

## 만경강 수중에서 신체보호제품(PPCPs)의 잔류

김준우 · 김종구\* · 장효상\* · 조현서\*\* · 다카오 유지\*\*\* · 아리조노 코지

일본 구마모토 현립대학교 환경공생학부, \*군산대학교 토목환경공학부  
\*\*전남대학교 해양기술학부, \*\*\*일본 나가사키대학교 환경과학부

(2007년 10월 30일 접수; 2008년 12월 2일 수정; 2009년 1월 20일 채택)

## The Occurrences of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Mankyung River, South Korea

Joon-Woo Kim, Jong-Gu Kim\*, Hyo-Sang Jang\*, Hyeon-Seo Cho\*\*,  
Yuji Takao\*\*\* and Koji Arizono

*Environmental and Symbiotic Sciences, Prefectural University of Kumamoto,  
3-1-100 Tsukide, Kumamoto 862-8502, Japan*

*\*Faculty of Civil & Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-791, Korea*

*\*\*Faculty of Marine Technology, College of Fisheries & Ocean Science,  
Chonnam National University, Yeosu 550-749, Korea*

*\*\*\*Faculty of Environmental Studies, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan*

(Manuscript received 30 October, 2007; revised 2 December, 2008; accepted 20 January, 2009)

### Abstract

In recent years, environmental pollution by pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment is of great concern worldwide. Recent studies have been reported to occur in a variety of environmental organisms such as surface, drinking and ground water, soils, sediments and hospitals. The purpose of this study was to evaluate the occurrence and environmental behavior of fourteen human PPCPs in surface waters of Mankyung River in South Korea. We were conducted to field survey for water quality and PPCPs analysis at November, 2006. PPCPs were analyzed by liquid chromatograph coupled with a tandem mass spectrometer (HPLC-MS/MS). The concentration of COD was measured to be 2.37~19.71 mg/L, which was belong to 4~5 grade in water quality criteria of lake. Station 2 that there is no pollution in upper stream, was appeared to lower concentration. The concentration of TN and TP, that is cause matter of eutrophication, were found to be 7.78~35.42 mg/L and 0.08~0.95 mg/L, respectively, which were exceeding 5 grade in Lake water quality criteria. The 11 kind of PPCPs compounds except levofloxacin and triclosan were detected to Mankyung river. PPCPs concentrations of STP(Sewer Treatment Plant) effluents and aquatic environment in Mankyung river have been detected in the range from dozens of ng/L to hundreds of µg/L that by order of atenolol, carbamazepine, propranolol, Ibuprofen, erythromycin, ifenprodil, clarithromycin, mefenamic acid, fluconazole, indomethacin, disopyramide. PPCPs concentration of Station 1 and 5, which was influenced by Jeonju STP and Wanju STP, was detected high values. Station 2 that there is no pollution, showed lower values. Station 3 which joined Gosan stream and Jeonju stream and station 4 which influenced by stock wastewater was detected to low values.

**Key Words :** PPCPs, HPLC-MS/MS, Water pollution, Mankyung River

## 1. 서론

과학기술의 발전에 의해 우리들은 천연·인공을 불문하고 이제까지 다종다양한 화학물질을 만들어 사용하고 환경 중에 방출되어 왔다. 이 물질들이 환경에서의 존재 및 영향에 대해서 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중에 이제까지는 농약 및 중금속 또는 다이옥신류 등의 비교적 독성이 강한 화학물질에 주목해왔다<sup>1-4)</sup>. 그러나 최근에 PPCPs(Pharmaceuticals and Personal Care Products)는 환경 중에 배출되는 화학물질이 치사량보다도 훨씬 미량으로 생체에 작용한다고 보고되어 왔다. 그리고 내분비교란화학물질(환경호르몬)이라는 새로운 관점으로 연구·대책의 필요성이 대두되고 있다. 최근에는 환경 중에 극저농도로 존재하고, 생태계에 영향을 야기할 수 있는 새로운 환경오염물질로서 국내외에서 의약품 및 신체보호제품의 화학물질(PPCPs)에 대한 연구와 환경 중에서 PPCPs의 존재 및 수생생물에서의 영향에 대한 관심이 높아지고 있다. 90년대 초부터 유럽과 미국을 중심으로 수환경중에 존재하는 여러 가지 PPCPs 검출이 보고되어 왔다<sup>5-7)</sup>. PPCPs 중에서도 호르몬계 등이 이전보다 환경 중에서의 내분비교란 작용이 문제시 되어 왔지만, 현재는 항생물질 및 해열소염진통제 등의 호르몬계 이외의 약물에 있어서도 환경 중에서 다수가 검출되어 생태계에 영향을 미치고 있다.

의약품 및 항생물질은 인간의 치료 및 축산분야에 대량으로 사용되고 있다. PPCPs가 환경 중에 방출되는 경로는 인용 의약품의 배출경로와 동·식물용 의약품의 배출경로로 분류했다. 동·식물용 의약품의 배출경로는 어류의 양식장에서 먹이 첨가물로서 사용되는 것과 비료에 혼합되어 직접 밭에 살포되는 것, 양계장 및 가축의 성장촉진제 및 동물의 치료용으로 사용되는 것으로 분류할 수가 있다. 어류의 양식장에서는 남아있던 먹이가 직접 수환경을 오염시킨다. 밭에 살포되는 의약품은 그대로 토양을 오염시켜 미생물에 영향을 줄 수가 있다. 성장촉진제는 가축에 사용되었던 항생물질 등의 일부가 체내에서 대사되어 노 및 분으로 배출된다. 노는 환경 중에 직접 배출되어지는 한편, 분은 비료로서 사용되어 토양을 오염시키고 지하수를 오염시킨다. 그리고 인용의약품의 배출경로는 복용 후 노 및 분

과 함께 배출되어 하수처리장으로 운반되거나 남아있던 의약품을 직접 폐기에 의해 배출된다. 이와 같이 의약품이 환경 중에 잔류하여 수생생물 및 토양 미생물에 계속해서 영향을 야기한다.

일반적으로 PPCPs는 생리활성 및 미량으로도 특이적으로 작용하지만 부작용을 가진 물질도 많기 때문에 환경 중의 존재로 인해 인간의 건강 및 생태계에 위협을 줄 수가 있다. 그리고 생태계의 영향으로는 급성독성이 아닌 내분비교란작용 등의 만성독성 및 약물의 내성생물 출현 등의 문제가 대두되고 있다. PPCPs는 연간 일정하게 환경에 방출되지만 환경에 미치는 영향에 관한 많은 연구가 이루어지지 않고 있다. 유럽에서는 연간 사용되는 PPCPs가 대략 3000종류라는 보고가 있다<sup>8)</sup>. 그러나 한국에서는 수환경중의 PPCPs의 존재 실태에 관한 연구가 미흡하고, 정보도 한정되어있는 실정이다.

만경강은 현재 새만금 간척사업과 관련하여 사회적으로 많은 관심을 가지고 있으나, PPCPs와 관련된 연구는 전혀 보고되지 않았다. 따라서 본 연구는 만경강 수중의 수질특성 및 PPCPs의 잔류를 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 조사지역 및 시기

본 조사지역인 만경강은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 전주천, 고산천, 익산천의 총 5개 지점을 선정하여 2006년 11월에 표층수를 채수하였다. 시료채수 시기는 강우의 영향을 배제하기 위하여 강우가 끝나고 7일 후에 시료를 채수하였다.

지점 1은 전주천과 하수처리장 배수구에서 합류

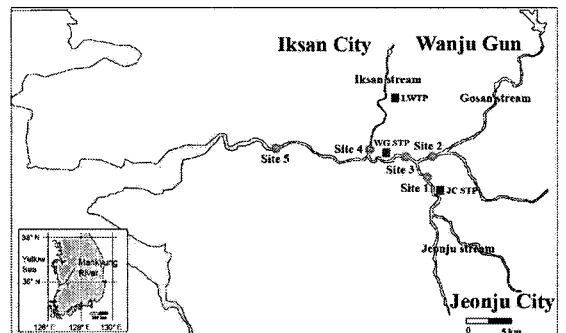


Fig. 1. Map of the sampling location in study area.

되는 100 m 떨어진 지점으로 유속이 느리고 수면에 각종 부유물이 떠 있었다. 지점 2는 주변에 광활한 논이 형성되어 있는 지점이며, 지점 3은 고산천과 전주천이 합류되는 지점이다. 지점 4는 익산시 생활하수 및 축산폐수가 유입되는 지점으로 심한 악취와 많은 부유물이 떠 있었고, 수량이 매우 빈약한 상태였다. 지점 5는 전 지점과 완주군 하수처리장의 영향을 받는 지점이다.

**2.2. 수질측정 및 방법**

수질조사항목은 영양염을 비롯한 13개 항목에 대해서 조사하였다. 일반항목으로 수온, 수소이온농도, 용존산소, 화학적산소요구량, 총부유물질, 휘발성부유물질을 측정하였고, 영양염류로는 암모니아질소, 아질산질소, 질산질소, 총질소, 인산인, 총인을 측정하였다. 생물조사로는 조류의 성장을 나타내는 클로로필 a 농도를 측정하였다. 분석법은 환경부의 수질오염공정시험법<sup>9)</sup> 및 그에 준하는 방법으로 행하였다.

**2.3. PPCPs 선택**

수환경에서의 의약품 측정에 관한 국내연구는 거의 전무한 실정이며, 국외에서 사용되고 있는 의약품의 종류 및 사용량이 국내와 다르기 때문에 본 연구에서는 의약품의 실태파악을 하기 위하여 수환경 중에서 일반적으로 검출이 많이 되는 의약품을 선정하였다.

Fig. 2와 같이 PPCPs는 3개의 그룹으로 분류하였다. 그룹 1은 이제까지 국외의 수환경에서 검출이 보고되었던 물질이고, 그룹 2는 PEC/PNEC 및 환경잔류성이 높게 보고되었던 물질(PEC, Predicted Environmental Concentration; PNEC, Predicted No-Effect Environmental Concentration), 그리고 그룹 3은 병원에서의 사용량이 많은 물질이다.

그룹 1 : 지금까지 국외의 수환경에서 검출되었던 물질

수환경에서의 인용 의약품의 검출과 관련된 국외 연구 보고는 다수가 있다<sup>10,11)</sup>. 이탈리아 및 독일의 하천수와 하수처리장에서 항간질제인 carbamazepine, 항부정맥제인 propranolol가 고농도로 검출되었다<sup>8,12)</sup>. 그리고 감기약에 포함되어 있는 해열소염통제인 ibuprofen, mefenamic acid 및 핸드크림에

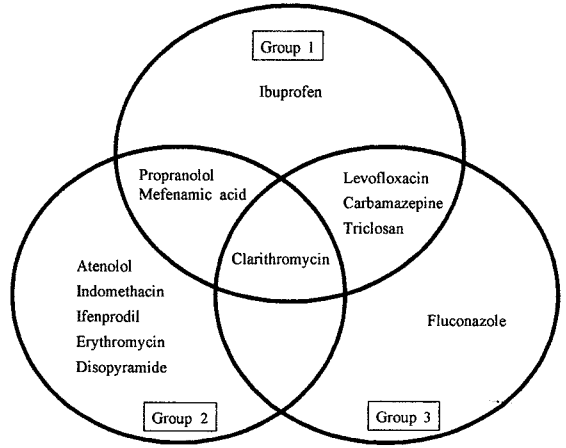


Fig. 2. Three classification groups of PPCPs.

포함되어 있는 살균제인 triclosan은 일본의 하천수 및 하수처리장에서 검출이 보고되었다<sup>13)</sup>. 항생물질인 levofloxacin, clarithromycin은 하수처리장과 하천수에서 수 ppt에서 수 ppb 농도로 검출되었다<sup>13)</sup>.

지금까지 보고되었던 그룹 1에서는 해열소염진통제인 ibuprofen, mefenamic acid, 항간질제인 carbamazepine, 항부정맥제인 propranolol, 항생물질제인 clarithromycin, 합성항균제인 levofloxacin, 살균제인 triclosan 이상의 7 PPCPs를 측정대상물질로 선택했다.

그룹 2 : PEC/PNEC 및 환경잔류성이 높게 보고되어 왔던 물질

그룹 2에서는 일본 岩根泰藏<sup>14)</sup>에 의해서 산출되어진 환경 중의 예측농도 (PEC, Predicted Environmental Concentration)/예측무영향농도(PNEC, Predicted No-Effect Environmental Concentration)를 측정대상물질로 선택했다. PEC/PNEC는 복용되었던 의약품이 대사되지 않고 체외로 배출된 후 수환경에서 어느 정도의 농도로 이동 및 분포되는가를 의약품의 사용빈도와 사용방법으로부터 산출하여 그 농도가 수환경에 미치는 영향을 평가하는 것이다. 한편, PEC/PNEC 값이 1을 초과하면 수환경 중의 농도가 수생생물에 영향을 미치는 농도를 의미한다.

岩根泰藏에 의한 PEC/PNEC의 평가방법은 다음과 같다. 일본에서 연간 소비량이 많은 물질과 이 물질들을 인간이 복용했을 때 변화하지 않고 그대로 체외로 배출되는 배출율을 이용하여 PEC를 산출했다. 그리고, PNEC의 산출방법으로는 보고되어져

왔던 녹조류·갑각류·어류 등에 대한 급성 및 만성 독성실험 결과 및 화학물질의 구조식으로부터 그 성질을 추측하는 정량적 구조활성 상관모델에 의한 추정값이 이용되었다(Fig. 3).

PEC/PNEC가 1을 초과하는 물질은 없었으나, 0.1을 초과하는 물질이 해열소염진통제인 Mefenamic acid, Indomethacin, 항부정맥제인 Atenolol, 순환기관용제인 ifenprodil이 나타났다. 그리고, 환경잔류의 가능성이 높은 물질로서는 항부정맥제인 disopyramide, 항생물질제인 erythromycin, clarithromycin이 나타났다. 그 결과, 그룹 2에 선택된 PPCPs는 해열소염진통제인 mefenamic acid, indomethacin, 부정맥용제인 propranolol, atenolol, disopyramide, 순환기관용제인 ifenprodil, 항생물질제인 erythromycin, clarithromycin 이상의 8 PPCPs를 측정대상물질로 선택했다.

그룹 3 : 병원에서 사용량이 많은 물질

그룹 3에서는 일본에서 연간 많이 판매되는 물질과 병원에서 사용량이 많은 물질을 선택하였다. 먼저, 일본내에서 의료용 의약품이 많이 판매되는 물질, 즉 연간 100억엔 이상 사용된 의약품을 선택하였다. 그리고 치료에 사용되는 의약품은 병원마다 사용량이 다르기 때문에, Arizono와 Takao<sup>13)</sup>가 발표한 논문을 참조하였다.

그 결과, 그룹 3에 선택한 PPCPs으로는 항간질제인 carbamazepine, 항진균제인 fluconazole, 항생물질제인 clarithromycin, 합성항균제인 levofloxacin, 살균

제인 triclosan 이상의 5 PPCPs를 측정대상물질로 선택하였다.

위와 같은 조건을 고려했던 결과, 해열소염진통제인 ibuprofen, mefenamic acid, indomethacin, 항간질제인 carbamazepine, 항부정맥제인 propranolol, atenolol, disopyramide, 순환기관용제인 ifenprodil, 항진균제인 fluconazole, 항생물질제인 erythromycin, clarithromycin, 합성항균제인 levofloxacin, 살균제인 triclosan 이상의 13 물질을 측정대상물질을 선택하였다.

## 2.4. PPCPs 측정방법

### 2.4.1. 시료의 전처리

시료 1L를 pH 7부근으로 맞춘 뒤, 유리섬유여과지(Whatman GF/F)와 Empore™ Disk(3M)을 사용하여 고상 추출하였다. 추출에 앞서 유리섬유지와 고상추출 카트리지를 여과기에 겹쳐서 올려놓고 메탄올 5 mL 와 초순수 15 mL로 코팅하였다. 시료 1L에 PPCPs 농도를 각각 0.5, 1, 2.0 µg로 첨가하였다. 첨가했던 0.5 µg 의약품으로는 mefenamic acid, disopyramide, ifenprodil, fluconazole, clarithromycin, levofloxacin, triclosan이고, 1.0 µg 의약품으로는 indomethacin, atenolol, erythromycin이고, 2.0 µg 의약품으로는 ibuprofen, carbamazepine, propranolol이었다.

코팅 후 시료 1L를 1분간 약 10~15 mL 속도로 여과한 후, 10분간 건조시킨다. 추출은 100% 메탄올 5 mL를 5회 사용하여 추출한 후, 질소가스를 사용하여 1 mL로 농축한 뒤, HPLC-MS/MS로 분석했다.

### 2.4.2. 측정장치 및 분석조건

HPLC 시스템은 Waters Alliance 2695를 사용했다. 분리칼럼은 Water Sun Fire™ C18(2.1×50 mm, 3.5 µm)을 이용하여 30℃로 유지했다. 이동상으로는 메탄올과 2종류의 수용액(A1 : 초순수-0.2 mM 초산, 초산암모니아 용액, A2 : 초순수-0.1 % 포름산 용액)을 사용하여 일정유속 0.2 mL/min에서 분석했다. 각 분석대상물질에 의한 최적 수용액이 존재해서 분석샘플은 2종류의 수용액에서 각각 측정하였다. HPLC 조건은 Table 1에 나타났다.

검출기는 Water Quattro micro tandem mass spectrometer를 사용하여, 이온화법으로는 전자분무 이온화(ESI)를 이용해서 positive 이온모드(ESI+)와 negative 이온모드(ESI-)로 측정했다. Nevlaser gas는

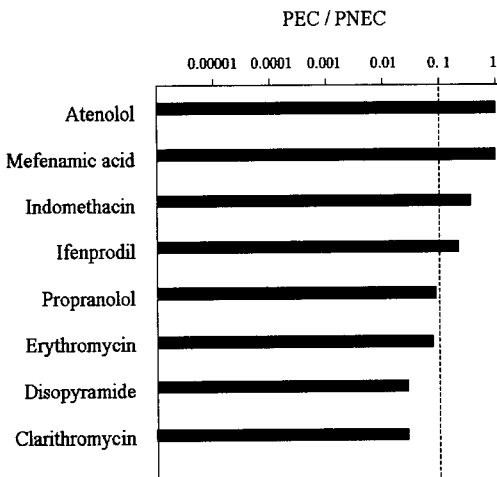


Fig. 3. Hazard quotients of each test PPCPs<sup>14)</sup>.

N<sub>2</sub>를 사용하고, Collison gas는 Ar를 이용하였다. 모세관 전압은 positive 이온모드(ESI+)와 negative 이온모드(ESI-) 모두 3 kV로 측정했다. 검출기 조건은 Table 2에 나타났다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수질현황

만경강 수중의 수질특성을 조사하기 위해 2006년 11월에 5개 지점에서 표층수를 채수하여 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 수온은 27.0~30.0℃의 분포로 모든 지점에서 비슷한 양상으로 변화했다. pH는 모든 조사지점의 평균 7.0℃로서 큰 변화를 나타내지 않았다. DO는 3.07~7.48 mg/L의 범위를 보였다. 지점별로 전주시의 생활하수와 공업폐수 및 익산시의 축산폐수가 유입되는 지점 1과 지점 4에서 낮았으며, 오염원이 적은 지점 2에서 가장 높은 농도를 보였다. COD의 농도분포는 2.37~19.71 mg/L를 보였다. 지점별로 지점 1에서 19.39 mg/L로 호소수질환경기준 5등급이었고, 지점 2에서는 2.37 mg/L로 2등급이었고, 지점 3에서는 7.75 mg/L로 4등급이며, 지점 4에서는 19.71 mg/L로 5등급이었고 지점 5

에서는 8.85 mg/L로 4등급을 나타냈다. 전반적으로 만경강은 지점 2를 제외한 모든 지점에서 호소수질환경기준치인 4~5등급을 나타내어 전주시의 생활하수, 공업폐수 및 익산시의 축산폐수 등의 영향으로 오염도가 가중되어 있음을 잘 보여주고 있다.

용존무기질소의 농도변화는 1.19~16.28 mg/L로 나타났다. 지점별로는 지점 1에서 14.08 mg/L, 지점 2에서는 1.19 mg/L, 지점 3에서는 4.41 mg/L, 지점 4에서는 16.28 mg/L, 지점 5에서는 4.89 mg/L로 나타났다. 지점 2를 제외한 모든 지점에서 농도가 높게 검출되었다. 이는 전주시 하수종말처리장의 방류수와 생활하수 및 익산시의 축산폐수의 영향이라고 사료된다. 질소는 인과 함께 부영양화의 원인물질의 하나로써 호소 및 만 등의 폐쇄성 수역에서 부영양화에 의해 조류 등이 증가를 일으킨다. Table 2에 나타난 바와 같이 T-N의 농도분포는 7.78~35.42 mg/L로 검출되었다. 지점별로 지점 1에서 31.90 mg/L, 지점 2에서는 7.78 mg/L, 지점 3에서는 13.30 mg/L, 지점 4에서는 35.42 mg/L, 지점 5에서는 16.70 mg/L로 나타났다. 만경강 수중은 모든 지점에서 호소수질환경기준치인 5등급으로 나타났다. 인산은

Table 1. HPLC condition for PPCPs analysis

| Item             | Condition  |
|------------------|--|
| Instrument       | Waters Alliance 2695   |
| Column           | Water Sun Fire™ C18 (2.1×50 mm, 3.5 μm) 30℃  |
| Mobile Phase     | A A1 0.2 mM Acetic acid/Ammonium acetate in water<br>A2 0.1 % Formic acid in water<br>B MeOH |
| Flow Rate        | 0.2 mL/min   |
| Injection volume | 3 μl   |

Table 2. Detector(MS/MS) condition for PPCPs analysis

| Item                    | Condition  |
|-------------------------|--|
| Instrument              | Micromass Quattro micro tandem mass spectrometer |
| Ionization              | ESI+ / ESI-                                      |
| Capillary Voltage       | 3.0 kV   |
| Source Temperature      | 120℃   |
| Desolvation Temperature | 350℃   |
| MS                      | Nevlaser gas N <sub>2</sub>                      |
| Desolvation Gas         | 350 l/hr   |
| Cone Gas                | 50 l/hr  |
| MS/MS                   | Collision gas Ar at 4.5×10 <sup>-3</sup> mbar    |

**Table 3.** Analytical results of water quality parameters and values from surface waters

| Parameter                               | St.1  | St.2 | St.3  | St.4             | St.5  |
|---|-------|------|-------|------------------|-------|
| Temp. (°C)                              | 27.9  | 27.0 | 27.4  | 27.2             | 30.0  |
| pH                                      | 7.21  | 7.17 | 7.04  | 7.06             | 7.38  |
| DO (mg/L)                               | 5.63  | 7.48 | 7.36  | 3.07             | 7.29  |
| COD (mg/L)                              | 19.39 | 2.37 | 7.75  | 19.71            | 8.85  |
| TSS (mg/L)                              | 11.2  | 10.8 | 14.0  | 48.4             | 34.0  |
| VSS (mg/L)                              | 10.0  | 10.4 | 11.2  | 23.6             | 15.6  |
| Chl-a (mg/m <sup>3</sup> )              | 14.89 | 5.91 | 17.00 | 50.33            | 30.78 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)  | 12.86 | 0.12 | 2.99  | 15.70            | 3.88  |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)  | 0.19  | 0.14 | 0.02  | ND <sup>1)</sup> | 0.21  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/L)  | 1.03  | 0.93 | 1.40  | 0.57             | 0.80  |
| T-N (mg/L)                              | 31.90 | 7.78 | 13.30 | 35.42            | 16.70 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/L) | 0.19  | 0.04 | 0.05  | 0.47             | 0.19  |
| T-P (mg/L)                              | 0.25  | 0.08 | 0.18  | 0.98             | 0.25  |

<sup>1)</sup>ND: Not detectable.

질소와 함께 조류의 필수원소로서, 합성세제의 보급 및 생활배수량의 증가로 인하여 부영양화의 현상이 각지에서 일어나는 문제가 발생하고 있다. 본 조사지역인 만경강 수중의 T-P 농도분포는 0.08~0.98 mg/L로 검출되었다. 지점별로 지점 1에서 0.25 mg/L, 지점 2에서는 0.08 mg/L, 지점 3에서는 0.18 mg/L, 지점 4에서는 0.98 mg/L, 지점 5에서는 0.25 mg/L로 나타났다. 지점 2를 제외한 모든 지점에서 호소수질환경기준 5등급인 0.15 mg/L를 훨씬 웃도는 농도로 검출되었다.

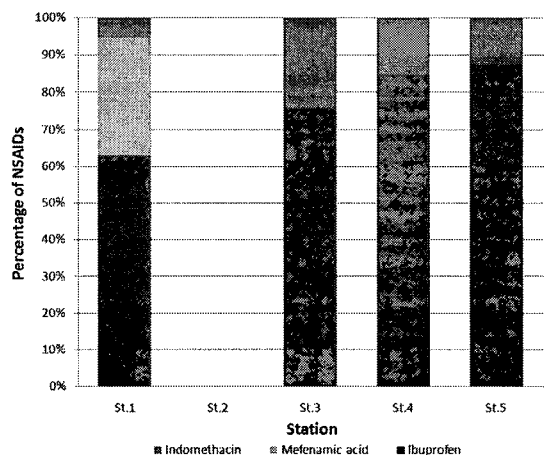
### 3.2. PPCPs 잔류

만경강을 대상으로 한 PPCPs 분석 결과를 Table 4에 나타냈다. 조사된 하천들의 PPCPs는 atenolol, carbamazepine, propranolol, Ibuprofen, erythromycin, ifenprodil, clarithromycin, mefenamic acid, fluconazole, indomethacin, disopyramide 등의 순서로 수 ng/L~수백 ng/L의 농도범위로 검출되었다.

해열소염진통제인 ibuprofen, mefenamic acid, indomethacin은 진통, 해열 및 통풍 환자에서 항염증 효과를 나타내는 약물로서, 비스테로이드성 항염증 약물(NSAIDs, non-steroidal anti-inflammatory drug)이라고도 부른다<sup>15)</sup>. 본 연구지역에서 ibuprofen의 농도분포는 ND~106.2 ng/L로 검출되었고, mefenamic acid는 ND~53.2 ng/L로 검출되었으며 indomethacin은 ND~6.9 ng/L의 범위로 검출되었다. 이탈리아의 하천에서는 ibuprofen이 17.4 ng/L로 검출되었으며<sup>12)</sup>,

루마니아의 하천에서는 LOQ (limit of quantification) ~115.2 ng/L로 검출되었다<sup>16)</sup>. 본 연구지역인 만경강 수중은 해열소염진통제에 의한 오염이 진행된다 생각된다. 그리고, mefenamic acid는 영국에서 <50~366 ng/L의 농도로 검출되었으며<sup>7)</sup>, 일본에서는 157 ng/L로 농도범위로 검출되었다<sup>13)</sup>.

NSAIDs에 대한 각 물질의 점유비는 Fig. 4에 나타내었다. 지점별 농도 ibuprofen : mefenamic acid : indomethacin의 비율은 지점 1에서 63% : 32% : 5%, 지점 2에서 선택한 해열소염진통제 전부가 검출되지 않았다. 지점 3에서 76% : 0% : 24%, 지점 4에서



**Fig. 4.** The proportion of ibuprofen, mefenamic acid and indomethacin for NSAIDs.

85% : 0% : 15%, 지점 5에서 88% : 0% : 12%로 나타났다. 지점 1에서 ibuprofen는 mefenamic acid 보다 2배 정도 높은 비율로 나타났고, indomethacin과 비교했을 때 6배 정도고 높은 비율을 보였다. 이는 전주시에서 사용되는 해열소염진통제 중에서 ibuprofen의 사용량이 많았다고 생각된다. 지점 1과 지점 2가 합류되는 지점 3은 ibuprofen가 가장 높은 비율로 나타났고, mefenamic acid는 분해 및 희석으로 인하여 검출이 되지 않았으며, indomethacin의 경우 지점 1에서 보다 높은 비율을 나타냈다. 이는 지점 1과 지점 3의 유역 안에서 비점오염의 유입으로 높은 비율을 나타냈다고 생각된다. 그리고 지점 4과 지점 5에서는 해열소염진통제의 비율이 거의 비슷한 경향을 보였다. 특히, ibuprofen의 비율이 증가함을 보였는데, 이는 전주시의 생활하수와 하수처리장의 배출수 및 익산시의 생활하수의 영향으로 인한 오염으로 생각된다.

신경통 및 항 간질제로 주로 사용되는 carbamazepine은 하수처리장 및 하천에서 검출이 보고되어 왔다<sup>12,16)</sup>. 그리고, 하수처리장에서의 carbamazepine은 약 7%로 낮은 제거율을 보고되고<sup>17)</sup>, 수환경에서 의약품 등의 추적자로 사용된다<sup>18)</sup>. 본 조사지역인 만경강에서의 carbamazepine의 농도는 ND~293.0 ng/L로 검출되었다. 지점별 검출농도는 지점 1에서 293.0 ng/L, 지점 2에서는 8.9 ng/L, 지점 3에서 95.7 ng/L, 지점 4에서 21.6 ng/L, 지점 5에서 103.8 ng/L 농도 범위로 나타났다. 본 연구지역인 만경강의 모든 지점에서 carbamazepine이 검출되었고, 특히 전주시의 생활하수의 영향으로 지점 1에서 가장 높은 농도로 검출되었다. 국외 하천에서는 34.2 ng/L의 농도 범위로 검출되었다<sup>12)</sup>.

항 부정맥용제인 propranolol, atenolol, disopyramide은 아드레날린성 β-blockers 즉 β1 수용체와 β2 수용체를 모두 봉쇄하는 비 선택적 β 수용체 봉쇄약물로서 고혈압, 협심증, 심장 부정맥 등의 치료에 사용된다<sup>19)</sup>. 만경강에서의 propranolol의 농도는 ND~267.5 ng/L로 검출되었다. 영국의 하천에서 propranolol가 <10~215 ng/L로 검출되었다<sup>7)</sup>. Atenolol의 검출농도는 ND~497.2 ng/L로 본 연구에서 선택한 PPCPs 중에서 가장 높은 농도로 검출되었다. 그리고, 전주시의 영향을 받는 지점 1에서 가장 높은 농

도로 검출되었다. 이탈리아의 하천에서는 atenolol가 41.7 ng/L로 검출이 보고되었다<sup>12)</sup>. disopyramide는 지점 5에서만 저농도로 검출되어, 비점오염원에서의 유입으로 생각되어진다. 그리고 이 물질의 사용량은 극히 적은 걸로 사료된다. Arizona와 Takao<sup>13)</sup>가 하수처리장의 유입수에서 78.5 ng/L, 방류수에서 298 ng/L로 검출되었다.

β-blockers에 대한 각 물질의 점유비는 Fig. 5.에 나타내었다. 지점별 농도 propranolol : atenolol : disopyramide의 비율은 지점 1에서 35% : 65% : 0%, 지점 3에서 24% : 76% : 0%, 지점 5에서 36% : 64% : 1%로 나타났다. 지점 2와 지점 4에서는 검출되지 않았다. 모든 지점에서 atenolol의 높은 점유율을 나타내었다. 이는 본 연구지역인 전주시에서 β-blockers 중에서 atenolol의 사용량이 높았다고 생각되었다.

뇌순환대사개선제인 Ifenprodil는 만경강 수중에서 1.4~38.5 ng/L로 검출되었다. 지점별 농도변화는 지점 3과 지점 5에서 높게 검출되었다. 이는 전주시의 영향보다는 비점오염원의 영향으로 사료된다.

Fluconazole은 1985년에 처음으로 소개된 항 진균제로서, 진균 또는 사상균 감염의 치료제로 사용된다<sup>20)</sup>. 항 진균제인 fluconazole의 분포는 ND~22.0 ng/L로 검출되었다. 지점별 농도 변화는 지점 1에서 22.0 ng/L, 지점 2에서 ND, 지점 3에서 15.9 ng/L, 지점 4과 지점 5에서는 검출되지 않았다. 전주시의 생활하수와 하수처리장의 배출수로 영향으로 지점 1

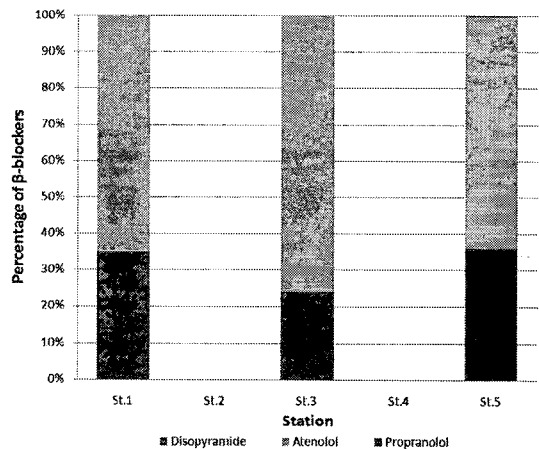


Fig. 5. The proportion of propranolol, atenolol and disopyramide for β-blockers.

Table 4. Concentrations of selected compounds in surface waters

| Compound              | St.1             | St.2             | St.3             | St.4             | St.5             |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ibuprofen (ng/L)      | 106.2            | ND <sup>1)</sup> | 36.2             | 29.2             | 59.9             |
| Mefenamic acid (ng/L) | 53.2             | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> |
| Indomethacin (ng/L)   | 9.2              | ND <sup>1)</sup> | 11.4             | 5.3              | 8.4              |
| Carbamazepine (ng/L)  | 293.0            | 8.9              | 95.7             | 21.6             | 103.8            |
| Propranolol (ng/L)    | 267.5            | ND <sup>1)</sup> | 69.2             | ND <sup>1)</sup> | 85.5             |
| Atenolol( ng/L)       | 497.2            | ND <sup>1)</sup> | 219.7            | ND <sup>1)</sup> | 151.2            |
| Disopyramide (ng/L)   | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | 1.2              |
| Ifenprodil (ng/L)     | 1.4              | 4.7              | 38.5             | 10.1             | 37.6             |
| Fluconazole (ng/L)    | 22.0             | ND <sup>1)</sup> | 15.9             | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> |
| Erythromycin (ng/L)   | 151.7            | ND <sup>1)</sup> | 28.7             | ND <sup>1)</sup> | 35.3             |
| Clarithromycin (ng/L) | 36.5             | ND <sup>1)</sup> | 15.4             | ND <sup>1)</sup> | 10.0             |
| Levofloxacin (ng/L)   | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> |
| Triclosan (ng/L)      | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> | ND <sup>1)</sup> |

<sup>1)</sup>ND:Not detectable (below the LOQ)

에서 높게 검출되었다고 생각된다.

항생물질제인 erythromycin와 clarithromycin은 생체에 작용하지 않고 생체에 질병을 일으킨 병원체(기생충, 세균, virus, 진균, 원충류)에 작용하여 이를 죽이거나 또는 제거시킴으로 질병을 치료하는 의약품이다<sup>21)</sup>. 본 조사지역에서 erythromycin은 ND~151.7 ng/L, clarithromycin은 ND~36.5 ng/L의 농도 범위로 검출되었다. 영국의 하천에서는 erythromycin가 <10~1022 ng/L로 고농도로 검출되었다<sup>7)</sup>. 그리고 이탈리아의 하천에서는 15.9 ng/L로 본 조사지역인 만경강보다 저농도로 검출되었다<sup>12)</sup>.

합성항균제인 levofloxacin은 만경강 수중에서 검출되지 않았다. 이 결과로서, 본 연구지역인 전주시와 익산시의 levofloxacin의 사용량이 극히 적은 것으로 사료된다. Arizono와 Takao<sup>13)</sup>가 하수처리장의 유입수에서 186 ng/L로 검출되었다.

살균제인 triclosan은 치약, 비누, 샴푸 및 화장품 등에서 많이 사용된다. 그러나 triclosan은 저농도에서 수생생물에 독성 영향을 야기한다고 보고되었다<sup>22)</sup>. Thomas 등<sup>23)</sup>이 하수처리장에서 제거율은 51~99%의 높은 제거율을 보였다. 만경강 수중에서는 검출되지 않았다. 루마니아의 하천에서의 triclosan이 LOQ~56.7 ng/L로 검출되었다<sup>16)</sup>.

본 연구조사지역인 만경강은 전주시의 영향을 받는 지점 1에서 가장 높은 농도로 PPCPs가 검출되었다. 이는 전주시의 생활하수 및 하수처리장의 유출

수로 영향으로 사료된다. 그리고, 비교적 오염원이 적은 지점 2는 대부분 저농도로 검출되었다. 지점 3은 전주천과 고산천의 합류로 인하여 고농도로 검출된 지점 1의 PPCPs가 희석되어 낮은 농도로 검출되었고, 익산시의 축산폐수 영향을 받는 지점 4는 저농도로 검출되었다. 모든 지점이 합류되는 지점 5는 PPCPs의 농도가 다시 높아졌다. 이는 완주군 하수처리장의 배출수의 영향으로 사료된다.

#### 4. 결 론

최근 수환경에서의 신체보호의약품의 환경오염이 세계적으로 중요시되고 있다. 이와 관련된 최근의 연구가 표층수, 음용수, 지하수, 토양, 퇴적물 그리고 병원과 같은 다양한 환경유기체에 대해서 보고되고 있다. 본 연구는 만경강의 표층수에 대한 13개 항목의 PPCPs에 대한 환경적 거동 및 잔류성을 평가하기 위해 2006년 11월에 조사가 수행되었다. PPCPs는 HPLC-MS/MS로 분석하였다.

1) COD의 농도분포는 2.37~19.71 mg/L를 보였고, 대부분이 호소수질환경기준치 4~5등급의 수질을 보였다. 상류에 오염원이 없는 지점 2의 경우는 상대적으로 아주 낮은 농도를 나타내었다.

2) 부영양화의 원인물질인 T-N과 T-P는 7.78~35.42 mg/L 및 0.08~0.95 mg/L로 검출되었다. 대부분의 농도가 호소수질환경기준치인 5등급을 초과하였다.



3) 만경강에서 Levofloxacin와 triclosan을 제외한 11 종류의 PPCPs가 조사되었다. 만경강에서 하수처리장 유출수와 수환경에서의 PPCPs의 농도는 atenolol, carbamazepine, propranolol, Ibuprofen, erythromycin, ifenprodil, clarithromycin, mefenamic acid, fluconazole, indomethacin, disopyramide의 순서로 수 ng/L ~ 수백 ng/L의 농도범위로 검출되었다. 지점별 PPCPs의 농도를 보면, 전주시 하수처리장과 완군 하수처리장의 영향을 받는 지점 1과 5에서 높게 검출되었고, 오염원이 없는 지점 2에서 가장 낮은 농도를 나타내었다. 지점 1과 지점 2가 합류하는 지점 3과 축산폐수의 영향을 받는 지점 4에서는 저농도로 검출되었다.

### 참 고 문 헌

- 1) Furlong D. N., Aston J. R., 1982, Adsorption of polyoxyethylated nonyl phenols at silica/aqueous solution interfaces, *Colloids and Surfaces*, 4(2), 121-129.
- 2) Odum J., Lefevre P. A., Tittensor S., Paton D., Routledge E. J., Beresford N. A., Sumpter J. P., Ashby J., 1997, The rodent uterotrophic assay: Critical protocol features, studies with nonyl phenols, and comparison with a yeast estrogenicity assay, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 25(2), 176-188.
- 3) Mandich A., Bottero S., Benfenati E., Cevasco A., Erratico C., Maggioni S., Massari A., Pedemonte F., Vigano L., 2007, In vivo exposure of carp to graded concentrations of bisphenol A, *General and Comparative Endocrinology*, 153(1-3), 15-24.
- 4) Bredhult C., Backlin B. M., Olovsson M., 2007, Effects of some endocrine disruptors on the proliferation and viability of human endometrial endothelial cells in vitro, *Reproductive Toxicology*, 23(4), 550-559.
- 5) Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber L. B., Buxton H. T., 2002, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1202-1211.
- 6) Tixier C., Singer H. P., Oellers S., Muller S. R., 2003, Occurrence and fate of Carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, Ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1061-1068.
- 7) Ashton D., Hilton M., Thomas K. V., 2004, Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom, *Sci. Total Environ.*, 333, 167-184.
- 8) Ternes T. A., Bonerz M., Herrmann N., Teiser B., Andersen H. R., 2007, Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances, *Chemosphere*, 66, 894-904.
- 9) 환경부, 1998, 수질오염공정시험법.
- 10) Kim S. D., Cho J., Kim I. S., Vanderford B. J., Snyder S. A., 2007, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Res.*, 41, 1013-1021.
- 11) Buser H. R., Poiger T., Muller M. D., 1999, Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug Ibuprofen in surface waters and in wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, 33(15), 2529-2535.
- 12) Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R., 2005, Identification of the pharmaceuticals for human use contamination the Italian aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials*, 122, 205-209.
- 13) Arizono K., Takao Y., 2006, The environmental pollution of pharmaceuticals and its ecotoxicological impacts., *J. Japan Soci. Water Environ.*, 29(4), 16-20.
- 14) 岩根泰藏, 2003, 水環境中の医薬品化学物質, 國立環境研究所ニュース, 22(4).
- 15) Logan R. F., Little J., Hawtin P. G., Hardcastle J. D., 1993, Effect of aspirin and non-steroidal anti-inflammatory drugs on colorectal adenomas: case-control study of subjects participating in the Nottingham faecal occult blood screening programme, *BMJ*, 307, 285-289.
- 16) Moldovan Z., 2006, Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania, *Chemo.*, 64(11), 1808-1817.
- 17) Daughton G. G., Ternes T. A., 1999, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change, *Environ. Health Perspect.*, 107(6), 907-938.
- 18) Wiegel S., Aulinger A., Brockmeyer R., Harms H., Löffler J., Reincke H., Schmidt R., Stachel B., Tumpling W., Wanke A., 2004, Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries, *Chemo.*, 57, 107-126.
- 19) Ternes T. A., 1998, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.*, 32(11), 3245-3260.
- 20) Donger V. G., Karmuse P. P., Ghugre P. D., Salunke S. M., Panda N., Kumar A., 2006, Preparative isolation and structural elucidation of impurities in fluo-

- nazole by LC/MS/MS, *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 42, 334-340.
- 21) Kilic B., Kruse M., Stahlmann R., 2006, The in vitro effects of quinupristin/dalfopristin, erythromycin and levofloxacin at low concentrations of the expression of different cell adhesion molecules on the surface of endothelial cells (Eahy926), *Toxicol.*, 218, 30-38.
- 22) Tatarazako N., Ishibashi H., Teshima K., Kishi K., Arizono K., 2004, Effects of triclosan on various aquatic organisms, *Environ. Sci.*, 11(2), 133-140.
- 23) Thomas P. M., Foster G. D., 2005, Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process, *Environ. Toxicol. Chem.*, 24(1), 25-30.