

서울시내 물재생센터 하수중 OP2EO, NP2EO의 농도분석

수질화학팀

윤종철 · 장미희 · 장미라 · 신도철 · 이민환 · 엄석원

A Survey of the Concentrations of OP2EO and NP2EO on Municipal Sewage Treatment Plants in Seoul

Water Chemistry Team

**Jong-cheol Yoon, Mi-hee Jang, Mi-ra Jang, Do-chul Shin,
Min-hwan Lee and Seok-won Eom**

Abstract

In this study, a survey of OP2EO and NP2EO, which are known as EDs (endocrine disruptors), was performed on municipal sewage treatment plants in Seoul. The concentrations of OP2EO and NP2EO in the influents of the plants ranged from ND to 0.205 $\mu\text{g/L}$ and from 0.596 to 4.417 $\mu\text{g/L}$, respectively, which were lower than those found in other countries'. The concentrations of OP2EO and NP2EO in the effluents ranged from 0.019 to 0.208 $\mu\text{g/L}$ and from 0.084 to 0.665 $\mu\text{g/L}$, respectively. No OP2EO was detected in the influents to some plants, but the concentrations in the effluents from some plants ranged from 0.034 to 0.068 $\mu\text{g/L}$. It was our assumption that many organic matters in the filtered influents were removed by pretreatment, which cause much of the OP2EO captured within solids to be removed. Therefore, further research on organic matters will be required. Although these EDs are only present at low concentrations, and sewage treatment rates are high, these EDs are biologically stable and ubiquitous. Therefore, various environmental media, regions and origins of these materials should be continuously monitored.

Key words : OP2EO, NP2EO, EDs, municipal sewage treatment plant, influent, effluent

서 론

현대 산업발달에 따른 각종 화학물질은 의약품, 생활용품, 산업용품 및 농약으로 인간생활에 널리 사용된 후 하수, 폐수 및 폐기물 등 다양한 경로를 통해 환경 중으로 배출된다. 대부분의 화학물질은 환경에 유출되기 전에 다양한 분해경로를 거쳐 무해한 물질로 변환되지만, 일부의 물질과 그 부산물은 환경뿐만 아니라 생태계에 악영향을 미친다고 알려져 있다. 최근에는 많은 화학물질 중에서도 내분비계 장애물질(EDs : endocrine disruptors)에 대한 관심이 높아지고 있다(1). 그 중 널리 사용되고 있는 물질중 하나가 알킬페놀(alkyl phenol)이다. 알킬페놀은 알킬기의 탄소수에 따라 여러 종류가 있으며 그들의 ethoxyl기 유도체인 옥틸페놀에톡실레이트(OPEOs : octylphenol ethoxylates) 및 노닐페놀에톡실레이트(NPEOs : nonylphenol ethoxylates)가 사용량이 많으며 특히 관심의 대상이다. 알킬페놀에톡실레이트(APEO)는 주로 비이온성 계면활성제로서 가정용 및 산업용 세제류, 페인트 유화제, 농약등 다양한 용도로 사용되고 있다. 일단 APEO가 환경으로 배출되면 분해되어 ethylene oxide를 1~3개 함유한 단사슬 APEO (nEO=1~3)을 형성하고 이들은 입자에 강하게 흡착되어 퇴적물에 축적된다(5). 즉 단사슬 APEO (nEO=1~3)들은 수중생물들에 내분비계장애물질로서 환경오염측면에서 중요한 관심이 되고 있다(8~10).

비록 이들 물질에 대한 생산량은 억제되고 대체 물질을 개발하고 있으나, 가격대비 성능이 우수하여 아직 많은 양이 사용되고 있다. 또한 이들의 상당부분은 수생태계로 유입되는 것으로 추정되며, 생체축적성이 있고 최종 무해한 물질로의 분해가 확실치 않아 이들 물질의 거동에 대한 관심이 높다(9).

따라서 알킬페놀류 중 특히 농도가 높은 OP2EO, NP2EO가 수생태계로 유입되는 주요한 경로중 하나인 도시 중 대형하수처리장에서의 유입과 유출되는 농도에 대한 현황을 파악하고 하수처리시스템의 적합성 및 이들 물질의 환경 위해성에 대한 기초연구를 위해 본 조사를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 표준물질 및 시약

본 연구에 사용된 OP2EO (4-octylphenol-di-ethoxylate), NP2EO(4-nonylphenol-di-ethoxylate) 표준물질은 Dr. Ehrenstofer GmbH사 (Germany)에서 제조한 순도 99.0~99.5%의 제품을 희석조제하여 사용하였다. Acetonitrile 및 ammonium acetate는 Wako사(Japau) 제품을 사용하였고, MTBE(methyl tert-butyl ether)는 JT Baker사(USA)에서, 메탄올은 Merck사(USA)에서 구입하여 사용하였다. 모든 실험용 증류수는 탈이온수를 사용하였다. 표준물질은 10% MTBE/MeOH에 녹인후 50 mM ammonium acetate로 채워 사용하였다.

2. 시료채취 및 전처리

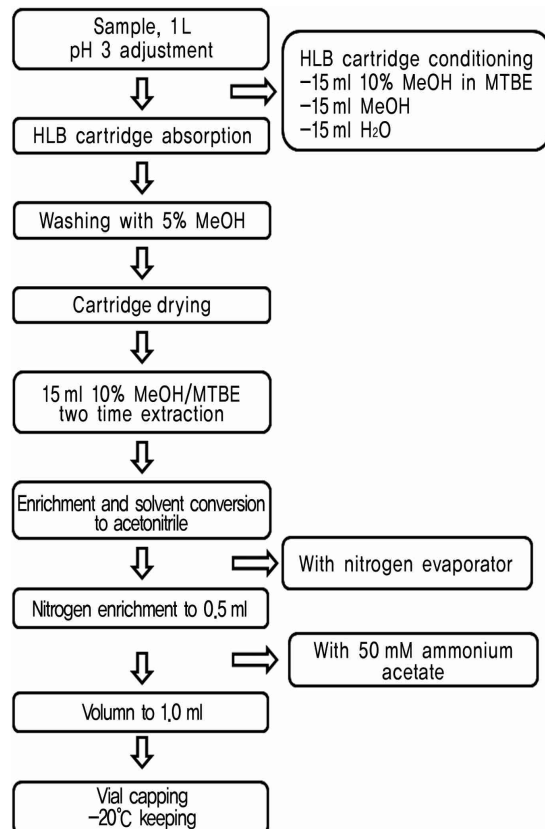


Fig. 1. Flow chart of sample pretreatment process.

서울시내에 소재하는 물재생센터(구 하수처리장)의 유입수 및 방류수를 각각 2회 채수하였다. 채수한 시료는 (1+1)염산으로 pH 3으로 맞춘 후 4℃이하로 냉장 보관하였다. 시료의 전처리는 시료 1L를 pH 조정 후 활성화한 카트리지(Oasis (R) HLB 20 cc(1 g) LP Extraction Cartridge)를 이용하여 정제한 후 10% MTBE/MeOH로 elution한 시료를 질소농축기로 농축시킨후 acetonitrile로 용매전환하였다. 이후 표선을 보정한 conical tube로 0.5 mL까지 질소농축한 다음 0.5 mL 50 mM ammonium acetate용액을 첨가하여 최종량을 1 mL로 조정하였다. 시료전처리 방법은 그림 1과 같다(2~4).

3. 분석방법 및 장치

OP2EO(4-octylphenol-di-ethoxylate), NP2EO(4-nonylphenol-di-ethoxylate) 표준물질은 Dr. Ehrenstofer GmbH사에서 제조한 순도 99.0~99.5%의 제품을 희석조제하였다.

제조농도는 다음 표 1과 같으며, 검량선 그래프와 R²값을 그림 2, 3에 나타내었다.

Table 1. Concentrations of standard solutions for calibration (Unit : $\mu\text{g}/\text{mL}$)

	ST1	ST2	ST3	ST4
OP2EO	0.0617	0.3087	0.6175	1.235
NP2EO	0.0782	0.3913	0.7825	1.565

Table 2. LC-MS-MS operation parameters

Target compounds	m/z Parent mass	m/z Product mass	Collision energy
OP2EO	312.16(+)	182.9	13
NP2EO	326.17(+)	183.0	10

Table 3. Elution conditions LC-MS-MS

	50 mM Ammonium acetate	Methanol	Flow rate($\mu\text{L}/\text{min}$)
0.0 min	60	40	200
17 min	0	100	200
20 min	60	40	200
25 min	60	40	200
27 min	0	100	200

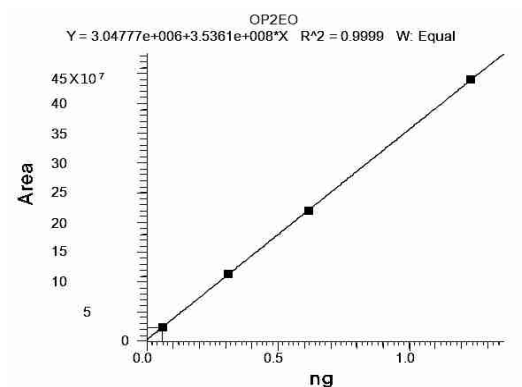


Fig. 2. Calibration curve and R² of OP2EO.

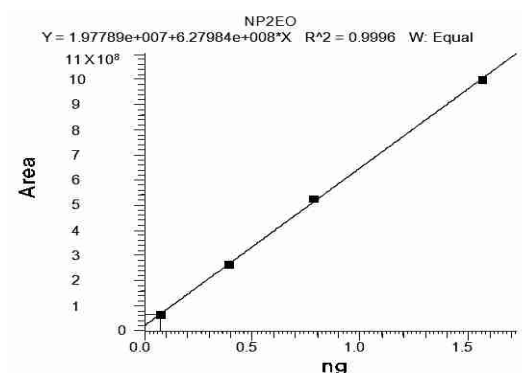


Fig. 3. Calibration curve and R² of NP2EO.

시료분석을 위해 Thermo Scientific사(USA) 제품 LC-MS-MS를 사용하였고, 이온화방법은 ESI(+)방법으로 이온화하여 분석하였다.

OP2EO 및 NP2EO는 $[M+NH_4]^+$ 를 형성하게 되고, 원래의 분자량에 18이 증가한 312.16, 326.17의 parent ion이 되었다.

LC의 이동상은 50 mM ammonium acetate 및 methanol을 이용하였으며, gradient 조건은 표 3 과 같다

분석용 컬럼은 Atlantis® dC18 3 μ m(2.1×150 mm column, Ireland)이며 전자분무 이온화법의 분석조건은 capillary 온도 300°C, spray 및 capillary offset voltage는 각각 4.8 kV 및 35 V이며, sheath gas는 질소를 이용하였으며 40 units 그리고 auxiliary gas는 25 units를 사용하였다.

결과 및 고찰

서울시내 4개의 물재생센터의 유입수 및 방류수에 대한 OP2EO, NP2EO를 각각 2회씩 조사하였다.

전처리 및 분석방법의 회수율은 증류수 1 L에 표준물질을 주입하고 시료의 전처리 과정과 동일하게 총 3회 실시한 평균값으로 표 4와 같고, 표준물질의 RT값은 그림 4, 5와 같이 나타났다.

Table 4. Results of recovery test

	Input conc. (μ g/mL)	Average output conc. (μ g/mL)	Recovery (%)
OP2EO	0.1235	0.1031	83.5
NP2EO	0.1565	0.1282	81.9

표 5에 나타난 바와 같이 유입수중 OP2EO 농도는 ND~0.205 μ g/L, NP2EO 농도는 0.596~4.417 μ g/L 로 각각 나타났다. 특히 J 물재생센터의 경우에는 OP2EO 농도가 검출한계이하인 반면 NP2EO 농도는 다른 물재생센터에 비해 높은 농도인 2.270~4.417 μ g/L 농도를 나타냈다.

Table 5. Concentrations of OP2EO and NP2EO in the sewage

Sample	(Unit : μ g/L)			
	OP2EO		NP2EO	
	First	Second	First	Second
S Influent	ND	0.205	0.596	1.902
Effluent 1	0.068	0.189	0.377	0.133
Effluent 2	0.035	0.043	0.197	0.274
N Influent	0.192	ND	1.792	2.441
Effluent 1	0.044	0.124	0.409	0.112
Effluent 2	0.033	0.169	0.366	0.261
J2 Influent	ND	ND	2.270	3.892
J4 Influent	ND	ND	4.417	4.074
2 Effluent	0.034	0.019	0.276	0.084
4 Effluent	0.064	0.063	0.665	0.328
T Influent	0.178	ND	1.655	1.467
Effluent	0.208	0.031	0.317	0.198

최종방류수의 OP2EO 농도는 0.019~0.208 μ g/L, NP₂EO 농도는 0.084~0.665 μ g/L로 나타났

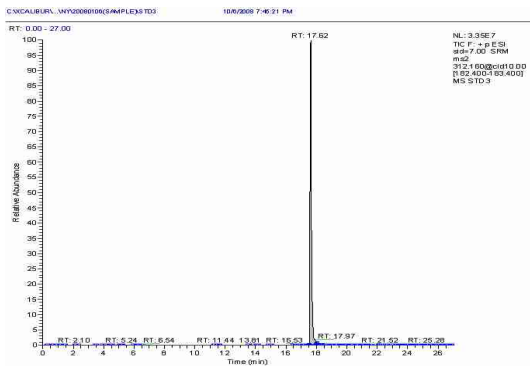


Fig. 4. RT of OP2EO.

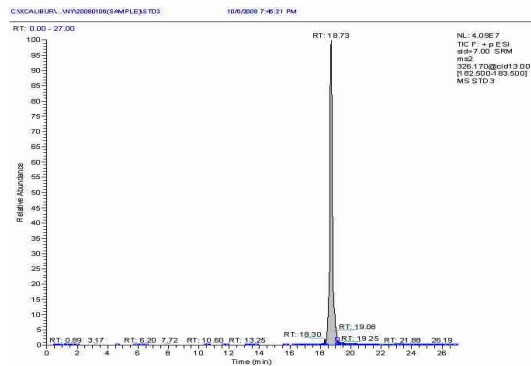


Fig. 5. RT of NP2EO.

다. NP2EO 농도가 OP2EO보다 높게 나타난 것은 NPnEO의 사용량이 OPnEO에 비하여 많기 때문이라 판단된다. 도시 하수처리장에서의 유입농도를 다른 나라와 비교해 볼 때 그 농도가 매우 낮은 편이다. 일본의 경우 대략 약 40개의 처리장에서 NPnEO(n=1~3)를 조사한 결과 유입수에서 ND~938 $\mu\text{g/L}$, 평균 54.6 $\mu\text{g/L}$ 가 검출되었다(9). 이는 NP1EO와 NP3EO의 농도를 조사하지 못했다는 것을 고려하더라도 본 조사결과보다 수십배 이상 높은 농도인데, 본 실험에서 사용한 서울의 대형하수처리장 유입수는 대부분이 생활하수이며 생활하수에는 NPEOs가 주로 사용되는 비이온성 계면활성제가 거의 사용되지 않기 때문이라 사료된다.

J 물재생센터의 경우 유입수에서 OP2EO농도가 2회 모두 검출되지 않았으나, 방류수에서는 0.019~0.064 $\mu\text{g/L}$ 로 방류수에서 검출되고 있다. 이는 OPEOs의 K_{ow} 값이 4~5인 것을 생각할 때 고형물에 흡착된 농도가 높은 것으로 볼 수 있는데, 전처리과정에서 유입수 중의 높은 농도의 유기물질을 제거한 후 정제하여 많은 부분의 OP2EO가 제거된 것으로 추측된다. 따라서 추후 유입수중 유기물에 대한 조사가 필요할 것으로 생각된다.

유입수 대비 유출수중 OP2EO와 NP2EO의 제거율을 보면 OP2EO는 거의 유입수중의 농도가 낮아 적당한 제거율을 사용하기가 어려웠다. NP2EO에 대한 제거율은 1차 조사시 37~85%와 2차 조사시 86~98%의 높은 제거율을 나타내었다. 특히 J2 처리의 경우 A^2O 공정의 고도처리로 NP2EO의 처리효율이 1, 2차 모두 가장 높은 효율인 88, 98%를 나타내었다.

최종방류수 중 OP2EO와 NP2EO 농도는 매우 낮은 수준이었으나 하천으로 직접 방류되므로 하천의 농도변화에 대한 조사가 필요하다. 한강에서 조사한 NP2EO의 분해산물인 NP의 농도는 ND~12.724 $\mu\text{g/L}$ 이었으며, 하수처리장 유출수에서는 미국에서 조사한 값은 0.171~37 $\mu\text{g/L}$, 이탈리아에서 조사한 값은 NPEO 27 $\mu\text{g/L}$, 영국의 조사에서는 APEO로 210~490 $\mu\text{g/L}$, 일본에서는 NPnEO(n=1~3) ND~60.0 $\mu\text{g/L}$, 평균 8.7 $\mu\text{g/L}$ 이었다(10, 11). 모두 본 실험보다는 높은 값을 나타내

었는데 각 실험법이 모두 일치하지 않아 자료의 직접적인 비교에는 주의가 필요하다.

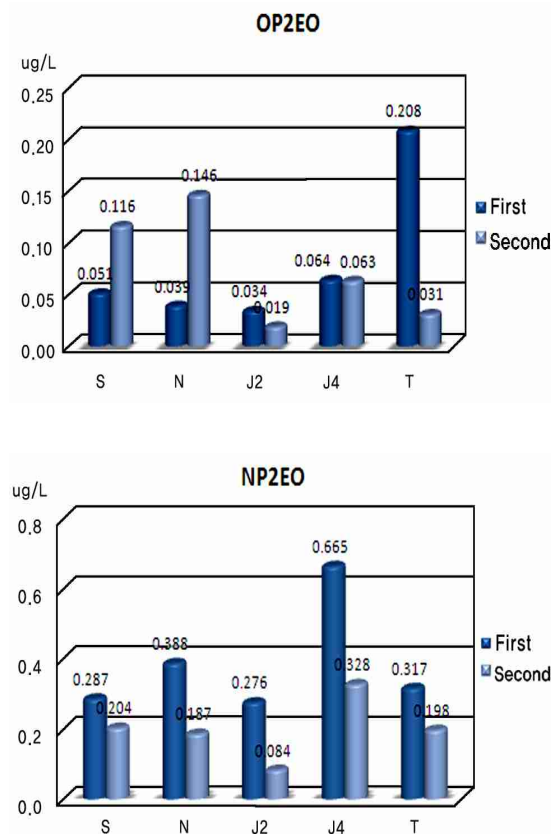


Fig. 6. Concentrations of OP2EO, NP2EO in the effluent.

결론

본 연구에서는 서울시내 4개 대형 하수처리장의 유입·유출하수의 OP2EO, NP2EO 농도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

하수처리장에 유입되는 농도는 외국의 경우와 비교하여 상당히 낮은 수치로 나타났다. 이는 서울시내 하수처리장에 유입되는 하수가 생활하수로 NPEOs가 주로 사용되는 비이온성계면활성제가 거의 사용되지 않기 때문이라 생각된다. 또한 유입수 중 OP2EO의 농도가 낮는데 이는 정제과정에서 고농도의 유기물질을 제거하여 상등액만을

사용한 결과 유기물에 흡착된 많은 부분의 OP2EO가 제거되었다고 생각되며, 향후 고형물에 대한 분석이 추가적으로 필요할 것으로 판단된다.

서울시내 하수처리장에서 유입되는 OP2EO와 NP2EO의 제거율은 OP2EO는 제외하고 NP2EO의 경우 37~97%로 매우 높게 나타났다. 또한 J2 처리장의 경우 A²O공정의 고도처리로 NP2EO의 처리효율이 1,2차 모두 가장 높은 효율인 88, 98%를 나타내었다. 따라서 생물학적 분해가 쉽지 않은 NP2EO를 처리하는데 A²O처리방식의 고도처리가 바람직한 것으로 생각된다. 비록 NP2EO, OP2EO의 하수처리장 유입 농도가 낮고, 처리효과도 비교적 좋게 나타났으나, 한정된 실험결과이므로 추후 지속적인 연구가 필요하다.

또한 이들 물질이 낮은 농도로 검출되었지만, 생물학적으로 상당히 안정하고 광범위하게 존재하는 물질로 알려져 있어, 다양한 환경매체 및 다양한 지역, 배출원에 대한 지속적인 조사가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 국립환경과학원 : 내분비계장애물질이란?(一名 환경호르몬). 1998.
2. 함영국, 오세종, 김성완 : 상수도 계통에서 비스페놀 A와 노닐페놀의 실태조사. *Analytical Science & Technology*, 17(5):423~433, 2004.
3. 이정애, 박송자, 정봉철 : HPLC/ESI/MS를 이용한 물 중의 알킬페놀에톡실레이트 분석. *Analytical Science & Technology* 17(3): 263~270, 2004.
4. 유연웅, 이정애, 표희수, 정봉철 : 가스 크로마토그래피-질량 분석기를 이용한 하천의 알킬 페놀류 및 비스페놀-A의 모니터링. *한국환경분석학회지*, 10(2):59~65, 2007.
5. 김종훈 : 물 시료 중 Octylphenol, Nonylphenol, Di(2-ethylhexyl)phthalate의 연구. *Analytical Science & Technology*, 15(2): 172~179, 2002.
6. 김종훈 : 하수슬러지 중 Nonylphenol, Octylphenol, Di(2-ethylhexyl)phthalate의 연구. *Analytical Science & Technology*, 15(5): 451~458, 2002.
7. 엄정훈 : 도시하수의 호기성처리와 고도처리(A²O)시 Nonylphenol, Octylphenol 및 NP2EO, OP2EO의 거동. 서울시립대학교 도시과학대학원, 2008.
8. Warhurst MA : An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols. *Friends of the Earth*, 1994.
9. Fujita M, Ike M, Mori K, Kaku H, Sakaguchi Y, Asano M, Maki H and Nishihara T : Behavior of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan-biotransformation and ecotoxicity. *Water Science and Technology*, 42(7~8): 20~30, 2000.
10. Vazquez-Duhalt R, Marquez-Rocha F, Ponce E, Licea AF and Viana MT : Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. *Scientific review. Applied Ecology and Environmental Research*, 4(1):1~25. 2005.