

한강수계 상류지역의 동물용 항생제 및 합성항균제 잔류실태 파악

김주형[†] · 박찬구 · 김민영 · 안승구¹

서울시보건환경연구원, ¹서울시립대학교 환경공학부

Contamination of Veterinary Antibiotics and Antimicrobials in Han River Basin

Joo-Hyung Kim[†], Chan-Koo Park, Min-young Kim, and Seoung-gu Ahn¹

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment

¹School of Environmental Engineering and Science, University of Seoul

This study was conducted to investigate the pharmaceutical pollution in the upper Han River which is used as drinking water for the Metropolitan area and on evaluate the its influences to the human health and ecosystem. The target materials were 13 species of animal antibiotics as tetracycline, sulfonamide, quinolone antibiotics and etc. that are considerable in their productivity, drainage to the environment and simplicity for analysis. And the purposed regions were the upper Han River area, and the South and North Han river area. And Samples were collected and analyzed at low, medium and high-water seasons. As results, florfenicol (100%), sulfadimethoxine (88%) and enrofloxacin were the most abundant at medium-water season. At the high-water season, some sulfuric antibiotics and florfenicol were existed as low concentrations but there were no increases in concentration or frequency. Concentration variance during a year is not obvious because seasonal Han river's flow change is not big, though some sulfuric antibiotics increased during dry period. The most abundant material was tetracycline (2,096 ng/L), and the next was oxytetracyclin (1,236 ng/L), and chlortetracyclin (793 ng/L) was the third. And for sulfuric antibiotics, concentration of sulfamethoxazole was the highest as 67 ng/L (avg.), and trimethoprim was also high as 202.3 ng/L (avg.).

Key words : Pharmaceutically active compounds; Municipal sewage; Persistent drug residues; Han River basin; Solid-phase extraction

1. 서 론

최근 들어 물환경 오염원으로 의약품(일반의약품, 항생제, 항균제 등)이 관심을 모으고 있다. 의약품은 현대 생활에서 매우 중요한 필수품으로 인간의 삶과 생활수준을 향상시켰으며, 또한 동물용 의약품의 경우는 치료용뿐 아니라 산업동물(소, 돼지, 닭, 수산양식)의 성장 촉진 및 질병예방을 위해 광범위하게 기여하였다. 이러한 의약품중 일부는 환경 중으로 배출되어 인체 및 생태계에 유해화학물질로서 작용할 수 있다. 의약품은 특별한 약리학적 작용을 목표로 제조되어 인체 및 가축에 투여되는 물질이기 때문에 생물학적 활성이 크다.

특히 항생제의 경우 투여용량이 크게 되면 원물질(parent compounds)이나 대사산물의 형태로 뇨, 분을 통해 체외로 배출될 수 있고, 하수처리공정도 이러한 약리활성물질의 처리에 완벽한 효율을 가지고 있지 않다. 더욱이 동물용 의약품은 하수처리과정 없이 환경중으로 배출되는 경우가 많아서 높은 농도로 환경중으로 직접 배출될 수 있다. 수 환경으로 유출된 각종 의약품이 직간접적으로 사람이나 생태계 수용체에 노출되면 중요한 생물종(keystone species)에 영향을 미쳐 생태계를 교란시킬 수 있으며, 항생제 내성균 문제도 심각하게 제기되고 있는 실정이다. 그리고 어린이, 임산부 등 생물학적 민감군이 원하지 않는 약리활성물질

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: durutong@dreamwiz.com

에 노출될 가능성이 있다. 이러한 이유 때문에 최근 10여 년 동안 주요 선진국에서는 이러한 물질들의 환경 중 동태와 생물에 피폭되는 경로 그리고 노출에 따른 인체 및 생태 영향에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{2,3)} 그러나 현재 우리나라에서는 이러한 물질들에 대한 환경 배출 및 오염 실태에 대한 체계적인 조사가 이루어진 바가 극히 드물며, 단편적인 오염수준 조사 자료도 그리 많지 않은 실정이다.

2000만명에 이르는 수도권 주민들의 상수원으로 중요한 역할을 하는 한강수계는 상수원 수질개선 및 주민지원등에 관한 법률에 근거하여 수변구역을 지정하고 있으며 환경정책기본법에 근거하여 팔당호 상수원 보전을 위한 특별대책지역을 지정하고 있다. 그러나 팔당호 수질오염에 미치는 영향이 큰 남한강 충주 조정지댐 상류 및 북한강 의암댐 상류지역, 그리고 국가하천 또는 지방하천으로 관리되고 있는 남한강과 북한강 지천의 양안은 수변구역으로 지정되어 있지 않고, 예외규정도 다양하여 실질적인 가축사육제한에는 어려움이 많다. 한강유역에서 발생하는 축산폐수의 양은 국내 축산폐수 발생량의 28%를 차지하고 있을 정도로 방대하여 수도권 상수원으로 중요한 역할을 하는 한강수계에 미치는 동물용 항생제의 영향이 우려되고 있다.^{4,5)}

본 연구에서는 한국에서 많이 유통되는 동물용 의약품을 선정해 LC/MS를 이용한 분석방법을 정립하고, 이 정립된 방법을 한강수계 특히 상수원 취수지역에 적용하여 오염실태를 파악하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 연구대상 의약품 선정

동물의 치료나 건강증진을 목적으로 사용되는 항생제 사용량 및 환경 중 유출가능성 등을 고려하여 우선적으로 Table 1과 같이 우선 조사대상 후보물질을 선정하였다. 다음으로 환경 중 잔류성과 사람과 생태계에 미칠 가능성 그리고 분석의 용이성을 고려하여 Oxytetracyclin, Tetracycline, Chlortetracyclin, Sulfathiazole, Trimethoprim, Sulfamethazine, Carbadox, Enrofloxacin, Sulfachloropyridazine, Sulfamethoxazole, Florfenicol, Sulfadimethoxine, Virginiamycin 등 13가지 의약품물질을 최종분석대상물질로 선정하였으며 Fig. 1은 대상물질 중에서 우선순위를 설정하는 방법을 도식화한 것이며, Table 2에 최종 선정된 물질을 나타내었다.

Table 1. Candidate Materials

Compounds	Production (kg/year)	Total excretion (%)*	Removal in STP (%)
Virginiamycin	38,180	100	-
Oxytetracyclin	141,977	80	8.78
Enrofloxacin	16,575	10	0.09
Carbadox	43,698	90	21.97
Bacitracin zinc	10,885	100	-
Colistin sulfate	5,595	100	-
Ampicillin	10,711	60	22.23
Amoxycillin	7,657	90	22.04
Bambermycin	2,907	100	21.97
Chlortetracyclin	260,188	70	1.85
Ciprofloxacin	2,889	83.7	83
Avilamycin	3,644	90	-
Trimethoprim	1,631	60	8.82
Neomycin	32,231	97	92.06
Sulfamethoxazole	5,678	15	22.05
Sulfathiazole	2,212	100	21.98
Florfenicol	5,154	64	-

*자료가 없는 의약품은 모두 배설된다고 가정해서 100을 부여

2.2. 지역특성(오염물질 배출원 현황)

조사대상 지역인 한강 상류는 현행 오수·분뇨 및 축산폐수의 처리에 관한 법률(오분법), 상수원 수질개선 및 주민지원 등에 관한 법률(4대강 수계법), 환경정책기본법, 수도법 등 법률에 의해 축산폐수 배출시설 및 가축사육 시설의 입지가 제한되고 있으나 기존의 시설에 대한 제한이 어려워 지자체에 지나친 재량권을 부여하는 등 제한점이 많아 축산의 영향을 효과적으로 제어하지 못하는 것이 현실이다. 농림부 가축통계자료⁵⁾에 따르면 조사대상 지역에는 돼지, 닭, 소 등 약 천오백 만두의 가축이 사육되고 있어 동물용 의약품물질의 잠재적인 발생원으로 우려되고 있다.

2.3. 조사 대상지역 선정 및 시료채취

본 동물용 항생제 및 합성항균제의 주요 배출원은 밀집되거나 소단위로 분산되어 있는 축산시설이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 각 한강의 주요 상류유입천인 남한강과 북한강 및 한강분류로 각각 구분하여 각 지역에서 검출되는 의약품물질을 조사하였다. 또한 서울시내 소재하는 4개 하수처리장의 유입수와 방류수도 그 대상으로 하였다. 시료채취는 봄(평수기, 5월), 장마 직후(풍수기, 7월말), 가을(갈수기, 9월) 총 세 번에 걸쳐

2003 PRIORITY LIST OF HAZARDOUS SUBSTANCES

2003 RANK	SUBSTANCE NAME	TOTAL POINTS	2001 RANK	CAS #
1	ARSENIC	1663.11	1	007440-38-2
2	LEAD	1531.60	2	007439-92-1
3	MERCURY	1506.66	3	007439-97-6
4	VINYL CHLORIDE	1385.32	4	000075-01-4
5	POLYCHLORINATED BIPHENYLS	1372.92	5	001336-36-3
6	BENZENE	1356.30	6	000071-43-2
7	CADMIUM	1319.32	7	007440-43-9
8	POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS	1317.54	9	130498-29-2
9	BENZO(A)PYRENE	1308.71	8	000050-32-8
10	BENZO(B)FLUORANTHENE	1265.26	10	000205-99-2
11	CHLOROFORM	1228.08	11	000067-66-3
12	DDT, P,P'-	1191.57	12	000050-29-3
13	AROCLOR 1254	1186.98	13	011097-69-1

$$\text{Total Score} = \text{NPL freq} + \text{Toxicity} + \text{Potential Human Exposure}$$

(1800 max) (600 pts) (600 pts) (300 conc)+(300 exp) pts

19	PHOSPHORUS, WHITE	1144.87	24	007723-14-0
20	CHLORDANE	1130.53	19	000057-74-9
21	DDE, P,P'-	1130.20	21	000072-55-9

EPA 2003

Fig. 1. Schematic diagram of the prioritization for the selection of the study antibiotics.

Table 2. Pharmaceutical compound selected for targeted monitoring

Therapeutic class	Pharmaceutics	Application	Cas No.	*Log Kow	Molecular weight	Chemical formula
Tetracycline	Oxytetracyclin	antibiotics	79-57-2	-2.87	496.9	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉ ·HCl
	Chlortetracyclin-HCl	antibiotics	64-72-2	-3.60	515.3	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈ ·HCl
	Tetracycline	antibiotics	60-54-8	-1.33	444.44	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ S
Sulfonamide	Sulfathiazole	antibacterial	72-14-0	0.72	255.32	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂
	Sulfamethoxazole	antibacterial	723-46-6	0.48	253.28	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
	Sulfadimethoxine	antibacterial	122-11-2	1.17	310.3	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₄ S
	Sulfamethazine	antibacterial	57-68-1	0.76	278.33	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
	Sulfachloropyridazine	antibacterial	80-32-0	0.31	284.7	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₈ S
	Trimethoprim	antibacterial	738-70-5	0.73	290	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃
Quinolone	Enrofloxacin	antibacterial	93106-60-6	0.70	359.4	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃
Miscellaneous	Virginiamycin	antibiotics	11006-76-1	-	525	C ₂₈ H ₃₅ N ₃ O ₇
	Carbadox	antibacterial	6804-07-5	-1.37	255.32	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₄
	Florfenicol	antibiotics	73231-34-2	-	358.21	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ FNO ₄ S

* estimated Kowwin ver. 1.67

실시하였다. 시료채취 지점은 Fig. 2에 나타내었다.

시료 채취 시 시료의 대표성을 확보하기 위하여 수질오염 공정시험법(시료채취)을 참조하여 하천의 중심부에서 수심 1/3, 2/3되는 지점에서 채수하여 균질화한 후 시료로 사용하였다. 채취된 시료는 알루미늄 호일로 싸서 직사광선에 노출되지 않도록 하였으며, 실험실까지 이동시 냉동 컨테이너로 이송하였으며, 모든 시료는 바로 분석을 시행하였다.

2.3 분석시약 및 표준액 제조

수 환경 내에 잔류하는 의약품을 분석하기 위하여 사용한 표준시약(Ultra Scientific Inc, USA 등)과 내부표준물질은 분말제품으로 순도가 99% 이상인 것을 사용하였으며, 주로 Sigma-Aldrich제품을 사용하였다. Na₂EDTA는 Junsei chemical에서 구매하였으며, 실험에 사용된 모든 시약과 추출용매는 잔류농약 분석용(300)급 이상을 사용하여, 불순물이나 오염에 의한 측정오차를

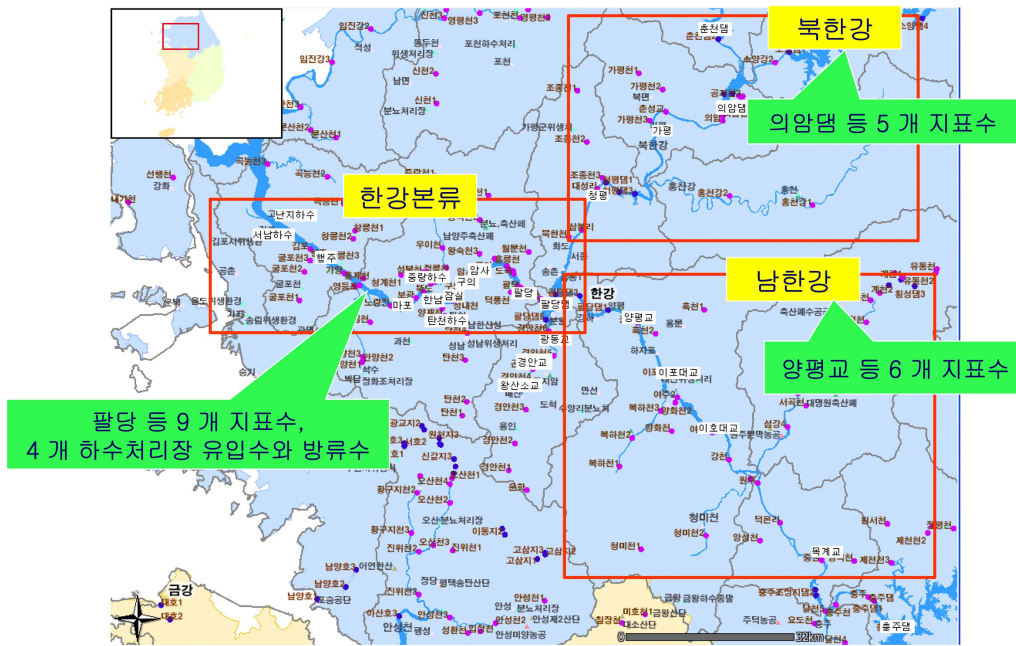


Fig. 2. Map showing sampling locations in the study.

최대한 감소시켰다. 표준원액은 methanol 1 L에 표준 시약 1 g을 넣어 1 L로 만든 후 이것을 표준원액으로 사용하였으며, 표준원액을 단계별로 희석하여 표준용액을 조제하여 사용하였다. 본 실험과정에서 사용되는 표

준액(표준원액, 표준용액)은 조제직후 가능한 바로 사용하였으며, 만일 분석이 지연될 경우 분석 전까지 밀봉하여 냉암소에 보관하여 사용하였다.

Table 3. Operating conditions for LC/MS in the determination of Pharmaceuticals

	Activity	Condition
MS	• Type	SIR
	• Ion mode	ES+
	• Source Temperature	150 (°C)
	• Desolvation Temperature	400 (°C)
	• Cone Gas Flow	60 (L/Hr)
	• Desolvation Gas Flow	400 (L/Hr)
	• LM Resolution	17.4
	• HM Resolution	15.5
	• Multiplier	650
	• Run Time	35 min
LC	• Column	Metasil Basic Column (3 μm, 150×2.0 mm)
	• Mobile Phase	A: 10 mM ammonium formate in 90/10 water/methanol with 0.3% formic acid B: 10 mM ammonium formate with 0.5% formic acid in MeOH
	• Gradient	B=9% for the first 5min increased to 42% by 15 min, and increased to 100% by 20 min
	• Flow	0.250 mL/min
	• Stop Time	40 min
	• Sample Temperature	20 (mL)

2.4. 기기분석

잔류의약품 분석하기 위하여 사용한 분석기기는 Waters사의 2690 HPLC와 Micro mass사의 Mass Selective ZQ 2000을 직렬로 연결시킨 LC/MSD에 Waters 2690 HPLC auto injector 및 controller를 연결하여 사용하였으며, LC/MSD 방식은 LC/MS-ESI positive ion mode를 적용하였다. 분석에 적용된 자세한 기기조건은 Table 3에 나타내었다.

2.5. 정량 · 정성 확인 및 정도관리

의약품의 정량 확인을 위하여 먼저 TIC mode에서 머뭇름 시간 확인 후 물질별로 voltage를 변동하여 각 물질의 최적 정량 voltage를 선정하였다. 동일한 방법으로 각 물질의 Precursor ion 및 Product ion 비를 결정하여 user library를 설정하였다. 각 물질별 선정된 voltage와 Precursor ion, Product ion은 아래 Table 4에 나타내었다. 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5 ng까지 단계별(7단계) 표준용액을 사용하여 대상물질중의 하나인 Sulfamethoxazole의 직선성을 나타내는 식은 $y=0.282870X + 0.0422$ 상관계수(R^2) 값은 0.99 이상을 나타내었으며 Fig. 3에 도시하였다. 선정된 모든 물질의 직선성은 0.99 이상을 나타내었다. 회수율은 물질에 따라 88.2~99.6%로 나타났으며, 반복 재현성 실험에서 모든 농도(5회 반복)에서의 상대표준편차 값은 10% 이하로 나타났다. 이러한 점들을 만족하는 각 물질의 IDL(S/N 비 3.3:1 이상) 및 MDL(S/N 비 10:1 이상)값은 아래 Table 4에 나타내었다.

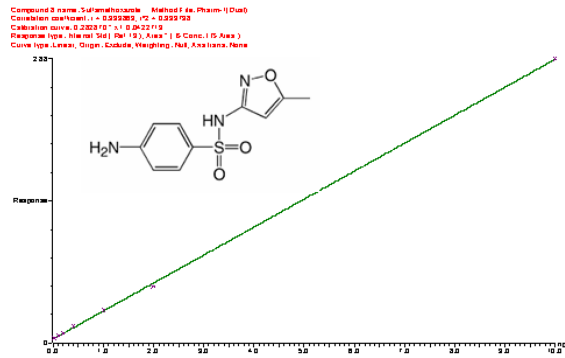


Fig. 3. Calibration curve of Sulfamethoxazole.

2.5. 시료 전처리

채취된 시료 1 L에 Simeton($C_8H_{15}N_5O$, 내부표준물질)과 Na_2 EDTA를 첨가하였다. Simeton을 내부 표준물질로 선택한 이유는 분석대상물질들의 크로마토그래피와 동일한 시간대의 머뭇름 시간(retention time)을 갖고 ESI(+)와 잘 반응하며 매트릭스 효과가 뚜렷이 없기 때문이다. Na_2 EDTA는 물에 잘 녹고 항생제의 추출을 방해하지 않는 뛰어난 금속 킬레이트제라는 이유에서 실험의 높은 회수율을 위하여 첨가하였다.⁶⁾ 시료 중 Na_2 EDTA는 메탄올에 용해시킨 후 농도가 1.25 mg/L가 되도록 조절하였다. 처리된 시료는 5C여지(Advantec, 110 mm)를 통해 여과하였으며, 하수처리장 유입수는 부유물질이 많아 원심분리기(12000 rpm, 0°C)를 사용하여 분리한 후 상등액을 취하여 5C여지를 이용해 여과하였다.

Table 4. Precursor ions and product ions, cone voltage for the determination of pharmaceuticals

Pharmaceutical compounds	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Cone voltage (V)	IDL	MDL (ppt)
Virginiamycin	526.3	508.3, 355	27	0.01ng	10
Carbadox	263	231, 199	25	0.01ng	10
Enrofloxacin	360	342, 316	35	0.01ng	10
Florfenicon	375	340	20	0.02ng	20
Trimethoprim	291	261, 230	40	0.01ng	10
Sulfathiazole	255.97	155.92	27	0.01ng	10
Sulfamethoxazole	254	156	33	0.01ng	10
Sulfadimethoxine	311	156	35	0.01ng	10
Sulfamethazine	279	186, 156	35	0.01ng	10
Sulfachloropyridazine	285	156	25	0.01ng	10
Oxytetracycline	461	443, 426	25	0.02ng	20
Chlortetracycline	479	481, 462	28	0.02ng	20
Tetracycline	445	427, 410	25	0.02ng	20

MDL : Method detection limit, IDL : Instrumental detection limit

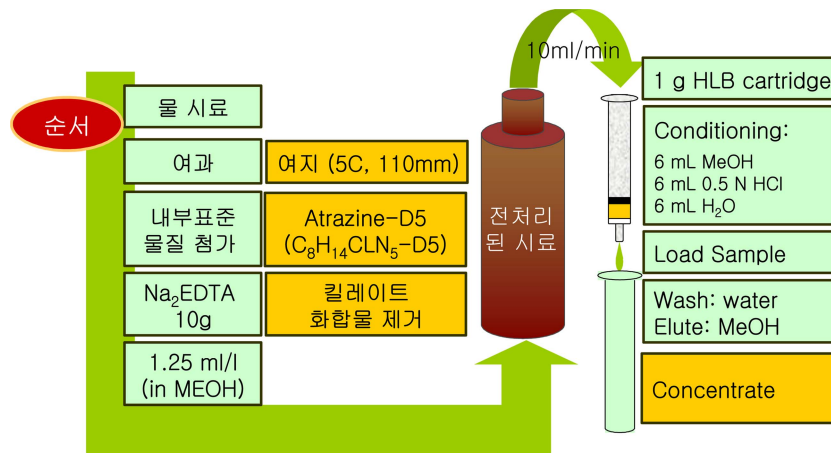


Fig. 4. Flow sheet of Pharmaceuticals pretreatment.

잔류의약품 추출을 위해 사용된 카트리지는 HLB 카트리지(1 g, Waters-Millford, MA)를 사용하였다. Michele 등⁶⁾에 따르면 HLB 카트리지와 다른 여러 종류의 카트리지와 비교 실험한 결과 SAs(sulfonamides)에서 97.7%±12%의 높은 회수율을 나타내었으며, TCs(tetracyclines)에서도 우수하다고 설명하고 있다. 카트리지에 시료를 통과시키기 전에 methanol 6 mL, 0.5N 염산 6 mL, 증류수 6 mL를 통과시켜 conditioning 시켰다. 다음에 시료를 10 mL/min 속도로 카트리지를 통과시켰다. 시료 통과 후 과다의 Na₂EDTA를 씻어내기 위해 증류수 1 mL를 통과 시킨 후에 methanol 10로 용출하였다. HLB 카트리지의 추출용액은 초기 3 mL는 버린 후 7 mL를 취하였다(fractional extraction test 결과). 시료 추출용액 7 mL를 질소농축기를 이용하여 500 µL까지 농축시킨 후 이동상 A 용매 750 µL를 가하여 최종 용액은 2 mL 엠버 오토 샘플러 바이알에 옮겨 담았다. 자세한 시료전처리 방법은 Fig. 4에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조사대상 전체수역의 의약품물질 검출빈도 및 농도

조사대상 의약품물질중 전체 수역에서 검출된 물질은 설파계 항생물질이며 특히 한강본류에서는 다른 수역에 비해 높은 검출빈도를 나타내었다. 이는 설파계 항생제가 수의용뿐만 아니라 인체 항생제로도 사용되기 때문에 인구가 밀집되어 있고 하수처리시설이 위치해 있는 수도권 지역을 한강 본류부가 통과하기 때문인 것

으로 보인다. 가장 높은 농도로 검출된 물질은 테트라사이클린계 항생제중 테트라사이클린이 잠실수중보 지점에서 평수기에 2,093 ng/L로 검출되었다. 북한강에서는 대부분의 의약품물질이 검출되지 않았으며, 엔로플록사신이 40%의 검출빈도를 보였으나 농도는 낮은 수준이었다. 상대적으로 남한강은 북한강에 비하여 여러 종류의 항생물질이 검출되었으나 농도는 낮은 수준이었다.

3.2. 조사시기별 의약품물질 농도

동물용 의약품물질의 배출은 인체용 의약품물질과는 다른 배출경로를 갖는다. 사람용 의약품처럼 축산폐수 처리시설의 방류수를 통해서도 배출되지만, 가축의 분뇨가 퇴비로 가공된 다음 농경지에 살포된 후 강우에 의한 유출이 주요한 배출경로로 작용한다. 조사시기별 연구대상 의약품물질의 검출빈도를 요약한 Fig. 5를 보면 예상과는 달리 비가 많이 내리는 풍수기보다 오히려 평수기나 갈수기에 높은 검출빈도를 보이고 있다. 풍수기의 검출빈도가 낮은 것은 유량이 늘어 농도가 희석되어진 영향이 있고, 하절기의 집중호우로 하천의 저질이나 유역의 잔류의약품물질이 모두 씻겨 내려갔기 때문인 것으로 판단된다. 한강 유역 1지점(잠실수중보)에서 테트라사이클린이 평수기에는 높은 농도로 검출되었다가 풍수기와 이후 갈수기에 검출되지 않은 이유도 수중보 인근에 저류하던 물질이 집중호우에 의해 씻겨 하류로 이동하였기 때문으로 사료된다. 그러나 1년 동안 3회의 시료 수집을 통해 발견한 경향성을 일반화하기는 어려우며 향후 다년 연구에 의하여 검증되어야 할 것이다. 평수기에 가장 많은 검출빈도를 보인 물질은 플로르페니콜(100%)과 설파디메속신(88%) 및 엔로플록사신

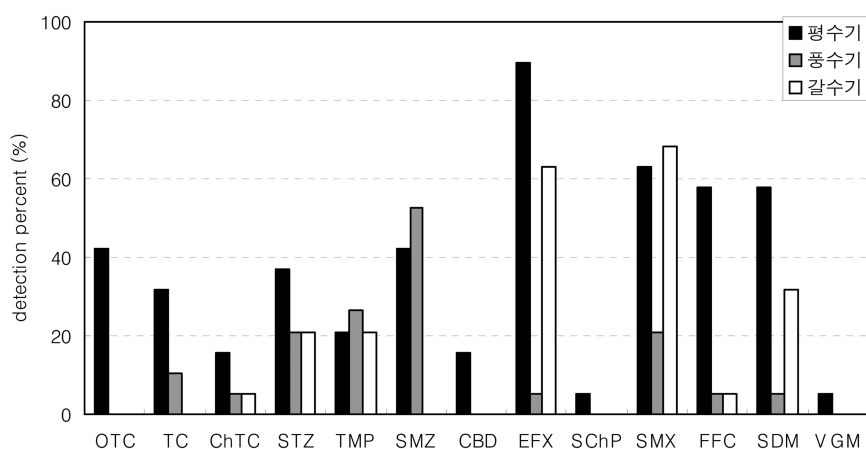


Fig. 5. Frequency of detection pharmaceuticals in Han-river basin by sampling season.
 OTC : Oxytetracyclin TC : Tetracycline ChTC : Chlortetracyclin STZ : Sulfathiazole
 TMP : Trimethoprim SMZ : Sulfamethazine CBD : Carbadox EFX : Enrofloxacin
 SChP : Sulfachloropyridazine SMX : Sulfamethoxazole FFC : Florfenicol SDM : Sulfadimethoxine
 VGM : Virginiamycin.

(78%)이었다. 특히 평수기에 전체 수계에서 검출된 엔로플록사신과 플로르페니콜은 동물에게만 사용되는 항생제로서 주로 닭과 돼지에 사용되는 항생제이다. 한강본류에서도 높은 빈도의 검출율을 나타낸 엔로플록사신은 환경중 잔류성이 큰 퀴놀론계 항생제의 특성을 반영한 결과로 판단되며 Fig. 6은 평수기의 엔로플록사신의 한강본류부의 농도분포를 나타내었다. 플로르페니콜은 돼지 호흡기계 질병을 치료하기 위해 널리 사용

되는 동물전용 항생제로 현재까지 서울시 4개 하수처리장에서는 검출된 사례가 없다. 그러나 플로르페니콜의 환경중 잔류성 정보를 찾을 수 없으나 한강 본류에서 까지 지속적으로 검출되는 것으로 보아 환경중 잔류성이 높을 것으로 예상된다. 또한 예상발생원 근처의 지천에서는 검출되지 않아 정확한 오염 경로를 확인하기 위해서는 추가적인 조사가 필요하다고 판단되었다. 조사 기간 중 최고검출농도를 보인 물질은 테트라사이

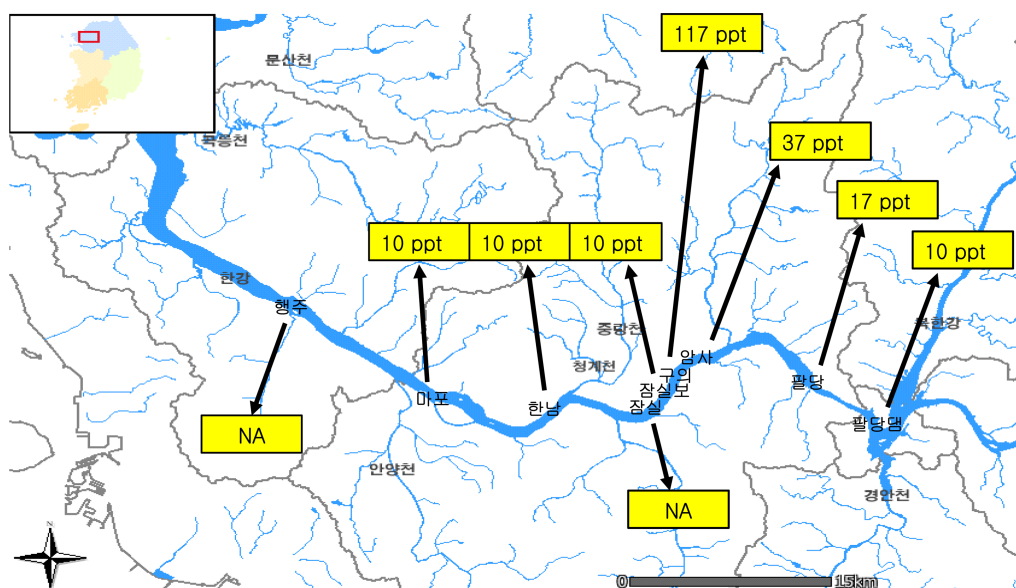


Fig. 6. Detection patterns of Enrofloxacin of Han River in ordinary season.

클린(2,096 ng/L)이었고, 옥시테트라사이클린 1,236 ng/L, 그리고 클로로테트라사이클린이 793 ng/L 순으로 나타났다. 설파계 항생제 중에서는 설파메속사졸이 평균 67 ng/L로 가장 높았고, 설파계항생제와 같이 사용되는 트리메소프림이 평균 202.3 ng/L로 비교적 높은 농도를 나타내었다. 풍수기에는 일부 설파계항생제와 플로르페니콜이 낮은 농도로 검출되었을 뿐 검출농도나 빈도의 증가는 관찰되지 않았다. 갈수기에 일부 설파계 항생제는 풍수기나 풍수기보다 농도가 증가하기도 하였으나 대부분의 의약품질들은 유량감소에 따른 농도변화는 나타나지 않았다. 다만 잠수교지점에서 설파메속사졸의 하천유량에 따른 농도변화는 갈수기에 풍수기보다 약 3배 정도 검출농도가 증가함을 나타내었다.

3.3. 한강수계 지역별 의약품질 농도

한강 상류(잠실수중보 이전)에서는 트리메소프림이 61%의 높은 빈도로 검출되었으며, 농도가 높게 검출된 의약품질은 테트라사이클린(평균 191 ppt), 옥시테트라사이클린(100 ppt), 클로로테트라사이클린(80 ppt) 등으로 테트라사이클린계 항생제이었다. 한강 하류에서는 설파메속사졸 71%, 트리메소프림 55%로 자주 검출되었으며 높은 농도로 검출된 의약품질은 설파메속사졸이 평균 51 ppt로 검출되었다. 하천하류로 갈수록 인수공통항생제인 트리메소프림, 설파메속사졸 농도가 증가하는 경향을 나타내는데 이는 하수처리장 방류수에 의

한 영향으로 추정되었다. 경안천에서 50% 이상 검출된 의약품질은 설파메속사졸로 67%의 검출율을 나타내었으며 높은 농도로 검출된 의약품질은 카바독스로 최고 1,577 ppt, 평균 49 ppt 이었다. 남한강과 북한강에서 50% 이상 검출된 의약품질은 없었다. 남한강에서 가장 자주 검출된 의약품질은 트리메소프림이 29%로 28개 시료 중 8개에서 검출되었다. 북한강에서는 엔로플록사신이 40%의 시료에서 검출되었다. 남한강과 북한강에서 의약품질의 검출 수준은 대부분 20 ppt 이하로 나타났다. 이에 대한 결과를 Table 6에 한강 본류부, Table 7에 한강지류부의 분석결과를 정리하여 나타내었다.

3.4. 하수처리장의 의약품질 농도

하수처리장 유입수에서는 조사대상 의약품질 13종 중 11종이 검출되었으며 설파메속사졸은 30개 시료 모두에서 검출되었으며, 평균 농도는 457.1 ppt를 나타내었다. 트리메소프림은 46개 시료 중 45개에서 검출되었으며 평균 152 ppt를 나타내었다. 하수처리장 방류수에서는 13종 중 8종이 검출되었으며, 유입수와 동일하게 설파메속사졸이 32개 시료중 31개에서 검출되었으며 평균 266 ppt 그리고 트리메소프림이 46개시료중 40개에서 검출되었고, 평균농도는 53.8 ppt 이었다. 조사대상 항생물질은 대부분이 하수처리장에서 유효하게 제거되었으나, 일부 물질은 하수처리장에서 잘 제거되지 않는 것으로 나타났다. 제거율이 50% 이하인 의약품은 설파

Table 6. Levels of the pharmaceuticals in Han River Korea by sampling season

Chemicals	Upper Han River				Lower Han River			
	Detections	Detections ratio(%)	mean (ng/L)	95% UCL*	Detections	Detections ratio(%)	mean (ng/L)	95% UCL
Sulfamethoxazole	7(18)	39	31.3	41.6	15(21)	71	50.8	73.6
Sulfathiazole	1(18)	6	14.8	18.5	0(21)	0	-	-
Sulfamethazine	2(18)	11	15.0	20.1	1(21)	5	10.1	10.3
Sulfadimethoxine	4(18)	22	14.2	20.9	6(21)	29	10.0	10.4
Sulfachloropyridazine	1(18)	6	19.2	26.2	0(21)	0	-	-
Trimethoprim	11(28)	61	50.5	89.7	16(29)	55	28.9	38.7
Oxytetracyclin	2(15)	13	99.9	243.6	0(12)	0	-	-
Tetracycline	3(15)	20	190.8	420.2	0(12)	0	-	-
Chlortetracycline	2(15)	13	79.5	163.3	0(12)	0	-	-
Enrofloxacin	7(15)	47	19.7	30.4	4(12)	33	11.7	13.7
Florfenicon	6(15)	40	58.0	96.2	4(12)	33	33.3	51.9
Carbadox	1(15)	7	5.3	-	0(12)	0	-	-
Virginiamycin	1(15)	7	21.8	42.6	0(12)	0	-	-

95% UCL* : Upper Confidence Level (95% 신뢰도를 가진 평균의 상한치)

Table 7. Levels of the pharmaceuticals in Local stream of Han River Korea by sampling season

Chemicals	South Han River				North Han River				Kyongahn River			
	Detections	Detections ratio(%)	mean (ng/L)	95% UCL	Detections	Detections ratio(%)	mean (ng/L)	95% UCL	Detections	Detections ratio (%)	mean (ng/L)	95% UCL
Sulfamethoxazole	4(17)	24	13.2	16.6	0 (15)	0	ND	ND	92 (138)	67	35.7	41.3
Sulfathiazole	0(17)	0	ND	ND	0 (15)	0	ND	ND	10 (52)	19	23.3	28.5
Sulfamethazine	0(17)	0	ND	ND	0 (15)	0	ND	ND	24 (52)	46	33.2	43.4
Sulfadimethoxine	0(17)	0	ND	ND	3 (15)	20	13.3	19.2	1 (52)	2	10.9	12.3
Sulfachloropyridazine	2(17)	12	13.1	17.9	0 (15)	0	ND	ND	0 (52)	0	ND	ND
Trimethoprim	8(28)	29	13.6	21.8	5 (25)	20	9.6	13.1	63 (164)	38	9.1	10.5
Oxytetracyclin	0(17)	0	ND	ND	0 (15)	0	ND	ND	2 (40)	5	10.6	11.4
Tetracycline	2(17)	12	33.3	61.1	0 (15)	0	ND	ND	4 (40)	10	11.7	13.2
Chlortetracycline	1(17)	6	10.2	10.5	0 (15)	0	ND	ND	8 (40)	20	30.1	53.4
Enrofloxacin	2(17)	12	11.2	12.6	6 (15)	40	19.7	34.1	38 (126)	30	19.3	23.9
Florfenicon	1(17)	6	10.4	11.1	0 (15)	0	ND	ND	15 (126)	12	19.4	28.1
Carbadox	0(17)	0	ND	ND	0 (15)	0	ND	ND	1 (40)	3	49.2	115.2
Virginiamycin	0(17)	0	ND	ND	0 (15)	0	ND	ND	0 (52)	0	ND	ND

Table 8. Levels of the pharmaceuticals in influent and effluent samples of the four sewage treatment plants in Han River Korea by sampling season

Chemicals	Influent				Effluent			
	Detections	Detections ratio(%)	mean (ng/L)	95% UCL	Detections	Detections ratio(%)	mean (ng/L)	95% UCL
Sulfamethoxazole	30 (30)	10	457.1	558.4	31 (32)	97	266.0	351.6
Sulfathiazole	4 (30)	13	81.4	132.8	2 (32)	6	31.2	48.8
Sulfamethazine	18 (30)	60	1568.1	2207.2	12 (32)	38	109.6	192.9
Sulfadimethoxine	6 (30)	20	27.0	41.4	5 (32)	16	12.2	15.3
Sulfachloropyridazine	17 (30)	57	330.9	441.0	8 (32)	25	33.2	43.9
Trimethoprim	45 (46)	98	151.8	211.0	40 (46)	87	53.8	67.1
Oxytetracyclin	1 (18)	6	25.3	52.0	0 (20)	0	ND	ND
Tetracycline	1 (18)	6	23.0	45.6	0 (20)	0	ND	ND
Chlortetracycline	2 (18)	11	556.5	1199.0	0 (20)	0	ND	ND
Enrofloxacin	1 (18)	6	20.6	39.1	1 (20)	5	16.2	26.8
Florfenicon	9 (18)	50	284.6	496.5	2 (20)	10	16.8	26.5
Carbadox	0 (18)	0	ND	ND	0 (20)	0	ND	ND
Virginiamycin	0 (18)	0	ND	ND	0 (20)	0	ND	ND

메톡사졸(37.0%), 엔로플록사신(31.5%) 등이었으며, 이에 대한 내용은 Table 8에 나타내었다.

3.5. 기존 문헌과의 비교

사용되는 의약품질의 종류 및 총량은 각 나라마다 다른 특성을 가지기 때문에 환경 중 의약품질의 농도도 다른 양상을 보이는 것이 당연하다. 그러나 의약품질이 환경 중으로 배출된 후에 잔류성을 결정짓는 물리화학적 특성이나 거동은 비슷한 양상을 보이기 때문에 사실상 검출이 보고되는 의약품질의 농도는 큰 차이를 보이지는 않는다. 본 연구에서 얻어진 의약품질의 농도분

포도 기존문헌의 보고나 외국의 검출자료⁷⁻¹⁰⁾와 유사한 양상을 보이고 있다.

4. 결 론

수도권 지역주민의 상수원으로 이용되는 한강상류부의 의약품질 오염현황을 조사한 결과 평수기에 가장 많은 검출빈도를 보인 물질은 플로르페니콜(100%)과 설파디메속신(88%) 및 엔로플록사신(78%) 이었다. 풍수기에는 일부 설파계 항생제와 플로르페니콜이 낮은 농도로 검출되었을 뿐 검출농도나 빈도는 증가하지 않았

다. 일부 설파계 항생제의 경우는 갈수기에 농도가 증가하기도 하였으나 한강의 경우에는 계절에 따른 유량 변화가 크지 않아 시료채취 시기에 따른 의약품물질의 농도 변화는 뚜렷하지 않았다. 최고검출농도를 보인 물질은 테트라사이클린(2,096 ng/L)이었고 이어서 옥시테트라사이클린이 1,236 ng/L, 클로로테트라사이클린이 793 ng/L를 보였다. 설파계 항생제 중에서는 설파메속사졸이 평균 67 ng/L로 가장 높았고 설파계항생제와 같이 사용되는 트리메소프림이 평균 202.3 ng/L로 높은 검출농도를 보였다. 이런 점들에서 축산 유래의 항생물질이 한강분류까지 오염되어 있음을 파악할 수 있었고 특히 퀴놀론계 항생제인 enrofloxacin이 평수기 한강분류의 모든 시료에서 검출되었음이 주목되었다. 또한 잠실수중보 지점에서 높은 수준의 테트라사이클린계 항생제가 검출됨에 따라 인체건강 영향 및 환경생태계 영향 조사 필요성이 있으며 취수원 지역에서 이러한 물질들이 검출됨으로 상수원 및 수돗물 오염수준과 인체위해성 조사 한강 유입 지천 및 소하천의 생태계 영향 조사 연구가 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 협동연구과제 “주요 동

물용 항생제와 합성항균제의 한강수계 상류지역의 환경오염과 인체 및 생태위해성 평가(과제번호 D00177)” 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. A.B.A. Boxall, D.W Kolpin, and J. Tolls, *Environ.mental Science and Technology*, **2003**, 37, 286-294.
2. T. Herberer, *Toxicology Letters*, **2002**, 131,5-17.
3. D. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, and H.T. Buxton, *Environ.mental Science and Technology*, **2002**, 36, 1202-1211.
4. 금강산 21 연구사업단, *한국환경정책·평가연구원*, **2004**.
5. 농림부, *가축통계자료*, **2007**.
6. E. L. Michele, M. Michele and E.M. Thurman, *Anal. Chem.*, **2001**, 73 4640-4646.
7. D.W. Kolpin, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 4007-4008.
8. R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, and K.L. Kratz, *Sci. Total. Environ*, **1999**, 225, 109-118.
9. T.A.Ternes, *American chemical society*, **2001**, 52-67.
10. C. Metcalfe, S. Miao, W.Hua, R.Letcher, and M.Servos, *2004 Springer Second edition*, **2004**, 45-53.