 토양의 중금속, 유기오염물질 자료, 도시별 하수관의 상황, 지하수의 유량과 방향등 방대한 자료를 필요로 하기 때문에 이러한 데이터베이스를 구축할 엄두를 못내는 우리 형편으로는 쉽게 같은 기술을 도입하여 적용시킬 수 없는 단점이 있다. 비시가화지역으로 부터 지표면을 따라 배출되는 오염물질의 양을 계산하는 것은 각 지역과 시간에 따라서 특성이 다르기 때문에 한가지 자료를 대표로 해서 측정하는 것은 어렵다. 그러므로 지역적, 시간적인 특징과 오염물질의 이동경로 등을 자세하게 묘사해야하는데 이에 많은 노력이 뒤따라야 한다.

육지에서 해양으로 유입되는 오염물질의 공급원에 대한 연구는 최근까지도 하천, 대기에 집중되어왔다. 해저지하수를 통한 담수 유출 산정은 물 수지 계산을 근거로 추정되어왔지만, 그 추정값이 상당히 오차가 크다. 또한 현재까지 지하수 방출 장소가 명확히 밝혀져 있지 않기 때문에 국지적 규모에서의 지하수 방출량에 대한 추정이 어렵다. 비교적 지하수 방출량이 적은 지역일지라도 지하수 화학 구성원소의 원소비가 해수에서 보다 상당히 높을 경우에는 지하수의 화학적 기여도가 중요하다. 따라서 해저지하수를 통한 오염물질 양에 대한 변화는 연안이 가장 큰 영향을 받기 때문에 연안 생태계에 중대한 영향을 미칠수 있다. 갯벌 공극수중의 물질의 분배, 생물영향 가능 농도 등에 대해서는 많은 연구들이 평형분배 (Equilibrium partitioning) 이론에서 출발하고 있다(USEPA, 1993 ; Di Toro et al. 1988, 1991). 그러나 국내 조간대에서 이러한 전문적인 연구는 이루어지지 못하였다. 대기에 의한 유기오염물질의 해양유입에 대해서는 주로 에어로졸에 의한 건상낙하에 대한 연구가 이루어졌다. 많은 조사에서는 대기-해양 사이의 개스 플럭스를 고려하지 않고 있다. 이러한 플럭스 연구를 위해서는 유기오염물질의 농도를 대기, 해수에서 동시에 측정해야하는 등 어려움이 많으나 전체 플럭스를 파악하기 위해 매우 중요한 요소이다.

현재까지 국내에서 개발된 오염물질 산정모델은 다분히 시험적인 것으로 여

러 가지 한계점을 지니고 있다. 1Km X 1 Km격자별로 토지이용을 그 위치의 특성을 조사하여 정확히 입력하기는 어렵다. 따라서 시 군의 평균치가 각 격자에 적용되어 격자마다 다른 유달특성을 적용하는데 그쳤다. 그러나 앞으로 이 계산은 읍면동 단위로 세분될 경우 보다 정확한 계산이 가능할 것으로 보인다. 또한 GIS(Geographic Information System)와 결합된 데이터베이스가 구축되면 이에 따라 각 격자가 속한 곳의 개별적인 토지사용에 대한 정보를 정확히 입력할 수 있을 것이다. 유달율의 적용에 있어서도 앞으로는 세부구간마다 유달율을 별도 적용하는 계산방법이 사용되어야 할 것이다. 하천의 하상구배, 조도 등이 하천에 따라서 크게 다르기 때문에 하천에 따라 유달율의 차이가 심하여 일정한 범위의 율을 정할 수 없다. 또한 유출오염물의 산정에서도 실험실에서 추정해낸 유출계수를 이용하여 연간 강우자료로 부터 산정할 수 있어야 한다(서울대 보건대학원, 1994).

앞으로 오염물질 부하량계산은 더욱 개선되어야 하는데 WHO등이 적용하는 단순한 계산방법에서 점차 미국의 NCPDI가 적용하는 구체적인 계산방법쪽으로 접근해가야 한다. 오염물질 유입량은 연안해역의 생태환경에 미치는 영향을 고려하여 적정 농도로 조절되어야 하기 때문에 연안해역으로의 정확한 유입량산정은 매우 중요하다. 이러한 정확한 육상기인 오염물질유입량의 측정과 제도적 규제, 조절은 연안역 통합관리의 필수적 요소로서 향후 환경보전 정책의 중요한 틀이 될 수 있을 것이다.

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1 절 연구방법

1. 현장조사

현장조사를 통해 아산만해역의 오염유입량 산정기술 개선을 위한 기반자료를 확보하였다. 현장조사는 2005년 - 2008년 기간에 이루어 졌으며 전체적인 조사지점 분포도는 Fig. 1-1과 같다.

해수 시료채취 지점은 아산호와 삽교호내, 아산만의 육상활동 영향을 많이 받을 것으로 예상되는 중요 지점으로 하였다.

유기인계 농약 분석을 위한 시료채취는 이 지역에서 농약이 많이 사용될 것으로 예상되는 시기를 기준으로 하여 2006년 5월부터 9월까지 매달 이루어졌으며, 조사 정점은 Fig. 1과 같다. 정점 SL1~SL4는 삽교호의 내측, 정점 AL1~AL2는 아산호의 내측으로 삽교호와 아산호로부터의 유기인계 농약의 유입을 보기위하여 선택하였다. 정점 AB1~AB14는 담수호들로부터 연안으로의 유기인계 농약의 유입과, 염분변화에 따른 유기인계 농약의 공간적 분포변화를 보기위하여 선정하였다. 농약의 사용이 가장 많을 것으로 예상되는 8월에는 유기인계농약의 공간적인 분포를 더욱 자세히 보기 위하여, 정점 2, 3, 7, 8, 10, 11에서 추가로 채수를 하였다.

어류시료는 한진, 맷돌포에서 당일 포획한 개체를 구입하였다.

에어로졸과 에어 시료는 삽교와 음섬 지역에서 행하였으며 육상의 다른 배기가스 영향이 없는 곳을 택하였다.

퇴적물시료는 한진, 부곡, 음섬, 맷돌포, 삽교,아산호 입구에서 채취하였다.

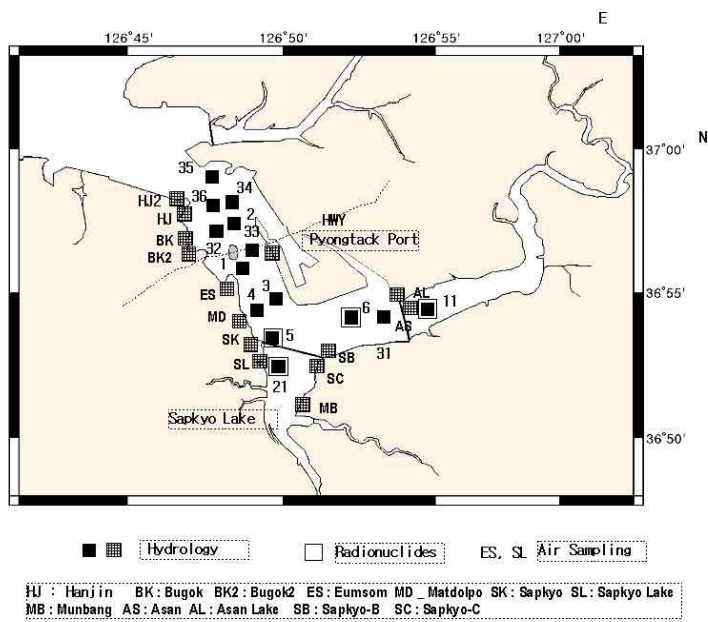


Fig. 1-1. Sampling stations at Asan Bay.

지하수 물질유입 조사를 위한 방사능 측정은 St. 5, 6, 11, 21에서 이루어졌다.

2008년도에는 아산만 해역에서 7회의 현장조사를 실시하여 해수, 퇴적물, 생물시료를 채취하였다.

2. 시료채취 및 처리 방법

(1) 해수

유기오염물질 분석을 위한 해수는 40리터 용기에 넣어 실험실로 이동하였다. 해수시료는 채취당일 0.45 μm GF/F 유리섬유여과지를 사용하여 여과하고 여과지를 냉동보관하여 부유물질중 유기오염물질의 분석에 사용하였다. 여과된 해수는 XAD-2 컬럼을 통과시켜 컬럼을 냉동보관한후 흡착된 유기오염물질을 분석하였다.

유기인계 농약 분석을 위한 채수는 수표면의 여러 가지 요인에 의한 오차를 배제하기 위하여, 수표면(surface film)에 닿지 않게 표면 10~50cm아래에서 갈색 유리병을 이용하여 이루어졌고, 시료 채취 후 즉시 차광 후 냉장 보관하여 실험실까지 운반 하였다. 시료는 희석된 아세트산을 첨가하여 pH를 약산성으로 적정한 후, 4°C이하에서 냉장 보관하였다. 분석은 시료채취 후 일주일 이내에 하는 것을 원칙으로 하였다.

(2) 퇴적물

채취된 퇴적물시료는 플라스틱 용기에 넣고 냉동 보관하였다. 냉동된 시료는 실험실에서 동결건조기(Labconco Freezone 6)를 이용하여 건조한 후 Agate mortar로 분쇄하여 분석 때까지 상온에서 보관하였다.

(3) 에어로졸 채취는 High-volume bulk aerosol sampler (Kimoto 121FT)를 사용하였다. 에어로졸은 400°C에서 처리한 유리섬유여과지 (GF/C, 20*25 cm)에 채취되었다. 시료채취후 여과지는 -20°C에서 분석시 까지 보관하였다.

PUF 플러그는 3일간 속실렛 추출에 의해 불순물질을 제거한후 High-volume bulk aerosol sampler (Kimoto 121FT)의 에어 흡입부분에 부착하여 기체상태의 유기오염물질을 채취하였다.

(4) 어류

어류 시료는 현장에서 채취 중인 것을 구입하였으며 드라이아이스로 냉동하여 실험실로 옮기고 분석전까지 냉동고에서 보관하였다.

3. 분석 방법

(1) 유기인계 농약

시료의 모든 분석은 7일 이내에 이루어 졌으며 EPA Method 8140의 방법을 따랐다. 각 시료는 GF/F유리섬유여과지로 여과하여, 물과 부유입자시료로 분리하였다. 여과된 표층수시료는 시료1L에 일정량의 내부표준물질(Surrogate standard, Triphenylphosphate)을 첨가한 후, 60ml의 DCM을 넣고 10분 동안 흔들어서 유기인계 농약을 추출하였다. 수층과 유기층이 분리될 때 까지 방치한 후 250ml 플라스크에 유기층만 따라서 모은 후, 이 과정을 2번 더 반복하였다. 추출액은 무수황산나트륨을 채운 유리깔때기에 통과시켜 수분을 제거하였다. 추출액은 회전증발기를 이용해 3~5ml까지 농축한 후, 20ml hexane 첨가하여 용매를 치환하고, 99.999%의 N₂ gas를 이용하여 250µl로 정량한 후 분석 전까지 -20℃에서 냉동보관 되었다.

유리섬유 GF/F여과지를 이용하여 분리된 부유입자시료는 50mL Teflon test tube (Nalgene)에 넣은 후 일정량의 내부표준물질(Surrogate standard, Triphenylphosphate) 과 DCM : Acetone(8:2, v/v) 30ml를 첨가하고 shaker를 이용하여 1시간동안 흔들어 유기인계 농약을 추출하였다. 추출액을 플라스크에 옮겨 담고 이 과정을 2번 반복한 후, 표층수 시료와 같은 방법으로 처리 및 보관하였다.

검량곡선에 사용되는 유기인계 농약의 표준물질 및 내부표준물질은 Chemservice와 Accustandard 및 Waco사에서 인증된 용액을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 Dichloromethane(DCM, 이하 DCM), Acetone, Acetic acid 등 모든 유기용매는 모두 Merck 사에서 GC 분석용으로 99% 이상의 고순도급을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 유리초자 기구와 유리섬유 여과지(GF/F, Whatman), 유리섬유, 무수황산나트륨(Sodium sulfate), 유리피펫 등은 모두 450℃에서 4시간 이상 태우고 사용하기 전에 DCM으로 세척하여 사

용하였다, 분석된 각 유기인계 물질들은 각각의 표준물질의 머무름 시간차이와 크로마토그램에서 얻어진 각 피크의 면적과 성분별 농도의 상관관계식 및 내부 표준물질을 이용해 정성 및 정량을 하였다. 분석은 GC/NPD를 이용해 이루어졌으며 기기의 분석 조건 및 세부사항은 Table 1과 같다. 실험의 정확도를 구하기 위해서 EPA Method 8140의 방법대로 이 실험에 대한 신뢰도를 평가하였다. MDL로 예상되는 값보다 3-5배정도의 유기인계농약의 표준물질들을 인공해수에 풀어서 본 연구에서 사용한 방법과 동일한 실험을 5-7번 반복하여 평균 회수율을 구하고, 분석 값들의 표준편차에 통계값 $t_{n-1.99\%}(n=5-7)$ 를 곱하여 각각의 MDL을 구하였다. 구해진 28가지 유기인계 농약의 MDL은 0.11~1.68 ng의 범위였으며, IBP는 1.68 ng, DDVP는 0.65 ng 이었다. 28가지 유기인계 농약의 평균 회수율 범위는 84~102%였다.

Instrument	Hewlett-Packard HP 5890 Series II Gaschromatograph		
Feature	Split / Splitless mode		
Detector	Nitrogen Phosphorous Detector (NPD)		
Column	HP5 (Crosslinked, 5% PH ME Siloxane) 0.32mm x 0.25 μ m		30m x
Carrier Gases	He - 30 ml/min	Air - 115 ml/min ml/min	H ₂ - 34
Injection Temp.	250 °C		
Detector Temp.	300 °C		
Temperature Program	70°C for 3 min. ; 3°C/min. to 150°C ; hold 5 min. ; 2°C/min to 180°C ; hold 2 min. ; 5°C/min to 280°C ; hold 2 min.		
Sampler Injection volume	Automatic Liquid Sampler (HP 6890 Series Injector) vol. 2 μ l		

Table 1. GC/NPD condition used for the analysis of organophosphorous pesticide residue

(2) 유기염소계화합물 분석

실험에 사용되는 모든 초자기구는 세척 후 muffle furnace에서 400°C로 4시간 이상 가열하여 오염물질을 제거하였고 사용하기 직전에 methylene chloride로 세척하였다. 실험에 사용된 모든 용매는 AR 또는 HPLC급(grade) 시약으로 유리 분별증류장치에서 정제한 후 약 300배 농축하여 GC로 용매의 순도를 확인한 후에 사용하였다. 알루미늄, 실리카겔은 고온에서 건조시켜 보관하였다.

퇴적물은 동결 건조기(Labconco Freezone 6)를 이용하여 건조시킨 후 패각을 제거하고 200mesh 체를 통과하도록 막자사발로 Agate mortar로 갈아 분말로 만들었다. 분쇄된 시료 10g을 thimble에 넣고 PAH, PCB, OCP surrogate standard를 첨가한 후 100ml의 hexane: acetone(1:1)을 넣은 250ml 둥근 플라스크에서 8시간동안 추출하였다. 추출전 시료에 첨가된 Surrogate standard는 PAH를 위해 perylene d-10을 사용하였고, PCBs와 유기염소계 잔류농약 분석을 위해 PCB-103, PCB-198, DBOFB (4,4'-dibromooctafluorobiphenyl)를 사용하였다. 추출 후 40~45℃로 유지된 회전식 증발기(rotary evaporator)를 이용하여 유기상에 포함된 유기용매를 3~5ml로 농축시켰다. 다음 Sulphur를 제거하기 위하여 HCl로 활성화된 copper(20-30 mesh, J. T. Baker Co.)를 넣고 하룻밤을 방치한 후 test tube에서 1ml까지 농축하였다(Laurenstein and Cantillo 1993, 1998). 여과지에 surrogate로 DBOFB (4,4' - dibromooctafluorobiphenyl)를 가하고 hexane/acetone (50/50)으로 8시간 동안 속실톨에서 추출하였다. 추출 후 40~45℃로 유지된 회전식 증발기(rotary evaporator)를 이용하여 유기상에 포함된 유기용매를 3~5ml로 농축시켰다. Clean-up과정으로 용액 속에 있는 PAH(다환방향족 탄화수소)를 다른 방해물질로부터 분리하기 위해 Alumina Column(~150 mesh, Aldrch Chemical Co.)을 사용하여 hexane : acetone(1:1) 60ml를 넣어 용출시켰다.

용출된 용액을 2-3ml 로 농축시킨후 hexane 10ml를 넣어 hexane 으로 치환시킨후 다시 1ml 로 농축하였다. PAH(다환방향족탄화수소)를 다른 방해물질로부터 분리하기 위해Silica/Alumina Column을 사용하였다. Silica, alumina (~150 mesh, Aldrch Chemical Co.), sodium sulfate(anhydrous granular, Caledon Laboratories LTD), glass wool은 450℃에서 5시간 동안 건조시켰다. 건조후 alumina, sodium sulfate는 각각 170℃, 120℃에서 보관하였다.

Si/Al 칼럼은 정제·분리 작업전에 바로 준비하였는데 Silica와 Alumina를 Si/Al는 사용직전에 상온으로 식히고 각각 5%, 2%의 물을 첨가한 후에 섞어

서 사용하였다. 농축된 시료를 칼럼에 넣고 stop cock를 열어 초기 용출액을 흘려보내고 hexane : dichloromethane (1:1) 60ml를 넣어 PAH fraction을 용출시켰다. 용출된 용액은 2-3ml로 농축시키고 hexane 10ml를 넣어 hexane 으로 치환시킨후 회전식 증발기를 이용하여 다시 1ml로 농축하였다.

GC-MSD를 사용하여 PAH를 분석할 경우 사용된 컬럼은 Factor Four Capillary Column VF-Xms 30M×0.25MM ID DF=0.25 였다.

구체적인 분석조건은 아래와 같다.

GC-MSD 분석조건

PAH 분석에 사용된 Gas Chromatograph 조건	
Instrument	Varian Saturn 2000 MS
Feature	split/splitless capillary inlet system
Inlet	splitless (splitter closing time: 0.75min)
Detector	Mass Selective Detector
Column	Factor Four Capillary Column
	VF-Xms 30M×0.25MM ID DF=0.25
Column Flow	1 ml/min
Carrier	Helium (column pressure: 8.2 psi)
Temperature	
Injection port	300℃
Detector	trap; 180℃, manifold; 50℃,
	transport; 200℃
Oven Program	60℃ for min; hold 1.5 min/
	min to 300℃, hold 1 min; 4℃
Others	
Automatic Liquid Sampler	injection volume; 1μℓ
Calibration	Five-point calibration

PCB 및 유기염소계 농약 분석을 위해 PAH 분석후 남은 시료 용액을 Florisil(60~100 mesh, Ridel Co) Column을 사용하여 분리하였다. 5% deactivated Florisil 5g이 이용되었으며 용출용액은 hexane 150ml를 사용하였다. 정제된 시료는 회전식 증발기를 이용하여 1ml로 농축시켰으며 농축된 시료를 사용하여 GC/ECD로 분석하였다. GC-Internal standard는 TCMX (Tetrachloro-m-ethylene)를 사용하였다. 사용된 기종은 Shimadzu GC 2010 였다.

PCB 및 유기염소계 농약 분석에 사용된 Gas Chromatograph 조건	
Instrument	Shimadzu GC
Feature	split/splitless capillary inlet system
Inlet	splitless(splitter closing time: 0.5min)
Detector	Electron Capture Detector
Column	0.25 mm I.D. × 30 m DB-5 fused silica capillary column
Gases	
Carrier	Helium (isostatic pressure: 28psi)
Make-up	Argon/methane(95/5): 40ml/min
Temperature	
Injection port	275℃
Detector	300℃
Oven Program	100℃ for min.; then 5℃/min. to 140℃ hold 1 min.; 1.5℃/min to 250℃, hold 1 min; 10℃/min to 300℃, hold 5 min
Others	Automatic Liquid sampler(Injection vol.: 2μl)
Calibration	Three-point calibration

어류 시료는 채집 즉시 미리 세척한 알루미늄 호일로 두 번 싸고 폴리에틸렌 백에 넣은 후에 아이스박스에 넣고 드라이아이스로 냉동 보관하였다.

시료는 상온에서 해동한 후 200ml 용량의 유리병에 모아 조직분쇄기로 균질하게 갈아주었다. 시료 20g을 Mortar에 넣은 다음 습기를 제거하기 위해 무수 황산 나트륨 50g을 넣고 갈았다. 구체적인 분석방법은 퇴적물의 경우와 같다.

해수시료중 부유입자는 GF/F유리섬유여과지를 속실렛에서 추출하였으며 용존상태의 유기오염물질은 XAD-2 컬럼을 속실렛에서 추출하였다. 대기시료의 경우 에어로졸은 filter paper를, 에어는 PUF 플러그를 속실렛에서 추출하였다. 구체적인 실험방법은 위에 기재된 것과 같다,

제 2 절 아산만 해수/부유입자의 유기인계 농약

농약은 농업생산에 필수적인 영농재료로서, 과학화 되고 있는 현대농업에서 그 중요성은 날로 증대되고 있다. 농약의 사용은 피할 수 없는 것이 현실이나, 반면에 사용된 농약은 환경에 잔류하여 의도하지 않은 심각한 환경오염 문제를 유발할 수도 있다. 농약에는 대표적으로 유기염소계(Organochlorine pesticides, OCPs), 유기인계(Organophosphorous pesticides, OPs)와 카바마이트계(Carbamate, CBs)등이 포함되어있는데, 유기염소계 농약은 독성이 강하고 환경에서 지속성이 큰 특성 때문에 1970년대 초부터 우리나라를 포함한 대부분의 국가에서 사용이 금지되기 시작하였다.

현재 세계적으로 스톡홀름 협약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)에 의해 유기염소계 농약의 제조 및 사용이 규제되고 있다. 이에, 유기인계 농약은 유기염소계 농약의 대체용으로 사용되기 시작하였으며, 중금속제제나, DDT, BHC 등 유기염소화합물과는 달리 생물체내에 축적작용이 별로 없어 인체에 해독이 적으며(서 등, 2008), 뛰어난 살충효과와 빠른 분해속도 때문에 세계 각국에서 매우 널리 사용하고 있는 실정이다(Pehkonen and Zhang, 2002).

그러나 유기인계 농약은 대표적인 아세틸콜린에스테라제(acetylcholinesterase, AChE)억제물질로, 생물의 체내에서 아세틸콜린에스테라제의 활성을 약화시켜(Kennedy, 1991; Uner et al., 2006) 말초신경 및 중추신경계에 장애를 일으켜, 경련 및 마비를 일으킨다(Ware, 1986, 1989). 이처럼 많은 사용량과 높은 독성 때문에, 국내외에서 유기인계 농약에 관한 환경모니터링 뿐 아니라 biomarker를 이용한 연구(Abdel-Halim et al., 2005; Arduini et al., 2006) 및 인간과 생물에 대한 독성연구가 활발히 이루어지고 있다.

농약은 사용후 표면수 이동을 따라 (Wauchope, 1978; Leonard, 1990), 가며 대기로 증발 (Taylor, 1995) 되고 낙하된다 (Majewski and Capel, 1995; Glotfelty, et al., 1990) 그리고 생물학적 무생물학적 변형과정을 받는다.

아산만은 대규모 방조제가 건설되어 저질이 불안정하고, 인근도시 및 공업시설로부터 오폐수 유입이 증가하여 수질이 악화되고 있어(국립수산진흥원, 1996) 이에 따른 환경변화가 생태계에까지 영향을 미치고 있는 지역으로 보고되고 있다(이, 1991; 이와 김, 1992; 이와 황, 1995). 아산만 지역은 안성평야와 예당평야로 둘러싸여 있으며, 벼농사 및 밭농사가 많이 이루어져 주변의 하천 수로를 따라 농사에 사용되는 농약 등이 아산만 연안 해역으로 유입될 수 있는 가능성이 큰 지역이다.

이 지역은 새만금(Li et al., 2005; Li et al., 2006), 사천만(Yu et al., 2001), 광양만(Yu et al., 2001) 및 경기만(Yu et al., 2002) 등 이미 연구된 국내 다른 지역에 비해 많은 종류의 유기인계 농약이 비교적 높은 농도로 잔류되고 있는 지역으로(Yu et al., 2002; Choi et al., 2006) 이에 대한 지속적인 연구가 필요해져야 하는 지역이다.

본 연구는 아산만 해역으로의 유기인계 농약의 유입경로와 시.공간적인 분포 및 이에 영향을 주는 요인에 대한 연구를 위하여 수행되었다. 유기인계 농약의 분석은 시간적인 변화를 보기 위해서 매월 조사함을 원칙으로 하였고, 공간적인 분포와 잔류패턴을 보기위해서 여러 지점에서 채취한 표층수와 부유물질을 대상으로 하였다. 각 시료에 대해 29개의 유기인계 농약성분을 분석하였는데 이는 세계야생동물보호기금(The World Life Fund, WWF)과 일본 환경성(Ministry of the Environment)에서 내분비계 장애물질(the endocrine disrupting chemicals, EDC)로 분류된 물질과 국내에서 사용되는 것으로 등록된 물질을 기준으로 선정하였다.

1. 2004-2005년 조사

조사기간중 각 유기인계 농약의 출현빈도와 최고 농도를 Table 2-1에 정리하였다. 조사기간중 IBP 는 가장 흔히 발견되는 유기인계 농약이었으며 조사기간중 전체해역에서 N.D. - 6,343.7 ng l⁻¹ 의 분포를 보였다(Table 2-2, Fig. 2-1). 가장 높은 농도는 삼교호내의 문방리(6,343.7 ng l⁻¹)에서 나타났다. 같은 기간 멧돌포, 음섬, 부곡에서의 IBP 농도는 각각 3,300.0, 2,083.5 and 1,029.2 ng l⁻¹ 였다. 공간적으로는 IBP 농도가 아산만 내부에서 바깥쪽으로 가며 점차적인 감소를 보였다. 표층수의 IBP 농도는 명확한 계절 변화성을 보여 2004년 7월, 2005년 8월에 삼교 표층수의 IBP 농도는 각각 1,127.9, 2,122.6 ng l⁻¹ 였다. 하계의 이러한 높은 IBP 농도는 도열병 방지를 위해 집중적으로 IBP를 사용했기 때문이라고 본다. 연중 항상 사용되는 농약은 드물다.

Table 2-1. Maximum concentrations and frequency of detection of organophosphorous pesticides measured in Asan Bay (June 2004 - August 2005).

Pesticides Common name	Chemical name (IUPAC)	Maximum concentration (ng l ⁻¹)	Frequency of detection (among 78 samples)
azinphos-methyl	9-(dimethoxyphosphinothiolsulfanylmethyl)-7,8,9-triazabicyclo[4.4.0]deca-1,3,5,7-tetraen-10-one	171.2	41
azinphos-ethyl	9-(diethoxyphosphinothiolsulfanylmethyl)-7,8,9-triazabicyclo[4.4.0]deca-1,3,5,7-tetraen-10-one	177.0	29
carbophenothion	(4-chlorophenyl)sulfanylmethylsulfanyl-diethoxy-sulfanylidene-phosphorane	27.0	13
chlorfenvinphos	2,4-dichloro-1-(2-chloro-1-diethoxyphosphoryloxy-ethenyl)-benzene	163.5	21
DDVP	1,1-dichloro-2-dimethoxyphosphoryloxy-ethene	1265.4	56
demeton	diethoxy-(2-ethylsulfanylethoxy)-sulfanylidene-phosphoran; 1-(ethoxy-(2-ethylsulfanylethylsulfanyl)phosphoryl)oxyethane	—	0
diazinon	diethoxy-(6-methyl-2-propan-2-yl-pyrimidin-4-yl)oxy-sulfanylidene-phosphorane	209.5	43
disulfoton	diethoxy-(2-ethylsulfanylethylsulfanyl)-sulfanylidene-phosphorane	50	14
dyfonate	ethoxy-ethyl-phenylsulfanyl-sulfanylidene-phosphorane	20.2	16
EPN	ethoxy-(4-nitrophenoxy)-phenyl-sulfanylidene-phosphorane	7.3	14

ethion	diethoxyphosphinothioylsulfanylmethylsulfanyl -diethoxy-sulfanylidene-phosphorane	24.1	11
ethoprophos	1-(ethoxy-propylsulfanyl -phosphoryl)sulfanylpropane	124.4	52
fenamiphos	N-[ethoxy-(3-methyl-4-methylsulfanyl-phenoxy)-phosphoryl]propan -2-amine	5.3	3
fenthion	dimethoxy-(3-methyl-4-methylsulfanyl-phenoxy)-sulfanylidene-phos phorane	19.8	3
fenitrothion	dimethoxy-(3-methyl-4-nitro-phenoxy) -sulfanylidene-phosphorane	54.8	22
fensulfothion	diethoxy-(4-methylsulfanylphenoxy)-sulfanylidene -phosphorane	7.2	6
IBP	dipropan-2 -yloxyphosphorylsulfanylmethylbenzene	6343.7	68
malathion	diethyl 2-dimethoxyphosphinothioylsulfanylbutanedioate	371.4	7
merphos	tris(butylsulfanyl)phosphane	56.7	34
methidathion	3-(dimethoxyphosphinothioylsulfanylmethyl)-5 -methoxy-1,3,4-thiadiazol-2-one	84.6	29
mevinphos	methyl 3-dimethoxyphosphoryloxybut-2-enoate	157.3	14
phorate	diethoxy-(ethylsulfanylmethylsulfanyl) -sulfanylidene-phosphorane	142.6	17
parathion	diethoxy-(4-nitrophenoxy)-sulfanylidene -phosphorane	23.6	9
parathion-methyl	dimethoxy-(4-nitrophenoxy)-sulfanylidene-phosphorane	29.5	26
pirimiphos-methyl	4-dimethoxyphosphinothioxyloxy-N,N-diethyl-6 -methyl-pyrimidin-2-amine	12.9	3
stirofos	1,2,4-trichloro-5-(2-chloro-1 -dimethoxyphosphoryloxy-ethenyl)-benzene	52.2	18
sulfotep	diethoxyphosphinothioxyloxy-diethoxy -sulfanylidene-phosphorane	14.5	6
tokuthion	(2,4-dichlorophenoxy)-ethoxy-propylsulfanyl -sulfanylidene-phosphorane	157.2	11
trichloronate	ethoxy-ethyl-sulfanylidene -(2,4,5-trichlorophenoxy)-phosphorane	8.0	12

Table 2-2. The concentrations of IBP in the surface waters of Asan Bay (ng l^{-1}) from June 2004 to August 2005.

site		Sapkyo Lake	Sapkyo	Metdoltpo	Eumsum	Bugok	Hanjin	Asan	Asan Lake	Munba ngli
2004	June	226.3	340.1	579.0	249.2	255.9	270.8	445.9	1380.7	-
	July	1484.5	1127.9	915.3	648.4	611.6	516.5	2105.2	1469.8	2698.2
	August	2097.7	1058.6	3300.9	2033.5	1029.2	916.5	-	3448.6	6343.7
	October	2000.9	1431.9	1108.1	N.D.	1018.4	N.D.	N.D.	1346.3	-
2005	January	942.0	75.8	37.6	2671.9	79.2	N.D.	125.3	2671.8	-
	February	543.8	1327.9	N.D.	N.D.	12.2	N.D.	-	-	-
	March	1142.4	3.5	266.9	248.7	46.5	-	-	1023.7	-
	May	-	7.7	-	-	-	-	-	33.0	-
	June	104.5	732.8	21.1	634.9	35.6	13.6	1179.8	1400.8	-
	July	N.D.	-	200.1	-	-	-	-	2885.3	-
	August	2816.9	2122.6	1167.1	783.7	672.0	630.7	1555.0	1555.0	-

N.D. : Not detected

- : Not analyzed

아산호와 아산의 DDVP 농도는 2005년 6월에 각각 250.7 ng l^{-1} , 28.8 ng l^{-1} 였다. 표층수중의 DDVP 농도는 하구에서 외해역으로 가며 점차 감소한다. 조사기간중 가장 높은 농도의 DDVP 는 2005년 7월에 측정되었다(N.D. ~ 1265.4 ng l^{-1}). DDVP 는 6-8월경 사과밭, 7-9월경에 복숭아 밭 등에 많이 사용되며 이 시기에 해수중에도 비교적 높은 농도가 나타난다. DDVP (1,1-dichloro-2-dimethoxyphosphoryloxy-ethene) 는 호수 하천의 경우 반감기가 4일 정도로 알려져 있다. (U.S. Public Health Service [1991]).

Diazinon 은 어류에 독성이 강하며 해수수질환경기준에 의해 감시되고 있는 농약이다. 무지개송어의 경우 diazinon의 LC_{50} 은 $2.6\sim 3.2 \text{ mg l}^{-1}$ 로 알려져 있다(Kidd *et al.* [1991]). Diazinon의 농도는 시간과 공간에 따라 변동성이 심하였다(Fig. 6). Diazinon의 농도는 담수에서 해수보다 10배 정도 높은 농도를 보였으며 하구에서 바깥으로 가며 점차적인 농도의 감소를 보였다.

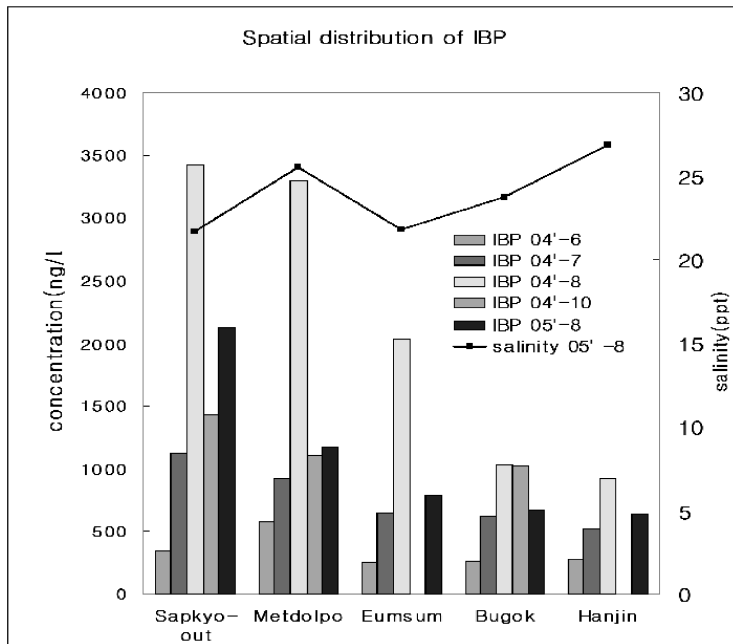


Fig 2-1. Distribution of IBP in the surface waters of Asan Bay in 2004-2005

비교적 높은 농도의 diazinon이 6월부터 10월에 걸쳐 나타났다. 6월 삼교 (36.1 ng l⁻¹) 와 음섬(28.6 ng l⁻¹) 에서도 높은 농도가 측정되었다. 이는 Diazinon이 논농사뿐 아니라 다양한 발작물을 위해서도 사용되기 때문이다.

측정된 해수중 diazinon 농도는 국내 해수수질기준치 (20,000 ng l⁻¹)를 초과하지 않았다. 일본의 양식을 위한 수산용수 기준은 diazinon 이 해수에서 100 ng l⁻¹ 담수에서 40 ng l⁻¹ 를 넘지 않도록 하고 있다.

Malathion은 해양무척추동물에 강한 독성을 나타낸다(Johnson *et al.* [1980]; U.S. Public Health Service [1995]). 이러한 강한 급성독성때문에 말라티온은 해수수질기준에 의해 규제되고 있다. 조사기간동안 Malathion 의 농도는 0.5 ng l⁻¹ - 371.4 ng l⁻¹ 였다. 2005년 5월 (N.D.~371.4 ng l⁻¹) 과 7월 (N.D. ~ 127.1 ng l⁻¹)에 비교적 높은 Malathion 농도가 측정되었다. 아산만 해역의 Malathion 농도는 국내 수질기준인 250,000 ng l⁻¹ 에 훨씬 미치지 못하였다. Parathion 농도는 N.D. - 23.6 ng l⁻¹ w였으며 이는 국내의 해수

수질기준치 60,000 ng l⁻¹ w에 훨씬 미치지 않는 농도였다. Ethoprophos 는 토양의 해충에 효과가 있으며 많은 농작물에 사용된다. 아산만의 경우 비교적 높은 농도의 ethoprophos 가 담수호와 인접한 정점에서 검출되었다. Ethoprophos는 주로 밭작물에 사용된다. 가장 높은 농도는 삽교호에서 2005년 6월에 측정되었다 (124.4 ng l⁻¹). 다음으로 높은 Ethoprophos 농도는 2005년 8월 삽교 (72.3 ng l⁻¹) 에서 측정되었다.

Methidathion 은 조사기간중 4~ 334 ng l⁻¹ 로 측정되었다. Methidathion 농도는 2004년 6월 (20.9~84.6 ng l⁻¹) 과 2005년 8월 (21.4~74.6 ng l⁻¹) 에 비교적 높았다. 다른 시료에서는 Methidathion 의 농도가 아주 낮은 편이었다. California 의 San Joaquin river 에서는 Methidathion 과 diazinon 이 가장 높게 측정되는 유기인계 농약이었다 (Domagalski *et al.* [1997]; Albanis *et al.* [1998]). Methidathion은 척추동물, 무척추동물에 독성이 아주 강해 무지개송어에의 LC₅₀ 값이 10 - 14 µg l⁻¹ 이다. (Kidd *et al.* [1991]; Mayer *et al.* [1986]).

기타 유기인계 농약의 경우 조사기간 동안 phorate 의 농도는 N.D. - 142.6 ng l⁻¹ 이었다. 비교적 높은 phorate 농도는 2004년 6-8월에 측정되었다. Phorate 는 10월부터 2월까지의 검출되지 않았는데 이는 phorate가 감자 등 밭작물의 병충해 구제에 주로 사용되어 동계에 사용이 적기 때문이다. Tokuthion의 농도는 조사기간중 N.D. - 157.2 ng l⁻¹ 였다.

입자에의 유기인계 농약 흡착은 이들 물질의 이동 및 제거에 중요한 과정이다. 입자에 흡착된 물질은 여과식자에 흡수되기 때문에 용존된 물질과는 다른 환경영향을 가질 수 있다. 아산만에서 측정한 부유입자중의 유기인계 농약의 종류는 용존된 경우 보다 훨씬 적었다. 조사기간중 DDVP (max = 200.63 ng l⁻¹), ethoprophos (max = 72.0 ng l⁻¹), phorate (max = 74.8 ng l⁻¹), stirofos (max = 20.8 ng l⁻¹), diazinon (max = 40.9 ng l⁻¹), IBP (max = 642.2 ng l⁻¹), EPN (max = 33.12 ng l⁻¹), azinphos-methyl (max = 79.58 ng l⁻¹), fenithrothion (max = 2.98 ng l⁻¹) 등이 측정되었다. 이외에 검출가능한 유기인

계 농약은 malathion, trichlorate, chlorfenvinfos, methidathion, merphos, fenamiphos, ethion, carbofenothion, azinphos-methyl 등이었다.

DDVP, phorate, stirofos, EPN, azinphos-methyl, IBP 등은 다른 유기인계 농약에 비해 부유입자에의 흡착능력이 큰 것으로 나타났다. 퇴적물 입자에의 흡착을 나타내는 정도인 상수 t (K_d -soil) 은 농약의 이동, 제거를 연구하는 분야에서 널리 사용된다(Chen *et al.*[2004]). 아산만 해역에서의 흡착된 정도를 알아보기 위해 2004년 6월 삼교, 2004년 7월 음섬에서 채취된 부유입자중의 유기인계 농약의 흡착상수 K_d -particle ($l\text{ kg}^{-1}$)을 계산하였다(Fig. 2-2, 2-3). 아산만 해역에서 측정된 K_d -particle 값은 K_d -soil 값과 밀접한 관련이 있었다.

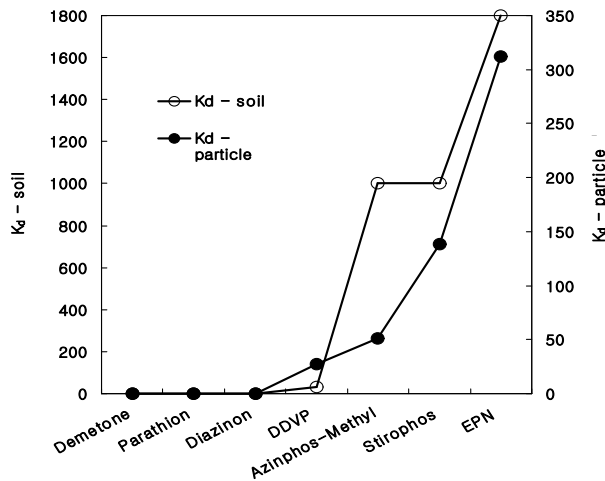


Fig. 2-2. Calculated K_d -particle and reported K_d -soil (June 2004, Sapkyo Lake).

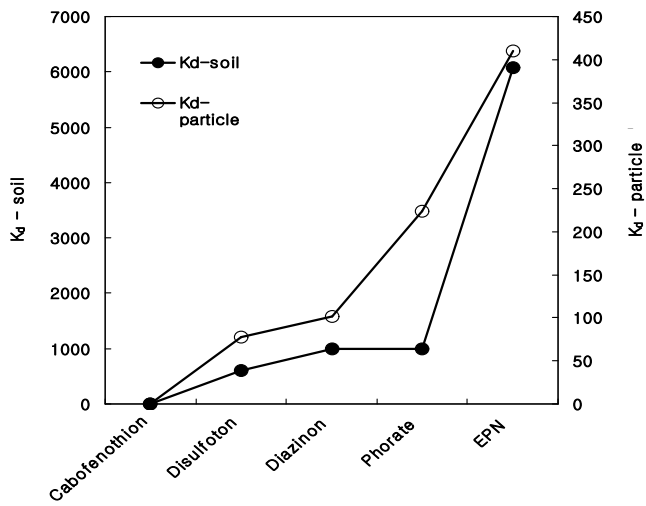


Fig. 2-3. Calculated K_d -particle and reported K_d -soil (June 2004, Eumsum).

2. 2006년 유기인계 농약의 해수/부유입자 분배 특성

부유입자에의 흡착, 침강은 해수중 유기인계 농약이 제거되는 중요한 과정의 하나이다. 본 조사에서는 유기인계 잔류농약의 해수, 부유입자중의 농도를 월별로 조사하였다.

2006년 5월부터 2006년 9월까지 조사기간동안 28가지의 유기인계농약이 검출되었으며 검출빈도와 농도 등을 Table 2-3에 요약하였다. 이 중 가장 빈번하게 많은 지역에서 높은 비교적 농도를 보인 유기인계 농약은 IBP, DDVP로, 농도는 각각 N.D.~2014.4, 3.2~696.3 ng/L이었다. disulfoton, diazinon, mevinphos, ethoprophos은 빈도35% 이상으로 빈번히 검출되었으며, 이 중 disulfoton과 diazinon은 최고농도가 각각 285.2, 196.7 ng l⁻¹이었다.

demetonem, merphos, methidation, phorate, chlorfenvinfos, fenitrothion, malathion도 20% 이상 검출 되었으며, 그 외에도 ethion, stirofos, fenthion, parimifos methyl, dyfomate, tokuthion, EPN, fensulfothion, fenamifos, sulfotepp, azynfos ethyl, azynfos methyl 등이 측정 되었다.

Table 2-3. Summary of OPs concentrations detected in the surface water samples from 56 samples of Asan Bay during May 2006 – September 2006

Organophosphorous Pesticides	Number of samples at which OPs were detected among 56 samples	Maximum concentration (ng/L)
DDVP	56	696.3
IBP	53	2014.4
Disulfoton	36	285.2
Ethoprophos	33	51.3
Diazinon	30	196.7
Mevinphos	22	56
Demetone	16	1245.9
Methidathion	16	77.8
Phorate	15	21.6
Merphos	15	53.1
Fenitrothion	14	21.6
Chlorfenvinfos	14	691.2
Malathion	12	6.8
Azynphos ethyl	10	77.1
Fenthion	9	35.7
Stirofos	9	24.7
Ethion	9	35
Dyfonate	8	360
Pirimifos methyl	8	157.3
Tokuthion	7	222.8
EPN	6	34.3
Parathion	5	1.3
Fensulfothion	5	35.2
Carbofenothion	5	25.3
Sulfotepp	4	177.8
Fenamifos	4	2.8
Trichlornate	3	6.1
Azynphos Methyl	1	62.3

검출된 28가지 유기인계 농약 총량(ΣOP_{S28})의 계절적인 분포는 Fig. 2-4 에 나타내었다. 2006년 조사기간 중 유기인계 농약은 6월과 7월에 가장 높게 나타났다. 국내 서해안에서 이루어진 다른 조사에 따르면, 밭작물에 쓰이는 농약은 주로 5-6월에 가장 많이 사용되고, 벼에 주로 쓰이는 농약은 8월에 대량으로 사용되기 때문에 유기인계 농약은 7월과 8월에 가장 높은 것으로 연구되었다 (Choi et al., 2006, Li et al 2006). 그러나 본 조사 결과에서 대부분의 지역이 6월과 7월에 유기인계 농약이 가장 높게 검출된 것은, 2006년 8월의 강수량이 평년에 비해 234.0mm나 적었기 때문에(Table 2-4, 기상청, 천안관측소), 살포된 농약이 빗물에 의해 수권으로 유입되는 비율도 낮았기 때문으로 보인다.

삽교호 내부에 위치한 SL4정점에서는 벼의 수확전기로 농약의 사용이 많이 제한되는 시기인데도, 유기인계 농약이 9월에 비교적 높게 측정되었다. 이는, 8-9월중의 낮은 강수량으로 인해, 삽교호의 방류시기가 늦춰짐으로써 8월 및 9월 초에 상류에서 흘러들어온 유기인계 농약이 비교적 높은 농도를 때문으로 보인다. ethoprofos, disulfoton처럼 밭작물에 주로 쓰이는 농약은 AL1 정점에서는 주로 5월에 높게 나타났으며, SL 4정점은 각각 6, 7월에 가장 높게 나타났는데(Table 2-5) 이는 지역적으로 작물의 수확시기의 차이 때문인 것으로 보인다. 아산만 주변 지역이 벼농사와 밭농사가 모두 이루어지는 지역으로, 조사기간 동안의 유기인계 농약의 분포는 농약의 적용 작물과 시기, 강수와 가장 밀접한 관계가 있다는 것을 보여준다.

Table 2-4. Precipitation data observed at Cheonan by Korean Meterological Administration, 2004-2006.(mm)

	May	Jun	Jul	Aug	Ssp
2004	127	235	365.2	229	189
2005	48	183	313.8	202	377
2006	79	120	535	63.5	22.2

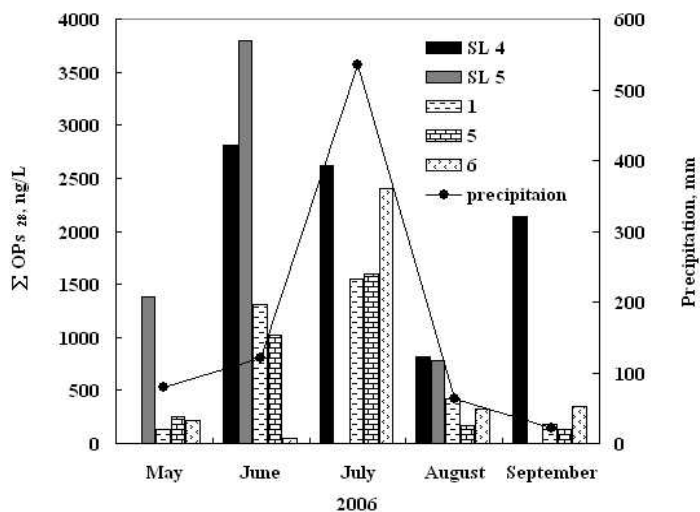


Fig. 2-4. Total concentrations of OPs(ΣOP_{S28}) and precipitation data in Asan Bay, 2006.

Table 2-5. Organophosphorous pesticides concentrations in Asan Lake and Sapkyo Lake. (May~September, 2006)

Station	SL 4					AL 1				
	May	Jun	Jul	Aug	Sep	May	Jun	Jul	Aug	Sep
Mevinphos	2.2	49.6	N.D.	N.D.	5.4	N.D.	22.8	N.D.	N.D.	52.8
Ethoprophos	19.9	25.8	9.1	N.D.	9.3	30.7	7.1	8.6	2.4	5.7
Disulfoton	2.3	7.0	14.4	N.D.	N.D.	71.7	N.D.	37.5	10.7	N.D.
Diazinon	27.9	47.5	7.8	N.D.	24.9	10.2	14.9	N.D.	N.D.	N.D.

조사지역에서 가장 높은 농도로 검출된 유기인계농약은 IBP였다. IBP는 Kitazin-P나 iprobenfos로도 불리며, 한국이나 일본에서 주로 벼의 도열병, 잎집무늬마름병 및 왕 우렁이의 병해에 사용되는 유기인계농약으로 6월 하순부터 수확 21-30일 전까지 주로 사용된다. 아산만에서의 주요 유기인계농약인 IBP와 DDVP의 계절적인 분포를 Table 2-6에 나타냈다. 조사기간 중 IBP의 농도 범위는 N.D.~2014.4 ng/L이었으며, 정점 SL4에서 2014.4 ng/L 로 7월에 가장 높은 농도를 보였다(Fig. 2-5).

연구기간 중 8월에는 IBP농도가 N.D.~1580 ng/L의 범위로 측정되었다. 이는 아산만에서 IBP가 2005년 8월에 N.D.~2000.9 ng/L로 높게 보고되었던데 비해 현저히 낮은 농도였다(Choi et al., 2006). IBP는 벼의 도열병 방지를 위해 가장 많이 사용되는 농약이다. 도열병의 발병은 습도에 영향을 가장 많이 받기 때문에 IBP의 사용은 강수의 영향을 많이 받는다(Ou, 1972; 박, 1991). 2006년8월의 IBP검출농도가 예년에 비해 더 낮았던 이유는, 2006년 8월의 강수량이 예년에 비해 63.5mm나 적어, 낮은 습도로 인해 IBP의 사용량이 줄어들었기 때문이라 생각된다.

Table 2-6. IBP and DDVP concentrations in the surface waters of Asan Bay, 2006. (ng/L, "-" is not analyzed.)

Station	SL2	SL4	SL5	1	2	3	5	6	9	13	14	AL1	
IBP	May	-	789.1	686.5	16.6	-	-	217.9	n.d.	210.3	65.0	-	-
	Jun	317.8	1682.1	1240.7	-	1060.5	120.4	355.2	21.6	289.3	193.5	159.7	733.0
	Jul	186.7	2014.4	-	1205.2	-	-	1274.8	1630.3	755.7	1234.9	1134.4	n.d.
	Aug	950.5	580.9	699.4	166.9	101.5	492.3	89.1	152.0	1580.3	113.0	-	675.4
	Sep	-	1649.2	n.d.	n.d.	-	-	127.0	153.1	-	-	76.9	1344.9
DDVP	May	-	285.7	418.1	109.4	-	-	10.7	191.0	263.2	6.8	-	660.9
	Jun	46.7	308.7	658.5	-	59.2	248.3	566.7	3.9	333.2	65.6	325.2	309.5
	Jul	180.5	570.3	-	286.3	-	-	167.9	696.3	363.9	211.5	482.0	33.9
	Aug	68.8	37.7	63.4	84.0	2.3	157.0	24.7	29.7	72.8	3.2	55.1	33.1
	Sep	-	452.1	112.8	159.0	-	-	2.5	34.4	-	-	180.4	110.6

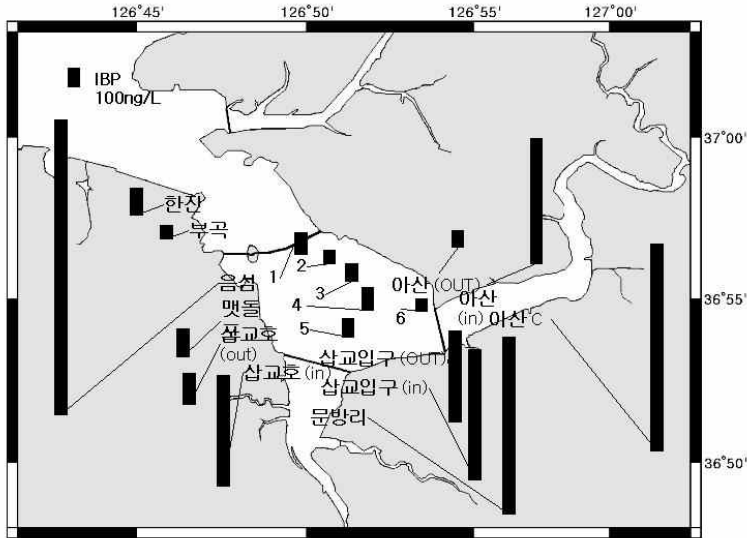


Fig. 2-5. Distribution of IBP in the surface waters of Asan Bay in August 2006

이번 아산만 지역의 연구결과는 이전에 국내 다른 지역에서 조사된 IBP검출 농도보다 높은 값을 보였다. 담수 지역을 제외한 아산만 해역의 조사결과 (N.D.~1630.3 ng/L)는 2004년의 만경강(670~1140 ng/L)및 새만금(45~1026 ng/L)지역의 조사결과(Li et al., 2006)보다 높은 값을 보였다(Table. 2-7). IBP의 물벼룩에 대한 LC50은 2.3 mg/L (한국농업과학기술원), 잉어에 대한 LC50은 5.1 mg/L(Worthing, 1979)이며, WHO는 IBP를 어독성 3급으로 독성이 낮은 농약으로 분류하고 있다(World Health Organization, WHO). 그러나 어독성 반응은 제제의 형태나 생물에 따라 상이할 수 있으므로, 이처럼 다량으로 사용되는 농약에 대해서는 주의와 조절이 요구된다고 생각된다.

Table 2-7. IBP concentrations in the surface waters from other coastal environment of Korea.

Study area	Study year	IBP Concentraion (ng/L)	reference
Asan bay	1999	ND-1379.8	Yu et al.(2002)
"	2004	ND-6343.7	Choi et al.(2006)
"	2005	ND-2885.3	"
Mangyeong River	2004	670-1140	Li et al.(2006)
Seamangeum	2004	45-1026	"

DDVP는 사과와 복숭아 등의 진딧물이나 조팝나무 진딧물, 뽕나무, 복숭아, 플라타너스와 들깨 등의 발작물에 사용되는 유기인계 농약이다. DDVP는 주로 사과에 가장 많이 사용되는데, 사과 진딧물 방제를 위해서 4월에서 6월 사이에 많이 살포된다. DDVP는 조사 기간 중, 매 월 검출 되었으며 검출결과는 Table 5에 나타내었다. 조사기간 중 DDVP의 농도범위는 3.2~696.3 ng/L로, 7월에 최고농도를 보였다. 이는 다른 연구에서 조사된 군산(N.D.~26.5 ng/L), 당항만(N.D.~20.7 ng/L)(Yu et al., 2001)이나 새만금(0.2~48 ng/L)(Li et al., 2005) 지역보다 높은 농도였다(Table 2-8).

이는 아산만의 삼교호 주변 지역에 논 뿐 만아니라 과수경작지역도 비교적 많이 분포하고 있기 때문으로 생각된다. DDVP는 물에 대한 용해도가 10,000 mg/L(Kidd et al., 1991)로 매우 수용성이고, 가수분해가 잘되고, 호수나 강에서의 반감기는 4일정도로 매우 짧다. DDVP는 국내에서는 고독성 농약으로 구분되며, 송사리(fathed minnow)의 LC50(96h) 은 11.6 mg/L, 미국 뱀장어의 LC50(96h)은 1.8 mg/L이다(U.S. EPA, 1988). U.S. Public Health Service(1995)는 DDVP는 자외선에 의해 수 생물에 대한 독성이 5-150배까지 증가할 수 있다고 보고하였다.

Table 2-8. DDVP concentration in the surface waters from other coastal environment of Korea.

Study area	Study year	DDVP Concentraion (ng/L)	reference
Gunsan	1997	ND-26.5	Yu et al (2001)
Danghang Bay	1997	ND-20.7	"
Seamanguem	2004	0.2-48	Li et al.,(2006)

이 외에 연구기간 중 검출빈도 35% 이상으로 비교적 빈번히 검출된 유기인계 농약들은 disulfoton, diazinon, mevinfos, ethoprophos였다. Ethprophos는 벼멸구나 흰 등멸구 방제에 주로 쓰이는 약제로, N.D~ 51.7 ng/L로 높은 농도는 아니었으나 조사기간 중에 검출빈도 60%로비교적 빈번히 검출되었다. 정점 AL1, SL4에서 ethoprophos는 5, 6월에 각각 가장 높은 농도를 보였다. ethoprophos는 국내에서 벼에 뿐만 아니라 여러 발작물에도 주로 쓰이는 유기인계 농약으로, 아산만에서 1999년 7월에 N.D.~12.3 ng/L, 9월에 N.D.~13.5 ng/L(Yu et al., 2002), 삼교호에서 2006년 7월에 124.4 ng/L까지 보고되었다(Choi et al., 2006).

Diazinon은 국내에서는 벼의 이화명충을 비롯하여 멸구, 줄기굴파리, 잎굴파리 등의 방제에 주로 사용되는 유기인계 농약으로 본 조사기간 동안 N.D.~196.7 ng/L의 검출 범위로 검출되었으며 6월에 가장 높은 농도를 보였다. daizinon은 매우 고독성 농약으로, 무지개송어의 LC50이 2.6~3.2 mg/L로 보고되어 있다(Kidd et al., 1991). disulfoton은 조사 기간 중 N.D.~285.2 ng/L의 범위로 검출되었으며, mevinfos는 N.D.~56 ng/L의 범위로 검출되었다 Demeton은 7~8월에만 측정되었으며 검출빈도는 낮으나, N.D.~1245.9 ng/L로 농도는 높은 편이었다.

환경부에서 허용하는 해수에서의 diazinon, malathion, parathion의 잔류허용 기준은 0.02, 0.25, 0.06 mg/L로 아산만에서 검출된 농도는 이를 훨씬 밑도는

농도로 환경에 유해하다고 생각되는 수준은 아니었다. 일본의 환경청에서 제시한 수산용수 기준에는 IBP, DDVP, diazinon 의 제시기준을 담수에서 각각 100, 30, 40 ng/L, 해수에서 8000, 400, 100 ng/L으로 제시하고 있다. 삽교호 내부 정점에서 검출된 DDVP와 IBP농도는 거의 일본 수산용수 기준을 초과하였다. 따라서 국내에도 물의 사용 목적에 따른 세부적인 수질 기준이 필요하다고 생각된다.

유기인계 농약의 공간적 분포특성을 더욱 자세히 보기 위해서, 8월에 정점 AL2~AL3, SL2~SL4를 비롯해 정점 1~13까지 IBP와 DDVP를 중점적으로 분석하였다. 8월 아산만에서의 IBP농도는 염분과 역 상관관계를 가지며, $R^2=0.991$ 로 염분의 증가에 따라 IBP의 농도가 뚜렷이 감소했다. DDVP의 결과 역시 염분과 역 상관관계를 가지며, 염분증가에 의한 농도감소가 뚜렷한 것을 볼 수 있었다(Fig. 2-6).

이는 유기인계 농약이 담수에 의해 해양환경으로 유입된 후 해수에 의해 분해, 희석되기 때문인 것으로 보인다. 해수 중 농약의 잔류농도에 영향을 미치는 요인으로는 미생물이나 화학적 분해, 광분해 등에 의한 분해과정이나, 토양이나 부유입자에 흡착되어 수중의 농도가 감소하는 현상과, 희석에 의한 농도 감소 등을 들 수 가 있다.

유기인계 농약의 경우 비교적 수용성이며 화학적 안정성이 낮기 때문에 해양환경으로 유입 시 분해 및 희석이 비교적 잘 일어난다. 그러나 간혹 농약의 농도가 정점별로 염분과 일정한 상관관계를 보이지 않는 경우도 있는데, 이는 아산만으로 유입되는 작은 지류들에 의한 농약의 유입에 의한 것으로 보인다.

유기인계 농약의 이런 분포 특성은 국내 새만금 해역의 만경강 유역에서의 유기인계농약의 연구결과에서도 보여진 바 있다. 이들 해역에서는 IBP와 DDVP의 농도가 상류에서 하류로 갈수록 낮아지는 것을 보였으나 일부정점에서는 농도 값들이 염분과 상관없이 커지거나 작아지는 변화를 보였는데, 이러한 현상은 만경강과 인접하여 있는 지천들의 영향에 의한 것으로 보고되었다 (Li et al 2006).

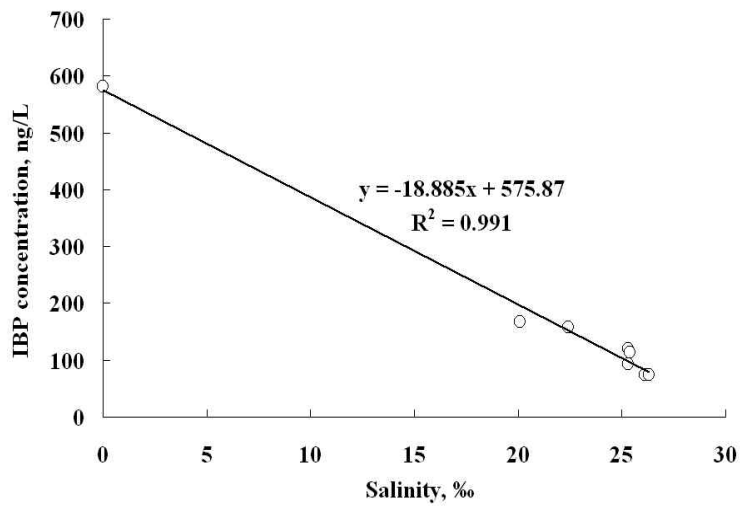


Fig. 2-6. Plots of IBP concentration vs. salinity in the surface water of Asan Bay, August 2006.

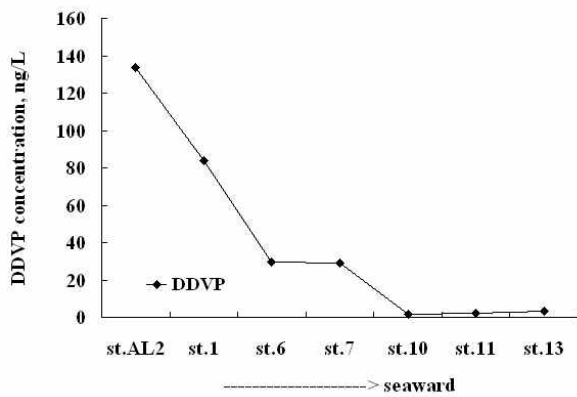


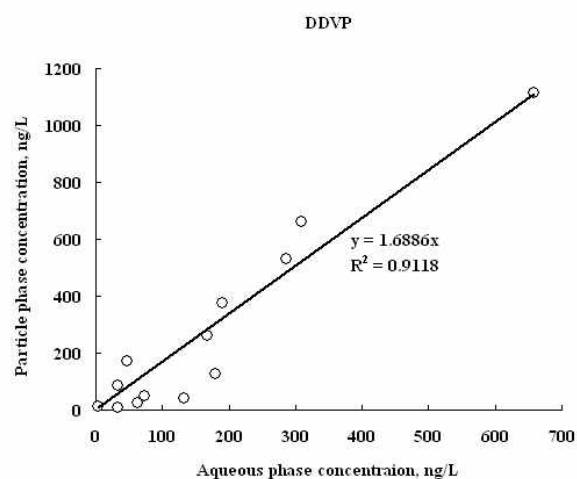
Fig. 2-7. Distribution of DDVP in the surface waters of Asan Bay in August 2006.

유기인계 농약의 부유입자에의 흡착

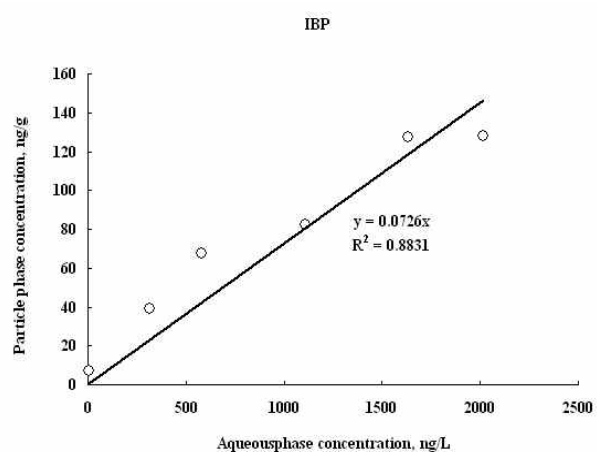
수중에 유입된 오염물질은 부유입자나 퇴적물 등에 흡착되면서 수중의 농도가 낮아지는 효과가 있으나 반면, 입자에 흡착된 오염물질은 잔류기간이 길어지거나, 또 다른 오염원이 될 수 있다. 부유입자는 패류 등 여과섭식을 하는 생물의 일차적인 영양공급원 이기 때문에 부유입자에 흡착된 농약은 수권에 용존 상태로 존재하는 경우와 연안 환경에 미치는 영향이 다를 수 있다 (Bergamaschi et al., 1999). 또한, 퇴적물은 물보다 연안환경에서 더 오랜 체류 시간을 가진다(Meade, 1972; Scubel and Carter, 1984). 때문에 부유입자에 흡착되는 유기인계 농약은 연안생태계에 농약에 대한 노출기회를 늘릴 뿐 아니라 노출 시간을 연장시킬 수 있다. 본 연구에서는 부유입자에 흡착된 유기인계 농약에 관해서도 조사하였다.

분석된 유기인계 농약 중 DDVP, IBP, diazinon, phorate, azinphos-ethyl, chlorfenvinfos가 부유입자에 흡착하는 성질이 있는 것으로 나타났으며 검출 농도 범위는 각각 N.D.~1113.43, N.D.~347.95, N.D.~12.09, N.D.~980.7, N.D.~140.5, N.D.~1495 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ 이었다.

계절적인 분포는 물에서의 검출결과와 같이 대부분 6월, 7월이 가장 높게 검출되었다. 조사해역에서 유기인계 농약이 부유입자에 흡착된 정도를 알아보기 위하여, Freundlich 흡착 등온식(Chen et al., 2004, 임 과 이, 2004, 조 등, 2004)을 사용하여 간단하게 흡착상수 K_d 값을 계산하였다. 조사기간 중에 부유입자에서 검출빈도가 높은 유기인계 농약은 DDVP와 IBP이었다. DDVP와 IBP의 부유입자상에 흡착된 농도와 표층수에 용존 되어 있는 농도와의 관계에 관해서 조사하였고, 그 결과를 Fig. 2-8에 나타냈다. 수층의 용존 농도가 높을 수록, 부유입자에 흡착하는 농약의 양이 많은 것으로 나타났다. 이는 환경 중에서도 용존 농도와 DDVP와 IBP의 흡착 량이 $R^2=0.9118$, $R^2=0.8831$ 로 직선성을 보이므로, DDVP와 IBP가 환경 중에도 역시 부유입자에 비교적 일정한 흡착능력을 가지는 것으로 판단할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 2-8. Correlation of particle phase concentration with aqueous phase concentration of (a)DDVP and (b)IBP in Asan Bay, 2006

일반적으로 농약의 흡착능력은 물에 대한 용해도가 적을수록, 물-옥탄올 분배계수(Log K_{ow})가 클수록 높아지는 것으로 보고되어 있다(Freagley and Kim.,1995). 높은 Log K_{ow} 를 가질수록 토양이나 고형매질에 더욱 빠르게 흡착한다(Cooke et al., 2004). 이는 물질의 용해도가 높고, 친수성일수록 물과 수소 결합을 하여 그만큼 다른 물질에 흡착하기가 어렵기 때문이다. 본 연구에서 6월과 8월에 사이에 구해진 K_d 값을 Fig. 2-9에 나타내었는데, 대체적으로 물-옥탄올 분배계수(Log K_{ow})가 클수록 높게 나타났다($R^2=0.9007$)(Fig. 2-10).

국내, 외에 유기 염소계 농약이나 다른 지속성유기물질에(POPs) 대해서는 토양이나 입자에 흡착에 관한 연구가 많이 이루어져 있으나, 국내외에 유기인계 농약의 흡착에 관한 연구는 거의 이루어져 있지 않으며 몇몇 물질에 대한 연구만 이루어져 있는 실정이다.

그러나 오염물질의 입자에의 흡착은 연안이나 수권 생태계에 많은 영향을 줄 수 있는 요인이 되기 때문에 이들의 수권 내에서의 이동에 관한 더욱 자세한 연구가 필요하다.

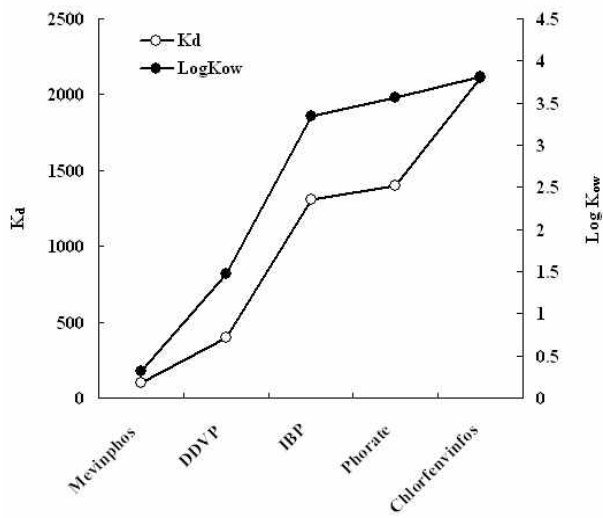


Fig. 2-9. Observed K_d of OP in Asan Bay in June 2006 and $\log K_{ow}$ of OP

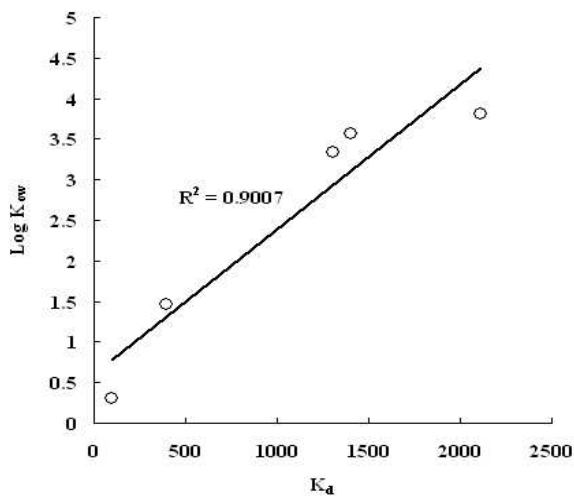


Fig. 2-10. Correlation between $\log K_{ow}$ and observed K_d of OP

3. 2007년 유기인계 농약의 해수/부유입자 분배 특성

부유입자에의 흡착, 침강은 해수중 유기인계 농약이 제거되는 중요한 과정의 하나이다. 본 조사에서는 유기인계 잔류농약의 해수, 부유입자중의 농도를 월별로 조사, 비교하였다.

유기인계 농약중 IBP는 도열병 방제에 사용되기 때문에 하계에 높은 값을 나타낸다. 2007년 7월말 표층수중의 IBP 농도는 삼교호내 담수에서 6050.1 ng/L, 음섬의 해수에서 3689.2 ng/L를 보였다(Fig. 2-11). 표층수중의 IBP 농도는 8월말의 경우 삼교호, 아산호, 음섬주변 하천수에서 1000 ng/L 이상을 나타냈고 St. 6과 평택서부두쪽의 St. 3에서는 각각 871.8, 721.5 ng/L 였다(Fig. 2-12). 유기인계 농약중 Diazinon은 발작물에 많이 사용되는데 8월 6일 아산호와 삼교호에서 각각 105.0, 77.2 ng/L 였다(Fig. 2-13). 표층수중의 Disulfoton 농도는 아산호에서 8월 6일, 23일에 각각 1750.6, 1159.1 ng/L로 비교적 높았다.

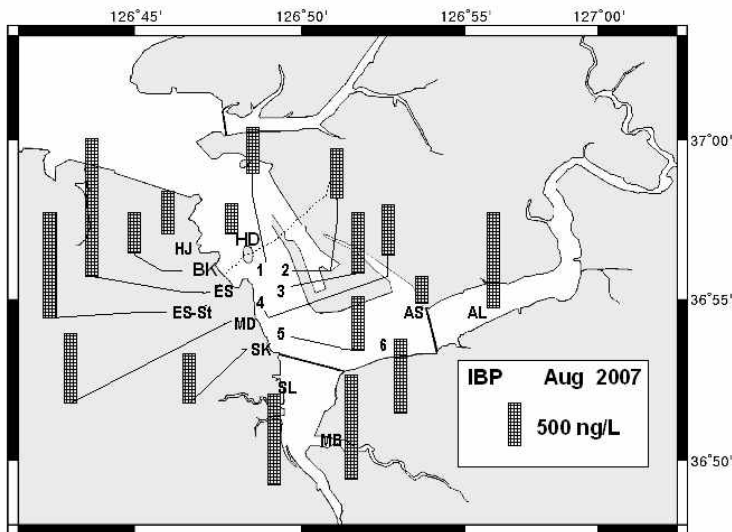


Fig. 2-11. IBP concentration in the surface waters of Asan Bay in August 2007.

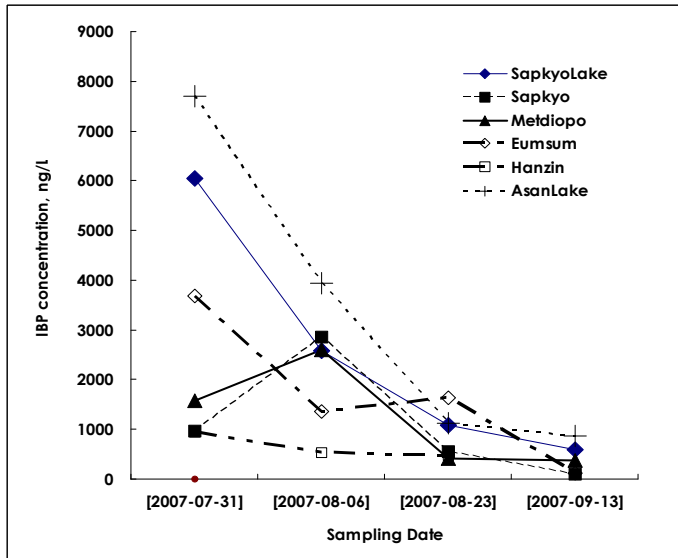


Fig. 2-12. Temporal variation of IBP in Asan Bay, 2007.

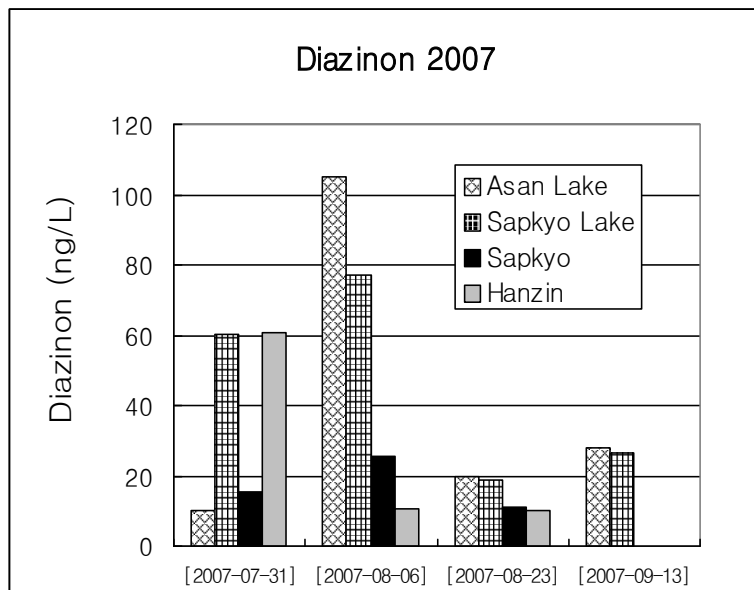


Fig. 2-13. Diazinon concentration in the surface waters of Asan Bay in 2007.

해수/부유입자의 유기인계 농약을 분석하여 비교한 결과 Fig. 2-14와 같이 Disulfoton, Dyfonate, Diazinon 등은 입자에의 흡착능력이 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 이는 이들 성분의 log Koc 가 다른 화합물에 비해 크기 때문이라 생각된다.

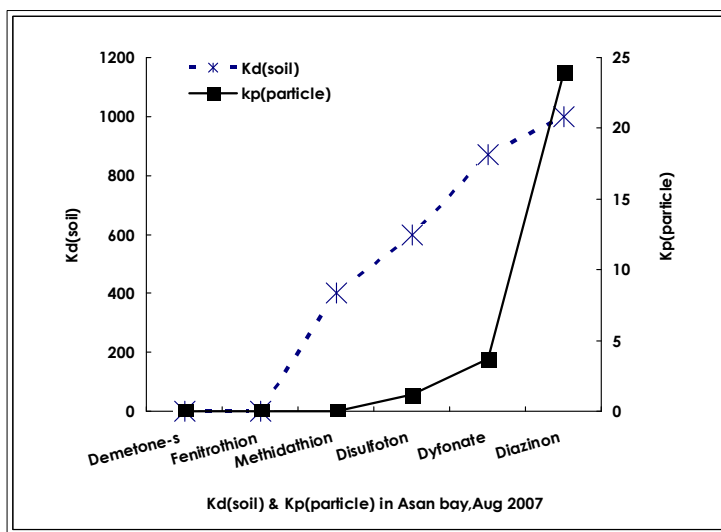


Fig. 2-14. Seawater/particle partition of organophosphorus pesticides in Asan Bay.

4. 2008년도 유기인계 농약

유기인계 농약중 Diazinon은 밭작물에 많이 사용되는데 평택호내 표층수에서 7월, 8월초, 8월말에 각각 170.2, 207.8, 231.5ng/L의 농도를 보였다(Fig. 2-15). IBP는 도열병 방제에 사용되기 때문에 하계에 높은 값을 나타낸다. 그러나 2008년 삼교호 담수의 IBP 농도는 5월, 7월, 8월초, 8월말, 9월에 각각 38.7, 187.4, 144.0, 132.5, 150.9 ng/L로 예년에 비해 상당히 낮은 편이었다(Fig. 2-16). 평택호내에서 DDVP는 5월, 7월, 8월초, 9월에 각각 150.0, 2.0, 7.3, 94.1ng/L를 나타내는 등 계절변화가 심하였다. 평택호내에서 Malathion은 8월초, 8월말에 각각 1333.5, 1088.8ng/L로 다른 시기보다 높은 값을 보였으며 지역에 따라 농도의 변화가 심하였다(Fig. 2-17). Fig. 2-18에서 볼 수 있는 것처럼 유기인계 농약은 사용시기에 따라 해수중의 농도가 많은 차이를 보였다.

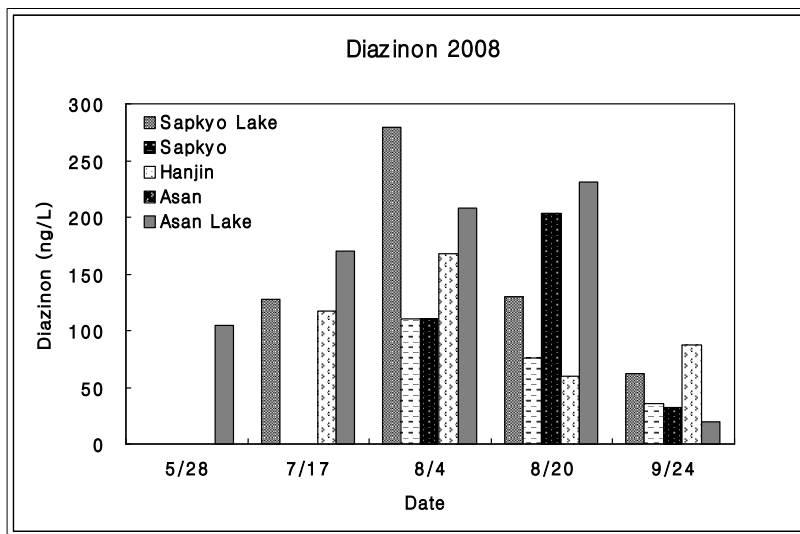


Fig. 2-15. Diazinon concentration in the surface waters of Asan Bay, 2008.

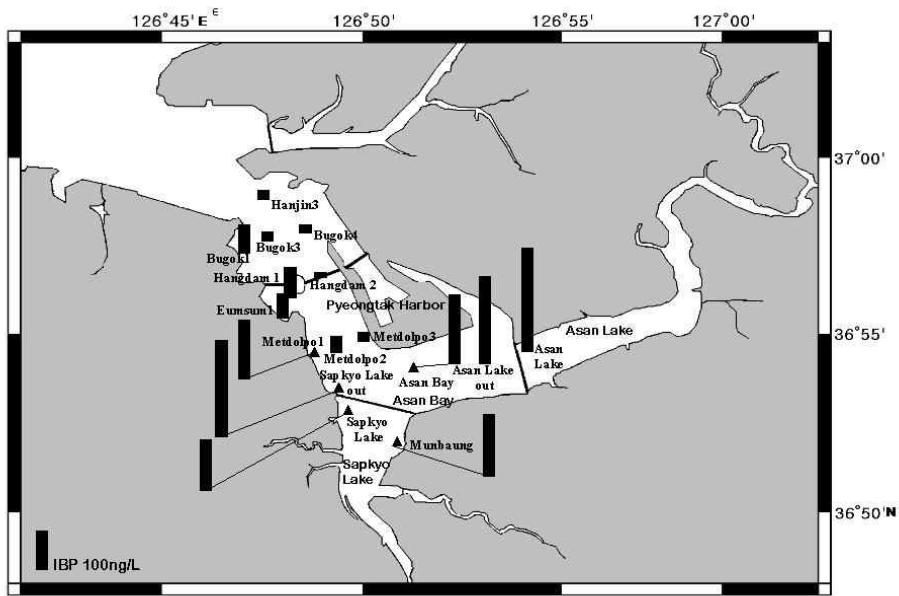
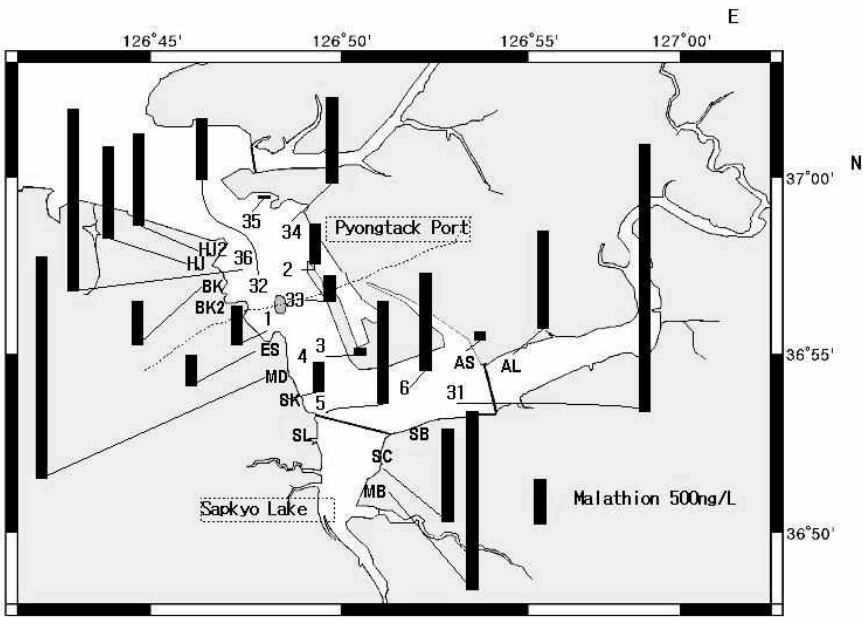


Fig. 2-16. IBP concentration in the surface waters of Asan Bay, 2008.



Fig, 2-17. Malathion concentration in the surface waters of Asan Bay, 2008.

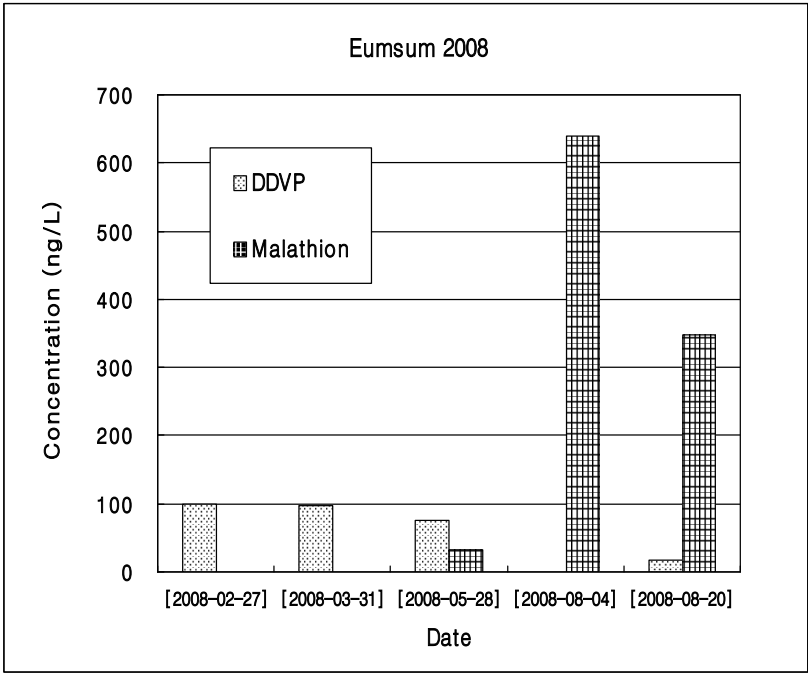


Fig. 2-18. Temporal variation of DDVP and Malathion at Eumsum, 2008.

제 3 절 아산만 해수/부유입자중의 유기염소계화합물

합성유기물질의 생산이나 사용은 많은 선진국에서 중지되었지만 PCB 등은 과거에 생산된 전기제품 등에서 계속 환경내로 유출된다(Tanabe *et al.* 1987) . PCB의 안정성은 산업활용도를 높여 주었지만 환경내에서 분해되기 어려워 지속성인 오염물질로 주의의 대상이 되었다. PCB는 다른 유기염소계 농약들과 물리, 화학적 성격, 독성 면에서 유사하고 자연환경에 널리 분포한다는 점도 비슷하다(Nimmo 1985). 다른 유기염소계 화합물과 달리 PCB는 자연계에 그대로 방류되는 것이 아니라 산업제품에 사용되며 극히 잔류성이 강하고 먹이사슬을 따라 농축된다 (Eisler 1986 ; Worthing 1991).

PCB는 다른 유기염소계 농약들과 물리, 화학적 성격, 독성 면에서 유사하고 자연환경에 널리 분포한다는 점도 비슷하다(Nimmo 1985). 그러나 다른 유기염소계 화합물과 달리 PCB는 자연계에 그대로 방류되는 것이 아니라 산업제품에 사용되며 극히 잔류성이 강하고 먹이사슬을 따라 농축된다 (Eisler 1986 ; Worthing 1991). PCB의 유입원은 점오염원의 경우 도시하수로부터의 유입도 있으나 공장의 폐수, 폐기물로부터의 용출 등 비점오염원도 상당한 부분을 차지한다. 해양환경내에서는 해수의 흐름이나 대기에 의해 전파되는데 대기에 의한 이동이 전지구적 분포에 중요한 역할을 한다고 한다. PCB의 급성독성은 다른 염소계 탄화수소에 비해 상대적으로 낮은 것으로 알려졌지만 209개의 PCB중 몇 종은 다이옥신보다 발암성이 강하다고 하며 환경내 농도도 상당히 높다고 한다. PCB 독성의 많은 부분은 호르몬 기능의 이상으로부터 온다는 증거가 명확해지고 있는데 선진국에서도 PCB 개개의 동위체에 대해서는 충분한 독성자료가 없기 때문에 일반적으로 전체 PCB를 발암물질로 규정하고 있다. PCB 같은 화합물은 생물에 의해 대사과정이 진행되지 않아 이들 오염물질이 많은 해역에서 잡힌 어류의 조직에 많이 분포한다. 따라서 이들 화합물은 생물체 축적에 의한 오염정도 파악 및 환경평가가 비교적 잘 이루어진다.

2005년 아산호, 삽교호내 담수중의 용존된 tPCB 농도는 각각 1.29, 1.46ng/L 였으며 아산만 표층수 중에서는 0.36 - 0.93ng/L 의 분포를 보였다 (Fig. 3-1). 염소수에 따른 PCB 성분조성을 보면 trichloro-CB 와 tetrachloro-CB가 중요한 부분을 차지하였다. 해수 중에는 염소수가 적은 PCB 가 많이 분포한다고 알려져 있다.

해수중의 유기염소계 잔류농약은 β -HCH, γ -HCH, Hexachlorobenzene 등이 주로 측정되었는데 이는 이들 물질들이 log Kow 가 낮아 다른 물질들 보다 상대적으로 해수에 분포할 수 있는 특성이 크기 때문이다. 2005년도 조사에서 해수중 용존된 tHCH 농도는 아산호와 멧돌포에서 각각 0.44, 0.59ng/L 였으며 다른 정점에서는 0.1 ng/L 내외였다(Fig. 3-2)(Fig. 3-3). . 해수중 용존된 tDDT 농도는 삽교호와 멧돌포에서 각각 3.00, 1.73ng/L 였다

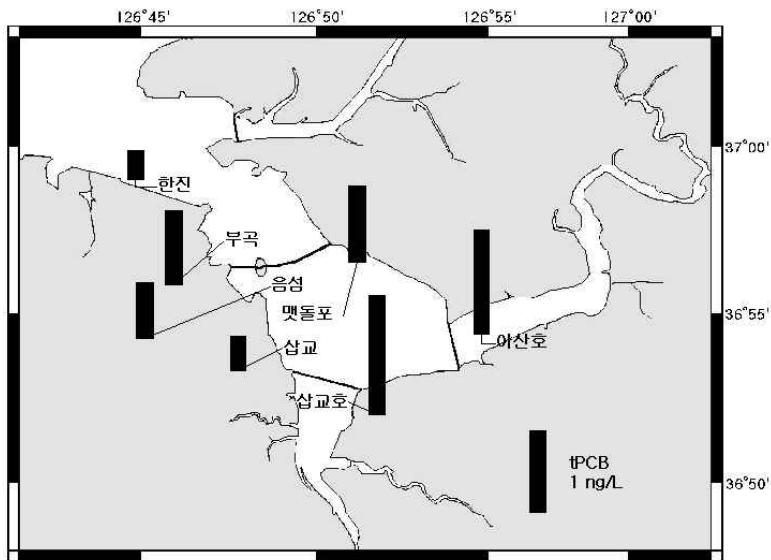


Fig. 3-1. Distribution of dissolved tPCB in the surface waters in 2005.

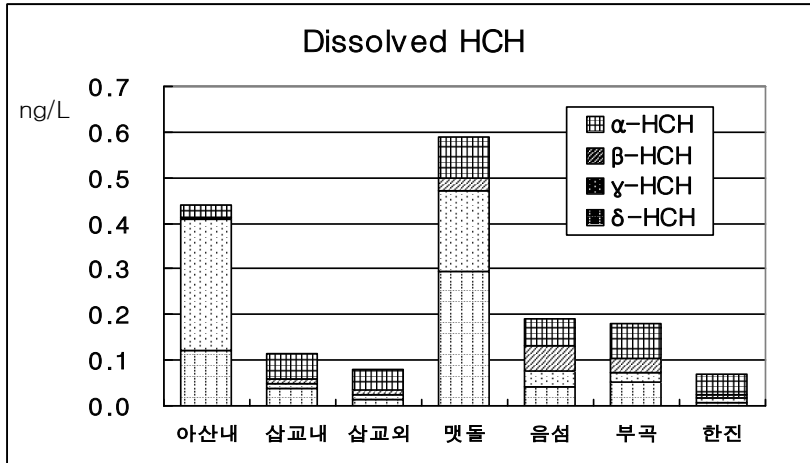


Fig. 3-2. Composition of HCH dissolved in the surface waters in 2005.

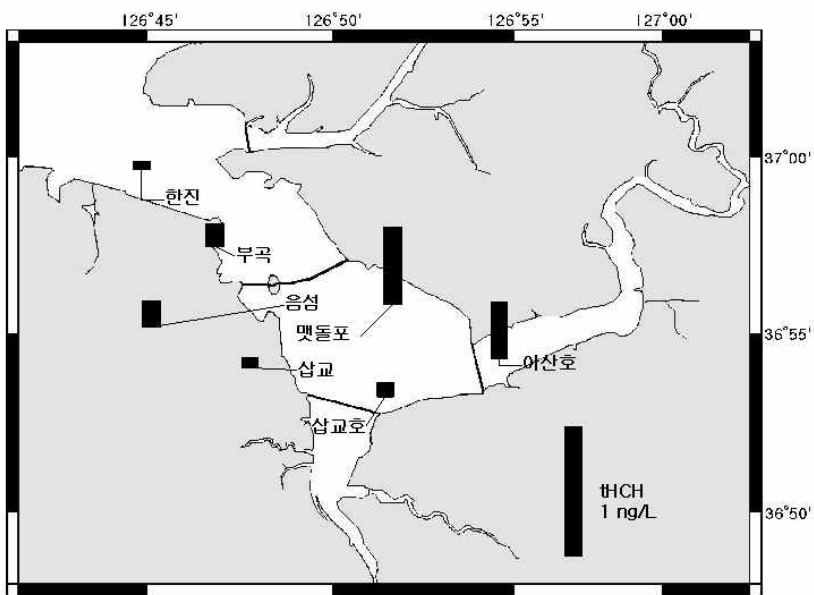


Fig. 3-3. Distribution of tHCH dissolved in the surface waters in 2005.

2005년도 부유입자에 흡착된 tPCB 농도의 경우 아산호, 삽교호 담수에서 각각 0.19, 0.28ng/L 였다(Fig. 3-4). PCB 성분조성은 log Kow 가 상대적으로 낮은 trichloro-CB 도 상당량 나타났다(Fig. 3-5).

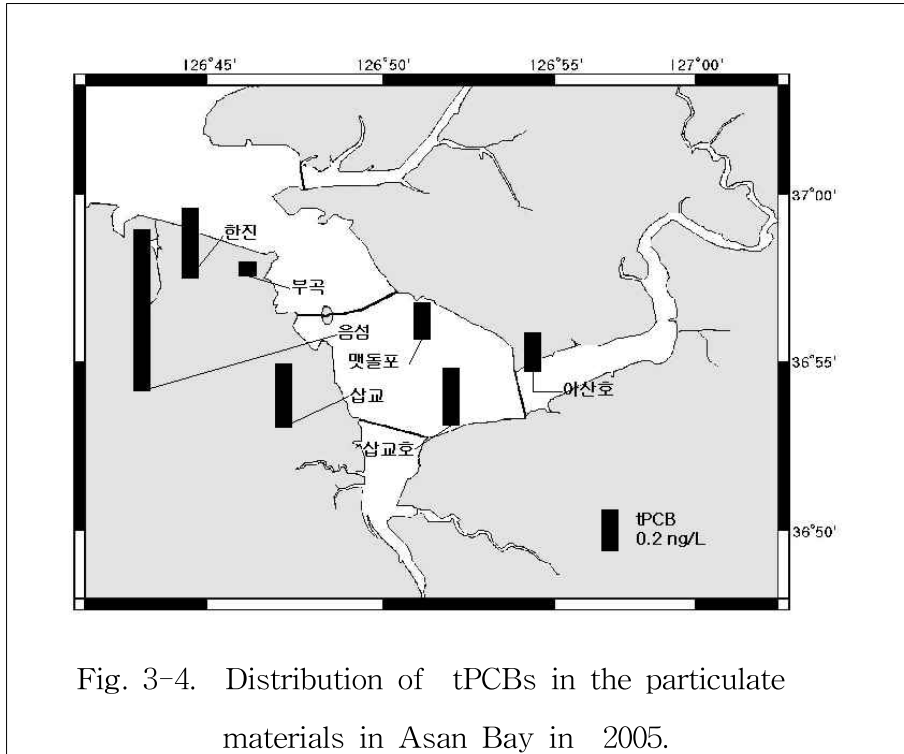


Fig. 3-4. Distribution of tPCBs in the particulate materials in Asan Bay in 2005.

부유입자중의 tHCH 농도는 아산내측, 삽교내측에서 각각 0.04 0.06 ng/L 였다. 부유입자중의 tDDT 농도는 아산내측, 삽교내측, 삽교외측, 음섬, 부곡, 한진에서 각각 0.09, 0.14, 0.28, 0.48, 0.32, 0.19 ng/L 였다(Fig. 3-6)

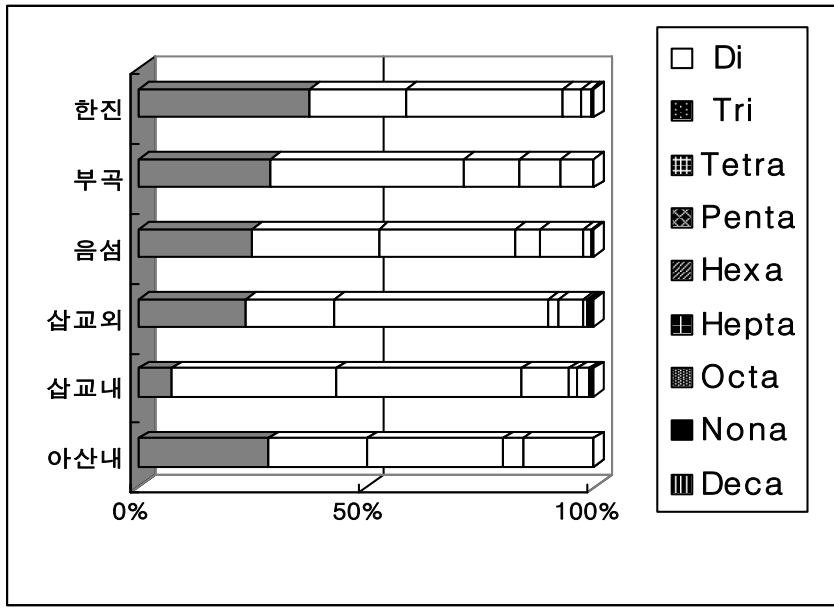


Fig. 3-5. Composition of individual PCBs in the particulate materials in Asan Bay in 2005.

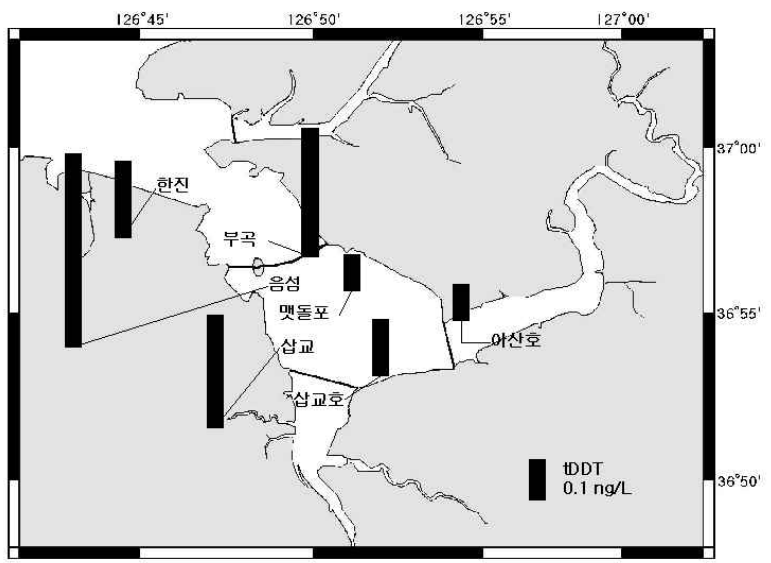


Fig. 3-6. Distribution of tDDTs in the particulate materials in Asan Bay in 2005.

2006년 아산호 외측, 삼교호외측 해수의 tPCB 농도는 각각 0.24, 1.34ng/L 였으며 부유입자중 tPCB 농도는 각각 0.62, 0.69ng/L 였다. 성분조성은 용존성분중에서는 dichloro-CB, trichloro-CB 도 중요하였으나 입자상태에서는 tetrachloro-CB가 중요한 부분을 차지하였다(Fig. 3-7).

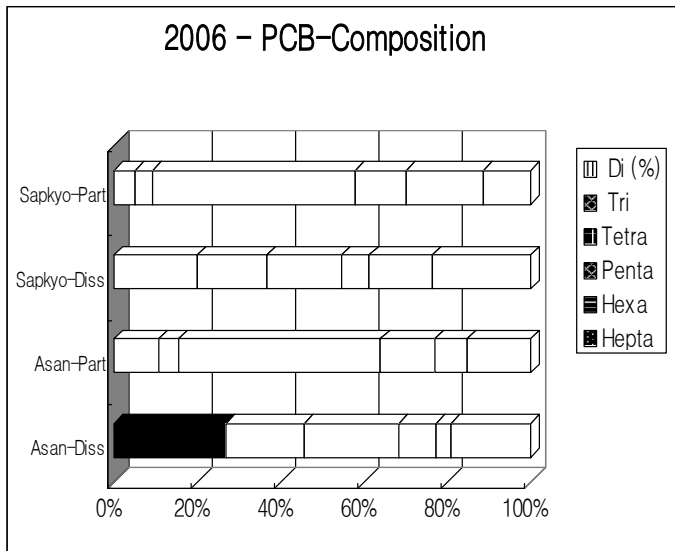


Fig. 3-7. Composition of individual PCBs in the surface waters and particulate materials in Asan Bay in 2006.

2006년 아산호 외측, 삼교호외측 해수의 tDDT 농도는 각각 0.14, 0.59ng/L 였으며 부유입자중 tDDT 농도는 각각 0.25, 0.48ng/L 였다.

2007년 삼교호, 평택항서측, 음섬, 아산, 아산호의 해수중 용존된 tPCB 농도는 각각 2.04, 2.00, 1.55, 2.37, 6.44ng/L 였다. 염소수에 따른 PCB 성분조성을 보면 trichloro-CB 와 tetrachloro-CB가 중요한 부분을 차지하였다(Fig. 3-8). 해수 중에는 염소수가 적은 PCB가 많이 분포한다고 알려져 있다.

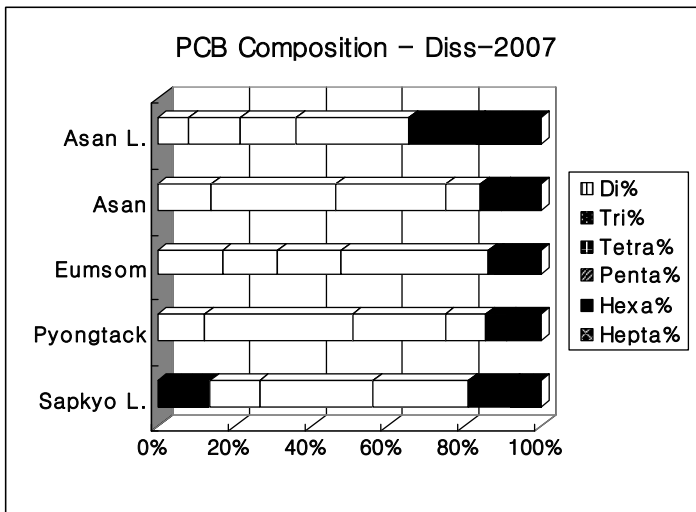


Fig. 3-8. Composition of individual PCBs in the surface waters of Asan Bay in 2007.

2007년 삼교호, 평택항서측, 음섬, 아산, 아산호의 해수중 입자상태의 tPCB 농도는 각각 0.57, 0.54, 1.34 0.64 1.06ng/L 였다. 염소수에 따른 PCB 성분조성을 보면 tetrachloro-CB 와 pentachloro-CB가 중요한 부분을 차지하였다(Fig. 3-9).

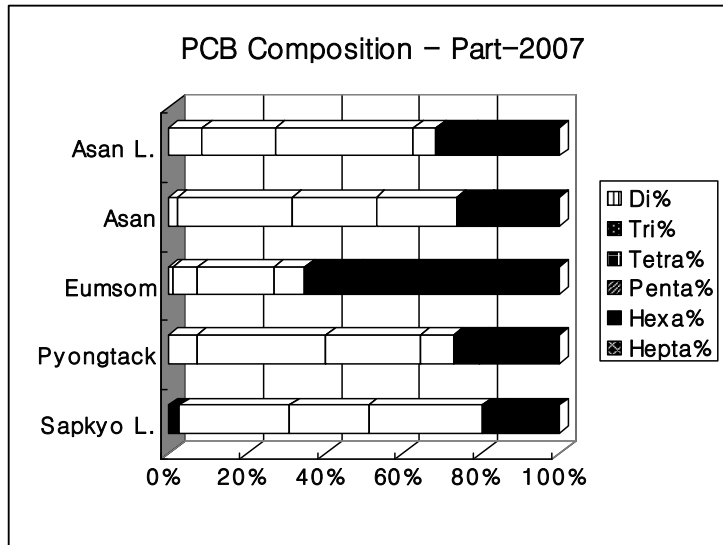


Fig. 3-9. Composition of individual PCBs in particulate materials in Asan Bay in 2007.

2007년 삼교호, 평택항서측, 음섬, 아산호의 tHCH 농도는 용존된 상태가 각각 0.11, 0.08, 0.08, 0.14 ng/L 였고 부유입자상태가 0.10, 0.05, 0.08, 0.12 ng/L 였다(Fig. 3-10). 2007년 삼교호, 평택항서측, 음섬, 아산, 아산호의 tDDT농도는 용존된 상태가 각각 0.11, 0.20, 0.08, 0.34, 1.25 ng/L 였고 (Fig. 3-10) 부유입자상태가 0.10, 0.05, 0.08, 0.12, 0.16 ng/L 였다(Fig. 3-11).

삼교에서 2008년 2, 5, 7, 8월에 측정된 용존된 PCB 총량은 0.23, 0.32, 0.13, 0.18 ng/L 로 동계 춘계에 상대적으로 높은 값을 보였다. 삼교에서 2008년 2, 3, 5, 7, 8월에 측정된 용존된 DDT 총량은 각각 0.28, 0.41, 0.10, 0.05, 0.08 ng/L 로 역시 동계, 춘계에 비교적 높은 값을 나타냈다.

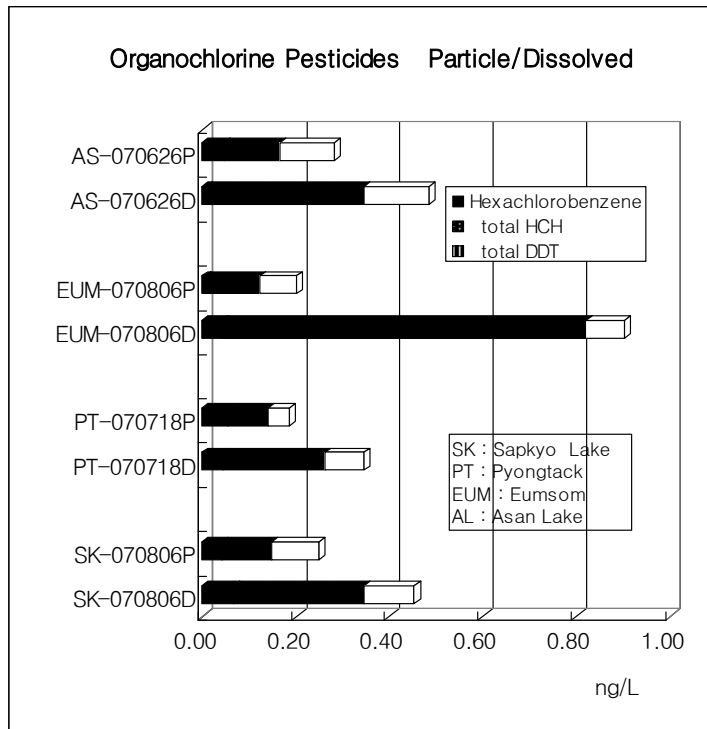


Fig. 3-10. Distribution of organochlorine pesticides in Asan Bay in 2007.

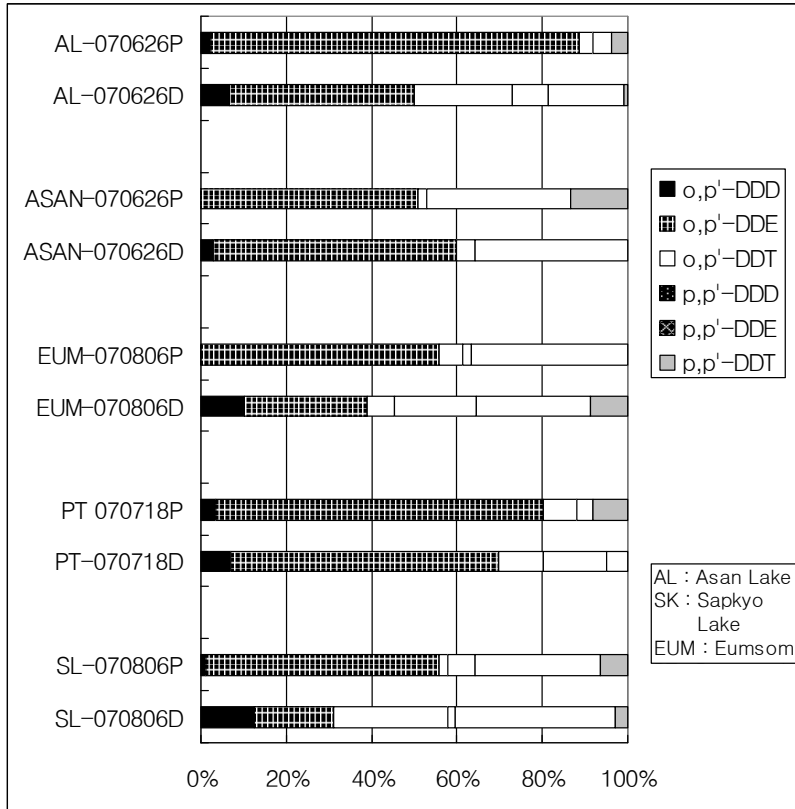


Fig. 3-11. Distribution of dissolved and particulate DDTs in Asan Bay in 2007.

제 4 절 대기로부터의 유기오염물질 유입

1. 대기로부터의 유기오염물질 유입량 계산

유기오염물질의 대기경로 플럭스는 입자의 건상낙하, 습상낙하(scavenging of gases and particles) 그리고 개스흡수 등으로 이루어진다(Bidleman 1988 ; Knap 1990). 건상낙하는 다양한 크기의 에어로졸상태로부터 해양에 직접 낙하되는 것을 말한다. 습상낙하는 대기중 입자상태, 기체상태의 오염물질이 강수에 의해 낙하되는 것을 말한다. 유기오염물질은 기체상태에서 해양과의 물질교환에 의해 유입되는 증발하는 것을 말한다.

이중 기체상태의 오염물질이 강수에 의해 해양으로 유입되는 부분은 개별적 측정이 어려운 관계로 강수시료에서의 분석값 전체를 사용한다.

전체 대기로부터 해양으로의 유입은 다음 식으로 주어진다.

$$F_{total} = F_{gas} + F_{dry} + F_{wet}$$

에어로졸입자의 건상낙하(F_{dry})는 다음 식에서 구할 수 있다.

$$F = Ca \times Vt$$

F: 낙하속도 ($\mu\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$),

Ca : 에어로졸중 조사대상 물질의 농도 ,

Vt : 전체 낙하 속도

에어로졸의 침강속도는 입자의 크기나 미기상학적 요인에 따라 달라지는데 (Hillery *et al.* 1998) 많은 경우 0.2cm s^{-1} (GESAMP 1989)를 적용한다.

건상낙하에 의한 플럭스는 원래 각 크기 fraction 의 PCB 농도의 합계이다. 그러나 에어로졸 채취시 크기를 구분하여 채취하는 것은 어려우며 비용도 많이 소요되기 때문에 일반적으로 전체 에어로졸을 채취, 측정하게 된다. 건상

낙하에 의한 플럭스는 낙하계수 (V_d) 를 적용하여 계산한다.

$$F_{\text{dry}} = V_d C_{\text{part}}$$

F_{dry} : 플럭스 ($\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$)

C_{part} : 입자중 그 성분의 농도 (ng m^{-3}).

건상낙하는 큰 입자에 의해 주로 이루어진다고 알려져 있다. 특히 도시화가 많이 된 지역 등에서는 V_d 값으로 0.5cm s^{-1} 를 많이 사용한다. 다른 많은 연구에서는 0.2cm s^{-1} 를 많이 사용한다. 따라서 V_d 값의 선택은 가장 많은 에러를 유발할 수 있는 것이다. 특히 V_d 는 각 지역에 따라 입자의 성분이 다르기 때문에 크게 달라질 수 있다.

습상낙하는 강수시료를 직접 채취하지 않고도 건상낙하량으로부터 추산하는 경우가 있다. *Lipiatou et al.*(1997)은 다음 식에 의해 추산하였는데 이에는 입자에 의한 습상낙하만 포함되고 gas scavenging에 의한 습상낙하는 포함되지 않는다.

$$F = W_p \times C_p \times P$$

W_p = particle scavenging coefficient

C_p = 대기중의 PAH 농도

P = 연 강수량

아산만 해역의 경우 이 계산에서는 particle scavenging coefficient 로 10^5 을 적용하고 (세립의 경우 특징적인 값 - Bidleman 1988 ; GESAMP 1989) 년 평균강수량을 1300mm로 하였다.

유기오염물질은 에어로졸에 의해 건상 낙하, 강수에 의한 습상낙하 외에도 기체상태의 물질이 대기/해수 교환을 통해 해양에 유입될 수 있다. 이러한 측정은 어려움이 많으나 전체 플럭스를 파악하기 위해 매우 중요한 요소이다. *Duce et al.*(1991)은 전세계 해양으로의 유기오염물질 플럭스를 계산하여 많은 부분이 개스 교환에서 이루어짐을 보고하였다. 그에 의하면

hexachlorobenzene의 경우 건상낙하가 0.2% 이고, 입자의 습상낙하가 2.2%. 개스의 습상낙하가 13% 그리고 나머지 85%가 개스교환에 의해 일어난다고 한다.

경우에 따라 대기/해수 교환은 해수에서 부터 대기로 휘발되는 량이 더 많을 수도 있다. Hillery *et al.*(1998)에 의하면 1993-1994 기간동안 미국 오대호에서 PCBs, HCH의 대기로부터 유입량은 별 의미가 없었는데 이는 해수로부터 대기로 향한 유출량 계산결과가 유입량을 상쇄했기 때문이라고 한다.

대기/해수 교환량 조사를 위해서는 그 성분을 대기, 해수에서 동시에 조사해야하며 질량전이상수 (mass transfer coefficients)를 추정해야 한다. 이 상수는 풍속, 대기 해수의 온도에 근거한다. 이 접근방법에 의해 플럭스의 방향과 정도를 추정할 수 있다 (Doskey and Andren, 1981; Hornbuckle *et al.*, 1993, 1995). two-film model (Liss and Slater, 1974)은 가장 흔히 사용되는 것으로 해수/대기 교환을 추정한다. 이 모델에 의하면 어떤 물질의 해수/대기간 교환은 전체 혼합층의 turbulent transport에 의한 것이 아니라 얇은 필름사이로의 이동량에 의한다. 대기 해수 경계면의 전체 플럭스는 대기 해수 사이의 mass transfer rate coefficients 와 대기 해수중의 농도로부터 계산된다.

개스교환율 (rate of gas exchange) 또는 질량 플럭스는 다음식과 같이 주어진다.

$$\text{Net flux} = K_{ol}(C_w - C_a RT/H)$$

K_{ol} : 전체적인 질량 전이상수 (m day^{-1})

C_w, C_a : 해수, 대기 중의 오염물질 농도

R : 기체상수 T : 수온

H : 헨리법칙상수

대기 해수중의 농도가 mol m^{-3} 으로 표시되고, R 이 $\text{Pa m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$,
 T 는 절대온도 H 가 $\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$ 인 경우 플럭스의 단위는 $\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$
 이 된다. 플럭스의 방향과 정도를 파악하기 위하여 H 의 정확한 보정이 필요
 한데 Hornbuckle et al.(1994) 는 보정을 위해 다음 식을 사용하였다.

$$\log_{HT} = \log H_{298} + 8.76 - (2611/T)$$

PCBs 의 경우 H 값은 온도가 25도에서 15도로 감소하면 2배정도 감소하는
 것으로 알려져 있다(Baker and Eisenreich, 1990; Hornbuckle et al., 1994;
 Eisenreich et al., 1997).

대기-해수의 물질교환율은 Henry's Law constant 에 직접 연관된다. 그리
 고 이들 계수의 정확도는 H 를 얼마나 근접하게 합리적으로 계산하는 가에 따
 른다. 지속성 유기오염물질의 대기/해수 교환은 오염물질을 해역에 공급하는
 중요한 과정 이며 동시에 제거과정이기도 하다. 이는 어떠한 계산과정을 거치
 는가에 따라 달라진다. 예를 들면 Totten et al (2003)은 미시간 호에서 향상
 된 헨리법칙상수 사용과 새로운 mass-transfer rates 적용에 의해 과거 계산
 보다 2-20배 큰 PCB 교환값을 얻을 수 있었다,

대기-해수의 물질교환에 대해 Jaward et al(2009)은 다음 식을 제안하였다.
 대기/해수 교환 (F_{AW} , $\text{pg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)은 다음과 같이 주어진다.

$$F_{AW} = K_{AW} \left(\frac{C_A}{H'} - C_W \right)$$

k_{AW} : mass transfer coefficient (m d^{-1})
 H' : 헨리법칙상수.

k_{AW} 값은 그 물질의 물리화학적 특성, 온도 풍속 등에 의해 결정되는데 풍속이 교환정도를 결정하는 중요한 역할을 한다. 같은 지역에서 짧은 기간동안 조사를 할 경우 풍속과 온도는 거의 같기 때문에 각 PCB 동위체, HCH, HCB 에 대해 하나의 k_{AW} 를 추정할 수 있다.

대기-해수의 물질교환에 대한 2 layer model은 두 개의 유체가 액체필름과 기체필름으로 분리되어 있고 이를 통해 농도차이에 의한 분자확산으로 이동이 일어남을 기본적으로 가정한다. 이 경우 PAH, PCB, 농약 처럼 용존성이 적은 물질의 교환은 확산계수와 경계면 두께에 의하지 않고 물질전이계수에 의한다고 한다. 이 모델에서 두 경계면에 걸친 확산에 의한 이동을 나타내면 $F_{vol}=k_{ol}(C_{d,w}-C_{g,a}/K_{aw})$ 로 주어진다.

k_{ol} : 물질전이계수

$C_{d,w}$: 물 속에 실제 용존된 농도

$C_{g,a}$: 기체상태의 농도

K_{aw} : 물질의 대기/해수 분배계수

대기에 의한 간접적인 PCB 공급(빗물에 의한 재용해, 재부유)을 오염총량제 지원기술을 위해 응용된 예로 Rowe et al (2007) 의 자료가 있다. 이는 오염총량계산에서 중요하게 다루어지며 향후 우리나라에서도 고려해야할 문제라고 본다. 오염총량 산정을 위해서는 담수, 대기중 PCB 농도의 동시조사가 필요하다. 수중의 PCBs 는 용존상채, 입자상태, 콜로이드 상태의 세가지 부분으로 분배된다. 용해, 부유는 유기탄소-물 분배계수 K_{oc} ($L\ kg^{-1}$)에 의해 결정 된다.

$$KOC = C_P/C_d \cdot TSM \cdot f_C$$

$C_P\ C_d$: 입자, 용존 PCBs 농도 ($ng\ L^{-1}$)

TSM : 전체 부유입자 ($kg\ L^{-1}$)

f_C : 전체 부유입자중 유기탄소 성분인 부분

평형상태에서는 $\log K_{oc}$ 와 K_{ow} 상관관계의 기울기가 1이 되어야 하는 것이 원칙이다. 델라웨어강 의 경우 모든 조사점의 $\log K_{oc}$ 와 $\log K_{ow}$ 의 평균 기울기는 0.5 로 이론적인 수치 1과는 거리가 있다. 이러한 차이는 상당부분의 PCB 부하가 콜로이드 상태로 있기 때문이라 해석되어졌다. 그러므로 용존된 PCB 는 실제보다 높게 측정될 수 있고 대기/해수 교환을 계산하는데 영향을 주게 된다. 유기오염물질 전체 농도는 다음과 같이 주어진다.

$$C_T = C_d + C_{DOC} + C_P = C_d(1 + K_{DOC} \cdot DOC + K_{OC} \cdot TSM \cdot f_C)$$

K_{DOC} : 그 물질과 유기탄소사이 분배계수 ($L \text{ kg}^{-1}$)

DOC 용존성 유기탄소의 농도 ($kg \text{ L}^{-1}$).

2. 대기로부터의 유기인계 농약 유입

대기는 오염물질이 발생원에서 해양생태계로 이동하는데 중요한 경로이다 (Bidleman et al. 1986 ; Duce et al.1991). 해양으로의 오염물질 유입은 하천, 폐수, 폐기물투기, 해상오염사고, 대기등 여러 경로를 통하여 이루어지지만 지금까지는 대체로 대기외의 분야에 대해 조사가 이루어 졌고 대기에 의한 오염물질 유입은 최근에 와서야 그 중요성이 부각되기 시작했다.

농약은 사용후 표면수 이동을 따라 (Wauchope, 1978; Leonard, 1990), 가며 대기로부터 증발 (Taylor, 1995) 되고 낙하된다 (Majewski and Capel, 1995; Glotfelty, et al., 1990) 그리고 생물학적 무생물학적 변형과정(Racke and Robbins, 1991; Racke, 1992)을 받는다. 대기에 의한 유기인계 농약의 유입은, 에어로졸의 건상낙하, 강수에 의한 습상낙하, 개스교환 등에 의해 이루어진다. 몇 가지 제초제는 비교적 멀리까지 이동한다고 알려져 있다(Seiber et al., 1989; Glotfelty et al., 1987; McConnell et al., 1998; Rice and Chernyak, 1997). 미국 Chesapeake Bay 경우 춘계에 chlorpyrifos 는 주로 하천에 의해 유입되나 여름 중반, 여름후반에는 대기에서의 농도가 증가하며 대기로부터 유입되는 량이 더 많다고 한다 (McConnell et al., 1998).

광범위하게 사용되는 유기인계 농약인 Chlorpyrifos 는 토양에서의 반감기가 대체로 60 - 120 일 정도이나 환경에 따라 2주 혹은 1년이상 잔류할 수 있다. (Wauchope et al., 1992). 주된 분해산물인 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) 은 토양입자에 약하게 흡착하고 토양에서 약간의 움직임, 지속성이 있다 (Racke and Robbins, 1991). chlorpyrifos 를 포함한 유기인계 농약은 광산화에 의해 oxons 으로 변한다. oxons 은 원래 물질보다 20배 많은 농도로 안개에서 검출되기도 한다 (Glotfelty et al., 1987). 일반적으로 Koc (organic carbon partitioning coefficients) 가 500 이하인 것은 용해되어 있고 1,000 이상인 것은 (log Koc 경우라면 3 이상) 주로 입자에 있다. chlorpyrifos 의 Koc 는 9,930 으로 크다.

정확한 농약사용량은 알려져 있지 않다. 여러 가지 방법을 사용하여 지리적 규모에서 추정할 뿐이다. 이를 추정하기 위해 작물 종류, 면적, 농약 사용비율, 판매량을 기준으로 한다. 유기인계 농약은 살포과정에서 대기중 에어로졸 성분으로 잔류할 수 있으며 낙하, 운송에 의해 해양으로 유입될 수 있다. 또한 유기인계 농약은 성분에 따라 대기중 에어로졸과 기체상태의 분배가 다르게 나타난다. 대기기체중의 유기인계 농약도 기체교환에 의해 연안해양으로 직접 유입될 수 있기 때문에 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다.

2006년도에 아산만 2개지점에서 채취한 대기시료중 유기인계 농약의 농도를 측정하고 DDVP, IBP 2종에 대하여 유입경향을 비교하였다(Fig. 4-1, 4-2). 2006년 8월 아산만 2개 지점에서 DDVP는 에어로졸, 대기기체중의 농도가 비슷하게 나타났다. IBP의 경우에는 에어로졸중의 농도가 대기기체중의 농도보다 높았다. 이는 DDVP의 log Kow가 상대적으로 낮아 대기중에서 기체상태로 머물 수 있는 가능성이 IBP 보다 크기 때문인 것으로 보인다. 이 처럼 유기인계 농약은 성분에 따라 대기중의 분배가 다르게 나타나며 대기기체중의 농도가 상당량에 이르기 때문에 연안해양으로의 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다.

삼교지역에서 2006년 8월에 측정된 에어로졸중의 DDVP 농도인 0.57 ng/m^3 를 기준으로 하면 해수로의 연간 DDVP 건상낙하량은 $36.1 \text{ ng/m}^2/\text{yr}$ 로 추산할 수 있고 아산만 전체에 대해서는 1445mg 에 달할 것이다. 강우에 의한 에어로졸 상태 DDVP의 습상낙하량은 아산만 전체에 대하여 연간 2979mg 으로 추산할 수 있다. 그러나 이는 유기인계 농약의 농도가 높은 8월의 경우이므로 실제 낙하량은 훨씬 적을 것으로 보인다. 또한 기체중의 오염물질이 대기/해수면에서 교환되는 량을 별도로 추산하여야 한다.

삼교지역에서 측정된 에어로졸중의 IBP 농도 (0.062 ng/m^3)를 기준으로 하였을 때 해수로의 연간 건상낙하량은 $7.5 \text{ ng/m}^2/\text{yr}$ 이며 아산만 전체에 대해서는 연간 298mg 의 IBP가 유입될 수 있다고 볼 수 있다. 강우에 의한 에어로졸 상태 IBP의 습상낙하량은 아산만 전체에 대하여 연간 614mg 으로 추산할 수 있다. 기체중의 IBP가 대기/해수면에서 교환되는 량을 추산하면 약 1031mg 정도이다.

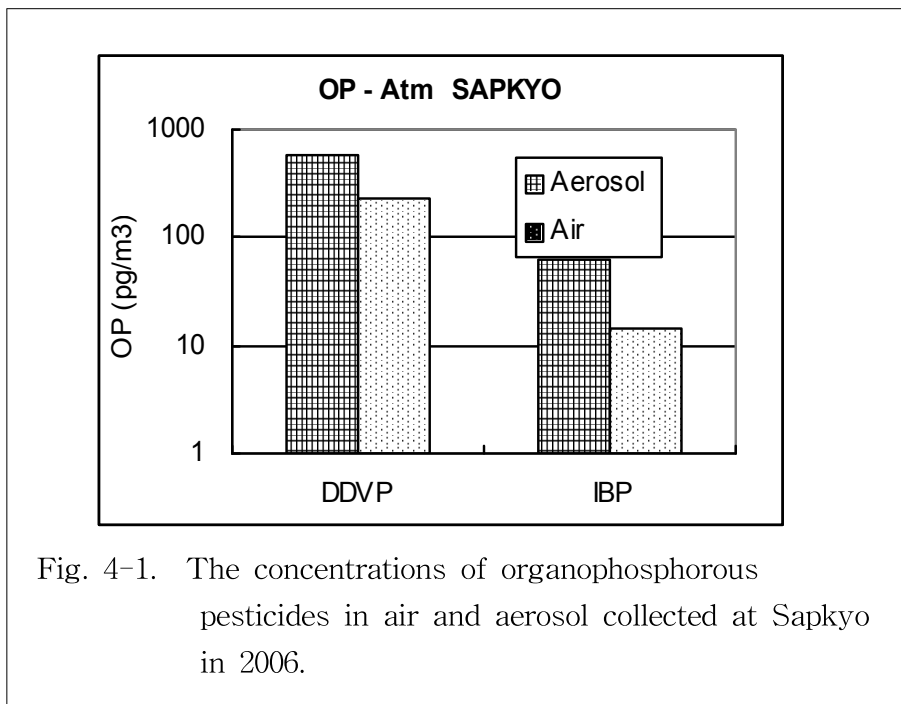


Fig. 4-1. The concentrations of organophosphorous pesticides in air and aerosol collected at Sapkyo in 2006.

2007년 조사에서는 아산만 2개지점에서 채취한 대기시료중 유기인계 농약의 농도를 측정하고 유입경향을 비교하였다. 국내에서 하계에 가장 많이 사용하는 농약인 IBP의 경우에는 에어로졸중에서 높은 농도가 나타나지만 대기 기체상태에서는 측정되지 않았다(Fig. 4-3). 삼교지역에서 측정된 에어로졸중의 IBP 농도 (0.21 ng/m^3)를 기준으로 하였을 때 해수로의 연간 건상낙하량은 $26.3 \text{ ng/m}^2/\text{yr}$ 로 예상된다.

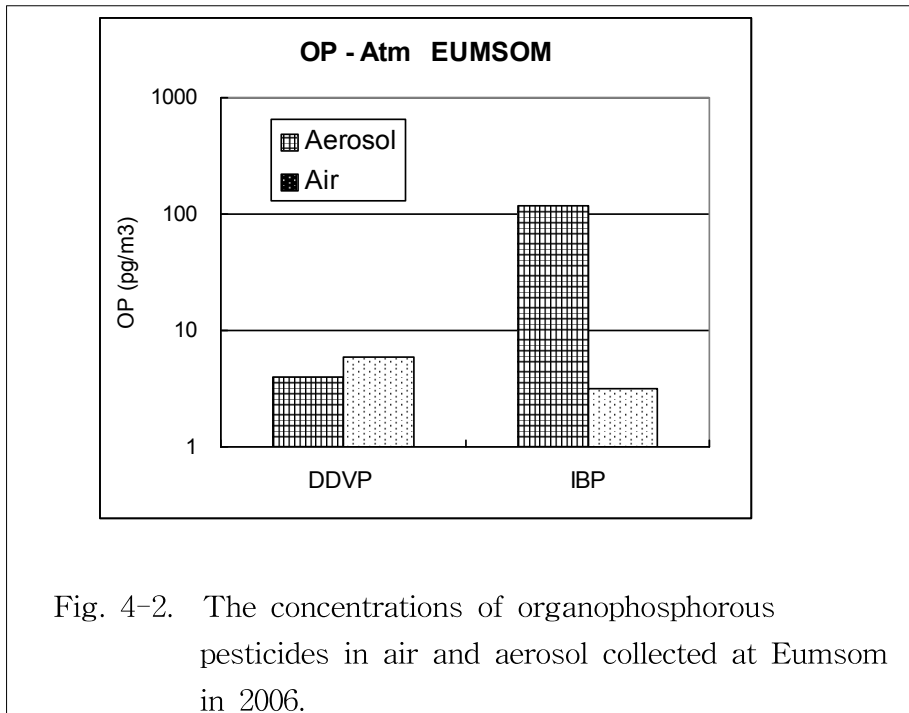


Fig. 4-2. The concentrations of organophosphorous pesticides in air and aerosol collected at Eumsom in 2006.

삼교지역에서 측정된 에어로졸중의 Diazinon 농도인 0.23 ng/m³를 기준으로 하면 연간 Diazinon 건상낙하량은 14.6 ng/m²/yr 로 추산할 수 있다. 그러나 이는 유기인계 농약의 농도가 높은 8월의 경우이므로 실제 낙하량은 훨씬 적을 것으로 보인다. 적절하게 extrapolate 하는 방법을 제안하여 국내 실정에 맞게 오염유입량을 산정하도록 해야 한다. 강우량 1300mm를 기준으로 하였을 때 삼교지역의 Diazinon 습상낙하량을 추산하면 연간 30.1 ng/m²/yr 정도가 된다.

삼교, 음섬의 대기 기체중에서는 DDVP, Dyfonate이 약간씩 검출되었다. 이는 이들 농약의 log Kow가 상대적으로 낮아 대기중에서 기체상태로 머물 수 있는 가능성이 IBP 보다 크기 때문인 것으로 보인다.

또한 기체상태의 Diazinon이 대기/해수면에서 교환되는 량을 별도로 추산하여야 한다. 이를 시험적으로 계산해보면 약 16.7 ng/m²/yr가 된다. 그러나 좀 더 정확한 상수의 적용을 위해서는 아직 검증되어야할 단계가 많다고 본다.

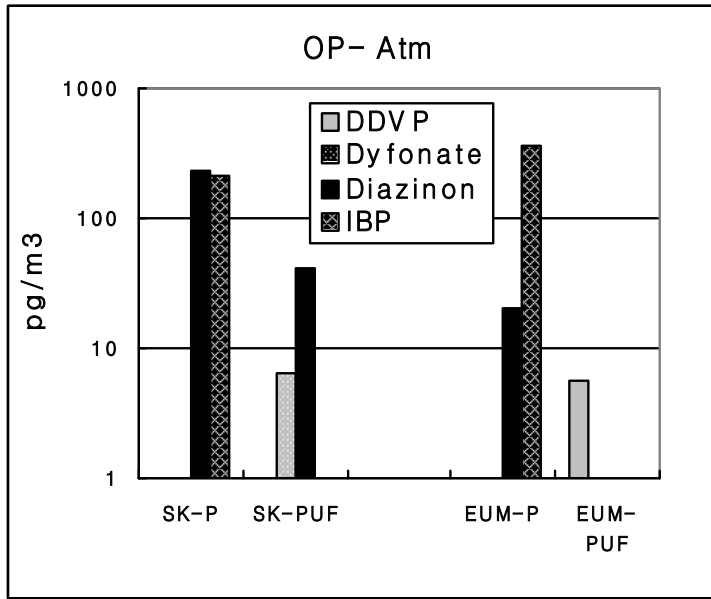


Fig. 4-3. The concentrations of organophosphorous pesticides in air and aerosol collected at Sapkyo and Eumsom in 2006.

2008년도 삼교지역의 에어로졸 중 유기인계 농약은 9월에 Ethoporphos, Disulfoton이 각각 135.5, 3086.6 pg/m^3 로 비교적 높게 검출되었다(Fig. 4-4). Diazinon, Methidathion은 각각 8.4, 4.3 pg/m^3 였다. 삼교지역의 대기 기체 중에서는 Ethoprophos, Dyfonate, Disulfoton, Fenitrothion이 상당량 검출되었다. 이는 이들 농약의 log Kow가 상대적으로 낮아 대기중에서 기체상태로 머물 수 있는 가능성이 상대적으로 크기 때문인 것으로 보인다.

2008년 9월 삼교지역에서 측정된 에어로졸중의 Diazinon 농도인 8.4 pg/m^3 를 기준으로 하면 연간 Diazinon 건상낙하량은 529.8 $\text{pg}/\text{m}^2/\text{yr}$ 로 추산할 수 있으며 아산만 전체로는 약 21.2mg 정도가 될 것으로 보인다. 그러나 이는 유기인계 농약의 농도가 비교적 높은 9월을 기준으로 한 것이므로 실제 낙하

량은 훨씬 적을 것으로 보인다.

습상낙하는 직접측정하지 않았지만 강수량 1300mm를 기준으로 할 때 연간 약 44.1mg 정도가 아산만에 낙하될 것으로 보인다. 또한 기체상태의 Diazinon이 대기/해수면에서 교환되는 양을 별도로 추산하여야 한다. 같은 시기 측정된 에어로졸중의 Ethoprophos 농도 (135.5 pg/m³)를 기준으로 하였을 때 아산만 전체로의 연간 건상낙하량은 342mg, 연간 습상낙하량은 약 711mg 정도로 예상된다.

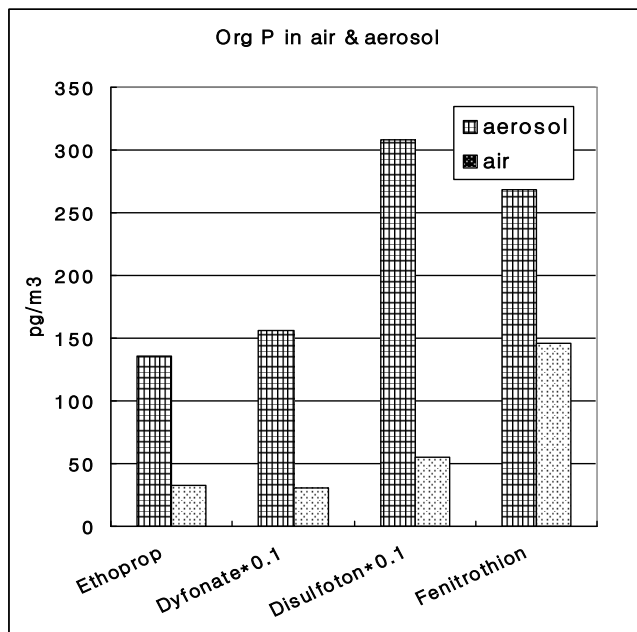


Fig. 4-4. The concentrations of organophosphorous pesticides in air and aerosol collected at Sapkyo in 2008.

유기인계 농약은 성분에 따라 대기중 에어로졸과 기체상태의 분배가 다르게 나타난다. 대기기체중의 유기인계 농약도 기체교환에 의해 연안해양으로 직접 유입될 수 있기 때문에 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. 또한 유기인계 농약은 사용시기에 따라 대기중 농도의 변화가 심하여 연중 상시 채취가 이루어져야 할 것이다. 시료 채취 지역에 따라서도 대기중 유기인계 농약의 농도는 차이가 많아 가능하면 많은 지점에 시료채취기를 설치하여야 할 것이다. 그리고 유기인계 농약은 종류가 다양하기 때문에 가능한 많은 성분들을 분석항목에 포함시켜야 한다.

3. 대기로부터의 PCB와 유기염소계농약 유입

대기는 오염물질이 발생원에서 해양생태계로 이동하는데 중요한 경로이다 (Bidleman et al. 1986 ; Duce et al.1991). 해양으로의 오염물질 유입은 하천, 폐수, 폐기물투기, 해상오염사고, 대기등 여러 경로를 통하여 이루어 지지만 지금 까지는 대체로 대기외의 분야에 대해 조사가 이루어 졌고 대기에 의한 오염물질 유입은 최근에 와서야 그 중요성이 부각되기 시작했다.

2005년 아산만의 삼교지역에서 채취한 대기시료중 tHCH, tDDT, PCB-180 농도는 각각 4.0, 13.4, 0.5pg/m³이었다(Fig. 4-5). 아산만 대기중의 β -HCH 농도는 0.59pg/m³로 낙하상수 0.2를 고려하면 대기로부터의 낙하량은 0.10ng/m²/day 이다. 년중 이 정도 값이 유지된다는 가정하에서는 아산만 전체에 대해 1482mg/yr의 β -HCH가 낙하되는 것으로 추산할 수 있다.

강우에 의해 대기중 입자가 낙하되는 량을 추산하면 β -HCH의 경우 3055mg/yr로 추산할 수 있다. p,p'-DDE, Hexachlorobenzene의 경우 대기중 농도가 각각 4.38, 1.03 pg/m³ 이며 같은 가정하에서 아산만 전체에 대해 각각 11038, 284mg/yr가 낙하될 수 있을 것이다(Fig. 4-6).

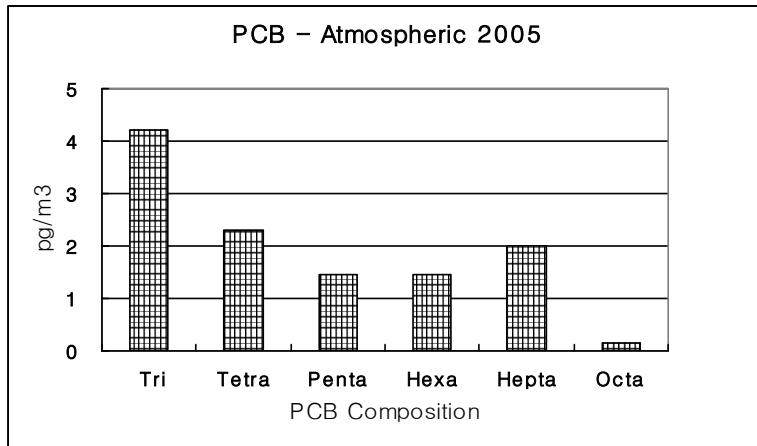


Fig. 4-5. PCB composition in air and aerosol collected at Sapkyo in 2006.

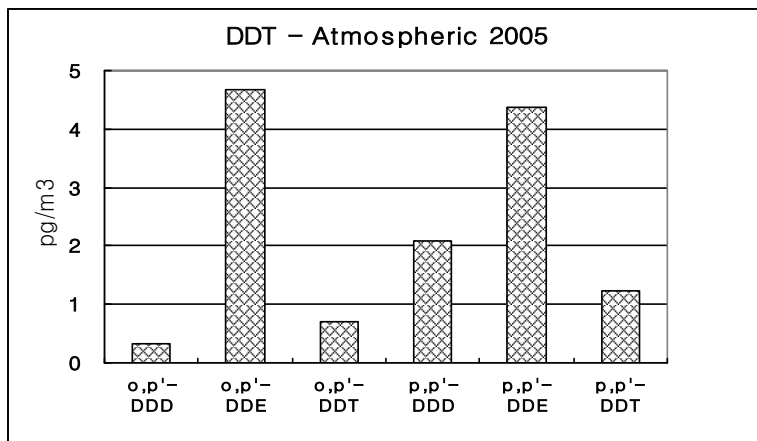


Fig. 4-6. DDT composition in air and aerosol collected at Sapkyo in 2006.

2006년 7월 20, 8월3일, 8월 17일, 8월 18일 4회의 대기시료 채취에서 에어로졸 상태의 tPCB 농도는 각각 38.62, 11.10, 144.28, 33.60 pg/m³ 이었으며 대기기체상태가 각각 105.31 20.92 44.05 11.40 pg/m³ 이었다.

2006년 8월 18일의 에어로졸중 tPCB 농도인 33.6 pg/m³을 기준으로 하면 건상낙하에 의해 연간 84.6mg/yr의 tPCB가 아산만 해역으로 유입될 수 있을 것으로 추산할 수 있다. 강우량 1300mm를 기준으로 하였을때 습상낙하량을 추산하면 연간 174.4mg/yr 의 tPCB가 아산만 해역으로 유입될 수 있을 것으로 추산할 수 있다.

2006년 8월 아산만의 삼교지역에서 채취한 대기시료중 유기염소계 농약의 농도를 비교한 결과 log Kow가 상대적으로 낮은 Hexachlorobenzene, β -HCH는 에어로졸보다 대기기체중에 많이 분포하였다(Fig. 4-7, 4-8). 이러한 물질들은 대기/해수 교환에 의해 유입되는 양이 적지 않을 것이므로 오염물질 유입량을 산정할 때 별도로 고려되어야 할 것이다. β -HCH의 에어로졸중 평균농도인 2.53 pg/m³를 기준으로 하고 년중 이 정도 값이 유지된다는 가정하에서는 아산만 전체에 대해 6.38mg/yr의 β -HCH가 낙하되는 것으로 추산할 수 있다. 이는 아산만 해역 전체 현존량의 1/3 정도이다. 강우에 의한 에어로졸로 부터의 습상낙하는 연간 13.27mg/yr로 추산된다.

유기염소계 잔류농약인 Dieldrine, Heptachlor, γ -chlordane은 2006년 8월 에어로졸중에서 각각 0.41, 0.13, 0.58 pg/m³를 나타냈다. 삼교지역의 에어로졸중에서 DDT 화합물 농도는 p,p'-DDD o,p'-DDE p,p'-DDE o,p'-DDT가 각각 12.7, 15.2, 3.2, 3.1 pg/m³ 를 나타냈다(Fig. 4-9).

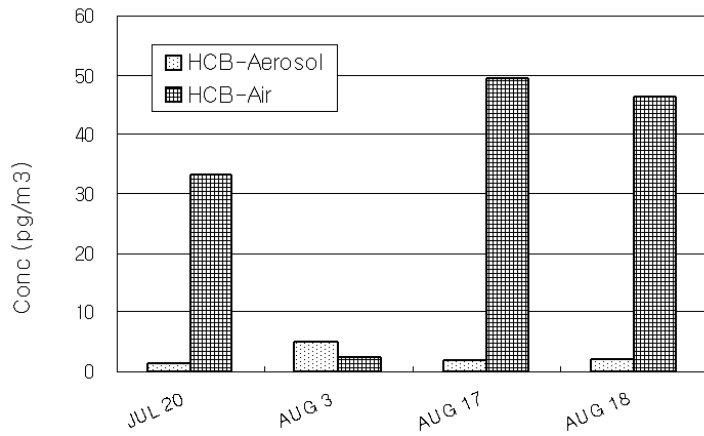


Fig. 4-7. The concentrations of Hexachlorobenzene in air and aerosol collected at Sapkyo in August 2006.

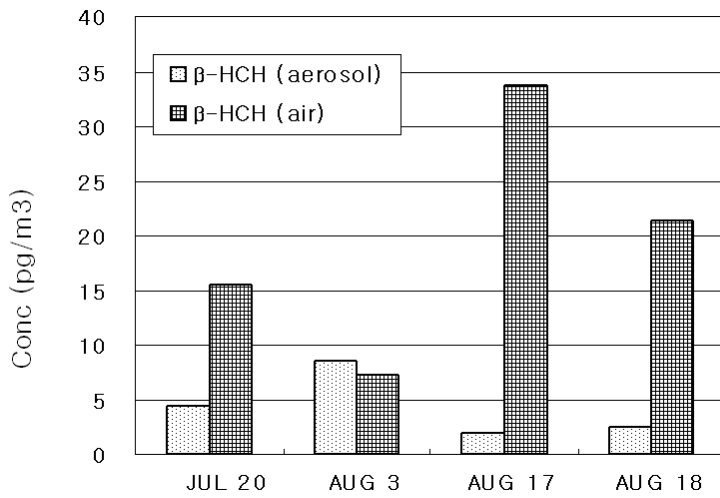


Fig. 4-8. The concentrations of β -HCH in air and aerosol collected at Sapkyo in August 2006.

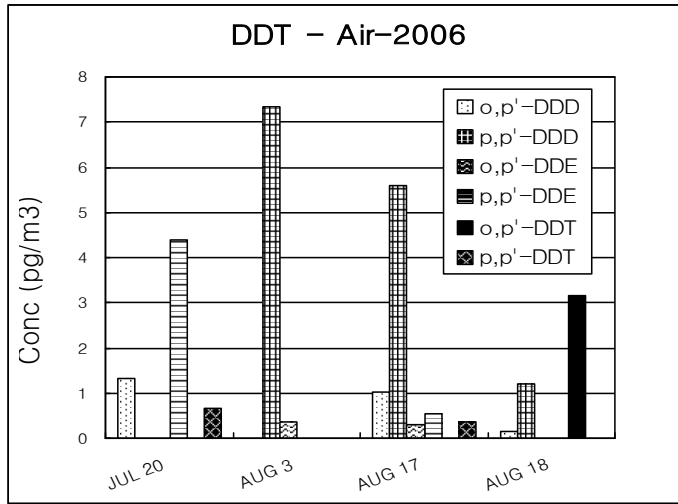


Fig. 4-9. DDT composition in air and aerosol collected at Sapkyo in 2006.

삼교지역의 에어로졸중 tPCB 농도는 2007년 6월 26일, 7월 18일, 8월6일에 각각 5.56, 3.24, 5.17 pg/m³을 보였으며 연중 이 정도의 농도가 유지된다고 가정할 때 건상낙하에 의해 연간 11.76mg/yr의 tPCB가 아산만 해역으로 유입될 수 있을 것으로 추산할 수 있다(Fig. 4-10). 에어로졸중 PCB 성분조성은 채집시기에 따라 변화를 보이며 6월 26일 시료의 경우 가벼운 PCB화합물이 상대적으로 높은 농도를 보였다.

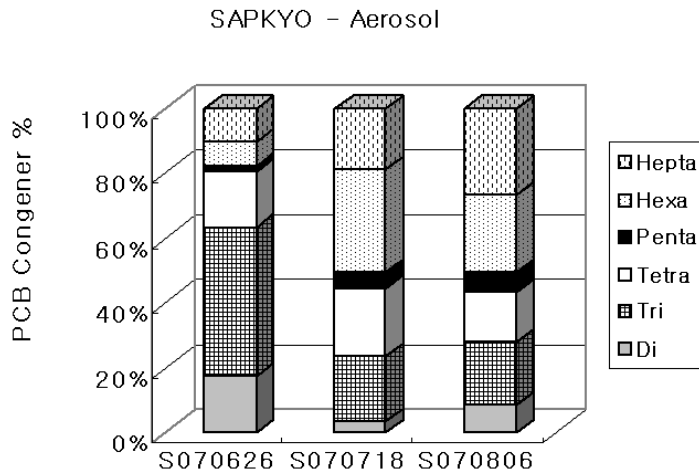


Fig. 4-10. PCB composition in air and aerosol collected at Sapkyo in 2007.

유기염소계 잔류농약은 성분에 따라 대기중의 분배가 다르게 나타나며 대기기체중의 농도가 상당량에 이르기 때문에 연안해양으로의 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다.

2007년도 아산만의 삼교, 음섬지역에서 채취한 대기시료중 유기염소계 농약의 농도를 측정된 결과 에어로졸뿐 아니라 에어 (대기 기체)중에서도 상당량의 유기염소계 농약이 측정되었다 (Fig. 4-11). log Kow가 상대적으로 낮은 Hexachlorobenzene, β -HCH는 에어로졸보다 대기기체중에 많이 분포하였다. 이러한 물질들은 대기/해수 교환에 의해 아산만으로 유입될 수 있는 량이 적지 않을 것으로 보인다.

2007년도 결과인 β -HCH의 에어로졸중 평균농도 0.17 pg/m^3 를 기준으로 하고 년중 이 정도 값이 유지된다는 가정하에서는 아산만 전체에 대해

0.43mg/yr의 β -HCH가 낙하되는 것으로 추산할 수 있다. 이는 아산만 해역 전체 현존량의 1/10 정도이다. 강우에 의한 에어로졸로부터의 β -HCH 습상 낙하는 연간 0.89mg/yr로 추산된다. 유기염소계 잔류농약인 Heptachlor, oxychlordane, γ -chlordane은 2007년 6월 삼교지역의 에어로졸중에서 각각 0.59, 0.18, 0.49 pg/m^3 를 나타냈다. 음섬지역에서는 에어로졸중의 tDDT 농도가 6월27일, 7월 26일에 각각 6.96, 5.12 pg/m^3 로 나타났다.

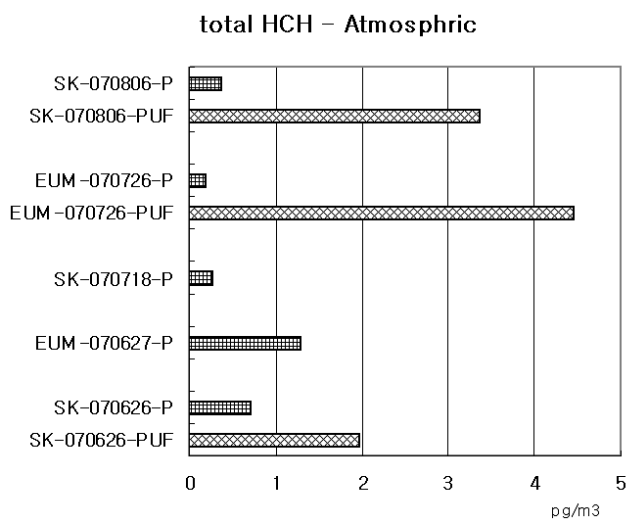


Fig. 4-11. The concentrations of tHCH in air and aerosol collected at Sapkyo and Eumsom in 2007.

2008년 삼교지역의 에어로졸중 tPCB 농도는 2, 3, 7, 8월 4회의 조사에서 각각 0.39, 0.19, 0.16, 0.04 pg/m^3 로 동계 준계가 하계에 비해 높았다 (Fig. 4-12). 에어로졸중 tHCH 농도는 2월에 0.17 pg/m^3 이었고 다른 시기에는 0.1 pg/m^3 이하였다. 에어로졸중 tDDT 농도는 2, 3, 7월의 조사에서 각각 0.03, 0.05, 0.02 pg/m^3 였고 8월에는 검출한계 이하였다.

2008년 삼교지역의 에어로졸중 tPCB 농도는 4회의 조사에서 평균 약 0.20 pg/m³ 정도 였는데 연중 이 정도의 농도가 유지된다고 가정할 때 건상낙하에 의해 연간 0.50mg/yr의 tPCB가 아산만 해역으로 유입될 수 있을 것으로 추산할 수 있다. 강우량 1300mm를 기준으로 하였을때 아산만 해역으로의 PCB 습상낙하량은 추산하면 연간 1.03 mg/yr 정도가 된다.

2008년 삼교지역의 대기 기체중 tPCB 는 2, 3, 7, 8월에 각각 0.95, 1.03, 1.56, 1.35 pg/m³ 정도 였다(Fig. 4-13). 2008년 삼교지역의 대기 기체중 tDDT 농도는 2, 3, 7, 8월에 각각 0.01, 0.25, 0.60, 0.13 pg/m³ 정도 였다.

2008년도 아산만의 삼교, 음섬지역에서 채취한 대기시료중 유기염소계 농약의 농도를 측정된 결과 에어로졸뿐 아니라 에어 (대기 기체)중에서도 상당량의 유기염소계 농약이 측정되었으며 log Kow가 상대적으로 낮은 HCHs는 에어로졸보다 대기기체중에 많이 분포하였다. 이러한 물질들은 대기/해수 교환에 의해 아산만으로 유입될 수 있을 것이다.

PCB 도 성분 에 따라 대기중의 분배가 다르게 나타나며 대기기체중에서도 측정되기 때문에 연안해양으로의 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. PCB 중에는 log Kow가 상대적으로 낮은 가벼운 화합물이 대기기체상태에 많이 분포하였다.

Organochlorines – Aerosol

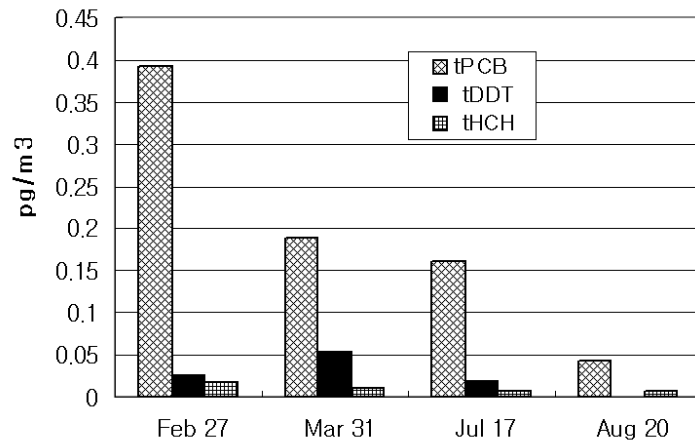


Fig. 4-12. The concentrations of organochlorine pesticides in aerosol collected at Sapkyo in 2008.

Organochlorines – Air

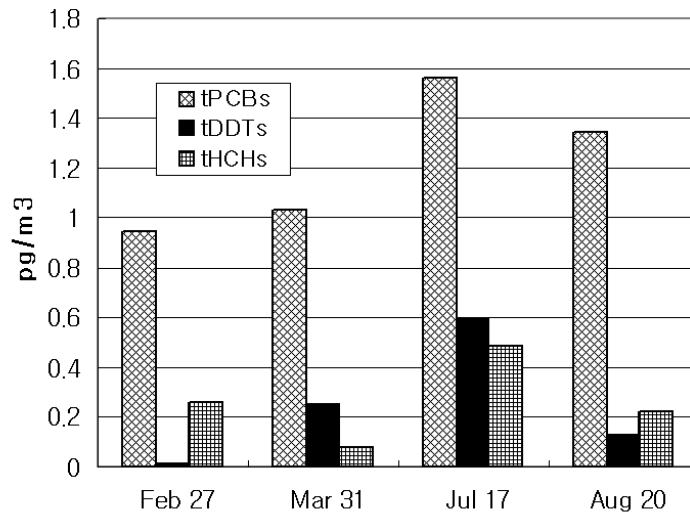


Fig. 4-13. The concentrations of organochlorine pesticides in air collected at Sapkyo in August 2006.

유기염소계 잔류농약, PCB는 성분에 따라 대기중의 분배가 다르게 나타나며 대기기체중의 농도가 상당량에 이르기 때문에 연안해양으로의 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. 대기중 유기염소계화합물의 연중 변화량은 유기인계농약에 비해 크지 않지만 연중 시료채취기를 계속 유지하지 못할 경우 적어도 계절별 1회, 한번에 1개월 이상의 시료채취가 이루어져야 할 것으로 본다.

PAH와 합성유기오염물질들은 지구의 모든지역의 다양한 환경계에서 발견되어 왔다. PAH와 유기염소계화합물은 반휘발성 물질로 기체상태나 입자상태로 대기에 의한 이동이 가능하다. 이러한 특성 때문에 이들 물질은 생태계에서 널리 발견되며 북극에서 까지도 발견된다(McVeety and Hites 1988). 유기염소계화합물은 1950년대부터 1980년 대까지 널리 사용 되었으나 그 독성과 잔류성 때문에 많은 국가에서 사용이 중지되었다. 그러나 과거에 사용된 잔류물로부터 계속 해양으로의 유입이 진행되고 있으며 일부 동남아 국가에서는 현재까지도 유기염소계 농약이 사용되고 있다.

HCH는 해양대기(marine atmosphere)에서 가장 많이 발견되는 유기염소계 농약이다. Atlas와 Giam(1986)은 global average riverine 농도에 대한 상한선은 PCB와 HCH에 대해서는 1 ng l^{-1} 이고, 다른 유기염소계화합물에 대해서는 0.1 ng l^{-1} 이라고 가정했다. 이 경우 대기중의 유입이 바다로의 유기염소계화합물 유입량을 결정하는 중요한 변수이다.

과거 서해 지역에서 조사되어진 자료를 보면 2000년 6월에 채취된 황해 대기에어로졸 중의 γ -HCH 농도는 $33.6 - 35.6\text{ pg m}^{-3}$ 였다. HCB(hexachlorobenzene) 농도는 track 3에서 2.4 pg m^{-3} 를 나타냈다. HCH는 65-70%의 α -HCH, 5-6%의 β -HCH, 13%의 γ -HCH, 그리고 6% 정도의 δ -HCH로 이루어 진다(Cai *et al.* 1992). Li *et al.*(1998)에 의하면 β -HCH는 과거에 사용되었던 지역에 상대적으로 많이 잔류하고 α -HCH와 β -HCH는 대

기중으로 이동되었다고 한다. 본 연구에서 대기 에어로졸중의 HCH 농도가 낮았던 것은 황해에 영향을 주는 기단이 여름에는 해양성기단이고 봄, 가을, 겨울에는 농업지역이 비교적 적은 중국 북부와 시베리아였기 때문이라 생각해 볼 수 있다. Iwata *et al.*(1993)의 조사에서는 에어로졸과 개스중의 γ -HCH 농도가 북태평양에서 $28 - 76\text{pg m}^{-3}$, 남중국해에서 1300pg m^{-3} , 동지나해에서 640pg m^{-3} 이었다.

PAHs(다환방향족 탄화수소, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)는 화석연료나 유기물이 풍부한 물질의 연소에 의해 생성되며 산업폐기물, 소각산물, 자동차배기가스 등은 중요한 PAH 유입원으로 여겨지고 있다(Hites *et al.* 1980 ; Wakeham *et al.* 1980 ; Witt 1995). 또한 원유로부터 직접 유입되거나 정유과정에서 유입되기도 한다(Jones *et al.* 1986). PAH는 특성과 분자량에 의해 두 가지로 구분되는데 2~3개의 벤젠핵을 가진 naphthalene에서 anthracene까지와 4~6개의 벤젠핵을 가진 fluoranthene에서 indeno(1,2,3-c,d)pyrene에 이르기까지이다. 분자량이 적은 2, 3개 핵의 PAH 는 급성독성이 높으며 분자량이 큰 방향족중의 어떤 것들은 발암성이 매우 높다고 알려져 있다(Neff 1979 ; Varanasi *et al.* 1989).

2006년 8월 아산만의 2개 지점에서 대기시료를 채취하여 PAH(다환방향족탄화수소)의 개별성분별 분포경향을 조사하였다. 8월 3일의 삼교지역 대기시료에서 naphthalene, fluorene은 에어로졸중에서는 검출되지 않았으며 대기기체중에서 각각 $0.83, 0.86\text{pg/m}^3$ 를 나타냈다(Fig. 4-14). pyrene, chrysene은 에어로졸중에서 각각 $2.3, 2.2\text{pg/m}^3$ 로 대기기체중의 농도보다 높은 값을 보였다. PAH의 경우에도 log Kow 가 상대적으로 낮은 개별성분들이 에어로졸보다 대기기체에 많이 포함되어 있었다. 삼교지역의 경우 phenanthrene의 건상낙하량은 연간 $90.8\text{ng/m}^2/\text{yr}$ 로 추산할 수 있고 아산만 전체로는 연간 3633mg 의 phenanthrene이 유입된다고 볼 수 있다.

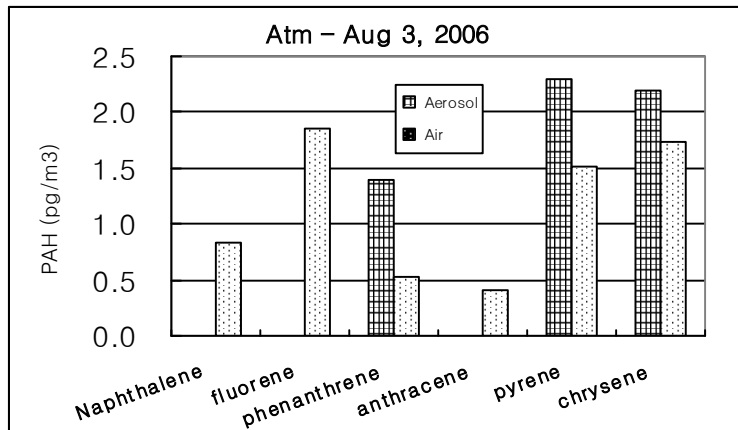


Fig. 4-14. The concentrations of individual PAHs in air and aerosol collected at Sapkyo in 2006.

과거 황해지역의 대기시료 조사결과를 보면 황해동남부해역에서 2000년 6월 에어로졸의 총PAH 농도는 $0.58 - 2.40 \text{ ng m}^{-3}$ 이었다. 가장 널리 분포한 개별 성분은 Phenanthrene, fluorene, pyrene 이었고 빛에 민감한 Anthracene은 거의 검출되지 않았다. 2000년 9월 황해 대기중의 총PAH는 황해중앙부에서 1.26 ng m^{-3} 이었고 35°N 을 따라 채취한 시료에서 5.38 ng m^{-3} 였다. 한반도 중서부의 해역과 서남해안 근처에서는 에어로졸중의 총PAH가 각각 $1.59, 1.95 \text{ ng m}^{-3}$ 이었다. Fluorene, pyrene, chrysene이 널리 검출되었고 총 PAH의 46-60%를 차지하였다. 에어로졸중의 PAH 농도는 계절변화를 다소 보였는데 총 PAH 평균은 2000년 6월에 1.34 ng m^{-3} 였고 2000년 9월엔 2.37 ng m^{-3} 이었다.

에어로졸중의 총PAH 농도는 세계 다른 육상의 비시가 지역과 비슷하였다. 독일의 비시가지역 에어로졸중 총PAH 농도는 $0.1 - 10 \text{ ng m}^{-3}$ 로 보고되었다 (Niehaus *et al.* 1990). Gardner *et al.*(1995)은 영국 Esthwaite Water 부근에서 40.1 ng m^{-3} 의 총 PAH를 측정한다 있다.

제 5 절 퇴적물, 생물체중의 유기오염물질

1. 퇴적물중의 PCBs와 유기염소계 농약 분포

퇴적물중의 PCBs 유기염소계농약에 대해서는 2006년의 조사를 중심으로 해석하였다. 퇴적물중의 total PCB 농도는 아산외측, 삼교외측, 맷돌포, 음섬, 부곡, 한진에서 각각 3.15, 5.43, 4.90, 3.72, 4.39, 3.71 ng/g dw 를 보였다(Fig. 5-1). PCB의 조성은 tetrachloro-CB가 풍부한 편이었으나 음섬 한진의 퇴적물에서는 pentachloro-CB 가 중요한 부분으로 나타났다(Fig. 5-2).

OSPAR의 지역해 공동 환경평가를 위한 오염물질 농도 권장치에서는 tPCB (7가지 화합물)가 1~10ng/g dw 범위에 들것을 제안하고 있다. 본 조사에서의 값은 모두 상한선인 10ng/g dw를 넘지 않는다. 중국의 퇴적물 환경기준은 tPCB 농도가 20ng/g dw 이하를 1급으로 규정하고 있으며 2급, 3급은 각각 200, 600ng/g dw 이하로 되어 있다. 한국해양연구원(2002)에 의하면 2001년도에 조사한 서해연안의 정점에서 tPCB농도는 선도리의 갯벌에서 0.53ng/g dw 였고 곰소만 북쪽의 모항, 왕포의 갯벌에서 각각 1.19, 1.17ng/g dw였다. 같은 연구에서 경기만의 경우 산업활동의 영향이 많은 지역인 오이도, 만석부두가 각각 12.91, 12.08ng/g dw의 tPCB농도를보였다.

Choi *et al.*(2001)은 한국 남동해역 4개 내만의 퇴적물중 PCB 농도를 조사한바 있다. 이들에 의하면 퇴적물중 tPCB는 진해만에서 nd~8.76ng/g dw, 부산만에서 3.85~46.57ng/g dw, 울산만에서 1.16~138.60ng/g dw, 영일만에서 0.11~11.18ng/g dw의 분포를 보였다. 이들은 Penta - Hexa - Hepta- 가 전체의 74~93%를 차지함을 보고하였다. 물속에는 염소수가 낮은 PCB 들을 포함하는데 근래 유입된 PCB 들이 입자형태로 퇴적물에 흡착하여 유입지점에서 주성분분석으로 통계처리를 할 때 뚜렷이 구별되는 위치가 나타난다고 한다.

미국 NOAA의 1984-1987년간 NS&T 사업에서는 미국내 172개 연안해역의 퇴적물중 평균 tPCBs가 147ng/g dw 였으며 Hudson/Raritan Bay에서 582ng/g dw, San Diego Harbor에서 404ng/g dw가 검출된바 있다(NOAA 1991). Wu *et al.*(1999), Hong *et al.*(1999) 등도 중국 연안에서 낮은 PCB 농도를 보고한바 있다. 중국 발해, 황해의 조간대 퇴적물중 tPCB는 nd~14.9 (평균 3.4ng/g dw)로 낮은 값이 보고되었다(Ma *et al.* 2001). 중국 남부의 Minjiang 하구 퇴적물에서는 tPCB 농도가 4.69~7.27ng/g dw 였으며 Jiulongjiang 하구에서는 1.69~14.29ng/g dw 였고 Zhujiang 하구에서는 2.49ng/g dw 였다(Yuan *et al.* 2001).

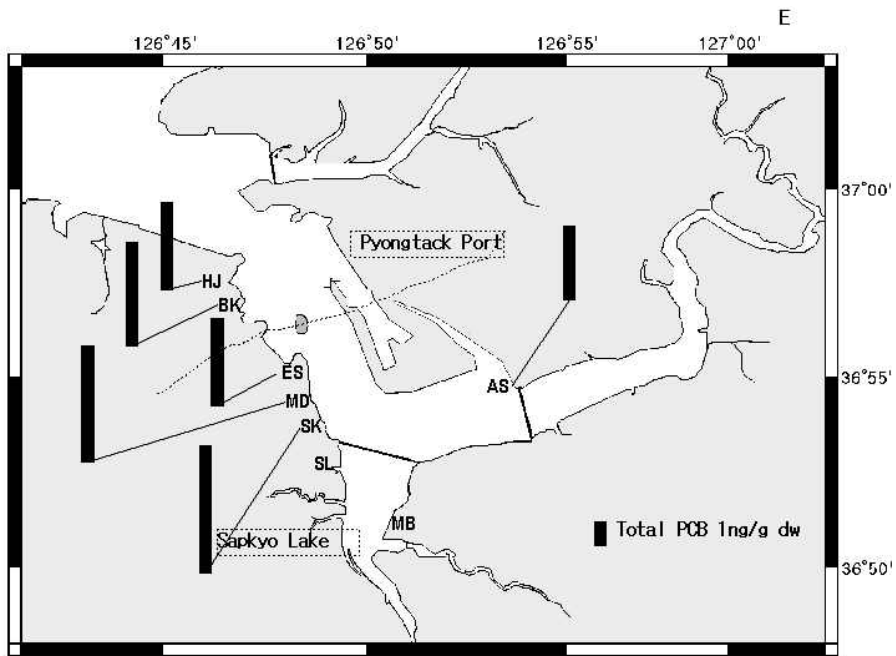


Fig. 5-1. Total PCB in the sediments of Asan Bay.

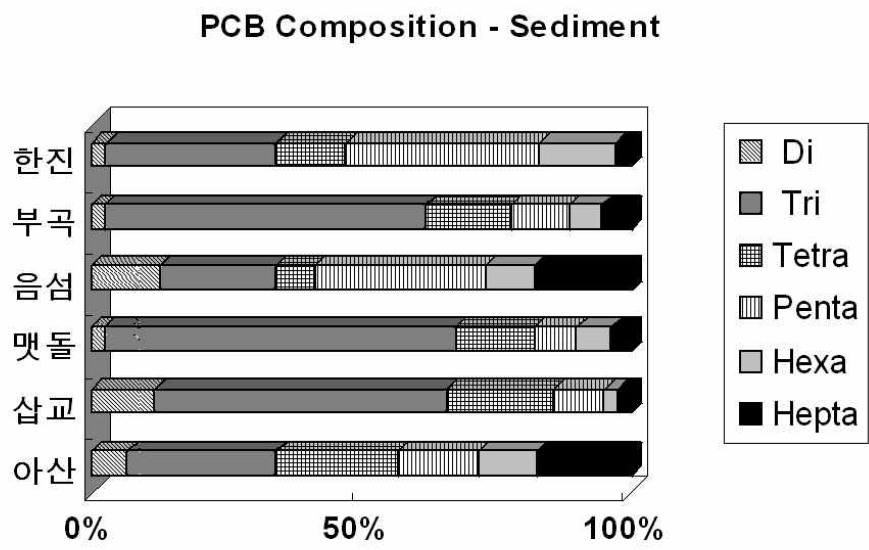


Fig. 5-2. PCB composition in the sediments of Asan Bay.

퇴적물중의 Hexachlorobenzene 농도는 아산외측, 삼교외측, 멧돌포, 음섬, 부곡, 한진에서 각각 0.09, 0.12, 0.13, 0.07, 0.25, 19.89 ng/g dw 였다. total HCH 의 경우 아산외측, 삼교외측, 멧돌포, 음섬, 부곡, 한진에서 각각 1.14, 0.70, 0.66, 0.74, 0.86, 0.66 ng/g dw 였다.

퇴적물중의 p,p'-DDE 농도는 아산외측, 삼교외측, 멧돌포, 음섬, 부곡, 한진에서 각각 0.53, 0.09, 0.10, 0.00, 0.13, 0.03 ng/g dw 였다. 퇴적물중의 tDDT 농도는 아산외측, 삼교외측, 멧돌포, 음섬, 부곡, 한진에서 각각 2.99, 0.44, 0.53, 1.85, 0.51, 1.05 ng/g dw 였다(Fig. 5-3, 5-4).

유기염소계 농약은 세계적으로 널리 분포하는데 소수성으로 콜로이드, 부유입자, 생물체 지방 등에 분포하며(Colombo *et al.* 1990) 강한 지속성을 가진다(Connel and Miller 1984). 유기염소계 농약은 PCB처럼 많은 나라에서 생산이 중지되었지만 그간 육상에 축적된 물질로부터 아직까지 해양에 유입되고 있기 때문에 모니터링 항목으로 채택되고 있다. 유기염소계 화합물은 생물축적과 잔류성 때문에 여러 곳에서 연구되었다 (Pavoni *et al.* 1987 ; Oliver *et al.* 1989).

Pereira *et al.*(1996)에 의하면 점 오염원 근처의 높은 DDT 농도에서는 DDT의 호기성 분해가 방해받거나 중지된다고 한다. DDE/DDT 비율의 낮은 값은 농약의 근래사용 가능성을 시사한다고 한다. 더 구체적으로는 p,p'-DDT의 p,p'-DDE, p,p'-DDD에 대한 비율이 높으면 근래의 DDT 사용가능성을 의미한다. DDT, DDD, DDE는 모두 미국 EPA에 의해 발암가능 물질로 분류하고 있다(IRIS 1992). Chlordane은 다목적 살충제로 가정, 농업용으로 사용되며 dieldrin과 화학적구조가 비슷하나 독성은 더 적다.

Dieldrin은 chlorinated cyclodiene 으로 미국에서 토양해충 방제에 많이 사용

된 농약이다. 이 농약의 독성이 인체건강에 미치는 영향이 확실하여 미국 EPA는 1974년 사용을 중지시켰다.

Endosulfan은 chlorinated cyclodiene 으로 널리 사용된 것이며 종자의 처리 토양처리에 사용되는 살충제이다. 미국 EPA에 의하면 endosulfan은 인체 발암 유발가능성 대해 뚜렷한 증거는 없다고 한다(U.S. EPA 1992). 자연계에서의 분포는 농업용수로부터의 유입이 주요 기인 어류, 무척추 동물에 유해하고 퇴적물에 흡착되어 잠재적 오염원으로 작용한다고 한다. Endrin은 chlorinated cyclodiene 으로 농약에 널리 사용되며 인체에 매우 위해성이 높다고 한다. Hexachlorobenzene은 종자의 보호를 위해 널리 사용되었던 농약으로 독성은 높지 않다고 한다.

Hexachlorocyclohexane (HCH)은 65-70%의 α -HCH, 5-6%의 β -HCH, 13%의 γ -HCH, 그리고 6% 정도의 δ -HCH로 이루어진다(Cai *et al.* 1992). Li *et al.*(1998)에 의하면 β -HCH는 과거에 사용되었던 지역에 상대적으로 많이 잔류하고 α -HCH와 β -HCH는 대기중으로 이동되었다고 한다. β -HCH는 가장 지속성이 큰 것으로 생물체에 높은 농도로 축적된다. γ -HCH의 수용성($2.4 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$)은 α -HCH의 수용성 보다($6.9 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$)높기 때문에 γ -HCH는 다른 이성질체보다 수생 생태계에서 더 잘 이동한다.

미국 NOAA의 퇴적물 오염물질 농도 권장치는 tDDTs의 경우 ERL이 1.58ng/g dw, ERM이 46.1ng/g dw으로 제안되어 있다. OSPAR의 지역해 국제공동환경평가를 위한 오염농도 권장치에서는 DDE 가 퇴적물중 0.5-5 ng/g dw 범위에 들도록 제안하고 있다. 중국의 퇴적물 환경기준은 tDDT가 20ng/g dw 이하를 1급으로 규정하고 있으며 2급 3급은 각각 50, 100ng/g dw 이하로 되어 있다.

서해중부 해역에서 2000년에 조사한 갯벌중의 tHCHs 농도 범위는 nd~

13.65ng/g dry wt.이었다(한국해양연구소 2001). 퇴적물중 HCH 이성질체 화합물의 분포 양상을 살펴보면 α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH가 각각 11.2%, 50.7%, 25.7, 12.4%를 이루고 있으며 전반적으로 β -HCH가 주를 이루고 있음을 알 수 있었다. 이러한 분포양상은 β -HCH가 α -HCH와 γ -HCH와 비교시 낮은 수용성과 적은 헨리 상수 값을 가지고 있고 과거에 사용된 HCH 혼합물 중 5~12%를 차지하였더라도 잔류성이 비교적 높아 현재 환경에 존재하는 HCHs중 중요한 부분을 차지하고 있기 때문이라 보인다.

tDDTs는 서해중부 평균이 0.33ng/g dw 였다. DDT는 호기성 환경에서 DDE로 변화하며 혐기성 환경에서 DDD로 변환되어진다고 알려져 있다(Metcalf, 1973). 퇴적물중 tDDTs의 농도와 p,p'-DDT/tDDTs의 비율은 매우 낮아 현재 DDT의 유입은 거의 없는 것으로 여겨진다. DDT 이성질체의 분포 양상을 살펴보면 p,p'-DDE가 61%를 차지하고 있고 그 다음 p,p'-DDE가 14%를 이루는 등 DDT의 분해 산물이 대부분을 이루고 있었다.

Ma *et al.*(2001)에 의하면 중국 발해, 황해의 조간대 퇴적물중 tDDT는 0.37~1417.08ng/g dw(평균 177.52ng/g dw)라고 한다. 중국 남부 하구역의 경우 tHCH는 대체로 0.2~0.8ng/g dw로 낮은 편이라고 한다(Yuan *et al* 2001). 중국 남부 Minjiang Estuary 에서 tDDT 농도는 6~60ng/g dw의 분포를 보인다고 한다(Yuan *et al* 2001).

Wade *et al.*(1993)은 Gulf of Mexico에서 tDDT의 농도가 nd~24.1ng/g dw(평균 0.27ng/g dw)로 보고하였는데 중국의 하구역에서 보다 높은 값이었다. DDT는 1960, 1970년대에 중국에서 널리 사용된 농약이다. 중국 남부의 하구역에서 dieldrin, endrin, heptachlor, chlordane 등은 검출되지 않는 경우가 많은데 이는 이들 농약이 중국에서 적게 사용되었던 것에 기인한다고 한다.

한국해양연구소 (1999)에 의하면 1999년 7월 경기만 해역에서 퇴적물중 유기

염소계 농약의 총량은 인천 북항에서 27.78ng/g dw 였으며 남항에서 21.72ng/g dw였다. tHCHs는 경기만 해역의 퇴적물중에서 N.D.~23.02ng/g dw의 범위였고 tDDTs는 경기만 해역의 퇴적물중에서 N.D.~8.59ng/g dw 였다. 세계 다른 해역 퇴적물중 유기염소계 농약의 분포를 보면 영국해안에서 1995~1996년 조사에 의하면 HCH가 <0.04~0.56ng/g dw, DDT가 <0.04~2.44ng g⁻¹dw, Dieldrin이 0.14~0.9ng/g dw 였다(Jones and Franklin 1998).

미국 NOAA의 연안해역 환경측정 프로그램인 NS&T의 측정치에 의하면 DDT (p,p'+o,p'-DDT)는 Palos Verdes가 556ng/g dw, Chotawatchee Bay가 182ng/g dw, Oakland Estuary, CA가 10.1ng/g dw 등이었다. 유기염소계 농약은 잘 분해되지 않기 때문에 오랫동안 환경에 남아 생물에 흡수된다. 예를 들어 L.A.의 Palos Verdes outfall의 퇴적물중 DDT는 5~7년전에 비해 10배이상 감소하였으나 주변에 서식하는 어류 체내의 DDT는 줄어들지 않았다고 한다(Fowler 1990).

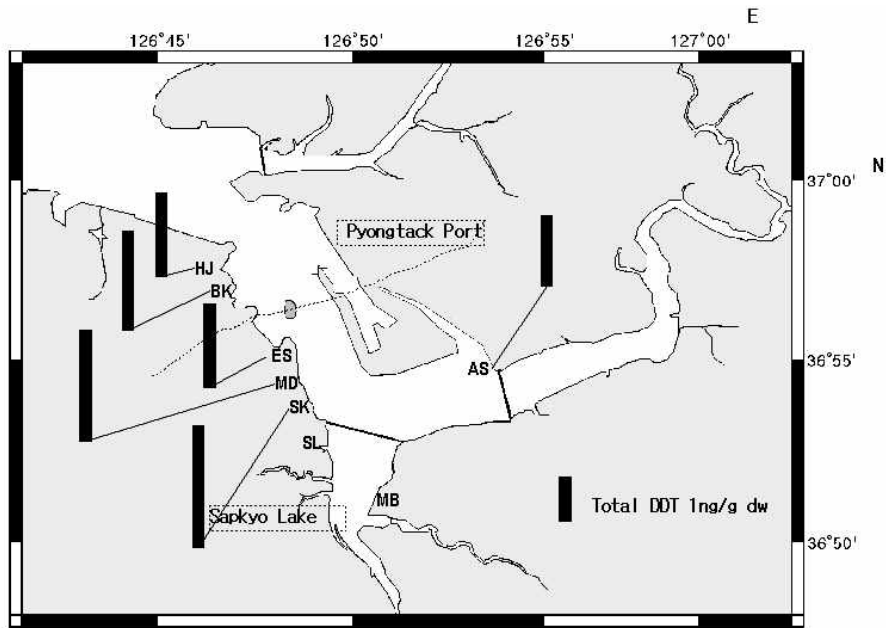


Fig. 5-3. Total DDT in the sediments of Asan Bay.

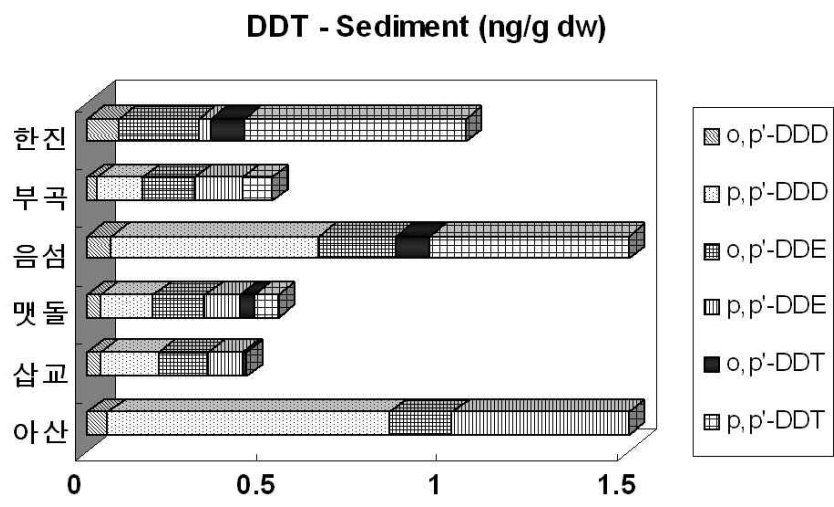


Fig. 5-4. DDT composition in the sediments of Asan Bay.

2. 퇴적물중의 PAHs 분포

다환방향족탄화수소(PAHs)는 해양내에 널리 분포되어 있으며 발암물질이거나 돌연변이를 유발하므로 해양환경에서 매우 유해한 물질이다(Lipiatou and Saliot 1991 ; White 1986). PAHs는 또한 내분비계 교란물질(endocrine disrupting chemical)의 하나로 동물이나 사람의 몸에 들어가서 호르몬의 작용을 방해하거나 교란시킨다(Spies *et al.* 1989 ; Collier *et al.* 1986 ; Mattison *et al.* 1983).

퇴적물중 tPAHs 농도는 한진, 아산외측, 삼교입구 외측, 삼교외측, 멧돌포, 부곡, 음섬에서 각각 14.62, 32.78, 13.69, 31.28, 28.09, 23.98, 24.70 ng/g dw 였다(Fig. 5-5). 퇴적물중 phenanthrene 의 농도는 멧돌포에서 10.06 ng/g dw 를 나타냈을뿐 대체로 낮은 농도였다.

퇴적물중 pyrene 의 농도는 한진, 아산외측, 삼교입구 외측, 삼교외측, 멧돌포, 부곡, 음섬에서 각각 4.63, 5.20, 4.54, 7.59, 10.50, 5.40, 6.72 ng/g dw였다.

PAHs는 부유물질에 쉽게 흡착되어 바닥에 퇴적된다. 해양퇴적물중의 대부분의 PAHs는 소수성과 잔류성 때문에 퇴적물중에 높은 농도로 축적될 수 있다고 한다(Hites *et al.* 1980 ; Neff 1979). 퇴적물중의 PAHs는 유기물질과 결합되어있는 경우가 많으며 퇴적물중의 PAH농도와 퇴적물중 유기탄소(organic carbon)의 상관관계는 Larsen *et al.*(1986)등 여러 보고가 있다.

흡착공간이 큰 세립질 퇴적물에 PAH가 많이 분포하는 것은 다른 지역에서도 보고되고 있다(Landrum and Robbins 1990 ; Colombo *et al.* 1989).

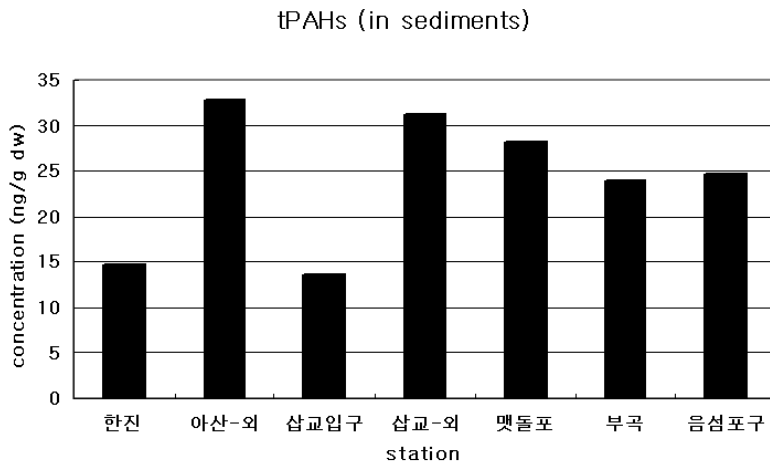


Fig. 5-5. Total PAH in the sediements of Asan Bay.

2004년도의 서해안 조간대 조사에서 용유도와 영흥도의 해수 중 tPAH 농도는 각각 58.9, 15.3ng/ℓ 였으며 Phenanthrene의 농도는 각각 4.6, 3.0ng/ℓ 였다. 용유도와 영흥도의 부유입자 중 tPAH 농도는 각각 45.2, 15.4ng/ℓ 로 해수중의 농도와 비슷하였다. MW252는 해수중 보다는 부유입자에서 비율이 높았다. 이는 작은 입자에 log Kow가 높은 물질이 잘 흡착된다는 것을 뒷받침한다.

북대서양 지역의 환경보전을 위한 OSPAR에서는 지역해의 공동환경평가시에 Phenanthrene을 100-1000ng/g dw, Anthracene을 50-500ng/g dw, Pyrene을 50-500ng/g dw, Chrysene을 100-1000ng/g dw로 권장하고 있는데 본 조사의 자료는 모두 하한선 이하의 값이다.

한국해양연구원(2002)에 의하면 2001년도 서해 중남부해역의 갯벌에서 tPAH

농도는 68.0~203.8ng/g dw 였다 (평균 136.1ng/g dw). tPAH 농도는 경기만의 경우 남동공단에서 1207.9ng/g dw의 높은 값이 나타났고 선화동, 인천만석부두 부근의 갯벌에서 각각 4025.7, 2607.4 ng/gdw 이었다. 2000년에 조사한 황해연안해역 갯벌 중의 PAHs 농도는 29.6~453.5ng/g dw (평균 110.3ng/g dw)의 분포를 보였다(한국해양연구소 2001).

LMW/HMW 비율은 남전에서 3.2, 간월도에서 2.3, 대천에서 4.4 등을 나타냈다. Phe/Ant 비율은 남전을 제외하면 모두 5 이하로 연소기원이 주 공급원임을 시사한다.

미국 NOAA의 NS&T사업 조사에서 퇴적물중의 PAH 농도가 높았던 곳은 Hudson/Raritan Estuary의 한 조사점에서 anthracene이 1983.3ng/g dw, fluoranthene이 4616.7ng/g dw, pyrene이 6096.7ng/g dw 등으로 높은 값을 보였다(NOAA 1991). Xu *et al.*(2000)은 양자강의 난징부근 하천퇴적물에서 765.28ng/g dw의 총 PAH를 측정한다.

발트해에서는 연안의 니질 퇴적물에서 tPAHs가 800~1900ng/g dw로 보고된 바있다(Witt 1995). 프랑스 Arcachon Bay에서 퇴적물중의 tPAHs는 32~4120ng/g dw 였다(Baumard *et al.* 1998). Lipiatou and Saliot(1991)에 의하면 지중해에서는 tPAHs가 179~3182ng/g dw로 론느강 델타 등이 높다고 한다.

3. 생물체중의 PCBs와 유기염소계 농약 분포

합성유기물질의 생산이나 사용은 많은 선진국에서 중지되었지만 PCB 등은 과거에 생산된 전기제품 등에서 계속 환경내로 유출된다(Tanabe *et al.* 1987).

PCB는 다른 유기염소계 농약들과 물리, 화학적 성격, 독성 면에서 유사하고 자연환경에 널리 분포한다는 점도 비슷하다(Nimmo 1985). PCB는 자연계에 그대로 방류되는 것이 아니라 산업제품에 사용되며 극히 잔류성이 강하고 먹이사슬을 따라 농축된다 (Eisler 1986 ; Worthing 1991).

PCB 독성의 많은 부분은 호르몬 기능의 이상으로부터 온다는 증거가 명확해지고 있는데 선진국에서도 PCB 개개의 동위체에 대해서는 충분한 독성자료가 없기 때문에 일반적으로 전체 PCB를 발암물질로 규정하고 있다. PCB 같은 화합물은 생물에 의해 대사과정이 진행되지 않아 이들 오염물질이 많은 해역에서 잡힌 어류의 조직에 많이 분포한다.

따라서 이들 화합물은 생물체 축적에 의한 오염정도 파악 및 환경평가가 비교적 잘 이루어진다. 유기염소계 농약은 세계적으로 널리 분포하는데 소수성으로 콜로이드, 부유입자, 생물체 지방 등에 분포하며(Colombo *et al.* 1990) 강한 지속성을 가진다(Connel and Miller 1984). 유기염소계 농약은 많은 나라에서 생산이 중지되었지만 그간 육상에 축적된 물질로부터 아직까지 해양에 유입되고 있으며 생물축적과 잔류성 때문에 여러 곳에서 연구되었다 (Pavoni *et al.* 1987 ; Oliver *et al.* 1989).

2005년 아산만에서 채취한 노래미, 우럭, 넙치, 도다리 체내의 tPCB 농도는 각각 243.30, 17.40, 125.42, 89.95 ng/g lipid 였고 체내의 PCB-153 농도는 각각 13.10±1.40, 0.57±0.45, 3.92±0.45 0.83±0.92 ng/g lipid 였다. 전체적으로 pentachloro-CB 가 중요한 부분을 차지하여 노래미, 우럭, 넙치, 도다리 체내

에서 각각 52.8, 58.1, 51.1, 63.8%를 차지하였다(Fig. 5-6). Hexachloro-CB는 노래미 우럭 넙치 도다리 체내에서 각각 21.0, 30.2, 13.1, 19.4 % 였다.

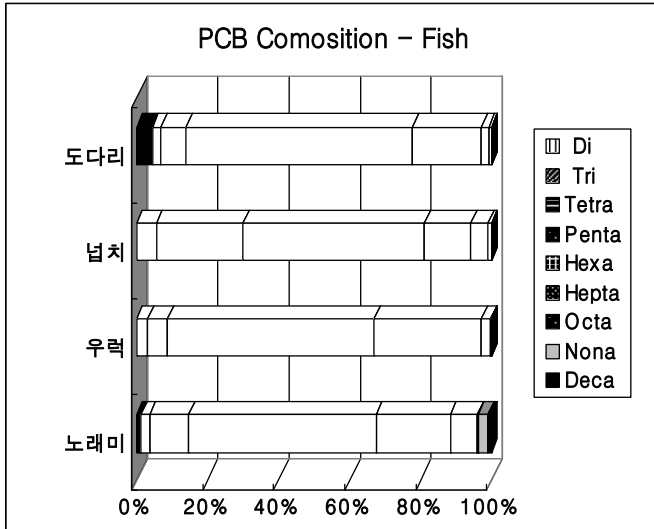


Fig. 5-6. PCB composition in the fish tissue of Asan Bay.

노래미, 우럭, 넙치, 도다리 체내의 tHCH 농도는 각각 15.63, 1.39, 15.03, 6.58 ng/g lipid 였다. β -HCH와 γ -HCH가 중요한 부분을 차지하였다.

2005년 아산만에서 채취한 노래미 우럭 넙치 도다리 체내의 p,p'-DDE 농도는 각각 평균 40.51, 0.41, 32.31, 21.02 ng/g lipid 였다(Fig. 5-7). 2005년 아산만에서 채취한 노래미, 우럭, 넙치, 도다리 체내의 tDDT 농도는 각각 평균 84.04, 9.33, 99.13, 78.89 ng/g lipid 였다.

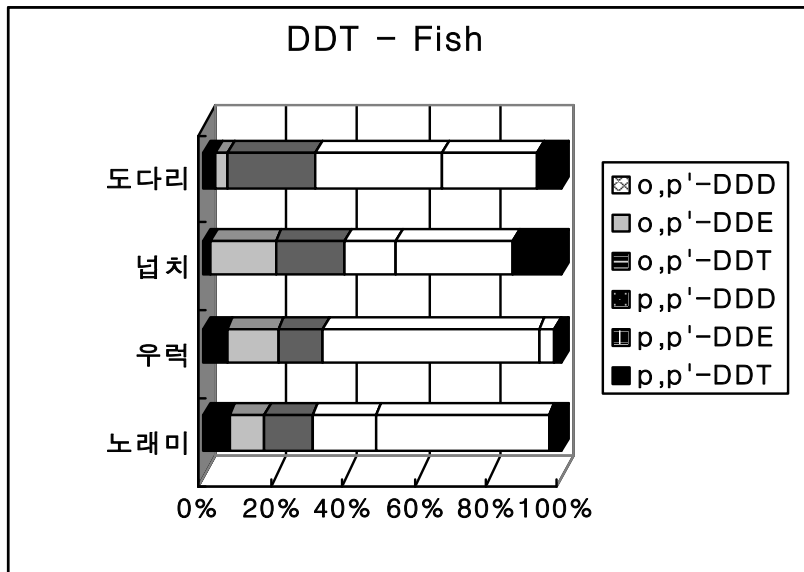


Fig. 5-7. DDT composition in the fish tissue of Asan Bay.

Pereira *et al.*(1996)에 의하면 점 오염원 근처의 높은 DDT 농도에서는 DDT의 호기성 분해가 방해받거나 중지된다고 한다. DDE/DDT 비율의 낮은 값은 농약의 근래사용 가능성을 시사한다고 한다. 더 구체적으로는 p,p'-DDT의 p,p'-DDE, p,p'-DDD에 대한 비율이 높으면 근래의 DDT 사용 가능성을 의미한다. DDT, DDD, DDE는 모두 미국 EPA에 의해 발암가능 물질로 분류하고 있다(IRIS 1992).

Chlordane은 다목적 살충제로 가정, 농업용으로 사용되며 dieldrin과 화학적 구조가 비슷하나 독성은 더 적다. Hexachlorocyclohexane (HCH)은 65-70%의 α -HCH, 5-6%의 β -HCH, 13%의 γ -HCH, 그리고 6% 정도의 δ -HCH로 이루어진다(Cai *et al.* 1992). Li *et al.*(1998)에 의하면 β -HCH는 과

거에 사용되었던 지역에 상대적으로 많이 잔류하고 α -HCH와 β -HCH는 대기 중으로 이동되었다고 한다. β -HCH는 가장 지속성이 큰 것으로 생물체에 높은 농도로 축적된다. γ -HCH의 수용성($2.4 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$)은 α -HCH의 수용성 보다($6.9 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$) 높기 때문에 γ -HCH는 다른 이성질체보다 수생 생태계에서 더 잘 이동한다.

미국의 경우 1988년의 조사에 의하면 혼합물의 total PCB는 Southern California Bight에서 평균 0.415ppm dw가 검출되었으며 도서지역에서는 0.017ppm dw가 검출되었다(NOAA 1991).

Kannan *et al.*(1995)에 의하면 동남아국가에서 어류의 PCB는 대체로 낮아 0.38~110ng/g wet wt. 였으며 이들 개발도상국에서의 PCB오염은 심각하지 않은 것으로 판단된다고 한다. 대용량 변압기 등의 내구 년한을 30년 정도로 볼때 호주의 경우 1980년까지 PCB를 사용했기 때문에 PCB 오염은 앞으로 더 지속될 것이라고 한다.

OSPAR의 국제공동 환경평가를 위한 오염물질 농도 권장치는 어류, 혼합체내에서 DDE의 농도를 5~50ng/g wet wt 로 제안하고 있다. 서해 연안 바지락의 경우 5ng/g wet wt를 넘는 경우가 없었다. OSPAR의 경우 Lindane (γ -HCH)의 농도를 어류체내에서 0.5~5ng/g wet wt 로 권장하고 있다. 중국의 생물환경기준은 습중량기준으로 tPCB가 100ng/g 이하를 권장하고 있으며 습중량기준으로 tHCH가 20ng/g 이하를 1급, 150ng/g 이하를 2급, 500ng/g 이하를 3급으로 규정하고 있다.

중국의 생물환경기준은 습중량기준으로 tDDT가 10ng/g 이하를 1급, 100ng/g 이하를 2급, 500ng/g 이하를 3급으로 규정하고 있다. PCB와 유기염소계농약 총량의 농도는 산업화의 역사가 긴 유럽, 북미해역에서 비교적 높다. 미국 NS&T의 1986년 조사에 의하면 LA-Long Beach 지역의 혼합중

DDT 농도는 높은 곳에서는 1.08ppm dw 까지 검출되었다(NOAA 1991). Kannan *et al.*(1995)에 의하면 동남아 국가의 DDT는 계속 높아 이의 빈번한 사용을 암시한다고 한다. 특히 말라리아 퇴치를 위한 살포 등이 큰 비중을 차지하였을 것이라고 한다.

한국과 일본은 70년대에 DDT의 사용을 중지 시켰고 중국에서 DDT 생산은 1983년에 금지되었다. 홍콩에서의 혼합중 DDT는 2 μ g/g 에 이르고 있으며 이는 대체로 대사 되지 않은 DDT로서 80년경까지 DDT의 사용을 추정해볼 수 있다. 그러나 동남아의 어류중 DDT 농도는 사용이 한창이던 시절 온대지역에서의 어류중 DDT 농도에 비하면 10~100배 낮은 것이라고 한다. 인도를 제외한 다른 국가에서 어류중 HCH의 농도는 낮은 편이었다. 인도네시아, 솔로몬군도 등에서는 γ -HCH가 많아 lindane의 사용이 많았던 듯 하며 HCH의 상대적 농도가 낮은 것은 열대에서의 증발 현상에 기인한 것이라 한다.

아산만해역에서 채취한 생물체내의 방사성 동위원소의 경우 우럭 체내 조직의 습중량 단위로 ^{210}Pb 은 약 4.14 mBq/g, ^{226}Ra 은 1.82 mBq/g, ^{137}Cs 은 0.31 mBq/g이었다. 따라서 ^{226}Ra 의 생물농축계수는 약 5 였다.

제 6 절 방사능에 의한 입자분배 및 지하수 누출해역 과악

1. 방사성 동위원소의 물질분배 특성

아산만은 그 표면수에서 부유물의 함량이 20-30 mg/L 이고 아산호와 삼교호는 40-100 mg/L 로서 입자함량이 매우 높은 해역이다. ^{210}Po 의 경우 입자상과 용존상 간의 분배계수는 아산만에서는 $3.2 - 4.6 \times 10^7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 이고, 평택호와 삼교호의 경우는 아산만 보다 약간 낮은 $0.9-2.5 \times 10^7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 였다.

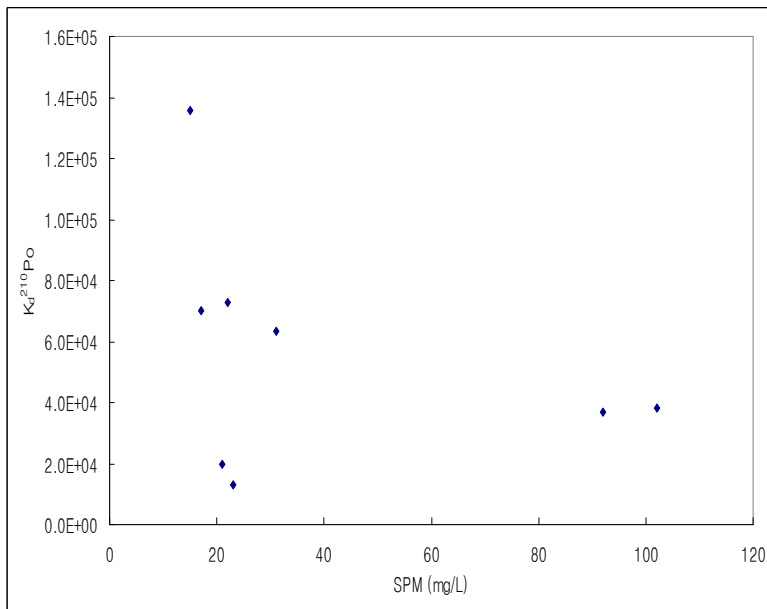


Fig. 6-1. Partition of ^{210}Po in Asan Bay.

2. 방사성 동위원소에 의한 지하수 누출해역 파악

아산만은 조석의 변화로 수위가 상승하강을 반복하고, 아산호와 삼교호는 담수저장고이고 수면은 해수면보다 높게 유지되므로, 표면유출(runoff)이 중지된 상태에서 댐 아래의 지하수층을 통하여 담수가 아산만으로 공급될 수 있을 것으로 가정되었다.

아산만은 원래 안성천과 삼교천으로부터 담수가 각각 1.1 과 1.2십억 톤/년이, 그리고 퇴적물이 0.7 백만톤/년이 유입되었으나 안성천은 아산만방조제(1973년 준공, 길이 2,564m, 높이 8.5m)로 삼교천은 삼교호 방조제(1979 준공, 3,360m, 높이 8-12m, 만수면적 2,107ha)된 후에는 장마기에 배수갑문을 열 때를 제외하고는 하천수가 바다로 흘러들지 못한다.

또한 1986년부터 평택항의 개발과 지속적인 해면상에 부두 조성(2004년 부두를 축조하고 2020년까지 확장 공사를 추진 중) 등으로 해면과 해저면의 공학적 이용이 집중되어 있어서 아산만 전반적으로 급격한 해양상태 변화를 겪고 있다.

이러한 해양상태의 변화를 파악하기 위해 해수 특성 중 라듐 핵종의 함량 분포를 조사하였다. ^{226}Ra - ^{222}Rn , $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 비를 이용하여 해수-담수(표층수)-담수(해저지하수)의 각각의 기여분을 추정하는 모형을 계속 개발할 예정이다. RAD-7 기기를 이용하여 ^{222}Rn 측정 오차는 컸으나 아산만내측에서는 황해수의 영향보다는 담수의 영향이 크고 그 중에서도 삼교호 앞에서 더 영향이 큰 것으로 나타났다.

아산만해역에서는 해수의 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 방사능비는 2005년, 2006년, 2007년, 2008년에 조사되었다. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 방사능비는 2005~2007년에는 0.9 ~ 1.1 이었으나, 2008년에는 0.5 ~ 0.7로써 매우 낮았다(Table 6-1). 담수 end member의 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 의 activity ratio 값을 2005년, 2006년, 2007년, 2008년의 4개년에 걸쳐서 담수호(삼교호, 평택호)에서 관측하였다. 그 값은 0.44 ± 0.05 로서 비교적 균일하였다(Table 6-2).

이는 해수의 경우의 절반에 해당되어 담수 추적자로 사용할 수 있음이 판명되었다.

이 값은 향후 한국 서해 연안 해양의 해수 혼합 모형에서 담수 end member로서 사용될 수 있을 것이다. 2005~2008 기간의 삼교, 평택방조제 밖 연안해수의 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 비율은 염분과 좋은 상관관계를 나타냈다(그림 11).

Table 6-1. ^{226}Ra , ^{228}Ra Concentration and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ Ratio measured in 2005.

2005	^{222}Rn (dpm/l)	^{226}Ra (dpm/100 l)	^{228}Rn (dpm/100 l)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$
St. 5 (아산만, 삼교호앞)	17±6	19.81±0.20	18.30±0.20	0.92±0.01
St. 6 (아산만, 아산호앞)	13±5	20.96±0.25	21.70±0.25	1.04±0.02
St. 21 (삼교호 내)	15±5	6.38±0.10	2.92±0.09	0.46±0.02
St. 22 (아산호 내)	9±4	7.96±0.12	3.32±0.10	0.42±0.01
황해본역 표층수	0	11-21	14-39	1.08-2.35

Table 6-2. The activities of ^{226}Ra ^{222}Rn measured in 2006 Asan Bay.

정점	^{226}Ra (Bq/m ³)	^{222}Rn (Bq/m ³)
St.5 (삽교호 앞바다)	0.33	33
St.6 (아산호 앞바다)	0.35	0
St.7 (삽교호 내)	0.11	99
St.8 (아산호 내)	0.13	156
황해본역 표층수	2.67	0

Table 6-3. ^{226}Ra , ^{228}Ra Concentration and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ Ratio (2008)

2008	^{226}Ra (dpm/100 ℓ)	^{228}Ra (dpm/100 ℓ)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ Ratio
St.5	19.23 ± 0.26	9.53 ± 0.17	0.50 ± 0.01
St.6	18.68 ± 0.49	13.47 ± 0.36	0.72 ± 0.03
삽교호	12.99 ± 0.13	6.64 ± 0.09	0.51 ± 0.01
평택호	15.01 ± 0.06	5.34 ± 0.05	0.36 ± 0.00

Table 6-4. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio (2005 - 2008)

yr	Coastal water		Lake surface water salinity = 0	
	St.5			
2005	St.5	0.92	Sapkyo	0.46
	St.6	1.04	Pyongtack	0.42
2006	St.5	0.93	Sapkyo	0.40
	St.6	0.91	Pyongtack	0.44
2007	St.5	0.93	Sapkyo	0.50
	St.6	1.06	Pyongtack	0.46
2008	St.5	0.50	Sapkyo	0.51
	St.6	0.72	Pyongtack	0.36

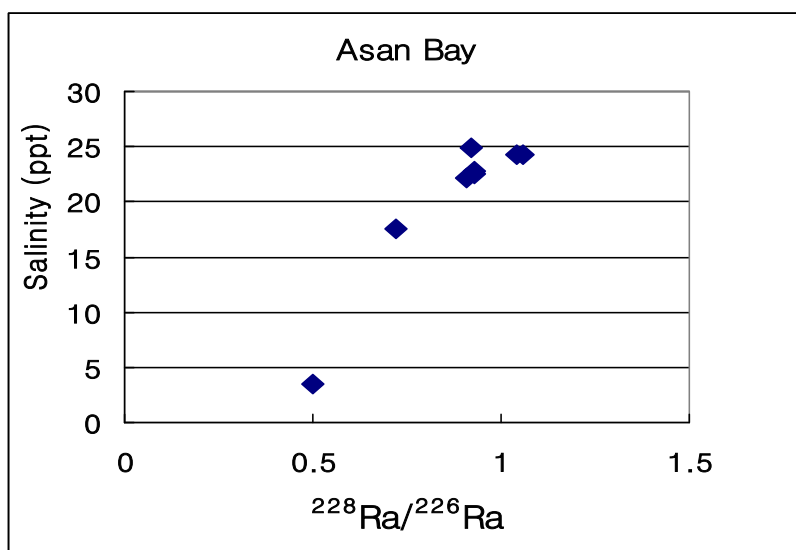


Fig. 6-2. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and salinity in Asan Bay.

아산만 내의 아산호 방조제 앞에서 삽교호 방조제로 진행하면서 표면해수의 함량을 조사한 결과 공간적으로 약 2배 이내의 변이를 보였다. 이러한 공간적인 변이의 원인이 해수 성층, 조석, 해저지하수 유입의 변이에 기인하는지는 추후 조사되어야 할 것이다.

최근 3년간 조사결과 담수호의 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 방사능비는 해수의 경우의 절반에 해당되어 담수 추적자로 사용할 수 있음이 판명되었다. 아산만 내의 아산호 방조제 앞에서 삽교호 방조제로 진행하면서 표면해수의 함량을 조사한 결과 공간적으로 약 2배 이내의 변이를 보였다. 이러한 공간적인 변이의 원인이 해수 성층, 조석, 해저지하수 유입의 변이에 기인하는지는 추후 조사되어야 할 것이다.

연안해역에서의 전체 오염물질 유입을 파악하기 위해서는 지하수로부터의 오염물질 유입도 반드시 파악되어야 한다. 연안해역 주변에 많은 인구와 공업벨트를 가진 우리 나라 해안에는 상당히 오염된 지하수가 연안역의 대수층을 통해 유입될 것으로 예상된다.

특히 간만의 차가 큰 서해의 경우 조류의 상승과 하강에 의해 만들어지는 펌핑작용으로 인해 연안역의 지하수 방출량은 타 해역보다 클 것으로 예상된다. 전 지구적 규모에서 지하수를 통한 해양으로의 담수 유입량은 하천수 유입량중 약 1~10% 정도를 차지하고 있는데 South Atlantic Bight의 경우 40% 정도에 이른다고 한다. 대도시 또는 인구밀집지역에서 지하수에는 상당량의 오염물질을 함유하고 있다고 알려져 있는데 미국의 Great South Bay의 경우 지하수에 의한 질산염 유입이 하천 등을 포함한 전체질산염 유입의 50%를 차지한다고 한다(Capone & Slater, 1990).

미국 New England에서 부영양화로 인한 어류 및 패류의 폐사는 상당 부분이 오수로 오염된 지하수가 기인됨이 밝혀졌다(Valiela *et al.*, 1990). 한국해양연구원(2002)에 의하면 마산만 해역에서 광범위한 지하수 누출이 확인되었고 라듐동위원소를 이용하여 산정된 마산만으로의 해저지하수 연간 누출량은 총 담수 입력량 중 30.5%에 해당된다고 한다. 해저지하수를 통한 총무기질소 연간 입력량은 $62.3 \times 10^6 \text{ mol yr}^{-1}$ (총무기질소 입력량의 32.6%)으로서 하천(48.1%)에 못지 않은 중요한 총무기질소 공급원이라고 한다.

Ra은 알칼리 토족에 속하는 금속원소로써 그 화학적 성질이 해수중에서 용존상태로 안정하게 존재하기 때문에 해수의 물리적 혼합 및 확산에 의해 농도가 변하는 보존성 성분이다. 해양으로의 Ra 동위원소의 공급은 주로 하천수 및 해저 퇴적물을 통해 일어난다. ^{228}Ra 의 경우 입자에 흡착되어 하천을 통해 해양으로 유입된 후 고염의 해수와 만나서 입자로부터 탈착되어 염분이 증가함에 따라 농도가 감소하는 경향을 나타낸다.

또한 대륙주변부 퇴적물에 많이 존재하는 어미핵종 ^{232}Th 의 방사붕괴에 의해 생성되어 해저 퇴적물로부터 용출되기 때문에 외양에서의 일반적인 농도분포는 표층에서는 연안수와 혼합에 의해 높고, 수심에 따라 감소하지만, 저층에서 다시 높아지는 경향을 보인다. ^{226}Ra 역시 ^{228}Ra 과 마찬가지로 하천수로부터 공급되지만, 대부분이 외양의 해저 퇴적물에 존재하는 ^{230}Th 의 방사붕괴에 의해 생성되어 해저로 용출된다. 따라서 외양에서의 분포는 표층에서는 낮고, 저층으로 향하여 높아지는 경향을 보인다.

또한 연안에서 외양으로 향하여 농도의 분포는 강물이 고염의 해수와 만나는 연안에서 농도가 높아져서 농도가 비교적 낮은 외양의 표층수와 혼합에 의해 낮아져서 외양에서는 거의 일정한 값을 나타낸다. 그리고 ^{228}Ra 의 반감기가 ^{226}Ra 의 반감기에 비해 짧기 때문에 ^{226}Ra 에 비해 ^{228}Ra 의 농도가 외양에서 낮게 나타난다.

지하수를 포함한 연안해역의 물질수지모델 산정은 Gordon et al. (1995)의 시도가 주목할만 하다. 수지 모델을 만들기 위해서는 우선 공간적 범위를 결정하는 것이 필요하며 이러한 경계를 설정하는 데 있어 고려되는 점은 수심, 서식지 형태, 해류계, 물질의 농도 분포 등을 들 수 있다. 물질의 수지 산정을 위해서는 1) 물 수지, 2) 염분 수지, 3) 비보존성 물질 수지 순서로 산정을 하여야 한다.

물 순환은 개념적으로 잘 확립되어 있어 보통 전 지구적이거나 지역적인 물 수지 형태로 제시될 수 있다. 개념적 모델은 Fig. 6-3과 같이 간단한 상자 모델로 나타낼 수 있다.

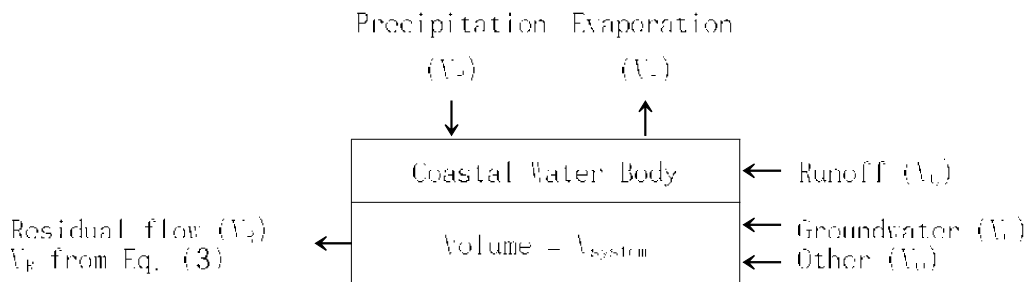


Fig. 6-3. Generalized box diagram of water budget.

유입경로는 하천수 (V_Q), 강수 (V_P), 지하수 (V_G)가 대표적으로 그 외 공장 배수 및 하수 (V_O) 등을 들 수 있으며, 해류에 의한 유입 (V_{in})도 있다. 유출은 증발 (V_E)과 해류에 의한 유출 (V_{out})을 들 수 있다. 이를 시간에 따른 변화율과 함께 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$dV_{\text{system}}/dt = V_Q + V_P + V_G + V_O + V_{\text{in}} - V_E - V_{\text{out}}$$

같은 과정에 의해 열 수치, 비보존성 물질 수치를 계산하며 이에 의해 지하수로 부터의 물질 공급량을 추산할 수 있다.

제 7 절 육상유입 오염원 산정기술

육상기인 오염물질을 흔히 점오염원과 비점오염원으로 분류한다. 점 오염원은 하천, 관거, 배출구 등 배출지점이 뚜렷하며 비점오염원은 도시, 도로, 농경지 등에서 발생하여 강우에 의해 하천으로 유입되는 오염물질 발생원이다. 산업시설 등의 점오염원은 배출지점이 확실하고 자료의 수집처리가 가능하지만 비점오염원은 관리하는데 어려움이 많다. 비점오염원은 기상현상에 의해 표면수, 지하수로, 확산되는데 발생정도는 기상현상, 지리, 지질학적 조건과 관련이 있으며 시간, 공간에 따라 변화가 심하다.

현재까지 육상의 점오염원, 비점오염원 관리 제도는 하천, 호소 등 육상생태계를 중심으로 이루어지고 있다. 그러나 육상기인의 점오염원, 비점오염원이 해양에 유입되었을 경우 해양환경에 어떠한 영향을 줄 것인가에 대해서는 체계적인 검토가 이루어지지 못하고 있다. 연안해역의 환경을 적절히 보호하기 위해서는 오염물질의 최종정착지인 해양을 중심으로 유입물질의 관리, 처리시설의 배치 등이 이루어지는 것이 바람직하다.

영양염을 중심으로 하였을 때 육상기인 및 해상기인 오염물질의 연안해역으로의 유입량은 Fig. 7-1과 같이 도시할 수 있다.

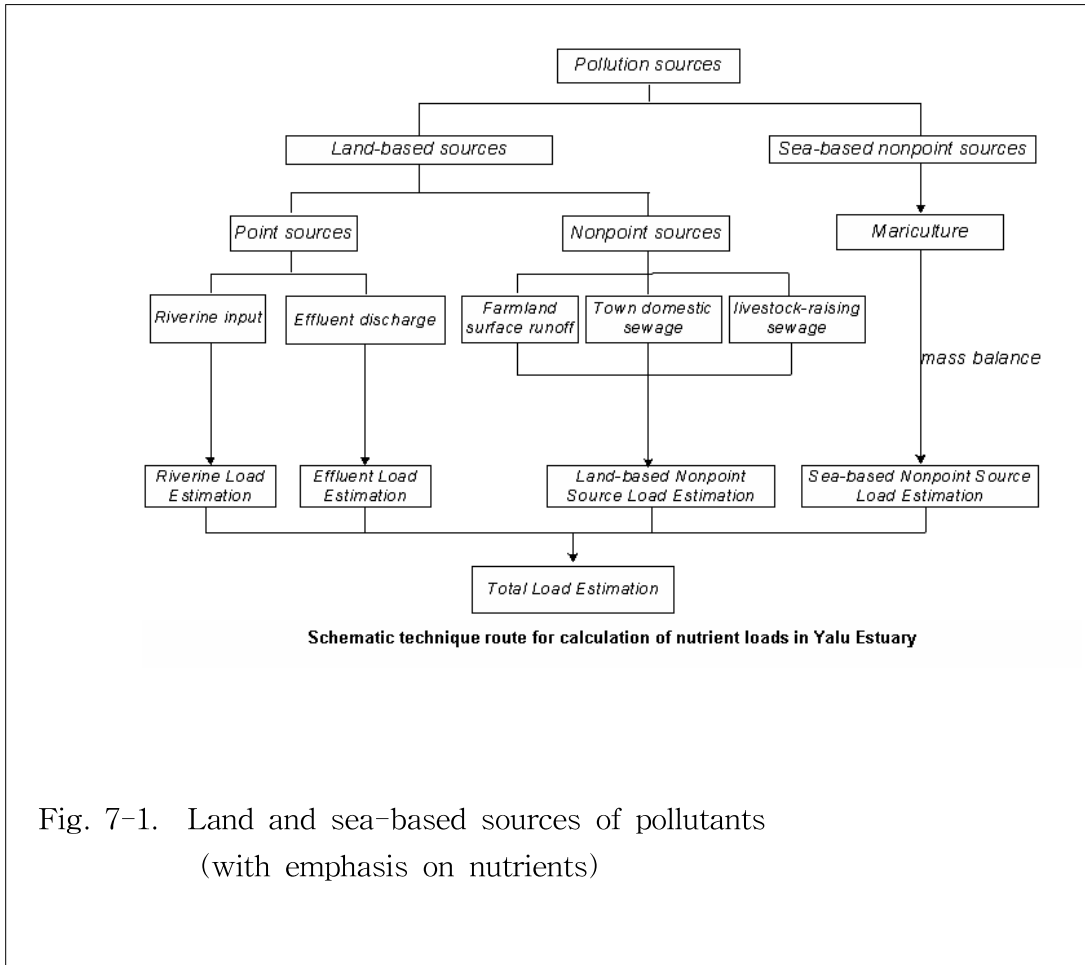


Fig. 7-1. Land and sea-based sources of pollutants
(with emphasis on nutrients)

여기서 오염유입량은 $L=L_R+L_D+L_M+L_{L-NP}$ 로 주어진다. 하천에 의한 유입량 (L_R)과 점오염원 직접유입 (L_D)은 상시 모니터링에 의해 산정할 수 있다. 비점오염원 (L_{L-NP})은 여러 가지 방법으로 산정될 수 있으며 다양한 토지이용 방식에 대한 경험적 상수를 적용하여 계산하는 것이 일반적이다. 원격탐사에 의한 배수역의 토지이용방식을 이용하기도 한다.

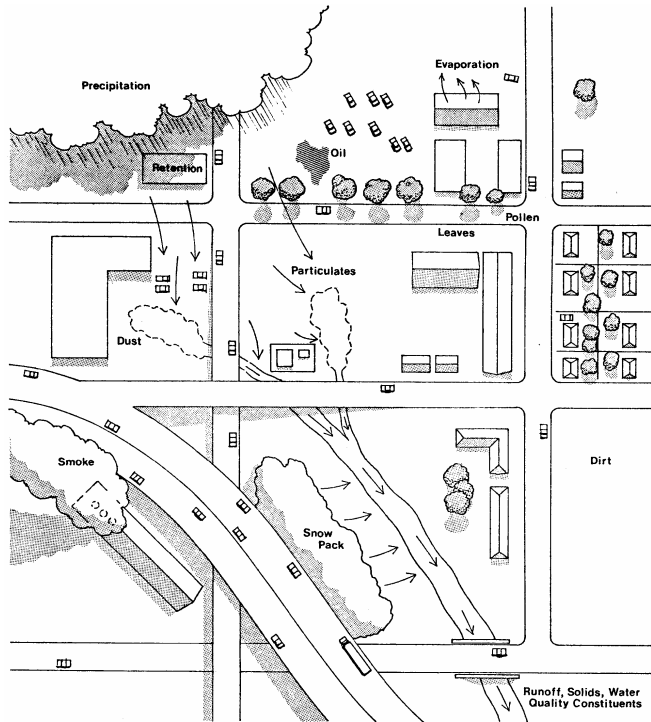


Fig. 7-2. Non-point sources from urban area

점오염원은 오염물질의 유출경로가 명확하여 수집이 쉽고, 계절에 따른 영향이 상대적으로 적은 만큼 연중 발생량 예측이 가능하여 관거 및 처리장 등 처리시설의 설계와 유지·관리가 용이하다(국립환경과학원 2008). 수질환경보전법상 공장, 사업장 등의 폐수배출시설을 예로 들 수 있다.

점오염원은 공장, 가정하수, 분뇨처리장, 축산농가 등으로 인위적이고 배출지점이 명확하며 관거를 통해 한 지점(주로 처리장)으로 집중배출되고, 자연적 요인에 영향을 적게 받아 연중 배출량의 차이가 일정하다. 점오염원은 수집이 용이하고 처리효율이 높다.

비점오염원이라 함은 도시, 도로, 농지, 지, 공사장 등 으로서 불특정장소에서

불특정하게 수질오염물질을 배출하는 배출원을 말한다. 비점오염원은 오염물질의 유출 및 배출 경로가 명확하게 구분되지 않아 수집이 어렵고 발생량·배출량이 강수량 등 기상조건에 크게 좌우되기 때문에 처리시설의 설계 및 유지관리가 어렵다. 비점오염에는 농작물에 흡수되지 않고 농경지에 남아있는 비료와 농약, 초지에 방목된 가축의 배설물, 가축사육농가에서 배출되는 미처리 축산폐수, 빗물에 섞인 대기오염물질, 도로 노면의 퇴적물, 합류식 하수관거에서 강우시 설계량을 초과하여 하천으로 흘러드는 오수·하수와 빗물의 혼합수 등이 있다.

Fig. 7-2에서 보는 것처럼 비점오염원은 대지, 도로, 논, 밭, 임야, 대기 중의 오염물질 등이며 인위적 및 자연적이고 배출지점이 불특정·불명확하다. 비점오염원은 희석, 확산되면서 넓은 지역으로 배출 되고 강우 등 자연적 요인에 따른 배출량의 변화가 심하여 예측이 곤란하다. 비점오염원은 모으기 어렵고, 처리 효율이 일정치 않다. 비점오염물질은 대부분 강우시 지표층을 흘러 하천으로 유입되므로 그 과정에서 강우의 강도와 양, 토질과 같은 자연적인 조건과 토지이용현황, 건기동안 지표에 누적된 오염물질의 종류와 양, 인구·개발 밀도 등의 인위적인 조건에 큰 영향을 받는다.

점오염원과 비점오염원은 상대적 개념으로서, 공장을 예로 들면 관거를 통해 수집되어 수질오염방지시설을 통해 처리되는 공장폐수를 배출하는 공정시설은 점오염원인데 반해, 그 외 처리를 거치지 않고 하천으로 유입되는 강우 유출수를 배출하는 야적장 등 공장 부지는 비점오염원이다.

오염물질의 유입량 산정 등의 연구는 서해안 개발에 따른 환경영향평가사업에서 원단위 중심의 추정만이 이루어 졌고 금강, 영산강 등 하천에 대해서만 일부 실측이 이루어 졌다. 비점오염원에 대한 연구는 지금까지 매우 빈약한 편이다. 영양염류 등 친생물원소에 대해서는 중금속, 미량유기오염물질들에 비해 더 많은 조사가 이루어 졌으나 아직 해안으로부터의 직접유입 등 전반적인 유입량은 밝혀내지 못하고 있다. 연안역의 영양염 순환특성 등은 서해안개발과

관련된 여러 곳의 환경영향평가 사업에서 수행된바 있으나 모델화를 추진할 정도에는 부족하여 향후 영양염의 역학적 순환조사와 유기물 순환특성 등이 밝혀져야 한다.

해안배출을 적절히 관리하려면 먼저 그 해역으로 유입되는 오염물질의 총량을 파악하여야 한다. 오염부하량 산정은 관측 또는 계산모델에 의해 이루어진다. 관측에 의한 부하량 파악은 유량측정, 농도측정, 부하량 계산의 과정으로 구성되며 모델에 의한 부하량 파악은 오염원에 대한 데이터베이스로부터 오염물질의 운반, 분해 과정을 감안하여 계산된다.

수질오염으로부터 발생된 오염물질부하는 흔히 발생부하, 배출부하 및 유달부하 등 3가지로 구분한다. 발생부하는 인간활동에 의해 발생하는 오염물질 총량으로 생활하수, 분뇨, 축산폐수, 공장폐수 등의 점오염원과 도시 우수 유출수, 농경지 우수 유출수, 매립지 침출수, 자연녹지 배수 등의 비점오염원에서 발생하는 오염물질이 포함된다. 배출부하는 오염물질이 발생한 장소로부터 공공수역으로 유출되는 오염물질량이다. 유달부하는 배출되는 지점으로 부터 대상으로 하는 하천 및 호소로 유입하는 부하를 의미한다.

국립환경과학원 (2008)의 2단계 수계오염총량관리기술지침에 의하면 오염부하량 산정을 위한 수질조사의 경우 조사지점은 소유역 또는 세유역의 말단부로 선정하되 교각 등 위치가 분명한 지점을 우선적으로 선정한다. 수질조사는 계절변화를 반영할 수 있도록 연간 30회 이상 주기적으로 실시하되, 동일지점에 대한 조사시간이 특정 시간대에 집중되지 않도록 한다. 다만, 홍수, 결빙, 갈수 등으로 채수가 불가능한 특정기간에는 그 측정주기를 늘리거나 줄일 수 있다.

시료의 채취, 운반, 보존, 분석은 수질오염공정시험기준에 따른다(단, 동 시험기준에 규정되어 있지 않은 사항에 대하여는 기타 공인된 시험기준에 따른다고 되어 있다.

발생부하 산정을 위한 기술은 2단계 수계오염총량관리기술지침(국립환경과학원 2008)에 상세히 제시되어 있다. 생활계 발생부하량은 가정인구와 영업인구에 의한 발생부하량을 합하여 산정한다. 생활계분뇨 발생부하량은 가정인구분뇨 발생부하량과 영업인구분뇨 발생부하량을 합하여 산정한다. 생활계 잡배수 발생부하량은 가정인구잡배수발생부하량과 영업인구 잡배수 발생부하량을 합하여 산정한다.

축산계 발생유량은 축산폐수발생유량과 축산고형물발생유량을 더하여 계산하며 산업폐수발생유량은 Σ (폐수배출업소별발생유량), 양식배수발생유량은 Σ (양식장별방류유량), 침출수발생유량은 Σ (매립장별침출수발생유량)으로 주어진다. 오염물질 발생부하량은 발생원(인구, 토지, 가축)에 각 발생원별 원단위(인구:g/인/일, 토지:kg/km²/일, 가축:g/두/일)를 곱하여 산정한다.

오염물질 배출부하량 산정을 위해서는 배출유량과 배출부하량(BOD₅, 총질소, 총인)으로 구분하여 배출유형별로 산정한다. 배출부하량 산정시 적용하는 원단위는 오폐수 발생유량 산정시의 표본조사 방법에 따른 실측자료를 우선으로 하되 실측자료가 없는 경우 수계오염총량관리기술지침에서 제시하는 원단위로 한다고 되어 있다.

2단계 수계오염총량관리기술지침(국립환경과학원 2008)에 의하면 점오염원중 개별배출수는 생활계 축산계 산업계, 양식계, 매립계의 개별시설로부터 공공수역으로 배출되는 것을 말하며 환경기초시설 방류수는 생활계 축산계, 산업계, 양식계, 토지계, 매립계의 기초시설로부터 공공수역으로 방류되는 것을 말한다. 이외에 각 그룹의 관거누수 및 미처리배제수가 있다.

비점오염원에는 각 그룹의 관거월류수와 축산계, 토지계, 매립계의 개별배출수가 있다. 이러한 각각의 오염원에 대한 정밀한 조사가 수행되어진다. 그리고 1) 직접이송

량 2) 개별삭감량 3) 관거유입량 (폐하수 관거유입량, 토지계 관거유입량, 불명수 관거침투량) 4) 환경기초시설 분석 5) 관거배출량 6) 방류량 7) 직접정화량 8) 배출량 등 각 과정의 오·폐수 발생유량을 산정한다.

오염물질 배출부하량은 각 발생원에 따라 다른 기준을 토대로 산정하는데 인구에 의한 배출량은 유역인구에 하수발생 원단위(gr BOD/인/일)을 곱하여 산출한다(국립환경과학원 2008). 토지는 일반적으로 전, 답, 임야, 대지 및 기타용지로 구분되며 이들 토지로부터 하천으로 배출되는 오염물질은 토지면적에 각각의 오염물질 발생원단위(kg BOD/km²/일)를 곱하여 산출한다. 가축은 일반적으로 축사에서 발생하는 오염물질량을 원단위를 적용하여 계산한다.

오염물질 유달부하량 및 유달율은 해당지역의 자연지리적 조건에 따른다. 발생원에서 하천으로 배출된 오염물질은 하천을 따라 이동하며 침전과정 및 미생물에 의한 유기물 분해를 통하여 자연정화된 후 대상하천(본류구간)으로 유입된다. 이때 자정작용의 정도는 오염물질이 유하하는 거리, 즉 유하시간과 하상구배 및 조도, 기타 환경조건 등에 따라 다르므로 오염물질 유달 부하량은 하천을 하상구조 등이 비슷한 구간으로 구분한 후 오염물질 배출부하량에 자정율과 유하거리를 적용하여 산출하는 것이 원칙이다(국립환경연구원, 1990).

그러나 하천을 조건이 비슷한 구간으로 세분하기가 어려울 경우는 일률적으로 하나의 구간으로 가정하고 오염물질 배출부하량에 유하거리를 적용하여 오염물질 유달부하량을 산출하기도 한다.

우리나라 주요 대기오염물질 특성 파악을 위한 배출량 분석의 필요성에 의해 국립환경과학원은 대기정책지원시스템을 운영하고 있다. 대기오염도는 미세먼지, 오존, 이산화질소, 일산화탄소, 아황산가스 등의 수치가 실시간으로 제공되고 있다(<http://www.airkorea.or.kr/>). 이는 배출원 목록에 근거한 대기질 관리 종합 시스템으로 체계적인 기초자료 수집관리를 통하여 대기오염총량관

리제, 대기보전시책의 효율성 평가 등의 정책수행에 필요한 정보 및 시스템 수집관리를 제공한다. 이 시스템의 배출량산정방법론은 1) 점 오염원 배출량 = 배출계수 X 활동도 X (1-방지시설 방지효율) 2) 면 오염원의 경우 일반적으로 점 오염원에서 사용된 연료량을 제외한 기타 연료사용량과 각각의 배출계수를 곱하여 배출량을 산정 3) 선 오염원 산정 등이다.

오염원으로부터 배출된 오염물질이 수체의 특정지점에 도달하는 비율을 유달율이라 하며 소유역별 또는 오염원별로 산정한다. 유달율은 기준년도 기준으로 배출량 산정방법을 통해 산출된 월 또는 일별 배출부하량과 해당 시기에 대하여 수계환경자료 조사를 통해 산출된 유달부하량(=유량×수질)으로부터 산출한다.

유달율 산정을 위한 대상유역은 하수처리장 등 수계에 직접적인 영향을 주는 주요 오염원이 배제된 지역을 선택하여야 하며, 주요 오염원이 포함된 대상유역의 경우 주요 오염원에 대한 영향을 제외하고 산정 하여야 한다.

유량과 수질 측정자료로부터 일정 기간의 평균 유달부하량은 부하특성에 따라 적합한 방식을 적용하여 추정한다.

일반적으로 배출량 산정방법을 통해 산출된 월 또는 일별 오염배출량과 해당 시기에 대하여 수계환경자료 조사를 통해 산출된 유달부하량을 정리한다. 그리고 지역여건에 적합한 오염물질 유출모델을 적용하여 다양한 시기에 대한 보정 및 검증과정을 거쳐 기준유량 시기의 환경조건에 따른 유달부하량 및 유달율을 추정한다.

모델적용이 어려운 경우 다양한 시기의 환경조건(유량 등)과 거리비 유달계수 또는 무차원 유달율의 함수식을 도출하고 기준유량 시기의 환경조건에 따른 유달부하량 및 유달율을 계산하여 적용할 수 있다(국립환경과학원 2008). 유달부하량에 대한 실측자료가 확보되지 않은 유역의 유달율은 유역의 오염물질 유출모델 또는 유사한 특성을 가진 유역으로부터 도출된 경험적인 식으로 산

정할 수 있다.

토지를 오염원으로 하는 비점오염물질은 주로 강우시 지표면 유출수와 함께 배출되는 오염물질로서 농지에 살포된 비료 및 농약, 토양침식물, 축사유출물, 교통오염물질, 먼지와 쓰레기, 자연동식물 잔여물 등을 포함하며 유역에서의 오염발생량은 같은 토지이용이라고 하더라도 지역 여건에 따라 크게 좌우되므로 지역적 특성을 반영하여 장기간에 걸친 조사가 이루어져야 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있다.

오염부하량을 계산하는 모델에는 여러 가지 방법이 있는데 그중 배수역 모델은 단순, 중간, 상세한 형태의 모델로 나눌 수 있다. 단순 배수역 모델(Simple Watershed Methods)은 배수역의 중요한 오염물질을 쉽고 빨리 구별해내기 위해 사용되며 배수역의 물리적 특징과 오염물질 배출의 경험적 관련성에서 계산된다. 빠르고 최소의 자료를 필요로 한다는 장점이 있으나 도출된 값은 단순하고 예측능력이 극히 제한적이며 다른 지역에 적용하기 어렵고 물질의 분해 변형을 고려하지 않는다는 단점이 있다. 중규모 배수역 모델(Mid-Range Watershed Models)은 관리 대안들의 정성적 산정을 가능하게 할 수 있으나 정량적인 결과를 도출하기 어렵다.

넓은 지역을 다룰 수 있으며 오염부하의 계절적 연간 변화, 장기적인 수질 변화 경향을 평가할 수 있다. 그러나 예측 정확도에 한계가 있으며 대부분의 경우 오염물질의 분해와 변형을 고려하지 않고 배수역내의 이동에 대한 상세한 점이 생략된다. 상세한 배수역 모델(Detailed Watershed Models)은 오염부하와 해양영향에 대해 정확한 추정이 가능한 모델이다. 이는 각각의 관리대안들로부터 발생하는 오염물질 부하 산정을 위해 시간 비용을 투입하는 것이다.

이 모델은 단순한 현상 묘사보다는 문제의 원인파악에 중점을 두며 침투, 유

출, 오염물질 축적, 하천수-지하수 상호작용 등 물리적 현상을 고려한다. 장점으로는 입력, 출력 자료가 높은 해상도를 가지며 억제조치를 수립하기 위해 상세한 수리학적 시뮬레이션을 행한다는 것이다. 또한 생물학적 모델링과의 연계가 가능하며 GIS나 새로운 인터페이스에 의해 모델의 사용 편의성이 개선될 수 있다는 장점이 있다. 단점으로는 자료수집과 모델 적용에 비용, 시간이 많이 소요되며 일반인이 쉽게 사용할 수 없고 유속, 침강, 분해 기타과정에 대한 계수를 미리 파악해야 한다는 것이다.

환경관리를 위해 어떤 모델을 적용할 것인가의 선택은 목적에 따라 달라진다. 어떤 경우에는 단순한 모델로 충분하며 어떤 경우에는 여러 모델을 복합적으로 사용하여야 한다. 어떤 모델을 선택할 것인가의 기준은 오염물질의 종류, 보호해야 할 대상, 필요한 자료와 하드웨어 비용, 요구되는 정확도, 훈련된 인력 확보여부 등에 따르게 된다. 모델링 접근을 위해서는 기존자료에 의한 배수역 특성 파악, 적합한 모델 선택, 시뮬레이션할 과정과 단계 선택, 배수역 구분, 시뮬레이션 과정과 시간 선택, 모델 보정과 유효화 등의 단계를 거치게 된다. 모델은 실제 일어나는 일을 단순화한 것이기 때문에 불확실성을 가질 수밖에 없으므로 이러한 점이 모델 접근방법에서 감안되어야 한다.

모델에서의 직접계산은 복잡한 과정을 거치게 된다. 비점원(Non-point source) 직접유입은 물질들이 하천을 거치는 동안의 정화과정을 거치지 않았기 때문에 중금속, 미량 유기오염물질 등 유해물질을 많이 포함하여 매우 중요하게 여겨진다. 물질유입 총량을 산정하는 것은 고도의 기술을 필요로 하는데 이는 해안의 모든 지점에 인력이 상주하며 여러 화학물질들의 유입을 전부 분석할 수 없기 때문이다.

따라서 육상유입원에 대한 충분한 데이터베이스와 인간활동별 물질발생률, 물질의 이동중 분해, 흡착, 제거되는 비율을 감안한 유달율, 하계망의 정확한 지리정보 등을 연결한 전산화된 시스템이 필요하게 되었다. 이러한 시스템은

연안역 사용에 변화가 올 경우 향후 유입될 물질의 종류와 양을 예측할 수 있게 해주기 때문에 환경관리와 연안역 이용관리에 결정적인 정보를 제공할 수 있다.

미국 NOAA의 National Ocean Service에 속하는 Strategic Environmental Assessment Division에서는 The National Coastal Pollutant Discharge Inventory 프로그램을 통해 오염물질의 연안해양유입에 대한 전산화된 계산시스템을 구축해놓고 있다. 이 계산 프로그램에서 오염원은 점오염원과 비점오염원으로 나눈다.

이 프로그램에서 점 오염원 계산을 위해서는 배출원에서의 데이터베이스(각 시설에 대한 수리학적지수, 배출용량, BOD, TSS 부하량과 농도) 확보, 폐수처리장과 각 산업시설에 대한 특징적인 정보에 관한 데이터베이스 확보, 오염부하량 측정을 위한 계산절차 결정의 3단계를 거친다. 비점오염원중 도시지역 유출수에 의한 오염부하 (Urban Runoff) 계산은 도시면적에 관한 자료수집, 도시의 토지이용에 관한 자료수집, 강우에 의한 유출용량 계산, 도시 유출 오염물질 부하량 계산등 4단계를 거치게 된다. 비시가화 지역 유출수 (Nonurban Runoff)에 대해서는 경작과 같은 인간활동과 자연현상에 의해서 표층토양이 바람, 강우 등에 노출되어 침식된 퇴적입자와 함께 수질에 유해한 물질 등도 이동되므로 TSS의 부하량 측정과 영양염, 중금속, 농약, DO 등도 함께 측정해서 유출량을 계산한다.

미국의 농업지역에서 화학물질의 이동과 분해를 예측하는 모델중에는 CREAMS (Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems)가 공개된 모델로 널리 적용되고 있다. 지하수에 대해서도 GLEAMS(Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems) 라는 이름으로 추가적인 모델이 작성되어있다.

미국의 경우 1972년 이후 수행한 점오염원 억제 프로그램이 수질문제 전반을 해결하지는 못하였다.

미국의 경우 점오염원 관리가 거의 해결된 상태이며 비점오염원이 남은 오염의 중요한 문제가 되고 있다. 미국은 비점오염원에 대처하기 위해 National Estuary Program, Pesticide Program, Coastal Nonpoint Pollution Control Program, Rural Clean Water Program (RCWP) 등 여러 프로그램을 갖고 있다. National Estuary Program은 EPA가 하구역 수질, 생물자원의 이용성을 회복하기 위하여 종합적인 보전, 관리 계획을 수립하고 실천하는 프로그램이다.

EPA는 Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act (FIFRA)에 의해 농약을 관리하는데 이는 표면수와 지하수를 위협하는 농약을 억제하기 위해 최대사용량, 사용방법, 제한적으로 사용될 농약품목 지정 등의 활동을 한다. 미국의 연안 비점오염원 억제 프로그램 (Coastal Nonpoint Pollution Control Program)은 연안역 관리법 요소를 강화한 것으로 이에 의해 연안에 면한 미국 각 주는 1995년에 Coastal Nonpoint Pollution Control Program을 수립하여 EPA와 NOAA에 제출하였다. 이는 다른 주, 지방 행정기관들과 협력하여 연안해역의 회복과 보호를 위해 비점오염원에 대한 경제적으로 실천가능한 관리책을 수립하고 수행하는 것이다.

앞으로 오염물질 부하량계산은 더욱 개선되어야 하는데 WHO등이 적용하는 단순한 계산방법에서 벗어나 점차 미국의 NCPDI가 적용하는 구체적인 계산방법쪽으로 접근해가야 한다. 오염물질 유입량은 연안해역의 생태환경에 미치는 영향을 고려하여 적정 농도로 조절되어야 하기 때문에 연안해역으로의 정확한 유입량산정은 매우 중요하다. 이러한 정확한 육상기인 오염물질유입량의 측정과 제도적 규제, 조절은 연안역 통합관리의 필수적 요소로서 향후 환경보전 정책의 중요한 틀이 될 수 있을 것이다.

미국 EPA의 BASINS (Better Assessment Science Integrating Point and Nonpoint Sources)는 다목적 환경분석시스템으로 GIS와 통합하여 육상배수역의 환경자료, 현재의 환경평가 내용, 모델수단을 하나의 패키지로 묶은 것이다. 이는 PC에 설치하여 많은 량의 점오염원과 비점오염원 자료를 쉽게 평가할 수 있게 하며 지방, 주 정부에서 배수구역의 수질 관련 연구를 할 때 사용 할 수 있도록 설계된 다목적 환경분석시스템이다.

BASINS는 총량규제를 포함한 배수구역 관리와 환경보전에 경제적인 접근 방법을 지원하는데 환경정보를 검정하고 환경시스템 분석을 지원하며 관리대안들을 시험하는 기반을 제공한다. BASINS는 평가수단, 공간자료, 배수역 수질모델 들을 갖고 있으며 GIS는 통합적인 작업기반을 제공한다. 미국의 경우 육상의 각종 환경자료, 자연환경의 기반자료들이 웹을 통해 쉽게 접근할 수 있어 이를 사용한다. 국내의 경우 이러한 자료를 웹에 올릴 수 있는 기반이 필요하며 현재 환경부에서 활발한 GIS 기반의 환경관리를 위한 작업을 계속하고 있다.

미국 EPA의 경우 배수역으로부터의 부하를 여러 가지 방법으로 추정한다. 모델은 단순한 총량 추산부터 복잡한 역학모델까지 다양하다. 자세한 역학모델을 적용하기에 자료가 부족한 경우 좀 단순한 과정을 거친다. 물, 부유사의 연간 물질수지에 기반을 두고 계산하는 경우 WCS를 사용하여 오염물질(강수 대기의 건상낙하)유입을 유출수와 부유입자에 의해 계산한다. 각 오염물질별로 추산모델을 적용하는데 잔류농약의 경우 다음 식을 사용한다.

$$\text{농약의 부하} \quad P_t = P_0 \exp(-k_s t) + \Delta P_t$$

P_0 : 사용한 농약 총량

k_s = 분해율 (day⁻¹) 토양의 경우 0.042 물에서 0.01

우리나라 서해안의 경우 점오염원은 산업폐수부하량, 인구, 대규모 축산농가 등 점오염원이 총량규제 대상이 될 수 있다. 하천이나 호수의 부유물질의 반 정도와 영양물질의 80%이상이 비점오염원에서 발생하고 도시지역 하천의 각종 유기독성물 및 중금속이 주로 비점오염원에서 발생되고 있는 것을 통해서 비점오염원 관리의 중요성을 알 수 있다. 비점오염원은 발생량과 이동경로가 불명확하여 측정하는데 어려움이 있다. 그리고 강우에 따라 부하량의 변화가 크다. 그러나 워낙 비중이 크기 때문에 총량규제를 시행할 때 비점오염원 방지대책이 필수적이다.

해양환경을 적절히 관리하기 위해서는 관리의 범위가 명확하여야 한다. 그중 오염원 억제를 위한 관리에서는 대상으로 하는 오염원이 육상기인 오염물질 뿐만 아니라 대기 유입오염원 관리 및 지하수유입오염원 관리까지 포함하여야 한다. 이는 연안역-배수구역의 통합된 오염원 관리 모델을 구축하는 경우에 포함되어야 한다. 국내에서는 아직 대기에 의한 해양오염 영향은 잘 파악되지 못하고 있다. 중국의 경우 해양대기 측정기술규정을 제정하고 대기유입오염원을 해양환경에서 관리해야할 일부분으로 인식하고 있다.

연안해역으로 유입되는 육상기인 오염물질의 총량산정에는 점원, 비점원을 모두 포함하여야 한다. 비점오염원 산정을 위해서는 육상 배수구역의 자연, 산업특성을 망라한 GIS기반의 상세모델이 필요할 것이다. 오염물질의 총량산정모델은 연안역의 사용변화에 따른 유입오염물질의 변화량을 신빙성 있게 예측할 수 있어야 한다. 또한 해상기인, 대기, 지하수 등 모든 경로의 오염원이 총량산정에 포함되어야 하며 이들 각 오염원 경로의 기여율이 신빙성 있게 산정되어야 한다. 유입되는 오염물질들은 다양한 형태 (용존, 입자, 유기물과 결합 등)로 존재하며 이는 하구역내 및 연안해역에서 복잡한 침강, 흡착, 축적, 제거 등 순환 과정을 거치게 된다. 이들 순환과정에 대한 파악과 모델링기술은 연안해역에서의 오염물질 잔류와 변형에 대한 정량적 분석결과를 제공하기 때문에 해양환경분석시스템의 중요한 부분을 차지한다.

모델과정에서는 다양한 상태변수를 포함시켜 정확성을 향상시켜야 하며 N, P 등에 국한되지 않고 미량 오염물질까지 모델범위를 확대하여야 한다.

제 8 절 오염유입량 산정에 대한 제언

많은 지역에서 대기유입 오염물질 총량을 한번에 직접 모니터링 하려는 의도는 많지만 실천하기에는 여러 가지 제약이 따른다. 그 이유는 기술적, 비용 면에서 어려움이 있기 때문이다. 여기서는 간단하고 신속하며 비용이 적게 드는 방법, 그리고 여러 지역에 활용될 수 있는 기술을 제시하려한다.

1. 제언 - 대기유입 오염 - 산정기술

대기 오염물질은 멀리 이동될 수 있기 때문에 그 기원을 판단하기가 복잡하다. 중요한 오염물질은 질소, 수은, 다른 금속, 연소물질, 농약 등으로 해양에 유입되어 생태계와 인체건강에 영향을 준다. 대기 유입 오염물질이 지하수 수질에도 영향을 준다는 증거들도 있다. 수은은 먼 거리를 이동하며 생물학적 과정에 의해 독성이 아주 강한 메틸수은이 생성되기도 하는데 이는 어패류 체내에 주변 환경 농도보다 높게 축적되어 인체에까지 영향을 준다. 미국 오대호의 경우 83%의 수은이 대기로부터 유입된다고 하며(Shannon and Voldner, 1995) Chesapeake Bay의 경우 대기로부터 유입되는 수은이 전체 유입의 반 정도가 된다고 한다(Mason *et. al.*, 1997). 질소 산화물은 연소과정의 중요한 산물로 생태계에 주는 영향이 크기 때문에 다른 연소물질 들과는 별도로 구분된다. 미국 Albemarle-Pamlico Sound에서는 전체 질소 유입의 38%가 대기로부터 온다고 하며 Chesapeake Bay에는 유입되는 질소의 21%가 대기로부터 온다고 한다. Chlorpyrifos는 현재 세계에서 가장 많이 쓰이는 살충제로 0.1 ppb 이하에서도 수생생물에 강한 독성을 보인다. Atrazine은 널리 사용되는 농약으로 토양에 1년 까지 잔류하며 농경지를 따라 흐르는 하천에서 흔히 발견된다. 잔류성이 심한 농약은 남극의 어류 포유류에서도 발견되는데 이는 잔류성이 크고 대기를 통해 멀리까지 이동할 수 있다는 것을 나타낸다. 소각에 의해서는 PAHs, PCBs, 다이옥신, 퓨란 등이 발생하여 대기를 통해 이동한다.

많은 지역에서 대기유입 오염물질 총량을 직접 모니터링 하려는 의도는 있었으나 실천은 쉽지 않았다. 그 이유는 기술적, 비용면에서 어려움이 따르기 때문이다. 따라서 미국 캐스코만 대기유입 오염원 조사사업처럼 간단하고 신속하며 비용이 적게 들며 타 지역에도 활용될 수 있는 기술을 개발하는 움직임이 활발하였다. 본 연구에서는 이러한 관점에서 사용이 간편하고 기술적인 문제가 적게 발생하며 비용면에서도 부담이 적은 산정방법을 제안하고자 한다.

대기에 의한 유입을 고려해야하는 경우는 다음과 같다. 1) 주위에 서식하는 생물체 또는 퇴적물에 광범위한 오염물질의 분포가 있을 경우 - 대기에 의한 오염원을 의심할 수 있다. 오염물질들이 환경 인체건강에 위해성을 가지는 경우, 다른 기원이 있는가에 대해 설명이 불충분한 기원? 점원 비점 오염원이 오직 일부만을 반영하고 있다고 생각되는가? 5) 물질이 지속성이 있는가? 생물에 축적되는가? 문헌에 의하면 근처의 다른 만, 에스퀴리에서 유사한 대기유입원 문제가 있는가? 등이 주요 고려대상이다.

1) 대기-측정지점 선택

대기 관측은 연안, 도서, 선박에서 이루어 질 수 있다. 대기 관측지점은 그 해역의 대표성을 가질 수 있는 위치에 선정하여야 하며 가능하면 연안과 도서의 현재 해양관측점을 이용한다(Fig. 8-1). 관측점은 풍향풍속을 고려하여 설정하며 대조구를 고려하여야 한다. 대기 관측지점은 자료의 연속성 때문에 한번 정하면 옮기기 쉽지 않으므로 신중을 기해야 한다. 해안선의 경우 관측지점에서 대상해역을 180도 이상 다룰 수 있어야하며 주변에는 국지 대기오염원이 없어야 하고 장애물이나 지면으로부터의 먼지가 없어야 한다. 도서에 설정하는 경우 해역에 대한 fan angle이 360도가 되어야 하며 역시 주위에 국지 대기오염원이 없어야 한다. 대기 채취시 채취대를 마련하고 파랑에 의한 물입자가 도달하지 않는 곳에 채취기를 설치한다. 선박의 경우 파랑에 의해 물

입자가 도달하지 않는 곳에 채취기를 설치하며 선상의 오염물질에 영향을 받지 않아야 한다. 또한 항해사 매연의 영향을 받지 않도록 주의하여야 한다.



Fig. 8-1. Installation of Aerosol sampler.

2) 대기- 시료채취 장치 선택

대기중의 유기오염물질은 농도가 낮기 때문에 많은 량의 대기를 필터해야한다 1000-2000 m³ 정도가 보통이며 유속은 25 m³/h 정도가 보통이다. High Volume Sampler (HVS), 입자를 채취하기 위한 glass-fibre filter와 개스상태의 유기염소계농약, PCB, 유기인계 농약 기타 오염물질 채취를 위한 PUF를 장착해야한다(Fig. 8-2).

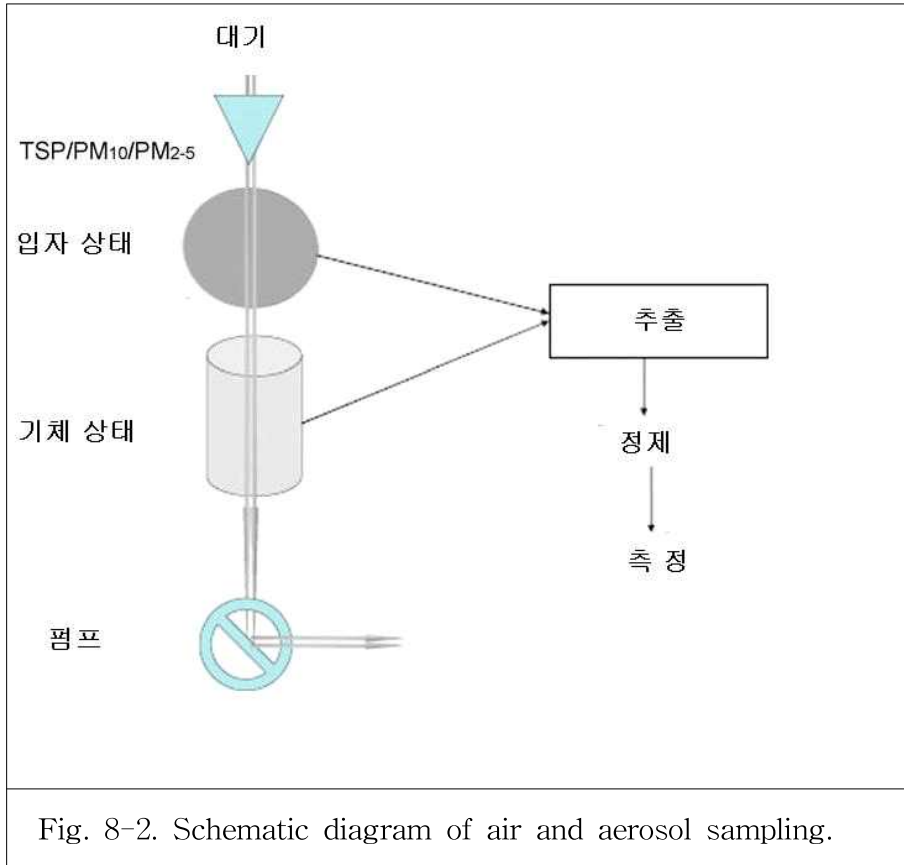


Fig. 8-2. Schematic diagram of air and aerosol sampling.

시료채취기는 안정된 흡인 유량과 정확한 적산흡인유량을 얻을 수 있어야 한다. 따라서 가능하면 자동유량제어 기능, 디지털표시 기능, 부인시유량계와 적산유량계 등을 장착한 시료채취기가 적합하다. 이러한 기능이 있으면 시료채취 중에 과부하에 의한 유량변화를 감소시킬 수 있고 실제로 흡인한 적산유량을 정확히 읽을 수가 있다. 또한 1주간 간격으로 원하는 시각제어가 가능한 디지털 위클리 타임 스위치도 부착되어 있는 장치가 좋다. 이런 장치에 의해 미리 설정한 임의의 시간에 자동적으로 시료채취를 개시, 종료할 수 있기 때문이다.

또한 저소음용의 기종을 선택하여 주위에 영향을 주지 말아야 한다.

농약과 기타 유기오염물질은 유리섬유여과지 (GFFs)나 석영섬유여과지 (QFFs) 로 채집된다. 그 직경은 채집기에 따라 9 - 30 cm 로 다양하다. 기체상태의 물질을 흡착시키기 위한 흡착재는 몇 종류 되지 않는다. OSPAR 제안 (OSPAR Commission Monitoring guidelines Ref. No: 1997-9) 에 의하면 그중 소수성 폴리머레진인 Amberlite XAD-2가 가장 널리 사용된다. 이는 소수성인 cross-linked polystyrene copolymer sorbent 로 넓은 표면적을 가지며 ($300\text{m}^2\text{ g}^{-1}$) 이는 기본적으로 반테어발스 힘과 방향족고리의 상호작용을 통해 반응한다.

XAD-2 는 광범위하게 사용되는 흡착재로 제조제, 살충제를 흡착하는데 매우 높은 효율을 보인다. 일반적으로 2000m^3 의 대기를 여과할 때 10-40g 이 쓰인다. XAD-2는 지속성유기오염물질을 흡착하기 위해 좋은 재질로 흡착효율이 높다. 이는 독립적으로 사용하거나 PUF 실린더에 샌드위치처럼 여럿으로 나누어 사용된다. XAD-4 는 많은 모니터링에는 사용되지 않으나 채집효율을 검정할 때 사용된다. 표면적은 ($800\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)에 이른다.

플러그에서 PCB와 기타 유기오염물질이 빠져나가는 것은 시료 채취시간과 밀접한 관련이 있다. 따라서 백업플러그가 사용되어 회수율을 높여야 한다. OSPAR 에서는 기체상태의 지속성유기오염물질을 흡착하기 위해 PUF를 권장한다. PUF는 관리가 쉽고 대기가 잘 통과하기 때문이다.

PUF 는OCPs 나 PCBs, PBDEs 같은 주요 오염물질을 모니터링할 때 사용된다. 이는 미국 EPA 에 의해 57개 농약 채집의 효율에 대해 검사되었다. 이들 검사된 물질은 사용금지된 OCPs (aldrin, alachor, *p,p*-DDT, lindane), 유기인계 농약 (malathion, diazinon, dicofol) 그리고 극성 농약인 simazine (pK_{ow} : 2.1), monuron (pK_{ow} : 1.46), carbaryl (pK_{ow} : 1.85), dicrotophos (pK_{ow} : -0.35) 등이었으며 대체로 좋은 효율을 보여주었다.

PUF로 유기염소계화합물을 채집할 때 특히 습기에 주의하여야 한다. 습도에 따라 흡착된 오염물질이 빠져나갈 수 있다.

패시브에어샘플러(passive air sampler, PAS)는 펌프의 도움없이 대기를 채취하는 장치를 말한다. 샘플러안의 축적매체는 조사대상 물질을 강하게 흡착시킬 수 있는 것이어야 한다. 패시브에어샘플러는 멀리 떨어져 있는 채취지점 이어서 전원을 계속 공급할 수 없는 경우에 적합하다. 그러나 이는 대기 기체 상태의 물질만 채집할 수 있으며 채집기간도 수주에서 수개월 범위여야 한다.

PAS로 주로 채취하는 물질은 OCPs, 다른 지속성오염물질 (POPs), 등이며 주로 PUF, semi-permeable membrane devices (SPMDs), polymer-coated glass (POG) samplers, XAD resins 등을 사용한다(Fig.8-3). SPME(Solid-phase microextraction)의 경우 시료채취는 흡착물질이 코팅된 SPME 섬유봉을 밀면 오염물질에 노출되며 시작된다.

다른 대부분의 PAS는 PUF disks를 사용한다. PAS는 스텐레스 재질 케이스 안쪽에 PUF를 장착한 것이다. 바람의 영향을 방지하고 강수의 영향을 받지 않으며 UV의 영향을 피하고 입자낙하의 영향을 배제하기 위해 돔 형태의 내부를 가진다. PUF는 지속성유기오염물질 (POPs) 를 흡착시키는 성질이 크기 때문에 캐나다 유럽 등에서 이의 연구에 많이 사용되었다.

반투막 채취장치는 (Semi-permeable membrane devices, SPMDs) 는 triolein (1,2,3-tris-*cis*-9-octadecenoyl glycerol)이 채워진 밀도가 낮은 폴리에틸렌백(LDPE)을 사용한다 표준적인 것은 길이 106cm, 폭 2.54cm 로 1ml 의 triolein 을 포함한다. 반투막 채취장치의 원리는 반투막을 통해 오염물질이 친지성용액에 축적되는 것이다.

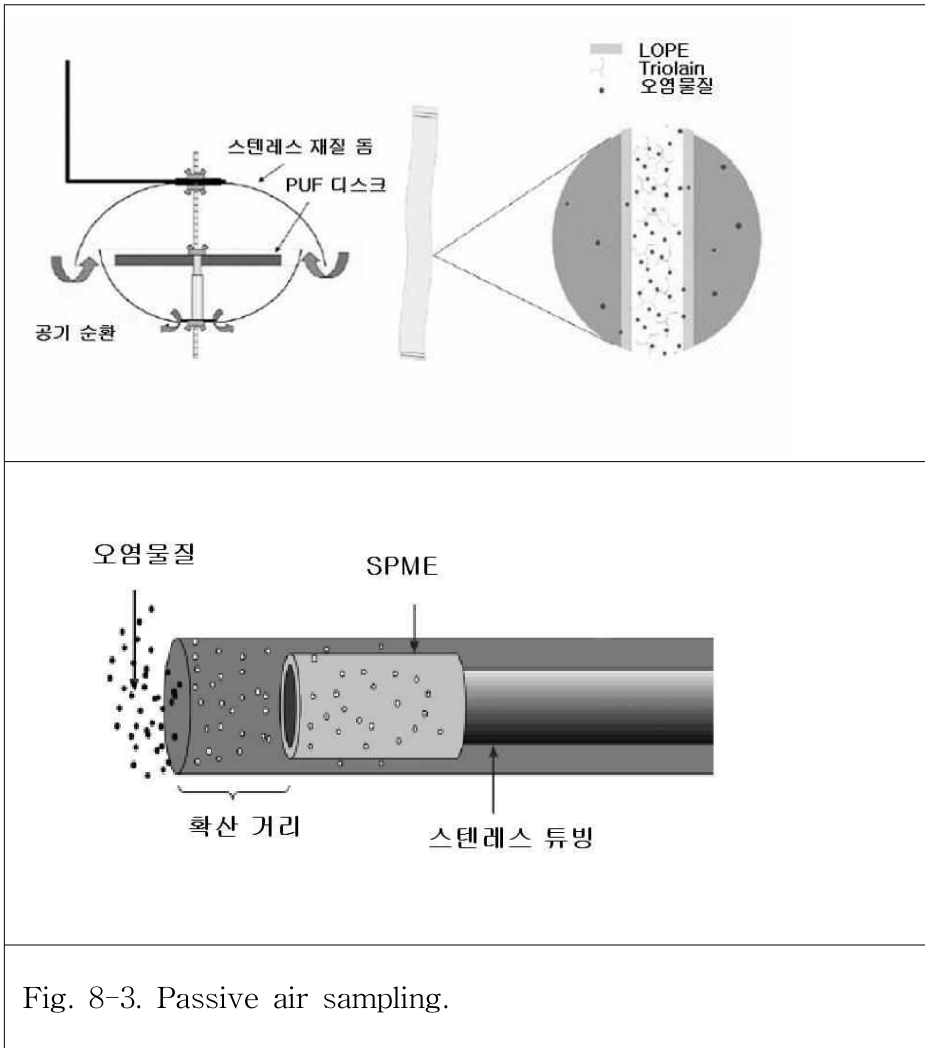


Table 8-1. Methods for aerosol and air sampling
(extracted from Yusa et al, 2009).

유속(m ³ /h)	채취시간 (h)	필터 Filter type (particle phase)	흡착재 (대기기체채취)	조사대상물질	Ref.
12.6 - 25.8	5.5 - 9	GFF, 20 cm×25cm	XAD-2, 100 g, s-PUF	9 multiclass pesticides	White et al (2006)
11.0 - 15	24	GFF, 30 cm diameter	XAD-2, 20 g	11 multiclass pesticides	Sanusi et al (1999)
26	23	QFF, 78/516cm ²	PUF	OCPs 9종	Lamel et al (2007)
15	168	GFF, 10.2cm diameter	XAD-2, 10 g, s-PUF	농약 40종	Yao et al (2006)
18.5	12	QFF, 10.5cm diameter	XAD-2, s-PUF	농약 23종	Sofuoglu et al (2001)
30	24	QFF	PUF	OCPs	Gloria et al (2005)
4.6	24	QFF, 9cm diameter	-	OCPs	Xua et al (2005)
5.8 - 29.1	24	GFF, 30 cm diameter	XAD-2, 20 g	농약 11종	Sanusi et al (2000)
1.1 - 15	24 - 168	QFF	PUF	농약 52종	
34	24	QFF	XAD-2	OCPs	Burhler et al (2001)
12.0 - 48	24	GFF	XAD-2, 40 g	농약 51종	Peck & Hornbuckle (2005)
10.0 - 15	24	GFF, 30 cm diameter	XAD-2, 20 g	농약 27종	Scheyer (2005)

3) 대기 시료채취기의 운용, 채취시간

가능하면 실내의 청정실험벤치에서 여과지를 시료채취기에 부착할 수 있는 카세트에 고정시킨후 용기에 넣어 채취기까지 운반하는 것이 좋다. 이렇게 하면 현장에서는 카세트를 직접교체하게 되어 작업을 용이하게 하고 주변으로부터의 오염을 줄일 수 있다. 시료채취가 끝나면 카세트를 시료채취기로부터 분리하여 용기에 넣은뒤 실내의 청정실험벤치에서 여과지를 접어 냉동보관한다.

지속성유기오염물질, 유기인계 농약의 대기입자/기체 분배는 시료채취시간에 따라 달라질 수 있기 때문에 전체대기중의 PCB 농도 (에어로졸상태+기체상태)가 보고되어야 한다. PUF가 파괴되는 것을 막기 위해 HVS에 의한 시료채취시간은 24-48 시간이 적절하다.

비용 때문에 계속적인 시료채취가 어려운 경우에는 5-7일 마다 24시간 시료채취가 바람직하다고 OSPAR 지침에서는 밝히고 있다. 이렇게 하면 연간 50 - 70개의 시료를 분석해야 하고 계절적인 변화를 충분히 볼 수 있으며 연간 유입량으로 환산할 수도 있다 (OSPAR 지침에서). 또는 여름, 겨울에 집중적으로 시료를 채취하는 것도 권할 만 하다. 이렇게 하면 주어진 기상조건하에서 대기중의 농도변화가 어떻게 나타나는가를 알 수 있다.

시료채취기로부터 재증발이 우려되는 경우 세번에 나누어 겨울에 1회, 수온이 상승하는 늦은 봄/이른 여름 (5-6월) 1회, 그리고 해수수온이 최고에 달하는 여름 (8-9월)에 시료채취기를 운용하는 것도 바람직하다.

중국의 경우 대기 에어로졸 시료채취 빈도는 4회 (2, 5, 8, 10월)로 하며, 매회 1개월 시료채취시 주 2회 채집을 실시한다. 채취부피는 최소한 $1.0 \times 10^3 \text{m}^3$ 이 되어야 한다. 대기채취 장치는 6개월마다 유량검정을 실시하여야 한다. 채취는 Whatman 41호 섬유소 여막으로 하며 규격은 20.3×25.4cm로 한다.

유기인계 농약은 살포과정에서 대기중 에어로졸 성분으로 잔류할 수 있으며 낙하, 운송에 의해 해양으로 유입될 수 있다. 또한 유기인계 농약은 성분에 따라 대기중 에어로졸과 기체상태의 분배가 다르게 나타난다. 대기기체중의 유기인계 농약도 기체교환에 의해 연안해양으로 직접 유입될 수 있기 때문에 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. 또한 유기인계 농약은 사용시기에 따라 대기중 농도의 변화가 심하여 연중 상시 채취가 이루어져야 할 것이다.

시료채취 지역에 따라서도 대기중 유기인계 농약의 농도는 차이가 많아 가능하면 많은 지점에 시료채취기를 설치하여야 할 것이다. 그리고 유기인계 농약은 종류가 다양하기 때문에 가능한 많은 성분들을 분석항목에 포함시켜야 한다.

PCB 도 성분에 따라 대기중의 분배가 다르게 나타나며 대기기체중에서도 측정되기 때문에 연안해양으로의 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. PCB 중에는 log Kow가 상대적으로 낮은 가벼운 화합물이 대기기체상태에 많이 분포하였다.

유기염소계 잔류농약, PCB는 성분에 따라 대기중의 분배가 다르게 나타나며 대기기체중의 농도가 상당량에 이르기 때문에 연안해양으로의 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. 대기중 유기염소계화합물의 연중 변화량은 유기인계농약에 비해 크지 않지만 연중 시료채취기를 계속 유지하지 못할 경우 적어도 계절별 1회, 한번에 1개월 이상의 시료채취가 이루어져야 할 것으로 본다.

4) 강수 시료채취기 선택

강수중의 PCBs 채취를 위해서는 액티브샘플러 (강수기에만 열리는)가 필요하다. 패시브샘플러는 항상 열려 있기 때문에 건상낙하에 의한 입자가 포함될 수 있다. 패시브 샘플러는 비교적 가격이 저렴하며 조작성이 간편하다.

패시브 샘플러는 비교적 가격이 저렴하며 조작성이 간편하다. 액티브샘플러 (wet-only sampler)는 오염이 심한 곳에서는 상당한 잇점이 있는데 이는 건상낙하에 의한 입자가 포함되지 않기 때문이다. OSPAR 에서는 패시브샘플러의 검교정을 실시한바 있다., PCB 회수율은 33-72% 였는데 주로 편넬에서의 흡착이 문제였다고 한다. 이러한 차이 때문에 수시로 상호검교정이 필요하다.

샘플러는 모든 계절, 모든 기후 조건에서 다 잘 작동되도록 제작되어야 한다. 편넬과 채취병에서 결빙현상이 나타나서는 안된다. 그리고 기온이 매우 높은 계절에는 채취된 시료를 냉각시켜 잘 보존되도록 해야한다. 편넬크기, 채취병 크기는 그 지역의 강수량을 모두 받을 수 있을 정도의 크기로 제작되어야 한다. PCB 등은 그 농도가 매우 낮기 때문에 많은 량의 강수를 채취할 수 있도록 제작되어야 한다. OSPAR 지역에서 사용되고 있는 강수채취기는

1) 액티브샘플러(wet-only samplers) 병, 편넬이 테플론 코팅이 되어있거나 유리로 제작되어있다. 채취된 시료가 결빙되지 않도록 가열하는 장치를 갖춘곳도 있다. 그러나 이는 극지방이라도 가열되는 과정에서 유기오염물질의 증발이 일어날 수 있기 때문에 바람직하지 못하다.

2) bulk samplers (Teflon-coated funnels of 1 m² surface area and equipped with PUF plugs)

3) 유리 편넬 유리 채취병으로 된 bulk samplers

어떤 경우에도 잘 세척되어 이물질이 미리 있는 경우가 없어야 한다. 표준 강수계를 사용하여 강수량을 동시에 정확히 측정하는 것도 중요하다.

5) 강수 시료 채취 시간 선택

강수시료 채취기간은 1주에서 - 1개월 정도가 적합하다. 어떠한 경우건 1주일 마다 시료를 가져오는 것이 필요하다. 이는 불필요한 생화학적 반응을 배제하기 위해서 이다.

6) 시료 채취기의 체적계산

채취와 동시에 풍향, 풍속, 기압, 기온 등을 기록하여야 한다. 채취 체적 계산은 다음 식과 같다.

$$V_r = t \times Q_1 \times \left[\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \right]^{\frac{1}{2}} \times \left[\frac{298 P_2}{1013 T_2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

t -- 채취 누적시간 min ;

Q_s -- 유량 m^3/min ;

Q_l -- 교정곡선상 유량 m^3/min ;

P_1 -- 유량교정시 현장 대기 기압 HP_a ;

T_1 -- 유량교정시 현장 대기 기온 K ;

P_2 -- 채취시 현장대기기압, HP_a ;

T_2 -- 채취시 현장대기기온, K.

전체 분진 농도의 분석결과표시는 다음과 같이 mg/m^3 로 한다.

$$C = \frac{W_2 - W_3}{V_r}$$

C - 시료중의 분진 농도 mg/m^3 ;

W_2 -- 시료채취 여지의 중량 mg ;

W_3 --바탕 여지의 중량 , (교정치) mg 。

V_r -- 표준상황에서의 시료채취 부피 m^3 。

중국의 해양대기 측정기준은 채취기의 유량범위 $0.8-1.2 \text{ m}^3/\text{min}$ 범위로 하고 유량지시 정확도는 $\pm 2.5\%$, 시간측정은 24시간의 5분 이내 작동시 소음은 $< 65\text{db}$ 여과지가 위치한 높이는 1.2m 등을 제시하고 있다.

7) 시료의 분석과정

시료의 분석과정은 해양환경공정시험기준 【국토해양부 고시 제2008-268호 (2008.6.27)】을 참고할 것을 권장한다. XAD-2 resin 시료는 acetone, hexane (각 24 h)으로 순차적으로 Soxhlet에서 추출할 것을 권장하며 분석도구 및 PUF는 순차적으로 각 24시간씩 acetone, petroleum ether로 추출하여 정제하여야 한다. XAD-2와 PUF의 실험방법은 수시로 체크되어야 한다.

naphthalene 같은 휘발성 물질의 경우 PUF를 빠져나오면서 파괴되는 현상이 나타나므로 주의하여야 한다.

8) 자료의 계산

유기오염물질은 대기로부터 입자의 건상낙하, 강수, 개스교환 등 여러과정에 의해 유입된다(Fig. 8-4).

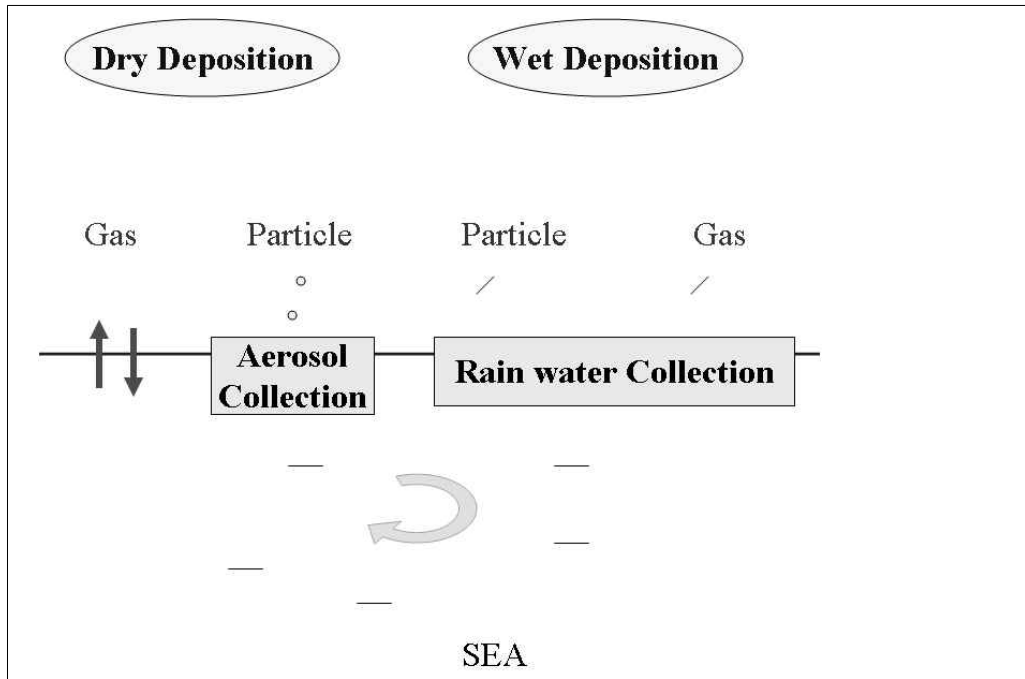


Fig. 8-4. Atmospheric input of pollutants.

이중 기체상태의 오염물질이 강수에 의해 해양으로 유입되는 부분은 개별적 측정이 어려운 관계로 강수시료에서의 분석값 전체를 사용한다.

전체 대기로부터 해양으로의 유입은 다음 식으로 주어진다.

$$F_{total} = F_{gas} + F_{dry} + F_{wet}$$

건상낙하량 계산

에어로졸입자의 건상낙하(F_{dry})는 다음 식에서 구할 수 있다.

$$F = Ca \times Vt$$

F: 낙하속도 ($\mu\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$),

Ca : 에어로졸중 조사대상 물질의 농도 ,

Vt : 전체 낙하 속도

에어로졸의 침강속도는 입자의 크기나 미기상학적 요인에 따라 달라지는데 (Hillery *et al.* 1998) 많은 경우 0.2cm s^{-1} (GESAMP 1989)를 적용한다. 참고로 Holsen *et al.* (1997)은 1 - 5 cm/sec 를 제안하고 있고 PCBs, PAHs 에 대해서 0.5 - 4 cm/sec 를 제안한 경우도 있다.

건상낙하는 큰 입자에 의해 주로 이루어진다고 알려져 있다. 특히 도시화가 많이 된 지역 등에서는 Vd 값으로 0.5cm s^{-1} 를 많이 사용한다. 다른 많은 연구에서는 0.2cm s^{-1} 를 사용한다. 따라서 Vd 값의 선택은 가장 많은 에러를 유발할 수 있는 것이다. 특히 Vd 는 각 지역에 따라 입자의 성분이 다르기 때문에 크게 달라질 수 있다.

습상낙하의 추정

습상낙하를 직접 측정하지 않고 나 Lipiatou *et al.*(1997)과 같은 방법으로 다 음식에 의해 추산할 수 있다. 이에는 입자에 의한 습상낙하만 포함되고 gas scavenging에 의한 습상낙하는 포함되지 않는다.

$$F = Wp \times Cp \times P$$

Wp = particle scavenging coefficient

Cp = PAH concentration in atmospheric aerosols

P = annual precipitation intensity

개스교환에 의한 유입

개스교환율 (rate of gas exchange) 또는 질량 플럭스는 다음식과 같이 주어진다.

$$\text{Net flux} = K_{ol}(C_w - C_a RT/H)$$

여기서 K_{ol} : 전체적인 질량 전이상수 (m day^{-1})

C_w C_a : 해수 대기 중의 농도

R : 기체상수 T : 수온

H : 헨리법칙상수

대기 해수중의 농도가 mol m^{-3} 으로 표시되고, R 이 $\text{Pa m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, T 는 절대온도 H 가 $\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$ 경우 플럭스의 단위는 $\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 이 된다. 플럭스의 방향과 정도를 파악하기 위하여 H 의 정확한 보정이 필요한데 Hornbuckle et al.(1994) 는 보정을 위해 다음 식을 사용하였다.

$$\log_{HT} = \log H_{298} + 8.76 - (2611/T)$$

PCBs의 경우 H 값은 온도가 25도에서 15도로 감소하면 2배정도 감소하는 것으로 알려져 있다. 대기±해수 교환율은 Henry's Law constant 에 직접 연관된다. 그리고 이들계수의 정확도는 H 를 얼마나 근접하게 합리적으로계산하는가에 따른다. 지속성 유기오염물질의 대기/해수 교환은 오염물질을 해역에 공급하는 중요한 과정 이며 동시에 제거과정이기도 하다. 이는 어떠한 계산과정을 거치는가에 따라 달라진다. 예를 들면 Totten et al (2003)은 미시간 호에서 향상된 헨리법칙상수 사용과 새로운 mass-transfer rates 적용에 의해 과거 계산보다 2-20배 큰 PCB 교환값을 얻을 수 있었다,

연간 유입량 계산을 위한 방법

가장 이상적인 방법은 대기중의 기체상태로 있는 유기오염물질의 농도를 연중 계속 측정하고 표층수 중의 유기오염물질 농도 역시 계속적으로 관찰하여 유입량을 계산하는 것이다. 그러나 이는 너무 많은 시간과 노력을 필요로 한다. PUF 플러그에 흡착되는 기체상태 유기오염물질을 짧은 시간 간격으로 계속 채취하는 것도 문제이며 변화성이 심한 해수중의 농도를 연중 계속 측정하는 것도 매우 어려운 일이다. 따라서 일정한 시간, 공간에 따른 해수, 대기중의 농도로 연간, 계절의 플럭스를 추산하는 것이 가장 타당한 방법이다. 향후 습상낙하는 강수뿐만 아니라 안개에 의한 것도 고려되어야 한다.

Casco Bay Air Deposition Study Team에서는 실제 대기 모니터링한 자료가 적거나 없을때 대기로 부터의 연간 해양으로의 유입량을 간단히 추정할 수 있는 방법을 제시하고 있다. 지역의 상용된 자료, 그리고 문헌 자료를 이용하는 이 방법은 질소, 수은, PAH에 대해 이러한 추정방법은 점원이나 우수에 의한 유입량 이외의 오염유입량을 계산해내는 접근방법의 좋은 시발점이다. \

2. 제언 - 육상기인 오염부하량 산정

해안배출을 적절히 관리하려면 먼저 그 해역으로 유입되는 오염물질의 총량을 파악하여야 한다. 오염부하량 산정은 관측 또는 계산모델에 의해 이루어진다. 관측에 의한 부하량 파악은 유량측정, 농도측정, 부하량 계산의 과정으로 구성되며 모델에 의한 부하량 파악은 오염원에 대한 데이터베이스로부터 오염물질의 운반, 분해 과정을 감안하여 계산된다.

수질오염으로부터 발생된 오염물질부하를 발생부하, 배출부하 및 유달부하 등 3가지로 흔히 구분한다. 발생부하는 인간활동에 의해 발생하는 오염물질 총량으로 생활하수, 분뇨, 축산폐수, 공장폐수 등의 점오염원과 도시 우수 유출수, 농경지 우수 유출수, 매립지 침출수, 자연녹지 배수 등의 비점오염원에서 발생하는 오염물질이 포함된다. 배출부하는 오염물질이 발생한 장소로부터 공공수역으로 유출되는 오염물질량이다. 유달부하는 배출되는 지점으로 부터 대상으로 하는 하천 및 호소로 유입하는 부하를 의미한다.

오염물질 발생부하량은 발생원(인구, 토지, 가축)에 각 발생원별 원단위 (인구:g/인/일, 토지:kg/km²/일, 가축:g/두/일)를 곱하여 산정한다. 오염물질 배출부하량은 각 발생원에 따라 다른 기준을 토대로 산정하는데 인구에 의한 배출량은 유역인구에 하수발생 원단위(gr BOD/인/일)을 곱하여 산출한다. 토지는 일반적으로 전, 답, 임야, 대지 및 기타용지로 구분되며 이들 토지로부터 하천으로 배출되는 오염물질은 토지면적에 각각의 오염물질 발생원단위(kg BOD/km²/일)를 곱하여 산출한다. 가축은 일반적으로 축사에서 발생하는 오염물질량을 원단위를 적용하여 계산한다.

오염물질 유달부하량 및 유달율은 해당지역의 자연지리적 조건에 따른다. 발생원에서 하천으로 배출된 오염물질은 하천을 따라 이동하며 침전과정 및 미생물에 의한 유기물 분해를 통하여 자연정화된 후 대상하천(본류구간)으로 유입된다. 이때 자정작용의 정도는 오염물질이 유하하는 거리, 즉 유하시간과

하상구배 및 조도, 기타 환경조건 등에 따라 다르므로 오염물질 유달 부하량은 하천을 하상구조 등이 비슷한 구간으로 구분한 후 오염물질 배출부하량에 자정율과 유하거리를 적용하여 산출하는 것이 원칙이다(국립환경연구원, 1990). 그러나 하천을 조건이 비슷한 구간으로 세분하기가 어려울 경우는 일률적으로 하나의 구간으로 가정하고 오염물질 배출부하량에 유하거리를 적용하여 오염물질 유달부하량을 산출하기도 한다.

오염부하량을 계산하는 모델에는 여러 가지 방법이 있는데 그중 배수역 모델은 단순, 중간, 상세한 형태의 모델로 나눌 수 있다. 단순 배수역 모델(Simple Watershed Methods)은 배수역의 중요한 오염물질을 쉽고 빨리 구별해내기 위해 사용되며 배수역의 물리적 특징과 오염물질 배출의 경험적 관련성에서 계산된다. 빠르고 최소의 자료를 필요로 한다는 장점이 있으나 도출된 값은 단순하고 예측능력이 극히 제한적이며 다른 지역에 적용하기 어렵고 물질의 분해 변형을 고려하지 않는다는 단점이 있다. 중규모 배수역 모델(Mid-Range Watershed Models)은 관리 대안들의 정성적 산정을 가능하게 할 수 있으나 정량적인 결과를 도출하기 어렵다. 넓은 지역을 다룰 수 있으며 오염부하의 계절적 연간 변화, 장기적인 수질 변화 경향을 평가할 수 있다.

그러나 예측 정확도에 한계가 있으며 대부분의 경우 오염물질의 분해와 변형을 고려하지 않고 배수역내의 이동에 대한 상세한 점이 생략된다. 상세한 배수역 모델(Detailed Watershed Models)은 오염부하와 해양영향에 대해 정확한 추정이 가능한 모델이다. 이는 각각의 관리대안들로부터 발생하는 오염물질 부하 산정을 위해 시간 비용을 투입하는 것이다. 이 모델은 단순한 현상 묘사보다는 문제의 원인과약에 중점을 두며 침투, 유출, 오염물질 축적, 하천수-지하수 상호작용 등 물리적 현상을 고려한다.

장점으로는 입력, 출력 자료가 높은 해상도를 가지며 억제조치를 수립하기 위해 상세한 수리학적 시뮬레이션을 행한다는 것이다. 또한 생물학적 모델링

과의 연계가 가능하며 GIS나 새로운 인터페이스에 의해 모델의 사용 편의성이 개선될 수 있다는 장점이 있다. . 단점으로는 자료수집과 모델 적용에 비용, 시간이 많이 소요되며 일반인이 쉽게 사용할 수 없고 유속, 침강, 분해 기타과정에 대한 계수를 미리 파악해야 한다는 것이다.

환경관리를 위해 어떤 모델을 적용할 것인가의 선택은 목적에 따라 달라진다. 어떤 경우에는 단순한 모델로 충분하며 어떤 경우에는 여러 모델을 복합적으로 사용하여야 한다. 어떤 모델을 선택할 것인가의 기준은 오염물질의 종류, 보호해야할 대상, 필요한 자료와 하드웨어 비용, 요구되는 정확도, 훈련된 인력 확보여부 등에 따르게 된다. 모델링 접근을 위해서는 기존자료에 의한 배수역 특성파악, 적합한 모델 선택, 시뮬레이션할 과정과 단계 선택, 배수역 구분, 시뮬레이션 과정과 시간 선택, 모델 보정과 유효화 등의 단계를 거치게 된다. 모델은 실제 일어나는 일을 단순화한 것이기 때문에 불확실성을 가질 수밖에 없으므로 이러한 점이 모델 접근방법에서 감안되어야 한다.

모델에서의 직접계산은 복잡한 과정을 거치게 된다. 비점원(Non-point source) 직접유입은 물질들이 하천을 거치는 동안의 정화과정을 거치지 않았기 때문에 중금속, 미량 유기오염물질 등 유해물질을 많이 포함하여 매우 중요하게 여겨진다. 물질유입 총량을 산정하는 것은 고도의 기술을 필요로 하는데 이는 해안의 모든 지점에 인력이 상주하며 여러 화학물질들의 유입을 전부 분석할 수 없기 때문이다.

따라서 육상유입원에 대한 충분한 데이터베이스와 인간활동별 물질발생률, 물질의 이동중 분해, 흡착, 제거되는 비율을 감안한 유달율, 하계망의 정확한 지리정보 등을 연결한 전산화된 시스템이 필요하게 되었다. 이러한 시스템은 연안역 사용에 변화가 올 경우 향후 유입될 물질의 종류와 양을 예측할 수 있게 해주기 때문에 환경관리와 연안역 이용관리에 결정적인 정보를 제공할 수 있다.

미국 NOAA의 National Ocean Service에 속하는 Strategic Environmental Assessment Division에서는 The National Coastal Pollutant Discharge Inventory 프로그램을 통해 오염물질의 연안해양유입에 대한 전산화된 계산시스템을 구축해놓고 있다. 이 계산 프로그램에서 오염원은 점오염원과 비점오염원으로 나눈다. 이 프로그램에서 점 오염원 계산을 위해서는 배출원에서의 데이터베이스(각 시설에 대한 수리학적지수, 배출용량, BOD, TSS 부하량과 농도) 확보, 폐수처리장과 각 산업시설에 대한 특징적인 정보에 관한 데이터베이스 확보, 오염부하량 측정을 위한 계산절차 결정의 3단계를 거친다.

비점오염원중 도시지역 유출수에 의한 오염부하 (Urban Runoff) 계산은 도시면적에 관한 자료수집, 도시의 토지이용에 관한 자료수집, 강우에 의한 유출용량 계산, 도시 유출 오염물질 부하량 계산등 4단계를 거치게 된다. 비도시지역 유출수 (Nonurban Runoff)에 대해서는 경작과 같은 인간활동과 자연현상에 의해서 표층토양이 바람, 강우 등에 노출되어 침식된 퇴적입자와 함께 수질에 유해한 물질 등도 이동되므로 TSS의 부하량 측정과 영양염, 중금속, 농약, DO 등도 함께 측정해서 유출량을 계산한다.

미국의 농업지역에서 화학물질의 이동과 분해를 예측하는 모델중에는 CREAMS (Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems)가 공개된 모델로 널리 적용되고 있다. 지하수에 대해서도 GLEAMS (Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems) 라는 이름으로 추가적인 모델이 작성되어있다.

앞으로 오염물질 부하량계산은 더욱 개선되어야 하는데 WHO등이 적용하는 단순한 계산방법에서 벗어나 점차 미국의 NCPDI가 적용하는 구체적인 계산방법쪽으로 접근해가야 한다. 오염물질 유입량은 연안해양의 생태환경에 미치는 영향을 고려하여 적정 농도로 조절되어야 하기 때문에 연안해양으로의 정

확한 유입량산정은 매우 중요하다. 이러한 정확한 육상기인 오염물질유입량의 측정과 제도적 규제, 조절은 연안역 통합관리의 필수적 요소로서 향후 환경보전 정책의 중요한 틀이 될 수 있을 것이다.

미국 EPA의 BASINS (Better Assessment Science Integrating Point and Nonpoint Sources)는 다목적 환경분석시스템으로 GIS와 통합하여 육상배수역의 환경자료, 현재의 환경평가 내용, 모델수단을 하나의 패키지로 묶은 것이다. 이는 PC에 설치하여 많은 량의 점오염원과 비점오염원 자료를 쉽게 평가할 수 있게 하며 지방, 주 정부에서 배수구역의 수질 관련 연구를 할 때 사용 할 수 있도록 설계된 다목적 환경분석시스템이다.

BASINS는 총량규제를 포함한 배수구역 관리와 환경보전에 경제적인 접근 방법을 지원하는데 환경정보를 검정하고 환경시스템 분석을 지원하며 관리대안들을 시험하는 기반을 제공한다. BASINS는 평가수단, 공간자료, 배수역 수질모델 들을 갖고 있으며 GIS는 통합적인 작업기반을 제공한다. 미국의 경우 육상의 각종 환경자료, 자연환경의 기반자료들이 웹을 통해 쉽게 접근할 수 있어 이를 사용한다. 국내의 경우 이러한 자료를 웹에 올릴 수 있는 기반이 필요하며 현재 환경부에서 활발한 GIS 기반의 환경관리를 위한 작업을 계속하고 있다.

제 9 절 결론 및 제언

본 연구의 목적은 연안해역으로 유입되는 다양한 오염원의 종류를 파악하고 그 유입량을 산정하는 요소기술, 핵심기술을 검토하고 연구하는 것이었다.

여러 경로로부터 아산만 해역으로 유입되는 오염물질량을 종합적으로 산정하기 위한 요소기술 연구를 수행하였다. 유기오염물질의 경우 에어로졸뿐 아니라 대기/해수의 기체교환에 의해서도 해양에 유입되기 때문에 이들을 정량적으로 산정하기 위한 기술을 연구하였다. 유기오염물질들의 각 개별성분에 따라 에어로졸과 대기기체에 분배되는 특성이 다르기 때문에 이들 각각의 물질유입 특성에 대해 연구하였다. 지금까지 국내에서 연구가 극히 미진한 유기인계 농약의 유입특성을 대기, 해수, 부유입자에 대하여 광범위하게 조사하였다. 유입경로에서의 오염물질 분배특성을 PAH, PCB, 유기염소계 잔류농약, 유기인계 농약을 대상으로 조사하여 미량으로 존재하는 유해오염물질에 대한 환경관리책 수립에 기여하도록 하였다. 방사능 측정에 의한 지하수로부터의 물질유입량 산정기술을 아산만 해역에 적용하여 지금까지 오염물질 유입총량 계산에 포함되지 못하였던 지하수 기인 오염원에 대한 연구 방법을 제시하였다. 오염물질 유입량 산정을 위해 외국에서 사용하고 있는 요소기술들을 조사하고 아산만 환경에의 적용성을 검토하였다.

연구기간동안 아산만에서 검출된 농약은 28종류였다. 이 중 아산만환경에서 가장 많이 존재하는 유기인계 농약은 IBP, DDVP 였다.D유기인계 농약의 분포는 농약의 적용 작물 및 사용 시기와 가장 밀접한 관계가 있었으며 강수량과도 큰 관계가 있었다. 유기인계 농약의 공간적인 분포경향은 상류에서 하류지역으로 갈수록 농도가 낮아지는 경향을 확실히 볼 수 있는데, 이는 유기인계 농약이 담수에 의해 해양환경으로 유입된 후 해수에 의한 분해 및 희석에 의한 것으로 보인다. 분석된 유기인계 농약 중 DDVP, IBP, diazinon, phorate, azinphos-ethyl, chlorfenvinfos는 부유입자에 흡착하는 성질이 큰 것으로 나타났다. 환경 중에서 유기인계 농약은 Log K_{ow} 가 클수록 부유입자에 흡착이 잘 되는 것으로 나타났다. 오염물질의 입자에의 흡착은 연안이나 수권 생태계에

많은 영향을 줄 수 있는 요인이 되기 때문에 이에 대한 더욱 자세한 연구가 필요하다. 본 연구에서 조사된 위와 같은 아산만내 유기인계 농약의 분포특성을 감안할 때 유기인계 농약의 점원, 비점원 유입량 산정을 위해서는 연중 일관된 현장조사에서 해수/부유입자의 유기인계 농약 분포를 파악하여야 할 것이다. 또한 다양한 성분의 유기인계 농약이 검출되기 때문에 시료분석 방법은 이들 성분을 다 포함할 수 있어야 한다고 본다.

2007년 삽교호, 평택항서측, 음섬, 아산, 아산호의 해수중 용존된 tPCB 농도는 각각 2.04, 2.00, 1.55, 2.37, 6.44ng/L 였다. 염소수에 따른 PCB 성분조성을 보면 trichloro-CB 와 tetrachloro-CB가 중요한 부분을 차지하였다. 2007년 삽교호, 평택항서측, 음섬, 아산, 아산호의 해수중 입자상태의 tPCB 농도는 각각 0.57, 0.54, 1.34, 0.64, 1.06ng/L 였다. 염소수에 따른 PCB 성분조성을 보면 tetrachloro-CB 와 pentachloro-CB가 중요한 부분을 차지하였다.

삽교지역에서 2006년 8월에 측정된 에어로졸중의 DDVP 농도인 0.57 ng/m^3 를 기준으로 하면 해수로의 연간 DDVP 건상낙하량은 $36.1 \text{ ng/m}^2/\text{yr}$ 로 추산할 수 있고 아산만 전체에 대해서는 1445mg에 달할 것이다. 강우에 의한 에어로졸 상태 DDVP의 습상낙하량은 아산만 전체에 대하여 연간 2979mg으로 추산할 수 있다. 그러나 이는 유기인계 농약의 농도가 높은 8월의 경우이므로 실제 낙하량은 훨씬 적을 것으로 보인다. 기체상태의 Diazinon이 대기/해수면에서 교환되는 량을 별도로 추산하여야 한다. 이를 시험적으로 계산해보면 약 $16.7 \text{ ng/m}^2/\text{yr}$ 가 된다. 그러나 좀 더 정확한 상수의 적용을 위해서는 아직 검증되어야할 단계가 많다고 본다. 삽교지역에서 측정된 에어로졸중의 IBP 농도 (0.062 ng/m^3)를 기준으로 하였을 때 해수로의 연간 건상낙하량은 $7.5 \text{ ng/m}^2/\text{yr}$ 이며 아산만 전체에 대해서는 연간 298mg의 IBP가 유입될 수 있다고 볼 수 있다 강우에 의한 에어로졸 상태 IBP의 습상낙하량은 아산만 전체에 대하여 연간 614mg으로 추산할 수 있다. 기체중의 IBP가 대기/해수면에서 교환되는 량을 추산하면 약 1031mg 정도였다.

유기인계 농약은 성분에 따라 대기중 에어로졸과 기체상태의 분배가 다르게

나타난다. 본 연구에서는 상당량의 유기인계 농약이 기체상태로 존재하는 것을 확인하였다. 대기기체중의 유기인계 농약도 기체교환에 의해 연안해양으로 직접 유입될 수 있기 때문에 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. 또한 본 연구에서 유기인계 농약은 사용시기에 따라 대기중 농도의 변화가 심하여 연중 상시 채취가 이루어져야 할 것으로 보인다. 시료채취 지역에 따라서도 대기중 유기인계 농약의 농도는 차이가 많아 가능하면 많은 지점에 시료채취기를 설치하여야 할 것이다. 그리고 유기인계 농약은 종류가 다양하기 때문에 가능한 한 많은 성분들을 분석항목에 포함시켜야 한다.

2008년도 아산만의 삼교, 음섬지역에서 채취한 대기시료중 유기염소계 농약의 농도를 측정한 결과 에어로졸뿐 아니라 에어 (대기 기체)중에서도 상당량의 유기염소계 농약이 측정되었으며 log Kow가 상대적으로 낮은 HCHs는 에어로졸보다 대기기체중에 많이 분포하였다. 이러한 물질들은 대기/해수 교환에 의해 아산만으로 유입될 수 있을 것이다. 2006년 8월 18일의 에어로졸중 tPCB 농도인 33.6 pg/m^3 을 기준으로 하면 건상낙하에 의해 연간 84.6mg/yr 의 tPCB가 아산만 해역으로 유입될 수 있을 것으로 추산할 수 있다. 강우량 1300mm 를 기준으로 하였을 때 습상낙하량을 추산하면 연간 174.4mg/yr 의 tPCB가 아산만 해역으로 유입될 수 있을 것으로 추산할 수 있다.

PCB 도 성분에 따라 대기중의 분배가 다르게 나타나며 대기기체중에서도 측정되기 때문에 연안해양으로의 유입량을 산정할 때 에어로졸과 대기기체로부터의 유입량을 별도로 계산하여야 할 것이다. PCB 중에는 log Kow가 상대적으로 낮은 가벼운 화합물이 대기기체상태에 많이 분포하였다.

아산만은 그 표면수에서 부유물의 함량이 $20\text{-}30 \text{ mg/L}$ 이고 아산호와 삼교호는 $40\text{-}100 \text{ mg/L}$ 로서 입자함량이 매우 높은 해역이다. ^{210}Po 의 경우 입자상과 용존상 간의 분배계수는 아산만에서는 $3.2 - 4.6 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 이고, 평택호와

삽교호의 경우는 아산만 보다 약간 낮은 $0.9-2.5 \times 10^7 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 였다.

아산만해역에서 해수의 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 방사능비는 2005~2007년에는 0.9 ~ 1.1이 었으나, 2008년에는 0.5 ~ 0.7로써 매우 낮았다. 담수 end member의 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 의 activity ratio 값을 2005년, 2006년, 2007년, 2008년의 4개년에 걸쳐서 담수호 (삽교호, 평택호)에서 관측한 결과 그 값은 0.44 ± 0.05 로서 비교적 균일하였다. 이는 해수의 경우의 절반에 해당되어 담수 추적자로 사용할 수 있음이 판명되었다. 이 값은 향후 한국 서해 연안 해양의 해수 혼합 모형 에서 담수 end member로서 사용될 수 있을 것이다.

향후 해상기인, 대기, 지하수 등 모든 경로의 오염원이 총량산정에 포함되어 야 하며 이들 각 오염원 경로의 기여율이 신빙성 있게 산정되어야 한다. 유입 되는 오염물질들은 다양한 형태 (용존, 입자, 유기물과 결합 등)로 존재하며 이 는 하구역내 및 연안해역에서 복잡한 침강, 흡착, 축적, 제거 등 순환 과정을 거치게 된다. 이들 순환과정에 대한 파악과 모델링기술은 연안해역에서의 오염물질 잔류와 변형에 대한 정량적 분석결과를 제공하기 때문에 해양환경분석 시스템의 중요한 부분을 차지한다. 모델과정에서는 다양한 상태변수를 포함시 켜 정확성을 향상시켜야 하며 N, P 등에 국한되지 않고 미량 오염물질까지 모 델범위를 확대하여야 한다.

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

여러 경로로 부터의 오염물질 유입량을 종합적으로 산정하기 위한 요소기술 연구를 수행하였다. 또한 이러한 조사를 수행할 때 참고가 될 수 있는 기술지침(매뉴얼)을 대기유입오염원 중심으로 작성하였다. 유기오염물질의 경우 에어로졸뿐 아니라 대기/해수의 기체교환에 의해서도 해양에 유입되기 때문에 이들을 정량적으로 산정하기 위한 기술을 연구하였다. 유기오염물질들의 각 개별성분에 따라 에어로졸과 대기기체에 분배되는 특성이 다르기 때문에 이들 각각의 물질유입 특성에 대해 연구하였다. 지금까지 국내에서 연구가 극히 미진한 유기인계 농약의 유입특성을 대기, 해수, 부유입자에 대하여 광범위하게 조사하였다. 유입경로에서의 오염물질 분포특성을 조사하여 미량으로 존재하는 유해오염물질에 대한 환경관리책 수립에 기여하도록 하였다. 방사능 측정에 의한 지하수로부터의 물질유입 파악기술을 아산만 해역에 적용하였다. 오염물질 유입량 산정을 위해 외국에서 사용하고 있는 요소기술들을 조사하고 아산만 환경에의 적용성을 검토하였다. 본 연구에서 개발된 기술들은 여러 인접분야에 많은 기술파급효과를 가져 올 수 있는데 특히 다른 연안해역 연구 기술에 직접적으로 활용될 것이다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 개발된 결과는 연안의 환경을 보호하기 위한 정책결정과 연구사업에서 바로 활용될 수 있도록 하는 것이 목적이다. 우선 연구결과는 국가가 주도하는 하천의 하구와 주변 연안역의 개발에 따른 환경변화를 예측하는 기반자료로 활용될 것이다. 연안 오염물질 수용능력 평가 및 연안폐수 배출허용량 산정 자료로 활용될 수 있으며 연안 환경 용량 파악을 통한 수질관리 및 개선지침으로 활용될 것이다.

연안 이용 및 해양산업 (투기산업 및 연안 개발) 관리를 위한 정책자료로 활용될 수 있으며 오염물질의 기원 파악으로 오염물질 확산범위 파악에 활용될 것이다. 그리고 연안육역 이용변화에 따른 연안해양으로의 물질유입 변동량 예측기술 개선을 지원할 것이며 해저지하수 경로 오염물질 누출파악 기술의 기반이 될 것이다. 또한 연안역 오염물질 수용 능력 예측을 위한 기반 조성할 수 있을 것이다. 국제 연구 프로그램 (연안역 육지·해양 상호작용 계획)에 적극 참여함으로써 국제적 신뢰도 및 위상 강화를 이룰 수 있다.

본 과제에서 개발된 기술은 또한 여러 국제기구들이 추진하는 지역해 환경보전 연구에 그대로 적용될 수 있다. 본 연구는 국제적인 환경의 무역장벽화동향에 대처하는데 크게 활용될 수 있을 것이다. 예로써 폐기물투기와 관련된 런던협약에서는 해양환경중의 유독물질 분포와 생물영향 등에 대한 광범위한 자료와 조사계획의 제출을 요구하고 있다. 또한 UNEP의 육상기인 오염물질 규제안(GPA-LBA, 1995)에 대비한 환경기술 축적으로 국가의 산업활동이 위축을 받지 않도록 하는데 활용될 것이다.

또한 연안해역의 효율적 관리, 개발과 해양환경 보전을 위한 연안역 통합관리의 연구에도 본 과제에서 수행된 연구내용들이 사용될 수 있을 것이다. 그

리고 이러한 연구는 전지구적 환경오염에 대한 연구능력을 확충시켜 지구환경 변화 연구에도 활용 될 전망이다.

제 6 장 참 고 문 헌

국립수산진흥원 (1996), 한국 연안 어장 환경오염 조사결과 보고서 (1989~1994), 255.

국립환경과학원 2008. 제2단계 수계오염 총량관리기술지침.

기상청 <http://www.kma.go.kr/>

농업과학기술원 <http://www.niast.go.kr/>

박종성 (1991), 식물병리학, 향문사, pp.506.

서용찬. 허미경, 김선영, 신재은, 박영훈, 김기동 (2008), Efficiency Evaluation of Organophosphorous pesticides Analysis by ASE pre-treatment Technique and its application to Vegetable Samples, J. of the Kor. Soci. for Environ. anal., Vol.11, No. pp. 1-5.

서울대학교. 1997. 연안저서환경 건강평가기술. 환경부 보고서 9-4-1.

이태원 (1991), 아산만 저어류. I 적정 채집방법. 한국수산학회지, 제24권, pp. 248-254.

이태원 . 김광천 (1992), 아산만 저어류 II. 종 조성의 주야 및 계절변동, 한국 수산학회지, 제25권, pp.103-114.

이태원, 황선완 (1995), 아산만 저어류 IV. 종 조성의 최근 3년간(1990~1993) 변화, 한국 수산학회지, 제28권, pp. 67-79.

임은진, 이재영 (2004), 하수슬러지의 토양개량제 적용 시 유기인계농약의 흡착 능력에 관한 연구, 한국지하수토양환경학회, 제9권, 제1호, pp. 95-103.

조석호, 안대명, 이창한, 김성수, 안갑환 (2004), 폐 슬러지를 이용한 중금속 생체흡착의 흡착평형, 대한환경공학회 2004 춘계학술연구발표회 논문집, pp. 1100-1103.

한국해양연구소. 2000. 황해 연안오염 저감대책. 한국해양연구소 보고서 BSPM 00060-00-1181-4.

한국해양연구원. 2002. 황해 연안오염 저감대책. 한국해양연구원 보고서 BSPM 120-00-1413-4

한국해양연구원. 2003. 황해 연안오염 저감대책. 한국해양연구소 보고서 CRPM 165-00-1523-4.

한국해양연구원. 2004. 황해 연안오염 저감대책. 한국해양연구원 보고서 BSPM 230-00-1591-4

Abdel-Halim, K.Y., Salama,A.K., El-khateeb,E.N. and Bakry, N.M (2006), Organophosphorus pollutants(OPP) in aquatic environment at Damietta Governorate, Egypt: Implications for monitoring and biomarker responses", Chemosphere, Vol. 63, No. 9, pp. 1491-1498.

Baker, J.E., Eisenreich, S.J., 1990. Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air - water interface of Lake Superior. Environmental Science and Technology 24, 342 - 352.

- Baumard, P., H. Budzinski and P. Garrigues. 1998. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the Western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 765-776.
- Baumard, P., H. Budzinski and P. Garrigues, J.F. Narbonne, T. Burgeot, X. Michel and J. Bellocq. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbon burden of mussels in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research* 47, 415-439.
- Bergamaschi, B.A., Kuivila, K.M. and Fram, M.S. (1999), Pesticides Associate with Suspended Sediment in San Francisco Bay During the First Flush, December 1995, U.S. Geological Survey Toxic Substance Hydrology Program, Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March 8-12, 1999, Contamination of hidrologic Systems and related ecosystems Vol.2.
- Bidleman, T.F. and C.E. Olney. 1974. Chlorinated hydrocarbons in the Sargasso sea atmosphere and surface water *Science* 183, 516-518.
- Burhler, S., I. Basu, R.A. Hites. 2001, *Environ. Sci. Technol.* 35 : 2417.
- Cai, D.J., L.J. Sun, J.L. Ke and G.C. Tang. 1992. Pesticide usage in China. Report prepared for Environment Canada. Downsview, Ontario, Canada.
- Chen, J.P., Pehkonen, S.O. and Lau, C.C. (2004), Phorate and Terbufos adsorption onto four tropical soils, *Colloids and surfaces A, Physiochem. Eng. Aspects.*, Vol. 240, pp. 55-61.

- Choi, J.Y., Yang, D.B., Ju, H.J. Kim, K.T., Hong, G.H. and Shin, K.H. (2006),
Distriburion characteristics of organophosphorous pesticides in Asan Bay, Korea,
J. Kor. Soc. Mar. Environ. Eng., Vol. 9, No. 3, pp. 176-186
- Choi, H.G., J.S. Park, and P.Y. Lee. 1992. Study on the heavy metal
concentration in messels and oysters from the Korean coastal waters. Bull.
Korean Fish. Soc. 25(6), 485-494.
- Collier, T.K., J.E. Stein, R.J. Wallace and U. Varanasi. 1986. Xenobiotic
metabolizing enzymes in spawning English sole (*Parophrys vetulus*)
exposed to organic-solvent extracts of marine sediments from contaminated
and reference areas. Comp Biochem Physiol 84C, 291-298.
- Colombo, J.C., C. Bilos, M. Campanaro, M.J. Presa and J.A. Catoggo. 1995.
Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides by
the Asia Clam *Corbicula fluminea*; its use as a sentinel organism in the
Rio de la Plata Estuary, Argentina. Environmental Science Technology 31,
3551-3557
- Colombo, J.C., E. Pelletier, C. Brochu and M. Khalil. 1989. Determination of
hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon
distribution indexes. Case Study: Rio de La Plata estuary, Argentina.
Environmental Science and Technology 23, 888-894.
- Connel, D.W. and G.J. Miller. 1984. Chemistry and Ecotoxicology of Pollution.
Wiley Interscience. Pub. New York. 444p.

Cooke, M.C., Shaw, G. and Collins, C.D. (2004), Determination of solid-liquid partition coefficient (K_d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soil., *Environ. Poll.*, Vol. 132, pp. 541-552.

Cunningham, P.A. and C.O. Whitaker. 1989. A Survey of the Status of Biomonitoring in State NPDES and Nonpoint Source Monitoring Programs. Prepared for the Office of Policy, Planning, and Evaluation, U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Institute, Research Triangle Park, NC.

DiToro, D.M. 1988. Briefing Report to the Science Advisory Board equilibrium partitioning approach for generating sediment criteria. United States Environmental Protection Agency.

DiToro, D.M., C.S. Zarba, D.J. Hansen, W.J. Berry, R.C. Swartz, C.E. Cowan, S.P. Pavlou, H.E. Allen, N.A. Thomas and P.R. Paquin. 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry* 10, 1541-1583.

Djomo, J.E., P. Garrigues and J.F. Narbonne. 1996. Uptake and depuration of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by the zebrafish (*Brachydanio rerio*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 1177-1181.

Doskey, P.V., Andren, A.W., 1981. Modelling the flux of atmospheric polychlorinated biphenyls across the air-water interface. *Environmental Science and Technology* 15, 705-711.

Duce, R.A., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Menard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J-M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, and M. Zhou , 1991. The atmospheric input of trace species to the World Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 193-259.

Eisenreich, S. J.; Hornbuckle, K. C.; Achman, D. R. Air-water exchange of semivolatile organic chemicals in the Great Lakes. In *Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters*. Baker, J. E., Ed.; SETAC Press: Pensacola, FL, 1997.

Eisenreich, S. J.; Strachan, W. M. J. Estimating atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes An update. National Water Research Institute, Environment Canada, Burlington, ON, 1992; 59 pp.

Eisler, R. 1986. Polychlorinated Biphenyl Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review. U.S. Fish and Wildlife Services Biol. Rep. 85(1.7). Patuxent Wildlife Research Center, Laurel, MD. 72 pp.

Eisler, R. 1987. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review. U.S. Fish and Wildlife Services Biol. Rep. 85(1.14). Patuxent Wildlife Research Center, Laurel MD. 134 pp.

Feagley, S. E. and Kim, J. H. 1995. Adsorption and Leaching of cis and tras-Permethrin in the soil, *J. of the Kor. Environ. Sci. Soci.*, Vol. 4, pp. 379-386.

Fowler, S. 1990. Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment. *Mar. Environ. Res.* 29, 1-64.

GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). 1989. The atmospheric input of trace species to the world ocean. Rep. Stud. GESAMP, 38, 111pp.

Gioia, R., J.H. Offenberga, C.L. Gigliottib, L.A. Tottena, S. Dua, S.J. Eisenreich. 2005. *Atmos. Environ.* 39 : 2309.

Hillery, B.R., M.E. Simcik, I. Basu, R.M. Hoff, W.M.J. Strachan, D. Burniston, C.H. Chan, K.A. Brice, C.W. Sweet and R.A. Hites. 1998. Atmospheric deposition of toxic pollutants to the Great Lakes as measured by the integrated atmospheric deposition network. *Environmental Science and Technology* 32, 2216-2221.

Hites, R.A., LaFlamme, R.E., Windsor, J.G., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 873-878.

Hong, G.H., S.H. Kim, C.S. Chung, J.H. Lim, D.B. Yang, K.T. Kim, S.H. Lee and S.K. Park. 1999. Atmospheric input of pollutants to the northeast Asian marginal seas. Proceedings of MARPOLSER 98, Metocean Services for Marine Pollution Emergency Response Operations. (Townsville, Australia 13-17 July 1998) Marine Meteorology and Related Oceanographic Activities Report No. 44 W.M.O. pp 113-155.

Hornbuckle, K.C., Sweet, C.W., Pearson, R.F., Swackhamer, D.L., Eisenreich, S.J., 1995. Assessing annual water-air fluxes of poly-chlorinated biphenyls in Lake Michigan. *Environmental Science and Technology* 29, 869-877.

Hornbuckle, K.C., Jeremason, J.D., Sweet, C.W., Eisenreich, S.J., 1994. Seasonal variations in air-water exchange of polychlorinated biphenyls in Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1491 - 1501.

Hornbuckle, K.C., Achman, D.r., Eisenreich, S.J., 1993. Over-water and over land polychlorinated biphenyls in Green Bay, Lake Michigan. *Environmental Science and Technology* 27, 87 - 98.

Howard, 1991 대기 유기인 클로르피리포스

Glotfelty, D.E., Williams, G.H., Freeman, H.P. and Leech, M.M. (1990) Regional atmospheric transport and deposition of pesticides in Maryland. In, *Long-range Transport of Pesticides*, D.A. Kurtz, Ed. Lewis Publishers, Inc. Chelsea, MI p. 199-222.

IOC/GOOS 1996. A strategic plan for the assessment and prediction of the Health of the Ocean : A module of the Global Ocean Observing System.

IRIS (Integrated Risk Information System). 1992. U.S. Environmental Protection Agency, Duluth, MN.

Iwata, H., S. Tanabe, N. Sakai, A. Nishimura and R. Tasukawa. 1994. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water, and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global

redistribution from lower latitudes. *Environmental Pollution* 85, 15-33.

Jaward, F.M., Barber, J.L., Booij, K., Dachs, J., Lohmann, R., Jones, K.C., 2004. Evidence for dynamic air - water coupling and cycling of persistent organic pollutants over the open Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2617 - 2625.

Kannan, K., S. Tanabe and R. Tatsukawa. 1995. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in fish in Tropical Asia and Oceania. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2673-2683.

Kennedy, S.W. (1991). The mechanism of organophosphate inhibition of cholinesterase—proposal for a new approach to measuring inhibition. In: Mineau, P. (Ed.), *Cholinesterase-Inhibiting Insecticides: Their Impact on Wildlife and the Environment*. Elsevier, New York, pp. 73-87.

Kidd, H., James, D.R., Eds. 1991. *The Agrochemicals Handbook* (3rd ed.), Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, 5-14.

Knap, A.H. 1990. The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances. NATO AASI Series, vol 297, Kluwer Academic, Dordrecht.

Lammel, G. Y. Ghim, A. Grados, H. Gao, H. Huhnerfuss, R. Lohmann. 2007. *Atmos. Environ.* 41 : 452.

Landrum, P.F. and J.A. Robbins. 1990. Bioavailability of sediment-associated contaminants to benthic invertebrates. p. 237-263, In *Sediments* ;

Chemistry and Toxicity of In-place pollutants, ed. by R. Baudo, J.P. Giesy and H. Muntau, Lewis Publishers, Michigan.

Larsen, P.F., D.F. Gadbois and A.C. Johnson. 1986. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Maine sediments : Distribution and mode of transport. *Mar. Environ. Res.* 18, 231-244.

Laurenstein, G.G. and A.Y. Cantillo, 1993. Sampling and analytical methods of the national status and trends program, national benthic surveillance and mussel watch projects 1984-1992. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 71, 182p.

Laurenstein, G.G. and A.Y. Cantillo, 1998. Sampling and analytical methods of the national status and trends program, national benthic surveillance and mussel watch project : 193-1996 update, NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 130, 233pp.

Li, D.H., Dong, M., Shim, W.J., Hong, S.H., Oh, J.R., Yim, U.H., Jeung, J.H., Kanan, N., Kim, E.S., Cho, S.R. 2005. Seasonal and spatial distribution of nonylphenol and IBP in Seamangum Bay, Korea., *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 51, 966-974.

Li, D.H., Hong, S.H., Shim, W.J., Park, J.K. and Kim, E.S. (2006), Spatial and Temporal Distribution of Organophosphorus Pesticides in Seawater from Saemangeum Area, *Ocean and Polar Research*, Vol. 28, No. 3, pp. 331-337.

Li, Y.F., D.J. Cai and S. Singh. 1998. Technical hexachlorocyclohexane use trends in China and their impact on the environment. *Arch. Environ.*

Contam. Toxicol. 35, 688-697.

Lipiatou, E. and A. Saliot. 1991. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 32, 51-71.

Long, E.R. and D.D. MacDonald. 1998. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment* 4, 1019-1039.

Long, E.R., A. Robertson, D.A. Wolfe, J. Hameedi and G.M. Sloane. 1996. Estimates of the spatial extent of sediment toxicity in major U.S. estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3585-3592.

Lowry, O.H., N.J. Roseborough, L.A. Farr and R.J. Randall. 1951. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, 193, 265-275.

Ma, M., Z. Feng, C. Guan, Y. Ma, H. Xu and H. Li. 2001. DDT, PAH and PCB in sediments from the intertidal zone of the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin* 42, 132-136.

Martin *et al.*, 1989 대기 프로포잘

McConnell, L.L., LeNoir, J.S., Datta, S. and Seiber, J.N. 1998. Wet deposition of current-use pesticides in the Sierra Nevada mountain range, California, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17 : 1908-1916.

McVeety, B.D., Hites, R.A., 1989. Atmospheric deposition of PAHs to water

surfaces: a mass balance approach. *Atmospheric Environment* 22, 511-536.

Majewski, M.S. and Capel, P.D. 1995. Pesticides in the atmosphere: distribution, trends, and governing factors, *Pesticides in the Hydrologic System*, Vol.1. Ann Arbor Press, Inc. Chelsea, MI. 214 pp.

Mattison, D.R., M.S. Nightingale and K. Shiromizu 1983. Effects of toxic substances on female reproduction. *Environ. Hlth. Perspect* 48, 43-52. *on et al.* 1983).

McElroy, A.E., J.W. Farrington and J.M. Teal. 1989. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In U. Varanasi (Ed.), *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment* (pp. 1-40). Boca Raton, FL: CRC press.

Meade, R.H. (1972), Transport and deposition of sediments in estuaries, *Geologi. Socie. of Ame.*, Vol. 133, pp. 91-120.

N.O.A.A. 1987. National status & trends program for marine environmental quality. Progress Report. A summary of selected data on chemical contaminants in tissues collected during 1984, 1985 and 1986. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 38, NOAA, USA.

N.O.A.A. 1991. Contaminant trends the southern California Bight: Inventory and Assessment. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 62.

Neff, J.M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. Applied Science Publishers, Barking,

U.K. 262pp.

Nimmo, D.R. 1985. Pesticides. In: Fundamentals of Aquatic Toxicology, G.M. Rand and S.R. Petrocelli (eds.). Hemisphere Publishing Corporation, Washington, DC.

Oliver, B.G., M.N. Charlton and R.W. Durham. 1989. Distribution, redistribution and geochronology of polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in Lake Ontario sediments. *Environmental Science and Technology* 23, 200-208.

OU, S. H. (1985), Rice Disease. 2nd edition, Commonwealth Mycological Institute, Kew, Surrey, England., pp. 109-200.

Pavoni, B., A. Sfriso and A. Marcomini. 1987. Concentration and flux profiles of PCBs and PAHs in a dated sediment core from the lagoon of Venice. *Marine Chemistry* 21, 25-35.

Peck, A.M., K.C. Hornbuckle. 2005. *Environ. Sci. Technol.* 39 : 2952.

Pehkonen, S.O. and Q. Zhang. 2002. The degradation of organophosphorus pesticides in Natural waters: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, pp. 17-72.

Pereira, W.E., F.D. Hostettler and J.B. Rapp. 1996. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California. *Marine Environmental Research* 41(3), 299-314.

- Pierard, C. and P. Garrigues. 1996. Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments. *Environmental Science Technology* 31, 3551-3557
- Readman, J.W., R.F.C. Mantoura and M.M. Rhead. 1984. The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic system. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 319, 126-131.
- Rice, C.P. and Chernyak, S.M. (1997) Marine Arctic Fog: An Accumulator of Currently Used Pesticides. *Chemosphere*, 35:867-878.
- Rowe, A.A., Totten, L.A., Xie, M., Fikslin, T.J., Eisenreich, S.J., 2007. Air - water exchange of polychlorinated biphenyls in the Delaware River. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1152 - 1158.
- Sanusi, A., M. Millet, P. Mirabel, H.Wortham. 1999. *Atmos. Environ.* 33 : 4941.
- Sanusi, A.M., M. Millet, P. Mirabela, H. Worthamc. 2000. *Sci. Total Environ.* 263 : 263.
- Scheyer, A. S. Morville, P. Mirabel, M. Millet. 2005. *Anal. Bioanal. Chem.* 381 : 1226.
- Schubel, J.R. and Cater, H.H. (1984), *The estuary as a filter for fine-grained suspended sediment* in Kennedy, V.S., ed., *The estuary as a filter*, New York, N.Y., Academic., pp. 81-105. Uner, N., Oruc, E.O., Sevgiler, Y., Sahin. N.,

- Durmaz, H., Usata, D. 2006. Effects of daizinin on acetylcholinesterase activity and lipid peroxidation in the brain of *Oreochromis niloticus*. *Environ. toxicol. and pharmacol.*, Vol.21, pp.241-245.
- Seiber, J.N., McChesney, M.M. and Woodrow, J.E. (1989) Airborne residues resulting from use of methyl parathion, molinate and thiobencarb on rice in the Sacramento Valley, California. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8:577-588.
- Shannon, J.D. and E.C. Voldner, 1995. Modeling atmospheric concentrations of mercury and deposition to the Great Lakes *Atmospheric Environment* Vol. 29, No. 14, pp. 1619-1661.
- Soclo, H. 1986. Etude de la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sediments marins recents. identifications des sources. Ph. D. Thesis no. 50. University Bordeaux, France 158pp.
- Sofuoglu, A. M. Odabasi, Y. Tasdemirc, N.R. Khalilid, T.M. Holsen. 2001. *Atmos. Environ.* 35 : 6503.
- Spies R.B., D.W. Rice and J.F. Felton, 1989. Effects of organic contaminants on reproduction of the starry flounder *Platichthys stellatus* in San Francisco Bay. I. Hepatic contamination and mixed function oxidase (MFO) activity during the reproductive season. *Mar. Biol.* 98, 181-189.
- Tanabe, S., P. Tatsukawa and D.J.H. Phillips, 1987. Mussels as bioindicators of PCB pollution. A case study on uptake and release of PCB isomers and congeners in green-lipped mussels (*Perna viridis*) in Hong Kong waters.

Environmental Pollution 47, 41–62.

Taylor, A.W. 1995. The volatilization of pesticide residues, In: Environmental Behavior of Agrochemicals, T.R. Roberts and P.C. Kearney (Eds.) John Wiley and Sons Ltd. Chapter 6 pp 257–306.

Thompson, S., H. Budzinski, P. Garrigues and J.F. Narbonne. 1999. Comparison of PCB and DDT Distribution between Water-column and Sediment-dwelling Bivalves in Arcachon Bay, France, Marine Pollution Bulletin, 38, 655–662

Tolosa, I., J.M. Bayona and J. Albaiges. 1996. Aliphatic and poly-cyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes and budgets. Environ. Sci. Technol. 30, 2495–2503.

Totten L.A. C. L. Gigliotti J. H. Offenberg, J.E. Baker, S.J. Eisenreich. 2003. Evaluation of Air–WaterExchange Fluxes of PCBs in Green Bay and Southern Lake Michigan Environ. Sci. Technol. **2003**, 37, 1739–1743

U.S.E.P.A. 1992. Sediment classification methods compendium. EPA 823-R-92-006. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.

U.S.E.P.A. 1993. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic contaminants for the protection of benthic organisms by using equilibrium partitioning. Draft. EPA 822-R-93-011. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, Health

and Ecological Criteria Division, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency. (1988) Dichlorvos: Initiation of special review. Fed. Regist., 53: 5542-49, 1988.5-11

U.S. Public Health Service.(1995) Hazardous Substance Data Bank. Washington, DC, 1995.5-9

Valiela, I., & J. Costa, 1988. Eutrophication of Buttermilk Bay, a Cape Cod coastal embayment: concentrations of nutrients and watershed nutrient budgets. Environ. Manag., 12: 539-551.

Valiela, I., J. Teal, S. Volkmann, D. Shafer, and E. Carpenter, 1978. Nutrient and particulate fluxes in a salt marsh ecosystem: tidal exchanges and inputs by precipitation and groundwater. Limnol. Oceanogr., 23: 798-812.

Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby A. G., Augustijn-Beckers, P. W. M. and Burt, J. P. (1992) SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decision making. Reviews Environmental Contamination and Toxicology, 123: 1-157.

Wade, T.L., T.J. Jackson, T.J. McDonald, D.J. Wilson and J.M. Brooks. 1993. Oysters as a biomonitors of the APEX Bartge oil spill, International Oil Spill Conference, 29 March - 1 April, Tempe, USA.

Wakeham, S.G., C. Schaffer and W. Giger. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments..II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 44,

415.429.

Ware, G.W. 1986. Fundamentals of Pesticides: A self-Instruction Guide, Thompson Publications, Fresno, CA., pp. 5-4.

Ware, G. 1989. The Pesticide Book. Thomson, Fresno, CA, pp. 336.

White, K.L. 1986. An overview of immunotoxicology and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Carcin. Rev. 2, 163-202.

White, L.M. W.R. Ernest, G. Julen, C. Garron, M. Leger. 2006. Pest. Manage. Sci. 62 : 126.

Worthing, C.R. 1979. The pesticides Manual A World Compendium, 6th ed. the British Crop Proteoc.

World Health organization (WHO) <http://www.who.int/en/>

Witt, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 31, 237-248.

Worthing, C.R. 1991. The Pesticide Manual: A World Compendium. 9th edition. British Crop Protection Council, Croydon, England.

Wu, Y., J. Zhang and Q. Zhou. 1999. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems. Environmental Pollution 105, 143-150.

- Xua, D. M. Danb, Y. Songa, Z. Chai, G. Zhuangb. 2005. *Atmos. Environ.* 39 : 4119.
- Yang, D.B., G.H. Hong, J.R. Oh, K.T. Kim and C.S. Chung. 1999. PAH and other POPs in the Yellow Sea. p191-219, In *Biogeochemical Processes and fates of Nutrients and Biomarkers in the Bohai and Yellow Sea. Proceedings of the International Yellow Sea Science Workshop held on 4-6 November 1999 at Ansan, Korea.*
- Yao, Y, L. Tuduri, T. Harner, P. Blanchard, D.Waite, L. Poissantd, C. Murphy,W. Belzerf, F. Aulagnierd, Y. Li, E. Sverko. 2006. *Atmos. Environ.* 40 : 4339.
- Yuan, D., D. Yang, T.L. Wade and Y. Qian. 2001. Status of persistent organic pollutants in the sediments from several estuaries in China. *Environmental Pollution* 114, 101-111.
- Yu, J., D.H. Li, K.T. Kim, D.B. Yang, and J.S. Yang. (2001). Distribution of Organophosphorus pesticides in some estuarine environments in Korea. *J. Fish. Sci. Technol.*, Vol. 4, pp. 201-207.
- Yu, J., D.B. Yang, K.T. Kim, and K.W. Lee. 2002. Distribution of Organophosphorus pesticides in Asan and Kyeonggi Bay, Korea, *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Eng.*, Vol. 5, pp. 38-50.
- Yusa, V. C. Coscollaa,W. Melloukib, A. Pastorc, M. de la Guardiac. 2009. *Journal of Chromatography A*, 1216 2972 - .2983

Zhang, Z., H. Hong, X. Wang, J. Lin, W. Chen, and L. Xu. 2002. Determination and load of organophosphorous and organochlorine pesticides at water from Jiulong River estuary, China. *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 45, pp. 397-402.