

## 광양만 및 섬진강 하구에서의 프탈레이트 화합물의 분포 특성

김민선 · 이동호 · 심원준\* · 오재룡

한국해양연구원 남해연구소

## Distribution of Phthalate Compounds in Gwangyang Bay and Seomjin River Estuary

Minseon Kim, Donghao Li, Won Joon Shim\* and Jae Ryoung Oh

Southern Coastal Environment Research Division, KORDI South Sea Institute,  
391 Jangmok-myon, Geoje-shi 656-834, Korea

**Abstract** - Among the phthalic esters, di-butyl phthalate (DBP) and di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), which are categorized endocrine disrupting chemicals, account for up to 80% of the world production. Nine phthalic esters were quantitatively determined in water and in sediment samples from Gwangyang Bay and Seomjin River estuary. This might be the first report in contamination of phthalates in the marine environment of Korea. DBP and DEHP were detected with the high concentration and high frequency, while the other phthalic compounds were below the detection limits. The average concentrations of DBP and DEHP in sediment from Gwangyang Bay were 33.8 ng g<sup>-1</sup> and 67.4 ng g<sup>-1</sup> on a dry weight basis, respectively. The concentrations in surface water from Seomjin River estuary were in the range of 62.7~333.8 ng L<sup>-1</sup> for DBP and 25.6 ng L<sup>-1</sup>~116.1 ng L<sup>-1</sup> for DEHP. In sediments from Seomjin River estuary, DBP ranged 9.1~149.3 ng g<sup>-1</sup>, and DEHP 46.3~156.3 ng g<sup>-1</sup>. Phthalic esters concentrations found in Seomjin River estuary were much less than those in other rivers in Korea. Distribution pattern of DBP and DEHP concentrations in Seomjin River estuary indicates that both compounds are introduced to Gwangyang Bay through run-off.

**Key words** : phthalates, endocrine disruptors, DBP, DEHP

## 서 론

프탈레이트 화합물류(phthalic esters)는 전세계적으로 가장 많이 사용되는 가소제(plasticizer)이다. 주로 고분자 물질들의 유연성과 가소성을 증가시키기 위해 사용되는 프탈레이트는 생활용품, 포장재, 산업재, 화장품 제조

에 많이 사용되고 있다(Penalver *et al.* 2000). 프탈레이트는 전세계적으로 연간 270만 톤이 생산되고 있으며, 이중 di-butyl phthalic ester(DBP)와 di-2-ethylhexyl phthalic ester(DEHP)가 전체 생산량의 약 80%를 차지한다(Balafas *et al.* 1999). 우리나라를 포함하여 미국과 유럽의 대부분 국가들은 프탈레이트 화합물류를 독성물질과 내분비계장애물질로 분류하고 있다. 프탈레이트는 다른 내분비계장애물질에 비하여 지속성이 낮아 생물체 내 축적량은 상대적으로 적고, 독성 또한 낮은 것으로 알

\* Corresponding author: Won Joon Shim, Tel. 055-639-8671,  
Fax. 055-639-8689, E-mail. wjshim@kordi.re.kr

려져 있으나 높은 농도에 노출될 경우 생물에 심각한 영향을 미친다(Suzuki *et al.* 2001). DBP는 쥐의 암컷 생식 구조에 영향을 미쳐 생식률을 저하시키며(Foster *et al.* 2000), DEHP는 실치류에 간암을 일으키고, 쥐의 피부와 간에 종양을 발생 시키기도 한다(Brock *et al.* 2002).

프탈레이트는 사용된 제품상에서 고분자 물질과 화학적으로 결합되어 있는 상태가 아니라 물리적으로 섞여있는 상태로 높은 온도와 적당한 매질하에서 고분자 물질로부터 쉽게 휘발되거나 떨어져 나온다. 그 결과, 프탈레이트는 수질, 대기, 토양 등 환경 중에 높은 농도로 분포되어 있고 이는 해양환경에도 영향을 미친다. 프탈레이트가 오염물질로 인식되기 시작한 1970년대에는 해양 환경 중 프탈레이트의 농도는 매우 낮았으며, 높은 background 농도에 의해 검출이 쉽지 않았기 때문에 과거 해양환경에서 프탈레이트의 연구는 활발하지 못했다(Giam *et al.* 1978). 하지만 프탈레이트 사용량 증가에 따라 환경 중 프탈레이트의 농도는 크게 증가하고 있으며, 분석 기술의 개발로 보다 정확한 정성 및 정량 분석이 가능해졌다.

2000년 환경부 화학물질배출량에 따르면(<http://prtr.nier.go.kr/>) 우리나라에서는 연간 603.6톤의 DEHP가 배출되고 있으나 특별한 규제나 관리가 이루어지지 않고 있다. 더욱이 우리나라에서 환경 중 프탈레이트에 대한 연구는 다른 내분비계장애물질과 비교하여 극히 미흡하며, 특히 해양환경에서는 국내에 보고된 자료가 전무하다. 따라서 본 연구에서는 광양시와 광양제철, 울진 및 여천 공업단지와 인접해 있으며 섬진강 하구와 연결되어 있는 반 폐쇄적 지형특성을 갖고 있는 광양만 표층 퇴적물 중 우리나라 내분비계장애물질 목록에 있는 8종의 프탈레이트 에스터와 1종의 아디페이트(adipate) 농도 수준 및 분포특성을 밝히고자 하였으며, 광양만으로 유입되는 하천의 영향을 알아보기 위해 섬진강 하류 및 하구에서 하천수 및 표층퇴적물 중의 프탈레이트의 농도 분포를 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료채취

광양만의 표층 퇴적물은 18개 정점에서 2001년 6월에 시료를 채집하였으며(Fig. 1), 섬진강 하구에서의 표층수 및 표층 퇴적물 시료는 8개 정점에서 2001년 10월에 채취하였다(Fig 2). 표층 퇴적물은 van Veen 그래프를 이용해 채취한 후, 스테인레스 스푼을 이용하여 약 표층 2cm의 퇴적물을 미리 세척된 갈색병에 채집하였다. 표층수는 1

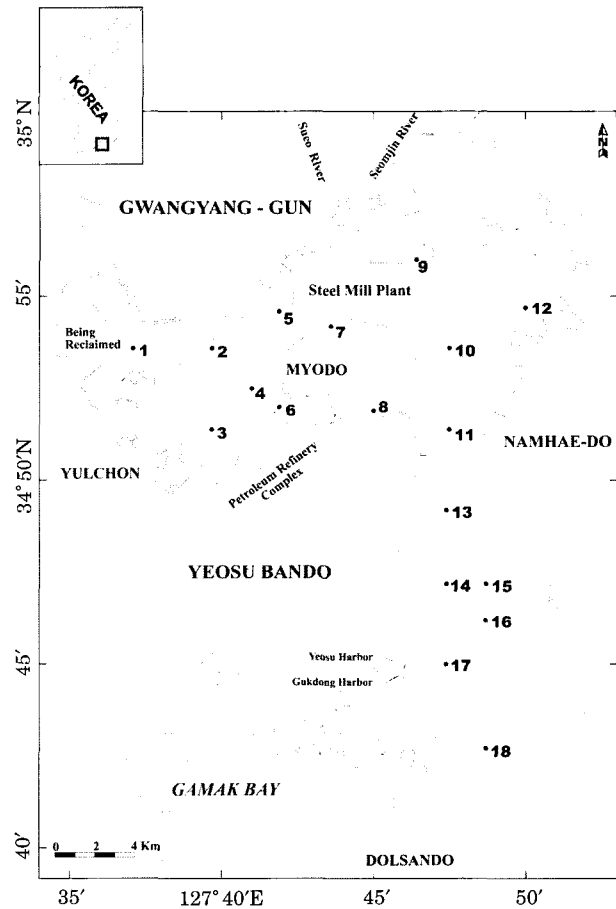


Fig. 1. Location map of surface sediment sampling stations in Gwangyang Bay, Korea in June, 2001.

L 갈색병을 세척하여 450°C에서 태운 후, 표층 이하 약 30 m 수심에서 채수하였다. 표층수 시료는 현장에서 6N HCl로 pH 2를 맞춘 후 실험실로 운반하였고, 퇴적물 시료는 현장에서 드라이아이스로 냉동시킨 후 실험실로 운반하였다. 실험실에서 물 시료는 분석 전까지 냉장 보관하였고, 퇴적물 시료는 -20°C에서 냉동 보관하였다.

### 2. 분석방법

분석에 사용되는 표준 물질과 내부 표준 물질은 Chemservice (USA)에서 구입하였으며, 유기 용매는 Caledone (Canada)에서 구입하였다. 섬진강 표층수 시료 100 ml에 회수율 검증을 위한 표준 물질로 di-pentyl phthalate-*d*4 100 ng을 첨가한 후, 노르말헥산 2 ml로 2분간 진탕 추출한다. 분리된 노르말헥산층을 8 ml vial에 옮긴 후 무수황산나트륨을 이용해 수분을 제거한다. 이를 다시 8 ml vial에 옮겨 담은 후 질소 가스를 이용하여 약 1 ml로 농축 시킨다. 농축된 시료에 내부표준물질로 di-

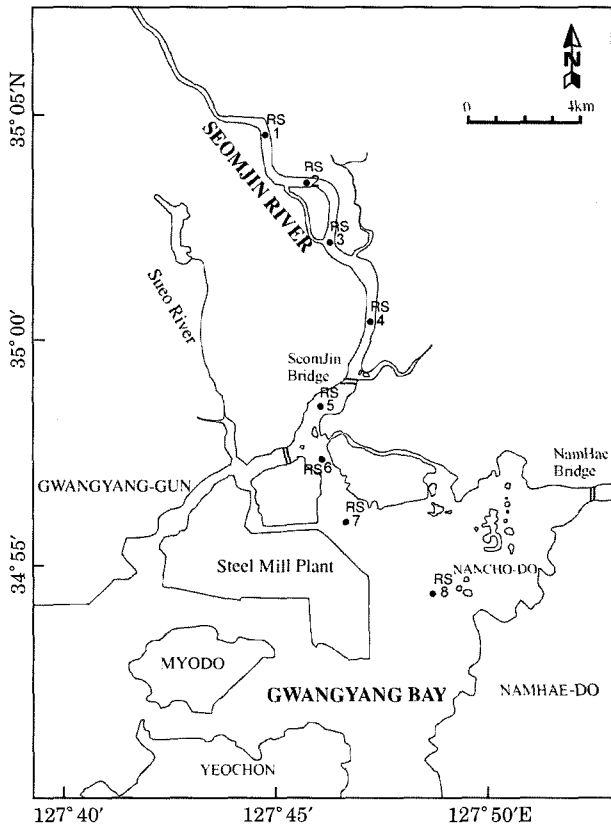


Fig. 2. Location map of surface water and sediments sampling stations in Seomjin River estuary in October, 2001.

butyl phthalate-*d*4와 di-ethylhexyl phthalate-*d*4 100 ng씩을 각각 주입하여 전체 부피를 1ml로 정한 후 가스 크로마토그래피-질량분석기(GC/MS)로 분석한다. GC/MS의 분석 조건은 Table 1에 제시하였으며, 정성 및 정량 분석에 사용된 화합물 별 선택 이온 종류는 Table 2에 제시하였다.

표층 퇴적물 시료는 균질화 시킨 후 fluorinated ethylene propylene tube에 3g을 취한다. 회수율 검증을 위한 표준 물질로 di-pentyl phthalate-*d*4 100 ng을 첨가하고, 아세톤 2ml을 넣어 흔들어 준 후 무수황산나트륨 적당량을 넣어 다시 흔들어 준다. 디칼로로메탄 3ml을 넣고 다시 진탕한 후 초음파를 이용하여 30분간 추출한다. 퇴적물 추출액은 원심분리(rpm = 6,000)를 통해 고형물로부터 분리한다. 이와 같은 과정을 2번 더 반복한 후, 분리된 추출액은 15 ml 유리관에 옮겨서 모으고 질소 가스를 이용해 약 1ml까지 농축 시킨다. 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 후 8 ml vial에 옮겨 담는다. 질소 가스를 이용해 약 0.3ml로 농축 시킨 후 구리를 이용해 황을 제거한다. 활성화 시킨 Florisil 1g을 유리칼럼에 충전

Table 1. Gas chromatograph and mass spectrometer operating condition for phthalate esters and adipate analysis

Gas chromatograph condition	
Column	DB-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm Film)
Temperature program	70°C (2 min) → 120°C [20°C min <sup>-1</sup> ] → 250°C (3 min) [10°C min <sup>-1</sup> ] → 280°C (5 min) [20°C min <sup>-1</sup> ]
Carrier gas	He (40 kPa)
Injection port temp	280°C
Injection mode	splitless
Injection volume	2 μl
Mass spectrometer condition	
Interface temp	280°C
Scanning range	m/z 50 ~ 450
Ionization voltage	70 Ev
Monitoring method	selected ion monitoring (SIM)

시킨 뒤, 추출액을 칼럼의 상부에 넣어주고 6 ml 노르말 헥산으로 용출 시킨다. 정제 후 질소 가스를 이용해 약 1 ml로 농축시킨다. GC분석을 위한 내부 표준물질은 물 분석과 동일하게 중수소가 치환된 DBP와 DEHP 100 ng을 각각 넣고 최종 부피 1ml로 정한 후 GC/MS로 분석한다. GC/MS 분석 조건은 표층수 분석과정과 동일하다.

## 결과 및 고찰

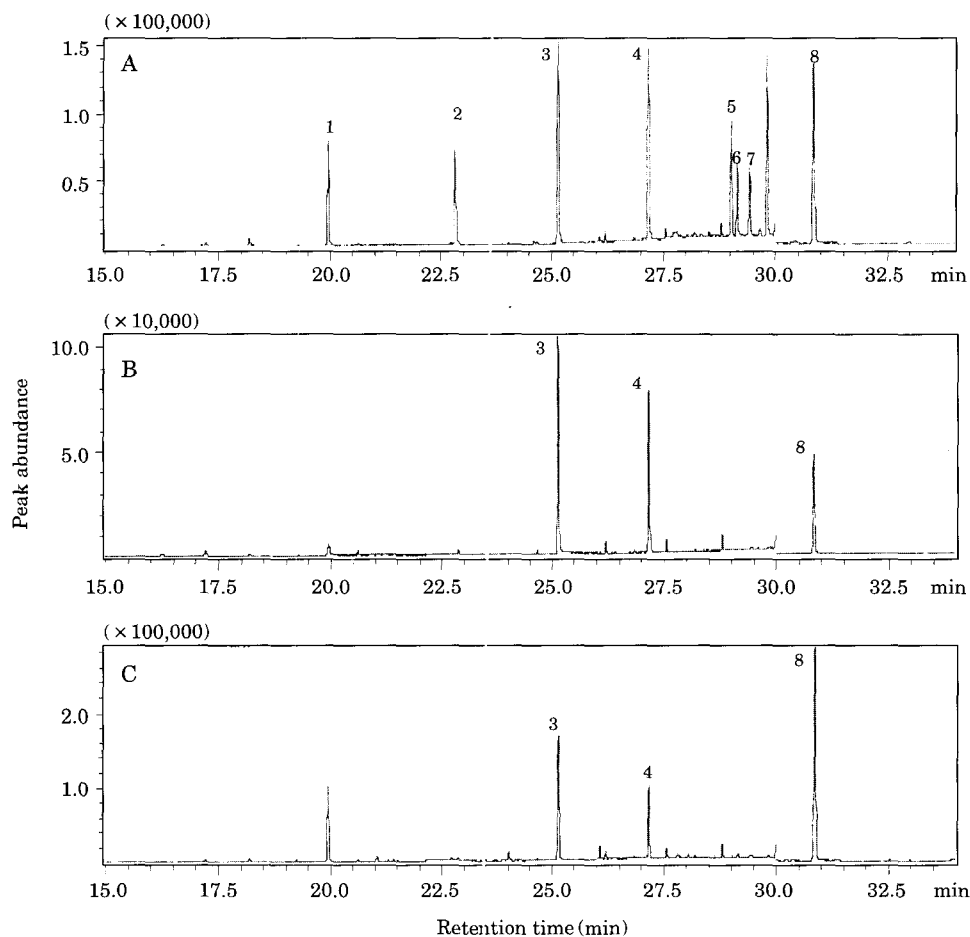
### 1. 프탈레이트의 분석

프탈레이트 분석의 가장 큰 문제점은 시료 채취나 분석 과정 중의 오염에 있다. 프탈레이트는 대부분의 플라스틱 용기에 존재함은 물론, 실험 기기, 시약, 초자기구 뿐만 아니라, 낮은 증기압으로 인하여 실내 대기 중에도 존재하고 있다. 따라서 프탈레이트 화합물류의 분석은 실험과정 중의 오염을 줄이기 위해 가능한 한 시료는 실험 기구와의 접촉 및 대기 노출을 최소화 하면서 신뢰할 만한 결과를 낼 수 있는 방법을 적용하여야 한다(Ritsema *et al.* 1989). 이러한 문제를 해결하기 위한 방법의 하나로 물 시료 분석에서 solid-phase microextraction (SPME)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나(Luks-Betlej *et al.* 2001; Prokuppkova *et al.* 2002; Aguilar *et al.* 1998) 이러한 방법들 역시 프탈레이트의 오염 문제를 명확히 해결하지 못하고 있다.

본 실험에서는 물 시료는 액상-액상추출법(liquid-liquid extraction), 퇴적물 시료는 초음파추출법(ultrasonic extraction)을 적용하였고, 실험과정 중의 오염을 줄이기 위해 450°C 오븐에서 태운 모든 기구는 사용하기 바로

**Table 2.** Target analytes and ions for selected ion monitoring of phthalate esters and adipate

Analytes	Retention time (min)	Quantification ion	Confirmation ion	Internal standard
Di ethyl phthalates (DEP)	9.636	177	149.0	IS1 <sup>a</sup>
Di n-propyl phthalate (DPrP)	11.625	149	209.1, 191.0	IS1
Di n-butyl phthalate (DBP)	13.58	149.0	223.1, 205.1	IS1
Di n-pentyl phthalate (DPeP)	15.429	149.0	237.1, 219.1	IS1
Di n-hexyl phthalate (DHP)	17.163	149.0	251.1, 233.1	IS2
Butyl benzyl phthalate (BBP)	17.246	206.1	149.0, 91.0 206.1, 238.1	IS2
Di 2-ethyl hexyl adipate (DEHA)	17.593	129.0	147.0, 241.1	IS2
Di cyclohexyl phthalate (DCHP)	18.874	149.0	167.0, 249.1	IS2
Di 2-ethyl hexyl phthalate (DEHP)	19.131	167.0	149.0, 279.1	IS2
Di 2-butyl phthalate <i>d4</i> (IS <sub>1</sub> )	13.58	153.0	153.0, 227.1	
Di 2-ethyl hexyl phthalate- <i>d4</i> (IS <sub>2</sub> )	15.429	153.0	171.0	
Di n-pentyl phthalate- <i>d4</i> (surr <sup>b</sup> )	19.131	153.0	241.1, 223.1	

<sup>a</sup>IS: GC internal standard<sup>b</sup>Surr: surrogate standard for recovery correction**Fig. 3.** Total ion chromatogram of (A) 8 phthalic esters and 1 phthalic adipate standard mixture, (B) blank and (C) sediment sample in Gwangyang bay. The assignment of peak are as follow: 1: di-ethyl phthalate (DEP), 2: di-propyl phthalate (DPrP), 3: di-butyl phthalate (DBP) and Di-butyl phthalate-*d4* (internal standard), 4: di-pentyl phthalate (DPeP) and di-pentyl phthalate-*d4* (surrogate standard), 5: di-hexyl phthalate (DHP), 6: butyl benzyl phthalate (BBP), 7: di-ethylhexyl adipate (DEHA), 8: di-cyclohexyl phthalate (DCHP), di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) and di-2-ethylhexyl phthalate-*d4* (internal standard).

**Table 3.** Concentration ( $\text{ng g}^{-1}$  dry weight) of phthalate esters and adipate in surface sediments from Gwangyang bay in 2001

Analytes <sup>a</sup>	Stations																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
DEP	ND <sup>b</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DPrP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DBP	88.5	28.5	27.4	39.7	61.6	12.7	53.7	43.9	25.1	30.1	26.7	0.2	19.6	48.6	37.2	28.5	58.5	17.4
DPeP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DHP	10.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10.8	ND	ND	ND	ND	ND
BBP	12.9	ND	12.6	ND	ND	ND	14.8	ND	ND	ND	ND	ND	12.9	ND	ND	ND	ND	ND
DEHA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DCHP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DEHP	44.1	12.0	29.1	22.2	208.7	39.5	39.8	46.0	481.1	28.4	35.3	0.4	19.4	81.6	24.8	22.5	36.1	25.8

<sup>a</sup>For abbreviation, see Table 2; <sup>b</sup>ND: not detected

전에 유기 용매로 3회 세척하였으며, 시약 역시 사용하기 전에 유기 용매로 세척 후 사용하였다. 실험 중 모든 플라스틱 제품과의 접촉을 차단하고, 대기로부터의 오염을 줄이기 위해 시료는 반드시 마개를 닫아 보관함은 물론, 실험과정을 최대한 단순화하였다.

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 분석법 상의 blank와 표준용액 (standard solution) 및 시료의 크로마토그램들이다. 위에 언급한 주의에도 불구하고 일정한 수준의 DBP와 DEHP가 blank에서 검출되었으며, blank의 평균 농도( $n=3$ )는 DBP  $3.99 \text{ ng g}^{-1}$ , DEHP  $1.24 \text{ ng g}^{-1}$  수준이었다. 표준용액 첨가시료 ( $n=6$ )의 회수율은 (recovery) 모든 프탈레이트에서 72~87%의 범위를 유지했으며, 상대표준편차(RSD)는 15% 이하였다. 프탈레이트는 일반적으로 80% 이상의 높은 추출효율을 보이나 (Giam *et al.* 1978; Chee *et al.* 1996; Lin *et al.* 2003), 분석 과정 중 오염의 가능성이 크므로, 분석의 정도관리 (quality control) 자료 중 blank 중의 대상물질 농도와 상대표준편차의 중요성이 높다.

## 2. 퇴적물 중 프탈레이트의 농도

2001년 6월 광양만의 18개 정점의 표층퇴적물에서 8종의 프탈레이트 화합물과 1종의 adipate를 조사하였다 (Table 2). 9종의 분석대상 물질 중, DBP와 DEHP는 모든 정점에서 검출되었으나, di-hexyl phthalate (DHP)와 butyl benzyl phthalate (BBP)는 각각 2개 및 4개 정점에서  $10.8 \text{ ng g}^{-1}$ 와  $12.6 \sim 14.8 \text{ ng g}^{-1}$  농도로 각각 검출되었다 (Table 3). 한편 나머지 5개 화합물인 di-ethyl phthalate (DEP), di-propyl phthalate (DPrP), di-pentyl phthalate (DPeP), di-2-ethyl hexyl adipate (DEHA), di-cyclohexyl phthalate (DCHP)는 검출되지 않거나 검출한계 이하였다. 퇴적물에서 검출된 DBP의 평균 농도는  $38.1 \text{ ng}$

$\text{g}^{-1}$ 이었으며,  $0.2 \sim 88.5 \text{ ng g}^{-1}$ 의 농도 범위를 보였다. DEHP의 평균농도  $70.4 \text{ ng g}^{-1}$ 로 DBP에 비해 약 2배 정도 높은 값을 보였으며, 농도 범위는  $0.4 \sim 481.1 \text{ ng g}^{-1}$  값을 보였다. 현재까지 문헌조사에서 국내 해양환경에서 프탈레이트 화합물류의 농도가 조사된 예가 없으며, 광양만 중의 프탈레이트 농도와 비교할 수 있는 국내 다른 연안 자료는 없다. 따라서 외국문헌 자료와 비교할 경우, 광양만 표층 퇴적물의 DBP와 DEHP 농도는 1982년 미국 Chesapeake 만 퇴적물에서 검출된 DBP  $89 \pm 7 \text{ ng g}^{-1}$ 와 DEHP  $180 \pm 24 \text{ ng g}^{-1}$ 에 비해서는 DBP와 DEHP 모두 낮은 값을 보였다 (Peterson *et al.* 1982). 그러나 퇴적물 중의 DEHP/DBP 농도비는 광양만이 1.85, 미국 Chesapeake만이 2.02로 매우 유사한 값을 보였다. 퇴적물 중 DEHP/DBP 농도비의 유사성은 DEHP와 DBP의 사용량의 상대비 또는 물-퇴적물 분배의 차이에 기인한 것으로 사료된다.

## 3. 퇴적물 중 프탈레이트의 수평적인 분포

광양만내 표층 퇴적물에서 프탈레이트의 농도는 전체적으로 유사한 농도 분포를 보이나, 광양만 안쪽에 위치한 St. 5와 St. 9에서 DEHP가 다른 정점에 비해 예외적으로 높은 농도 값을 보였다. 두 정점은 모두 제철소의 서쪽과 동쪽에 각각 위치하면서 광양시를 통과하는 수어천의 서쪽과 동쪽의 분지점에 각각 위치하고 있어, 하천과 제철소를 통해 상대적으로 많은 양의 DEHP가 유입되는 것으로 사료된다. 반면 DBP의 경우는 St. 5에서는  $61.6 \text{ ng g}^{-1}$ 로 상대적으로 높은 농도값을 보였으나 St. 9에서는  $25.1 \text{ ng g}^{-1}$ 와 다른 정점과 유사한 수준의 농도를 보였다. 반면 DBP의 최고값 ( $88.5 \text{ ng g}^{-1}$ )은 율촌산업단지가 위치한 St. 1에서 검출되었다.

표층 퇴적물 중의 프탈레이트 화합물의 농도는 광양만

**Table 4.** Water temperature and salinity and concentration of di-butyl phthalate (DBP) and di-ethylhexyl phthalate (DEHP) in surface water and sediment from Seomjin river estuary in 2001

Station	Water (ng L <sup>-1</sup> )		Sediment (ng g <sup>-1</sup> )		Temperature (°C)	Salinity (‰)
	DBP	DEHP	DBP	DEHP		
RS 1	333.8	25.6	149.3	156.3	16.3	0.0
RS 2	103.0	112.6	11.05	135.5	17.4	6.0
RS 3	78.8	116.1	9.13	115.7	18.5	14.5
RS 4	139.3	67.9	9.5	46.3	18.9	19.5
RS 5	164.1	43.9	40.5	57.8	19.0	22.5
RS 6	62.7	98.2	19.2	122.5	19.2	25.5
RS 7	143.0	111.2	13.4	114.2	19.2	27.6
RS 8	94.6	85.6	24.2	71.7	19.2	33.2

안쪽에서 외해로 가면서 전반적으로 점차 감소하는 경향을 보이다가 St. 14와 St. 17에서 DBP와 DEHP가 모두 증가하는 경향을 보이고 있다. 두 정점과 유사한 위치에, 있으면서 남해도 쪽에 인접한 St. 15와 St. 16에서는 DBP와 DEHP의 농도가 모두 St. 10-13 및 St. 18에서의 농도와 유사한 점을 감안할 때, St. 14 및 St. 17에서 나타난 상대적으로 높은 DBP와 DEHP 농도는 두 정점의 서편에 위치한 여수시와 여수항의 영향을 받는 것으로 사료된다. 이러한 현상은 인근 여수시, 여수항 및 국동항 등으로부터 배출수 또는 대기를 통해 프탈레이트가 유입되었을 가능성을 시사하고 있으나, 두 화합물의 정확한 유입원 규명을 위한 후속 연구가 요구된다.

### 3. 섬진강 하구의 프탈레이트 오염현황

광양만으로 유입되는 하천의 영향을 알아보기 위해 섬진강의 표층수 및 퇴적물의 중의 프탈레이트 화합물 농도 분포를 조사하였다(Fig. 2). 조사 정점은 담수와 해수를 모두 포함하도록 염분을 기준으로 0~33.2‰ 범위에서 정하였으며, 표층수의 수온은 16.3~19.2°C로 섬진강 상류에서 광양만으로 갈수록 증가하는 경향을 보였다(Table 4). 광양만의 표층퇴적물과 유사하게 섬진강 모든 정점의 표층수와 표층퇴적물에서 DBP와 DEHP를 제외한 다른 프탈레이트는 검출되지 않거나 검출한계 이하였다(Table 4). 표층수에서 DBP와 DEHP는 각각 62.7~333.8 ng L<sup>-1</sup>와 25.6~116.1 ng L<sup>-1</sup> 농도분포를 보였으며, 두 화합물의 평균 농도는 DBP가 164.2 ng L<sup>-1</sup>로 퇴적물과 달리 DEHP 평균 농도 91.6 ng L<sup>-1</sup>에 비해 높은 값을 보였다. 본 연구의 섬진강 및 광양만 하구 표층수 중의 DBP와 DEHP 농도는 1999년 섬진강 1개 정점(섬진교)에서 보고된 물 중의 DBP (2,390 ng L<sup>-1</sup>)와 DEHP (430 ng L<sup>-1</sup>) 농도에 비해서는(환경부 1999) 현저히 낮은 값을 보였으며, 나머지 국내 4대 강인 한강(미검출~1,820), 낙동강(미검출~3,630 ng L<sup>-1</sup>), 금강(미검출~810 ng L<sup>-1</sup>),

영산강(미검출~810 ng L<sup>-1</sup>)에 비해서도 낮은 값을 보였다. 반면 1980년 독일 Kiel bight의 해수 중의 DBP농도 (59~203 ng L<sup>-1</sup>)와는 비교할만한 수준이었다(Ehrhardt and Derenbach 1980). 본 조사의 섬진강 퇴적물 중의 DBP와 DEHP 농도는 각각 9.1~149.3 ng g<sup>-1</sup>(평균: 34.5 ng g<sup>-1</sup>)와 46.3~156.3 ng g<sup>-1</sup>(평균: 102.5 ng g<sup>-1</sup>)로 한강의 DBP (10~1500 ng g<sup>-1</sup>)와 DEHP (170~5420 ng g<sup>-1</sup>) 농도(국립환경연구원 2002)에 비해서도 현저히 낮은 값을 보였다.

섬진강 상류 및 하구에서 표층수 중의 DBP의 전반적인 농도는 모두 섬진강 상류에서 높은 값을 보이며, 하류로 가면서 점차 감소하는 경향을 보이다가, 지천이 유입되는 섬진교 부근과 광양시를 통과하는 수어천과 만나는 지점에서 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. DEHP의 경우는 상대적으로 상류 정점인 RS1에서는 오히려 최소 값을 보이고 있으나, 정점 RS2-3에서는 상대적으로 높은 값을 보이며, 하류로 가면서는 DBP와 유사한 분포 경향을 보이고 있다. 표층수에서 나타나는 DBP와 DEHP의 분포 경향은 농도차이를 제외하면 퇴적물에서도 유사하게 나타나고 있다. 따라서 이러한 분포 경향은 섬진강을 통한 DBP와 DEHP가 유입되고 있음을 시사함과 동시에 광양만 표층퇴적물의 결과와 같이 수어천을 통해서도 유입되고 있음을 간접적으로 보여주고 있다.

표층수에서 DBP와 DEHP의 농도는 유사한 값을 보이지만 퇴적물에서는 DEHP가 DBP에 비해 약 3배 정도 높게 검출되었다. 이는 언급한 바와 같이 광양만 표층퇴적물 중의 평균 DEHP/DBP 농도비인 1.85에 비해서는 다소 높은 값이지만, 물 중의 농도비와 달리 퇴적물 중의 DEHP 농도가 상대적으로 높은 것은 두 화합물의 친지성(lipophilicity)의 차이에 기인한다. DBP와 DEHP의 옥타놀-물 분배계수(LogK<sub>ow</sub>)는 각각 4.45와 7.50이다. 그러므로 DEHP가 DBP에 비해 퇴적물에 더 빠르고 쉽게 농축된다. 그러나 DBP와 DEHP의 LogK<sub>ow</sub> 차이에 비해

해양 퇴적물 중의 농도차가 작은 것은 DBP와 DEHP의 사용량의 차이는 물론, DBP가 낮은 증기압으로 인하여 대기중에 다량 존재할 뿐만 아니라 물에 대한 용해도가 DEHP에 비해 매우 높으므로 대기 또는 하천을 통해 해양으로 유입될 가능성이 높기 때문인 것으로 사료된다.

## 적 요

광양만과 섬진강 하구에서 내분비계장애물질의 일종인 프탈레이트 화합물의 분포 특성을 국내에서는 처음으로 연구하였다. Di-butyl phthalate (DBP)와 di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)를 비롯한 9종의 프탈레이트 및 adipate를 분석 대상으로 선정했다. DBP와 DEHP가 가장 높은 빈도와 농도로 검출되었으며, 다른 화합물은 거의 검출되지 않았거나 검출한계 이하였다. 광양만 표층 퇴적물에서 DBP와 DEHP의 평균 농도는 각각 33.8 ng g<sup>-1</sup>와 67.4 ng g<sup>-1</sup>이었다. 섬진강 하구에서는 표층수에서 DBP가 62.7~333.8 ng L<sup>-1</sup> 농도 범위로 검출되었으며, DEHP는 25.6~116.1 ng L<sup>-1</sup> 범위로 검출되었다. 섬진강 및 하구 표층 퇴적물 시료 중의 DBP의 농도는 9.1~149.3 ng g<sup>-1</sup>, DEHP는 46.3~156.3 ng g<sup>-1</sup>으로 검출되었다. 광양만에서 DBP와 DEHP는 공단 일대와 생활 하수가 배출되는 하천 주변부에서 높은 농도를 보였으며, 광양만 외해로 갈수록 농도가 적어지는 경향을 보였다. 섬진강에서는 안쪽에서 높은 농도를 보이다가 서서히 감소하지만 일부 정점에서 높은 농도로 검출되었다. 이러한 분포 경향은 하천을 통해 광양만으로 DBP와 DEHP가 유입되고 있음을 시사한다.

## 사 사

본 연구는 “남해 특별관리해역의 환경오염 관리모델 연구(I) 광양만 중심연구”의 일부분으로서 한국해양연구원의 연구비지원(PE836-00)에 의해 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 국립환경연구원. 1999. '99 내분비계장애물질 조사. 연구사업 결과보고서. 46 pp.
- 환경부. 2002. 내분비계장애물질의 환경 중 거동 연구. 280 pp.
- Aguilar C, S Penalver, E Pocrull, F Borrull and RM Marce. 1998. Solid-phase microextraction in aqueous samples. *J. Chromatogr. A* 795:105-115.
- Balafas D, KJ Shaw and FB Whitfield. 1999. Phthalate and adipate esters in Australia packaging materials. *Food Chem.* 65:279-287.
- Brock JW, SP Caudill, MJ Silva, LL Needham and ED Hilborn. 2002. Phthalate monoesters levels in the urine of young children. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 68:309-314.
- Chee KK, MK Wong and HK Lee. 1996. Microwave extraction of phthalate esters from marine sediment and soil. *Chromatographia* 42:378-384.
- Ehrhrdt M and J Derenbach. 1980. Phthalate esters in the Kiel bight. *Mar. Chem.* 8:339-346.
- Foster PMD, RC Cattley and E Mylchreest. 2000. Effect of di-n-butyl phthalate (DBP) on male reproductive development in the rat: implications for human risk assessment. *Food Chem. Toxicol.* 38:S97-S99.
- Giam CS, HS Chan, GS Neff and EL Atlas. 1978. Phthalate esters plasticizers. *Science* 199:419-421.
- Lin ZP, MG Ikonomou, H Jing, C Mackintosh and FAPC Gobas. 2003. Determination of phthalate ester congeners and mixtures by LC/ESI-MS in sediment and biota of an urbanized marine inlet. *Environ. Sci. Technol.* 37: 2100-2108.
- Luks-Betlej K, P Popp, B Janoszka and H Paschke. 2001. Solid-phase microextraction of phthalates from water. *J. Chromatogr. A* 938:93-101.
- Penalver A, E Pocrull, F Borrull and RM Marce. 2000. Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 872:191-201.
- Peterson J and DH Freeman. 1982. Phthalate ester concentration variations in dated sediment cores from the Chesapeake bay. *Environ. Sci. Technol.* 16:464-469.
- Prokupkova G, K Holadova, J Poustka and J Hajslova. 2002. Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water. *Anal. Chim. Acta* 21817:1-13.
- Ritsemá R, WP Cofino, PCM Frintrop and UATH Brinkman. 1989. Trace-level analysis of phthalate esters in surface water and suspended particulate matter by means of capillary gas chromatography with electron-capture and mass-selective detection. *Chemosphere* 18:2161-2175.
- Suzuki T, K Yaguchi and S Suzuki. 2001. Monitoring of phthalic acid monoesters in river water by solid-phase extraction and GC-MS determination. *Environ. Sci. Technol.* 35:3757-3763.

Manuscript Received: October 17, 2003

Revision Accepted: February 23, 2004

Responsible Editorial Member: Yang Ho Yoon  
(Yosu Univ.)