

하수처리장 유입·유출수 내 EDC/PPCPs의 발생 특성

Occurrence of EDC/PPCPs in Influent and Effluent of a Wastewater Treatment Plant

이민주 · 류재나 · 오재일[†] · 김현배*
 Minju Lee · Jaena Ryu · Jeill Oh · Hyun-bae Kim*

중앙대학교 건설환경공학과 · *(주)포스코건설
 Department of Civil & Environmental Engineering, Chung-Ang University
 *POSCO Engineering & Construction

(2009년 2월 17일 접수, 2009년 8월 12일 채택)

ABSTRACT : This study investigated 31 selected EDCs(Endocrine Disrupting Compounds) and PPCPs(Pharmaceutical and Personal Care Products) in the influent and effluent of a wastewater treatment plant(WWTP) nearby Seoul metropolitan area. The chemical compounds of EDC/PPCPs detected from the plant influent sample include stimulant, X-ray contrast media and fire retardant. The total amount of each compound class were 59.67%, 20.20% and 9.00% respectively. However, in the effluent sample, the major micropollutants detected were oral beta-blocker(30.54%), fire retardant(20.49%), X-ray contrast media(18.17%). The EDC/PPCPs occurrence levels of this study were somewhat lower than previous domestic studies'. When compared to those of overseas, the values were even lower. Some pharmaceutical compound levels particularly measured in European studies were even several thousand times high. This study then compared PECs(Predicted Environmental Concentration) and MECs(Measured Environmental Concentration) of 9 selected pharmaceuticals compounds. The calculated PECs were substantially different with the MECs, while the occurrence order between the PECs and MECs in terms of concentrations of the compounds were similar.

Key words : Micropollutant, Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceutical and Personal Care Products, Wastewater Treatment Plant

요약 : 서울 인근의 하수처리장에서 채취한 유입/유출수에 내포되어 있는 31개의 미량 EDC/PPCPs(내분비계장애물질/의약·개인관리용품물질)의 발현 특성에 대한 조사 연구를 수행하였다. 유입수에서 검출된 EDC/PPCPs의 용도별 분류에 따른 총농도 관점의 발현 비율은 각성제(59.67%), X선 조영제(20.20%), 난연제(9.00%), 기타 등의 순으로 나타났으며, 유출수의 경우에는 베타 차단제(30.54%), 난연제(20.49%), X선 조영제(18.17%), 기타 등의 순으로 발현 빈도가 나타났다. 본 연구에서 검출된 대상 미량물질의 전반적인 농도 검출 범위는 다른 국내 선행연구에 비해 다소 낮은 것으로 나타났으며, 국외의 연구결과와 비교해서는 상당한 낮은 수준으로 검출되는 것으로 나타났다. 특히 유럽 지역의 연구결과와 비교하면 일부 의약품물질항목에 따라서는 수천 배의 농도차이를 보여주는 것으로 나타났다. 한편, 선택된 9개의 의약품물질에 대해 유입수와 유출수의 예상환경농도(PEC)를 계산하고 실제 측정된 농도(MEC)와 비교한 결과 물질별 발현 농도 수치 관점에서는 큰 편차를 보였으나, 물질별 상대적 발현 빈도 순서 관점에서는 대체적으로 유사한 것으로 나타났다.

주제어 : 미량유해물질, 내분비계 장애물질, 의약·개인관리용품물질, 하수처리장

1. 서론

화학물질에 대한 분석 기술의 발전으로 $\mu\text{g/L} \sim \text{ng/L}$ (ppb~ppt) 범주의 극미량(Trace-level)까지 정량이 가능하게 되면서 최근 들어 환경 분야에서는 의약품질류(Pharmaceuticals; PhACs), 개인관리용품류(Personal Care Products; PCPs), 그리고 내분비계 장애물질류(Endocrine Disrupting Compounds; EDCs)과 같은 미량오염물질(Micropollutants)에 대한 연구가 활발히 진행되고

있다. 의약품질류는 인간, 동물의 질병을 치료하기 위한 항생제(Antibiotics), 호르몬(Steroid hormone) 등과 같은 물질들을 말하며, 개인관리용품류는 향수(Fragrance)나 곤충기피제(Insect repellent) 등과 같이 생활 활동을 보조해주는 상품의 성분 물질들을 말한다. 이러한 의약품질류와 개인관리용품류를 묶어서 PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products)로 정의하기도 한다. 그리고 내분비계 장애물질은 내분비계 장애를 일으킬 수 있는 것으로 추정되는 물질로 알킬페놀류(Alkylphenols), 프탈레이트류(Phthalates), 식물

[†] Corresponding author : E-mail : ohjeill@cau.ac.kr Tel : 02-820-5339 Fax : 02-812-1834

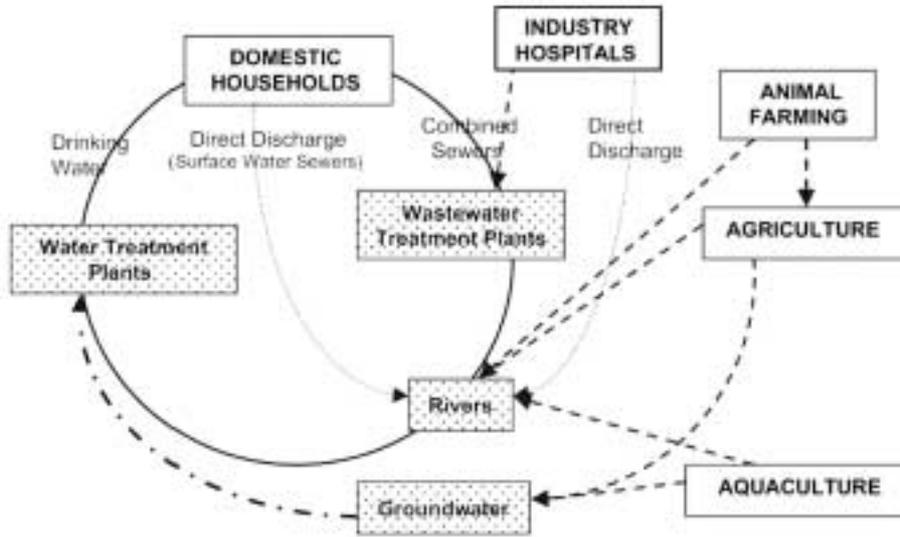


Fig. 1. Sources and pathways of PPCPs in the urban water cycle.¹⁾

에스트로젠류(Phytoestrogens) 등이 있다. 세계생태보전기금(Wolrd Wildlife Fund; WWF)는 1997년 67종의 EDCs 목록을 발표하였으며, 일본 후생성, 미국 EPA 또한 각각 142, 69 항목의 EDCs 목록을 제정하여 관리하고 있다.

다음 Fig. 1은 미량 오염물질의 순환 모식도를 나타내고 있으며, 축산 및 농업 지역의 경우 별도의 처리 시설을 거치지 않고 강우 발생 시 비점오염원 형태로 수계로 직방류되는 구조적 특성을 지니고 있다. 한편 도시지역에서는 가정이나 상용 시설로부터 발생된 미량 오염물질을 포함한 대부분의 하·폐수는 하수관망 시스템을 통해 하수처리시설로 수집되고 적절한 처리를 거쳐 수계로 방류되게 된다. 그러나 하수처리시설은 SS, BOD, T-N, T-P 등의 오염부하를 저감하기 위한 시설 관점으로 설계-시공-유지관리 되기 때문에 대부분의 난분해성 유기오염물질 및 EDC/PPCPs를 효율적으로 처리·관리할 수 없으며 방류 수계의 EDC/PPCPs의 유출은 불가피한 상황이다.^{2~4)} 최근 많은 국내·외 연구에서 하수처리장의 방류수 및 수계 하천에서 미량 오염물질이 존재함이 보고되었으며, 그 오염의 분포는 전세계적인 것으로 알려져 있다.^{5~7)} 수계로 유입된 오염물질들은 미량일 지라도 직·간접적으로 인간이나 그 밖의 생물종에 영향을 미쳐 생태계를 교란시킬 수 있으며, 특히 어린이와 임산부 같이 면역 기능이 약한 사람들은 적은 양의 노출에도 위험할 수 있다.⁸⁾ 국내에서는 해외 연구 사례에 비해 미량오염물질의 환경오염 실태 및 인체에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 매우 부족하며, 아직까지 단편적이고 기본적인 연구 수준에 한정되어 있다. 특히 선진국 수준의 다양한 미량유해물질을 동시에 검출하는 분석 능력의 한계성 및 하·폐수를 대상으로 하는 미량유해물질 분석 경험 부족은 시급히 극복해야 하는 과제라 할 것이다.

본 연구에서는 서울시 한강 취수원 구역(팔당댐에서 잠실 수중보 구간; 6개소 취수장 운영)에 함유되는 왕숙천 지류에 위치한 중규모 하수처리장에서 유입수와 유출수에서 31항목의 EDC/PPCPs에 대한 정량분석을 실시하였으며, 국내·외 유사 연구와의 비교를 통해 국내 하수처리장의 미량유해물질 발생 현황을 파악해보고자 하였다. 또한 국내 의약품질 생산량 자료로부터 일부 선택된 의약품질에 대한 예상환경농도(Predicted Environmental Concentration; PEC)를 데이터베이스를 통해 추정하고, 측정환경농도(Measured Environmental Concentration; MEC)와 비교·분석하여 앞으로의 연구 추진 방향성에 대한 검토를 수행하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. Target 분석 물질 선정

주요 분석 대상 물질은 AWWA (American Water Works Association)에서 발행된 'State of Knowledge of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Drinking Water'⁹⁾에서 종합적으로 연구된 물질들 중 중요도가 높은 물질들과 국내·외 참고문헌에서 이슈가 되고 있는 물질들을 추가하여 총 31개 항목을 선정하였으며, 각 물질명과 그 주요 활용도를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 의약품질들은 주로 소염제, 항생제, 항진간제, X선 조영제 등 국내에서 많이 사용되고 있는 물질들이며, 개인관리용품은 치약과 샴푸 등 항균제로 광범위하게 사용되고 있는 Triclosan, 방향성분인 Musk ketone 등과 같이 실생활에 널리 사용되고 있지만 독성이 있는

Table 1. Selected 31 items of EDC/PPCPs in this study

Chemical	CASRN ^a	Use
<i>Pharmaceuticals</i>		
Diclofenac	15307-79-6	Anti-Inflammatory
Ibuprofen	15687-27-1	Anti-Inflammatory
Naproxen	22204-53-1	Anti-Inflammatory
Sulfamethoxazole	723-46-6	Antibiotic
Trimethoprim	738-70-5	Antibiotic
Fluoxetine	54910-89-3	Selective serotonin uptake inhibitor
Atenolol	29122-68-7	Oral beta-blocker
Atorvastatin	134523-00-5	Antilipidemic
Gemfibrozil	25812-30-0	Antilipidemic
Carbamazepine	298-46-4	Anti-convulsant
Primidone	125-33-7	Anti-convulsant
Dilantin(phenytoin)	57-41-0	Anti-convulsant
Iopromide	73334-07-3	X-ray contrast media
Diazepam	439-14-5	Anti-anxiety
Meprobamate	57-53-4	Anti-anxiety
Estradiol	50-28-2	Steroid hormone
Estrone	53-16-7	Steroid hormone
Ethinylestradiol	57-63-6	Synthetic steroid hormone
Progesterone	57-83-0	Steroid hormone
Testosterone	58-22-0	Steroid hormone
<i>Personal Care Products</i>		
Triclosan	3380-34-5	Antibiotic
DEET	134-62-3	Insect repellent
BHA	25013-16-5	Antioxidant
Musk Ketone	81-14-1	Fragrance
Benzophenone	119-61-6	Fragrance
<i>Miscellaneous</i>		
Bisphenol A	80-05-7	Plasticizer
TCEP	115-96-8	Fire retardant
TCPP	13674-84-5	Fire retardant
Caffeine	58-08-2	Stimulant
Octylphenol	140-66-9	Surfactant
Atrazine	1912-24-9	Herbicide

* **Bold**—known and potential EDCs²⁰⁾
 a) Chemical Abstract Services Registry Number

것으로 알려진 물질들이다. 또한 WWF에서 내분비계 장애물질로 선정된 Bisphenol A, Atrazine과 함께 5 종류의 Hormone 성분 등 총 10종류의 내분비계 장애물질이 포함되었다.

2.2. 샘플링

본 연구에서는 팔당과 잠실 수중보 사이의 지류에 위치하고 있는 A 하수처리장(하수 유입량은 약 18,000 m³/일이며, 약 130 m³/일의 분뇨를 연계처리 하고 있음)의 유입·유출수를 채취하여 분석 연구를 수행하였다. 유입수는 하수처리장으로 유입되는 차집관거에서, 유출수는 2차 침전조와 오존 소독조 사이에서 채수하였다. 시료 채취 후 시료의 손상과 반복실험을 대비하여 두 개의 갈색병(1 L)에 나누어 보관하였으며, 공기와의 접촉을 방지하기 위해 Headspace 없이 꼭 채워 보관하였다. 샘플 운반시 아이스 박스에 얼음을 이용하여 냉장 상태로 운반하였으며, 실험실

에서 1 g/L의 Sodium azide를 첨가한 후 시료 분석 전까지 4℃ 이하를 유지하였다. 또한 유기용매의 오염이 없는 냉암소에 보관하였으며 채취일로부터 2주 이내에 분석이 실시되도록 하였다.

2.3. 분석방법

샘플은 미국의 Southern Nevada Water Authority (SNWA)에 의뢰하여 분석을 수행하였다. 대상 물질이 수 µg/L~mg/L로 존재하기 때문에 농축이 용이하고 회수율이 높은 고체상 추출법(Solid Phase Extraction; SPE)을 사용하였으며, 텐덤 질량분석기와 결합된 Liquid Chromatography (LC-MS/MS)를 이용하여 분석하였다. 자세한 분석 방법은 Vanderford 등¹⁰⁾와 Trenholm 등¹¹⁾의 연구 논문에서술되어 있다.

Table 2. Occurrence of EDC/PPCPs in the influent of a WWTP

(unit : ng/L)

Chemical	Domestic		Overseas		
	This study	The others	Japan ³⁾	US ¹³⁾	Europe
Diclofenac	12	19 ⁵⁾			2,761.44 ¹⁴⁾ 350±100 ²⁾
Ibuprofen	270	767(180-1,250) ⁵⁾	381-1130	11,000	2,262.67 ¹⁴⁾ 13,100±4,000 ²⁾
Naproxen	200	1,096(330-3,310) ⁵⁾	38-230		4,900±1,700 ²⁾
Sulfamethoxazole	240	522.5 ⁸⁾ 475.1 ¹²⁾		690	
Trimethoprim	57	1,025(320-2,020) ⁵⁾ 218.25 ⁸⁾ 151.8 ¹²⁾ 43(30-60) ⁵⁾	390		
Fluoxetine	6.8				
Atenolol	750				
Atorvastatin	25				
Gemfibrozil	3.8				
Carbamazepine	130	150.5 ⁸⁾	15-270	190	1,002.22 ¹⁴⁾
Primidone	0.74				
Dilantin(phenytoin)	32				
Iopromide	4,400				
Diazepam	3.5				
Meprobamate	<.25				
Estradiol	4.1		12-25		75.89 ¹⁴⁾
Estrone	22		22-200		124.11 ¹⁴⁾
Ethynylestradiol	<1				14.89 ¹⁴⁾
Progesterone	<.5				
Testosterone	23				
Triclosan	14		200-1,000		4,900(170-23900) ⁴⁾
DEET	110				1,800(390-4,200) ¹⁶⁾
BHA	<1				
Musk Ketone	<25				
Benzophenone	<50				
Bisphenol A	420		200-500		1,865.44 ¹⁴⁾ 1,400(720-3,400) ¹⁶⁾
TCEP	860				
TCP	1,100				
Caffeine	13,000	23,664 ⁸⁾		28,750	118,000(52,000-192,000) ¹⁶⁾
Octylpheno	1<25				
Atrazine	0.66				

3. 결과 및 고찰

본 연구는 대상 하수처리장의 유입수 및 유출수에서 검출되는 31개 항목의 EDC/PPCPs 분석 내용을 각각 독립적으로 분석함을 원칙으로 하였으며, 대상 처리장, 채수 시기, 채수 지점, 유입수-유출수의 연계성 등은 추가 실험에서 연구되어야 함을 전제하고 있다. 또한 본 연구는 후속 연구자들에서 시스템적인 그룹 형태로 미량유해물질들이 측정되어지는 조건에서 1차적인 측정 DB를 사전에 제공하는 역할과 분석의 지향점을 제시하고자 한다(국내의 대부분 연구는 소수의 Target 물질분석에 치중함).

3.1. 유입수의 EDC/PPCPs 발현

유입수 채수 당시 누적강우량 1 mm 정도의 강우가 발생하였으나 희석에 의한 미검출 영향은 없는 것으로 간주하였다(기본수질: Turbidity=112.5 mg/L, COD mn=65.7 mg/L, BOD5=123.0 mg/L, T-N=27.6 mg/L, T-P=3.7 mg/L). 본 연구 결과와 타 연구자의 국내·외 하수처리장 유입수에 대한 연구 결과는 다음 Table 2에 함께 정리하여 나타내었다. 김주형 등^{8,12)}은 서울시 4개 하수처리장(난지, 서남, 중랑, 탄천)을 대상으로 연구를 수행하였으며, 국립환경과학원⁵⁾의 연구에서는 4대강의 5개 하수처리장을 대상으로 연구를 수행하였다

(한강-난지, 서남; 금강-대전; 낙동강-신천; 영산강-광주) 소염제(Anti-Inflammatory) 성분으로 주로 사용되고 있는 Diclofenac, Ibuprofen, 그리고 Naproxen의 3개 물질의 농도를 상호 비교·검토하면 본 연구에서 각각 12 ng/L, 270 ng/L, 그리고 200 ng/L로 검출된 반면 국립환경과학원⁵⁾의 연구에서는 Ibuprofen, Naproxen이 약 3~4배 이상 높은 농도로 검출되었다. 인체·동물의 항생제(Antibiotics) 성분인 Sulfamethoxazole과 Trimethoprim의 경우에는 참고자료 분석 결과가 본 연구 결과보다 약 2~4배 높게 검출되었다. 다만 국립환경과학원⁵⁾의 연구에서 Trimethoprim는 비슷한 농도로 검출되었다. Caffeine의 경우 본 연구에서는 13,000 ng/L이 검출되었으며, 김주형 등⁸⁾의 경우는 23,664 ng/L로 약 2배 정도 높게 검출되었다. Carbamazepine에 대해서 본 연구에서는 130 ng/L, 김주형⁸⁾은 150.5 ng/L로 비슷한 농도로 검출되었다.

국외 연구를 살펴보면 국내 연구에서는 주로 소염제와 항생제 성분이 중점적으로 수행된 데 반해 이들 물질들뿐만 아니라 Carbamazepine, Triclosan, 그리고 Bisphenol A와 같은 물질들이 추가적으로 연구가 수행되고 있는 것을 알 수 있다. 특히 이들 물질 중 Bisphenol A는 내분비계 장애물질로 널리 알려져 있어 그 연구의 중요도가 높아 많은 관련 연구가 진행되고 있는 것으로 파악되었다. 일본의 경우 Ibuprofen, Naproxen, 그리고 Carbamazepine은 국내 연구와 비슷한 범위로 검출이 되었다.³⁾ 그러나 Triclosan의 경우 검출 농도 범위가 200~1,000 ng/L로 본 연구의 14 ng/L에 비해 굉장히 높게 검출되었다. 미국의 경우 Ibuprofen의 농도가 11,000 ng/L로 매우 높게 검출되었으며, Sulfamethoxazole과 Trimethoprim 또한 본 연구에 비해 3배 이상 높게 검출되었다.¹³⁾ 한편 오스트리아⁴⁾, 스위스¹⁵⁾, 그리스⁴⁾, 핀란드²⁾, 그리고 스페인¹⁶⁾과 같은 유럽 국가에서 분석된 검출 농도 범위는 국내 연구 전체, 일본³⁾, 그리고 미국¹³⁾에 비해서 전체적으로 상당히 높게 나타났으며, 이를 통해 보다 많은 EDC/PPCPs이 수계로 유입되고 있는 것으로 판단된다. Diclofenac과 Ibuprofen은 본 연구에서는 각각 12 ng/L, 270 ng/L가 검출된 데 비해, 오스트리아¹⁴⁾에서 2,761.44 ng/L, 2,262.67 ng/L, 스위스¹⁵⁾에서 250~3,000 ng/L, 1,100~4,500 ng/L, 핀란드²⁾에서 350 ng/L, 13,100 ng/L으로 검출되었으며, 특히 스페인¹⁶⁾에서는 Ibuprofen이 무려 84,000 ng/L의 매우 높은 농도로 검출되었다. Triclosan의 경우 그리스⁴⁾에서 4,900 ng/L, 스페인¹⁶⁾에서 1,800 ng/L가 검출된 것으로 보고되어 본 연구보다 수천 배 높은 농도로 나타나고 있다. Bisphenol A 또한 오스트리아¹⁴⁾ 1,865.44 ng/L, 그리스⁴⁾ 730 ng/L, 그리고 스페인¹⁶⁾ 1,400 ng/L와 같이 높은 농도로 검출되고 있다. 본 연구에서

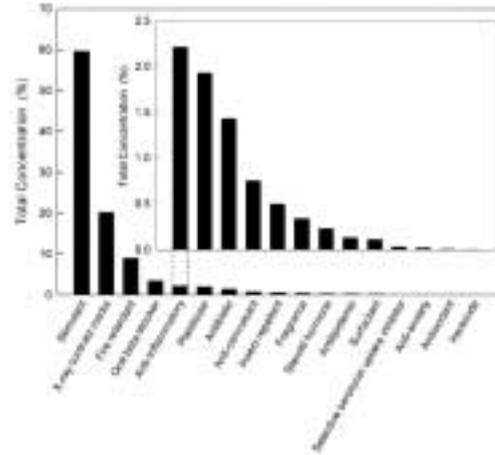


Fig. 2. Proportion of the selected target EDC/PPCPs in each class compared to the total 31 items in influent.

가장 높은 농도로 검출된 Caffeine의 경우에도 스페인¹⁶⁾에서 118,000 ng/L의 농도로 검출되어 약 10배에 가까운 고농도로 하수처리장에 유입되는 것으로 나타났다.

유입수에서 검출된 모든 미량물질의 총 농도 합(Σ)에 대한 용도별 개별 물질들의 농도 합(Σ)의 비율은 다음 Fig. 2에 나타났다.

각성제(Stimulant; Caffeine=13,000 ng/L)는 59.67%로 가장 비율이 높았으며, 그 다음으로 X선 조영제(X-ray contrast media; Iopromide=4,400 ng/L) 20.20%, 난연제(Fire retardant; TCPP=1,100 ng/L, TCEP=860 ng/L) 9.00%로 세 항목의 비율이 거의 90%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 31개의 검출항목을 의약품(Pharmaceuticals), 개인관리용품(Personal Care Products), 그리고 그 밖의 미량유해물질(Miscellaneous)로 분류하였을 때, 의약품은 23.38%, 개인관리용품은 0.90%이었으며, 나머지 70.71%는 PPCPs에 해당되지 않는 물질로 나타났다. 한편 내분비계 장애물질(EDCs)로 알려져 있는 물질들은 전체의 약 2.51%로 나타났다.

3.2. 유출수의 EDC/PPCPs 발현

대상 하수처리장 유출수 내의 EDC/PPCPs 분석은 유입수 분석에 활용된 참고자료 외에도 Kim 등¹⁷⁾(South Korea), Glassmeyer 등¹⁸⁾(United States), 그리고 Ashton 등⁶⁾(United Kingdom)의 연구를 추가하였으며, Table 3에 정리하여 나타내었다.

Kim 등¹⁷⁾은 총 7개의 하수처리장(전라남도 6개, 제주도 1개)에 대한 연구를 수행하였다. 국내 연구를 보다 자세히 살펴보면 Diclofenac, Ibuprofen, 그리고 Naproxen의 3개 물질의 농도는 본 연구에서 각각 14 ng/L, 7.4 ng/L, 그리고

Table 3. Occurrence of EDC/PPCPs in the influent of a WWTP

(unit : ng/L)

Chemical	Domestic		Overseas			
	This study	The others	Japan ⁵⁾	US	Europe	
Diclofenac	14	40(8.8-127) ¹⁷⁾ 50(30-79) ⁵⁾			599 ⁶⁾ 100-2,400 ¹⁵⁾	1,751.78 ¹⁴⁾ 900(140-2,200) ¹⁶⁾
Ibuprofen	7.4	65(10-137) ¹⁷⁾ 75 ⁵⁾	1-150	30 ¹³⁾	4,201 ⁶⁾ 100-3,500 ¹⁵⁾ 7,100(240-28,000) ¹⁶⁾	317.44 ¹⁴⁾ 400-3,900 ²⁾
Naproxen	25	120(20-483) ¹⁷⁾ 114(10-390) ⁵⁾	11-110		600-1,900 ²⁾	
Sulfamethoxazole	150	136(3.8-294) ¹⁷⁾ 192.75 ⁸⁾ 266 ²⁾		560 ¹³⁾ 150 ¹⁸⁾	50 ⁶⁾	
Trimethoprim	52	496(150-820) ⁵⁾ 58(10-188) ¹⁷⁾ 54 ⁸⁾ 53.8 ¹²⁾ 40(8-70) ⁵⁾		360 ¹³⁾ 38 ¹⁸⁾	128 ⁶⁾	
Fluoxetine	8.7	1.7 ¹⁷⁾				
Atenolol	790					
Atorvastatin	32					
Gemfibrozil	6.2	11.2(3.9-17) ¹⁷⁾				
Carbamazepine	160	226(73-729) ¹⁷⁾ 92.25 ⁸⁾	10-120	320 ¹³⁾ 80 ¹⁸⁾	1,028.44 ¹⁴⁾	130(110-230) ¹⁶⁾
Primidone	1.0					
Dilantin(phenytoin)	37					
Iopromide	470	2,630(1,170-4,030) ¹⁷⁾				
Diazepam	2.3			49 ¹⁸⁾		
Meprobamate	<0.25	6 ¹⁷⁾				
Estradiol	1.5	<1.0 ¹⁷⁾	2-15		5.67 ¹⁴⁾	
Estrone	65	14(2.2-36) ¹⁷⁾	20-110		12.11 ¹⁴⁾	
Ethynylestradiol	<1	1.3 ¹⁷⁾			2 ¹⁴⁾	
Progesterone	<0.5					
Testosterone	<0.5	1.1 ¹⁷⁾				
Triclosan	8.0	12(1.3-32) ¹⁷⁾	25-300	250 ¹⁸⁾	1,100(130-6880) ⁴⁾	200(80-400) ¹⁶⁾
DEET	67	27(6.4-60) ¹⁷⁾		180 ¹⁸⁾		
BHA	1.5					
Musk Ketone	69					
Benzophenone	<50			200 ¹⁸⁾		
Bisphenol A	6.7		10-120	120 ¹⁸⁾	301.89 ¹⁴⁾ 380(140-980) ¹⁶⁾	150(140-1,100) ⁴⁾
TCEP	360	537(92-2,620) ¹⁷⁾				
TCPP	170					
Caffeine	<5	228(23-776) ¹⁷⁾ 278 ⁸⁾		146 ¹³⁾ 53 ¹⁸⁾	12,000(1,400-44,000) ¹⁶⁾	
Octylphenol	<25					
Atrazine	<0.25					

25 ng/L로 Kim 등¹⁷⁾과 국립환경과학원⁵⁾의 연구에서 보고한 평균 농도보다 최대 10배까지 낮게 검출된 것으로 나타났으며, 항생제 성분인 Sulfamethoxazole과 Trimethoprim은 다른 모든 국내 연구에서 비슷한 농도 범위로 검출되었다. 다만 4대강을 대상으로 한 평균값을 보고한 국립환경과학원⁵⁾의 연구 결과에서는 Sulfamethoxazole의 농도가 다른 연구의 농

도보다 수 배 높은 것으로 나타났다. X선 조영제 성분인 Iopromide의 경우 본 연구에서 470 ng/L가 검출되었으며, Kim 등¹⁷⁾의 연구에서는 2,630 ng/L로 약 6배 정도의 높은 농도로 검출된 것으로 나타났다. Caffeine 또한 본 연구 대상 지역에서는 검출한계농도인 5 ng/L 이하로 검출된 데 반해 Kim 등¹⁷⁾과 김주형 등⁸⁾은 각각 228 ng/L, 278 ng/L로 상

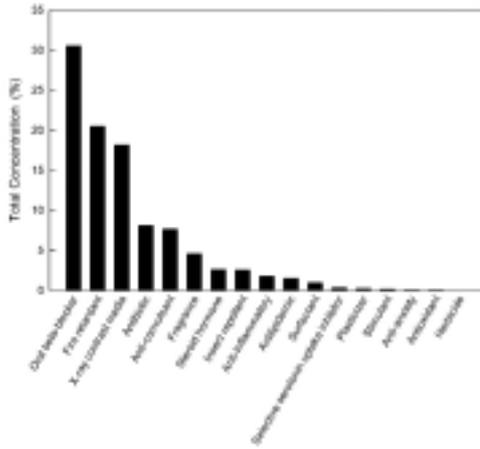


Fig. 3. Proportion of the selected target EDC/PPCPs in each class compared to the total 31 items in effluent.

대적으로 매우 높은 농도로 검출되었다.

국의 연구와 비교하여 살펴보면 일본³⁾의 경우 Ibuprofen, Naproxen, 그리고 Carbamazepine은 국내 연구와 비슷한 범위로 검출되었다. 그러나 Triclosan과 Bisphenol A는 최대, 최소값의 평균값과 비교하였을 때 약 10배 이상 높게 검출되는 것으로 나타났다. 미국^{13,18)}의 경우에도 Triclosan과 Biphenol A가 상대적으로 높은 농도로 검출되었으며, Skadesen 등¹³⁾의 연구에서 Sulfamethoxazole과 Trimethoprim의 농도는 본 연구의 측정값에 비해 각각 4, 7 배 정도 높게 검출되었다. 유럽 국가에 대해서 살펴보면 Diclofenac과 Ibuprofen은 영국⁶⁾의 경우 599 ng/L, 4,201 ng/L, 오스트리아¹⁴⁾의 경우 1,751.78 ng/L, 317.44 ng/L, 스위스¹⁵⁾의 경우 100~2,400 ng/L, 100~3,500 ng/L, 그리고 스페인¹⁶⁾의 경우 평균 농도가 900 ng/L, 7,100 ng/L로 매우 높은 농도로 검출된 것으로 나타났다. Carbamazepine의 경우 본 연구에서 160 ng/L로 검출된 데 비해 오스트리아¹⁴⁾에서 1,028.44 ng/L로 검출되었으며, Triclosan의 경우 본 연구의 경우 8.0 ng/L, 그리스⁴⁾와 스페인¹⁶⁾에서는 각각 1,100 ng/L, 200 ng/L로 검출되었다. 또한 Bisphenol A은 본 연구에서 6.7 ng/L로 검출되었으며, 오스트리아¹⁴⁾와 그리스⁴⁾, 그리고 스페인¹⁶⁾에서는 각각 301.89 ng/L, 150 ng/L, 그리고 380 ng/L의 매우 높은 농도로 검출되었다. 그 밖에 Caffeine은 국내 Kim 등¹⁷⁾의 연구에서 최대 776 ng/L이 검출된 데 반해 스페인¹⁶⁾에서 12,000 ng/L로 검출된 것으로 나타났다.

유출수에서 검출된 모든 미량물질의 총 농도 합(Σ)에 대한 용도별 개별 물질들의 농도 합(Σ)의 비율은 다음 Fig. 3 나타내었다.

베타 차단제(Oral beta-blocker; Atenolol=790 ng/L)의

비율이 30.54%로 가장 높았으며, 그 다음으로 난연제(Fire retardant; TCEP=360 ng/L, TCPP=170 ng/L) 20.49%, X선 조영제(X-ray contrast media; Iopromide=470 ng/L) 18.17%의 순으로 나타났다. X선 조영제와 난연제는 앞서 유입수에 대한 분석에서도 각각 20.20, 9.00%로 각성제의 59.67%를 제외하고 가장 높은 비율을 차지하였는데, 이것은 X선 조영제인 Iopromide와 난연제인 TCEP의 TCCP가 하수처리공정에 대한 저항성을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. Ternes and Hirsch¹⁹⁾는 Iopromide가 기존 하수처리공정에 의해 전혀 저감되지 않은 것으로 보고하였으며, Benotti 등²⁰⁾은 TCEP와 TCCP가 염소소독 또는 오존소독을 포함한 전체 정수 처리 공정을 통과하였을 때 최대 20% 이하의 낮은 제거율을 나타내었음을 보고하였다. 의약품질(Pharmaceuticals), 개인관리용품(Personal Care Products), 그리고 그 밖의 미량 유해물질(Miscellaneous)로 분류했을 때의 비율은 각각 70.53, 7.56, 21.91%로 나타났으며, 내분비계 장애물질(EDCs)로 알려져 있는 물질들은 전체의 약 7.57%로 나타났다.

3.3. 의약품질의 예상환경농도(PEC)와 측정환경농도(MEC)의 비교

본 연구에서는 EDC/PPCPs 중 9개의 의약품질들에 대해서 하수처리장 유입수 및 유출수의 예상환경농도(Predicted Environmental Concentration; PEC)를 다음 식 (1)¹⁵⁾을 통해 추정하고, 분석된 실제의 측정환경농도(Measured Environmental Concentration; MEC)와의 관계를 비교, 분석하였다.

$$PEC = \frac{A \times (100 - R) \times E}{365 \times P \times V \times D \times 10,000} \quad (1)$$

여기서 A=연간 의약품질 사용량(kg/year), R=하수처리시설에서의 제거율(슬러지 흡착, 가수분해, 미생물에 의한 저감 등 포함), E=대사(Metabolization) 없이 배설(Excretion)되는 각 물질의 비율, P=해당되는 전체 인구수(2007년 한국 인구수 48,456,000명), V=일일 인구 1명당 하수 발생량(400 L/day · capita), D=처리시 희석배수를 나타낸다.

각 의약품질에 대한 예상환경농도를 산출하기 위해서는 앞서 가정된 P, V 값뿐만 아니라 A, R, E, 그리고 D 값을 결정해야 한다. 일반적으로 D 값은 수계에 방류되는 것을 기준으로 10배 희석되는 것으로 설정하는데 하수처리장 방류구에서 채수하였기 때문에 희석의 영향은 없는 것으로 가정하고 희석배수를 1로 설정하였다. R 값은 유입수(PEC_{inf})의 경우 0으로 가정하였으며, 유출수(PEC_{eff})의 경우 여러 선행연구들에서 보고된 제거율 중

Table 4. PEC and MEC values for 9 selected pharmaceuticals in influent and effluent from a WWTP

Compounds	Item number	Net production, A (kg/year)	Excretion in urine unchanged, E (%)	Removal rate in WWTP, R (%)	Influent of A WWTP				Effluent of A WWTP			
					PEC _{inf} (ng/L)	Conc. order	MEC _{inf} (ng/L)	Conc. order	PEC _{inf} (ng/L)	Conc. order	MEC _{inf} (ng/L)	Conc. order
Iopromide	18	159,545.60	94 ²¹⁾	0 ¹⁹⁾	21,199	1	4,400	1	21,999	1	470	2
Ibuprofen	170	144,020.20	10 ²¹⁾	60 ²⁴⁾	2,036	2	270	3	814	3	7	9
Sulfamethoxazole	18	15,543.22	15 ²²⁾	18 ¹³⁾	330	5	240	4	270	5	150	4
Atenolol	153	12,619.18	94 ²³⁾	5 ²⁵⁾	1,677	3	750	2	1593	2	790	1
Diclofenac	99	9,019.85	20 ²¹⁾	25 ²⁶⁾	255	7	12	8	191	6	14	7
Carbamazepine	23	8,896.58	30 ²¹⁾	7 ²⁷⁾	377	4	130	5	351	4	160	3
Trimethoprim	10	3,209.34	60 ²²⁾	30 ¹³⁾	272	6	57	6	190	7	52	5
Dilantin	9	2,517.57	2 ²³⁾	-	7	8	32	7	7	8	37	6
Fluoxetine	67	848.32	2,5 ²²⁾	-	3	9	6.8	9	3	9	9	8

보수적인 값을 채택하였으며 제거율에 대한 선행 연구가 없는 경우 0%로 계산하여 Table 4에 정리하여 나타내었다. E 값 또한 선행연구에서 보고된 값을 기준으로 계산하였으며 Table 4에 정리하여 나타내었다. 마지막으로 A 값, 즉 각 성분에 대한 연간의 약물질 사용량(kg/year)에 가장 가까운 통계는 실제 판매량으로 판단되나 법률상 이용이 제한되어 한국제약협회에서 매년 발행하는 '의약품등생산실적'²⁸⁾에 보고된 생산량으로 대신하였으며, 본 연구에서는 가장 최신 자료인 2007년 통계 자료를 사용하였다. 그러나 위의 통계 자료에는 성분함량에 대한 정보가 기재되어 있지 않아 추가적으로 Kims online (<http://www.kimsonline.co.kr/>)²⁹⁾과 식품의약품안전청에서 제공하는 KFDA ezdrug (<http://ezdrug.kfda.go.kr/>)³⁰⁾에서 의약품의 성분 함량에 대한 정보를 구하여 생산량을 계산하였다. 이와 같이 실제 의약품에 함유된 질량에 대한 통계는 연구자 개인이 방대한 통계자료를 바탕으로 일일이 계산함으로써 실제 생산 질량을 구해야 하는 실정이며, 점차 의약품질의 환경 영향에 대한 관심이 증가함에 따라 관련 통계 내용이 개선되어야 할 것으로 판단된다. 앞서 가정한 각 계수를 대입하여 각 의약품질 성분의 유입수와 유출수에 대한 PEC_{inf}와 PEC_{eff} 값을 구하여 실제 측정된 유입수와 유출수 농도인 MEC_{inf}와 MEC_{eff}값을 비교하여 Table 4에 나타내었다.

유입수에 대한 PEC_{inf}와 MEC_{inf}를 비교한 결과 절대값은 어느정도 차이를 나타내었으나 농도가 높은 5항목을 고려하였을 때 PEC_{inf}는 Iopromide > Ibuprofen > Atenolol > Carbamazepine > Sulfamethoxazole이었으며, MEC_{inf}는 Iopromide > Atenolol > Ibuprofen > Sulfamethoxazole > Carbamazepine로 항목이 모두 일치하였을 뿐만 아니라 순위가 매우 유사하여 샘플 내 오염물질들의 상대적인 농도 비율은 예측값이 측정값과 어느 정도 상관성을 나타내는 것으로 판단된다. X선 조영제 물질인 Iopromide는 생산량이 가장 높을 뿐만 아니라 인체 내에서도 전혀 대사되지 않고 배설되는 물질로 알

려져 있어 가장 높은 농도로 예측되었으며 실제로도 가장 높은 농도로 나타났다. 베타 차단제인 Atenolol은 분석된 9개의 항목 중에 생산량이 4위이나 1, 2위인 Iopromide와 Ibuprofen과 10배 이상 차이가 남에도 불구하고 PEC_{inf}의 경우 Ibuprofen과 큰 차이를 나타내지 않았으며, MEC_{inf}는 두 번째로 높은 것으로 나타났다. 이것은 Iopromide와 같이 인체에서 전혀 대사되지 않는 물질이기 때문인 것으로 판단된다.

한편 유출수의 PEC_{eff}와 MEC_{eff}의 경우, 상위 5개 항목의 순위 PEC_{eff}는 Iopromide > Atenolol > Ibuprofen > Carbamazepine > Sulfamethoxazole이었으며, MEC_{eff}는 Atenolol > Iopromide > Carbamazepine > Sulfamethoxazole > Trimethoprim으로 5개중 4개 항목이 일치하는 것으로 나타났다. 이 중 Iopromide의 경우 앞서 언급한 것과 같이 생산량이 가장 많을 뿐만 아니라 체내에서의 대사이율이 가장 낮으며, 또한 하수처리장에서도 거의 제거가 되지 않는 물질로 알려져 있기 때문에 MEC_{eff}도 가장 높게 나올 것으로 예측되었으나 오히려 생산량이 10배 이상 낮은 Atenolol이 가장 높게 나타났다. Iopromide는 대부분 의료시설에서 이용되는 성분으로 지역 내 의료시설의 규모와 개수 등의 지역적 특성에 따라 그 오염의 농도 범위가 달라질 수 있으며 이에 대한 고려가 필요한 것으로 판단된다. 그러나 이에 대해 의약품질과 관련하여 이용 가능한 지역 통계가 존재하지 않아 지역적 특성을 반영하여 분석하는데 어려움이 있는 실정이다. 한편 생산량이 두 번째로 높은 Ibuprofen의 경우 PEC_{eff}는 3위로 예측되었으나 MEC_{eff}는 9개 항목 중 9위로 나타나 가장 큰 차이를 나타내었다. 앞서 기술한 것과 같이 의약품질들에 대한 하수처리장에서의 제거율은 계절, 하수의 오염 특성, 하수처리장의 활성슬러지의 상태 및 SRT (Sludge Retention Time) 등 다양한 인자에 영향을 받기 때문에 선행 연구에 따라 어느 정도 차이를 나타내며 본 연구에서는 여러 결과들 중 가장 보

수적인 값으로 계산하였다. 본 연구의 대상 하수처리장에서 Ibutrofen에 대한 제거율이 보다 높을 수 있을 것으로 판단되며, 또한 지역적 특성에 따른 차이가 반영된 것으로 여겨진다.

4. 결론

연구 대상 하수처리장 유입·유출수에서 31항목의 EDC/PPCPs에 대한 정량 분석을 실시하였으며, 국내·외 선행 연구 결과들과 비교·분석을 통해 국내 미량 EDC/PPCPs의 발생 특성을 파악하였다. 본 연구 하수처리장의 유입수에는 전체 분석 대상 성분 중 각성제 성분인 Caffeine, X선 조영제 성분인 Iopromide, 난연제 성분 TCP와 TCEP의 농도 순으로 검출되었으며 이들 성분의 농도 합(Σ)은 전체 농도의 약 90%를 차지하였다. 유출수의 경우에는 베타 차단제인 Atenolol, Iopromide, 그리고 TCEP와 TCP의 순으로 검출되었으며 전체 농도의 약 70%를 차지하였다. 유입·유출수 모두에서 난연제와 X선 조영제가 높은 비율을 차지하고 있으며, 이는 난연제의 성분인 TCP와 TCEP, 그리고 X선 조영제의 성분인 Iopromide가 하수처리 방식에 대해 상대적 저항성을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구의 31개 성분 중 상대 비교가 가능한 물질을 해외 연구 자료와 상호 비교한 결과 유럽 6개국(영국, 오스트리아, 스위스, 그리스, 핀란드, 스페인)의 측정값들이 상대적으로 높은 농도로 검출되는 것으로 나타났다. 특히, 항목에 따라 수천 배에 달하는 경우도 있어 발생 지역적 특성 편차가 매우 큰 것으로 나타났다. 한편, 국내 의약품 질 생산량에 대한 통계를 바탕으로 9개의 의약품질에 대해 유입수와 유출수에 대한 예상환경농도(PEC)를 추정하고 실제 측정환경농도(MEC)와 비교한 결과 상대적 발현 농도 순위는 대체적으로 유사한 것으로 나타났다. 따라서 관련 미량유해물질 통계자료의 축적은 매우 중요한 기반인 것으로 판단된다.

KSEE

사 사

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업”으로 지원받은 과제이며, 본 연구에 귀중한 조언을 주신 University of South Carolina의 윤여민 교수님과 분석에 도움을 주신 Southern Nevada Water Authority의 Shane Snyder 박사께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Ellis, J. B., “Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters,” *Environ. Pollu.*, **144**, 184~189 (2006).
2. Lindqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., “Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters,” *Water Res.*, **39**, 2219~2228(2005).
3. Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., and Takada, H., “Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment,” *Water Res.*, **40**, 3297~3303(2006).
4. Stasinakis, A. S., Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N. S., and Lekkas, T. D., “Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants,” *Water Res.*, **42**, 1796~1804(2008).
5. 국립환경과학원, “환경 중 의약품질 분석방법 연구 및 노출실태 조사(II),” (2007).
6. Ashton, D., Hilton, M., and Thomas, K. V., “Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom,” *Sci. Total Environ.*, **333**, 167~184(2004).
7. Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., and Buxton, H. T., “Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U. S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1202~1211(2002).
8. 김주형, 박찬구, 김민영, 안승구, “LC/MS 를 이용한 물 환경내의 잔류의약품 분석,” *한국환경분석학회지*, **11**(2), 99-108(2008a).
9. Shane, A. S., Brett, J. V., Jörg, D., Eric, D., Erin, M. S., Gretchen, M. B., and Richard, C. P., *State of Knowledge of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Drinking Water*, Awwa Research Foundation, Denver, CO(2008).
10. Vanderford, B. J., and Snyder, S. A., “Analysis of Pharmaceuticals in Water by Isotope Dilution Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry,” *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7312~7320(2006).
11. Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., and Snyder, S. A., “Analytical Methods for Measuring Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals,” *World Environmental and Water Resources Congress, American Society of Civil Engineers*(2007).
12. 김주형, 박찬구, 김민영, 안승구, “한강수계 상류지역의 동물용 항생제 및 합성항균제 잔류실태 파악,” *한국환경분석학회지*, **11**(2), 109-118(2008b).
13. Skadsen, J. M., Rice, B. L., and Meyering, D. J., “The occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products and endocrine

- disrupting compounds in a municipal water use cycle: A case study in the city of Ann Arbor.” City of Ann Arbor: Water Utilities and Fleis & VandenBrink Engineering, Inc(2004).
14. Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., and Kroiss, H., “The solids retention time-a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants,” *Water Res.*, **39**, 97~106(2005).
 15. Tauxe-Wuersch, A., De Alencastro, L. F., Grandjean, D., and Tarradellas, J., “Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment,” *Water Res.*, **39**, 1761~1772(2005).
 16. Gómez, M. J., Martínez Bueno, M. J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A. R., and Agüera, A., “Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast,” *Chemosphere*, **66**, 993~1002(2007).
 17. Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., and Snyder, S. A., “Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters,” *Water Res.*, **41**, 1013-1021(2007).
 18. Glassmeyer, S. T., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Cahill, J. D., Zaugg, S. D., Werner, S. L., Meyer, M. T., and Kryak, D. D., “Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination,” *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5157-5169(2005).
 19. Ternes, T. A., and Hirsch, R., “Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2741~2748(2000).
 20. Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D., and Snyder, S. A., “Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water,” *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 597~603(2009).
 21. Ternes, T. A., and Joss, A., “Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management,” IWA Publishing (2006).
 22. Jjemba, P. K., “Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **63**, 113~130(2006).
 23. Katzung, B. G., “Basic & clinical pharmacology,” McGraw-Hill Medical(2007).
 24. Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llombart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., and Ternes, T., “Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant,” *Water Res.*, **38**, 2918~2926(2004).
 25. Andreozzi, R., Battilotti, M., Campanella, L., Lyberatos, G., Garric, J., and Paxeus, N. “Ecotoxicological assessments and removal technologies for pharmaceuticals in wastewaters,” *Challenges in Environmental Risk Assessment and Modelling*, 12~16(2002).
 26. Quintana, J. B., Weiss, S., and Reemtsma, T., “Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor,” *Water Res.*, **39**, 2654~2664(2005).
 27. Ternes, T. A., Hirsch, R., Mueller, J., and Haberer, K., “Methods for the determination of neutral drugs as well as betablockers and β 2-sympathomimetics in aqueous matrices using GC/MS and LC/MS/MS,” *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**, 329~340(1998).
 28. 한국제약협회, “2007년 의약품등 생산실적표”, (2007).
 29. Kims online, available at <http://www.kimsonline.co.kr/>
 30. KFDA ezdrug, available at <http://ezdrug.kfda.go.kr/>