

광분해 반응에 의한 비스페놀 A의 에스트로젠 활성 저감에 미치는 방류수 유기물질의 영향

유지수 · 나주림 · 정진호*

고려대학교 생명과학대학 환경생태공학과

Effect of Effluent Organic Matters on Estrogenic Activity Reduction of Bisphenol A by Photolysis

Jisu Yoo, Joolim Na and Jinho Jung*

Division of Environmental Science & Ecological Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

This study investigates the effect of effluent organic matter (EfOM) from sewage wastewater treatment plants on estrogenic activity reduction of bisphenol A (BPA) by UV photolysis. The EfOM and Suwannee River natural organic matter (SR-NOM) as reference were isolated into hydrophobic (HPO), transphilic (TPI) and hydrophilic (HPI) fractions depending on polarity. The specific ultraviolet absorbance (SUVA) analysis indicated that EfOM showed similar properties to microbially derived organic matters with low hydrophobicity, which is different from SR-NOM having high hydrophobicity. UV irradiation upto 3 hr significantly reduced SUVA values of both EfOM and SR-NOM ($p < 0.0001$), depending on the polarity of organic matters. In the absence of organic matters, the relative estrogenic activity (REA) of BPA (5.0×10^{-5} M) was decreased from 86% to 63% by UV photolysis (2 hr). However, the decrease of mean REA was from 68% to 37% in the presence of organic matters, which was significantly independent on the type (EfOM or SR-NOM) and polarity (HPO, TPI or HPI) of organic matters ($p > 0.05$). As a result, the reduced REA by UV photolysis of BPA with and without organic matters was 31% and 23%, respectively, suggesting that both EfOM and SR-NOM accelerated the photolytic reduction of BPA estrogenic activity.

Key words : bisphenol A, effluent organic matter, estrogenic activity, sewage wastewater

서 론

방류수 유기물질 (effluent organic matter, EfOM)은 하폐수처리장으로부터 수계로 유입되는 유기물질을 총칭하며, 자연유기물질 (natural organic matter, NOM)뿐만 아니라 용존 미생물 생성물 (soluble microbial product, SMP), 단백

질, 탄수화물 등의 다양한 성분을 포함하는 것으로 알려져 있다. 이로 인하여 EfOM은 NOM과는 매우 다른 물리화학적 특성을 지니며, 이들 특성은 중금속 및 유기화합물의 거동 및 독성에 큰 영향을 미칠 수 있다 (Baken *et al.* 2011). 특히 유기물질은 극성에 따라 소수성 (hydrophobic), 반친수성 (transphilic) 및 친수성 (hydrophilic)으로 분류될 수 있는데, 최근 연구에 따르면 이들 극성에 따라 미량유해물질과의 상호작용이 크게 달라질 수 있다 (Pernet-Coudrier *et al.* 2008; Louis *et al.* 2014).

* Corresponding author: Jinho Jung, Tel. 02-3290-3066, Fax. 02-3290-3509, E-mail. jjung@korea.ac.kr

한편, 내분비계 장애물질(endocrine disrupting chemicals, EDCs), 의약품물질(pharmaceuticals) 등과 같은 미량오염물질은 완전히 제거되지 못한 채 하폐수처리장 방류수나 하천 등에서 여전히 검출되고 있다. 특히 EDCs는 수계 내 부유물질이나 용존유기물질(dissolved organic matter, DOM)과의 상호작용으로 다양한 수준의 내분비계 장애 영향을 유발한다(Tanghe *et al.* 1999). 최근 하수처리장 방류수의 소수성 DOM과 17 β -estradiol (E2)의 흡착이 에스트로겐 활성을 저감시킨 연구(Lee *et al.* 2011), NOM이 estrone (E1)의 광분해 효율을 증가시킨 연구(Caupos *et al.* 2011) 등을 통해 DOM에 의한 에스트로겐성 물질의 거동 및 생물유효도 변화 가능성이 제시하고 있다.

미량오염물질을 처리하기 위한 고급산화공정 중에서 자외선(UV)을 이용한 수처리는 광촉매 공정과 함께 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다. Ministry of environment (2012)에 따르면, 국내 하수처리장의 수처리 공정에서 자외선 처리(55%)가 염소 처리(22.2%)보다 훨씬 더 높은 비율을 차지하며, 미량오염물질 및 난분해성 물질의 분해에 매우 효과적임을 설명한 연구가 꾸준히 보고되고 있다(Liang *et al.* 2003; Ahn *et al.* 2009; Shon *et al.* 2011). 그러나 광분해에 의한 수중 유기물질의 분자량 변화가 소독부산물 생성능을 증가시킬 수 있다는 연구(Lim and Hur 2013), 하수처리장 방류수의 자외선 처리에 의한 유기물 특성 변화가 소독부산물의 제거에는 효과적이었지만 염소 소모량의 증가 및 확인되지 않은 부산물의 생성 문제를 야기하였다는 연구(Han and Sohn 2014) 등을 통해 자외선 처리가 방류수 유기물질의 특성뿐만 아니라 미량오염물질의 거동에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 자외선 광분해 반응에 의한 극성별 방류수 유기물질의 특성 변화 연구와 함께 비스페놀 A의 광분해에 따른 에스트로겐 활성 변화에 미치는 방류수 유기물질의 영향을 연구하였다.

재료 및 방법

1. 비스페놀 A와 화학 분석

본 연구에 사용된 비스페놀 A (BPA, $\geq 99\%$)는 Sigma-Aldrich사(USA)의 제품을 구입하였으며, 탈이온수(Puris Esse-UP ultrapure water System, Mirae St Corp., Korea)를 이용하여 고농도의 표준용액을 제조한 후 실험 전 초기농도를 5.0×10^{-5} M로 희석하여 실험에 사용하였다. BPA 실험 농도는 기존의 연구결과와 수환경 중에 존재하는 일반적

인 농도를 바탕으로 선정하였다. 제조한 용액의 농도를 확인하기 위하여 가스크로마토그래피(GC-MSD 7890, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다. 시료의 농축을 위하여 DSC-18 (Supelco, USA) 카트리지를 이용한 고상추출법을 사용하였으며, 시료 100 mL를 1 mL min^{-1} 의 유속으로 통과시킨 후 메탄올을 이용하여 용출시켜 분석하였다. BPA의 GC분석 조건은 Kang *et al.* (2010)에 명시된 에스트로겐 활성 물질 분석 조건을 이용하였다.

2. 방류수 유기물질 분리

본 연구에 사용된 방류수는 서울 시내에 위치한 하수처리장 2곳에서 2015년 4월 30일 오후 2~5시에 채취하였다. 두 하수처리장 모두 활성슬러지법을 이용하여 생활하수를 주로 처리하며, 처리용량은 각각 1,630,000과 900,000 $\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$ 이다. 채수한 방류수는 GF/C (0.45 μm , Whatman, Brentford, UK) 필터로 여과한 다음 0.1 N HCl을 이용하여 pH 2로 조정 후 DAX-8 (Sigma-Aldrich Co.)과 XAD-4 (Amberlite, Rohm & Haas Co.) 수지를 사용하여 소수성(Hydrophobic fraction; HPO), 반친수성(Transphilic fraction; TPI), 친수성(Hydrophilic fraction; HPI)으로 분획하였다. 유기물질의 분획은 Yoo *et al.* (2014)의 방법을 이용하여 실시하였다. DAX-8과 XAD-4 수지에 흡착된 유기물질은 0.1 N NaOH를 2 mL min^{-1} 유량으로 통과하여 각각 소수성 유기물질과 반친수성 유기물질을 얻었고, 두 수지에 흡착되지 않고 통과한 유기물은 친수성 유기물질로 사용하였다. 그리고 EfOM과의 비교연구를 위하여, IHSS (International Humic Substance Society: 국제휴믹물질 학회)에서 구입한 Suwannee river NOM (SR-NOM)을 표준 NOM으로 사용하였으며, 희석용액은 이온화 세기의 영향을 배제하기 위하여 담수의 이온화 세기와 유사한 0.01 M NaCl을 사용하였다.

극성별 유기물질의 특성은 자외선 흡광도 측정을 이용하여 분석하였다. 각 분리된 유기물질 시료를 GF/F 필터로 여과한 후 Mecasys사의 UV-Vis Spectrophotometer (model Optizen POP)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 그리고 자외선 254 nm에서 측정된 흡광도 값은 용존유기탄소(DOC) 농도로 나눈 후 100을 곱하여 특이 자외선 흡수(specific UV absorption, SUVA) 값을 구하였다. DOC는 Shimadzu TOC 5000A (Japan)를 사용하여 측정하였다.

3. 자외선 광분해 반응

본 연구에서는 평형 조사 장치(Collimated beam device)를 이용하여 자외선 광분해 반응을 실시하였다. 반응기는 비순환 형태의 회분식 반응 시스템으로서, 자외선 노출 시 동

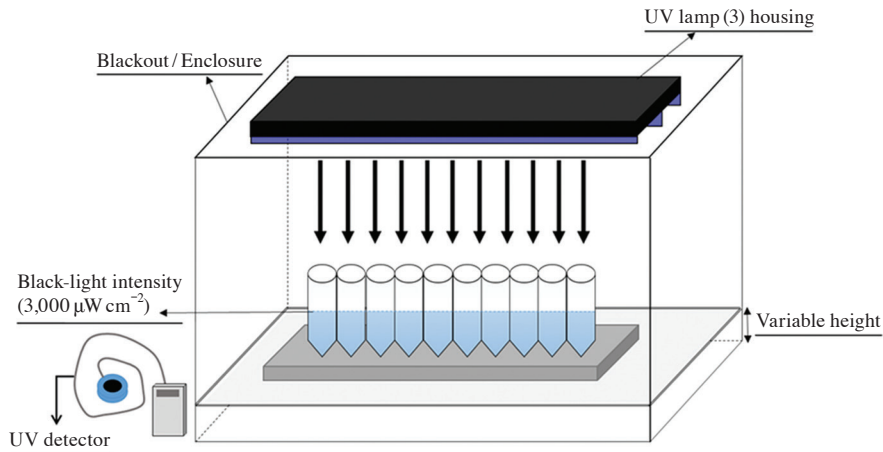


Fig. 1. A schematic of bench scale device for ultraviolet (UV) irradiation experiment.

일한 조건을 충족시키기 위하여 광량 조절과 외부 빛 차단 등을 고려하였다 (Fig. 1). 자외선 조사는 365 nm의 파장을 가지는 black light UV 램프 (TL-D 15W/08, 45 cm, Philips, Netherlands) 3개를 사용하였으며, 조사강도는 자외선 광량 측정기 (UVX-365 radiometer, UVP Inc, CA, USA)를 이용하여 3 mW cm^{-2} 가 되도록 조절하였다. 자외선 노출 실험은 극성별 방류수 유기물질 (5.00 mg C L^{-1})과 BPA ($5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$)가 포함된 시험 용액 20 mL을 유리 시험관에 넣고 실시하였다.

자외선 조사 전에는 15분 동안 암조건에서 흡착 평형을 실시하였으며, 총 자외선 조사 시간은 3시간으로 하였다. 각 조사 시간별 (0, 30, 60, 120, 180분)로 유리 시험관을 따로 노출시켰으며, 3반복 실험하였다. 방류수 유기물질에 의한 BPA의 흡착을 평가하기 위해 회분식 흡착 실험을 실시하였으며, 흡착 반응은 자외선을 조사하지 않은 암조건에서 평가하였다. 그리고 자외선 조사와 유기물질이 없는 암조건에서 BPA의 가수분해 반응을, 유기물질이 없는 조건에서 BPA의 광분해 반응을 각각 평가하였다.

4. 에스트로겐 활성도 측정

본 연구에서는 형질변환 효모를 이용한 yeast two-hybrid assay 방법으로 에스트로겐 활성도를 측정하였다 (Shiraishi *et al.* 2003). 이 방법은 쥐의 에스트로겐 수용체 (rER)와 내분비계장애물질의 상호작용으로 β -galactosidase가 발현되는 정도에 의해 에스트로겐 활성도를 측정한다. 발현 효소의 정량은 Pierce (Thermo, USA)사의 yeast β -galactosidase kit를 이용하여 다음과 같이 실시하였다. 동결 보관한 형질변환 효모를 MSD 배지에 식균하여 30°C 에서 48시간 배양한 다

음, 여기에 시료를 첨가하여 30°C 에서 4시간 노출시켰다. 효모의 균체량 산정을 위해 660 nm에서 흡광도 (OD_{660})를 측정하는 다음, buffer가 포함된 yeast extraction reagent를 첨가하여 37°C 에서 발색시켰다. 시료의 발색이 일어나면 정치시약을 이용해 발색을 정지시키고 420 nm에서 발색량 (A_{420})을 측정하는 다음, assay kit에 명시된 식 (1)을 이용하여 에스트로겐 활성도를 산출하였다.

$$\text{Estrogenic activity} = \frac{1,000 \times A_{420}}{t \times V \times \text{OD}_{660}} \quad (1)$$

t = time of incubation (min)

v = volume of cells (mL) used in the assay

에스트로겐 활성도 비교 평가를 위하여 양성대조로서 17β -estradiol (E2)을 사용하여 적정농도인 $10^{-5} \sim 10^{-13} \text{ M}$ 의 범위에서 에스트로겐 활성도를 측정하였다. E2의 최대활성도를 100%로 식 (2)을 이용하여 상대 에스트로겐 활성도 (relative estrogenic activity, REA)를 산출하였다.

Relative Estrogenic Activity (REA) (%)

$$= \frac{\text{EA}_{\text{sample}}}{\text{EA}_{\text{maximum,E2}}} \times 100 \quad (2)$$

화학물질 농도에 따른 에스트로겐 활성도를 나타내는 농도-반응 곡선은 SigmaPlot 프로그램 (ver. 10, Systat Software Inc. CA, USA)을 이용하여 나타내었다. 또한 EfOM 분획과 광분해 반응 시간에 따른 DOC, SUVA, REA 값의 변화는 two-way ANOVA test을 사용하였고, 광분해 반응에 의한 BPA의 에스트로겐 활성 변화는 Tukey's post hoc test을 사용하여 통계분석 하였다. 모든 실험은 세 번의 반복 실험을 수행하였으며, SAS 프로그램 (ver. 9.4, SAS Institute Inc.

NC, USA)을 이용하여 통계분석을 실시하였다. 그리고 p 값이 0.05 이하일 경우 유의한 것으로 판정하였다.

결과 및 고찰

1. 광분해 반응에 의한 방류수 유기물질의 특성 변화

방류수 유기물질(SE-EfOM)은 극성별 분획에도 불구하고 2 이하의 낮은 SUVA 값을 나타낸 반면, 자연 유기물질(SR-NOM)의 경우 소수성(HPO) 분획은 3.83, 반친수성(TPI)과 친수성(HPI) 분획은 1 이하의 SUVA 값을 보여주었다(Table 1). 일반적으로 SUVA 값의 증가는 유기물 구조 중 이중결합 탄소 구조 및 방향족 성분 분포가 상대적으로 많아짐을 의미한다(Chin *et al.* 1997). SUVA 값이 4에 가까운 경우는 상대적으로 소수성이 크고 리그닌이 많은 육상기원 유기물질이며, 3 이하는 친수성의 미생물 기원 유기물질로 구분할 수 있다(Quaranta *et al.* 2012). 이에 따라 방류수 유기물질은 자연 유기물질과 비교하여 상대적으로 친수성이 높은 미생물 기원 유기물질이 주로 분포하는 것으로 판단할 수 있으며, 이는 최근 논문들의 결과와도 일치한다(Kalscheur *et al.* 2012; Quaranta *et al.* 2012). 한편, 표준물질로 사용한 SR-

NOM은 Georgia 남부에 위치한 Suwannee 강에서 추출한 자연 유기물질로서 방향족 탄소량이 많은 육상 기원성 유기물질로 알려져 있다(Leenheer 1994).

자외선 조사에 따른 방류수와 자연 유기물질의 특성을 분석한 결과, 자외선 조사 시간이 증가함에 따라 DOC 농도는 소폭 감소한 반면(Fig. 2a) SUVA 값은 크게 감소하였다(Fig. 2b). 구체적으로, DOC 농도 변화는 방류수 유기물질의 극성별 분획(PF) 간에만 통계적으로 유의한 차이를 보여 주

Table 1. Specific UV absorbance (SUVA) of hydrophobic (HPO), transphilic (TPI) and hydrophilic (HPI) fractions of sewage effluent organic matter (SE1- and SE2-EfOM) and Suwannee River natural organic matter (SR-NOM)

Sample	SUVA (L m ⁻¹ mg ⁻¹)	
SE1-EfOM	HPO	1.35
	TPI	0.48
	HPI	0.20
SE2-EfOM	HPO	1.92
	TPI	0.42
	HPI	0.40
SR-NOM	HPO	3.83
	TPI	1.90
	HPI	0.41

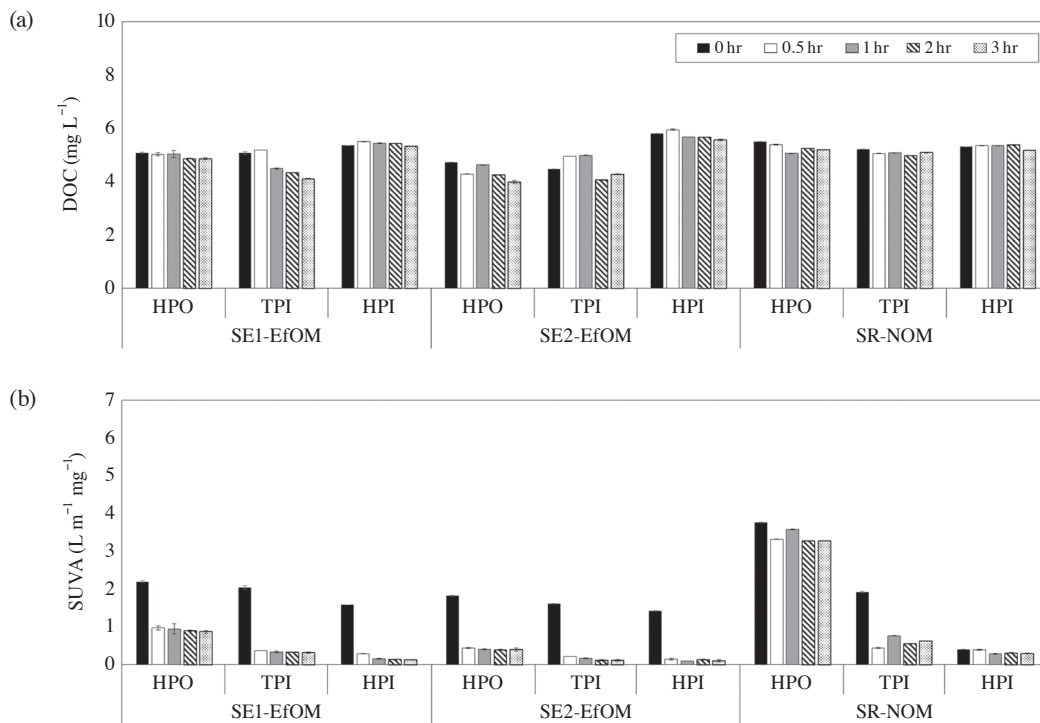


Fig. 2. Effect of ultraviolet (UV) irradiation on (a) dissolved organic carbon (DOC) and (b) specific ultraviolet absorbance (SUVA) of hydrophobic (HPO), transphilic (TPI) and hydrophilic (HPI) fractions of sewage effluent organic matter (SE1- and SE2-EfOM) and Suwannee River natural organic matter (SR-NOM). The initial concentration of dissolved organic matter was 5.00 mg C L⁻¹.

Table 2. Two-way ANOVA summary of the effects of polarity fraction (PF) and ultraviolet (UV) irradiation on dissolved organic carbon (DOC) and specific ultraviolet absorbance (SUVA) on sewage effluent organic matter (SE1- and SE2-EfOM) and Suwannee River natural organic matter (SR-NOM). Bold values highlight significant effects

Dependent variable	Source	df	F	<i>p</i>	
DOC	SE1-EfOM	PF	2	9.03	0.0009
		UV	4	1.37	0.2662
		PF × UV	8	0.72	0.6714
	SE2-EfOM	PF	2	32.72	<0.0001
		UV	4	1.93	0.1305
		PF × UV	8	0.72	0.6749
	SR-NOM	PF	2	0.92	0.4084
		UV	4	0.22	0.9231
		PF × UV	8	0.14	0.9964
SUVA	SE1-EfOM	PF	2	13804.7	<0.0001
		UV	4	26186.7	<0.0001
		PF × UV	8	206.54	<0.0001
	SE2-EfOM	PF	2	3318.35	<0.0001
		UV	4	28331.7	<0.0001
		PF × UV	8	39.54	<0.0001
	SR-NOM	PF	2	99231.4	<0.0001
		UV	4	1667.48	<0.0001
		PF × UV	8	668.52	<0.0001

었다(Table 2). 반면 SUVA 값은 유기물질의 종류에 상관없이 극성별 분획(PF)과 자외선 조사 시간(UV), 그리고 이들의 상호작용(PF×UV)에 따라 모두 통계적으로 매우 유의한 차이를 나타내었다($p < 0.0001$). 이러한 결과는 이전 연구 결과와도 잘 일치하는데, Lim and Hur (2013)는 자외선 조사에 의해 자연 유기물질의 SUVA 값이 DOC보다 훨씬 더 큰 폭으로 감소한다고 보고하였다. 특히 자외선 조사 초기에 SUVA 값이 급격히 감소한 것은 유기물질 내에서 방향족 구조(aromatic ring)가 우선적으로 광분해 된 것으로 판단된다. 이전의 연구 결과에서도 자외선 조사 시 큰 분자량의 유기물질이 광분해 되어 작은 분자량의 유기물질이 증가하며, 방향족 특성이 감소한다고 보고하였다(Lim and Hur 2013; Han and Shon 2014).

2. 광분해 반응에 의한 BPA의 에스트로겐 활성도 변화

BPA와 E2 농도에 따른 에스트로겐 활성도를 식(3)의 회귀식을 이용하여 분석한 결과, 농도-반응 곡선이 높은 상관성(각각 $r^2 = 0.9986$, $r^2 = 0.9972$)의 시그모이드(sigmoid) 형태를 나타내었다(Fig. 3).

$$Y = \frac{a}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^b} \quad (3)$$

a: maximum relative estrogenic activity

b: minimum relative estrogenic activity

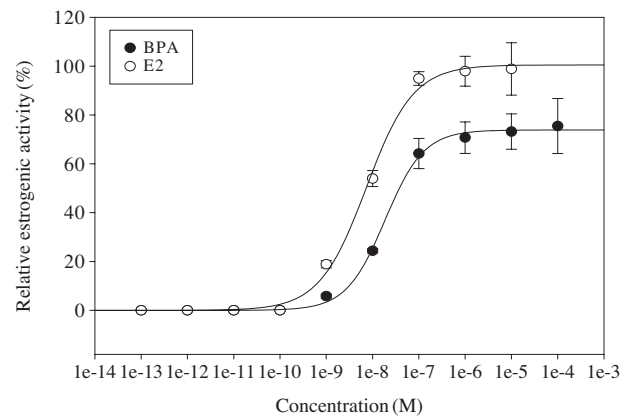


Fig. 3. Concentration-response curve of bisphenol A (BPA) and 17β-estradiol (E2). The curves were determined using Eq. (3) in text.

x_0 : EC₅₀ (50% effective concentration of estrogenic chemicals)

양성대조로 사용된 E2의 EC₅₀ 값을 각 화학물질의 EC₅₀ 값으로 나누어 상대강도(relative potency)를 산출한 결과(Table 3), BPA의 에스트로겐 활성도는 E2보다 2.5배 정도 낮게 나타났다. 자외선 조사 시간에 따라 BPA (5.0×10^{-5} M)의 에스트로겐 활성을 측정된 결과(Fig. 4), BPA의 에스트로겐 활성이 50% 정도 감소되는 시간은 2시간으로 나타났다. 이에 따라 광분해 반응에 의한 BPA의 에스트로겐 활성

저감에 미치는 유기물질의 영향 규명 실험에서 자외선 조사 시간은 2시간으로 설정하였다.

유기물질이 없는 조건(control)에서 자외선 조사 전 BPA의 상대 에스트로겐 활성도는 86%로 나타났지만, 2시간의 자외선 조사 후 63%로 유의하게 감소하였다(Fig. 5, $p < 0.05$). 그리고 유기물질이 있는 조건(SE-EfOM과 SR-NOM)에서 자외선 조사 전(흡착반응) BPA의 상대 에스트로겐 활성도는 평균 68% (63~70%)로 나타났지만, 2시간의 자외선 조사 후(광분해)에는 평균 37% (32~41%)로 유의하게 감소하였다($p < 0.05$). 결과적으로 광분해 반응에 의한 BPA의 에스트로겐 활성은 유기물질이 없는 조건에서는 23%가 감소한 반면, 유기물질이 있는 조건에서는 더 큰 폭인 31%가 감소하였다. 이것은 유기물질 흡착반응에 의한 BPA의 에스트로겐 활성 저감(18%)을 고려하더라도 유기물질이 BPA의 광분해 반응을 촉진할 수 있다는 것을 나타낸다. Caupos *et al.* (2010)은 유기물질의 광반응에 의해 생성된 활성 산소종(singlet oxygen, hydroxyl radical)이 estrone (E1)을 더 효과적으로 제거한다고 밝혀낸 바 있다. Leech *et al.* (2009)은 소수성의 자연 유기물질이 광분해되어 생성된 라디칼이

내분비계 장애물질인 E2의 제거에 큰 역할을 한다고 보고하였지만, Chin *et al.* (2004)은 육상 기원성 자연 유기물질(Suwannee river fulvic acid)보다 친수성의 미생물 기원 유기물질이 BPA의 광분해에 더 효과적이라고 보고한 바 있다. 그러나, 본 연구에서는 방류수 유기물질과 자연 유기물질에 관계없이 극성별 분획에 따른 BPA의 에스트로겐 활성 저감은 통계적으로 유의한 차이를 나타내지 않았다($p > 0.05$).

본 연구에서는 방류수 유기물질이 자연 유기물질과 물리화학적 특성은 다르지만 광분해에 의한 BPA의 에스트로겐 활성 저감에 동등한 역할을 할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이것은 현재 국내에서 진행되고 있는 방류수 TOC 관리에서 방류수 유기물질의 특성 분석이 중요하다는 것을 강조하고 있으며, 더 나아가 방류수 유기물질이 하천 수생태계에 미치는 영향에 대한 심도 있는 연구가 필요함을 의미하

Table 3. Regression parameters for concentration-response curve of BPA and E2. The curves were determined using Eq. (3) in text

Parameter	BPA	E2
a	73.87	100.49
b	-1.0378	-0.8562
x_0 (M)	1.8571×10^{-8}	7.3244×10^{-9}
r^2	0.9986	0.9972
Relative potency	0.3944	1.0000

a: maximum relative estrogenic activity
 b: minimum relative estrogenic activity
 x_0 : EC₅₀ (50% effective concentration of estrogenic chemicals)

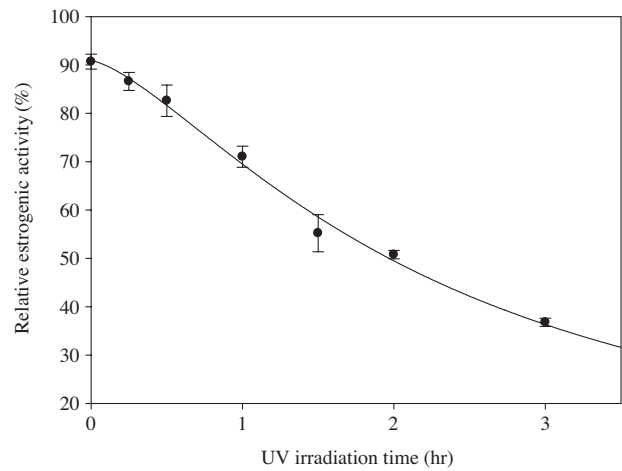


Fig. 4. Reduction of estrogenic activity of bisphenol A (5.0×10^{-5} M) by ultraviolet (UV) irradiation.

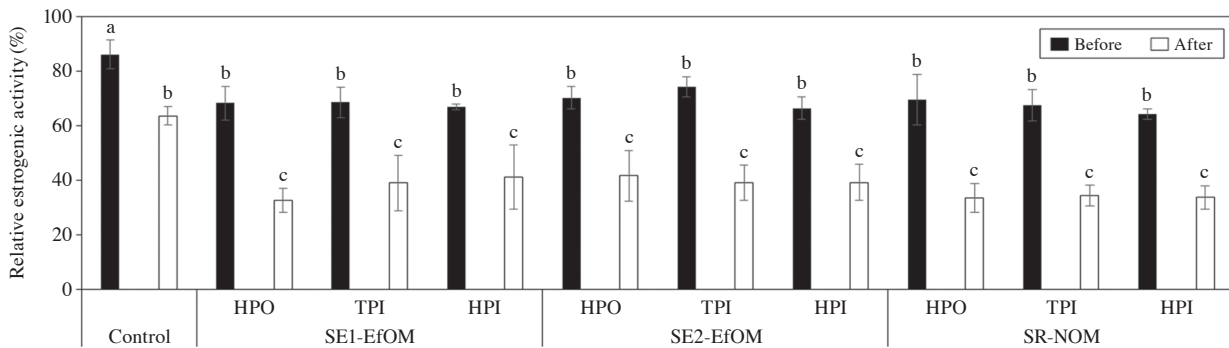


Fig. 5. Reduction of estrogenic activity of bisphenol A (5.0×10^{-5} M) before and after ultraviolet (UV) irradiation (2 hr) in the absence (control) and presence of hydrophobic (HPO), transphilic (TPI) and hydrophilic (HPI) fractions of sewage (SE1 and SE2) effluent organic matter (SE1- and SE2-EfOM) and Suwannee River natural organic matter (SR-NOM). The concentration of dissolved organic matter was 5.00 mg C L^{-1} . Significant differences among samples were determined using Tukey's post hoc test ($p < 0.05$).

고 있다. 한편, 자연 유기물질에 의한 유기 오염물질의 광분해 촉진 기작에 대한 연구는 많이 진행된 반면, 방류수 유기물질의 역할 규명은 아직도 한계가 있다는 점에서 이에 대한 추가 연구가 더 진행되어야 할 것이다.

적 요

본 연구는 자외선 광분해에 의한 비스페놀 A(BPA)의 에스트로겐 활성 저감에 미치는 하수처리장 방류수 유기물질의 영향을 조사하였다. 방류수 유기물질과 표준으로 사용한 스와니강 자연 유기물질은 극성에 따라 소수성, 반친수성, 친수성 분획으로 분리하였다. 특히 자외선 흡수(SUVA) 분석 결과, 방류수 유기물질은 높은 소수성을 가지고 있는 자연 유기물질과 다르게 소수성이 낮은 미생물 기원 유기물질과 유사한 특성을 나타내었다. 3시간의 자외선 조사는 방류수 및 자연 유기물질의 극성에 따라 SUVA 값을 유의하게 감소시켰다($p < 0.0001$). 유기물질이 없는 조건에서, BPA (5.0×10^{-5} M)의 상대 에스트로겐 활성도는 자외선 광분해에 의해 86%에서 63%로 감소하였다. 그러나 유기물질이 있는 조건에서 상대 에스트로겐 활성도는 평균적으로 68%에서 37%로 감소하였으며, 유기물질의 종류(방류수 또는 자연 유기물질) 및 극성(소수성, 반친수성, 친수성)과 유의한 차이를 나타내지 않았다($p > 0.05$). 결과적으로, 유기물질이 있고 없는 조건에서 자외선 광분해에 의해 감소한 BPA의 상대 에스트로겐 활성도는 각각 31%와 23%였으며, 이것은 방류수와 자연 유기물질 모두 광분해에 의한 BPA의 에스트로겐 활성 저감을 촉진시킨다는 것을 제시한다.

사 사

이 논문은 한국연구재단 기초연구사업인 일반연구자지원사업(No. 2012R1A1A2041989, 2015R1D1A1A01056875)과 고려대학교에서 지원된 연구비로 수행되었습니다. 그리고 본 연구에 사용된 형질변환 효모(rER)를 제공해 주신 광주과학기술원 김상돈 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Ahn Y, D Yang, S Chae, J Lim and K Lee. 2009. Characteristics of disinfection and removal of 2-MIB using pulse UV lamp. *J. Korea. Soc. Water. Wastewater* 23:69-75.
- Baken S, F Degryse, L Verheyen, R Merckx and E Smolders. 2011. Metal complexation properties of freshwater dissolved organic matter are explained by its aromaticity and by anthropogenic ligands. *Environ. Sci. Technol.* 45:2584-2590.
- Caupos E, P Mazellier and JP Croue. 2011. Photodegradation of estrone enhanced by dissolved organic matter under simulated sunlight. *Water Res.* 45:3341-3350.
- Chin YP, GR Aiken and KM Danielsen. 1997. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environ. Sci. Technol.* 31:1630-1635.
- Chin YP, PL Miller, L Zeng, K Cawley and LK Weavers. 2004. Photosensitized degradation of bisphenol A by dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 38:5888-5894.
- Han J and J Sohn. 2014. Behavior of organic matter, chlorine residual and disinfection by-products formation (DBPs) during UV treatment of wastewater treatment plant effluents. *J. Korea. Soc. Water. Wastewater* 28:61-72.
- Kalscheur KN, RR Penskar, AD Daley, SM Pechauer, JJ Kelly, CG Peterson and KA Gray. 2012. Effects of anthropogenic inputs on the organic quality of urbanized streams. *Water Res.* 46:2515-2524.
- Kang SW, J Seo, BC Lee, S Kim and J Jung. 2010. Reduction of estrogenic activity by gamma-ray treatment. *J. Korean. Soc. Water Qual.* 26:948-953.
- Lee J, J Cho, SH Kim and SD Kim. 2011. Influence of 17 β -estradiol binding by dissolved organic matter isolated from wastewater effluent on estrogenic activity. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74:1280-1287.
- Leech DM, MT Snyder and RG Wetzel. 2009. Natural organic matter and sunlight accelerate the degradation of 17 β -estradiol in water. *Sci. Total. Environ.* 407:2087-2092.
- Leenheer JA. 1994. Chemistry of dissolved organic matter in rivers, lakes, and reservoirs, *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*, Chapter 7, 195-221.
- Liang S, JH Min, MK Davis, JF Green and DS Remer. 2003. Use of pulsed-UV processes to destroy NDMA. *J. Am. Water. Works. Assoc.* 95:121-131.
- Lim J and J Hur. 2013. Changes in molecular weight of dissolved organic matter by photodegradation and their subsequent effects on disinfection by-product formation potential. *J. Kor. Soc. Environ. Eng.* 35:769-775.
- Louis Y, B Pernet-Coudrier and G Varrault. 2014. Implications of effluent organic matter and its hydrophilic fraction on zinc (II) complexation in rivers under strong urban pressure: Aromaticity as an inaccurate indicator of DOM-metal binding. *Sci. Total. Environ.* 490:830-837.
- Ministry of environment. 2012. Statistics of sewerage '2011'.

- Pernet-coudrier B, L Clouzot, G Varrault, M Tusseau-vuillemin, A Verger and J Mouchel. 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere* 73:593-599.
- Quaranta ML, MD Mendes and AA MacKay. 2012. Similarities in effluent organic matter characteristics from Connecticut wastewater treatment plants. *Water Res.* 46:284-294.
- Shiraish F, T Okumura, M Nomachi, S Serizawa, J Nishikawa, JS Edmonds, H Shiraishi and M Morita. 2003. Estrogenic and thyroid hormone activity of a series of hydroxyl-polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 52:33-42.
- Tanghe T, G Devriese and W Verstraete. 1999. Nonylphenol and estrogenic activity in aquatic environmental sample. *J. Environ. Qual.* 28:702-709.
- Yoo J, B Lee, J Hur and J Jung. 2014. Physicochemical and toxicological properties of effluent organic matters from sewage and industrial treatment plants. *J. Korean. Soc. Water. Qual.* 30:80-86.

Received: 1 February 2016

Revised: 15 February 2016

Revision accepted: 15 February 2016