

## 광양만 및 주변 하천에서의 노닐페놀 화합물 분포

이동호\* · 김민선 · 심원준 · 임운혁 · 홍상희 · 오재룡

한국해양연구원 남해연구소 남해특성연구본부

### Distribution of Nonylphenol in Gwangyang Bay and the Surrounding Streams

Donghao Li\*, Minseon Kim, Won Joon Shim, Un Hyuk Yim, Sang Hee Hong and Jae Ryoung Oh

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

**Abstract** - Alkylphenols (8), chlorophenols (2), bisphenol A, coprostanols (2) and cholesterol compounds were analyzed in the surface water and surface sediment taken from Gwangyang Bay and surrounding streams in 2001. Among the target analytes, nonylphenol and dihydrocholesterol compounds were detected with high concentration and high frequency. *t*-Octylphenol, bisphenol A and coprostanols were detected only in some sediment samples from the stream. The highest concentration of nonylphenol was determined in stream sample, and concentrations of nonylphenol in the inner part of Gwangyang Bay were higher than those in the out part. Nonylphenol concentrations in the surface seawater and surface sediment samples ranged from 4.0 to 74.0 ng l<sup>-1</sup> and from 3.1 to 74.3 ng g<sup>-1</sup> dry wt., respectively. Partition coefficient (LogK<sub>oc</sub>) of nonylphenol between sediment and water was 4.8. Nonylphenol and dihydrocholesterol concentrations in the stream surface sediment samples ranged from 4.6 to 808.6 and from 78.4 to 1133.6 ng g<sup>-1</sup> dry wt., respectively. Relatively high concentrations of nonylphenol were found in the stream samples which are flowing through industrial complex area, while dihydrocholesterol concentration was relatively high in the stream samples which are flowing through only municipal area. Seaward decreasing trend in nonylphenol concentration was observed from the Seomjin River estuary to the Gwangyang Bay. Such trend was best supported by the strong correlation between nonylphenol concentration and salinity in water samples.

**Key words** : Alkylphenol, Nonylphenol, Gwangyang Bay, Seawater, Sediment

## 서 론

Alkylphenolpolyethoxylates (APnEOs)의 분해물질인

nonylphenol (NP), *t*-octylphenol (*t*-OP) 등 alkylphenols (APs) 화합물과 chlorophenols, bisphenol A (BPA)는 내분비계장애물질로 널리 알려진 페놀류 화합물이다 (Maidigou *et al.* 2001; Manzano *et al.* 1999). 저렴한 가격과 강한 세척력으로 인하여 APnEOs는 공업용 및 가정용 세제로 광범위하게 사용될 뿐만 아니라 계면활성제로도

\* Corresponding author: Donghao Li, Tel. 055-639-8672, Fax. 055-639-8696, E-mail. dhli@kordi.re.kr

많이 사용되어 왔다(Hawrelak *et al.* 1999). 지난 50년 동안 세계적으로 매년 500,000톤의 APnEOs가 생산되었다. 비록 APnEOs는 물에 쉽게 용해되고 생물 및 빛에 의한 분해가 빠를 뿐만 아니라(La Guardia *et al.* 2001) 생물 혹은 인체에 대한 독성도 약하지만 이들의 분해산물인 APs는 그 구조적 특성과 친지성 특성으로 인하여 자연환경에서 지속성 및 농축성의(Ferrara *et al.* 2001; Kenth *et al.* 2001) 특성을 보이고 있다. 이러한 특성은 생물 및 인체에 대한 APs의 내분비계교란 작용을 현실화시키고 있다(Madigou *et al.* 2001; Valotaire 2001). 때문에 일부 선진국에서는 APnEOs의 생산과 사용을 금지 또는 제한하고 있는 실정이다(Isobe *et al.* 2001). BPA는 각종 고분자물질들의 선구물질로 또는 유탄제로 많이 사용되어 왔다(Staples *et al.* 2000). 따라서 일상 생활에 사용되고 있는 많은 고분자물질과 공업용 및 건축용 고분자물질들은 모두 일정한 양의 BPA를 함유하고 있다(Sajiki 2001). Chlorophenols는 목재 보존제 및 살충제로 많이 사용되고 있다(Machera *et al.* 1997). 이들은 모두 생체와 인간의 내분비계에 대하여 장애 작용을 일으킬 뿐만 아니라 이들의 대사물질들도 생체 및 인간의 내분비계에 대하여 장애 작용을 일으킨다(Machera *et al.* 1997). Dihydrocholesterol은 cholesterol의 대사물질로서 생활하수 및 축산폐수에 다량 함유되어 있다. Dihydrocholesterol의 지속성 특성과 기타 cholesterol 및 coprostanols 화합물과의 상대적인 비례관계 특성을 이용하여 dihydrocholesterol을 하수 및 폐수 오염원 규명을 위한 추적자로 사용하고 있다(Leeming *et al.* 1996).

APs, chlorophenols 및 BPA와 같은 내분비계장애물질로부터의 피해를 줄이고 환경을 보호하기 위하여 많은 나라에서는 환경에서의 이와 같은 내분비계장애물질의 분포, 거동 및 독성에 관한 많은 연구를 진행하고 있다(Bennie 1999; McCalley *et al.* 1981). 그러나 APnEOs과 같은 계면활성제를 대량 생산하고 사용하고 있음에도 불구하고 국내에서의 내분비계장애물질에 대한 연구는 아직도 매우 미흡한 실정이다. 이전의 연구에서 시화호의 퇴적물이 NP에 의하여 심하게 오염되었음을 입증한 바 있다(Khim *et al.* 1999; Li *et al.* 2004).

광양만은 반폐쇄적인 지리적 특성이 있다. 주위에는 광양제철, 울촌공업단지가 위치하고 있으며, 또한 국내 5대 강 중의 하나인 섬진강을 포함한 수어천, 상암천 및 남수천 등 하천수가 광양만으로 유입되고 있다. 광양만에서의 내분비계장애물질의 공간적 분포 및 화합물의 주요 유입 경로를 알아보기 위하여 해수, 하천수, 해양퇴적물 및 하천퇴적물을 채취하여 분석하였다.

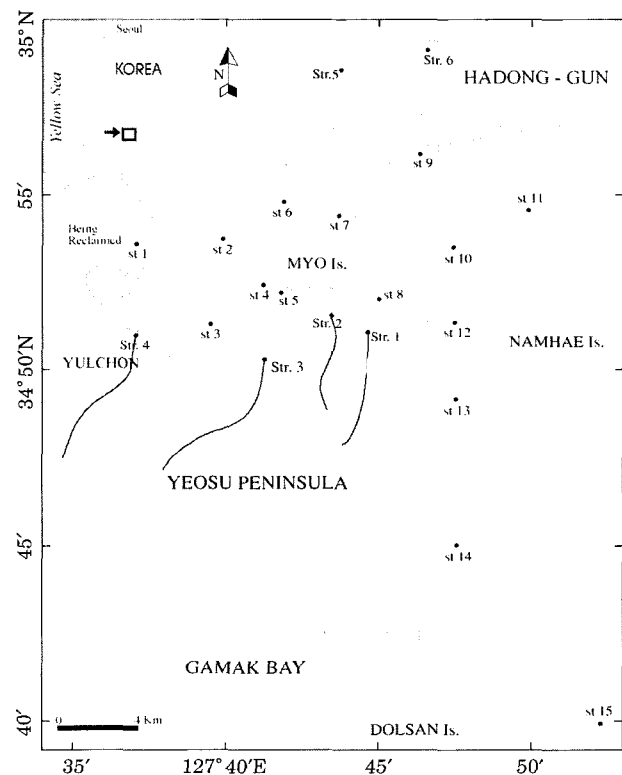
## 재료 및 방법

### 1. 시료채취

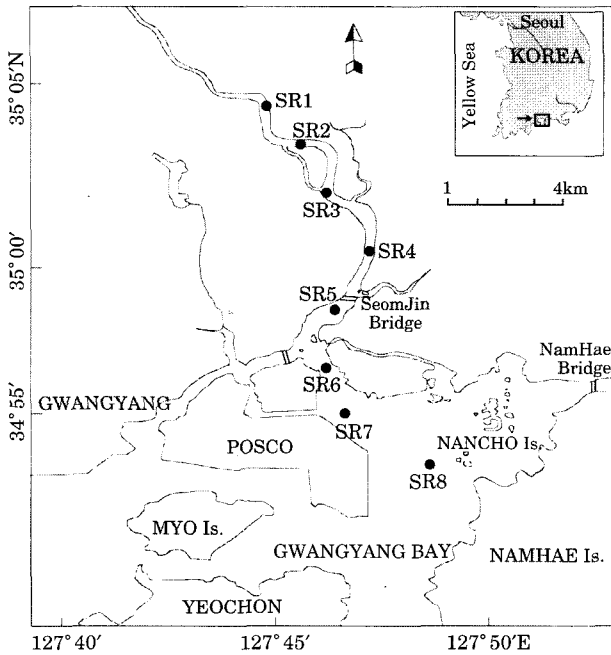
광양만 내 표층수와 표층퇴적물 시료를 2001년 6월에 채취하였으며 섬진강, 수어천 등 광양만 주변 하천에서의 시료채취는 11월에 진행하였다. 시료채취 정점은 Fig. 1과 2(섬진강)에 표시하였다. 표층수는 세척하여 450°C에서 태운 1L 갈색병을 이용하여 표층 30 cm 이하에서 채수하였고, 현장에서 6N HCl을 적당량 첨가하여 pH를 2로 조절한 후 냉장 보관하였다. 표층퇴적물은 van Veen 그랩을 이용하여 채취한 후 냉동 보관하였다. 표층수 시료분석은 3일 이내에, 퇴적물 시료분석은 14일 이내에 완료하였다.

### 2. 재료

검량곡선에 사용되는 표준물질 및 내부표준물질은 Chem Service (USA)에서 구입하였다. 디클로르메탄 및 기타 유기용매는 Caledone (Canada)에서 구입하였으며



**Fig. 1.** Sampling sites of surface water and surface sediment collected from Gwangyang Bay and the surrounding streams. St and Str are abbreviations of the station and stream respectively.



**Fig. 2.** Sampling sites of surface water taken from Seomjin River. SR is an abbreviation of Seomjin River.

시료 정제에 사용되는 Florisil은 Supelco (USA)에서 구입하였다. 분석에 사용되는 모든 초자기구와 Florisil은 450°C에서 태운 후 유기 용매로 세척하여 사용하였다.

### 3. 정량 및 정성분석

추출 및 정제된 추출액은 GC/MS/SIM 기법을 이용하여 정량 및 정성분석을 진행하였다. GC/MS/SIM의 분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 정성 및 정량분석에 사용된 이온과 상응한 내부표준물질은 Table 2에 나타내었다. 모든 매질에서의 분석대상물질 농도는 내부표준법을 이용하여 그 값을 구하였다.

### 4. 시료 전처리

시료 전처리에 사용된 기본방법은 아래와 같다. 산성화된 해수시료에 표준물질 (bisphenol A-d14)을 적당 양 주입한 후 디클로르메탄 60 ml를 첨가하여 10분간 Shaker (45회/분)를 이용하여 진탕추출 하였다. 10여분간 방치하여 디클로르메탄과 물 층이 분리되면 디클로르메탄을 250 ml 둥근 플라스크에 옮겼다. 이 과정에서 무수황산나트륨이 담겨져 있는 삼각깔때기를 이용하여 디클로르메탄에 용해되어 있는 수분을 제거하였다. 이 추출과정을 2번 반복하였다. 회전식진공증발기를 이용하여 추출액을 3 ml까지 농축한 후 8 ml 작은 유리병에 옮겼다. 질소가스

**Table 1.** GC/MS analyzing conditions for simultaneous determination of phenolic compounds, chlorophenols, bisphenol A, coprostanols and cholesterol compounds

#### GC condition

Column : DB-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm Film)  
 Temperature program :  
 50°C (2 min) → 100°C (20°C min<sup>-1</sup>) → 200°C  
 (10°C min<sup>-1</sup>) → 290°C (20°C min<sup>-1</sup>, 3 min)  
 Carrier gas : He 40 kPa, 50 ml  
 Injection port temp : 280°C  
 Injection mode : splitless  
 Injection volume : 2 μl

#### MS condition

Interface temp : 280°C  
 Scanning range : m/z<sup>-1</sup> 35-500  
 Ionization voltage : 70 eV  
 Monitoring method : selected ion monitoring (SIM)

를 이용하여 농축액을 0.3 ml까지 농축한 후 농축액에 2 ml의 아세톤을 첨가하였다. 아세톤과 디클로르메탄 혼합 용액을 0.5 ml 이하로 농축한 후 시료전처리 kit를 이용하여 유도체과정과 정제과정을 동시에 진행하였다 (Li *et al.* 2001). 질소가스를 이용하여 페놀류 화합물이 함유되어 있는 용출액을 0.5 ml 이하로 농축하였다. 내부표준물질을 100 ng 되게 주입하고 용액의 최종 부피를 0.5 혹은 1 ml로 정하였다. GC/MS를 이용하여 분석물질의 농도를 측정하였다.

퇴적물 시료에 함유되어 있는 분석대상물질은 Li *et al.* (2003)의 방법에 따라 분석하였다. 그 과정은 다음과 같다. 균질화 된 퇴적물 5 g을 FEP Teflon tube에 정확하게 취하였다. 내부표준물질 BPA-d14를 적당량 주입한 후 0.1 M 염산을 퇴적물에 첨가하여 퇴적물이 염산에 잠기게 하였다 (필히 수용액의 pH를 확인하여야 함). Vortex를 이용하여 균일하게 섞은 다음 5분간 방치하였다. 디클로르메탄 5 ml를 첨가하고 Vortex를 이용하여 2분간 진탕 추출하였다. 원심분리기 (RPM = 3000)를 이용하여 디클로르메탄과 염산층을 분리하였다. 이 과정을 3번 반복하였다. 분리된 디클로르메탄을 15 ml 원심분리 tube에 옮기고 질소가스로 1 ml까지 농축하였다. 농축액에 약간의 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한다. 이를 다시 8 ml 작은 병에 옮기고 농축한 다음 깨끗한 구리 조각을 넣어 황을 제거하였다. 질소가스를 이용하여 추출액을 농축하고 용매를 아세톤으로 바꾸어주었다. 아래 농축 및 정제 시료전처리 분석과정은 위에서 서술한 내용과 동일하였다.

**Table 2.** Target analytes and ions of the silyl derivative for selected ion monitoring

Target analytes	Retention time (min)	Quantification ion (abundance)	Confirmation ion (abundance)	Internal standard
4-t-Butylphenol (t-BP)	8.94	222 (12)	207 (100)	IS <sub>1</sub> <sup>a</sup>
2,4-Dichlorophenol (DCP)	9.13	234 (16)	93 (100), 219 (51)	IS <sub>1</sub>
4-n-Butylphenol (n-BP)	9.92	222 (17)	179 (100)	IS <sub>1</sub>
4-n-Pentylphenol (n-PP)	11.20	236 (14)	179 (100)	IS <sub>1</sub>
4-n-Hexylphenol (n-HexP)	12.47	250 (12)	179 (100)	IS <sub>2</sub>
4-t-Octylphenol (t-OP)	12.72	278 (3)	207 (100)	IS <sub>2</sub>
4-n-Heptylphenol (n-HepP)	13.65	264 (10)	179 (100)	IS <sub>2</sub>
Nonylphenol (NP)	13.80	221 (32)	207 (100), 193 (13)	IS <sub>2</sub>
4-n-Octylphenol (n-OP)	14.62	278 (20)	179 (100)	IS <sub>2</sub>
Pentachlorophenol (PCP)	15.05	323 (43)	93 (100), 321 (24)	IS <sub>2</sub>
Bisphenol A (BPA)	17.37	372 (10)	357 (100)	IS <sub>3</sub>
Coprostan-3-ol	26.93	370 (74)	215 (100), 371 (22)	IS <sub>3</sub>
Epicoprostanol	27.47	370 (36)	215 (100), 371 (9)	IS <sub>3</sub>
Dihydrocholesterol	29.48	460 (45)	215 (100), 445 (56)	IS <sub>3</sub>
Bisphenol A-d14 (BPA-d14)	17.31	386 (9)	368 (100)	IS <sub>3</sub>
Naphthalene-d8 (IS <sub>1</sub> )	6.72	136 (100)		
Phenanthrene-d10 (IS <sub>2</sub> )	14.47	188 (100)		
Pyrene-d10 (IS <sub>3</sub> )	17.06	212 (100)		

<sup>a</sup>IS: internal standard.

**Table 3.** Concentration of nonylphenol in water (ng l<sup>-1</sup>) and sediment (ng g<sup>-1</sup> dry wt.) taken from Gwangyang Bay in 2001

Site	st. 1	st. 2	st. 3	st. 4	st. 5	st. 6	st. 7	st. 8	st. 9	st. 10	st. 11	st. 12	st. 13	st. 14	st. 15
Water	27.2	34.8	31.2	NA <sup>a</sup>	9.1	27.1	8.4	17.4	74.0	17.7	19.7	12.9	13.1	NA	4.0
Sediment	17.5	21.1	47.2	15.8	17.8	15.8	23.4	11.6	23.3	74.3	19.3	7.9	9.0	5.7	3.1

<sup>a</sup>NA: not analyzed.

## 결과 및 고찰

### 1. 광양만에서의 NP의 분포와 분포 특성

광양만 표층해수 및 표층퇴적물중에 존재하는 APs (8종), chlorophenols (2종) 및 BPA 등 11가지 페놀류 화합물의 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 모든 정점과 시료에서 NP를 제외한 기타 분석대상물질들은 검출되지 않았거나 검출한계 이하였으나 NP 화합물은 모든 정점과 시료에서 검출되었다. 살충제와 목재 보존제로 사용되는 chlorophenols 화합물은 석유공업과 제철공업을 기초 기반으로 하는 광양만 지역에서는 매우 적게 사용되는 것으로 사료된다. BPA는 고분자물질 제조의 전구체로 많이 사용된다. 광양만 주변에 위치하고 있는 광양제철과 울촌공업단지(석유공업)의 특성으로 인하여 BPA를 사용하지 않기 때문에 광양만 시료에서 BPA가 검출되지 않은 것으로 사료된다. NP 및 t-OP을 포함한 APs 화합물은 APnEOs의 미생물 분해산물이다. APnEOs는 호기성과 혐기성 환경에서 미생물에 의하여 빠른 속도로 APs로 분해된다(Potter *et al.* 1999). 그러나 APnEOs의 분해

산물인 APs은 자연환경에서 지용성 및 지속성 특성을 갖고 있다. 또한 일반적으로 APnEOs 중에서 NPnEOs는 80%, octylphenolpolyethoxylate (OPnEOs)는 약 15%를 점하고 있으며 기타 APnEOs의 함량은 약 5%에 달한다(Hawrelak *et al.* 1999). 때문에 일반적으로 NP 화합물들이 환경에서 가장 높은 농도와 검출빈도를 보이고 있다. 따라서 광양만에서도 다른 APs 화합물과 비교하여 NP 화합물의 노출농도와 검출빈도가 가장 높은 것으로 사료된다.

Table 3으로부터 알 수 있듯이 해수에서 검출된 NP의 평균농도는 20.9 ng l<sup>-1</sup>이었으며 검출농도 범위는 4.0~74.0 ng l<sup>-1</sup>이었다. 해양퇴적물에서 검출된 NP의 평균 농도는 15.8 ng g<sup>-1</sup> dry wt.이었으며 농도 범위는 3.1~74.3 ng g<sup>-1</sup> dry wt.이었다. 광양만에서 NP는 일반적으로 광양만 내해(물: 평균 28.7 ng l<sup>-1</sup>, 퇴적물: 평균 27.5 ng g<sup>-1</sup> dry wt.)에서 외해(물: 평균 10.0 ng l<sup>-1</sup>, 퇴적물: 평균 6.7 ng g<sup>-1</sup> dry wt.)로 가면서 NP 농도 값이 낮아지는 경향을 보이고 있으며 광양만 주변에 위치하고 있는 광양시, 광양제철 및 울촌공단 인접지역 해역에서 높은 농도 값(물: 평균 33.1 ng l<sup>-1</sup>, 퇴적물: 평균 33.8 ng g<sup>-1</sup> dry wt.)

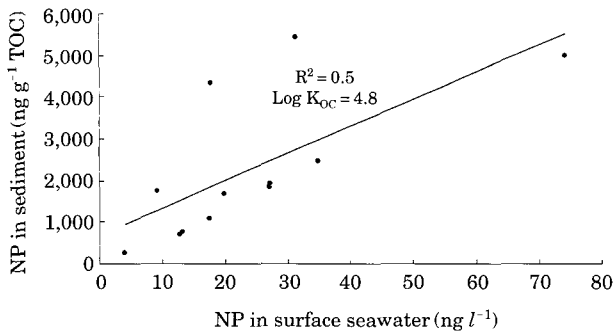


Fig. 3. Correlation of nonylphenol (NP) in surface water and sediment taken from Gwangyang Bay.

을 나타내었고 섬진강 하류, 광양시 동·서천 하류에서 높은 노출농도(물: 평균 40.8 ng l<sup>-1</sup>, 퇴적물: 평균 36.5 ng g<sup>-1</sup> dry wt.)를 보이였다. NP의 농도는 해수와 해양퇴적물에서 모두 비교적 유사한 공간적 분포경향을 보이였다. 공간적 분포의 유사성은 해수와 해양퇴적물에 존재하는 NP의 상관관계로(R<sup>2</sup> = 0.5)부터 알 수 있다(Fig. 3). NP는 수용액 형태로 많이 사용되는 NPnEOs의 분해산물이며 따라서 1차적으로 물에 노출된다. 그러나 NP는 지용성 유기화합물이기 때문에 수용액에서 빠르게 퇴적물에 의하여 농축된다. 일반적으로 퇴적물에 의한 NP의 농축배수(LogK<sub>oc</sub>)는 3.5~6.1로 보고 되고 있다(Isobe *et al.* 2001). Fig. 3에 나타난 바와 같이 표층해수와 표층퇴적물에 존재하는 NP의 상관관계식으로부터 구한 광양만 수질환경에서의 NP의 농축배수(LogK<sub>oc</sub>)는 4.8이었다. 이는 광양만에서와 같은 해양환경에서도 NP가 퇴적물에 축적되고 있으며 NP와 같은 내분비계장애물질의 운명과 거동연구에서 퇴적물에 대한 연구의 중요성을 시사하여 준다. 광양만에서의 NP 공간적 분포 특성과 NP의 전구물질인 NPnEOs의 사용 특성으로부터 광양만 주변 하천이 NP의 주요 운송매체를 추정할 수 있으며 이들 오염물질의 주요 오염경로를 알아보기 위하여 광양만 주변 하천에서 NP와 sterol 화합물들의 분포를 알아보았다.

2. 광양만 주변 하천에서의 NP 분포

NP의 전구물질인 NPnEOs은 가정과 공업에서 수용액 형태의 세제 또는 계면활성제로 많이 사용하고 있다. 때문에 대부분의 NP는 생활하수 및 공업폐수로부터 하천에 유입되며 따라서 최종적으로 하천에 의하여 해양에 유입된다. 광양만 주변에는 섬진강, 수어천, 동천, 서천, 남수천, 상암천 등을 포함한 몇 개의 작은 하천들이 대구, 광양, 여수 등 시와 울촌산업단지 및 광양제철을 경유하여 광양만으로 유입된다. 그 중 섬진강은 국내 5대강 중

Table 4. Distribution of nonylphenol (ng l<sup>-1</sup>) and salinity (‰) in Seomjin River water

Site	SR 1	SR 2	SR 3	SR 4	SR 5	SR 6	SR 7	SR 8
Nonylphenol	58.5	46.2	63.5	33.0	35.9	18.2	12.7	10.9
Salinity	0.0	6.0	14.5	19.5	22.5	25.5	27.6	33.2

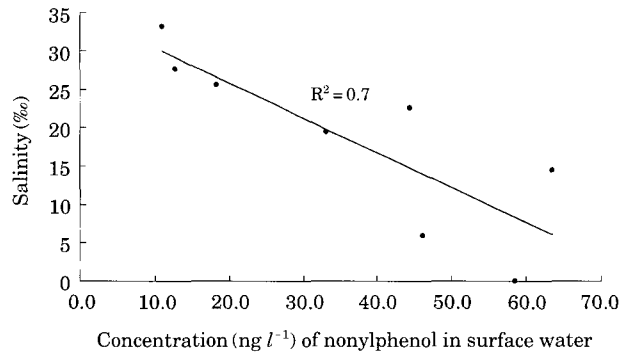


Fig. 4. Correlation of nonylphenol and salinity in the surface water taken from Seomjin River.

의 하나로서 유역면적은 4,896.5 km<sup>2</sup>, 총 길이는 212.3 km에 달한다. NP의 오염원 실태 조사를 위하여 섬진강을 중심으로 표층 하천수와 표층퇴적물로부터 NP의 농도 분포를 알아보았다. 섬진강에서의 표층수 시료채취는 염분도 변화에 따라 진행하였다. 하천 퇴적물에서의 NP 농도분포는 하천 하구를 중심으로 진행하였다.

섬진강 표층수에서 검출된 NP의 농도 및 염분도를 Table 4에 나타내었으며 이들의 상관관계를 Fig. 4에 나타내었다. Table 4와 Fig. 4에서 보여주듯이 표층수에서의 NP 농도는 염분도의 증가에 따라 낮아지는 경향(R<sup>2</sup> = 0.7)을 보였으며, 평균농도 값은 광양만 내해의 평균농도 20.9 ng l<sup>-1</sup>보다 2배 이상 높은 49.1 ng l<sup>-1</sup>이었다. 이 결과로부터 NP에 의하여 오염된 하천수가 광양만 해양환경에 국부적으로 유입되고 있음을 알 수 있다.

퇴적물에서의 APs 및 sterol 화합물의 분포는 상암천(Str. 1), 삼일항 좌(Str. 3)우(Str. 2) 소하천, 남수천(Str. 4), 수어천(Str. 5) 및 섬진강(Str. 6) 등 하천 하구에서 시료를 채취하여 알아보았다. 분석결과를 Table 5에 나타내었다. NP는 일반적으로 울촌공단을 경유하는 소하천 퇴적물에서 높게(Str. 2: 808.6 ng g<sup>-1</sup> dry wt.) 검출되었으며 유량이 많고 유속이 빠른 섬진강에서는 상대적으로 낮은 농도 값(8.3 ng g<sup>-1</sup> dry wt.)을 보이였다. 울촌공단을 경유하는 하천퇴적물에서 NP가 높게 검출된 것은 생활하수 혹은 공업폐수의 유입에서 기인된 것으로 사료된다. 생활하수 유입의 화학지표로는 coprostanol 및 cholesterol 계열의 화합물들을 많이 사용하고 있다(Leeming *et al.*

**Table 5.** Concentration (ng g<sup>-1</sup> dry wt.) of APs, BPA, coprostanols and dihydrocholesterol in surface sediment taken from streams surrounding Gwangyang Bay in 2001

Analyte	Str. 1	Str. 2	Str. 3	Str. 4	Str. 5	Str. 6
t-Octylphenol	0.7	19.4	1.0	1.9	0.3	0.6
Nonylphenol	9.3	808.6	519.9	33.7	9.6	8.3
Bisphenol-A	10.2	66.6	4.8	155.3	25.0	1.1
Coprostan-3-ol	n.d. <sup>a</sup>	717.8	n.d.	n.d.	220.7	39.0
Epicoprostanol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	52.4	10.3
Dihydrocholesterol	81.6	1133.6	344.1	236.4	753.8	78.4

<sup>a</sup>n.d.: not detected.

1996). 광양만 주변으로부터의 생활하수 유입 현황을 알아보기 위하여 하천표층퇴적물 시료로부터 coprostanol 및 cholesterol의 대사물질인 dihydrocholesterol 분석을 진행하였다. Str. 2, Str. 3 및 Str. 5에서 채취된 퇴적물 시료에서 높은 농도의 coprostanol과 dihydrocholesterol이 검출되었다. NP의 노출농도와 비교하여 Str. 5에서는 상대적으로 높은 dihydrocholesterol이 검출(약 NP 농도의 80배) 되었으며 울촌공단지역을 경유하는 Str. 2, Str. 3에서는 상대적으로 낮은 농도의 coprostanol과 dihydrocholesterol이 검출되었다. 또한 Str. 5는 인구가 밀집되어 있는 광양시를 경유하지만 Str. 2, Str. 3은 인구 밀집지역을 거의 경유하지 않는 반면에 공단지역을 경유한다. 이로 미루어보아 Str. 2, Str. 3은 공업폐수에 의하여 오염되는 것이라 사료되며 Str. 5는 생활하수에 의하여 오염된다고 사료된다. 비록 광양만 해양환경에서의 NP 농도가 심각한 수준이 아닐지라도 NP의 지속성 및 퇴적물에 의한 높은 농축계수는 여러 하천에 의한 공업폐수와 생활하수의 유입이 광양만 해양환경을 오염시킬 우려가 있으므로 공업폐수와 생활하수의 철저한 관리와 효율적인 처리가 요구된다고 사료된다.

### 3. 국내외 연구결과와의 비교

국내 및 국외의 연구결과와 비교하여 광양만에서의 NP 농도는 비교적 낮은 수준이다. 시화호 및 마산만 외해 표층해수에서 약 120 및 60 ng l<sup>-1</sup>로 NP이 검출되었으며 (Li *et al.* 2004), 독일의 북해에서는 1~33 ng l<sup>-1</sup> (Bester *et al.* 2001)으로 검출되었으며, 일본의 몇 개 하천에서는 51~1,080 ng l<sup>-1</sup> (Isobe *et al.* 2001)으로 검출되었다. 퇴적물에서의 NP는 지속성 (nonylphenol polyethoxylate의 반감기는 69 days이다) (Potter *et al.* 1999), 및 농축성 (BCF ≈ 300) (Tsuda *et al.* 2001) 특성을 보이고 있기 때문에 퇴적물에서의 NP 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 시화호 퇴적물에서 20.2~1,820 ng g<sup>-1</sup>의 NP

가 검출되었고 (Khim *et al.* 1999) 일본 Tokyo만에서는 120~640 ng g<sup>-1</sup>의 수준으로 NP가 검출되었다 (Isobe *et al.* 2001). 그리고 독일 북해의 퇴적물에서는 NP가 MDL ~153 ng g<sup>-1</sup>으로 검출되었다 (Bester *et al.* 2001). 이러한 연구결과로부터 볼 때 광양만에서의 NP 오염은 국내외의 유사한 지역과 비교하여 비교적 낮은 것임을 알 수 있다.

## 적 요

광양만 및 주변 하천에 존재하는 페놀류 화합물과 sterol 화합물의 분포특성을 알아보기 위하여 alkylphenols (8종), chlorophenols (2종), bisphenol A (1종), coprostanols (2종) 및 cholesterol (1종) 등 화합물들을 분석대상물질로 선정하여 표층수와 표층퇴적물 시료를 분석하였다. 모든 분석대상물질 중에서 nonylphenol과 dihydrocholesterol 화합물이 가장 높은 검출빈도를 보였으며 일부 하천퇴적물 시료에서 t-octylphenol, bisphenol A, coprostanols이 검출되었다. 분석대상물질은 하천 시료에서 비교적 높게 검출되었으며, 또한 광양만 내해에서 외해보다 높게 검출되었다. 표층해수와 표층해양퇴적물에서의 nonylphenol 농도는 각각 4.0~74.0 ng l<sup>-1</sup> 및 3.1~74.3 ng g<sup>-1</sup> dry wt.이었다. 해양표층퇴적물에 의한 nonylphenol 평균 농축배수 (LogK<sub>oc</sub>)는 4.8이었다. 하천표층퇴적물에서의 nonylphenol 농도는 4.6~808.6 ng g<sup>-1</sup> dry wt.이었으며 dihydrocholesterol 농도는 78.4~1133.6 ng g<sup>-1</sup> dry wt.이었다. 공단지역을 경유하는 하천시료에서는 상대적으로 높게 nonylphenol이 검출되었으며 주민 거주지역을 경유하는 하천퇴적물에서는 dihydrocholesterol 화합물이 상대적으로 높은 노출농도를 보이였다. 섬진강 표층수에서의 nonylphenol 농도는 염분도의 증가에 따라 낮아지는 경향을 보였다.

## 사 사

본 연구는 “남해 특별관리해역의 환경오염 관리모델 연구(1) 광양만 중심 연구”의 일부분으로, 해양연구원의 연구비지원 (PE836-00)에 의해 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

Bennie DT. 1999. Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates. Wat.

- Qual. Res. J. Canada. 34:79-122.
- Bester K, N Theobald and HF Schröder. 2001. Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. *Chemosphere* 45:817-826.
- Ferrara F, F Fabietti, M Delise, AP Bocca and E Funari. 2001. Alkylphenolic compounds in edible molluscs of the Adriatic Sea (Italy). *Environ. Sci. Technol.* 35:3109-3112.
- Hawrelak M, E Bennett and C Metcalfe. 1999. The environmental fate of the primary degradation products of alkylphenol ethoxylate surfactants in recycled paper sludge. *Chemosphere* 39:745-752.
- Isobe T, H Nishiyama, A Nakashima and H Takada. 2001. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan Area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environ. Sci. Technol.* 35:1041-1049.
- Kenth TL, A Snyder, CG Naylor, CA Staples, C Summer, K Kannan and JP Giesy. 2001. Identification and quantitation of nonylphenol ethoxylates and nonylphenol in fish tissues from michigan. *Environ. Sci. Technol.* 35:10-13.
- Khim JS, DL Villeneuve, K Kannan, KT Lee, SA Snyder, CH Koh and JP Giesy. 1999. Alkylphenols, polycyclic aromatic hydrocarbons, and organochlorines in sediment from Lake Shihwa, Korea: Instrumental and bio-analytical characterization. *Environ. Toxicol. Chem.* 18:2424-2432.
- La Guardia MJ, RC Hale, F Harvey and TM Mainor. 2001. Alkylphenol ethoxylate degradation products in land-applied sewage sludge (biosolids). *Environ. Sci. Technol.* 35:4798-4804.
- Leeming R and PD Nichols. 1996. Concentrations of coprostanol that correspond to existing bacterial indicator guideline limits. *Wat. Res.* 30:2997-3006.
- Leeming R, A Ball, N Ashbolt and P Nichols. 1996. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Wat. Res.* 30:2893-2900.
- Li D, M Kim, JR Oh and J Park. 2004. Distribution characteristics of nonylphenols in the artificial Lake Shihwa, and surrounding creeks in Korea. *Chemosphere* (in press)
- Li D, J Park and JR Oh. 2001. Silyl derivatization of alkylphenols, chlorophenols, and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination. *Anal. Chem.* 73:3089-3095.
- Li D, J Park and JR Oh. 2003. Direct extraction of alkylphenols, chlorophenols and bisphenol A from acid-digested sediment suspension for simultaneous gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *J. Chromatogr. A.* 1012:207-214.
- Machera K, GE Miliadis, E Anagnostopoulos and P Anastasiadou. 1997. Determination of pentachlorophenol in environmental samples of the S. Euboic Gulf, Greece. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59:909-916.
- Madigou T, P Le Goff, G Salbert, JP Cravedi, H Segner, F Pakdel and Y Valotaire. 2001. Effect of nonylphenol on estrogen receptor conformation, transcriptional activity and sexual reversion in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 53:173-186.
- Manzano MA, JA Perales, D Sales and JM Quiroga. 1999. The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water. *Wat. Res.* 33:2593-2600.
- McCalley DV, M Cooke and G Nickless. 1981. Effect of sewage treatment on faecal sterols. *Wat. Res.* 15:1019-1025.
- Potter TL, K Simmons, J Wu, SO Mauricio, K Paul and E Calabrese. 1999. Static die-away of a nonylphenol ethoxylate surfactant in estuarine water samples. *Environ. Sci. Technol.* 33:113-118.
- Sajiki J. 2001. Determination of bisphenol A in blood using high-performance liquid chromatography-electrochemical detection with solid-phase extraction. *J. Chromatogr. B.* 755:9-15.
- Staples CA, PB Dorn, CM Klecka, ST O'block, DR Branson and LR Harris. 2000. Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities. *Chemosphere* 40:521-525.
- Tsuda T, A Takino, K Muraki, H Harada and M Kojima. 2001. Evaluation of 4-nonylphenols and 4-tert-octylphenol concentration of fish in rivers by laboratory accumulation and excretion experiments. *Wat. Res.* 35:1786-1792.
- Valotaire Y. 2001. Effects of nonylphenol on estrogen receptor conformation, transcriptional activity and sexual reversion in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 53:173-186.

Manuscript Received: October 17, 2003

Revision Accepted: February 18, 2004

Responsible Editorial Member: Don Chan Choi  
(Yongin Univ.)