

2. 광양만내 유기염소계화합물의 오염

홍상희, 임운혁, 심원준, 오재룡
한국해양연구원 환경기후연구본부

요 약

Polychlorinated biphenyls (PCBs) 및 유기염소계 농약은 UNEP에서 지속성유기오염물질(POPs)로 규정하고 있는 화합물로서 환경내 잔류성이 강하고 먹이사슬을 따라 생물증폭되는 화합물로 알려지고 있다. 광양만의 유기염소계화합물의 오염현황을 파악하고자, 표층퇴적물, 생물, 해수 중의 농도를 정량정성분석하였다. 해수의 용존상을 제외한 모든 매질에서 PCBs와 DDT 화합물이 주요 유기염소계 화합물로 검출되었다. 퇴적물 중의 총 PCBs, DDTs, CHLs(클로르단 화합물), HCHs (헥사클로르사이클로헥산)의 농도는 각각 0.61-1.97 ng/g, 0.16-1.16 ng/g, nd-0.51 ng/g, 0.05-0.79 ng/g의 농도 범위를 나타냈다. 퇴적물 중의 유기염소계화합물의 농도수준은 우리나라 주요 만 (부산만, 영일만, 울산만, 경기만)에서 조사된 퇴적물 중의 농도와 비교할 때 낮은 수준이며, 저서생물에 독성학적 위해를 일으킬 수 있는 수준에 미치지 못한다. 이매패류 중의 유기염소계화합물의 농도는 총 PCBs (4.42-19.9ng/g), 총 DDTs (7.54-22.6ng/g), CHLs (0.49-2.0ng/g), HCHs (0.82-7.32ng/g)의 범위를 나타냈다. PCBs의 경우 산업시설 및 도시 주변에서 상대적으로 높았으나 전반적으로 비슷한 수준을 나타냈다. 해수 중의 PCBs 농도는 제철소 인근에서 상대적으로 높았으며, 해수의 용존상에서는 입자상에서와 달리 DDTs보다 HCHs가 상대적으로 높은 농도로 검출되었다. 이는 두 상에 분배되는 이들 화합물의 성향에 따르는 것으로 파악된다.

서 론

유기염소계화합물(PCBs 및 유기염소계 농약)은 합성화합물로서 환경내에서 광화학적, 생물학적 및 화학적 분해가 잘되지 않고 환경내에 오랫동안 잔류하면서 퇴적물과 생물체에 축적되어 해양생태계는 물론 인간의 건강에 악영향을 끼칠 수 있는 대표적인 환경오염물질이다. 다수의 유기염소계화합물(PCBs, DDTs, 헥사클로르사이클로헥산화합물, 클로르단화합물 등)이 UN-ECE와 United Nations Environment Program (UNEP)에서 지정한 지속성유기독성물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)에 포함되고 있다 (UN-ECE, 1998; UNEP, 2001). 환경내에서 유기염소계화합물의 생태적 교란은 과학적 측면 뿐 아니라 정치적, 환경정책기구 및 Greenpeace와 같은 NGO의 관심의 대상이 되어왔다. 유기염소계화합물의 배출은 산업공정, 생산물의 사용과정 및 폐기과정, 연료의 소각, 폐기물과 관련되었으며 (Ashley and Baker, 1999; Walker *et al.*, 1999), 직접적인 누출, 생활하수, 공업폐수, 대기로부터의 침강 등의 다양한 경로를 통하여 해양생태계로 유입된다. 유기염소계화합물은 높은 옥타놀-물 분배계수(K_{ow})를 가지고 있어, 수계에서 빠르게 유기물질(생물 및 유기입자)로 분배된다. 유기염소계화합물을 흡착한 입자성물질은 해저층으로 침강하여 퇴적되며, 퇴적층에 존재하는 POPs는 저서생물에 의해 이용된다 (Strandberg *et al.*, 2000). 생물체내에 축적된 유기염소계화합물은 먹이사슬의 하위단계에서 상위단계로 전이되며, 이들 화합물의 난분해적 성향은 먹이사슬을 따라 이동하면서 축적농도의 확대를 가져온다.

광양만은 만을 주위로 대단위 공단 및 산업시설이 밀집해 있으며, 이러한 산업 활동을 지원하기 위한 항만이 발달해 있다. 이러한 공업단지와 선박활동은 광양만 내 유기염소계화합물의 주 오염원이 될 수 있다. 또한 광양만 동쪽의 남해도와 섬진강을 따라 위치한 농경지로부터의 농약류의 유입 및 도시로부터 도시하수의 유입 역시 예상된다. 본 연구에서는 전세계적으로 환경지표종으로 사용되고 있는 굴과 홍합, 그리고 이들이 서식하고 있는 표층 퇴적물 및 해수를 분석하여 광양만의 유기염소계화합물의 오염현황을 파악하고자 하였다.

재료 및 방법

시료채취

표층퇴적물은 2001년 6월에 총 54개 정점에서 채집되었으며, 이 중 23개 정점의 시료를 유기염소계화합물의 분석에 이용하였다 (Fig. 1). 정점번호는 전체 54개 정점번호를 따라서 표기하였다. 퇴적물 시료는 van Veen 그래프를 이용하여 채취한 후 표층 약 2 cm를 취하여 세척된 유리용기에 담았다.

생물시료는 2001년 9월과 11월에 총 12개 정점에서 채집되었다. 자연암반 및 부이에 서식하는 자연산 굴/홍합을 대상생물로 하였으며, 암반에 서식하는 개체의 경우 간조시에 채집하였다. 채집된 시료는 현장에서 패각 표층에 붙은 이물질을 제거하였으며 정점 당 30개체 이상을 채집하여 분석하였다. 채집된 퇴적물 및 생물시료는 현장에서 드라이아이스에 냉동시켜 실험실까지 운반하며, 분석 전까지 냉동보관 하였다.

해수는 2001년 9월 광양만 안쪽에 위치한 5개 정점(10, 17, B6, 20, 31)에서 채집되었다. 20 리터의 해수시료를 Infiltrax II in situ sampler를 사용하여 채수 및 추출하였으며, 채수기에 장착된 42mm glass fiber prefilter (Watman GF/F, Gelman A/E)와 XAD-2 resin (20 - 60 mesh) column (1.9 cm i.d., 25 cm o.d., 37 cm long)을 이용하여 해수 중의 입자상과 용존상을 각각 나누어 채집하였다. Glassfiber filter는 사용 전에 450°C에서 6시간동안 태웠으며, XAD-2 resin (Rohm and Hass Co.) column은 200 ml 메탄올, 디클로르메탄, 메탄올 순으로 용출시켜 정제단계를 밟은 후 사용하였다. 채집된 입자상시료는 현장에서 즉시 드라이아이스에 냉동보관하며, XAD-2 resin column은 분석 전까지 4°C 이하에서 보관한다.

유기염소계화합물 분석

이매패류 중의 지속성 유기오염물질의 분석방법은 Solan *et al.* (1995) 기초로 하였으며 일부 변형하여 분석하였다. 냉동상태로 보관된 시료는 실험실에서 해동 후 패각을 제거한 육질을 미리 450°C에서 4시간 이상 태운 후 디클로르메탄으로 세척한 유기병에 담는다. 각 정점마다 일정한 크기의 개체를 최소 20개체 이상 모아 Tekmar tissumizer를 사용하여 균질화 하여 분석에 이용한다.

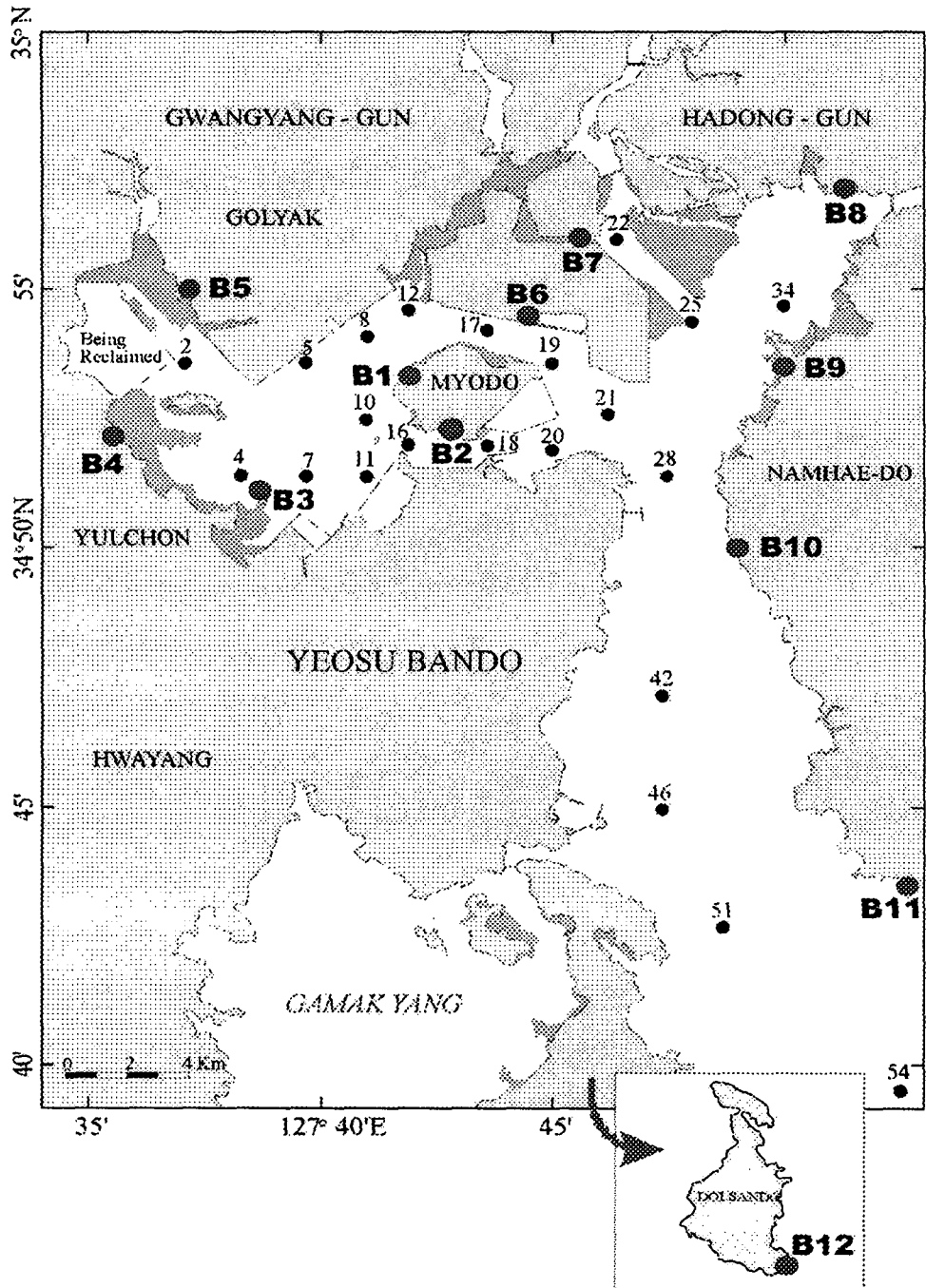


Fig. 1. Sampling locations of surface sediments (small circle) and bivalves (large circle) from Gwangyang Bay.

균질화된 생물 시료(15 g)는 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 후 200 ml 디클로르메탄으로 16시간 동안 Soxhlet 추출한다. 퇴적물 시료의 경우 20 g을 분석에 사용한다. 추출 전, 수분이 제거된 시료에 각 분석화합물에 적합한 내부표준물질 (dibromooctafluorobiphenyl, PCB103, PCB169)을 각 시료에 첨가한다. 3 g

시료는 건중량 측정에 사용한다. 추출액은 2 - 3 ml로 수욕상에서 농축한 후 실리카/알루미나 칼럼을 이용하여 정제과정을 거친다. 퇴적물 추출액의 경우, 활성화된 구리를 이용하여 황화합물을 제거한 후 실리카/알루미나 칼럼크로마토그래피를 한다. 실리카/알루미나 칼럼에는 10 g 알루미나(1% 수분함량)와 20 g 실리카겔(5% 수분함량)을 충전하며, 100 ml 디클로르메탄으로 시료 추출액을 용출시킨다. 용출액은 회전 농축기로 농축한 후 고순도액체크로마토그래피 (HPLC; Phenomenex사의 Phenogel 100 Å이 충전된 250 x 22.5 mm i.d. size-exclusion column)에 통과시켜 분취 및 추가 정제단계를 밟는다. 분취액은 헥산으로 용매치환한 후 고순도 질소가스에 0.5 ml로 농축한 후 내부표준물질(tetrachloro-m-xylene)을 첨가한 후 가스크로마토그래피-전자 포획 검출기(GC-ECD)를 사용하여 분석한다.

결과 및 토의

퇴적물 중의 유기염소계화합물 오염현황

23개 정점의 퇴적물 시료중 총 PCBs, 총 DDTs, 총 클로르단화합물(CHLs), 총 헥사클로르사이클로헥산화합물(HCHs)의 농도는 각각 0.61-1.97ng/g, 0.16-1.16ng/g, 미검출-0.51ng/g, 0.05-0.79ng/g의 농도범위를 나타냈다 (Table 1). 대부분의 유기염소계화합물의 농도는 만 전체적으로 균일한 양상을 나타냈다 (Fig. 2). 22개 PCB congeners 중 PCB8, 18, 52, 180의 평균 함량이 각각 0.23, 0.14, 0.11, 0.13 ng/g으로 상대적으로 높게 검출되었다 (Fig. 3). 선행하여 조사된 국내 주요만에서의 PCB 농도 자료와 비교하면, 광양만내 PCB 오염수준은 부산만, 울산만, 경기만, 영일만에서 보다 낮은 수준이다 (해양수산부, 2001), 광양만의 PCBs 농도수준은 보스니아만 (Standberg *et al.*, 2000), Daya 만 (Zhou *et al.*, 2001), 셴프란시스코 만 (Venkatesan *et al.*, 1999), Lingding 만(Mai *et al.*, 2002)에서 조사된 총 PCBs 보다 낮은 농도를 보였으며, Admiralty 만 (Montone *et al.*, 2001), Arcachon 만 (Thompson *et al.*, 1999)의 퇴적물 중의 총 PCBs 농도와 유사한 수준을 나타냈다. 광양만의 주변으로는 대규모의 제철소 및 산업단지, 농공단지, 석유화학단지 및 이러한 공업활동을 지원하는 대규모의 컨테이너항이 밀집해있어, PCBs 오염의 우려 지역으로 예측되어왔다. 광양만에서 채집된 퇴적물 중의 PCBs의 상대적으로 낮은 농도는 1984년 이후 수입금지조치와 함께 만 내에서 이루어지는 준설활동으로 인해 퇴적층의 PCBs가 상당량 제거된 결과로 사료된다. 그러나 준설된 퇴적물이 산업지역 확장을 위해 다시 매립에 사용되고 있어 광양만 내 PCBs의 재 오염원으로 작용할 가능성이 있으므로, 지속적인 관찰이 필요할 것으로 사료된다.

Table 1. Summary of organochlorine concentrations in surface sediments, bivalves and seawater.

	Sediment (ng/g dw)	Bivalve (ng/g dw)	Seawater (ng/L)
PCBs ^a	0.61-1.97(1.3)	4.42-19.9(11.6)	0.4-1.65(1.02)
DDTs	0.16-1.16(0.44)	7.54-22.6(12.0)	0.005-0.39(0.18)
CHLs	nd-0.51(0.09)	0.49-2.0(1.03)	0.06-0.21(0.13)
HCHs	0.05-0.79(0.4)	0.82-7.32(1.86)	0.2-0.45(0.29)
HCB	nd ^b -0.18(0.03)	nd-0.34(0.08)	0.03-0.09(0.05)
Dieldrin	nd-0.06(0.01)	nd-0.41(0.14)	nd-0.03(0.01)
Endosulfan II	nd-0.4(0.05)	nd-4.99(1.67)	nd-0.08(0.04)

^aPCBs; sum of eighteen congeners (PCBs 8, 18, 28, 29, 44, 52, 66, 87, 101, 105, 110, 118, 128, 138, 153, 171, 180, 187, 195, 200, 206, 209)

^bnd; not detected

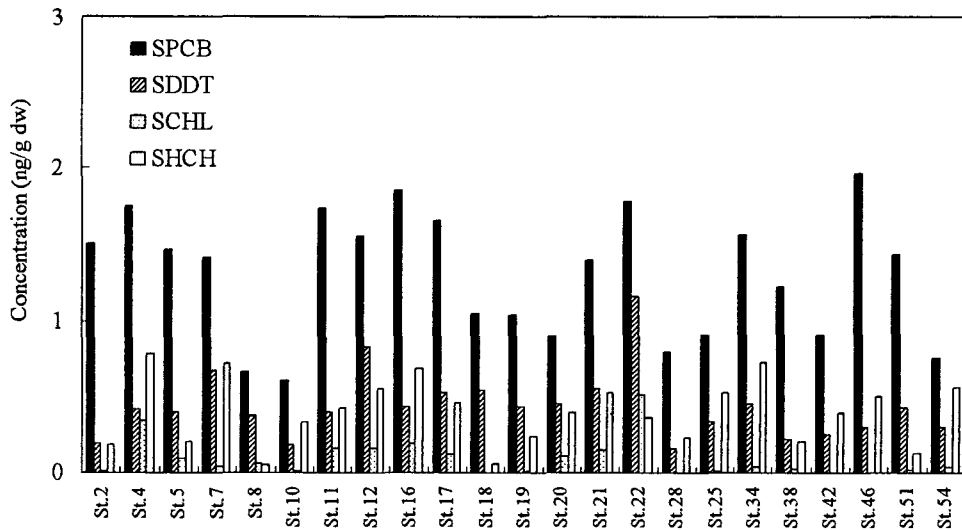


Fig. 2. Distributions of organochlorine compounds in surfaces sediments from Gwangyang Bay

DDE, DDD, DDT의 농도는 각각 0.07 - 0.43 ng/g (0.17ng/g), nd - 0.20 ng/g (0.09 ng/g), nd - 0.55 ng/g (0.17 ng/g)을 나타냈으며, 총 DDT 농도에 대한 DDE, DDD, DDT의 평균 구성비는 각각 43%, 23%, 34%으로, 모화합물인 DDT보다 분해산물의 구성비가 높게 나타났다. 이는 사용규제 이후 퇴적물 층에 축

적된 DDT가 분해과정 중에 있음을 의미한다.

NOAA (1991)과 MacDonald *et al.* (2000)이 제공한 Sediment Quality Guideline (SQG)와 비교하면, PCBs 농도는 effect-range low(ER-L, 50 ng/g)과 threshold effect concentrations(TEC, 48 ng/g) 보다 낮은 값을 가지고 있어, 독성학적 관점에서 저서생물에 미치는 영향은 낮은 것으로 판단된다. *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT, 총 DDTs 농도 역시 NOAA에서 제시한 ERL 농도 이하의 값을 나타냈다.

DDT 화합물과 CHLs의 농도분포는 총유기탄소(TOC) 함량과 각각 $r^2=0.52$ ($p<0.01$), 0.57 ($p<0.001$)의 양의 상관관계를 나타냈으며, PCBs, HCHs, HCB 화합물은 상관성을 나타내지 않았다

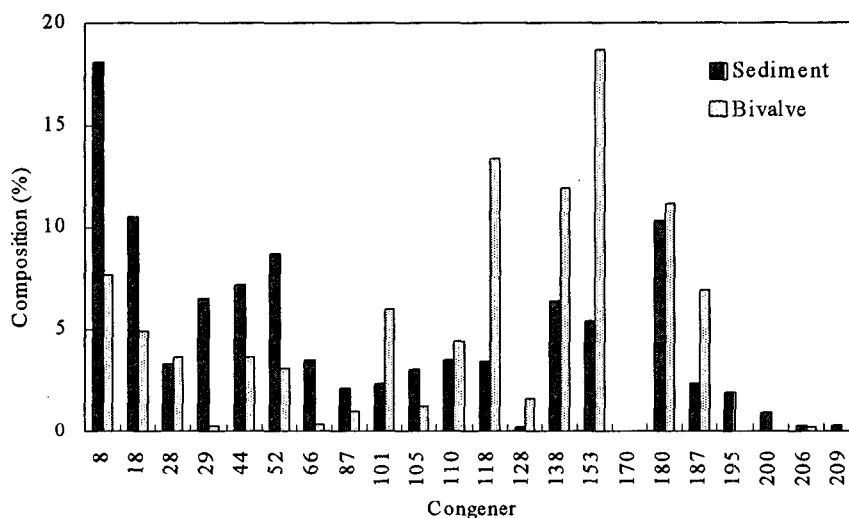


Fig. 3. Average compositions of 22 PCB congeners in surface sediments and bivalves.

이매패류 중의 유기염소계화합물 오염현황

12개 연안정점에서 채집된 이매패류 중의 총 PCBs, 총 DDTs, 총 클로르단화합물(CHLs), 총 헥사클로르사이클로헥산화합물(HCHs)의 농도는 각각 4.42-19.9ng/g, 7.54-22.6ng/g, 0.49-2.0ng/g, 0.82-7.32ng/g의 농도범위를 나타냈다 (Table 1). 광양만 이매패류 중의 PCBs 농도는 태국, 인디아, 스리랑카에서 보고된 농도와 유사한 수준이며 (Tanabe *et al.*, 2000; Guruge and Tanabe, 2001), Tampa 만, 지중해 연안, Hudson-Raritan 하구에서 보고된 농도에 비해 낮은 수준이다 (Richardson *et al.*, 1999, Fisher *et al.*, 2000). 22개 PCB congeners 중 PCB118, 138, 153, 180의 평균농도는 각각 1.55, 1.38, 2.18, 1.30 ng/g으로 상대적으로 높게 검출되었다. 이매패류에서의 PCB congener의 구성패턴을 살펴보면, 퇴적물에 비해 상대적으로 염소화가 높은 congener의 구성비가 높은 경향을 나타냈다 (Fig. 3). DDE, DDD, DDT의 총량에 대한 평균 구성비는

각 각 62%, 22%, 16%으로 퇴적물에서와 같이 분해산물인 DDD와 DDE의 함량이 높게 검출되었다. α -, β -, γ -, δ -HCH의 총 함에 대한 구성비는 각 각 22%, 50%, 21%, 7%으로 β -isomer의 농도가 상대적으로 많이 검출되었다. 이는 β -isomer의 난분해적 성향에 기인하는 것으로 사료된다.

유기염소계화합물은 지질친화성이 강한 화합물로 높은 K_{ow} 값을 갖으며, 이로 인해 환경내에 유입된 후 입자 및 생물체에 빠르게 흡착·축적되기 때문에 지질함량이 높은 생물에 상대적으로 다량 축적되는 경향을 나타낸다. 본 연구에서 채집된 이매패류 중의 지질함량과 유기염소계 농약 간의 상관관계를 살펴보면, PCBs와 DDTs 화합물의 경우 각 각 $r^2=0.4$ ($p<0.1$), 0.3 ($p<0.1$)의 양의 상관을 보였으나, CHLs 및 HCHs 화합물의 경우 상관성을 보이지 않았다 (Fig. 4).

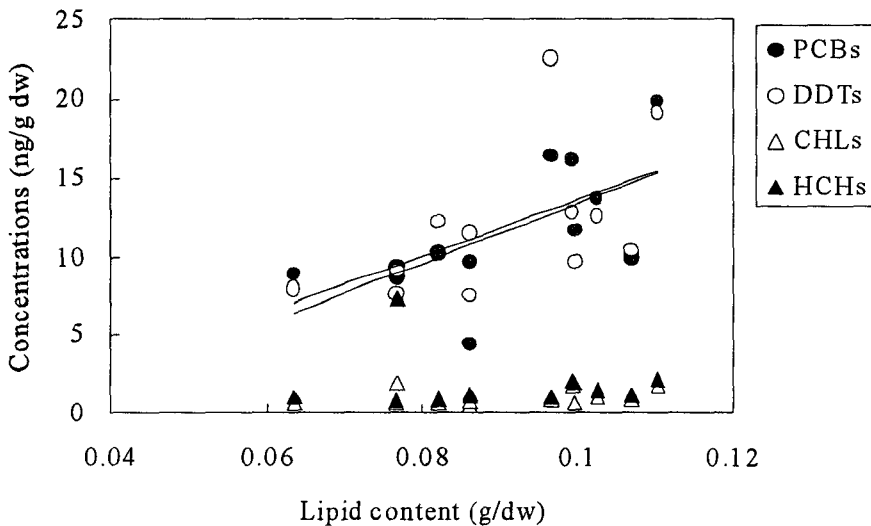


Fig. 4. The relationships between lipid contents and concentrations of organochlorine compounds in bivalves.

해수중의 유기염소계화합물의 오염현황

해수 중의 총 PCBs, 총 DDTs, 총 클로르단화합물(CHLs), 총 헥사클로르사이클로헥산화합물(HCHs)의 농도는 각각 0.4-1.65ng/L, nd-0.39ng/L, 0.06-0.21ng/L, 0.2-0.45ng/L으로 검출되었다 (Table 1). 해수의 용존상에서는 입자상에서와 달리 DDTs보다 HCHs가 상대적으로 높은 농도로 검출되었다. 해수 입자상과 용존상에서의 HCHs 화합물의 농도는 각 각 nd - 0.07 ng/l, 0.17 - 0.40 ng/l로서 PCBs, DDTs, CHLs에 비교할 때 용존상에 상대적으로 우세하게 분포하고 있다 (Fig. 5).

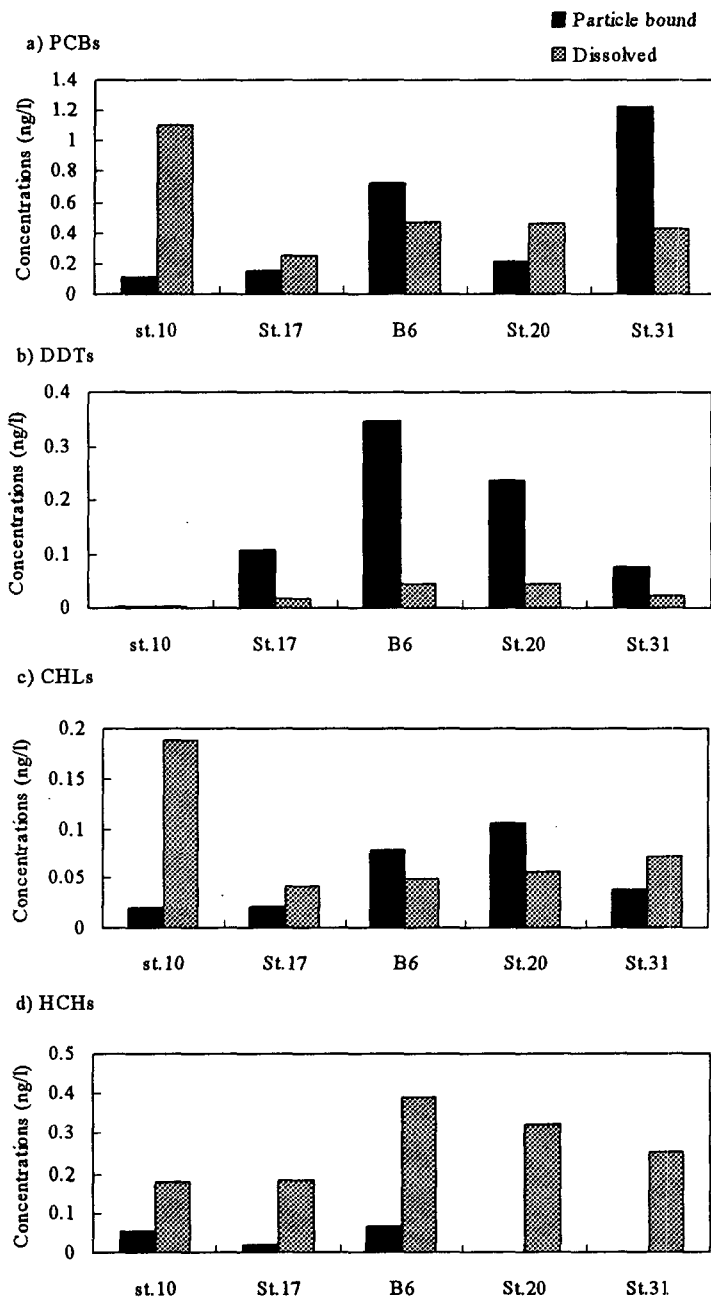


Fig. 5. Concentrations of organochlorines in particle bound and dissolved phase of seawater.

참 고 문 헌

- 해양수산부 (2001) 전국연안의 지속성 유기물질 오염실태 조사 연구. BSPM 00070-1336-3.
- Ashley, J.T.F. and J.E. Baker, 1999. Hydrophobic organic contaminations in surficial sediments of Baltimore Harbor: Inventories and sources. *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (5), 838-849.
- 1) Fisher, W.S., L.M. Oliver, J.T. Winstead and E.R. Long, 2000. A survey of oysters *Crassostrea virginica* from Tampa Bay, Florida: associations of internal defence measurements with contaminant burdens. *Aquat. Toxicol.* 51, 115-138.
- Guruge, K.S. and S. Tanabe, 2001. Contamination by persistent organochlorines and butyltin compounds in the west coast of Sri Lanka. *Mar. Pollut. Bullet.* 42, 179-186.
- MacDonald, D.D., L.M. Dipinto, J. Field, C.G. Ingersoll, E.R. Long, and R.C. Swartz, 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 1403-1413.
- Mai, B.X., J.M. Fu, G.Y. Sheng, Y.H. Kang, Z. Lin, G. Zhang, Y.S. Min and E.Y. Zeng, 2002. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China. *Environ. Pollut.* 117, 457-474.
- Montone, R.C., S. Taniguchi and R.R. Weber, 2001. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bullet.* 42(7), 611-614.
- NOAA, 1991. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national status and trends program. *NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52*, NOAA, Seattle, USA.
- Richardson, B. J. and G. J. Zheng, 1999. Chlorinated hydrocarbon contaminants in Hong Kong surficial sediment. *Chemosphere* 39(6), 913-923.
- Sloan, C.A., N.G. Adams, R.W. Pearce, D.W. Brown and S.L. Chan, 1993. Northwest fisheries science center organic analytical procedures. *NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 71*, pp. 53-97, NOAA, Maryland.
- Strandberg, B., C. Bandh, B. van Bavel, P.A. Bergqvist, D. Broman, R. Ishaq *et al.*, 2000. Organochlorine compounds in the Gulf of Bothnia:

- sediment and benthic species. *Chemosphere* 40, 1205-1211.
- 2) Tanabe, S., M.S. Prudente, S. Kan-atireklap and A. Subramanian, 2000. Mussel watch: marine pollution monitoring of butyltins and organotins in coastal waters of Thailand, Philippines and India. *Ocean & Coastal Manage.* 43, 819-839.
- 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. *Mar. Pollut. Bull.* 38(8), 655-662.
- UN-ECE, 1998. Draft Protocol to the Convention on Long-range Air Pollution on Persistent Organic Pollutants. (EB.AIR/1998/2). Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, United Nations Economic and Social Council, Economic Commission for Europe.
- UNEP, 1999. Guidelines for the identification of PCBs and materials containing PCBs. UNEP reports in Inter-Organization Programme for the sound Management of Chemicals (IOMC). Geneva, Switzerland.
- Venkatesan, M.I., R.P. de Leon, A. van Geen and S.N. Luoma, 1999. Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay. *Mar. Chem.* 64, 85 - 97.
- Walker, K., D.A. Vallero and R.G. Lewis, 1999. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 33 (24), 4373-4378.
- Zhou, J.L., K. Maskaoui, Y.W. Qiu, H.S. Hong and Z.D. Wang, 2001. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. *Environ. Pollut.* 113, 373-384.