

동경만 형광표백제 성분물질(DAS1)의 거동 특성 시뮬레이션

김 동 명*

부경대학교 생태공학과

(2011년 2월 23일 접수; 2011년 3월 4일 수정; 2011년 3월 11일 채택)

Numerical Simulation of Fluorescent Whitening Agents (DAS1) in Tokyo Bay

Dong-Myung Kim*

Department of Ecological Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(Manuscript received 23 February, 2011; revised 4 March, 2011; accepted 11 March, 2011)

Abstract

A three-dimensional ecological model(EMT-3D) was applied to DAS1 in Tokyo Bay. The simulated results of DAS1 were in good agreement with the observed values. The result of sensitivity analysis showed that photolysis coefficient and extinction coefficient were important factor for dissolved DAS1, and photolysis coefficient, extinction and POC partition coefficient for PAHs in particulate organic matter. Mass balance of DAS1 in Tokyo Bay was calculated by using the simulated results of EMT-3D.

Key Words : FWAs, DAS1, EMT-3D, Tokyo Bay, Simulation

1. 서 론

세정 제품들은 지금까지 많은 양이 사용되었고 하수처리장과 수생환경에서 합성화학물질 부하량의 상당한 부분을 차지한다. 그러므로, 주요 계면활성제와 세척강화제와 같은 세제물질의 환경적 거동은 광범위한 연구의 주제가 된다. 세탁용 세제의 총량에서 평균적으로 0.15%만 차지하는 fluorescent whitening agents(FWAs)와 같은 부세제의 환경 중 거동은 비교적 적은 관심을 받아왔다. 형광표백제인 FWAs는 셀룰로오스물질에 높은 친화력을 가지며, 형광성이고 수용성을 띠는 유기 화합물이다. 세제에 함유된

FWAs의 목적은 세탁시 세탁물을 더욱 희게 하거나 다시 하얗게 해주기 위함이다(Poiger 등, 1996).

FWAs는 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl(DSBP)와 4,4'-bis[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbene-2,2'-disulfonate(DAS1)를 포함하며, DAS1의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 수중의 부유입자에 흡착되는 FWAs의 상당한 성질에도 불구하고 이온성 술포닐기 그룹 때문에 물에 잘 녹는 특성이 있다(Hayashi 등, 2002).

수생환경에서 FWAs의 Molecular markers로서의 잠재력이 밝혀졌으며(Sinton 등, 1998; Takada 등, 1997; Takada와 Eganhouse, 1998), 낮은 생물분해성 때문에(Poiger 등, 1998), FWAs는 연안지역으로 유입되는 하수를 확인하고 해양환경에서 하수배출수의 희석과 움직임을 밝혀내는데 유용하게 사용 될 수 있다. 그러나, 해양환경에서 FWAs의 출현과 분포에 대

*Corresponding author : Dong-Myung Kim, Department of Ecological Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
Phone: +82-51-629-6545
E-mail: dmkim@pknu.ac.kr

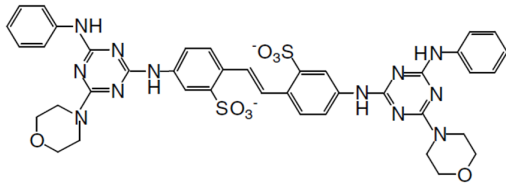


Fig. 1. Structure of DAS1(4,4'-bis[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl) amino]stilbene-2,2'-disulfonate).

한 연구가 많지 않기 때문에 최근 연구수요가 증가하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 해양에서의 화학물질의 시, 공간적인 거동을 파악하고, 지역특성, 존재 데이터의 상황을 고려하여 3차원 생태계 모델(EMT-3D)을 사용하여 동경만의 DAS1을 대상으로 그 적용성을 검토하였으며, 민감도 분석을 수행하여 영향인자를 판별하고 대안에 따른 영향을 평가하였다.

2. 자료 및 방법

2.1. 모델링 시스템

본 연구에서 적용된 생태계모델은 유한차분법에 의한 3차원모델로서, 수 환경에 유입된 화학물질의 이류, 확산 작용에 의한 이송현상과 생물, 화학적인 반응을 고려하였다(Fig. 2).

수 환경으로 유입되는 화학물질부하는 하천으로부터의 부하, 항구로부터의 부하, 항해중인 선박에 의한 부하, 유역으로부터의 부하, 강우에 의한 부하, 대기입자로부터의 부하, 유역으로부터의 비점원 부하 등을 시공간적으로 고려할 수 있도록 되어있다. 수 환경으로 유입된 화학물질은 이류, 확산되면서 화학적, 생물학적 과정을 거치게 되는데 본 모델에서는 입자성 유기물질에 대한 흡착과 탈착, 생물에 대한 섭취와 농축 및 분비, 대기로의 휘발, 퇴적물의 침전 및 용출, 생분해, 광분해, 가수분해 등을 고려할 수 있게 구성되어 있다. 해역의 임의 지점에 있어 구성요소의 시간에 따른 현존량의 변화는 다음과 같은 방정식에 의해서 기술된다.

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

조석류 또는 잔차류에 의한 운반을 나타내는 항

$$+ \frac{\partial}{\partial x} \left[K_x \frac{\partial B}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[K_y \frac{\partial B}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[K_z \frac{\partial B}{\partial z} \right]$$

난류확산에 의한 혼합을 나타내는 항

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

생물학적 및 화학적 과정을 나타내는 항

여기서, x, y, z 는 좌표변수, t 는 시간, u, v, w 는 x, y, z 방향의 유속성분, K_x, K_y, K_z 는 x, y, z 방향의 와동확산계수, B 는 구성요소의 현존량, dB/dt 는 생물, 화학적 과정에 의한 단위시간당 구성요소의 변화량이다. 모델에 적용된 생물화학적 프로세스는 Table 1에 나타냈다.

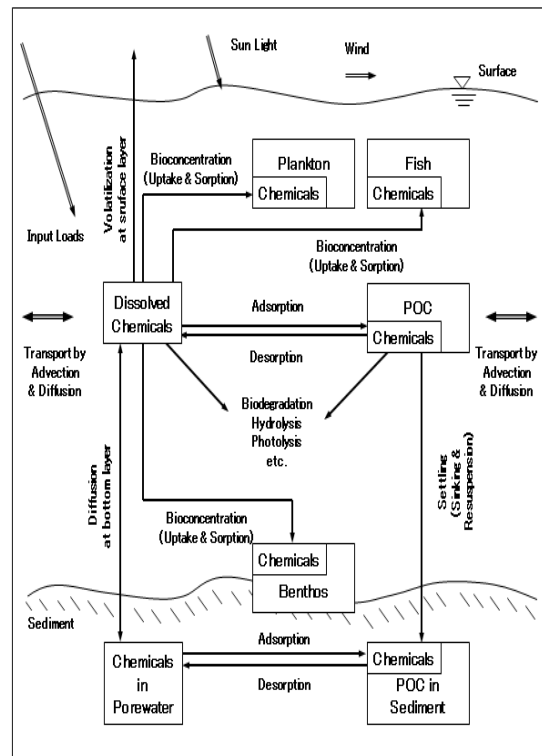


Fig. 2. Schematic diagram of the fate and transport of chemicals in the EMT-3D(Kim et al., 2004).

Table 1. Biological and chemical processes which were applied in each cell of the EMT-3D(Kim et al., 2004)

$d(\text{Dissolved Chemicals})/dt =$
 - 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

$d(\text{Chemicals in Plankton})/dt =$
 + Uptake and desorption from water into water - Excretion and respiration into water

$d(\text{Chemicals in Fish})/dt =$
 + Uptake and desorption from water into water - Excretion and respiration into water

$d(\text{Chemicals in Benthos})/dt =$
 + Uptake and desorption from water into water - Excretion and respiration into water
 + Uptake and desorption from porewater into water - Excretion and respiration into porewater

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

$d(\text{Dissolved Chemicals in Porewater})/dt =$
 - 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

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상해역 및 모델의 적용

본 연구의 목적은 동경만에서 DAS1의 환경동태를 EMT-3D를 사용하여 적용성을 검토하고 시뮬레이션 하는 것이다. 대상 해역은 동서남북 방향으로 각 1 km 간격으로, 연직 방향으로 10개 층으로 구분하였고, 동경만으로 유입되는 5개의 하천과 4개의 하수처리장을 유입부하로 고려하였고, 20개의 관측지점에서 농도를 관측하였다(Fig. 3).

생물, 화학적인 과정은 데이터의 존재 상황 등을 고려하여 흡탈착, 분배, 침적, 광분해, 흡광 등을 고려하였다. 광분해는 Kramer 등(1996), Poiger 등(1999)의 자료를, 침강속도와 확산계수는 Horiguchi 등(2001), Kim 등(2004)의 자료를 바탕으로 적용하였다. 흡광계수는 Mills 등(1985), Wong-Wah-Chung 등(2001)의 자료를, 입자성유기물질에 대한 분배계수는 Hayashi 등(2002), Stoll 등(1998)의 연구결과를 바탕으로 산정하여 적용하였다. 조건 및 입력파라메타의 값과 하천 및 하수처리장에서 유래한 오염 부하량은 Table 2

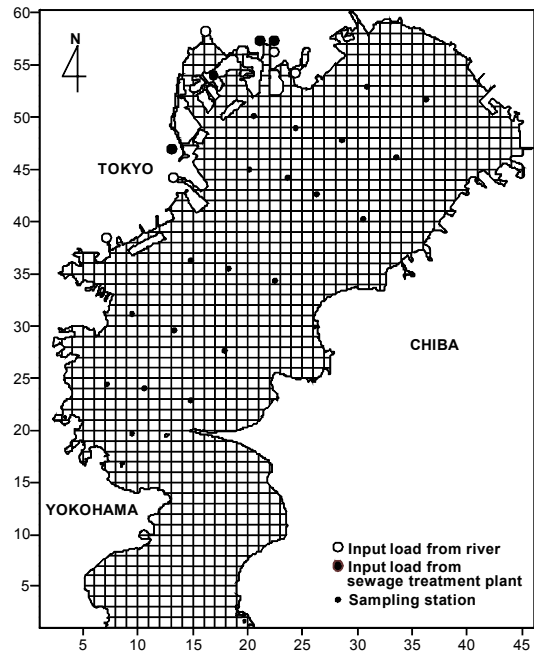


Fig. 3. Grid map, sampling stations and locations of input loads in the model region.

Table 2. Input data for EMT-3D

Parameters	Input value	
Model region	Tokyo Bay	
Target chemicals	DAS1	
Mesh size	$\Delta x = \Delta y = 1 \text{ km}$	
Layer	10	
Biological and chemical processes	photolysis, adsorption, desorption, sedimentation	
Loads from 5 rivers	4.148 kg/day	
Loads from 4 sewage treatments	4.819 kg/day	
Photolysis coefficient	4.5	1/day
Extinction coefficient	8.0	1/m
POC adsorption rate	8.4×10^4	L/ (kg·day)
POC desorption rate	1.68	1/day
POC partition coefficient	5.0×10^4	L/kg
Settling velocity of particulate matter	2.782	g/ (m ² ·day)
Eddy Diffusion coefficient	3.0×10^5	cm ² /sec

에 나타났다. 동경만으로 유입되는 5개의 하천과 4개의 하수처리장으로부터의 유입부하는 Managaki 등(2006)의 실측된 자료를 사용하였다. 이 논문에 의하면, 동경만의 표층과 저층에서 DAS1의 농도를 관측한 결과, 표층에서 평균 23.1 ng/L이고 최대 66.0 ng/L, 최소 14.5 ng/L의 농도를 보였으며, 저층에서는 평균 7.38 ng/L로 최대 12.3 ng/L, 최소 4.0 ng/L의 범위를 보였다. 유동장은 동경만을 대상으로 조석류와 잔차류를 계산한 Kim 등(2004)의 결과를 이용하였다.

대상해역에서 실측한 용존 DAS1의 값과 생태계모델을 이용하여 계산된 계산치를 Fig. 4에 비교하였다. 상관계수인 R의 값은 0.7807, 결정계수인 R²의 값은 0.6095로 계산되어 비교적 양호한 결과를 나타내었다.

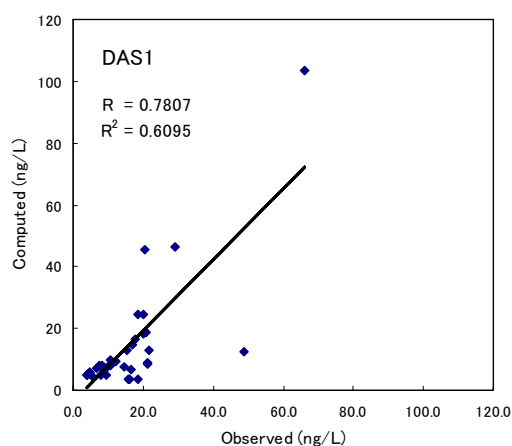
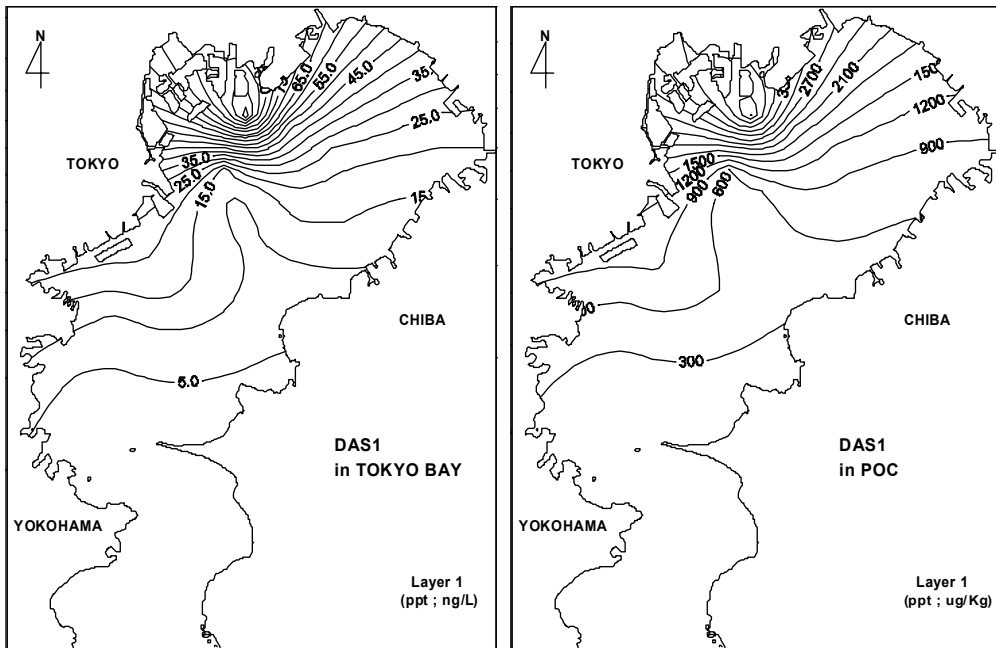
**Fig. 4.** Comparison of the simulated and observed dissolved DAS1 in Tokyo Bay.

Fig. 5에 시뮬레이션 된 표층과 저층에서의 용존 DAS1과 입자성유기물질 내 DAS1의 분포를 나타내었다. 유입부하가 집중되어 있는 동경인근 해역에서 가장 높은 농도 분포를 보였으며, 외해로 갈수록 낮아지는 것을 확인 할 수 있다. 농도범위는 표층의 경우 용존 DAS1의 범위는 5.0~65.0 ng/L 정도며, 입자성 유기물질 내 DAS1의 농도는 300~3,300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 정도였다. 저층의 경우 용존 DAS1과 입자성유기물질 내 DAS1의 농도는 각각 4.5~10.0 ng/L, 240~510 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 정도로 나타났다.

3.2. 민감도 분석

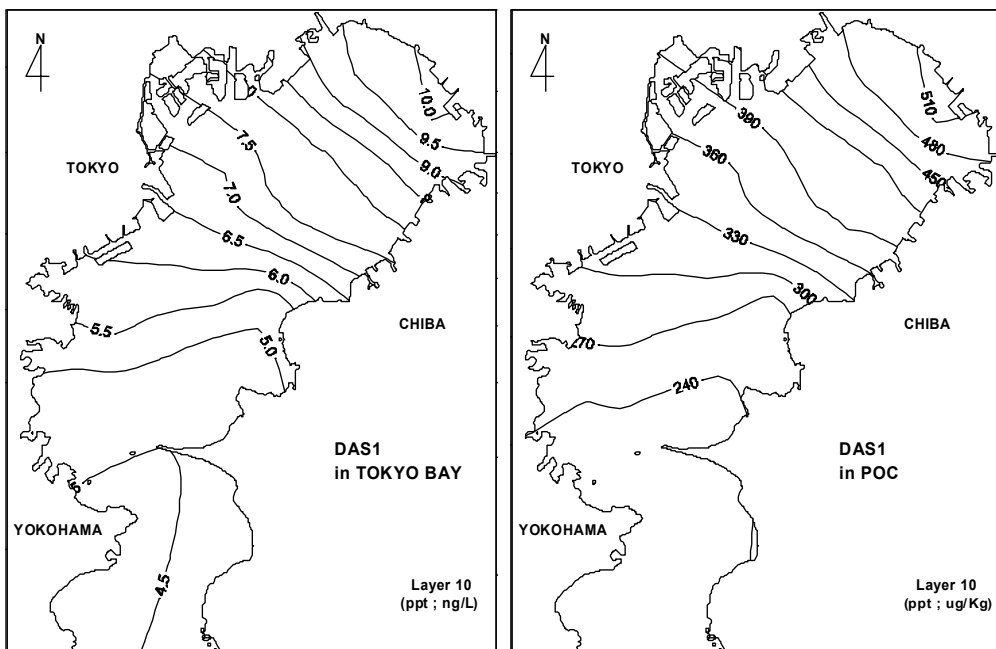
모델 보정에 적용된 계수값에 대하여 각 계수값의 2배 및 1/2배에 해당하는 값을 증감시켰을 때 나타나는 상태함수 결과 값의 변동량으로 계수의 민감도를 분석하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 즉, 민감도 분석의 결과 값이 클수록 계수가 상태함수의 농도결정에 미치는 영향이 커지는 것을 나타낸다.

수층의 용존 DAS1의 경우 광분해속도와 흡광계수의 증감에 따른 농도변화가 44%이상으로 크게 나타났다. 다른 계수에 의한 영향은 미미한 것으로 나타났다. 입자성유기물질 내의 DAS1의 경우는 광분해속도와 흡광계수, 분배계수의 증감에 따른 농도변화가 45% 이상으로 크게 나타났다. 특히 분배계수를 2배 증가시킨 경우는 예측농도가 약 80%이상 증가하였다. 따라서 추후의 DAS1에 대한 모델 적용 시에는 목적하는 상태변수에 따라 이들 계수에 대한 정밀한 고찰이 필요할 것으로 사료된다.



(a) Dissolved DAS1 in surface layer (ppt: ng/L)

(b) DAS1 in POC of surface layer (ppb: $\mu\text{g}/\text{kg}$)



(c) Dissolved DAS1 in bottom layer (ppt: ng/L)

(d) DAS1 in POC of bottom layer (ppb: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

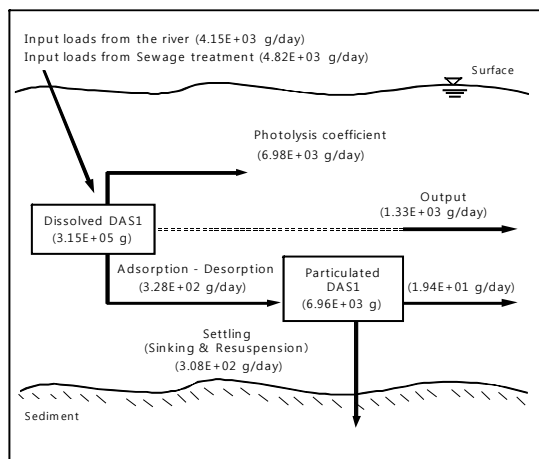
Fig. 5. The distribution of the simulated DAS1 in the model area.

Table 3. Sensitivity analysis of DAS1 concentration by change of value of parameters

Items		The changes of DAS1 (%)	
		in Water	in POC
Photolysis coefficient	×1/2	72.25	72.95
	× 2	-51.74	-52.17
Extinction coefficient	×1/2	-44.75	-45.35
	× 2	67.07	67.79
Particulate sinking velocity	×1/2	0.40	4.37
	× 2	-0.71	-7.27
POC adsorption rate	×1/2	0.07	-6.22
	× 2	-0.04	3.71
POC partition coefficient	×1/2	0.42	-47.90
	× 2	-0.77	85.96

3.3. 물질수지 산정

모델을 이용하여 계산된 결과를 바탕으로 계산된 동경만의 DAS1 물질수지를 Fig. 6에 나타내었다. 동경만의 DAS1은 하천으로부터 4.15 kg/day, 하수처리장으로부터 4.82 kg/day의 양만큼 유입된다. 용존 DAS1의 경우 6.98 kg/day의 양이 광분해 되고 0.32 kg/day의 속도로 입자성유기물질로 흡착된다. 용존 DAS1과 입자성유기물질 내 DAS1은 각각 1.33 kg/day와 0.019 kg/day의 양으로 외해로 유출되며, 입자성유기물질 내 DAS1은 0.308 kg/day 만큼 침전되었다. 대상해역의 DAS1 현존량은 수중에 315.1 kg, 입자성유기물질 내 7.0 kg으로 산정되었다.

**Fig. 6.** The mass balance of DAS1 in Tokyo Bay using the simulated results of EMT-3D.

4. 결론

본 연구에서는 해양에서의 화학물질의 시, 공간적인 거동을 파악할 수 있으며, 지역특성, 존재 데이터의 상황을 고려하여 3차원 생태계 모델(EMT-3D)을 사용하여 동경만의 DAS1을 대상으로 그 적용성을 검토하였으며, 민감도 분석을 수행하여 영향인자를 판별하고 대안에 따른 영향을 평가하였다.

대상해역에서 실측한 용존 DAS1의 값과 생태계 모델을 이용하여 계산된 계산치를 비교한 결과, 상관계수 R의 값이 0.7807, 결정계수 R²의 값이 0.6095로 계산되어 비교적 양호한 결과를 나타내었다.

민감도 분석결과, 수층의 용존 DAS1의 경우 광분해속도와 흡광계수의 증감에 따른 농도변화가 44%이상이므로 크게 나타났고, 다른 계수에 의한 영향은 미미한 것으로 나타났다. 입자성유기물질 내의 DAS1의 경우는 광분해속도와 흡광계수, 분배계수의 증감에 따른 농도변화가 45% 이상으로 크게 나타났다. 특히 분배계수를 2배 증가시킨 경우는 예측농도가 약 80% 이상 증가하였다. 따라서 추후의 DAS1에 대한 모델 적용 시에는 목적하는 상태변수에 따라 이들 계수에 대한 정밀한 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

모델을 이용하여 계산된 결과를 바탕으로 계산된 동경만의 DAS1 물질수지를 살펴보면, DAS1은 하천으로부터 4.15 kg/day, 하수처리장으로부터 4.82 kg/day 만큼 유입되는 것을 알 수 있다. 용존 DAS1의 경우 6.98 kg/day의 양이 광분해 되고 0.32 kg/day의 정도로 입자성유기물질로 흡착되며, 용존 DAS1과 입자성유기물질 내 DAS1은 각각 1.33 kg/day와 0.019 kg/day의 양으로 외해로 유출되었다. 입자성유기물질 내 DAS1은 0.308 kg/day 만큼 침전되었고, 대상해역의 DAS1 현존량은 수중에 315.1 kg, 입자성유기물질 내 7.0 kg으로 산정되었다.

참고 문헌

- Hayashi, Y., Managaki, S., Takada, H., 2002, Fluorescent whitening agents in Tokyo Bay and adjacent rivers : Their application as anthropogenic molecular markers in coastal environments, *Environmental Science and Technology*, 36, 16, 3556-3563.

- Horiguchi, F., Yamamoto, J., Nakata, K., 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.
- Kim, D. M., Nakada, N., Horiguchi, T., Takada, H., Shiraishi, H., Nakasugi, O., 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.
- Kramer, J. B., Canonica, S., Hoigne, J., Kaschig, J., 1996, Degradation of fluorescent whitening agents in sunlit natural waters. *Environmental Science and Technology*, 30, 7, 2227-2234
- Managaki S., Takada, H., Kim, D. M., Horiguchi, T., Shiraishi, H., 2006, Three-dimensional distributions of sewage markers in Tokyo Bay water-fluorescent whitening agents (FWAs), *Marine pollution bulletin*, 52, 281-292.
- Mills, W. B., Porcella, D. B., Unga, M. J., Gherini, S. A., Summers, K. V., Lingfung, Mok, Rupp, G. L., Bowie, G. L., Haith, D. A., 1985, Water quality assessment : A screening procedure for toxic and conventional pollutants, Part 1. EPA-600/6-82-004a.
- Poiger, T., Field, J. A., Field, T. M., Giger W., 1996, Occurrence of Fluorescent whitening agents in sewage and river water determined by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2220-2226.
- Poiger, T., Field, J. A., Field, T. M., Siegrist, H., Giger, W., 1998, Behavior of fluorescent whitening agents during sewage treatment, *Water Res.*, 32, 1939-1947.
- Poiger, T., Kari, F. G., Giger, W., 1999, Fate of fluorescent whitening agents in the River Glatt. *Environmental Science and Technology*, 33, 4, 533-539.
- Sinton, L. W., Finlay, R. K., Hannah, D. J., 1998, Distinguishing human from animal faecal contamination in water : a review, *N. Z. J. Mar. Freshwater Res.*, 32, 323-348.
- Stoll, J. M. A., Ulrich, M. M., Giger, W., 1998, Dynamic behavior of fluorescent whitening agents in Greifensee: Field measurements combined with mathematical modeling of sedimentation and photolysis. *Environmental Science and Technology*, 32, 13, 1875-1881.
- Takada, H., Satoh, F., Bothner, M. H., Tripp, B. W., Johnson, C. G., Farrington, J. W., 1997, In *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*; Eganhouse, R. P., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 178-195.
- Takada, H., Eganhouse, R. P., 1998, Molecular markers of anthropogenic waste. In *The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*; Meyers, R., Ed.; Wiley and Sons: New York, 5, 2883-2940.
- Wong-Wah-Chung, P., Mailhot, G., Bolte, M., 2001, Title: 4,4'-Diaminostilbene-2,2'- disulfonate (DSD) behaviour : under irradiation in water. Decrease of its activity as a fluorescent whitening agent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 138, 3, 275-280.