

상수도 계통에서 비스페놀 A와 노닐페놀의 실태조사

함영국* · 오세종 · 김성완*

*서울특별시 상수도연구소 수질연구부, 강원대학교 생명과학부
(2004. 7. 8 접수, 2004. 7. 30 승인)

Monitoring of Bisphenol A and Nonylphenol in Waterworks System of Seoul, Korea

Young-Kook Ham*, Sea-Jong Oh and Sung-Whan Kim*

*Department of Water Quality Research, Waterworks Research Institute of Seoul Metropolitan Government, 130-1, Guui2-dong, Kwangjin-gu, Seoul, 143-820, South Korea

*Division of Life Science, Kangwon National University, 192-1, Hyoja2-dong, Chunchon-city, Kangwon-do, 200-701, South Korea

(Received Jul. 8, 2004, Accepted Jul. 30, 2004)

요 약 : 본 연구는 서울시 상수도 계통에서 내분비계장애물질인 BPA 및 NP의 실태조사를 위해 2002년 9월부터 2003년 12월까지 수행되었다. 상수원 유역의 한강 및 지류천중의 BPA 및 NP의 수준은 다음과 같았다: 팔당댐, ND~0.033 $\mu\text{g/L}$ 및 ND~0.823 $\mu\text{g/L}$; 경안천, ND~0.659 $\mu\text{g/L}$ 및 ND~3.827 $\mu\text{g/L}$; 왕숙천, ND~0.528 $\mu\text{g/L}$ 및 ND~12.724 $\mu\text{g/L}$. 서울시 6개 취수장 원수중의 BPA 수준은 ND~0.260 $\mu\text{g/L}$, NP의 농도는 0.122~2.724 $\mu\text{g/L}$ 의 범위에 있었다. 그리고 왕숙천 수역을 중심으로 한 3개 정수장의 여과수와 그 수돗물에서 BPA는 모두 불검출된 반면에, NP는 전지점에서 ppt 수준으로 검출되었다. 또한, 먹는물의 정수처리공정에서 NP의 제거율은 정수장별 차이가 없이 80~95%로 높게 나타났다. 따라서 본 연구결과는 상수도 계통에서 BPA 및 NP의 농도는 한강 유역에 존재하는 점오염원 및 하수처리장 방류량에 의존된다는 것을 시사하고 있다.

Abstract: This study was examined occurrence of bisphenol A (BPA) and nonylphenol (NP) in waterworks system of Seoul, Korea from September 2002 to December 2003. The levels of BPA and NP in Han-river and its tributaries were as followed: Paldang-dam, ND(not detected)~0.033 $\mu\text{g/L}$ and ND~0.823 $\mu\text{g/L}$; Kyungahn-creek, ND~0.659 $\mu\text{g/L}$ and ND~3.827 $\mu\text{g/L}$; Whangsuk-creek, ND~0.528 $\mu\text{g/L}$ and ND~12.724 $\mu\text{g/L}$, respectively. In water of 6 intake-station, the contents of NP and BPA were detected 0.122~2.724 $\mu\text{g/L}$, and ND~0.260 $\mu\text{g/L}$, respectively. In the finished- and tap-water of three drinking water treatment plants (DWTPs) around Whangsuk-creek, BPA was not detected in all samples, while NP was in ppt levels in whole. Through the process of DWTP, also, the removal ratio of NP was above 80% in all this. Therefore, this result was suggested that levels of BPA and NP in waterworks

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-2049-1054 Fax : +82+(0)2-2049-1013

E-mail : hampark66@yahoo.co.kr

system depended on non-point contaminants and swage treatment plants in the Han-river shed.

Key words : HPLC-MSD, 상수원, 취수원수, 먹는물, 수도물, BPA, NP

1. 서 론

인간이 만든 수많은 화학물질은 의약품, 농업약품, 생활용품, 또는 산업용 원료로 우리의 일상생활에서 널리 쓰인 후에 생활하수 및 폐기물처리 등의 다양한 경로를 통하여 환경 중으로 유입되고 있다.^{1,3} 대부분의 화학물질들은 환경에 유입되기 전·후에 다양한 분해경로를 거쳐 무해 물질로 변환되지만, 일부의 물질과 그 분해산물은 환경뿐만 아니라 생태계에 악영향을 미친다고 알려져 있다. 그 중에서도 에스트로겐류, 비스페놀 A (BPA) 및 노닐페놀 (NP) 등은 오랜 기간에 걸쳐 생체에 축적되므로 야생동물 및 인간의 내분비 파괴 시스템과 상호작용을 하는 내분비계장애물질 (EDs)로 밝혀졌다.^{4,8} NP는 알킬 페놀류로서 비이온성 세제성분, 윤활유 첨가제, 폴리머 안정제 및 항산화제의 원료로 널리 사용되고 있으며, BPA는 산업공정에서 예폭시 수지, 폴리카본염 및 식품포장에 필요한 부식성-저항 불포화 폴리에스터 스티렌 수지 등의 원료물질로 쓰이고 있다. 이 물질들은 환경중에서 미생물 등에 의해 분해가 되지만, 주변환경 및 존재상태 (혐기성 또는 호기성)에 따라 잔류성에는 많은 차이가 있다.^{9,10} 수환경에서 BPA 및 NP가 우리들의 관심을 끄는 이유는 비록 저농도일지라도 이 물질들이 환경에 계속하여 유입될 뿐만 아니라 일정한 농도 이상으로 유지되므로 장기간 생물체가 노출될 수 있기 때문이다. 그러나 환경에서 저농도로 존재하는 화학물질에 의한 생물학적 효과들은 아직도 명확하게 밝혀진 것은 그리 많지 않다.

지표수 등에 극미량으로 존재하는 화학물질이 인간에게 영향을 줄 수 있는 직접적인 경로는 먹는 물을 통해서 이루어 질 수 있다. 대부분의 나라에서 먹는물은 지표수원인 강물을 원료로 사용하여 정수 처리한 후에 공급되고 있다. 현재까지 보고된 문헌에 따르면, 먹는물의 정수처리 과정중에서 마지막 공정인 염소소독에 의하여 BPA 및 NP는 본래보다 더욱 유해한 물질로 변환된다.^{11,12} 배급수 계통에서 BPA는 식품 강통의 래커로부터 수도물 중에 용해되고¹³, 수도 본관의 라이닝과 먹는물

과 접촉되는 많은 접합부 코팅부분에서 용출되어¹⁴ 최대 1 mg/L BPA의 농도까지 발생될 수 있다.¹⁵ 반면에, NP를 포함하는 알킬페놀류들은 플라스틱 안정제로서 폴리스틸렌 및 폴리비닐 클로라이드 (PVC)에 포함되어 있다. 그러나 상수도 계통에서 BPA 및 NP의 실태 및 그들의 거동은 아직도 규명되어야 할 영역이 많이 남아 있다.

한강은 강원도 서부지역을 통과한 북한강과 충청북도 북부지역을 가로지른 남한강의 물줄기가 경기도 팔당지역의 수도권 상수원인 팔당댐에 도달할 때까지 크거나 작은 도시 및 마을을 통과하면서 각 지역의 하수처리장 방류수 및 점오염원의 배출수가 포함된 각종 물들을 받고 있다. 수도권의 상수원은 많은 지류천중에서, 특히 경기도 용인시로부터 팔당댐으로 유입되는 경안천과 서울시 잠실수중보로 유입되는 경기도 남양주시 및 구리시를 통과한 왕숙천에 의한 수질오염을 크게 받고 있다. 최근, 이 지역은 대규모의 아파트 건설로 인구가 급증함에 따라 생활하수 및 점오염원에서 유래되는 유기성 물질의 다량배출에 따른 수질오염의 가능성은 점차 높아지고 있다. 그러므로 상수원, 정수처리공정 및 배급수 시스템을 포함하는 상수도 계통에 BPA와 NP가 얼마나 존재하는 지, 또한 그들의 거동과 운명이 어떻게 변하는지를 밝혀내는 과정을 통하여 도출된 문제점을 해결하려는 시도가 필요하겠다. 비록 일부 연구자들이 상수원 유역에서 BPA 및 NP의 실태조사를 수행하였다고 할지라도, 서울시의 상수도 계통에서 그 성분들의 거동 및 영향을 파악하기에는 관련자료가 충분하지 못하였다.^{17,18} 따라서 본 연구에서는 HPLC-MSD를 이용하여 서울시 상수도 계통에서 단계별 수질중에 존재하는 BPA 및 NP를 실태를 파악하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 표준물질 및 일반시약

분석 표준물질인 NP (technical mixture of isomer) 및 BPA는 AccuStandard 사(New Haven, USA)으로부터 구

매하였다. 아세토니트릴 (HPLC 급) 및 메탄올 (HPLC 급) 등의 용매는 JT Baker 사(Phillipsburg, USA) 제품을 사용하였다. 암모늄 아세테이트는 Merck 사(Darmstadt, USA)에서 구입하였고, 3차-부틸메틸 에테르 (MTBE)와 그 외의 시약들은 Sigma-Aldrich 사(Milwaukee, USA) 제품이였다. 모든 실험용 증류수는 Milli-Q Water 사(합성용급) 제품에서 생산된 탈이온수를 사용했다. 그리고 표준물질 및 시료들은 0.5 mM 암모늄 아세테이트 용액으로 희석한 후에 사용하였다.

2.2. 시료채수 및 처리

한강은 다양한 천연 및 합성 화학물질을 포함하는 하수처리장 방류수나 생활하수 등이 포함된 수많은 지류천 수질에 의해 영향을 받고 있다. 그 중에서도 경안천과 왕숙천은 수도권 상수원의 수질에 미치는 영향이 가장 크다고 나타났다. 본 연구에서 한강 시료는 팔당댐에서, 경안천 및 왕숙천의 시료는 한강유입 지점으로 부터 지류천 상류방향 1 km 지점에서 채수하였고, 취수 원수는 서울시의 6개 취수장 유입수를 대상으로 하였다 (Fig. 1). 먹는물 처리수는 3개 정수장의 여과수를

사용하였고, 수돗물은 G 정수장 수계의 연구소 실험 용수를 채수하였다. 본 연구기간 채수지점별 시료들의 물리학적 요소는 다음과 같았다. 팔당댐 및 취수장 원수의 pH는 7.4~9.2, 수온은 0.8~26.1 °C, 경안천의 pH는 7.3~7.9, 수온은 0.7~26.6 °C, 그리고 왕숙천의 pH는 7.0~7.5, 수온은 7.8~24.7 °C로 조사되었다. 각 시료의 pH는 2개의 지류천 수질에서, 수온은 왕숙천 수질에서 상대적으로 적은 변폭을 나타냈다. 그리고 각 정수장의 처리수 및 수돗물의 pH는 6.8~8.0, 수온은 8.8~22.2 °C로 원수보다는 다소 안정된 값을 보였다. 모든 시료는 1000 mL의 암갈색 유리병에 공기부분이 없도록 채수한 후에 테플론 마개를 닫았다. 상수원 및 취수장의 원수 시료는 0.45 μm 유리필터(Whatman, GF/C)를 사용하여 수중의 고형물질을 제거하는 즉시 0.1M HCl로 pH=3이 되도록 조정했다. 그런 다음, 모든 시료는 채수후 24시간 내에 Oasis사 HLB형 SPE 카트리지 (Waters Oasis, Milford, USA)를 사용하여 추출 및 정제하였다.

2.3. 시료의 추출 및 농축

분석용 시료의 추출 및 정제는 진공펌프 (

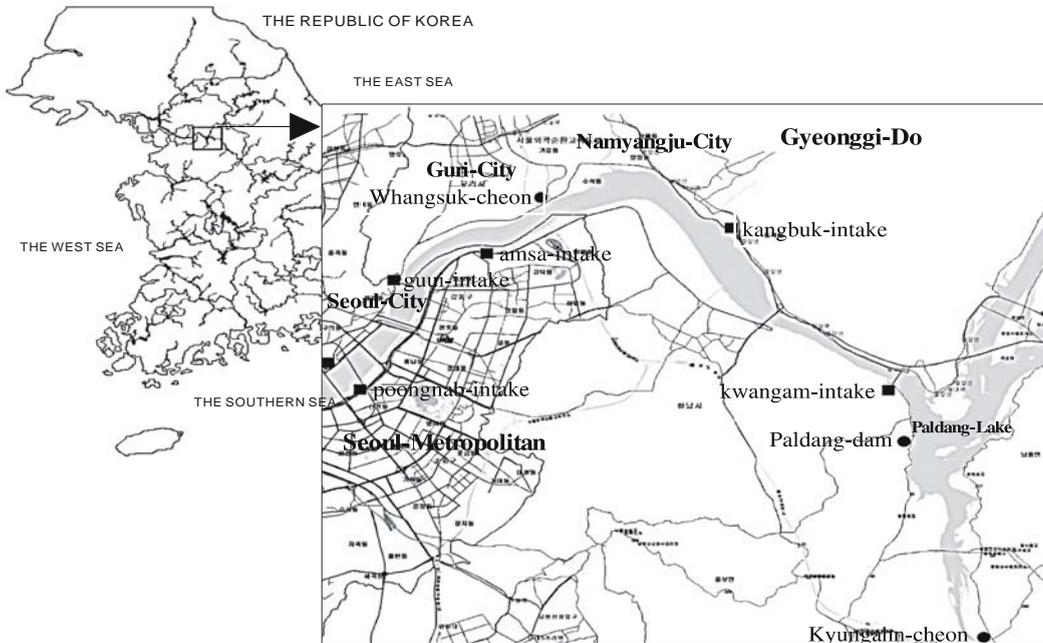


Fig. 1. Sampling site map around water resource area of Seoul. Sampling points represents followings as : ●, raw-water sampling point; ■, intake-water sampling point.

P104-AA, GAST, Benton Harbor, USA)를 장착한 SPE 장치 (12-port Manifolds, Alltech, USA)에서 수행되었다. 모든 실험용 기구들은 시료중의 BPA 및 NP 농도에 영향이 없는 유리기구 등을 사용하였고, 사전에 탈이온수로 여러 번 세척하였다. 시료 추출방법은 SPE 제조사 표준방법¹⁹에 따라 다음과 같이 실시하였다. Oasis사 200 mg의 HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) 흡착제로 충전된 SPE 카트리지가 컬럼을 3 mL의 MTBE로 컨디셔닝한 후에 3 mL의 메탄올로 씻었다. 그 다음에 500 mL의 원수 (1000 mL의 여과수 및 수도물)를 카트리지가 컬럼에 충전하여 유속 2 mL/min으로 농축한 후에 3 mL의 5% 메탄올로 씻어 내고, 6 mL의 10% 메탄올/MTBE로 추출하였다. 그 추출액을 40 °C의 수욕조가 장착된 증발기 (Turbovap II Concentration Workstation, Zymark, USA)에서 40분 동안 5 psi의 질소농도 하에서 건조시킨 후에 최종 농도가 1 mL가 되도록 아세트니트릴로 분석용 시료를 제조하였다.

2.4. HPLC-MSD 분석

시료 분석에는 대기압 이온화원 (ESI)를 장착한 HP 1100 시리즈의 액체 고성능 크로마토그래피-질량 선택 검출기 (HPLC-ESI-MSD, Hewlett-Packard, Wilmington, DE)를 사용하였다. HPLC 시스템은 100 μ L 루프를 장착한 자동시료주입기와 4개조용 펌프를 사용하였다. 시료에 포함된 분석성분의 분리는 C₁₈ 역상컬럼 (ZORBAX HPLC 300 SB-C₁₈, 5 μ m, 2.1 \times 150 mm)을 사용하였으며, 시료의 주입량은 30 μ L로 설정하였다. 시료 측정은 질량선택검출기와 한 조를 이룬 다이오드 어레이형 UV/Vis 검출기를 사용하였고, 분석장비의 최적 운전조건은 Table 1과 같았다. 그리고 각 분석시료의 MS 스펙트럼 분석에는 HP Chemstation 모듈을 사용하였다.

분석할 시료중의 NP 및 BPA에 대한 MSD의 최대 감도를 얻고자 질량 검출기의 건조가스 유속, 온도, 네블라이저 압력, 캐필라리 전압, 시료성분의 단편화 전압 등과 같은 검출기 변수들은 표적물질을 MSD에 직접 주입하는 일련의 FIA (flow injection sequences) 방법을 사용했다. 또한 검출기 변수들은 SCAN 모드 (m/z scan 값 = 100 ~ 300, 음이온 모드)에서 분석물질의 감도, 신호대비 잡음비, 그리고 단편화 전압을 종합적으로 평가하여 최적화시켰다. ESI 인터페이스는 시료중의 BPA 및 NP 성분들에 대하여 고감도와 선택성을 갖기 때문에 본 연구에서는 정량 분석에 사용하였다.

Table 1. Analytical conditions of HPLC and ESI-MSD

	Bisphenol A	Nonylphenol
LC separation Column	ZORBOX 300 SB-C ₁₈ , 2.1 \times 150 mm, 5 μ m	
Mobile Phase	Acetonitrile/50 mM Ammonium acetate	
		Gradient 40-100% (0-15 min)
	40/60	40/60
Flow Rate	0.2 mL/min	0.4 mL/min
UV Wavelength	225 nm	228 nm
MS Detection Ionization	API-ES, negative ion (NI) mode	
Mass (Mr)	227, 212	219, 133
Drying Gas Temp.(°C)		350
Fragment Voltage (V)		100
Capillary Voltage (V)		3500
Operation Mode	SCAN and/or SIM mode	

2.5. 회수율과 바탕시료

본 연구에서 사용된 분석방법에 대한 분석물질의 회수율과 재현성은 5개의 스파이크를 한강물을 대상으로 하여 실시하였다. 현장 시료인 한강물은 다양한 오염물질을 포함하고 있기 때문에 분석하려는 표적물질에 미치는 영향을 사전에 파악할 수 있었다. 스파이크의 최종 농도는 1~1000 μ g/L이 되도록 표적물질로서 BPA 및 NP의 표준물질을 시료에 첨가하였다. 또한 바탕시료는 300 mL의 Milli-Q 합성용 등급의 탈이온수 (Millipore, Molshein, France)에 BPA 또는 NP의 표준용액만을 첨가한 후에 수행하였다.

2.6. 검량곡선 작성 및 정량 분석

분석용 표준물질은 정확하게 규정된 농도의 물질이 포함되도록 분석용매로 희석하여 제조하였다. BPA 및 NP의 정량분석 검량선은 0.1 ~ 1000 μ g/L 범위에 있는 5개 농도의 외부 표준물질을 사용하여 SIM 모드로 얻었다. 검량곡선은 선형회귀분석을 하였고, 좋은 직선성 ($r^2 > 0.999$)을 나타내었다(Fig. 2). 본 분석에서는 현장 시료를 분석할 때마다 검량선을 작성하였으며, 분석물질의 신호강도에서 가능한 변동 현상을 확인하고자 5 ~ 10개의 분석시료당 다른 농도를 갖는 1~2개의 지지물질을 함께 분석하여 점검하였다. 수질 분석시료에 포함된 BPA 및 NP 성분의 확정은 인증된 표준물질의 전체 SCAN 모드상에서 얻은 스펙트럼의 컬럼내 머무름 시간, 특성의 단편화 전압 및 질량 스펙트럼과 동일한 조

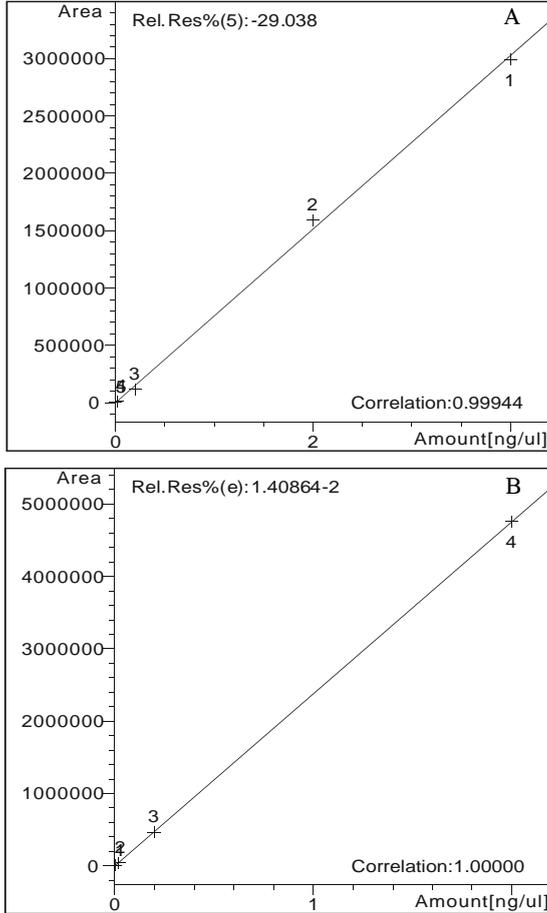


Fig. 2. Calibration curves of standard substances(A, BPA; B, NP).

건으로 분석한 SIM 모드와 대조하여 결정하였다(Fig.3.) 특히, NP 분석에서는 NP 물질의 이성질체 스펙트럼이 항상 NP의 특징적인 이중 신호의 [M-H]⁺ ions로 검출되기 때문에 NP(기술적 이성질체)의 표준물질 및 시료에서 나타난 특징적인 신호는 전체 SIM 피크로 적분하여 정량화하였다. 분석장비의 검출한계 (LODs)는 신호대비 잡음비가 5 이상을 나타내는 표적 물질성분의 최소량으로서 계산하였을 때에 BPA는 50 ng/L, NP는 1 µg/L로 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회수율과 바탕용액

강물 매트릭스를 바탕으로 한 BPA 및 NP의 회수율

은 각각 70%~110% 및 99%~113%로 나타났다. 또한 BPA 및 NP의 상대적 표준오차(RSD, n=5)는 각각 16.00% 및 0.20% 범위에 있었다. 탈이온수를 사용한 300 mL의 바탕시료에서 NP 성분이 극미량으로 검출되었으나, 적용된 스파이킹 수준(0.2%)에서 회수율 결정에는 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 전 분석과정에서 유리(450 °C, 2시간 동안 회화) 및 실험용 기구 등에 의한 영향을 최소화하고자 실험에 앞서 기구들을 메탄올로 세척한 후에 사용하였다.

3.2. HPLC-MSD 분석방법

분석 시료중의 BPA 및 NP 농도는 질량검출기를 NI-SIM 모드로 설정하여 분석하였다. 각 표적물질의 성분은 그들의 상대적인 량과 절대 강도는 MSD의 단편화 전압에 크게 의존하였다. 즉, BPA 및 NP 물질은 고전압(>100 V)에서 절대 강도를 가진 기본 피크가 여러 조각으로 부서진 반면에, 저전압(<100 V)에서 표적물질의 피크는 기본 피크보다 낮은 절대 강도를 나타내었다. 따라서 분석시료의 표적성분에 대한 분량분석기의 단편화 에너지의 최적 전압을 100 V로 설정했다. 본 연구에서 분석된 BPA 및 NP 표준물질의 ESI 질량 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 또한 Table 1의 분석 조건하에서 BPA 및 NP의 컬럼 머무름 시간은 각각 약 5.3 min 및 16.9 min으로 결정되었다.

ESI-MSD에 의한 BPA 및 NP의 현장시료 분석에 있어 주요한 문제는 환경시료에 포함된 다양한 화합물에 의한 표적 물질의 스펙트럼 신호의 억제로 전체 이온 전압에 대한 표적 물질의 상대적인 분포량 감소의 결과로 나타났다.^{20,21} 이것은 현장 시료의 정제 및 LC 분리 과정에서 표적 성분과 물리화학적으로 유사한 특성을 가진 유기 물질들이 완전히 제거되지 않고 높은 함량으로 공존하기 때문에 유발되었다. 따라서 다양한 혼합물 중에서 표적 성분을 확인 및 정량하기 위하여 2개의 단편화 전압(90 V 및 110 V)으로 동시분석을 하거나, 시료에 일정량의 표준물질을 첨가하여 분석하였다. 만약 시료중에 포함된 관련물질을 완전히 제거할 가능성이 없을 경우에는 주의 깊은 시료정제 및 LC상에서 표적성분 분리에 충분한 운전조건(> 40 min)이 필요할 것으로 나타났다.²²

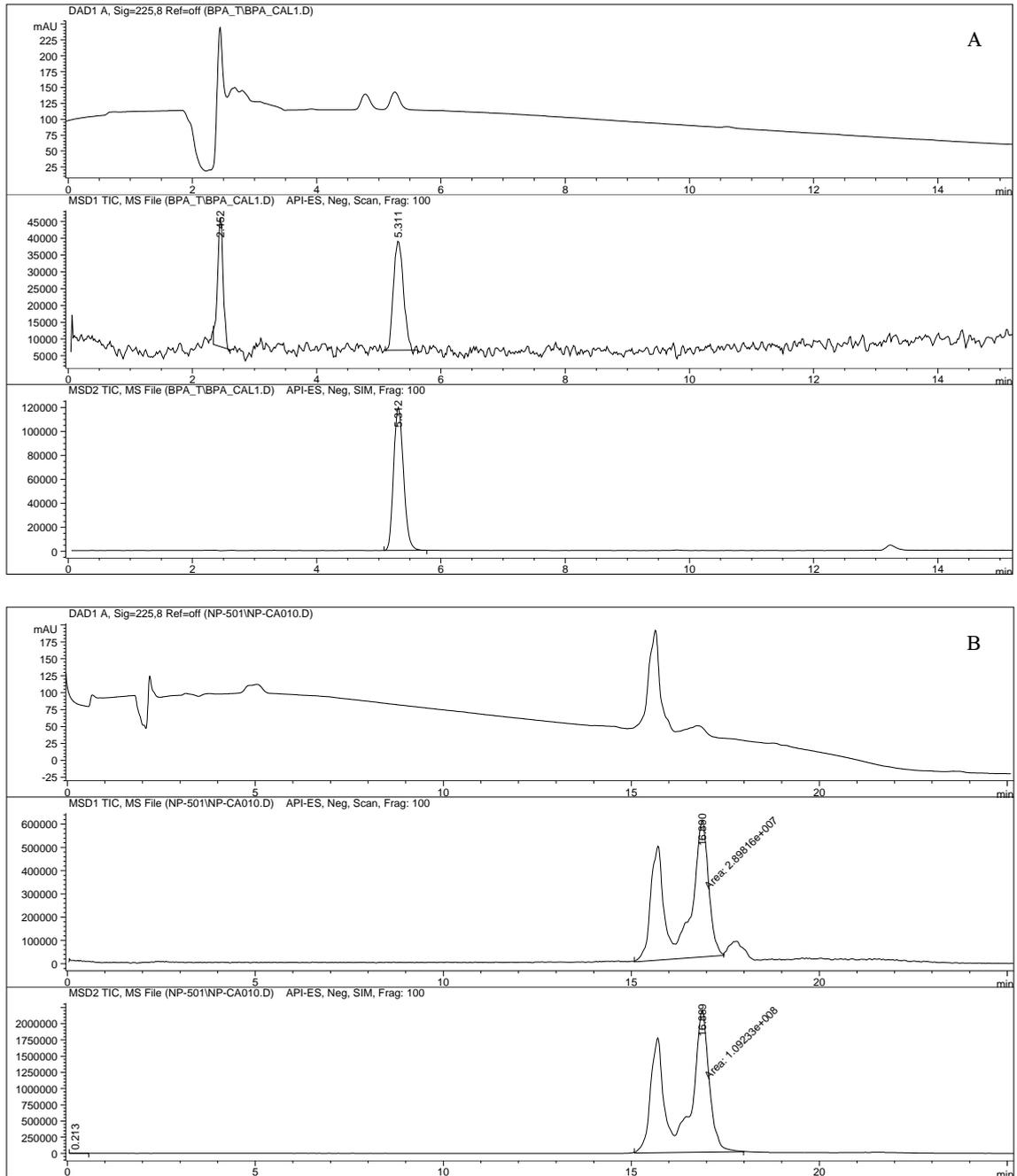


Fig. 3. HPLC-UV and MSD chromatograms of BPA and NP. Mobile phase: 50 mM ammonium acetate (solvent A) and acetonitrile (solvent B) using A: 40:60%, and B: gradient elution programme (0-15 min), 40-100%. In the A and B, lower panel: SIM (m/z 227; m/z 219) spectrum; middle panel: full SCAN (m/z 100-300), upper panel: UV (λ 225, λ 228) of a BPA (A) and NP (B) standard, respectively, using fragments voltage of 100 V.

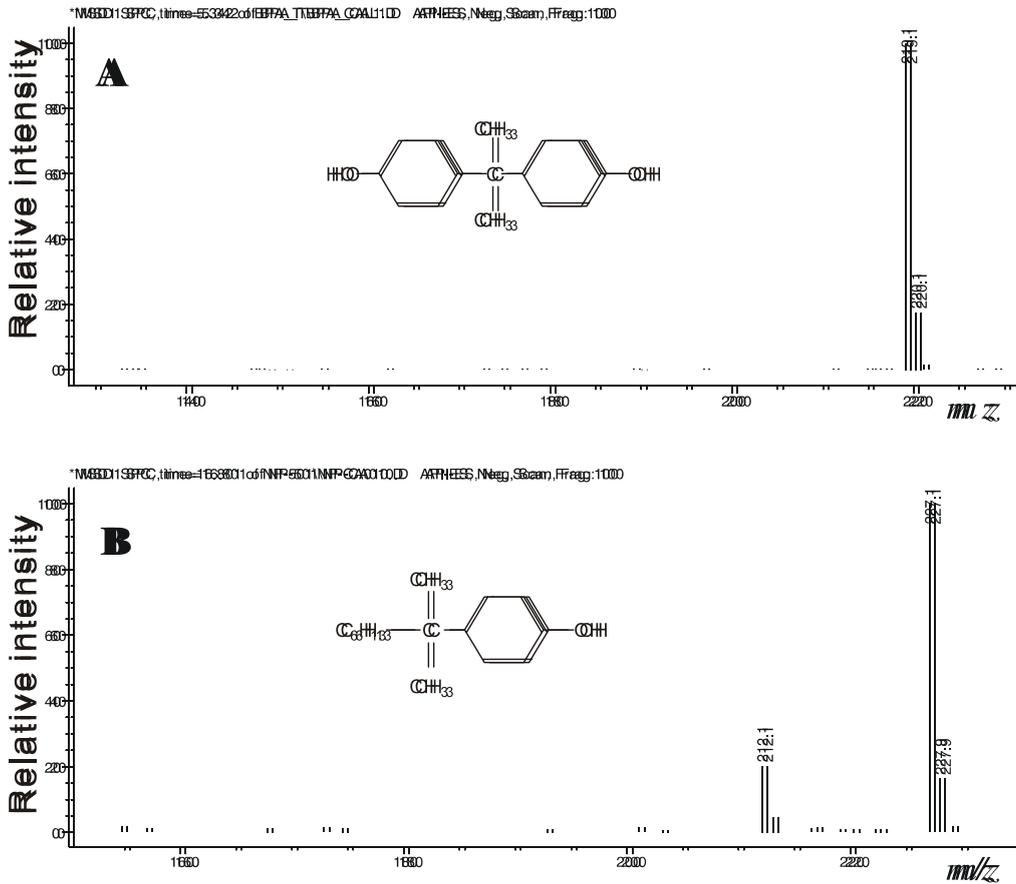


Fig. 4. ESI mass spectra of BPA (A) and NP (B) detected under negative conditions mode. Fragmentor, 100 V; standard concentration, 1 ppm; and injection volume, 30 μ L for each compound in SCAN mode. Operation flow rate of BPA and NP were 0.2 mL/min and 0.4 mL/min, respectively.

3.3. 상수원 유역의 시료분석 결과

2002년 9월부터 2003년 12월까지 상수원 유역의 팔당댐, 경안천과 왕숙천의 시료를 분석한 결과는 다음과 같았다 (Table 2): 팔당댐, 경안천 및 왕숙천의 BPA 수준은 각각 ND~0.033 μ g/L, ND~0.659 μ g/L 및 ND~0.528 μ g/L로 측정되었고, NP의 농도는 각각 ND~0.823 μ g/L, ND~3.827 μ g/L 및 ND~12.724 μ g/L의 범위에 있었다. 이 결과들은 첫째, 본 조사기간중 상수원 유역에서 BPA 농도는 경안천, NP 수준은 왕숙천에서 특징적으로 높게 나타났다. 둘째, 시간에 따라 이 물질들은 2002년 말에 비하여 2003년 말에 상당히 낮은 농도로 감소했음을 보여주었다. BPA의 수준은 2002년 9월에서 11월 초까지 경안천 및 왕숙천 모두 약 0.50 μ g/L의 높

은 농도로 검출된 후에 0.10 μ g/L의 낮은 농도로 유지되었으나, 경안천에서는 2003년 7월경부터 약간 상승하는 경향을 나타내었다. NP의 농도는 전체적으로 경안천에서 보다 왕숙천에서 약 2배로 높게 검출되었고, 특히 2002년 11월부터 2003년 2월 사이에는 약 5.00 μ g/L의 농도로 검출되었다. 셋째, 계절에 따른 BPA와 NP의 변화는 대체로 여름철보다는 갈수기에 약간 상승하는 경향을 보였다.

지류천별 특징적인 검출성분은 지류천 유역에 거주하는 주민들의 생활환경과 하수처리장의 존재여부 등과 같은 주변상황에 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 그러므로 왕숙천 수질에서 높은 NP 농도는 경안천보다 큰 유역과 높은 인구밀도를 갖고 있는 왕숙천 유역이

Table 2. Monitoring results of BPA and NP in surface water which were collected at Han-river and its branch streams from September 2002 to December 2003

		Bisphenol A			Nonylphenol			Unit : $\mu\text{g/L}$
Sampling Date		Kyungahn creek	Paldang dam	Whangsuk creek	Kyungahn creek	Paldang dam	Whangsuk creek	
2002	Sept 18	0.034	ND	0.266	3.827	ND	1.273	
	Oct 09	0.659	0.018	0.528	1.238	0.641	4.478	
	Oct 30	0.294	ND	0.206	1.464	ND	0.596	
	Nov 05	0.497	ND	0.449	0.059	0.090	1.159	
	Nov 13	0.070	ND	0.219	ND	0.087	1.332	
	Nov 27	0.026	0.008	0.019	0.662	0.320	4.617	
	Dec 11	0.023	ND	0.014	0.872	0.014	12.724	
	Dec 26	0.136	ND	0.138	0.272	0.055	4.231	
2003	Jan 08	0.105	ND	0.035	0.652	0.527	4.034	
	Jan 29	0.093	ND	0.078	0.166	0.788	5.625	
	Feb 12	ND	ND	ND	2.463	0.314	5.102	
	Feb 26	ND	ND	ND	0.779	0.823	5.863	
	Mar 12	0.098	0.025	0.125	0.299	0.206	1.184	
	Mar 27	0.066	ND	0.041	0.466	0.261	0.819	
	Apr 09	0.092	0.009	0.134	0.573	0.230	1.503	
	Apr 30	0.036	0.011	0.040	0.484	0.227	1.096	
	May 14	0.053	0.009	0.037	0.289	0.163	0.731	
	May 28	0.019	0.004	0.052	0.218	0.055	0.661	
	Jun 25	0.091	ND	0.053	0.125	0.058	0.825	
	Jul 16	0.056	0.014	0.074	0.239	0.120	0.883	
	Jul 29	0.148	0.029	0.042	0.314	0.197	0.503	
	Aug 13	0.086	0.007	0.055	0.123	0.144	0.556	
	Sept 16	0.116	ND	0.041	0.276	0.212	0.627	
	Oct 08	ND	ND	ND	0.467	0.367	1.423	
	Oct 28	0.091	ND	0.059	1.720	0.227	1.436	
	Nov 12	0.102	ND	0.079	0.204	0.368	0.992	
	Nov 26	0.117	0.033	0.099	0.658	0.406	1.502	
	Dec 11	0.093	ND	0.061	0.282	0.176	2.326	
	Dec 24	0.175	ND	0.060	0.143	0.105	0.520	

바이오성 세제 (NP 성분) 등을 포함하는 생활하수의 발생량이 많기 때문인 것으로 추정되었다. 특히, 갈수기에는 지류천 및 한강의 수량은 감소하지만, 주로 생활하수를 처리하는 하수처리장의 방류량은 계절에 따른 변폭이 그리 크지 않는 것으로 나타났다. 현재, 상수원 유역을 둘러싼 경기도 동북지역에는 수많은 아파트 등의 주거시설 건축이 집중될 뿐만 아니라 인구 유입이 급증하여 추가적인 하수처리장 건설이 진행중에 있다. 따라서 지역별 하수처리장의 하수처리능력 및 처리공정에 대한 적절성 여부, 각 지류천 유역에서 발생하는 생활하수의 주성분을 조사하고, 더불어 하수처리장의 방류량이 한강의 수질중 BPA 및 NP의 수질오염 총부하량에 미치는 영향을 밝히는 것도 필요하겠다.

3.4. 취수원수 시료분석 결과

서울시 먹는물의 원수를 취수하는 6개 취수장 - Kw, K, A, G, J 및 P 취수장 - 의 수질 중에서 BPA 및 NP의 농도를 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. 6개 정수장 중에서 광암정수장은 한국 수자원공사가 팔당댐에서 취수한 원수를 공급받아 처리하는 정수처리시설인 반면에 나머지 정수장들은 팔당댐 하류와 잠실수중보 사이에 위치한 5개의 취수장에서 취수한 원수를 처리하고 있다. 2003년 1월부터 11월까지 조사한 취수 원수 중에 존재하는 BPA의 수준은 Kw, K, A, G, J 및 P 취수장에서 각각 ND-0.156 $\mu\text{g/L}$, ND-0.163 $\mu\text{g/L}$, ND-0.141 $\mu\text{g/L}$, ND-0.260 $\mu\text{g/L}$, ND-0.142 $\mu\text{g/L}$, ND-0.166 $\mu\text{g/L}$ 로 검출되었고, NP의 농도는 Kw, K, A, G, J 및 P 취수장에서

Table 3. Monitoring results of BPA and NP in raw-water which were collected at six intake-stations of Seoul during experimental periods

Unit : $\mu\text{g/L}$

Compound	Date	Intake-station site					
		Kw	K	A	G	P	J
Bisphenol A	Jan 29 2003	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Feb 26	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Mar 12	0.156	0.163	0.132	0.147	ND	0.135
	Mar 27	ND	0.133	ND	0.134	0.130	ND
	Apr 09	ND	0.145	ND	0.134	ND	0.136
	Apr 30	0.132	0.135	ND	0.132	0.142	0.166
	May 14	0.136	0.131	0.132	0.135	0.136	0.150
	May 28	ND	ND	0.130	0.135	0.134	0.134
	Jun 25	0.131	0.133	0.130	0.248	0.133	0.138
	Jul 16	0.135	0.136	0.134	0.260	0.138	ND
	Jul 29	-	0.134	0.132	0.139	-	-
	Aug 13	-	0.136	0.141	0.138	-	-
	Aug 16	-	ND	0.095	ND	-	-
	Oct 08	-	ND	ND	ND	-	-
	Oct 28	-	ND	ND	ND	-	-
Nov 12	-	ND	ND	ND	-	-	
Nov 26	-	ND	ND	ND	-	-	
Nonylphenol	Jan 29	0.349	0.641	0.292	2.724	1.379	2.518
	Feb 26	1.068	1.457	0.634	2.093	0.449	0.706
	Mar 12	0.471	0.402	0.365	0.444	0.361	0.630
	Mar 27	0.375	0.420	0.273	0.352	0.277	0.346
	Apr 09	0.344	0.392	0.271	0.297	0.888	0.166
	Apr 30	0.469	0.287	0.326	0.486	0.5395	0.345
	May 14	0.195	0.134	0.258	0.288	0.165	0.271
	May 28	0.231	0.198	0.183	0.228	0.122	0.226
	Jun 25	0.187	0.260	0.210	0.321	0.291	0.254
	Jul 16	0.260	0.255	0.310	0.343	0.216	0.259
	Jul 29	-	0.256	0.322	0.359	-	-
	Aug 13	-	0.198	0.658	0.485	-	-
	Aug 16	-	0.586	0.591	0.155	-	-
	Oct 08	-	0.649	1.175	0.670	-	-
	Oct 28	-	0.396	1.371	0.565	-	-
Nov 12	-	0.430	0.948	1.235	-	-	
Nov 26	-	0.547	1.641	1.176	-	-	

제각기 0.187~1.068 $\mu\text{g/L}$, 0.134~1.457 $\mu\text{g/L}$, 0.183~1.641 $\mu\text{g/L}$, 0.155~ 2.724 $\mu\text{g/L}$, 0.122~1.379 $\mu\text{g/L}$, 0.166~2.518 $\mu\text{g/L}$ 의 범위를 나타내었다. 전체적으로는 A 취수장보다 하류에 위치하는 취수장의 원수에서 BPA 및 NP의 농도가 다소 높게 나타났다. 이들 취수장의 수질은 상류에 위치하는 왕숙천의 수질 변화를 따르는 경향을 보여주었다. 특히, A 및 G 취수장 등은 왕숙천의 직하류에 존재하기 때문에 직접적인 지류천의 영향을 받는 것으로 나타났다. 계절에 따라 BPA는 3월경부터 장마전까

지 저농도의 수준으로 검출된 반면, NP는 겨울철에 높은 수준을 보이다가 여름철에 낮은 농도로 존재하는 것으로 나타났다. 따라서, 한강의 취수원 수질은 유입 지류천에 포함된 오염물질과 수량에 영향을 받는 것으로 예측되었다.

3.5 정수 및 수돗물 시료분석 결과

서울시의 취수 원수수질을 참고하여 취수장 수질중에서 BPA 및 NP의 검출량이 크게 나타난 왕숙천 수역의

상하류에 위치한 K, A 및 G 정수장의 여과수와 G 정수장 수계의 연구소 수돗물(실험실)을 대상으로 조사하였다. 특히, 수돗물의 채수시에는 약 3~5분 동안 수돗물을 흘러 보내어 관내부에 정체된 물에 의한 영향을 최소화 하였다. 3개 정수장의 여과수 및 수돗물을 분석한 결과, 전체 시료에서 BPA 성분은 전혀 검출되지 않은 반면에, NP 성분은 K, A 및 G의 여과수와 수돗물에서 각각 0.071~0.088 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.077 $\mu\text{g/L}$), 0.086~0.097 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.089 $\mu\text{g/L}$), 0.067~0.080 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.071 $\mu\text{g/L}$) 및 0.069~0.089 $\mu\text{g/L}$ (평균 0.075 $\mu\text{g/L}$)의 검출범위에 있었다. 조사 지점별 NP 농도에는 특별한 차이가 없었으나, 원수의 수질 변화와 유사하게 A 취수장의 여과수에서 다소 높은 검출량을 보였다. 그러나 수돗물 수질은 공급한 정수장 여과수의 수질과는 거의 차이가 없었다. 그러므로 정수장의 여과수는 취수장 상류에 위치하는 점오염원의 생활하수와 구리시의 하수처리장 방류수에 의해 영향을 받는 것을 판단되었다. 또한, 서울시의 3개 정수장에서 BPA 및 NP의 제거율(취수 원수의 농도/정수처리수의 농도)은 약 80~95%로 나타나므로써 이전의 연구에서 원수에 전염소처리를 하여 얻은 연구결과와 매우 일치하였다.²³ 현재까지 정수처리기술에 따르면, 이들 물질에 대한 수처리 제거율은 전염소처리 등을 포함하는 기존정수처리공정보다는 BAC 및 UV+촉매 등과 같은 고도정수처리방법의 조합방식에 따라 95% 이상의 고효율을 나타낸다고 보고되었다.^{12,24-27} 따라서 먹는물 생산공정에서 BPA 및 NP의 제거방법은 기존정수처리를 최적화 한 후에 원수수질 특성을 고려한 복합 고도정수처리공정으로 접근이 필요하겠다. 또한, 배급수 계통에서 BPA 및 NP등의 유기물질에 의한 수돗물 2차 수질오염방지를 위한 다양한 연구도 필요한 것으로 나타났다.

본 연구결과에서, BPA와 NP는 우리나라에서 산업용 및 가정용으로 사용 중인 물질로, 비록 극미량일지라도 한강 수질에도 분포하고 있다는 것이 확인되었다. 현재 먹는물을 통한 이 물질들의 섭취량 - 먹는물의 수질기준 미설정 - 은 식품 등을 통한 섭취량²⁸에 비하여 무시될 수 있는 극미량임에도 불구하고, 전세계적인 BPA 및 NP의 막대한 생산과 소비로 인해 우리는 결코 이 물질들로부터 자유로울 수가 없을 것이다. 따라서, 향후에는 상수원 및 먹는물의 수질을 지속적으로 모니터링하여 BPA 및 NP 오염원을 사전에 제어 및 제거하여 상수원 수질을 개선시키거나, 또는 먹는물의 생산공정 및 배급수 계통에서 관련물질의 제어 방안이 모색되어

야 하겠다. 또한, 이 물질들이 한강 유역에서 일정한 농도이상으로 지속적으로 검출될 경우에는 원수 및 먹는물의 수질기준을 설정하여 체계적인 관리도 검토되어야 할 것이다.

4. 결 론

원수에서 수돗물까지 서울시의 상수도 계통의 수질 중에 존재하는 BPA 및 NP의 실태 조사를 수행한 연구 결과는 다음과 같았다.

1. 시료를 HLB SPE 카트리지로 추출 및 농축한 후에 진공증발농축기에서 건조하고, 50 mM ammonium acetate와 methanol 용액으로 표적성분을 분리하여 HPLC-ESI-MSD에서 NI-SIM mode로 분석하였다. 회수율은 BPA 및 NP에서 각각 70%~110% 및 99%~113%에서 상대적 표준오차(RSD, n=5)는 각각 16.00% 및 0.20% 범위로 나타났다. 검정곡선의 R² 값은 0.999이상으로 높은 직선성을 보였고, 기기의 검출한계(LODs)는 각각 50 ng/L 및 1 $\mu\text{g/L}$ 로 계산되었다. BPA 및 NP에 대한 [M-H]⁻의 m/z는 각각 207 및 219이었다.
2. 2002년 9월부터 2003년 12월까지 상수원 유역의 팔당댐, 경안천 및 왕숙천의 BPA 수준은 각각 ND~0.033 $\mu\text{g/L}$, ND~0.659 $\mu\text{g/L}$ 및 ND~0.528 $\mu\text{g/L}$ 로 측정되었고, NP의 농도는 각각 ND~0.823 $\mu\text{g/L}$, ND~3.827 $\mu\text{g/L}$ 및 ND~12.724 $\mu\text{g/L}$ 의 범위에 있었다. BPA의 농도는 경안천에서, NP의 수준은 왕숙천에서 특징적으로 높게 나타났고, 전체적으로는 2002년 말의 조사초기에 비하여 2003년 말에 상당히 낮은 농도로 검출되었다. 특히, NP는 경안천에 비해 왕숙천에서 약 2배 정도 높게 나타났다.
3. 서울시의 6개 취수 원수중의 BPA 수준은 Kw, K, A, G, P 및 J 취수장에서 각각 ND~0.156 $\mu\text{g/L}$, ND~0.163 $\mu\text{g/L}$, ND~0.141 $\mu\text{g/L}$, ND~0.260 $\mu\text{g/L}$, ND~0.142 $\mu\text{g/L}$, ND~0.166 $\mu\text{g/L}$ 로 검출되었고, NP 농도는 각각 0.187~1.068 $\mu\text{g/L}$, 0.134~1.457 $\mu\text{g/L}$, 0.183~1.641 $\mu\text{g/L}$, 0.155~2.724 $\mu\text{g/L}$, 0.122~1.379 $\mu\text{g/L}$, 0.166~2.518 $\mu\text{g/L}$ 의 범위를 나타내었다. 왕숙천 하류에 위치하는 취수 원수에서 BPA 및 NP의 농도가 다소 높았고, 상류의 지류천 수질 변화를 따르는 경향을 보였다.
4. 왕숙천 수역을 중심으로 한 K, A 및 G 정수장의 여과수와 G 수계의 수돗물에서 BPA는 전체 시료

에서 모두 불검출된 반면에, NP는 전지점에서 ppt 수준으로 검출되었다. 정수처리과정에서 NP의 제거율(정수/원수)은 정수장별 차이가 없이 약 80~95%로 나타났다.

참고 문헌

- C. A. Staples, P. B. Dorn, G. M. Klecka, S. T. O'Block, L. R. Harris, *J. Chemosphere*, **36**(10), 2149-2173(1998).
- M. K. Holger, B. Karlheinz, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3201-3206(2001).
- S. Jobling, T. Reynolds, R. White, M. G. Parker, J. P. Sumpter, *Environ. Health Perspect.*, **103**(6), 582-587(1995).
- T. Colborn, F. S. vom Saal, A. M. Soto, *Environ. Health Perspect.*, **101**, 378-384(1993).
- L. Ren, S. K. Lewis, J. J. Lech, *Chem. Biol. Interact.* **100**(1), 67-76(1996).
- T. Colborn, C. Clement, "Chemically-induced alterations in sexual and functional development", Ed., *Preiceton, NJ : Princeton Scientific Publishin.* 1992.
- K. Kimberg, B. Korsgaard, P. Bjerregaard, A. Jespersen, *J. Exp. Biol.*, **203**(Pt 2), 171-181(2000).
- T. Tanaka, H. Kohno, M. Tanino, Y. Yanaida, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **52**(1), 38-45(2002).
- R. White, S. Jobling, S. A. Hoare, J. P. Sumpter, M. G. Parker, *Endocrinology*, **135**(1), 175-182(1994).
- M. Hesselsoe, D. Jensen, K. Skals, T. Olesen, P. Moldrup, P. Roslev, G. K. Mortensen, K. Henriksen, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(18), 3695-3700(2001).
- C. Lambert, M. Larroque, *J. Chromatogr. Sci.* **35**(2), 57-62(1997).
- R. L. Gomes and J. N. Jester, "Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes: 7. Endocrine Disruptersin Drinking Water and Water Reuse", Ed., 219-266, J. W. Birkett and J. N. Lester, Lewis Publishers. New York. U.S.A., 2003.
- J. A. Brotons, M. F. Olea-Serano, M. Villalobos, V. Pedraza, and N. Olea, *Environ. Health Persp.*, **103**(6), 608-612(1995).
- J. K. Fawell and J. K. Chipman, *J. Chart Inst. Water Environ. Mange.*, **15**, 92(2001).
- Environmetal Data Services, "Public exposed to oestrogen risks from food cans", **246**, 3. *ENDS Rep.*, 1995.
- G. A. Junk, H. J. Svce, R. D. Vick and M. J. Avery, *Environ. Sci. Technol.*, **8**(13), 1100-1106(1974).
- Watershed Management Bureau(Han-river Basin Environmental Office), "A study of trace toxic pollutants in Kyungahn Creek", 151~163. Seoul, Korea, 2000.
- P. G. Kim, E. A. Kwon, and S. H. Hwang, *Kor. J. Evn. Hlth. Soc.*, **26**(1), 107-113(2000).
- Waters Co, "Oasis sample extraction products: Environ-mental and agrochemical applications notebooks" Rev 2, U.S.A., 2001.
- P. L. Ferguson, C. R. Iden and B. J. Brownawell, *Anal. Chem.*, **72**(18), 4322-4330(2000).
- D. Y. Shang, M. G. Ikonomou, *J. Chromatogr. A.*, **849**(2), 467-482(1999).
- M. Petrovic, A. Diaz, F. Ventura and D. Barcelo, *Anal. Chem.*, **73**(24), 5886-5895(2001).
- M. Petrovic, A. Diaz, F. Ventura, and D. Barcelo, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(19), 4442-4448(2003).
- US EPA, "Removal of endocrine disrupting compounds using drinking water treatment processes". 20. EPA/625/R-00/015, Washington, DC, U.S.A., 2001.
- T. Tanizaki, K. Kadokami and R. Shinohara, *Contam. Toxicol.*, **68**(5), 732-739(2002).
- Y. Ohko, I. Ando, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Yamamura, T. Nakashima, Y. Kubota, A. Fujishima, *Environ Sci Technol.*, **35**(11), 2365-2368(2001).
- Y. I. Yoon, P. Westerhoffa, S. A. Snyderb and M. Esparzaa, *Water Res.*, **37** (14), 3530-3537(2003).
- Proposal from the Commission Com. 17 final. 2000/0035(COD), Brussels, 16. 01. 2001.