

원주천과 섬강 수계의 내분비계 장애물질 분석

김기동[†]

상지대학교 화학과

Determination of Endocrine Disrupting Chemicals in Sum River and Wonju Stream Area

Kee D. Kim[†]

Department of Chemistry, Sangji University, 660 Usan-dong, Wonju 220-702, Korea

The several endocrine disrupting chemicals (EDCs), such as alkylphenols, bisphenol A and benomyl, in the Sum River and Wonju stream are determined. The Sum river is merged into Paldang dam which is Seoul city's drinking water source in South Han River and Wonju stream is Sum river's major tributary. Bisphenol A and nonylphenol were detected in ppb level. The concentration of benomyl and the rest of 6 alkylphenol turned out to be under detection limits. The sum of nonylphenol and bisphenol A concentrations (SNB) value was increased as the Wonju stream goes to the downward until the junction of Sum River. Relatively clean Sum river decrease the SNB level by dilution, but the SNB level increased again as the river goes downward from the junction. The concentration of noxious heavy metals, such as Cd, Cr, As, Pb, and Hg showed no big differences between upper and lower stream. However, BOD and COD level of the down stream was higher than those of upper stream, These result implies that the major contamination source of Wonju stream and the Sum River might be city sewage since alkylphenols are mainly derived from the decomposition of surfactants such as shampoo and artificial liquid soups.

Key words: endocrine disrupting chemical (EDC), alkylphenol, bisphenol A, benomyl.

1. 서 론

내분비계 장애물질은 생명체의 호르몬과 구조가 유사하여 생체내에서 정상적인 호르몬의 기능을 교란하여 성장억제 혹은 생식이상등을 초래한다.¹⁾ 본 연구에서는 WWF에서 지정한 내분비계 장애물질 중 alkylphenol류, bisphenol A, benomyl과 K, Na, As 등의 중요 9종 양이온 및 Cl, SO₄, PO₄ 등의 중요 음이온의 농도를 분석하였다. 시료는 2002년 5월 갈수기를 선택하여 원주천과 섬강의 12개 지역에서 채취하였다.

섬강은 남한강 상류 수계의 지류로서 서울의 상수도 취수원인 팔당으로 유입되는 지류이며 원주천은 원주를 관통하여 섬강에 합류하는 섬강의 주요 오염원 중 하나이다. 원주천 및 섬강은 도시와 농지 및 공장지대

를 모두 관통하고 있어 다양한 오염원을 포함하고 있다.

Alkylphenol류는 계면활성제 등의 분해로부터 생성이 되며 생활오수에서 주로 발견되고 있다. 유해성은 알킬 그룹의 위치와 구조에 따라 변화하며 세계시장의 80%가 nonylphenol 계열의 제품을 사용하고 있다.²⁾ Bisphenol A는 고분자체로서 음료수의 coating제 혹은 용수파이프의 sealing에 주로 사용되며 단량체로 유리될 수 있다.^{3,4)} Alkylphenol류 및 bisphenol A는 주로 생활오수로 배출되므로 alkylphenol과 bisphenol A의 농도를 구함으로서 수계의 생활오수로부터의 오염도를 예측할 수 있을 것으로 사려된다. 반면 benomyl은 carbamate계 농약으로서 과일, 야채 및 식물, 잔디에 광범위하게 사용되고 있다.⁵⁾ 물질의 특성상 주로 농지에서 배출되므로 benomyl의 농도로부터 농지에서 사용되는 농약에 의한 관심 수계의 오염도를 예측할 수 있

[†]To whom correspondence should be addressed.

을 것으로 생각된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료의 채취

남한강 상류 수계인 섬강 및 섬강의 주 오염원인 원주천의 12개 지역에서 2002년 5월 갈수기를 택하여 시료를 채취하였다. 그 중 유기물에 의한 오염이 심할 것으로 예측되는 점 오염원 하부지역 8개 지점을 택하여 alkylphenol류, bisphenol A, 그리고 benomyl의 농도를 분석하였다. 양이온과 음이온, BOD, COD 및 TOC 등의 측정은 12개 전지점의 시료에서 모두 수행하였다. 시료채취용 갈색 유리병은 증류수와 methanol로 세척 후 건조한 polytetrafluoroethylene(PTEE) lined screw cap 유리병을 사용하였다. 양이온을 분석하기 위한 시료의 채취방법은 미국환경보호청(U.S. EPA)의 "Sampling and Analysis Methods"에 준하여 시료를 채취하였다. 본 연구에서는 오염원에 따른 오염의 정도와 양이온, 음이온 혹은 기타 COD, TOC 등과의 상관관계를 알아보는 것이 주목적이므로 오염이 희석될 가능성이 많은 우기에서의 반복실험은 수행하지 않았다.

2.2. 기기 및 시약

Alkylphenol류와 bisphenol A의 분석에 사용된 기기는 GC/MSD-SIM (Varian, CP3800/Saturn 2000)이며 컬럼은 Varian사의 CP-Sil 8을 사용하였다.

Benomyl은 LC/MS-TOF(Waters, Me690/Micromass, LCT)를 사용하여 분석하였으며 분석용 컬럼은 μ Bondapak C18을 사용하였다.

양이온 분석은 ICP-MS(Varian, Ultramass)와 수은분석기(Cetac, M-6000A)를 이용하여 분석하였고 음이온은 Ion Chromatograph(Metrohm, 761 Compact IC)를 이용하여 분석하였다. COD는 KMnO_4 와 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 으로 적정하여 구하였고 TOC는 TOC Analyzer(Dohrmann, Phoenix 8000)를 이용하여 분석하였다.

분석을 위한 표준시약은 일본 TCI사 혹은 Sigma-Aldrich사의 순도 97% 이상의 시약 및 Inorganic Venture사의 제품을 사용하였고 methylene chloride 및 methanol 등의 용제는 J. T. Baker사의 pesticide grade를 사용하였다. 그 밖의 시약은 특급시약을 사용하였고 질소가스는 99.999% 이상의 고순도 1급 질소를 사용하였다.

2.3. 전처리 및 분석

2.3.1. Alkylphenol류와 bisphenol A

시료 1L를 2L의 분액 깔대기에 취하고 1M HCl 용액을 넣어 pH를 3으로 조정 한 후 methylene chloride 80 mL를 이용하여 3분간 진탕 후 추출하였다. 10분간 방치하여 불층과 유기용매층이 완전히 분리되도록 한 후 유기용매층을 30 mL 등근바닥 플라스크에 모으고 위의 추출을 2회 더 반복하였다. 분리된 methylene chloride를 모두 합한 후 무수망초를 넣어 수분을 제거한 후 Kunderna-Danish(K-D) 농축기로 1 mL까지 농축하였다. 분석하기 전에 내부표준물질(phenanthrene d-10)을 첨가한 후 GC/MSD로 분석하였다.

2.3.2. Benomy

시료 1L를 2L의 삼각플라스크에 넣고 1:1 황산을 적당량 가하여 pH를 2 이하로 조절하여 실온에서 3시간 가량 교반시킨다. 포화 NaOH용액을 적가하여 pH를 6정도로 조정 한 후, 2L의 분액 깔대기에 옮기고 methylene chloride 80 mL를 가하여 2분간 진탕 후 추출한다. 위의 추출을 3회 반복하고, 분리된 유기용매층을 모두 합한 후 무수망초를 넣어 수분을 제거한 후 Kunderna-Danish(K-D) 농축기로 1 mL까지 농축한다. K-D 농축기를 실온으로 냉각시킨 후 50 mL의 methanol로 닦은 후 질소를 불어넣어 최종부피가 0.5 mL가 되도록 농축시킨다. 전처리한 시료는 LC/MS-TOF의 SIM(Selected ion monitoring)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 분석방법 중 alkylphenol 및 bisphenol A는 일본 SPEED 98법에 준하여 하였으며 benomyl은 본 실험실에서 개발한 LC-MS(TOF)를 이용하여 분석하였다.^{6,7)} 기기의 안정성은 표준용액을 자체 제작하여 매 10개 시료마다 표준용액을 측정하여 주기적으로 검량확인하였다. 경고수준으로는 $\pm 2\delta$ (표준편차), control level로는 $\pm 3\delta$ 를 사용하였고 경고수준을 연속 2회 초과하거나 control level을 초과할 경우 검량선을 재작성하여 시료를 분석하였다.

MDL 측정은 각 분석물질을 첨가한 7개의 시료를 측정하여 표준편차를 구하고 98%의 신뢰도의 Student t 값인 3.14를 표준편차에 곱하여 계산하였다. Alkylphenol, bisphenol A, 그리고 benomyl 모두 SPEED 98법에 나타난 수치와 비슷하거나 약간 더 낮은 값을 보이고

Table 1. Percent recoveries and MDLs of organic endocrine disrupting chemicals

	Recovery(%)	MDL(mg/L)
4-t-Butylphenol	76.81	0.013
4-n-Butylphenol	65.36	0.016
4-n-Pentylphenol	67.95	0.009
4-n-Hexylphenol	68.58	0.003
4-t-Octylphenol	64.10	0.006
4-n-Heptylphenol	66.97	0.006
Nonylphenol	80.47	0.038
Bisphenol A	89.17	0.016
Benomyl	83.56	0.019

있다(Table 1). Spike 회수율은 정해진 농도의 표준용액을 첨가한 후 시료와 동일한 전처리 과정을 거쳐 회수율을 측정하였다. 그 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 64~89%의 양호한 회수율을 보이고 있다.

이러한 방법으로 원주천 상류로부터 원주천 하류 그리고 섬강과의 합류지점을 지나 남한강 합류지점 이전까지 12개 지점에서 시료를 채취하여 분석을 하였다. 그 중점 오염원을 지나는 하부 8지역에서 alkylphenol, bisphenol A, 그리고 benomyl을 분석하였고 양이온과 음이온은 전지역에서 분석하였다. 그 결과 6가지 4-alkylphenol은 전지역에서 불검출되었으나, nonylphenol 및 bisphenol A는 7지역에서 소량 검출되었다(Table 2). Nonylphenol과 bisphenol A를 합한 양(SNB)은 원주천 상류 ①에서 원주천 하류 ⑩로 갈수록 증가하는 경향을 보이고 있으며 이러한 결과는 원주천이 원주 도심을 관통하고 있는 이유로 충분히 설명되고 있다. 그러나 하수 종말처리장 이후 ⑥에도 하수 종말처리장 방류수 ⑧ 보다 SNB값이 계속 증가하는 경향이 있는 것으로 보아 단순한 하수처리로는 제거가 어려운 것으로 사려된다. 섬강과의 합류지점 ①까지는 이 값이 지속적

Table 2. Concentrations of organic endocrine disrupting chemicals on each sampling sites (unit=mg/L)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
4-t-Butylphenol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-n-Butylphenol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-n-Pentylphenol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-n-Hexylphenol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-t-Octylphenol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4-n-Heptylphenol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Nonylphenol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.117	0.127	ND	ND	ND	ND
Bisphenol A	ND	ND	0.039	0.043	ND	ND	ND	0.079	0.246	ND	0.056	0.069
SNB	0	0	0.039	0.043	0	0	0.117	0.206	0.246		0.056	0.069
Benomyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

SNB=Sum of nonylphenol and bisphenol A

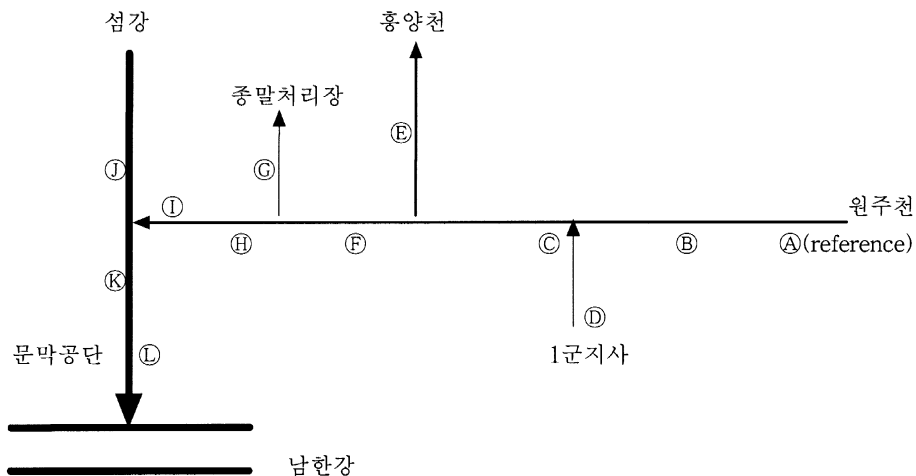


Fig. 1. Sampling sites.

으로 증가하나 합류 이후에는 낮은 값으로 떨어지고 있다. 이 원인은 수량이 풍부한 섬강에 의한 희석에 기인한다. 섬강과의 합류지점을 중심으로 섬강 본류지점 ①는 nonylphenol과 bisphenol A 모두 불검출되었으나 합류이후 ⑫에는 미량이나마 검출이 되었고 그 농도가 문막 공단을 지나 섬강 하류 ①로 가면서 다시 증가추세에 있는 것으로 보아 문막공단내의 오염원에 의한 지속적인 오염의 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Benomyl은 전지역 불검출되어 원주 외곽 농경지에 서의 농약사용에 의한 오염실태를 파악할 수 없었다. 시료채취시기가 그 지역의 농약살포시기와 일치하지 않았거나 타 농약을 주로 사용하는 것으로 보인다.

As, Cd, Cr, Hg, Pb 등의 유해 중금속의 농도는 상·하류 거의 변화없이 나타나고 있는 것으로 보아 오염원(원주시)에 의한 중금속 오염은 크지 않은 것으로 예측된다(Table 3). 그러나 BOD, COD, TOC 및

생활폐수가 주원인인 SO_4^{2+} 등은 하류로 갈수록 증가하며, 생활 폐수와 큰 관계가 없는 F, Br- 등의 농도는 시료채취 위치에 따라 큰 변화가 없는 것으로 보아 원주에서 배출되는 생활폐수로 인한 요인이 하천오염의 주원인인 것으로 사려된다(Table 4).

4. 결 론

남한강 상류 수계인 섬강과 원주천의 오염실태의 분석의 결과 도시의 생활 폐수로 인한 오염이 주원인인 nonylphenol 및 bisphenol A가 검출되었다. 본 실험에서 농약의 대표물질로 선택한 benomyl은 검출되지 않았다. Nonylphenol 및 bisphenol A는 환경호르몬의 일종으로 규제 대상이 되는 물질이며 이 두 물질 농도의 합인 SNB값이 원주천 및 섬강 하류로 가면서 증가하는 추세 있는 것으로 보아 원주천 및 섬강의 주

Table 3. Concentrations of ionic species

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
cation	As*	0.32	0.76	1.00	1.62	0.75	1.03	1.38	1.21	1.70	0.65	1.69	1.06
	Cd*	ND	0.09	0.01	0.09	0.07	0.10	0.08	0.01	0.03	0.03	0.06	0.09
	Cr*	1.01	3.90	5.94	4.92	3.86	2.50	7.25	6.89	7.87	3.26	8.46	3.10
	Hg*	0.06	0.05	0.05	0.05	0.10	0.04	0.03	0.10	0.09	0.08	0.05	0.10
	Pb*	0.18	0.44	0.26	0.59	0.25	0.53	0.45	0.24	1.01	0.37	0.78	0.38
	Ca**	6.62	26.60	36.01	28.75	21.96	21.30	12.64	26.37	26.63	16.63	12.93	21.14
	K**	6.91	10.02	5.45	9.39	8.75	10.63	17.25	10.59	11.01	2.58	16.85	10.61
	Mg**	1.87	3.65	5.81	3.60	2.70	2.44	1.75	4.59	4.84	2.48	1.84	2.41
	Na**	2.76	15.96	21.13	19.10	12.42	24.48	27.13	45.25	47.73	13.01	24.02	24.51
anion	F**	0.04	0.96	0.12	0.12	0.08	0.11	0.09	0.11	0.07	0.06	0.09	0.09
	NO ₂ **	ND	0.18	0.46	0.38	0.38	0.32	0.27	0.58	1.45	0.28	1.53	0.65
	Br**	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.14	ND	ND	ND
	PO ₄ **	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.66	2.62	4.35	ND	2.11	1.00
	NO ₃ **	10.46	15.77	12.37	10.45	13.20	7.55	9.87	8.79	9.72	8.14	9.88	18.25
	Cl**	2.86	16.27	30.46	26.09	18.05	24.02	34.07	60.31	62.96	16.00	31.04	33.40
	SO ₄ **	6.27	13.64	20.60	16.45	10.58	17.32	12.08	23.05	23.11	8.98	11.65	14.44

*: unit=μg/L, **: unit=mg/L.

Table 4. Physical data of sampling sites

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Temp.(°C)	9.60	12.50	18.60	19.10	17.40	16.00	15.20	16.60	20.20	19.10	20.60	17.50
pH	8.98	7.53	8.12	8.56	8.75	7.71	7.14	7.30	8.19	8.52	8.26	8.83
DO*	11.92	10.89	10.90	10.67	13.30	9.24	8.76	8.91	11.56	11.01	10.65	13.58
BOD*	0.32	1.10	3.77	4.79	3.33	4.14	11.11	6.40	5.93	1.75	7.96	2.69
TOC*	0.75	1.93	4.51	4.44	2.95	4.04	9.13	8.85	10.16	2.80	9.49	4.71
COD _{Mn} *	1.40	3.50	7.20	7.21	5.70	7.60	10.80	9.80	12.20	4.60	12.50	8.30
COD _{Cr} *	3.60	4.03	11.66	9.40	6.75	8.56	17.05	16.41	17.78	7.38	16.86	10.20

*: unit=mg/L

오염원이 원주의 오수임을 알 수 있었다. 원주천 및 섬강은 서울의 상수도원님 팔당으로 유입되므로 향후 원주의 오수에 의한 오염에 대한 지속적인 관심 및 대처 방안이 필요할 것으로 생각된다. 농약의 대표물질로 선정된 benomyl의 불검출로 인해 원주천 및 섬강은 농약의 오염으로부터 안전하다고 유추할 수도 있으나, 농약의 살포시기와 인근지역에서의 주 사용 농약에 대한 정밀한 검토 후 지속적인 분석을 하여야 정확한 결론에 도달할 수 있을 것으로 생각된다. 유해 중금속은 저농도로 나타났으며 상, 하류의 큰 차이를 보이지는 않았다. 섬강은 팔당 상수원으로 유입되기 때문에 상수원의 청정 관리를 위해 남한강 상류지역 오염원에 대한 지속적이고 다각적인 조사가 필요할 것으로 사려된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 상지대학교 교내 연구비 지원에

의해 수행되었으며 이에 감사한다.

참고문헌

- 1) 국립환경원, *내분비계 장애물질이란*, 2001.
- 2) 김근미, “기체 크로마토그래피 분석을 위한 미량의 환경성 오염물질 및 내분비계 장애물질의 정적 고상추출법 개발 연구”, 2000, 연세대학교.
- 3) 강경모, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 2000, 32, 570-577.
- 4) 강호, *Korean J. Environ. Biol.*, 2001, 19, 59-69.
- 5) P. Carbas, *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.*, 1987, 99, 84-117.
- 6) 일본환경부, “Speed 98, 내분비계 장애물질의 측정 분석방법”, 1999.
- 7) 김기동, 최원규, 서용찬, 박병황, 최혜경, *J. Kor. Chem. Soc.*, 2001, 45, 40-44.