

물 시료 중 Octylphenol, Nonylphenol, Di(2-ethylhexyl)phthalate의 연구

김종훈

전주대학교 자연과학부 환경과학전공
(2002. 1. 23 접수)

Determination of Octylphenol, Nonylphenol, and Di(2-ethylhexyl)phthalate in water samples

Jong-Hun Kim

Dept of Environ. Sci. & Tech. Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea
(Received Jan. 23, 2002)

요 약 : 빗물, 증류수, 정수기 물, 지하수, 수돗물, 시판생수에 포함된 주요 환경호르몬 물질로 알려진 nonylphenol(NP), octylphenol(OP), di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)를 OASIS 카트리지로 추출한 후 GC/MS를 이용하여 정량하였다. Octylphenol 은 어느 물 시료에서도 검출되지 않았으나, nonylphenol 의 경우는 그 존재량이 빗물< 정수기 물<증류수<지하수<수돗물<시판생수의 순으로 증가하였으며, 시판생수의 경우 최고 0.44 $\mu\text{g/L}$ (ppb)가 포함되어 있었다. Di(2-ethylhexyl)phthalate는 모든 물 시료에 포함되어 있었으며 빗물의 경우 1.7 ~ 2.9 $\mu\text{g/L}$, 증류수는 8.7 ~ 31.7 $\mu\text{g/L}$, 정수기 물은 0.6 ~ 5.6 $\mu\text{g/L}$ (평균: 2.5 ± 0.3 $\mu\text{g/L}$)로 다른 값에 비하여 매우 안정한 값을 나타냈고, 전주근교 지하수는 1.1 ~ 6.0 $\mu\text{g/L}$, 수돗물은 평균 3.1 ~ 5.7 $\mu\text{g/L}$, 시판생수는 0.5 ~ 67.6 $\mu\text{g/L}$ 이었으며 시중의 시판 생수 중 40% 이상이 USEPA 기준을 초과하고 있었다.

Abstract : Determination were performed for the presence of three common environmental endocrine disrupting compounds (EDC), namely nonylphenol (NP), octylphenol (OP), di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) in rainwater, distilled water, millipore water, groundwater, tap water, and bottle water in market, using OASIS cartridge extraction and GC/MS-SIM. Octylphenol was not detected in any water samples. The order of nonylphenol concentrations were increased in rainwater < millipore water < distilled water < groundwater < tap water < bottle water. The concentration of nonylphenol in bottle water was 0.44 $\mu\text{g/L}$ (ppb) at highest. Di(2-ethylhexyl)phthalates were detected in every water samples, and the concentrations were to be 1.70~2.92 $\mu\text{g/L}$ in rainwater, 8.7~31.7 $\mu\text{g/L}$ in distilled water, 0.6~5.6 $\mu\text{g/L}$ (mean: 2.5 ± 0.3 $\mu\text{g/L}$) in millipore water, and that were very stable values than other waters, 1.1~6.0 $\mu\text{g/L}$ in groundwater at near Jeonju, 3.1~5.8 $\mu\text{g/L}$ by means in tap water, 0.5~67.6 $\mu\text{g/L}$ in bottle water from market. The concentration of DEHP in bottle water samples from market were in higher than USEPA regulation at over 40%.

Key words : octylphenol, nonylphenol, di(2-ethylhexyl)phthalate, water samples

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)63-220-2522 Fax : +82+(0)63-220-2605

E-mail : mckim123@jeonju.ac.kr

1. 서 론

현재 환경호르몬 물질로 의심되는 물질은 대략 8가지 그룹으로 나눌 수 있는데 첫째로 dioxine을 포함한 난분해성 유기할로겐물질이며, 둘째는 살충제를 포함하는 농약류, 셋째는 penta에서 nonylphenol, 넷째는 bisphenol-A, 다섯째는 phthalate류, 여섯째는 styrene dimers와 trimers, 일곱째는 benzo(a)pyrene, 여덟 번째는 납, 수은, 카드뮴을 포함한 중금속류 이다.^{1,2} 이 중 dioxine, DDT, DDE, benzo(a)pyrene, 살충제, 중금속 등은 국내외 대학과 연구소에서 상당한 부분이 연구되어 지고 있다.^{3,4} 그러나 alkylphenol류와 bisphenol-A, phthalate류 등은 발암성, 면역약화성, 돌연변이성 등으로 분류되지 않아 세계적으로 연구대상의 관심이 되지 않았던 물질이었으나 최근에 이들 물질이 내분비계에 장애를 일으키는 환경호르몬 물질로 분류됨에 따라 선진 각국에서는 물론 국내에서도 이들 물질에 대한 연구가 매우 활발한 상태이며⁵⁻⁹ 또한 엄격히 규제하고 있는 품목이다. 우리나라에서는 현재 이들 물질의 상용을 규제하지 않고 있으나 환경부에서는 전문가의 의견을 종합하여 관찰 물질로 지정하여 사용처와 수입량등을 신고토록 할 예정이다. 특히 이들 물질들은 우리의 생활문화에 직접적으로 영향을 줄 수 있는 공업생산품의 원료로 40년 이상 사용되고 있기 때문에 먹이사슬은 통하여 우리는 직 간접적으로 노출되어 있고 이들 물질에 대한 노출 정도는 매우 심각한 상태이다.¹⁰⁻¹²

연구대상의 환경호르몬 물질중 첫째 nonylphenol은 비이온성 계면활성제인 4-alkylphenol polyethoxylate의 분해산물이며 이 물질의 공업적용도는 섬유공업(염색, 사상조제), 농업(유화제, 습윤분사제), 금속공업(공작유제, 유화제), 안료공업(유화제, 분산제), 합성수지공업(유화중합용, 유화안정제), 비료공업(비산방지제, 고결방지제), 제지-펄프공업(피치분사제, 표백제, Felt세정제) 끝으로 일반 세정원료로 그야말로 공업화 이후 현재까지 한국에서 매우 광범위하고 다량으로 사용되는 공업적 원료이다.¹³ 1980년대 초 영국 하천에서 잉어의 개체수가 감소하였는데 그 이유를 nonylphenol로 추정하였으며, 1999년 일본의 경우 지하수 중 상당부분이 nonylphenol로 오염되었다고 보고된 사실이 있다.¹⁴⁻¹⁶

둘째 alkylphenol류 중 다른 하나인 octylphenol은 세척제, 화장품류, 제초제등 그 사용범위가 nonylphenol과 매우 유사하다. 다량의 이들 물질이 지표수 시스템

에 유입이 가능하며 또한 지하수를 광범위하게 오염시킬 수 있다. 현재까지 밝혀진 이들 alkylphenol류의 내분비계 장애 현상은 여성 호르몬제¹⁷로 작용하여 여성의 생식기에 이상을 주는 것으로 예측되고 있는 매우 위험한 환경호르몬 물질중의 하나이다.

셋째 phthalate^{18,19}는 1930년대 이후로 플라스틱의 가소제로 사용되어 왔는데 생산되는 전체 가소제의 1/4가량의 di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)[=di-octylphthalate]이다. 그 이성질체로는 momoethylhexylphthalate, dibutylphthalate, dimethylphthalate, butylbenzylphthalate, dimethoxyethylphthalate등 여러 종류가 있다. 그 중 DEHP는 주로 PVC 가소제로 어린이의 장난감의 경우 최고 40%까지 포함되기도 하고, 금속포장지와 알루미늄 포장지의 코팅제로 사용되어 요구르트, 아이스크림, 밀크 등에서도 발견되기도 한다. Phthalate의 일일 섭취 가능한 양은 0.8-1.6 mg/kg 체중으로 추정하고 있으며 매일 매일 섭취되는 이러한 양은 실험용 토끼를 통한 실험결과 정자수를 감소시킬 수 있는 양으로 판명되었다. 또한 phthalate는 환경에 지속적으로 잔존하여 지표수, 식수 등에서 검출될 수 있다. 우리는 그동안 주변 환경에 alkylphenol류, bisphenol-A, phthalate ester 등을 무방비 상태로 노출시켜 주변 환경 어느 곳에서든지 다량으로 검출되고 있는 실정이다. 저자가 연구한 하수슬러지중 상기 환경호르몬 물질인 nonylphenol과 di(2-ethylhexyl)phthalate양이 각각 1168, 1172 µg/g이 검출되었다.²⁰

따라서 본 실험의 목적은 여러 수질 환경에 존재하는 주요 환경호르몬 물질인 nonylphenol, octylphenol, di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)를 OASIS 카트리지로 추출 농축하여 GC/MS 방법으로 정량한 후 여러 가지 물 시료 속에 포함되어 있는 상기 물질의 존재를 체계적으로 연구하고 외국의 사례들과 그 값을 비교 검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1 기체크로마토그래피/질량분석기

기체크로마토그래피-질량분석기로는 17A 기체크로마토그래피와 QP 5000 사중극자 분석관(quadrupole) 질량분석기(Shimazu, Tokyo, Japan)로 구성되어진 것을 사용하였다. GC/MS 분석을 위한 칼럼은 DB 5 cross linked 5% phenyl methylsilicone fused-silica capillary

column (30 m x 0.25 mm I.D., 0.12 μm film thickness, J & W Scientific, USA)을 사용하였다. 오븐 온도는 처음에 155. C에서 1분 동안 머물게 한 후 1분당 1. C씩 올려 165. C 까지 올린 후 1분 동안 머물게 한 후 다시 1분당 6. C씩 올려 200. C 까지 올린 후 1분간 머물게 하고 마지막으로 1분당 10. C씩 올려 300. C까지 올리고 2분 동안 머물게 하였다.

시료 주입은 1 ml 였고 주입 방법은 분할 주입법 (split)을 사용하였으며 분할비는 14:1 이었다. 운반 기체는 헬륨(99.999%)을 사용했고, 유속은 1.0 ml/min로 흘려 주었다. 시료 주입구의 온도, 검출기의 온도는 각각 200. C 및 250. C로 맞추었다. 이온화전압은 70 eV 가하여 생성된 이온들은 특정 질량을 가지는 이온만을 선택하여 검출하는 방법(selected ion monitoring, SIM)을 사용하여 분석하였다. SIM 방법에서 사용된 이온들은 각 화합물의 특정 질량중 서로 겹치지 않는 것을 선택하였다. Table 1은 SIM 방법에 의해 선택된 이온들을 실었다.

Table 1. Molecular weight, characteristic masses, retention time, response factors of EDC from 10ppm standard solution.

EDC	Molecular weight	Characteristic masses	Retention time (min)	Response factor ⁺
Octylphenol	206	107, 108, 206*, 207	11.93	0.1648
Nonylphenol	220	107, 121, 135*, 149, 150, 117	(9.9~11.51)	1.1442
Di(2-ethylhexyl)phthalate	390	71, 113, 149, 150*, 167	26.64	0.1491

+ Value relatives to the internal standard anthracene-d₁₀

* Selected ions in SIM mode

2.2 시약 및 기구

모든 용매(dichloromethane, hexane, methanol)는 잔류 농약 분석용(Fisher, Aldrich)을 사용하였다. Nonylphenol, octylphenol, di(2-ethylhexyl)phthalate, anthracene-d₁₀의 표준용액도 Sigma 또는 Aldrich 특급 시약을 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 저장용액을 만들어 단계적으로 묽혀 사용하였고, 다른 하나의 내부 표준물질인 di(ethylbutyl)phthalate 는 합성하여 순도 99.99% 이상을 유지하였다. 무수 황산나트륨은 이염화메탄으로 세척하여 사용하였다. 또한 모든 유리기구는 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 하루동안 건조하여 가급적 프탈레이트를 제거한 후 사용하였다.

Analytical Science & Technology

2.3 시료채취

여러 종류의 물 시료는 1999년 4월 부터 2000년 10월 까지 약 2년 동안 전주 근교 지하수, 수도물, 빗물, 실험실 증류수, 학교내의 정수기 물, 시판생수등의 시료를 채취하여 사용하였다. 특히 시판생수를 제외한 물 시료는 사전에 깨끗이 세척한 1 L 유리병 2개에 채취하여 4. C로 냉장고에 보관하였다.

2.4 바탕용액과 표준용액의 고체상 추출

용매와 실험과정중 유리용기에서 오염 가능한 NP, OP, DEHP의 양을 결정하기 위하여 25 ml 이염화메탄에 내부 표준물질인 anthracene-d₁₀ 1 mg/L 용액 1 ml를 가하여 OASIS 카트리지에 서서히 통과시킨 후 이 용액을 무수황산나트륨 용액으로 수분을 제거한 후 진공 회전증발기를 이용하여 농축시킨 후 GC/MS vial에 옮겨 약한 질소가스를 이용하여 부피를 대략 0.2 ml로 하였다. 이때 카트리는 사전에 50:50 메탄올-증류수 혼합용액으로 평형을 유지시켜 주었다. Vial을 GC/MS 자동시료공급 장치에 옮겨 분석하였고 이 과정을 거친 용액을 바탕용액으로 사용하였다. 이 바탕용액의 실험 결과를 Table 2에 나타냈다. 또한 표준용액은 Whatman GF/C 필터를 통과시킨 후 다시 0.4 μm 필터 (Millipore, Milli-Q)를 통과시킨 빗물을 사용하여 0.01 mg/L의 NP, OP, DEHP의 혼합용액 1 L를 만들었고 이 용액 500 ml에 내부 표준물질 anthracene-d₁₀ 1 mg/L 용액 1 ml를 가하고 OASIS 카트리지에 서서히 흡착시킨 후 모든 과정은 바탕시료의 추출과정과 동일하게 수행하였다.

Table 2. Concentration of EDC in blank test samples (Unit : $\mu\text{g}/\text{L}$)

Sample type	NP			OP			DEHP			Date
	mean	SD	%CV	mean	mean	SD	%CV	%CV		
Blank	0.08	0.02	25.00	nd	0.7	0.2	28.5	19, Sep. 2000		
sample	(n=7)			(n=7)			3, Oct. 2000			

2.5 물시료의 고체상 추출

2.0 L의 물 시료를 상기 3가지 환경호르몬 물질 분석을 위해 500 ml씩 3개의 작은 시료를 만들어서 Whatman GF/C 필터를 통과시킨 후 섭시 4 $^{\circ}\text{C}$ 의 냉장고에 보관하였으며 50:50 메탄올-증류수 혼합용액²¹ 5 ml로 평형시킨 OASIS 카트리지에 물시료 500 ml를 흡착시켰다. 이 후의 과정은 2.4 바탕용액과 표준용액

의 고체상 추출방법과 동일하다.

2.6 정량

Octylphenol, nonylphenol, di(2-ethylhexyl)phthalate의 정량은 추출과 정제후 GC/MS-SIM 방식으로 얻어진 anthracene-d₁₀ 내부 표준물질과의 봉우리 넓이 비를 측정하여 계산하였고, 각각의 response factor는 3 µg/ml의 octylphenol, nonylphenol, 그리고 di(2-ethylhexyl)phthalate의 표준용액과 초기에 첨가시킨 anthracene-d₁₀ 3 µg/ml 내부표준 물질과의 봉우리 넓이를 비교하여 계산하였다 (Table 1). 회수율 실험은 OASIS 카트리지를 이용한 고체상추출법(2.4 참조)으로 하였으며 NP는 121±35%, OP는 127±30%, DEHP는 90±12%의 회수율을 나타냈다. 또한 시료의 매질을 고려한 검출한계는 물 시료 500 ml에 0.01 ppm(µg/ml) NP, OP, DEHP 1 ml에 anthracene-d₁₀ 1 ppm(µg/ml)을 가하여 얻은 크로마토그램의 신호대 잡음비가 3인 경우 계산된²² NP, OP, DEHP의 검출한계는 각각 0.02 ng/ml, 0.04 ng/ml, 0.2 ng/ml 였다.

0.7±0.2 µg/L를 나타냈다(Table 2). 이 값은 어떤 시료에는 기본적으로 이와 같은 미량의 NP와 DEHP를 포함하고 있음을 의미한다. 따라서 앞으로 정량되는 모든 물시료 에서는 이 값을 바탕으로 계산하여 상쇄시켜 계산하였다.

Table 3은 2000년 주로 우기시 전주대학교 자연과학부 옥상에서 빗물시료를 채취한 분석결과와 증류수기로 증류한 물시료 분석결과를 나타낸 것이다. 7월 우기중에는 NP, OP는 검출되지 않았으나 DEHP의 경우는 1.7 ~ 2.9 µg/L 농도범위로 나타났고, 11월중의 빗물에서는 NP는 0.05 µg/L, DEHP는 1.9 µg/L 이었다. 이것은 우기시 강우에는 NP, OP가 포함되어있지 않으나 빗물자체에는 소량(1.7 ~ 2.9 µg/L)의 농도범위의 DEHP를 포함하고 있음을 의미한다. 실험실에서 사용하는 증류수 속에서도 NP와 DEHP가 각각 0.76 ~ 0.79, 8.7 ~ 31.7 µg/L의 농도 범위에서 측정되었는데 이 값은 빗물속에서 측정된 NP, DEHP의 값보다 NP의 경우 15배 DEHP의 경우는 최소 5배이상 많은 양이 포함되어 있음을 알수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 빗물, 증류수, 정수기물 중 NP, OP DEHP의 농도

플라스틱의 가소제로 사용되는 di(2-ethylhexyl)phthalate는 그 용도가 매우 다양하게 사용되어 왔기 때문에 현재 많은 환경에서 검출되고 있고 심지어 실험용 유리기구, 용매 등에서도 검출되고 있다. 이러한 실험환경에서의 잔류정도를 측정하기 위하여 2000년 9월 9일부터 2000년 10월 3일까지 7차에 걸쳐 바탕액 실험을 한 결과 NP, OP, DEHP는 각각 0.08±0.02, nd,

현재 많은 가정과 공공기관 또는 학교 등에서 식수로 정수시스템을 이용하여 음용하고 있어 2000년 7월 15일부터 2000년 10월 1일까지 전주대학교 자연과학대학에서 사용되고 있는 한곳의 정수기 물의 시료를 계속적으로 채취하여 NP, OP, DEHP의 분석 결과를 Table 4에 나타냈다. Table 4에서 NP의 경우 9개의 시료중 5개의 시료에서 검출되었고, 그 평균농도는 0.08±0.02 µg/L이며, OP는 검출되지 않았고 DEHP는 9개 전 시료에서 검출되었으며 그 평균농도는 2.5±0.3 µg/L 이었다. 이 값은 빗물 중 NP(nd), DEHP(2.1 µg/L)의 평균값보다는 크고 증류수기 물시료 중 NP(0.78 µg

Table 3. Concentration of EDC in rainwater(RW) and distilled water(DW) samples

(Unit : µg/L)

Sample type	NP			OP	DEHP			Sampling Date
	mean	SD	%CV		mean	mean	SD	
RW* 1#	nd	-	-	nd	1.7	-	-	10, July, 2000
RW 2#	nd	-	-	nd	1.7	-	-	16, July, 2000
RW 3#	nd	-	-	nd	2.9	-	-	23, July, 2000
RW 4#	0.05	-	-	nd	1.9	-	-	17, Nov., 2000
Mean	0.05	-	-	nd	2.1	0.5	25.0	
DW* 1#	0.76	0.12	15.78	nd	31.7	5.6	17.6	7, July, 2000
DW 2#	0.79	0.58	73.41	nd	8.7	1.8	20.6	20, July, 2000
Mean	0.78	0.05	6.41	nd	20.2	0.6	2.9	

*Dong Yang Science Company, RW1#-4#(n=1), DW1#, 2#(n=2), nd : not detected, - : not calculated, which were collected at top of the roof in Jeonju Natural Science College

Table 4. Concentration of EDC in millipore water(MW) samples

Sample type	NP			OP	DEHP			Sampling Date
	mean	SD	%CV		mean	mean	SD	
MW*1 [#]	0.02	0.02	100	nd	2.1	1.0	47.6	15, July, 2000
MW 2 [#]	nd	-	-	nd	2.1	-	-	2, Aug., 2000
MW 3 [#]	0.11	-	-	nd	3.6	-	-	3, Aug., 2000
MW 4 [#]	nd	-	-	nd	1.3	-	-	7, Aug., 2000
MW 5 [#]	nd	-	-	nd	3.5	-	-	16, Sep., 2000
MW 6 [#]	0.17	-	-	nd	5.6	-	-	19, Sep., 2000
MW 7 [#]	0.05	0.01	20	nd	1.6	0.7	43.7	26, Sep., 2000
MW 8 [#]	0.04	0.04	100	nd	1.9	0.7	36.8	30, Sep., 2000
MW 9 [#]	nd	-	-	nd	0.6	0.2	33.3	01, Oct., 2000
Mean	0.08	0.02	25	nd	2.5	0.3	50.0	

*Millipore water systems are AQUA TECH reverse osmosis systems made in USA, MW2[#]-6[#](n=1), others(n=2),
nd : not detected, - : not calculated

Table 5. Concentration of EDC in Groundwater(GW) at Jeonju region

Sample type	No	NP			OP	DEHP			Sampling site
		mean	SD	%CV		mean	mean	SD	
GW 1 [#]	1	0.35	0.11	3.42	nd	1.7	0.6	35.2	Jeonghae Temple
	2	0.41	0.09	21.9	nd	1.8	0.5	27.7	
GW 2 [#]	1	0.12	0.06	50	nd	1.7	0.6	35.2	Jeonju Education Univ.
	2	0.24	0.08	33.3	nd	2.1	0.9	42.9	
GW 3 [#]	1	0.06	0.04	66.6	nd	2.7	1.0	37.0	Training Park
	2	nd	-	-	nd	1.8	0.4	22.2	
GW 4 [#]	1	nd	-	-	nd	4.6	1.3	28.2	Kumamdong House
	2	0.07	0.04	57.1	nd	4.4	1.6	36.3	
GW 5 [#]	1	0.05	0.01	20	nd	6.0	1.9	31.6	Bisabal Apt
	2	0.12	0.05	41.6	nd	1.1	0.3	27.2	
GW 6 [#]	1	nd	-	-	nd	2.8	1.6	57.1	Jungang Girls Middle School
	2	0.14	0.06	42.8	nd	1.8	0.6	33.3	
GW 7 [#]	1	0.05	0.02	40	nd	5.9	1.2	20.3	Inhu Primary School
	2	nd	-	-	nd	1.4	0.4	28.5	
GW 8 [#]	1	0.17	0.11	64.7	nd	3.4	1.0	29.4	Sinhung High School
	2	nd	-	-	nd	1.4	0.4	28.5	

No. 1 : sampling date was 20th, January, 2000, No. 2 : sampling date was 7th, August, 2000,
all samples are n=2, - : not calculated

(L), DEHP(20.2 $\mu\text{g/L}$)의 평균 값 보다 작은 값을 나타냈다. 이러한 값의 의미는 증류수기의 물보다는 정수기를 통과하는 물이 보다 안정한 물임을 시사하는 것으로 생각된다.

3.2 지하수, 수돗물, 생수 중 NP, OP, DEHP의 농도

합성세제의 원료인 nonylphenol과 플라스틱 가소제

로 사용되는 di(2-ethylhexyl)phthalate를 40년 이상 사용하여 왔기 때문에 일부 지하수에서 이들 물질이 검출될 것으로 판단되어 전주근교 8곳의 지하수에 대한 2000년 1월과 8월 2차례 걸친 분석결과를 Table 5에 나타냈다. Table 5에서 보면 OP는 모든 시료에서 검출되지 않았으나, NP의 경우 16개의 시료 중 11개의 시료에서 검출되었고, DEHP는 전 시료에서 검출되었으며 그 농도범위는 1.1~ 6.0 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 또한 1차(7월)

보다는 2차(8월) 값에서 다소 낮은 값으로 검출되었는데 이것은 갈수기보다는 집중호우 후 지하수의 수량에 의한 희석효과로 사료된다. 따라서 전주근교 지하수는 이러한 환경호르몬물질이 소량 포함되어 있었다.

수돗물에 대한 nonylphenol, octylphenol, di(2-ethylhexyl)phthalate의 정량은 전주시 아파트와 가정집 5곳을 선정하여 2000년 7월 13일, 15일, 16일 3회에 걸쳐 시료를 채취하고, 이때 학교의 정수기물도 함께 채취하여 정량한 결과가 Table 6이다. NP의 경우 15개의 수돗물 시료 중 11개의 시료에서 검출되었으며 그 농도범위는 평균 0.06 ~ 0.21 $\mu\text{g/L}$ 였으며, TW 2[#], 3[#], 4[#]의 시료에서는 3회에 걸친 전 과정에서 NP가 검출되었다. DEHP의 경우는 모든 수돗물 시료에서 검출되었으며 그 농도범위는 평균 3.1 ~ 5.8 $\mu\text{g/L}$ 로 지하수의 DEHP 값 보다 다소 높은 값을 나타냈다. 또한 대조실험으로 실시한 학교 내 급수시설 정수기물에서는 NP, OP는 전혀 검출되

지 않았으나 DEHP의 경우는 평균 1.5 $\mu\text{g/L}$ 이 검출되었으며 이 값은 수돗물에 비하여 최대 5배 작은 값을 나타냈는데 이것은 정수기가 상당한 정수효과를 나타내는 것으로 해석된다.

현재 시중에는 여러종류의 생수가 유통되고 있는데 그 중 1 ~ 1.5ℓ 용기의 생수를 각각의 시장에서 2000년 1월 7일과 7월 25일 10개의 제조회사의 제품을 2회 구입하여 정량한 결과가 Table 7이며 이것을 그래프화 한 것이 Fig. 1이다. Table 7에서 NP의 경우 20개의 생수 시료중 15개의 시료에서 검출되었고, 그 농도범위는 0.03 ~ 0.44 $\mu\text{g/L}$ 이며 DEHP는 20개의 시료 모두에서 검출되었으며 그 농도범위는 최소 0.5 $\mu\text{g/L}$ 최대 67.6 $\mu\text{g/L}$ 의 범위에 속하였다. 특히 BW 7[#]의 경우 2차례에 걸쳐 수거한 시료에서 모두다 매우 높은 농도(22.5, 67.6 $\mu\text{g/L}$)가 검출되었으며 이 값은 WHO 기준, USEPA 기준을 매우 상회하는 값으로 판

Table 6. Concentration of EDC in tap water(TW) and millipore water(MW) at Jeonju region

Sample type	No	NP				OP	DEHP				
		mean	SD	%CV	CI		mean	mean	SD	%CV	
TW 1 [#]	1	nd	-	-	-	nd	4.1	-	-	-	Oseung Apt
	2	0.16	-	-	-	nd	4.1	-	-	-	
	3	nd	-	-	-	nd	4.1	-	-	-	
	Mean	0.16	-	-	-	nd	4.1	0.1	2.43	0.1	
TW 2 [#]	1	0.04	-	-	-	nd	4.3	-	-	-	Mokhwa Apt
	2	0.05	-	-	-	nd	4.9	-	-	-	
	3	0.11	-	-	-	nd	2.6	-	-	-	
	Mean	0.06	0.03	50.0	0.07	nd	3.9	1.2	30.7	2.9	
TW 3 [#]	1	0.11	-	-	-	nd	10.6	-	-	-	Kumam-dong House
	2	0.08	-	-	-	nd	3.7	-	-	-	
	3	0.06	-	-	-	nd	3.3	-	-	-	
	Mean	0.08	0.02	25.0	0.04	nd	5.8	4.1	70.6	10.1	
TW 4 [#]	1	0.06	-	-	-	nd	2.8	-	-	-	Jeonju Univ
	2	0.05	-	-	-	nd	2.8	-	-	-	
	3	0.10	-	-	-	nd	3.8	-	-	-	
	Mean	0.07	0.02	28.5	0.04	nd	3.1	0.6	19.3	1.5	
TW 5 [#]	1	0.21	-	-	-	nd	4.8	-	-	-	Dongseohack-dong House
	2	nd	-	-	-	nd	3.2	-	-	-	
	3	nd	-	-	-	nd	3.5	-	-	-	
	Mean	0.21	-	-	-	nd	3.8	0.9	23.6	2.1	
MW	1	nd	-	-	-	nd	nd	-	-	-	Jeonju Univ
	2	nd	-	-	-	nd	1.4	-	-	-	
	3	nd	-	-	-	nd	2.9	-	-	-	
	Mean	nd	-	-	-	nd	1.5	1.4	93.3	3.5	

No 1 : sampling date was 13th, July, 2000, No 2 : sampling date was 15th, July, 2000,
 No 3 : sampling date was 16th, July, 2000, nd : not detected, na : not analysed,
 CI : confidence interval at 95%, all samples are n=1, - : not calculated

명되었다. NP의 경우 BW 1#의 2차례 실험결과 모두 0.44, 0.40 $\mu\text{g/L}$ 로 이 값은 다른 물시료의 NP값에 비해 상당히 높은 값으로 사료된다.

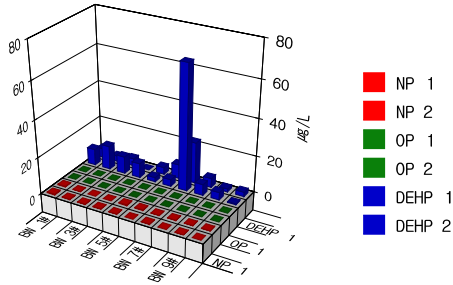


Fig. 1. Histogram of NP, OP and DEHP in bottle water(BW) from market.

1996년 발표한 Baikal 호수 주변의 DEHP 값 지표수(1.0-1.2 $\mu\text{g/L}$), 지하수(0.6-0.7 $\mu\text{g/L}$), 눈물(snow water, 0.6-1.7 $\mu\text{g/L}$), 빗물(<0.3 $\mu\text{g/L}$), 수돗물(0.5 $\mu\text{g/L}$), 생수

(유리병, 0.5 $\mu\text{g/L}$), 생수(PET병, <0.3 $\mu\text{g/L}$)와 비교하면 본 연구결과 값이 다소 높은 값을 갖게됨을 알 수 있으며 이것은 Baikal 호수 주변이 상대적으로 매우 깨끗한 지역임을 시사하는 것이다. 또한 매우 공업화된 일본, 유럽의^{24,25} DEHP 값과 비교하면 다소 낮은 결과를 얻었다.

4. 결론

지금까지 여러 물시료에 대한 NP, OP, DEHP에 대하여 하나로 요약한 것이 Table 8이다. Table 8에서 DEHP의 WHO 기준²⁶과 USEPA 기준²⁷은 각각 8, 6 $\mu\text{g/L}$ 이다. 대부분의 물시료(지하수, 수돗물포함)는 이 기준안에 들어오나 생수의 경우는 40%가 그 기준을 상회하는 것으로 나타났다. 이것은 아마도 용기에서 오는 오염현상으로 해석된다. OP의 경우는 아직 어느시료에서도 검출되지 않았으나 NP의 경우는 많은 물시료(일부 빗물제외)에서 50% 이상 검출되었다. 따라서 NP의 기준설정에 관한 연구가 필요한 시점이라 생각된다. 또한 일부 지하수에서 NP가 검출되었으며, 모든 지하수에서 DEHP

Table 7. Concentration of EDC in bottle water(BW) samples from market

Sample type	No	NP			OP mean	DEHP			Company
		mean	SD	%CV		mean	SD	%CV	
BW 1#	1	0.44	0.10	22.7	nd	8.8	2.0	22.7	HT
	2	0.40	0.08	20.0	nd	5.1	1.3	25.4	
BW 2#	1	0.22	0.06	27.2	nd	12.9	1.9	14.7	N
	2	0.03	0.02	66.6	nd	3.0	0.1	3.2	
BW 3#	1	0.12	0.05	41.6	nd	9.3	2.2	23.6	Y
	2	nd	-	-	nd	4.1	1.1	26.8	
BW 4#	1	0.28	0.08	28.5	nd	7.8	3.1	39.7	JR
	2	na	-	-	nd	na	-	-	
BW 5#	1	0.05	0.03	60.0	nd	2.4	0.1	4.1	D
	2	0.42	0.21	50.0	nd	3.8	1.1	28.9	
BW 6#	1	nd	-	-	nd	3.7	0.8	21.6	JJ
	2	0.40	0.12	30.0	nd	7.7	2.4	31.1	
BW 7#	1	0.17	0.05	29.4	nd	67.6	6.6	9.7	L
	2	0.09	0.06	66.6	nd	22.5	2.3	10.2	
BW 8#	1	nd	-	-	nd	6.0	0.8	13.3	HT
	2	0.22	0.13	59.0	nd	5.0	0.9	18.0	
BW 9#	1	0.07	0.03	42.8	nd	4.1	1.0	24.3	PG
	2	0.10	0.03	30.0	nd	1.7	0.6	35.2	
BW 10#	1	nd	-	-	nd	0.5	0.3	60.0	PM
	2	0.11	0.04	36.3	nd	2.4	0.5	20.8	

No 1 : sampling date was 7th, Jan., 2000, No 2 : sampling date was 25th, July, 2000,
 nd : not detected, na : not analysed, All samples are n=2, - : not calculated

Table 8. Abstract of concentrations from various water samples

(Unit : $\mu\text{g/L}$)								
Chemicals	WHO level	USEPA level	Rain water	Distilled water	Millipore water	Ground water	Tap water	Bottle water
Nonylphenol	not	not	nd	0.75	nd	nd	nd	nd
			~	~	~	~	~	~
			0.05	0.79	0.20	0.41	0.21	0.44
Octylphenol	not	not	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Di(2-ethylhexyl) phthalate	8	6	1.7	8.7	0.6	1.1	3.2	0.5
			~	~	~	~	~	~
			2.9	31.7	5.6	6.1	5.9	67.6

가 검출된 것으로 보아 이것은 전주지역만 해당하는 것으로 생각되지 않으며 전국적 현상이라 이해되며 이에 대한 모니터링 조사 연구가 필요하다고 사료된다.

감사의 글

여러 가지 실험상의 자문을 아끼지 않은 영국 Macaulay Land Use Research Institute의 A. Smith 박사께 감사드립니다.

참고 문헌

- L. K. Keith, "Environmental Endocrine Disruptors", 1st Ed., John Wiley & Sons, New York 1998.
- 박종세, 길광섭, 박귀례, 김명수, *화학세계*, **38**(9), 16(1998).
- 신선경, 정영희, 이재민, *Anal.Sci. & Tech*, **12**(6), 540(1999).
- 장성기, 최덕일, 박선구, 김경섭, *Anal.Sci. & Tech*, **12**(6), 550(1999).
- P.T.C. Harrison, P. Holmes and C.D.N. Humfrey, *The Science of the Total Environment*, **205**, 97(1997).
- M. Castillo and D. Barcelo, *Trends in Anal. Chem.*, **16**(10), 574(1997).
- J. H. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **14**(3), 244(2001).
- H. M. Park, J. H. Kim, J. C. Ryu, Y. M. Kim, and K. B. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **14**(1), 49(2001).
- J. H. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **14**(2), 95(2001).
- G. Latini, *Biology of the Neonate*, **78**, 269(2000).
- J. A. Tickner, T. Schettler, T. Guidotti, M. McCally, and M. Rossi, *Amer. J. of Ind. Med.*, **39**, 100(2001).
- H. M. Bolt, P. Janning, H. Michna, and G. H. Degen, *Archives of Toxicology*, **74**(11), 649(2001).
- "계면활성제", (주)한농화학, (1995).
- D. T. Bennie, *Water Qual. Res. J. Canada*, **34**(1), 79(1999).
- A. D. Corcia, R. Cavallo, C. Crescenzi, and M. Nazzari, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3914(2000).
- N. Yamashita, K. Kannan, T. Imagawa, D. L. Villeneuve, S. Hashimoto, A. Miyazaki, and J. P. Giesy, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3560(2000).
- R. J. Bicknell, A. E. Herbison and J. P. Sumpter, *J. Steroid Biochem. Molec. Biol.*, **54**, 7(1995).
- "Environmental Oestrogens" : Consequences to human health and wildlife, Medical Research Council (Institute for Environmental and Health), UK(1995).
- T. J. Wans, *The Science of the Total Environment*, **66**, 1(1987).
- 김종훈, *Anal.Sci. & Tech*, **12**(3), 248(1999).
- A. Marcomini, S. Capri, and W. Giger, *J. Chromatogr.*, **403**, 243(1987).
- S. K. Shin and S. K. Jang, *Anal. Sci. & Tech.*, **12**(3), 27A(1999).
- G. I. Baram, I. N. Azarova, A. G. Gorshokov, A. L. Vereschchagin, B. lang, and E. D. Kiryukhina, *J. of Analytical Chemistry*, **55**(8), 750(2000).
- "Guidelines for drinking water quality", 2nd Ed., Vol.2, p532, WHO, Geneva 1993.
- M. A. Blackburn, S. J. Kirby and M. J. Waldock, *Marine Poll. Bull.*, **38**(2), 109(1999).
- "Guidelines for drinking water quality", 2nd Ed., Vol.1, p175, WHO, Geneva 1993.
- <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>