

낙동강 중류 수계에 있어서 Alkylphenol Polyethoxylate의 오염원과 잔류특성

이세한[†] · 이순화 · 이철희

영남대학교 건설환경공학부 환경공학전공

(2005년 10월 12일 접수, 2005년 12월 15일 채택)

Sources of Alkylphenol Polyethoxylate and their Fate in the Central Nakdong River Basin

Se-Han Lee[†] · Shun-Hwa Lee · Chul-Hee Lee

Department of Environmental Engineering, School of Civil, Urban and Environmental Engineering, Yeungnam University

ABSTRACT : Alkylphenol polyethoxylates(APEs) and their metabolites were determined in the aquatic environment in the central Nakdong river basin. The concentrations of APE's ranged between 0.62~11.70 µg/L from the Nakdong and the Kumho rivers, and were 70.00~212.50 µg/L in the samples from the 3rd industrial complex stream and the Dalseo stream, which are both heavily polluted by industrial wastewater and domestic wastewater. The APEs revealed a removal rate of more than 87% by biodegradation and adsorption etc. in the wastewater treatment plant. Nonylphenol polyethoxylates(NPnEO) and Nonylphenol carboxylic acid(NPnEC) consisted of APE metabolites shifted from NP(n=4~10)EO and NP(n=4~10)EC to NP(n=1~3)EO and NP(n=1~3)EC or removed by the adsorption of activated sludge during the biological wastewater treatment process. Upper streams have a higher distributed rate of NP(n=7~10)EO than water downstream. Continuous monitoring is necessary for non-point sources as well as point sources, such as a wastewater treatment plant. Effluent concentrations of nonylphenol(NP) in industrial wastewater and domestic wastewater averaged about 4.33 and 1.70 µg/L, respectively. In addition, the removal rate average was 90% in the wastewater treatment plant. NP concentrations in the rivers did not exceed 1.0 µg/L, which are prescribed by environmental risk concentration in the USA and Europe. However, NP required continuous monitoring, which detected over 0.1 µg/L in all river areas.

Key Words : Alkylphenol, ELISA, Metabolic Products, Nonionic Surfactants, Nonylphenol

요약 : 낙동강중류에 있어서 APE(Alkylphenol polyethoxylates) 및 APE의 분해산물인 NPnEO(Nonylphenol polyethoxylates), NPnEC(Nonylphenol carboxylic acid), NP(Nonylphenol)의 농도 분포를 조사하였다. 각 지점에 있어서 APE의 농도분포는 낙동강과 금호강에서는 0.62~11.70 µg/L의 범위를 나타내었고, 공장폐수 및 가정하수가 유입되는 3공단천과 달서천에서는 70.00~212.50 µg/L로 조사되었다. 하수처리장에서 APE는 생물분해와 흡착 등에 의해 87% 이상의 제거율을 나타내었다. APE의 분해생성물인 NPnEO와 NPnEC는 생물처리에 의해 NP(n=4~10)EO 및 NP(n=4~10)EC가 NP(n=1~3)EO 및 NP(n=1~3)EC로 분해 혹은 슬러지 등에 흡착 제거되는 것으로 조사되었으며, 하천에서는 하류지역이 상류지역보다 생물분해가 덜 진행된 NP(n=7~10)EO의 분포분율이 높았다. 따라서 하수처리장과 같은 점오염원뿐만 아니라 비점오염원에 대한 지속적인 감시가 요구되어진다. APE의 최종 분해생성물인 NP는 공장폐수 및 가정하수에서 각각 4.33 µg/L, 1.70 µg/L를 나타내었고, 하수처리장에서 평균 90% 정도의 제거율을 나타내었다. 그리고, 하천에 있어서 NP의 농도는 미국 및 유럽에서 환경유해농도로 규정하는 1.0 µg/L를 초과하지는 않았지만, 0.1 µg/L 이상 전 지역에서 검출되어 NP의 지속적인 감시가 요구된다.

주제어 : 알킬페놀, ELISA, 대사산물, 비이온 계면활성제, 노닐페놀

1. 서 론

내분비계 장애물질(Endocrine Disruptors: 환경호르몬 물질)이라 명명된 유해화학물질들은 환경 중에 배출되는 양이 극미량이라는 하나 물에 잘 녹지 않는 지용성 물질이다. 이러한 내분비계 장애물질은 환경 중에서 매우 안정하여 장기간 환경 중에 존재하면서 환경 매체간 이동 및 먹이사슬을 통한 생체농축현상으로 생태계에서 생물종의 감소나 멸종 그

리고 인간의 건강에 부정적인 영향을 줄 수도 있다고 보고되고 있다.¹⁾

Alkylphenol ethoxylates(APE)는 내분비계 장애물질로 의심이 되는 비이온 계면활성제로 합성세제 원료로 폭넓게 사용되고 있으며,²⁾ 이러한 비이온 계면활성제의 용도는 플라스틱, 섬유조직, 농약, 종이 등 산업용으로 55%, 건물청소용으로 35%, 가정용세척 및 개인용품에 15% 등으로 사용되고 있는 것으로 보고되고 있다.³⁾

일반 하천에서 환경부가 1999.4~2000.8(17개월) 실시한 내분비계장애물질에 대한 환경잔류실태를 조사한 결과 하천에서의 alkylphenol(AP)의 농도는 nonylphenol(NP)이 0.0399~5.883 µg/L, octylphenol(OP)이 N.D.~0.3334 µg/L, heptyl-

[†] Corresponding author
E-mail: alsh@yu.ac.kr
Tel: 053-810-2540

Fax: 053-810-4624

phenol(HP)이 N.D.~0.0592 mg/L 그리고 pentylphenol(PP)은 0.0051~0.3622 µg/L로 검출되었다고 조사 보고하였다.⁴⁾

한편, APE는 하수처리장에 있어서, ethoxylate(EO)기가 호기상태에서 순차적으로 분해하여 alkylphenol diethoxylate (AP2EO), alkylphenol monoethoxylate(APIEO)가 되고, APIEO가 혐기상태가 진행됨에 따라 AP가 되어 환경중으로 배출되기도 한다.⁵⁾ 유럽 및 미국에서의 조사에서도 APE의 분해생성물이 하천수, 해수 및 하수처리장 방류수중에서 검출되고 있는 것으로 조사되었다.⁵⁻⁸⁾ 이렇게 환경중으로 배출되는 APE의 분해생성물은 EO고리(chain ethoxylates)가 짧을수록 수생생물에 영향이 크고, 그 중에도 NP는 원래의 NPnEO보다 독성이 높으며, 조류 등에 고농도로 축적되고 있는 것으로 알려져 있다.

또한, 최근에는 환경화학물질의 에스트로젠(estrogen)화 작용 또는 항에스트로젠화 작용에 의한 생식장애가 큰 문제로 대두되고 있다. AP류는 에스트로젠화 작용을 나타내 외인성 내분비교란물질의 1종으로 지적되어,^{9,10)} 그 거동이 주목되고 있다.

이와 같이, APE는 환경중에 배출되는 양이 극미량이지만, 그 분해생성물인 AP류는 환경오염물질로서 문제가 크고, 여러 수환경중에서 검출되지만, 아직 많은 보고가 이루어지지 않고 있다.

따라서, 본 연구에서는 낙동강 증류수계 그리고 낙동강 지류인 금호강과 낙동강의 오염원으로 작용할 가능성이 있는 공단지역 그리고 생활밀집지역에 있어서 APE의 잔류특성을 조사하였다. 공단지역 및 생활밀집지역에서 방류된 APE는 하수처리장을 거쳐 하천으로 방류되므로 하수처리장에 있어서의 APE 잔류특성을 조사하였다. 또한, 각 수계와 하수처리장에 있어서 APE의 분해정도를 파악하기 위해 APE의 분해생성물도 동시에 조사하였다.

2. 조사지점 및 실험방법

2.1. 조사지점

조사 대상지점으로 선택한 곳은 낙동강 본류인 강정과 교령, 낙동강 제1지류인 금호강의 서변교와 강창 그리고 오염

원으로 예상되는 달서천 및 3공단천을 선택하였다. 또, 하수처리장에서의 APE 및 APE 분해생성물의 처리효율을 조사하기 위해 D하수처리장의 공단계와 생활계의 유입수 및 유출수 지점을 각각 선택하였다. 각 조사대상 지점을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

APE(n=1~22)의 총량은 ELISA(enzyme-linked immunosorbent assay)법을 이용하였고, APE의 분해생성물은 LC/MS/MS를 이용하였다.

2.2.1. 시료의 전처리

샘플병은 아세톤과 메탄올로 수회 헹군 후 비이온 계면활성제가 포함되어 있지 않은 세제를 이용하여 초음파 세척기에서 2~3시간 정도 초음파 세척한 후, 초순수(2MΩ-cm이하, UHQ ELGA)로 2~3회 헹군 유리병을 이용하여 채수하였다. 채수한 시료 2 L를 유리섬유여지(GF/C, Watman)로 여과한 후, 메탄올 5 mL과 증류수 10 mL로 미리 컨디셔닝한 고상카트리지(Sep-pak C18, Watman)에 여과속도 10 mL/min의 유속으로 고상카트리지 농축기(Sep-pak Concentrator Plus, Waters)를 이용하여 농축하였다. 농축 후 카트리지에 증류수 20 mL로 세정하고, 질소가스를 이용하여 카트리지의 수분을 완전히 제거한 후, 메탄올 10 mL로 용출시켰다. 용출시킨 메탄올액을 원심농축증발기(Rotary evaporator, Tokyo Rikakikai Co., Ltd.)에서 농축부피가 약 1 mL가 되게 감압·농축시킨 후 잔류 메탄올을 고순도 질소가스(99.9999%)로 탈기시켰다. ELISA kit을 이용한 APE 총량분석을 위해 질소가스로 탈기시킨 시료에 대해 메탄올(10%)로 부피가 2 mL가 되게 재용해시켜 1,000배 농축액을 만들어 분석시료로 하였다. LC/MS/MS를 이용한 APE 분해생성물 조사를 위해 고순도 질소가스로 탈기한 시료를 메탄올 0.5~2 mL로 재용해 시키고, 그 중 10~20 µL를 LC/MS/MS에 주입하여 각각의 개별물질을 분석하였다.

2.2.2. ELISA법에 의한 APE의 분석

실험에 사용한 ELISA kit은 일본 武前藥品工業株式會社

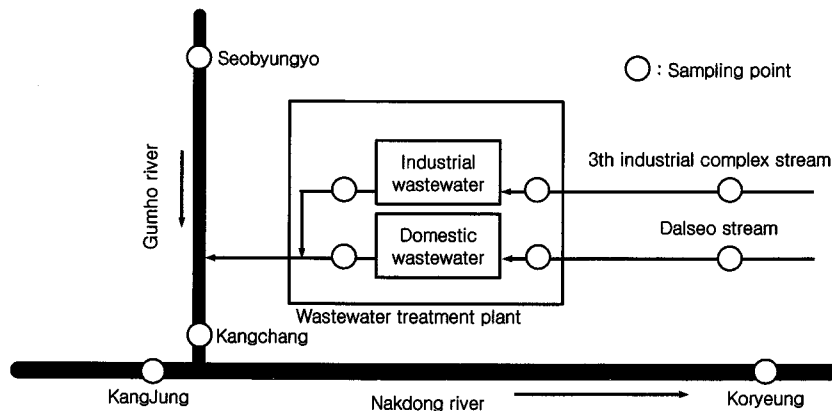


Fig. 1. Sampling points.

Table 1. Analysis conditions of LC/MS/MS

HPLC	MS/MS	MS
- Column: Inertsil Ph (150×2.1 mm, GL Science Inc) - Oven temp: 40 °C - Eluent: Methanol-Water(70 : 30) - Detection: UV 210 nm - Flowrate: 0.3 mL/min	- Ionization mode: Negative - MRM ion: m/z 219.1 for product ion - Desolvation gas: N ₂ , 350 °C - Collision gas: Argon - Voltage: Capillary 3.0 kV, Sample cone 20 ~ 40 V	- Ionization mode: ESI. Positive - SIM ion: m/z 287.2 for NP(1-10)EO - Voltage: Capillary 3.0 kV, Sample cone 30 ~ 50 V

(<http://www.takeda.co.jp>) 제품을 이용하였다. 전처리한 시료와 항원항체 복합체액을 각각 100 µL씩 혼합용 마이크로 플레이트에 넣어서 혼합하였다. 이 혼합액 200 µL 중 100 µL를 항체로 도포된 마이크로 플레이트에 주입하여, 60분간 실온에서 결합반응을 실시하였다. 결합반응 후 세정액(100 µL)을 주입하여 항체와 반응하지 않은 미반응물을 제거한 다음 발색시약을 주입하여 30분간 실온에서 발색반응을 실시하였다. 약 30분 후에 발색정지액을 재 첨가하여, 흡광분광도계(UV-2101PC, Shimadzu)를 이용하여 450 nm 파장에서 흡광도를 측정하였다.

2.2.3. LC/MS/MS에 의한 NPnEO(n = 1 ~ 10), NPnEC(n = 1 ~ 10)와 NP의 분석

NPnEO(n = 1 ~ 10), NPnEC(n = 1 ~ 10)와 NP를 분석하기 위해 210 nm의 UV detector(Waters 2487)와 tandem mass spectrometry(Quattro LC, Micromass)가 장착된 LC/MS/MS(Waters 2690)를 이용하였다. LC/MS/MS의 분석조건은 Table 1에 나타내었고, NPnEO 및 NPnEC의 정량조건은 Table 2와 3에 각각 정리하였다.

2.2.4. 수질분석

pH는 pH meter(YSI-60)를 이용하여 현장에서 직접 측정하였고, COD_{Mn}은 공정시험법상의 과산화망간법에 의해 분석하였다. UV₂₅₄는 1 cm의 석영셀로 흡광분광도계(UV-2101PC, Shimadzu)를 이용하여 파장 254 nm에서 분석하였다. 유기 할로겐 화합물(AOX)은 AOX analyzer(ECS1600, EFU1000, Euroglas Analytical Instruments)를 이용하였다.

Table 2. Quantitative conditions of NPnEO by LC/MS

NPnEO	Retention time(min)	Cone (V)	Parent ion [M+Na] ⁺ (m/z)	Calibration range (µg/L)	Quantitation limit (µg/L)	Detection limit (µg/L)
NP1EO	7.0	30	287.2	5.0-500	2.4	0.7
NP2EO	8.0	50	331.2	5.0-500	1.3	0.4
NP3EO	8.8	40	375.5	5.0-500	1.9	0.6
NP4EO	9.6	40	419.2	8.9-89	5.9	1.8
NP5EO	10.4	40	463.1	11.4-114	6.0	1.8
NP6EO	11.3	40	507.1	13.2-661	11	3.2
NP7EO	12.1	40	551.1	14.2-710	9.4	2.8
NP8EO	13.2	40	595.1	13.6-678	8.5	2.5
NP9EO	14.2	40	639.1	11.4-570	8.6	2.6
NP10EO	15.3	40	683.0	440-1800	530	160

Table 3. Quantitative conditions of NPnEC by LC/MS/MS

NPnEC	Cone (V)	Collision (eV)	Parent ion [M-H] ⁻ m/z	Product ion (m/z)	Calibration range (mg/L)	Quantitation limit(mg/L)	Detection limit (mg/L)
NP1EC	30	20	277.2	219.1	10-2000	4.0	1.2
NP2EC	20	20	321.3	219.1	10-2000	8.9	2.7
NP3EC	30	30	365.4	219.1	10-2000	6.3	1.9
NP4EC	30	30	409.6	219.1	3.6-140	2.0	0.6
NP5EC	30	30	453.5	219.1	3.6-140	3.0	0.5
NP6EC	40	30	497.6	219.1	7.2-140	2.7	0.8
NP7EC	40	40	541.7	219.1	7.2-140	3.0	0.9
NP8EC	40	40	585.7	219.1	7.2-140	5.7	1.7
NP9EC	40	40	629.8	219.1	13-140	13	4.0
NP10EC	40	40	673.8	219.1	11-140	11	3.4

3. 결과 및 고찰

3.1. 각 지점의 수질

각 지점의 오염정도와 APE 및 NP와의 상관성을 조사하기 위해, 각 지점에 있어서 pH, COD_{Mn}, UV₂₅₄, AOX의 농도 분포를 조사하였다. 그 결과를 Table 4에 정리하였다.

APE의 주 오염원으로 고려되는 3공단천 및 생활하수가 방류되는 달서천의 COD_{Mn}농도는 각각 57.4 mg/L과 31.2 mg/L로 조사되었다. 하수처리장에서의 COD_{Mn}처리율은 공단계에서 78%, 생활계 72%를 나타내었다. 하수처리장의 방류수가 유입되는 금호강의 경우, 하수방류수가 합류전 4.9 mg/L이었던 것이 방류수가 혼입되면서 8.61 mg/L로 증가하는 것 나타내었다. 낙동강에 있어서도 금호강 합류전·후의 COD_{Mn}농도는 합류 후 증가하는 것을 나타내어, 금호강이 낙동강의 오염원으로 작용하고, 금호강의 경우 하수처리장 방류수가 오염도를 증가시키는 원인이 되는 것을 확인할 수 있었다. AOX의 경우도 COD_{Mn}과 유사한 경향을 나타내었고, 특히 공단지역에 상당히 높은 농도로 유출되는 되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 하천에서의 APE 농도 변화

낙동강 지점인 강정과 고령, 금호강 지점인 서변교와 강창 그리고 3공단천과 달서천의 APE 농도 분포를 Fig. 2에 나타내었다.

APE의 오염원으로 예상되었던 3공단천과 달서천의 APE농도는 4차에 걸친 ELISA 분석결과 평균 143.7 µg/L과 84.7 µg/L를 나타내었다. 이는 Table 4의 COD_{Mn}농도와 AOX농도와 비교해 볼 때, 유기물이 고농도로 유입되는 오염지역에

Table 4. Water qualities at sampling points

	Nakdong river		Kumho river		Industrial area		Wastewater treatment plant			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
pH	8.31	7.44	9.04	7.88	7.52	8.72	7.49	6.84	7.55	7.17
UV ₂₅₄ (1/cm)	0.050	0.062	0.076	0.131	0.144	0.710	0.291	0.260	0.553	0.476
COD _{Mn} (mg/L)	5.1	7.6	4.9	8.61	31.2	57.4	51.3	14.4	117.9	25.1
AOX(mg/L)	21.8	26.7	34.9	54.5	60.0	233.7	138.4	69.0	242.0	119.9

A: Kangjung, B: Koryeung, C: Sebyenkyo, D: Kangchang, E: Dalseo stream,
 F: 3th industrial complex stream, G: Influent of domestic wastewater, H: Effluent of domestic wastewater,
 I: Influent of industrial wastewater, J: Effluent of industrial wastewater

서 APE도 높은 농도로 배출되는 것을 확인할 수 있었다. 금호강 지점인 서변교와 강창에서의 APE 농도는 평균 5.3 µg/L과 6.0 µg/L를 각각 나타내었다. 하수처리장의 방류수가 혼합되기 전의 서변교와 합류후의 강창에서의 APE 농도변화가 거의 나타나지 않았고, APE는 하수처리장에서 대부분 제거되어 하천으로의 방류는 거의 없는 것으로 조사되었다. 낙동강 지점인 강정과 고령에서의 APE 농도는 평균 5.1 µg/L과 3.4 µg/L를 각각 나타내어, 하류가 상류보다 낮은 농도를 나타내었다.

3.3. 하수처리장에서의 APE농도 변화

D 하수처리장은 가정하수와 공단폐수를 분리하여 처리하고 있으며, 처리 공정은 스크린, 침사지의 1차 처리와 미생물을 이용한 2차 처리로 구성되어 있다. 하수처리장에서 가정하수에 포함된 APE는 평균 103.2 µg/L로 유입, 12.6 µg/L로 유출되어 약 88%의 처리율을 나타내었다. 공장폐수의 경우, 평균 114.0 µg/L의 APE가 유입되어 유출수의 농도가 15.2 µg/L로 87%의 처리율을 나타내었다. 비이온계면활성제인 APE도 다른 유기물과 같이 슬러지에 흡착 또는 생물분해에 의해 제거되는 것으로 생각된다. 흡착에 의한 제거는 주로 유기성분(활성슬러지)과 친수성보다는 소수성기를 가진 물질(APE)과의 결합에 의한 것으로 판단된다.¹¹⁾ APE분석은 GF/C로 여과 후 여액을 농축하여 분석하였기 때문에 용존성 APE만이 분석되었고, 슬러지에 흡착된 APE는 고려하지 않았다.

APE가 하수처리장에서 높은 제거율을 나타내고 있지만, 유입되는 농도가 고농도이고 유출수의 농도가 12.6 µg/L 및 15.2 µg/L로 높게 나타나고 있어 APE에 대한 지속적인 감시가 요구된다.

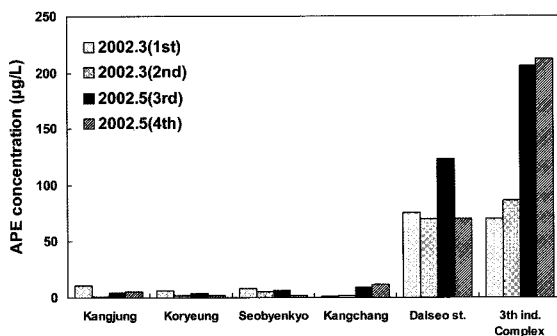


Fig. 2. Variations of APE concentration in the rivers.

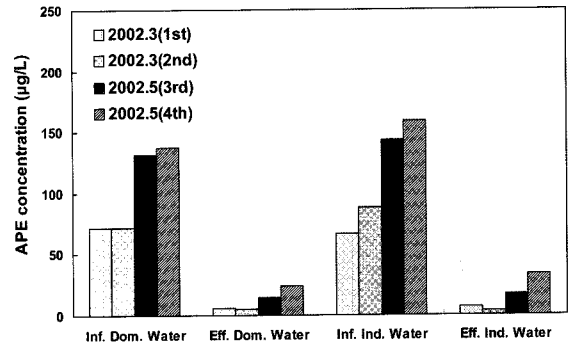


Fig. 3. Variations of APE concentrations in wastewater treatment plant.

3.4. 하수처리장의 NPnEO와 NPnEC의 농도변화

하수처리장의 공단계에 있어서 NP(n=1~10)EO의 농도변화를 Fig. 4에 나타내었다. NP(n=1~10)EO는 유입수중에서 0.93~6.72 µg/L로 검출되었고, 특히 NP1EO와 NP2EO가 각각 4.22 µg/L, 6.72 µg/L로 가장 높게 나타났다. 유출수중 NP(n=7~10)EO는 대부분 제거되어 거의 검출되지 않았으나, EO고리가 짧고, 상대적으로 생물독성이 강한 것¹⁴⁾으로 알려진 NP(n=1~4)EO가 유출되는 것으로 조사되었다. 유출수중에는 NP2EO가 0.96 µg/L로 가장 높았으며, NP2EO (major metabolite)는 NP1EO, NP3EO(minor metabolite)와 함께 가장 대표적인 생물분해 대사산물로 알려져 있다.¹⁵⁾ 하수처리 공정을 거치면서 긴 EO고리는 생물분해에 의해 쉽게 분해되는 것을 의미한다.

공단계에 있어서 NP(n=1~10)EC의 농도변화는 Fig. 5에 나타내었다. NPnEC의 경우도 NPnEO와 동일하게 유입수중에는 NP(n=1~14)EC가 골고루 검출되었다. 특히 EC고리가 짧은 NP(n=1~4)EC의 유입이 높았고, NP2EC가 3.3 µg/L로 가장 높게 유입되었다. 유출수중의 NP(n=8~10)EC는 검출되지 않았고, NP(n=5~7)EC는 0.01~0.1 µg/L로 검출되었다. 이에 비해 EC고리가 짧은 NP1EC와 NP4EC의 경우, 약 40% 정도의 제거율을 나타내었고, NP2EC 및 NP3EC는 10% 미만의 제거율을 나타내었다. 이러한 결과는 EC고리가 짧을수록 생물분해가 어려운 이유와 함께, EC고리가 긴 쪽에서 생물분해에 의해 EC고리가 짧은 쪽으로 이동을 하여 상대적으로 NP(n=1~4)EC의 농도가 높게 검출된 것으로 판단된다.

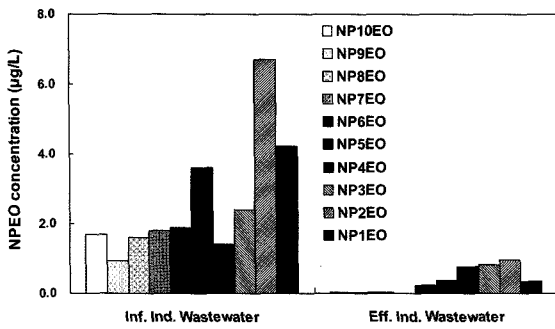


Fig. 4. Variations of NPnEO concentration in the effluent of industrial wastewater treatment plant.

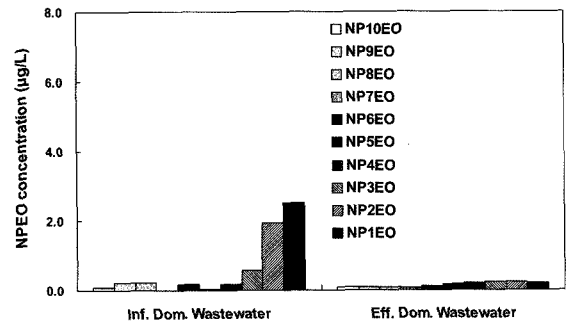


Fig. 6. Variations of NPnEO concentration in the effluent of domestic wastewater treatment plant.

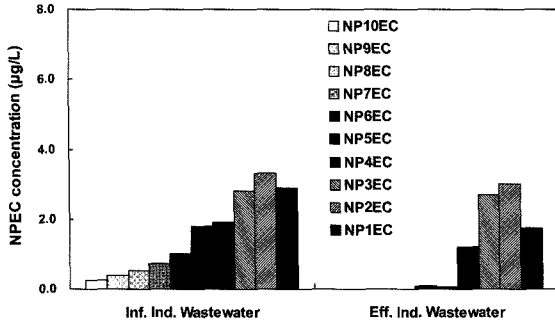


Fig. 5. Variations of NPnEC concentration in the effluent of industrial wastewater treatment plant.

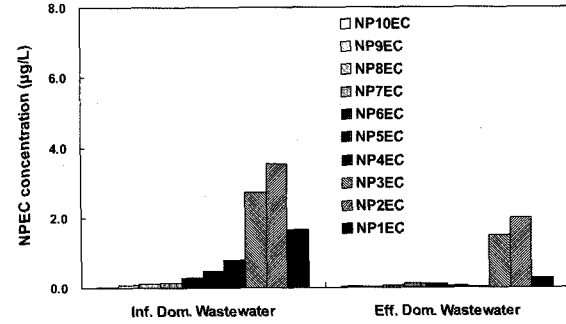


Fig. 7. Variations of NPnEC concentration in the effluent of domestic wastewater treatment plant.

가정계에 있어서 유입수와 유출수의 NPnEO와 NPnEC의 농도분포를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 가정계 유입수의 NPnEC는 공단계에 비해 유입농도가 낮았고, 특히 NP(n=4~10)EO는 0.00~0.23 µg/L로 EO고리가 긴 쪽은 거의 유입되지 않았다. NP1EO, NP2EO 및 NP3EO는 각각 2.50, 1.95 및 0.57 µg/L로 유입되어, 유출수 NP1EO, NP2EO 및 NP3EO는 각각 0.21, 0.28 및 0.23 µg/L를 나타내었다. 공단계에서의 NP(n=1~3)EO의 제거율과 가정계에서의 제거율에서 차이가 생기는 이유는 생활계의 경우, 긴 EO고리의 유입이 거의 없어 긴 EO고리의 생물분해에 의해 짧은 EO고리로의 이동이 공단계에 비해 적은 것으로 판단된다. 또한, 짧은 EO고리는 생물분해 혹은 흡착 등에 의해 제거되어진 것으로 생각된다. 생활계의 NPnEC의 경우에도 생활계의 유입수가 공단계에 비해 NP(n=4~10)EC의 농도분포가 상대적으로 낮게 유입되었으며, 처리수중에도 NP(n=4~10)EC는 거의 검출되지 않거나 아주 낮은 농도로 유출되었다. NP(n=1~3)EC의 경우에는 유입수중의 농도가 2.65~3.53 µg/L으로 높게 유입되었고, 유출수중에는 0.27~2.00 µg/L로 낮은 제거율을 나타내었다. NPnEO와 NPnEC가 동일 하수처리 공정에서 제거율의 차이를 나타내는 것은 NPnEO와 NPnEC의 흡착제거 또는 분해속도가 다르기 때문으로 판단된다. 또한, NPnEO로부터 NPnEC로의 형태변화¹⁶⁾도 NP(n ≤ 3)EC의 제거율이 낮아진 하나의 원인으로 판단된다.

유입수에는 NP(n=1~3)EO를 중심으로 NP(n=4~10)EO의 분포가 존재하지만, 처리수중에는 NP(n=4~10)EO가 거의 검출되지 않거나 아주 낮은 농도로 분포하였다. 또, NP

(n=4~10)EC의 경우에는 유입수에는 존재하지만, 처리수중에는 대부분 제거되는 것으로 조사되어 NP(n=4~10)EO 및 NP(n=4~10)EC의 생분해율은 NP(n=1~3)EO와 NP(n=1~3)EC보다 높은 것으로 생각되어진다.

하수처리 과정에서 NP(n=2~10)EO까지는 호기조건에서 생물분해가 이루어지나 NP1EO에서 NP로의 변화는 혐기조건에서 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서 호기조건의 빠른 분해속도로 인해, NP1EO의 농도가 NP2EO보다 높게 나타나는 것이 일반적이나,^{17,18)} 본 연구에서 결과에서는 NP1EO보다 NP2EO의 농도가 높게 나타나는 경향을 나타내었고, NPnEC에 있어서도 NP2EC가 NP1EC보다 높은 농도를 나타내었다. 이러한 결과의 원인으로서는 본 연구에서 대상으로 한 하수처리장에서 NPnEO 및 NPnEC가 완전히 산화될 수 있는 충분한 생물분해가 일어나지 않음을 의미한다. 그러나 완전한 생물분해가 일어나지 않은 NP2EO 및 NP2EC는 하수처리 공정중에서 슬러지 등에 흡착 제거되는 것으로 사료된다.

3.5. 하천에서의 NPnEO와 NPnEC의 농도변화

낙동강의 제1지류인 금호강에서의 NPnEO와 NPnEC의 농도분포를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 금호강의 서변교지점과 강창지점 사이에는 하수처리장의 방류수가 유입되고 있으며, 하수처리장의 방류수가 하천에 미치는 영향을 확인할 수 있는 지점으로 선택하였다. 하수처리장 방류수가 유입되기 전의 서변교에서는 NP7EO를 제외하고는 0.01~0.05 µg/L의 고른 분포로 검출되었다. 하수처리장 유출수가 유입된 후

의 강창에서도 NP7EO를 제외하고 0.01~0.05 µg/L로 고분포로 검출되었다. 그러나 서변교보다 하류에 있는 강창에서 생물분해가 거의 일어나지 않은 NP10EO의 농도가 높게 검출되었다. 서변교와 강창의 NPnEO의 분포는 하수처리장 방류수의 영향으로 강창에서 NP(n ≤ 3)EO의 농도가 높고, NP(n ≥ 4)EO의 농도는 상대적으로 낮을 것으로 예상되었으나, 오히려 하류지역에서 생물분해가 적게 일어난 NP(n ≥ 8)EO의 농도가 높은 것으로 조사되어 하수처리장의 방류수가 주된 점오염원이라기 보다는 미처리된 생활하수 등이 하류지역에 일부 유입되거나, 비점오염원으로부터의 APE가 유입되어지는 것으로 추측되어진다. 이러한 결과는 NPnEC의 결과에서도 같은 경향을 나타내었다. 상류지점인 서변교에서는 NP(n=7~10)EC가 검출되지 않았으나, 하류지점인 강창에서는 NP(n=7~10)EC가 0.01~0.02 µg/L로 검출되어 상류보다는 하류에서 생물분해가 덜 이루어진 NPnEC가 검출되었다.

낙동강 중류에서의 NPnEO 및 NPnEC의 농도분포를 Fig. 10과 Fig. 11에 각각 나타내었다. 금호강이 유입되기 전의 강정에서는 NP7EO를 제외하고는 NP(n=1~10)EO가 검출되었고, NP(n=1~3)EO의 상대적으로 높은 농도를 나타냈었으며, NP1EO가 0.08 µg/L로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그러나 금호강 합류 후의 고령에서는 NP7EO를 포함한 전 NPnEO가 검출되었으며, NP(n ≥ 4)EO의 농도분포가 높은 것을 확인할 수 있었다. NPnEC의 경우에는 하류가 상류보다 NP(n ≥ 4)EC보다 농도분포가 높지는 않았지만, 하류지역에서 완전히 제거되지 않은 것은 상류로부터 유입된 것이라기 보다는 주변지역에서 유입된 오염원에서 기원된 것으로 생각된다.

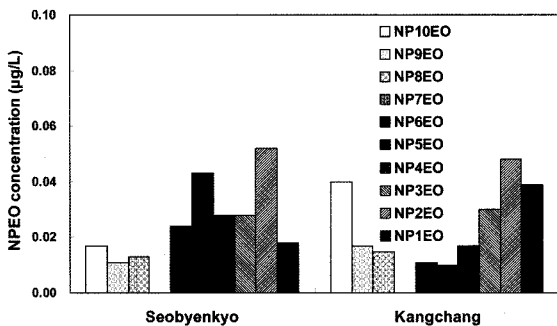


Fig. 8. Variations of NPnEO concentration in the Kumho river.

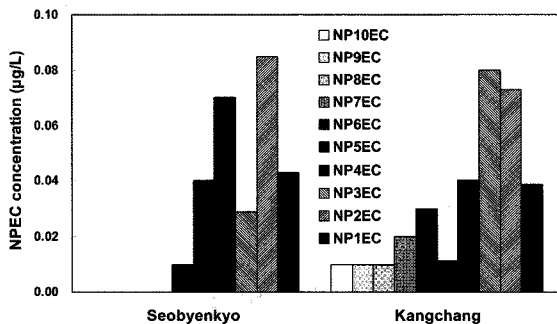


Fig. 9. Variations of NPnEC concentration in the Kumho river.

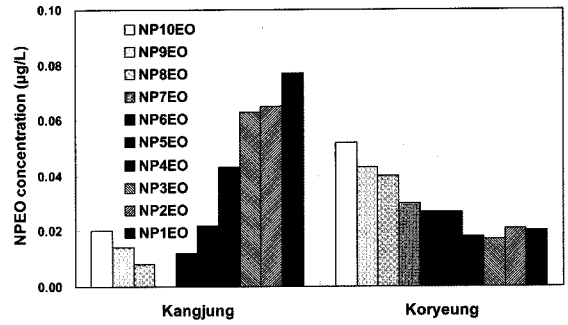


Fig. 10. Variations of NPnEO concentration in the Nakdong river.

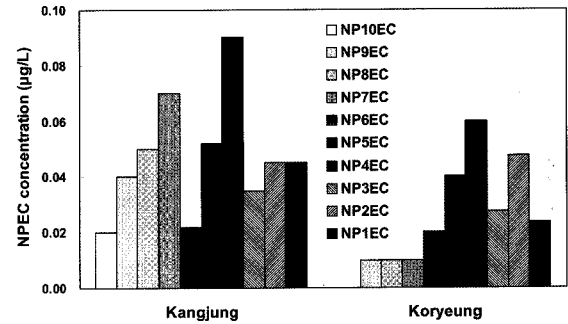


Fig. 11. Variations of NPnEC concentration in the Nakdong river.

본 연구의 기본적인 가정은 APE 및 APE 분해생성물이 점오염원인 하수처리장으로부터 방류되어, 금호강에 유입되고, 금호강은 낙동강과 합류하여 APE 및 APE 분해생성물의 농도가 하류로 갈수록 증가할 것으로 예상하였다. APE 및 APE의 최종분해생성물인 NP의 농도분포만을 고려한다면, 점오염원에서 배출된 APE가 하천에서 APE의 주요오염원으로 작용하는 것으로 고려될 수 있다. 그러나 APE의 분해생성물을 동시에 조사한 결과 상류지역에서 하류 지역보다 긴 EO고리의 분포 분율이 높았고, 긴 EC고리 역시 하류지역에서 잔류하는 것으로부터 APE 및 APE의 분해생성물은 하수처리장과 같은 점오염원뿐만 아니라 미처리된 생활하수의 일부와 자연으로부터 유입된 오염원으로 작용하는 것으로 고려되어진다. APE 및 APE 분해생성물에 대한 감시는 점오염원뿐만 아니라 비점오염원에 대해서도 지속적인 조사가 요구된다.

3.6. 각 지점에서의 Nonylphenol 농도변화

지금까지 설명한 APE 분해생성물의 수생생물에 대한 영향으로는, 조류중의 NP, NP1EO, NP2EO의 농도는 수중 혹은 퇴적물에서 발견되는 농도보다 3~10배 높은 농도로 측정되어 있는 것으로 보고되고 있고,¹²⁾ Cladophora glomerata의 NP, NP1EO, NP2EO의 생물농축계수(bioconcentration factor)가 각각 10,000, 200, 500이고, NP의 독성을 표시하는 NOEC(no observable effect concentration)에서 가장 낮은 농도는 3.9 µg/L(mysid shrimp, chronic effect on growth rate)로 보고되고 있다.¹³⁾

Fig. 12에는 각 지점에 있어서 NP의 농도분포를 나타내었다. 3공단천과 달서천에서의 NP농도는 각각 4.43 µg/L과

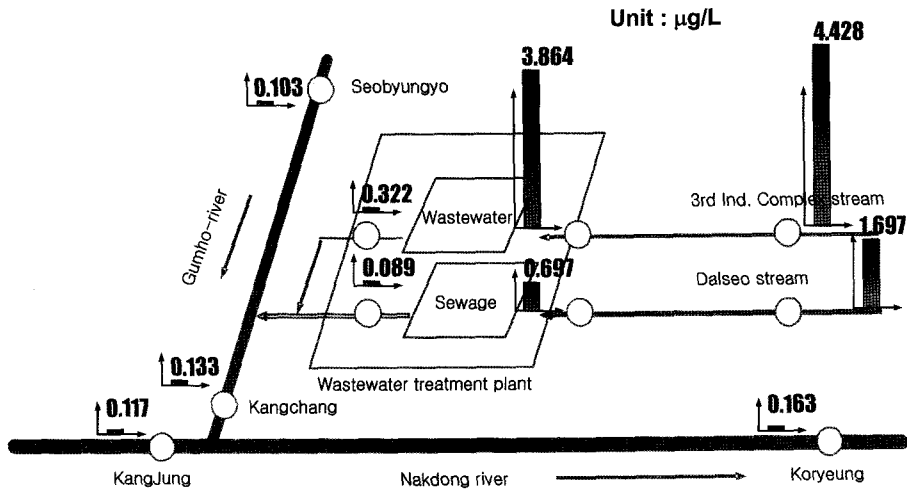


Fig. 12. Variations of NP concentration in each sampling site.

1.70 µg/L를 나타내어, 생활하수에서 보다 공장폐수에서 다량 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 발생한 NP는 하천을 따라 흐르면서 퇴적물 등에 흡착 혹은 수생미생물에 농축 혹은 광분해 등에 의해 하수처리장 유입수에는 3공단천이 원수인 공단계에 있어서는 3.86 µg/L로, 달서천이 원수인 생활계에서는 0.70 µg/L로 감소되었다. 하수처리장에서 NP의 제거율은 공단계가 3.86 µg/L에서 0.32 µg/L로 92%의 제거율을 나타내었고, 생활계에는 0.70 µg/L에서 0.09 µg/L로 87%의 제거율을 나타내었다.

금호강의 상류지역인 서변교에서의 NP농도는 0.10 µg/L 이었고, 하류지역인 강창에서는 0.13 µg/L로 하류지역으로 갈수록 NP농도가 증가하는 것으로 조사되었다. 낙동강에 있어서는 금호강 합류점의 강정에서의 NP농도는 0.12 µg/L로 조사되었고, 하류지역인 고령에서는 0.16 µg/L로 낙동강에서도 하류로 갈수록 NP농도가 증가하는 것으로 나타났다. NP농도만으로 고려해보면, 하수처리장의 방류수가 합류되어 금호강의 NP농도가 증가하고, 이렇게 증가한 NP가 금호강과 합류한 낙동강에서 금호강 합류 후 농도가 증가한 것으로 해석될 수 있다. 그러나 NP의 전구물질, 즉 NPnEO와 NPnEC의 농도변화를 고려하여 볼 때, 하수처리장이 오염원으로 규정하기는 어려운 것으로 판단된다. Ying 등²⁾은 APEs와 그 분해산물(NP와 OP)의 경우 자연적으로는 생성되지 않으며, 주 오염원으로는 공업폐수를 처리하는 하수처리장으로 보고하였으나, 농약 등과 같은 합성화학물질이 농경지를 경유하여 직접 하천 등으로 방류될 수 있음을 지적하였다. 이와 같이 NP가 오염원으로 예상된 생활하수와 공장폐수뿐만 아니라 일반 하천에서도 검출되었다는 것은 인위적 오염원의 지속적인 감시와 함께 비점오염원에 대해서도 지속적인 감시가 필요하다. 또한, NP의 전구물질인 APE의 거동 또한 지속적으로 모니터링 할 필요가 있다.

4. 결론

낙동강중류 지역과 낙동강의 지류인 금호강 그리고 공장

폐수가 유입되는 3공단천과 생활하수가 유입되는 달서천을 대상으로 APE 및 APE의 분해산물인 NPnEO, NPnEC, NP의 농도 분포를 조사하였다. 또한, 하수처리장에서의 제거효율을 조사하기 위해 유입수와 유출수에 대한 조사도 동시에 실시하였다.

각 지점에 있어서 APE의 농도분포는 낙동강과 금호강에서는 0.62~11.70 µg/L의 범위를 나타내었고, 공장폐수 및 가정하수가 유입되는 3공단천과 달서천에서는 70.00~212.50 µg/L로 조사되었다. 하수처리장에서 APE는 생물분해와 흡착 등에 의해 87% 이상의 제거율을 나타내었다.

APE의 분해생성물인 NPnEO와 NPnEC는 생물처리에 의해 NP(n=4~10)EO 및 NP(n=4~10)EC가 NP(n=1~3)EO 및 NP(n=1~3)EC로 분해 혹은 슬러지 등에 흡착 제거되는 것으로 조사되었으며, 하천에서는 하류지역이 상류지역보다 생물분해가 덜 진행된 NP(n=7~10)EO의 분포분율이 높았다. 하수처리장과 같은 점오염원뿐만 아니라 비점오염원에 대한 지속적인 감시가 요구된다.

APE의 최종 분해생성물인 NP는 공장폐수 및 가정하수에서 각각 4.33 µg/L, 1.70 µg/L를 나타내었고, 하수처리장에서 평균 90% 정도의 제거율을 나타내었다. 그리고 하천에 있어서 NP의 농도는 미국 및 유럽에서 환경유해농도로 규정하는 1.0 µg/L를 초과하지는 않았지만, 0.1 µg/L 이상 전 지역에서 검출되어 NP의 지속적인 감시가 요구된다.

참고문헌

1. Colborn, J., Dumanoski, D., and Meyer, J. P., Our stolen future, A Dutton Book, pp. 306(1996).
2. Ying, G. G., Williams, B. W., and Kookana, R., "Environmental fate alkylphenols and alkylphenol ethoxylates," *Environmental International*, **28**, 1~12(2002).
3. 국립환경연구원, 내분비물질의 이해와 대응, pp. 9~16, pp. 227, pp. 234~235(1999).
4. 환경부, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 합

- 유실태조사(7차)(1999).
5. Giger, W., Stephanou, E., and Scaffner, C., "Persistent organic chemicals in sewage effluents : Identifications of nonylphenols and nonylphenoethoxylates by glass capillary gas chromatography/mass spectrometry," *Chemosphere*, **10**, 1253~1263(1981).
 6. Ahel, M., Giger, W., and Koch, M., "Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment I. Occurrence and transformation in sewage treatment," *Water Res.*, **28**, 1131~1142(1994).
 7. Ahel, M., Giger, W., and Koch, M., "Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment II. Occurrence and transformation in river," *Water Res.*, **28**, 1143~1152(1994).
 8. Blackburn, M. A. and Waldock, M. J., "Concentrations of alkylphenols in river and estuaries in England and Wales," *Water Res.*, **29**, 1623~1629(1995).
 9. Jobling, S., Sumpter, J. P., Sheahan, D., Osborne, J. A., and Matthiessen, P., "Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals," *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**, 194~202(1996).
 10. Jobling, S. and Sumpter, J. P., "Detergent components in sewage effluent are weakly estrogenic to fish : An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes," *Aquatic Toxicology*, **27**, 361~372(1993).
 11. Narkis, N. and Ben, D. B., "Adsorption of non-ionic surfactants on activated carbon and mineral clay," *Water Res.*, **19**, 815~824(1985).
 12. Marcomini, A., Pavoni, B., Sfriso, A., and Orio, A. A., "Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment," *Marine Chemistry*, **29**, 307~323(1990).
 13. Ahel, M., Mcevoy, J., and Giger, W., "Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms," *Environmental Pollution*, **79**, 243~248(1993).
 14. Reinier, M. M. and Michael, R. B., "Biodegradation of a nonylphenol ethoxylate by the Autochthonous microflora in lake water with observations on the influence of light," *Chemosphere*, **41**, 1361~1369(2000).
 15. Kvestak, R. and Ahel, M., "Biotransformation of nonylphenol polyethoxylate surfactants by estuarine mixed bacterial culture," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **29**, 551~556(1995).
 16. Giovanni, V., Stefania, F., Felicia, D'A., Giorgio, C., and Monica, A., "Biodegradation of 4-(1-nonyl)phenol by axenic cultures of the yeast *Candida aquatextoris*: identification of microbial breakdown products and proposal of a possible metabolic pathway," *International Biodeterioration & Biodegradation*, **47**, 133~140(2001).
 17. Koya, K., Makoto, Y., Yuji, O., and Hiroaki, T., "Pollution of endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants," 대한상하수도학회 · 한국물환경학회, 2002년도 공동 추계 학술발표회 논문집, B33~B36(2002).
 18. Makoto, Y., Koya, K., Makoto, Y., and Hiroaki, T., "The removal analysis method for estrogens and decomposition products of nonylphenol ethoxylate in wastewater," 대한상하수도학회 · 한국물환경학회, 2002년도 공동 추계 학술발표회 논문집, B37~B40(2002).