

# 국내 하천수 및 하수처리장 유입·방류수의 합성머스크화합물 오염실태 조사 Occurrence of Synthetic Musk Compounds in Surface and Waste Waters in Korea

이인정<sup>†</sup> · 이철구 · 허성남 · 이재관  
Injung Lee<sup>†</sup> · Chulgu Lee · Seongnam Heo · Jaegwan Lee

국립환경과학원 낙동강물환경연구소  
Nakdong River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research

(2010년 6월 1일 접수, 2011년 11월 28일 채택)

**Abstract :** Synthetic musk compounds are widely used as fragrances in a variety of personal care products like soaps,ampoos, cosmetics and perfumes. The occurrence of synthetic musk compounds in municipal sewage effluent and other environmental samples could negatively impact the health of the ecosystem and humans, due to persistent and long-term chronic exposure of aquatic organisms. Fifteen synthetic musk compounds (musk ketone, musk xylene, musk ambrette, musk moskene, musk tibetene, HHCB, AHTN, ADBI, AHDI, DPML, ATII, ethylenebrassylate, ambretetolide, cyclopentadecanolide, OTNE) were analysed in surface waters and sewage treatment plants (STP) influents/effluents in Korea by GC/MS. Method detection limits were 0.005-0.398 µg/L. HHCB and AHTN were most frequently observed in both surface waters and STP influents/effluents.

**Key Words :** Synthetic Musk Compounds, Surface Waters, Sewage Treatment Plants, HHCB, AHTN

**요약 :** 합성머스크화합물은 개인이 일상생활에서 광범위하게 사용하는 비누, 화장품, 향수, 세제, 방향제 등에 향료로 사용되며 하·폐수 처리시설에서 완벽하게 제거되지 않고 생활하수에 포함된 상당수의 양이 환경 중으로 배출되고 있다. 외국사례의 경우 하천, 해양, 토양, 저질, 생물상 등 다양한 환경매체에서 검출되고 있으며, 잔류성·생물농축성이 있어 지속적으로 노출 시 생태계 및 인간의 건강에 심각한 영향을 끼칠 우려가 있다. 합성머스크화합물 15종(musk ketone, musk xylene, musk ambrette, musk moskene, musk tibetene, HHCB, AHTN, ADBI, AHDI, DPML, ATII, ethylenebrassylate, ambretetolide, cyclopentadecanolide, OTNE)을 액액 추출법으로 전처리 한 후 GC/MS로 분석하였으며, 방법검출한계는 0.005-0.398 µg/L로 나타났다. 낙동강 유역의 하천수 20개 지점 및 하수처리장 6개 지점을 조사한 결과 일부 조사대상 물질이 검출되었다. HHCB와 AHTN은 가장 검출빈도가 높은 항목으로 대부분의 하천수 및 하수처리장 유입·방류수에서 검출되었으며, 검출농도는 외국의 조사결과와 유사한 수준이었다.

**주제어 :** 합성머스크화합물, 하천수, 하수처리장, HHCB, AHTN

## 1. 서론

오늘날 합성머스크화합물은 향수, 화장품, 비누, 샴푸, 세제, 방향제 등에 중요한 향료성분으로 폭넓게 사용되고 있으며, 의약품질 등과 함께 PPCP (pharmaceuticals and personal care products)의 범주에 속한다. 이들 화합물은 샤워, 목욕, 세탁 등의 활동을 통해 생활하수에 포함되어 배출되며 하·폐수 처리시설에서 완벽하게 제거되지 않고 수환경으로 유입된다. 이들 중 일부 물질은 수생태계에 독성을 나타내거나 내분비계 장애물질로 의심되고 있으며, 환경 중에 비록 낮은 농도로 존재하지만 지용성으로 생물체 내에 축적될 가능성이 커 지속적으로 노출 시 생태계 및 인간의 건강에 악영향을 끼칠 우려가 있다.<sup>1,2)</sup>

1890년 nitro aromatic musk 화합물에 속하는 첫 번째 합성머스크화합물이 Baur에 의해 합성된 이래로 합성머스크화합물은 값비싼 천연머스크(natural musk)에 대한 대체물질로 사용되고 있다. 천연머스크는 사향노루의 생식선에서 채취하여 의약품의 성분이나 향료로 사용되어 왔는데, 사향노루의 개체수가 감소하면서 사용이 제한되었고 합성머스크화합물로

폭넓게 대체되었다.<sup>3,4)</sup> 1950년대에 들어서 polycyclic musk 화합물로 불리는 또 다른 종류의 합성머스크화합물이 개발되었다. Polycyclic musk 화합물은 nitro aromatic musk 화합물이나 천연머스크와 같은 macrocyclic musk 화합물과는 화학 구조적으로 상당히 다르지만, 전형적인 머스크향 때문에 합성머스크화합물에 포함되며 비싼 가격에도 불구하고 지속력이 좋아 많은 제품에 중요한 향료성분으로 사용되고 있으며, nitro musk 화합물이 독성을 가지는 것으로 알려지면서 전 세계 향료시장은 점차 polycyclic musk 화합물로 대체되었다. 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-(g)-2-benzopyran (HHCB, galaxolide)와 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (AHTN, tonalide)은 이 그룹에서 가장 많이 사용되는 화합물로 polycyclic musk 화합물 시장의 95%를 차지하고 있으며, 수환경에서 생활하수에 의한 오염을 나타내는 지표물질로 유용하게 이용되기도 한다.<sup>5-7)</sup> Macrocyclic musk 화합물은 천연머스크화합물과 그 구조가 비슷하며 합성과정이 복잡하여 가격이 비싸지만, 향의 강도가 더 세기 때문에 향수 등에 적은양의 사용으로 뛰어난 성능을 얻을 수 있어 환경으로의 배출이 적고, 환경 중

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: ijlee@me.go.kr Tel: 054-950-9721 Fax: 054-950-9725

에서 더 잘 분해되는 등 환경적 측면에서 여러 가지 장점이 있다.<sup>3,4)</sup> 최근 유럽에서는 향에 대한 기호의 변화와 함께 환경 중 유해성의 논란이 있는 합성머스크화합물 보다는 woody 또는 fruity 향의 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3-8,8-tetramethylnaphthanlen-2yl)ethan-1-one (OTNE, Iso-E-Super)와 같은 물질이 많이 사용되고 있지만, 미국이나 아시아에서는 아직도 nitro musk 화합물이나 polycyclic musk 화합물이 많이 사용되고 있는 실정이다.<sup>8,9)</sup>

1981년 일본에서 처음으로 musk xylene과 musk ketone이 검출된 이래로 국외에서는 하천, 해양, 토양, 저질, 생물상 등 다양한 환경매체에서 검출되고 있다.<sup>3,5-9)</sup> 1990년대 이후 유럽연합 및 미국에서는 합성머스크화합물에 대한 조사를 활발히 수행하고 있으며, 일부 물질을 우선조사대상물질에 포함시켜 관리하고 있으나 우리나라에서는 아직까지 이에 대한 조사나 관리가 거의 이루어지지 않고 있다.<sup>10)</sup>

다양한 환경매체에서 여러 종류의 합성머스크화합물을 분석하기 위해서는 방해물질의 제거와 농축을 위해서 액액추출(liquid-liquid extraction), SPE (solid phase extraction), SPME (solid phase microextraction) 등 여러 가지 전처리 방법을 이용하며, 질량분석기(MS)나 텐덤질량분석기(MS/MS) 등의 검출기와 결합된 기체크로마토그래피(GC)를 이용하여 정성 및 정량 분석한다.<sup>1-5)</sup> SPE나 SPME를 이용한 전처리 방법의 경우 액액추출법에 비해 사용하는 유기용매의 양이 적고, 비교적 간편하지만 고상카트리지가 화이버(fiber)에 따라 사용할 수 있는 화합물의 종류에 한계가 있다. 액액추출법은 이에 비해 추출과정에서 사용하는 유기용매의 양이 많고, 인력이 많이 드는 단점이 있지만 다양한 종류의 소수성 화합물을 한꺼번에

추출하는데 일반적으로 이용할 수 있다.

현재 합성머스크화합물을 비롯한 PPCP물질들은 적절히 사용할 경우 인체에 대한 안정성은 확보되어 있지만 잔류성, 생물농축성이 있어 지속적으로 노출 시 생태계 및 인간 건강에 영향을 끼칠 우려가 있으며, 세계적으로 경제수준이 높아감에 따라 소비가 더욱 늘어나는 추세에 있어 관심을 가지고 주목할 필요가 있다.

본 연구에서는 다양한 종류의 합성머스크화합물을 동시에 분석할 수 있는 분석방법을 확립하고, 낙동강 수계의 하천수 및 대규모 하수처리장을 중심으로 오염실태를 파악하여 국내 유해물질 관리를 위한 기초 자료로 제공하고자 한다 (Table 1).

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시약 및 기구

용매는 Merck사(Darmstadt, Germany)의 잔류농약 분석용 시약 및 J. T. Baker (NJ, USA)사의 HPLC 등급 시약을 이용하였으며, 내부표준물질(internal standard, IS)을 포함한 각종 표준물질은 Dr. Ehrenstorfer사(Augsburg, Germany)와 Accu-Standard사(CT, USA)의 고순도 시약 및 표준용액을 희석하여 사용하였다. 증류수는 Milli-Q system을 통과한 3차 증류수를 이용하였다. 실험에 사용하는 모든 유리 기구는 사용하기 전에 노말헥산으로 세척한 후 180°C에서 2시간 이상 건조시킨 후 사용하였으며, 시료의 농축을 위해 Zymark사의 TurboVap LV 질소농축기를 사용하였다.

Table 1. Compound names and CAS numbers of the investigated musk compounds

Class		Compounds	CAS No.
Synthetic musk compounds	Nitro aromatic musks	Musk ketone (4-Acetyl-1-tert-butyl-3,5-dimethyl-2,6-dinitrobenzene)	81-14-1
		Musk xylene (2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert-butylbenzene)	81-15-2
		Musk ambrette (1-tert-Butyl-3,5-dinitro-2-methoxy-4-methylbenzene)	123-69-3
		Musk moskene (4,6-Dinitro-1,1,3,3,5-pentamethylindane)	116-66-5
		Musk tibetene (1-tert-Butyl-2,6-dinitro-3,4,5-trimethylbenzene)	145-39-1
	Polycyclic musks	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-(g)-2-benzopyran (HHCB, Galaxolide)	1222-05-5
		7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (AHTN, Tonalide)	1506-02-1
		4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert-butyl-dihydroindene (ADBI, Celestolide)	13171-00-1
		6-Acetyl-1,1,2,3,5-hexamethyldihydroindene (AHDI, Phantolide)	15323-35-0
		6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)indanone (DPMI, Cashmeran)	33704-61-9
	5-Acetyl-1,1,2,6-tetramethyl-3-isopropyl-dihydroindene (ATII, Traesolide)	68140-48-7	
	Macrocyclic musks	Ethylenbrassylate	105-95-3
		Ambrettolide	34902-57-3
		Cyclopentadecanolide	106-02-5
	Other fragrances	(1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,3-8,8-tetramethylnaphthanlen-2yl)ethan-1-one (OTNE, Iso-E-Super)	54464-57-2

Table 2. Description of the investigated STPs

STP	Location	Treatment (m <sup>3</sup> /day)	Area served (km <sup>2</sup> )	Population served	Treatment processes
A	Kyoungbuk Chilgok	330,000	31.56	275,000	Activated sludge
B	Daegu	680,000	59.20	1,084,000	
C	Daegu	400,000	19.64	423,000	
D	Daegu	520,000	44.73	893,000	
E	Jinju	150,000	14.62	290,000	
F	Busan	550,000	40.37	1,094,000	

### 2.2. 시료채취

낙동강 유역의 하천수 20개 지점과 6개 하수처리장 유입·방류수에 대하여 '09년 4월부터 10월까지 3차에 걸쳐 조사하였다. 하천수 조사지점은 환경부 수질측정망 운영지점<sup>11)</sup> 중 낙동강 및 금호강 주요지점 16개 지점과 남강 1, 2, 수영강 4, 5 지점 등 총 20개 지점을 대상으로 조사하였으며, 하수처리장은 수역에 영향을 많이 미치는 낙동강 유역의 대규모 하수처리장 6군데를 선정하여 유입수와 방류수를 각각 채취하여 조사하였다(Fig. 1, Table 2). 시료용기는 공인된 1 L 유리병(ESS)에 기포가 생기지 않도록 헤드 스페이스 없이 시료를 채취하였다. 시료는 분석하기 전까지 4℃ 이하를 유지하며, 유기용매의 오염이 없는 냉암소에 보관하여 채취일로부터 2주 이내에 분석하였다. 시료채취절차, 시료채취장치, 현장상태, 시료운송과정 동안 시료의 오염이나 손실을 파악하기 위하여 증류수에 대체표준물질(surrogate)을 넣어 현장 바탕시료(field blank)를 준비하고 현장이중시료(field duplicate)를 채취하였다.

### 2.3. 시료 전처리

시료 100 mL를 분액깔때기에 취하고 내부표준물질(fluro-ranthene-d10)을 가한 다음 노말헥산-디클로로메탄(50 : 50) 용액 10 mL를 넣고 10분간 세계 흔들어 추출한다. 이와 같은 과정을 2회 반복한 뒤 유기 용매층을 무수황산나트륨에 통과시켜 시험관에 옮기고, 질소농축기를 이용하여 100 µL까지 농축하였다.

### 2.4. GC/MS 분석

기체크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)는 Agilent Technologies사(USA)의 7890A GC와 5975C MSD를 사용하였으

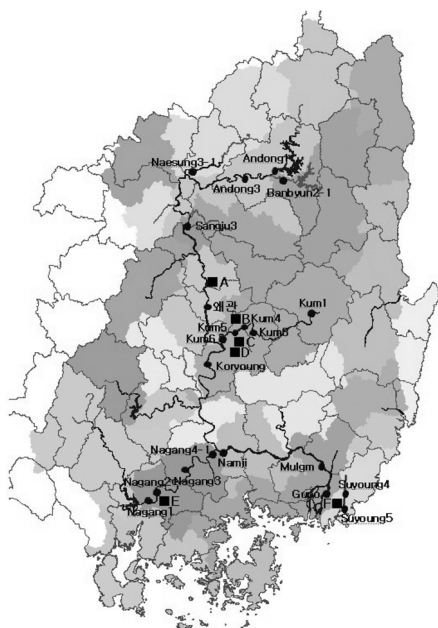


Fig. 1. Map of surface water and STP sampling sites in the Nakdong River basin.

Table 3. GC/MS conditions

Parameter	Condition
Column	HP5-MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
Carrier Gas flow	He at 1.0 mL/min
Injection mode	Splitless
Injection temp.	250℃
Transferline temp.	280℃
Oven temp.	60℃ (2 min) → 10℃/min → 200℃ (10 min) → 10℃/min → 280℃ (12 min)
Ion mode	EI

Table 4. Retention times and selected ions for the analysis of the target musk compounds

Compounds	Retention time (min)	SIM		
		Quantification	Confirmation	
DPMI	18,056	191	206	163
OTNE	21,003	191	219	234
ADBI	21,829	229	244	173
AHDI	22,919	229	244	187
Musk ambrette	25,041	253	268	-
Ambrettolide	25,386	215	258	173
ATII	25,628	238	109	-
Cyclopentadecanolide	25,800	240	222	-
HHCB	25,938	243	258	213
Musk xyene	26,003	243	258	159
AHTN	26,145	282	297	265
Musk moskene	26,870	263	278	-
Musk tibetene	28,324	251	266	-
Musk ketone	29,321	279	294	191
Ethylenbrassyate	30,474	227	211	98
Fluoranthene-d10 (IS)	31,658	212	-	-

며, CTC사의 CombiPAL SPME (solid phase microextraction) system을 GC/MS에 장착하여 사용하였다. GC/MS 분석조건을 Table 3에 나타내었으며, Scan 분석과 SIM (selected ion monitoring) 분석이 동시에 이루어지도록 하여 scan모드에서 각 물질의 질량스펙트럼을 확인한 다음 SIM모드로 정량분석하였다(Table 4).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분석 정도관리

0.2~4 µg/L의 농도범위가 되도록 정제수에 표준물질을 첨가한 5개의 시료를 준비하여 전처리 과정을 거친 후 GC/MS로 분석하여 각 성분들의 면적을 내부표준물질의 면적 비로 나타내어 성분농도에 대한 검량선을 작성하였으며, ambrettolide, cyclopentadecanolide, OTNE는 2~40 µg/L의 범위가 되도록 표준물질을 첨가하여 검량선을 작성하였다. 대부분의 항목에서 직선성이 0.99 이상의 값을 나타내었다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 동일하게 첨가한 7개 시료를 전처리한 후 분석하여 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 계산한 결과, 방법검출한계 0.005~0.398 µg/L, 정량한계 0.016~1.269

µg/L의 값을 구할 수 있었다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배 정도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 시료분석절차와 동일하게 측정하여 정밀·정확도를 조사한 결과, 정확도 80.1~102.3%, 정밀도 1.1~22.3%의 값을 나타내었다. 하천수에 각 표준물질을 1 또는 10 µg/L의 농도로 첨가한 후 시료분석절차와 동일하게 측정하여 회수율을 조사한 결과 80.9~96.5%의 값을 나타내었다. 현장바탕시료의 분석결과 검출한계 이하로 나타났으며, 현장 이중시료는 상대편차가 5.4% 이내로 낮은 오차율을 보였다. 정도관리 결과를 Table 5에 요약하여 나타내었다.

### 3.2. 하천수 중의 합성머스크화합물 조사

낙동강 유역의 하천수 20개 지점을 3차에 걸쳐 조사한 결과 HHCB의 경우 60개 시료 중 46개의 시료에서 0.11~1.06 µg/L (median 0.19 µg/L)의 농도로 검출되었고, AHTN은 16개의 시료에서 0.10~0.17 µg/L (median 0.12 µg/L), OTNE는 4개 시료에서 1.27~1.29 µg/L (median 1.28 µg/L)의 농도로 검출되었으며 musk ketone, musk xylene, musk ambrette, musk moskene, musk tibetene, ADBI, AHDI, DPMI, ATII, ethylenbrassyate, ambrettolide, cyclopentadecanolide는 검출한계 이하로 나타났다(Table 6). 하천수의 경우 상류에 하수처리장이 존재하는 지점에서 높은 농도로 검출되었으며, 일

반적으로 도시지역의 하천수에서 더 높은 농도로 검출되었다.

HHCB와 AHTN은 검출빈도가 높은 항목으로 각각 77, 27%의 검출빈도를 나타내었으며, 검출농도는 국내·외 다른 연구결과<sup>5,10,12)</sup>와 비교해 볼 때 하수의 영향을 많이 받는 오염이 심한 곳을 제외한 일반적인 하천수에서 검출되는 농도와 유사한 수준이었다. 또한 유럽화학물질청(ECHA) 등에서 조사한 수생태계에측무영향농도(predicted no effect concentration, PNEC)에 비해 낮은 농도로 우리나라에서는 아직 생태계에 위해성을 나타낼 수준은 아닌 것으로 볼 수 있다.<sup>13-17)</sup> OTNE는 검출빈도가 7%로 낮게 나타났으며, 독일에서의 연구결과와 비교해 검출농도는 비슷한 수준이었다(Table 6).<sup>8)</sup>

### 3.3. 하수처리장 유입·방류수 중의 합성머스크화합물 조사

낙동강 유역의 6개 하수처리장을 3차에 걸쳐 조사한 결과, 유입수의 경우 총 23개의 시료 중에서 HHCB, AHTN은 모든 시료에서 각각 0.65~7.05 µg/L (median 4.04 µg/L), 0.15~0.96 µg/L (median 0.56 µg/L)의 농도로 검출되었으며, OTNE는 22개 시료에서 1.07~3.72 µg/L (median 2.51 µg/L), musk ketone은 15개 시료에서 0.31~1.08 µg/L (median 0.81 µg/L)로 검출되는 등 4종의 물질이 65~100%의 높은 검출빈도를 나타내었다. Musk tibetene은 1개 시료에서 0.28 µg/L의 농

Table 5. Method quality data for synthetic musk compounds

Compounds	Linearity <sup>a)</sup> (r <sup>2</sup> )	MDL <sup>c)</sup> (µg/L)	LOQ <sup>c)</sup> (µg/L)	Accuracy <sup>d)</sup> (%)	Precision <sup>d)</sup> (RSD, %)	Recovery <sup>d)</sup> (%)
Musk ketone	0.9981	0.005	0.016	94.7	1.7	87.6
Musk xylene	0.9957	0.007	0.021	89.9	1.4	82.2
Musk ambrette	0.9940	0.012	0.038	80.1	4.0	80.9
Musk moskene	0.9946	0.005	0.016	88.2	1.1	81.2
Musk tibetene	0.9990	0.009	0.030	95.2	1.5	88.7
HHCB	0.9964	0.013	0.043	100.1	3.5	96.4
AHTN	0.9957	0.011	0.034	99.9	2.2	96.5
ADBI	0.9933	0.021	0.067	98.7	6.9	88.7
AHDI	0.9947	0.018	0.057	100.4	4.6	92.1
DPMI	0.9944	0.078	0.248	92.2	22.3	87.5
ATII	0.9986	0.012	0.038	99.9	2.5	93.6
Ethylenbrassyate	0.9998	0.018	0.058	99.7 <sup>e)</sup>	2.4 <sup>e)</sup>	94.6 <sup>e)</sup>
Ambrettolide	0.9935 <sup>b)</sup>	0.235 <sup>d)</sup>	0.747 <sup>d)</sup>	98.6 <sup>e)</sup>	7.1 <sup>e)</sup>	94.4 <sup>e)</sup>
Cyclopentadecanolide	0.9928 <sup>b)</sup>	0.166 <sup>d)</sup>	0.528 <sup>d)</sup>	102.3 <sup>e)</sup>	5.0 <sup>e)</sup>	94.8 <sup>e)</sup>
OTNE	0.9849 <sup>b)</sup>	0.398 <sup>d)</sup>	1.269 <sup>d)</sup>	98.8 <sup>e)</sup>	13.7 <sup>e)</sup>	91.5 <sup>e)</sup>

<sup>a)</sup> conc. range : 0.2~4 µg/L, <sup>b)</sup> conc. range : 2~40 µg/L, <sup>c)</sup> conc. : 0.1 µg/L, <sup>d)</sup> conc. : 1 µg/L, <sup>e)</sup> conc. : 10 µg/L

Table 6. Concentrations of synthetic musk compounds in surface waters (µg/L)

Compounds	This study			Other studies	
	N <sub>detected</sub> /N <sub>total</sub>	Frequency (%)	Concentration (Median)	Domestic <sup>10)</sup>	Overseas <sup>5)</sup>
HHCB	46/60	77	0.11-1.06 (0.19)	0.10-13.92	0.029-0.61 (Germany) 0.136 (Switzerland) 0.01-0.26 (Netherlands) 0.0007-0.1 (Japan)
AHTN	16/60	27	0.10-0.17 (0.12)	0.03-2.80	0.024-0.33 (Germany) 0.075 (Switzerland) 0.01-0.4 (Netherlands)
OTNE	4/60	7	1.27-1.29 (1.28)	-	0.02-0.81 (Germany) <sup>8)</sup>

\* N<sub>detected</sub>: number of samples detected, N<sub>total</sub>: total number of samples

**Table 7.** Concentrations of synthetic musk compounds in STP influents/effluents ( $\mu\text{g/L}$ )

Compounds	Influents			Effluents		
	$N_{\text{detected}}/N_{\text{total}}$	Frequency (%)	Concentration (Median)	$N_{\text{detected}}/N_{\text{total}}^*$	Frequency (%)	Concentration (Median)
Musk ketone	15/23	65	0.31-1.08 (0.81)	16/20	80	0.28-0.70 (0.55)
Musk tibetene	1/23	4	0.28	0/20	0	-
HHCB	23/23	100	0.65-7.05 (4.04)	18/20	90	0.21-3.77 (2.37)
AHTN	23/23	100	0.15-0.96 (0.56)	17/20	85	0.10-0.55 (0.37)
OTNE	22/23	96	1.07-3.72 (2.51)	12/20	60	1.31-1.84 (1.48)

\*  $N_{\text{detected}}$ : number of samples detected,  $N_{\text{total}}$ : total number of samples

도로 검출되었으며, 그 외 항목은 검출한계 이하로 나타났다 (Table 7).

방류수에서는 총 20개 시료 중에서 HHCB는 18개 시료에서 0.21~3.77  $\mu\text{g/L}$  (median 2.37  $\mu\text{g/L}$ ), AHTN는 17개 시료에서 0.10~0.55  $\mu\text{g/L}$  (median 0.37  $\mu\text{g/L}$ ), musk ketone은 16개 시료에서 0.28~0.70  $\mu\text{g/L}$  (median 0.55  $\mu\text{g/L}$ )로 검출되었으며, OTNE는 12개 시료에서 1.31~1.84  $\mu\text{g/L}$  (median 1.48  $\mu\text{g/L}$ )의 농도로 검출되었다(Table 7). 유입수에서 검출빈도가 높은 물질들이 방류수에서도 60~90%의 높은 검출빈도를 나타내었으며, 그 외 항목은 검출한계 이하로 나타났다.

합성머스크화합물 중에서 국내에서 비교적 많이 사용되고 있는 것으로 조사된<sup>18)</sup> HHCB (60.61 ton/year), AHTN (1.98 ton/year), OTNE (40.59 ton/year), musk ketone (11.63 ton/year)은 대부분의 하수처리장 유입수에서 검출되었고, 처리 과정을 거치면서 농도가 낮아지긴 했지만 완전히 제거되지 않고 방류수에서도 상당수의 시료에서 검출되었다. Musk ketone을 비롯한 nitro musk 화합물은 독성으로 인해 유럽에서는 거의 사용되지 않는 것으로 알려져 있지만,<sup>3,4)</sup> 화학물질 유통량조사결과<sup>18)</sup> 우리나라에서는 아직 사용되고 있는 것으로 조사되었으며 본 조사결과 하수처리장 유입·방류수에서 검출되고 있음을 확인할 수 있었다. 검출된 항목들은 공장폐수 보다는 생활하수의 비중이 큰 하수처리장에서 더 높은 농도로 검출되었다.

HHCB와 AHTN은 가장 검출빈도가 높은 항목으로 대부분의 하수처리장 시료에서 검출되었으며, 검출농도는 국내·외 다른 연구결과와 유사한 수준으로 나타났다(Table 8).<sup>5,10,12)</sup>

**Table 8.** Comparison of synthetic musk compounds in STP influents/effluents<sup>12)</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )

	Location	HHCB	AHTN
STP influent	Korea (this study)	0.65-7.05	0.15-0.96
	Korea (other study) <sup>10)</sup>	2.56-4.52	0.55-1.21
	USA	1.78-16.6	0.304-12.5
	Canada	0.39	0.086
	Germany	1.9	0.58
	Switzerland	6.9	1.52
STP effluent	Korea (this study) <sup>10)</sup>	0.21-3.77	0.10-0.55
	USA	2.05-3.73	0.495-1.33
	Canada	0.173-1.3	0.042-0.52
	Germany	0.695	0.212
	Switzerland	0.86	0.25
	Sweden	0.157-0.423	0.042-0.104

#### 4. 결론

합성머스크화합물 15종에 대하여 액액추출법으로 전처리한 후 GC/MS로 분석하였으며, 방법검출한계는 0.005~0.398  $\mu\text{g/L}$ 이었다. 낙동강 유역의 하천수 20개 지점과 6개 하수처리장 유입·방류수를 조사한 결과 하천수에서는 HHCB, AHTN, OTNE 등 3종이 검출되었으며, 하수처리장 시료에서는 musk ketone, musk tibetene, HHCB, AHTN, OTNE 등 5종이 하천수에서 보다 높은 농도로 검출되었다.

HHCB와 AHTN은 가장 검출빈도가 높은 항목으로 하천수 및 하수처리장 유입·방류수 시료의 대부분에서 검출되었으며, 검출농도는 국내·외 다른 연구결과와 유사한 수준이며<sup>5,10,12)</sup> 유럽화학물질청(ECHA) 등에서 조사한 수생태계 예측무영향농도(PNEC) 보다 낮게 나타났다.<sup>13-17)</sup> HHCB와 AHTN은 생활하수에 상당량 포함되어 있어 수환경에서 생활하수에 의한 오염의 지표물질로 이용할 수 있으며, 하수처리 실태 및 하수관거의 누수여부를 파악하는데 활용 가능할 것으로 여겨진다.

국내에서도 경제수준이 높아짐에 따라 합성머스크화합물의 사용량이 늘어나는 추세에 있으므로 이러한 물질들의 환경 중 거동 및 생태계에 미치는 영향 등에 대해 관심을 갖고 주목할 필요가 있다.

**KSEE**

#### 참고문헌

1. Peck, A. M., "Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices," *Anal. Bioanal. Chem.*, **386**, 907-939(2006).
2. Pietrogrande, M. C., and Basaglia, G., "GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices," *Trends Anal. Chem.*, **26**, 1086-1094(2007).
3. Rimkus, G. G., "Synthetic musk fragrances in the environment," Springer, Berlin, Germany(2004).
4. Bester, K., "Analysis of musk fragrances in environmental samples," *J. Chromatogr. A*, **1216**, 470-480(2009).
5. Rimkus, G. G., "Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment," *Toxicol. Lett.*, **111**, 37-56(1999).
6. Heberer, T., "Occurrence, fate, and assessment of polycyclic musk residues in the aquatic environment of urban areas-a

- review," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **30**, 227~243(2002).
7. Buerge, I. J., Buser, H. R., Muller, M. D., and Poiger, T., "Behavior of the polycyclic musks HHCB and AHTN in lakes, two potential anthropogenic markers for domestic wastewater in surface waters," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5636~5644(2003).
  8. Bester, K., Huffmeyer, N., Schaub, E., and Klasmeyer, J., "Surface water concentrations of the fragrance compound OTNE in Germany-A comparison between data from measurements and models," *Chemosphere*, **73**, 1366~1372(2008).
  9. Zhang, X., Yao, Y., Zeng, X., Qian, G., Guo, Y., and Wu, M., "Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products in Shanghai, China," *Chemosphere*, **72**, 1553~1558(2008).
  10. Lee, I.-S., Lee, S.-H., and Oh, J.-E., "Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment," *Water Res.*, **44**, 214~222(2010).
  11. 환경부, 수질측정망운영계획(2009).
  12. Reiner, J. L., Berset, J. D., and Kannan, K., "Mass flow of polycyclic musks in two wastewater treatment plants," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **52**, 451~457(2007).
  13. Tas, J. W., Balk, F., Ford, R. A., and Plassche, E. J., "Environmental risk assessment of musk ketone and musk xylene in the Netherlands in accordance with the EU-TGD," *Chemosphere*, **35**, 2973~3002(1997).
  14. Balk, F., and Ford, R. A., "Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU I. fate and exposure assessment," *Toxicol. Lett.*, **111**, 57~79(1999).
  15. Balk, F., Ford, R. A., "Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU II. effect assessment and risk characterization," *Toxicol. Lett.*, **111**, 81~94(1999).
  16. HERA, Environmental Risk Assessment Polycyclic Musks AHTN and HHCB(2004).
  17. ECHA, Support document for identification of 5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene as a substance of very high concern, (2008).
  18. 환경부, 제3차 화학물질 유통량조사(2006).