

## OC1)           만경강 수계에 있어서 의약품 및                   신체보호제품(PPCPs)의 거동

김준우<sup>1\*</sup>, 김종구<sup>2</sup>, 장효상<sup>2</sup>, 조현서<sup>3</sup>, 다카오<sup>4</sup>, 아리조노<sup>1</sup>

<sup>1</sup>일본 구마모토 현립대학교 환경공생학부, <sup>2</sup>군산대학교 토목환경공학부, <sup>3</sup>전남대학교 해양기술학부, <sup>4</sup>일본 나가사키 환경과학부

### 1. 서    론

과학기술의 발전에 의해 우리들은 천연·인공을 불문하고 이제까지 다종다양한 화학물질을 만들어 사용하고 환경 중에 방출해 왔다. 이 물질이 어느 정도 환경에 존재하고 어느 정도 영향을 미치는가에 대해서는 여러 가지 연구를 진행해 왔다. 그 중에 이제까지는 농약 및 중금속 또는 다이옥신류 등의 비교적 독성이 강한 화학물질에 주목해 왔다. 그러나 최근에 PPCPs는 환경 중에 배출되어지는 화학물질이 치사량보다도 훨씬 미량으로 생체에 작용한다고 많은 보고가 되어져 왔다. 그리고 내분비교란화학물질(환경호르몬)이라는 새로운 관점으로 연구·대책의 필요성이 대두되고 있다. 최근에는 환경 중에 극저농도로 존재하고, 생태계에 영향을 야기할 수 있는 새로운 환경오염물질로서 국내외에서 의약품 및 신체보호제품의 화학물질(Pharmaceuticals and Personal Care Products ; PPCPs)에 대한 연구와 환경 중에서 PPCPs의 존재 및 수생생물에서의 영향에 대한 관심이 높아지고 있다. 90년대 초부터 유럽과 미국을 중심으로 수환경중에 존재하는 여러 가지 PPCPs 검출이 보고되어져 왔다<sup>1,2)</sup>. PPCPs 중에서도 호르몬제 등이 이전보다 환경 중에서의 내분비교란작용이 문제시 되어져 왔지만, 현재는 항생물질 및 해열소염진통제 등의 호르몬제 이외의 약물에 있어서도 환경 중에서 다수가 검출되어 생태계에 영향을 미치고 있다.

의약품 및 항생물질은 인간의 치료 및 축산분야에 대량으로 사용되어지고 있다. PPCPs가 환경 중에 방출되어지는 경로를 생각해 보면, 인용 의약품의 배출경로와 동·식물용 의약품의 배출경로를 분류해서 생각하지 않으면 안된다. 동·식물용 의약품의 배출경로는 어류의 양식장에서 먹이 첨가물로서 사용되어지는 것과 비료에 혼합되어 직접 밭에 살포되어지는 것, 양계장 및 가축의 성장촉진제 및 동물의 치료용으로 사용되는 것으로 분류할 수가 있다. 어류의 양식장에서는 남아있던 먹이가 직접 수환경을 오염시킨다. 밭에 살포되어지는 의약품은 그대로 토양을 오염시켜 미생물에 영향을 줄 수가 있다. 성장촉진제는 가축에 사용되었던 항생물질 등의 일부가 체내에서 대사되어 뇨 및 분으로 배출되어진다. 뇨는 환경 중에 직접 배출되어지는 한편, 분은 비료로서 사용되어 토양을 오염시키고 지하수를 오염시킨다. 그리고 인용의약품의 배출경로는 복용 후 뇨 및 분과 함께 배출되어 하수처리장으로 운반되어지거나 남아있던 의약품을 직접 폐기에 의해 배출되어진다고 생각되어진다. 이와 같이 의약품이 환경 중에 잔류하여 수생생물 및 토양 미생물에 계속해서 영향을 야기할 것이라고 생각되어진다.

일반적으로 PPCPs는 생리활성 및 미량으로도 특이적으로 작용하지만 부작용을 가진 물

질도 많기 때문에 환경 중의 존재로 인해 인간의 건강 및 생태계에 위협을 줄 수가 있다. 그리고 생태계의 영향으로는 급성독성이 아닌 내분비교란작용 등의 만성독성 및 약물의 내성 생물 출현 등의 문제가 대두되고 있다. PPCPs는 연간 일정하게 환경에 방출되지만 환경에 미치는 영향에 관한 많은 연구가 이루어지지 않고 있다. 유럽에서는 연간 사용되는 PPCPs가 대략 3000종류라는 보고가 있다<sup>3)</sup>. 그러나 한국에서는 수환경중의 PPCPs의 존재 실태에 관한 연구가 미흡하고, 정보도 한정되어있는 실정이다.

만경강 수계는 현재 새만금 간척사업과 관련하여 사회적으로 많은 관심을 가지고 있으나, PPCPs와 관련된 연구는 전혀 보고되지 않았다. 그래서 본 연구는 만경강 수계의 수질특성 및 PPCPs의 거동을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 조사지역 및 조사시기

본 조사지역인 만경강(총 길이 77.4km, 유역면적 1,527km<sup>2</sup>)은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 전주천, 고산천, 익산천의 수계별 총 5개 지점을 선정하여 2006년 11월 30일에 채수하였다.

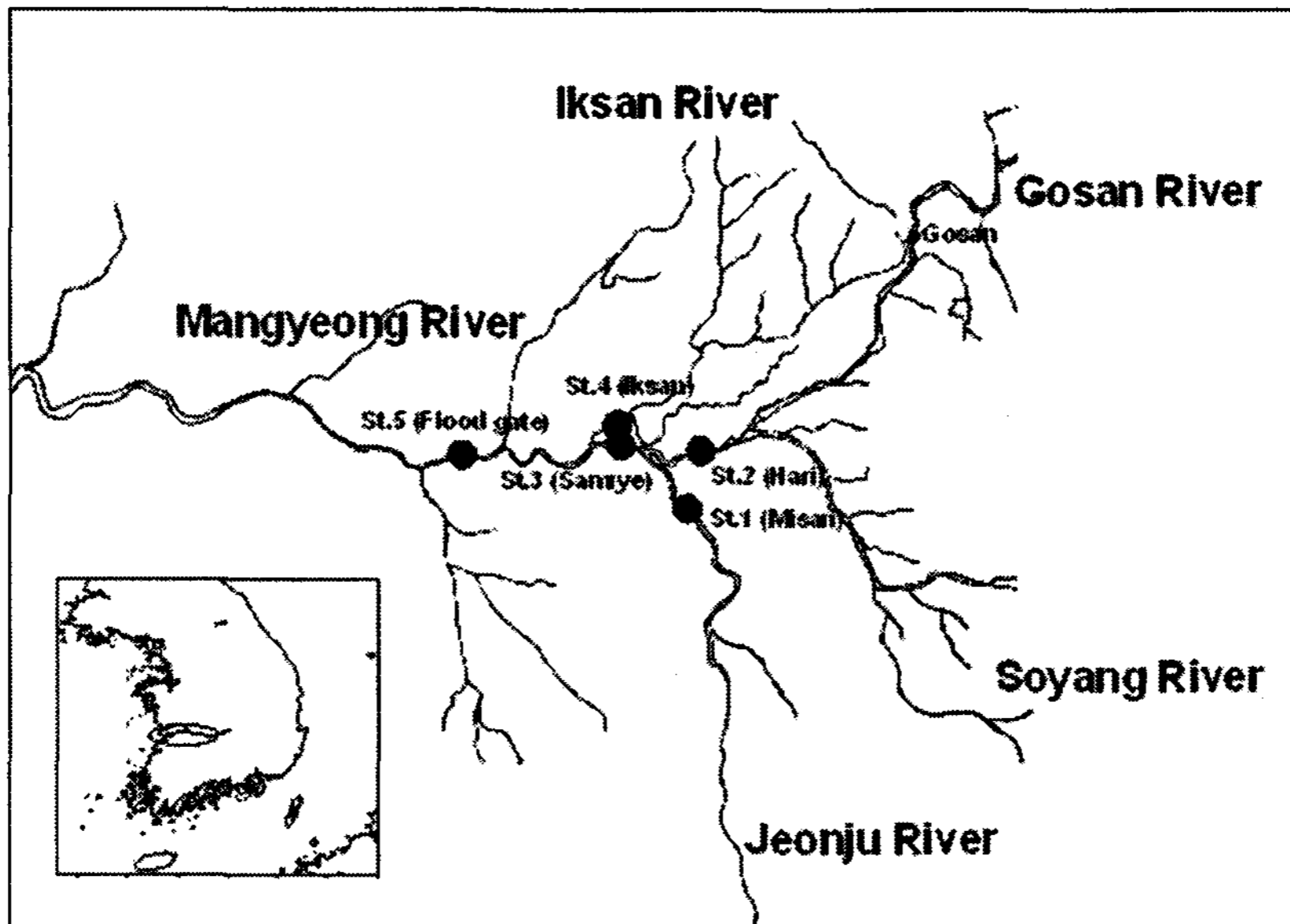


Fig. 1. Map of sampling station.

### 2.2. 조사항목 및 측정방법

수질조사항목은 영양염을 비롯한 13개 항목에 대해서 조사하였다. 일반항목으로 수온, 수소이온농도, 용존산소, 화학적산소요구량, 부유물질을 측정하였고, 영양염류로는 암모니아질소, 아질산질소, 질산질소, 총질소, 인산인, 총인을 측정하였다. 생물조사로는 조류의 성장을 나타내는 클로로필 a 농도를 측정하였다. 분석법은 환경부의 수질오염공정시험법<sup>4)</sup> 및 그에 준하는 방법으로 행하였다.

### 2.3. PPCPs 선택방법

수환경에서 의약품을 측정할 경우 국내에서는 측정할 경우가 거의 전무하고, 국외에서도 사용되어지고 있는 의약품의 종류 및 사용량이 다르기 때문에 측정대상물질을 단독으로 선정하지 않으면 안되는 경우가 있다. 그래서 본 연구에서는 의약품의 실태파악을 하기 위하여 수환경중에서 보다 검출이 많이 되는 의약품을 선정하기로 했다.

Fig. 2와 같이 측정대상물질은 처리대상을 인간에게 사용되는 3가지 조건을 고려하여 PPCPs를 선택하였다. 그룹 1은 이제까지 국외의 수환경중에서 검출이 보고되어져 왔던 물질로서 분류하였고<sup>5),6)</sup>, 그룹 2는 PEC/PNEC 및 환경잔류성이 높게 보고되어져 왔던 물질 (PEC : Predicted Environmental Concentration, PNEC : Predicted No-Effect Environmental Concentration)로써<sup>7)</sup>, 그룹 3은 병원에서의 사용량이 많은 물질로 분류하였다<sup>8)</sup>.

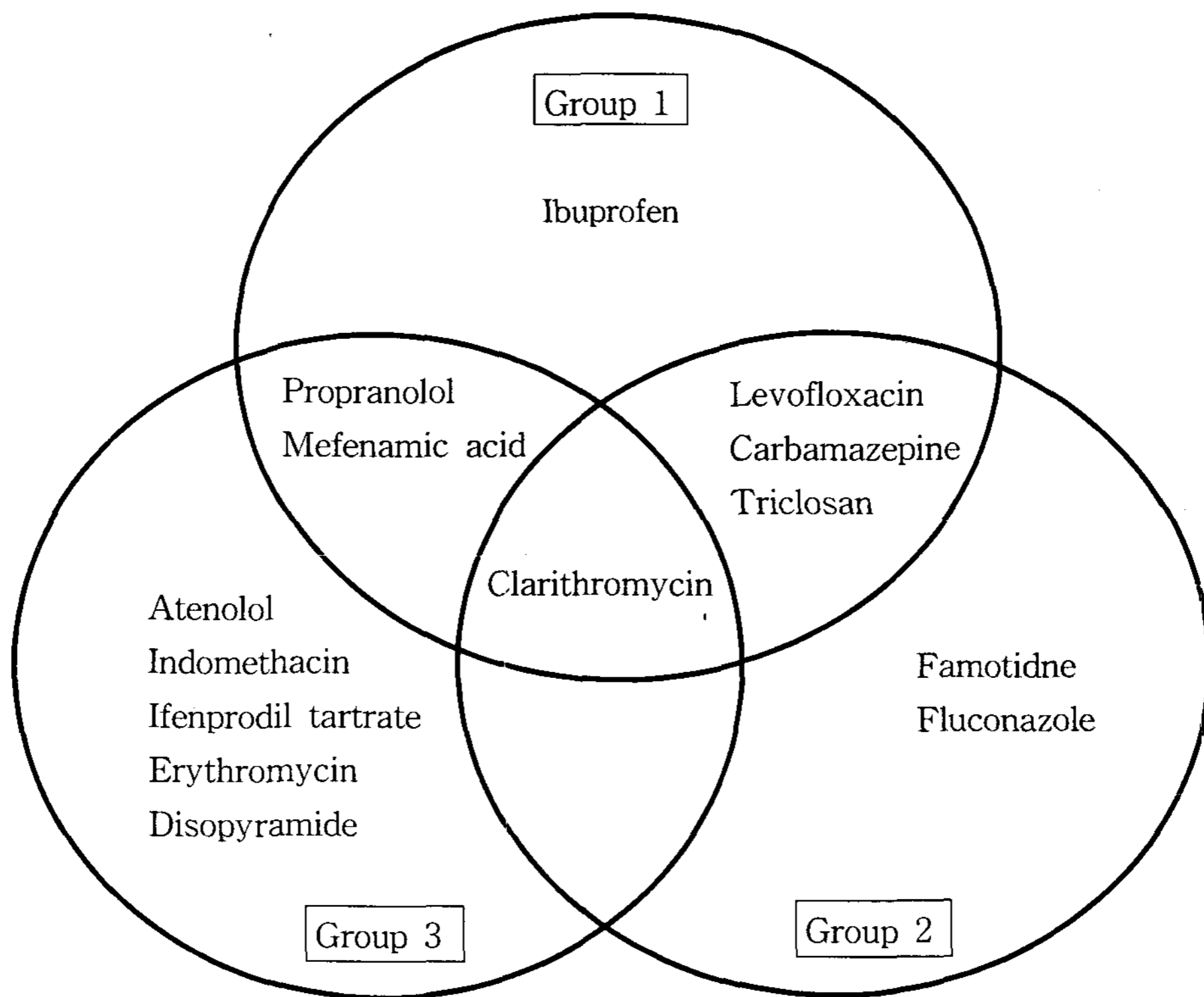


Fig. 2. Three classification system of PPCPs.

### 2.4. PPCPs 측정방법

시료 1L를 pH 7 부근으로 맞춘 뒤, 유리섬유여과지(Whatman GF/F)와 Empore™ Disk(3M)을 사용하여 고상추출 하였다. 추출에 앞서 유리섬유여과지와 고상추출 카트리지를 여과기에 겹쳐서 올려놓고 메탄올 5ml와 초순수 15ml로 코팅한다. 코팅 후 시료 1L를 1분간 약 10~15ml 속도로 여과한 뒤, 10분간 진공으로 건조시킨다. 추출은 메탄올 5ml를 5회 사용하여 추출한 후, 질소가스를 사용하여 1ml로 농축한 뒤, LC-MS/MS로 분석했다. 대

상물질로는 14종류(ibuprofen, mefenamic acid, indomethacin, carbamazepine, propranolol, atenolol, disopyramide, ifenprodil tartrate, famotidine, fluconazole, erythromycin, clarityromycin, levofloxacin, triclosan)를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수질현황

만경강 수계의 수질특성을 조사하기 위해 2006년 11월 30일에 5개 지점에서 표층수를 채수하여 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

수온은 8.8~15.2℃의 분포로 나타났다. 채수하는 동안 지점 1인 전주시 하수종말처리장의 처리수가 방류됨으로써 다른 조사지점보다 높게 나타났으며 지점 2와 합류되어 수온이 점점 감소하는 형태를 나타냈다. pH는 모든 조사지점의 평균 7.0로서 큰 변화를 나타내지 않았다. Table 2에 나타난 바와 같이 DO는 5.37~10.84 mg/l를 보였다. 지점별로 전주시의 생활하수와 산업폐수 및 익산시의 축산폐수가 유입되는 지점 1과 지점 4에서 낮았으며, 오염원이 적은 지점 2에서 가장 높은 농도를 보였다. COD의 농도분포는 3.23~16.06 mg/l를 보였다. 지점별로 지점 1에서 16.06 mg/l로 호소수질환경기준 5등급이었고, 지점 2에서는 3.23 mg/l로 2등급이었고, 지점 3에서는 9.18 mg/l로 5등급이며, 지점 4에서는 12.38 mg/l로 5등급이었고 지점 5에서는 8.41 mg/l로 4등급을 나타냈다. 전반적으로 만경강 수계는 지점 2를 제외한 모든 지점에서 호소수질환경기준치인 4~5등급을 나타내어 전주시의 생활하수, 산업폐수 및 익산시의 축산폐수 등의 영향으로 오염도가 가중되어 있음을 잘 보여주고 있다.

Table 1. The analysis result of water quality parameters and values from surface waters

Parameter	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5
Temp. (°C)	15.2	8.9	12.9	8.8	11.5
pH	6.89	7.02	6.98	7.14	6.98
DO (mg/l)	6.50	10.84	8.30	5.37	8.74
COD (mg/l)	16.06	3.23	9.18	12.38	8.41
TSS (mg/l)	7.0	4.6	7.6	31.0	20.2
VSS (mg/l)	6.2	3.2	6.4	17.7	7.6
Chl-a (mg/m <sup>3</sup> )	7.74	4.44	5.77	14.72	9.14
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/l)	8.26	0.04	2.99	11.38	3.17
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/l)	0.09	0.01	0.09	0.05	0.12
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/l)	1.33	0.66	1.24	1.71	1.06
T-N (mg/l)	28.72	6.98	7.34	40.01	13.54
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P (mg/l)	0.31	0.01	0.38	0.26	0.20
T-P (mg/l)	0.64	0.03	0.48	1.49	0.26

용존무기질소의 농도변화는 0.71~13.14 mg/l로 나타났다. 지점별로는 지점 1에서 9.68 mg/l, 지점 2에서는 0.71 mg/l, 지점 3에서는 4.32 mg/l, 지점 4에서는 13.14 mg/l, 지점 5에서는 4.34 mg/l로 나타났다. 지점 2를 제외한 모든 지점에서 농도가 높게 검출되었다. 이는

전주시 하수종말처리장의 방류수와 생활하수 및 익산시의 축산폐수의 영향이라고 사료된다. 질소는 인과 함께 부영양화의 원인물질의 하나로써 호소 및 만 등의 폐쇄성 수역에서 부영양화에 의해 조류 등이 증가를 일으킨다. Table 2에 나타난 바와 같이 T-N의 농도분포는 6.98~40.10 mg/l로 검출되었다. 지점별로 지점 1에서 28.72 mg/l, 지점 2에서는 6.98 mg/l, 지점 3에서는 7.34 mg/l, 지점 4에서는 40.10 mg/l, 지점 5에서는 13.54 mg/l로 나타났다. 만경강 수계는 모든 지점에서 호소수질환경기준치인 5등급으로 나타났다. 인산은 질소와 함께 조류의 필수원소로서, 합성세제의 보급 및 생활배수량의 증가로 인하여 부영양화의 현상이 각지에서 일어나는 문제가 발생하고 있다. 본 조사지역인 만경강 수계의 T-P 농도분포는 0.03~1.49 mg/l로 검출되었다. 지점별로 지점 1에서 0.64 mg/l, 지점 2에서는 0.03 mg/l, 지점 3에서는 0.48 mg/l, 지점 4에서는 1.49 mg/l, 지점 5에서는 0.26 mg/l로 나타났다. 지점 2를 제외한 모든 지점에서 호소수질기준 5등급인 0.15 mg/l를 훨씬 웃도는 농도로 검출되었다.

### 3.2. PPCPs 거동

만경강을 대상으로 한 PPCPs 분석 결과를 Table 2 및 Fig. 3에 나타냈다. 조사된 하천들의 PPCPs는 mefenamic acid, clarithromycin, atenolol, ibuprofen, fluconazole, carbamazepine, famotidine, erythromycin, levofloxacin, indomethacin, propranolol 등의 순서로 수 ng/l~수 µg/l의 농도범위로 검출되었다.

해열소염진통제인 ibuprofen, mefenamic acid, indomethacin의 분포는 ND~1768.0 ng/l, 24.5~4993.2 ng/l, ND~648.5 ng/l의 범위로 나타났다. 특히 인구가 밀집되어있는 전주시의 영향을 받는 지점 1에서 mefenamic acid와 indomethacin가 높게 검출되었으나, ibuprofen의 경우는 지점 5에서 높게 검출되었다. 이는 전주시보다 삼례·봉동 등의 지역에서 ibuprofen의 사용량 및 배출량이 많았다고 생각되어진다. 항 간질제인 carbamazepine은 20.2~1444.0 ng/l로 검출되었다. 항 부정맥용제인 propranolol, atenolol, disopyramide의 분포는 ND~256.6 ng/l, 4.2~3356.4 ng/l, ND~ND의 범위로 나타났다. 항 부정맥용제 중에서 atenolol의 농도가 가장 높게 검출되었다. 그러나 disopyramide는 검출되지 않아 만경강 수계 지역의 사용량이 거의 없었던 것으로 사료된다. 뇌순환대사개선제인 ifenprodil tartrate는 만경강 수계에서 검출되지 않았고, 소화성궤양용제인 famotidine의 분포는 ND~1158.7 ng/l로 농도 범위로 검출되었다. 항 진균제인 fluconazole의 분포는 73.4~2043.2 ng/l로 검출되었다. 항생물질제인 erythromycin와 clarithromycin은 2.8~936.1 ng/l 및 9.8~4981.6 ng/l로서, 만경강 수계의 지점 1에서 clarithromycin이 두 번째로 높게 검출되었다. 합성항균제인 levofloxacin의 분포로는 ND~922.1 ng/l로 검출되었고, 살균제인 triclosan은 전 지점에서 검출되지 않았다.

전주시의 영향을 받는 지점 1은 65만 인구의 생활하수와 공장폐수 및 하수처리장의 유출수로 인하여 가장 높은 농도로 검출되었으며, 비교적 오염원이 적은 지점 2는 대부분 저농도로 검출되었다. 지점 3은 전주천과 고산천의 합류로 인하여 고농도로 검출된 지점 1의 PPCPs가 희석되어 낮은 농도로 검출되었고, 익산시의 축산폐수 영향을 받는 지점 4는 저농도로 검출되었다. 모든 지점이 합류되는 지점 5는 PPCPs의 농도가 다시 높아졌다. 이는 삼례·봉동 지역의 생활하수 유입으로 생각되어진다.

이와 같은 결과로써, 만경강 수계의 PPCPs 분포와 인구밀집도의 상관성을 보면, 대상으

로 했던 PPCPs 성분은 거의 인간 치료용으로 인구가 집중되어 있는 지역에서 고농도로 검출되었고, 축산단지가 있는 지점 4에서는 낮은 농도로 검출되었다. 즉 대도시 지역을 중심으로 PPCPs가 하천으로 방류되어지고 있다고 생각되어진다.

### 3.3. 수질파라미터와 Total PPCPs와의 관계

수중의 부유물질 농도와 Total PPCPs의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. TSS와 Total PPCPs와의 상관관계는 0.05, VSS와 Total PPCPs와의 상관관계는 0.03으로 전혀 상관성을 나타내지 않았다. 이는 PPCPs가 친수성의 성질을 가지고 있기 때문이라고 부유물질 등에 흡착되지 않는 것으로 사료된다.

Table 2. Concentrations of selected compounds in surface waters

Compound	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5
Ibuprofen	968.5	ND	521.6	676.1	1768.0
Mefenamic acid	4993.2	23.5	460.4	465.5	1780.6
Indomethacin	648.5	6.2	ND	ND	179.9
Carbamazepine	1440.0	20.2	149.6	147.7	502.2
Propranolol	179.0	ND	ND	ND	25.5
Atenolol	3356.4	4.2	161.6	146.7	326.4
Disopyramide	ND	ND	ND	ND	ND
Ifenprodil tartrate	ND	ND	ND	ND	ND
Famotidine	1158.7	ND	101.6	128.1	141.0
Fluconazole	2043.2	73.4	292.7	319.4	841.4
Erythromycin	936.1	2.8	116.0	79.2	359.9
Clarithromycin	4981.6	9.8	85.2	98.8	1006.2
Levofloxacin	922.1	233.3	ND	ND	ND
Triclosan	ND	ND	ND	ND	ND

ND:Not detected

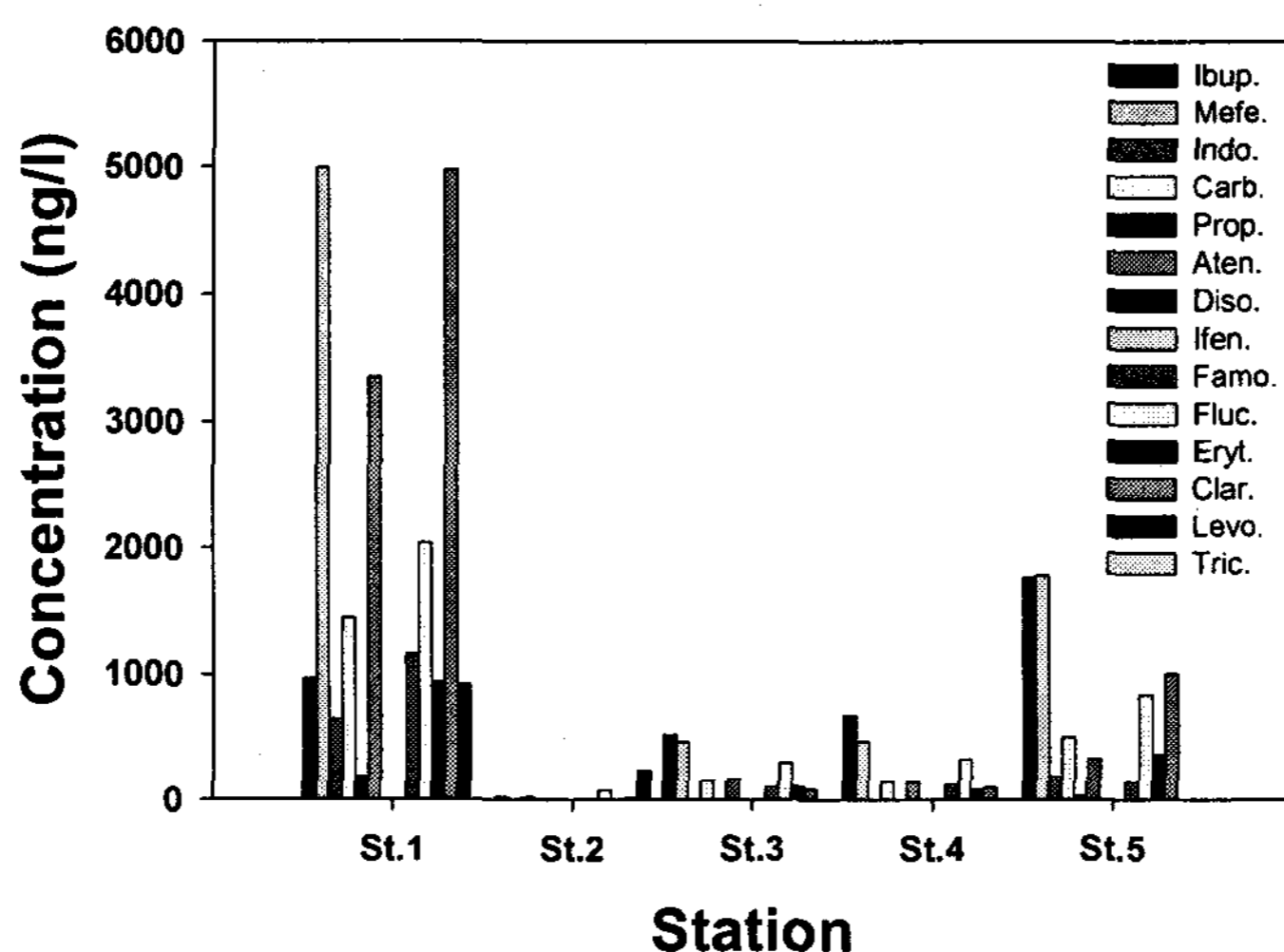


Fig. 3. Concentrations of selected PPCPs in Mangyeong river.

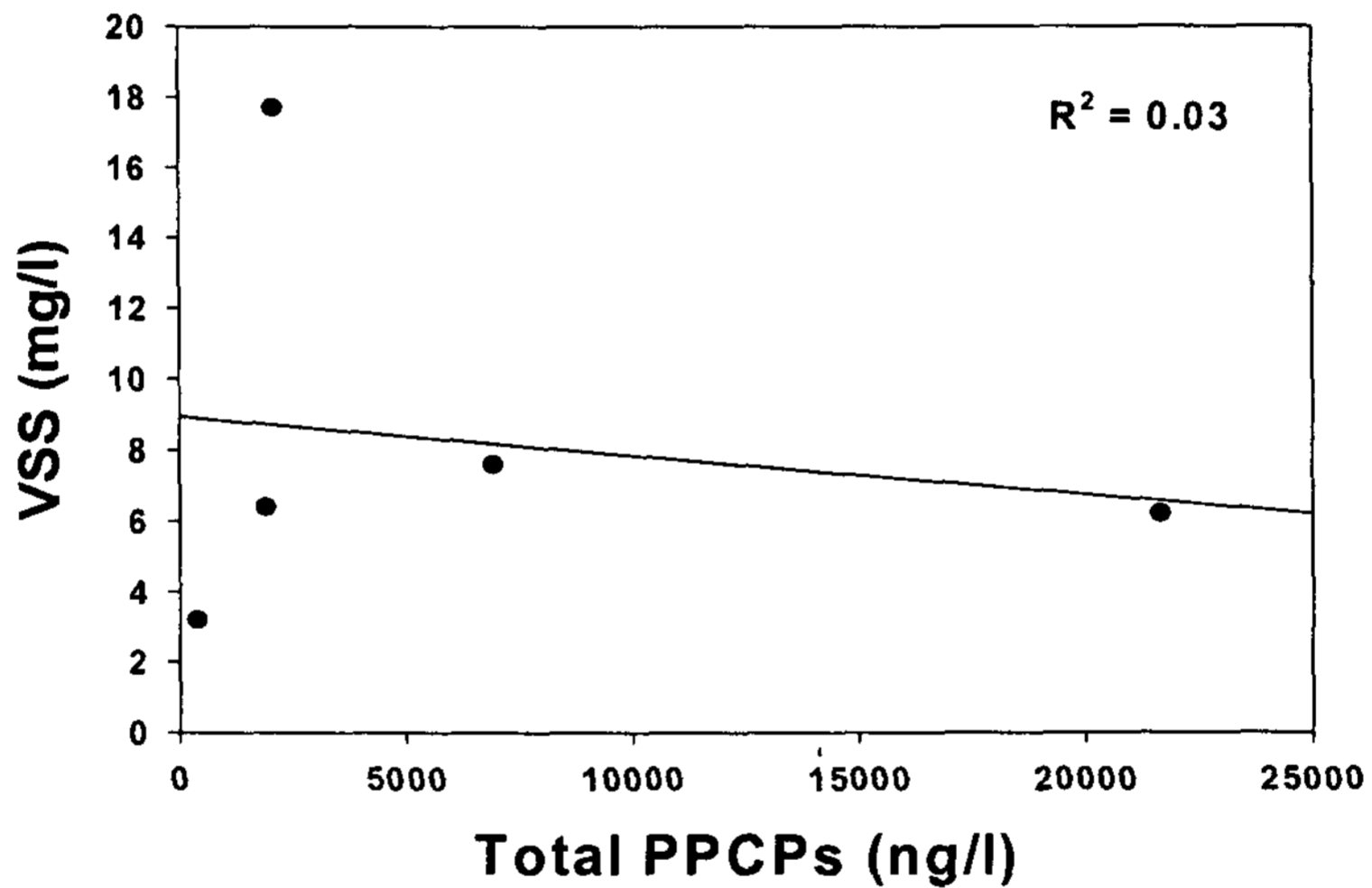
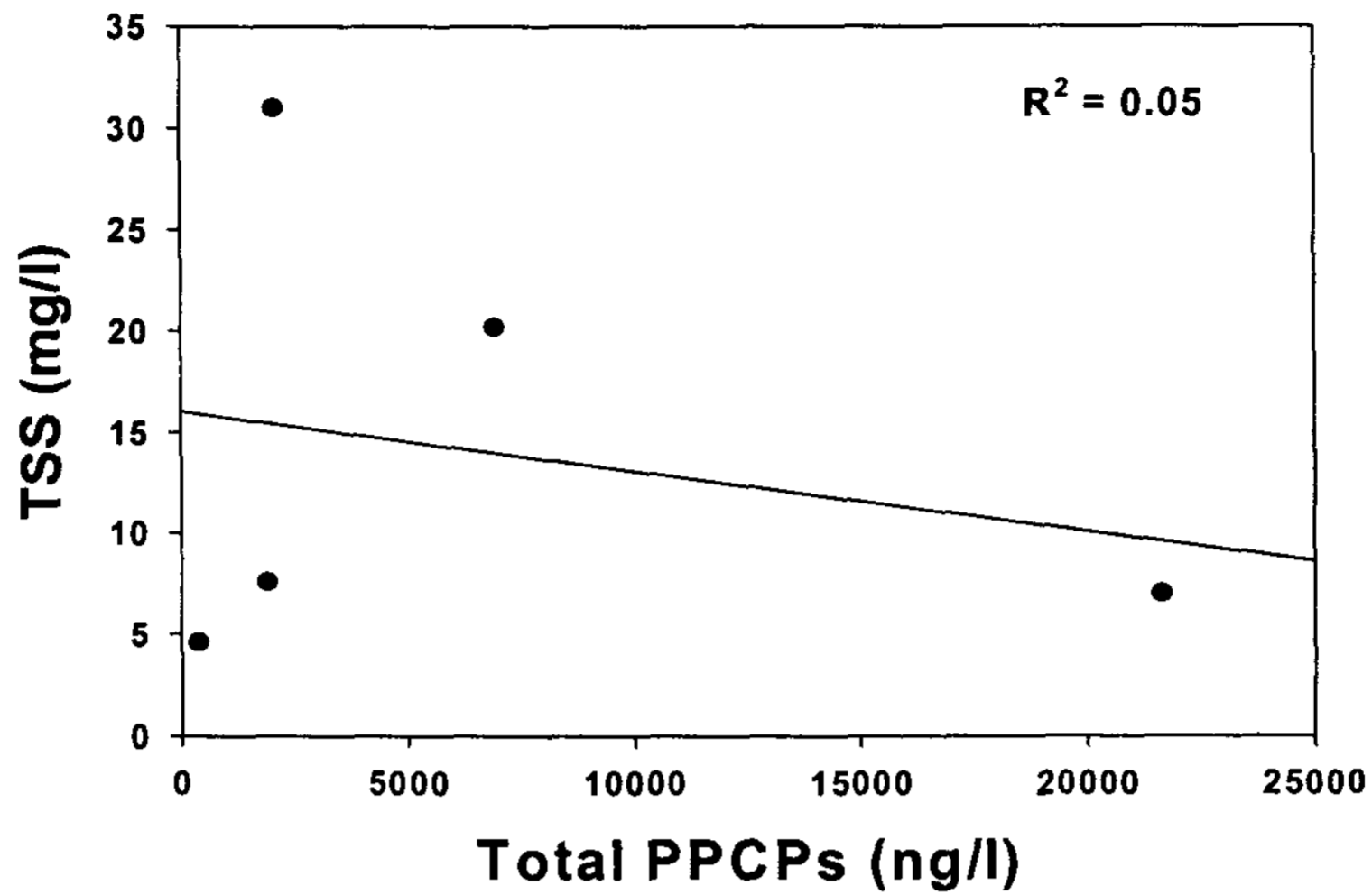


Fig. 4. Relationship between Total PPCPs and solid concentrations.

#### 참 고 문 헌

- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.-L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225 (1 - 2), 108 - 118.
- Zhang, S., Zhang, Q., Darisaw, S., Ehie, O., Wang, G., 2006. Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products(PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. *Chemosphere.* in press.
- Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H.R., 2007. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere* 66, 894-904

환경부, 수질오염공정시험방법, 1998.

清野敦子、古莊早苗、益永茂樹、2004. わが國の水環境中における人用・動物用医薬品の存在、水環境學會誌、27、pp.685-691

谷島利勝、高田英重、2002. 下水處理場放流水中の医薬品起源化學物質の分析、第11回 環境化學討論會

岩根泰藏、2003. 水環境中の医薬品化學物質、國立環境研究所ニュース 22(4)

厚生労働省、2005. 平成14年度國民医療費の概要