

사고 누출 화학물질의 지하수 및 토양 환경 내 거동 및 환경 독성 특성 III: 유기화학물질을 중심으로

정슬기¹ · 문희선² · 신도연^{3*}

¹한국기초과학지원연구원 서울센터

²한국지질자원연구원 지질환경연구본부

³한국지질자원연구원 광물자원연구본부

Fate and Toxicity of Spilled Chemicals in Groundwater and Soil Environment III: organics

Seulki Jeong¹ · Hee Sun Moon² · Doyun Shin^{3*}

¹Seoul Center, Korea Basic Science Institute, 6-7, Incheon-ro 22-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02855, Republic of Korea

²Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM),

Daejeon 34132, Republic of Korea

³Mineral Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), Daejeon 34132, Republic of Korea

ABSTRACT

This study presents a technical perspective to the fate characteristics of phenol and *m*-cresol, which represent some of the most common organic chemicals found in chemical spill accidents, and likely to persist in soil and groundwater due to their highly stable physicochemical properties. Some cases of domestic and foreign chemical accidents linked to phenol and *m*-cresol contamination were compiled. Due to their low organic carbon-water partitioning coefficient (*K*_{oc}), phenol and *m*-cresol tend to migrate into groundwater and remained as dissolved phase. On the other hands, phenol and *m*-cresol can be readily decomposed by microbes in soil and groundwater under appropriate conditions. Therefore, the fate characteristics of these chemicals are highly contingent on environmental conditions. Thus, if a great quantity of leakage is occurred by chemical accidents, the up-to-date and correct information about fate characteristics taking into account both the chemical and environmental conditions is greatly needed to minimized the potential hazards from these chemicals.

Keywords : Phenol, *m*-cresol, Soil, Organic chemicals, Groundwater, Chemical accident

1. 서론: 국내 · 외 사고사례를 중심으로

산업발전에 따라 화학물질의 유통량이 증가하고 사용빈도가 높아짐에 따라 산업현장에서의 배출 또는 누출사고 등 화학물질에 대한 노출우려가 점차 증가하고 있다 (Korea Statistics, 2013). 화재진압 등 물리적 대응을 요구하는 단순사고와는 달리 화학물질 누출사고의 경우 독성가스 및 유해물질 확산 등으로 인해 복합적인 피해가 발생하게 되며, 대규모 환경재난에 이를 수 있다. 또한, 일부 화학물질은 극소량으로도 주변 생태계에 치명적인

영향을 줄 수 있거나, 잔류성이 강한 화학물질의 경우 장기간 남아 지속적인 피해를 유발할 수 있는 등 누출된 화학물질 거동 및 독성학적 특성에 따라 화학사고 대응 체계도 달라져야 한다. 즉, 토양환경 내에서 화학물질의 물리화학적 특성에 따른 지하수로의 이동가능성 등과 같은 거동 특성 예측 자료 구축을 통해 화학사고 발생 시 즉각적인 사고대응뿐 아니라 효과적인 환경모니터링 체계 확립이 가능하다. 특히, 유기화학물질은 화학사고 발생 시 토양 및 지하수환경에서 생분해와 휘발가능성이 있고, 흡착/탈착, 확산, 분배 등 다양한 경로로 노출될 수 있어 거

*Corresponding author : doyun12@kigam.re.kr

Received : 2018. 10. 24 Reviewed : 2018. 12. 6 Accepted : 2018. 12. 18

Discussion until : 2019. 4. 30

동특성을 정확히 파악하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 「화학물질관리법」 상 사고대비물질(Korea Ministry of Environment, 2015) 중 유기화학물질의 대표물질로서 페놀과 m-크레졸을 대표물질로 선정하여 토양 및 지하수 환경 내 거동 특성 및 생태독성학적 특성을 파악하고자 하였다. 대표 물질은 이전 연구(Shin et al., 2018)의 분류법을 따라 발암성, 독성, 사고 발생 건수, 관련 문헌 존재 여부 등을 따라 선정하였다.

화학사고 발생에 따른 페놀 유출은 1991년 발생한 낙동강 유출사고가 가장 잘 알려져 있다. 경북 구미시의 구미공업단지 내 두산전지에서 페놀원액 저장탱크 파이프가 파열되어 페놀이 상수원에 유입되어 낙동강이 오염되는 사고가 발생하였다. 이 후에도 화학안전정보공유시스템에서 제공하는 화학물질 별 사고사례 통계에 따르면 2000-2018년 간 2건의 페놀 누출사고가 발생한 바 있다. 2014년 6월 경기 화성시에서 운송차량사고로 인한 30 L의 페놀(25%)과 아세트산에틸(75%) 혼합물의 누출이 발생하였고, 2015년 9월 충청북도 청주시에서 단열재 생산과정에서 페놀과 파라포알데히드 혼합 반응기 내 발열로 인해 폭발사고가 발생하였다. 국외에서는 위스콘신주 우물 페놀 오염사고와 미시시피강 페놀 오염사고가 대표적이다(NIER, 2008). 1974년 7월 발생한 위스콘신주 페놀 오염 사고는 미국 환경청(US EPA)이 음용수 중 페놀 허용치를 기존 0.1 mg/L의 100배인 0.001 mg/L로 기준을 상향시키는 결정적 계기가 된 사고로, 당시 우물물 내 페놀이 최고 1,130 mg/L에 달할 정도로 오염되었고, 주민들의 건강상 피해가 심각했다. 미시시피강 페놀 오염사고는 1981년 2월 발생하였고, Georgia Pacific사에서 유출된 페놀이 미시시피강을 오염시켜 3일 간 냄새로 인해 급수가 중단되는 사고가 발생하였으며, 당시 페놀의 최고농도는 0.11 mg/L로 추정되었다. 이 외에 1984년 1월 영국에서도 북 웨일즈 Dee강 강물이 오염되어 클로로페놀의 농도가 최고 0.085 mg/L, 페놀 2 mg/L까지 발견되었다. 2000년 12월 미국 Borden Chemical Inc. 사의 작업장에서 100% 페놀로 채워진 탱크에서 페놀이 분출되어 작업자 1명이 사망하고 주변이 광범위하게 오염되는 사고가 발생했다(https://www.osha.gov/pls/imis/accidentsearch.accident_detail?id=200650414). 또한, FACTS(Failure and accidents technical information system)에서 제공하는 유해물질 사고 사례 데이터베이스에 의하면 2001년 영국, 2002년 독일, 2008년 프랑스 등 최근까지 페놀에 의한 사고가 발생하고 있다. 메타-크레졸의 경우 화학안전정보공유시스템에 의하면 현재까지 국내사고발생사례는 없으나 FACTS의 사

고 사례 데이터베이스에서 1980년부터 2007년까지 총 29건의 크레졸 관련 화학사고가 검색되었다. 대표적으로 2007년 남아공에서 크레졸을 포함한 인화성 용매 저장고에서 발생한 화학사고, 2005년 미국에서 발생한 철도에서 염소와 크레졸 등 복합 화합물 유출에 의한 사고 등이 있다.

본 연구는 페놀과 페놀류 화합물인 메타-크레졸의 물리화학적 특성에 기반하여 토양 및 지하수 환경에서의 거동 특성과 생태독성학적 특성을 파악하였다. 이 연구 결과는 화학사고 발생에 따른 누출 화학물질의 토양 및 지하수 환경을 포함한 지질 생태계에 미치는 영향에 대한 취약성 평가시스템 개발을 위한 기초자료로 활용될 수 있으며, 화학물질 사고 대응 및 복원에 대한 과학적 근거 제시에 활용될 수 있다.

2. 페놀과 메타-크레졸의 토양 및 지하수 환경에서의 거동 특성

2.1. 페놀의 거동 및 분해

방향족 탄화수소에 하이드록시기(hydroxyl group)가 결합한 화합물들을 페놀 또는 페놀류라고 총칭하며, 페놀은 이들 중 가장 간단한 구조의 화합물이다. 페놀은 상온에서 휘발성을 가진 무색 또는 흰색의 결정질로 0.5-5.0 ppm 농도범위에서 식별 가능한 타르냄새 또는 역겨운 단 냄새를 가지고 있는 화합물이다. 페놀은 자연상태에서 석탄이나 목재 등의 열분해로 인해 생성되며, 산업용으로 생산되어 소독약, 인공수지제조, 염색, 방부제, 의약품 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 페놀의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다.

토양 중 페놀의 거동은 pH, 유기물, 점토함량, 토성 등에 영향을 받을 수 있다. 일반적으로 점토(clay)와 미사질양토(silt loam)에 대한 흡착성이 낮고, 몬모릴로나이트(montmorillonite)와 카올리나이트 점토(kaolinite clays) 등에 흡착성이 거의 없다고 알려져 있다(Artiola-Fortuny and Fuller, 1982; Ehrlich et al., 1982). Koc 값은 토양 중 유기오염물질의 이동성을 예측하는데 이용될 수 있으며, Koc 값이 5,000 이상이면 토양 내 오염물질이 거의 이동하지 않으며 2,000~5,000 범위는 이동성이 낮다고 할 수 있다(Lee et al., 2008). 토양의 특성에 따라 9.1-38.8의 페놀의 유기탄소 분배계수(Koc)를 고려할 때(Boyd et al., 1983; Briggs, 1981; Scott et al., 1983), 페놀이 토양에서 높은 이동성을 가지고 있음을 알 수 있다. Malusis et al.(2010)의 연구에서도 페놀의 토양 중 수직

Table 1. Chemical properties of phenol and *m*-cresol

Chemical properties	Phenol	<i>m</i> -Cresol
Molecular weight	94.11	108.138
Boiling point (@ 760 mmHg)	108.75°C	202.2°C
Melting point	40.91°C	12.2°C
Density (@ 20°C)	1.071 g/cm ³	1.034 g/cm ³
Dissociation constant (pKa)	9.99 @ 25°C	10.09
Octanol-water partition coefficient (Kow)	1.46	1.96
Organic carbon partition coefficient (Koc)	9.1-38.8	27-251
pH	~6.0	-
Solubility (@ 25°C)	8.28 × 10 ⁴ mg/L	2.22 × 10 ⁴ mg/L
Vapor density (air=1)	3.21	3.72
Vapor pressure (@ 25°C)	0.35 mmHg	0.11 mmHg
Henry' s constant (@ 25°C)	3.33 × 10 ⁻⁷ atm-cum/mol	8.6 × 10 ⁻⁷ atm-cum/mol

이동을 관찰하였고, 자연 토양에서 페놀의 잔류성이 매우 낮음을 보였다. 또한, 토양 pH는 페놀의 흡착을 조절하는 가장 주요한 인자 중 하나이고, pKa(9.99) (Lide, 2000) 이상의 pH에서는 흡착이 일어나지 않았다. *In situ* 가스화 공정에서의 페놀의 흡착에 대한 연구에 따르면(Laquer and Manahan, 1987), 페놀이 석탄가스화 공정 등에서 발생할 경우, 가스화 이후 높은 pH 때문에 흡착이 발생하지 않았으며, 이는 페놀이 지하수로 이동할 수 있음을 의미한다. 또한, Artiola-Fortuny and Fuller(1982)에서도 토양에서의 페놀의 흡착은 철 산화물의 비율과 pH에 영향을 받았으며, Honghai et al.(2008)의 연구에서는 철 산화물에서의 페놀의 흡착에 미치는 pH의 영향을 확인하였다. 해당 연구에서는 대표적인 토양 철 산화물인 침철석(goethite)와 적철석(hematite)의 경우 산성(또는 약산성) 환경에서 페놀의 흡착이 약하게 일어났으며, 이를 통해 토양 중 철 산화물의 영전하점(PZC; point of zero charge)와 pH 사이의 상호작용에 의한 표면전하가 페놀의 흡착에 영향을 줄 수 있음을 보였다. 뿐만 아니라 토양의 유기물질(유기물, 점토, 산화물 등)의 양이나 토양 특성 및 페놀의 유입양상(농도, 시간 등)에 따라 토양에 의한 페놀의 흡착이 달라질 수 있으므로 오염부지의 토양 특성을 고려할 필요가 있다(Ko et al., 2007; Xing et al., 1994). 25°C 에서의 낮은 헨리상수와 증기압을 고려할 때 (Gaffney et al., 1987), 젖은 토양 표면과 건조한 토양 표면뿐 아니라 수계표면에서의 휘발가능성이 낮다. 대기 중 페놀의 경우 25°C에서 0.35 mmHg의 증기압을 가지며, 반휘발성 유기화합물의 가스/입자 분배모델(gas/particle partitioning model)에 따르면 대부분이 증기의 형태로 존재한다(Bidleman, 1988).

토양 중 페놀은 대부분 빠르게 분해된다(Baker and Mayfield, 1980). 호기조건에서 알칼리성 토양의 경우 페놀의 광물화율(mineralization) 3, 7, 70일 이후 각각 45.5, 48, 65%로 나타났다(Haider et al., 1974). 페놀의 농도가 낮은 경우 Captina(pH 5.7, 유기물 함량 1.1 %) 및 Palouse(pH 5.7, 유기물 함량 3.6 %) 토양에서 반감기는 각각 2.70, 3.51 시간이었다(Scott et al., 1983). 산성 및 염기성 토양에서 생분해 반감기는 각각 552 및 98.4 시간으로 보고되고 있다(Shiu et al., 1994). Konopka and Turco(1991)에 따르면 페놀은 대수층 모세관 주변부, 포화대 및 표토에서 1일 이내에 빠르게 생분해되었다. 표토에서부터 대수층에 이르는 깊이 별 미생물 활성도 측정 결과, 표토와 대수층에서 높은 미생물 활성도를 보였으며, 이에 따라 페놀의 반감기는 표토(< 2 m)에서 2.8-4.6 일, 대수층(> 23 m)에서 1.0-3.5일, 심토(8 m)에서 21일로 나타났다. 그리고 페놀은 290 nm 이상의 자외선을 흡수하지 않아 햇빛에 의한 직접적인 광분해는 발생하지 않으나 햇빛을 흡수하여 생성되는 하이드록실 라디칼(hydroxyl radical), 퍼옥시 라디칼(peroxy radical) 등 산화제에 의한 반응으로 수계 중 광분해가 발생할 수 있다(Canonica et al., 1995). Rubin and Alexander(1983)에 따르면 호수에서 페놀은 1일 이내에 완전히 분해되었고, 그 속도는 수계 중 유기물이 많을수록 더 빠르게 나타났다. 또한, 온도에 따라서 페놀의 분해속도의 차이가 나타났는데, 수계의 온도가 20°C에서는 2일, 4°C에서 4일만에 완전히 분해될 수 있다(Ludzack and Ettinger, 1960). 일반적으로 지하수에서의 페놀의 반감기는 12에서 168시간으로 추정되며(Howard et al., 1991), 토양의 깊이와 종류, 미생물의 존재 및 양 등 많은 요인이 페놀의 지하수 오염가능성에

영향을 줄 수 있다(Environnement Canada, 2000). 대기 중 페놀은 온도, 시간 등에 따라 달라질 수 있으나 일반적으로 하이드록실 라디칼(hydroxyl radical)에 대한 반감기는 2.28에서 22.8시간으로 알려져 있다. ECB(2006)에서는 페놀의 광화학 분해의 반감기를 42분으로 보고하였고, 이와 같은 짧은 반감기 때문에 대기 중 장거리 확산이 크지 않을 것으로 예상하였다.

요약하자면, 페놀은 대기 중으로 방출될 경우 대부분 증기 형태로 존재하지만 헨리상수와 증기압을 고려할 때 토양 및 수계에 누출되면 휘발될 가능성이 낮다. 유기탄소 분배계수가 상대적으로 낮아 점토광물이나 유기물에 잘 흡착되지 않고 토양에서 이동성이 높으며, 생물학적으로 쉽게 분해된다. 또한 토양 pH가 높을 경우 흡착성이 떨어져 지하수로 이동할 가능성이 높다.

2.2. 메타-크레졸의 거동 및 분해

크레졸은 자연계에 널리 분포되어 있으며, 음식, 나무 및 담배연기, 원유, 석탄, 방부제 등 화학혼합물에서 발견된다. 또한, 토양과 물 속의 미생물이 물질을 분해할 때 대사 산물로서 생성되기도 한다. 크레졸은 작용기의 위치에 따라 오르토-크레졸(o-cresol), 메타-크레졸(m-cresol), 파라-크레졸(p-cresol)의 세 가지 형태가 존재한다. 메타-크레졸은 살충제, 방향제, 항산화제 및 기타 화합물의 생산에서 화학 중간체로서 사용되며 다양한 폐기물 흐름을 통해 환경으로 배출된다. 또한 자동차 배기가스, 난로 및 담배연기를 통해 환경으로 방출될 수 있다. 메타-크레졸은 무색 또는 연한 노란색을 띠는 액체이며, 페놀 냄새, 석탄 타르 냄새, 약간 달콤한 냄새를 가지고 있다. 메타-크레졸의 대표적인 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

메타-크레졸의 유기탄소 분배계수(K_{oc})는 토양 특성에 따라 27-251의 범위를 가지고 있으며, 이는 메타-크레졸이 토양으로 유출되면 이동성이 매우 높음을 의미한다. 즉, 토양에 강하게 흡착되지 않아 지표 아래의 지하수로 이동이 가능할 수 있다. Swann et al.(1983)에 따르면 메타-크레졸을 포함한 크레졸류의 토양흡착계수를 계산하였고, 그 결과 크레졸류는 토양 중에서 쉽게 이동가능하며, 매우 높은 이동성을 가짐을 확인하였다. 토양에서의 메타-크레졸의 이동성은 메타-크레졸과 토양 내 흡착매질 사이의 수소결합 생성에 의해 결정되며, 이 수소결합 형성에 pH, 철 산화물 양, 유기물 양 등이 영향을 줄 수 있다(ATSDR, 1992). 특히, 메타-크레졸은 점토함량이 높은 토양에 특히 강하게 흡착되는 양상을 보인다(Luh and

Baker, 1970). 또한, 25°C에서의 메타-크레졸의 헨리상수를 감안할 때 젖은 토양과 수면에서의 휘발은 매우 천천히 발생하며(Altschuh et al., 1999), 증기압이 0.11 mmHg로 건조한 토양 표면에서의 휘발도 매우 천천히 일어난다(Daubert, 1989). 페놀과 마찬가지로 증기압을 고려할 때 반휘발성 유기화합물의 가스/입자 분배모델(gas/particle partitioning model)에 따르면 메타-크레졸은 대기 중에서 대부분이 증기의 형태로 존재한다(Bidleman, 1988).

메타-크레졸은 호기환경에서는 쉽게 생분해된다고 알려져 있다. Loehr(1989)의 연구에 따르면 서로 다른 두 종류의 농경지 토양에서 메타-크레졸은 0.6, 11.3일의 반감기를 보였으며, 토양에서의 생분해가 쉽게 일어날 수 있음을 확인했다. 또한, 토양에 유출된 500 ppm의 메타-크레졸은 11일만에 완전히 분해되었다(Flyvbjerg et al., 1991). 호기성 생분해는 수계에서도 메타-크레졸의 주요 제거 기작이다. 메타-크레졸은 호기성 물에서 2-29일, 혐기성 물에서 15-49일의 반감기를 가지며(Howard, 1991), 표층수와 퇴적물에서 메타-크레졸의 반감기는 수 시간에서 수 일로 알려져 있다(OECD, 2003). 메타-크레졸은 페놀과 마찬가지로 표층수에서 햇빛에 노출되면 생성된 광산화제(하이드록실 라디칼, hydroxyl radical; 퍼옥시 라디칼, peroxy radical 등)와 반응하여 분해될 수 있다. 다만 메타-크레졸은 가수분해되는 작용기가 없으므로 환경 중 가수분해는 일어나지 않는다(Lyman et al., 1990). 대기 중의 메타-크레졸은 광화학적으로 생성된 하이드록실 라디칼과 반응하여 분해될 수 있으며, 이 반응의 공기 중 반감기는 6시간으로 추정되며(Geyer et al., 2003), 질산염 라디칼(nitrate radical)과 반응할 경우, 25°C에서 4분의 반감기를 가질 것으로 예측된다(NIST, 2013). 또한, 메타-크레졸은 290 nm 이상의 파장을 흡수할 수 있으므로 햇빛에 의한 직접적인 광분해도 발생할 수 있다. 메타-크레졸이 빗물에서 발견되는 사례들로 미루어보아 습식 침착(wet deposition)에 의해서도 대기 중에서 제거될 수 있음을 알 수 있다(Grosjean, 1991; Leuenerberger et al., 1985).

요약하자면, 메타-크레졸은 대기 중으로 방출될 경우 대부분 증기 형태로 존재한다. 다만 헨리상수와 증기압을 고려할 때 토양 및 수계에 누출될 경우 휘발될 가능성이 있다. 유기탄소 분배계수가 상대적으로 낮아 토양에서 이동성이 높으므로 지하수로의 이동가능성이 높지만 토양 및 수계, 대기 환경에서 생물학적으로 쉽게 분해될 수 있다.

Table 2. Toxicity of phenol

Phenol	Ecological species	Toxicity values	Remark	References	
LD50 (mg/kg)	Rat	530	Oral	Williams (2013)	
	Cat	100	Oral	Verschueren (1983)	
	Dog	500	Oral	Verschueren (1983)	
	Rat	317	Oral	Lewis (1996)	
	Mouse	270	Oral	Lewis (1996)	
	Rat	669	Dermal	Lewis (1996)	
	Rabbit	850	Dermal	Lewis (1996)	
LC50 (mg/L)	Crangon crangon	172	24 hrs, seawater, @ 15°C	Verschueren (2001)	
	Daphnia magna	17	24-48 hrs, young	Verschueren (2001)	
	Daphnia magna	61	Adult	Verschueren (2001)	
	Brine shrimp	56	24 hrs	Verschueren (2001)	
	Lepomis macrochirus	>15	24-48 hrs	Verschueren (2001)	
	Arctopsyche grandis	61	24 hrs	Verschueren (2001)	
		56	48 hrs		
	Bluegill	0.001	96 hrs	Verschueren (2001)	
		16-160	24 hrs, soft water		
		5.6-11	24 hrs		
		41-36	48-96 hrs, @ 15°C		
		35-129	24 hrs		
		46	48 hrs		
		Fathead minnow	>50		1, 24, 48 hrs
			33		72 hrs
32			96 hrs		
Goldfish		60-200	24 hrs		Verschueren (2001)

3. 페놀과 메타-크레졸의 생태독성학적 특성

오염물질이 생체 내에 축적되는 정도를 나타내는 생체 축적계수(BCF; bioconcentration factor)는 환경매체의 오염물질 농도에 대한 생체 내 오염물질의 농도 비로 표현하며(Petoumenou et al., 2015), 오염물질의 생물체에 대한 독성학적 영향을 나타내기 위해 사용된다. 페놀의 어류에 대한 생체축적계수(BCF)를 살펴보면 금붕어 (*Carassius auratus*), 1.9(Kobayashi et al., 1979); 물고기(unspecified), 1.7(Loehr and Krishnamoorthy, 1988); 무지개송어(*Salmo gairdneri*), 39(Dauble et al., 1986)로 보고되어 있다. 금붕어에 [¹⁴C]로 표지된 페놀을 노출시켰을 때, 2시간 내에 초기농도의 10분의 1로 감소하였다(Nagel and Ulrich, 1980). 일반적으로 생체축적계수가 30 미만인 경우 낮고, 100 이상인 경우 높다고 판단하므로(Franke et al., 1994) 금붕어 내 페놀이 빠르게 감소한 것으로 보아 페놀의 생물학적 축적 가능성이 높지 않음을 알 수 있다. 페놀의 동물에 대한 반수치사농도(LD50, lethal concentration 50)는 일반적으로 250-500 mg/kg의

범위를 가진다. 이는 80 mg/kg의 구강치사량을 가지는 고양이를 제외하고, 노출경로나 종에 따른 큰 차이를 보이지 않는다. 페놀은 육상생태계 수용체에 비해 어류에 강한 독성을 보이며, 0.1-1.0 ppm의 페놀에 노출되면 물고기의 맛에 영향을 준다고 알려져 있다(Brode, 1982). Table 2는 페놀의 토양과 물에서의 생태독성값을 나타낸다.

메타-크레졸 역시 페놀과 마찬가지로 어류 및 다른 생물체에 축적은 거의 일어나지 않는다. 금빛황어(*Leuciscus idus melanotus*)를 3일 동안 0.05 mg/L의 메타-크레졸에 노출시켰을 때 생체축적계수(BCF)는 20을 나타냈고(OECD, 2003), 제브라 피쉬(*Danio rerio*)의 메타-크레졸에 대한 생체축적계수는 10.7로 보고되어 생물학적 축적 가능성이 매우 낮음을 알 수 있다(Shiu et al., 1994). 메타-크레졸의 독성값을 Table 3에 나타내었다. 메타-크레졸 피부 노출 시 심각한 극소 자극과 피부손상을 일으킨다. 토끼에서 메타-크레졸 1,400-2,100 mg/kg을 1회 경구 투여한 결과 경련, 혼수상태, 사망 등을 초래했고, 쥐의 경우 28일 동안 300-30,000 mg/kg의 메타-크레졸에 노출된 결과 대부분의 쥐는 살아남았으나 10,000과 30,000 mg/kg

Table 3. Toxicity of *m*-cresol

<i>m</i> -Cresol	Ecological species	Toxicity values	Remark	References
LD50 (mg/kg)	Rat	242	Oral	Lewis (2004)
	Mouse	828	Oral	Lewis (2004)
	Rat	1,100	Dermal	NIOSH (1978)
	Rabbit	2,830	Skin penetration	Vernot et al. (1977)
	Rabbit	2,050	Skin	Lewis (2004)
LC50 (mg/L)	Bluegill	10	96 hrs	Verschuere (2001)
	Daphnia magna	18	24 hrs	Kim et al. (2003)
		>99.5	48 hrs, @ 14°C	WHO (1995)
	Oncorhynchus mykiss	8.13	24 hrs, @ 14°C	Saglam and Ural (2005)
		8.9	96 hrs	
		55.9	96 hrs	
Pimephales promelas	55.9	96 hrs	DeGraeve et al. (1980)	
Strongylocentrotus droebachien	30	96 hrs, @ 5°C	WHO (1995)	
EC50 (mmol/L)	Daphnia magna	0.178	24 hrs	Devillers (1988)

에서 일부 쥐들은 생식능력 위축이 관찰되었다. 또한, 메타-크레졸의 생태독성연구 결과, 수생 박테리아, 시아노박테리아(cyanobacteria, blue-green algae), 원생동물(protozoa)의 성장에 독성이 있음이 밝혀졌다(WHO, 1995).

4. 페놀과 메타-크레졸의 환경기준

우리나라는 토양환경보전법에 페놀의 토양오염우려기준과 토양오염대책기준을 설정하고 있으며, 페놀류에 대한 토양오염우려기준은 1, 2, 3지역 각각 4, 4, 20 mg/kg, 토양오염대책기준은 각각 10, 10, 50 mg/kg으로 제시하고 있다. 토양에서는 phenol과 pectachlorophenol 2종의 합으로 통합하여 관리하고 있다. 국내 지하수의 수질기준은 지하수법 및 지하수 수질 규칙에 의거하여 지하수를 음용수로 이용하는 경우는 먹는물 관리법에 의한 먹는물 수질기준을 적용하여야 하며, 이 경우 페놀은 0.005 mg/L 이하로 규제하고 있다. 생활용수, 농·어업용수 및 공업용수로 지하수를 활용할 경우, 규제농도는 모두 0.005 mg/L이다. 대기환경의 경우, 대기환경보전법에 의거 페놀 및 그 화합물이 특정대기유해물질로 규정되어 있고, 배출허용기준은 모든 관리시설에서 5 ppm 이하이다. 참고로 미국에서는 페놀을 심각한 건강문제를 일으키거나 일으킬 수 있는 위험한 대기 오염물질(Hazardous air pollutant, HAP)에 포함시켰을 뿐 아니라, 1990년에 개정된 대기오염방지법(Clean Air Act)에 유해한 대기오염물질로 지정되어 있다(USEPA, 2006a, 2006b). 또한, “Toxic Chemicals Subject to Section 313 of the Emergency Planning and Community Right-to-Know Act of 1986”에 포함되어 있으며, reportable quantity(RQ)는 1,000 kg으로 지정

되어 있다. 즉, 환경으로 RQ 이상의 양이 방출될 때 당국에 반드시 보고해야 하는 유해물질로 간주되고 있다(USEPA, 2006b). 이에 미국 직업 안전 건강 관리청(OSHA, Occupational Safety and Health Administration)은 하루 8시간 노출을 가정하여 공기 중의 페놀 허용 한도를 5 ppm으로 설정하고 있다(ATSDR, 2008). 또한 연방 수질오염 방지법(Federal Water Pollution Control Act)에 의거 유해물질로 지정되어 배출규제를 받으며, 미국 환경청에서 제시하는 수질환경기준치는 0.001 mg/L이다. 반면 메타-크레졸의 경우 토양환경보전법, 먹는물 관리법 등 국내 환경법령에 의해 환경기준이 설정되어 있지 않다. 다만, 화학물질관리법에 의거 일일 취급기준과 보관 및 저장기준이 각각 400, 6,000 mg/kg으로 관리되고 있다. 미국은 메타-크레졸을 유해물질로 지정하고, 100 kg을 RQ로 규정하여 관리하고 있다(USEPA, 2006b).

5. 결 론

본 연구는 페놀과 메타-크레졸은 상대적으로 낮은 유기탄소 분배계수를 가지고 있어 토양 중 유기물, 점토 등에 흡착되지 않고 지하수로 침투할 가능성이 높음을 시사한다. 이 때 pH, 유기물 함량 등에 의해 흡착 거동이 조절될 수 있으므로 화학물질이 누출된 오염지역의 지중환경 특성에 따라 페놀과 메타-크레졸의 거동이 달라질 수 있다. 반면 토양 및 수계에서 페놀과 메타-크레졸의 호기환경에서의 생물학적 분해속도가 매우 빠르기 때문에 토양뿐 아니라 지하수 오염 가능성 역시 낮은 편이다. 이에 두 물질 모두 생물축적 및 생태위해성이 크지 않다. 하지만 화학사고에 의한 대량누출 및 연속배출 지역에서는 토

양 및 지하수 환경에서의 잔류가능성이 있기 때문에 지중 환경 정보를 기반으로 한 유해화학물질의 거동 특성 데이터베이스를 바탕으로 화학사고 오염현장 특이적인 대응이 반드시 필요하다.

사 사

본 논문은 정부(환경부)의 재원으로 화학물질안전원의 지원을 받아 수행하였습니다(NICS-SP2018-3). 또한, 본 연구는 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 ‘지중환경오염 위해관리기술개발사업’의 지원을 받아 수행되었으며(RE201805086), 미국 국립 보건원(US national library of medicine)에서 제공하는 TOXNET(Toxicology data network)의 HSDB(Hazardous substances data bank)의 자료를 바탕으로 작성되었습니다.

References

- Altschuh, J., Brüggemann, R., Santl, H., Eichinger, G., and Piringer, O.G., 1999, Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: Experimental determination and comparison of estimation methods, *Chemosphere*, **39**, 1871-1887.
- Artiola-Fortuny, J. and Fuller, W.H., 1982, Adsorption of some monohydroxybenzene derivatives by soils, *Soil Sci.*, **133**, 18-26.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2008, Toxicological profile for phenol, Division of Toxicology and Environmental Medicine/Applied Toxicology Branch, Atlanta, Georgia, USA, 185.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1992, Toxicological profile for cresols, Division of Toxicology and Environmental Medicine/Applied Toxicology Branch, Atlanta, Georgia, USA, 165.
- Baker, M. and Mayfield, C., 1980, Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol in soil, *Water Air and Soil Poll.*, **13**, 411-424.
- Bidleman, T.F., 1988, Atmospheric processes, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 361-367.
- Boyd, S.A. and Öz, E., 1983, Anaerobic biodegradation of phenolic compounds in digested sludge, *Appl. Environ. Microb.*, **46**, 50-54.
- Briggs, G.G., 1981, Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor, *J. Agr. Food Chem.*, **29**, 1050-1059.
- Brode, G.L., 1982, Phenolic Resins, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer Ed., 17, John Wiley, New York, NY.
- Canonica, S., Jans, U.R.S., Stemmler, K., and Hoigne, J., 1995, Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1822-1831.
- Daubert, T.E., 1989, Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: Data compilation. 1st ed. Hemisphere Pub. Corp. New York.
- Dauble, D., Carlile, D.W., and Hanf, R.W., 1986, Bioaccumulation of fossil fuel components during single-compound and complex-mixture exposures of *Daphnia magna*, *B. Environ. Contam. Toxi.*, **37**, 125-132.
- DeGraeve, G.M., Overcast, R.L., and Bergman, H.L., 1980, Toxicity of underground coal gasification condenser water and selected constituents to aquatic biota, *Arch. Environ. Con. Tox.*, **9**, 543-555.
- Devillers, J., 1988, Acute toxicity of cresols, xylenols, and trimethylphenols to *Daphnia magna* Straus 1820, *Sci. Total Environ.*, **76**, 79-83.
- ECB, 2006, European Union Risk Assessment Report: Phenol, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 14.
- Ehrlich, G., Goerlitz, D.F., Godsy, E. M., and Hult, M.F., 1982, Degradation of phenolic contaminants in ground water by anaerobic bacteria: St. Louis Park, Minnesota, *Groundwater*, **20**, 703-710.
- Environment Canada, 2000, Priority substances list assessment report: phenol, Environment Canada and Health Canada, Ottawa, Ontario, 10.
- Flyvbjerg, J., Arvin, E., Jensen, B.K., and Olsen, S.K., 1991, Biodegradation of oil- and creosote-related aromatic compounds under nitrate-reducing conditions, *J. Contam. Hydrol.*, **12**, 133-150.
- Franke, C., Studinger, G., Berger, G., Böhring, S., Bruckmann, U., Cohors-Fresenborg, D., and Jöhncke, U., 1994, The assessment of bioaccumulation, *Chemosphere*, **29**, 1501-1514.
- Gaffney, J.S., Streit, G.E., Spall, W.D., and Hall, J.H., 1987, Beyond acid rain. Do soluble oxidants and organic toxins interact with SO₂ and NO_x to increase ecosystem effects?, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 519-524.
- Geyer, A., Aliche, B., Ackermann, R., Martinez, M., Harder, H., Brune, W., di Carlo, P., Williams, E., Jobson, T., and Hall, S., 2003, Direct observations of daytime NO₃: Implications for urban boundary layer chemistry, *J. Geophys. Res.- Atmos.*, **108**, 4368.
- Grosjean, D., 1991, Atmospheric fate of toxic aromatic compounds, *Sci. Total Environ.*, **100**, 367-414.

- Haider, K., Jagnow, G., Kohnen, R., and Lim, S.U., 1974, Degradation of chlorinated benzenes, phenols and cyclohexane derivatives by benzene and phenol utilizing soil bacteria under aerobic conditions (author's transl), *Arch. Microbiol.*, **96**, 183-200.
- Honghai, W.U., Yiying, L., Jiayi, W.U., Lixuan, Z., Dingcai, Z., and Juan, D.U., 2008, Surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and dissolved organic matter, *Front. Earth Sci.*, **15**, 133-141.
- Howard, P.H., 1991, *Handbook of Environmental Degradation Rates*. Taylor & Francis.
- Kim, B.C., Park, K.S., Kim, S.D., and Gu, M.B., 2003, Evaluation of a high throughput toxicity biosensor and comparison with a *Daphnia magna* bioassay, *Biosens. Bioelectron.*, **18**, 821-826.
- Ko, C.H., Fan, C., Chiang, P.N., Wang, M.K., and Lin, K.C., 2007, p-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays, *J. Hazard. Mater.*, **149**, 275-282.
- Kobayashi, K., Akitake, H., and Manabe, K., 1979, Relation between toxicity and accumulation of various chlorophenols in goldfish, *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **45**, 173-175.
- Konopka, A. and Turco, R., 1991, Biodegradation of organic compounds in vadose zone and aquifer sediments, *Appl. Environ. Microb.*, **57**, 2260-2268.
- Korea Ministry of Environment, 2015, Chemical Control Act, Act No. 13035.
- Korea Statistics, 2013, Korean Social Trends 2013, Statistics Development Center.
- Laquer, F.C. and Manahan, S.E., 1987, Solution factors affecting the adsorption of phenol onto a siltstone, *Chemosphere*, **16**, 1431-1445.
- Lee, Y.-G., Lee, J.-R., Chung, S.-y., and Park, J.-H., 2008, Sorption and desorption characteristics of atrazine in soils, *J. KoSSGE*, **13**(2), 21-29.
- Leuenberger, C., Ligocki, M.P., and Pankow, J.F., 1985, Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentrations, and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1053-1058.
- Lewis, R.J., 1996, *Sax's dangerous properties of industrial materials* (9th ed), Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
- Lewis, R.J., 2004, *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials* (11th ed), Wiley-Interscience, Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ.
- Lide, D., 2000, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (81st ed), CRC Press, New York, NY.
- Loehr, R.C., 1989, Treatability potential for EPA listed hazardous wastes in soil; project summary, EPA.
- Loehr, R.C. and Krishnamoorthy, R., 1988, Terrestrial bioaccumulation potential of phenolic compounds, *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, **5**, 109-119.
- Ludzack, F. and Ettinger, M., 1960, Chemical structures resistant to aerobic biochemical stabilization, *J. Water Pollut. Control. Fed.*, **32**, 1173-1200.
- Luh, M.D. and Baker, R.A., 1970, Organic sorption from aqueous solution by two clays. *Proceedings of the 25th Industrial Waste Conference*, Purdue University, Eng Bull Ext Series, **25**, 534-542.
- Lyman, W.J., Reehl, W.F., and Rosenblatt, D.H., 1990, *Handbook of chemical property estimation methods: environmental behavior of organic compounds*, American Chemical Society, Washington, DC.
- Malusis, M.A., Maneval, J.E., Barben, E.J., Shackelford, C.D., and Daniels, E.R., 2010, Influence of adsorption on phenol transport through soil-bentonite vertical barriers amended with activated carbon, *J. Contam. Hydrol.*, **116**, 58-72.
- Nagel, R. and Urich, K., 1980, Kinetic studies on the elimination of different substituted phenols by goldfish (*Carassius auratus*), *B. Environ. Contam. Toxicol.*, **24**, 374-378.
- NIER (National Institute of Environmental Research), 2008, Establishment and administration of research network for water management, Yeongsan River Environmental Research Center, National Institute of Environmental Research, Korea, 166-167.
- NIST (National Institute of Standards and Technology), NIST Chemistry WebBook. Phenol, 3-methyl- (108-39-4), NIST Gas Kinetics Database, Washington, DC. (2013 Release).
- NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), 1978, Criteria for a recommended standard: Occupational exposure to Cresol National Institute for Occupational Safety and Health, Washington, D.C., USA, 59.
- OECD, 2003, SIDS Initial assessment report for SIAM 16, m-Cresol (CAS No. 108-39-4) and p-Cresol (CAS No. 106-44-5), Paris, France.
- Petoumenou, M.I., Pizzo, F., Cester, J., Fernández, A., and Benfenati, E., 2015, Comparison between bioconcentration factor (BCF) data provided by industry to the European Chemicals Agency (ECHA) and data derived from QSAR models, *Environ. Res.*, **142**, 529-534.
- Rubin, H.E. and Alexander, M., 1983, Effect of nutrients on the rates of mineralization of trace concentrations of phenol and p-nitrophenol, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 104-107.
- Saglam, N. and Ural, M., 2005, Acute toxicity of M-cresol on the fry rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum, 1792), *Fresen. Environ. Bull.*, **14**(6), 536-538.
- Scott, H.D., Wolf, D.C., and Lavy, T.L., 1983, Adsorption and

Degradation of Phenol at Low Concentrations in Soil 1, *J. Environ. Qual.*, **12**, 91-95.

Shiu, W.-Y., Ma, K.-C., Varhaníčková, D., and Mackay, D., 1994, Chlorophenols and alkylphenols: A review and correlation of environmentally relevant properties and fate in an evaluative environment, *Chemosphere*, **29**, 1155-1224.

Swann, R.L., Laskowski, D.A., McCall, P.J., Vanderkuy, K., and Dishburger, H.J., 1983, A rapid method for the estimation of the environmental parameters octanol/water partition coefficient: Soil sorption constant, water to air ratio, and water solubility, *Res. Rev.*, **85**, 17-28.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2006a, 40 CFR 401.15-Toxic pollutants, Available from, as of Jan 23, 2019: <https://www.govinfo.gov/>

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2006b, 40 CFR 302.4-Designation of hazardous substances, Available from, as of Jan 23, 2019: <https://www.govinfo.gov/>

Verschueren, K., 1983, Handbook of environmental data on organic chemicals (2nd ed), Van Nostrand Reinhold Co, New

York, NY.

Verschueren, K., 2001, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Volumes 1-2 (4th ed), John Wiley & Sons. New York, NY.

Vernot, E.H., MacEwen, J.D., Haun, C.C., and Kinkead, E.R., 1977, Acute toxicity and skin corrosion data for some organic and inorganic compounds and aqueous solutions, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **42**, 417-423.

Williams, M., 2013, The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals (15th ed), Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

WHO (World Health Organization), 1995, Environ Health Criteria 168: Cresols, Available from, as of Jan 23, 2019: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc168.htm>

Xing, B., McGill, W.B., Dudas, M.J., Maham, Y., and Hepler, L., 1994, Sorption of phenol by selected biopolymers: isotherms, energetics, and polarity, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 466-473.