

### 연안의 유해물질 오염과 평가에 관한 사례연구

조현서

여수대학교 해양시스템학부

현대의 우리들의 생활환경 중에는 약 10만 종류 이상의 아주 많은 화학물질이 존재하고 있으며 매년 약 1000종류의 새로운 화합물이 상품화되고 있다고 알려져 있다. 이들 중 일부는 우리의 일상생활에 편리한 기능을 가져다 주는 역할을 하고 있으나 최근 생태계 및 인체에 유해한 영향을 미치는 물질로 판명되는 사례가 증가하고 있다. 그들 중에는, 성호르몬과 유사한 구조를 가지기 때문에 호르몬 수용체에 잘못 결합하여 호르몬 활성을 異常히 높이는 등의 영향을 미치는 것이 알려져 있으며, 또, 약물대사 효소의 유도나 효소활성의 저해 등에 의한 물질대사의 교란, 면역계통의 저해, 발암작용 등의 영향에도 미치는 것이 알려져 있다. 이러한 일군의 물질은 내분비계 장애물질(Endocrine disruptors; 환경 호르몬)로 불리며, 최근의 여성에 있어서 유방암의 발생률의 상승이나 남성의 정자수의 감소, 혹은 어떤 종의 야생생물에 있어서 생식기능 장애(악어 수컷 생식기의 퇴화, 수컷 잉어등의 암컷화, 일부 권패류의 임포섹스 등)는 이러한 내분비계 장애물질에 의하여 유발되고 있다고 하는 가능성이 지적되고 있다. 그렇지만, 이러한 내분비계 장애물질의 환경 중에서의 분포나 다양한 생물체의 영향에 관한 연구는 세계적으로도 아직 부족하고 내분비계 장애물질의 실태나 그 메카니즘 및 그것이 가지는 의미에 대하여는 아직 명확하게 규명되어 있지 않고 있어, 그것에 의한 생태영향의 평가를 종합적으로 검토하기까지는 이르지 않고 있다. 이러한 물질에 관한 연구는 최근 선진국을 중심으로 활발한 연구가 수행되고 있으나, 우리나라에 있어서의 연구는 지금까지는 아직 미미한 수준에 머물고 있다. 따라서, 이러한 내분비계 장애물질을 빠른 시기에 발견하여 그것들에 의한 영향을 평가하고, 그 영향을 미연에 방지하는 데에 필요한 대책을 강구하기 위한 많은 연구가 필요 불가결하다.

본고에서는 이러한 환경호르몬 물질 중 본 연구실에서 수행한 내용을 중심으로 유해화학물질 오염 및 대책에 대하여 간단히 발표하고자 한다. 발표내용은, 남해안을 중심으로 조사한 유기주석화합물 오염, 광양만에서의 PAHs(다환방향족탄화수소류) 및 Bisphenol A 오염에 관한 연구결과와 이러한 유해화학물질 오염을 평가하고 관리하는 하나의 유용한 방법으로서 위해성 평가에 대하여 사례를 중심으로 간단히 소개하고자 한다.

#### 1. 남해안 유기주석 화합물의 오염

##### 1) 유기주석 화합물의 해양오염 특성

유기주석 화합물에 의한 해양오염은 수산업, 해운운송산업에 대한 긍정적인 영향(경제성)이 큰 반면 해양생태계에 미치는 악영향도 매우 큰 양면성을 가지고 있으며 아주 낮은 저 농도에서도 대수리와 같은 권패류에 임포섹스라고 하는 생식이상현상을 유발하여 개체군을 감소시키는 등 일부 학자들에 의하여 인류가 만들어낸 물질 중 해양생태계에 대한 독성이 가장 큰 물질로 알려져 있다.

해양에서의 유기주석 화합물의 오염은 국내외 오염현황의 결과에서 그 유입원의 대부분이 항만, 조선, 요트, 어망 등 해상에서의 선박활동 및 수산활동에 의해 이루어진다. 유기주석 화합물이 주성분인 방오 페인트는 다른 페인트와 달리 탁월한 방오 효과와 자기연마특성(페인트의 표면이 균일하게 유지)으로 선박의 연료비 절감과 유지관리비 절약 등 높은 경제성으로 널리 이용되고 있는 도료이다.

한편, 이러한 유용한 방오 페인트도 70년대 중반 이후 프랑스와 영국 등에서 참 굴에 대한 악영향이 문제시되어 80년대 초 그 조사결과가 보고되고 그 사용규제가 실시되게 되었다. 또한, 80년대 중반 이후 권패류의 임포섹스의 발현의 원인물질로 알려져, 매우 낮은 저농도(1 ng/l 이하)에서 그 영향이 나타나며 또한 굴 유생 등의 생물의 초기 생활사에 대한 독성이 강하여 해양생물에 대한 독성이 큰 것으로 밝혀졌다. 때문에 그 사용규제가 세계적으로 확산되고 있고 일부 국가에서는 전면 사용규제를 실시하기에 이르렀다.

또한, 이러한 유기주석 오염으로 인하여 유용수산생물에 대한 영향이 우려되고 있다. 유기주석 화합물이 함유된 어망을 이용하여 양식한 어류에서 기형어류가 발생하는 등 수량과 전복에서도 생식기 이상현상이 알려지기 시작했다. 일본의 자료에 의하면 일본 연안의 수량(일본명 바이) 어획량은 격감하고 있으며 전복 어획량은 인공 방류에 의존하고 있는 실정이다. 참고로 일본 연안의 유기주석 화합물 오염 경향은 행정지도 및 규제를 실시한 이후에도 크게 개선되고 있지 않다고 보고되고 있다. 해수 중 및 생물체의 농

도는 한국의 결과와 거의 같은 수준으로 보고되고 있다. 국내에서도 최근 진해만 및 광양만을 중심으로 유기주석 화합물의 오염이 심각한 것으로 나타나고 있다. 본고에서는 유기주석 화합물의 오염이 진행되고 있는 남해를 중심으로 한 연안역을 대상으로 동 해역에서의 오염조사를 실시하였다.

2) 남해 연안역의 유기주석화합물의 오염

1995년 10월부터 1997년 8월에 걸쳐 남해의 여수 주변 해역을 중심으로 31지점의 연안역에서 유기주석 오염조사를 행하였다. 조사대상은 해수, 대수리, 참굴, 진주담치 등으로 각 대상종의 오염농도와 이들 오염이 수생생물에 미치는 영향을 고동류의 대수리를 중심으로 조사하였다.

1) 표층해수로부터도 유기주석 화합물이 광범위하게 검출되었으며, 또 선박활동(조선활동 포함)이 활발한 곳에서 높은 농도를 보였다.

2) 분석한 전 폐류시료로부터 유기주석 화합물(부틸주석 및 페닐주석)이 검출되었으며, 또 항구 및 조선소등의 선박활동이 활발한 곳에서 높았다. 종별 차는 진주담치 보다는 참굴에서 고농도로 축적되어 있었다.

3) 대수리에 있어서 임포섹스의 출현율은 남해의 보성만, 강진만 및 완도대교 지점을 제외한 전 지점에서 100 %였다(그림 1). 또, 상대성기길이지수(RPL Index) 값이 전체적으로 높고, Tri-형태 농도가 RPL Index값과 정 상관 관계가 있었다. 산란불능개체의 출현율도 득량만을 중심으로 한 서부해역의 일부 지점을 제외하고는 많은 지점에서 출현되었으며 몇몇의 지점에서는 그 출현율이 80 %를 넘는 지점도 나타났다.

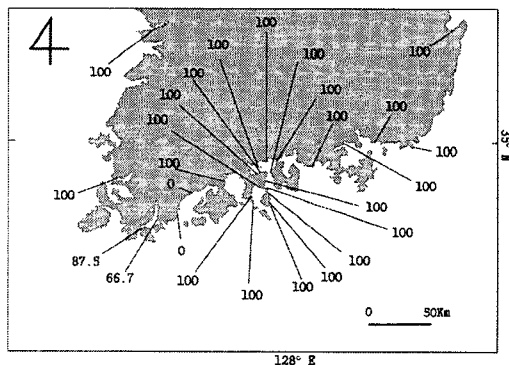


그림 1. 대수리의 임포섹스 출현율(%)

2. 광양만에서의 Bisphenol A 오염

1) 개요

Bisphenol A(BPA)는 폴리카보네이트(65%), 에폭시(25%), 불포화 폴리에스테르 스티렌과 부식방해 물질에 사용되는 단량체로서 캔의 내부코팅, 파이프 강화제, 접착제, 바닥재료(flooring), Water main filters, 인공 치아, nail polish과 음식 포장재료에 이용되는 것으로 알려져 있다(Knaak and Sullivan, 1966; Patents, 1974, 1975, and 1978; European Chemical News, 1999). 현재 BPA 오염에 관한 연구는 실험실에서 발암성, 독성 또는 estrogenic 작용에 관한 연구가 대부분이며, 해양환경중의 기초조사는 미비한 편이다.

본 연구의 목적은 최근 잔류 유기인 농약, TBT 및 PAHs와 같은 유기오염이 발생하는 것으로 보고되고 있는(박, 1995; 설, 1999; 유, 2000) 광양만과 여수해만에서 표층퇴적물 중 BPA의 오염현황을 파악하여 광양만의 미량유기오염물질의 관리를 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

2) 연구 결과

시료는 광양만과 여수해만 총 15개 정점에서 1999년 10월26일, 2000년 2월 17일, 5월 24일, 8월30일 4회에 걸쳐 15개 정점에서 중력식 코아 채니기를 이용하여 표층 퇴적물(0~5cm)을 채취하여 분석하였다.

광양만 주변해역에서 BPA의 계절별 농도변동 범위는 1999년 10월에 0.59~9.00(평균 1.88)ng/g dry wt., 2000년 2월에는 0.99~2.97(평균 1.57)ng/g dry wt., 5월에는 0.46~24.59(평균 2.53)ng/g dry wt., 그리고 8월에는 0.54~2.46(평균 1.29)ng/g dry wt.의 변동범위를 보였다. BPA의 변동범위는 10ng/g dry wt. 이하를 나타내었다.

BPA의 수평분포는 Fig. 10~13에 나타내었다. 추계에는 여수해만 입구쪽 2번 지점에서 9ng/g dry wt.의 가장 높은 농도를 보였고, 묘도 안쪽 해역의 15지점에서 2.9ng/g dry wt.의 비교적 높은 농도를 나타내었다.

동계에는 삼진강 하구역인 8번 지점에서 2.97ng/g dry wt.로 가장 높은 농도를 보였고, 전체적으로 1.5ng/g dry wt. 전후의 고른 농도분포를 나타내었다. 춘계에는 전체적으로 1.0ng/g dry wt. 전후의 농도를 나타내었다. 묘도 안쪽 해역에서 비교적 높은 농도를 보이고, 여수해만 입구쪽에서 비교적 낮은 농도를 나타내었다.

하계에는 광양만에서 1.5ng/g dry wt. 이상, 여수해만에서는 1.5ng/g dry wt.이하의 농도를 보이며 두 해역이 뚜렷한 농도차를 보였다. 또 광양만 묘도 안쪽 15지점에서 2.46ng/g dry wt.로 높은 농도를 보였다.

### 3. 광양만에서의 PAHs 오염

#### 1) 개요

PAHs(다환방향족탄화수소류)는 탄소와 수소로 이루어진 화합물 중 탄소고리 형태가 최소 2개이상으로 결합되어 있는 물질이다. 인간활동으로 인한 화석연료의 이용으로 PAHs의 오염이 광범위하게 확산되고 있으며 해양으로의 유입 경로는 유류오염에 따른 유입, 산업활동에 의한 연소로 인한 대기로부터 유입, 기름정제소에서의 정제 중 발생되어지는 잔유물로 인한 유입과 도로에서의 아스팔트 입자에 포함되어 하수로의 유입 등이 있다(J. W. Kiceniuk and S. Ray., 1994). 해양에서의 PAHs는 해양생물에 저분자 PAHs의 독성과 고분자 PAHs의 발암성, 돌연변이성 등의 영향을 미친다. 이러한 PAHs 오염에 관한 연구는 선진국을 중심으로 활발하게 진행중이나, 국내에는 PAHs로 인한 해양환경 오염에 대해서는 잘 알려져 있지 않다.

본 연구대상해역은 화학공단과 제철소, 컨테이너부두 등이 위치하고 있는 산업공단 밀집지역이며, 광양항 내의 유조부선 제5급강호 충돌사고('93년 9월)와 소리도 남단의 초대형 유조선 씨프린스호 좌초사고('95년 7월)와 같은 대형 유조선 사고로 인한 PAHs 오염이 일어나고 있는 해역이다.

#### 2) 연구 결과

시료는 '98년 5월, 11월과 '99년 4월 및 7월에 Fig.1의 11개(S1~S11)지점에서 중력식 코아 채취기를 이용하여 표층 저니(0~5cm)를 채취하여 실험실로 운반 후 분석전까지 -20°C 이하의 냉동고에 보관하였다. 분석은 전처리 과정을 거쳐 GC-MSD, SIM모드로 행하였다. 표준용액과 시료의 각 성분의 체류시간과 피크의 면적을 내부표준물질의 그것과 비교하여 정성 및 정량분석을 행하였다.

표층퇴적물에서 PAHs는 13개 모든 항목에서 검출되었다. 만 전체의 조사지점에서의 13종류의 총 PAHs의 농도범위는 286.88 ~ 768.69( $\mu\text{g}/\text{kg-dry wt.}$ )로, Naphthalene이 대부분의 지점에서 높은 농도를, Anthracene이 가장 낮게 검출되었다. 광양만의 내만에서는 Benzo(e)pyrene, Benzo(a)pyrene 및 Benzo(ghi)perylene 등의 고분자량의 PAHs가 높게 검출되었다. 또, 광양제철과 광양 컨테이너터미널 및 묘도 사이의 묘도 북부 해역인 6번 지점과 7번 지점에서는 고분자량을 제외한 모든 항목에서 높은 농도를 보여 주었다. 동 연구결과는 경기만 표층퇴적물의 결과(9.1~1400 $\mu\text{g}/\text{kg-dry wt.}$ )보다 낮은 값이었다.

PAHs 항목별 '99년 5월과 11월의 평균 농도는 거의 비슷한 경향의 농도 변화를 나타냈으며, 계절에 따른 농도변화는 거의 볼 수 없었다.

### 4. 유해화학물질의 위해성 평가

#### (Risk Assessment)

#### 1) 개요

유해화학물질의 관리를 위한 방안으로는 생산, 사용, 수입등에 관한 정확한 정보 파악, 법적, 기술적 사용규제 등을 들 수 있으나 위해성 평가를 통하여 이들 물질을 효과적으로 관리할 수 있다. 위해성 평가는, 정성적으로 영향을 파악하는 위해성의 인정, 용량-반응관계의 파악, 폭로 평가 및 위해성 판정의 스텝을 거치며, 최종적으로는 정책결정까지 진행하는 Risk Management의 단계로 구성된다.

유해화학물질의 위해성 평가의 절차를 간단히 소개하면 다음과 같다.

우선 유해화학물질의 오염에 관한 정보 수집이 대단히 중요하다. 생산, 수입, 유통, 사용 및 폐기에 관한 정보 및 각 과정에서 환경으로의 유출량을 정확히 파악할 필요가 있다.

또한, 용량(농도)에 대한 반응의 정량적인 정보(주로 독성실험의 결과를 이용하지만 경우에 따라서는 QSAR로부터 추정하기도 한다), 또 평가의 대상에 따라서는 대상지역의 정보도 필수적이다. 해양에서는 선박관련 정보 등 Risk Assessment를 행하는 전 과정의 관련정보를 가능한 한 정확하게 파악하여야 한다.

다음으로는 이들 정보를 이용하여 폭로평가를 행한다. 생태계 및 인체가 이들 물질에 어떠한 경로로 얼마만큼 폭로되는지를 정량적으로 밝혀야 한다. 가령 인체의 경우 해산물을 통하여 주로 섭취하게 되므로 해산물중의 농도로부터 인체에 농축되는 정도를 산정하여야 한다. 이 과정에서 Fate Modelling 기법을 이용하여 다양한 정책대안에 따른 환경중의 농도를 예측하여 폭로량의 변화를 추적할 수 있다.

다음은 앞의 용량-반응관계와 폭로평가의 결과를 종합하여 Risk Characterization(위해도 판정)을 행한다. 수중 생물과 인체에 미치는 영향을 정량적으로 산정하여 위해도의 크기를 추정하고, 또 정책대안별로 위해도의 변동을 파악한다. 이 과정에서 대안별 경제성 평가도 고려하여 대안별 위해도와 경제성을 종합적으로 평가하여 최적 관리방안을 도출한다. 최종적으로 이 결과를 정책결정과정의 중요한 판단 근거자료로 활용하여 현실성 있는 대안을 선정하여 실시한다.

2) 유기주석 화합물의 위해성 평가에

일본 오사카만과 마산만에서 유기주석 화합물을 대상으로 실시한 예를 보면, 오사카만에서는 용출속도를 4 $\mu$ g/cm/d 에서 1.5  $\mu$ g/cm/d 로 줄이고 외항선에만 사용을 허가하는 대안이 위해도와 경제성 평가에서 가장 효율적인 대안으로 평가되었다. 마산만에서는 연안선에 대한 사용규제, 용출속도 규제등의 대안에 따라서는 대상해역의 외해역으로 갈수록 위해도가 감소하므로 해역을 활용목적별로 구분하여 규제를 강화 또는 구분하는 등의 조치가 가능한 것으로 나타났다.

참고문헌

강성현. 1995. “진해만에 서식하는 해산 이매패류와 복족류의 독성유기오염물질 생물농축과 오염스트레스의 영향”, 서울대학교 이학박사학위논문. 96-121.

국립환경연구원, 2000, '99 내분비계장애물질 조사 연구 결과 발표회.

김동명. 1994. “마산만의 영양염 물질수지에 관한 연구”, 부산수산대학교 대학원 공학석사 학위논문. 23-42.

김중화.1993. “폐쇄성 내만에 있어서 물질분산에 미치는 지배적 요인”. 부산대학교 대학원 석사 학위 논문.

김중화.장선덕,김해룡. “마산만의 해수 교환률”. 어기지, 22(3), 237-243.

심원준. 1996. “진해만내 트리부틸주석과 트리페닐주석의 오염 및 생물농축”, 서울대학교 대학원 이학석사 학위논문. 1-89.

최화선 (1993). “기체 크로마토그래피법에 의한 해수중 부틸화주석 화학종의 정량”, 한양대학교 이학석사 학위논문, 1-42.

해양수산부, 1998. 해양환경공정시험방법, 218-220, 305-306.

홍상희. “옥포만내 유기주석화합물의 분포와 해양 무척추동물 중의 생물농축”, 이화여자대학교 대학원 이학석사 학위논문. 1-68.

Alexander H. C., D. C. Dill, L. A. Smith, P. D. Guiney and P. B. Dorn, 1988, Biphenol A: Acute aquatic toxicity. Environmental Toxicology and Chemistry, 7: 19~26.

Cho, H. S., Seol, S. W., Horiguchi, T., Lee, S. H., “Organotin Contaminations and imposex in

Thais clavigera on the coastal area of Korea” ., Society of Environmental Toxicology and Chemistry(SETAC) 18th Annual Meeting, San Francisco, 1997

Cho, H. S., Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shibata, Y. and Morita, M., “Organotin Contaminations around Yosu Peninsula, Southern Coastal Area of Korea.” , Society of Environmental Toxicology and Chemistry(SETAC) 17th Annual Meeting, Washington D.C., 1996

Cho, H. S., 1997, PAHs contaminations in the Pacific Oyster, *crassostrea gigas*, on the coastal area of korea, SETAC/UNIDO ASIA/PACIFIC REGINAL SYMPOSIUM /WORKSHOP ON ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT AND MANAGEMENT OF CHEMICALS, 20-24 APRIL 1998, SEOUL, REPUBLIC OF KOREA, 88

Dorn, P. B., C. S. Chon and J. J. Gentempo, 1987, Degradation of bisphenol A in the natural waters. Chemosphere, 16: 1501- 1507.

European Chemical News, 1999, 18-24<sup>th</sup> October. p22

Gibbs, P. E. and Bryan, G. W. 1996, “TBT-induced imposex in neogastropod snails: masculinization to mass extinction”, in Tributyltin: case study of an environmental contaminant edited by Stephen J de Mora. Cambridge. 212-236.

Gucinski, H. 1986. “ The effect of sea surface microlayer enrichment on TBT transport.” Organotin Symposium, Oceans ' 86, 1266-1274.

Henderson, R. S. 1986. “Effects of organotin antifouling paint leachates on pearl harbour organisms: A site specific flowthrough bioassay. Organotin symposium, Oceans '86, 4. 1226-1233.

Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M., and Morita, M. 1997, “Imposex in Sea Snails, Caused by Organotin(Tributyltin and Triphenyltin)Pollution in Japan: a Survey” , Applied

Dev. Reprod. Vol. 4, No. 2 (2001)

- Organometallic Chemistry, 11, 451-455.
- Kiceniuk, J.W., S. Ray, 1994, Analysis of contaminants in edible aquatic resources. VCH Publishers, Inc., 429-452
- Khim J. S., D. L. Villeneuve, K. Kannan, K. T. Lee, S. A. Snyder, C. H. Koh and J. P. Giesy, 1999, Characterization and Distribution of Trace Organic Contaminants in Sediment from Masan Bay, Korea. 1. Instrumental Analysis. Environmental Science and Technology, 33: 4199-4205.
- Knaak J. and L. Sullivan, 1966, Metabolism of bisphenol A in the rat. Toxicology and Applied Pharmacology, 8: 175-184.
- Lee, K. S., Noh, I., Lim, C. S. and S. D. Chu., 1998, The High Performance Liquid Chromatography(HPLC) Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oysters from the Intertidal and Subtidal Zones of Chinhae Bay, Environmental Sciences, 2(1), 57-68
- Liss, P.S. and Slater, P.G. 1974. Nature, 247, 181-184.
- Maguire, R.J. and Tkacz, R.J. 1985. " Degradation of Tri-n-butyltin species in water and sediment from Tront harbor." J. Agric. Food Chem., 33, 947-953.
- Mackay, D. and Leinonen, P.J. 1975. Environ. Sci. Technol., 9(13), 1178-1180.
- Morita, M., 1988, Trace elements and organic pollutants in mussels and other bivalves in Japan. NIES, 79-82
- Patent No. 2419887(Ger. Offen). Dental filling composition. November 21, 1974.
- Patent No. 397740(U. S.) Composition for use in prosthodontics. December 2, 1975.
- Patent No. 7818742(Japan Kokai). Preparation of manicuring compositions containing polyesters. February 2. 1978.
- Stone, C. M. and R. J. Watkinson, 1983, Diphenyl propane ; an assesment of ready biodegradability. SBRC(Sitting Boume Research Center), 83: 425.Schweinfurth, H. A. and Gunzel, P. 1987. "Organotin Symposium. Oceans '87, 4, 1421-1431.
- Stang, P.M. and Seligman, P.F. 1986. " Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego bay." Organotin Symposium, Oceans ' 86, 1256-1261.
- US EPA, Test methods for evaluating solid waste. Physical/chemical methods- Third edition, proposed update package. US EPA, Washington D.C., PB89-148076
- Walton, R., Adema, C.M. and Seligman, P.F. 1986. " Mathematical Modelling of the Transport and Fate of Organotin in Harbors." Organotin Symposium, Oceans ' 86, 4, 1297-1301
- 高橋一暢,大八木義彦, 1987. 色材, 60(7), 375-380.
- 渡邊信久. 1994. " 有機スズ化合物の環境動態に関する研究 -船底塗料, 防汚剤に使用されるトリブチルスズを中心として-" 京都大学 工学博士 學位論文, 134-162.
- 里見至弘, 清水誠, 1992. "有機スズ汚染と水生生物影響" .恒星社厚生閣. 9-19.
- 趙顯書. 1993. " リスク分析に基づいた有害化学物質の環境曝露の評価に関する研究." 大阪大学 工学博士 學位論文. 121-155.