



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

박사학위논문

온실가스 해양저장방법에 따른

생물영향평가 연구

Study on Biological Effect Assessment for Greenhouse
Gas Offshore Sequestration Methodology

2020년 2월

세종대학교 대학원

지구환경과학과

김 병 모

온실가스 해양저장방법에 따른
생물영향평가 연구

Study on Biological Effect Assessment for Greenhouse
Gas Offshore Sequestration Methodology

지도교수 전 의 찬

이 논문을 이학 박사학위논문으로 제출함

2020년 2월

세종대학교 대학원

지구환경과학과

김 병 모

김병모의 박사학위논문을 인준함

2020년 2월

심사위원장 이 정 석 (인)

심사위원 이 숙 희 (인)

심사위원 차 재 형 (인)

심사위원 김 하 나 (인)

심사위원 전 의 찬 (인)

국문초록

이산화탄소는 산업혁명 이후 화석연료 사용량 급증으로 대기 중 농도가 증가하고 있다. 이산화탄소 감축방안으로 선진국은 해양저장기술을 연구하고 있다. 대표기술은 이산화탄소 해양 저장·지중저장 기술과 이산화탄소를 수용액 상태의 고농축 중탄산이온으로 전환하여 해양에 주입하는 탄소 변환·격리 기술이 있다.

해양은 저감기술 적용과정에서 유입된 이산화탄소와 고농축 중탄산염으로 인해 생태계와 생물에 직·간접적인 영향을 받을 수 있다. 이산화탄소 해양유입은 pH 감소에 의한 생물영향이 다수 연구를 통해 확인되었다. 해양산성화는 산호 및 원석조류와 같은 탄산칼슘으로 구성된 생물체의 성장을 억제한다.

고농축 중탄산염 해양격리기술은 해수 pH를 증가시키는 기술로 해수를 산성화시키지 않으면서, 많은 양의 CO₂를 해양저장 할 수 있지만, 중탄산염이 해양생물에 미치는 잠재적 악영향에 대한 정보가 없다. 하지만, 고농축 중탄산염은 다양한 해양생물에 악영향을 미칠 가능성이 존재한다. 담수생물에서는 용존무기탄소 농도 증가가 악영향을 미치는 것을 확인 할 수 있었지만, 해양생물에 대한 독성영향은 연구 사례는 거의 전무하다.

본 논문은 이산화탄소 저장기술에 따라 해양에 유입되는 해수 pH 변화에 원인이 되는 이산화탄소 유입 해수(CO₂-induced seawater)와 고농축 중탄산염 유입 해수(HCO₃⁻-induced seawater)의 해양생물영향을 평가하고, 생물보호수준을 추정하고자 하였다.

일반적으로 생물독성 영향분석은 용량반응관계를 추정하는 과정을 통해 이루어진다. 단일 물질에 노출된 생물이 특정 시간 후 스트레스요인에 대한 반응 함수로써 S자형 관계곡선을 통해 추정한다.

하지만, 이산화탄소와 중탄산염은 해수내 화학적 평형과정에 의해 지속적으로 수소이온농도에 따라 화학종이 서로 유기적 변화관계를 갖는 특성이 있다. 이에 단일물질을 대상으로 평가하는 용량반응관계를 이용한 각각의 이산화탄소, 중탄산염에 대한 생물보호수준 추정은 해수 복합요인에 의한 생물영향을 고려하지 못한 측면이 있다. 따라서, 해수내 유입되는 복합 생물영향요인을 고려한 생물보호수준 도출이 필요하다.

본 논문은 이산화탄소 저감 방법에 따른 해수내 이산화탄소, 고농축 중탄산염에 대한 다양한 해양생물에 대해 영향평가를 수행하고, 각각 물질에 대한 용량반응관계에 따른 보호기준을 추정하였다.

이산화탄소 유입 해수의 생물영향은 노출실험과 문헌연구를 통해 확인하였다. 기존자료가 없는 고농축 중탄산이온에 대한 생물영향평가는 해양생물 10종을 대상으로 시험 자료를 생산했다.

새로운 생물보호를 위한 수준을 설정하는 방법으로 복합요인별 영향력분석법, 반응표면분석법을 적용하여 생물저해율에 대한 최소 보호 농도를 추정하였다.

용량반응관계에 의해 추정된 pH와 용존무기탄소 각각의 해양생물 80%를 보호하기 위한 기준은 pH 7.8, DIC 11 mM으로 각각 분석됐다. 또한, 복합요인 특성을 고려한 생물 저해율 20%를 유지하기 위한 최소 수준은 pH 7.63, pCO₂ 3,587.2 ppmv, DIC 26.8 mM을 추정되었다.

이 연구결과는 pH 변화와 DIC 증가에 따른 해양생물의 생태독성학적 영향에 대한 기준치 정보 제공을 위한 유용한 자료가 될 수 있다. 추가적으로 해양배출규제에 대한 환경성평가와 이산화탄소 해양저장사업에 대한 안전성 근거자료로 활용될 수 있을 것이다. 또한, 해양생물 보호수준 도출방법을 새롭게 적용하여, 보다 합리적인 기준설정 방안으로 활용 가능하다.

주요어: 기후변화, 탄소격리, 해양산성화, 해양알칼리화, 생물영향

목 차

제1장 서론	1
제1절 연구 배경 및 필요성	1
제2절 연구 목적	4
제3절 연구 내용 및 범위	5
제2장 이론적 배경	7
제1절 온실가스 해양격리기술	7
1. 이산화탄소 해양저장 기술	7
2. 고농축 중탄산염 해양격리기술	9
제2절 해수 내 수소이온변화에 따른 해양 변화	14
1. 해수의 화학적 변화	14
2. 수소이온농도에 의한 해양 생물변화와 알칼리화	19
제3절 해양저장방법에 의한 환경 변화와 위해성평가	22
제4절 pH 변화에 대한 해양생물영향평가	26
1. 생물영향평가와 종민감도분포	26
2. 반응표면분석법	27
제5절 선행 연구 분석	30
1. 이산화탄소 유입 해수의 생물영향평가 연구사례	30
2. 중탄산염 유입 해수의 생물영향평가 연구사례	36
3. 종민감도 분포를 활용한 CO ₂ 생물영향기준 도출 사례	38
제3장 연구방법	41

제1절 해수 유입 CO ₂ 증가에 따른 생물영향평가 방법	42
제2절 고농축 중탄산염 증가에 따른 생물영향평가 방법	44
제3절 생물영향평가 결과 분석 방법	58
1. 용량반응관계를 활용한 요인별 생물영향 독성자료 분석	58
2. 복합요인에 대한 영향력 분석과 최적 생물보호수준 추정방법	59
제4장 이산화탄소 해양저장방법에 따른 생물영향평가 결과	61
제1절 이산화탄소 유입(산성화)에 의한 생물영향	61
제2절 고농축 중탄산염(알칼리화)에 의한 생물영향	69
1. 고농축 중탄산염과 용존무기탄소 농도 변화	69
2. 고농축 중탄산염에 의한 생태독성영향	72
제 3절 복합요인별 생물 저해율에 대한 영향력 분석	83
제5장 생물보호를 위한 최소 생물영향수준 추정	91
제1절 용량반응관계를 이용한 요인별 생물영향수준 설정	91
제2절 복합요인에 의한 생물보호 최적수준 추정	95
제6장 결 론	103
제1절 연구 요약 및 결론	103
제2절 연구의 시사점 및 한계	105
참고문헌	107
부 록	117
Abstract	127

표 목 차

〈표 2-1〉 탄소포집저장 기술별 CO ₂ 톤당 격리 비용 비교	13
〈표 2-2〉 이산화탄소에 대한 국내 생물개체군별 영향평가 결과	34
〈표 2-3〉 중탄산나트륨에 의한 생물개체군별 영향평가 사례	37
〈표 3-1〉 유입 CO ₂ 의 해양생물영향 평가대상 문헌	43
〈표 3-2〉 고농축 중탄산염 생물영향평가 생물종별 시험법과 노출 조건	46
〈표 3-3〉 고농축 중탄산염에 노출된 발광미생물 상세 시험조건	48
〈표 3-4〉 고농축 중탄산염에 노출된 미세조류 상세 시험조건	49
〈표 3-5〉 고농축 중탄산염에 노출된 요각류 상세 시험조건	50
〈표 3-6〉 고농축 중탄산염에 노출된 윤충류 상세 시험조건	51
〈표 3-7〉 고농축 중탄산염에 노출된 단각류 상세 시험조건	53
〈표 3-8〉 고농축 중탄산염에 노출된 극피동물 상세 시험조건	54
〈표 3-9〉 고농축 중탄산염에 노출된 이매패류 상세 시험조건	55
〈표 3-10〉 고농축 중탄산염에 노출된 어류 상세 시험조건	57
〈표 4-1〉 CO ₂ 유입된 해수(산성화)에 노출된 생물의 pCO ₂ , pH에 따른 생물 영향 결과	64
〈표 4-2〉 어류에 대한 MgCl ₂ 의 급성독성 영향	71
〈표 4-3〉 고농축 중탄산염 유입된 해수에 노출된 생물의 DIC, pH에 따른 생물영향 결과	74
〈표 4-4〉 요인별 영향력 분석을 위한 pH, pCO ₂ , DIC, 생물저해율의 기초통 계분석 결과	84
〈표 4-5〉 요인별 산성화, 알칼리화 그룹간 영향력 분석을 위한 pH, pCO ₂ , DIC, 생물저해율의 통계분석 결과	85
〈표 4-6〉 pH, pCO ₂ , DIC, 생물저해율에 대한 산성화와 알칼리화 그룹간	

Mann-Whitney 검정 순위 결과	87
<표 4-7> pH, pCO ₂ , DIC, 생물저해율에 대한 산성화와 알칼리화 그룹간 Mann-Whitney 검정 통계량 결과	87
<표 4-8> 생물저해율, pCO ₂ , pH, DIC 사이의 상관분석 결과	88
<표 4-9> 생물저해율에 대한 영향력분석을 위한 다중회귀분석결과	89
<표 5-1> 생물저해율 20%에 대한 pCO ₂ , pH, DIC의 영향력 분석을 위한 다 중회귀분석결과	96
<표 5-2> 목표 생물저해율에 대한 요인별 실험 설계 조건 결과	99

그림 목 차

〈그림 1-1〉 온실가스 저장방법에 따른 생물영향평가 연구흐름도	6
〈그림 2-1〉 탄소포집저장(CCS) 기술 모식도	8
〈그림 2-2〉 AWL 기술 반응조 개요도	10
〈그림 2-3〉 고농축 중탄산염 해양격리기술 개요도	11
〈그림 2-4〉 용존무기탄소의 수직적 분포	15
〈그림 2-5〉 pH에 따른 CO ₂ 의 각 화학종의 비율	16
〈그림 2-6〉 총용존탄소와 알칼리도의 관계	18
〈그림 2-7〉 일반적 위해성 평가 과정	23
〈그림 2-8〉 중민감도분포 기법의 분포 모형 예시	26
〈그림 2-9〉 CO ₂ 의 잠정적인 안전기준 도출을 위한 중민감도 분포(SSD) 추정 사례	39
〈그림 3-1〉 해수 유입 물질에 따른 해양생물영향평가 및 분석 모식도	58
〈그림 3-2〉 복합요인에 의한 생물보호 최적조건 산출방법	60
〈그림 4-1〉 해수내 pCO ₂ 농도와 pH 변화 사이의 상관관계 분석 결과	62
〈그림 4-2〉 반응시간에 따른 DIC, pH, 마그네슘이온의 농도 변화	70
〈그림 4-3〉 생물군별 DIC 농도에 대한 영향(EC20, EC50, and EC80)	78
〈그림 4-4〉 DIC 농도와 미세조류(<i>Dunaliella salina</i> , <i>Isochrysis galbana</i>)의 생 태독성 용량반응 관계	80
〈그림 4-5〉 DIC 농도와 미세조류(<i>Nannochloropsis oculata</i>), 요각류(<i>Tigriopus japonicus</i>)의 생태독성 용량반응 관계	80
〈그림 4-6〉 DIC 농도와 윤충류(<i>Brachionus plicatilis</i>), 단각류(<i>Monocorophium acherusicum</i>)의 생태독성 용량반응 관계	81
〈그림 4-7〉 DIC 농도와 극피동물(<i>Stongylocentrotus nudus</i>), 이매패	

(<i>Crassostrea gigas</i>)의 생태독성 용량반응 관계	81
〈그림 4-8〉 DIC 농도와 어류 (<i>Cyprinodon variegatus</i>)의 생태독성 용량반응 관계	82
〈그림 4-9〉 복합요인별 생물저해율에 대한 영향력 분석 순서	83
〈그림 5-1〉 산성화 및 알칼리화를 이용하여 나타난 분산도: DIC농도와 pH 사이의 분산도	91
〈그림 5-2〉 해양생물을 대상으로 CO ₂ 유입 해수(산성화) 및 중탄산염 유입 해수(알칼리화)에 따라 측정된 생태독성 영향의 분산도: (a) pH 와 저해영향 관계, (b) DIC농도와 저해영향 관계	94
〈그림 5-3〉 생물저해에 대한 복합요인의 최적 생물보호수준 추정을 위한 반응표면분석 순서	95
〈그림 5-4〉 생물저해율 20%에 적합한 pH, pCO ₂ , DIC의 Change point 결과	98
〈그림 5-5〉 해양생물보호를 위한 생물저해율 20% 이하로 유지하는 복합요 인별 최적 조건 분석결과	100
〈그림 5-6〉 복합요인(pH, pCO ₂ , DIC)별 해양생물 20% 보호를 위한 최적 수 준 추정을 위한 3D 표면도	101

제1장 서론

제1절 연구 배경 및 필요성

이산화탄소(Carbon dioxide, CO₂)는 산업화 이후 화석연료 사용량 급증으로 대기 중 농도가 매년 증가하고 있다(Solomon et al., 2007). 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)에 따르면 2018년 전세계 CO₂ 배출량은 33.1Gt, 전지구 평균 농도는 407.8 ppm으로 최대치를 갱신했다. 우리나라의 경우 기후변화감시소 관측결과, 2018년 CO₂ 연평균 농도는 415.2 ppm으로 2017년 대비 3.0 ppm 증가하고 있다(기상청, 2018).

선진국은 과도한 화석연료와 에너지 사용으로 대기에 방출된 이산화탄소를 저장하기 위해 해양저장기술을 개발하고 있다(IEA, 2012). 대표적인 CO₂ 해양저장기술은 이산화탄소를 포집·수송하여 해양지중에 저장기술과 이산화탄소를 수용액 상태의 고농축 중탄산이온(bicarbonate, HCO₃⁻)으로 전환하여 해양에 주입하는 탄소 변환·격리 기술이 있다.

이산화탄소 해양저장기술에 의해 발생할 수 있는 인위적인 CO₂ 해양유입은 pH 감소에 의한 다양한 생물영향이 많은 연구를 통해 확인되고 있다. 해양산성화는 산호 및 원석조류와 같은 탄산칼슘(Calcium carbonate, CaCO₃)으로 구성된 생물체의 성장을 억제한다(Orr et al., 2005). 성게 및 어란은 pH 0.1~0.2 감소에 의해 성장이 저해 될 수 있다(Munday et al., 2009).

해수내 CO₂ 농도 증가가 해양생태계에 미치는 영향 연구는 탄산염 대사 및 해양생물 석회질대사 관계규명에 관한 분야가 가장 활발하다(Doney et al., 2009). 이는 해양산성화가 해양생물의 신진대사에 영향을 미치기 때문일 것이다(Badger et al., 2002).

탄소 변환·격리기술은 알칼리성 물질인 중탄산염을 해양에 격리시켜, 해수 pH를 증가 시킬 수 있다. 산성화된 해수를 중화시킬 수 있으면서, 많은 양의 CO₂를 포집하고, 해양저장 할 수 있다. 하지만, 중탄산염 농도 증가가 해양생물에 미치는 잠재적 악영향에 대한 정보가 매우 부족하다.

고농도 중탄산염은 다양한 해양생물에 악영향을 미칠 가능성이 존재한다. 담수생물에서는 용존무기탄소(Dissolved Inorganic Carbon, DIC) 농도 증가가 악영향을 미치는 것을 확인 할 수 있었지만(Ciparis et al., 2015; Harper et al., 2014; Hoke et al., 1992; Vera et al., 2014), 해양생물에 대한 DIC농도 증가에 따른 독성영향은 연구되지 않았다.

해양은 저감기술에 따라 해수로 인위적인 이산화탄소, 고농도 중탄산염이 유입된다. 해양환경은 인위적 유입에 의해 다양한 변화를 유발하고, 단·장기간에 걸쳐 생물에 영향을 줄 수 있다.

어떤 물질이든 해양저장 및 격리를 위해서는 국제법과 자국법 등에 의해 관련 규제를 따라야 한다. CO₂ 감축사업의 실증을 위해서는 국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)의 해양 배출가능물질로 인정을 받아야하고, 청정개발체제(Clean Development Mechanism, CDM)의 온실가스 감축 방안으로 인증을 받아야한다. 또한 국내는 해양환경관리법상의 해양투기가능물질로 인정받는 것이 필요하다.

런던의정서는 CO₂ 스트림의 해양지중저장을 제외한 해양지구공학활동을 위한 물질의 격리를 금지하였다. 예외적으로 과학적인 연구목적의 해양시비(Ocean fertilization)만 허용되고 있다. 앞으로도 IMO는 해양에 안전성이 확인된 물질 만이 저장을 허가할 것으로 예상된다.

IMO는 CO₂ 해양격리에 대해 지역 특성이 반영된 환경위해성평가 및 관리를 수행하도록 요구하고 있다. CDM의 CO₂ 감축 인증과 크레딧(credit) 발급을 위해서도 CO₂ 저감사업의 환경영향과 위해성에 대한 모

니터링과 평가가 필수 요건이다.

이산화탄소 해양저장은 환경위해성평가를 통해 해양생물과 환경에 대한 안전성 확인이 이루어 져야한다. 안전성 확인은 저장물질에 대한 생물 영향을 정량적으로 파악하고, 이를 기반으로 영향범위, 영향크기를 추정하는 것을 통해 가능하다.

일반적으로 생물영향평가는 용량반응관계를 추정하는 과정으로 이루어진다. 용량반응관계(dose-response relationship)는 특정물질에 일정 크기 노출 후 자극이나 스트레스요인에 대한 노출반응의 함수로써 관계를 파악한다. 노출-반응 정보는 대상물질의 안전성과 유효성을 결정함에 있어서 매우 중요하다. 즉, 단일 물질의 정해진 용량에 대한 반응과의 관계를 알 때에만 물질이 안전한지알고 영향을 결정할 수 있다.

단일물질을 대상으로 평가하는 용량반응관계를 이용한 각각의 CO₂, 중탄산염에 대한 생물보호수준 추정은 가능하다. 하지만, CO₂와 중탄산염은 해수내 화학적 평형과정에 의해 지속적으로 수소이온농도에 따라 화학종이 서로 유기적 변화관계를 갖는다. 해수내 유입되는 복합 생물영향요인을 고려한 생물보호수준 도출이 필요 부분이다.

본 연구는 CO₂ 저감기술에 따른 해수내 CO₂, 고농도 중탄산염에 대한 다양한 해양생물에 대해 영향평가를 수행하고, 각각물질에 대한 용량반응관계에 따른 보호기준을 추정하였다. 또한, 새로운 생물보호수준을 설정하는 방법으로 복합요인별 영향력분석법과 반응표면분석법을 적용하여 생물저해율에 대한 최소 농도 수준을 추정하였다.

본 연구결과는 해양배출규제에 대한 환경성평가와 이산화탄소 해양저장사업에 대한 안전성 근거자료로 활용될 수 있을 것이다. 또한 해양생물 보호수준 도출방법을 새롭게 적용하여, 보다 합리적인 기준설정 방안으로 활용 가능하다.

제2절 연구 목적

본 연구는 온실가스 저감을 위해 이산화탄소 해양저장기술과 고농축 중탄산염 해양격리기술에서 발생하는 이산화탄소의 생물영향을 평가하고, 중탄산염에 대한 새로운 생물영향자료를 생산하여 최소생물보호수준을 추정하고자 한다.

고농축 중탄산염은 새로운 CO₂ 저감기술로 개발되어, 생물영향평가 자료가 전무하다. 생물보호기준 추정을 위해서는 다양한 생물종에 대한 용량반응관계 확인이 필요하다. 본 논문은 생물 10종에 대한 중탄산염의 생물영향자료를 생산하였다.

생물보호기준은 일반적으로 용량반응관계에 의해 추정한다. 기존 방법은 단일 물질을 대상으로 용량반응관계를 파악하여, 최소영향수준을 추정하였다. 하지만, 이산화탄소와 중탄산염은 해수내 평형작용과 화학종 변화로 인해 대상생물에 동시에 영향 미치게 된다.

본 논문은 기존 용량반응관계에 의한 생물보호를 위한 적정 pH 크기, 중탄산염 농도를 제시하였다. 또한, 새로운 생물보호를 위한 기준을 설정하기 위하여 요인별 영향력분석법, 반응표면분석방법(Response Surface Method)를 적용하여 해수 내 pH, pCO₂, 용존무기탄소(DIC)의 복합 요인에 대한 생물저해 최소 수준을 추정하고자 하였다.

제3절 연구 내용 및 범위

본 연구는 이산화탄소 해양저장방법에 의한 CO₂ 해양 유입, 고농축 중탄산염의 해수 내 pH 변화에 의한 생물영향을 평가하고, 최적 생물보호 수준 추정하기 위해 <그림 1-1>과 같은 순서로 연구를 진행하였다.

제1장은 CO₂ 저감기술의 생물영향평가와 보호기준 연구의 필요성과 목적을 설명했다.

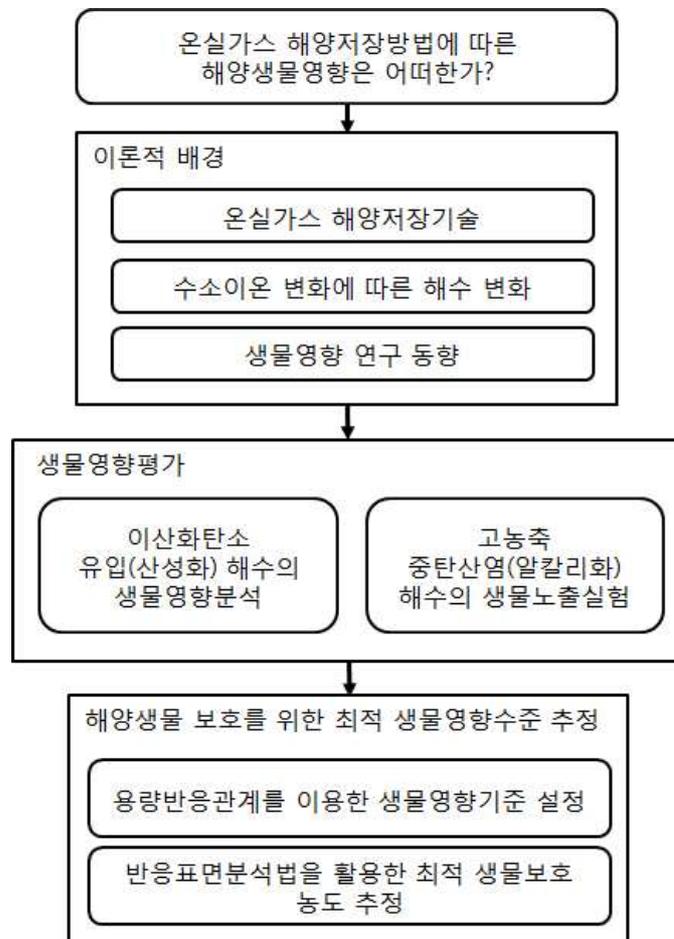
제2장에서는 온실가스 해양저장기술의 특성을 설명하고, 해수 내 수소이온변화에 따른 해양 변화 배경을 살펴보았다. 그리고, 해양환경 변화와 위해성평가, pH 변화에 대한 해양생물영향평가에 대한 일반적인 방법을 설명하였다. 관련 선행연구 분석을 통해 기존에 확인된 이산화탄소와 중탄산염의 생물영향연구사례를 정리하고, 생물영향평가 기준 도출 사례를 분석하였다.

제3장은 해수에 유입된 CO₂와 고농축 중탄산염 증가에 따른 생물영향평가평가 연구방법을 설명하는 내용으로 구성하였다. 일반적 독성평가법인 용량반응관계를 활용한 자료 분석법과 생물저해율에 대한 최소생물보호기준을 추정하는 방법을 설명하였다.

제4장은 이산화탄소 해양저장방법에 따른 생물영향평가 결과를 이산화탄소 유입(산성화)에 의한 생물영향과 고농축 중탄산염(알칼리화)에 의한 생물을 설명하고, 생물 저해율에 대한 요인별 영향력 분석 결과를 정리하였다.

제5장에서는 생물보호를 위한 용량반응평가에 의한 최소 생물영향수준 추정을 위한 기존 연구방법과 본 논문에서 제시한 새로운 반응표면분석법을 활용한 생물보호 최소 수준 추정 결과를 제시하였다. 제6장에서는 연구의 한계 및 시사점에 대해 살펴보았다.

본 연구는 온실가스 해양저장방법에 따른 해양생물영향은 어떠한지를 평가하는 것을 주제로 하여, 생물에 노출되는 CO₂와 고농축 중탄산염에 대한 영향평가자료를 생산하였다. 그리고, 그 결과를 이용하여 생물을 보호할 수 있는 최적 농도를 추정하여 제시하였다.



<그림 1-1> 온실가스 저장방법에 따른 생물영향 평가 연구흐름도

제2장 이론적 배경

제1절 온실가스 해양격리기술

이산화탄소(Carbon dioxide, CO₂)를 저감하기 위한 기술개발이 지속적으로 진행되고 있다. 이산화탄소 포집·저장(Carbon Capture and Storage, CCS)기술은 가장 널리 사용되는 저감 방법 중 하나이다. 해양 CCS사업 과정에서 포집된 CO₂를 해양에 격리(sequestration)하는 것은 CO₂에 의해 해양생물에 영향을 줄 수 있는 가능성이 새로이 발생한다.

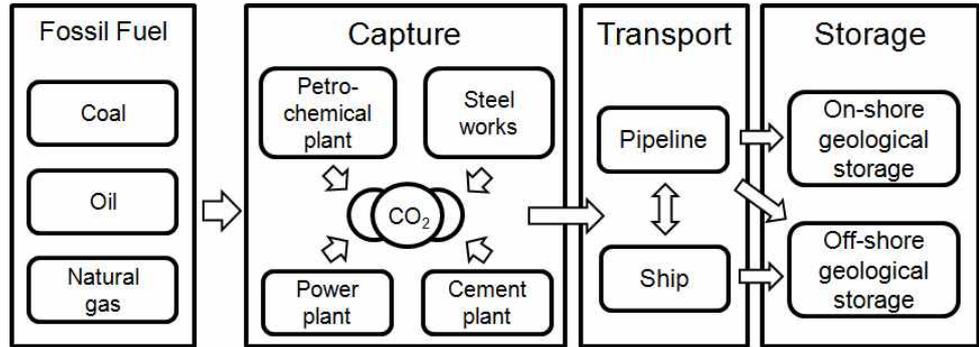
본 절은 해양생물영향평가 대상이 되는 이산화탄소 저감방안 중에서 해양격리기술의 특징과 저장물질에 의한 해양환경영향에 대해 설명하였다.

1. 이산화탄소 해양저장 기술

이산화탄소 해양저장기술(Offshore CO₂ Storage)은 해양격리와 해양지중저장으로 구분된다. 해양격리는 포집된 CO₂를 압축하여 해양에 직접 주입하는 방법으로 해저 3,000 m 이하에 분사함으로써 이산화탄소 하이드레이트 형태로 격리시키는 방법이다. 이 방법은 향후 지구에서 발생하는 이산화탄소를 500년간 심해에 격리할 수 있는 장점이 있으나, 직접적인 생태계 영향과 해양 산성화 같은 안정성 문제가 규명되지 못하고 있다.

이산화탄소 해양지중저장(carbon capture and offshore storage, CCS)기술은 화석연료를 주 에너지원으로 사용하는 화력발전소, 석유화학공장, 제철소, 시멘트공장 등 이산화탄소 배출원에서 발생하는 CO₂를 공기중으로 배출되기 전에 포집하여, 선박과 파이프라인을 이용하여 수송하고, 이

를 해저 지질구조에 저장하는 기술이다(<그림 2-1> 참조).



<그림 2-1> 탄소포집저장(CCS) 기술 모식도

CCS 기술은 CO₂를 효과적으로 감축하는 장점 뿐 아니라, 포집·수송·저장 과정에서 발생 가능한 CO₂ 누출로 인해 인간과 환경에 악영향을 발생시키는 문제를 초래할 수 있는 단점도 있다. 포집과정에서 발생하는 오염물질(미세먼지, 암모니아, 황산화물, 질소산화물)이 환경 중 노출되면 건강에 악영향을 줄 수 있다(Thitakamol et al., 2007).

수송되는 CO₂ 스트림은 10 Mpa 이상 압축되어 수송·저장된다(Svensson et al., 2005). 이때 부식되거나 결함, 높은 압력에 의한 누출사고 가능성이 있다(Burgherr et al., 2005). 누출사고로 인해 공기 중에 7~10% 이상의 CO₂가 노출되면, 인간건강에 즉각적인 위험을 미칠 수 있다. 장기간 CO₂ 누출은 CO₂ 스트림 순도와 내부 물질 유해물질 종류에 따라 지하수를 오염 시킬 수도 있다(Xie et al., 2009).

CCS 사업 중 CO₂ 해양 유입은 수송과 해양지중저장 과정에서 누출이 주요 원인으로 야기 될 수 있다. 해양으로 유입된 CO₂는 해양생물에 영향을 주고, 해양산성화를 촉진 시킬 수 있다.

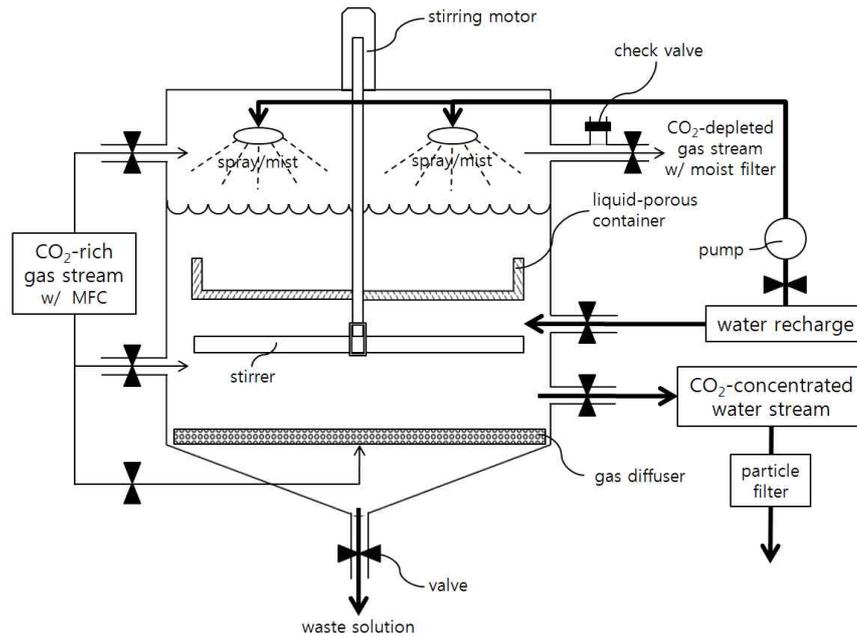
이산화탄소 해양 유입은 대기-해양의 CO₂ 평형에 의해 가능하고, 해양

CCS 사업과정에서 발생할 수 있다. CO₂ 해양유입은 pH 감소에 의한 단·장기간 해양 생물에 영향을 과약하여 해양환경을 보호하는 것이 필요하다.

2. 고농축 중탄산염 해양격리기술

이산화탄소 지중저장의 보완기술로 석회석 중화반응(neutralization)을 활용하여 CO₂를 해양 격리하는 AWL(Accelerated Weathering Limestone) 기술이 제안되었다. AWL기술은 Kheshigi(1995)가 발표한 해양에 석회를 살포하면 효과적으로 대기 중 CO₂를 흡수시킬 수 있다는 연구에 기초하였다. Rau et al.(2011)는 AWL 기술을 석회석을 활용하여 CO₂와 해수의 중화반응을 가속화 시켜 해양에 탄산이온 형태로 방류하는 기술로 개선하였다.

일반적인 AWL 공정은 시멘트, 석회석을 CO₂와 반응시켜 중탄산이온을 생성한다(<그림 2-2> 참조). Rau et al.(2011)는 AWL을 통해 시멘트 공장 등 대량 배출원의 CO₂를 10 ~ 20% 저감할 수 있을 것이라 평가했다.



<그림 2-2> AWL 기술 반응조 개요도

중탄산이온은 해수 내 용존무기탄소(DIC)의 지배적 형태로, 바다로 직접 배출하여 해양 알칼리도를 높을 수 있다. 이로 인해, AWL 기술은 해양산성화를 완화하고 방지할 수 있다. 해양에 직접적인 CO₂ 유입보다 pH 감소 영향이 적으며, 해양생태계에 대해 CCS 기술보다 생태학적 위험요소를 감소시킬 수 있다.

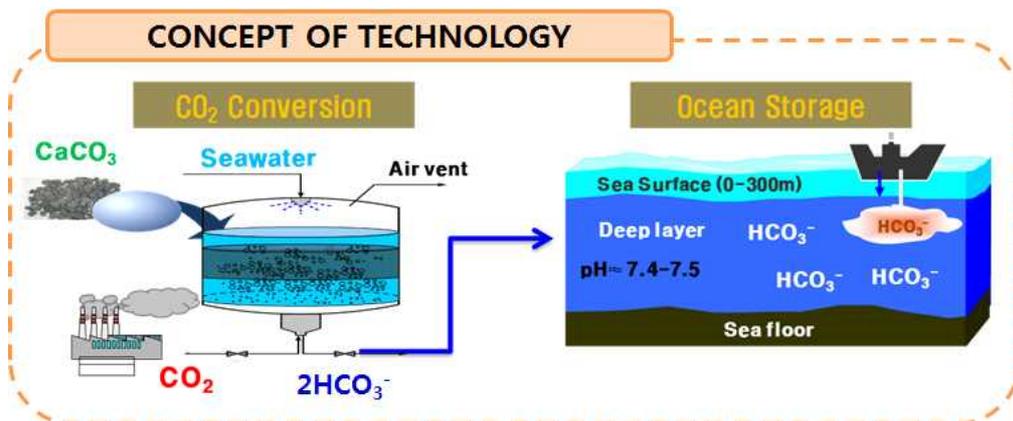
그러나, AWL 배출수를 양식, 어업, 해양레저 활동이 많은 연안에 배출할 경우, 환경영향에 대한 주민수용성이 낮을 수 있다. 국내 연구를 통해 AWL 방법을 이용한 고농축 중탄산염 알칼리화 방법이 개발되었다¹⁾(Lee et al., 2017). 이 방법은 해양 배경농도 기준 100배 이상의 고농축 중탄산염 생산이 가능하다. 이를 통해 고농축 중탄산염을 밀도차에 의해 수괴

1) 국내 개발된 기술(생석회를 활용한 AWL(Accelerated weathering of limestone)공정)은 고농축 용존 무기탄소(DIC: Dissolved Inorganic Carbon)를 생성하여 해양에 격리시킴.

침하가 용이하도록 하였다.

고농축 중탄산염 해양격리기술은 석회석과 CO₂가 반응하여, 중탄산염으로 변환시키는 공정을 개선했다. 알칼리성 폐기물이 함유된 생석회를 해수에 용해시키고, 해수 중 다량으로 존재하는 마그네슘이온을 산화마그네슘으로 침전시키는 과정을 추가하였다.

해양에서 자연적으로 CO₂를 흡수하는 원리에서 착안한 기술로써, 석회석과 같은 탄산염(CaCO₃, CaO)과 해수를 이용하여 해수 중에 가장 안정적 형태로 존재하는 이온형태인 중탄산염(HCO₃⁻)으로 CO₂를 변환·농축하는 기술이다(<그림 2-3> 참조).



<그림 2-3> 고농축 중탄산염 해양격리기술 개요도

고농축 중탄산염 해양격리기술은 기존에 연구되어지고 있는 해양 CCS 기술 중 한 요소기술이 아니라 해양 CCS 기술과는 별개의 차별화된 기술이다.

핵심 기술은 CO₂를 농축하는 기술이며, 농축 기술로 인해, 수송 및 저장에 간단해지며, 친환경적인 효과를 가져 온다. 이 기술은 폐석회석과 자연해수를 이용하기 때문에 환경영향을 최소화한 경제적, 친환경적 기술

이다.

또한, 액화 CO₂ 해양저장의 경우 필요한 고압운송 및 심해투기(3,000m)에 따른 고비용이 소용되는데 반해, 이 기술은 농축수의 자유침강 현상으로 인해 연안분사가 가능하여 비용이 절감되어 저비용으로 CO₂ 심해저장을 가능케 하는 효과를 기대할 수 있다. 이 기술은 해수 이용이 용이하고, CO₂ 대량 배출원으로 해양에 인접한 화력발전소에서 활용이 용이하다.

이산화탄소 저감사업 경제성은 포집, 수송, 저장, 전환과정 사업시나리오에 따라 비용에 따라 다를 수 있다. 탄소 포집, 저장, 전환 기술의 비용을 예측한 연구 결과를 아래 <표 2-1>에 제시하였다. 절대적인 경제성은 평가할 수 없더라도, 상대적인 비용 비교는 가능 할 것으로 판단된다.

CO₂ 해양저장기술은 포집과정 비용이 \$75로 예상되고, 지중저장은 \$8 이내로 예측된다(MITEL, 2009). 해양저장은 수송과정이 지중저장보다 복잡하여 \$30 ~ \$40의 더 많은 비용이 예상된다.

AWL 기술은 석회 반응 시설과 위치에 따라 CO₂ 전환 비용에 차이가 있을 것으로 예상된다. 비용은 기술에 따라 \$38, \$100 정도 예측되는 연구가 있으며(Rau, 2011), 해양 알칼리화 기술에 의한 비용은 \$103 예상된다(Francois et al., 2013). 이 기술은 생석회를 해양으로 배출하는 총비용을 대상으로 추정하였다.

<표 2-1> 탄소포집저장 기술별 CO₂ 톤당 격리 비용 비교 (\$US/tCO₂)

방법	\$US	참고문헌
Seawater/limestone CO ₂ capture	38	Rau, 2011
Capture at power plants	75	MITEI, 2009
Increase alkalinity by electrochemical splitting of CaCO ₃	100	Rau, 2008
Olivine dispersal (rivers and ocean)	50	Kohler et al., 2010
Air capture	100 ~ 1000	House et al., 2011; Keith, 2009
Geological storage	0.5 ~ 8	IPCC, 2007
Ocean alkalization	103	Francois et al., 2013

고농축 중탄산염 해양저장기술을 확대보급하기 위해서는 경제성 뿐만 아니라, 해양환경의 안전성이 확보되어야 한다. 일반적인 조건의 해수 pH에서 90% 이상이 HCO₃⁻로 존재한다. 자연적으로 존재하는 물질이지만, 고농축 중탄산염이 해양에 유입되었을 경우, 해양생물의 영향은 전혀 평가가 이루어지지 않았다. 생물영향평가를 기반으로 생물보호기준 마련이 선행되어야 한다.

제2절 해수 내 수소이온변화에 따른 해양 변화

1. 해수의 화학적 변화

해양 탄산염 완충(buffer) 시스템은 해양의 용해도에 기초한 잠재적 흡수력을 초과하여 CO₂를 흡수하게 하고, 해양의 pH를 조절한다. 이 조절은 CO₂ 형태의 탄소가 탄산수소이온(HCO₃⁻)과 탄산이온(CO₃²⁻)으로 변화하는 일련의 반응에 의해 이뤄진다.

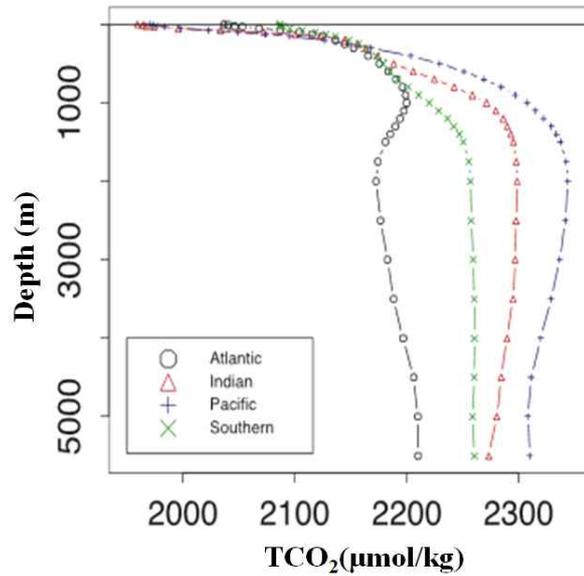
해수 이산화탄소 농도는 온도와 탄산수소이온과 탄산이온에 의해 결정된다. 일반 해수 pH 범위 (7.5 ~ 8.4)에서 이산화탄소는 99% 이상은 중탄산이온과 탄산이온의 형태로 식 (1)과 같이 존재한다.

탄산염, 중탄산염, 이산화탄소와 수소 이온은 해수 내에서 상호 변환하며 평형을 이루고 존재하며 이들 사이의 균형이 빠르게 일어난다.



이산화탄소는 기체상태로 해수에 유입되고 해양은 평형을 이루려고 하며, 이 과정에서 이산화탄소계의 화학이 변화하고 H⁺를 방출하거나 흡수함으로써 해수 pH가 일정수준을 유지하게 된다.

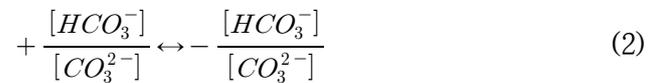
용존무기탄소(DIC) 분포 특징 중 첫번째는 해수면에서 심해로 갈수록 용존무기탄소 농도가 상승하는 것이다. <그림 2-4>는 이러한 해수 내 용존무기탄소 수직 분포를 나타내고 있다(Key et al., 2004). 해수면 부근에서 용존무기탄소 농도가 낮은 이유는 탄소가 생물 영양소로 섭취되었기 때문이다. 두번째 특징은 북대서양 해수보다 북태평양 해수 내에 많은 용존무기탄소가 함유된 것이다. 이것은 해수 전하 평형과 관계가 있다.



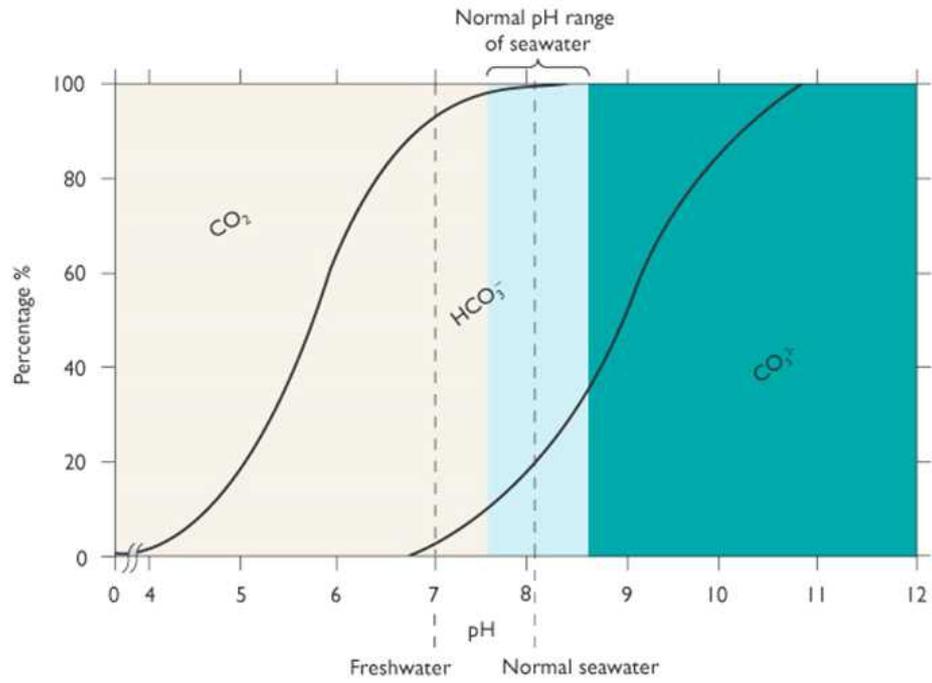
〈그림 2-4〉 용존무기탄소의 수직적 분포

해수전하의 주요 양이온은 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 이며, 해수 중 HCO_3^- 에 대한 CO_3^{2-} 의 농도비를 결정하는 요인을 알기 위해서는 다음 두 가지 기본적인 전제가 성립되어야 한다.

첫째, 전하는 변화하여도 총용존탄소의 영향은 변화하지 않는다. 즉, 일정한 수의 탄소원자가 존재한다면, 이들은 전하 균형을 취하기 위해 식 (2)와 같이 HCO_3^- 나 CO_3^{2-} 의 상태로 존재하여야 한다.



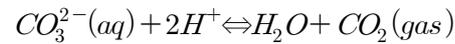
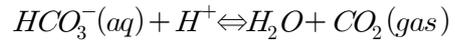
둘째, HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 의 전하 총합계는 음이온에 대한 과잉 양이온과 균형을 유지하고 있다(〈그림 2-5〉 참조).



<그림 2-5> pH에 따른 CO_2 의 각 화학종의 비율

이 균형에 따라서 해수는 전기적 중성을 유지하고 있다. 이 두개 조건을 식으로 정리하면 식 (3)과 같다.

$$[\Sigma CO_2] = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$



↓

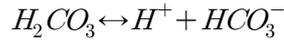
$$A = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (3)$$

‘A’ 는 해수 알칼리도로 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 에 의해서 균형이 유지된 과잉 양전하량을 말한다. 알칼리도는 중탄산염, 탄산염, 질산염 등의 영향을 받으며, 식 (4)와 같이 표현 가능하다.

$$\begin{aligned} A &= [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] - [Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] + [Br^-] \quad (4) \\ &= [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] = [\Sigma CO_2] + [CO_3^{2-}] \end{aligned}$$

식 (4)로부터 해수 중 CO_3^{2-} 함유량은 알칼리도에서 용존무기탄소량을 뺀 값과 같게 됨을 알 수 있다. 식 (5)를 정리하면, HCO_3^{2-} 농도는 용존무기탄소 2배에서 알칼리도를 뺀 값이 됨을 알 수 있다.

해수 알칼리도는 음전하를 띤 탄산염 이온들로 중화되어야 할 남아도는 양전하를 나타낸다. 해수에서 총용존무기탄소와 알칼리도는 HCO_3^-/CO_3^{2-} 비를 결정한다.



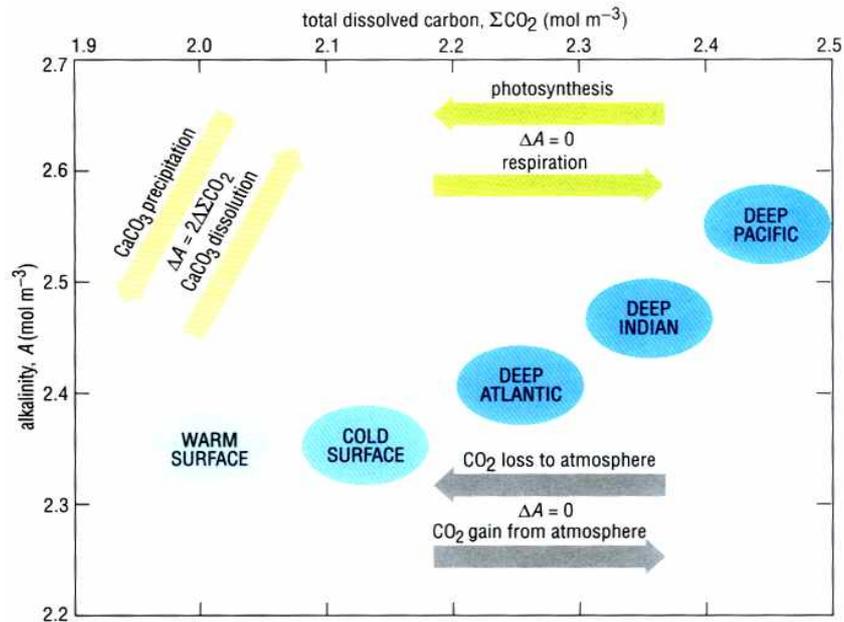
$$[HCO_3^-] = [\Sigma CO_2] - [CO_3^{2-}]$$

$$[HCO_3^-] = [\Sigma CO_2] - A + [\Sigma CO_2]$$

↓

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{A - [\Sigma CO_2]}{2[\Sigma CO_2] - A} \quad (5)$$

해수 중에서 일어나는 여러 가지 반응이 알칼리도에 어떠한 영향을 미치는지 <그림 2-6>에서 보여주고 있다 (Volk and Hoffert, 1985).



<그림 2-6> 총용존탄소와 알칼리도의 관계

해수 중 용존무기탄소량 변화는 생물연체조직과 CaCO₃의 형성에 의해

발생한다. 생물은 연체조식을 형성하기 위해 탄소를 이용하고 해수 중 무기탄소량을 변화시키지만, 해수 중 알칼리도에는 변화를 주지 않는다. 이는 탄소가 알칼리도를 결정하는 이온에 포함되어 있지 않기 때문이다.

반면 해수 중에서 CaCO_3 은 무기탄소량과 알칼리도를 변화시킨다. 생물은 CaCO_3 을 형성하기 위해 해수로부터 탄소와 Ca^{2+} 를 이용하기 때문에 알칼리도가 변화한다. 이 반응은 생물펌프(biological pump)에 의해 일어나며, 이는 크게 유기탄소펌프와 탄산염펌프로 나눌 수 있다(Volk and Hoffert, 1985). 탄산염 순환은 해수 알칼리도 분포에 큰 영향을 주기 때문에 탄산염 펌프는 해수 내 pH에 중요한 역할을 한다(Brewer et al., 1975).

2. 수소이온농도에 의한 해양 생물변화와 알칼리화

해수 내에 수소이온농도 감소는 해양산성화를 가속화 시킨다. 해양산성화에 따른 생태적 변화는 열대·한대 해수의 산호와 심해 생태계에서 가장 심할 것으로 예상된다. 또한 해양산성화는 열대생물의 먹이사슬에 영향이 미칠 수 있으며, 해수 CaCO_3 의 포화상태를 감소시킨다.

이는 해수내의 산호, 식물성·동물성 플랑크톤의 생산성을 억제하거나 저하시킬 수 있다(Royal Society, 2005). 인편모조류(*Emiliana huxleyi*, *Gephyrocapsa oceanica*)는 고농도 CO_2 노출 시, CaCO_3 생산을 저감시킨다(Riebesell et al., 2000). 생물 종과 노출 조건에 따라 영향은 서로 다른 반응을 보이므로, CaCO_3 생산저감 영향 정량화는 현재로서는 불가능하다.

해양산성화에 의한 pH 감소는 탄산칼슘을 골격으로 하는 생물들에게 직접적이고, 심각한 영향을 줄 수 있다. 낮은 pH에 지속적으로 노출된 탄산칼슘을 골격으로 하는 생물은 생존과 성장이 어렵다.

탄산칼슘으로 구성된 껍질, 골격은 구조나 성분에 따라 산석(aragonite)과 방해석(calcite)으로 구분된다. 산석을 골격으로 하는 대표 해양생물은 산호초와 익족류가 있다. 방해석을 골격으로 하는 대표생물은 석회비늘편모조류(*coccolithophorids*)와 유공충(*foraminifera*)이 있다. 또한, 극피동물과 일부 산호말류는 고농도 마그네슘 방해석으로 골격을 형성하고 있다.

산석과 방해석은 해수내 분포 형태가 해역에 따라 차이를 보인다. 포화도²⁾와 포화수심이 해수의 물리적·화학적 특성에 따라 해역별로 차이를 나타낸다. 이는 해수 내 수소이온 분포는 해역과 지리적 위치에 따라 분포양상이 달라진다. 따라서, 생물중에 대한 영향평가가 지역적인 특성이 고려되어야 한다.

최근 인위적 해양알칼리화(Artificial Ocean Alkalinization, AOA)가 지역 해양산성화를 완화하고, 해양생태계를 보호하는 방법으로 제시되었다. 해양 예측모델을 활용하여 카리브해와 남중국해역에서 AOA 모델링을 구현한 결과, AOA는 해양 표면 아라고나이트 포화와 관련하여 지역적 산성화에 대응할 가능성이 있는 결과를 보였다.

해양 알칼리화는 해수의 화학 작용을 변경함으로써 해양 탄소 흡수를 향상시키고, 동시에 해양 산성화를 완화시킨다. 또한, 해양의 완충 능력을 증가시킨다.

AOA는 무기물(mineral)이 오랜 지질학적 시간동안에 기후변화 조절 역할을 하는 화학적 작용을 자연적 과정 속에서 급격한 가속작용으로 생각할 수 있다(Zeebe, 2012).

Ilyina et al. (2013)은 해양화학모델을 통해 대기 중 CO₂ 농도상승과 해

2) 방해석과 산석에 대한 해수 중의 포화도는 칼슘과 탄산염의 농도와 해수의 온도·염분·압력 조건에서 화학적 평형상태의 용존 생산물로 구한다. 방해석의 포화도가 1이면, 방해석은 해수에 포화 용존상태로 존재하며, 만약 포화도가 1보다 크면, 해수 중 용존 방해석은 과포화되어 있어서 침전 현상이 일어난다

양 산성화를 완화 할 수 있는 AOA의 잠재력을 연구했다. AOA는 높은 CO₂ 배출로 인한 기후변화 문제를 개선 할 가능성이 있는 방법으로 제시하였다. 이 연구는 미래 예상되는 기후변화를 상쇄하는 것이 목표였기 때문에 AOA의 양을 제한하지 않았다. 그 결과 AOA가 해양 산성화의 영향을 상쇄하는 데 활용될 수 있다고 결론을 냈다. 또한, AOA는 기후변화 시나리오 (RCP 8.5) 하에서 미래 대기 중 CO₂의 영향을 상쇄 할 가능성이 있다고 제안했다.

고농축 중탄산염 해양저장은 AOA를 증가시킬 수 있으며, 저장비용을 무시한다면, 기후변화를 완화하는 획기적인 방안이 될 수 있을 것이다.

제3절 해양저장방법에 의한 환경 변화와 위해성평가

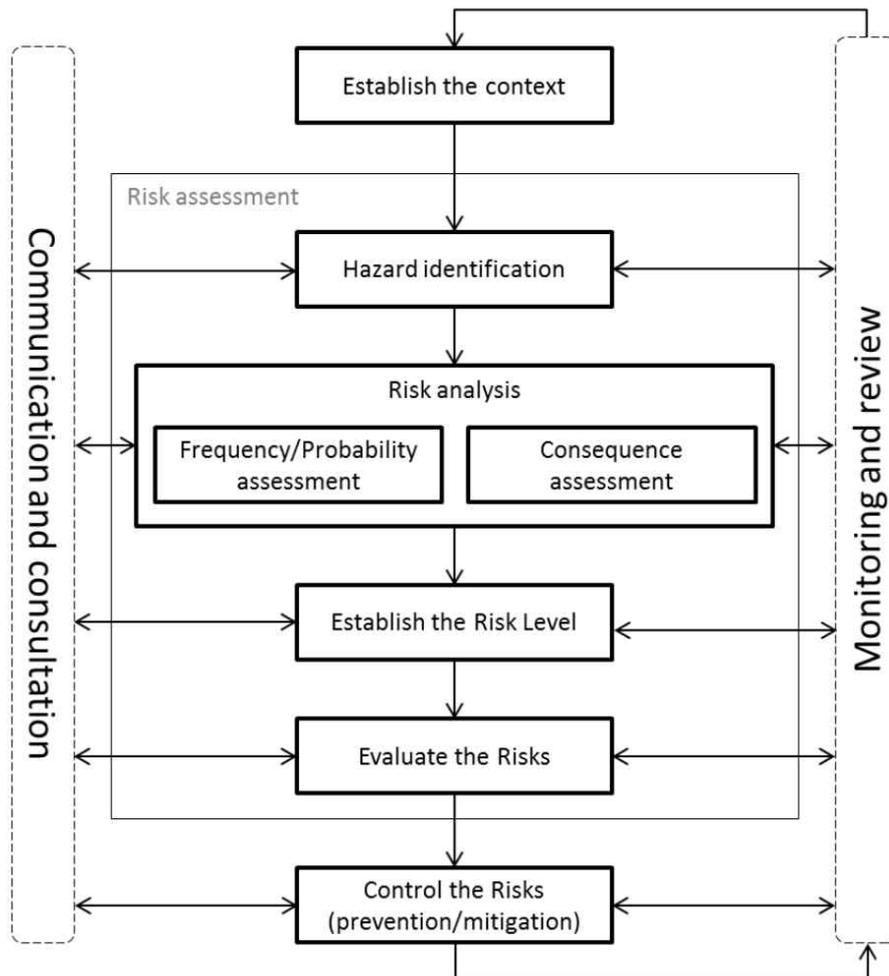
환경위해성평가는 부정적 영향(adverse effect)이 발생하는 것에 대해 평가과정이며, 생태계가 유해요인(stressor)에 노출되어 발생된 결과를 단계적으로 평가하는 과정이다(U.S. EPA, 1998). 이러한 평가는 환경 보호와 관리에 관련된 정책결정을 합리적으로 하기 위한 방안으로 이용된다.

위해도(risk)는 특정 유해한 사건이 발생할 빈도(frequency)와 사건이 발생하여 생기는 결과(consequences)라는 두 가지 요소를 고려한 함수이다 (Deel et al., 2007). 그래서 위험도(risk)은 식 (6)과 같이 표현될 수 있다.

$$\text{Risk} = \text{Frequency} \times \text{Consequences} \quad (6)$$

이것은 낮은 수준에서의 피해(damage)가 빈번하게 발생하는 것과 높은 수준에서의 피해가 가끔 발생하는 것이 같은 수준의 위험도(risk)을 갖는다는 의미이다.

위해성평가 단계는 유해성확인, 위험도 분석, 위험도 결정, 위험성관리 단계로 구분된다(<그림 2-7> 참조).



<그림 2-7> 일반적 위해성 평가 과정

출처: EC, 2016

유해성확인 단계는 생태환경에 부정적인 영향을 갖는 문제를 설정하고 분석에 대한 계획과 위해도 결정 방식을 결정한다. 문제설정은 유해요인, 영향요인, 생태계와 수용체 특징들에 대한 활용 가능한 정보를 수집하는 과정이다.

위해도 분석단계는 유해요인에 대한 노출이 어떻게 이루어지고, 생태적

으로 잠재적인 효과와 유형이 어떠한지 분석하는 과정이다. 분석단계는 노출평가와 영향평가로 구분된다. 노출평가는 유해요인의 환경거동 특성에 따른 노출경로를 결정한다. 결정된 노출경로를 바탕으로 모니터링 자료와 이용 가능한 자료를 수집하고 축적한다.

수집된 자료의 신뢰성을 평가한 후, 이를 근거로 환경노출농도(Predicted Effect Concentration, PEC)를 추정한다. PEC은 생태계에 서식하는 생물중에 노출이 예측되는 농도를 의미한다.

생물영향평가는 유해요인을 생태영향 특성별로 평가한 후, 용량-반응 관계에 근거한 생물 독성평가 자료를 수집한다.

수집된 독성 자료는 노출평가와 유사하게 신뢰도를 평가하고, 종민감도 분포(Species Sensitivity Distribution, SSD)와 평가계수(assessment factor, AF)를 활용하여 무영향예측농도(Predicted No-Effect Concentration, PNEC)를 도출한다. PNEC은 생태계에 서식하는 생물에게 유해한 영향이 없다고 예측되는 환경 중 예측농도이다.

위해도결정 단계는 노출평가와 영향평가 결과를 분석하여 유해요인에 대한 생태적 영향을 결정하는 과정이다. 이 결과는 과학적인 불확실성, 자료의 불확실성 등을 포함한다. 불확실성을 줄이기 위해서는 새로운 자료를 수집하여 분석하고, 평가 과정을 반복적으로 재수행하는 것이다.

위해성평가 과정은 새로운 자료나 정보를 추가하여, 반복적으로 이루어질 수밖에 없다. 그래서 위해도 관리 측면에서 추가적인 자료 확보와 반복 모니터링은 매우 중요하다고 할 수 있다.

생태위해도 결정은 정성·정량적으로 이루어질 수 있다. 정량적 생태위해도 결정은 PNEC에 대한 PEC의 비율로 결정된다. 이 결과를 유해지수(hazard quotient, HQ)라고 한다. HQ를 추정하는 방법은 점, 구간, 분포추정 등 위해관리의 목적에 따라 적용될 수 있다. 일반적으로는 확률적 분석

을 위해 확률분포를 추정한다.

대부분의 인간 활동과 마찬가지로 온실가스 해양저장사업은 앞서 언급한 이유로 인해 잠재적 환경문제를 야기할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 따라서 해양저장된 이산화탄소와 중탄산염에 대한 위해성평가는 일차적으로 저장된 이산화탄소가 해양환경에 존재함에 있어, 해양생물영향과 환경, 공공정책에 대한 잠재적인 영향에 초점을 맞추어 위해도를 평가할 필요가 있다.

또한, 이산화탄소와 중탄산염의 해양저장에 대한 위해성평가는 연속적인 과정과 반복 평가로 접근해야 한다. 이것은 잠재적인 환경영향에 대한 과학적·합리적인 가정이 기본이 되어야 하며, 평가결과는 최종적으로 정량화 될 수 있어야 한다. 이러한 결과를 바탕으로 위해에 대한 생물보호 수준(guideline) 또는 생물보호 기준(criteria)이 수용 가능한 범위에서 제시되어야 한다.

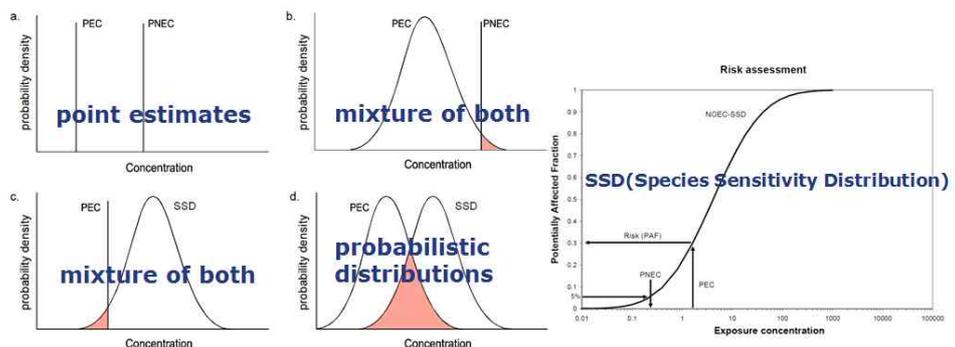
이러한 과정을 통해 도출된 결과가 위해성 관리와 소통(risk communication)과정에서 사회적이고, 정치적이며, 경제적인 고려를 포함한 정책적 결정을 내릴 때 유용하게 활용될 수 있다.

제4절 pH 변화에 대한 해양생물영향평가

1. 생물영향평가와 종민감도분포

일반적으로 생물영향평가는 생물에 유해한 영향이 미칠 것으로 확인되는 여러 독성물질과 환경스트레스에 대한 정성적·정량적인 평가과정이다. 정량적 생물평가는 종민감도분포(Species Sensitivity Distribution, SSD)를 이용한다(Newman et al., 2000). SSD 기법은 환경스트레스에 대한 생물 종별 민감도에 관한 통계적 분포를 의미한다(<그림 2-8> 참조). SSD를 통해 생태계를 대표할 수 있는 생물종의 만성영향에 대한 무영향관찰농도(No Observed Effect Concentration, NOEC)를 분석할 수 있다. SSD는 대다수의 생물을 보호할 수 있는 독성물질이나 환경스트레스의 정도를 추정할 수 있다.

SSD 기법은 예측무영향농도(Predicted No Effect Concentrations, PNEC)의 도출에 이용되며, 특정 노출수준에서 보일 수 있는 위해 수준에서 잠재적 영향 받는 비율(Potentially Affected Fraction, PAF)을 예측하는 것이다.



<그림 2-8> 종민감도분포 기법의 분포 모형 예시

해양환경변화, 즉 수소이온농도, 용존무기탄소, 해수 pCO_2 변화는 해양생물에 스트레스를 줄 수 있으며, 이는 생물 생존, 성장, 대사작용에 영향을 준다. 이러한 해양환경변화에 대한 생물영향수준을 평가하기 위해 SSD 분포를 활용할 수 있다. SSD는 단일 독성물질과 환경스트레스에 의한 영향수준을 추정하는 것이 가능하다.

2. 반응표면분석법

반응표면분석(Response Surface Method, RSM)은 관심영역 전체에 속한 임의의 변수에서 결과값을 예측하고, 이것을 통해 원하는 결과를 얻을 수 있도록 하는 변수값을 최적화하는 통계 분석법이다. 특히, RSM은 서로 다른 변수 수준에 따라 변하는 반응값을 2, 3차원의 표면을 구성하여, 시각적으로 확인할 수 있는 방법이다.

RSM에서 변수에 따라 변화하는 예측치를 3차원에 나타내면, 어느 평면이나 곡면에 있는 점이 되므로, 이 표면과 곡면 상의 최대·최소 점을 찾아 최적 조건으로 설정할 수 있다. 이와 같이 실험 결과값을 지나는 선이나 면을 반응표면이라고 한다.

RSM은 1개 이상의 반응변수와 정량적인 실험변수의 관계를 규명하는데 사용하는 실험 설계방법이며, 반응변수를 최적화할 수 있는 요인 조건을 찾는데 활용가능하다.

일반적으로 RSM은 독립변수와 종속변수간의 함수관계를 데이터로부터 추정하고, 독립변수 변화에 따라 반응이 어떻게 달라지는가를 예측할 수 있다. 또한, 최적반응을 나타내는 요인 조건을 찾고자 할 때, 정량 요인과 반응변수 사이의 관계 모형화에 유용한 통계적 분석방법이다(박성현 등, 2012).

RSM 과정은 3 단계로 진행된다. 1단계는 반응에 영향을 미칠 것으로

예측되는 요인 중 주요 인자들을 선별한다. 2단계는 최적조건에서 Box-Behnken 설계법³⁾을 이용하여 시험을 하고, 관심 범위에서 최적화하는 반응값과 변수의 최적조건을 탐색한다. 3단계는 RSM에서 생성된 모델의 유의성을 확인하고, 최적화된 조건에서 실제 실험 수행하여, 예측되는 반응값과 실제 실험값을 비교한다.

RSM은 실험설계와 회귀분석을 반복하고, 독립·종속변수간의 관계를 알아내는 것이 항상 가능한 유용한 통계 분석법이다. 독립변수는 실험을 마친 후 회귀모델을 예측하여 반응을 분석할 때, 분석 요인 영역을 -1과 1 사이에 들도록 선형 변환을 한다.

선형 변환된 변수로 회귀모델을 구하고, 최적값을 구한 다음 적용시에는 원래의 실험변수로 변환이 가능하다. 선형변환에 적용되는 일반적인 식은 식 (7)과 같다(Harada. et al., 1996).

$$x_i = \frac{X_i - X_{ci}}{\Delta X_i}, i = 1, 2, \dots, k \quad (7)$$

x_i : coded level

X_{ci} : real value of an independent variable at the central point

X_i : real value of an independent variable

ΔX_i : step change of variable i

또한, 반응값 y 에 대한 2차 모형은 식 (8)과 같이 나타낼 수 있

3) Box-Behnken 계획법은 인자가 계량인자이고, 3수준인 경우에 2차 회귀방정식을 구하고 최적조건도 찾을 수 있는 실험계획법이다(이상복, 2008). Box-Behnken 설계방법은 이차 모형을 효율적인 3수준 실험설계로 3수준 요인배치법의 일부 실험 조건에서만 실험을 실시한다. 중심합성설계법과 가장 큰 차이점은 실험점이 2개의 꼭지점인 2개의(± 1, ± 1) 수준에서 실험을 하고 나머지 변수는 수준의 중앙값인 0으로 고정한다.

다.(Eliane et al., 2011).

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_4X_4+b_{11}X_1^2+b_{22}X_2^2+b_{33}X_3^2+b_{44}X_4^2+ \dots \quad (8)$$

X_1 : represent the codified values of independent variable

X_1, X_2 : interaction effect between variable

b_0 : the coefficient of the equation

b_1 : the coefficient of independent variable

RSM 방법은 모형의 꼭지점에 해당하는 실험을 제외하고, 구성하므로 실험 조건이 너무 극단적인 경우에는 이를 제외할 수 있다는 장점이 있다. RSM은 해수내 pH, DIC와 pCO_2 의 3가지 인자 변화에 대해 생물영향 반응변수를 최적화되는 조건을 찾는 데 적합 할 것으로 판단된다.

제5절 선행 연구 분석

본 절에서는 해양 pH 변화에 의한 생물영향평가 연구동향을 분석하였다. 또한, CO₂에 의한 생물영향기준 연구사례를 분석하여, 시사점을 찾고자 한다.

CO₂ 해수 유입에 의한 생물영향은 해양산성화와 관련하여 많은 연구가 수행되어져 왔으며, 생물분류군별로 다양한 종말점(end point)에 대한 평가 결과를 확인하였다.

중탄산염 유입에 의한 생물영향은 일부 생물종에 대한 평가가 이루어졌으며, 대부분의 선행연구는 담수에서 중탄산나트륨 노출에 의한 생물평가가 이루어졌다.

1. 이산화탄소 유입 해수(해양산성화)의 생물영향평가 연구사례

해양산성화 생물영향연구는 많은 생물분류군과 종에 대한 연구가 수행되었다. 사례분석을 위해 Scopus, Web of Science에서 ‘carbon dioxide marine biological effect’, ‘carbon dioxide bioassay’를 키워드로 하여 검색한 결과 약 520편 논문이 검색되었으며, 이 중 해양 생물에 대해 다루는 논문 40편을 선정하였고, 생물 분류군별로 분류하여 13편을 상세 분석하였다.

해수내 CO₂ 농도증가에 따라 생물의 성장과 발달에 대한 영향은 모든 생물종이 대체로 민감한 반응을 보이는 결과를 나타냈다.

Cummings et al.(2011)는 연체동물(*Laternula elliptica*)이 pCO₂에 노출되면 pH 8.0에서 기초대사량(Standard Metabolic Rate, SMR)이 증가하는 영향을 확인했다. 하지만, Melatunan et al.(2013) 연구에서는 상부 조간대에 서식하는 총알고둥의 일종인 *Littorina*(연체동물)의 SMR이 감소하는 것으로

로 나타났다. 생물종에 따라 차이가 같은 종말점의 영향도 차이가 나타남을 확인하였다. 기초대사량 감소 영향은 높은 농도 pCO_2 에 노출된 담치류(*M. galloprovincialis*)에서도 나타났다. pH 7.3에서 3개월 노출된 담치(*M. galloprovincialis*)는 대사율이 감소하고, 단백질 분해율이 증가하였다. 탄산칼슘($CaCO_3$)으로 구성된 shell이 용해되는 결과를 보였다(Michaelidis et al., 2005).

극피동물은 pH가 7.5 ~ 7.7 크기에 노출되면 발달(크기, 성장 등)에 영향을 미치는 것으로 확인되고 있다(Stumpp et al., 2011). CO_2 에 대한 생물의 수정률 영향은 극피동물이 상대적으로 민감한 것으로 나타났다. 낮은 pH 조건에서 성게(*Heliocidaris erythrogramma*)는 정자운동성에 영향을 주어 수정률에 영향을 주었다(Havenhand et al., 2008). *Heliocidaris erythrogramma*는 정자운동성이 16%, 수정성공률이 24% 정도가 감소하는 결과를 보였다(Byrne et al., 2010a). 극피동물의 pH 변화범위에 의한 영향은 pH 7.3에서 7.8까지 수정률, 정자활동성에 반응을 나타냈다(Ericson et al., 2010).

연체동물은 극피동물보다 상대적으로 높은 pH 7.8에서 8.1까지 발달(외피나 larvae의 크기 등)에 대한 영향이 나타나는 것으로 알려져 있다(Lischka et al., 2010). 연체동물 수정률은 일부 차이가 있었다. Havenhand and Schlegel(2009)연구에서는 *Crassostrea gigas*가 pH 7.6에서 수정률과 정자이동속도에 변화가 없는 결과가 나타났으나, Parker et al.(2009) 연구에서는 온도가 상승할 때, pH 8.0이상의 높은 범위에서도 시너지 영향이 나타났고, 수정률이 26% 감소하는 결과를 보였다.

하지만, Byrne et al., (2010b)는 연체동물(*Haliotis coccoradiata*)에 대해 온도에 의한 시너지 효과를 확인하였지만, pH 7.8에서도 영향이 없는 것을 확인하였다. 이는 생물종에 따라 민감도가 다르다는 결과를 보여주고

있다.

이산화탄소에 노출에 의한 생존율에 관한 영향으로 산호(*A. tenuis*)의 점막 크기가 감소하는 것을 확인하였다. 생존율이 pH 7.6에서 감소하였다. 하지만, 산호 *Porites panamensis*, 갑각류 *Acartia erythraeam*와 *Semibalanus balanoides*는 영향을 확인할 수 없었다(Findlay et al., 2010).

Munday et al.(2009) 연구에서는 pCO₂에 의한 clown fish(*Amphiprion percula*)의 알 생존율, 배아발달, 부화크기와 관련된 영향이 심각한 영향이 나타나지 않았다. 일부 결과에서는 대조군과 비교했을 때 오히려 어류 성장률이 상승하는 결과가 확인되기도 하였다(Munday et al., 2009).

하지만, 높은 CO₂ 농도에서 어류 성장(larvae) 시에 후각의 구별능력과 회귀성이 떨어지는 것이 확인되었으나, 후각에 대한 물리적 영향을 보인 것은 아니었다(Munday et al., 2009). 후각신호는 pH 8.15에서도 회피현상이 나타났다. pH 7.8에서는 긍정 반응과 함께 회피현상이 감소하였다. pH 7.6에 노출된 어류 larvae에서는 어떤 영향도 발견할 수 없었다. 후각신호는 잠재적으로 larvae가 정착하는 위치선정에 영향을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다(Munday et al., 2009).

Munday et al. (2011)연구에서는 pH 7.6, 7.8, 8.15에 노출되면, 이석 크기, 형태, 대칭에 별다른 영향이 없다는 것을 확인하였다. 어류가 산증(acidosis)조절이 가능하다는 것을 예측할 수 있었다.

spider crab(*Hyas araneus*)은 pH 7.8에 노출되면 성장률이 감소하고 발달이 느려지는 것을 확인하였다(Walther et al., 2010). 단각류(*Gammarus locusta*)의 어린개체는 pH 7.5에서 성장률, 생존에 대한 영향이 뚜렷하게 나타나지는 않았다(Hauton et al., 2009).

군집영향은 Hale et al.(2011)가 pH 7.6에서 생물종 다양성과 풍부도 감소를 확인하였다. 미생물 군집은 노출기간 16일, pH 7.4에서 종풍부도가

감소하는 경향을 보였다.

김병모 등(2014)은 국내 이산화탄소 생물영향 실험분석 결과(<표 2-2> 참조), 생물종별 최소영향관찰농도 비교를 통해 극피동물이 가장 민감한 생물종으로 판단하였다. 어류, 환형동물, 미생물, 갑각류 순으로 둔감해지는 것을 확인했다. 특히, 극피동물 성체는 CO₂ 해수에 노출되면 수정률이 감소하고, 작은 pH 변화에도 민감하게 반응하는 것을 확인하였다.

어류는 DNA 손상, 세포에너지할당(Cellular Energy Allocation, CEA)과 같은 대사작용 등 세포이하 수준에서 민감한 영향이 나타났으며, 성장과 생존에는 상대적으로 둔감한 반응이 확인되었다. 넙치(*Paralichthys olivaceus*)는 노출시간에 따라 영향이 달라지는 것이 관찰되었다. CO₂ 노출된 돌돔(*Oplegnathus fasciatus*)의 혈구세포는 유전독성의 일종인 DNA 손상 정도가 확인되었다.

발광미생물(*Vibrio fischeri*)은 CO₂ 노출시간이 증가할수록 세포밀도와 발광량이 감소하는 것이 확인되었다.

환형동물(*Perinereis aibuhitensis*)의 당질, 지질, 단백질 함량과 에너지 소비율을 계산하고, CEA를 분석하였다. 결과는 pH 감소에 따라 CEA가 감소하는 경향을 확인하였다.

요각류(*Tisbe* sp.)는 낮은 pH 환경에 20일 동안 성장률이 감소되고, 개체수가 줄어드는 것으로 나타났다. 46일 동안 노출된 단각류(*Monocorophium acherusicum*)보다 개체수에 영향을 더 받는 것이 확인되었다.

이산화탄소에 의한 생물영향은 노출시간, 생물종에 따른 차이뿐만 아니라, 독성종말점(end-point)에 따라 민감도 차이를 보였다. 대사작용, 미생물 군집, 수정률, 성장률이 유사한 결과를 보였으며, 생존율에 대한 독성종말점이 가장 둔감한 것으로 나타났다

<표 2-2> 이산화탄소에 대한 국내 생물개체군별 영향평가 결과

Species	Class	Bio-endpoint	impact	Exposure hours	Contol	LOEC
<i>Vibrio fischeri</i>	Microbial	Biomass	-	12	8.1	7.4
<i>Vibrio fischeri</i>	Microbial	Biomass	-	18	8.1	7.2
<i>Vibrio fischeri</i>	Microbial	Biomass	-	24	8.1	6.8
<i>Perinereis aibuhitensis</i>	Annelid	Energy available	-	168	8.18	7.04
<i>Perinereis aibuhitensis</i>	Annelid	Energy consumption	-	168	8.18	7.53
<i>Perinereis aibuhitensis</i>	Annelid	Cellular Energy Allocation	-	168	8.18	7.53
<i>Paralichthys olivaceus</i>	fish	Cellular Energy Allocation	-	96	8.02	7.69
<i>Paralichthys olivaceus</i>	fish	Cellular Energy Allocation	+	168	8.02	7.04
<i>Paralichthys olivaceus</i>	fish	Cellular Energy Allocation	=	240	8.02	7.04
<i>Oplegnathus fasciatus</i>	fish	DNA damage(blood cell)	-	1	8.22	7.81
<i>Tisbe sp.</i>	Crustacean	Population growth (Naupllar)	-	480	7.99	6.88
<i>Tisbe sp.</i>	Crustacean	Population growth (copepodid)	-	480	7.99	6.88
<i>Tisbe sp.</i>	Crustacean	Population growth (Adult)	-	480	7.99	6.88
<i>Hemicentrotus pulcherrimus</i>	Echinoderms	Development(total body length)	-	72	8.12	7.48
<i>Hemicentrotus pulcherrimus</i>	Echinoderms	Development(post-oral arm length)	-	72	8.12	7.79

<i>Hemicentrotus pulcherrimus</i>	Echinoderms	Fertilization	-	0.33	8.12	7.48
<i>Strongylocentrotus nudus</i>	Echinoderms	Fertilization (egg)	-	0.33	7.96	7.2
<i>Strongylocentrotus nudus</i>	Echinoderms	Fertilization (sperm)	-	0.33	7.96	7.79
<i>Strongylocentrotus nudus</i>	Echinoderms	Fertilization	-	0.33	8.01	7.94
<i>Hemicentrotus pulcherrimus</i>	Echinoderms	Fertilization	-	0.33	7.99	7.69
<i>Tisbe sp.</i>	Crustacean	Survival	-	480	7.99	6.88
<i>Monocorophium acherusicum</i>	Crustacean	Survival	-	1104	7.99	6.61
Community	microbial	Decreased abundance	-	384	7.8	7.4

= No effect, - negative effect increase, + positive effect increase

출처: 김병모 등, 2014

2. 중탄산염 유입 해수(해양 알칼리화)의 생물영향평가 연구사례

다양한 생물분류군을 대상으로 중탄산염의 유입이 생물체에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 문헌리뷰를 진행하였다. Scopus, web of science에서 ‘bicarbonate biological response’, ‘bicarbonate bioassay’를 키워드로 하여 검색한 결과 약 100편에 달하는 논문이 검색되었으며, 이 중 해양 생물에 대해 다루는 논문 36편을 정리하였고, 이 중 대표 생물분류군별로 8편을 집중분석하였다.

문헌리뷰 결과, 중탄산나트륨에 대한 생물영향평가자료가 대부분을 차지 했으며(<표 2-3> 참조), 중탄산염은 일부 어류에 대한 연구가 수행되었다(wilson et al., 2002).

중탄산나트륨에 대한 생물 민감도는 개체군 차이에 따라 매우 상이한 것으로 조사되었다. 미세조류 및 식물의 경우 일정농도의 중탄산나트륨을 노출 시켰을 때, 성장속도 및 개체수가 증가하는 영향이 관찰되었다.

반면 동물성플랑크톤, 다모류 및 어류의 경우, 중탄산나트륨에 비교적 큰 내성을 지니고 있는 것으로 나타났지만 고농도의 중탄산나트륨에 노출될 경우 아/치사 영향이 나타날 수 있는 것으로 추정된다.

산호, 이매패류와 같이 탄산칼슘을 원료로 하는 석회화 생물들의 경우, 대체적으로 중탄산나트륨의 증가가 석회화 효율을 증가시키지만, 일부 종의 경우, 낮은 pH의 해수와 함께 중탄산염을 노출 시킬 경우, 석회화가 감소하였다.

대부분의 생물 개체군에서, 초기 생활사단계일 때, 중탄산나트륨에 대한 민감도가 성체보다 높은 것으로 확인 되었다. 따라서 중탄산나트륨에 대한 해양생물의 영향은 1) 중탄산나트륨 형태/농도 2) 발달단계 3) 골격의 구성에 따라 종 특이적인 생물학적 반응을 나타내는 것으로 보인다.

〈표 2-3〉 중탄산나트륨(Sodium bicarbonate)에 의한 생물개체군별 영향평가 사례

Target organisms		Experimental Condition		Effect	References	
		Range(mg/L)	Duration	End point	Result	
Microalgae	<i>Chlorella vulgaris</i>	4,200-16,800	72 h	성장률(h ⁻¹)	성장률 감소	Richmond et al., 1982
	<i>Chlorella salina</i>	84-420	15 d	성장률(h ⁻¹)	성장률 증가	Jayasankar & Valsala, 2008
	<i>Tetraselmis suecica</i>	0, 1,000, 2,000	28 d	Pigment(cell ⁻¹)	pigment 증가	White et al., 2013
Coral	<i>Porites porites</i>	42-672	8 h	석회화 (nmol CaCO ₃ h ⁻¹ μg chl ^{a-1})	석회화 증가	Herfort et al., 2008
	<i>Acropora</i> sp.	84-672	8 h	석회화 (nmol CaCO ₃ h ⁻¹ μg chl ^{a-1})	석회화 증가	Herfort et al., 2008
Decapoda	<i>Paratya australiensis</i>	750-3,000	10 d	Mortality (LC _{10,50})	1273 mgL ⁻¹	Vera et al., 2014
Bivalve	<i>Lampsillis siliquoidea</i>	256-2488	4 d	LC ₅₀	1120 mgL ⁻¹	Harper et al., 2014
Fish	<i>Cyprinus carpio</i>	420	120 h	Plasma pH	pH 급격히 증가 후, 감소	Claiborne et al., 1986

3. 종민감도 분포를 활용한 CO₂ 생물영향기준 도출 사례

이산화탄소 생물영향기준 도출연구를 김병모 등(2014)은 CO₂ 해양지중 저장에 의한 유입 CO₂ 노출에 따른 국내종의 생물영향자료를 수집하고, 안전기준 도출 연구를 수행하였다.

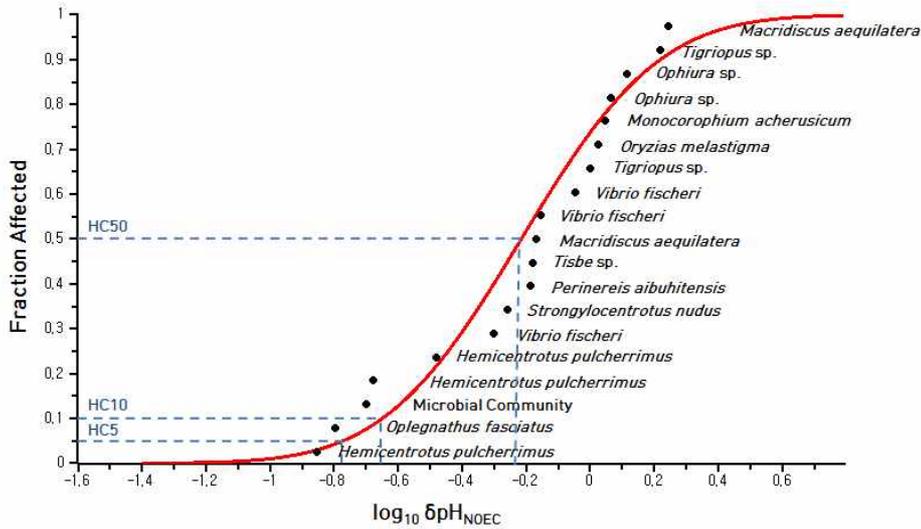
CO₂ 노출 농도 범위는 생물종에 따라 380 ~ 30,100 ppm에서 CO₂ 가스를 해수에 버블링 시켜, 0.33~1,104 시간을 노출시켰다. 종말점은 시험생물에 따라 대사영향, 수정, 성장, 생존으로 구분하여 정리하였다.

평가에 이용된 생물종은 발광미생물, 두토막눈썹참갯지렁이, 넙치, 단각류, 요각류, 돌돔, 말뚝성게, 둥근성게, 미생물 군집영향, 이매패류, 거미불가사리, 해산송사리 등 이었다.

CO₂ 생물영향기준은 종민감도분포(Species Sensitivity Distribution, SSD)를 활용하여 생물의 5% 정도가 피해를 미칠 수 있는 농도수준을 분석하는 HC5 (Hazardous Concentration)값을 추정하였다.

SSD 추정 도구는 네덜란드 국립환경보건연구소(Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, RIVM)에서 제공하고 있는 ETX 2.1 프로그램을 이용하였다. 종민감도분포 추정 모델을 이용하여 잠정적 CO₂ 안전기준으로 최종 δ pH 0.165를 도출하여 제시하였다. 이 값은 해양에 노출된 생물이 pH 값 0.165의 변화에도 평가된 생물 5%는 영향을 받을 수 있는 수준으로 제시한 값이다. 이 연구를 통해 초기평가 수준에서 이산화탄소 단일 요인에 의한 해양 생물을 보호 할 수 있는 pH 변화 수준을 추정하고 제시하였다.

$\delta\text{pH}_{\text{NOEC}}$ Species Sensitivity Distribution



<그림 2-9> CO₂의 잠정적인 안전기준 도출을 위한 종민감도 분포 (SSD) 추정 사례

출처: 김병모 등, 2014

해수내 이산화탄소 생물영향은 직접적인 기체상 CO₂ 농도에 의한 생물 영향을 확인하는 것은 불가능하다. 해수에 유입된 CO₂는 이온상태로 존재하게 되고, 지속적인 평형반응과 탄산염 형태로 변화를 하게 되어 단일 영향요인으로 CO₂ 농도에 대한 생물영향을 추정하는 것은 한계가 존재한다. 해수 내 pH 변화는 CO₂ 농도에 의해서만 조절되는 것은 아니기 때문이다. 따라서 pH 변화에 대한 복합적인 요인을 고려한 생물영향평가가 수행되어야 할 것이다.

제3장 연구방법

본 장은 대기중 이산화탄소(carbon dioxide, CO₂)가 해양에 저장과 격리 될 때, 유입되는 CO₂와 고농축 중탄산염에 대한 해양생물영양 평가와 분석방법을 서술하였다. 분석은 생물영양평가결과를 이용하여, 해수내 pH 변화의 복합요인을 고려한 최적 해양생물보호수준 결정을 위한 평가를 수행하였다.

제1절 해수 유입 CO₂ 증가에 따른 생물영향평가 방법

해수 내 CO₂ 농도 증가는 해수 pH를 감소시키고, 산성화에 영향을 준다. 본 절은 해수에 유입된 이산화탄소(CO₂-induced seawater)의 해양생물영향을 평가하기 위하여, 다양한 해양생물의 산성화된 해수 pCO₂ 농도에 대한 생태독성 관련 문헌 및 자료를 수집하였다.

수집된 자료는 해양산성화에 의한 해양생물의 치사 및 아치사, 생식 영향자료를 대부분 활용하였다. 주요 시험생물 노출방법은 CO₂ 가스를 농도별로 해수 내 주입하여 pH를 낮추는 방식으로 생물노출실험을 진행하였다.

본 논문에서는 해수 내 이산화탄소와 중탄산염 유입에 의한 pH 변화에 의한 pCO₂와 DIC 농도에 의한 생물영향을 비교분석하기 위해, 20종의 해양생물에 pCO₂가 미치는 생태독성영향에 대한 102가지의 자료를 수집하였다(Basallote et al., 2012; Bignami et al., 2013; Crim et al., 2011; Dickinson et al., 2012; Eberlein et al., 2016; Kikkawa et al., 2004; Moon et al., 2013a, 2013b; Sung et al., 2010; Sung et al., 2014; Tatters et al., 2013; Van de Waal et al., 2013; Watson et al., 2012; Wu et al., 2010).

평가대상 자료는 <표 3-1>에 정리하였다. 영향평가 대상자료는 국내 시험결과와 김병모 등(2014)의 CO₂ 생물영향기준 설정에 활용된 생물군 분류를 고려하여 결정하였다.

pCO₂ 노출 농도는 196 ~ 97,705 ppmv 였으며, 해당하는 pH 범위는 5.50 ~ 8.30였다. DIC농도는 pH, pCO₂, 염분 및 온도에 근거하여 CO₂SYS 프로그램(<http://cdiac.ornl.gov/ftp/co2sys>)으로 계산하였다(Lewis and Wallace, 1998). 계산된 DIC 농도는 알칼리화된 해수(HCO₃⁻-induced seawater)의 생물영향과 비교하기 위해 활용하였다.

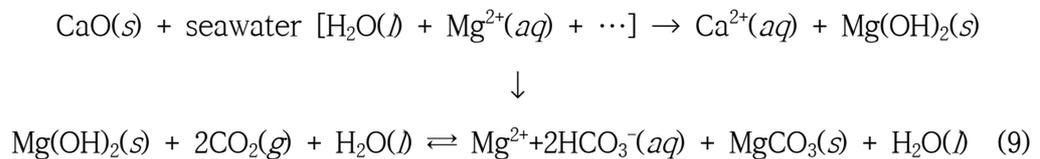
<표 3-1> 유입 CO₂의 해양생물영향 평가대상 문헌

Taxon	Species	Endpoints	References
Bacteria	<i>Vibrio fischeri</i>	Luminescence inhibition	Sung et al., 2010
Microalgae	<i>Alexandrium fundyense</i>	Growth rate inhibition	Eberlein et al., 2016
	<i>Chaetoceros</i>	Growth rate inhibition	Tatters et al., 2013
	<i>Coscinodiscus</i>	Growth rate inhibition	Tatters et al., 2013
	<i>Cylindrotheca</i>	Growth rate inhibition	Tatters et al., 2013
	<i>Navicula</i>	Growth rate inhibition	Tatters et al., 2013
	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Growth rate inhibition	Wu et al., 2010
	<i>Pseudo-nitzschia</i>	Growth rate inhibition	Tatters et al., 2013
	<i>Thalassiosira</i>	Growth rate inhibition	Tatters et al., 2013
	<i>Thoracosphaera heimii</i>	Growth rate inhibition	Van de Waal et al., 2013
Copepod	<i>Tisbe sp.</i>	Mortality	Moon et al., 2013a
Amphipod	<i>Monocorophium acherusicum</i>	Mortality	Moon et al., 2013a
Polychaete	<i>Perinereis aibuhitensis</i>	Cellular energy allocation inhibition	Moon et al., 2013a
Echinoiderm	<i>Strongylocentrotus nudus</i>	Fertility inhibition	Sung et al., 2014
Bivalve	<i>Crassostrea virginica</i>	Mortality	Dickinson et al., 2012
	<i>Tridacna squamosa</i>	Mortality	Watson et al., 2012
Gastropod	<i>Haliotis kamtschatkana</i>	Growth rate inhibition	Crim et al., 2011
Fish	<i>Sparus aurata</i>	Mortality	Basallote et al., 2011
	<i>Pagrus major</i>	Mortality	Kikkawa et al., 2004
	<i>Rachycentron canadum</i>	Mortality	Bignami et al., 2013

제2절 고농축 중탄산염 증가에 따른 생물영향평가 방법

고농축 중탄산염은 생물노출 실험사례가 전무하다. 본 논문에서는 고농축 중탄산염의 해양생물영향을 파악하기 위해 생물노출실험을 수행하였다. 일반적으로 고농축 중탄산염 저장기술에서는 생석회와 해수를 반응시켜 고농도 중탄산염으로 전환한다.

하지만, 본 시험에서는 생물노출 시험농도를 일정하게 유지하기 위해 제조하여 사용했다. 최종산물 반응식은 식 (9)와 같이 CO₂ 가스와 수산화마그네슘을 반응시켜, 수용액상의 HCO₃⁻와 탄산마그네슘으로 전환시켰다.



제조방법은 2 L 유리비커에 인공해수 1 L 및 수산화마그네슘(Mg(OH)₂, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) 13.0 g을 30분 동안 마그네틱 교반기로 혼합하였다. 15% CO₂ 가스를 분당 500 mL(유량조절장치 사용)로 주입하며 pH 변화를 관찰하였다(Seven Compact, Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland).

샘플의 pH가 7.8에 이를 때 CO₂ 가스 주입을 멈추고 변화된 pH 결과 값을 기록하였고, 1시간 동안 더 이상의 pH가 변화하지 않을 때, 생성물을 0.45 μm 셀룰로즈 아세테이트 필터지를 통해 여과하고, 여과 후 생성된 고농도의 DIC 원액은 40 mL 바이알에 가득 넣어 테플론 처리된 스크류 캡에 밀봉하였다.

수용액상의 HCO₃⁻로 전환된 CO₂ 가스의 분석을 위해 인공해수를 이용

하여 샘플을 5배 희석하였고, 중탄산염 농도는 직접 분석이 가능한 용존 무기탄소(DIC)를 분석하였다.

DIC 분석은 TOC-L(Shimadzu, Kyoto, Japan)과 비분산형 적외선 분석계(Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하였다. 마그네슘 이온의 농도는 이온선택성 전극(C-CIT Sensors, Wadenswil, Switzerland)으로 분석하였다.

제조된 고농축 중탄산염으로 DIC 농도 증가에 대한 잠재적 생태독성 영향을 평가하였다. 평가대상 생물종은 해양 박테리아(*Vivrio fischeri*), 3종 미세조류(*Dunaliella salina*, *Isochrysis galbana*, *Nannochloropsis oculata*), 요각류(*Tigriopus japonicus*), 로티퍼(*Brachionus plicatilis*), 단각류(*Monocorophium acherusicum*), 극피동물(*Strongylocentrotus nudus*), 이매패류(*Crassostrea gigas*), 어류(*Cyprinodon variegatus*)를 포함한 10종의 해양생물로 하였다.

준비된 고농축 원액을 멸균된 자연해수로 희석하여 여러 농도의 용액으로 만들었으며, 희석된 DIC용액을 사용하여 해양생물에 대한 노출 실험을 진행하였다. 자세한 실험 조건 및 방법은 <표 3-2>에 정리하였고, 수질측정 결과는 부록에 나타냈다. 노출된 DIC 농도는 3.0 mM에서 190 mM, pH 값은 7.61에서 8.45였다. 각 노출시험은 3~4회 반복하였다.

〈표 3-2〉 고농축 중탄산염 생물영향평가 생물종별 시험법과 노출 조건

Taxon & Species	DIC concentrations (mM)	Bicarbonate concentrations (mM)	pH	Replicates (n)	Exposure duration (h)	Endpoints	Test methods & References
Bacterium							
 <i>Vibrio fischeri</i>	3.0–190 ^a (8 levels)	2.8–180	7.72–8.04	3	0.5	Luminescence inhibition	ISO 11348-2008 (ISO, 2007)
Microalgae							
 <i>Dunaliella salina</i>	4.0–180 (10 levels)	3.8–170	7.61–8.01	4	72	Growth rate inhibition	ASTM E1218-97 (ASTM, 1997)
 <i>Isocrysis galbana</i>	3.0–180 (8 levels)	2.8–170	7.87–8.05	4	72	Growth rate inhibition	
 <i>Nannochloropsis oculata</i>	4.0–140 (10 levels)	3.9–140	8.03–8.37	4	72	Growth rate inhibition	
Copepod							
 <i>Tigriopus japonicus</i>	3.0–170 (8 levels)	2.9–160	8.00–8.23	4	48	Mortality	ASTM E2317-04 (ASTM, 2012b)
Rotifer							
 <i>Brachionus plicatilis</i>	4.0–140 (7 levels)	3.8–140	7.89–8.09	4	24	Mortality	ASTM E1440-91 (ASTM, 2012a)
Amphipod							
	3.0–170	2.9–160	8.00–8.23	4	96	Mortality	ASTM

Taxon & Species	DIC concentrations (mM)	Bicarbonate concentrations (mM)	pH	Replicates (n)	Exposure duration (h)	Endpoints	Test methods & References
 <i>Monocorophium acherusicum</i>	(8 levels)						E1367-03 (ASTM, 2014)
Echinoderm							
 <i>Strongylocentrotus nudus</i>	3.0–140 (13 levels)	3.0–130	7.83–8.00	3	0.66	Fertility inhibition	US EPA 1008.0 (US EPA, 2002)
Bivalve							
 <i>Crassostrea gigas</i>	5.0–180 (7 levels)	4.9–170	8.06–8.29	4	96	Mortality	Kurihara et al., 2007
Fish							
 <i>Cyprinodon variegatus</i>	4.0–190 (12 levels)	3.1–190	7.75–8.45	4	96	Mortality	US EPA 1004.0 (US EPA, 2002)

^a Test solutions for DIC exposure were prepared using the serial dilution method.

1. 발광미생물 시험방법

발광미생물은 해양환경공정시험기준 및 ISO 11348(1998)규정에 따라 시험하였다. 각 시험구별로 발광미생물(*Vibrio fischeri*)을 30분간 노출 시킨 후, N-tox™을 이용하였다. 발광저해도는 노출 전·후 의 발광량 변화를 측정하였다. 50% 발광저해가 일어나는 농도(EC₅₀)를 각 시료마다 추정하고, 측정값과 대조값을 비교하여 상대적인 독성비교평가를 수행하였다. 상세 시험조건은 <표 3-3>에 나타냈다.

<표 3-3> 고농축 중탄산염에 노출된 발광미생물 상세 시험조건

항목	조건
시험생물	N-Tox VF201 (<i>Vibrio fischeri</i> , NRRL B-11177)
HCO ₃ ⁻ 농도 구배 (mg L ⁻¹)	120(대조구), 153, 304, 467, 780, 1,340, 3,049, 5,640, 10,904
노출기간	30분
시료 희석액	N-Tox DSW204
시험 온도	15°C ~ 25°C
시험 용기	96 well plate
시료 검정 구간	시료 원액
발광박테리아 주입량	25 µl
시료 당 반복수	4반복
시험방법	지수식 시험방법 (시험기간 중 시험용액을 교환하지 않는 시험)
염분	20 psu (염분 보정이 필요한 시료)
측정기기	N-Tox Model 200
최종측정치	노출 30분 후 발광저해율 (% Effect)
시험적합도	표준독성물질 : 아연, 페놀, 크롬의 표준독성값 적합 여부

2. 미세조류 시험방법

미세조류 성장률 시험은 ASTM E1218, USEPA 712, OECD 201(1984)의 시험법을 활용하여 진행하였다. 미세조류는 멸균자연해수에 배양시킨 후 실험에 사용하였다. 각 시험구당 10,000 ~ 20,000 cells/mL 농도로 투입하였다. 투입 후, 20 °C ± 1 °C, 광 조건에서 먹이 공급 없이 72시간 배양하였다.

미세조류를 이용한 성장률 시험은 72시간 노출이 끝난 후, 대조구 시료를 분취하고 1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16로 희석시켜 형광량을 측정하였다. 형광량 측정이 끝난 시료를 루골용액으로 고정하여, 현미경으로 계수하였다. 미세조류의 cell 수와 형광값의 검량선을 작성하여 cell 수를 계산하였다. 상세 시험조건은 <표 3-4>에 나타냈다.

<표 3-4> 고농축 중탄산염에 노출된 미세조류 상세 시험조건

항 목	조 건
시험 기간(h)	72h
중탄산염농도 구배 (mg/L)	110(대조구), 171, 244, 384, 707, 1,330, 2,573, 5,277, 10,381
시험 온도(°C)	21°C ± 1°C
광조건	24 : 0(L : D)
시험 용기	50 mL culture flask
시험수 부피	27 mL + 미세조류 3 mL
시험수 교환	없음
생물 개체수	10,000 ~ 20,000 cells/mL
실험구별 반복수	4 이상
먹이	공급하지 않음
최종 측정치	상대 성장률(Relative Growth Rate)
적합도 판정	72시간 이후 세포 성장률이 초기 값의 16 배 이상, 72시간 동안의 평균 CV 값이 35% 미만

3. 요각류 시험방법

요각류 생존율 영향평가 측정시험은 ASTM E2317-04 가이드라인을 근거하여 *Tigriopus japonicus*를 시험액에 48시간 동안 노출시킨 후 생존율을 평가하였다. 요각류 선별은 망목 200 µm인 표준체는 통과하고 100 µm 표준체는 통과하지 않는 어린 개체 중, 외관상 상처나 부속지의 손상이 없는 움직임이 활발한 개체만을 현미경으로 선별하여 이용하였다.

반복수는 5개 이상으로 하였고, 시험액 부피는 최소 10 mL 이상으로 진행하였다. 준비된 요각류를 각 시험 용기에 10 마리씩 투입하였다. 생물 투입 후 22 °C ± 1 °C 조건에서 배양하여 48시간 동안 먹이공급이 없는 지수식 방법으로 실험하였다. 최종 생존율은 생존 개체수에 근거하여 계산하였다. 상세 시험조건은 <표 3-5>에 나타났다.

<표 3-5> 고농축 중탄산염에 노출된 요각류 상세 시험조건

항 목	조 건
시험 기간(h)	48h
중탄산염농도 구배 (mg/L)	120(대조구), 178, 245, 383, 654, 1,156, 2,336, 4,824, 9,478
시험 온도(°C)	22 ± 1
시험 염분(psu)	5 ~ 35
광조건	16L : 8D
시험 용기	6-well plate
시험수 부피	10 mL
시험수 교환	없음
생물 개체수	10 마리
실험구별 반복수	3 이상
시험 생물 크기	100 ~ 200 µm(표준체 기준)
먹이, 폭기	공급하지 않음
최종 측정치	생존율(사망률)
적합도 판정	대조구에서 생존율 90% 이상

4. 윤충류 시험방법

윤충류(*Brachinous plicatilis*) 생물영향은 ASTM E 1440-91 가이드라인에 따라 진행하였다. 시험대상 로티퍼는 부화 후 2시간 이내의 개체를 사용하였다. 준비된 시험액에 10 마리씩 투입하였다. 투입 후 25 °C ±1 °C, 암조건에서 먹이 공급없이 24시간 배양하였다. 시험 종료 후 각 시험구에서 생존 개체수를 계수하였다. 사망 개체 판별은 운동성 부족, 내부조직 제거, 섬모관 수축 등으로 판별했다. 상태 파악이 어려울 경우 저작기 및 발 운동을 포함하여 운동성이 부족할 때 사망으로 간주하였다. 상세 시험 조건은 <표 3-6>에 나타냈다.

<표 3-6> 고농축 중탄산염에 노출된 윤충류 상세 시험조건

항 목	조 건
시험 기간(h)	24h
중탄산염농도 구배 (mg/L)	114(대조구), 169, 232, 361, 617, 1,103, 2,114, 3,688, 8,248
시험 온도(°C)	25 ± 1
시험 염분(psu)	17 ~ 23
광조건	빛 차단
시험 용기	24 well plate
시험수 부피	1 mL
시험수 교환	없음
생물 개체수	10마리
실험구별 반복수	3 이상
시험 생물 크기	부화 후 2시간 이내
먹이	공급하지 않음
폭기	용존산소 포화도가 80 % 이하일 경우에만 폭기
최종 측정치	생존율(사망률)
적합도 판정	대조구에서 생존율 90% 이상

5. 단각류 시험방법

단각류 시험은 저서성 단각류(*Monocorophium acherusicum*)를 4일간 중탄산염 시료에 노출시킨 후, 각 실험구와 대조구의 생존율 또는 사망률을 비교하여 평가하였다.

단각류 선별은 망목 500 μm 인 표준체는 통과하고 300 μm 표준체는 통과하지 않는 어린 개체 중, 외관상 상처나 부속지의 손상이 없는 움직임이 활발한 개체만을 현미경으로 선별하여 이용하였다.

중탄산염 시료가 담긴 250 mL 비커에 시험생물을 10 마리씩 투입한 시점으로부터 4일 동안 노출하였고, 배양기간 동안 폭기를 지속하며, 증발로 인하여 염분이 1 psu 이상 증가할 경우에는 증류수를 첨가하여 시험 시작 시점의 염분으로 조절하였다.

4일 노출된 생존 개체를 계수하여, 비커별로 생존율을 계산하고, 이를 평균하여 시험구별 생존율로 제시하였다. 이때, 단각류의 사망 판정이 불분명할 경우에는 10초 이상 움직임이 없는 개체는 사망한 것으로 간주하였다. 상세 시험조건은 <표 3-7>에 나타냈다.

<표 3-7> 고농축 중탄산염에 노출된 단각류 상세 시험조건

항 목	조 건
시험 기간(h)	96h
중탄산염농도 구배 (mg/L)	120(대조구), 178, 245, 383, 654, 1,156, 2,336, 4,824, 9,478
시험 온도(°C)	22 ± 1
시험 염분(psu)	30 ± 1
광조건	빛 차단
시험 용기	250 mL 비커
시험수 부피	200 mL
시험수 교환	없음
생물 개체수	10마리
실험구별 반복수	4 이상
시험 생물 크기	300 ~ 500 μm(표준체 기준)
먹이	공급하지 않음
폭기	용존산소 포화도가 80 % 이하일 경우에만 폭기
최종 측정치	생존율(사망률)
적합도 판정	대조구에서 생존율 90% 이상

6. 극피동물 시험방법

성게 수정률 시험은 USEPA 1008.1에 따라 진행하였다. 성게를 이용한 생물영향평가는 제조된 중탄산염에 성게(*Strongylocentrotus nudus*)의 정자를 20분 동안 노출 후 알을 주입하고, 다시 20분 동안 기다린 후 정상적으로 수정이 이루어진 수정란과 그렇지 못한 미수정란의 비율로 영향을 평가하는 시험이다(USEPA, 1995).

성게의 알과 정자의 방출을 유도하기 위하여 입 주변의 체막에 KCl을 주입한 후 생식공으로 부터 나오는 정자와 알을 수거하였다. 준비된 시료 2 mL을 well-plate에 주입하고, 희석된 정자를 50μl씩 주입한 후, 15°C에

서 20분간 노출했다. 노출이 완료된 후 알을 100 μ 씩 주입하고 다시 20분간 기다린다. 실험이 완료되면 100 μ 의 포르말린으로 고정하여 발생을 중지시키고, 검경하여 수정된 알과 수정되지 않은 알을 계수하였다. 상세 시험조건은 <표 3-8>에 나타났다.

<표 3-8> 고농축 중탄산염에 노출된 극피동물 상세 시험조건

항 목	조 건
노출 시간	20분 + 20분
온도	20 °C \pm 1°C
염분	32 psu
시험 용기	24 well plate
시료 부피	2 mL
반복수	3 반복
알과 정자의 주입량	정자: Dry semen 1/400 dilution. 알: 200 (\pm 10%)
폭기	없음
먹이	없음
최종 측정	수정률

7. 이때패류 시험방법

바지락 생존율 측정시험은 Kurihara et al.(2007)의 시험방법을 차용하여 바지락(*Ruditapes philippinarum*)을 중탄산염 해수에 각각 96시간, 10일 동안 노출시킨 후 생존율을 평가하였다.

바지락은 염분 31 ~ 33 psu, 수온 17 ~ 20 °C 조건에서 7일간 순치한 후, 작은 개체를 사용하였다. 준비된 시험액에 굴을 각 시험구별로 5마리씩 투입하였다. 투입 후, 수온 17 °C ~ 20 °C을 유지하며 배양하였다. 급

성 시험은 96시간, 만성 시험 10일간 시험 진행하였다. 2일에 한 번씩 시험액을 전체 환수하였으며, 환수 후 *Isochrysis galbana*, *Nannochloropsis oculata*, *Cheatoceros gracilis*을 동일 1:1:1 비율로 혼합하여 먹이 공급하였다.

시험 진행하는 동안 매 24시간마다 생존 개체수를 계수하고 사망한 개체를 제거하였다. 실험 종료(급성 96시간, 만성 10일) 후 생존 개체수에 근거하여 계산하였다. 사망여부는 폐각을 벌리고 있는 개체 가운데 인위적인 자극을 가하여 반응이 없는 개체를 사망개체로 판단하였다. 상세 시험조건은 <표 3-9>에 나타냈다.

<표 3-9> 고농축 중탄산염에 노출된 이때패류 상세 시험조건

항 목	조 건
시험 기간	급성(96h), 만성(10일)
중탄산염 농도 구배 (mg/L)	112(대조구), 130, 301, 730, 1,427, 2,917, 5,580, 10,116
시험 온도(°C)	21°C ± 1°C
시험 염분(psu)	31 ~ 33 psu
광조건	16L : 8D
시험 용기	1 L 유리 비이커
시험수 부피	1 L
시험수 교환	2일마다 전체 환수
생물 개체수	5 마리
실험구별 반복수	4
먹이	급성(공급하지 않음), 만성(미세조류 <i>Isochrysis galbana</i> , <i>Nannochloropsis oculata</i> , <i>Cheatoceros gracilis</i> 동일 1:1:1 비율로 혼합하여 공급)
최종 측정치	생존율(사망률)

8. 어류 시험방법

어류생존율 영향평가는 USEPA method 1004.0 규격에 근거하여 양두모치(*Cyprinodon variegatus*) 치어를 중탄산염 해수에 96시간 동안 노출시킨 후 생존율을 평가하였다.

어류 수정란으로부터 부화한 지 14일 이하의 개체를 확보하고, 확보된 개체의 나이가 1일 이상 차이나지 않은 개체를 선별하여 시험에 사용하였다. 대조구로 사용되는 시험수는 인공해수를 이용하였다.

시험의 반복수는 4개 이상으로 하며 시험액 부피는 최소 200 mL 이상으로 하였다. 준비된 어류 치어를 각 시험 용기에 10 마리씩 투입하였는데, 이때 생물은 육안으로 움직임이 활발하고 외부 형태에 이상이 없는 건강한 개체만을 선별하여 투입하였다.

생물 투입 후 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 조건에서 배양하였으며, 배양시작 46시간 경과 후 알테미아 유생(24시간 미만 개체) 0.2 mL를 먹이로 공급하고, 이로부터 2시간 경과 후 시험액을 전량 교환하였다.

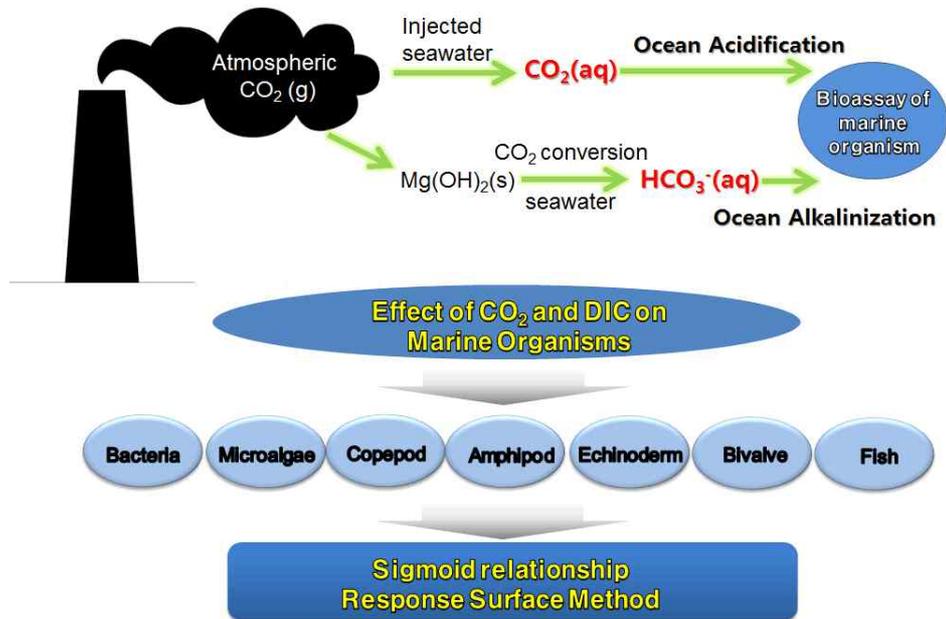
양두모치를 이용한 생존율 영향평가는 배양하는 동안 매 24시간마다 생존 개체수를 계수하고, 사망한 개체가 발견되면 즉시 제거하여 최종 생존율은 96시간 경과 후의 생존 개체수에 근거하여 계산하였다. 상세 시험 조건은 <표 3-10>에 나타냈다.

<표 3-10> 고농축 중탄산염에 노출된 어류 상세 시험조건

항 목	조 건
시험종류	해수 영향평가
시험 기간(h)	96h
중탄산염 농도 구배 (mg/L)	103(대조구), 190, 293, 473, 826, 1,624, 3,466, 6,894, 11,198
시험 온도(°C)	20 ± 1
시험 염분(psu)	5 ~ 32
광 종류 및 주기	형광등, 16h light : 8h dark
배양 용기	250 mL 비커
시험수 부피	최소 200 mL 이상
시험수 교환	노출시작 2일후에 1회 교환
생물 개체수	10마리
실험구별 반복수	4 이상
시험 생물 크기	부화 후 1 ~ 14일 개체 중 1일 이상 차이나지 않는 개체
먹이	노출시작 2일 후에 알테미아 0.2 mL 공급
폭기	용존산소 4.0 mg/L 이상 유지 또는 100 bubbles/min
최종 측정치	생존율(사망률)
사망개체의 관찰	24, 48, 72, 96 h
적합도 판정	대조구에서 생존율 90% 이상

제3절 생물영향평가 결과 분석 방법

생물영향평가 결과 분석은 <그림 3-1>과 같이 수행하였다. 단일요인 (pCO_2 , 중탄산염)에 따른 추정은 S자형 관계곡선(sigmoid curve)을 활용한 용량-반응관계를 활용하였고, pH 변화에 의한 해수 내 복합요인에 대한 생물영향 추정은 표면반응분석법을 활용하였다.



<그림 3-1> 해수 유입 물질(CO_2 , HCO_3^-)에 따른 해양생물영향평가 및 분석 모식도

1. 용량반응관계를 활용한 요인별 생물영향 독성자료 분석

일반적인 생물영향자료 분석은 용량-반응관계(Dose-response relationship)를 통해 파악한다. 본 시험의 용량-반응곡선은 pH 크기, DIC 농도의 개별요인별 해양생물에 대한 생태독성영향 자료를 이용하여 산출

하였으며, Windows 용 Sigma Plot(Version 10.0, SPSS, Chicago, IL)을 이용하여 S자형 상관관계(Sigmoid relationship)를 적용하였다.

영향크기는 20%(EC20), 50%(EC50), 80%(EC80)의 생물 피해를 유발하는 영향농도 범위로 계산하였다. 생물독성 영향범위 분석은 ToxCalc™ 프로그램을 사용하였다(Ver. 5.0, Tidepool Scientific Software, McKinleyville, CA).

2. 복합요인에 대한 영향력 분석과 최적 생물보호수준 추정방법

본 논문에서는 해수내 pH, pCO₂ 및 DIC의 변화 등 복합 요인에 의한 생물저해영향 최적수준을 추정하기 위해, 반응표면분석법(Response Surface Method, RSM)를 적용하여 분석하였다.

RSM 분석은 (1)결측치 보정(missing value imputation), (2) 기초통계분석 (3)영향력 분석, (4)최적 조건 산출(optimization) 단계를 진행하였다. 최적 조건 산출 과정은 회귀분석, Change point 찾기, 반응표면분석(Response surface Method)순으로 수행하였다(<그림 3-2> 참조).

평가대상 자료는 앞 절에서 수행한 산성화된(CO₂ 유입)해수, 알칼리화된(고농축 중탄산염 유입)해수의 생물영향 평가자료를 생물종별 반복수를 포함한 raw data(n=469)를 모두 이용하여 정리하였다.

알칼리화(고농축 중탄산염 유입) 생물영향자료는 pCO₂ 농도를 실측하지 못해 자료의 결측이 발생하였다. 결측치를 보완하는 방법(missing value imputation)으로는 GAMLSS(Generalized Additive Model for Location, Scale, and Shape) 방법을 적용하였다(Rigby and Stainopoulos, 2005). GAMLSS는 pH와 같이 정규성 검정 결과, 비정규를 따르는 non-normal의 경우 사용가능하다.

GAMLSS는 분포 함수의 매개 변수가 설명 변수에 대하여 선형·비선형

이나 비모수적 함수로 가정하는 확률론적 접근 방법으로 평균, 분산과 함께 모든 매개 변수에 대해 적용할 수 있다는 장점이 있다. 분석은 R 3.6.1 package “ImputeRobust” 와 “gamlss” 이용하였다.

생물 저해율에 대한 pH, pCO₂, DIC의 복합요인별 영향력을 분석은 다중선형회귀분석법(multiple linear regression)을 적용하여, SPSS 25를 사용하여 분석하였다. pH, pCO₂, DIC가 저해율에 영향을 주는 주요 요인인지를 알아보고, 그에 따른 예측식을 도출하였다. 이 결과는 반응표면분석에서 조건에 따른 생물 저해율에 대한 실험값 추정에 활용을 하였다.



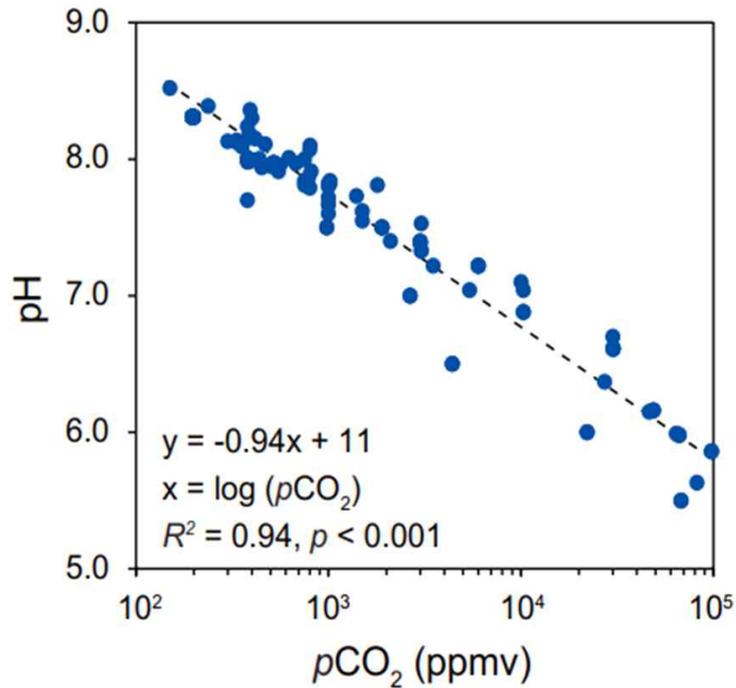
<그림 3-2> 복합요인(pH, pCO₂, DIC 변화)에 의한 생물보호 최적조건 산출방법

제4장 이산화탄소 해양저장방법에 따른 생물영향평가 결과

제1절 이산화탄소 유입(산성화)에 의한 생물영향

이산화탄소 유입된 해수의 생물영향은 일정한 크기 $p\text{CO}_2$ 노출에 의한 9개 분류군의 20개 생물종에 대한 결과를 정리하였다(〈표 4-1〉 참조). $p\text{CO}_2$ 농도가 높아지고, pH가 낮아질수록 생물저해율은 높아지는 경향을 확인하였다.

해수내 $p\text{CO}_2$ 유입에 의한 pH 변화는 $p\text{CO}_2$ 주입량 증가에 따라 감소함을 보여주었다. 결정계수(coefficient of determination)는 0.94로 $p\text{CO}_2$ 농도에 따른 pH 감소는 상관성이 확인되었다. 해양생물에 대한 노출시험에서 CO_2 가스로 산성화된 해수는 최소 pH 5.5까지 감소하였다(〈그림 4-1〉 참조).



<그림 4-1> 해수내 pCO₂ 농도와 pH 변화 사이의 상관관계 분석 결과

계산된 용존무기탄소(DIC) 농도는 최대 7.7 mM 까지 약간 증가하였으며, 산성화(CO₂-induced seawater)된 해수는 DIC농도를 미미하게 증가시키는 것으로 나타났다. DIC 농도는 pCO₂ 농도와 pH 값을 활용하여 계산된 값을 나타냈다(<표 4-1> 참조).

발광미생물(*Vibrio fischeri*)은 pCO₂ 농도 3,000 ppm, DIC 2.43 mM에 노출 됐을 때, 50%의 발광 저해율을 보였다. 미세조류(micro algae)는 성장 저해가 pCO₂ 농도 1,400ppm 이상에서 일부 종(*Thoracosphaera heimii*)에서 보였으며, 대부분 종과 노출 농도에서 영향이 나타나지 않았다. 요각류(copepod)와 단각류(amphipod)는 pCO₂가 10,300ppm 이상 노출되면 60% 이상 사망하는 결과를 보였다. 이 pCO₂ 농도에서 DIC 농도는 2.73 mM으

로 계산됐다.

다모류(Polychaete)는 pCO₂ 3,030ppm에서 81%이상의 저해율을 보였다. 10,300ppm에서는 68.8%로 12.2% 감소하였고, 고농도인 30,100ppm에서 75% 저해율을 보였다.

pCO₂ 농도와 pH 변화에 가장 민감한 생물은 성게(*Strongylocentrotus nudus*)로 pCO₂ 380ppm, pH 7.98, DIC 1.18mM에서 10% 생물저해율을 보였으며, pCO₂ 450ppm, pH 7.91, DIC 1.45mM에서 55% 저해율로 나타났다. pCO₂ 변화가 70ppm의 차이에서도 민감한 결과를 보였다. pCO₂ 변화에 노출된 생물 저해율은 극피동물 영향이 상대적으로 민감한 것으로 확인되었다.

이매패류(bivalve)는 pCO₂ 농도 470ppm ~ 676ppm에 노출 될 때 성장저해율이 20% 정도 보였다. 복족류(Gastropod)는 pCO₂ 농도가 400 ppm에서 성장저해 35%를 보였고, 800 ppm에서 60%의 영향을 보였다. 이매패류와 복족류는 pCO₂ 농도가 증가하고, pH가 낮아지면 탄산칼슘에 의해 생성되는 껍데기가 성장에 영향을 주는 것을 확인하였다.

어류는 고농도 20,000 ppm이상의 pCO₂ 농도에서 생존영향을 보였다. 본 결과는 생물종과 분류군마다 노출되는 pCO₂ 농도, pH에 따라 생물저해영향이 차이가 나는 것을 재확인하였다.

<표 4-1> CO₂ 유입된 해수(산성화)에 노출된 생물의 pCO₂, pH에 따른 생물영향 결과

Taxon & species		Endpoints	pCO ₂ (ppmv)	pH	Calculated DIC(mM)	Inhibition (%)	References
Bacteria	<i>Vibrio fischeri</i>	Luminescence inhibition	380	7.70	0.61	0	Sung et al., 2010
			1,000	7.60	1.28	0	
			3,000	7.40	2.43	50.0	
			10,000	7.10	4.2	70.0	
			30,000	6.70	5.58	90.0	
Microalgae	<i>Alexandrium fundyense</i>	Growth rate inhibition	237	8.39	2.08	0	Eberlein et al., 2016
			813	7.91	2.22	19.3	
			1,018	7.82	2.25	50.9	
	<i>Chaetoceros</i>	Growth rate inhibition	196	8.31	1.96	2.4	Tatters et al., 2013
			199	8.31	1.96	0	
			333	8.13	2.02	0	
			355	8.10	2.03	0	
			519	7.97	2.15	7.5	
			553	7.95	2.16	6.5	
	<i>Coscinodiscus</i>	Growth rate inhibition	196	8.31	1.96	0	Tatters et al., 2013
			199	8.31	1.96	14.0	
			333	8.13	2.02	0	
			355	8.10	2.03	0	
			519	7.97	2.15	10.0	
			553	7.95	2.16	0	
	<i>Cylindrotheca</i>	Growth rate inhibition	196	8.31	1.96	4.8	Tatters et al., 2013
			199	8.31	1.96	0	

Taxon & species	Endpoints	pCO ₂ (ppmv)	pH	Calculated DIC(mM)	Inhibition (%)	References
		333	8.13	2.02	10.8	
		355	8.10	2.03	0	
		519	7.97	2.15	0	
		553	7.95	2.16	0	
<i>Navicula</i>	Growth rate inhibition	196	8.31	1.96	0	Tatters et al., 2013
		199	8.31	1.96	12.2	
		333	8.13	2.02	5.2	
		355	8.10	2.03	7.7	
		519	7.97	2.15	0	
		553	7.95	2.16	4.8	
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Growth rate inhibition	388	8.18	1.98	5.2	Wu et al., 2010
		388	8.16	2.00	5.2	
		1,000	7.82	2.14	0	
		1,000	7.80	2.15	0	
<i>Pseudo-nitzschia</i>	Growth rate inhibition	196	8.31	1.96	8.9	Tatters et al., 2013
		199	8.31	1.96	0	
		333	8.13	2.02	0	
		355	8.10	2.03	0	
		519	7.97	2.15	0	
		553	7.95	2.16	11.6	
<i>Thalassiosira</i>	Growth rate inhibition	196	8.31	1.96	7.7	Tatters et al., 2013
		199	8.31	1.96	0	
		333	8.13	2.02	5.0	

Taxon & species	Endpoints	pCO ₂ (ppmv)	pH	Calculated DIC(mM)	Inhibition (%)	References	
<i>Thoracosphaera heimii</i>	Growth rate inhibition	355	8.10	2.03	5.4	Van de Waal et al., 2013	
		519	7.97	2.15	0		
		553	7.95	2.16	14.3		
		150	8.52	1.98	0		
		380	8.24	2.13	0		
		750	8.00	2.23	9.7		
		1,400	7.73	2.29	48.4		
Copepod	<i>Tisbesp.</i>	Mortality	395	7.99	1.26	0	Moon et al., 2013a
			998	7.67	1.49	10.0	
			3,030	7.33	2.10	10.0	
			10,300	6.88	2.73	87.5	
			30,100	6.61	4.73	95.0	
Amphipod	<i>Monocorophium acherusicum</i>	Mortality	395	7.99	1.26	0	Moon et al., 2013a
			998	7.67	1.49	0	
			3,030	7.33	2.10	0	
			10,300	6.88	2.73	62.5	
			30,100	6.61	4.73	58.3	
Polychaete	<i>Perinereis aibuhitensis</i>	Cellular energy allocation inhibition	390	8.18	1.95	0	Moon et al., 2013b
			3,030	7.53	3.27	81.3	
			10,300	7.04	3.78	68.8	
			30,100	6.62	4.80	75.0	
Echinoderm	<i>Strongylocentrotus nudus</i>	Fertility inhibition	380	7.98	1.18	10.0	Sung et al., 2014

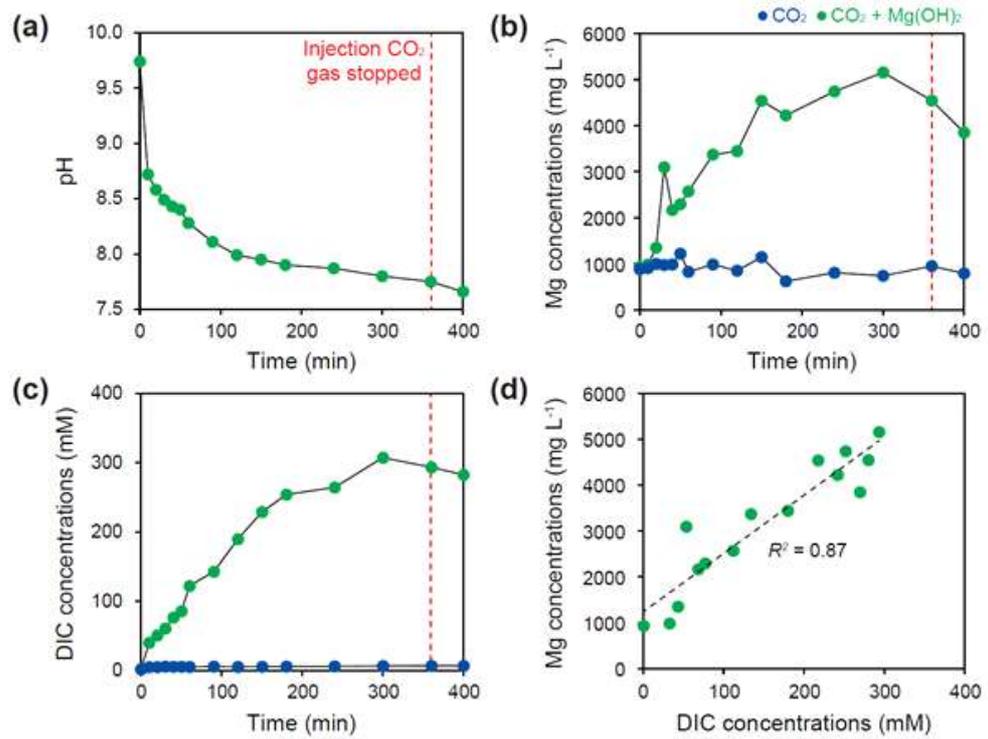
Taxon & species		Endpoints	pCO ₂ (ppmv)	pH	Calculated DIC(mM)	Inhibition (%)	References
			380	8.01	1.27	18.0	
			450	7.94	1.27	55.0	
			550	7.91	1.45	75.0	
			550	7.94	1.56	52.0	
			750	7.84	1.67	77.0	
			750	7.81	1.56	95.0	
			1,000	7.72	1.68	95.0	
			1,500	7.62	2.00	80.0	
			1,500	7.55	1.71	95.0	
Bivalve	<i>Crassostrea virginica</i>	Mortality	392	8.36	3.05	4.0	Dickinson et al., 2012
			470	8.11	1.58	22.0	
			676	7.97	1.64	18.0	
			802	8.10	3.24	9.0	
	<i>Tridacna squamosa</i>	Mortality	416	8.15	1.84	0.0	Watson et al., 2012
			622	8.01	1.95	25.0	
			1,019	7.84	2.11	50.0	
Gastropod	<i>Haliotis kamtschatkana</i>	Growth rate inhibition	400	8.30	2.97	35.0	Crim et al., 2011
			800	8.07	3.38	60.0	
			1,800	7.81	4.11	60.0	
Fish	<i>Sparus aurata</i>	Mortality	436	8.00	2.36	10.0	Basallote et al., 2011

Taxon & species	Endpoints	pCO ₂ (ppmv)	pH	Calculated DIC(mM)	Inhibition (%)	References
		981	7.50	2.73	12.0	
		2,659	7.00	2.60	30.0	
		4,406	6.50	3.13	37.0	
		22,089	6.00	4.33	60.0	
		67,763	5.50	7.66	100.0	
<i>Pagrus major</i>	Mortality	48,853	6.16	3.77	85.0	Kikkawa et al., 2004
		97,705	5.86	5.36	100.0	
<i>Rachycentron canadum</i>	Mortality	300	8.13	1.29	17.8	Bignami et al., 2013
		500	7.95	1.35	17.5	
		800	7.79	1.50	13.1	
		2,100	7.40	1.60	17.7	
		3,500	7.22	1.72	38.1	
		5,400	7.04	1.79	49.3	

제2절 고농축 중탄산염(알칼리화)에 의한 생물영양

1. 고농축 중탄산염과 용존무기탄소 농도 변화

고농축 중탄산염 해수의 생물영양평가를 위해 제조된 농축수의 pH, Mg 이온 및 용존무기탄소(DIC) 농도 특성 분석결과를 <그림 4-2>에 나타냈다. pH 값은 CO₂ 가스 주입 후 급격히 감소하였으며, 반응 시작 약 360 분 후 pH 7.8에 도달하였다. 같은 시간동안 Mg²⁺ 이온농도는 대조구 (Mg(OH)₂ 주입하지 않음)에 비해 4.8배 증가하였으며, DIC는 대조구에 비해 42배 증가하였다(약 360분 후의 DIC농도는 293 mM, Mg²⁺ 이온 농도는 4,550 mg/L)<그림 4-2 (b), (c)>. 수산화마그네슘은 마그네슘 이온으로 전환되어 중탄산 이온으로 생성되고, 반응시간이 증가함에 따라 농도가 증가하였다. DIC 농도는 Mg²⁺ 이온의 농도와 상관관계를 보였다<그림 4-2 (d)>.



<그림 4-2> 반응시간에 따른 DIC, pH, 마그네슘이온의 농도 변화 (a) pH 변화 (b) CO₂와 수산화마그네슘과 반응한 CO₂의 Mg 농도 변화 (c) CO₂와 수산화마그네슘과 반응한 CO₂의 DIC 농도 변화 (d) DIC와 Mg 농도 상관관계.

Mg²⁺ 이온의 농도는 알칼리화에 의해 증가하였지만<그림 4-2>, 생물영양 노출실험은 Mg 독성을 유발하지 않는 농도(10,000 mg/L 이하)로 희석된 용액으로 진행하였다<표 4-2>. 오히려 본 연구에서 생태독성영향은 HCO₃⁻ 농도 증가로 인한 결과일 수 있다.

<표 4-2> 어류(*Cyprinodon variegatus*)에 대한 MgCl₂의 급성독성 영향

Treatment	Concentration (mg L ⁻¹)	Replicates	Mobility inhibition (%, 96 h)	
			Mean	SD
Control	-	4	0	0
MgCl ₂	625	4	0	0
	1,250	4	0	0
	2,500	4	0	0
	5,000	4	2.5	5.0
	10,000	4	15	13
	20,000	4	100	0

해수에 수산화마그네슘을 넣고 CO₂ 가스와 반응 시켰을 때, HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻ 이온의 형성을 유발시키고, pH를 변화시켜 이온들 사이 반응이 일어난다. HCO₃⁻는 CO₂의 용해로 인하여 농도가 증가하고, OH⁻가 HCO₃⁻와 반응하여 CO₃²⁻를 형성할 때 증가하며, 차례로 HCO₃⁻의 농도가 감소하는 결과를 보인다. CO₃²⁻는 OH⁻로 인해 형성되어 초기에 농도가 증가하지만 해수 내 칼슘이온과 반응하여 탄산칼슘을 형성하였다(Y. Zhao et al., 2017).

본 논문에서 적용한 해수 알칼리화 방법에 의해 생성된 HCO₃⁻는 DIC농도를 큰 폭으로 증가시켰다. 알칼리화방법을 통해 얻어진 DIC 최대 농도는 산성화 방법을 이용하여 얻어진 결과보다 193 mM, 약 25배 큰 결과를 보였다. 따라서 알칼리화 방법은 해수 pH의 감소 없이 많은 양의 CO₂를 수용액상의 HCO₃⁻로 농축이 가능하다.

2. 고농축 중탄산염에 의한 생태독성영향

고농축 중탄산염은 용존무기탄소(DIC)에 의한 해양생물영향평가 결과를 <표 4-3>에 나타냈다. 발광미생물은 모든 농도에서 영향이 없었다. 미세조류(*Dunaliella salina*)는 21mM에서 57.5%이상의 생물저해를 보였으며, *Isochrysis galbana*는 93mM에서 51.5%의 성장저해를 나타냈다. 요각류(copepod)는 12mM에서 50% 저해율을 보였으며, 윤충류(rotifer)도 비슷한 11mM에서 50% 저해율을 나타냈다.

단각류(amphipod)는 12mM에서 47.5%의 저해율을 보였다. 극피동물(echinoderm)은 15mM에서 44.1% 수정저해를 보였으며, 3~8mM 농도에서 16~19%의 저해율을 나타냈다. 이매패류(bivalve)는 42mM에서 55%의 저해율을 보였고, 어류는 45mM 이상에서 50% 이상의 저해율을 나타냈다.

DIC에 의한 생물영향은 분류군과 종별로 차이를 나타냈고, 극피동물이

가장 민감한 반응을 보였고, 어류가 둔감한 영향을 나타냈다.

〈표 4-3〉 고농축 중탄산염 유입된 해수(알칼리화)에 노출된 생물의 DIC, pH에 따른 생물영향 결과

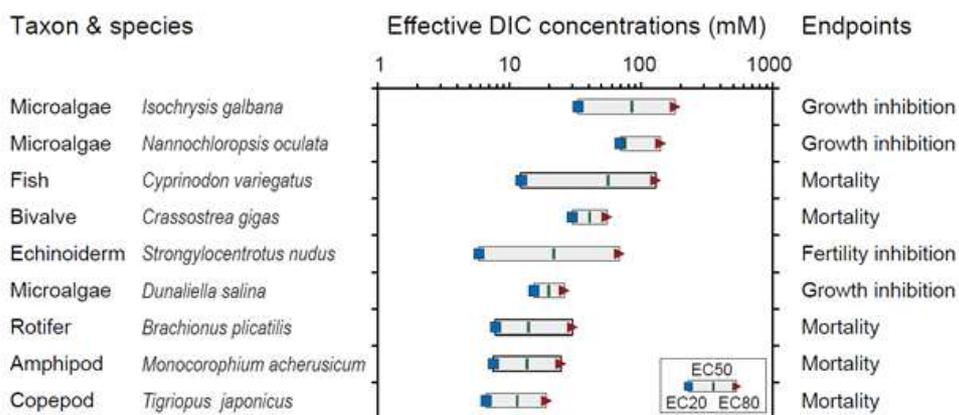
Taxon & species		Endpoints	pH	Measured DIC (mM)	Inhibition (%)	
					Mean	SD
Bacteria	<i>Vibrio fischeri</i>	Luminescence inhibition	7.72	186	0.0	0.0
			7.89	94	0.0	0.0
			7.95	53	0.0	0.0
			8.10	25	0.0	0.0
			8.07	12	0.0	0.0
			8.05	8	0.0	0.0
			8.05	5	0.0	0.0
			8.04	3	0.0	0.0
Microalgae	<i>Dunaliella salina</i>	Growth rate inhibition	7.61	177	100.0	0.0
			7.73	104	100.0	0.0
			7.81	44	100.0	0.0
			7.88	21	57.5	28.5
			7.93	12	7.5	4.2
			7.92	9	2.5	1.9
			7.93	9	0.0	0.0
			7.92	6	0.3	0.5
	7.96	5	0.0	0.0		
	8.01	4	0.5	1.0		
	<i>Isochrysis galbana</i>	Growth rate inhibition	7.87	180	73.5	6.0
			7.98	93	51.5	4.4
			8.05	46	30.8	14.0
			8.09	24	14.0	17.1
			8.11	13	3.0	2.6
			8.10	7	0.0	0.0
8.08			4	2.5	2.9	

Taxon & species	Endpoints	pH	Measured DIC (mM)	Inhibition (%)		
				Mean	SD	
<i>Nannochloropsis oculata</i>	Growth rate inhibition	8.05	3	0.8	1.0	
		8.03	140	64.0	4.7	
		8.16	69	15.5	3.1	
		8.19	34	4.3	7.2	
		8.22	17	5.8	6.5	
		8.25	16	8.0	3.4	
		8.25	14	6.8	7.0	
		8.26	11	6.8	4.9	
		8.29	9	5.5	4.1	
		8.33	7	3.8	2.4	
		8.37	4	5.0	4.5	
Copepod	<i>Tigriopus japonicus</i>	Mortality	8.00	168	100.0	0.0
			8.13	87	100.0	0.0
			8.20	43	100.0	0.0
			8.23	21	85.0	12.9
			8.22	12	50.0	8.2
			8.19	7	27.5	5.8
			8.13	4	5.0	5.8
			8.07	3	0.0	0.0
Rotifer	<i>Brachionus plicatilis</i>	Mortality	7.89	144	95.0	5.8
			8.01	65	87.5	5.0
			8.06	38	77.5	5.0
			8.09	20	62.5	9.6
			8.09	11	47.5	9.6
			8.08	6	0.0	0.0
			8.06	4	0.0	0.0
Amphipod	<i>Monocorophium acherusicum</i>	Mortality	8.00	168	100.0	0.0

Taxon & species		Endpoints	pH	Measured DIC (mM)	Inhibition (%)	
					Mean	SD
			8.13	87	100.0	0.0
			8.20	43	100.0	0.0
			8.23	21	67.5	9.6
			8.22	12	47.5	5.8
			8.19	7	17.5	5.0
			8.13	4	2.5	5.0
			8.07	3	0.0	0.0
Echinoderm	<i>Strongylocentrotus nudus</i>	Fertility inhibition	7.83	135	99.2	0.8
			7.87	110	95.4	0.5
			7.90	81	74.1	4.2
			7.93	73	71.7	1.3
			7.98	34	71.2	2.4
			7.99	28	56.3	4.5
			8.00	22	54.0	1.7
			7.99	15	44.1	3.3
			8.00	8	19.7	1.8
			7.98	7	18.2	1.9
			7.96	6	16.5	3.8
			7.89	4	19.4	1.8
			7.91	3	16.9	3.2
Bivalve	<i>Crassostrea gigas</i>	Mortality	8.06	182	100.0	0.0
			8.21	84	97.5	5.0
			8.27	42	55.0	41.2
			8.29	22	5.0	10.0
			8.26	12	10.0	11.5
			8.20	7	10.0	11.5
			8.14	5	5.0	10.0

Taxon & species		Endpoints	pH	Measured DIC (mM)	Inhibition (%)	
					Mean	SD
Fish	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortality	7.83	193	100.0	0.0
			8.26	62	35.0	5.8
			8.34	30	27.5	12.6
			8.39	15	20.0	0.0
			8.44	9	25.0	21.2
			8.45	5	6.7	5.8
			8.45	4	0.0	0.0
			7.75	191	100.0	0.0
			7.93	45	60.0	17.3
			8.02	24	40.0	8.2
			8.07	12	35.0	12.9
			8.06	7	0.0	0.0

용존무기탄소 농도와 독성영향 정도 사이의 용량-반응 관계에 대한 본 연구의 결과를 <그림 4-4>에서 <그림 4-8>와 <표 4-3>로 나타냈다. DIC 농도 증가에 대한 반응에서 생태독성 영향은 종 특이성을 가지며, 종 별 유효농도(i.e., EC20, EC50, and EC80)는 다양했다<그림 4-3>. 예를 들어, 종별 EC50-DIC 농도의 범위는 11 mM to 85 mM). 요각류(*T. japonicus*)의 치사율은 가장 낮은 DIC 농도에서 민감함을 보였으며<그림 4-5>, 뒤이어 단각류(*M. acherusicum*)과 로티퍼(*B. plicatilis*) 순이었다<그림 4-6>. 박테리아(*V. fischeri*)의 생물발광 억제는 DIC 농도(3.0 - 190 mM, 노출 시험에서 관찰되지 않았다<표 4-3>. 미세조류의 성장억제 효과는 종 사이에서 상당히 다양했다. 예를 들면, *D. salina*는 다른 두 미세조류 중(*I. galbana* and *N. oculata*)보다 더 민감하여, 미세조류는 DIC 농도에 대한 독성반응이 종마다 다를 수 있는 것을 보여주었다.



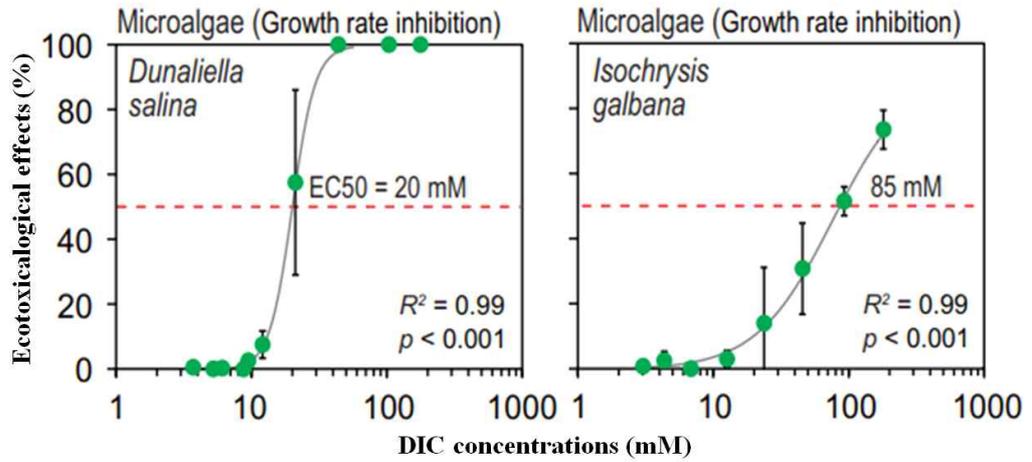
<그림 4-3> 생물군별 DIC 농도에 대한 영향(EC20, EC50, and EC80)

HCO_3^- 독성방식은 이온균형 붕괴에 대한 결과를 이끌어 낼 가능성이 있다(Ciparis et al., 2015; Harper et al., 2014). 이전 연구에서 담수생물의

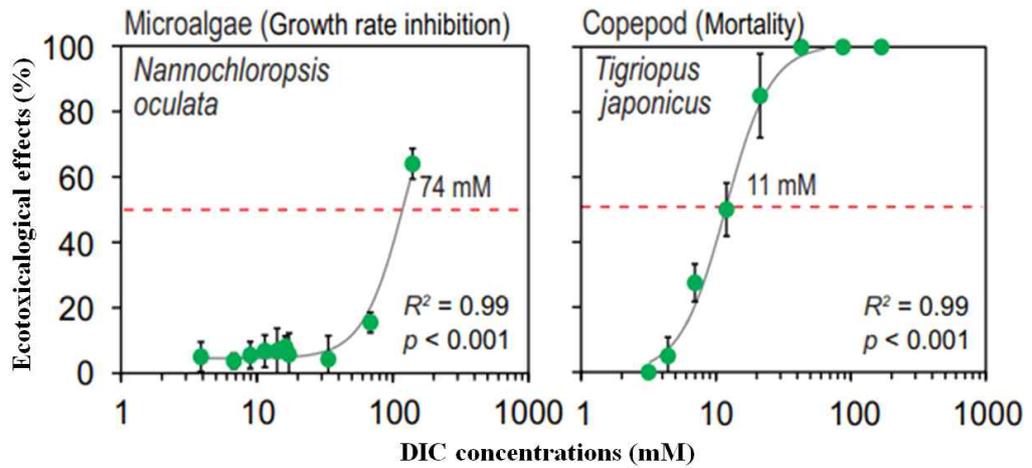
이온조절은 항상성을 조절하는 중요한 메커니즘이었다(Harper et al., 2014). 특히, Na^+/K^+ 펌프(Na^+/K^+ ATPase)와 $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ 공수송(이온세포는 Cl^- 와 교환하여 HCO_3^- 분비)을 통한 이온교환은 고농축 HCO_3^- 농도에 의해 억제 될 수 있다(Harper et al., 2014; Hoke et al., 1992; Vera et al., 2014).

생태독성 자료는 용량-반응(Dose-response) 곡선으로 나타냈다. *V. fischer*에 대한 데이터는 발광억제가 관찰되지 않아 이 자료에는 포함되지 않았다<표 4-3>.

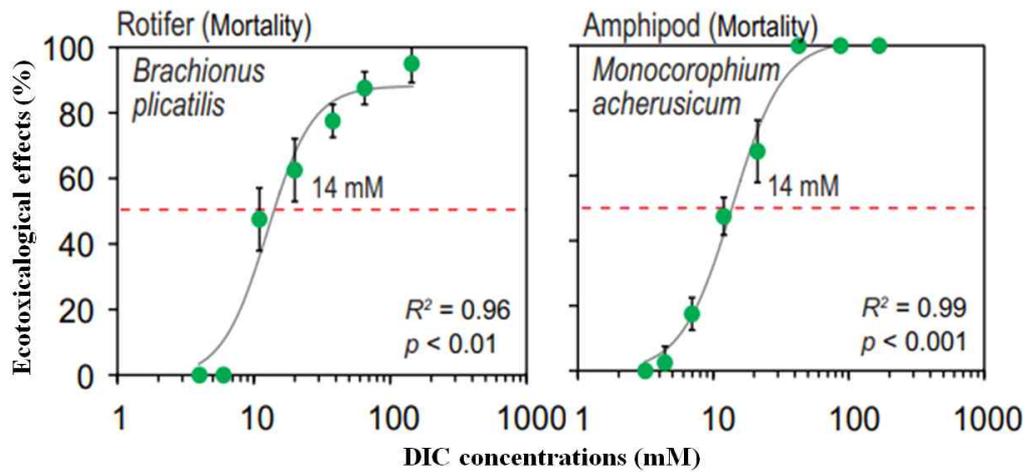
담수 생물은 HCO_3^- 증가로 인해 억제되는 경우, 세포 내외 혈액 림프 산-염기균형을 유지할 수 없다(Vera et al., 2014). 일부 용해 된 이온의 농도 증가는 담수 및 해양생물에 이온 불균형에 대한 생리적 반응 독성을 나타냈다(SETAC, 2004). 담수생물에 대하여 잠재독성이 강한 이온은 K^+ , HCO_3^- , Mg^{2+} 이며, K^+ , HCO_3^- 이온은 일반적으로 해양생물에게 잠재독성이 있는 것으로 간주된다(SETAC, 2004). 최근까지 HCO_3^- 가 담수생물 및 해양생물에 미치는 독성을 조사한 연구는 거의 없었다. 해양생물의 이온 불균형으로 인한 독성은 궁극적인 독성작용의 형태일 수 있지만, 이 가정에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하다.



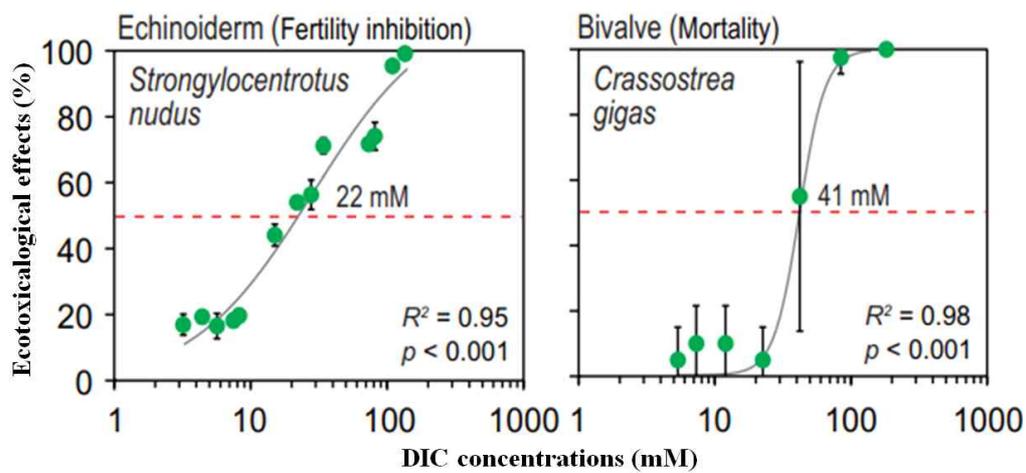
<그림 4-4> DIC 농도와 미세조류(*Dunaliella salina*, *Isochrysis galbana*)의 생태독성 용량반응 관계



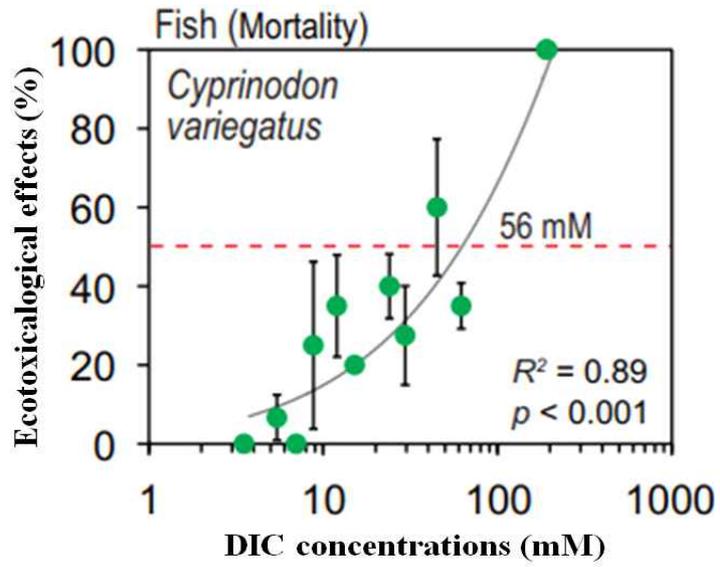
<그림 4-5> DIC 농도와 미세조류(*Nannochloropsis oculata*), 요각류(*Tigriopus japonicus*)의 생태독성 용량반응 관계



<그림 4-6> DIC 농도와 윤충류(*Brachionus plicatilis*), 단각류(*Monocorophium acherusicum*)의 생태독성 용량반응 관계



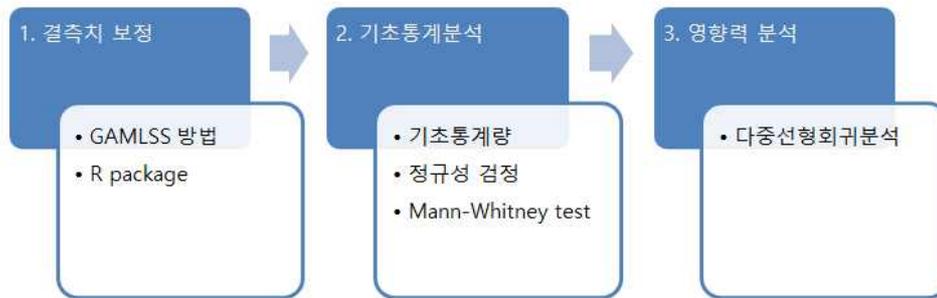
<그림 4-7> DIC 농도와 극피동물(*Strongylocentrotus nudus*), 이매패 (*Crassostrea gigas*)의 생태독성 용량반응 관계



<그림 4-8> DIC 농도와 어류 (*Cyprinodon variegatus*)의 생태독성 용량반응 관계

제 3절 복합요인별 생물 저해율에 대한 영향력 분석

본 절의 요인별 영향력 분석은 해수 내 이산화탄소와 고농축 중탄산염의 유입과 pH 변화의 복합요인에 따른 생물저해율과의 관계를 파악하고자 수행하였다. 요인별 영향력 분석순서는 <그림 4-9>와 같이 진행하였다.



<그림 4-9> 복합요인별(pH, CO₂, DIC) 생물저해율에 대한 영향력 분석 순서

해수내 고농도 중탄산염 유입(알칼리화)에 의한 생물영향자료는 pCO₂ 농도를 실측하지 못해 자료의 결측이 발생하였다(<표 4-3> 참조). pH, pCO₂, DIC에 의한 생물저해 영향분석을 위해, 결측치를 보완하는 방법(missing value imputation)으로 GAMLSS(Generalized Additive Model for Location, Scale, and Shape) 방법을 적용하였다. GAMSS 법을 통해 pCO₂ 자료를 생성하여 알칼리화 자료에 대한 영향력을 분석하였다. CO₂ 유입(산성화) 자료에서 pCO₂ 농도는 pH 값과 결정계수 0.94의 높은 상관관계를 보였다(<그림 4-1> 참조).

복합요인별 영향력 분석을 위해, 기초통계 분석을 하였다. 분석된 pH, pCO₂, DIC와 생물저해율의 평균, 표준편차, 최소·최대값을 아래 <표

4-4>에 나타냈다. pH는 평균 7.95 ± 0.46 , 최소값 5.50, 최대값 8.52를 보였다. pCO_2 는 평균 2,678 ppm이며, DIC는 33.1 mM로 나타났다. 모든 실험 결과의 생물저해율은 평균 36.7%로 분석되었다.

<표 4-4> 요인별 영향력 분석을 위한 pH, pCO_2 , DIC, 생물저해율의 기초통계분석 결과 (n=469)

구분	평균	표준편차	최소값	최대값
pH	7.95	.46	5.50	8.52
pCO_2 (ppm)	2678	11097	10	97705
DIC(mM)	33.1	50.1	0.61	192.9
Inhibition(%)	36.7	37.5	0	100

복합요인별 산성화와 알칼리화 자료의 그룹간 차이가 있는지를 살펴보기 위해, 기초통계분석을 하였다(<표 4-5 > 참조). 산성화 그룹의 평균값은 pCO_2 8,685.2 ppmv, pH 7.59, DIC 2.46 mM, 저해율 30.7%로 나타났다. 알칼리화 평균값은 pCO_2 447.8 ppmv, pH 8.08 DIC 44.48 mM, 저해율 38.9%로 분석되었다. 분석결과, 산성화 그룹은 pCO_2 농도가 알칼리 그룹보다 높고, pH는 낮은 값을 보였으며, DIC 농도는 2 mM 수준의 배경 해수 농도를 보였다. 알칼리화 그룹은 DIC 농도가 평균 44.48 mM로 산성화보다 높은 수준을 보였다. 저해율은 그룹간 큰 차이를 보이지 않았다.

<표 4-5> 요인별 산성화, 알칼리화 그룹간 영향력 분석을 위한 pH, pCO₂, DIC, 생물저해율의 통계분석 결과

구분		통계량	
pCO ₂ (ppmv)	산성화	평균	8685.2
		중위수	750.0
		표준편차	20185.8
		사분위수 범위	2650
	알칼리화	평균	447.8
		중위수	397.4
		표준편차	219.4
		사분위수 범위	250
pH	산성화	평균	7.59
		중위수	7.94
		표준편차	.735
		사분위수 범위	.77
	알칼리화	평균	8.08
		중위수	8.07
		표준편차	.169
		사분위수 범위	.23
DIC (mM)	산성화	평균	2.46
		중위수	2.09
		표준편차	1.18
		사분위수 범위	.77
	알칼리화	평균	44.48
		중위수	17.24
		표준편차	54.46
		사분위수 범위	58.04
저해율 (%)	산성화	평균	30.7
		중위수	12.2
		표준편차	35.0
		사분위수 범위	60.0
	알칼리화	평균	38.9
		중위수	20.1
		표준편차	38.2
		사분위수 범위	70.4

그룹간 복합요인에 대한 값이 유의한지 분석하기 위해 정규성 검정을 수행하였다. Shapiro-Wilks test에 의한 정규성 검정결과, 산성화와 알칼리화 자료 그룹간의 pH, pCO₂, DIC, 저해율은 정규성을 따르지 않아, 산성화, 알칼리화에 대한 두 그룹의 평균비교는 비모수적인 방법인 Mann-Whitney Test 수행하였다.

Mann-Whitney test 검정은 서로 다른 두 집단 차이를 분석하는 일반적인 방법인 T-test와 달리 자료의 수치가 순위척도이거나 정규성을 만족하지 못하는 경우 적용하는 방법이다. pH, pCO₂, DIC, 생물저해율 요인별 산성화와 알칼리화 그룹간의 차이를 알아보하고자 한다, 평균순위와 합에 대한 검정 순위 결과는 <표 4-6>에 나타냈다.

pH 값의 산성화 127, 알칼리화 342, 모든 개별 값의 순위를 합한 순위의 합이 산성화 20,326, 알칼리화 89,888로 나타났다. 순위비교하기 위하여 순위의 합을 사례수로 나누었으며, 그 나눈 값인 평균순위는 산성화가 160.05, 알칼리화가 262.83으로 알칼리화가 더 높게 나타났다.

pCO₂ 값의 산성화 127, 알칼리화 342, 모든 개별 값의 순위를 합한 순위의 합이 산성화 39,136, 알칼리화 71,079로 나타났다. 순위비교하기 위하여 순위의 합을 사례수로 나누었으며, 그 나눈 값인 평균순위는 산성화가 308.16, 알칼리화가 207.83으로 산성화가 더 높게 나타났다.

DIC 값의 모든 개별 값의 순위를 합한 순위의 합이 산성화 9,098, 알칼리화 101,117로 나타났다. 순위비교하기 위하여 순위의 합을 사례수로 나누었으며, 그 나눈 값인 평균순위는 산성화가 71.64, 알칼리화가 295.66으로 알칼리화가 더 높게 나타났다.

생물저해율의 모든 개별 값의 순위를 합한 순위의 합이 산성화 27,074, 알칼리화 83,140으로 나타났다. 순위비교하기 위하여 순위의 합을 샘플수로 나누었으며, 그 나눈 값인 평균순위는 산성화가 213.19, 알칼리화가

243.10으로 알칼리화가 약간 더 높게 나타났다.

<표 4-6> pH, pCO₂, DIC, 생물저해율에 대한 산성화와 알칼리화 그룹간 Mann-Whitney 검정 순위 결과

그룹		N	평균순위	순위합
pH	산성화	127	160.05	20326
	알칼리화	342	262.83	89888
pCO ₂ (ppmv)	산성화	127	308.16	39136
	알칼리화	342	207.83	71079
DIC (mM)	산성화	127	71.64	9098
	알칼리화	342	295.66	101117
저해율 (%)	산성화	127	213.19	27074
	알칼리화	342	243.10	83140

그룹간 평균비교 결과는 pH, pCO₂, DIC, 저해율 모두 유의확률 0.05이하의 값을 보이며, 유의한 차이가 있었다(<표 4-7> 참조).

<표 4-7> pH, pCO₂, DIC, 생물저해율에 대한 산성화와 알칼리화 그룹간 Mann-Whitney 검정 통계량 결과

	pH	pCO ₂ (ppmv)	DIC (mM)	저해율 (%)
Mann-Whitney의 U	12198.5	12426	970	18946
Wilcoxon의 W	20326.5	71079	9098	27074
Z	-7.300	-7.124	-15.907	-2.142
유의확률	.000	.000	.000	.032

또한, pCO₂, pH, DIC 3개 요인간의 상관관계를 <표 4-8>에 나타냈다. 생물저해율에 대해 모두 유의한 상관관계를 보였으며, pCO₂ 0.215, pH - 0.279, DIC 0.599의 상관도를 나타냈다. 생물저해율에 대해서는 DIC 농도가 가장 높은 상관성을 보였고, pCO₂는 pH와 -0.809로 가장 높은 음의 상관관계를 나타냈다.

<표 4-8> 생물저해율, pCO₂, pH, DIC 사이의 상관분석 결과

구분	저해율(%)	pCO ₂ (ppmv)	pH	DIC(mM)
저해율(%)	1			
pCO ₂ (ppmv)	0.215**	1		
pH	-0.279**	-0.809**	1	
DIC(mM)	0.599**	-0.108**	0.027	1

생물저해율에 대한 영향력은 다음 다중회귀 식(10)과 같이 나타났다. 다중회귀분석결과를 <표 4-9>에 정리했다. 회귀모형은 F 통계값이 p=.000에서 127.608의 수치를 보이며, 회귀식에 대한 R² = 0.452으로 45.2%의 설명력을 보이고 있다. Durbin-watson은 0.538로 잔차들 간에 상관관계가 없어 회귀모형이 적합한 것으로 나타났다.

$$\text{생물저해율} = 147.952 + 0.00041 \cdot \text{pCO}_2 - 16.053 \cdot \text{pH} + 0.463 \cdot \text{DIC} \quad (10)$$

생물저해율에 대한 pCO₂, pH, DIC 농도와의 영향관계를 분석한 결과

pCO₂(t=2.044, p<0.42), pH(t=-3.377, p<0.001), DIC(t=17.789, p<0.000)로 모두 유의미한 영향을 미치고 있는 것으로 나타났다. 또한 생물저해율에 미치는 요인의 중요도를 판단하기 위해 표준화 회귀계수를 비교한 결과 pCO₂(β=0.121), pH(β=-0.198), DIC(β=0.618)로 나타나 DIC가 가장 강한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 식 (10)에서 도출된 회귀식은 추후 생물저해율에 대한 실험값을 구할 경우 사용 할 수 있다.

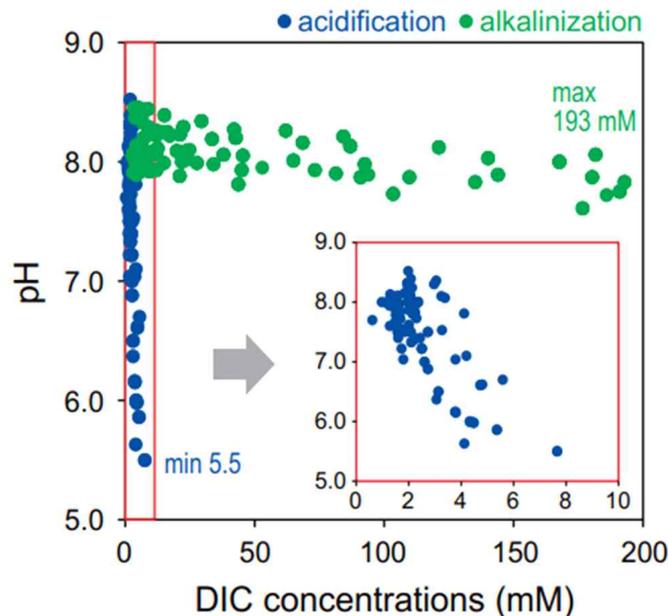
<표 4-9> 생물저해율에 대한 영향력분석을 위한 다중회귀분석결과 (R²=0.452, F=127.608*)

구분	비표준화 계수(B)	표준 오차	표준화 계수(β)	t	유의확률
(상수)	147.952	38.349	-	3.858	0.000
pCO ₂ (ppmv)	0.00041*	0.0002	0.121*	2.044	0.042
pH	-16.053*	4.754	-0.198*	-3.377	0.001
DIC (mM)	0.463*	0.26	0.618*	17.789	0.000

제5장 생물보호를 위한 최소 생물영양수준 추정

제1절 용량반응관계를 이용한 요인별 생물영양수준 설정

이산화탄소 유입(산성화) 해수와 고농축 중탄산염 유입(알칼리화) 해수의 생물영양수준을 설정하기 위해, 4장 1절과 2절의 생물평가결과를 분석하였다. <그림 5-1>에는 pH와 DIC 농도사이의 관계를 분산도를 통해 확인하였다. CO₂ 유입에 의한 생물의 산성화영향을 나타내는 pH는 최소 5.5에서부터 8.3까지 분포하였고, DIC는 0.61 mM에서 7.66 mM까지 나타났다. 고농축 중탄산염 유입에 의한 생물의 알칼리화영향을 나타내는 DIC는 3 mM부터 최대 193 mM에서 나타났고, pH는 7.72에서 8.34까지 분포하였다.



<그림 5-1> 산성화 및 알칼리화를 이용하여 나타난 분산도: DIC농도와 pH 사이의 분산도

해수 산성화 연구의 자료 검토 중, 20종의 생물에 대한 pH와 생태독성 영향의 중요한 용량-반응관계($R^2 = 0.47$, $p < 0.001$)를 확인했다(그림 5-2 (a)). 이와 유사하게 이번 연구에 적용한 알칼리화 방법에서도 해양생물에 대해 생태독성영향과 DIC농도 사이에 중요한 S자형 용량-반응관계를 보였다($R^2 = 0.73$; $p < 0.001$) (그림 5-2 (b)).

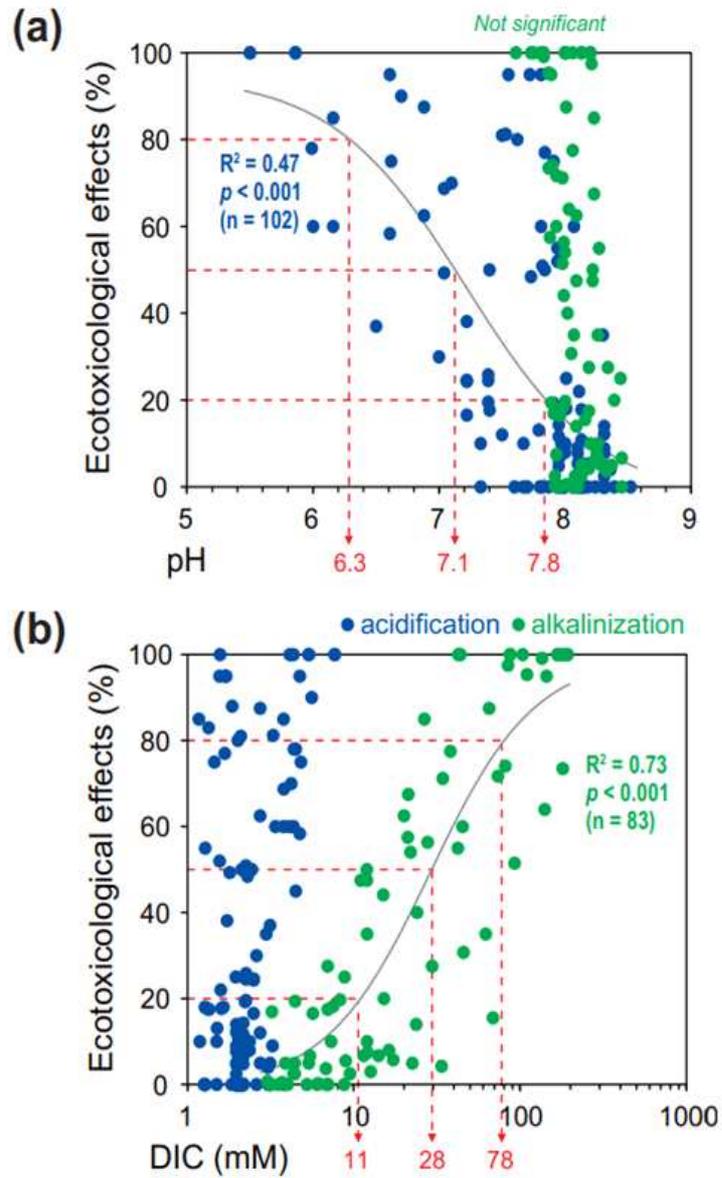
즉, 해양생물에 미치는 생태독성영향은 산성화방법에서의 pH 및 알칼리화 방법에서의 DIC농도에 대해 큰 상관성을 가진다. 해양수역의 pH(약 8.0)는 상당히 일관된 방식으로 pH를 유지하기 충분한 완충으로 인하여 상당히 안정적이다(CCME, 1999).

pH 감소와 관련된 해양생물의 생태독성영향은 DIC 농도에 비례하여 종 특이성을 가진다. 성게(e.g., *Strongylocentrotus nudus*), 이매패류(e.g., *Tridacna squamosa*), 복족류(e.g., *Haliotis kamtschatkana*)의 일부 종은 매우 미량의 pH의 감소(pH= 0.1~0.2)에도 매우 민감하다(Crim et al., 2011; Watson et al., 2012).

해양생물에 대해 독성효과를 일으키는 유효 pH 값은 7.8(20% 억제), 7.1(50% 억제), 6.3(80% 억제)로 측정되었다. DIC 영향농도는 각각 11 mM(EC20), 28 mM(EC50), 78 mM(EC80)이었다. 따라서, 본 논문의 용량반응관계를 통한 생물영향수준은 해양생물 개체 80%를 보호하기 위한 합리적 기준이 pH 7.8과 DIC 11 mM로 제안한다.

해양생물은 담수생물이 일반적으로 갖는 DIC 증가에 대한 생태독성민감도를 가진다. 이전의 연구에서는 담수 동물성 플랑크톤(*Ceriodaphnia dubia*), 민물진주조개(*Lampsilis siliquoidea*), 철갑상어(*Scaphirhynchus albus*) 용상어(*Scaphirhynchus platyrhynchus*)에 대한 DIC-LC50(반수치사농도)는 각각 HCO_3^- 11 mM, 14 mM, 14 mM, 17 mM로 나타났다(Harper et

al., 2014). 과거 다른 연구에서도 담수 동물 플랑크톤(*C. dubia*, *Daphnia magna*)에 대한 DIC-LC50 값은 각각 12~16 mM, 14~26 mM로 비슷한 결과를 보였다(Hoke et al., 1992; Vera et al., 2014). 이번 연구에서는 해양 생물에 대해 DIC 독성을 일으키는 특정 메커니즘을 밝혀내지는 못했지만, 잠재적 생태독성영향은 고농도에서 발생하는 것을 알 수 있었다.

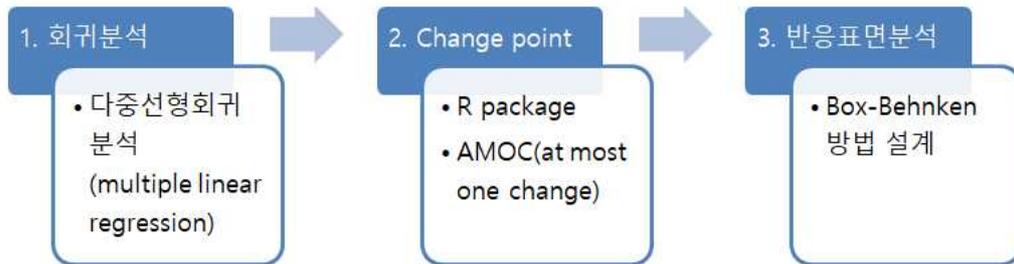


<그림 5-2> 해양생물을 대상으로 CO₂ 유입 해수(산성화) 및 중탄산염 유입해수(알칼리화)에 따라 측정된 생태독성 영향의 분산도: (a) pH와 저해영향 관계, (b) DIC농도와 저해영향 관계

제2절 복합요인에 의한 생물보호 최적수준 추정

해수내 pCO_2 , pH, DIC는 생물에 복합적인 영향을 준다. 앞 절에서 분석한 pH와 DIC 생물영향은 각각 요인에 의한 생물개체 80%를 보호하기 위한 기준을 제시하였다. 본 절에서는 pCO_2 , pH, DIC의 복합 요인에 의해 노출된 생물저해에 대해 생물영향과 노출수준을 분석하여 최적수준을 추정하고자 하였다.

최적 조건을 찾기 위한 분석단계는 (1) 회귀분석, (2) Change point 찾기, (3) 반응표면분석(Response surface Method, RSM)순으로 수행하였다 (<그림 5-3> 참조).



<그림 5-3> 생물저해에 대한 복합요인의 최적 생물보호수준 추정을 위한 반응표면분석 순서

다중선형회귀분석(multiple linear regression)은 최적 수준 추정 (optimization)을 위해 저해율 20% 이하인 경우를 추출하여, pH, pCO_2 , DIC의 복합요인별 영향력을 분석하였다.

생물저해율 20%에 대한 pCO_2 , pH, DIC 농도와의 영향관계를 분석한 결과는 <표 5-1>에 정리했다. 생물저해율 20%에 대한 영향력은 다음 다중회귀 식 (11)과 같이 나타났다.

$$\text{생물저해율} = 0.077 \cdot \text{pCO}_2 - 0.098 \cdot \text{pH} + 0.144 \cdot \text{DIC} \quad (11)$$

생물저해율 20%에 대한 pCO₂, pH, DIC 농도와의 생물영향관계를 분석한 결과, pCO₂(t=-0.912, p<0.363)와 pH(t=-1.155, p<0.249)는 유의하지 않은 요인으로 나타났다. DIC(t=2.267, p<0.024)는 유의미한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 통계적으로 유의한 요인은 DIC 농도 하나이지만, 해수 내에서는 pH, pCO₂를 포함한 3개 요인 모두 중요한 요인으로 간주되고, 서로 상호보완적 관계에서 존재하여 분석되고 있다. 또한, 통계적으로 유의하지 않더라도 연구의 초점이 되는 특정 관심 변수를 포함하여 분석할 수 있다. 생물통계학에서는 일반 통계적 의미와 다르게 해석될 수 있다 (Scott Jackson, 2017). 따라서, 본 연구에서는 pCO₂, pH, DIC 요인 모두를 포함하여 생물저해율 20%에 대한 최적 수준을 도출하였다.

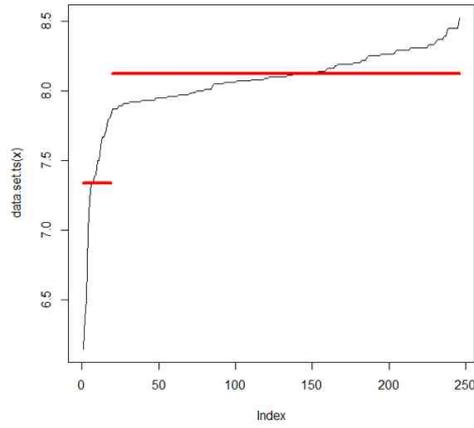
<표 5-1> 생물저해율 20%에 대한 pCO₂, pH, DIC의 영향력 분석을 위한 다중회귀분석결과

구분	비표준화 계수(B)	표준 오차	표준화 계수(β)	t	유의확률
(상수)	20.317	16.571	-	1.226	.221
pCO ₂ (ppmv)	-1.862	2.042	0.077	-.912	.363
pH	0.000	0.000	-0.098	-1.155	.249
DIC (mM)	0.049	0.022	0.144	2.267	.024

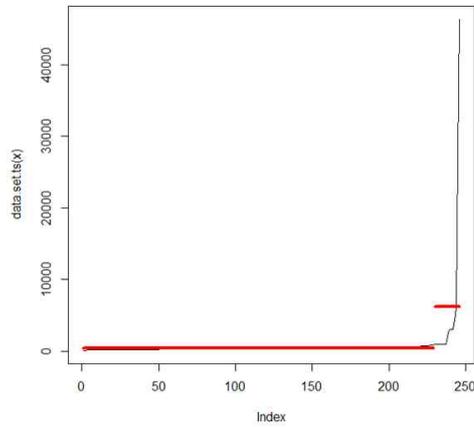
a. 종속변수: 저해율(%)

생물 저해율 20%에 적합한 pCO₂, pH, DIC의 조건을 찾기 위해 각 요인

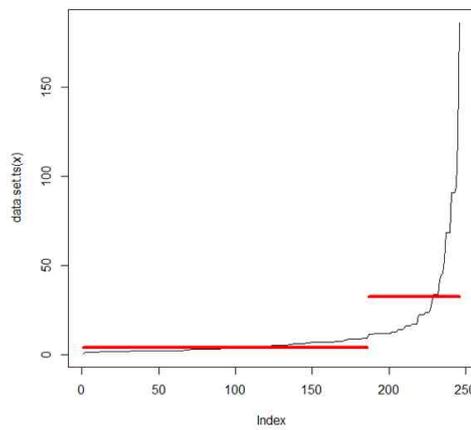
의 change point를 확인하였다. 분석결과, pH는 19번째 자료까지 저그룹(평균=7.3)으로, 20번째 자료부터 고그룹(평균=8.1)으로 분리되었다. pCO₂는 229번째 자료까지 저그룹(평균=396.7)으로 230번째 자료부터 고그룹(평균=6220.8)으로 구분됐다. DIC는 186번째 자료까지 저그룹(평균=4.2)으로 187번째 자료부터 고그룹(평균=32.3)으로 도출되었다. 다음 <그림 5-4>는 생물저해율 20%를 목표에 적합한 pH, pCO₂, DIC의 Change point를 나타냈다.



(a) pH



(b) pCO₂



(c) DIC

<그림 5-4> 생물저해율 20%에 적합한 pH, pCO₂, DIC의 Change point 결과

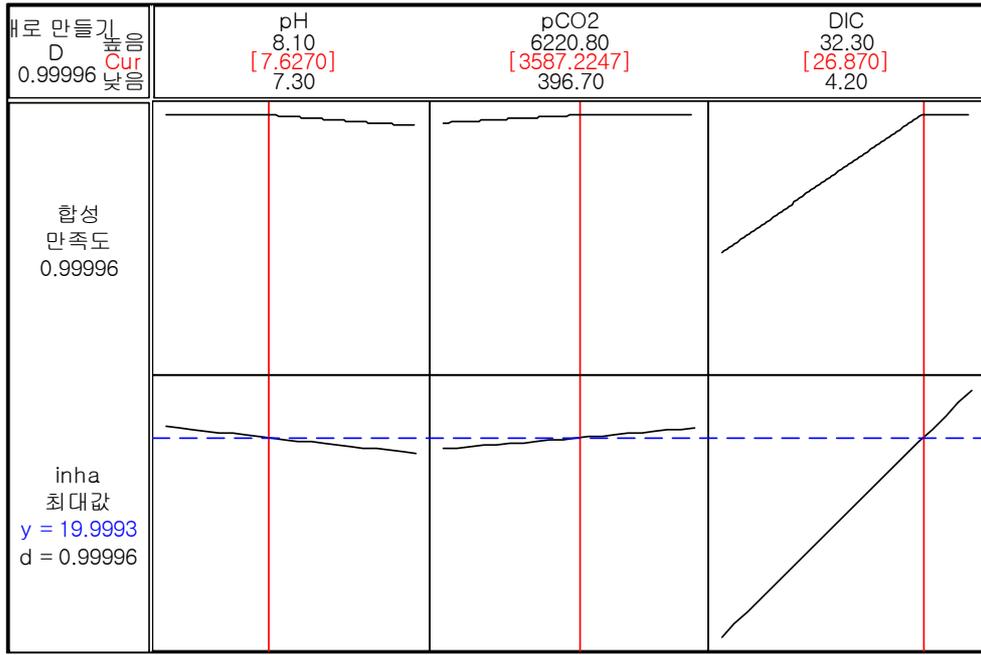
반응표면분석법은 생물저해율 20%를 목표로 Box-Behnken 방법을 통해 설계하였다. 생물저해율 20%에 대한 3개의 요인(pH, pCO₂, DIC)을 각각 그룹별 평균을 아래 <표 5-2>와 같은 결과로 낮은 수준, 높은 수준으로 설계하여 실험 조건 생성했다.

<표 5-2> 목표 생물저해율에 대한 요인별 실험 설계 조건 결과

factor	평균	
	낮은수준(-1)	높은 수준(1)
pH	7.3	8.1
pCO ₂	396.7	6220.8
DIC	4.2	32.3

실험조건에 맞는 3개 요인의 실험값을 다중회귀 식(11)에 대입하여 저해율을 예측하였고, 예측값을 실험값으로 하여 복합요인의 최적 수준을 추정하였다.

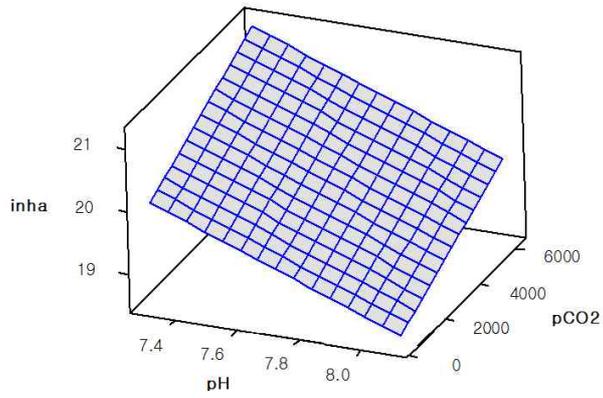
반응 최적화를 통한 3개 요인의 최적 조건을 생물저해율 20%에 대해 <그림 5-5>와 같이 도출하였다. 해양생물 보호를 위한 목표 생물저해율 20% 이하로 유지하는 복합요인별 최적 조건은 pH 7.63, pCO₂ 3,587.2 ppmv, DIC 26.8 mM으로 분석되었다.



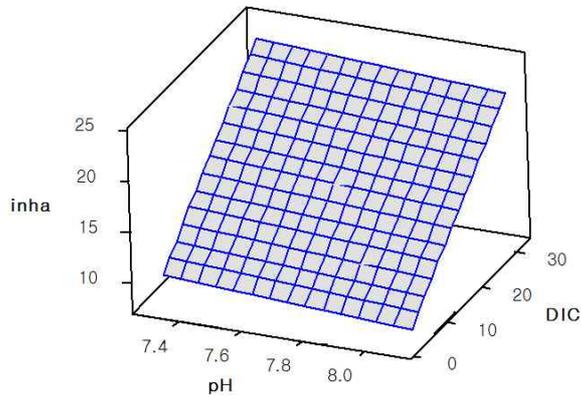
<그림 5-5> 해양생물보호를 위한 생물저해율 20% 이하로 유지하는 복합요인별 최적 조건 분석결과

반응표면 설계 분석을 통하여 해당하는 pH, pCO₂, DIC와 생물저해율과의 관계를 표면도로 묘사했다. 생물저해율은 모든 인자들과 유의한 인자로 나타났다. 즉 모든 인자는 생물저해율에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

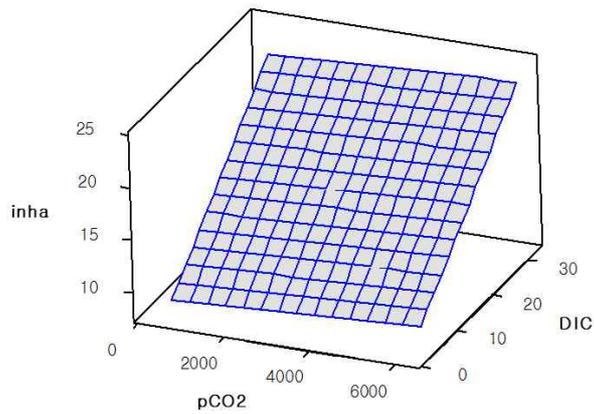
<그림 5-6>은 pH, pCO₂, DIC 세 인자와 생물저해율과의 관계를 3D 표면도로 나타냈다. <그림 5-6> (a)는 pH, pCO₂와 저해율 관계, DIC는 고정값 27 mM을 적용했다. (b)는 pH, DIC와 저해율 관계, pCO₂는 고정값 3,309 ppmv, (c)는 pCO₂, DIC와 저해율 관계, pH는 고정값 7.7을 적용했다.



(a) pH, pCO₂ 표면도 (고정값: DIC 27)



(b) pH, DIC 표면도 (고정값: pCO₂ 3,309)



(c) pCO₂, DIC 표면도 (고정값: pH 7.7)

<그림 5-6> 복합요인(pH, pCO₂, DIC)별 해양생물 20% 보호를 위한 최적 수준 추정을 위한 3D 표면도

제6장 결 론

제1절 연구 요약 및 결론

본 논문은 저장기술에 따라 해양에 유입되고 해수 pH 변화에 원인이 되는 이산화탄소 유입 해수와 고농축 중탄산이온 유입 해수의 해양생물 영향을 평가하였다.

이산화탄소 유입 해수 생물영향은 노출실험과 문헌연구를 통해 확인하였다. 기존자료가 없는 고농축 중탄산이온에 대한 생물영향평가는 해양생물 10종을 대상으로 시험 자료를 생산했다.

일반적으로 생물독성 영향분석은 용량반응관계를 추정하는 과정이다. 단일 물질에 노출된 생물이 특정 시간 후 스트레스요인에 대한 반응 함수로써 S자형 관계곡선을 통해 설명한다.

하지만, 이산화탄소와 중탄산염은 해수내 화학적 평형과정에 의해 지속적으로 수소이온농도에 따라 화학종이 서로 유기적 변화관계를 갖는 특성이 있다. 이에 단일물질을 대상으로 평가하는 용량반응관계를 이용한 각각의 이산화탄소, 중탄산염에 대한 생물보호수준 추정은 해수 복합요인에 의한 생물영향을 고려하지 못한 측면이 있다. 따라서, 해수내 유입되는 복합 생물영향요인을 고려한 생물보호수준 도출이 필요하다.

본 논문은 이산화탄소 저감 방법에 따른 해수내 이산화탄소, 고농축 중탄산염에 대한 다양한 해양생물에 대해 영향평가를 수행하고, 각각 물질에 대한 용량반응관계에 따른 보호기준을 추정하였다.

새로운 생물보호를 위한 수준을 설정하는 방법으로 복합요인별 영향력 분석법, 반응표면분석법을 적용하여 생물저해율에 대한 최소 보호 수준을 추정하였다.

용량반응관계에 의해 추정된 pH와 용존무기탄소에 의한 해양생물 개체 수 80%를 보호하기 위한 기준은 pH 7.8, DIC 11 mM으로 각각 분석됐다. 또한, 복합요인(pH, pCO₂, DIC)의 생물저해 최소 20%를 보호유지하기 위한 최적 수준은 pH 7.63, pCO₂ 3,587.2 ppmv, DIC 26.8 mM을 도출하였다.

이 연구결과는 pH 변화와 DIC 증가에 따른 해양생물의 생태독성학적 영향에 대한 기준치 정보 제공을 위한 유용한 자료가 될 수 있다. 추가적으로 해양배출규제에 대한 환경성평가와 이산화탄소 해양저장사업에 대한 안전성 근거자료로 활용될 수 있을 것이다. 또한, 해양생물 보호수준 도출방법을 새롭게 적용하여, 보다 합리적인 기준설정 방안으로 활용 가능하다.

제2절 연구의 시사점 및 한계

이산화탄소 해양저장방법은 CO₂를 바다로 직접 유입시키는 산성화 방법 적용 시 pH가 감소하고, 해양생물에 다양한 독성영향을 끼칠 수 있다 (Fabry et al., 2008).

반대로, 알칼리화 방법은 해수의 pH를 낮추지 않으면서 대기 중 많은 이산화탄소를 용존무기탄소(DIC) 형태로 해양에 주입할 수 있기 때문에, 기존 CO₂ 해양저장기술을 대체 가능한 방법으로 고려할 수 있다 (Renforth and Henderson, 2017).

고농축 중탄산염 해수의 밀도는 정상 해수의 밀도보다 약 0.1% 크다. 따라서, 해양에 주입된 고농축 DIC해수는 깊은 층으로 침강할 수 있다 (Lee et al., 2017; Rau, 2011). 이 침강은 CO₂가 대기 중으로 다시 방출되는 것을 방지하여 해양생태계에 미치는 영향을 방지 할 것이다.

그러나 해양생물은 본 논문에 나타난 것처럼 DIC농도의 증가로 인하여 영향을 받을 수도 있다. 또한, 고농축 DIC의 생산은 자연해수 내 존재하는 Mg 이온이 DIC 생산에 사용되어 일정 지역 해수 내 Mg 부족현상을 초래할 수 있다. Mg는 식물성 플랑크톤에 필요한 기본요소이기 때문에, Mg의 부족은 결국 1차 생산 감소 및 심해에 식물성 플랑크톤 또는 미세 유기탄소의 생물학적 탄소펌프 역할을 감소시킬 수 있다.

또한, 심층수의 순환으로 인하여 오랜 시간이 지난 후, 해저에 침강 되었던 다수의 DIC 고농축 해수는 결국 표면으로 상승할 수 있을 것이다 (Libes, 2009). 전반적으로, 알칼리화 방법을 기반으로 하는 해양저장기술은 몇몇의 장점을 가지지만, 한편으로는 위험도를 가지므로 추가적인 고려가 필요하다.

해양 pH 변화는 DIC, pCO₂를 비롯한 복합적인 요인에 의해 생물에 영

향을 준다. 해양 산성화와 알칼리화에 의한 해양생물보호를 기준 설정은 해수 내 복합적인 변화와 영향요인을 고려하여야한다. 본 연구는 복합요인을 고려하는 방법으로 반응표면분석법을 활용하여 제시하였지만, 생물시험을 통한 농도별, 생물종별, 생물반응(end-point) 자료가 충분히 확보되었을 때, 신뢰도 있는 결과를 도출할 수 있다.

참고문헌

[국내 문헌]

기상청, 2018, 『지구대기감시보고서』

김병모, 최태섭, 이정석, 박영규, 강성길, 전의찬. 2014, “이산화탄소 증가로 인한 해수 산성화가 해양생물에 미치는 영향평가 및 생태영향 기준 도출”, 『한국해양환경 .에너지학회지』, Vol. 17, No.2. pp. 153~165, May 2014

박성현, 김종욱, 2012, 『MINITAB을 활용한 현대실험계획법』

이상복, 2008, 『미니탭 15버전을 활용한 예제중심의 실험계획법』

[국외 문헌]

ASTM, 1997, “Standard guide for conducting static 96h toxicity tests with microalgae”. ASTM E1218-97a. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1997.

_____, 2012, “Standard Guide for Acute Toxicity Test with the Rotifer Brachionus”. ASTM E1440-91. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

_____, 2012b, “Standard Guide for Conducting Renewal Microplate-Based Life-Cycle Toxicity Tests with a Marine Meiobenthic Copepod”. ASTM E2317-04. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

_____, 2014, “Standard Test Method for Measuring the Toxicity of Sediment-Associated Contaminants with Estuarine and Marine Invertebrates”. ASTM E1367-03. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

- Basallote, M. D., Rodríguez-Romero, A., Blasco, J., DelValls, A., Riba, I., 2012, “Lethal effects on different marine organisms, associated with sediment-seawater acidification deriving from CO₂ leakage” . *Environ. Sci. Pollut. R.* 2012, 19 (7), 2550–2560.
- Beaufort, L., Probert, I., de Garidel-Thoron, T., Bendif, E. M., Ruiz-Pino, D., Metzl, N., Goyet, C., Buchet, N., Coupel, P., Grelaud, M., Rost, B., Rickaby, R. E. M., de Vargas, C., 2011, “Sensitivity of coccolithophores to carbonate chemistry and ocean acidification” . *Nature* 2011, 476, 80–83.
- Bigname, S., Sponaugle, S., Cowen, R. K., 2013, “Response to ocean acidification in larvae of a large tropical marine fish, *Rachycentron canadum*” . *Glob. Change Biol.* 2013, 19 (4), 996–1006.
- Burck, J., F. Marten, C. Bals, N. Höhne, C. Frisch, and N. Clement et al., 2017, “Climate Change Performance Index Results 2018” , Born: GERMANYWATCH. Retrieved from www.germanwatch.org/en/14639
- Campbell, A. L., Mangan, S., Ellis, R. P., Lewis, C., 2014, “Ocean Acidification Increases Copper Toxicity to the Early Life History Stages of the Polychaete *Arenicola marina* in Artificial Seawater” . *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48 (16), 9745–9753.
- Caroline O’ Leary, 2010, “Scoping for Scoping Guidelines on Carbon Capture and Storage Developments” , School of Environmental Sciences University of East Anglia University Plain Norwich
- Ciparis, S., Phipps, A., Soucek, D. J., Zipper, C. E., Jones, J. W., 2015, “Effects of environmentally relevant mixtures of major ions on a

- freshwater mussel” . *Environ. Pollut.* 2015, 207, 280-287.
- Crim, R. N., Sunday, J. M., Harley, C. D. G., 2011, “Elevated seawater CO₂ concentration simpair larval development and reduce larval survival in endangered northern abalone(*Haliotis kamtschatkana*)” . *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 2011, 400 (1), 272-277.
- Dickinson, G. H., Ivanina, A. V., Matoo, O. B., Pörtner, H. O., Lannig, G., Bock, C., Beniash, E., Sokolova, I. M., 2012, “Interactive effects of salinity and elevated CO₂ levels on juvenile eastern oysters” , *Crassostrea virginica. J. Exp. Biol.* 2012, 215 (1), 29-43.
- Eberlein, T., Van de Waal, D. B., Brandenburg, K. M., John, U., Voss, M., Achterberg, E. P., Rost, B., 2016, “Interactive effects of ocean acidification and nitrogen limitation on two bloom-forming dinoflagellate species” . *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2016, 543, 127-140.
- EC, 2016, “Offshore risk assessment, JRC Technical reports”
- Eliane, D. G. D., Carlota, O. R., Sunao, S., Joao, C. M. C., 2011, “Growth and content of spirulina platensis biomass chlorophyll cultivated at different values of light intensity and temperature using different nitrogen sources” , *Branilian Journal of Microbiology.* 42: 362-373
- Fabry, V. J., Seibel, B. A., Feely, R. A., Orr, J. C., 2008, “Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes” . *ICES J. Mar. Sci.* 2008, 65 (3), 414-432.
- Francois S. Paquay, Richard E. Zeebe, 2013, “Assessing possible consequences of ocean liming on ocean pH, atmospheric CO₂ concentration and associated costs” , *International Journal of Green*

- house Gas Control* 17(2013) 183-188.
- Gregory R. Singleton, 2007, “Geologic Storage of Carbon Dioxide: Risk Analyses and Implications for Public Acceptance” , 2007, Massachusetts Institute of Technology
- Guinotte, J. M., Fabry, V. J., 2008, “Ocean Acidification and Its Potential Effects on Marine Ecosystems” . *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 2008, 1134 (1), 320-342.
- Harada, K. I., Tsuji, K., Watanabe M. F., Kondo, F., 1996, “Stability of microcystins from cyanobacteria. III. Effect of pH and temperature” , *Phycologia* 35: 83-88.
- Harada, K., Ogawa, K., Matsuura, K., Nagai, H., Murata, H., Suzuki, M., Itezono, Y., Nakayama, N., Shirai, M., Nakano, M., 1991, “Isolation of two toxic heptapeptide microcystins from an axenic strain of *Microcystis aeruginosa* K-139” , *Toxicon* 29: 479-489
- Harper, D. D., Farag, A. M., Skaar, D., 2014, “Acute toxicity of sodium bicarbonate, a major component of coal bed natural gas produced waters, to 13 aquatic species as defined in the laboratory” . *Environ. Toxicol. Chem.* 2014, 33 (3), 525-531.
- Hoegh-Guldberg, O., Mumby, P. J., Hooten, A. J., Steneck, R. S., Greenfield, P., Gomez, E., Harvell, C. D., Sale, P. F., Edwards, A. J., Caldeira, K., Knowlton, N., Eakin, C. M., Iglesias-Prieto, R., Muthiga, N., Bradbury, R. H., Dubi, A., Hatziolos, M. E., 2007, “Coral Reefs Under Rapid Climate Change and Ocean Acidification” . *Science* 2007, 318 (5857), 1737-1742.
- Hoke, R. A., Gala, W. R., Drake, J. B., Giesy, J. P., Flegler, S., 1992,

- “Bicarbonate as a Potential Confounding Factor in Cladoceran Toxicity Assessments of Pore Water from Contaminated Sediments” . *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1992, 49 (8), 1633-1640.
- IPCC, 2007, “Summary for policy makers, in Climate Change 2007: the physical science basis. In: Solomon”, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z.M. (Eds.), Contribution of Working I to the Four Assessment Report of the Inter governmental Panel on Climate Change.
- ISO, 2007, “Water Quality-Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent Bacteria Test)” . International Organization for Standardization 11348-2008 (European Norm), Geneva, Switzerland, 2007.
- Keith, D.W., 2009, “Why capture CO₂ from the atmosphere” . *Science* 325, 1654-1655.
- Kikkawa, T., Kita, J., 2004, Ishimatsu, A. “Comparison of the lethal effect of CO₂ and acidification on reds eabream(*Pagrus major*) during the early developmental stages” . *Mar. Pollut. Bull.* 2004, 48 (1), 108-110.
- Köhler, P., Hartmann, J., Wolf-Gladrow, D.A., 2010, “Geoengineering potential of artificially enhanced silicate weathering of olivine” . Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 107, 20228-20233.
- Kurihara, H., Kato, S., Ishimatsu, A., 2007, “Effects of increased seawater pCO₂ on early development of the oyster *Crassostrea*

- gigas*” . *Aquat. Biol.* 2007, 1 (1), 91-98.
- Langer, W.H., San Juan, C.A., Rau, G.H., Caldeira, K., 2009, “Mining Engineering” . *Mining Engineering*, February 2009, 61(2):27-32.
- Lee, J., Park, P., Joo, J., Gil, J.-W., 2017, “Capture and ocean storage of carbon dioxide using alkaline wastes and seawater” . *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 2017, 39 (3), 149-154.
- Lewis, C., Ellis, R. P., Vernon, E., Elliot, K., Newbatt, S., Wilson, R. W., 2016, “Ocean acidification increases copper toxicity differentially in two key marine invertebrates with distinct acid-base responses” . *Sci. Rep.* 2016, 6, 21554.
- Lewis, E., Wallace, D. W. R., 1998, “Program Developed for CO₂ System Calculations” , ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN, 1998.
- Libes, S., 2009, “Accelerated weathering of limestone for CO₂ mitigation: Opportunities for the stone and cement industries” , *Introduction to Marine Biogeochemistry*. Second Edition. Elsevier Inc. Burlington, MA, 2009.
- M. Vendig, 2003, “Risk analysis of the geological sequestration of carbon dioxide” .
- Mark A. F., 2007, “The Liability of Carbon Dioxide Storage” , 2007 Massachusetts Institute of Technology.
- MITEI, 2009. “Retrofitting of Coal-Fired Power Plants for CO₂ Emissions Reductions” . Massachusetts Institute of Technology, Boston, MA.

- Moon, S. D., Choi, T. S., Sung, C. G., Lee, J. S., Park, Y. G., Kang, S. G., 2013, “Chronic effect exposed to carbon dioxide in benthic environment with marine invertebrates copepod (*Tisbe* sp.) and amphipod (*Monocorophium acherusicum*)” . *J. Environ. Sci. Int.* 2013, 22 (3), 359-369.
- Moon, S. D., Lee, J. H., Sung, C. G., Choi, T. S., Lee, K. T., Lee, J. S., Kang, S. G., 2013b, “Cellular energy allocation of a marine polychaete species (*Perinereis aibuhitenis*) exposed to dissolving carbon dioxide in seawater” . *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Energy* 2013, 16 (1), 9-16.
- Munday, P. L., Dixson, D. L., Donelson, J. M., Jones, G. P., Pratchett, M. S., Devitsina, G. V., Døving, K. B., 2009, “Ocean acidification impairs olfactory discrimination and homing ability of a marine fish” . *P. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2009, 106 (6), 1848-1852.
- Noble, R. R. P., Stalker, L., Wakelin, S. A., Pejcic, B., Leybourne, M. I., Hortle, A. L., Michael, K., 2012, “Biological monitoring for carbon capture and storage - A review and potential future developments” . *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2012, 10, 520-535.
- Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G.-K., Rodgers, K. B., Sabine, C. L., Sarmiento, J. L., Schlitzer, R., Slater, R. D., Totterdell, I. J., Weirig, M.-F., Yamanaka, Y., Yool, A., 2005, “Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on

- calcifying organisms” . *Nature* 2005, 437, 681–686.
- Rau, G.H., 2008. “Electrochemical splitting of calcium carbonate to increase solution alkalinity: implications for mitigation of carbon dioxide and ocean acidity” . *Environmental and Science Technology* 42, 8935–8940.
- _____ 2011. “CO₂ mitigation via capture and chemical conversion in seawater” . *Environmental Science and Technology* 45, 1088–1092.
- Renforth, P., Henderson, G., 2017, “Assessing ocean alkalinity for carbon sequestration” . *Rev. Geophys.* 2017, 55 (3), 636–674.
- Rigby RA, Stasinopoulos DM, 2005, “Generalized Additive Models for Location, Scale and Shape.” *Applied Statistics*, 54, 507–554
- SETAC, 2004, “Technical issue paper: Whole effluent toxicity testing: Ion imbalance” . Pensacola, FL, 2004.
- Scott Jackson, 2017, website: <https://stats.stackexchange.com/revisions/271697/1>, Cross Validated.
- Sung, C. G., Moon, S. D., Kim, H. J., Choi, T. S., Lee, K. T., Lee, J. S., Kang, S. G., 2010, “Influence of increased carbon dioxide concentration on the bioluminescence and cell density of marine bacteria *Vibrio fischeri*” . *J. Kor. Soc. Oceanogr.* 2010, 15 (1), 8–15.
- Sung, C.-G., Kim, T. W., Park, Y.-G., Kang, S.-G., Inaba, K., Shiba, K., Choi, T. S., Moon, S.-D., Litvin, S., Lee, K.-T., Lee, J.-S., 2014, “Species and gamete-specific fertilization success of two sea urchins under near future levels of pCO₂” , *J. Marine Syst.* 2014, 137, 67–73.

- Tatters, A. O., Roleda, M. Y., Schnetzer, A., Fu, F., Hurd, C. L., Boyd, P. W., Caron, D. A., Lie, A. A. Y., Hoffmann, L. J., Hutchins, D. A., 2013, "Short- and long-term conditioning of a temperate marine diatom community to acidification and warming" . *Philos. T. Roy. Soc. B.* 2013, 368 (1627), 20120437.
- US EPA, 2002, "Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Marine and Estuarine Organisms (Third Edition)" . EPA-821-R-02-014. Washington, DC, 2002.
- V. Stromen, 2010, "On the Health, Safety and Environmental Impacts of Carbon Dioxide Capture, Transport and Storage" , Joris Maarten Koornneef
- Van de Waal, D. B., John, U., Ziveri, P., Reichart, G.-J., Hoins, M., Sluijs, A., Rost, B., 2013, "Ocean Acidification Reduces Growth and Calcification in a Marine Dinoflagellate" . *PLOS ONE* 2013, 8 (6), e65987.
- Vera, C. L., Hyne, R. V., Patra, R., Ramasamy, S., Pablo, F., Julli, M., Kefford, B. J., 2014, "Bicarbonate toxicity to *Ceriodaphnia dubia* and the freshwater shrimp *Paratya australiensis* and its influence on zinc toxicity" . *Environ. Toxicol. Chem.* 2014, 33 (5), 1179-1186.
- Watson, S.-A., Southgate, P. C., Miller, G. M., Moorhead, J. A., Knauer, J., 2012, "Ocean acidification and warming reduce juvenile survival of the fluted giant clam *Tridacna squamosa*" . *Molluscan Res.* 2012, 32 (3), 177-180.
- Wu, Y., Gao, K., Riebesell, U., 2010, "CO₂-induced seawater

acidification affects physiological performance of the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*” . *Biogeosciences* 2010, 7 (9), 2915-2923.

Zhao, Y., Yuan, J., Zhang, J., Xie, L., Ji, Z., Su, M., Chen, J., 2013, “A different approach for seawater decalcification pretreatment using carbon dioxide as precipitator” , *Desalination* 2013, 322, 151-158.

Zhao, Y., Zhang, Y., Liu, J., Gao, J., Ji, Z., Guo, X., Liu, J., Yuan, J., 2017, “Trash to treasure: Seawater pretreatment by CO₂ mineral carbonation using brine pretreatment waste of soda ash plant as alkali source” . *Desalination* 2017, 407, 85-92.

부 록

〈표 1〉 미세조류 *Dunaliella salina*의 생물영양평가 수질자료

실험물질	희석배수	0 day					3 day				
		Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH	Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH
고농축 중탄산이 온해수 Mg(OH) ₂ + CO ₂	Stock	1,993	10,243	24.3	32.3	7.61	1,909	8,415	23.4	32.5	7.99
	1	1,658	6,314	24.3	32.4	7.73	1,688	3,989	23.3	32.7	8.06
	2	1,435	2,527	24.2	32.3	7.81	1,530	2,183	23.4	32.4	8.01
	3	1,269	1,286	24.2	32.0	7.88	1,435	1,035	23.3	32.1	8.33
	4	1,212	683	24.2	31.8	7.93	1,396	542	23.2	31.8	8.44
	5	1,228	579	24.2	31.8	7.92	1,178	488	22.8	32.0	8.32
	6	1,133	512	24.1	31.7	7.93	1,175	396	22.9	31.9	8.34
	7	1,166	371	24.1	31.7	7.92	1,168	336	23.0	31.8	8.31
	8	1,228	284	24.0	31.7	7.96	1,203	273	22.8	31.9	8.30
9	1,261	232	23.9	30.7	8.01	1,154	203	22.9	31.5	8.27	
자연해수	10	1,224	108	24.7	31.2	8.19	1,154	105	23.1	31.4	8.22

<표 2> 미세조류 *Nannochloropsis oculata*의 생물영양평가 수질자료

실험물질	희석배수	0 day					3 day				
		Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH	Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH
고농축 중탄산이 온해수 Mg(OH) ₂ + CO ₂	Stock	1,846	8,553	23.1	32.5	8.03	1,823	7,333	23.0	31.5	8.17
	1	1,540	4,185	22.9	32.0	8.16	1,672	3,086	22.9	32.0	8.21
	2	1,346	2,051	22.9	31.7	8.19	1,604	1,923	22.0	31.4	8.13
	3	1,312	1,052	22.9	31.7	8.22	1,455	945	22.9	31.6	8.19
	4	1,216	990	22.8	31.7	8.25	1,348	902	22.7	31.7	8.23
	5	1,160	860	22.7	31.8	8.25	1,225	765	22.6	31.0	8.20
	6	1,130	699	23.1	31.5	8.26	1,217	566	23.1	31.7	8.15
	7	1,104	545	23.0	31.4	8.29	1,351	453	23.4	30.4	8.16
	8	1,078	414	23.0	31.4	8.33	1,137	310	22.0	31.4	8.11
	9	1,052	236	23.0	31.3	8.37	1,168	190	22.5	31.0	8.22
자연해수	-	1,130	120	24.3	30.5	8.28	1,266	121	24.3	30.5	8.31

<표 3> 요각류의 생물영향평가 수질자료

실험물질	희석배수	0 day					2 day				
		Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH	Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH
고농축 중탄산이 온해수 Mg(OH) ₂ + CO ₂	Stock	2,104	9,478	22.5	33.0	8.00	1,961	6,509	22.5	32.0	8.14
	1	1,729	4,824	22.5	32.4	8.13	1,660	4,298	22.5	32.0	8.42
	2	1,388	2,336	22.5	32.6	8.20	1,437	1,994	22.4	31.9	8.27
	3	1,308	1,156	22.4	31.5	8.23	1,278	881	22.3	31.8	8.04
	4	1,228	654	22.3	31.3	8.22	1,139	481	22.3	31.9	8.01
	5	1,191	383	22.4	30.8	8.19	1,107	340	22.4	32.0	8.36
	6	1,175	245	22.3	30.5	8.13	1,064	236	22.2	31.8	8.30
	7	1,156	178	22.3	30.3	8.07	1,056	171	22.3	31.9	8.20
자연해수	-	982	120	22.2	30.3	7.90	1,040	112	22.2	31.8	8.01

<표 4> 윤충류의 생물영향평가 수질자료

실험물질	희석배수	0 day					1 day				
		Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH	Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH
고농축 중탄산이 온해수 Mg(OH) ₂ + CO ₂	Stock	2,074	8,248	24.7	30.1	7.89	1,720	7,752	25.2	30.1	8.15
	1	1,662	3,688	24.3	30.0	8.01	1,390	3,395	25.2	30.0	8.09
	2	1,449	2,114	24.4	30.2	8.06	1,230	1,924	25.1	30.2	7.92
	3	1,299	1,103	24.4	30.2	8.09	1,116	1,011	25.1	30.2	7.89
	4	1,228	617	24.6	30.1	8.09	1,013	577	25.0	30.1	8.07
	5	1,183	361	24.5	30.0	8.08	978	347	25.2	30.1	8.21
	6	1,121	232	24.6	30.0	8.06	1,047	227	25.0	30.0	8.17
	7	1,152	169	24.7	30.1	8.00	1,030	173	24.9	30.2	8.11
자연해수	-	1,219	114	24.5	30.1	7.99	875	115	25.0	30.1	7.93

<표 5> 단각류의 생물영향평가 수질자료

실험물질	희석배수	0 day					4 day				
		Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH	Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH
고농축 중탄산이 온해수 Mg(OH) ₂ + CO ₂	Stock	2,104	9,478	22.5	33.0	8.00	1,949	5,440	21.5	33.5	8.28
	1	1,729	4,824	22.5	32.4	8.13	1,786	3,824	21.3	32.6	8.59
	2	1,388	2,336	22.5	32.6	8.20	1,630	1,655	21.4	32.8	8.60
	3	1,308	1,156	22.4	31.5	8.23	1,312	720	21.4	31.7	8.34
	4	1,228	654	22.3	31.3	8.22	1,376	320	21.3	31.7	8.20
	5	1,191	383	22.4	30.8	8.19	1,327	284	21.5	31.6	8.10
	6	1,175	245	22.3	30.5	8.13	1,357	249	21.6	31.7	8.34
	7	1,156	178	22.3	30.3	8.07	1,300	177	21.6	31.6	8.21
자연해수	-	982	120	22.2	30.3	7.90	1,016	117	21.3	31.7	8.02

<표 6> 극피동물의 생물영향평가 수질자료

실험물질	희석배수	Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH
고농축 중탄산이온해수 Mg(OH) ₂ + CO ₂	Stock	2,125	7,770	21.7	33.7	7.83
	1	2,070	6,295	21.6	33.3	7.87
	2	1,930	4,658	21.7	32.7	7.90
	3	1,872	4,184	21.7	32.5	7.93
	4	1,557	1,940	21.8	32.0	7.98
	5	1,503	1,577	21.9	31.9	7.99
	6	1,444	1,241	21.9	31.7	8.00
	7	1,394	853	21.9	31.7	7.99
	8	1,297	468	22.0	31.8	8.00
	9	1,281	425	22.0	31.6	7.98
	10	1,262	322	22.1	31.6	7.86
	11	1,203	253	22.2	31.4	7.89
12	1,273	184	22.2	31.3	7.91	
자연해수	-	1,297	123	22.2	31.3	7.83

<표 7> 어류의 고농축 중탄산이온 해수 생물영향평가 수질자료

실험물질	희석배수	0 day					4 day				
		Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH	Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH
고농축 중탄산이 온해수 Mg(OH) ₂ + CO ₂	Stock	-	1,1198	20.2	30.1	7.83	-	-	20.2	30.4	7.89
	1	-	6,894	20.7	30.4	8.12	-	-	20.6	30.3	8.51
	2	-	3,466	20.8	30.4	8.26	-	-	20.3	30.2	8.54
	3	-	1,624	21.7	30.2	8.34	-	-	20.4	31.0	8.29
	4	-	826	21.5	30.2	8.39	-	-	20.5	30.1	8.10
	5	-	473	21.2	30.2	8.44	-	-	20.6	30.2	8.16
	6	-	293	20.9	30.2	8.45	-	-	20.4	30.1	8.30
7	-	190	20.7	30.4	8.45	-	-	20.6	30.1	8.25	
자연해수	-	-	103	20.1	20.5	8.57	-	-	19.9	20.5	7.94

<표 8> 이매패류의 생물영향평가 수질자료

실험물질	희석배수	0 day					4 day				
		Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH	Mg ²⁺ 농도 (mg/L)	HCO ₃ ⁻ 농도 (mg/L)	수온(°C)	염분(psu)	pH
고농축 중탄산이 온해수 Mg(OH) ₂ + CO ₂	Stock	2,047	10,116	21.3	30.7	8.09	2,363	11,348	24.0	31.3	8.14
	1	1,511	5,580	21.6	28.7	8.26	1,814	6,712	23.3	30.1	8.28
	2	1,186	2,917	20.5	28.7	8.34	1,487	3,540	22.9	28.9	8.37
	3	955	1,427	20.6	28.3	8.39	1,219	1,492	22.8	28.2	8.43
	4	898	730	20.3	28.0	8.39	980	744	22.6	28.1	8.49
	5	800	310	20.0	27.7	8.38	808	321	22.2	28.1	8.48
	6	800	130	20.0	27.6	8.35	706	150	22.1	28.0	8.46
자연해수	-	585	112	21.5	26.3	7.99	885	109	22.7	28.1	8.43

Abstract

Study on Biological Effect Assessment of Greenhouse Gas Offshore Sequestration Methodology

Byeongo-Mo Gim

Department of Earth and Environmental Sciences

The Graduate School

Sejong University

Carbon dioxide has been increasing in atmospheric concentration due to the rapid increase in fossil fuel consumption since the Industrial Revolution. As a measure of carbon dioxide reduction, developed countries are studying offshore storage technology. Representative technologies include carbon dioxide offshore storage and CCS technology, and carbon conversion and sequestration technology that converts carbon dioxide into highly concentrated bicarbonate ions in aqueous solution and injects it into the ocean.

The oceans can be directly or indirectly affected by ecosystems and organisms due to carbon dioxide and highly concentrated bicarbonates introduced during the application of abatement techniques. The oceanic influx of carbon dioxide has been confirmed in a number of studies by the biological effects of pH reduction. Ocean acidification inhibits the growth of organisms

composed of calcium carbonate, such as corals and micro algae.

Concentrated bicarbonate sequestration technology increases seawater pH and can store large amounts of CO₂ in the oceans without acidifying seawater, but there is no information about the potential adverse effects of bicarbonate on marine life. However, highly concentrated bicarbonates have the potential to adversely affect a variety of marine organisms. In freshwater organisms, increased dissolved inorganic carbon concentrations have been shown to have adverse effects.

This paper assess the marine biological effects of CO₂-induced seawater and HCO₃⁻-induced seawater, which are responsible for the pH change of seawater entering the ocean according to carbon dioxide storage technology. An attempt was made to estimate the level.

In general, biological effect analysis is performed by estimating dose response relationships. An organism exposed to a single substance is estimated using a sigmoidal relationship curve as a function of response to stressors after a certain time.

However, carbon dioxide and bicarbonate have a characteristic that the chemical species have an organic change relationship with the hydrogen ion concentration continuously by the chemical equilibrium process in seawater. Therefore, the estimation of the safety level for each carbon dioxide and bicarbonate using the capacity response relationship for evaluating a single substance has failed to consider the biological effects of the seawater complex factors. Therefore, it is necessary to derive the safety level that takes into account the complex biological factors introduced in seawater.

In this paper, we first conducted an effect assessment on various marine

organisms on carbon dioxide and highly concentrated bicarbonate in seawater according to the carbon dioxide reduction method, and estimated the protection criteria according to the capacity response relationship for each substance.

The biological effects of CO₂ influent seawater were confirmed through exposure experiments and literature studies. Biological effect assessments for highly concentrated bicarbonate ions with no existing data produced test data for 10 marine species.

Second, the minimum protection concentration for inhibition rate was estimated by applying multifactorial influence analysis and response surface analysis as a method for establishing a new safety level.

Based on the dose response relationship, the pH and the criteria for protecting 80% of marine organisms of dissolved inorganic carbon, respectively, were measured at pH 7.8 and DIC 11 mM, respectively. In addition, the minimum level for maintaining the bio inhibition rate of 20% in consideration of the complex factor characteristics was estimated to pH 7.63, pCO₂ 3,587.2 ppmv, DIC 26.8 mM.

These results may be useful data for providing baseline information on the ecotoxicological impacts of marine organisms with changes in pH and DIC. In addition, it can be used as an environmental assessment for marine emission control and safety evidence for the CO₂ marine storage business. In addition, the method of deriving the marine life protection level is newly applied, which can be used as a more rational standard setting method.

Keywords: Climate change, Carbon sequestration, Ocean acidification, Ocean alkalization, Biological effect