

## 고상추출법-UHPLC-MS/MS를 이용한 금강 수계 내 신종 유기오염물질 분석

이지호<sup>1</sup> · 김준우<sup>2</sup> · 나진성<sup>3</sup> · 전준호<sup>4,†</sup>

<sup>1</sup>화학물질안전원, <sup>2</sup>새만금지방환경청, <sup>3</sup>한국생산기술연구원, <sup>4</sup>국립창원대학교

### Determination of Emerging Organic Pollutants in Geum River Using SPE Coupled with UHPLC-MS/MS

Ji-Ho Lee<sup>1</sup>, Joon-Woo Kim<sup>2</sup>, Jin-Sung Ra<sup>3</sup>, and Junho Jeon<sup>4,†</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Chemical Safety, Daejeon 305-343, Korea

<sup>2</sup>Saemangeum Regional Environmental Office, Jeonju 560-870, Korea

<sup>3</sup>Korea Institute of Industrial Technology, Ansan 426-910, Korea

<sup>4</sup>Department of Environmental Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

Received August 14, 2015/Revised August 31, 2015/Accepted September 21, 2015

The occurrence and concentration of emerging organic pollutants, organophosphorus flame retardants (OPFRs), benzotriazole UV stabilizers (BUVSs), pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) were investigated using SPE coupled with UHPLC-MS/MS. The method detection limit (MDL) and quantification limit (MQL) for target compounds (10 OPFRs, 8 BUVSs, 9 PPCPs) was lower than 4.6 ng/L and 15 ng/L, respectively, while the recovery rate for river water matrix was ranged from 71 to 100%. Among 27 target pollutants, 18 chemicals were successfully quantified with ng/L levels ranged from 0.3 ng/L ~ 36.9 ng/L. Tributyl phosphate (TnBP; 27.7 ng/L), 2-(2H-benzotriazole-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol (UV-234; 1.6 ng/L), and Methyl paraben (MeP; 36.9 ng/L) are the most abundant compound measured at the highest concentration for each pollutants group, respectively. Carbamazepine (CBZ) and MeP showed the highest detection frequency (97%), followed by 77% frequency of triphenyl phosphate (TPHP) and propyl paraben (PrP). The concentration determined for target organic pollutants are far below a level to trigger an acute toxicity on aquatic organisms. However, the information on the occurrence and concentration gathered from chemical monitoring with a reliable analytical technique should be enlarged to expand our knowledge on integrity and safety of aquatic ecosystem.

**Key words:** Micropollutants, Organophosphorus flame retardants, Benzotriazole UV stabilizers, Pharmaceuticals, Personal care products, River watershed, LC-MS/MS

### 1. 서 론

수계 환경에 존재하는 유기오염물질은 수천 종에 이를 것으로 예측되나, 그 수가 방대하고, 대부분의 경우 미량으로 존재하기 때문에 이들에 대한 정확한 수나 양을 가늠하기는 어려운 일이다. 다행스럽게도, 액체크로마토그래피-연속질량분석기술의 접목(LC-MS/MS)과 이

를 이용한 분석방법의 개선은 수계에 존재하는 미량유기오염원들에 대한 분석을 보다 용이하게 만들었다. 이러한 분석기술의 발전으로 인해, 예전에는 알 수 없었던 미량오염물질의 존재유무를 확인할 수 있게 되었고, 이들에 대한 환경노출 및 위해성 평가 연구가 가능하게 되었다. 최근의 연구조사에 따르면, 수계에서 검출되는 신종 미량유기오염물질(emerging organic pollutants) 중에

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

는 유기인계 난연제(organophosphorus flame retardants; OPFRs), 벤조트리아졸계 UV 안정제(benzotriazole UV stabilizer; BUVSs), 의약품 및 개인위생용품(pharmaceuticals and personal care products; PPCPs) 등이 포함되어 있다.<sup>1-6)</sup> OPFRs는 화재 방지 및 연소 억제 용도로 전기전자, 가구, 커튼, 카펫 등 다양한 생활용품에 사용되고 있어, 제품의 제조 및 사용 과정에서 용출되어 수계로 유입된다.<sup>7)</sup> OPFRs는 폴리브롬화디페닐에테르(PBDE)의 대체재로서, PBDE의 사용이 전세계적으로 금지됨에 따라 그 생산 및 사용이 증가될 것으로 예상된다.<sup>8)</sup> BUVSs는 UV 파장을 흡수하는 benzotriazole 구조에 페닐기가 붙은 화합물로 건축자재, 자동차, 소비자 제품에 사용되어 부식 방지제, 플라스틱 UV 안정제 등으로 사용되고 있다. Benzotriazole은 독성이 낮아 인체 건강에 미치는 영향이 크지 않지만 식물에는 독성이 있는 것으로 나타났다.<sup>9)</sup> 또한 benzotriazole 유도체는 박테리아 돌연변이 유발 물질로 알려져 있다.<sup>2)</sup> PPCPs는 의약품(항생제, 항균제 등)과 생활용품(화장품 보존제, 자외선 차단제 등)에 사용되는 화학물질로, 환경중으로 배출이 날로 증가되고 있다. PPCPs는 생활하수, 농수산업활동, 슬러지 퇴비화, 제조/폐기 공정상 누출사고 등 다양한 요인에 의해 수 환경으로 유입된다.<sup>3)</sup> 생활하수로 배출된 PPCPs는 하수종말처리시설에서 완벽하게 제거되지 못하고 수계로 배출되어 수서생물에게 내분비계교란 등의 장애영향을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이들 미량오염물질은 비록 상대적으로 낮은 농도로 존재하지만 생물체 내에 축적될 가능성이 커 지속 노출 시 인간이나 생태계 건강성에 악영향을 끼칠 우려가 있다.<sup>4)</sup>

국외에서는 1990년 초반부터 수계 신종 미량오염물질 모니터링을 통해 OPFRs, BUVSs, PPCPs 등을 우선조사대상물질에 포함해 관리하고 있다.<sup>5,6)</sup> 그러한 노력의 결과로, 현재는 수계 미량오염물질에 대한 정성 및 정량 분석 데이터가 축적되어 있고, 이러한 정보를 바탕으로 수서 생태계 교란 및 영향 연구가 활발히 진행되고 있다. 반면에, 국내에는 수계 환경에서의 미량오염물질 정보가 매우 제한적인 실정이다. 따라서, 국내에서도 이들 신종 미량오염물질 관리를 위해 잔류 실태 모니터링이 필요하며, 이를 위해 미량분석에 대한 신뢰성 있는 분석 방법이 요구된다.

대상이 되는 신규 유기오염물질들은 대부분 비/준휘발성 물질로, 액체크로마토그래피를 이용한 질량분석이 가능하다. 다만, 많은 물질을 동시에 분석하기 위해서는 크

로마토그래피의 선택/분리성이 뛰어나야 하는데, 이를 위해 초고성능액체크로마토그래피(UHPLC, ultra-high performance liquid chromatography)를 적용한 모니터링 연구가 요구되고 있다.<sup>10,11)</sup> 본 연구에서는 UHPLC를 활용 신종유해물질인 OPFRs, BUVSs, PPCPs를 동시에 분석할 수 있는 분석방법을 확립하고, 금강 하류 하천수 시료에 대한 정성·정량분석을 수행하여 금강 수계 미량오염물질 오염수준을 파악하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 재료

모니터링 대상물질에 대한 약어, 명칭, 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. CA, DF, CBZ, TCS, TCC, MeP, EtP, BuP, PrP의 표준물질은 Kanto Chemicals(Tokyo, Japan); EHDPP, TnBP, TEEdP, TPhP, TPrP, TEHP, TCEP, UV-P, UV-326, UV-328, UV-329의 표준물질은 Wako Pure Chemicals(Osaka, Japan); TCP, UV-9, UV-234, UV-320, UV-327 표준물질은 Sigma-Aldrich(St. Louis, Mo, USA); TEP, TPeP 표준물질은 Tokyo Chemical Industry(Tokyo, Japan)에서 구매하여 사용하였다. 내부표준물질은 TCS-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>, MeP-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, TPhP-d<sub>15</sub>, TnBP-d<sub>27</sub>을 사용하였다. TCS-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>, MeP-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>는 Otsuka Pharmaceutical(Tokyo, Japan), TPhP-d<sub>15</sub>는 Tokyo Chemical Industry(Tokyo, Japan), TnBP-d<sub>27</sub>은 Sigma-Aldrich(St. Louis, Mo, USA)에서 구매하여 사용하였다. 메탄올, 디클로로메탄, 아세토니트릴, 포름산, 암모늄아세테이트의 용매는 액체크로마토그래피-질량분석기(LC-MS) 등급을 사용하였으며, Wako Pure Chemicals(Osaka, Japan)에서 구매하였다. 증류수는 Milli-Q system(Millipore, Japan)을 통과한 3차 증류수를 이용하였다. 각 분석대상물질의 stock 용액은 아세토니트릴에 1 mg/mL(BUVSs는 0.1 mg/mL)가 되도록 조제한 후, -20°C 냉장고에 보관하였다. Working 용액은 stock 용액을 메탄올로 희석하여 조제하였다. 조제한 용액은 4°C 암실에 저장하였고 매 분석 시 혼합표준 용액을 조제 표준정량곡선, 정량한계 및 회수를 시험에 사용하였다.

### 2.2. 시료채취

시료는 금강 하류 내 본류 7지점과 논산, 강경, 김천에서 합류하는 지류 3지점의 총 10개 지점에서 진행되었다(Fig. 1). 본류 7개 지점은 주변에 대규모 국가산업

**Table 1.** Physico-chemical properties of target chemicals

Class	Target Chemicals	Name	Formular	Log K <sub>ow</sub>
OPFRs (10)	TEP	Triethylphosphate	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	0.8
	TPrP	Tripropylphosphate	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	1.87
	TnBP	Tributylphosphate	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	4.00
	EHDPP	2-Ethylhexyl diphenyl phosphate	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	5.73
	TCP	Tritolyl phosphate( <i>o,m,p</i> -Tricresyl phosphate)	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	5.11
	TEEdP	Tetraethyl ethylene diphosphonate	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	0.6
	TPeP	Tripenyl phosphate	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> P	5.29
	TPhP	Triphenyl phosphate	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	4.59
	TEHP	Tris(2-ethylhexyl)phosphate	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P	9.49
	TCEP	Tris(2-chloroethyl)phosphate	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> P	-
BUVSs (8)	UV-P	2-( <i>2H-5</i> -methylphenyl)benzotrizole	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	4.31
	UV-9	2-( <i>2H</i> -benzotrizole-2-yl)-4-methyl-6-(2-propenyl)phenol	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	5.21
	UV-234	2-( <i>2H</i> -benzotrizole-2-yl)-4,6-bis(1-methyl-1-phenylethyl)phenol	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O	7.67
	UV-320	2-( <i>2H</i> -benzotrizole-2-yl)-4,6-di- <i>tert</i> -butylphenol	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O	7.21
	UV-326	2- <i>tert</i> -butyl-6-(5-chloro- <i>2H</i> -benzotrizole-2-yl)-4-methylphenol	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	6.58
	UV-327	2,4-di- <i>tert</i> -butyl-6-(5-chloro- <i>2H</i> -benzotrizole-2-yl)phenol	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O	7.81
	UV-328	2-( <i>2H</i> -benzotrizole-2-yl)-4,6-di- <i>tert</i> -pentylphenol	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O	7.25
	UV-329	2-( <i>2H</i> -benzotrizole-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)phenol	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O	6.21
PPCPs (9)	CA	Clofibrac acid	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	2.57
	DF	Diclofenac	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4.51
	CBZ	Carbamazepine	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	2.47
	EtP	Ethyl paraben	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	2.47
	BuP	Butyl paraben	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	3.57
	PrP	Propyl paraben	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	3.04
	MeP	Methyl paraben	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	1.96
	TCS	Triclosan	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4.76
	TCC	Triclocarban	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	4.9

\*OPFRs: organophosphorus flame retardants, BUVSs: benzotriazole UV stabilizers, PPCPs: pharmaceuticals personal care products

단지 및 농공단지로의 방류수로부터 직접적인 영향을 받는 지점이다. 조사기간은 2012년 9월부터 11월까지로 1차 시료 채취는 2012년 9월 27일, 2차는 2012년 10월 15일, 3차는 2012년 11월 8일에 수행되었다. 시료채취 동안 기본적인 수질특성 확인을 위해 온도, pH, 화학적 산소 요구량, 총 부유물질과 휘발성 부유물질, 총질소, 총인, 총유기탄소, 용존유기탄소, 입자유기탄소 측정을 병행하였다. 수질항목 중 pH, 온도는 현장 측정하였다.

일반항목 수질분석을 위한 시료의 채취는 일반 무균 채수병(재질: polypropylene(뚜껑), polyethylene(병))을 사용하였으며, 분석대상물질을 위한 시료 채취는 아세트산과 메탄올로 세척한 공인된 1L 유리병을 사용하여 채취 지점의 물로 3번 세척한 후 채취하였다. 채취 시 기포 발생을 최소화하고, 뚜껑을 닫을 때 상층부에 공기가 유입되지 않도록 하였다. 채취 직후 얼음상자에 넣어 실험

실로 이송하였고, 분석 전까지 4°C 이하의 냉암소에 보관하고 시료여과 및 추출은 채취일로부터 48시간 이내에 수행하였다.

### 2.3. 시료 전처리

시료는 염산 1M를 이용하여 pH 2.0로 조정된 후 입자상 물질 제거를 위해 유리섬유필터(GF/F, Whatman®, Brentford, UK)로 여과하였다. Oasis HLB 추출카트리지(60 mg/cm<sup>3</sup>, Waters, Tokyo, Japan)를 사용하였으며, 5 mL 디클로로메탄, 5 mL 메탄올, 5 mL 증류수를 순차적으로 1 mL/min 속도로 conditioning을 수행하였다. 여과시료와 증류수를 HLB 카트리지에 1 mL/min 속도로 단계적으로 통과시켜 대상 물질의 흡착과 카트리지 세척을 수행하였다. 세척을 마친 카트리지는 10분 동안 감압상태에서 완전 건조시켰다. 흡착된 대상물질은 5 mL

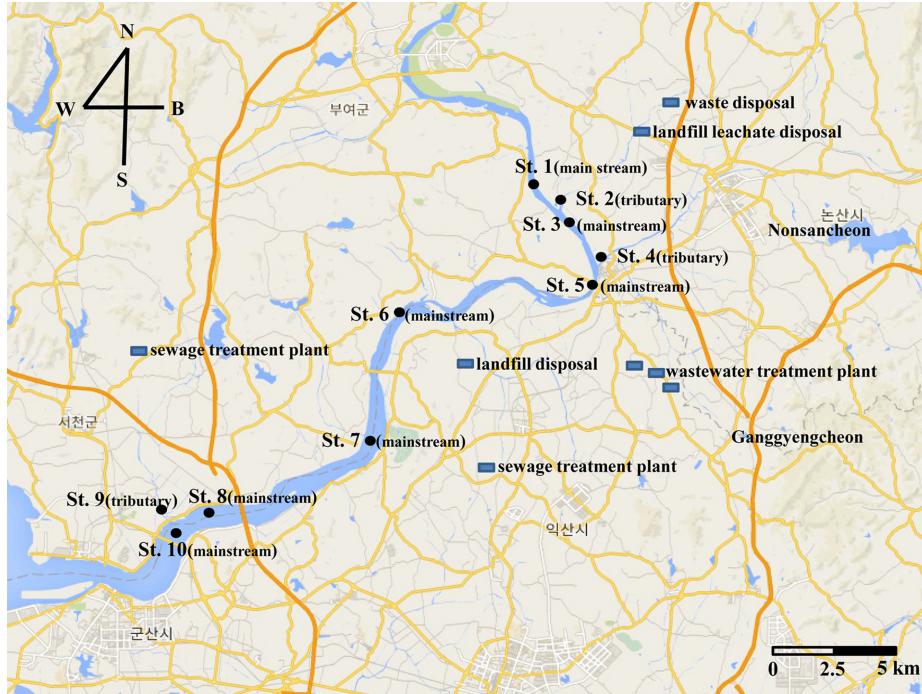


Fig. 1. Map of the sampling sites in the downstream of Geum River watershed.

메탄올(2회), 5 mL 디클로로메탄(2회)으로 추출하였다. 추출 시 용매 속도는 1 mL/min로 유지하였다. 추출용액(메탄올, 디클로로메탄)은 최종 혼합하여 완전 건조시킨 후 1 mL 메탄올로 용매 치환하였다.

## 2.4. 분석 방법

추출시료는 UHPLC(UFCLC-XR, Shimadzu Corporation, Japan)-MS/MS(Triple Quad 5500 Q-trap, ABScience, Japan)를 사용하여 분석하였다. 분리는 Ascentis express C18(2.1×100 mm, 2.7 μm; Supelco, Bellefonte USA) 컬럼을 사용하였다. 이동상의 속도는 양이온(+) 모드에서는 0.2 mL/min, 음이온(-) 모드에서는 0.3 mL/min를 유지하였다. 이동상은 0.1% 포름산이 포함된 증류수(A)와 10 mM 암모늄아세테이트를 포함한 메탄올(B)을 사용하였다. 양이온 모드 분석을 위한 초기 이동상 비율은 (A) 80%, (B) 20%로 시작하여 2분 동안 유지시킨 후, 3분째 (A) 5% (B) 95%로 증가시켜 8분까지 유지, 9분째 (A) 0% (B) 100%으로 13분까지 유지하였다. 음이온 모드의 이동상 조건은 초기 (A) 90%, (B) 10%으로 시작하여 1분 동안 유지시킨 후, 2분째 (A) 5% (B) 95%로 증가시켜 5분까지 유지하였다. 총

분석시간은 양이온 모드에서 13분이고 음이온 모드에서는 5분이었다. 시료 주입량은 10 μL, 컬럼 온도는 40°C, 분석 시료 tray 온도는 10°C로 유지하였다. 정량화를 위한 MS/MS 이온화 조건은 전기분무이온화(electrospray ionization, ESI) 방식을 선택하였고 양이온(+) 또는 음이온(-) 모드에서 MRM(multiple reaction monitoring) 방법을 사용하였다. 양이온 및 음이온 모드에 대한 curtain gas는 각각 30, 10 psi; collision gas 9, 7 psi; ion spray voltage 5500 V, -4500 V; 온도 700°C, ion source gas 1은 80, 50 psi; ion source gas 2는 70, 60 psi로 설정하였다. 분석대상물질의 피크는 product/precursor 이온 및 보유시간으로 확인하였고, MRM 전이는 [M-H]<sup>+</sup> 또는 [M-H]<sup>-</sup> 이온 이동에 의해 최적화되었다. 정량분석은 Analyst 1.5.1 AB Sciex 프로그램을 활용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 정도 관리(QA/QC) 결과

분석방법에 대한 유효성 검증을 위해서 방법검출한계, 정량한계, 및 회수율을 결정하고, 검정곡선의 직선성을

조사하였다(Table 2). 방법검출한계와 정량한계는 증류수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 동일 농도로 첨가한 각각의 7개 시료를 전처리한 후 분석하여 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계, 10을 곱한 값을 정량한계로 하였다. 방법검출한계와 정량한계는 OPFRs(n=10)는 0.5~4.6 ng/L와 1.7~15 ng/L, BUVs(n=8)는 0.9~2.7 ng/L와 2.9~13 ng/L, PPCPs(n=9)는 0.6~1.9 ng/L와 1.9~11 ng/L의 값을 각각 나타내었다. 검정곡선은 대상표준물질을 0.01~10 ng/mL 농도범위에서 7개 농도로 분석한 직선식의 상관계수( $r^2$ ) 값은 모든 대상물질에 대해 0.99 이상으로 높은 상관성을 나타내었다.

증류수와 하천수 시료에 표준물질을 각각 10 ng/L와 100 ng/L의 농도로 첨가한 후 pH를 2.0로 조정하여 시료와 동일한 전처리 및 분석절차를 거쳐 회수율을 조사하였다. 김 등(2015)의 연구 결과에 따르면, Oasis HLB

카트리지의 회수율은 pH 조건에 강한 영향을 받게 되는데, 본 연구의 분석대상물질들은 중성(pH 7)보다 pH 2~3의 산성조건에서 높은 회수율을 나타내었다.<sup>12)</sup> 이는 phenol계 BUVs와 일부 PPCPs(e.g., Clofibric acid) 등 ionizable 유기화합물의 경우, 산성조건에서 전기적 중성상태(neutral species)로 존재할 가능성이 높기 때문에 카트리지에 상대적으로 높은 흡착성을 나타내는 것으로 판단된다.

산성조건에서의 증류수 회수율 분석결과 OPFRs는  $89 \pm 4.5$ (TEP)~ $106 \pm 13.4$ (TPeP), BUVs는  $76 \pm 4.1$ (UV-326)~ $113 \pm 7.1$ (UV-328), PPCPs는  $74 \pm 3.0$ (TCS)~ $117 \pm 5.7$ (PrP)로 나타났(Table 2). OPFRs는 다른 대상 물질보다 HLB 카트리지에 보다 균등한 회수율을 나타내었다. 의약품 및 개인 위생용품은 물질별 회수율이 가장 넓은 편차를 나타내었는데, 이는 PPCP 각각의 물리화학적 특성(e.g., hydrophobicity, pKa 값 등)이 상대

**Table 2.** Average recoveries in ultrapure water and river water spiked with 10 ng/L and 100 ng/L, method detection limit (MDL), quantification limit (MQL) for target chemicals

Class	Target chemicals	Linearity ( $r^2$ )	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)	Recovery $\pm$ RSD (%)	
					Ultrapure water (10 ng/L)	River water (100 ng/L)
OPFRs (10)	TEP	0.9997	4.6	15	$89 \pm 4.5$	$90 \pm 6.7$
	TPrP	0.9982	3.9	13	$93 \pm 4.5$	$84 \pm 4.9$
	TnBP	0.9993	1.2	4.1	$101 \pm 1.4$	$100 \pm 0.2$
	EHDPP	0.9969	0.5	1.7	$95 \pm 4.0$	$85 \pm 1.6$
	TCP	0.9985	0.9	3.1	$93 \pm 3.1$	$91 \pm 6.2$
	TEEdP	0.9975	0.6	1.9	$97 \pm 3.3$	$95 \pm 2.4$
	TPeP	0.9997	1.9	6.2	$106 \pm 13.4$	$95 \pm 2.6$
	TPhP	0.9993	1.1	3.6	$106 \pm 9.8$	$88 \pm 1.4$
	TEHP	0.9999	1.6	5.3	$104 \pm 8.5$	$93 \pm 1.3$
	TCEP	0.9992	4.5	15	$92 \pm 2.7$	$91 \pm 3.4$
BUVsS (8)	UV-P	0.9990	2.7	9	$89 \pm 1.1$	$93 \pm 4.7$
	UV-9	0.9999	1.8	6	$94 \pm 6.8$	$87 \pm 6.9$
	UV-234	0.9981	0.9	2.9	$93 \pm 5.0$	$100 \pm 6.5$
	UV-320	0.9999	1.1	3.8	$89 \pm 8.5$	$100 \pm 3.9$
	UV-326	0.9999	3.7	13	$76 \pm 4.1$	$88 \pm 2.3$
	UV-327	0.9999	2.1	7	$84 \pm 4.2$	$98 \pm 3.7$
	UV-328	0.9995	1.7	5.7	$113 \pm 7.1$	$100 \pm 7.1$
	UV-329	0.9999	1.0	3.3	$97 \pm 7.1$	$91 \pm 2.6$
PPCPs (9)	CA	0.9989	1.9	6.3	$75 \pm 1.5$	$79 \pm 2.3$
	DF	0.9970	1.7	5.7	$79 \pm 4.0$	$71 \pm 7.9$
	CBZ	0.9956	0.6	1.9	$83 \pm 2.3$	$72 \pm 9.5$
	EtP	0.9996	1.0	3.2	$108 \pm 3.5$	$90 \pm 2.4$
	BuP	0.9993	3.4	11	$81 \pm 5.4$	$81 \pm 2.6$
	PrP	0.9986	1.3	4.4	$117 \pm 5.7$	$93 \pm 2.9$
	MeP	0.9998	1.6	5.5	$115 \pm 0.7$	$94 \pm 3.6$
	TCS	0.9999	1.1	3.7	$74 \pm 3.0$	$87 \pm 4.2$
	TCC	0.9974	0.9	2.8	$95 \pm 5.0$	$83 \pm 3.1$

적으로 넓은 범위에 분포하고 있기 때문에 풀이된다. 전체적으로 74~117%의 범위를 나타내었다. HLB 카트리지를 사용한 증류수의 회수율 분석 결과 OPFRs가 가장 높은 정확도를 나타내는 것으로 확인 되었다. 하천수 시료에 대한 회수율 평가는 분석 대상 매체의 영향을 조사하기 위해 수행하였다. 하천수는 표준물질 100 ng/L를 첨가하여 회수율을 분석하였다. 하천수에 원래 존재하는 물질의 영향을 고려하기 위하여 원래 농도 값을 바탕 값으로 빼주고 회수율을 산정하였다. 하천수의 회수율은 OPFRs는  $84 \pm 4.9$ (TPrP)~ $100 \pm 0.2$ (TnBP), BUVSs는  $87 \pm 6.9$ (UV-9)~ $100 \pm 6.5$ (UV-234), PPCPs는  $71 \pm 7.9$ (DF)~ $94 \pm 3.6$ (MeP)의 범위를 나타냈다. OPFRs와 PPCPs의 회수율은 하천수에서 상대적으로 낮게 나타났다. BUVSs 하천수 시료 회수율은 94.6%로 91.9%를 나타내는 증류수 시료 회수율보다 높은 회수율을 나타내었다. 다만 농도 차이에 의한 영향의 고려가 필요하므로 동일한 농도에서 동일한 결과를 나타내는가에 대한 연구는 추가적으로 필요하다. 높은 농도로 주입한 하천수가 낮은 농도인 증류수보다 회수율 값의 편차는 낮게 나타났다.

Table 2에 나타난 바와 같이 가장 낮은 방법 검출한계를 갖는 물질은 EHDPP로 나타났으며, 가장 높은 방법 검출한계는 TEP(4.6 ng/L)로 나타났다. OPFRs의 방법 검출한계가 비교적 넓은 분포를 나타내었다. BUVSs는 0.9~3.7 ng/L의 방법 검출한계 분포를 나타내었으며, PPCPs는 0.6~3.4 ng/L의 범위에서 방법 검출한계를 나타내었다.

### 3.2. 금강 수계 내 미량오염물질 모니터링 결과

금강 하류 수계 내 OPFRs는 TPrP, TCP, TPeP와 BUVSs는 UV-P, UV-9, UV-327, PPCPs는 CA, TCS, TCC가 정량한계 이하로 검출되었고, 이를 제외한 나머지 물질은 검출한계 이상의 농도로 검출되었다. 검출된 물질의 평균값과 범위를 Table 3에 나타내었다. 평균 농도 산출 시 ND는 0.0으로 적용하였다. 국내 OPFRs 유통량 확인 결과 TnBP와 TCEP는 각각 489 톤/년, 627 톤/년으로 조사되었다.<sup>13)</sup> 이들 물질의 검출 빈도는 각각 43%와 67%로 상대적으로 높은 검출 빈도를 나타냈다. TnBP와 TCEP의 평균 검출 농도는 27.7(검출범위: ND~232) ng/L와 14.1(검출범위: ND~44) ng/L로 타 물질에 비해 높게 검출되었다. TnBP와 TCEP의 검출 결과는 하천수에 대한 타 연구결과 값(TnBP는 20~110 ng/L, TCEP는 13~130 ng/L)과 유사한 농도 범

위를 나타내었다.<sup>14)</sup> TnBP와 TCEP 외에 다른 OPFRs는 TPhP 6.3(검출범위: ND~18) ng/L, TEHP 5.2(검출범위: ND~62) ng/L, TEEdP 4.6(검출범위: ND~26) ng/L, TEP 3.3(검출범위: ND~18) ng/L, EHDPP 1.3(검출범위: ND~20) ng/L로 검출되었다. 금강 하류 하천수 내 OPFRs 검출빈도는 최소 20%부터 최대 77% 범위로 나타났다. 가장 높은 검출 빈도를 나타내는 물질은 TPhP로 77%의 빈도를 보였으며, 평균 농도는 6.3 ng/L로 나타났다. 비록 하천수 중에 미량으로 존재하지만, TPhP는 어류 체내에 고농도로 존재하는 등 생물 농축성이 높은 물질로서 이를 섭취하는 야생동물 및 인체 내 독성영향을 발생할 수 있다.<sup>15)</sup> TCEP(67%)와 TEEdP(63%)가 비교적 높은 검출빈도를 나타내었다. TnBP는 유통량 조사 결과 489 톤/년의 값을 나타내었으나, 사용량이 많은 TCEP(627 톤/년)보다 최대 농도 값이 5배 이상 높게 나타났다.

BUVSs는 OPFRs나 PPCPs보다 비교적 낮은 평균 검출 농도 값을 나타내었다(Table 3). 대상 BUVSs는 대부분 검출한계 이하로 나타났는데, 이는 소량 사용되며 하·폐수처리 과정에서 비교적 높은 제거율을 나타내는 것으로 예상된다.<sup>16)</sup> BUVSs 중 상대적으로 높게 검출된 물질은 UV-234와 UV-329로 평균 농도 값은 1.6(검출범위: ND~7) ng/L와 1.5(검출범위: ND~21) ng/L로 나타났으며, 검출 빈도는 각각 33%와 13%를 나타내었다. 검출된 물질만을 보면 OPFRs보다 낮은 검출빈도를 확인할 수 있다. 검출 결과를 확인할 수 있는 BUVSs는 UV-328 0.8(검출범위: ND~9) ng/L, UV-326 0.7(검출범위: ND~21) ng/L, UV-320 0.3(ND~5) ng/L의 평균 농도 값을 나타내었다. 7%의 검출 빈도를 나타내는 UV-320은 환경 중 지속성, 생물농축성, 및 독성이 있는 물질로 일본에서는 생산 및 사용을 금지하고 있다.<sup>17)</sup> 한편, UV-234이 33%로 가장 높은 검출 빈도를 나타내었으며, UV-329(13%) > UV-328(10%) > UV-320(7%) > UV-326(3%)의 순으로 나타났다.

PPCPs는 9개 대상 물질 중 6개 물질이 검출되었고, 가장 높은 검출 농도 값을 나타내는 물질은 MeP로 평균 36.9(검출범위: ND~108) ng/L의 분포를 나타내었으며, CBZ 15.5(검출범위: ND~32) ng/L, PrP 11.0(검출범위: ND~68) ng/L, BuP 2.4(검출범위: ND~33) ng/L, EtP 1.3(검출범위: ND~7) ng/L, DF 1.0(검출범위: ND~10) ng/L로 검출되었다. 비교적 높은 검출농도를 나타내는 CBZ는 하·폐수처리 과정에서의 제거율이 10% 미만으로 매우 낮고 환경 중 잔류성은 높은 것으로

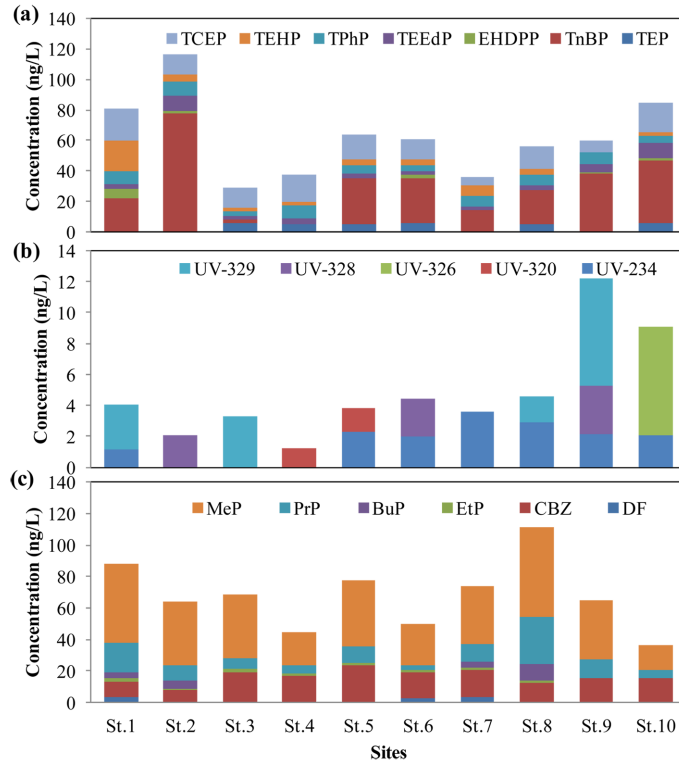
**Table 3.** Concentration of OPFRs, BUVSs, PPCPs (average and range, ng/L) in the downstream of Geum River watershed

Class	Target chemicals	Average (Min~Max)	Detection Frequency (%)
OPFRs (10)	TEP	3.3(ND~18)	20
	TPrP	ND	0
	TnBP	27.7(ND~232)	43
	EHDPP	1.3(ND~20)	20
	TCP	ND	0
	TEEdP	4.6(ND~26)	63
	TPeP	ND	0
	TPhP	6.3(ND~18)	77
	TEHP	5.2(ND~62)	30
	TCEP	14.1(ND~44)	67
BUVSs (8)	UV-P	ND	0
	UV-9	ND	0
	UV-234	1.6(ND~7)	33
	UV-320	0.3(ND~5)	7
	UV-326	0.7(ND~21)	3
	UV-327	ND	0
	UV-328	0.8(ND~9)	10
	UV-329	1.5(ND~21)	13
PPCPs (9)	CA	ND	0
	DF	1.0(ND~10)	10
	CBZ	15.5(ND~32)	97
	EtP	1.3(ND~7)	27
	BuP	2.4(ND~33)	13
	PrP	11.0(ND~68)	77
	MeP	36.9(ND~108)	97
	TCS	ND	0
	TCC	ND	0

\*ND=not detected (below the method detection limit), ND was expressed as a zero value.

알려져 있다.<sup>18)</sup> 10%의 검출 빈도를 나타내는 DF는 일본 하천수 중 검출 농도 분포(평균 4 ng/L, 최대 12 ng/L)와 유사한 결과를 나타내었다.<sup>19)</sup> PPCPs 모니터링 결과 MeP와 CBZ가 금강 하류 하천수에서 97%의 검출 빈도를 나타내었으며, PrP(77%) > EtP(27%) > BuP(13%) > DF(10%) 순으로 나타났다. MeP는 2010년 유통량 조사결과 39,185톤/년으로 확인되어 상당한 국내 유통과 환경 중 배출 가능성을 뒷받침하고 있다. 본 연구에서 대상으로 한 의약품 및 개인위생용품의 유통량은 전체적으로 3~39,185 톤/년의 범위를 나타내었다.<sup>13)</sup> 금강 하류 수계 내 해당지점별 OPFRs, BUVSs 및 PPCPs의 농도변화를 살펴보았다(Fig. 2). 채취지점 주변에는 산업단지 및 농공단지 폐수처리장, 축산분뇨 처리장, 하수처리장, 위생 매립장이 분포되어 있어 분석대상 물질 일부가 해당 지점으로 유입될 가능성이 있다.<sup>20)</sup> OPFRs의 농도수준은 지점별로 변화폭이 있지만 분류

6지점과 금강하구 분류지점10에서 약간 높아지는 경향을 보였다. 특히 지점 2에서 OPFRs 검출수준은 약 120 ng/L으로 다른 지점에 비해 높게 검출되었는데, 이는 주변 폐기물 처리시설 및 쓰레기 매립장 침출수가 지점 2 지류로 유입되는 것으로 판단된다. OPFRs를 함유한 제품을 생산 시, 혼합물 형태로 제조·사용한 후 버린 폐기물이 쓰레기 매립장의 침출수에서 검출될 수 있다.<sup>21)</sup> BUVSs는 지점 1에서 8까지는 4 ng/L의 낮은 수준으로 유사하게 검출되다가 금강하구 9지점에서 약 12 ng/L로 다소 높게 검출되었다. 이는 주변 하·폐수처리장에서 배출되는 BUVSs 물질이 완전히 제거되지 못한 채 축적되거나 금강 갑문영향에 따른 수역 정체 등으로 금강 하구까지 유입되면서 농도가 증가되는 것으로 사료된다. 특히 UV-329는 화장품 및 소비자 생활용품에 사용되는 물질로서 높은 인구밀도가 분포되는 강경 인근 지역에서 다량 배출되어 하구지점에서의 유입이 예



**Fig. 2.** Total concentrations of OPFRs (a), BUVSs (b), PPCPs (c) at ten sites in the downstream of Geum River. (Main river sites: St. 1, 3, 5, 6, 7, 8, 10; tributary: St. 2, 4, 9). Note. Total concentrations were expressed as an average value of three months for target chemicals (three OPFRs, four BUVSs and three PPCPs were omitted as they not detected in this study).

측된다.

PPCPs에 대한 농도도 마찬가지로 논산천과 강경천 인근 하수처리장에서 배출되어 본류지점 6과 7지점을 거쳐 본류 8지점으로 유입되어 농도가 다소 증가하는 경향을 보이다가 금강하구의 최하류로 갈수록 수량의 희석에 의한 농도감소가 발생하는 것으로 예측된다.

#### 4. 결 론

금강 하류의 하천수에서 신중오염물질인 OPFRs 10종, BUVSs 8종, PPCPs 9종에 대하여 고상추출법과 결합한 UHPLC-ESI-MS-MS를 사용하여 농도수준을 파악하였다. 분석방법의 정도관리 수행 결과 높은 직선성( $r^2 > 0.99$ ), ng/L 수준의 낮은 정량한계, pH 2 조건에서 대상 물질 모두 74~117% (증류수), 71~100% (하천수)의 높은 회수를 결과를 나타내었다. 금강 하류 하천수 분석 결과 대상물질 27종 중 18종이 검출되었으며 모두 ng/L

의 낮은 수준으로 검출되었다. 각 물질 그룹 중 가장 높은 검출 농도를 나타내는 물질은 TnBP 27.7 ng/L, UV-234 1.6 ng/L, MeP 36.9 ng/L로 나타났다. 검출빈도는 BUVSs가 가장 낮은 빈도를 나타내었으며, 전체적으로 OPFRs 20~77%, BUVSs 3~33%, PPCPs 10~97%의 분포를 나타내었다. 본 연구결과 환경 중 잔류가 확인된 신중 미량오염물질은 지속적인 모니터링이 필요하며, 위해성과 연계하여 인간과 수생 생태계에 대한 영향 모니터링이 추가적으로 필요할 것으로 판단된다. 또한 국내외 적으로 사용 금지된 물질에 대하여는 지속적인 관리와 환경 기준 마련의 필요성 등에 대한 정책적인 대책 마련이 필요할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2014년도 창원대학교 신입교수 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

## 참고문헌

1. S. Rodriguez-Mozaz, M. J. Lopez de Alda, and D. Barceló, "Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water", *Journal of Chromatography A*, **2007**, 1152, 97-115.
2. M. La Farre, S. Pérez, L. Kantiani, and D. Barceló, "Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment", *Trends in Analytical Chemistry*, **2008**, 27, 991-1007.
3. L. Sanchez-Prado, C. Carcia-Jares, and M. Llompart, "Microwave-assisted extraction: Application to the determination of emerging pollutants in solid samples", *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 2390-2414.
4. R. Tanoue, K. Nomiyama, H. Nakamura, T. Hayashi, T. J. W. Kim, T. Isobe, R. Shinohara, and S. Tanabe, "Simultaneous determination of polar pharmaceuticals and personal care products in biological organs and tissues", *Journal of Chromatography A*, **2014**, 1355, 193-205.
5. Y. Kameda, K. Kumura, and M. Miyazaki, "Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes", *Environmental Pollution*, **2011**, 159, 1570-1576.
6. J. Meyer, and K. Bester, "Organophosphate flame retardants and plasticizers in wastewater treatment", *Journal of Environmental Monitoring*, **2004**, 6, 599-605.
7. Environment & Human Health, Inc., "Flame retardants, The case for policy change" **2013**.
8. Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC), Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Draft risk management evaluation for commercial pentabromodiphenyl ether, [http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/drprofile/drme/DraftRME\\_PeBDE.pdf](http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/drprofile/drme/DraftRME_PeBDE.pdf), **2007**. 5.
9. J. W. Kim, T. Isobe, A. Sudaryanto, G. Malarvannan, K. H. Chang, M. Muto, and S. Tanabe, "Organophosphorus flame retardants in house dust from the Philippines: occurrence and assessment of human exposure", *Environmental Science and Pollution Research*, **2013**, 20, 812-822.
10. E. Gracia-Lor, J. V. Sancho, and F. Hernández, "Simultaneous determination of acidic, neutral and basic pharmaceuticals in urban wastewater by ultra high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 622-632.
11. J. Wu, X. Qian, Z. Yang, and L. Zhang, "Study on the matrix effect in the determination of selected pharmaceutical residues in seawater by solid-phase extraction and ultra-high-performance liquid chromatography-electrospray ionization low-energy collision-induced dissociation tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 1471-1475.
12. J. W. Kim, I. Tomohiko, T. Rumi, K. H. Chang, and T. Shinsuke, "Comprehensive determination of pharmaceuticals, personal care products, benzotriazole UV stabilizers and organophosphorus flame retardants in environmental water samples using SPE Coupled with UHPLC-MS/MS", *Current Analytical Chemistry*, **2015**, 11, 138-149.
13. 환경부, "제4차 화학물질 유통량조사", **2012**.
14. E. Martinez-Carballo, C. Gonzalez-Barreiro, A. Sitka, S. Scharf, and O. Gans, "Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria", *Science of the Total Environment*, **2007**, 388, 290-299.
15. J. W. Kim, T. Isobe, M. Muto, N. M. Tue, K. Katsura, G. Malarvannan, A. Sudaryanto, K. H. Chang, M. Prudente, P. H. Viet, S. Takahashi, and S. Tanabe, "Organophosphorus flame retardants (PFRs) in human breast milk from several Asian countries", *Chemosphere*, **2014**, 116, 91-97.
16. R. Liu, T. Ruan, T. Wang, S. Song, F. Guo, and G. Jiang, "Determination of nine benzotriazole UV stabilizers in environmental water samples by automated on-line solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry", *Talanta*, **2014**, 120, 158-166.
17. Ministry of the Environment Government of Japan, <http://www.env.go.jp/council/05hoken/y051-58/mat03.pdf>, **2006**. 5.
18. Y. Zhang, S. U. Geiben, and C. Gal, "Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies", *Chemosphere*, **2008**, 73, 1151-1161.
19. N. Nakada, K. Komori, Y. Suzuki, C. Konishi, I. Houwa, and H. Tanaka, "Occurrence of 70 Pharmaceutical and personal care products in Tone River Basin in Japan", *Water Science and Technology*, **2007**, 133-140.
20. 환경부, "하천 퇴적물 중 POPs 축적도 모니터링사업 (II): 금강수계", **2008**.
21. J. A. Andresen, A. Grundmann, K. Bester, "Organophosphorus flame retardants and plasticizers in surface waters", *Science of the Total Environment*, **2004**, 332, 155-166.