한국환경과학회지 제14권(제9호), 827~833, 2005
Journal of the Environmental Sciences

유해화학물질의 생태계 모델링
-Ⅰ. 동경만 Nonylphenol의 환경동태 해석-

김 동 명 · Hiroaki Shiraishi*
부경대학교 환경시스템공학부, *일본국립환경연구소 화학물질환경리스크연구센타
(2005년 7월 18일 접수; 2005년 9월 7일 채택)

Ecological modeling for toxic substances
-Ⅰ. Numerical simulation of transport and fate of Nonylphenol in Tokyo Bay-

Dong-Myung Kim and Hiroaki Shiraishi*
Division of Environmental System Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
**Research Center for Environmental Risk, NIES, Onogawa 305-8506, Japan*
(Manuscript received 18 July, 2005; accepted 7 September, 2005)

A three-dimensional ecological model (EMT-3D) was applied to Nonylphenol in Tokyo Bay. EMT-3D was calibrated with data obtained in the study area. The simulated results of dissolved Nonylphenol were in good agreement with the observed values, with a correlation coefficient(R) of 0.7707 and a coefficient of determination (R^2) of 0.5940. The results of sensitivity analysis showed that biodegradation rate and bioconcentration factor are most important factors for dissolved Nonylphenol and Nonylphenol in phytoplankton, respectively. In the case of Nonylphenol in particulate organic carbon, biodegradation rate and partition coefficient were important factors. Therefore, the parameters must be carefully considered in the modeling. The mass balance results showed that standing stocks of Nonylphenol in water, in particulate organic carbon and in phytoplankton are 8.60×10^5 g, 2.19×10^2 g and 3.78×10^0 g, respectively. With respect to the flux of dissolved Nonylphenol, biodegradation in the water column, effluent to the open sea and partition to particulate organic carbon were 6.02×10^3 g/day, 6.02×10^2 g/day and 1.02×10^1 g/day, respectively.

Key Words : Ecological Model, EMT-3D, EDCs, Nonylphenol, Marine Environment, Organic Chemicals, POPs

1. 서 론

해양생태계에 대한 POPs(Persistent organic pollutants), EDCs(Endocrine disrupting chemicals), PBTs (Persistent Bio-accumulative and Toxic substance) 등과 같은 화학물질에 의한 오염은 점점 복잡화, 다양화하고 있으며, 사람의 건강이나 생태계에 돌이킬 수 없는 피해를 가져올 우려가 증가되고 있는 실정이다. 해양생태계로 유입되는 화학물질의 총합적인 평가 및 관리를 위해서는 동 화합물질의 해양환경중의 거동 및 운명, 생태계에의 영향, 관리방안에 따른 화학물질의 변화 예측, 노출량의 시공간적 변동 및 리스크 평가 등을 행할 필요가 있다. 이를 위해서는 화학물질에 대한 생태계 모델이 유용한 수단이 될 수 있다.

모델의 역할에는 여러 가지가 있다. 자연현상에서 일어나는 여러 가지 현상은 대단히 복잡하기 때문에 단편적인 현상의 관찰이나 한 분야에 집중된 연구로는 그 현상을 정확히 파악하기 힘들며 모델은 이런 각 분야의 지식을 통합, 조사, 연구하는 수단으로서의 중요한 역할을 한다. 이러한 모델링을 통해서 원하는 대상 시스템에서 일어나는 현상을 용이하게 파악할 수 있고 이에 따른 연구의 우선순위를 정할 수 있으며 이에 필요한 데이터의 수집체계를

*Corresponding Author : Dong-Myung Kim, Division of Environmental System Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
Phone: +82-51-620-6440
E-mail: dmk5260@chol.com

세울 수 있다. 모델의 또 다른 역할은 예측에서의 효용성이다. 자연환경을 대상으로 직접 실험할 수 없는 경우에 있어서 모델은 유용한 도구가 될 수 있다.

현재 화학물질에 관한 모델로는 다매체환경에서의 화학물질 운명예측에 관한 Fugacity model Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ[1], CALTOX, MNSEM2[2], USES[3,4]등이 있으나 이러한 다매체환경모델의 경우 초기 리스크 평가와 같은 분야에서는 적용성이 뛰어난 반면 특정 수계에 대한 적용에는 한계점을 가지고 있다. 수환경에 관해서는 AQUATOX, WASP모델 내의 TOXI 등이 개발되어져 있으며, 연안역에 대해서는 Dynamic Pseudo Two-Dimensional Link-Node Model[5], 비보존계 Box Model 등이 적용되어져 왔으나, 이러한 모델의 경우는 수심에 따른 유해물질의 거동해석이나, 수평적 분포특성 파악 등에 한계를 가지고 있었다. 그리고 최근 적용되기 시작한 3차원 모델의 경우도 용존 화학물질과 입자상 유기물질간의 흡착과 탈착만을 고려하고 있어 리스크 평가에 필요한 해양생물이나 수산물 내에 축적되는 화학물질에 대한 고려는 없었다.

따라서, 본 연구에서는 해양에서의 화학물질의 시, 공간적인 거동을 파악할 수 있으며, 지역특성, 존재 데이터의 상황, 대상 수산물의 특성을 고려하여 여러 상태함수 및 프로세스의 추가와 삭제가 가능한 3차원 생태계 모델(EMT-3D)을 사용하여 동경만의 Nonylphenol을 대상으로 그 적용성을 검토하였다.

2. 모델링 시스템

본 연구에 적용된 생태계모델(EMT-3D)은 3차원 모델로서, 해양으로 유입된 화학물질의 이류, 확산작용에 의한 이송현상과 생물, 화학적 반응이 고려되어 있다(Fig. 1). EMT-3D는 기존의 여러 해양유체역학모델과의 연결이 용이하며, 여러 화학물질에 대하여 적용성 및 데이터 존재 상황에 따른 유연성을 가지는 3차원 생태계 모델이다[6].

본 모델에서는 상태변수로 용존 화학물질, 입자상 유기물질 내의 화학물질, 플랑크톤 체내의 화학물질, 어류 체내의 화학물질, 저서생물 체내의 화학물질, 저질 입자상 유기물질 내의 화학물질, 저질 간극수 내의 화학물질 등이 고려되어 있으며, 내만으로 유입되는 화학물질 부하는 하천으로부터의 부하, 항

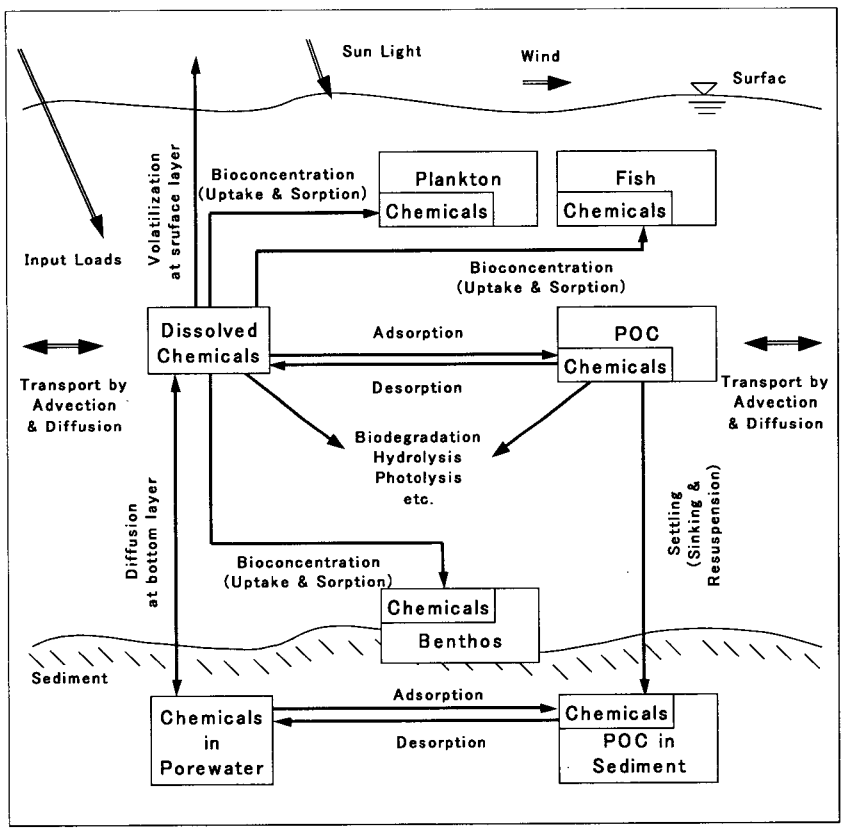


Fig. 1. Schematic diagram of the fate and transport of chemicals in the EMT-3D.

구로부터의 부하, 항해중인 선박에 의한 부하, 유역으로부터의 부하, 강우에 의한 부하, 대기입자로부터의 부하, 유역으로부터의 비점원 부하 등을 시공간적으로 고려할 수 있도록 구성되어져 있다. 내만으로 유입된 화학물질은 이류, 확산되면서 화학적, 생물학적 과정을 거치게 되는데 본 모델에서는 유기입자에 대한 흡착과 탈착, 생물에 대한 섭취와 농축 및 분비, 대기로의 휘발, 저질로의 침전 및 용출, 생분해, 광분해, 가수분해, 산화 등이 고려되어져 있으며, 각 상태함수와 프로세스는 필요에 따라 추가와 삭제가 가능하다.

식 (1)은 모델 내 구성요소의 시공간적 변화를 표현한 식이다.

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -u\frac{\partial B}{\partial x} - v\frac{\partial B}{\partial y} - w\frac{\partial B}{\partial z}$$

Chemical transport by advection

$$+ \frac{\partial}{\partial x}\left[Kx\frac{\partial B}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[Ky\frac{\partial B}{\partial y}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[Kz\frac{\partial B}{\partial z}\right]$$

Chemical transport by turbulent diffusion

$$+ \frac{dB}{dt}$$

Biological and chemical processes shown in the table 1 (1)

여기서, B는 대상 화학물질, u는 x방향의 유속, v는 y방향의 유속, w는 z방향의 유속, Kx는 x방향의 수평확산계수, Ky는 y방향의 수평확산계수, Kz는 z방향의 수직확산계수이다. 모델에 적용된 생물 화학적인 프로세스는 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상해역 및 모델의 적용

EMT-3D를 사용하여 동경만을 대상으로 Nonyl-

Table 1. Biological and chemical processes which were applied in each cell of the EMT-3D

d(Dissolved Chemicals)/dt =
Adsorption into POC in water + Desorption from POC in water
- Uptake and sorption of plankton + Excretion and respiration from plankton
- Uptake and sorption of fish + Excretion and respiration from fish
- Uptake and sorption of benthos + Excretion and respiration from benthos
- Biodegradation - Hydrolysis - Photolysis - Oxidation
- Volatilization at surface layer + Diffusion or release from porewater

d(Chemicals in Plankton)/dt =
+ Uptake and sorption from water - Excretion and respiration into water

d(Chemicals in Fish)/dt =
+ Uptake and sorption from water - Excretion and respiration into water

d(Chemicals in Benthos)/dt =
+ Uptake and sorption from water - Excretion and respiration into water
+ Uptake and sorption from porewater - Excretion and respiration into porewater

d(Chemicals in POC)/dt =
+ Adsorption from water - Desorption into water
- Sinking to sediment + Resuspension from sediment
- Biodegradation - Hydrolysis - Photolysis - Oxidation

d(Dissolved Chemicals in Porewater)/dt =
Adsorption into POC in sediment + Desorption from POC in sediment
- Uptake and sorption of benthos + Excretion and respiration of benthos
- Biodegradation - Diffusion and release to water column

d(Chemicals in Sediment POC)/dt =
+ Adsorption from pore water - Desorption into pore water
+ Sinking - Resuspension - Biodegradation

phenol의 환경동태를 시뮬레이션 하였다. 대상해역은 수평방향으로는 각 1km, 수직방향으로는 10층으로 구분하였다. 부하는 동경만으로 유입되는 하천과 하수처리장으로부터의 유입부하 총 27개소를 고려하였다(Fig. 2). 생물, 화학적인 과정은 데이터의 존재 상황 등을 고려하여 생분해, 침강, 섭취와 흡탈착, 분비와 호흡을 고려하였다(Table 2).

먼저 동경만의 유동장은 동경만을 대상으로 Kim[6] 이 수정된 Princeton Ocean Model로 계산 발표한 자료를 이용하였다.

대상해역에서 실측한 용존 Nonylphenol의 값[7]과 생태계모델을 이용하여 계산된 계산치를 Fig. 3에 비교하였다. 상관성을 나타내는 R값이 0.7707, 결정계수 R^2값이 0.5940으로 계산되어 비교적 양호한 결과를 나타내었다. 이 결과값은 동경만의 Bisphenol A를 대상으로 한 Kim[6]의 연구에서 제시된 R값 0.8931, R^2값 0.7976보다 다소 낮게 나타났는데, 이는 Nonylphenol Ethoxylate류 로부터의 분해 등에 따른 영향으로 보이며 이에 대한 연구는 현재 실험실 수준의 연구가 진행되어지고 있다. 추후 실험결

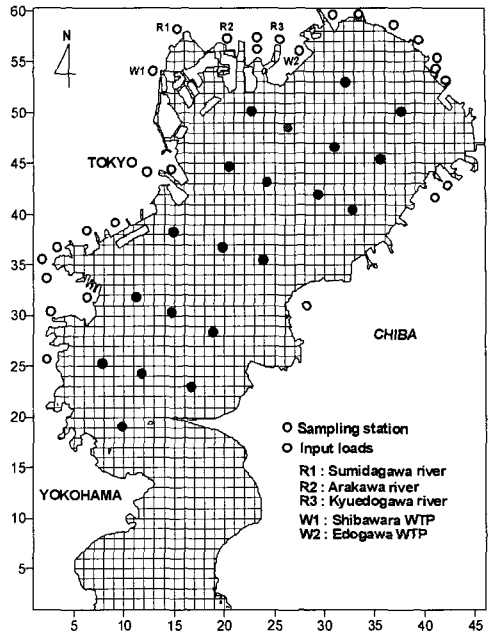


Fig. 2. Grid map, sampling stations and locations of input loads in the model region.

Table 2. Input data for modified POM and EMT-3D

Parameters	Input value	
Model region	Tokyo Bay	
Target chemicals	Nonylphenol	
Used model	Modified POM EMT-3D	
Mesh size	$\Delta x = \Delta y$ = 1km	
Layer	10 layer	
Considered biological and chemical processes	Biodegradation, Sinking, Adsorption, Desorption, Uptake and Sorption, Excretion and Respiration	
Bioconcentration factor of phytoplankton[7]	68	(L / kg)
Uptake rate of phytoplankton	73	(L / [kg day])
Excretion rate of phytoplankton[8]	1.074	(1 / day)
Adsorption rate of organic particulate organic carbon	3284	(L / [kg day])
Desorption rate of organic particulate organic carbon	6.88	(1 / day)
Log Koc for Nonylphenol[9]	2.67	(L / kg)
Biodegradation rate[9]	0.200	(1 / day)
Settling rate of particulate matter[6,11]	2.782	(g / [m^2 day])
Horizontal eddy viscosity and diffusivity[6,10]	3.0	(x 10^5 cm^2/s)
Input loads	**Flow (×10^3 m^3/day)**	**Nonylphenol (g/day)**
Through the major river		
Arakawa River	1814	1667
Kyu-edogawa River	4838	868
Sumidagawa River	778	726
Input loads except major river		
Chiba prefecture	4271	457
Kanagawa prefecture	1897	1625
Tokyo prefecture	1205	657

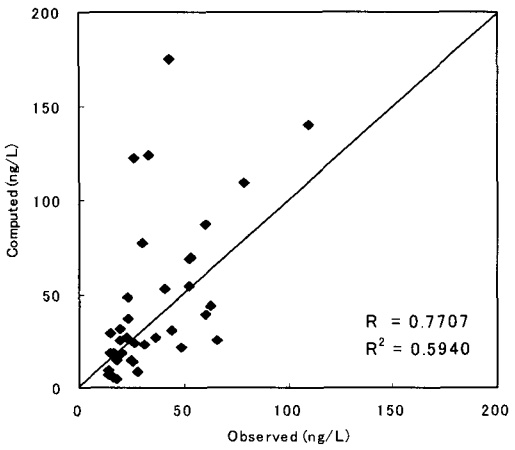


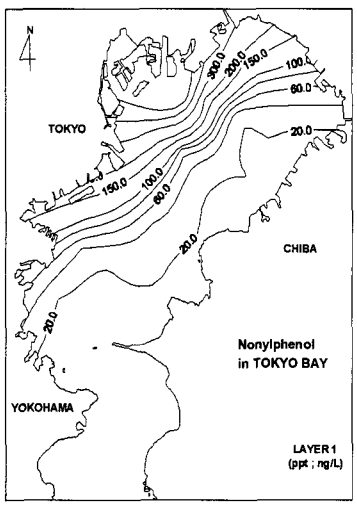
Fig. 3. Comparison of the observed and simulated dissolved Nonylphenol in Tokyo Bay.

과에 따른 모델에의 반영이 필요할 것으로 사료된다.

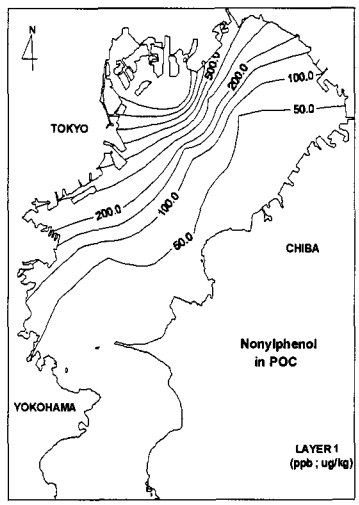
Fig. 4에 시뮬레이션 된 용존 Nonylphenol, 입자상 유기물 내의 Nonylphenol, 식물플랑크톤 체내의 Nonylphenol의 분포를 나타내었다. 세 경우 모두 유입부하가 집중되어 있는 동경인근 해역에서 가장 높은 농도를 나타내었으며, 외해로 갈수록 낮아졌다. 농도 범위는 용존 Nonylphenol의 경우는 20~300 ng/L, 입자상 유기물 내의 Nonylphenol는 50~500 μg/kg, 식물플랑크톤 체내의 Nonylphenol의 경우는 5~20 μg/kg 정도로 나타났다.

3.2. 민감도 분석

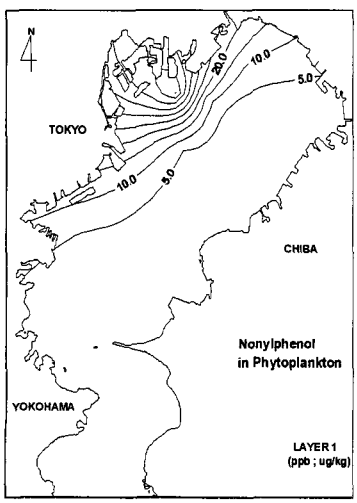
모델 보정에 적용된 계수값에 대하여 각 계수값의 2배 및 1/2배에 해당하는 값을 증감시켰을 때 나타나는 상태변수 결과값의 변동량으로 계수의 민감



(a) Dissolved Nonylphenol



(b) Nonylphenol in particulate organic carbon



(c) Nonylphenol in phytoplankton

Fig. 4. The distribution of the simulated Nonylphenol in the model area; (a) dissolved Nonylphenol, (b) Nonylphenol in particulate organic carbon, (c) Nonylphenol in phytoplankton.

Table 3. Sensitivity analysis of Nonylphenol concentration by change of values of parameters

Item	The changes of Nonylphenol (%)		
	in Water	in POC	in Plankton
Bioconcentration factor of Plankton × 1/2	0.00	0.00	-49.78
Bioconcentration factor of Plankton × 2	0.00	0.00	91.45
Biodegradation rate × 1/2	91.28	91.71	86.51
Biodegradation rate × 2	-49.17	-52.53	-48.93
Particulate sinking velocity × 1/2	0.01	10.83	0.01
Particulate sinking velocity × 2	-0.01	-9.86	-0.01
Plankton uptake rate × 1/2	0.00	0.00	-3.88
Plankton uptake rate × 2	0.00	0.00	0.45
POC adsorption rate × 1/2	0.00	-18.96	0.00
POC adsorption rate × 2	0.00	12.88	0.00
POC partition coefficient × 1/2	0.01	-43.55	0.02
POC partition coefficient × 2	-0.02	61.71	-0.03

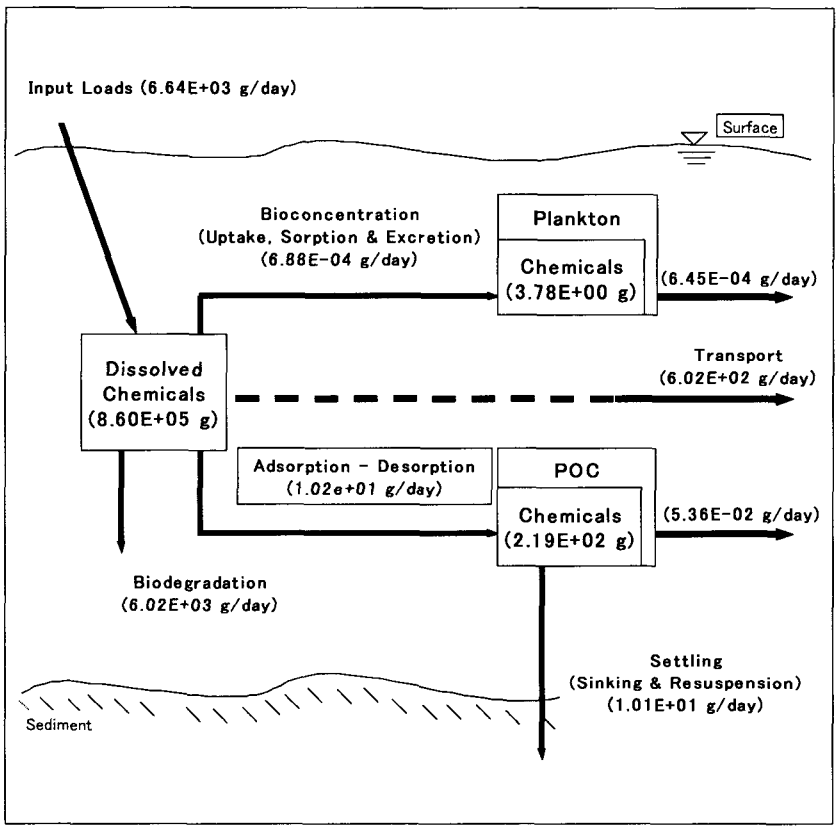


Fig. 5. The mass balance of Nonylphenol in Tokyo Bay using the simulated results of EMT-3D.

도를 분석하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 즉, 민감도 분석의 결과값이 큰 경우일수록 상태함수의 농도결정에 미치는 영향이 커지는 것을 나타낸다.

수층의 용존 Nonylphenol의 경우 생분해 계수의 증감에 따른 농도변화가 49%이상으로 가장 크게 나타났으며, 다른 계수에 의한 영향은 미미한 것으로 나타났다. 유기입자내의 Nonylphenol의 경우는 생분해계수와 분배계수로 인한 영향이 43%이상으로 크게 나타났으며, 흡착계수와 침강속도의 경우도 다소 영향을 미치는 것으로 나타났다. 식물플랑크톤 체내의 Nonylphenol의 경우는 식물플랑크톤의 생물농축계수의 증감에 따른 농도변화가 가장 큰 것으로

나타났으며 다음으로 생분해계수의 영향이 큰 것으로 나타났다. 따라서 추후의 Nonylphenol에 대한 모델 적용 시에는 목적하는 상태변수에 따라 이들 계수에 대한 정밀한 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

3.3. 물질수지 산정

모델을 이용하여 계산된 결과를 바탕으로 계산된 동경만의 Nonylphenol 물질수지를 Fig. 5에 나타내었다.

대상해역의 Nonylphenol 현존량은 수층의 Nonylphenol량이 8.60×10^{5} g, 플랑크톤 체내의 Nonylphenol량이 3.78×10^{0} g, 입자상 유기물내의 Nonylphenol량이 2.19×10^{2} g로 나타났다.

용존 Nonylphenol의 경우는 수층에서의 분해가 6.02×10^{3} g/day로 가장 크게 나타났으며, 외해로의 유출이 6.02×10^{2} g/day, 입자상 유기물로 분배되는 경로가 1.02×10^{1} g/day, 식물플랑크톤으로 분배되는 경로가 6.88×10^{-4} g/day 등의 순서로 나타났다.

외해로의 Nonylphenol 유출은 용존 형태로 유출되는 양이 6.02×10^{2} g/day로 가장 크게 나타났으며, 유기입자에 분배되어 유출되는 양이 5.36×10^{-2} g/day, 식물플랑크톤 체내로 축적되어 유출되는 양은 6.45×10^{-4} g/day로 나타났다. 저질로 침강되는 양은 1.01×10^{1} g/day로 나타났다.

4. 결 론

생태계 모델을 이용하여 동경만의 Nonylphenol에 대하여 적용된 결과, 대상해역에서 실측한 용존 Nonylphenol의 값과 계산치의 R값과 R^2값이 각각 0.8931, 0.7976로 계산되어 모델의 재현성은 양호한 것으로 나타났다.

민감도 분석결과 용존 Nonylphenol의 경우 생분해 계수가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 유기입자내의 Nonylphenol의 경우는 생분해계수, 분배계수, 흡착계수, 침강속도의 순으로 나타났다. 식물플랑크톤 체내의 Nonylphenol의 경우는 식물플랑크톤의 생물농축계수, 생분해계수의 순으로 나타났다. 따라서 추후의 Nonylphenol에 대한 모델 적용 시에는 이들 계수에 대한 정밀한 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

물질수지 계산결과 대상해역의 Nonylphenol 현존량은 수층의 Nonylphenol이 8.60×10^{5} g, 플랑크톤 체내의 Nonylphenol이 3.78×10^{0} g, 입자상 유기물내의 Nonylphenol이 2.19×10^{2} g로 나타났다. 계 외로의 Nonylphenol 유출은 용존 형태로 유출되는 양, 저질로 침강되는 양, 유기입자에 분배되어 유출되는 양, 식물플랑크톤 체내로 축적되어 유출되는 양의 순으로 나타났다.

참 고 문 헌

1) Cahill, T. M., I. Cousins and D. Mackay, 2003, General Fugacity-Based Model to Predict the Environmental Fate of Multiple Chemical Species, Environmental Toxicology and Chemistry, 22, 483-493.
2) Environment Agency, Japan, 1993, Comparisons of Global Environmental Fate Models Applicability of Global Models to Japanese Environment, Prepared to OECD Phase 1 SIDS Initial Assessment Meeting.
3) Polder, M. D., E. M. Hulzebos and D. T. Jager, 1998, Bioconcentration of gaseous organic chemicals in plant leaves: Comparison of experimental data with model predictions, Environmental Toxicology and Chemistry, 17, 962-968.
4) Linders, J. and R. Luttik, 1995, Uniform system for the evaluation of substances. 5. ESPE, Risk Assessment for pesticides, Chemosphere, 31, 3237-3248.
5) Seligman, P. F., C. M. Adema and P. M. Stang, 1987, Monitoring and prediction of tributyltin in the Elizabeth River and Hampton Roads, Virginia, Oceans '87, 1357-1363.
6) Kim, D. M., N. Nakada, T. Horiguchi, H. Takada, H. Shiraishi and O. Nakasugi, 2004, Numerical simulation of organic chemicals in a marine environment using a coupled 3D hydrodynamic and ecotoxicological model, Marine Pollution Bulletin, 48(7-8), 671-678
7) 磯部友彦, 金東明, 芹澤滋子, 堀口敏宏, 柴田康行, 白石不二雄, 森田昌敏, 白石寛明, 2004, ノニルフェノール關連物質の東京湾への流入と湾内での擧動, 日本環境化學會, 第13回環境化學討論會
8) Jorgensen, L. A., S. E. Jorgensen and S. N. Nielsen, 2000, Ecological Modelling and Ecotoxicology, Elsevier.
9) 環境省總合環境政策局環境保健部環境安全課, 2003, 平成15年度内分泌攪亂化學物質における詳細メカニズム調査について.
10) Horiguchi, F., J. Yamamoto and K. Nakata, 2001, A numerical simulation of the seasonal cycle of temperature, salinity and velocity fields in Tokyo Bay, Marine Pollution Bulletin, 43(7-12), 145-153.
11) Hashimoto, T., T. Yanag, H. Takeoka and H. Takada, 1998, Distribution and Sedimentation Model of PCB in Tokyo Bay, Bulletin on Coastal Oceanography, 36, 77-82.