

## 새로운 생물농축 기법에 의한 PAHs의 오염도 확인

박정규, 황인영<sup>1,\*</sup>, 문성환<sup>1</sup>, 정홍배<sup>1</sup>

한국환경정책·평가연구원, <sup>1</sup>인제대학교 자연과학대학 환경시스템학부

## Use of New Passive Sampler to Assess PAHs Contamination

Jeong-Gue Park, In-Young Hwang<sup>1,\*</sup>,  
Sung-Hwan Moon<sup>1</sup> and Hong-Bae Jung<sup>1</sup>

Korea Environment Institute, <sup>1</sup>School of Environmental Science and Engineering, Inje University

### ABSTRACT

A new passive sampler was developed, improving SPMD (Semipermeable Membrane Devices) that contained triolein in nonporous, low-density polyethylene layflat tubing. Experiments to measure PAHs concentration were carried out at four sites (Dukpo, Sochi, Soh Wonggando, Yeonmok) on the southern coast of Korea that were contaminated by oil spills. Passive samplers were deployed at 4 and 8 week intervals at each site. Results showed that bioconcentration levels of PAHs were increased in proportion to exposure duration from all sample sites and accumulation in the passive sampler was much higher than in biota at the Dukpo site. Results of these tests suggest that new passive sampler is a useful tool for measuring bioconcentration organic compounds in aquatic environments.

**Key words :** SPMD, PAHs, bioconcentration, oil spill

### 서 론

생물농축 (Bioconcentration)이란 수서생태계내 생물체가 어떤 화학물질에 노출되었을 때, 물질의 물리화학적 특성과 생물체 세포막의 특성에 의하여 생물 체내로 직접 흡수되는 순수 농축현상을 말한다. 내분비계 장애물질이나 잔류성 유기오염 물질 (POPs)의 경우 환경중에 오래 잔류하며 생물 농축성이 매우 높아 오염된 수서생태계에 서식하는 생물체내에 다량 분포하게 된다 (Harvey, 1997).

이와 같은 체내에 농축된 유해화학물질의 수준을 확인하는 생물농축시험은 지금까지는 주로 생

물을 이용하여 왔다. 그러나 어패류 등 일반 생물을 이용하여 생물농축 시험을 하는 경우, 시험 생물의 생리학적 특성에 따라 그 결과가 변화하기 때문에 조사 또는 연구결과의 일관성을 찾기가 매우 힘들었다. 따라서 최근에는 SPMD (Semi Permeable Membrane Devices)라는 새로운 생물농축 시험법이 개발되어 이러한 문제점이 해결되었다. 즉, 먹이와 피부, 호흡 등에 의해 오염물질을 흡수하여 체내에서 대사, 정화, 배출하는 역동적인 생물체와 달리, SPMD는 수질에 용존해 있는 화학물질의 농도에만 비례하기 때문에 유기화합물에 대한 생물체의 노출도를 판정하는데 더욱 유용한 시험법으로 확인되었다 (Shigenka & Henry, 1995).

SPMD란 수서생물체가 오염물질에 노출될 경우, 오염물질이 아가미 피막 조직을 수동적인 확

\* To whom correspondence should be addressed.

Tel: 055-320-3253, E-mail: enviyh@ijnc.inje.ac.kr

산 및 이동현상을 통하여 체내 지질 조직에 생물 농축되는 원리를 이용한 장치를 말한다. 이 방법은 low density polyethylene (LDPE)을 이용하여 길고 평평한 tube 형태의 너비 5 cm, 길이 45 cm의 막을 만든 뒤, 95% 순도 이상의 triolein 1 ml을 막 사이에 넣어 양끝을 밀봉한다. 이를 고정 장치 (deployment)에 부착하고 보호장치를 씌워 수서생태계에 노출시키는 장치이다. Triolein을 농축용 매체 (matrix)로 사용하는 이유는 triolein이 어패류와 같은 수서생물의 지질 성분과 유사한 성분이며 phenanthrene 등의 PAHs를 농축하기에 가장 적당한 포집 물질로 알려져 있기 때문이다 (Sabaliunas & Sodergren, 1997). Triolein을 사용한 SPMD는 PAHs 외에도 PCBs, 유기염소계 농약, 피레스로이드계 농약, 셀레늄과 유기수은 등 중금속의 생물 농축 시험에도 많이 쓰이고 있다. SPMD에 사용되는 막은 주로 25~250  $\mu\text{m}$  두께의 polyethylene, polypropylene, polyvinylchloride이 주로 사용되는데, 사용하고자 하는 막의 pore size가 10Å이어야만 생물체 내에 실제로 흡수되어지는 물질만을 집중으로 선택, 포집할 수 있게 된다 (Sabaliunas *et al.*, 1998).

본 연구에서는 선진국에서 새로운 생물농축 기법으로 각광받고 있는 SPMD의 일부 과정 (비닐막 생산 및 세척과정, 기구설치방법 등)을 국내 환경에 적합하게 변형한 새로운 시험법을 이용하여, 생물농축 시험법으로서의 SPMD의 효율성과 국내 적용가능성을 확인하고자 하였다. 이에 유류오염사고로 인해 심하게 오염되었던 남해안 일대를 대상지역으로 선정하여 잔류성 및 생물농축성이 높은 PAHs 오염 수준을 파악하였으며, 동일지역에서의 생물체를 이용한 생물농축 시험결과 (황인영 등, 2001)와의 비교·분석을 통해 SPMD의 국내 적용가능성을 확인하였다.

## 시험 장치 및 방법

### 1. SPMD준비

본 시험을 위해 스테인레스와 테플론 재질로 특별 제작한 생물농축 시험장치를 사용하였다 (Fig. 1). SPMD를 제작하는 순서는 다음과 같았다. 먼저, 두께 80  $\mu\text{m}$ 인 LDPE tube를 너비 5 cm, 길이

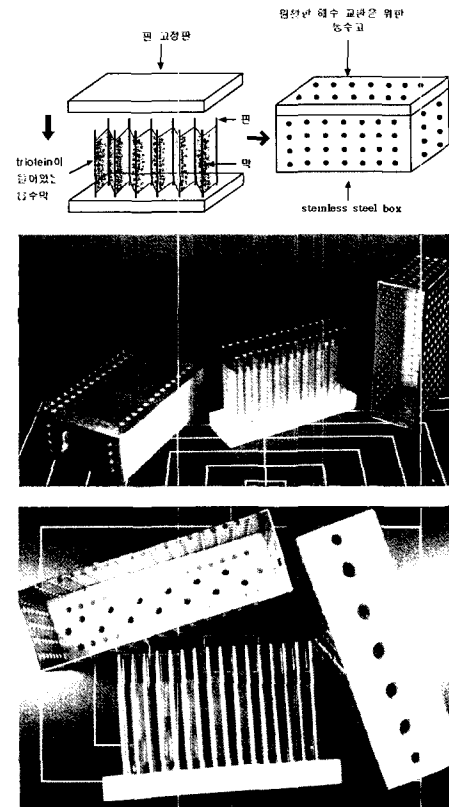


Fig. 1. SPMD 구조 개념도.

45 cm으로 자른 후 절단된 3면을 밀봉하였다. 한 쪽 끝을 밀봉하기 전에 LDPE tube내부에 1 ml의 triolein를 syringe를 이용하여 주입하였다. Tube에 지방의 산화를 방지하기 위해 진공 상태가 되도록 triolein을 골고루 분포시킨 후 마지막 한 면을 밀봉하였다. 만들어진 tube는 deployment rack에 지그재그 형태로 넣어 고정시켰다. SPMD를 사용하기 전 보관은 공기를 차단하고 산화방지를 위해 0°C 저온실에서 보관하였다. 현장으로 운반시에는 ice box를 이용하여, 0°C를 유지하였다. 본 시험에 사용된 triolein (C14: 1, cis-9: Sigma Chemical Co.)은 중성 지방으로서 고순도의 합성물질 ( $\geq 95\%$ )이었으며, Sigma Chemical Co. (USA)에서 구입하여 사용하였다.

### 2. SPMD 설치 및 회수

본 연구를 위해 SPMD를 설치한 우리나라의 여

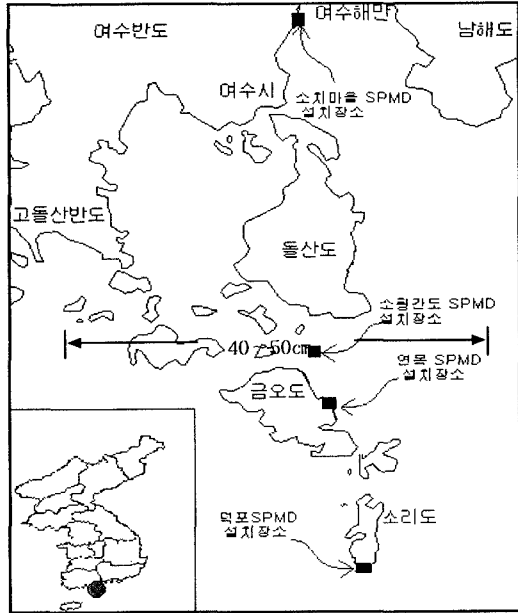


Fig. 2. 생물학적 축적 SPMD설치 위치도.

Table 1. SPMD 설치 지역 및 수거 날짜

	날짜	Depth (cm)	1차 수거	2차 수거	비고
소청강도 상부	1998 11/4	30	1998 12/2	1999 1/4	1차 미수거
소청강도 하부	1998 11/4	18	1998 12/2	1999 1/4	
연목 상부	1998 11/3	50	1998 12/3	1999 1/4	
연목 하부	1998 11/3	40	1998 12/3	1999 1/4	
덕포 상부	1998 11/4	30	1998 12/10	1999 1/4	
덕포 하부	1998 11/4	35	1998 12/10	1999 1/4	
소치 마을 상부	1998 11/7	35	1998 12/2	1999 1/4	1차 미수거
소치 마을 하부	1998 11/7	30	1998 12/2	1999 1/4	

수, 여천지역의 해양생태계는 1995년 7월 23일 발생한 씨프린스호 사고와 같은 해 11월 17일 발생한 호남 사파이어호 사고로 인해 PAHs의 영향을

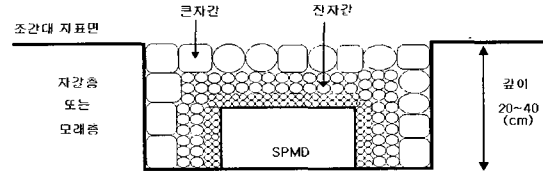


Fig. 3. 조간대 지역에서의 SPMD 설치 개념도.

많이 받았을 것으로 추정되는 지역이다 (Fig. 2). 특히, 씨프린스호 좌초 사고시 유류 오염도가 가장 높았던 여수시 남면 연도리 덕포 해안의 경우 여러 차례에 걸친 방제 처리에도 불구하고 여전히 유류 성분이 잔존하고 있음이 확인되었다. 따라서 Fig. 2와 Table 1에 정리한 것과 같이 설치 및 회수 일정에 따라 덕포, 연목, 그리고 소청강도 정점에 SPMD를 각각 설치하였다. 각 정점에서의 상부와 하부는 다음과 같이 구분되었다. 즉, 상부란 조간대의 하부 2/3지점에 해당하며 하부는 조간대 저조점 부근을 의미한다. 또한 조간대 지역에서의 SPMD 설치는 Fig. 3에서와 같이 실시하였다.

### 3. 추출 및 분석방법

SPMD를 100 ml의 cyclohexane을 담은 유리 flask에 넣고 밀봉한 다음 18°C에서 48시간 투석하여 PAHs를 추출시켰다. Cyclohexane을 Rotary evaporator로 1~2 ml로 농축한 후 clean-up하였다. Clean-up방법은 먼저 Silica gel (70~230 mesh, Sigma)에 15%의 증류수를 가하여 혼합하고 cyclohexane 100 ml를 가해 녹였다.

Column chromatography용 column의 하부를 glass wool로 막고 Silica gel을 충전하였다. Cyclohexane으로 3회 silica gel을 세척하고 농축된 cyclohexane 시료를 silica gel상부에 조심스럽게 loading하였다. Cyclohexane 100 ml로 PAHs를 추출시켜 rotary evaporator로 1~2 ml로 농축하였다. Nitrogen blow로 용매를 완전히 날린 후 acetonitrile 1 ml에 녹여서 HPLC column에 주입하여 분석하였다.

HPLC를 이용한 분석방법은 다음과 같다. PAHs는 fluorescence detector를 사용하여 분석하였다. Mobile phase를 흘리기 위해 2개의 Water 510

HPLC pump를 사용하였으며 시료는 U6K manual injector로 10~50 µl를 Supelco LC-PAH column (5 µm, 30 cm)내로 주입하여 분리하였다. 분리를 위해 25분에 걸쳐 40%로부터 100%에 달하는 acetonitrile로 직선상의 gradient를 Water Automated Gradient Controller (Model 680)를 사용하여 걸었으며, 검출에는 Water 474 Scanning Fluorescence Detector에 시간별로 다른 파장을 설정하였으며

peak의 크기는 Water 476 Data Module로 area를 계산하였다.

**결과 및 고찰**

각 조사정점별 SPMD에 농축된 PAHs의 농도를 Fig. 4에 노출기간 및 상·하부 지점별로 표시하

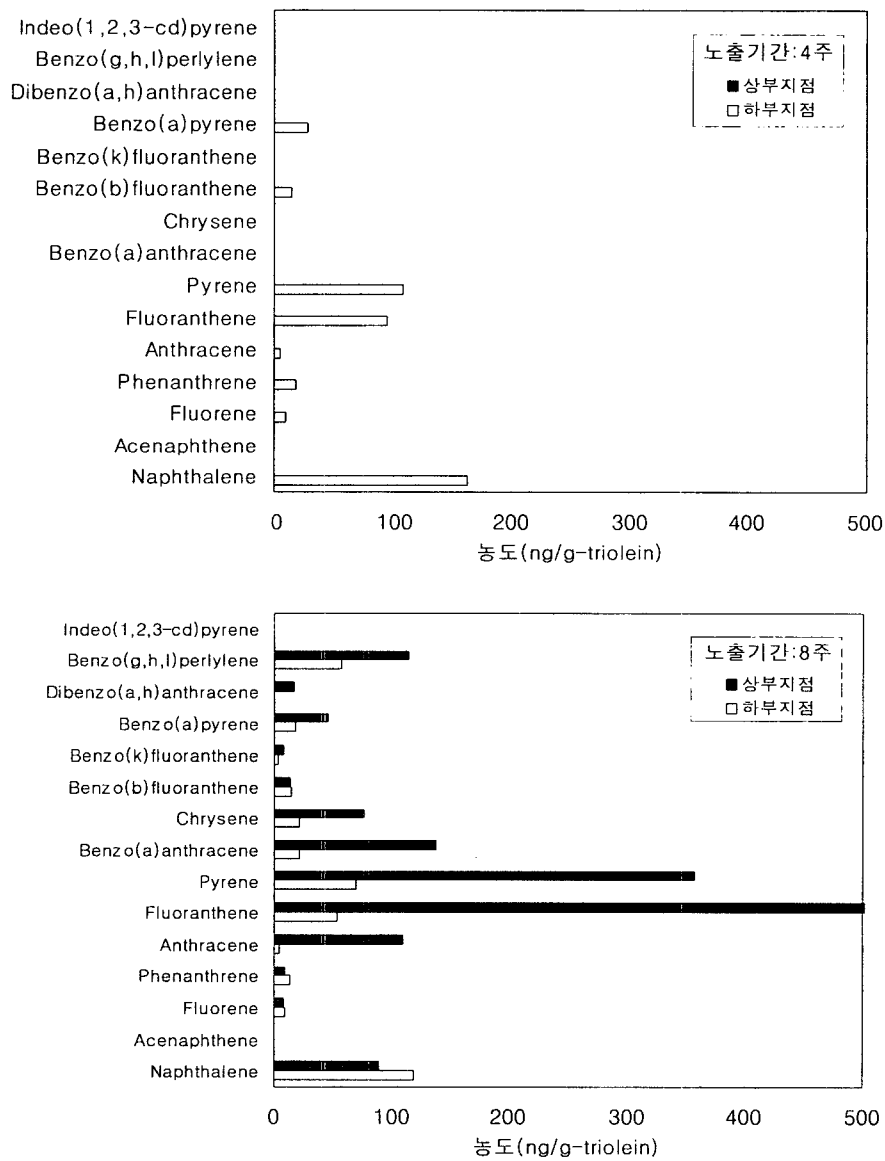


Fig. 4. 조간대 조사정점 C3(소횡간도)에서 SPMD에 농축된 PAHs의 농도.

였다. Fig. 4에서와 같이 소횡간도 지점 (C3)의 PAHs 농도는 노출기간이 4주일 경우 하부에 설치한 SPMD에서만 일부 PAHs가 검출되었다. 반면 8주간 노출시킨 경우 상·하부 모두에서 검출되었으며, 특히 상부지점에서 다량의 PAHs가 분석되었다. 이와 같은 현상은 Fig. 7의 소치 지점 (C7)에서도 관찰되었다.

한편 덕포 지점 (C7)과 연목 지점 (C6)의 상부와

하부지점 모두에서 4주 노출시킨 SPMD에서 PAHs가 검출되었다 (Figs. 5, 6). 동일 지역에서 8주간 노출시킨 경우 덕포 지점에서는 상·하부 지점 모두에서 PAHs 농축량이 증가하였으나, 연목 지점에서는 거의 차이를 나타내지 않았다.

동일 지역에서 조간대의 상부와 하부에서의 PAHs 농축량 차이가 발생하는 것은 각 지점의 환경적 차이로 인한 PAHs 용출량 변화에 기인하는

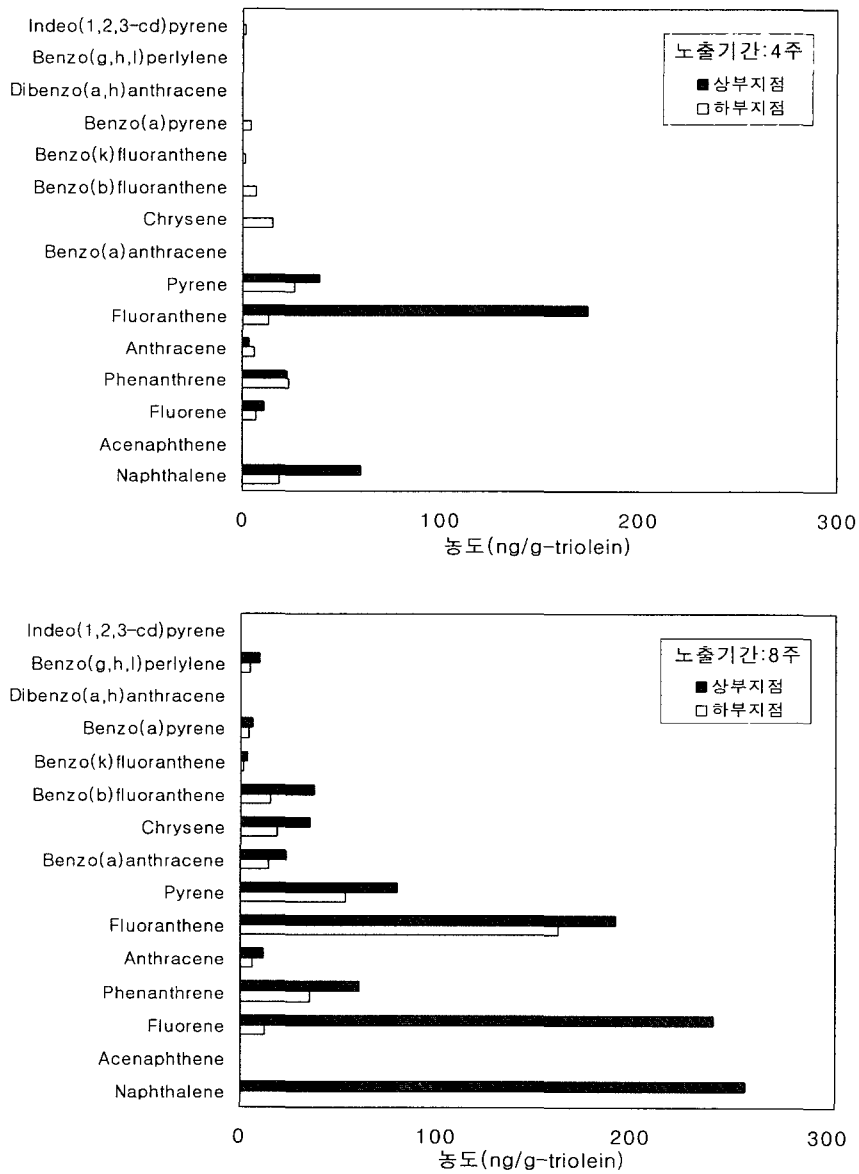


Fig. 5. 조간대 조사정점 C7(덕포)에서 SPMD에 농축된 PAHs의 농도.

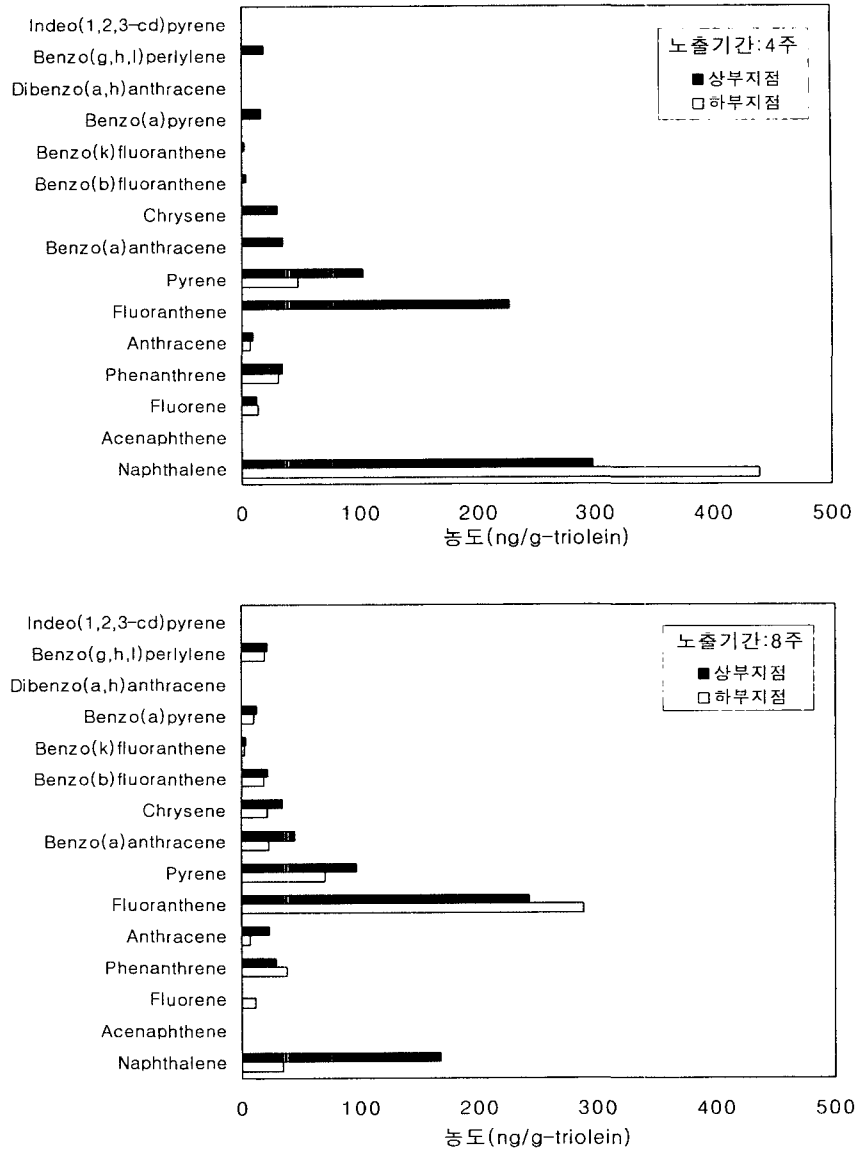


Fig. 6. 조간대 조사정점 C6(연목)에서 SPMD에 농축된 PAHs의 농도.

것으로 추정된다. 즉, 상부 지점의 토양은 모래성분이 많이 함유되어 있고, 때에 따라 해수에 잠기지 않고 대기중에 노출되는 경우가 발생한다. 이와 같은 조건에서는 퇴적물 등에 흡착되어 있는 PAHs가 쉽게 용출되지 않는다. 따라서 상부지점은 노출시간이 길어(8주간 노출) 용출에 적당한 조건이 형성되기 전에는 생물농축 현상이 발견되지 않았다. 이에 비해 하부지점은 항시 해수에 잠

겨있어 PAHs의 용출이 비교적 용이하므로 단기간의 노출에도 쉽게 SPMD에 농축된 것으로 추정된다.

각 정점의 상·하부 지점의 총 PAHs 농도를 보면 노출기간이 길수록 생물농축이 많이 됨을 알 수 있었다(Fig. 8). 특히 덕포, 연목, 소치마을 지점의 PAHs 생물농축량은 그 수준이 비슷한데 비해 소형간도 지점의 8주간 노출된 SPMD에서는 최

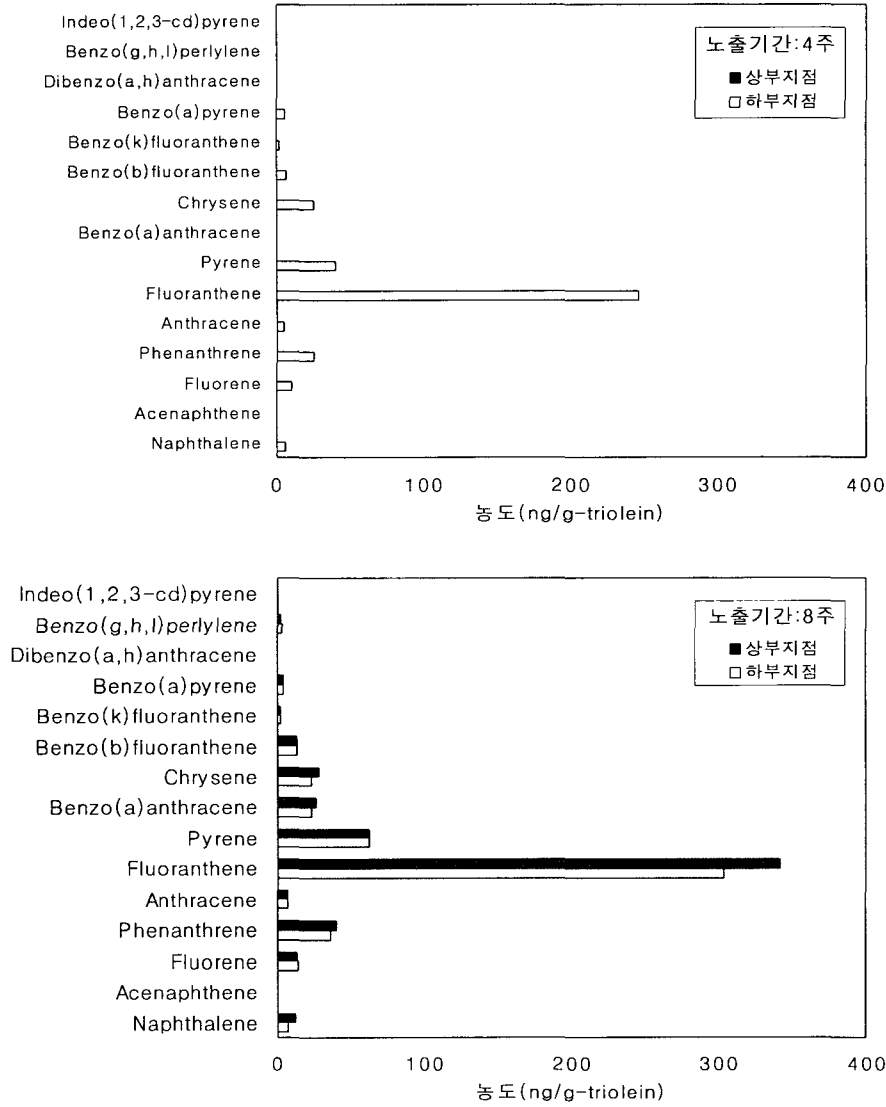


Fig. 7. 조간대 조사정점 C2(소치)에서 SPMD에 농축된 PAHs의 농도.

고 1,600 ng/g의 PAHs가 검출되어 다른 지역에 비해 매우 높았다. 반면 씨프린스호 유류사고가 발생한 덕포 지역은 다른 정점의 PAHs 수준과 유사한데, 이는 사고 발생 후 수년동안 이 지역을 대상으로 시행된 유류제거 노력에 의해 상당량의 PAHs가 처리된 것으로 사료된다. 그러나 사고발생 인근 지점인 소횡간도 부근 해역은 오염된 유류가 아직 제대로 제거되지 않아, 오히려 덕포 지역보다 많은 PAHs가 생물농축된 것으로 추정된

다. 따라서 해양에서의 유류사고 발생시 인근 해역에 대한 광범위한 오염조사를 실시하여 처리대상 지역을 선정하여야만 이와 같이 처리의 사각지대가 발생되지 않을 것으로 사료된다.

한편 조간대 조사정점별 벤젠 링 수에 따른 농축성을 비교해 본 결과 대부분 지역에서 4개의 벤젠 링을 가진 PAH가 가장 많은 부분을 차지하고 있다(Fig. 9).

본 실험결과를 통해 얻은 SPMD의 생물농축 조

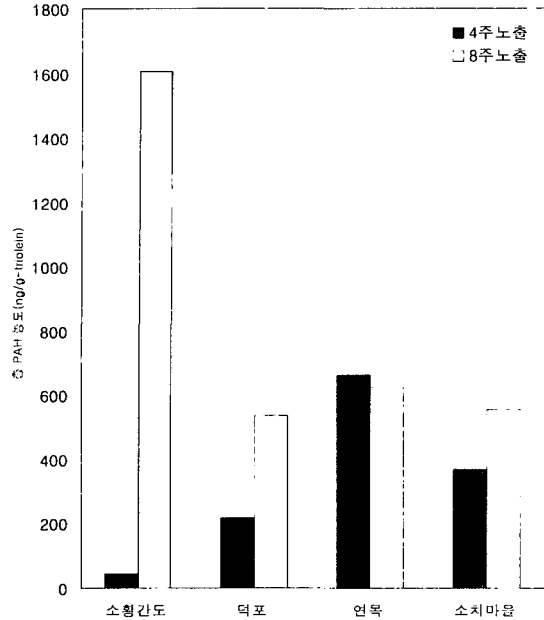


Fig. 8. 조사정점별 SPMD에 농축된 총 PAH농도(각 정점 상 하부지점의 평균값).

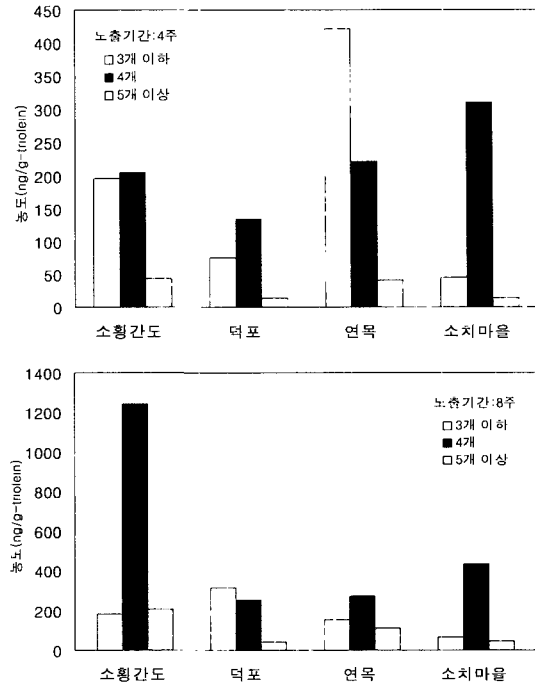


Fig. 9. 조사정점별 PAH의 benzene ring수에 따른 농축성 비교.

사자료와 황인영 등(2001)이 조사한 동일 지역의 생물을 이용한 생물농축 자료를 비교한 결과, SPMD를 이용한 본 실험에서 월등히 높은 수준의 PAHs가 검출되었다. 즉, 황인영 등에 의하면 1998년 덕포 지역에 담치, 굴, 전복을 8주간 노출시킨 결과 근육에서 평균 1~5 µg/kg(체중)의 PAHs가 검출되었으나, 본 연구결과 덕포 지역에서 8주간 노출시킨 SPMD에서는 최고 250 ng/g(Naphthalene) 이상이 검출되었다. 따라서 자연환경 및 체내 대사작용에 의해 쉽게 영향을 받는 생물체를 이용하기보다는 SPMD를 통한 생물농축 시험이 훨씬 효과적이라 사료된다.

이와 같은 SPMD와 생물체의 생물농축 정도의 비교시험은 이미 외국의 여러 연구결과에 의해 확인된 바 있다(Ellis *et al.*, 1995; Prest *et al.*, 1995; Wells *et al.*, 1995). Prest 등에 의하면 PCB와 유기염소계 농약에 대한 생물농축 현상을 담치와 SPMD를 이용하여 조사·비교한 결과, 두 장치 모두 비슷한 농축 농도를 보였지만 농축된 물질의 종류는 조금씩 달랐다. 이 시험에서 SPMD는 담치류에서 검출되지 않은 halogenated hydrocarbons가 검출된 것으로 보아 수계상에서 어떤 특

정한 오염 물질 검출에 관해서는 SPMD가 상대적으로 효과적인 것으로 나타났다. 또한 Wells 등의 연구결과에 SPMD는 생물체보다 오염물질이 생태계에 노출된 경로를 조사하기에 더욱 효과적임을 확인시켜 주고 있다. 이상과 같이 관련 연구결과를 통해 확인된 SPMD의 장점은 다음과 같다(Geoffery *et al.*, 1995).

첫째, 수서생태계에서 생물체를 직접 이용하여 생물농축시험을 실시할 경우 다수의 생물체가 요구되며, 이와 같은 시험조건을 유지하는데 많은 노력과 비용이 필요하다. 이에 비해 SPMD는 비용이 훨씬 적게 드는 경제적인 방법이다.

둘째, SPMD는 생화학적 이용이 가능한 오염 물질만을 선택 농축, 포집할 수 있다.

셋째, 기존의 생물체를 이용한 분석은 분석하고자 하는 물질을 얻기 위해선 전처리가 복잡했으나, SPMD는 전처리와 추출, 분석과정이 비교적 간단하다.

넷째, 노출기간의 조절이 용이하여 노출기간에 생화학적 농축 정도도 분석 가능하다.



따라서 본 연구결과를 통해서 수서생태계내에서 난분해성 물질이 생물에 농축되는 현상을 시험하기에 SPMD는 충분히 효과가 있음을 확인하였다.

### 요약 및 결론

1. SPMD내 농축량이 대부분 조사정점에서 시간이 지날수록 증가했다.
2. 소횡간도, 덕포, 연목, 소치마을 중 총 PAHs 농축 농도가 제일 높은 곳은 소횡간 정점으로 잔존 유분에 의한 오염도가 가장 심한 곳으로 사료된다.
3. SPMD에 농축된 PAHs 중 4개의 벤젠 링을 가진 PAH가 가장 높은 비율로 존재하고 있다.
4. 이상과 같은 결과들로부터, 본 연구에서 시도한 기법이 잔존 유분의 생물 농축 현상을 평가하는데 유용한 수단임을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 환경공학기술개발연구사업 (과제명: 환경친화적 유류오염 저감을 위한 상용화기술 개발)의 일환으로 환경부로부터 지원받아 연구를 수행하였습니다. 본 연구 수행시 많은 도움을 주신 한국해양연구원에게 깊은 감사를 드립니다.

### 참고 문헌

황인영, 박정규, 박관하, 김정상, 정홍배, 배철한. 해상 유류 유출 사고 후, 유류 해양 오염에 따른 주요 해산

어·패류내 PAHs 축적, 환경독성학회지 2001; 16(2) 57-66.

Ellis GS, Hukins JN, Rostad CE, Schemitt CJ, Petty JD and MacCarthy P. Evaluation of Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices for monitoring Organochlorine Contaminants in the Upper Mississippi River, Environmental Toxicology & Chemistry 1995; 14(11): 1875-1995.

Harvey RG. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Wiley-VCH, New York, 1997.

Huckins JN, Petty JD, Lebo JA, Orazio CE, Prest HF, Tillitt DE, Ellis GS, Johnson BT and Manuweera GK. 1995, Semipermeable membrane devices (SPMDs) for the concentration and assessment of bioavailable organic contaminants in aquatic environments, Techniques in aquatic toxicology, pp 625-655.

Prest HF, Richardson BJ, Jacobson LA, Vedder J and Martin M. 1995, Monitoring organochlorines with semipermeable membrane devices (SPMDs) and mussels (*Mytilus edulis*) in Corio Bay, Victoria, Australia, Marine Pollution Bulletin, 15(2): 144-149.

Sabaliunas D and Sodergren A. 1997, Use of semi-permeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects : A laboratory test and field verification, Environmental Pollution, 96(2): 195-205.

Sabaliunas D, Lazutka J, Sabaliuniene I and Sodergren A. 1998, Use of semipermeable membrane devices for studying effects of organic pollutants : comparison of pesticide uptake by semipermeable membrane devices and mussels, Environmental Toxicology and Chemistry, 17(9): 1815-1824.

Shigenka G and Henry CB. 1995, Use of mussels and semipermeable membrane devices to assess bioavailability of residual polynuclear aromatic hydrocarbons three years after the Exxon Valdez oil spill, Exxon Valdez oil spill : Fate and effects in Alaskan Waters, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia.