먹이연쇄 생물축적 모형을 이용한 잔류유류오염물질의 생태위해성평가

Ecological Risk Assessment of Residual Petroleum Hydrocarbons using a Food-web Bioaccumulation Model

황상일 · 권정환†,*
Sang Il Hwang · Jung-Hwan Kwon†,*

한국환경정책 · 평가연구원 통합환경연구본부 · *아주대학교 환경공학과
Integrated Environmental Research Group, Korea Environment Institute
**Department of Environmental Engineering, Ajou University*

(2009년 7월 6일 접수, 2009년 9월 11일 채택)

ABSTRACT : Residual petroleum hydrocarbons after an oil spill may accumulate in the marine benthic ecosystem due to their high hydrophobicity. A lot of monitoring data are required for the estimation of ecosystem exposure to residual petrochemicals in an ecological risk assessment in the affected region. To save time and cost, the environmental exposure to them in the affected ecosystem can also be assessed using a simple food-web bioaccumulation model. In this study, we evaluated residual concentrations of four selected polycyclic aromatic hydrocarbons (phenanthrene, anthracene, pyrene, and benzo[a]pyrene) in a hypothetic benthic ecosystem composed of six species under two exposure scenarios. Body-residue concentration ranged 5~250 mg/kg body depending on trophic positions in an extreme scenario in which the aqueous concentrations of PAHs were assumed to be one-tenth of their aqueous solubility. In addition, bioconcentration factors (BCFs) and bioaccumulation factors (BAFs) were evaluated for model species. The logarithm of bioconcentration factor (log BCF) linearly increased with increasing the logarithm of 1-octanol-water partition coefficient (log K_{OW}) until log K_{OW} of 7.0, followed by a gradual decrease with further increase in log K_{OW} without metabolic degradation. Biomagnification became significant when log K_{OW} of a pollutant exceeded 5.0 in the model ecosystem, indicating that investigation of food-web structure should be critical to predict biomagnifications in the affected ecosystem because log K_{OW} values of many petrochemicals are higher than 5.0. Although further research is required for better site-specific evaluation of exposure, the model simulation can be used to estimate the level of the ecosystem exposure to residual oil contaminants at the screening level.

Key words : *Bioaccumulation factor, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Oil spill, Coastal environment*

요약 : 유류 유출에 의한 잔류 석유계 오염물질들은 높은 소수성으로 인하여 해양 저서 생태계에 축적될 수 있다. 오염 피해를 입은 지역의 생태위해성평가를 위해서는 통상적으로 많은 모니터링 자료가 필요하다. 간단한 먹이연쇄 생물축적 모형을 이용하여 생태계의 잔류 유류오염물질에 대한 노출수준의 평가를 통해서 모니터링에 소요되는 시간과 비용을 크게 절약할 수 있다. 본 연구에서는 네 종류의 다환방향족탄화수소(페난트린, 안트라센, 피렌, 벤조[a]피렌)에 대하여 가상의 저서생태계를 대상으로 두 개의 노출 시나리오에 대하여 이들 오염물질의 잔류농도를 산정하였다. 해수 중 농도를 수용해도의 1/10에 이르는 것으로 가정한 극단적인 시나리오에서 체내 잔류농도는 영양단계에 따라 차이가 있으나, 5~250 mg/kg으로 예측되었다. 또한 대상 생물종들에 대하여 주어진 조건에서 생물농축계수(BCF)와 생물축적계수(BAF)를 평가하였다. 대사과정을 무시할 경우 로그 생물농축계수(log BCF)는 로그 옥탄올–물 분배계수(log K_{OW})가 7.0에 이를 때까지 log K_{OW}의 증가에 따라 선형적으로 증가하였고 7.0 이상의 값에서는 점차 감소하였다. 대상생태계에서의 생물증폭현상은 log K_{OW}값이 5.0 이상인 물질에서 두드러졌으며, 이는 많은 석유계 오염물질들의 log K_{OW}값이 5.0 이상이므로 오염피해를 입은 생태계내의 생물증폭현상을 예측하기 위해서는 먹이연쇄망의 구조가 매우 중요함을 나타낸다. 지역특이적 노출평가를 위해서는 추가적 연구가 필요하나, 현 상태의 모형은 스크리닝 수준에서의 저서 생태계의 잔류 유류오염물질에 대한 노출을 평가할 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 생물축적계수, 다환방향족탄화수소, 원유유출, 연안환경

† **Corresponding author :** E-mail : jhkwon@ajou.ac.kr Tel : 031-219-1942 Fax : 031-215-5145

1. 서 론

유류유출사고와 같은 해양오염사고의 경우, 초기 긴급방제를 통하여 분산된 유류를 가시적으로 제거하고 나면 그 이후의 복원과정은 대체로 자연의 자정작용에 맡기는 것이 일반적이다.[1] 그러나, 우리나라와 같이 연안의 활용도가 높은 경우 이해당사자간 갈등으로 인해 이러한 단순한 방식의 생태계복원절차는 많은 분쟁의 소지를 안고 있다. 이해당사자 간 분쟁을 최소화하고 오염지역을 체계적으로 복원하기 위해서는 오염물질이 인체 및 생태계에 미치는 영향을 정성적 · 정량적으로 평가하여야 할 필요가 있다. 단일 종(species)을 다루는 인체위해성평가와는 달리 생태위해성평가는 생태계를 이루는 종들의 다양성과 복잡성으로 인하여 그 체계적인 적용이 상대적으로 어렵다.[2]

생태위해성평가는 크게 노출평가(exposure assessment)와 영향평가(effect assessment)로 구분하여 이루어질 수 있다.[3] 유류유출사고 이후 해수에 용해되어 있는 잔류 유류성분의 농도는 비교적 빠르게 감소하는 반면 조간대 및 조하대에 가라앉은 비중이 큰 유류성분은 오래 잔류하여 지속적으로 연안생태계에 영향을 줄 수 있다.[4] 그러므로 사고지역 가운데에서 특히 저서생태계가 오염사고에 가장 취약할 것으로 추정할 수 있으며, 저서에 서식하는 작은 무척추동물을 먹이로 하는 대형어류에도 그 영향이 전이될 수 있다. 저서생태계를 구성하는 생물종들은 매우 다양하고 이들은 복잡한 피식자–포식자 관계로 얽혀 있으므로, 영양단계에 따라 유류잔류오염물질의 축적 정도가 달라질 수 있다. 따라서 단순하게 해수와 저니토(sediment) 및 공극수(pore water)에서의 잔류농도를 이용하여 위해도지수(risk quotient)를 구하는 방식의 위해성평가는 한계가 있다. 이상적으로는 오염지역의 생태계를 구성하는 대표적인 종들의 체내잔류농도(body residue)를 측정하여 유류오염사고가 생태계에 미치는 영향을 정량적으로 평가할 수 있으나, 대상지역에 서식하는 수많은 종들을 대상으로 잔류 유류오염물질의 농도를 측정 · 비교하는 것은 매우 많은 비용과 노력을 요구하는 일이므로, 생태계에서 일어나는 생물농축(bioconcentration) 및 생물확대(biomagnification) 현상을 전산모형(in silico model)을 통해 예측하는 것이 좋은 대안일 수 있다.

생태계 내 유류오염물질의 농축을 수학적으로 모사하는 모형은 여러 종류의 복잡도 수준에서 존재하지만,[5] 이 중 간단한 모형들은 생물체를 하나의 구획(compartment)으로 인식하고, 개별 프로세스들을 모두 선형으로 가정한 형태이다.[6,7] 본 연구에서는 Gobas 등에 의해 고안되어 캐나다와 북미의 생태위해성평가에 활용되고 있는 가장 단순한 상자모형 형태의 먹이연쇄 생물축적모형[8]을 이용하여 사고지역의 장기적 생태위해성평가에 적용할 수 있는 체계를 제시하고자 하였다. 대표적 유류잔류물인 페난트린, 안트라센, 피렌, 그리고 벤조[a]피렌의 4종의 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs)를 대상으로 모형생태계 내에서의 먹이연쇄에 따른 생물축적을 두 가지 오염시나리오를 바탕으로 평가하였다. 또한 유출유류의 물리 · 화학적 특성 가운데 가장 큰 영향을 미치는 인자인 log K_{OW}값과 먹이선호도가 생물축적모형에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 먹이연쇄 생물축적 모형

2.1. 개관

오염물질이 생물 체내로 유입(absorption; A) · 분산(distribution; D) · 대사(metabolism; M) 및 배설(excretion; E)되는 과정은 매우 복잡한 과정이지만, 이를 생물 내에서의 평형분배(equilibrium partitioning)와 일차반응을 통한 생물체 내 · 외로의 이동으로 단순화하면 Fig. 1과

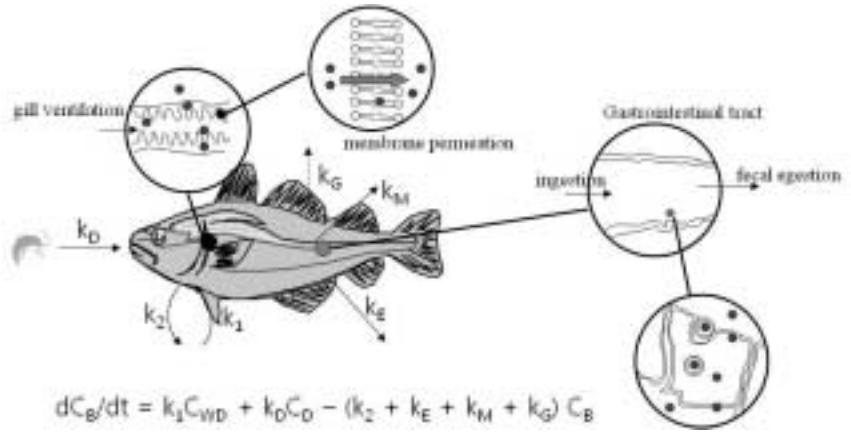

Fig. 1. Processes in bioaccumulation. (Slightly modified from Fig. 3 of ref 18)

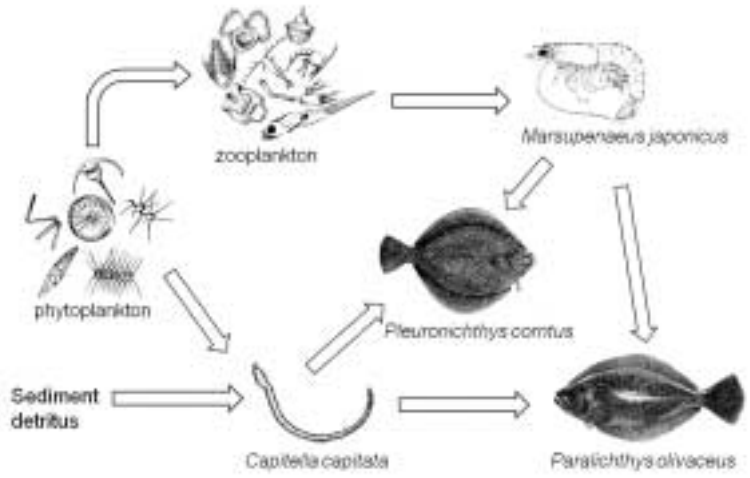

Fig. 2. A hypothesized food-web structure used in this study.

같이 나타낼 수 있으며, Arnot와 Gobas의 생물축적 모형[8]에서는 식 (1)과 같이 간단한 선형미분방정식의 형태로 생물체로의 오염물질 축적을 기술한다.

$$\frac{dM_b}{dt}=\left\{W_B\left(k_I\left[m_0\,\phi\,C_{WD,S}+m_P\,C_{WD,S}\right]+k_D\sum\nolimits_i (P_i\,C_{D,i})\right)\right\}-(k_2+k_E+k_M)M_B \quad (1)$$

여기서 M_B는 생체에 잔류하고 있는 유류오염물질의 양(g), W_B는 체질량(kg), k_1은 호흡기를 통한 오염물질 흡수상수(L/kg-d), m_O와 m_P는 호흡시 흡수한 해수의 분율과 공극수의 분율, ϕ는 해수에 자유롭게 용해되어 생물막을 통한 확산을 통해서 생체내로 유입될 수 있는 유류오염물질의 분율, $C_{WT,O}$는 저니토 상부 해수에서의 총농도(g/L), $C_{WD,S}$는 저니토의 공극수에 녹아있는 자유농도(g/L), k_D는 먹이와 물의 흡수에 의한 유류오염물질 흡수상수(kg/kg-d), P_i는 전체 먹이 중 먹이 $_i$의 섭취 비율, $C_{D,i}$는 먹이 $_i$에 함유된 유류오염물질의 농도(g/kg), k_2는 호흡기관(아가미 등)을 통한 오염물질 배출상수(d^{-1}), k_E는 분비물이나 배설물을 통한 배출상수(d^{-1}), k_M은 화학물질의 대사작용에 의한 오염물질 분해상수(d^{-1})를 나타낸다. 식물성 플랑크톤, 조류(algae), 대형식물에 대해서는 k_D는 0으로 간주하고, k_E는 무시할 수 있을 정도로 작은 것으로 본다.

식 (1)은 시간에 따른 체내 잔류농도의 변화를 나타내고 있으나, 생물의 성장 및 물질의 교환과 같은 독성역학적 인자를 모두 고려하기 곤란하기 때문에 생물체의 성장속도를 선형적으로 가정하고 정상상태(dM_B/dt=0)로 가정하면, 체내에서의 오염물질 농도(C_B)는 식 (2)와 같이 얻을 수 있다.

$$C_B=\frac{k_1(m_0\phi\,C_{WT,0}+m_P\,C_{WD,S})+k_D\sum P_i\,C_{D,i}}{k_2+k_E+k_G+k_M} \quad (2)$$

여기서 C_B는 유류오염물질의 체내에서의 농도(다시 말하면 M_B/W_B; g/kg)이고, k_G는 성장을 고려한 1차반응 속도상수(d^{-1})이다. 환경-체내 사이의 물질교환속도가 빠른 오염물질과 대상 생물종에 대해서는 정상상태를 가정하는 것은 큰 무리가 없으나, 분해가 매우 느리게 일어나거나 소수성이 높아서 정상상태에 도달하기까지 오랜 시간이 걸리는 물질 혹은 체내의 지질함량이 높은 생물종의 경우에는 정상상태농도를 사용한 위해성 평가를 수행함에 있어 특별한 주의가 필요하다.

생물축적계수(bioaccumulation factor; BAF)는 이 모형에서 얻어지는 체내 농도(C_B)에 대한 수용액상 농도($C_{WT,O}$)의 비로 주어지며, 실험실 조건에서 얻는 생물농축계수(bioconcentration factor; BCF)는 먹이연쇄에 따른 오염물질의 축적과정을 포함하지 않고, 공극수로부터의 유입을 고려하지 않으므로 m_O=1 m_P=0이 되어 식 (3)과 같이 얻을 수 있다.

$$BCF=\frac{C_B}{C_{WT,0}}=\frac{\phi\,k_1}{k_2+k_E+k_G+k_M} \quad (3)$$

이 모형의 상세한 특징에 대해서는 Arnot와 Gobas의 연구논문과 Supplemental Data에 상세히 기재되어 있으며, 모형은 웹사이트(http://www.rem.sfu.ca/toxicology/models/models.htm)에서 내려 받아 적용할 수 있다.

2.2. 입력변수

2.2.1. 생태계 구성

먹이사슬을 통한 유류오염물질의 생물축적 현상을 모사하기 위하여 연안생태계를 Fig. 2와 같이 단순화하여 가정하였

다. 여기서는 다양한 영양단계의 생물종들을 가급적 모두 고려하였고, 유류오염의 영향을 크게 받을 것으로 예상되는 저서생물종들을 주 대상으로 선정하였다. 연안생태계의 생산자에 해당하는 식물성플랑크톤은 그 종류가 매우 많지만, 생체의 크기가 작아서 비표면적이 크므로 외부환경과 생체 사이의 물질교환이 매우 빠르게 일어난다고 가정할 수 있다. 즉, 식물성플랑크톤의 체내에서 분해는 유의미한 수준으로 일어나기 힘들며, 개별 플랑크톤의 생리학적 인자는 그리 중요하지 않다고 볼 수 있다. 그러므로, 오염물질의 농축은 이들이 체내에 함유하고 있는 지방성분의 함량에 따라 결정된다. 식물성플랑크톤의 지방성분함량은 습중량 기준으로 Arnot-Gobas 모형에서 기본값으로 제시한 것처럼 0.5%를 사용하였다. 동물성플랑크톤도 이와 비슷하게 2.0%의 지방성분을 가지는 것으로 가정하였으며, 식물 · 동물성 플랑크톤과 작은 유기분자를 먹이로 사용하는 저서무척추동물로는 갯지렁이(*Capitella capitata*)를 설정하였고, 비저서 무척추동물로는 새우의 일종인 보리새우(*Marsupenaeus japonicus*)를 설정하였다. 최상위 포식자로는 저서무척추동물과 새우 등을 먹이로 하는 저서어류로 광어(*Paralichthys olivaceus*)와 도다리(*Pleuronichthys cornutus*)를 선정하였다(Fig. 2). 이들은 서해안 연안에 많이 서식하는 종들로 큰 상업적 가치를 가지며 양식을 통해서도 얻어지는 주요한 수산자원들이다.

생체를 구성하는 지질 성분은 크게 지질막을 이루는 성분(membrane lipids)과 triglycerin과 같은 non-membrane lipids로 나뉜다. 일반적으로 소수성화학물질은 membrane lipids보다는 non-membrane lipids에 다소 높은 친화도를 가지는 것으로 보고되고 있지만,[9,10] 여기에서는 이들을 모두 하나의 성분으로 취급하였다. 지질의 수착능은 옥탄올-물 분배계수(K_{OW})에 비례하는 것으로 가정하였다. 즉 식물성플랑크톤의 생체-해수 분배계수는 K_{OW}와 식물성플랑크톤의 지질함량으로 결정되고, 생물축적계수는 확산에 의한 흡수 · 배출 상수 그리고 성장에 의한 희석상수의 영향을 받는다. 상위 먹이사슬에 있는 종들은 먹이섭취에 따른 흡수상수(k_D)와 다른 상수에 따라 달라지나, 열역학적 평형상태에 지질과 물 사이의 농도비는 K_{OW}에 의해 결정되는 것으로 가정하였다. 생물체의 지질함량은 종에 따라 큰 차이를 보인다. 지질함량이 적은 식물성플랑크톤은 약 0.5%정도(w/w)의 지질성분을 가지는 것으로 알려져 있으며[8] 그 대부분은 membrane lipids이다. 지질을 많이 함유한 장어와 같은 어종은 약 20%정도(w/w)까지 지질성분을 함유하고 있으며[11] 이 경우는 대부분 non-membrane lipids의 형태이다. 따라서 여기에서는 식물성플랑크톤의 경우 0.5%, 동물성플랑크톤의 경우 1.2%, 저서무척추동물과 새우의 경우 2.0%, 최상위포식자인 두 종의 어류에 대해서는 5.0%로 지질함량을 정하였다(Table 1).

Table 1. Physiological parameters of the species in the model ecosystem

Species	Lipid content (%)	NLOM (%)	WC (%)	Wet weight (kg)	mP
Phytoplankton	0.5	6.5	93		
Zooplankton	1.2	20	78.8	5.7×10^{-8}	
Capitella capitata	2.0	20	78	0.0002	0.05
Marsupenaeus japonicus	2.0	20	78	0.010	
Paralichthys olivaceus	5.0	20	75	0.1	0.05
Pleuronichthys cornutus	5.0	20	75	0.2	0.05

NLOM: non-lipid organic matters content, WC: water content, mP: fraction of pore water respired by benthic organisms

2.2.2. 선택적 먹이선호도

Table 2에서는 먹이연쇄 모형에서 중요한 인자 가운데 하나인 대상 종의 선택적 먹이 선호도를 나타냈다. Table 1과 Table 2에 나타낸 수치는 다소 임의적으로 설정된 것으로 보다 정교한 생물축적 모형의 적용을 위해서는 해당 지역의 종들의 생태환경에 대한 엄밀한 조사가 필요하다. 여기서 적용한 연안생태계 모형은 실제 생태계에 비하면 매우 단순화한 것이지만, 영양단계에 따른 오염물질의 농축현상을 평가하고 위해성평가에 사용하기에 충분하다고 판단된다.

2.2.3. 유류오염물질

대상오염물질로는 유류성분에 많이 포함되어 있고 발암성이 있으며 먹이사슬을 따라 생물축적의 가능성이 있는 유기오염물질로써, 기존에 연구가 많이 수행된 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) 중 페난트린

Table 2. Food preferences of the species in the model food-web

Organism	assorted feed	sediment/detritus	phytoplankton	zooplankton	*Marsupenaeus japonicus*	*Capitella capitata*	*Paralichthys olivaceus*	*Pleuronichthys cornutus*
zooplankton			100					
shrimp (*Marsupenaeus japonicus*)			30	70				
nematod (*Capitella capitata*)		80	20					
Paralichthys olivaceus				10	40	50		
Pleuronichthys cornutus				10	40	50		

(phenanthrene), 안트라센(anthracene), 피렌(pyrene), 그리고 벤조[a]피렌(benzo[a]pyrene)의 4종을 선정하였다. 이들 물질의 물리·화학적 특성은 Table 3에 정리하였다. 이들의 헨리상수가 10^{-5}~10^{-7} atm-m^3/mol의 범위에 해당하고 녹는점 및 끓는점이 높기 때문에,[12] 유류오염사고 발생 후 휘발을 통해서 제거되기 쉽지 않으므로, 오랜 기간 동안 수환경에 잔류할 가능성을 가지고 있다.

2.2.4. 오염시나리오

본 연구에서는 4종의 PAHs의 수용해도 및 K_{OW}를 이용하여 해수층 및 저니토에서의 농도를 두 가지 시나리오로 구분하여 설정하였다(Table 4). 초기오염단계에서는 액체 혹은 고체상의 오염물질이 그대로 남아있으므로 충분한 시간이 주어진다면 해수에서의 농도는 개별 물질의 수용해도(aqueous solubility)에 수렴하게 된다. 그러나 적극적인 방제작업 및 자연정화 과정으로 인해서 이들 물질의 농도는 수용해도에 도달할 수는 없다. 또한 어류와 같은 상위 포식자에서의 생물축적은 매우 빠른 시간 내에 일어나는 과정이 아니므로 생물체가 수용해도에 이르는 높은 수준의 농도에 장기간 노출되는 것은 불가능하다. 따라서 가장 보수적인 경우로 개별 PAHs의 농도가 수용해도의 1/10에 이를 수 있는 것으로 가정하였다. 저니토에서의 농도는 오염물질의 log K_{OW} 값이 유기탄소-물 분배계수(K_{OC})와 같다고 가정하고, Arnot-Gobas 모형에서 가정한 것처럼 저니토의 유기탄소 함량이 7.1%에 이를 경우의 분배평형에 따른 값으로 하였다(Table 4). 물론 저니토에 가라앉은 PAHs는 국소적으로 매우 높은 농도를 보일 수 있지만, 여기서는 가상조건의 적용을 위하여 분배계수에 의해서 얻어진 값을 그대로 사용하였다. 보다 정교한 위해성 평가를 위해서는 해수와 저니토에서의 모니터링 자료를 사용할 필요가 있다. Case I은 극단적인 고농도 오염을 가정한 것으로, 서해와 같이 조수 간만의 차가 크고 해수의 혼합이 빨리 일어나는 연안인 경우, 오염경과 수 주 후부터는 적용하기 곤란한 조건이다. Case II에서는 수용해도의 1/1,000 수준의 오염이 일어났을 경우를 가정하여 모사하였다(Table 4).

2.3. 오염물질의 소수성에 따른 민감도 분석 방법

유출유류는 많은 탄화수소로 구성된 복잡한 혼합물이고, 잔류성이 우려되는 개별 오염물질의 log K_{OW} 값은 3.0 이상으로 볼 수 있다. 비극성 유기오염물질의 해수에서의 용해도(S, mol/L)는 일반적으로 식 (4)처럼 log K_{OW}와 분자량(MW)의 함수로 나타낼 수 있다.[13]

$$\text{Log } S = -0.314 - 0.854 \log K_{OW} - 0.00728\ MW \quad (4)$$

대상 유류오염물질은 대부분 탄소갯수가 8~20개 정도이므로, 이들 유류오염물질의 분자량은 대략 120~300 g/mol 정도로 볼 수 있다. Log K_{OW}가 수용해도에 미치는 영향이 분자량의 영향보다 훨씬 크므로 식 (4), 편의상 분자량을 200 g/mol로 가정한다면, 식 (4)는 식 (5)와 같이 되고, 이를 이용하여 특정 log K_{OW}값을 갖는 오염물질의 수용해도를 추측할 수 있다.

$$\text{Log } S = -1.77 - 0.854 \log K_{OW} \quad (5)$$

Table 3. Physico-chemical properties of the selected PAHs

PAHs	Molecular wight (g/mol)	log KOW[a]	Henry's raw constant[b] (atm-m^3/mol)	Water solubility[c] (μg/L)	Melting point[b] (°C)	Boiling point[b] (°C)
Phenanthrene	178.24	4.52	4.23×10^{-5}	1,100	99.2	340
Anthracene	178.24	4.50	5.56×10^{-5}	80	215	340
Pyrene	202.26	5.00	1.19×10^{-5}	130	151.2	404
Benzo[a]pyrene	252.32	6.35	4.57×10^{-7}	1.4	169.4	443

[a]Suggested values from Sangster Research Laboratory (ref 25); [b]Suggested experimental values in EPI Suite Ver. 4.00 (ref 12); [c]From ref 4.

Table 4. Assumed environmental concentrations of selected PAHs in overlying water and sediment

PAHs	Aqueous solubility[a] (μg/L)	Case I		Case II	
		C_w[b] (μg/L)	C_{sed}[c] (mg/kg)	C_w[d] (μg/L)	C_{sed} (mg/kg)
Phenanthrene	1,100	110	260	1.1	2.6
Anthracene	79.6	8.0	18	0.08	0.18
Pyrene	134	13	92	0.13	0.92
Benzo[a]pyrene	1.4	0.14	22	0.0014	0.22

[a]from ref 4; [b]one-tenth of aqueous solubility; [c]estimated using KOW and 7.1% sediment organic carbon content; [d]one-thousandth of aqueous solubility

임의의 log Kow 값을 가지는 오염물질에 대해 Table 4에서의 가정들을 이용하여 해수에서의 농도와 저니토에서의 농도를 산정하였고 선정된 종들에 대한 log Kow의 변화에 따른 생물농축 및 생물축적의 민감도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모형 생태계에서의 화학물질농도

두 가지 시나리오(Table 4)에서 얻어진 체내농도와 계산된 생물농축계수(bioconcentration factor; BCF)와 생물축적계수(bioaccumulation factor; BAF)를 Table 5에 나타냈다.

Case I의 경우 모든 종에 대해서 체내 잔류량의 수준은 5~250 mg/kg이었으며, Case II의 경우 그의 1/100에 해당하는 값들을 나타냈다. 이는 수용액에서의 PAHs 농도와 저니토에서의 PAHs 농도의 비율이 변하지 않았기 때문이며(Table 4), 그에 따라 BCF와 BAF의 값은 두 시나리오에서 동일하다. 체내잔류농도는 대체로 먹이사슬을 따라 증가하는 양상을 보였고, 페난트린의 경우에는 상위포식자에서 대략 2~3배 정도의 농도증가를 보였고, 소수성이 가장 큰 벤조[a]피렌의 경우에는 10배 이상의 농도증가를 보였다. 동물성플랑크톤의 경우 먹이인 식물성플랑크톤보다 낮은 농도를 보이기도 하는데, 식물성플랑크톤이 해수와 분배평형을 이루고 있음을 가정한 것과 달리, 동물성플랑크톤의 경우 빠른 세포분열로 인해서 일정 정도의 희석효과가 나타난 것으로 보인다. 벤조[a]피렌의 경우 동물성플랑크톤에서의 농도가 식물성플랑크톤에서의 농도보다 높게 나타났는데, 이는 벤조[a]피렌의 소수성(혹은 친지성)이 대상화학물질들 가운데 가장 높으므로 먹이를 통한 흡수가 해수를 통한 흡수보다 더 중요하기 때문인 것으로 보인다.

BCF와 BAF의 차이는 소수성이 큰 물질일수록 커진다(Table 5). 이는 소수성이 높은 오염물질일 수록 체내 분해가 일어나지 않는다면 먹이연쇄를 통해 열역학적인 정상상태보다 높은 수준의 농도를 유지하는 생물축적현상이 커질 수 있음을 보여준다. 즉, 동일한 지역에서 양식업에 의해 생산된 광어(*Paralichthys olivaceus*)의 경우, 먹이가 PAHs에 의해 거의 오염되지 않았다면, 자연 상태의 광어에 비하여 매우 낮은 잔류농도를 보일 수 있음을 시사한다. 대상 PAHs 가운데 log Kow 값이 4~5 사이인 페난트린과 안트라센에서는 BCF와 BAF는 큰 차이가 없으며, 이런 차이는 log Kow값이 5.0 이상이고 체내의 효소작용에 의해서 분해가 일어나지 않는 물질에 대해서 두드러질 것으로

Table 5. Body residue concentrations in case I and case II with BCF and BAF values obtained in the hypothetic benthic ecosystem

PAHs	Species	Body residue (mg/kg)		BCF	BAF
		Case Ia	Case IIa		
Phenanthrene	phytoplankton	99.2	0.992		900
	zooplankton	69.8	0.698		630
	shrimp (*Marsupenaeus japonicus*)	99.1	0.991	880	900
	nematod (*Capitella capitata*)	113	1.13	890	1000
	Paralichthys olivaceus	254	2.54	1700	2300
	Pleuronichthys cornutus	243	2.43	1700	2200
Anthracene	phytoplankton	6.89	0.00689	860	
	zooplankton	4.85	0.00485	610	
	shrimp (*Marsupenaeus japonicus*)	6.88	0.00688	840	860
	nematod (*Capitella capitata*)	7.81	0.00781	850	980
	Paralichthys olivaceus	17.5	0.0175	170	2200
	Pleuronichthys cornutus	16.8	0.0168	1700	2100
Pyrene	Phytoplankton	34.9	0.349	2700	
	Zooplankton	25.3	0.253	1900	
	shrimp (*Marsupenaeus japonicus*)	35.8	0.358	2500	2800
	nematod (*Capitella capitata*)	44.6	0.446	2600	3400
	Paralichthys olivaceus	110	1.10	4600	8500
	Pleuronichthys cornutus	110	1.10	4500	8400
Benzo[a]pyrene	phytoplankton	5.54	0.00554	40000	
	zooplankton	6.61	0.00661	47000	
	shrimp (*Marsupenaeus japonicus*)	8.49	0.00849	24000	61000
	nematod (*Capitella capitata*)	26.0	0.0260	33000	190000
	Paralichthys olivaceus	78.6	0.0786	19000	560000
	Pleuronichthys cornutus	81.1	0.0811	17000	580000

[a]See table 4

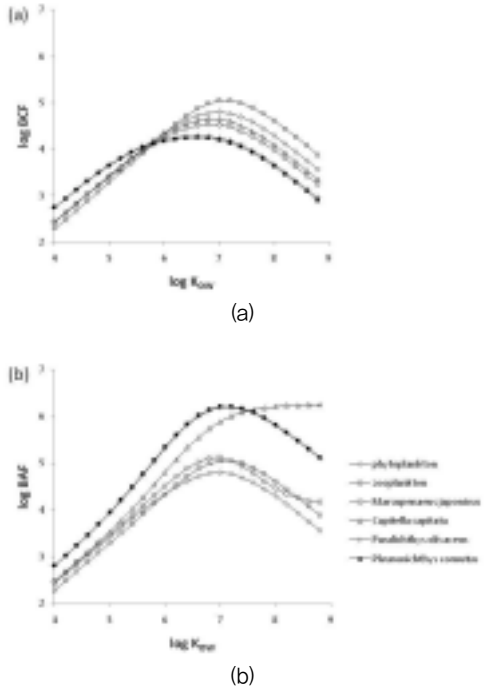

Fig. 3. Relationship (a) between log BCF and log K_{OW} and (b) between log BAF and log K_{OW} for six aquatic species used in this study.

예측된다.

먹이연쇄의 하위단계 종들에 있어서는 BCF와 BAF의 차이가 크지 않지만, 상위단계 종들은 이보다 훨씬 큰 차이를 보였다(Table 5). 대상어류에 대해서 페난트린과 안트라센에 있어 BCF와 BAF의 차이는 30%이내 이지만, 피렌의 경우 BAF는 BCF의 약 두 배 정도이고, 벤조[a]피렌의 경우에는 약 30배 정도였다. 이런 결과를 얻을 수 있는 것이 본 연구에서 이용한 모형의 가장 큰 장점으로, 먹이연쇄를 고려하지 않는 간단한 구조-활성관계식을 이용한 생물농축 예측모형에서는 얻어질 수 없는 것이다. 본 연구에서는 체내 분해속도를 0으로 가정하였는데, 일반적으로 PAHs는 체내의 CYP1A효소 등에 의해서 분해가 잘 일어나는 것으로 알려져 있으므로,[14~16] 본 연구에서 얻어진 생물확대 현상은 실제 환경 조건에서 관측될 수 있는 수준에 비하여 과장된 것으로 볼 수 있다. 먹이선호도 등 이 모형에서 사용된 모든 가정들을 받아들인다면, 본 모형의 결과는 실제로 관측할 수 있는 생물확대계수의 최대값이라고 볼 수 있다. 그러므로 보다 정교한 평가를 위해서는 타당한 체내 분해상수 (식 (1)에서의 k_M)를 얻는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 네 종류의 PAHs를 대상으로 생물축적현상을 분석하였으나, 잔존유류는 수백 종 이상의 화학물질의 혼합물이다. 잔류성이 있을 것으로 예상되는 유류오염물질의 log Kow값은 대체로 4.0에서 8.0 사이에 있을 것으로 추정된다.[4,17] log Kow가 6.0 이상일 경우, 체내의 지방-물 분배계수가 log Kow의 증가에 따라 선형적으로 증가할 것인지 아니면 분자크기 등에 따른 제약으로 인해서 더 이상 증가하지 않을 것인지에 대해서는 아직 의견이 일치하지 않고 있다.[18] 본 연구에서는 지방-물 분배계수가 Kow에 비례한다고 보았으나, 유류의 다른 주성분인 탄소가 10개 이상으로 이루어진 포화 · 불포화 탄화수소에 대해서는 아직 많이 알려진 것이 없다. 다만 이들 알칸계 탄화수소들은 자연조건에서 분해가 비교적 빨리 일어날 수 있을 것으로 추측할 수 있다.

3.2. 오염물질의 소수성에 따른 민감도 분석

Fig. 3에 가상적인 오염물질(분자량 = 200 g/mol)들의 소수성 지표인 log Kow에 따른 BCF와 BAF의 영양단계별 변화를 나타내었다. 여러 연구에서 알려진 것처럼,[19,20] 열역학적 분배현상이 가장 중요한 역할을 하는 식물성플랑크톤과 동물성플랑크톤에서는 BCF와 BAF 모두 log K_{OW} 값이 6.5에 이를 때 까지는 선형적으로 증가하고 log Kow값이 약 7.0부근에서 가장 높은 값을 나타내었으며 이를 정점으로 다시 감소하기 시작하는 경향을 보였다(Fig. 3). 본 연구에서는 생체와 물 사이의 열역학적인 분배계수는 log Kow에 선형적으로 비례한다고 가정하였고 체내 효소에 의한 분해가 일어나지 않는다고 가정(k_M = 0)하였기 때문에, 이런 현상은 생물의 성장(k_G)에 의한 희석효과에 기인한 것으로 보인다. 유류에 포함된 많은 탄화수소들의 log Kow 값이 7.0 이상인 점을 감안하면, 생물의 성장속도가 유류잔류물의 생태계 내 축적에 지대한 영향을 주는 것을 알 수 있다. 식물성플랑크톤과 동물성플랑크톤의 경우, 먹이사슬에 따른 축적이 일어나지 않는 것으로 가정하였으므로, BAF는 BCF와 같은 값을 가지게 되지만, 먹이사슬의 상위단계에 있는 종들은 모두 BCF보다 높은 BAF값을 가진다(Fig. 3b). 다만 갯지렁이(*Capitella capitata*)의 경우 BAF는 log Kow가 7.0 이상이 되어도 log K_{OW}의 증가에 따라 감소하지 않고, 거의 일정한 값을 가지게 되는데, 이것은 먹이선호도표(Table 2)에 나타낸 것처럼 *Capitella capitata*가 저서 유기물을 섭취하는 것으로 가정하였기 때문으로 보인다. 본 모형에서는 저서유기물에서의 농도는 단순히 log Kow에 비례하는 것으로 가정하였으므로, 생물을 먹이로 하는 다른 종들과는 다소 다른 경향을 보인 것이다. 하지만 자연유기물과 물 사이의 분배계수와 log Kow와의 관계에 대해서도 논쟁이 있으므로[21,22] 모형을 통한 이러한 예측은 현장실험과 실험실 내 실험 등을 통해서 보완되

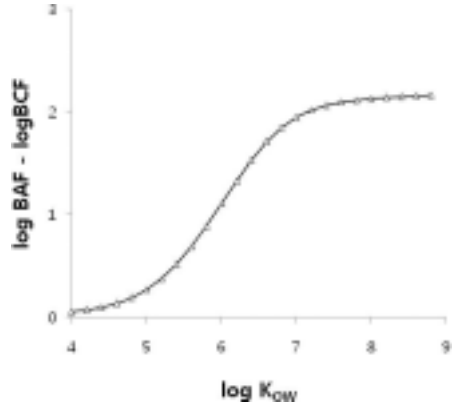

Fig. 4. A plot of log (BAF/BCF) versus log Kow for a model fish, *Paralichthys olivaceus*.

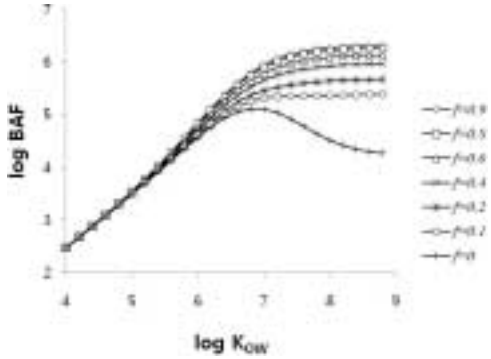

Fig. 5. Effects of food preferences on the relationship between log BAF and log Kow for *Capitella capitata*. *f* denotes fraction of sediment detritus ingested by *Capitella capitata* and fraction of phytoplankton ingested was assumed to be 1−*f*.

어야 한다.

Fig. 4에는 생물확대계수(biomagnifications factor, BMF; log BAF와 log BCF의 차이)를 대상어류인 *Paralichthys olivaceus*에 대해서 나타냈다. 생물확대계수는 log Kow의 증가에 따라 증가하다가 log Kow가 7.0 이상의 값을 가지게 되면 거의 일정한 값에 수렴하는 형태를 보여준다. 이는 앞서 기술한 것과 마찬가지로 소수성이 매우 큰 물질들은 분배계수가 매우 크기 때문에 열역학적인 분배평형에 도달하는 시간이 매우 길어지게 되고, 이에 따라 생물의 성장과 같은 인자가 체내의 잔류농도 및 BAF/BMF에 더 지배적인 영향을 주는 것에 기인한다고 볼 수 있다.

민감도분석 결과, 체내 분해반응이 일어나지 않는다면 log Kow 값이 7.0 정도가 되는 오염물질이 생태계에 높은 수준으로 축적되어 위해성을 야기할 가능성이 높아지고, 이보다 소수성이 높은 물질들(log Kow > 7.0)에 대해서는 그 노출정도가 낮아질 것으로 생각할 수 있다. 본 연구에서 log Kow 값이 지질-물 분배계수 대신 사용될 수 있다고 가정하였으나 이 가정에 무리가 있을 수 있고,[23,24] 생태계 내 물질 및 에너지 흐름과 관련된 상수들도 더욱 정교화하여야 할 필요가 있다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 제시한 소수성에 따른 생물축적 민감도 분석은 유출 유류오염물질 가운데 위해성 우려가 가장 높은 물질의 탐색과 이 물질의 생태계 내 거동에 관한 중요한 관점을 제공할 수 있다.

3.3. 먹이선호도에 따른 민감도 분석

앞서 기술한 것처럼 본 연구에서는 모형 생태계 내에서의 먹이선호도를 다소 임의로 설정하였으므로, 이에 따른 모형의 변화를 살펴보는 것은 매우 중요하다. 3.2에서 언급한 것처럼 저서생물 중 저서 유기물(무생물)과 생물을 동시에 섭취하는 갯지렁이(*Capitella capitata*)의 경우 먹이선호도에 따라 생물축적계수가 크게 변할 수 있다. Fig. 5에 나타낸 것처럼, 온전히 성장하는 생물을 섭취하는 경우(f=0), log BAF는 보리새우의 그것(Fig. 3b)과 비슷한 경향을 보이지만, 저서유기물의 섭취비율이 높아질수록 오염물질의 log Kow에 따른 log BAF의 영향은 크게 달라진다. 이것은 앞 절에서 언급한 것과 같이 저서유기물에 축적된 오염물질의 해수에서의 농도에 대한 비율은 성장하는 개체들과는 달리 log Kow에 비례하는 것으로 설정하였기 때문이다.

Fig. 5에서 예시한 것과 같이 먹이선호도에 따른 BAF의 차이가 100배에 이르는 것은 다소 극단적인 예로 보인다. 하지만, 이것은 종의 먹이선호도에 따라 오염물질의 축적양상이 충분히 크게 달라질 수 있다는 것을 잘 보여주는 사례이다. 본 모형에서는 살아있는 생물의 경우 성장에 의한 희석효과로 인해서 오염물질의 환경과 생체 내의 분배현상이 열역학적인 평형상태에 도달하지 못하지만 생물의 사체에 해당하는 저서유기물은 성장하지 않으므로 열역학적 평형에 이르기까지 오염물질을 농축할 수 있게 된다고 가정하였다. 이런 가정 하에서는 갯지렁이와 같이 저서에 서식하며 살아있는 생물과 유기물을 동시에 섭취하는 생물에 있어서 먹이선호도의 영향은 특히 중요해 진다. 또한 이런 하위단계의 저서생물을 주로 먹이로 이용하는 상위단계의 생물에도 그 영향이 전파될 수 있을 것이다.

4. 결 론

생태계 먹이연쇄 생물축적모형을 이용하여 가상조건 하에서 해양수생태계를 구성하는 영양단계별 대표적인 생물종들

이 유류오염물질에 노출되는 정도의 차이를 살펴볼 수 있었다. 먹이연쇄 생물축적모형은 많은 제약이 있음에도 불구하고 시간과 비용이 많이 소요되는 현장조사를 하지 않고도 각 생물종들이 위해인자에 어느 수준으로 노출될 수 있는지를 평가할 수 있다는 데에 그 효용이 있다. 본 모형은 몇 가지 기초자료 만을 가지고도 생태계 전체에의 영향을 평가해 볼 수 있으며 이를 이용하여 log K_{OW}와 선택적 먹이선호도와 같이 노출평가에 큰 영향을 주는 인자에 대한 민감도를 따로 파악해 볼 수 있었다. 본 연구에서 예시한 바와 같이 모형의 활용을 통해서 현장조사를 최소화 할 수 있고, 또한 반대로 현장조사를 통해서 모형의 단점을 보완하고 개선할 수 있으므로, 본 연구에서 적용한 먹이연쇄 생물축적모형을 적용한다면 많은 비용과 노력을 절감하고 과학적 관점에서도 보다 타당한 생태위해성평가를 수행할 수 있을 것으로 기대된다.

KSEE

사 사

본 연구는 한국환경정책 · 평가연구원의 2008년 정책연구사업(WO-06)의 지원으로 수행되었습니다. 모형에 대한 Jon Arnot 박사의 조언에 깊이 감사 드립니다.

참고문헌

1. Sergy, G. A., and Owens, E. H., Guidelines for Selecting Shoreline Treatment Endpoints for Oil Spill Response, Environment Canada (2007).
2. Landis, W. G., and Yu, M.-H., Introduction to Environmental Toxicology, Lewis Publisher, Boca Raton, pp. 252~254(1995).
3. US EPA, Guidelines for Ecological Risk Assessment. EPA/630/R-95/002F, Washington DC, pp. 2~4(1998).
4. Neff, J. M., Stout, S. A., and Gunster, D. G., "Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard," *Integrated Environ. Assess. Manag*., **1**(1), 22~33(2005).
5. Barber, M. C., "A review and comparison of models for predicting dynamic chemical bioconcentration in fish," *Environ. Toxicol. Chem*., **22**(9), 1963~1992(2003).
6. Gobas, F. A. P. C., Opperhuizen, A., and Hutzinger, O., "Bioconcentration of hydrophobic chemicals in fish: relationship with membrane permeation," *Environ. Toxicol. Chem*., **5**(7), 637~646(1986).
7. Sijm, D. T. H. M. and van der Linde, A., "Size-dependent bioconcentration kinetics of hydrophobic organic chemicals in fish based on diffusive mass transfer and allometric relationships," *Environ. Sci. Technol*. **29**(11), 2769~2777(1995).
8. Arnot, J. A., and Gobas, F. A. P. C., "A food web bioaccumulation model for organic chemicals in aquatic ecosystems," *Environ. Toxicol. Chem*., **23**(10), 2343~2355(2004).
9. Bergen, B. J., Nelson, W. G., Quinn, J. G., and Jayaraman, S., "Relationships among total lipid, lipid classes, and polychlorinated biphenyl concentrations in two indigenous populations of ribbed mussels (Geukensia demissa) over an annual cycle," *Environ. Toxicol. Chem*., **20**(3), 575~581(2001).
10. Jabusch, T. W., and Swackhamer, D. L., "Partitioning of polychlorinated biphenyls in octanol/water, triolein/water, and membrane/water systems," *Chemosphere*, **60**(9), 1270~1278 (2005).
11. Henderson, R. J., and Tocher, D. R., "The lipid composition and biochemistry of freshwater fish," *Prog. Lipid Res*., **26**(4), 281~347(1987).
12. U. S. Environmental Protection Agency, Estimation Program Interface (EPI) Suite ver. 4.00. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxic' s, Washington, DC, USA(2008).
13. Meylan, W. M., and Howard, P. H., Validation of Water Solubility Estimation Methods Using Log Kow for Application in PCGEMS & EPI (Sept 1994, Final Report). prepared for Robert S. Boethling, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC; prepared by Syracuse Research Corporation, Environmental Science Center, Syracuse, NY 13210 (1994).
14. Livingstone, D. R., "The fate of organic xenobiotics in aquatic ecosystems: quantitative and qualitative differences in biotransformation by invertebrate and fish," *Comp. Biochem. Physiol. A*, **120**(1), 43~49(1998).
15. Luthe, G., Stroomberg, G. J., Ariese, F., Brinkman, U. A. Th., and van Straalen, N. M., "Metabolism of 1-fluoropyrene and pyrene in marine flatfish and terrestrial isopods," *Environ. Toxicol. Pharm*., **12**(4), 221~229(2002).
16. Han, X., Nabb, D. L., Mingoia, R. T., and Yang, C.-H., "Determination of xenobiotic intrinsic clearance in freshly isolated hepatocytes from rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) and rate and its application in bioaccumulation assessment,"

Environ. Sci. Technol., **41**(9), 3269~3276(2007).

17. Boehm, P. D., and Page, D. S., "Exposure elements in oil spill risk and natural resource damage assessments: a review," *Human Ecol. Risk Assess*., **13**(2), 418~448(2007).
18. 권정환, "소수성화학물질의 생물축적과 기저독성: 분자크기, 반응속도, 화학적 활성도에 따른 제약," 한국환경독성학회지, **23**(2), 67~77(2008).
19. Nichols, J. W., Fitzsimmons, P. N., and Blau, L. P., "In vitro-in vivo extrapolation of quantitative hepatic biotransformation data for fish II. Modeled effects on chemical bioaccumulation," *Environ. Toxicol. Chem*., **26**(6), 1304~1319(2007).
20. Swackhamer, D. L., and Skoglund, R. S., "Bioaccumulation of PCBs by algae: kinetics versus equilibrium," *Environ. Toxicol. Chem*., **12**(5), 831~838(1993).
21. Krop, H. B., Van Noort, P. C. M., and Govers, H. A. J., "Determination and theoretical aspects of the equilibrium between dissolved organic matter and hydrophobic organic micropollutants in water (KDOC)," *Rev. Environ. Contam. Toxicol*., **169**(1), 1~122(2001).
22. Burkhard, L. P., "Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals," *Environ. Sci. Technol*., **34**(22), 4663~4668(2000).
23. Dulfer, W. J., and Govers, H. A. J., "Membrane water partitioning of polychlorinated-biphenyls in small unilamellar vesicles of 4 saturated phosphatidylcholines," *Environ. Sci. Technol*., **29**(10), 2548~2554(1995).
24. Kwon, J.-H., Liljestrand, H. M., and Katz, L. E., "Partitioning of moderately hydrophobic endocrine disruptors between water and synthetic membrane vesicles," *Environ. Toxicol. Chem*., **25**(8), 1984~1992(2006).
25. Sangster Research Laboratory. LOGKOW© - A databank of evaluated octanol-water partition coefficient (log P). (http://logkow.cisti.nrc.ca/logkow/index.jsp). Last accessed on 24 June 2009.