

서남해 연안해역의 유기오염물질 분포특성에 관한 연구

한 상 국 · 박 지 영 · 이 문 희
목포해양대학교 해양환경공학전공
(2005년 4월 18일 접수; 2005년 6월 12일 채택)

A Study on Distribution Property of Organic Pollutants in Southwest Coastal Waters

Sang-Kuk Han, Ji-Young Park and Moon-Hee Lee

Department of Marine Environmental Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo 530-729, Korea
(Manuscript received 18 April, 2005; accepted 12 June, 2005)

In this study, we try to determine the distributive property in southwest coastal waters, such as Kwang-yang bay, Ka-mak bay, Ye-o-ja bay, Wan-do, Hea-nam, Young-gwang, and Mok-po, using simultaneous analytical method of 310 chemicals. The results were detected tens of the organic pollutants in sampling sites, and the major chemicals detected were CH type chemicals such as aliphatic, polycyclic compounds and were CHN(O) type chemicals such as aromatic amines, nitro compounds. In particular, pesticides were mainly detected in summer, phenols and phthalate esters were not seasonal effect. Also, a number of aromatic chemicals were detected in Kwang-yang bay. From the results of this study, we confirmed that it is mainly contaminated in summer and the pesticide chemicals are the major pollutants in southwest coastal waters.

Key Words : Southwest coastal waters, Simultaneous determination, Organic pollutants, Pesticides, Phenols, Phthalate

1. 서 론

서남해 연안은 인접하고 있는 대소 하천으로부터 풍부한 영양물질을 공급받아 수산업에 좋은 환경 조건을 갖춘 여장으로 이용되어 왔다. 그러나 연안 해역의 도시화로 인한 인구증가 및 생활양식의 변화, 주변산업시설 등으로부터의 하·폐수 및 자가 오염물질 등의 유입증대로 적조발생은 물론 미량화학물질에 의한 환경오염이 생태계 및 인간건강에 악영향을 미칠 수 있다는 가능성이 지적되어지고 있다^{1,2)}. 특히 농약, PCB, 다이옥신류를 포함한 유기염소계 화학물질은 난분해성, 지용성, 축적성 등의 화학적 특성에 의해 환경 중에 미량으로 존재하면서도 환경오염을 야기시킨다. 환경부에서는 전국을 대상으로 이러한 미량화학물질에 의한 환경오염실태 조사를 실시하여 물, 토양, 저질 및 생체 등의 환경

매체 중 농도를 결정하였다³⁾. 그러나 이러한 조사실시는 강, 하천에 집중되었으며 절대적으로 하천의 영향을 받고 있는 연안 해역에 대한 조사는 미비한 실정이다. 따라서, 연안생태계의 안전성 확보를 위하여 강, 하천을 통한 연안해역의 오염실태에 대한 정확한 자료 확보가 시급하다.

한편, 현재 환경오염실태를 조사하기 위한 수단으로 사용되고 있는 분석법으로는 동시에 분석가능한 물질수가 최대 수십 종에 불과하여 수많은 화학물질 중에서 노출되어지는 환경매체의 정확한 오염 상황을 파악하는 것은 현실적으로 불가능하다. 따라서, 좀더 진보된 분석법에 의한 유기화학물질의 검출과 규명이 필요하며 연안해역에서의 화학적 분석 및 독성실험 결과를 근거로 연안해역의 안전성이 확립되어져야 한다.

일본의 Kadokami 등은 수체에서 일반적으로 검출되어지는 420여종의 화학물질 중 사용량, 검출빈도, 그리고 그들의 독성도 등을 고려한 310종을 선택하여 GC-Ion trap MS로 동시분석 가능한 방법을 개발하였다^{4,5)}. 또한, 한 등^{6,7)}은 이 분석법을 사용하

Corresponding Author : Sang-Kuk Han, Department of Marine Environmental Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo 530-729, Korea
Phone: +82-61-240-7236
E-mail: skhan@mmu.ac.kr

여 상수원수중의 유기화학물질 존재를 정량적으로 파악하여 효율적인 상수원수 관리방안을 검토하였다.

본 연구의 목적은 확립되어진 다성분 일제분석법을 활용하여 서남해 연안지역에서 유기화학물질에 의한 지역별, 계절별 오염특성을 규명함으로써 연안 해역 안전성을 확보하기 위한 기초적인 화학분석 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 다성분 일제 분석법

연안해역은 육상기원 및 대기 등 다양한 유입경로를 통하여 수많은 유기오염물질들을 포함하고 있다. 이러한 다양한 오염물질을 동시에 분석할 수 있

는 screening tool 개발이 필요하여 Katokami 등은 1회 주입만으로 310종의 화학물질을 스크리닝을 할 수 있는 다성분 일제분석법을 개발·확립하였다^{4,5)}. 본 방법을 통하여 동시분석이 가능한 물질들은, 73종의 pesticides를 비롯하여 aliphatic compounds 25종, polycyclic compounds 43종, phenols 22종, phthalates 9종 등, 총 310종의 화합물들이며 편의상 조성원소 등으로 분류하여 Table 1에 나타내었다. 이런 화학물질은 한국, 일본, 미국의 환경관련법령으로 규제되어져 있는 물질을 우선적으로 포함하였고 내분비계교란물질로 추정되는 물질 중 28종이 조사물질에 포함되어 있다. 또한, 본 실험법의 정확도와 정밀도를 측정하기 위해서 5번의 회수를 평가를

Table 1. Summary of the target chemicals

Code 1	Compound	Number	Code 2	Compound	Number	Code 3	Halogenated	Number
A	Compounds consisting of CH	90	1	Aliphatic compounds	25	0	No	21
						1	Yes	4
			2	Benzenes	16	0	No	3
						1	Yes	13
			3	Polycyclic compounds	43	0	No	41
						1	Yes	2
			4	Others	4	0	No	
						1	Yes	
B	Compounds consisting of CHO	52	1	Ethers	8	0	No	3
						1	Yes	5
			2	Ketones	5	0	No	5
						0	No	12
			3	Phenols	22	1	Yes	10
						0	No	9
			4	Phthalates	9	0	No	9
						0	No	5
			5	Others	8	1	Yes	3
						0	No	23
C	Compounds consisting of CHN (O)	63	1	Aromatic amines	38	1	Yes	15
						0	No	1
			2	Quinoline	1	0	No	1
						0	No	15
			3	Nitro compounds	20	1	Yes	5
						0	No	3
4	Nitrosamines	3	0	No	1			
			0	No	1			
5	Others	1	0	No	1			
			0	No	6			
D	Compounds consisting of CHS (NO)	6				0	No	6
E	Compounds consisting of CHP (NOS)	6	1	Phosphoric esters	6	0	No	4
						1	Yes	2
F	Pesticides	73	F	Fungicides	16			
			H	Herbicides	20			
			I	Insecticides	37			
Surrogate	Surrogate compounds	15						
IS	Internal standard	5						
	Total	310						

수행하였다. 정제증류수 1L에 대상물질과 surrogate 물질 0.1 μ g을 주입한 후에 액액추출농축 후 GC-Ion trap MS로 분석을 수행하였다. 대부분 물질들의 회수율은 80-120% 범위로 나타났으며, 평균 회수율은 92.1%였다. 전체 물질에 대한 평균 상대 표준편차 (RSD, Relative Standard Deviation)은 10.8%로 나타났으며, 전체물질의 81%가 RSD 10% 이내로 측정되었다. 그리고 검출한계(MLD, Method Detection Limit)는 평균 0.036 μ g/L, 기기분석한계(IDL, Instrumental Detection Limit)는 평균 0.008 μ g/L로 나타났다. 이러한 결과로부터 본 실험에 활용될 다성분 일체분석법은 신뢰할 수 있는 방법으로 판단된다.

2.2. 시료채취

유기화학물질의 분석을 위한 대상 시료는 남해안 4개 지점, 서해안 3개 지점 등 총 7개 지점을 선정하여 2003년 8월과 2003년 12월에 각각 표층수를 채수하여 분석하였다. 각 시료 채수지점은 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 채수방법

채수용기는 뚜껑 내부가 teflon으로 된 4L의 갈색 유리용기를 사용하였으며, 채수 전에 질산과 증류수, 그리고 dichloromethane으로 세척하고 건조하였다. 시료는 채수하기 전 각 지점수로 용기와 뚜껑을 washing하여 head space가 없게 채수하였다. 채수한 시료는 ice box에 담아 운반하였으며 분석 전까지 4 $^{\circ}$ C에서 차광상태로 보관하였다. 채수된 시료는 1주일 이내에 추출 및 농축하였다.

2.4. 분석방법

2.4.1. 표준시료

310종 화학물질의 표준시료는 일본 북구주환경연구센터 Kadokami박사로부터 제공받아 적정 농도로 희석하여 사용하였다. 310종 표준시료는 Sigma-Aldrich Chemical Co.과 Merch Co. 그리고 Wako Chemical Co.등의 특급시약을 사용하여 hexane이나 acetone 용매에 각 물질의 Stock solution (1000 mg/L)을 만든 다음 각 시료들을 혼합하여 표준시료로서 활용하였다. 표준 시료들은 사용하기 전까지 4 $^{\circ}$ C 차광 상태에서 보관하였다.

2.4.2. 액액추출법(Liquid-Liquid Extraction, LLE법)

대상 시료의 추출농축은 액액추출법(LLE)을 사용하였다. 시료수 500mL을 분액깔때기에 넣은 후 phosphate buffer를 사용하여 시료수를 pH 7로 조절하였다. Dichloromethane 50mL를 넣고 10분간 shaking한 후 하등액을 추출하는 과정을 2회 반복하여 수층과 dichloromethane층을 분리하였다. 분리한 dichloromethane을 적당량의 무수황산나트륨(Na_2SO_4)을 넣어 탈수 시킨 후 KD농축기로 휘발 농축하였다. 마지막으로 1mL hexane층으로 농축한 후 정확한 정량분석을 위하여 내표준물질(internal standard) 5종 (4-chlorotoluene- d_4 , naphthalene- d_8 , biphenyl- d_{10} , phenanthrene- d_{10} , perylene- d_{12})을 첨가하였다. 본 실험에 사용한 기기는 Varian사의 Star 3400CX gas chromatography에 연결된 Saturn 2000 mass detector를 사용하였으며, GC/MS 분석조건은 Table 2와 같다.

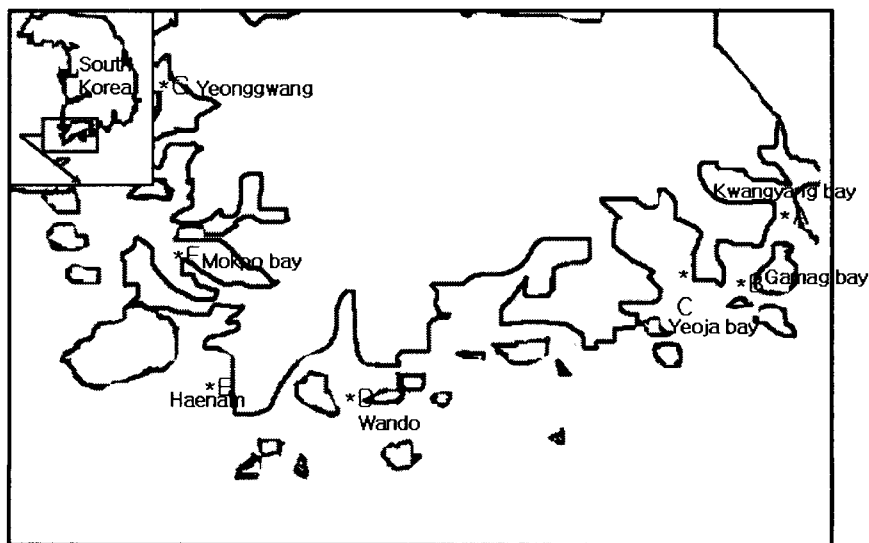


Fig. 1. Sampling sites at southwest coast.

Table 2. GC/MS conditions for determining the target chemicals

GC/MS Model	Varian GC 3400 CX
Carrier gas	He (99.999 %)
Column	J&W DB-5MS (5% phenyl-95% methylsilicone) fused silica capillary column, 30m×0.25mm i.d., 0.25µm film)
Detector	Saturn 2000 MS
GC	
Injector temp	250°C
Transfer line	280°C
Column temp	temperature programmed 1 min at 50°C, 8°C/min to 300°C, 8 min at 300°C
Injection method	splitless, 2 min for purge off time
MS	
Ionization mode	Electron Impact (EI mode)
Scan rate(m/z)	45-500 amu
Background mass	44
Mass defect	0-50/100 amu

3. 결과 및 고찰

3.1. 서남해 연안해수중 유기화학물질의 화학적 특성

서남해 연안해수중 존재하고 있는 유기물질을 다 성분 일제분석법으로 검토한 결과 채수일정별(8월, 12월), 지점별로 서남해 연안해수가 다양한 유기물질에 의해 오염되어져 있음을 확인할 수 있었다. 각 채수지점에서 채수일정별로 검출된 유기물질의 분류와 수를 Table 3에 나타내었다. 검출된 유기물질의 상당수가 화학적 구성이 CH, CHN(O)인 탄화수소류 및 aromatic 화합물과 pesticides로 밝혀졌으며, 최대 36종의 농약류를 포함하여 총 126종의 유기물질이 검출되었다. 이러한 결과를 바탕으로 서남해 연안해수의 주요 오염물질은 탄화수소류 및 aromatic 화합물, 그리고 pesticides로 추정할 수 있었다. 또한, 검출된 유기물질들의 수는 8월의 126종이 12월의 31종보다 4배 이상으로 검출되어 유기물질 유입에 의한 서남해 연안해수의 오염은 주로 여름철에 발생될 가능성이 높다고 판단된다.

3.2. 지점별, 채수일정별 유기오염물질의 분포 특성

3.2.1. 유기오염물질의 정량적 평가

Table 3에서 나타낸 유기물질중 주요 5대 화학물질군(Aromatic amines, PAHs, Pesticides, Phthalates, Phenols)의 정량값을 Fig. 2에 나타내었다. 5대 화학물질군의 총량은 ND~112.7mg/L 범위에 있었으며 모든 지역에서 12월에 비하여 8월에 상당히 높은 농도값으로 존재하였다. 또한, 8월에 대상지역 7개 지점 중 완도에서 농도값이 가장 높았으며 광양만, 해

Table 3. Kinds of compounds detected in each sampling point

Compound type	Aug.	Dec.
Aliphatic compounds	6	0
Benzens	6	2
Polycyclic compounds	22	1
Ethers	6	1
Ketones	4	2
Phenols	11	3
Phthalates	9	3
Aromatics amines	12	10
Nitro compounds	6	5
Nitrosoamines	1	1
Pesticides	36	1
Others	7	2
Total	126	31

남 및 가막만 순으로 그 값이 높게 나타났다. 그 외 지역인 목포, 영광, 여주만에서는 거의 동일 수준으로 낮게 검출되었다. Fig. 2와 Table 3의 결과로부터 서남해 연안유역으로의 유기화학물질의 유입은 다중고농도로 주로 여름철에 이루어지는 것으로 판단되며 탐진강과 섬진강을 통한 농경수 유입 또는 생활하수 유입에 의한 영향을 많이 받을 수 있는 완도, 광양, 가막만에서 그 오염 가능성이 높게 나타났다. 특히 광양, 가막만은 탄화수소류의 검출농도가 타지

서남해 연안해역의 유기오염물질 분포특성에 관한 연구

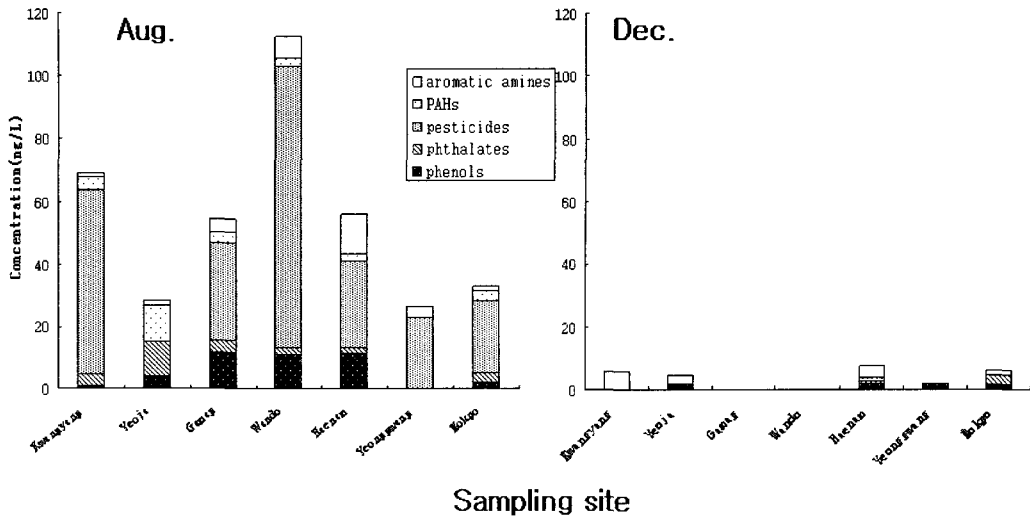


Fig. 2. Total concentration of five chemical classes detected at each sampling site.

역에 비교하여 높은 것은 여천석유산업단지의 영향에 의한 결과라 사료된다. 또한, 8월에 여자만을 제외한 모든 지점에서 농약류가 고농도로 빈번하게 검출되었다. 따라서, 농약류는 여름철 서남해 연안해수 오염의 주요 오염인자일 가능성이 높아 주 유입경로로 예상되는 강하구의 하천관리 및 해수면가두리 양식장에서의 빈번한 농약사용에 대한 규제를 강화해야 할 것이다.

3.2.2. 농약류에 의한 오염 특성

서남해 연안해수에서 검출된 농약류를 Insecticides, Herbicides, Fungicides의 세가지로 분류하여 Table 4에 표시하였고 그들의 농도를 Fig. 3에 나타내었다. 검출된 농약류 중에서도 Insecticides는 fenobucarb, isofenphos, Herbicides는 mefenacet, 그리고 Fungicides는 chloroneb이 주로 검출되었다. 또한, 여자만을 제외한 전 지점에서 1개 이상의 농약류가 검출되었고 서남해 연안 해수에서 검출된 농약성분은 살충제>살균제>제초제의 순으로 나타났다. 특히, 살충제 및 제초제는 강하구와 인접하고 있는 연안해역(광양만, 가막만 등)에서 검출빈도가 높았으며 살균제의 검출빈도는 완도, 해남 등의 해상 가두리 양식업을 하는 지역에서 높은 특성을 나타내었다(Table 4). 이러한 결과로부터 여름철 서남해 연안해수에서 농약류 오염은 살충제가 주요오염원인 것으로 확인되었다. 살충제에 의한 해양오염은 농경용수를 포함하고 있는 섬진강, 강진만, 영산강 물의 해양유입에 의한 것으로 사료된다. 또한, 여름철 해수면 가두리양식장에서의 살충제 및 살균제의 과다사용에 의한 오

Table 4. Kinds of pesticide compounds detected in each sampling point

	Insecticides	Fungicides	Herbicides
Kwangyang	7	2	1
Yeoja	0	0	0
Gamag	4	0	6
Wando	5	6	3
Haenam	3	6	2
Yeonggwang	3	3	3
Mokpo	4	2	2
Total	26	19	17

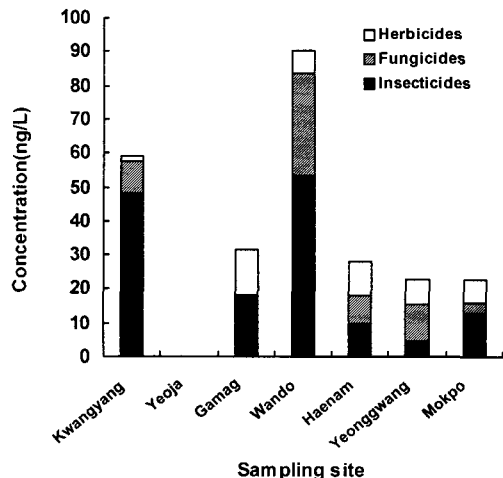


Fig. 3. Concentration of pesticides at each sampling site on August.

Table 5. Endocrine disrupters detected in each sampling point

Sampling sites	Endocrine Disrupters(EDs)
Kwangyang	di-n-butylphthalate, bis(2-ethylhexyl)phthalate, heptachlor epoxide, endrin
Gamag	p-octylphenol, 2,4,6-trichlorophenol, 2,4,5-trichlorophenol, heptachlor epoxide
Yeoja	di-n-butylphthalate, bis(2-ethylhexyl)phthalate
Wando	p-octylphenol, chloroneb, fenobucard, endrin
Haenam	iprobefos, chloroneb, fenobucard, heptachlor epoxide,
Mokpo	fenobucard, heptachlor epoxide
Yeonggwang	chloroneb, heptachlor epoxide

염 가능성도 높다고 생각할 수 있지만 본 연구의 결과만으로 상관성을 도출하기에는 역부족이라 판단된다.

지점별로 보면, 서남해 연안해수 중 농약오염이 심각한 지역은 완도 및 광양만으로 나타났다. 특히, 완도는 탐진강의 담수유입에 의한 오염 및 해수면 가두리 양식장에서의 살충제, 살균제에 의한 오염이 심화되고 있으며 광양만에서 제초제 및 살충제의 검출농도 값이 높은 것은 섬진강을 통한 농경용수의 해수로의 유입 영향에 의한 것으로 판단된다(Fig. 3).

3.2.3. 내분비계교란물질의 분포특성

서남해 연안해수에서 검출된 내분비계교란물질을 Table 5에 표시하였다. 서남해 연안해수에서 검출된 내분비계교란물질 중은 대부분 농약류였으며 특히 살충제로 사용되는 Heptachlor의 대사체인 heptachlor epoxide⁸⁾는 여자만과 완도를 제외한 모든 지점에서 검출되었다. 또한, 여천석유산업단지과 인접하고 있는 가막만에서는 phenol류, 생활용수의 유입이 예상되는 여자만에서는 phthalate류가 내분비계교란물질의 주종으로 나타났다. 이러한 결과들은 지역적 특성을 잘 나타내고 있는 것으로 판단된다. 따라서, 내분비계교란물질로부터 서남해 연안해역을 보호하기 위해서는 Table 5에 묘사된 내분비계교란물질의 서남해역으로의 유입경로를 파악하여 관리해야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

일본 북구주 환경연구소에서 개발한 310종의 화학물질을 동시에 검증하는 방법, 즉 다성분 일체분석법을 본 연구에서 확립하고 실험에 적용하여 서남해 연안해역에서 유기화학물질의 분포특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론은 얻을 수 있었다.

1) 계절에 상관없이 검출된 종의 수는 비슷하나 인간 활동이 활발한 8월에서 12월보다 고농도의 유기화학물질이 검출되었다.

- 2) 대부분의 채수지점에서 농약사용이 빈번한 8월에 pesticides가 검출되었고 그 중 살충제의 검출빈도 및 농도가 높았다. 지점별 분포특성은 담수의 유입가능성이 높은 목포와 광양만에서 살충제가 많이 검출되었고 해수면 가두리양식장이 많은 완도에서는 살균제가 고농도로 빈번하게 검출되었다. 이러한 결과로부터, 농약류에 대한 오염대책은 지역적 특성을 고려한 관리방안이 요구되어진다.
- 3) 서남해 연안해역에서 내분비계교란물질 중은 대부분 농약류(heptachlor epoxide 등)가 차지하고 있었으며 이를 포함해서 총 10종이 검출되었다.
- 4) 전 채수지점에서 광양만과 완도가 타 지역에 비해서 상대적으로 다종 고농도의 유기화학물질이 분포되었다. 이러한 결과는, 석유화학공업단지가 위치하고 있고 생활하수 및 농경용수의 유입이 원활한 섬진강과 같은 육수의 영향을 받을 수 있는 광양만의 지역적 특성 때문이라 사료된다. 또한, 해수면 가두리양식장이 많은 완도지역에서의 오염인자는 어장관리를 위해 여름철에 살포한 살균제 및 살충제가 주 오염물질로서 나타났다.

감사의 글

본 논문은 과학재단 지역대학우수연구지원사업(과제번호: R05-2003-000-11436-0)의 지원을 받아 연구되었습니다. 이에 대하여 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Kadokami, K., D. Jinya, T. Iwamura and T. Tanizaki, 1998, Chemical pollution in coastal waters around kitakyushu city and their origins, J. Environ. Chem., 8(3), 435-453.
- 2) Wania, F. and D. Mackay, 1996, Tracking the distribution of persistent organic pollutants, Enviorn. Sci., Technol., 30, 390A-396A.
- 3) 환경부, 2000, 내분비계 장애물질 조사연구사업 결과보고서.

- 4) Kadokami, K., K. Sato, Y. Hanada, R. Shinohara, M. Koga and S. Shiraishi, 1995, Simultaneous determination of 266 chemicals in water at ppt levels by GC-Ion trap MS, Anal. Sci. 11, 375-384.
- 5) Kadokami, K., K. Sato, M. Koga and R. Shinohara, 1995, Simultaneous determination of 285 chemicals in water at ppt levels by GC-Ion Trap mass spectrometry, Anal. Sci. Technol., 8, 771-778.
- 6) 강준원, 박훈수, 1998, 상수원수중 오염 농약류 및 미량 유기물의 분석, 한국물환경학회지, 14(3), 355-366.
- 7) 김경숙, 오병수, 강준원, 한상국, 정봉철, 안규홍, 2003, 팔당상수원수내 미량유해물질의 조사 및 관리방안, 한국물환경학회지, 19(2), 183-191.
- 8) 식품의약품안전청 국립독성연구소, 1999, 내분비계 장애(추정)물질 독성자료집, 112-189.