

원주천과 섬강 수계의 내분비계 장애물질과 무기이온과의 연관성

김기동[†] · 박영훈 · 서용찬* · 전은영**

상지대학교 정밀화학 신소재학과, *상지대학교 환경공학과, **상지대학교 자연과학연구지원센터

Relationship Between Endocrine Disrupting Chemicals and Inorganic Ions in Sum River and Wonju Stream Area

Kee D. Kim[†], Yeong H. Park, Yong C. Seo*, and Eun Y. Jeon**

Department of Fine Chemical and Advanced Material Science, 660 Usan-dong, Wonju 220-702, Korea

*Department of Environmental Engineering, 660 Usan-dong, Wonju 220-702, Korea

**Analytical Center for Science Research Lab., 660 Usan-dong, Wonju 220-702, Korea

Relationship between the sum of nonylphenol and bisphenol A (SNB) and several inorganic ions in Sum river and Wonju stream were investigated. r^2 value of SNB and sodium ion turn out to be 0.9445 which implies strong relationship between these chemical species. r^2 values of SNB and other inorganic ions (Ca, Mg, SO_4 , PO_4) were lain only between the range of 0.0002 - 0.7940 which means no relationships between these chemical species at all. High r^2 value between sodium and chloride ions ($r^2=0.9922$) can be a good evidence that the source of sodium ion is NaCl which might be come from city sewage. Since nonylphenol and bisphenol A are derived from the decomposition of artificial surfactants, the above results indicate that the determination of sodium ion in river can be used as an another factor for a determination of sewage contamination portion in a river.

Key words: alkylphenol, bisphenol A

1. 서 론

내분비계 장애물질은 생명체의 호르몬과 구조가 유사하여 생체내에서 정상적인 호르몬의 기능을 교란하여 성장억제 혹은 생식이상등을 초래한다¹⁾. 이러한 환경 호르몬은 그 분석의 중요성에도 불구하고 대부분이 유기물질인 관계로 분석에 상당한 까다로움을 주고있다.

본 연구에서는 섬강 및 원주천에서 WWF에서 지정한 내분비계 장애물질 중 alkylphenol류²⁾, bisphenol A^{3,4)}, benomy⁵⁾ 과 K, Na, Mg의 3종 양이온 및 Cl, SO_4 , PO_4 등의 중요 음이온의 농도를 분석하여 위의 내분비계 장애물질과 각 이온들과의 상관관계를 연구하였다. 시료는 2002년 5월 갈수기를 선택하여 원주천과 섬강의 12개 지역에서 채취하였다.

섬강은 남한강 상류 수계의 지류로서 서울의 상수도 취수원인 팔당으로 유입되는 지류이며 원주천은 원주

를 관통하여 섬강에 합류를 하는 섬강의 주요 오염원 중 하나이다. 원주천 및 섬강은 도시와 농지 및 공장지대를 모두 관통하고있어 다양한 오염원을 포함하고있다.

alkylphenol류는 계면활성제등의 분해로부터 생성이되며 생활오수에서 주로 발견되므로 alkylphenol의 농도로부터 생활오수로부터의 오염도를 예측할 수있을 것으로 사려된다. 반면 benomy⁵⁾은 광범위하게 사용되는 농약으로서 benomy⁵⁾의 농도로부터 농지에서 사용되는 농약에 의한 오염도를 예측할 수 있을 것으로 생각된다.

이러한 오염의 정도와 더불어 특정 양이온 또는 음이온과의 상관관계를 유추하여 상호간의 경향성을 연구함으로써 복잡한 특정 유기물질의 분석 이전에 단순한 이온 분석만으로 수계의 대략적인 오염도 및 주 오염원을 예측 할 수 있을 것으로 사려된다. 예로서 특정 이온과 alkylphenol류 등이 상관관계를 나타내고 있으면 측정 수계의 생활오수에 의한 오염도를 관련된 이

[†]To whom correspondence should be addressed.

온의 측정으로부터 상대적으로 쉽게 예측할수 있을 것이며, 대표적인 농약인 benomyl이 특정 이온과의 상관관계를 보이면 그 이온의 분석으로 농약에 의한 수계의 오염정도를 예측할 수 있을 것으로 사려된다.

2. 실험방법

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 심할것으로 예측되는, 점 오염원 하부지역 8개 지점을 택하여 alkylphenol류, bisphenol A, 그리고 benomyl의 농도를 분석하였다. 양이온과 음이온의 측정은 12개 전 지점의 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, 음이온과의 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 CPSil 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.

분석을 위한 표준시약은 일본 TCI사 혹은 Sigma-Aldrich사의 순도 97% 이상의 시약 및 Inorganic Venture사의 제품을 사용하였고 methylene chloride 및 methanol 등의 solvent는 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 separatory funnel에 취하고 1M HCl 용액을 넣어 pH를 3으로 조정 한 후 methylene chloride 80 mL를 이용하여 3분간 진탕 후 추출하였다. 10분간 방치하여 물층과 유기용매층이 완전히 분리되도록 한 후 유기용매층을 30 mL 등근바닥 플라스크에 모으고 위의 추출을 2회 더 반복하였다. 분리된 methylene chloride를 모두 합한 후 anhydrous sodium sulfate를 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 적당히 가하여 pH를 2 이하로 조절하여 실온에서 3시간 가량 교반시킨다. 포화 NaOH용액을 적가하여 pH를 6정도로 조정 한 후, 2L의 separatory funnel에 옮기고 methylene chloride 80 mL를 가하여 2분간 진탕 후 추출한다. 위의 추출을 3회 반복하고, 분리된 유기용매층을 모두 합한 후 anhydrous sodium sulfate를 넣어 수분을 제거한 후 Kunderna-Danish (K-D) 농축기로 1 mL까지 농축한다. K-D 농축기를 실온으로 냉각시킨 후 50 mL의 methanol로 닦은 후 질소를 불어 넣어 최종부피가 0.5 ml가 되도록 농축시킨다. 전처리한 시료는 LC/MS-TOF의 SIM(Selected ion monitoring)으로 분석하였다⁶⁾.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 분석방법은 일본 SPEED 98법에 준하여 하였고 실험의 QA/QC는 미국 EPA법에 준하여 실시하였으며 만족스러운 결과를 보여주었다.

이러한 방법으로 원주천 상류로부터 원주천 하류 그리고 섬강과의 합류지점을 지나 남한강 합류지점 이전까지 12개 지점에서 시료를 채취하여 분석을 하였다. 그 중 점 오염원을 지나는 하부 8지역에서 alkylphenol, bisphenol A, 그리고 benomyl을 분석하였고 양이온과 음이온은 전지역에서 분석하였다. 그 결과 6가지 4-alkylphenol은 전지역에서 불검출 되었으나, nonylphenol 및 bisphenol A는 7지역에서 소량 검출 되었다(Table 1). Benomyl은 전지역 불검출되어 원주

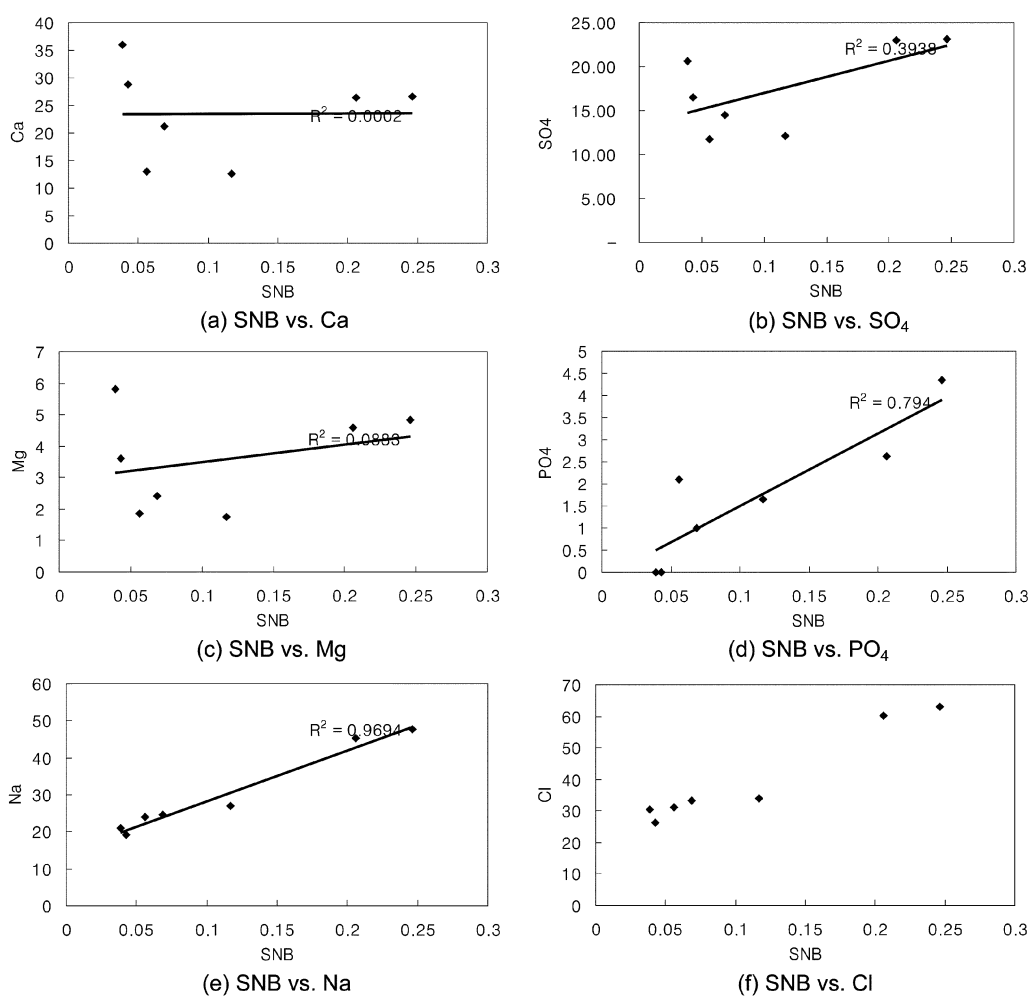
Table 1. SNB and the concentration of inorganic species in Sum river and Wonju stream area.

| Site | SNB (mg/L) | Na (mg/L) | Ca (mg/L) | Mg (mg/L) | Cl (mg/L) | SO ₄ (mg/L) | PO ₄ (mg/L) |
|----------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 0.039 | 21.13 | 36.01 | 5.81 | 30.46 | 20.60 | 0 |
| 2 | 0.043 | 19.10 | 28.75 | 3.60 | 26.09 | 16.45 | 0 |
| 3 | 0.117 | 27.13 | 12.64 | 1.75 | 34.07 | 12.08 | 1.66 |
| 4 | 0.206 | 45.25 | 26.37 | 4.59 | 60.31 | 23.05 | 2.62 |
| 5 | 0.246 | 47.73 | 26.63 | 4.84 | 62.96 | 23.11 | 4.35 |
| 6 | 0.056 | 24.02 | 12.93 | 1.84 | 31.04 | 11.70 | 2.11 |
| 7 | 0.069 | 24.52 | 21.14 | 2.41 | 33.40 | 14.44 | 1.00 |
| r ² Value | | 0.9694 | 0.0002 | 0.0883 | 0.9445 | 0.3938 | 0.7940 |

외곽 농경지에서의 농약사용에 의한 오염상태를 파악할 수 없었다. 시료채취시기가 그 지역의 농약살포시기와 일치하지 않았거나 타 농약을 주로 사용하는 것으로 보인다. Background 농도는 수계 최상류를 선택하여

시료를 채취하여 분석하였고 그 위치에서의 Na와 Cl의 농도는 각각 2.76, 2.86 mg/L 이었으며 alkylphenol, bisphenol A 및 benomyl은 불검출 되었다.

Nonylphenol 및 bisphenol A와 특정 이온과의 상관

**Fig. 1.** SNB vs. concentration of inorganic species

관계 확인을 위하여는 각 물질들의 농도를 몰농도로 환산을 하여야 정확할 것으로 사려되나 작업의 단순화를 위하여 Nonylphenol과 bisphenol A의 ppm 농도를 단순히 합한 값(SNB)을 사용하였다. Nonylphenol과 bisphenol A가 검출된 지점에서의 SNB값과 각 양이온의 농도와의 관계를 도시해본 결과(Fig. 1) SNB와 Na 이온과의 관계가 $r^2=0.9694$ 로서 상당히 좋은 직선관계를 보여주고 있다. 반면 Ca이온과 Mg이온과의 경우는 각각 $r^2=0.0002$ 와 0.0883 으로 전혀 상관성을 보여주고 있지 않다. SNB와 음이온의 도시에서는 Cl이온과의 관계가 $r^2=0.9445$ 로서 대단히 좋은 직선성을 보여주고 있다. 반면 SO_4 이온과는 $r^2=0.1587$ 로서 상관성이 없는 것으로 나타났으며 PO_4 의 경우는 $r^2=0.7940$ 으로 약간의 상관성을 보여주고 있다. PO_4 는 주로 인공 계면활성제인 alkylphosphate들의 분해에서 발생하는 alkylphenol의 나머지 화학종이므로 SNB와 PO_4 의 농도가 어느 정도 상관성을 가지고 있다함은 상당한 논리적 근거를 갖을 수 있다.

이러한 결과로 유추해볼 때 nonylphenol 및 bisphenol A는 생활오수에서 발견되며 생활오수에는 거의 모든 경우 NaCl이 존재하고, 이러한 생활오수에 의한 수계의 오염이 심화될수록 그 생활오수에 포함된 NaCl에 의해 수계의 Na 및 Cl 이온의 농도도 증가하는 것이라고 설명될 수 있다. 이러한 가정을 확인하기 위해서는 수계의 Na 이온과 Cl 이온의 증가는 주로 NaCl의 유입(아마도 생활오수에서의)에 의한 것임을 확인할 필요가 있다. Fig. 2에서 보는데와 같이 Na 이온과 Cl 이온의 상관관계를 계산해보면 $r^2=0.9922$ 로 상당히 좋은 직선성을 보여준다. 또한 위 7 지역에서의 Na와 Cl의 평균농도(각각 29.84, 39.76 mg/L)에서 background 농도를 보정한 후 몰농도로 환산한 값은

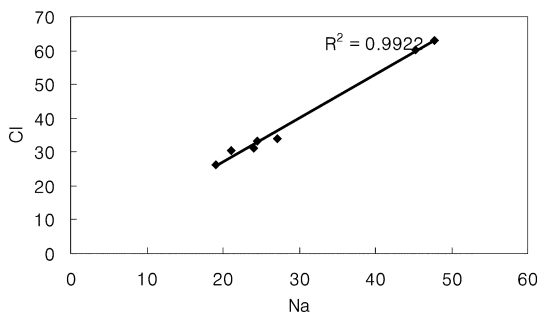


Fig. 2. Concentration of Na ion vs. concentration of Cl ion. (dimension=ng/L)

각각 1.18과 1.04 mmol/L 이었다. 이 값은 대략 12% 이하의 오차 범위 내에서 1:1비를 나타내고 있다. 이것으로서 수계로 유입되는 Na이온과 Cl이온은 주로 NaCl의 형태로 존재함을 간접적으로나마 유추할 수 있다.

4. 결 론

남한강 상류 수계인 섬강과 원주천에서 발견된 nonylphenol 및 bisphenol A의 농도는 Na이온 및 Cl 이온의 농도와 직선적으로 증가하였다. Nonylphenol 및 bisphenol A는 환경호르몬의 일종으로 주로 생활 오수에서 발견이 되며, 대부분의 생활오수에는 NaCl이 포함되어 있기 때문에 추측된다. Benomyl의 경우는 전 지역에서 불검출된 관계로 각 이온과의 연관성 여부를 유추할 수 없었다. 이러한 결과를 이용하면 수계의 생활오수에 의한 환경호르몬의 오염도 조사시, 정밀조사의 전 단계로서 복잡한 환경호르몬의 직접 분석대신 분석방법이 단순한 Na 혹은 Cl이온의 분석으로서 오염정도를 유추할 수도 있을 것으로 사려된다. 그러나, 이 결과는 원주천과 섬강에 국한된 결과로서, 향후 국내의 전반적인 수계에 대해 연구를 하여 이 가정을 일반화를 확인하는 작업이 필요할 것이다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 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 고상법 개발연구", 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. 김기동, 최원규, 서용찬, 박병황, 최혜경, *J. Kor. Chem. Soc.*, 2001, 45, 40-44.