

# 서남해 연안에서의 유기오염물질 특성 규명

이문희\* · 박지영\* · 한상국\*\*

\*목포해양대학교 해양시스템공학부 , \*\*목포해양대학교 해양시스템공학부 교수

## Property of Organic Pollutants in Southwest Coastal Sea

Mun-Hee Lee\* · Ji-Yeong Park\* · Sang-Kuk Han\*\*

\*, \*\*Division of Ocean System Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo, 530-729, Korea

**요약** : 본 연구에서는 서남해 연안 해역들인 광양만, 가막만, 여자만, 완도, 해남, 영광, 목포지역을 대상으로 다성분 일제분석법을 이용하여 서남해 연안에서의 유기오염물질 특성을 규명하였다. 그 결과 연안 해수에서 각 각 수십 종의 유기오염물질이 여름과 겨울철에 검출되었다. 특히 여름철에 Pesticide류에 의한 오염이 눈에 띄었으며 계절에 상관없이 Phenol류와 Phthalate류가 다종 검출됨을 알 수 있었고, 겨울철에는 광양만에서 다종의 Aromatic compounds가 나타났다. 이는 연안에서의 오염물질 유입, 선박들에서 기인한 오염원 유입, 항만이나 하구인 등에서 유입된 오염물질들로 인한 오염으로 사료된다.

**핵심용어** : 서남해 연안, 다성분 일제분석법, 유기오염물질

**ABSTRACT** : In this study, properties of organic pollutants were examined using simultaneous determination from Kwang-Yang Bay, Ka-Mac Bay, Ywan-Do, Hae-Nam, Young-Kwang, Mokpo in Southwest coastal sea. As result, score species of organic pollutants detected coastal sea during summer-winter season. Many species of Phenols and Phthalates detected regardless of season in several point. Especially, Pesticides represented during summer between Kwang-Yang Bay, Ywan-Do, Hae-Nam. But in winter-season, many species of Aromatic compounds analyzed out in Kwang-Yang Bay. This results consider by pollution of organic pollutants from ship, flow harbor, estuary, bay.

**KEY WORDS** : Southwest Coastal Sea, Simultaneous Determination, Organic Pollutants

### 1. 서론

우리나라는 1960년대 초부터 추진된 국가경제개발계획에 따라 많은 공장이 건설되었고, 산업 활동이 급속하게 증가하였으며, 인구의 도시집중도 가속화되었다. 이와 함께 공장폐수와 도시폐수의 배출량도 급속히 증가되어 주요 하천과 연안의 수질오염이 사회 문제화 되고있다.

특히, 농약, PCB, 다이옥신류를 포함한 유기염소계 화학물질들은 난분해성, 지용성, 축적성 등의 특성으로 환경 중에 미량으로 존재하면서 환경호르몬성과 같은 위해성을 야기시켜 수중 및 연안 생태계를 파괴하는 주 원인물질이다.

한편, 연안해역의 수질개선을 위한 노력에도 불구하고 연안해역 수질의 안전성 확보를 위한 다양한 자료들이 극히 미비한 실정이며, 우선적으로 연안해역에 유입되어지는 오·폐수 방류수들의 화학적 특성에 대한 정확한 자료 확보가 시급하다. 따라서 좀더 진보된 수질분석 방법에 의해 유해 미량 물질의 검출과 규명, 나아가 이에 대응할 수 있는 효율적인 수 처리 기법이 필요하며 연안해역에서의 화학적 분석 및 독성실험에 근거한 data를 이용해 연안해역의 독성 기준

설정이 확립되어야한다.

현재, 미국·일본 등에서 다성분 분석법을 개발하여 활용하고 있지만, 분석변법의 제한으로 최대 수십 종 정도만이 분석 가능하다. 일본의 Kadokami박사팀은 수 천종 분석중 검출된 420여종의 화학물질 중 310종을 선택하여 GC/MS SIM으로 동시 분석가능한 방법을 개발하였다.[1]

따라서, 본 연구는 이러한 다성분 일제분석법을 활용하여 서남해 연안지역의 오염 특성을 규명하고자 한다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 다성분 일제 분석법

연안해수는 다양한 오염물질 종을 포함하고 있으며 오염물질마다 특성차이가 존재하므로 실제 연안해수 내에서 존재 가능한 유기물의 종류는 많다. 이러한 다양한 오염물질을 동시에 분석 할 수 있는 screening tool 개발이 필요하다. 다성분 일제분석법은 1회 주입만으로 310종의 화학물질을 스크리닝을 할 수 있는 방법이다. 이 방법은 310종의 화합물들의 mixing solution을 만들고 그들 각 물질의 정보들을 입력하

여 database화 하여 채수 시료중의 화학물질들의 종류와 특성을 파악할 수 있다.

## 2.2 시료채취

시료는 Fig 1에 나타난 7지점에서 여름철인 8월과 겨울철인 12월에 각각 채수 하였으며, 채수용기로는 뚜껑 내부가 teflon으로 된 2ℓ의 갈색 유리용기를 사용하였으며, 채수 전에 질산과 증류수와 Dichloromethane으로 세척하고 건조하였다. 시료는 채수하기 전 각 지점수로 용기와 뚜껑을 washing 하여 갈색 유리 용기에 가득 채워 채수하였다. 채수한 시료는 ice box 에 담아 운반하였으며 분석 전까지 4℃에서 차광 상태로 보관하였다. 채수된 시료는 1주일 이내에 추출 및 농축하였다



A:광양만, B:가막만, C:여차만, D:완도항,  
E:해남만, F:목포만, G:영광만

Fig.1 시료 채취 지점

## 2.3 추출 농축법 (Liquid-Liquid Extraction)

### 1) 표준시료 제조

시료조제에는 Dichloromethane으로 1차 증류수를 세척하여 사용하였다.

310종이 포함된 내표준 시료는 Aldrich Chemical Co의 standard용 시약을 사용하여 Hexane용매에 각 물질의 stock solution (1000 mg/ℓ)을 각각 만든 다음 각 시료들을 혼합하여 mixed solution을 제조하고 적정 농도로 희석하여 사용하였다. 표준 시료들은 4℃ 차광 상태에서 보관한다.

### 2) 재료

모든 초자류는 산세척증류수 세척후 Methanol, Aceton, Dichlorometane으로 세척하여 유기물질을 제거하였고, 탈 수 및 용존염 제거를 위해 사용되어 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl을 700℃에서 6시간 baking시키고 사용하였다. 또한 pH 조절을 위해 사용된 Phosphate buffer도 Dichloromethane으로 세척한 후 사용하였다.

### 3) LLE(액액추출법)

시료 농축방법은 액액 추출법(LLE)을 사용하였다. 시료수 500ml을 분액 깔때기에 넣은후 시료수의 pH를 Phosphate buffer 로 pH7로 맞추후 Dichloromethane 50ml를 넣고 10분간 Shaking 후 하등액을 추출하는 과정을 2회 반복한다. 분리한 Dichloromethane을 적당량의 무수황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 넣어 탈수 시킨 후, glass wool을 넣은 깔때기를 이용하여 통과시켜 부유물질을 제거 시켰으며, 시수를 받은 삼각 플라스크에는 무수황산나트륨을 넣어 탈수되게 하였다. 그리고 KD농축기로 옮겨 최종 1ml가 되게 70℃ Water bath에서 농축한다. 후에 Hexane 1ml 정도 첨가하여 최종적으로 물질이 1ml Hexane층에 농축되게 한다. 최종농축액 1ml를 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 첨가된 시료보관 셀에 옮겨 담은후, GC/MS로 분석 전까지 냉동 보관하였다. GC/MS 분석조건은 Table 1와 같다.

Table 1. 다성분 일제분석을 위한 GC/MS 조건

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

## 3.결과 및 고찰

### 3.1 서남해 연안에서 검출된 유기물의 화학적 특성

서남해 연안에서 검출한 유기 화학물질은 8월에 40종, 12월에 39종이었으며 그 중에서 화학적으로 C, H, Cl, O, N과 결합하고 있는 Pesticides, Aromatic compounds, Aliphatic compound등이 주 오염물질이었다(Table 2).

Pesticides는 심진강과 마량, 영산호를 통한 유입으로 인한

오염으로 광양만, 완도, 목포에서 다중 고농도로 검출되었으며, Aromatic compound와 Aliphatic compound는 광양만지점의 석유화학공단 폐수에 의한 오염으로 추측된다.

Table 2. 서남해 연안해수의 총 검출 항목과 분류

compound type	8월	12월
Aliphatic compounds	5	4
Benzens	3	2
Polycyclic compounds	3	1
Ethers	1	1
Ketones	2	2
Phenols	4	3
Phthalates	5	3
Aromatics amines	3	9
Quinoline	0	0
Nitro compounds	2	5
Nitrosoamines	1	1
Phosphoric esters	0	1
Pesticides	10	6
Others	1	1
Total	40	39

### 3.2 주요 3종 화학물질(Phenols, Phthalates, Pesticides)의 계절적 영향

계절별로 검출 종의 수에는 차이가 없으나 여름철(8월)이 겨울철(12월)에 비해 유기오염물질들이 고농도로 검출되었다. 서남해 연안해수의 주요 3종 화학물질(Phenols, Phthalates, Pesticides)의 계절별 농도는 Fig.1과 Fig.2에 나타났다.

#### 1) Phenols

Phenols는 여름철과 겨울철에 각각 4종과 3종이 검출되었고, 겨울철보다 여름철에 고농도로 검출되었다. 특히 완도와 가막만 지점에서 2,3,4,6-tertrachlorophenol, o-methoxyphenol, 2,4-dimethylphenol, p-octylphenol이 고농도로 검출되었다. 이는 이들 지점에서의 생활하수의 유입에 의한 오염으로 추측된다.

#### 2) Phthalates

Phthalates는 계절에 상관없이 dimethylphthalate류를 포함하여 여름철과 겨울철에 각각 5종과 3종이 검출되었으며, 여름철에는 영광을 제외한 모든 지점에서 Phthalates가 검출되었다. 특히 여름철에 여자만과 광양만에서 다중 고농도로 검출되었다. 이는 Phthalates가 주로 생활하수에서 많이 유출되고, 여자만은 양식장에 의한 오염, 광양만은 섬진강의 생활하수의 유입으로 인한 오염으로 추측된다.

□ Phenols    ▨ Phthalates    ■ Pesticides

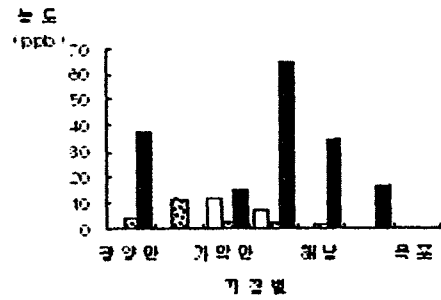


Fig.2 여름철 서남해 연안해수의 Phenols, Phthalates, Pesticides의 농도

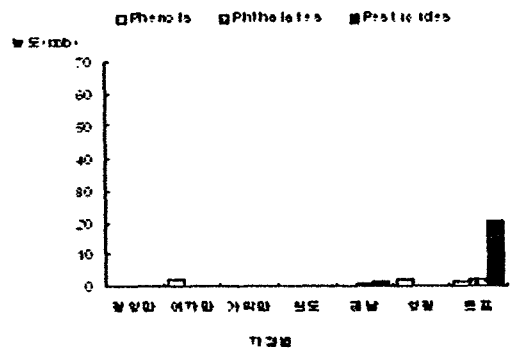


Fig.3 겨울철 서남해 연안해수의 Phenols, Phthalates, Pesticides의 농도

또한, 검출된 Phthalates 중 환경 호르몬성 물질인 di-n-butyl phthalate(DBP)가 광양만에서 0.46ppb, 여자만에선 2.10ppb로 검출되었으며, Diheptyl phthalate(DHP)가 광양만에서 1.35ppb, 가막만에서 1.32ppb, 완도에선 1.32ppb가 8월에 각각 검출되었다.

DBP는 효모 및 사람 유방암세포(MDF-7cell)를 이용한 in vitro 시험에서 약한 에스트로겐 활성을 보였으며, 랫드에 20,000ppm을 혼합식으로 10일 투여하였더니 간 지방 변성 및 간세포가 괴사하는 독성을 나타내었다.[3]

#### 3) Pesticides

총 10종과 6종의 Pesticides가 여름철과 겨울철에 검출되었으며 특히 여름철에 광양만과 완도,해남 지점에서 고농도로 검출되었다. 광양만 지점에서는 Pesticides 중 Insecticides (I)가 주로 검출되었고, 완도와 해남지점은 Fungicid(F)가 주로 검출되었다(Table 3). 이는 농약사용이 빈번한 여름철에 섬진강을 통한 유입으로 광양만 지점이 오염되었으며, 완도와 해남지역은 완도항으로 흘러들어온 마량지역의 담수의 영향, 양식장으로 인한 오염으로 추측된다. 겨울철에는 목포에서 고농도로 검출되었는데, 이는 여름철 동안 영산호에 존재하던 Pesticides가 2003년 9월 태풍매미로 인해 영산호 갑문을 열면서 목포항으로 유입되어 잔존한 Pesticides에 의한 오염으로 추측된다.

또한, 광양만에서 환경호르몬성 물질인 endrin(I)이 여름철에 광양만에서 25.55ppb, 완도에서도 25.55ppb가 검출되었으며, heptachlor epoxide(I)가 여름철에 광양만과 여자만에서 2.57ppb, 해남에선 2.30ppb, 영광에서 2.10ppb가 검출되었다.

endrin(I)은 체내조직에서 빠르게 소실되기 때문에 혈액이나 피하지방에서 잘 검출되지 않는다. 랫드에 25ppm을 혼합식으로 2년간 투여하였더니 간 중량이 증가하였으며, 50ppm을 같은 방법으로 투여하여 간세포가 변성하는 결과를 얻었고, heptachlor epoxide(I)는 마우스에 10ppm을 24개월 혼합식으로 투여하였더니 간암이 발생하였다.[3]

Table 3. 서남해 연안해수의 Pesticides에 대한 총 검출 개수

	Insecticides	Fungicides	Herbicides
광양만	3	1	0
여자만	3	0	0
가막만	3	0	0
완도	4	3	0
해남	4	2	1
영광	0	2	0
목포	2	1	1

### 3.3기타 물질

Fig 3과 Fig 4에 계절에 따른 기타물질의 농도를 나타내었다. Aliphatic compounds, Aromatics amines, Nitro compounds가 다종 검출되었으며 특히 광양만에서 다종 고농도로 검출되었는데 이는 광양만 지점의 석유화학공단 폐수에 의한 오염으로 추측된다.

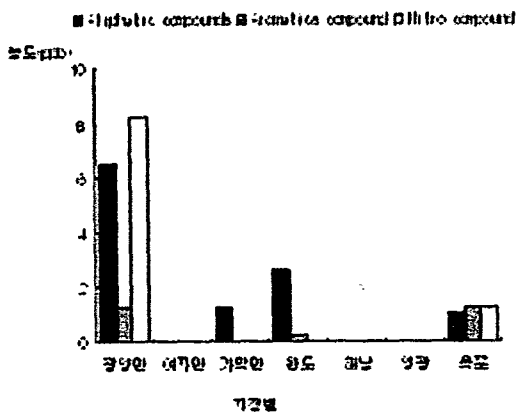


Fig 4 여름철 서남해 연안해수의 기타물질의 농도

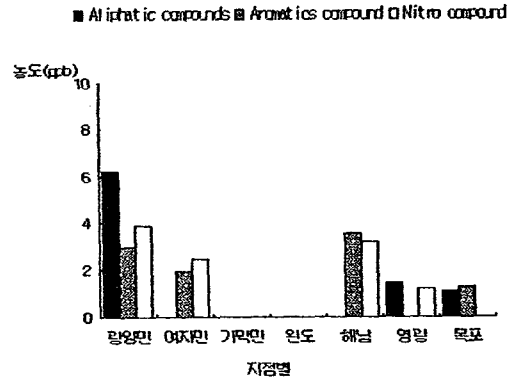


Fig 5 겨울철 서남해 연안해수의 기타물질의 농도

## 4. 결론

일본 북구주 환경연구소에서 개발한 310종의 화학물질을 동시에 검증하는 방법, 즉 다성분 일제분석법을 본 연구에서 확립하고 실험에 적용하여 서남해 연안해역의 유기오염물질의 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론은 얻을 수 있었다.

- 1) 계절에 상관없이 검출된 종의 수는 비슷하나 인간활동이 활발한 여름철에 겨울철보다 유기오염물질이 고농도로 검출되었다.
- 2) 농약의 사용이 많은 여름철인 8월에 지점마다 Pesticides가 검출되었으며 담수의 유입을 통한 완도, 목포와 광양만에서 Pesticides가 고농도로 검출되었다. 이와 같이 해수의 유기오염물질에 의한 오염은 담수의 영향을 받을 수 있으므로 하천수의 처리가 중요함을 알 수 있다.
- 3) Pesticides와 Phthalates 중에는 환경호르몬성 물질들이 검출되었다.
- 4) 채수 지점 중에서 광양만, 완도 지점이 다종 고농도로 오염되어있는 것을 알 수 있었고, 그 원인으로 완도는 여객터미널과 인근 지역의 담수 유입으로 인한 영향, 광양만 연안 해수는 섬진강에서 유입된 내륙수에 포함된 유기화합물질과 석유화학공단 내의 폐수의 영향으로 인한 결과로 추측된다.

## 참고 문헌

[1] Kiwao KadoKami, 1995, Simultaneous Determination of 266 Chemicals in Qater at ppt Levels by Gc-Ion Trap MS Analytical Science, Vol.11 pp.375~384  
 [2] 강준원, 박훈수, 1998, 상수원수중 오염 농약류 및 미량 유기물의 분석, 한국물환경학 회지, Vol 14, No.13  
 [3] 식품의약품안전청 국립독성연구소, 1999,12, 내분비계 장애(추정) 물질 독성자료집 pp.112~189