

송천과 강릉 남대천수계의 내분비계 장애물질 조사 연구

서용찬[†] · 전은영* · 김기동**

상지대학교 환경공학과, *상지대학교 자연과학연구지원센터, **상지대학교 정밀화학신소재과

Determination of Endocrine Disruptors in the Songchen and Namdaechen Stream

Yong C. Seo[†], Eun Y. Jeon* and Kee D. Kim**

Department of Environmental Engineering, 660 Usan-dong, Wonju 220-702, Korea

*Analytical Center for Science Research, 660 Usan-dong, Wonju 220-702, Korea

**Department of Fine Chemical and Advanced Material Science, 660 Usan-dong, Wonju 220-702, Korea

Several endocrine disrupting chemicals (EDCs), such as dioxins, alkylphenols, phthalates, benomyl, heavy metals and TOCs in Song and Namdae stream were determined. The water of Song stream is diverted from Doam-dam to obong-dam of Namdae stream to produce electric power, then the namdae stream is passed through Kangneung-Si to end up to East sea. The concentration of the most of the EDCs were turn out to be under the detection limit. Nevertheless, existence of some alkylphenols and phthalates were recorded in ppb level at the upper sites of Song stream and lower sites of Namdae stream. These contaminations were assumed due to the nearby leisure facilities and city (Kangneung-Si) sewage. The concentration of heavy metals and TOCs were similar to those of natural occurrence level.

Key words: endocrine disrupting chemical (EDC), dioxin, alkylphenol, phthalate, benomyl.

1. 서 론

강릉시를 통과하여 바다로 흘러 들어가는 남대천은 송천의 물이 도암댐 저수지의 용수로 이용, 다시 강릉 저수지의 수력발전소로 방류됨으로써 강릉시로 유입되는 하천이다. 이 남대천의 수원인 송천의 주위에는 많은 농경지와 위락시설이 위치하고 있어 이곳으로부터 오염물 즉, 축산폐수와 생활하수, 그리고 농약 및 폐수의 유입이 우려되며 넓은 농촌 지역에서 소각되는 PVC 비닐은 dioxin 오염의 원인이 될 수 있다. 특히 미량으로도 인간에게 많은 피해를 줄 수 있는 내분비계 장애 물질 오염의 가능성을 가지고 있다. 본 연구에서는 강릉의 남대천과 이곳으로 유입되는 송천, 도암댐, 그리고 오봉댐을 중심으로 세계야생보호기금(WWF)에서 내분비계 장애물질로 지정해 놓은 물질 중에서 일부 선정하여 수질 및 일부 저질토에서의 잔여 농도를

분석하였다. 분석물질의 선정은 환경부가 조사한 '99 내분비계 장애물질 조사, 연구 사업결과 보고서에서 강릉시 내곡교 지점에서 검출되었던 dioxin, alkylphenols, bisphenol A, phthalates와 WWF에서 제외되었던 일부 중금속을 선정하였다. 그 당시 농촌지역에 의한 오염원이 거의 없는 강원시 내곡교 지점에서 베노밀 및 dioxin이 검출되었다는 것은 평창 도암지역의 비료, 농약의 과다사용과 노천 소각 등을 볼 때 그 연계성을 미루어 짐작할 수 있다. 각 물질의 실험방법은 미국 EPA Method와 일본 SPEED 98을 비교하여 좀 더 낮은 검출한계를 갖는 실험방법을 선택하여 분석하였다. 각 시료에 대하여 내부표준물질을 이용해 분석상 오차를 보정하였으며 기지첨가자료에 대한 회수율(recovery)조사와 이중시료분석(duplicate)을 통해 분석의 품질보장/품질관리(QA/QC)를 실시하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

2. 시료채취

시료는 주위 골프장과 농촌에서 배출되는 여러 환경 오염물질을 고려하여 이들이 남대천에 미치는 영향을 중심으로 채수하였다(Fig. 1). 송천의 하류이자 도암댐의 상류인 지점에서 1개의 수질시료(N-1)와 1개의 저질시료(S-1)를 채취하였고, 도암댐 중앙에서 수질시료 1지점(N-2)을 채수하였다. 도암댐에서 발전시 이 하천은 남대천으로 흐르게 되어 있으므로 이에 오봉댐 바로 아래의 1지점(N-3)에서 채수하였으며 이 지점과 만나는 대관령에서 내려오는 물과 보광천 합류지점 하류에서 오봉댐 수계와 관련없는 1개 지점(N-4), 두 지점이 만나는 지점에서 400 m 하류 1지점에서 시료를 채수하였고(N-5), 강릉시를 관통하여 흐르는 남대천 시내의 내곡교 100 m 하류지점(N-6)에서 채수하였다. 시료채취에 따른 오염원을 조사하기 위하여 실험실에서 field-blank를 준비하여 시료와 같이 분석하였다.

각 시료는 건기와 우기로 두 차례에 걸쳐 조사하였으며 우기시료는 장마가 끝난 직후인 2001년 8월 16일에 채취하였고, 건기시료의 채취는 2001년 11월 1일에 실시하였다.

3. 실험방법

3.1. 분석 품질보장 및 관리(QA/QC)

유기미량 분석에서 신뢰성있는 분석결과를 얻기 위해서 분석 품질관리(quality control)가 실시되어야 한다. QA/QC과정은 미국 환경보호청(U.S EPA)의 규정을 철저히 준수하여 이중시료의 분석을 통해 정밀도(precision)를 판정하였고 기지농도의 표준물질을 시료에 첨가해 분석하여 회수율 테스트를 통해 정확도(accuracy)를 검토하였다.

3.2. 분석방법

분석을 위한 표준시약은 일본 TCI사, Inorganic Venture사, 혹은 Sigma-Aldrich사의 순도 97% 이상의 시약을 사용하였고 methylene chloride, methanol 등의 용매는 J.T.Baker사의 pesticide grade를 사용하였으며 그밖의 시약은 특급시약을 사용하였다.

Dioxin의 분석은 dioxin분석 공인기관인 경남대학교에 위탁하여 분석하였으며 분석결과를 확인한 결과 surrogate와 internal standard의 회수율이 양호하였다. 그 외에 Benomy의 분석은 EPA method 631에 따라

전 처리하여 LC/MS로 측정하였으며 Phthalate류는 EPA method 8061A에 따라 전처리한 후 GC/MSD로 분석하였고 Alkyl phenol류와 bisphenol A는 일본 환경호르몬 분석방법인 Speed 98에 준용하여 분석하였다. 수은을 제외한 중금속류의 분석은 EPA SW-846 6020A에 따라 전처리하여 ICP/MS로 분석하였으며 수은은 휘발성 때문에 EPA SW-846 245.1방법에 따라 수은분석기를 이용하여 분석하였다. 시안은 수질시료의 경우 수질자동분석기로 분석하였고 저질은 토양오염공정시험방법에 따라 피리딘·피라졸론법에 의해 분석하였다. 총 유기탄소는 Standard Methods (AWWA, 1998) 5310C방법에 따라 TOC 분석 장치를 이용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Dioxin

각 시료에 정량용 표준물질을 첨가하여 분석하였고, 37Cl-2,3,7,8-TCDD의 회수율은 88~102%, 정제용 15종의 13C로 표식된 내부표준물질 (13C12-2,3,7,8-TCDD, 13C12-1,2,3,7,8-PeCDD, 13C12-1,2,3,4,7,8-HxCDD, 13C12-1,2,3,6,7,8-HxCDD, 13C12-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 13C12-OCDD, 13C12-2,3,7,8-TCDF, 13C12-1,2,3,7,8-PeCDF, 13C12-2,3,4,7,8-PeCDF, 13C12-1,2,3,6,7,8-HxCDF, 13C12-1,2,3,7,8,9-HxCDF, 13C12-2,3,4,6,7,8-HxCDF, 13C12-2,3,4,7,8,9-HxCDF, 13C12-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF)은 87~106% 범위를 나타냈다.

시료가 회석될 수 있는 우기에는 분석을 실시하지 않았으며, 건기수질시료에서도 dioxin이 검출되지 않았으나 송천 상류 저질토(S-1지점)에서 독성등가환산농도로 0.04pg-TEQ/g의 농도를 나타냈다. 수질시료에서 dioxin이 검출되지 않은 것은 홍수 또는 강우에 의해 희석되었거나 오염물질이 씻겨 내려갔기 때문이다. 도암댐은 두 번의 조사기간 동안 강우로 만수위를 유지하고 있어 평상시에는 오염이 더 심각할 것으로 판단되며 평수위 또는 유입지점에서 dioxin의 농도 (특히 겨울철)를 조사할 필요가 있다.

4.2. Alkyl phenol류와 bisphenol A

건기시료의 경우 모든 시료에서 alkyl phenol류와 bisphenol A는 검출되지 않았으나 우기의 경우 nonyl phenol이 도암댐 지역인 N-1과 N-2지점에서 각각

0.457 ug/L와 0.154 ug/L의 농도로 나타났다. 그러나 bisphenol A의 경우 도암댐 외에도 오봉댐 하류와 남대천 수계에서도 검출되었다.

4.3. Phthalate류

수질시료를 대상으로 기지침가 시료에 대한 회수율을 조사한 결과 67.8~142.9%를 보였고, 저질시료는 이보다 낮은 65.6~94.5%를 나타내고 있다. MDL은 0.002~0.036 ug/L정도의 수준을 보여주고 있다.

건기시료에서는 phthalate류가 모든 시료에서 검출되지 않았으나 우기시료에서는 일부 phthalate류가 도암댐(N-1, N-2)와 남대천의 지류 보광천(N-4) 지점에서 검출되었다.

4.4. Benomyl

기지침가시료에 대한 recovery는 수질의 경우 60.51~121.51%를 보였으며, 저질토의 경우는 117.21~137.34%를 보였다. Alkylphenol과 동일한 방법으로 얻어진 MDL은 benomyl로 환산했을 경우 수질은 0.012 ug/L 저질토는 0.226 ug/Kg을 보여주었다. 이중시료분석은 모든 시료에서 benomyl이 검출되지 않아 수행하지 못하였다.

Benomyl은 1차 조사와 2차 조사 모두 검출되지 않았으나 benomyl은 carbamate 계열의 쉽게 가수분해되는 농약으로, 살포시기와 채수시기와의 불일치 및 강우등으로 인해 검출이 안되었을 가능성이 있다.

4.5. 중금속과 TOC

도암댐을 중심으로 상,하류에서 채취한 6개 수질시료와 1개의 저질토 시료중에 존재하는 중금속 농도를 조사한 결과 대부분 자연함유량 정도의 농도분포를 나타냈다. As는 0.209-0.718 ug/L, Cd는 ND-0.627 ug/L, Cr은 ND-0.797 ug/L, Pb는 ND-2.078 ug/L의 농도분포를 보였다. Pb의 경우 N-2 지점인 도암댐에서 채취한 시료에서 1차, 2차 조사 모두 2 ug/L 이상의 농도로 조사되어 다른 지역에 비해 높은 농도를 나타냈으며 N-3 지점인 오봉댐 방류수에서도 각각 0.916, 1.848 ug/L로 조사되었다. Hg, CN은 모든 물시료에서 불검출 되었다.

수은과 시안은 전체시료에서 검출되지 않았으나 검출된 중금속(As, Cd, Cr, Pb)은 수계별로 별로 차이가 보이지 않았다.

TOC는 수계별로 큰 변화를 보이고 있지 않으나, 건

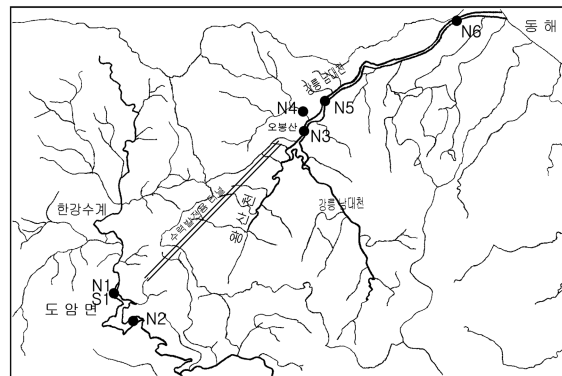


Fig. 1. Sampling sites in Song and Namdae stream area

기때 송천 상류에서 TOC가 6.2 mg/L로 다른 지역에 비해 월등히 높은 것으로 나타났다. 아마도 인근 위락지구의 오폐수 유입으로 인한 영향으로 생각된다.

5. 결 론

강원도 강릉시 남대천과 이곳으로 유입되는 송천, 도암댐, 오봉댐의 수질중의 내분비계장애물질인 dioxin, alkylphenols, phthalates, benomyl, Cr, Pb, Cd, Hg, CN과 유기물 함량을 나타내는 총 유기탄소를 대상으로 건기와 우기로 나눠 조사하였다.

Dioxin은 저질토에서 매우 미량이 검출되었을 뿐 모든 수질시료에서도 검출되지 않았다. Phthalates 및 alkylphenols, bisphenol A의 경우 몇몇 지점에서 미량의 농도를 보이는 것으로 조사되었다. 일부 지점에서 검출된 alkylphenols와 bisphenol A는 시료 채취지점의 인근지역이 주거지역이었으며 생활하수가 유입될 가능성이 있어 계면활성제의 부산물인 alkyl phenols이 검출되었을 것으로 생각된다. Benomyl은 모든 지역에서 불검출 되었다.

중금속은 대부분 자연함유량 정도의 농도 분포를 나타냈다. 납의 경우 N-2 지점에서 2 ug/L 이상의 농도로 조사되어 다른 지역에 비해 높은 농도를 나타냈으며 N-3 지점에서 건기, 우기 각각 0.916 ug/L, 1.848 ug/L로 조사되었다. TOC 조사결과 1.1~6.2 mg/L로 분포를 보여 유기오염물질에 의한 영향은 크게 없는 것으로 조사되었다. Hg, CN은 모든 물 시료에서 불검출 되었다.

본 연구조사 결과에서 대부분의 내분비계장애물질이 검출되지 않았거나, 매우 미량으로 존재하는 것으로 조사되었다. ‘99년 내분비계장애물질 조사·연구사업 결

Table 1. EDCs and metal concentration in the Namdae stream.

Analyte	Rain Season							Dry Season						
	N-1 (ug/L)	N-2 (ug/L)	N-3 (ug/L)	N-4 (ug/L)	N-5 (ug/L)	N-6 (ug/L)	S-1 (ug/g)	N-1 (ug/L)	N-2 (ug/L)	N-3 (ug/L)	N-4 (ug/L)	N-5 (ug/L)	N-6 (ug/L)	S-1 (ug/g)
4-t-butylphenol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.010	N.D.	N.D.	N.D.
4-butylphenol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4-pentylphenol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4-hexylphenol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4-t-octylphenol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.006	0.010	0.088	0.017	N.D.	N.D.
4-heptylphenol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
nonylphenol	0.457	0.154	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.154	0.057	N.D.	0.038	0.034	0.110	0.041
4-octylphenol	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bisphenol A	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.077	N.D.	0.055	0.045	0.037	0.048	N.D.
Benomyl	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dioxin	-	-	-	-	-	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.43
Diethyl phthalate	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dipropyl phthalate	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
bis(2-ethylhexyl)phthalate	1.058	1.218	N.D.	1.402	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dipentyl phthalate	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dihexyl phthalate	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dicyclohexyl phthalate	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Butylbenzyl phthalate	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As	0.449	0.450	0.718	0.594	0.337	0.709	3.665	0.209	0.338	0.285	0.504	0.306	0.554	3.849
Cd	0.030	0.095	0.176	0.010	0.627	0.005	0.154	N.D.	0.026	0.137	N.D.	N.D.	N.D.	0.155
Cr	0.458	0.448	0.761	0.378	N.D.	0.457	50.754	0.449	0.453	0.746	0.797	0.616	1.068	29.351
Hg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.078	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.157
Pb	0.577	2.047	1.848	0.323	N.D.	0.049	25.267	0.190	2.078	0.916	0.153	0.542	0.330	27.729
CN	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TOC(mg/l)	2.652	2.493	1.225	1.580	1.670	1.854	-	6.201	1.310	1.241	1.100	1.149	1.021	-

과보고서'(환경부, 2000)에 의하면 본 연구조사 사업의 N-6 시료채취지점과 동일지점인 내곡교 주변의 내분비 계장애물질 조사결과 benomyl 등 대부분의 물질들이 검출된 것으로 조사되었다. 이렇게 두 조사결과에서 차이가 나타나는 이유는 이미 도암댐에서 남대천으로 오랜 동안 방류하지 않고 있었고 홍수 또는 여러 번의 강우로 인해 물 속과 퇴적물에 존재했던 환경 호르몬 물질들이 씻겨 내려갔기 때문으로 판단된다.

참고문헌

1. 강호, Korean J. Environ. Biol., 2001, 19(1) pp 59~69.
2. 내분비계 장애물질 이란, 국립환경연구원, 1998. 6.
3. 환경자료집, 국립환경연구원, 2001.
4. 김만영, 내분비 교란물질 관련 국내외 동향과 소비자

안전 확보 대책, 한국생활환경학회, 1999.

5. 김종국, 대한환경공학회, 1997, 19, No. 5.
6. 김종훈, Analytical Science & Technology, 1999, 12, No. 3.
7. 유진열, 중부지역 여러수계에 존재하는 미량금속농도, 상지대학교, 1999.
8. 이춘하, 환경호르몬이 생태계에 미치는 영향.
9. 정지윤, 내분비 교란물질인 DEHP, DBP의 생체내 영향과 내분비계 교란물질 검색법 정립에 대한 연구, 서울대학교, 1998. 12.
10. 최혜경, 물, 침전물, 토양 및 생물체에 존재하는 베노필 분석방법 연구, 상지대학교, 2001.
11. '99 내분비계장애물질 조사·연구 사업 결과보고서, 환경부, 2000. 8.
12. 환경부, 환경오염공정시험법-토양 편, 동화기술, 1997.
13. 일본 환경부, Speed 98, 내분비계 장애물질의 측정분석방법, 1999.
14. APHA, etc. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.