

발 간 등 록 번 호

71-64010578-000015-10

2013

제26호



# 2013년도 경기도보건환경연구원보

The Report of Gyeonggido Institute of  
Public Health and Environment

365열린도서관



B00000046031



Global Inspiration

경기도보건환경연구원

발 간 등 록 번 호

71-64010578-000015-10

2013

제26호

# 2013년도 경기도보건환경연구원보

The Report of Gyeonggido Institute of  
Public Health and Environment





# 경기도의 상징물

## 브랜드 (국문 표기용)



## 브랜드 (영문 표기용)



## 경기도의 슬로건

Global Inspiration, **세계 속의 경기도** 는 세계 각국의 창의적인 아이디어와 영감들이 끊임없이 교차하는 글로벌 시대에 경기도가 첨단 지식과 기술, 창조적인 생각과 행동으로 동북아 경제시대의 중심이 되고 '세계속의 경기도'가 된다는 의미를 함축적으로 담았습니다.

## 경기도의 마크

- 경기도 산하 31개 시·군들의 강력한 네트워크와 팀워크를 상징하는 동시에 21세기 글로벌 시대의 네트워크를 상징합니다.
- 무한한 성장 가능성과 기회를 찾아 세계를 향해 힘차게 뻗어 나가는 역동적인 모습을 표현
- 지역간, 계층간의 갈등을 극복하고 모두가 한마음이 되어 세계를 향해 힘차게 나아가는 경기도의 상생의 리더십을 반영하고 있습니다.

## 경기도의 컬러

- 주 색상인 '경기블루'는 첨단 지식과 기술, 창조적인 생각과 혁신적인 행동을 상징하며 '스카이 블루톤'은 경기도를 향해 열려있는 무한한 가능성과 기회를 의미합니다.
- 보조색상인 '경기 오렌지'는 경기도민의 따사로운 마음과 화합의 정신을, '경기 그린'은 지구 사랑과 환경 사랑의 푸른 마음을 표현하고 있습니다.



### • 도 나무(道木) : 은행나무

역경에 강인하고 수량이 많은 은행나무의 웅대한 모습은 큰 번영을 뜻하며 양질의 목질과 과실을 맺고 신록과 단풍은 관상수로 손꼽힙니다.



### • 도 새(道鳥) : 비둘기

인류의 영원한 평화를 상징하며 도민 평화를 통한 조국 평화통일への 염원을 담고 있습니다.



### • 도 꽃(道花) : 개나리

대량으로 도내에서 자생하며 번식이 용이하여 큰 번영을 뜻하고 친근, 명랑, 고귀한 빛을 나타냅니다.

# 격려사



경기도보건환경연구원의 2013년도 연구 성과를 모은 제26호 경기도 보건환경연구원보 발간을 진심으로 축하드립니다.

보건환경연구원은 안전한 먹을거리, 깨끗한 대기와 토양, 맑은 수질을 위해 최일선에서 지키는 경기도의 핵심 중추기관입니다.

과학적인 조사와 분석으로 1천 2백만 경기도민의 삶의 질 향상을 위해 헌신하고 있는 보건환경연구원 관계자 여러분의 노고에 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

보건과 환경의 중요성은 아무리 강조해도 지나치지 않습니다.

많은 사람들을 불안하게 했던 일본 원전사고, 상수원 녹조류 발생과 찾아지고 있는 미세먼지 문제를 보면 환경을 지키는 것이 얼마나 가치 있는 일인가를 다시 한 번 일깨우게 됩니다.

실제로 전쟁보다 사람의 목숨을 가장 많이 앗아간 것은 중세 유럽의 흑사병이라고도 불리는 페스트, 스페인독감, 말라리아와 같이 감염되고 전염되는 질병들에 의한 것입니다.

2013년 한 해 동안 보건환경연구원에서 수행한 연구 과제를 이렇게 한 권의 책으로 모아 연구원 여러분의 연구결과가 실제 정책으로 이어져 경기도민의 건강한 삶과 쾌적한 환경을 지키는데 도움이 되기를 바랍니다.

연구원보 발간을 위해 수고해주신 모든 분들께 감사드리며 보건환경연구원의 지속적인 발전과 연구원 여러분의 건승을 기원합니다. 감사합니다.

2014년 3월

경기도지사 김문수



# 발 간 사



안녕하십니까? 경기도 보건환경연구원장 이정복입니다.

경기도의 보건·환경 분야에서 시험·연구를 맡고 있는 우리 연구원에서 연구원보를 발간하게 된 것을 기쁘게 생각합니다.

오늘날 지구환경은 기상이변과 같은 자연재해, 기후변화, 신종 전염병의 해외로부터의 유입, 황사, 오존층의 파괴, 환경과 인체를 위협하는 독성물질 증가 등으로 우리의 환경을 위협하고 있습니다.

이와 같은 문제들은 어느 한 국가만의 문제를 넘어서 지구촌 공동체의 문제로 능동적인 대처가 필요한 절박한 현실에 우리는 살고 있습니다.

특히 지난해 일본 원전사고 이후 방사능 불안감으로 인한 수산업계 피해와 조류인플루엔자를 비롯한 인체독감 유행, 중국발 미세먼지 등으로 도민들의 생활에 많은 피해와 불안감이 고조되었습니다.

이에 우리 연구원은 도민의 보건·환경에 대한 욕구충족을 위해서 조류인플루엔자 검사 등 감염병 예방체계 구축, 식·의약품 안전성 강화, 안전한 농수산물 공급을 위한 방사능검사 강화, 오존 및 초미세먼지 예·경보제 실시, 실내 공기질 검사, 사업장 폐기물 오염도 검사 등 도민들 실생활에 밀접한 다양한 사업을 수행하고 있습니다.

앞으로도 우리 연구원은 여러 학술기관과 공동연구 수행 등으로 연구원 역량강화를 통하여 도민들에게 도움을 주는 연구기관으로 거듭나겠습니다.

아울러 각종 검사업무 속에서도 우리의 연구성과가 담긴 연구원보를 발간함으로써 관련기관에 보건·환경 기초자료로 활용되어 도정발전에 도움이 되기를 바라며 바쁜 시험·검사업무에도 주목할 만한 연구성과를 이루어 낸 연구원 가족들에게 다시 한 번 감사의 말씀을 드립니다.

2014년 3월

경기도보건환경연구원장 이 정 복

## 일러두는 말

『본 연구원보』는 2013년도에 본원 및 북부지원에서 도정시책 과제로 발굴 추진하였던 연구사업을 중심으로 편집하였습니다.

2013년도 조사연구보고서를 과제단위로 수록하였으며, 경기도보건환경연구원보 투고규정, 부서별 전화번호를 수록하여 참고가 될 수 있도록 하였습니다.

특히 원고 작성 체제는 경기도보건환경연구원보 투고규정에 의거 작성함으로서 시·도 보건환경연구원, 학회 등에서 작성하고 있는 연구논문 체제와 그 틀을 같이 하였습니다.

해마다 발간하는 책이지만 보다 충실하고 내실 있게 꾸미려고 노력하였으나 미흡한 점이 한 두 가지가 아닐 것이라고 생각합니다.

부족한 부분을 지적해 주시면 다음 원보 제작에 참고하여 보다 나은 원보가 되도록 하겠습니다.

앞으로 많은 지도와 협조를 부탁드립니다.



## 목 차

|                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. 병원성 대장균에 의한 집단급식 식중독 발생동향 연구 .....                                                            | 3   |
| 2. 식중독관련 노로바이러스에 대한 분자 역학적 특성 .....                                                              | 23  |
| -노로바이러스 GII.4(2012, 시드니)형 중심으로-                                                                  |     |
| 3. 산화형 염모제의 <i>p</i> -phenylenediamine 등 알레르기 유발물질 분석 .....                                      | 37  |
| 4. 영양강화식품 중 비타민·무기질 함량 조사연구 .....                                                                | 49  |
| 5. 경기도 내 고등학생의 카페인 함유음료 섭취 실태조사 .....                                                            | 63  |
| 6. 경기 일부지역 노인과 젊은이들의 짠맛 및 단맛의 감지능에 관한 연구 .....                                                   | 81  |
| 7. <i>Bacillus cereus</i> 그룹의 독소유전자 유전특성 연구 .....                                                | 89  |
| 8. 경기도에 유통되는 수입농산물의 잔류농약 실태조사 .....                                                              | 103 |
| 9. 상추의 부위별 농약 잔류분포 특성 .....                                                                      | 113 |
| 10. Dispersive-Solid Phase Extraction(D-SPE)전처리 방법을 이용한 포도<br>및 레드와인의 폴리페놀 함량조사 및 동시분석법 연구 ..... | 123 |
| 11. 농산물 부위별 미네랄 및 중금속 함량 특성 .....                                                                | 137 |
| 12. 안산 스마트허브 유해 대기오염물질 오염 특성 .....                                                               | 145 |
| 13. 폐기물 소각시설의 온실가스 배출계수 산정 및 온실가스 저감방안 연구 ....                                                   | 157 |
| 14. 어린이 보육시설 실내공기질 조사연구 .....                                                                    | 167 |
| 15. 토지이용 형태에 따른 경기도 토양오염의 현황과 특징 .....                                                           | 175 |
| 16. 산림대기 중의 부유미생물 및 온실가스 분포 조사연구 .....                                                           | 187 |
| 17. Passive air sampler를 이용한 대기 중 PCBs 오염도 조사 .....                                              | 199 |
| 18. 활성슬러지공정에 의한 하수 내 중금속 제거특성에 대한 연구 .....                                                       | 205 |
| 19. 산업폐수의 오염유발 물질과 생태독성 평가 .....                                                                 | 215 |
| 20. 미세조류·세균 Consortium의 빛 파장별 하수 고도처리 특성 .....                                                   | 223 |
| 21. 도내 상수원의 냄새물질과 남조류의 상관관계 연구 .....                                                             | 235 |
| 22. 과산화수소를 이용한 유해 남조류의 선택적 제어 .....                                                              | 245 |
| 23. 영유아를 대상으로 한 유통식품 중 <i>Bacillus cereus</i> 오염실태 연구 .....                                      | 253 |
| 24. 어린이 기호식품 중 영양성분 실태조사 .....                                                                   | 259 |
| 25. 경기북부 다중이용시설 실내공기질 조사연구 .....                                                                 | 267 |
| 26. 경기북부 산업폐수 내 특정수질유해물질 검출 특성 .....                                                             | 275 |
| 27. 먹는 물 중 포름알데히드 함유실태 조사 및 위해성 평가연구 .....                                                       | 283 |

# 2013년 조사연구 보고

## 병원성 대장균에 의한 집단급식 식중독 발생동향 연구

김경아, 옹금찬, 정진아, 허정원, 허은선, 박성희, 최연숙, 윤미혜, 이정복  
미생물팀

### A study on the trend of food-borne disease outbreaks by pathogenic *E. coli* at group food service in Gyeonggi-do area

Kyung-A Kim, Kum-Chan Yong, Jin-A Jeong, Jeong-Weon Huh, Eun-Seon Hur,  
Sung-Hee Park, Yun-Sook Choi, Mi-Hye Yoon, and Jong-Bok Lee  
*Team of Microbiology*

**Abstract :** We investigated 19 accidents of food-borne disease outbreaks by pathogenic *E. coli* at school food service from 2010 to 2012 in Gyeonggi-do area and summarized the trend of recent food-borne disease outbreaks by region, month, school and pathotype of *E. coli*. Food-borne disease outbreaks by pathogenic *E. coli* were usually occurred in summer and fall shortly after the summer holidays and high school vacation. It was mainly reported on thursday, and the first patient occurred on wednesday(37%) and thursday(37%). The exposure of risk was estimated in the early weeks and kimchi(50%) was estimated as the food of the high risk responsible for occurrence. We examined 17 antimicrobial susceptibilities of 98 pathogenic *E. coli* isolates. Antibiotic resistance of pathogenic *E. coli* was most frequently observed to ampicilline(40%), followed by nalidixic acid(37%), trimethoprim/sulfamethoxazole(24%), and tetracycline(19%). 70% of isolates were resistant to more than one drug. The most prominent multiple drug resistance pattern was the ampicillin-trimethoprim/sulfamethoxazole(22%) and ampicillin-nalidixic acid-tetracycline(11%). The genetic relatedness of the *E. coli* isolates was examined by the use of PFGE analysis and grouped into eight major groups with 57% pattern similarity. The isolates showed the diverse patterns of PFGE, and the highest similarity patterns were observed with carrying the same virulence factors and similar antimicrobial susceptibilities. In some case, PFGE patterns and antimicrobial resistance of isolates were very similar to each other to be determined that the outbreaks was occurred by the same pathotype of *E. coli* derived from identical origin and both were very closely related.

**Key word :** pathogenic *E. coli*, school food service, antimicrobial susceptibility, PFGE

**요약 :** 2010년부터 2012년까지 3년간 병원성 대장균이 검출된 학교급식 식중독 사고는 2010년에 6건(32%), 2011년에 3건(16%), 2012년에 10건(53%)으로 총 19건이 발생하였고, 학교급식의 주된 운영방식은 직영(18건, 95%)이며 초등학교와 중학교보다 고등학교에서 식중독 사고가 많이 발생하였다. 월별로는 6월부터 9월까지 13건(65%)이 발생하였고 여름방학 전인 6, 7월보다 여름방학 후 학기 초인 8월말, 9월에 더 많이 발생하였다. 병원성 대장균에 의한 학교급식 식중독 발생사고는 목요일 7건(37%), 금요일 5건(26%)에 주로 신고되었으며, 최초환자는 수요일(7건, 37%)과 목요일(7건, 37%)에 주로 발생하고 추정위험에는 화요일(7건, 37%), 월요일(4건, 21%), 수요일(4건, 21%)에 노출되었다. 추정원인체로서 가능성이 높은 식품은 김치류가 50%(5건)를 차지하였다. 항생제 감수성 검사 결과 ampicillin 내성 39주(40%), nalidixic acid 내성 36주(37%), sulfamethoxazole/trimethoprim 내성 24주(24%), tetracycline 내성 19주(19%), ampicillin/sulbactam 내성 3주(3%), cefalotin 내성 3주(3%), cefazolin 내성 1주(1%), chloramphenicol에 내성 1주(1%)로 나타났다. 69주(70%)가 한 가지 이상의 항생제에 내성을 나타냈으며, 1제 내성 30주(31%), 2제 내성 23주(23%), 3제 내성 14주(14%)이며 4제, 5제에 대하여 각각 1주씩(1%)이었다. 총 12종의 다제 내성 양상이 분석되었고 NA 단일내성과 AM-SXT 내성, AM-NA-TE 내성이 각각 23주(23%), 22주(22%), 11주(11%)로 전체 내성의 56%를 차지하였다. 유전자의 양상을 PFGE로 분석한 결과 병원성 대장균 98균주는 57.6%의 similarity로 9개의 group과 95%의 similarity로 3개의 cluster, 31개의 profiles로 분류되었다. 항생제 감수성 유형과 유전자형은 각각의 개별적인 발생과 관련하여 매우 다양하였으나, 항생제 내성과 PFGE 유형(99.8%~100%)이 매우 유사하여 동일 기원유래의 균주로부터 식중독 사고가 발생한 것으로 추정이 가능하였다.

**주제어 :** 병원성 대장균, 학교급식, 항생제 감수성, PFGE,



## 1. 서론

대장균(*Escherichia coli*)은 사람과 포유류의 장관에 정착한 후 혐기적 환경을 조성하여 각종 병원성 세균의 장관내 서식을 억제하고, 비타민 K2를 생산하는 등 숙주와 이로운 공생관계를 형성하며<sup>1)</sup> 자연계에도 널리 분포하고 대부분은 병원성이 없다<sup>2,3)</sup>. 정상균총으로서 숙주와 공생관계에 있으며 비병원성인 일반적인 대장균이 동종, 이종간 수평적으로 병원성 유전자를 주고 받음으로써<sup>4)</sup> 병원성을 획득한 발전된 집단을 보통의 대장균과 구별하여 병원성 대장균으로 명하였는데, 한 가지 균종이 장관 내에서는 장염을, 장관 외에서는 요로감염, 패혈증, 뇌수막염 등 다양한 질병을 일으킨다<sup>5)</sup>. 병원성 대장균은 발병기전과 독성 인자 등에 의해 크게 장관병원성 대장균(enteropathogenic *E. coli*, EPEC), 장관독소원성 대장균(enterotoxigenic *E. coli*, ETEC), 장관출혈성 대장균(enterohemorrhagic *E. coli*, EHEC), 장관응집성 대장균(enteroaggregative *E. coli*, EAEC), 장관침입성 대장균(enteroinvasive *E. coli*, EIEC), 장관확산부착성 대장균(Diffusely Adherent *E. coli*, DAEC) 등 6개의 범주로 분류된다<sup>6)</sup>.

장관병원성대장균(EPEC)은 개발도상국에서 잠재적으로 치명적인 유아 설사의 중요한 원 인체로서 모든 병원성대장균 중 가장 잘 알려져 있다. 독소를 생산하지 않으며, 다양한 폭의 대형 바늘 같은 섬모성 부착인자를 사용하여 포유류의 소장내에 부착한 후 장관병원성대장균의 부착부위에서 정상적인 미세 융모의 소멸 즉 파괴를 일으킴과 동시에 세포골격형성에 관여하는 여러 인자 즉, actin,  $\alpha$ -actinin, myosin light chain, ezrin 및 talin의 축적으로 독특한 조직병리학적 병변현상(sttaching and effacing lesion, A/E lesions)인 받침대 구조물을 형성, 집락화하는 것이 특징이다. 미세융모의 파괴로 인한 흡수장애와 장관내 염증 등으로 수양성 설사를 유발한다<sup>5-8)</sup>.

장관독소원성 대장균(ETEC)은 개발도상국

유아와 여행자 설사의 주요 원인이며, 장관병원성대장균과 마찬가지로 다양한 섬모를 매개로 소장의 상부 점막층을 공략, 집락화한다. 인간과 동물에서 두 개의 장관독소(enterotoxin) 생산하는데 비브리오 콜레라의 독소와 유사하며 60℃ 10분간 처리에 독력을 상실하는 열민감성 독소(이열성, LT)와 100℃ 60분간 처리에도 독력을 상실하지 않는 열저항성 독소(내열성, ST) 중 하나 또는 두가지 모두를 인간과 동물의 소장에서 생산하여 복통을 수반한 장염을 일으킨다<sup>9)</sup>.

장관출혈성 대장균(EHEC)은 100개 미만의 개체에 의해서도 출혈성 대장염 및 용혈성 요독증후군을 일으키며 장관병원성대장균과 유사한 특징적인 조직병리학적 병변 즉 받침대 모양의 구조물을 형성하여 장관에 집락화한 후 강력한 세포독소성인 시가독소(Stx)를 생산하는 것이 특징이다<sup>10)</sup>.

장관침입성 대장균(EIEC)은 생화학적, 유전학적, 병리·생리학적으로 쉬겔라 종(*Shigella* spp.)과 밀접하게 연관되어 있으며, 발열, 복부 경련, 혈액성, 점액성 설사 등 침습성, 염증성 대장염을 일으켜 증상이 이질과 유사하다. 이는 세포 침입에 관련된 유전자를 보유한 병원성 플라스미드를 매개로 이질균처럼 대장 점막의 상피세포에 침입, 증식하며 세포가 수평적으로 이동, 확산이 가능하기 때문이다<sup>11-13)</sup>.

장관응집성 대장균(EAEC)은 소아와 성인에서 지속적인 설사를 유발하며 소장내 대장의 상피에서 stacked-brick(쌓아놓은 벽돌모양) 모양의 특징적인 집합성 부착현상을 나타낸다. 심한 수분 손실로 인한 탈수를 수반하나 발열, 구토, 혈변은 흔하지 않지만 간혹 만성 설사를 일으키기도 한다<sup>5)</sup>.

장관확산부착성 대장균(DAEC)은 돌이 지난 유아의 설사 원인균이며 소장 상피세포에 특징적인 신호전달효과를 유도하여 긴 손가락 모양의 돌기세포로 세균 주위를 감싸게 하는 것이 특징이다<sup>5, 8, 12)</sup>.

학교급식은 1993년 초등학교 급식이 실시된 이후 2003년부터 초·중·고등학교에 대한 전

면급식이 전국으로 확대 실시되었고, 2006년 위탁급식에 의한 노로바이러스성 대형 식중독 발생을 계기로 개정된 학교급식법 제15조에 따라 다수의 학교의 급식운영방식이 위탁에서 직영으로 변경되었다. 2012년 현재 100%의 학교에서 거의 모든 학생(99.5~99.9%)이 학교급식을 제공 받고 있다<sup>15)</sup>.

학교급식 식중독 사고는 2006년 이후 감소 추세였다가 2012년 처음으로 상승세로 돌아섰으며 특히 2007년 75건 이후 5년 만인 2012년에는 57건이 발생하였고 환자수는 3,185명으로 2011년 2,061명보다 54.5%나 증가하였으며 학교급식 식중독 사고의 원인균으로는 병원성 대장균이 42.6%를 차지하였다<sup>16)</sup>.

본 연구에서는 2010부터 2012년까지 3년 동안 병원성 대장균에 의해 발생한 대규모 학교급식 식중독의 발생양상을 분석하고 검출, 순수 분리된 병원성 대장균의 항생제 내성 및 유전적 특성을 조사하여 역학적 연관성을 파악함으로써 식중독 예방을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1 병원성 대장균 유래 학교급식 식중독 발생동향 분석

2010년부터 2012년까지 3년 동안 발생한 경기도내 학교급식 식중독 사고 중 병원성 대장균이 검출된 19건에 대하여 시군 보건소에서 작성한 식중독 역학조사 결과보고서를 질병관리본부 역학조사과로부터 수집하여 검토, 분석하였다<sup>17~33)</sup>.

### 2.2 병원성 대장균의 분리 및 동정

2010년부터 2012년까지 경기도내에서 발생한 학교급식 식중독 사고로 부터 분리한 병원성 대장균 98주를 사용하였다. 병원성 대장균의 분리를 위해 MacConkey(Oxoid, UK) 평판배지에 검체를 도말한 후 37℃에서 18~24시간

배양하고 의심집락으로 분홍색 집락을 선택한 후 *E. coli* PCR kit (Kogene, Korea)를 사용하여 병원형을 확인하였다. PCR에 사용된 target 유전자로 EHEC는 VT1과 VT2, ETEC는 ST와 LT, EPEC는 eaeA와 bfpA, EIEC는 inv, 그리고 EAEC는 aggR이었다. 이들 유전자를 가진 집락을 순수 분리한 후, VITEK GN card(BioMérieux, France) 등 생화학적 검사로 최종적으로 병원성 대장균을 동정하였다. 분리된 균주는 CryoCare Bacteria Preservers(KEY Scientific Products, USA)에 넣어 -80℃ deep freezer에 보관하였다가 다음 실험에 사용하였다.

### 2.3 항생제 감수성 시험

항생제 감수성 시험은 VITEK 2 AST-N169 test kit(BioMérieux, France)를 사용하였다. 순수 분리한 균주를 TSA 배지(Oxoid, UK)에서 37℃, 18~24시간 동안 배양한 후 half saline에 부유시켜 MacFarland 0.5로 조정, VITEK 2를 사용하여 항생제감수성 실험을 실시하였다. 사용된 항생제는 ampicillin, amoxicillin/clavulanic acid, ampicillin/sulbatacm, cefalotin, cefazolin, cefotetan, cefoxitin, cefotaxime, ceftriaxone, imipenem, amikacin, gentamicin, nalidixic acid, ciprofloxacin, tetracycline, chloramphenicol, sulfamethoxazole/trimethoprim 등 17종이었다.

### 2.4 PFGE(Pulsed-field gel electrophoresis) 분석

병원성 대장균의 PFGE분석은 표준화된 국가감시 실험실 방법인 PulseNet 방법(KCDC)으로 실시하였다. 분리된 균주는 TSA배지(Oxoid, UK)에 37℃, 18~24시간 동안 순수 분리한 후 균을 멸균된 면봉으로 묻혀낸 다음, 2 mL의 cell suspension TE (100 mM Tris pH 7.5 and 100 mM EDTA, pH 8.0)에 섞어 20%의 투명도로 현탁시켰다. 현탁액 200 µL를 1.5 mL tube에 넣고 1.2% plug용 seakem gold agarose 200 µL를 넣어 가볍게 섞은 후 바로 plug mold에 넣어 굳혔다. 2 mL tube에 ES buffer(0.5 M

EDTA, pH 8.0; 1% sodium lauroyl sarcosine)와 proteinase K (20 mg/mL) 40 µL가 첨가된 lysis solution 1.5 mL에 잘 굳은 plug를 넣고 55°C 진탕 항온수조에서 1시간 동안 반응시켰다.

Plug wash TE buffer (10 mM Tris pH 7.5 and 1 mM EDTA, pH 8.0)를 밀폐된 용기나 PVC tube에 넣고 55°C 진탕 항온수조(150-175 rpm)에서 20분 동안 plug를 세척하였다. 위의 과정을 5회 반복 실시한 후 세척이 끝난 plug를 1 mm 두께로 잘라 40 U/µL *Xba*I 제한효소 (Roche, USA)를 이용하여 37°C에서 2시간 30분 동안 반응시키고 제한효소를 처리한 plug gel을 전기영동 장치(CHEF DR3, Bio Rad, USA)를 사용해 initial time 2.16 s, final time 54.17 s, 전압 6 v/cm, 120°C, 18시간 동안 전기영동하였다. 표준균주로 *S. enterica* serotype Braenderup H 9812(ATCC #BAA-664)를 size marker로 사용하였으며 실험은 분리균주와 동일하게 실시하였다. 전기영동이 완료되면 cyber gold 염색시약(Invitrogen, USA)에 gel을 넣어 30분간 염색을 하였다. 염색이 끝나면 증류수를 이용하여 1시간 동안 탈색을 시킨 후 UV로 확인하였다. 확인된 사진은 Bionumerics 프로그램을 이용하여 항생제 감수성 실험결과와 함께 분석하고 dendrogram은 unweighted pair group method with arithmetic averages(UPGMA) 방법으로 작성하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 병원성 대장균에 의한 집단급식 식중독 발생 동향

경기도의 전체 식중독 발생현황은 2003년 14건(환자수 1,170명), 2004년 34건(환자수 2,980명), 2005년 14건(환자수 1,196명), 2006년 52건(환자수 1,797명), 2007년 115건(환자수 1,724명), 2008년 75건(환자수 2,163명), 2009년 47건(환자수 1,073명), 2010년 69건(환자수 2,694명), 2011년 62건(환자수 1,505명), 2012년 90건(환자수 1,078명)으로 2006년 이후 급증하여 2007년에

발생사고 수가 최고 정점을 찍은 후 2009년에 다소 감소하는 듯 하였으나 2010년부터 다시 증가 추세에 있다. 이와 같은 경기도의 전체 식중독 발생건수는 최근 10년간 우리나라 전체 식중독 발생사고 572건(환자수 78,394명) 대비 발생건수와 환자수가 각각 572건(22.5%), 17,680명(22.6%)로 매우 높은 수치이다<sup>16)</sup>. 특히 경기도내 집단급식 식중독 환자수는 경기도 전체 식중독 발생 건수 대비 2010년 전체의 60.4%, 2011년 31.6%, 2012년 40.7%이며<sup>15)</sup>, 집단급식 식중독의 경우 대규모로 환자가 발생하여 빠르게 확산될 잠재적 요인이 충분히 내포되어 있어 심각한 식중독 사고로 발전할 가능성이 상당히 높다.

2010년부터 2012년까지 3년 동안 발생한 학교급식 식중독 사고 중 병원성 대장균이 검출된 학교급식 식중독 사고는 2010년 6건(32%), 2011년 3건(16%), 2012년 10건(53%)으로 총 19건이며, 식중독 유행이 종결된 후 시군 보건소에서 작성하여 보고한 역학조사 결과보고서를 질병관리본부 역학조사과로부터 수집, 검토한 후 병원성 대장균에 의한 학교급식 식중독의 특징과 역학적 발생양상을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다.

학교급식의 운영형태로는 직영운영 18건(95%), 위탁운영 1건(5%)으로 주된 운영방식은 직영이었으며(Fig. 1. b), 학교별로는 초등학교와 중학교보다 고등학교에서 많이 발생하였다. 고등학교가 13건으로 68%를 차지하여 초·중학교(각각 3건)의 2.2배 더 많이 발생하는 것으로 분석되었다(Fig. 1. c). 이는 고등학생이 초등학교생과 중학생에 비해 호흡량과 체용적이 더 클 뿐만 아니라 식품의 섭취량, 신진대사량이 월등히 많은 시기이기 때문이라고 추정된다<sup>34)</sup>.

월별로 기온이 높은 6월부터 9월까지 13건이 발생하여 전체 병원성 대장균 식중독 사고의 65%에 달하였고, 또한 여름방학 전인 6, 7월보다 여름방학 후 학기 초인 8월말, 9월에 더 많이 발생하였다(Fig. 1. d, e). 계절별로 봄(3-5월) 3건(16%), 여름(6-8월) 9건(47%), 가을(9-11월) 6건(32%), 겨울(12-2월) 1건(5%) 순으로

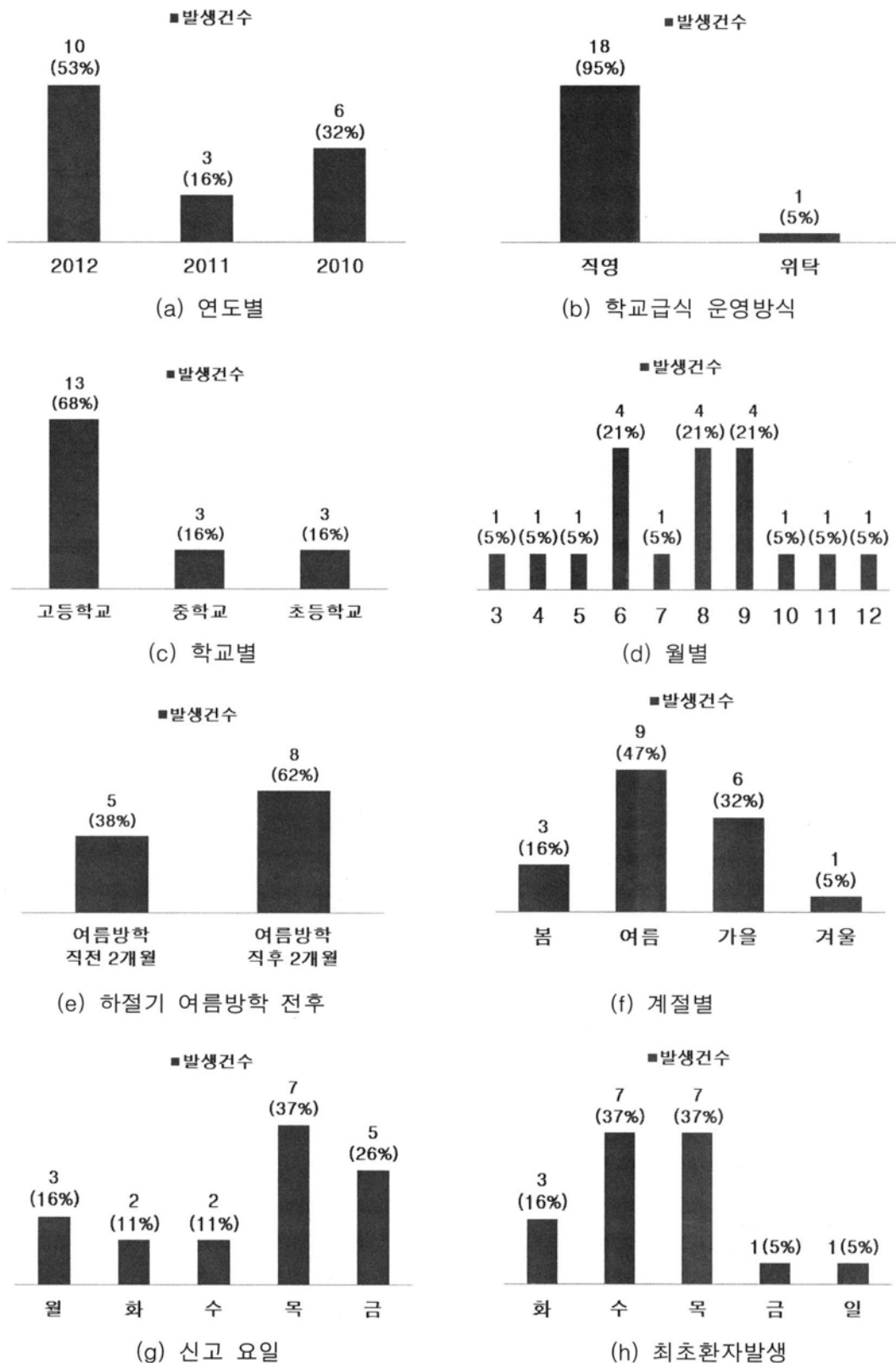


Fig. 1. The trend of foodborne disease by pathogenic *E. coli* at school food service in Gyeonggi-do



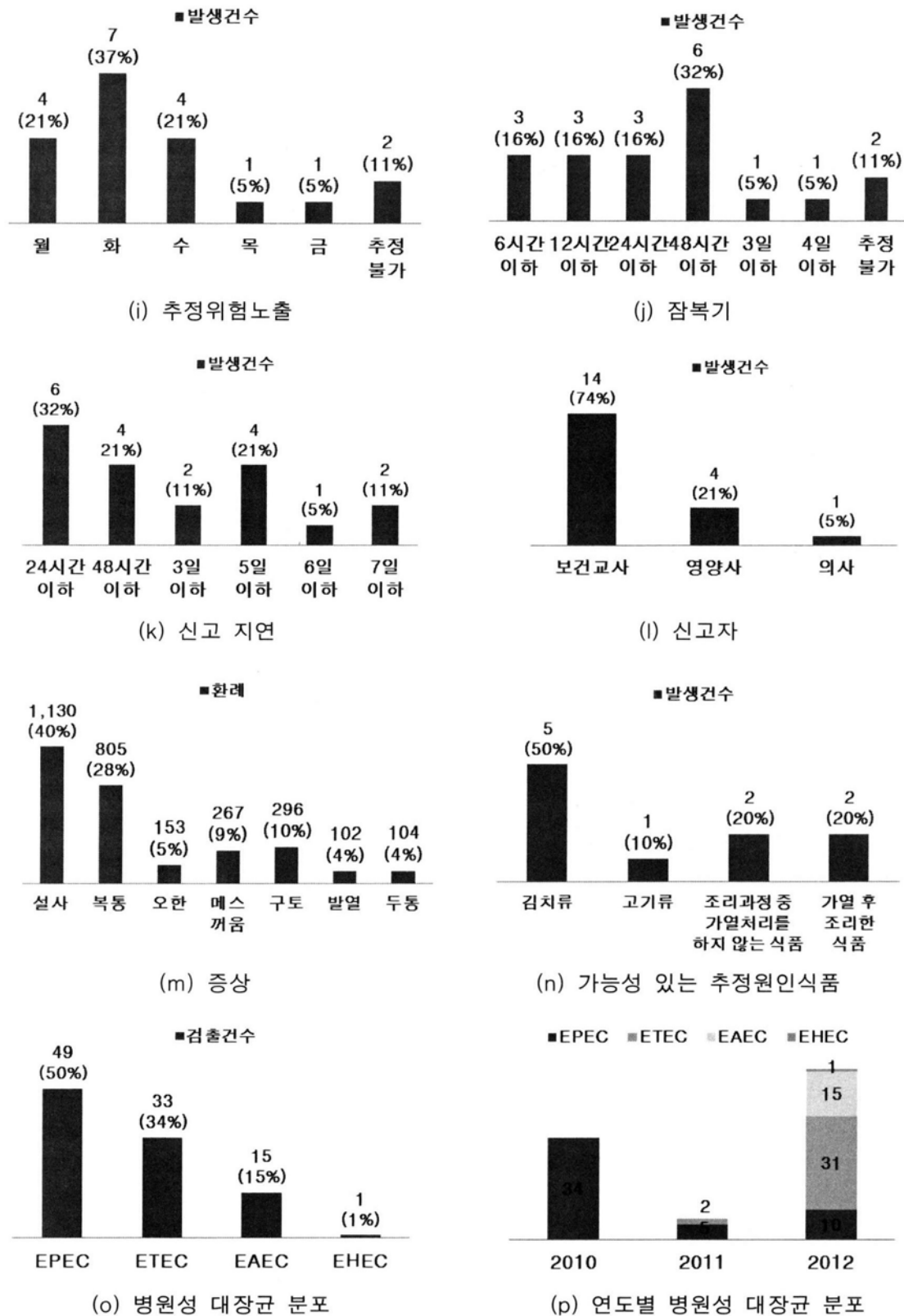


Fig. 1. The trend of foodborne disease by pathogenic *E. coli* at school food service in Gyeonggi-do

발생하여 세균성 식중독의 전형적인 발생시기인 하절기에 주로 발생하여 계절적 특성이 뚜렷하였다(Fig. 1. f). 지구온난화로 인한 이상기후변화 아열대성기후로의 진행되어 계절적인 기온의 상승이 빠르고 습도가 높은 기간의 장기간 지속으로 하절기가 길어지는 점을 고려할 때 학교급식의 식자재와 위생에 중점적인 관리가 필요할 것이다.

병원성 대장균에 의한 학교급식 식중독 발생 사고 신고는 목요일 7건(37%), 금요일 5건(26%)으로 주 후반에 주로 신고 되었으며, 최초 환자는 수요일(7건, 37%)과 목요일(7건, 37%)에 주로 발생하였고, 화요일(3건, 16%), 금요일과 일요일(1건, 5%)이 뒤를 이었다(Fig. 1. g, h). 추정위험에 노출된 시기는 화요일(7건, 37%), 월요일(4건, 21%), 수요일(4건, 21%) 순으로 주 초 및 주 중반(79%)에 주로 노출되었다(Fig. 1. i). 잠복기는 48시간 이내가 6건(32%), 6시간 이하, 12시간 이내, 24시간 이내가 각각 3건씩(16%)으로 잠복기가 6시간 이내부터 48시간 이내인 경우가 전체의 79%를 차지하였다(Fig. 1. j). 식중독 발생신고는 주로 보건교사(74%)에 의해서 보건소로 신고가 되었는데, 24시간 이내, 48시간 이내에서 각각 6건(32%), 4건(21%)으로 신고율이 높게 나타났고(52%), 2건 중 1건은 신속하게 신고되는 편이었으나 4~7일까지 신고가 지연되는 경우도 다수를 차지하였으며(7건, 37%), 주된 증상은 설사(40%, 1,130명)와 복통(28%, 805명)이었다(Fig. 1. k, l, m).

식품섭취이력 조사를 통하여 추정원인체로서 가능성이 높은 식품은 김치류가 50%(5건)로 총각김치 3건, 알타리김치, 배추김치가 원인식품으로 추정되었다. 그 외에 조리과정 중 가열처리를 하지 않은 식품이 2건(양상추 샐러드, 상추겉절이), 쫄면야채무침, 계란부추국과 같이 가열 후 조리한 식품이 2건, 고기류가 1건으로 나타났다(Fig. 1. n). 조 등<sup>35)</sup>은 집단급식 식단에서 식중독 유발 가능성이 높은 메뉴를 조사하였는데 식중독 유발 가능성이 가장 높을 것으로 예측된 메뉴는 복합조리식품인 ‘비빔밥’이 1 순위로, 그 뒤로는 ‘콩나물무침’,

‘시금치나물’이 있으며 ‘오이생채’, ‘무생채’, ‘도라지생채’ 등의 생채류가 그 뒤를 이었으나 발효식품인 ‘김치’는 식중독 유발가능성이 가장 낮을 것으로 예측하여 본 연구와 다르게 분석되었다.

김치는 우리나라를 대표하는 전통적인 발효식품으로 매일 식단에 빠지지 않고 오르는 음식이지만, 학교급식과 같은 단체급식업소에서는 간편성과 효율성이라는 장점과 더불어 작업시간의 감소, 조리인력 절감, 조리과정 단축 목적으로 식품제조시설에서 대량생산된 김치를 식재료로 납품 받고 있는 실정이다.

식품공전에서 김치류는 살균포장제품에 한하여 대장균균 음성으로 규정하고 있으나, 유통 중인 살균되지 않은 포장 김치류가 “더이상 가열처리를 하지 않고 그대로 섭취되는 식품”임에도 불구하고 대장균이나 대장균군과 같은 분변오염의 지표세균에 대한 검사를 피해가고 있는 실정이다. 학교급식의 양적 성장과 함께 식중독 발생건당 환자수가 증가하여 식중독 발생 규모가 대형화되고 있고 학교급식에서의 식중독 발생원인으로 위생관리의 부재에 대하여 자주 지적된 것과는 달리, 최근에는 식재료의 안전성에 대한 문제가 제기되고 있으므로<sup>36)</sup> 집단급식 안전성 확보 및 식중독 방지를 위해 제도 개선을 통한 강화가 시급하다고 생각된다.

환자로부터 분리된 병원성대장균은 장관병원성 대장균(EPEC) 49주(50%), 장관독소원성 대장균(ETEC) 33주(34%), 장관응집성 대장균(EAEC) 15주(15%), 장관출혈성 대장균(EHEC) 1주(1%)였다. 2010년에 EPEC 34주, 2011년에 EPEC 5주, ETEC 2주, 2012년에는 EPEC 10주, ETEC 31주, EAEC 15주, EHEC 1주가 분리되어 2010년에는 EPEC가, 2012년에는 ETEC가 주를 이루었다(Fig. 1. o, p). 분리된 병원성 대장균은 학생에게서 분리된 균주가 85건(87%), 조리종사자 13건(13%)였다. 조 등<sup>35)</sup>이 미래 집단급식 식중독 발생양상 예측 결과 식중독 원인체의 향후 문제 발생 가능여부에 대하여 전문가 20인 전원이 *L. monocytogenes*와 함께 병원성 대장균 중 장관병원성대장균(EPEC)을 지

**Table 1. Antimicrobial resistance of pathogenic *E. coli* isolated from food borne disease outbreaks at school food service in Gyeonggi-do**

| Class                                              | Antimicrobial agents          | abbreviation | No. of isolates(%, n=98) |              |             |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------------------|--------------|-------------|
|                                                    |                               |              | Resistant                | Intermediate | Susceptible |
| Penicillins                                        | Ampicillin                    | AM           | 39 (40)                  | 0 (0)        | 59 (60)     |
| $\beta$ -lactams/<br>$\beta$ -lactamase inhibitors | Amoxicillin/Clavulanic acid   | AMC          | 0 (0)                    | 2 (2)        | 96 (98)     |
|                                                    | Ampicillin/Sulbactam          | SAM          | 3 (3)                    | 24 (25)      | 71 (72)     |
|                                                    | Cefalotin                     | CF           | 3 (3)                    | 28 (29)      | 67 (68)     |
| Cephalo-<br>sporins                                | Cefazolin                     | CZ           | 1 (1)                    | 1 (1)        | 96 (98)     |
|                                                    | Cefotetan                     | CTT          | 0 (0)                    | 0 (0)        | 98 (100)    |
|                                                    | Cefoxitin                     | FOX          | 0 (0)                    | 0 (0)        | 98 (100)    |
|                                                    | Cefotaxime                    | CTX          | 0 (0)                    | 0 (0)        | 98 (100)    |
|                                                    | Ceftriaxone                   | CRO          | 0 (0)                    | 1 (1)        | 97 (99)     |
| Cabarpenem                                         | Imipenem                      | IPM          | 0 (0)                    | 0 (0)        | 98 (100)    |
| Aminoglycosides                                    | Amikacin                      | AN           | 0 (0)                    | 0 (0)        | 98 (100)    |
|                                                    | Gentamicin                    | GM           | 0 (0)                    | 0 (0)        | 98 (100)    |
| Quinolones                                         | Nalidixic acid                | NA           | 36 (37)                  | 0 (0)        | 62 (63)     |
|                                                    | Ciprofloxacin                 | CIP          | 0 (0)                    | 0 (0)        | 98 (100)    |
| Tetracycline                                       | Tetracycline                  | TE           | 19 (19)                  | 0 (0)        | 79 (81)     |
| Phenicol                                           | Chloramphenicol               | C            | 1 (1)                    | 6 (6)        | 91 (93)     |
| Sulfonamides                                       | Sulfamethoxazole/trimethoprim | SXT          | 24 (24)                  | 0 (0)        | 74 (76)     |

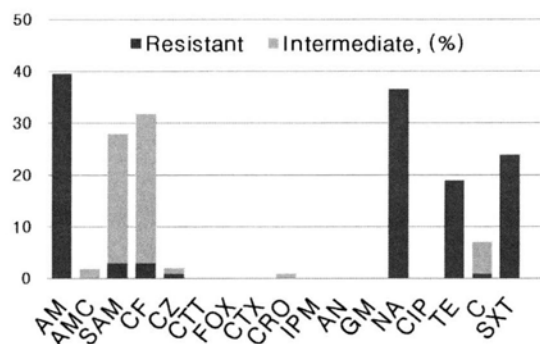
목하였고, 발생시기에 대하여는 *Escherichia coli*(EPEC)는 3년 이내로 발생시기를 예측한 바 있어, 병원성대장균 중 EPEC와 ETEC에 의한 식중독 발생은 추후에도 주의 깊은 관찰이 필요할 것으로 판단된다.

### 3.2 항생제 감수성 특성

항생제는 의료기관에서 세균성 감염증 환자의 치료를 목적으로 사용하는 것 외에 동물의 질병치료는 물론 축·수산 산업의 사료에 첨가되기도 하고 생활용품에도 사용되는 등 생활환경과 밀접한 관계가 있다. 성장촉진제로도 많이 사용되었는데 이 경우 가축 체중이 5% 정도 증가한다고도 알려져 있다<sup>37)</sup>. 그러나 최근에는 축산농가에서 항생제 오남용으로 인한 내성균의 출현으로 유럽에서는 의약용으로 쓰이는 항생제의 축산용 사용을 금지하게 되었다<sup>38)</sup>.

학교급식 식중독 유래로 분리된 병원성 대장

균 98주의 항생제 감수성 시험에 사용된 한국형 항생제 17종 목록은 Table 1과 같다. 학교급식 유래 식중독 사고에서 분리한 병원성 대장균 98건 중 69건이 8종의 항생제에 대해 내성을 나타내었다(Table 1, Fig. 2). 항생제별 내성율은 penicillin 계열의 ampicillin에 내성인 균주



**Fig. 2. Antimicrobial resistance of pathogenic *E. coli* isolated from food borne disease outbreaks at school food service in Gyeonggi-do**

**Table 2. Annual resistant rates of antibiotics in pathogenic *E. coli* isolated from food borne disease outbreaks at school food service in Gyeonggi-do**

| Antibiotics | No. of drug resistant isolates |      |      | total |
|-------------|--------------------------------|------|------|-------|
|             | 2010                           | 2011 | 2012 |       |
| AM          | 23                             | 3    | 13   | 39    |
| SAM         | 1                              | 1    | 1    | 3     |
| CF          | 0                              | 1    | 2    | 3     |
| CZ          | 0                              | 0    | 1    | 1     |
| NA          | 0                              | 0    | 36   | 36    |
| C           | 1                              | 0    | 0    | 1     |
| SXT         | 23                             | 1    | 0    | 24    |

가 39건(40%), quinolones 계열의 1세대 항생제 nalidixic acid(NA)에 내성인 균주가 36건(37%), sulfonamides 계열의 sulfamethoxazole/trimethoprim (SXT)에 내성인 균주가 24건(24%), tetracycline 계열의 tetracycline(TE)에 내성인 균주가 19건(19%),  $\beta$ -lactams/ $\beta$ -lactamase inhibitors 계열의 ampicillin/sulbactam(SAM)에 내성인 균주가 3건(3%), cephalosporins 계열의 1세대 항생제 cefalotin(CF), cefazolin(CZ)에 내성인 균주가 각각 3건(3%), 1건(1%), phenicol 계열의 chloramphenicol (C)에 내성인 균주가 1건(1%)이었다. 2010년과 2012년 분리균주는 주로 각각 AM과 SXT, AM과 NA에 내성을 나타내었다(Table 2).

**Table 3. Distribution of antimicrobial resistance patterns of pathogenic *E. coli* isolate by year**

| Multi-drug resistance | No. of drug resistant isolates |      |      | Total    |
|-----------------------|--------------------------------|------|------|----------|
|                       | 2010                           | 2011 | 2012 |          |
| none                  | 10                             | 4    | 15   | 29(30%)  |
| 1 drug                | 1                              | 1    | 28   | 30(31%)  |
| 2 drugs               | 22                             | 0    | 1    | 23(23%)  |
| 3 drugs               | 1                              | 1    | 12   | 14(14%)  |
| 4 drugs               | 0                              | 1    | 0    | 1(1%)    |
| 5 drugs               | 0                              | 0    | 1    | 1(1%)    |
| Total                 | 34                             | 7    | 57   | 98(100%) |

Cephalosporins 계열의 2세대 항생제 cefotetan (CTT), cefoxitin(FOX)와 cephalosporins 계열의 3세대 항생제 cefotaxime(CTX), cabarpenem 계열의 imipenem(IPM), aminoglycosides 계열의 amikacin (AN), gentamicin(GM), quinolones 계열의 2세대 항생제 ciprofloxacin(CIP)에는 98주가 100% 감수성 균주로 확인되었고, cephalosporins 계열의 3세대 항생제 ceftriaxone(CRO)와  $\beta$ -lactams/ $\beta$ -lactamase inhibitors 계열의 amoxicillin/clavulanic acid에는 각각 99%와 98%의 감수성을 보였다. cephalosporins 계열의 1세대 항생제 cefalotin(CF),  $\beta$ -lactams/ $\beta$ -lactamase inhibitors 계열의 ampicillin/sulbactam(SAM), phenicol 계열의 chloramphenicol (C)은 각각 29%, 25%, 6%가 중간내성을 나타내 내성이 진행 중인 것으로 관찰되었다.

98주의 분리된 병원성대장균의 다제 내성 양상은 Table 3과 같다. 69주(70%)가 한 가지 이상의 항생제에 내성을 가지고 있었고, 1제 내성 30주(31%), 2제 내성 23주(23%), 3제 내성 14주(14%)이며 4제, 5제에 대하여 각각 1주씩(1%)이었다. 연도별 다제 내성 균주의 분포는 차이가 있었고 이는 개별 식중독 사고 발생과 관련이 있다.

병원성 대장균의 병원형에 따른 항생제 다제 내성 분포 양상은 Table 4와 같다. 총 12종의 다제 내성 양상이 분석되었고 NA 단일내성과 AM-SXT 내성, AM-NA-TE 내성이 각각 23주(23%), 22주(22%), 11주(11%)로 전체 내성의 56%를 차지하였다. AM-SXT 다제내성은 EPEC에만 존재하고 45%(22/49)의 EPEC에서 내성이 나타났으며 41%(20/49)는 17종 약제에 감수성이 있었다. LT(열민감성)와 ST(열저항성) 독소 유전자를 동시에 가진 ETEC의 88%(21/24)는 NA에 대하여 내성이 있었으며, AM-NA-TE 다제내성은 주로 EACE(67%, 10/15)에서 관찰되었다. 진 등<sup>39)</sup>은 설사증 환자에서 분리한 ETEC와 EAEC의 항생제 내성율을 비교하였는데 ETEC의 경우 NA(47%)에 대해 가장 높은 내성율을 보였고 TE(32%), AM-TIC(18%), SXT(15%)가 뒤를 이었으며, EAEC는 TE(57%), AM-TIC(54%), NA(46%), SXT(43%) 순으로

**Table 4. Antimicrobial resistance patterns of pathogenic *E. coli* isolated from food borne disease outbreaks at school food service in Gyeonggi-do**

| Multi-drug<br>resistance | Pattern         | Total<br>(%, n=98) | No. of isolates with pathotypes |       |    |    |      |      |
|--------------------------|-----------------|--------------------|---------------------------------|-------|----|----|------|------|
|                          |                 |                    | EPEC                            | ETEC  |    |    | EAEC | EHEC |
|                          |                 |                    |                                 | LT+ST | LT | ST |      |      |
| none                     | All sensitive   | 29 (30%)           | 20                              |       |    | 4  | 4    | 1    |
| 1 drug                   | AM              | 1 (1%)             |                                 |       | 1  |    |      |      |
|                          | C               | 1 (1%)             | 1                               |       |    |    |      |      |
|                          | NA              | 23 (23%)           |                                 | 21    |    | 2  |      |      |
|                          | TE              | 5 (5%)             | 2                               |       |    | 2  | 1    |      |
| 2 drugs                  | AM-SXT          | 22 (22%)           | 22                              |       |    |    |      |      |
|                          | NA-TE           | 1 (1%)             |                                 | 1     |    |    |      |      |
| 3 drugs                  | AM-CF-CZ        | 1 (1%)             | 1                               |       |    |    |      |      |
|                          | AM-NA-TE        | 11 (11%)           | 1                               |       |    |    | 10   |      |
|                          | AM-SAM-CF       | 1 (1%)             | 1                               |       |    |    |      |      |
|                          | AM-SAM-SXT      | 1 (1%)             | 1                               |       |    |    |      |      |
| 4 drugs                  | AM-TE-C-SXT     | 1 (1%)             |                                 |       | 1  |    |      |      |
| 5 drugs                  | AM-SAM-CF-NA-TE | 1 (1%)             |                                 | 1     |    |    |      |      |
|                          | Total           | 98 (100%)          | 49                              | 24    | 2  | 8  | 15   | 1    |

EAEC의 내성율이 EPEC에 비해 더 높고 다제 내성의 유형이 다양하다고 보고하였는 바, 병원성 대장균의 독성인자와 항생제 내성에 관여하는 이동성 유전요소의 다양함을 시사하는 것으로 생각된다.

항생제 내성의 1차적 원인은 병원의 항생제 오남용과 부적절한 사용과 관련이 있는데 보건복지부의 ‘인체용 항생제 사용량 조사’ 연구결과에 따르면 2005-2007년 3년간 매년 국내의 항생제 사용량은 줄어드는 추세이나 OECD에 속한 30개국의 항생제 사용량 자료와 비교하여 여전히 높은 수준에 속한다고 보고하였다. 항생제의 심각한 오남용과 내성균 발생의 1차적 원인은 병원의 항생제 사용과 관련이 있다<sup>40)</sup>.

또한 전체 항생제 사용량의 50% 정도를 소비할 것으로 추정되는 축·수산업에서 연간 1,500톤 정도의 항생제가 가축의 질병 치료뿐만 아니라 성장 촉진 목적으로 무분별하게 사용하고 있어 최근 축·수산식품의 항생제 문제가 두드러지게 부각되고 있다<sup>41)</sup>. 농림축산식품부의 자료에 의하면 비임상분야 항생제 판매량 중 tetracycline, penicillin, sulfonamides 계열 순으로 전체 판매량의 70%를 차지할 정도로 사용

빈도가 높다. 이 중 축산물의 종류에 관계없이 tetracycline, ampicillin, nalidixic acid 순으로 높은 내성을 나타내었다고 보고하였다<sup>42)</sup>. Tetracycline 계열 항생제는 전체 판매량의 절반가량을 차지하였으나 2007년 이후 사용량이 급격히 감소하였지만 2012년 현재 tetracycline, penicillin, sulfonamides 계열별 판매실적은 각각 282톤, 190톤, 102톤으로 매우 높은 실정이다<sup>43)</sup>.

학교급식 식중독 유래로 분리된 병원성 대장균 98주의 항생제 내성의 주된 특징은 항생제 역사에 있어 초기부터 사용량이 많았고 역사가 오래된 항생제인 AM, NA, SXT, TE 내성과 CF(cephalosporins 계열의 1세대 항생제), SAM 중간내성을 나타낸 점이다. 식중독 환자 유래 대장균의 항생제 내성율을 TE(59.0%), AM(32.8%), NA(18.9%), SXT(18.9%)으로 보고한 허 등<sup>44)</sup>의 연구결과와 지역사회 및 병원 임상검체에서 분리한 대장균의 TE, AM, NA에 대한 높은 내성율을 보고한 김 등<sup>45)</sup>과, 유통식품 유래 대장균의 높은 AM, TE, NA 내성율을 보고한 유 등<sup>46)</sup>의 연구결과와 내성율과 순서에 차이는 있으나 내성 양상이 유사하였다.

식품의약품안전처의 축·수산식품의 항생제



내성균 감소 추세에 대한 보고<sup>47)</sup>에 따르면, 유통 축·수산물에서 검출된 대장균의 tetracycline과 ampicillin 내성은 각각 2010년 66%, 55%, 2011년 51%, 52%로 높은 내성율을 유지하는 것에서 유추할 때 초기 항생제의 내성은 이미 자연계에 만연되어 있는 것으로 생각된다.

김 등<sup>48)</sup>이 한국제약협회에서 발간하는 ‘의약품 등 생산실적표’를 참고하여 국내 항생제 사용현황을 간접적으로 조사한 자료에 의하면  $\beta$ -lactamase inhibitors 복합체가 전체 penicillin 계열 항생제 생산량의 61%, 생산액의 88%로 대부분을 차지한다고 보고하였는데, 이는 SAM의 중간내성이 진행되는 것과 무관하지 않은 것으로 생각된다.

Penicillin 계열의 대표적인 항생제인 penicillin G가 그람양성 구균과 일부 그람음성 구균에만 항균력이 있고, 그람음성 간균에는 항균력이 없는 것과는 달리 1961년에 개발된 ampicillin은 일부 그람음성 막대균의 외막(outer membrane)을 투과하여 PBP(penicillin binding protein)와 결합하기 때문에 대장균, 살모넬라균 등을 비롯한 일부 그람음성 막대균에 항균력을 가지고 있다<sup>49)</sup>. 임상진단기준에 기준한 주요 감염병 원인균의 항생제 내성실태조사<sup>50)</sup>에 따르면 2012년 균혈증분리주와 요로감염분리주의 ampicillin 내성율은 각각 68.7%, 70.5%로 매우 높다. 또한 장 등<sup>51)</sup>은 과거에는 사용빈도가 매우 높았으나 최근에는 거의 사용되지 않고 있는 항생제 중의 하나인 ampicillin은 모든 균에서 내성을 보여 더 이상 사용이 어려울 것으로 보았다.

최초의 quinolones계 항생제인 nalidixic acid는 1962년에 말라리아 치료제인 클로로퀸(chloroquine)을 정제하는 과정에서 우연히 발견된 합성화합물로서 장내세균과 그람음성 세균에 강력한 살균효과가 있으며 작용범위가 일부 그람음성균에 국한되고 신속한 내성발현과 부작용 등의 많은 단점을 가지고 있어 비뇨기계 감염증에 일부 사용되었으나 1980년대 들어 플루오린(fluorine, F) 기와 피페라진(piperazine) 기를 붙임으로써 탄생한 fluoroquinolone 계열 항생제는 그람양성균에까지 작용범위가 넓어지고

부작용도 줄어들어 오늘날 적지 않은 비중으로 쓰임새가 많아진 항생제이다. 그러나 퀴놀론계 항생제는 기존의 항생제와 구조식이 달라 내성균의 발현이 어려울 것으로 예상하였으나, 예상과는 달리 내성균들이 빠르게 증가하고 있다고 알려졌다<sup>49)</sup>.

Tetracyclines 계열 항생제는 호기성 그람양성균 및 그람음성균, 혐기균, 리케치아, 마이코플라즈마, 클라미디아 등 여러 종류의 세균에 항균 효과가 우수하여 ‘광범위 항생제’로 알려지게 되었으나 1953년 최초로 테트라사이클린에 내성을 갖는 세균이 확인된 이후 현재는 다양한 세균에서 내성이 증가하여 더 이상 사용이 어려운 실정이다<sup>49)</sup>. 또한 tetracycline의 경우 가축에 가장 빈번하게 사용되는 항생제이며, 2011년 7월 이후 국내에서는 배합사료제조에 사용되는 성장촉진용 항생제의 사용을 전면 금지하였으나<sup>52)</sup> 사용이 중단된 이후에도 한번 획득한 내성은 장기간 지속되는 것으로 보고되고 있는 바<sup>53-55)</sup> 신중한 항생제 관리와 지속적인 내성균 모니터링이 필요할 것이다.

Sulfonamides 계열의 sulfamethoxazole/trimethoprim (SXT)는 핵산 합성의 중요한 전구물질인 엽산의 생합성 과정에 관여하는 두 가지 효소를 억제하는 기작으로 오랜 기간 동안 사용된 항생제로 quinolones계 항생제와 같은 신생물질로 빠르게 대체되고 있으나 본 연구 결과와 같이 약제에 대한 내성이 높게 나타난 연구<sup>39,44,56-58)</sup>가 다수 보고되어 있다.

Cephalosporins 계열 항생제는 현재 임상에서 가장 많이 사용되는 그룹으로 항균영역 및 특징에 따라 1세대부터 4세대까지로 구분되며 가장 많은 수의 항생제가 개발되어 있다<sup>49)</sup>. 1세대 항생제 cefalotin(CF), cefazolin(CZ)에 대하여 내성균주가 있으나 다른 항생제에 비해 내성율(각각 3%, 1%)은 낮으며 2, 3, 4세대 항생제에 대해서는 아직까지는 감수성임이 확인되었다. 그러나 cefalotin(CF)의 경우 중간내성이 29%로 내성 진행이 관찰되었으므로 각 분야의 항생제 사용량과 내성균의 출현에 대한 각별한 주의와 감시가 필요하다고 사료된다.

### 3.3 PFGE에 의한 병원성 대장균의 유전형 분석

병원체와 병원체 근원 사이의 유연관계를 정확하게 분석, 확인하는 것은 감염병의 역학적인 측면에서 매우 중요하며 감염질환의 관리와 발생, 예방에 필수적인 기초자료로 과거에는 serotyping, biotyping, bacteriophage typing 등 세균의 특성과약을 통한 분별력 실험법이 사용되었으나 1980년대 이후 분별력을 높이기 위해 Restriction Fragment Length Polymorphism (RFLP), Ribotyping, Multiple-Locus Variable-number tandem repeat Analysis (MLVA), PCR-based subtyping 등의 분자생물학적인 기법을 많이 활용하고 있다. PFGE는 RFLP 방법 가운데 하나로써 보통의 전기영동장치로는 분리할 수 없었던 큰 size의 DNA를 분리할 수 있고, 병원체 전체 DNA를 대상으로 실험이 가능하여 분별 능력에 있어 효과적인 방법이다<sup>59-61)</sup>.

2010부터 2012까지 3년 동안 학교급식 식중독 유래 병원성 대장균 98균주의 제한효소 *Xba I*에 의한 유전자의 양상을 PFGE 분석결과를 기준으로 dendrogram을 작성, 군집 분석과 항생제 내성 양상을 비교한 결과는 Fig. 3과 Table 5와 같다. Fig. 3에서와 같이 분석한 98주로부터 57.6%의 similarity로 9개의 group과 95%의 similarity로 3개의 clusters, 31개의 profiles로 분류되었다.

Group A는 2012년에 발생한 의왕시 고등학교 식중독 유래 1,3번 균주, 부천시 원미구 고등학교 식중독 유래 54번 균주, 김포시 고등학교 식중독 유래 57번 균주, 2011년 이천 고등학교 식중독 유래 58번 균주, 하남시 고등학교 식중독 유래 60, 61번 균주, 시흥시 초등학교 식중독 유래 62번 균주 및 2010년 시흥시 고등학교 식중독 유래 88, 90, 91번 균주 등 11주의 균주가 포함되어 있는 그룹이다. 88, 90, 91번 균주는 유사도가 100%이며 60, 61번 균주도 100%의 유사하여 PFGE 양상이 동일하였다.

Group B는 99.8~100%의 유사도가 있는 3개의 소그룹(가, 나, 다)으로 분류되었다. 소그룹

(가)는 2012년 시흥시 고등학교 식중독 유래 7~11번 균주, 시흥시 중학교 식중독 유래 13, 14, 16~18번 균주, 성남시 분당구 고등학교 식중독 유래 20~25번 균주, 안산시 단원구 고등학교 식중독 유래 27~30번 균주, 수원시 팔달구 고등학교 식중독 유래 34,39번 식중독 유래 균주 등 22주가 포함되어 있고, PFGE 양상이 동일할 뿐만 아니라 항생제 NA에 대한 내성 양상도 매우 유사하여 동일 기원에서 유래한 병원성대장균 ETEC에 의해 학교급식 식중독임을 확인하였다. 이들 식중독의 역학조사 결과보고서에 따르면 시흥시 고등학교 및 중학교, 성남시 분당구 고등학교, 안산시 단원구 고등학교 등 4개의 학교는 식자재 납품업체로부터 동일한 김치를 공급받았고, 학생들의 식품섭취이력조사를 통해 식중독의 추정원인식품으로 유력하게 김치가 지목되었다. 한편, 수원시 팔달구 고등학교의 경우 이상의 4개 학교 식중독과 동시에 발생하지는 않았으나 3개의 균주가 PFGE 양상이 동일하여 서로 연관성이 깊음을 추정할 수 있다. 소그룹 (나)에는 2012년 안산시 단원구 고등학교 식중독 유래 26번 균주, 부천시 소사구 중학교 식중독 유래 31번 균주가 포함되며, PFGE 양상 및 NA 내성 유사도가 100%로 서로 관련 가능성을 내포하였다. 소그룹 (다)는 2010년 안산시 단원구 고등학교 식중독 유래 23(65~87번)주의 EPEC로 구성되며, PFGE 양상이 99.8~100%로 일치하고, AM-SXT 내성 및 SAM 중간 내성 등 항생제 감수성 양상도 매우 유사한 것으로 보아, 동일 기원의 EPEC의 의한 식중독 사고였음을 확인되었다.

Group C는 2012년에 발생한 수원시 팔달구 고등학교 식중독 유래 41번 균주, 수원시 영통구 중학교 식중독 유래 44, 48, 49번 균주, 2010년 시흥시 고등학교 식중독 유래 96번 균주 등 5주의 균주가 포함되어 있으며 동일한 시기에 발생한 수원시 팔달구 고등학교와 영통구의 중학교 식중독은 분리된 EAEC 유사도가 100% 일치함으로 서로 밀접한 연관성이 있음을 알 수 있었다.

Group D는 2012년 의왕시 고등학교 식중독

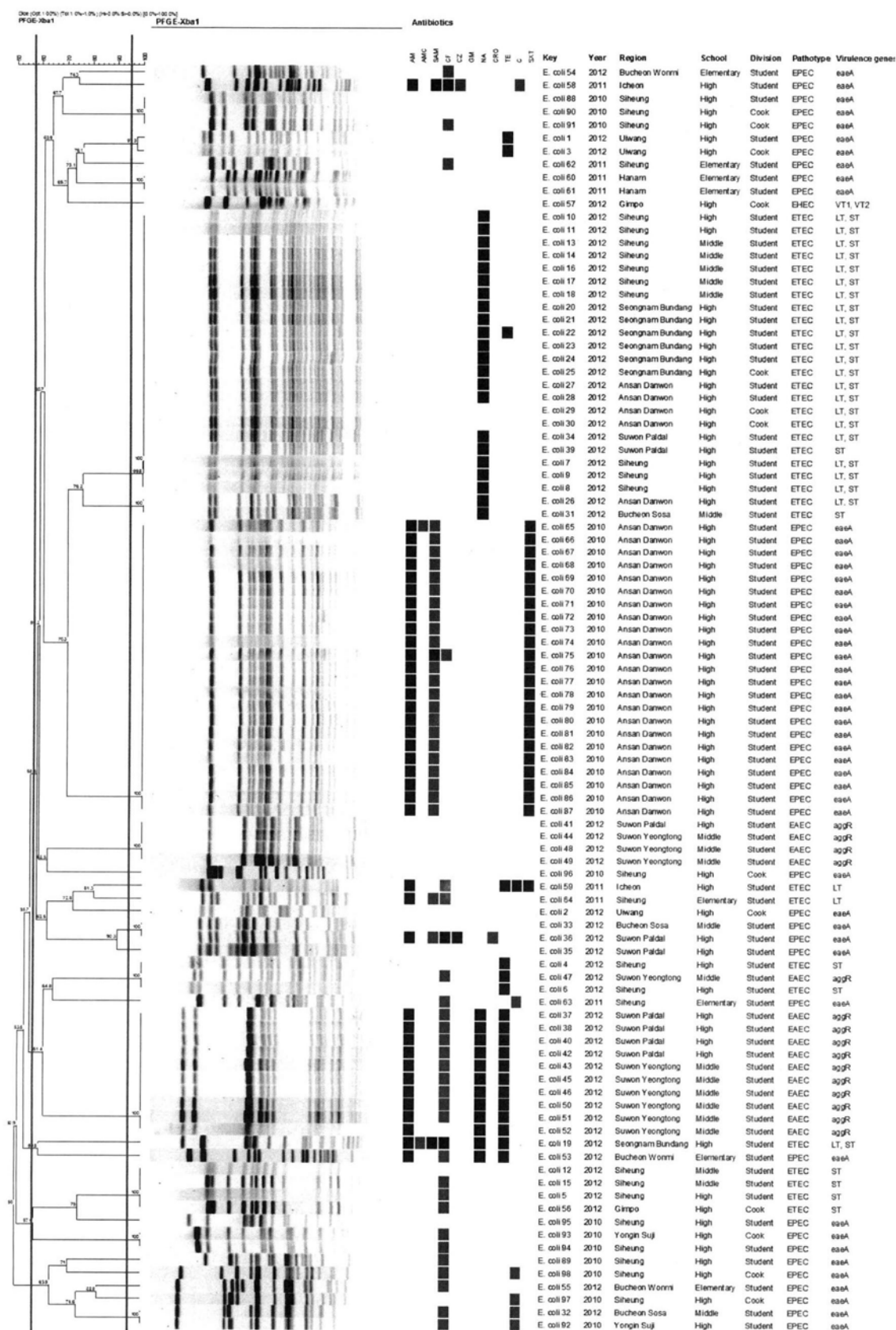


Fig. 3. Dendrogram of PFGE banding patterns of pathogenic *Escherichia coli* isolated from food borne disease outbreaks at school food service in Gyeonggi-do

**Table 5. Summary of PFGE banding patterns of pathogenic *Escherichia coli* isolated from food borne disease outbreaks at school food service in Gyeonggi-do**

| Year | Date  | City             | School     | No.of isolate (n) | No.of isolates | Group |   |   |   |   |   |   |   | Cluster | Pro-files | Similarity |
|------|-------|------------------|------------|-------------------|----------------|-------|---|---|---|---|---|---|---|---------|-----------|------------|
|      |       |                  |            |                   |                | A     | B | C | D | E | F | G | H |         |           |            |
| 2012 | 6.21  | Uiwang           | high       | 1~3 (3)           | 1,3            | A     |   |   |   |   |   |   |   | 4       | 4,5       | 97.3%      |
|      |       |                  |            |                   | 2              |       |   |   | D |   |   |   |   | 15      | 16        | 72.8%      |
| 2012 | 8.23  | Siheung          | high       | 4~11 (8)          | 7,9~11         |       | B |   |   |   |   |   |   | 8       | 9         | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 8              |       | B |   |   |   |   |   |   | 8       | 9         | 99.8%      |
|      |       |                  |            |                   | 4,6            |       |   |   |   | E |   |   |   | 18      | 19        | 100%       |
| 2012 | 8.24  | Siheung          | middle     | 12~18 (7)         | 13,14,16~18    |       |   |   |   |   |   |   |   | 8       | 9         | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 12,15          |       | B |   |   |   |   | G |   | 23      | 24        | 100%       |
| 2012 | 8.27  | Seongnam Bundang | high       | 19~25 (7)         | 20~25          |       | B |   |   |   |   |   |   | 8       | 9         | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 19             |       |   |   |   |   | F |   |   | 21      | 22        | 59.5%      |
| 2012 | 8.28  | Ansan Danwon     | high       | 26~30 (5)         | 27~30          |       | B |   |   |   |   |   |   | 8       | 9         | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 26             |       | B |   |   |   |   |   |   | 9       | 10        | 100%       |
| 2012 | 9.5   | Bucheon Sosa     | middle     | 31~33 (3)         | 31             |       | B |   |   |   |   |   |   | 9       | 10        | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 32             |       |   |   |   |   |   |   | H | 30      | 31        | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 33             |       |   |   | D |   |   |   |   | 16      | 17        | 100%       |
| 2012 | 9.6   | Suwon Paldal     | high       | 34~42 (9)         | 34,39          |       | B |   |   |   |   |   |   | 8       | 9         | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 37,38,40,42    |       |   |   |   | E |   |   |   | 20      | 21        | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 35             |       |   |   | D |   |   |   |   | 17      | 18        | 90.3%      |
|      |       |                  |            |                   | 36             |       |   |   | D |   |   |   |   | 16      | 17        | 100%       |
| 2012 | 9.10  | Suwon Yeongtong  | middle     | 43~52 (10)        | 41             |       |   | C |   |   |   |   |   | 11      | 12        | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 43,45,46,50~52 |       |   |   |   | E |   |   |   | 20      | 21        | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 44,48,49       |       |   | C |   |   |   |   |   | 11      | 12        | 100%       |
| 2012 | 11.7  | Bucheon Wonmi    | elementary | 53~55 (3)         | 47             |       |   |   |   | E |   |   |   | 18      | 19        | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 53             |       |   |   |   |   | F |   |   | 22      | 23        | 59.5%      |
|      |       |                  |            |                   | 54             | A     |   |   |   |   |   |   |   | 1       | 1         | 74.3%      |
| 2012 | 12.6  | Gimpo            | high       | 56~57 (2)         | 55             |       |   |   |   |   |   |   | H | 28      | 29        | 82.8%      |
|      |       |                  |            |                   | 56             |       |   |   |   |   |   | G |   | 23      | 24        | 100%       |
| 2011 | 5.26  | Icheon           | high       | 58~59 (2)         | 57             | A     |   |   |   |   |   |   |   | 7       | 8         | 69.7%      |
|      |       |                  |            |                   | 58             |       |   |   | D |   |   |   |   | 2       | 2         | 74.3%      |
| 2011 | 6.8   | Hanam            | elementary | 60~61 (2)         | 59             |       |   |   |   |   |   |   |   | 13      | 14        | 81.3%      |
|      |       |                  |            |                   | 60,61          | A     |   |   |   |   |   |   |   | 6       | 7         | 100%       |
| 2011 | 10.27 | Siheung          | elementary | 62~64 (3)         | 62             | A     |   |   |   |   |   |   |   | 5       | 6         | 73.1%      |
|      |       |                  |            |                   | 63             |       |   |   |   | E |   |   |   | 19      | 20        | 64.8%      |
|      |       |                  |            |                   | 64             |       |   |   | D |   |   |   |   | 14      | 15        | 81.3%      |
| 2010 | 4.19  | Ansan Danwon     | high       | 65~87 (23)        | 65~87          |       | B |   |   |   |   |   |   | 10      | 11        | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 88,90,91       | A     |   |   |   |   |   |   |   | 3       | 3         | 100%       |
| 2010 | 6.11  | Siheung          | high       | 88~91 (4)         | 89             |       |   |   |   |   |   |   | H | 26      | 27        | 71.0%      |
|      |       |                  |            |                   | 92             |       |   |   |   |   |   |   | H | 30      | 31        | 100%       |
| 2010 | 8.27  | Yongin Suji      | high       | 92~93 (2)         | 93             |       |   |   |   |   |   | G |   | 25      | 26        | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 94             |       |   |   |   |   |   | G |   | 26      | 27        | 100%       |
|      |       |                  |            |                   | 95             |       |   |   |   |   |   | G |   | 25      | 26        | 75.0%      |
| 2010 | 9.10  | Siheung          | high       | 94~98 (5)         | 96             |       |   | C |   |   |   |   |   | 12      | 13        | 62.5%      |
|      |       |                  |            |                   | 97             |       |   |   |   |   |   |   | H | 29      | 30        | 82.8%      |
|      |       |                  |            |                   | 98             |       |   |   |   |   |   |   | H | 27      | 28        | 71.0%      |

유래 2번 군주, 부천시 소사구 중학교 식중독 유래 33번 군주, 수원시 팔달구 고등학교 식중독 유래 35, 36번 군주, 2011년 이천시 고등학교 식중독 유래 59번 군주, 시흥시 초등학교 식중독 유래 64번 군주 등 6주가 포함되어 있으며, 2012년 부천 소사 33번과 수원 팔달 36번 EPEC 군주는 PFGE 양상이 동일하여 서로 연관성이 있을 가능성을 시사하였다.

Group E는 2012년 시흥시 고등학교 식중독 유래 4, 6번 군주, 수원시 팔달구 고등학교 식중독 유래 37, 38, 40, 42번 군주, 수원시 영통구 중학교 식중독 유래 43, 45~47, 50~52번 군주, 2011년 시흥시 초등학교 식중독 유래 63번 군주 등 14주로 구성되고, group E에 속하는 수원시 팔달구 고등학교와 영통구의 중학교 식중독 유래 EAEC 10주는 항생제 내성과 PFGE 양상이 일치하였다.

Group F에는 2012년 성남시 분당구 고등학교 식중독 유래 19번 군주, 부천시 원미구 초등학교 식중독 유래 53번 군주가 분류되었으나 유사도가 낮아 서로 연관성은 낮은 것으로 판단된다.

Group G는 2012년 시흥시 고등학교 식중독 유래 5번 군주, 시흥시 중학교 식중독 유래 12, 15번 군주, 김포시 고등학교 식중독 유래 56번 군주, 2010년 용인시 수지구 고등학교 식중독 유래 93번 군주, 시흥시 초등학교 식중독 유래 94, 95번 군주 등 다양한 식중독 사고 유래의 7주가 포함되어 있으나 분자역학적 연관성이 낮은 것으로 관찰되었다.

Group H는 2012년 부천시 소사구 중학교 식중독 유래 32번 군주, 부천시 원미구 초등학교 식중독 유래 55번 군주, 2010년 시흥시 고등학교 식중독 유래 89번 군주, 용인시 수지구 고등학교 식중독 유래 92번 군주, 시흥시 고등학교 식중독 유래 97, 98번 군주 등 다양한 식중독 사고 유래의 6주의 EPEC 군주가 포함되어 있으나 Group H와 마찬가지로 개별 식중독 사고 사이의 분자역학적 연관성이 낮은 것으로 관찰되었다.

2012년 6월 의왕시 고등학교 식중독 유래 3군주 중 Group A에 분류된 2군주는 학생과 조리종사자로부터 분리된 EPEC로 97.3%의 유사도, TE 내성이 일치하며, 연관성이 높은 것으로

확인되어 식중독의 원인체로 추정 가능성이 있다.

시흥시, 성남 분당구, 안산 단원구의 4개 학교에서 8월에 연속적으로 발생한 식중독의 경우 분리된 ETEC는 거의 대부분의 군주(21/27)가 그룹 B에 속하면서, 그룹 내에서 3개의 소그룹으로 나뉘어져 유사도 99.8%~100%로 연관성이 높은 반면, 몇몇(6/27)은 B 그룹이외에 F, G, H 그룹으로도 분류되었다. F, H 그룹으로 분류된 군주들(4,5,6,12,15)은 ETEC의 독성 인자인 enterotoxin LT와 ST 중 ST 유전자만이 확인되어, enterotoxin LT와 ST 모두의 유전자가 확인된 B그룹과는 PFGE 양상이 구별되었고, 그룹 G로 분류된 19번 군주의 항생제 내성 양상은 5제 내성으로 개별 성향을 나타내었으므로, 주요한 추정원인체는 그룹 B에 속하는 ETEC가 유력하다.

수원시의 팔달구와 영통구의 2개 학교 식중독 유래 19군주는 팔달구 고등학교 유래 그룹 F에 속하는 4군주(37,38,40,42)와 영통구 중학교 유래 6군주(43,45,46,50~52) 등 총 10주의 EAEC는 PFGE와 항생제 내성 양상이 일치하였다. 또한 두 학교 유래의 41,44,48,49번 군주는 C 그룹에 분류되면서 동일한 PEGE 양상과 17종 항생제에 대해 모두 감수성을 나타내는 등 동일 기원임이 확인되었다. 그룹 B로 분류된 2군주(34, 39)는 2012년 8월에 발생한 시흥시 등 4개 학교의 원인균으로 확실히 되는 ETEC와도 유사도 100%로 서로 밀접히 연관되어 있는 것으로 보아 학교급식에 식재료를 납품하는 업체는 상이하였으나 원인식품으로 가능성이 높게 추정된 김치는 서로 연관성이 있음을 추측할 수 있다.

부천시 소사구 중학교 유래 EPEC 2주와 ETEC 1주는 서로 연관성이 없으나, 각각 다른 그룹에서 PFGE 양상이 일치하기도 하였으며, 부천시 원미구 초등학교 유래 군주와 김포시 고등학교 유래 군주는 각각 서로 연관되어 있지 않아 원인균으로 추정이 어려웠다.

2011년에 발생한 병원성 대장균 유래 식중독 3건 중 하남시의 경우만이 PFGE 양상이 일치하여 원인균 추정이 가능하였고 그 외에

는 연관성이 낮은 것으로 확인되었다.

2010년 4월 안산시 단원구 고등학교에서 발생한 식중독 유래 EPEC 23주는 AM-SXT 항생제 내성과 PFGE 양상(유사도 99.8~100%)이 단일균주의 EPEC를 원인균으로 추정 가능성이 높을 정도로 매우 유사하였고, 그 외의 3건의 학교급식 식중독은 다른 식중독 사건 유래 균주와 유사성이 높은 경우도 발견되었으나(93,94), 개별 사건내 균주의 유사성이 낮아 원인균으로 추정이 불가능하였다.

학교급식 식중독 유래 병원성 대장균 98주의 PFGE 양상은 항생제 내성과 병원형 및 독성인자의 유전자 검출 결과와 밀접히 연관되어 있는 다수의 그룹이 확인되었다. 이는 병원성대장균이 트랜스포존, 플라스미드, 박테리오파지, 병원성 아일랜드 등과 같은 모바일 유전요소를 통해 동종 및 이종간 독성인자를 수평적으로 획득할 때에 여러 가지 독성 요인들이 동시다발적으로 함께 이동 가능하기 때문<sup>4,10)</sup>으로 추정된다. 진 등<sup>39)</sup>은 동일한 항생제 내성 양상을 가지더라도 PFGE 양상이 다른 경우와 그 반대의 경우에 대해 상호보완적 판단이 필요하다고 하였으며, 성 등<sup>62)</sup>은 항균제 내성, 혈청형 및 R plamid가 동일하거나 유사한 경우에도 PFGE 유형이 달라 PFGE 결과에 의한 균주 감별 효과는 약제내성, 혈청형 및 plamid 분석보다 우수하다고 하였다. 경기도내 학교 급식 유래 식중독에서 검출되어 병원성 대장균으로 동정된 98주의 식중독 원인체 추정에는 대규모 환자발생과 관련하여 병원성대장균의 검출율이 높은 2012년 8월 발생한 시흥시 등 4개 학교(ETEC 검출율 19.7%), 수원시 2개 구의 중·고등학교(EAEC 외 검출율 27.5%), 2010년 안산시 단원구 고등학교 식중독(EPEC 검출율 60.0%)의 경우, 항생제 내성과 PFGE 유형(99.8~100%)이 매우 유사하여 거의 일치하게 나타나는 것과 같이 항생제 내성과 유전자형은 밀접한 연관성이 확실히 되는 경우도 있으나, 집단 식중독 발생이더라도 주된 병원형의 검출율이 낮거나, 병원성대장균이 주된 감염원이 아니라면 항생제 내성과 유

전자형은 산발적 발생과 유사하게 다양할 수 있다. 따라서 이러한 경우 연관관계 분석과 원인체 추정을 위해 더 면밀한 조사가 필요할 것으로 생각된다.

## 4. 결론

1. 2010년부터 2012년까지 3년 동안 발생한 학교급식 식중독 사고 중 병원성 대장균이 검출된 식중독 사고는 2010년에 6건, 2011년에 3건, 2012년에 10건 3년간 총 19건이며, 검출된 병원성 대장균은 EPEC 49주, ETEC 33주, EAEC 15주, EHEC 1주의 병원성 대장균이 검출되었다.

2. 병원성 대장균에 의한 학교급식 식중독의 특징과 역학적 발생양상을 조사한 결과 초등학교와 중학교보다 고등학교(14건, 68%)에서 식중독 사고가 많이 발생하였으며 학교급식의 운영형태는 95%(19건)가 직영으로 운영되고 있었다.

3. 월별로 하절기인 6월부터 9월에 13건(65%)이 발생하였고 여름방학 전인 6, 7월보다 여름방학 후 학기 초인 8월말, 9월에 더 많이 발생하였다. 식중독 발생사고 신고는 목요일 7건, 최초환자는 수요일(7건, 37%)과 목요일(7건, 37%)에, 추정위험에 노출된 시기는 화요일(7건, 37%)이었으며, 잠복기는 24시간 초과, 48시간 이내가 6건(32%), 식중독 발생신고는 주로 보건교사(74%)에 의해서 보건소로 신고가 되었고, 4~7일까지 신고가 지연되는 경우도 다수를 차지하였다(7건, 37%).

4. 원인식품으로서 가능성이 높은 식품은 김치류가 50%(5건)로 총각김치 3건, 알타리김치, 배추김치가 원인식품으로 추정되었다. 그 외에 조리과정 중 가열처리를 하지 않은 식품이 2건(양상추 샐러드, 상추겉절이), 쫄면야채무침, 계란부추국과 같이 가열 후 조리한 식품이 2건, 고기류가 1건으로 추정되었다.

5. 환자로부터 분리된 병원성대장균은 장관



병원성 대장균(EPEC) 49주(50%), 장관독소원성 대장균(ETEC) 33주(34%), 장관응집성 대장균(EAEC) 15주(15%), 장관출혈성 대장균(EHEC) 1주(1%)였다. 2010년에 EPEC 34주, 2011년에 EPEC 5주, ETEC 2주, 2012년에는 EPEC 10주, ETEC 31주, EAEC 15주, EHEC 1주가 분리되어 2010년에는 EPEC가, 2012년에는 ETEC가 주를 이루었다. 학생에게서 분리된 균주가 85건(87%), 조리종사자 13건(13%)이었다.

6. 학교급식 식중독 유래 병원성 대장균 98주의 항생제별 내성율은 penicillin 계열의 ampicillin에 내성인 균주가 39건(40%), quinolones 계열의 1세대 항생제 nalidixic acid(NA)에 내성인 균주가 36건(37%), sulfonamides 계열의 sulfamethoxazole/trimethoprim(SXT)에 내성인 균주가 24건(24%), tetracycline 계열의 tetracycline(TE)에 내성인 균주가 19건(19%),  $\beta$ -lactams/ $\beta$ -lactamase inhibitors 계열의 ampicillin/sulbactam (SAM)에 내성인 균주가 3건(3%), cephalosporins 계열의 1세대 항생제 cefalotin(CF), cefazolin(CZ)에 내성인 균주가 각각 3건(3%), 1건(1%), phenicol 계열의 chloramphenicol(C)에 내성인 균주가 1건(1%)이었다.

7. 학교급식 식중독 유래 병원성 대장균 98주의 다제 내성 양상은 69주(70%)가 한 가지 이상의 항생제에 내성을 가지고 있었고, 1제 내성 30주(31%), 2제 내성 23주(23%), 3제 내성 14주(14%)이며 4제, 5제에 대하여 각각 1주씩(1%)이었다. 총 12종의 다제 내성 양상이 분석되었고 NA 단일내성과 AM-SXT 내성, AM-NA-TE 내성이 각각 23주(23%), 22주(22%), 11주(11%)로 전체 내성의 56%를 차지하였다. 연도별 다제 내성 균주의 분포는 차이가 있었고 이는 개별 식중독 사고 발생과 관련이 있다.

8. 2010부터 2012까지 3년 동안 학교급식 식중독 유래 98주를 제한효소 Xba I 을 처리하여 PFGE로 유전자 양상을 분석한 결과, 57.6%의 similarity로 9개의 group과 95%의 similarity로

29개의 cluster, 31개의 profiles로 분류되었다.

9. 2012년 8월 발생한 시흥시 등 4개 학교 유래 ETEC(검출율 19.7%), 수원시 2개 구의 중·고등학교 유래 EAEC(검출율 21.7%), 2010년 안산시 단원구 고등학교 유래 EPEC(검출율 60.0%)의 경우, 추정원인체로 유력한 병원성 대장균의 항생제 내성과 PFGE 유형(99.8%~100%)은 매우 유사하여 항생제 내성과 유전자형은 밀접한 연관성이 있는 것을 확인하였다.

## 참고문헌

1. Bentley, R, and Meganathan, R. (1982). Biosynthesis of Vitamin K (menaquinone) in Bacteria. *Bacteriological Reviews*, 46(3), pp.241-280.
2. Hudault, S., Guignot, J., and Servin, A.L. (2001). *Escherichia coli* strains colonizing the gastrointestinal tract protect germfree mice against *Salmonella typhimurium* infection. *Gut*, 49, pp.47-55.
3. Reid, G., Howard, J., and Gan, B.S. (2001). Can bacterial interference prevent infection?. *Trends in Microbiology*, 9(9), pp.424-428.
4. Ochiai, K., Yamanaka, T., Kimura, K., and Sawada, O. (1959). Inheritance of drug resistance (and its transfer) between *Shigella* strains and Between *Shigella* and *E. coli* strains"(in Japanese). *Hihon Iji Shimpou*, 1861, pp.34.
5. Nataro, J. P., and Kaper, J. B. (1998). A comprehensive review of the pathogenesis, epidemiology, diagnosis and clinical aspects of diarrhoeagenic *E. coli*. *Clin. Microbiol. Rev*, 11, pp.142-201.
6. McDaniel, T. K., Jarvis, K. G., Donnenberg, M. S., and Kaper, J. B. (1995). A genetic locus of enterocyte effacement conserved among diverse enterobacterial pathogens. *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 92, pp.1664-668.

7. Finlay, B.B., Rosenshine, I., Donnenberg, M.S., and Kaper, J.B. (1992). Cytoskeletal composition of attaching and effacing lesions associated with enteropathogenic *Escherichia coli* adherence to HeLa cells. *Infect Immun*, 60, pp. 2541-2543.
8. Knutton, S (1994) Attaching and effacing *E. coli*. In: Gyles CL. (Ed.), *Escherichia coli* in Domestic Animals and Humans. *CAB International, Wallingford* 567-591
9. Dupont, H.L., Formal, S.B., Hornick, R.B., Snyder, M.J., Libonati, J.P., and Sheahan, D.G. (1971). Pathogenesis of *Escherichia coli* diarrhea. *N Engl J Med*, 285, pp.1-9.
10. Kaper, J.B., Nataro, J.P., and Mobley, H.L.T. (2004). Pathogenic *Escherichia Coli*. *Nature reviews microbiology* vol 2, pp. 123-140.
11. Wei J., Goldberg, M. B., Burland V., Venkatesan M. M., Deng W., Fournier G., Mayhew G. F., Plunkett III G., Rose D. J., Darling A., Mau B., Perna N. T., Payne S. M., Runyen-Janecky L. J., Zhou S., Schwartz D. C., and Blattner F. R. (2003). Complete genome sequence and comparative genomics of *Shigella flexneri* serotype 2a strain 2457T. *Infect. Immun.* 71, pp.2775-786.
12. Pupo, G. M., Lan, R., and Reeves, P. R. (2000). Multiple independent origins of *Shigella* clones of *Escherichia coli* and convergent evolution of many of their characteristics. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 97, pp.10567-0572.
13. Sansonetti, P. (2002). Host-athogen interactions: the seduction of molecular cross talk. *Gut* 50, Suppl. 3, pp2-8.
14. Scaletsky, I. C. A., Fabbriotti S. H., Carvalho R. L. B., Nunes C. R., Maranha H. S., Morais M. B., and Fagundes-Neto U. (2002). Diffusely adherent *Escherichia coli* as a cause of acute diarrhea in young children in northeast Brazil: a case-control study. *J. Clin. Microbiol.* 40, pp.645-48.
15. e-나라지표, <http://www.index.go.kr/egams/index.jsp>
16. 식품의약품안전처 식중독통계시스템, <http://www.mfds.go.kr/e-stat/index.do>
17. 안양시 만안구 한 고등학교의 노로바이러스 감염증 집단발생, (2010) 만안구보건소 역학조사반
18. 안산시 단원구 한 고등학교의 장병원성대장균 감염증 집단발생, 안산시 단원보건소 역학조사반
19. 수원시 소재 두개 학교가 공동급식시설을 이용한 후 노로바이러스 감염증 집단발생, 수원시 장안구 역학조사반
20. 수원시 소재 두개 학교가 공동급식시설을 이용한 후 노로바이러스 감염증 집단발생, (2010) 수원시 장안구 역학조사반
21. 경기도 시흥시 한 고등학교의 장병원성대장균감염증 집단발생, (2010) 시흥시 보건소 역학조사반
22. 발생장소와 원인이 불명인 위장관염 집단발생, (2010) 용인시 수지보건소 역학조사반
23. 경기도 시흥시 소재 한 학교의 장병원성대장균 감염증 집단발생, (2010) 시흥시 보건소 역학조사반
24. 장소불명의 원인불명감염증 집단발생, (2011) 이천시 보건소 역학조사반
25. 경기 하남시 소재 한 학교의 원인불명감염증 집단발생, (2011) 하남시 보건소 역학조사반
26. 경기 시흥시 소재 한 학교의 병원성대장균 (EPEC, ETEC) 및 노로바이러스감염증 집단발생, (2011) 시흥시 보건소 역학조사반
27. 경기 의왕시 한 고등학교의 원인불명감염증 집단발생, (2012) 의왕시 보건소 역학조사반
28. 경기도 4개 학교의 장독소대장균감염증 집단발생, (2012) 경기도 역학조사관
29. 경기도 부천시 소재 중학교에서 발생한 EPEC 감염증, (2012) 부천시 조사보건소 역학조사반
30. 경기도 수원시 팔달구 소재 한 학교의 병원성대장균감염증 집단 발생, (2012) 수원

- 시 팔달구 역학조사반
31. 경기 수원시 한 중학교의 장흡착성대장균 감염증 집단발생, (2012) 수원시 영통구보건소 역학조사반
32. 부천시 원미구 소재 한 초등학교에서 발생한 노로바이러스 집단감염, (2012) 부천시 원미구보건소 역학조사반
33. 김포시 소재 한 고등학교에서 발생한 노로바이러스 집단감염, (2012) 김포시 보건소 역학조사반
34. 한국식품안전연구원, 2013년도 제12차 미디어 워크숍 학교 급식과 안전, <http://www.kfsri.or.kr/>
35. Jo, S.H., Kim, C.I., and Ha, S.D. (2009). Outbreak Pattern Forecasting of Food-borne Disease in Group Food Services in Korea. *J. Fd Hyg. Safety*, 24(1), pp. 19-26.
36. Lee, K.M., and Ryu, K. (2007). Field assessment of sanitation management for school foodservice suppliers in the Seoul area. *Korean J. Food Cookery Sci.*, 23, pp.650-663.
37. Wolfgang W. (1998). Medical consequences of antimicrobial use in agriculture. *Science*, 13279, pp.996-997.
38. Dixon B. (2000). Antimicrobials as growth promoters : Risks and alternatives. *ASM News*, 66, pp.264-265.
39. Jin,Y.H., Seung, H.J., Oh,Y.H., Jung, J.H., Jeon, S.J., Lee, J.K., Kim, C.K., Choi, S.M and Chae,YZ. (2013). Epidemiological Relationship of Enterotoxigenic *Escherichia coli* and Enteraggregative *E. coli* Isolated from Patients with Diarrhea in Seoul, *Journal of Bacteriology and Virology*, 43(1), pp.37-44.
40. 보건복지부 2009 ‘인체용 항생제 사용량 조사’ [http://www.mw.go.kr/front\\_new/al/sal0301ls.jsp](http://www.mw.go.kr/front_new/al/sal0301ls.jsp)
41. People’s solidarity for participatory democracy. Antibiotics Usage monitoring at livestock industry and aquaculture I. Available from: <http://blog.peoplepower21.org/StableLife/1571>
7. Accessed Dec. 19, 2009.
42. Jung, S.C. (2005). Screening of antimicrobial resistance. The 3<sup>rd</sup> national antimicrobial resistance safety management and vision. *Korea food and Drug Administration*, pp 113-126.
43. 농림축산식품부 2013 “축산 항생제 사용량 2년 연속 최저” <http://www.mafra.go.kr>
44. Huh, M.J., Oh, S.S., and Jang, J.S. (2013). Antimicrobial Resistance and Implicated Genes of *E. coli* Isolated from Commercial and Cooked Foods in Seoul Korean. *J. Food & Nutr*, 26(1), pp.132-136.
45. 김용희, 고종명, 공용우, 오보영, 김정희. (2010). 지역사회 및 병원 임상검체에서 분리한 대장균의 항생제 내성 양상. *J. Fd Hyg. Safety*, 25(3), pp. 220-225.
46. Yoo, Y.A., Kim, M.S., Kim, K.S., Park, S.H., and Jung, S.K. (2010) Antimicrobial Resistance and Implicated Genes of *E. coli* Isolated from Commercial and Cooked Foods in Seoul. *J. Fd Hyg. Safety*, 25(3), pp. 220-225.
47. 식품의약품안전처 2012 “축·수산식품의 항생제 내성균 감수 추세”
48. Kim, Y.J., Chun, H.J., Lee, J.W., Hong, K.W., Kim, S.I., Wie, S.H., Kim, Y.R., and Kang, M.W. (2012) The Changing Patterns of Antibiotics Usage in Korea during 1981-2008. *Infect Chemother*, 44(6), pp.411-418.
49. 국민건강정보포털, 항생제의 작용기전 및 분류, <http://health.mw.go.kr/Main.do>
50. Chung, D.R. (2012). Antimicrobial resistance and molecular epidemiology of major pathogens isolated from patients with bacteremia and urinary tract infection, *Asia Pacific Foundation for Infectious Diseases*.
51. Chang, M.K., Chu, J.M., Lee, H.S., and Kim, J.S. (2000) The Relation between Antibiotic Use and Changes of Antimicrobial Resistance of Gram Negative Bacilli Isolated in Chonbuk

- National University Hospital(1993-1997). 소아과:제43권 제 5호, pp. 625-631.
52. Korea Animal Health Products Association, <http://www.kahpa.or.kr>
  53. 조재근, 하종수, 김기석. (2006). 소, 돼지 및 닭으로부터 분리한 대장균의 항생제 내성. 한국수의공중보건학회지 30(1), pp.9~18.
  54. 송시욱, 정석찬, 김성일 등. (2004). 2003년도 국내 도축장에서 분리한 세균의 항생제 감수성 조사 1. 도축장의 식육으로 부터 분리한 *E. coli*의 항생제 감수성. 한국수의공중보건학회지 28(4), pp.215-221.
  55. Longlois, B.E., Dawson, K.A., and Leak, I.(1988). Antimicrobial resistance of fecal coliforms from pigs in a herd not exposed to antimicrobial agents for 126 months. *Vet. microbiol*, 18(2), pp.147-153.
  56. 김홍태, 정경태, 이우원, 이승미, 손은정, 이강록, 김금향, 이동수. (2007) 유통되는 쇠고기에서 분리한 대장균의 항생제 내성 조사 연구. 부산광역시 보건환경연구원보, 17(1), pp.53-62.
  57. 김홍태, 정경태, 김금향, 류병순. (2010) 유통되는 식육(쇠고기, 돼지고기, 닭고기, 오리고기)에서 분리한 대장균의 항생제 내성 조사 연구(2009-2010). 부산광역시 보건환경연구원보, 20(1), pp.74-91.
  58. Lee, S.I., Rayamahji, N., Lee, W.J., Cha, S.B., Shin, M.K., and Roh, Y.M. (2009) Genotypes, antibiogram, and pulsed-field gel electrophoresis profiles of *Escherichia coli* from piglets in Korea. *J Vet Diagn Invest*, 21, pp.510-516.
  59. Kim, S.H., Lee, S.W., Kim, S.H., Kim, J.Y., Lee, H.Y., Kang, Y.H., Park, M.S., and Lee, B.W. (2006). National Early Warning System Construction for Timely Surveillance of Foodborne Disease Outbreaks-PulseNet Korea. Division of Enteric Bacterial Infections, Center for Infectious Diseases. *National Institute of Health, Seoul, Korea*, 38(6).
  60. Ribot, E.M., Fair, M. A., Gautom, R., Cameron, D.N., Hunter, S.B, Swaminathan B., and Barrett, T.J. (2006). Standardization of pulsed-field gel electrophoresis protocols for the subtyping of *Escherichia coli* O 157:H 7, *Salmonella*, and *Shigella* for PulseNet. *Foodborne Pathog Dis*, 3, pp.59-67.
  61. Tauxe, R.V.(2006). Molecular subtyping and the transformation of public health. *Foodborne Pathog Dis*, 3, pp.4-8.
  62. Sung, M.S., Kim, J.H., and Kim, K.S. (2010). Molecular epidemiologic analysis of pathogenic *Escherichia coli* isolated from poultry In Korea. *Korean J Vet Res*, 50(3), pp.39-246.

**식중독 관련 노로바이러스에 대한 분자 역학적 특성**  
- 노로바이러스 GII.4 (2012, 시드니)형 중심으로 -

박포현, 조한길, 박명기, 박은미, 이현경, 윤미혜, 이정복  
바이러스팀

**Molecular epidemiology of norovirus-associated gastroenteritis outbreaks in Gyeonggi-do  
from 2011 to 2013; Emergence and spread of GII.4-2012 Sydney variants**

Po-Hyun Park, Myong-Ki Park, Eun-Mi Park, Han-Gil Cho, Hyeun-Kyong Lee,  
Mi-Hye Yoon, and Jong-Bok Lee  
*Division of Virology*

---

**Abstract :** To elucidate the public health impact of noroviruses (NoVs) in acute gastroenteritis (AGE) outbreak in Gyeonggi-do, molecular and epidemiological investigation was performed with 92 AGE outbreaks reported from 2011 to 2013. NoVs were associated with 24(26.1%) AGE outbreaks. NoV outbreaks were mainly observed in winter and spring season. Epidemiological data revealed that 13(54.2%) NoV outbreaks were mostly reported from school and institution. NoV genogroup(G) II strains were associated with 24(100.0%) of NoV outbreaks, and GII.4 strains were associated with 14(58.3%) NoV outbreak. Notably, GII.4-2012 variant was detected in November, 2012 and observed in 14 outbreaks in 2012~2013. The emergence of GII.4-2012 variant significantly affected the increase of NoV outbreak activity in Gyeonggi during 2012 to 2013. Therefore, close monitoring system for new GII.4 variants should be intensified for adequate policy to prevent NoV outbreak.

**Key word :** Acute gastroenteritis; Norovirus(NoV) ; Outbreak; GII.4 variant

**요약 :** 2011년 9월부터 2013년 8월까지 2년간 경기도내에서 발생한 92건의 집단장염 발생사례를 분석한 결과, 노로바이러스는 24(26.1%)건에서 확인되었다. 역학조사 결과, 학교와 사회복지시설 등 집단 급식 관련 시설에서 13(47.1%)건으로 가장 많이 보고되었다. 노로바이러스 GII.4 유전형은 14(58.3%)건에서 확인되었으며, GII.4변이주, 즉 2012-시드니 변이주가 2012년 11월에 처음 확인되었으며, 2012-2013 절기의 14건의 집단 식중독에 관여했다는 것을 확인하였다. GII.4-2012 시드니 변이주의 출현과 확산은 경기도 내 노로바이러스 집단장염 발생의 증가와 밀접한 관련이 있었으며, 향후 새로운 GII.4-변이주의 출현을 신속히 확인하여 대응할 수 있는 감시체계가 정책적으로 필요하다.

**주제어 :** 집단장염, 노로바이러스, 식중독, GII.4 변이주

---

## 1. 서론

미생물에 의한 급성장염(acute gastroenteritis)은 5세 미만 영유아 사망의 19%에 관여한다고 보고될 정도로 공중보건상의 심각한 위협으로 간주되고 있다<sup>1)</sup>. 급성 장염의 원인 병원체는 세균, 바이러스, 기생충 등이 있으며, 세균성 및 기생충성 원인체를 동정하지 못한 경우, 대부분은 바이러스가 원인인 것으로 추정되고 있다<sup>2,3)</sup>. 이러한 바이러스성 급성 장염의 주요 원인은 로타바이러스(group A rotavirus), 노로바이러스(norovirus)와 사포바이러스(sapovirus)를 포함하는 사람 칼리시바이러스(caliciviridae virus), 장아데노바이러스(enteric adenovirus), 아스트로바이러스(astrovirus) 등이 1970년대에 확인되었다<sup>4)</sup>.

사람에게 감염되는 노로바이러스의 장염과 관련한 증상은 1900년대 초반에 winter vomiting disease로 처음 보고되었다<sup>5)</sup>. 그러나, 노로바이러스가 최초로 확인된 것은 1968년 미국 오하이오주 Norwalk 지역의 한 초등학교에서 복통과 설사를 주 증상으로 하는 집단 장염이 발생하면서 부터이다<sup>6)</sup>. 이후, 연구자들의 노력으로 면역전자현미경(IEM, Immune electron microscopy)에 의해 원인체의 직경이 27 nm인 것이 1972년에 밝혀졌다<sup>5)</sup>. 노로바이러스는 집단 식중독이 발생한 Norwalk 라는 지명을 따라 Norwalk virus라고 초기에 명명되었지만, 정확한 바이러스의 분류가 이루어지기 전에는 형태학적으로 유사한 소형의 구형 바이러스들과 함께 SRSV로 총칭되었다<sup>5)</sup>. 전세계적으로 노로바이러스는 위에 언급한 5 종의 급성장염 유발 바이러스 중 성인에서의 검출률이 가장 높으며, 집단 식중독 및 급성 장염의 중요한 원인체로 알려져 있다<sup>6)</sup>.

노로바이러스 임상증상은 대개 바이러스에 감염된 후 약 24~48 시간 이내에 갑작스럽게 나타나며, 경과 12~60 시간으로 비교적 짧다<sup>7)</sup>. 지원자를 중심으로 한 임상 실험에서 감염된 사람들의 75%는 5 일안에 회복되었다<sup>7)</sup>. 감염환자에서는 설사, 복부통증, 메스꺼움

등의 증상이 대표적으로 나타났으며, 그 외에 성인에서 ‘발작성 구토(vomiting)’가 나타나 이로 인해 다른 세균감염증인 *Salmonella* spp., *Shigella* spp., *Staphylococcus aureus* 및 다른 바이러스 감염과 감별할 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>2,3)</sup>. 노로바이러스는 식품이나 물을 매개로 한 집단 발병과 매우 밀접한 관련이 있어, 전 연령대에 걸쳐 식중독성 장염을 일으킨다고 보고되고 있다<sup>1,3)</sup>. 건강한 성인의 경우, 비교적 증상이 가볍고 수일 내에 회복되지만 영유아, 면역결핍환자나 노년층에서는 심한 탈수증으로 사망자가 나온다는 보고들이 있다<sup>8)</sup>.

1970년대 이후, 면역전자현미경이나, 단일클론 항체를 이용한 ELISA 법이 노로바이러스 검출에 이용되었지만, 낮은 민감도와 특이도로 인해 실험실 진단에 어려움이 있었다. 1990년대 이후, PCR(polymerase chain reaction)이 개발되어 사용되면서, 노로바이러스의 실험실 진단에 특이적인 염기서열(primer)을 이용한 RT-PCR법이 주로 사용되고 있다<sup>9-12)</sup>. RT-PCR법은 종래에 사용한 전자현미경이나, ELISA에 비해 상대적으로 저비용으로 민감도가 높아 노로바이러스가 원인으로 추정되는 장염 집단 발생을 역학적으로 조사하는데 현재까지 널리 사용되고 있다. 이후, 보다 높은 민감도를 얻기 위해 PCR 과정을 한번더 수행하는 nested RT-PCR이 도입되어 종래의 single-round RT-PCR법에 비해 10~1,000배 높은 민감도와 특이도를 얻게 되었다. 그러나, nested RT-PCR은 실험과정에서 빈번한 교차오염(carry-over contamination)이 발생하고 장시간의 실험이 요구되었다. 이러한 단점들을 보충하기 위해, 2000년대 이후 real-time RT-PCR이 도입되어 노로바이러스 유전자 진단에 적용되었다<sup>11)</sup>. Real-time RT-PCR은 특이적인 DNA probe와 primer를 동시에 사용하기 때문에, 보다 간편하고, 높은 민감도와 특이도를 보인다고 알려져 있다<sup>11-15)</sup>.

노로바이러스는 lagovirus, vesivirus, sapovirus 등과 함께 caliciviridae에 속하며 약 7.4 kb의 (+)단일가닥 RNA를 핵산으로 가지고 있으며



유전자는 세 개의 ORF(open reading frame)을 가지는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 이 중 ORF1은 helicase, VPg, protease, polymerase 등 virus replication에 필요한 단백질을 암호화하고 있고, ORF2는 캡시드 단백질(capsid)을 암호화하고 있으며 ORF3는 ORF2에 의해 합성된 캡시드 단백질의 안정화를 위한 보조적인 역할을 수행하는 구조단백을 전사하는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 1990년대 이후, RT-PCR이 본격적으로 노로바이러스 검출에 적용되면서부터, 유행하는 노로바이러스에 많은 유전적 다양성이 유전계통학적 연구(phylogenetic relationship)들을 통해 보고 되고 있다<sup>16)</sup>. 특히 ORF-2에서 발현되는 캡시드단백질(capsid)부위의 유전적 조성에 따라 I-V 형의 유전자군(genogroup; G)으로 분류되며, 사람에서는 I, II IV형의 노로바이러스가 감염되어 임상증상을 유발하는 것으로 알려져 있다<sup>16-19)</sup>. 특히, 최근의 보고에 의하면 사람에서 주로 문제를 일으키는 GI형과 GII형의 노로바이러스는 capsid부위의 다양성을 근거로, GI은 14개, GII는 17개 이상의 유전자형으로 분류되는 것으로 보고되고 있다<sup>16,18)</sup>.

2000년대 이후 노로바이러스에 대한 분자역학적 연구가 전세계적으로 진행되면서 보고되는 결과는 지역과 기간을 막론하고, 사람에게서 Genogroup(G) II 감염이 가장 많이 확인되고 있다는 것이며, 그 중 GII.4 유전형이 가장 유세한 유전형이라는 것이다<sup>20-22)</sup>. 사실, 노로바이러스 GII는 GI에 비해, 환자 분변 검체에서 cDNA viral load가 100배 이상 것으로 보고되고 있다<sup>23)</sup>. 최근의 연구들을 살펴보면, 세계적으로 노로바이러스 GII가 80% 이상의 노로바이러스 집단 식중독에 관여하는 것으로 보고되고 있다<sup>24)</sup>. 주목해야 될 것은 GII의 다양한 유전자형(genotype) 중, GII.4 유전형이 약 62%의 노로바이러스 집단 식중독에 관여할 정도로 압도적으로 유행하고 있으며, 주기적으로 유전적 특성이 다른 변이주(variant)가 출현하는 것으로 보고되고 있다는 것이다<sup>24,25)</sup>. 1996년에 미국과 유럽에서 최초로 보고된

GII.4-95/96US 변이주를 시작으로, 현재까지 10개 이상의 GII.4 변이주가 전세계적으로 보고되었다<sup>24,25)</sup>. GII.4 변이주의 출현은 세계적인 노로바이러스 집단발생의 증가와 밀접한 관련이 있는 것으로 추정되고 있다<sup>24-26)</sup>. 간략히 정리하자면, GII.4-95/96US 변이주는 2002년에 2002- Farmington Hills 변이주의 출현으로 대체 되었다<sup>27)</sup>. 2004년에는 2004-Hunter 변이주가 출현하여, 전세계적으로 유행하였지만<sup>28)</sup>, 2006년에 새로운 변이주 2006a 와 2006b 변이주로 대체되었다<sup>24)</sup>. 2007년에는 GII.4-2007 변이주가 보고되었지만, 지역적인 유행을 보였다<sup>29)</sup>. 2009년에는 미국에서 새로운 2009-New Orleans 변이주가 확인되어, 전에 유행하던, 2006b 및 2007 변이주를 대체하였다<sup>30)</sup>. 최근 2012년 11월에는, 2012-Sydney 변이주가 전세계적으로 출현하여, 노로바이러스 관련 집단발생의 증가를 야기하였다<sup>31,32)</sup>.

국내의 노로바이러스 연구를 살펴보면, 2000년대 이후, 주로 개별발생을 중심으로 노로바이러스 GII strain들이 대부분의 유행에 관여하고 있고, GII.4 유전형이 가장 많이 검출된다는 보고들이 있다<sup>33,34)</sup>. 또한, GII.4 변이주 중, 2006b 및 2007 변이주가 출현하였다는 보고들도 있었다<sup>35-37)</sup>. 하지만, 이러한 보고는 어디까지나, 개별발생을 중심으로 한 연구들이며, 집단 식중독에서 노로바이러스 GII.4 변이주에 대한 연구는 전무한 실정이다. 현재까지 국내에서 집단 식중독을 기반으로 한 노로바이러스 연구는, 오염원을 규명하기 위한 몇몇의 case-report 들이 존재할 뿐이다<sup>38-40)</sup>.

본 연구에서는, 국내적으로 식중독이 가장 많이 발생하는 경기도에서 2011년부터 2013년까지, 노로바이러스가 집단 식중독에 어느 정도 관련하는 파악하고자 했다. 나아가, 노로바이러스 유전자형 분포양상을 분석하는 것과 동시에, GII.4 변이주의 양상을 심층적으로 분석함으로써, 전세계적인 GII.4 변이주의 출현으로 인해 증가된 노로바이러스의 outbreak activity가 관찰되는지 연구해 보고자 했다.

## 2. 연구방법

### 2.1 환자검체 수집 및 검체 전처리

본 연구는 2011년 9월부터 2013년 8월까지 2년 간 경기도내에서 발생한 식중독 중 5인 이상의 장염환자가 발생한 92건의 사례를 중심으로 수행되었다. 질병관리본부의 수인성 식품매개질환 역학조사지침(ISSN 1976-9989)에 의거, 경기도 내 보건소에서 의뢰된 집단 식중독 관련 환자 및 종사자의 분변가검물 1,646건을 대상으로 연구하였다. 분변 검체는 직장 면봉(retal swap)의 경우, 멸균된 0.1M PBS (phosphate buffered saline) 3mL에 희석하고, 분변검체가 stool인 경우, 분변 1g을 PBS 10mL에 희석하였다. 희석된 검체를 3분간 vortex한 후 면봉은 제거하고 4℃, 3,000 rpm에서 10분간 원심분리 하여 상층액 1,000 µL 씩 튜브에 옮겨 RNA 추출을 위한 시료로 사용하였고, 보관은 -70℃ 초저온 냉장고에 하였다.

### 2.2 노로바이러스 유전자 검출

노로바이러스 RNA 추출은 분변 검체 140 µL를 QIAamp microspin columns (viral RNA mini kit: QIAGEN, Valencia, Calif.)을 이용하였으며, 추출된 RNA는 사용할 때까지 -70℃에서 보관하였다. Kojima 등(2002)이 보고한 노로바이러

스 검출용 프라이머를 검출조건의 향상을 위해 일부 수정하여 노로바이러스 유전자검출을 위해 사용하였다(Table 1). Onestep RT-PCR를 위해 2X RT-PCR Master mix 12.5 µL, 10 pmole sense primer 와 antisense primer 각각 2 µL, DW 6 µL, RNA 2 µL를 포함한 25 µL 반응액을 사용하였다. 유전자 증폭을 위해 thermocycler (GeneAmp PCR system 2700, Perkin- Elmer, USA)를 이용하여 48℃에서 40분간 reverse transcription을 수행하고, 94℃ 3분 동안 반응시킨 뒤 94℃ 30초, 54℃ 30초, 72℃ 45초로 35 cycle을 반복한 후 72℃에서 7분간 extension 하였다.

RT-PCR 이 종료된 산물 2 µL를 이용하여 semi-nested RT-PCR을 수행하였으며 10X PCR reaction buffer, 2.5 mM dNTP, 20 pmol primer, 1U Taq polymerase (Bioneer)를 넣어서 50 µL 반응액 제조한 후 실험에 사용하였다. 반응조건은 94℃에서 3분 동안 반응시킨 후 94℃ 30초, 56℃ 30초, 72℃ 45초로 25 cycle를 반복한 후 72℃에서 7분간 extension 하였다.

### 2.3 유전자 염기서열 분석

Semi-nested RT-PCR을 통해 증폭된 PCR 산물은 외부 용역 업체를 통해 정제와 유전자 분석을 수행하였다. 간단히 설명하자면, 1% 아가로스 젤 (Gibco, Gaithersburg, USA)로 전기영동하여 확인한 뒤, DNA절편을 절단한 후, AccuPrep Gel Purification kit(Bioneer, Korea)

Table 1. Oligonucleotides used for the detection of norovirus RNAs in this study.

| Norovirus genogroup | Primer  | Sequence(5'→3')           | Position | Application                       |
|---------------------|---------|---------------------------|----------|-----------------------------------|
| GI                  | GI-F1M  | CTGCCCGAATTGTAAATGATGAT   | 5342     | Onestep RT PCR                    |
|                     | GI-R1M  | CCAACCCARCCATTTRTACATYTG  | 5671     | Onestep RT PCR/<br>Seminested PCR |
|                     | GI-F2   | ATGATGATGG CGTCTAAGGA CGC | 5357     | Seminested PCR                    |
|                     | GII-F1M | GGGAGGGCGA TCGCAATCT      | 5058     | Onestep RT PCR                    |
| GII                 | GII-R1M | CCRCCIGCATRICCRTTRTACAT   | 5401     | Onestep RT PCR/<br>Seminested PCR |
|                     | GII-F3  | TTGTGAATGAAGATGGCGTCGART  | 5088     | Seminested PCR                    |

**Table 2. Norovirus reference strains(GI/GII) used for sequence analysis.**

| Geno-group | Strain name         | Genbank accession No. | Geno-type |
|------------|---------------------|-----------------------|-----------|
| GI         | Norwalk             | M87661                | GI-1      |
|            | Southampton         | L07418                | GI-2      |
|            | Desertshield        | U04469                | GI-3      |
|            | Chiba               | AB022679              | GI-4      |
|            | Musgrove            | AJ277614              | GI-5      |
|            | Sindleshm           | AJ277615              | GI-6      |
|            | Winchester          | AJ277609              | GI-7      |
|            | BS5-98DE            | AF093797              | GI-8      |
|            | SaitamaSzUG1        | AB039774              | GI-9      |
|            | Boxer               | AF538679              | GI-10     |
|            | SaitamaKU8          | AB058547              | GI-11     |
|            | SaitamaKU19a        | AB058525              | GI-12     |
|            | SaitamaT35a         | AB112132              | GI-13     |
|            | SaitamaT25          | AB097911              | GI-14     |
| GII        | Hawaii              | U07611                | GII-1     |
|            | Snow mountain agent | U70059                | GII-2     |
|            | Toronto             | U02030                | GII-3     |
|            | Grimsby             | AJ04864               | GII-4     |
|            | Hillingdon          | AJ277607              | GII-5     |
|            | Seacroft            | AJ277620              | GII-6     |
|            | Leeds               | AJ277608              | GII-7     |
|            | Wortley             | AJ277618              | GII-8     |
|            | Alphatron           | AF195847              | GII-9     |
|            | Amsterdam           | AF195848              | GII-10    |
|            | VA97207-US          | AY038599              | GII-11    |
|            | M7-US               | AY130761              | GII-12    |
|            | Erfurt546           | AF427118              | GII-13    |
|            | Fayetteville-US     | AY113106              | GII-14    |
|            | SaitamaKU80a        | AB058585              | GII-15    |
|            | SaitamaT53          | AB112260              | GII-16    |
|            | SaitamaT27          | AY502009              | GII-17    |

를 사용하여 정제하였다. 절편을 튜브에 넣고 3배 부피의 젤 용해용 완충용액(Buffer GB)을 첨가하고 50℃에서 젤을 용해시킨 뒤, Bioneer spin column 으로 옮겨 4℃에서 14,000 rpm으로 1분간 원심한 후, 세척용 완충용액 750 µL을 첨가하고 14,000 rpm에서 1분간 원심한 후, 상층액을 취하여 잔여 세척용 완충용액을 제거하고 30~50 µL의 증류수로 DNA를 회수하여 다음 실험에 사용하였다. PCR을 통해서 증

폭된 노로바이러스 양성 PCR product를 각각의 유전자형에 특이적인 프라이머를 사용하여 양쪽 방향으로 dideoxynucleotide chain termination 기법을 사용하는 Bigdye sequencing kit (ABI prism Applied Biosystems, Perkin Elmer, Boston USA)을 사용하여 sequencing reaction을 하였다. 얻어진 산물을 Bigdye removal kit (Amersham Pharmacia, England)로 정제한 뒤, automated DNA sequencer (model 377; Applied Biosystems, Boston, USA)를 이용하여 염기서열 분석을 수행하였다.

#### 2.4 유전계통학적 분석

Sequencing된 유전자 염기서열은 DNASTAR (Madison, USA) 프로그램을 이용하여 염기서열의 결정 및 비교분석을 수행하였고, 기존에 보고된 외국의 노로바이러스주(Table 2)를 이용하여 Clustal Method(Thompson *et al.*, 1997)로 계통유전학적인 분석을 통하여 유전자형을 확인하였다. 또한, GII.4 변이주도 계통유전학적 분석을 통해 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 노로바이러스에 의한 집단 식중독 발생 동향

노로바이러스 관련 식중독은 연중발생 하지만, 50% 이상이 겨울철 즉 11월~3월 사이에 발생한다고 알려져 있다<sup>6)</sup>. 따라서, 연도별 발생으로 분석하는 것 보다 겨울철 중심으로 절기별 발생을 분석하는 것이 유리하여 절기별 분석을 시도해 보았다. 또한, 수인성식품매개 역학지침 상 2인 이상의 장염환자를 집단으로 정의하고 있지만, 2명~5명 사이의 소규모 집단 식중독의 경우 역학정보가 없는 경우가 많아 신뢰성 있는 자료를 제공하기 위해 5명 이상 환자의 역학정보나 의뢰검체가 존재하는 경우만 조사하였다. 노로바이러스 관련 집단식중독의

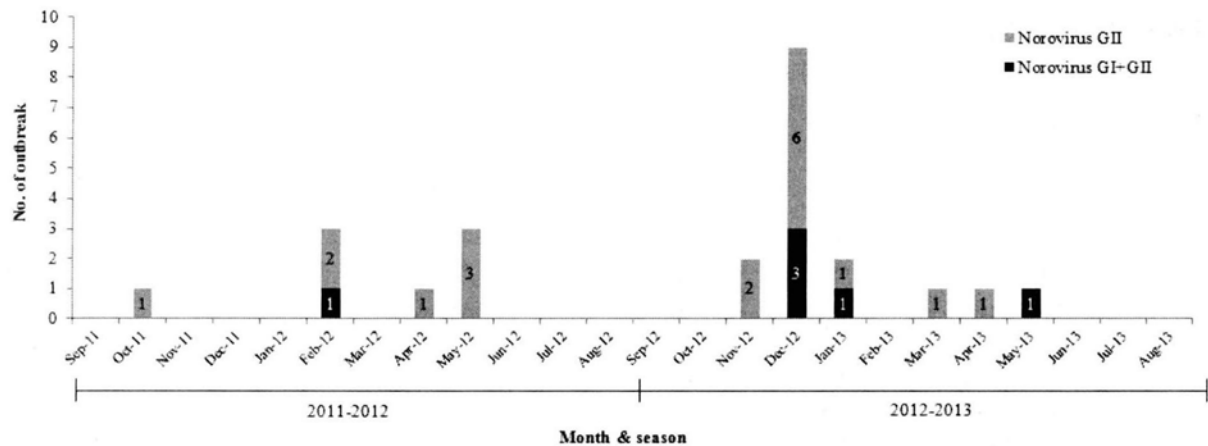


Fig. 1. Monthly distribution of norovirus outbreaks from Sep. 2011 to Aug. 2013.

정의는 semi-nested RT-PCR 등 유전자 진단 결과에서 2명 이상의 양성을 보이고, 적어도 1개 이상이 유전자 염기서열분석으로 유전자형이 확인된 경우로 제한하였다. 본 연구기간, 즉 2011년 9월부터 2013년 8월까지 5인 이상 임상 증상을 일으킨 집단식중독 전체 발생건수는 92건이었다(Table 3). 노로바이러스는 총 24건(26.1%)의 집단식중독에 관여하고 있었으며, 로타바이러스가 3건(3.3%)에서 확인되었다. 그 외 수인성식품매개질환 역학조사지침에 포함된 아스트로바이러스, 장내 아데노바이러스, 사포바이러스는 연구기간 내 한 건도 검출되지 않았다. 나머지 67건(72.8%)의 집단식중독은

세균성이거나 원인불명으로 추정된다. 절기별로 살펴보면, 2011/2012 절기에 40건의 집단식중독이 경기도내에서 확인되었는데 반해, 2012/2013 절기에는 52건으로 30% 증가하였다. 그러나, 노로바이러스가 관여된 집단식중독은 8건(20.0%)에서 16건(30.8)으로 건수로 비교하면 100% 증가 하였다. 집단식중독에서 노로바이러스 검출율도 2011/2012 절기에는 169건중 46건으로 약 27% 확인되었으나, 2012/2013 절기에는 240건중 131건으로 약 55%로 2배 정도 높아졌다. 이는 2012/2013 절기의 집단식중독 증가가 노로바이러스와 관련성이 깊다는 것을 의미한다.

Table 3. Case of group food-poisoning outbreak more than 5 persons.

| Heading                    | Total | 2011 ~ 2012season<br>(Sep. 2011~Aug. 2012) | 2012 ~ 2013season<br>(Sep. 2011~Aug. 2012) |
|----------------------------|-------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Total outbreak             | 92    | 40                                         | 52                                         |
| Total tested sample        | 1,646 | 681                                        | 965                                        |
| Outbreak norovirus         | 24    | 8                                          | 16                                         |
| Tested sample of norovirus | 409   | 169                                        | 240                                        |
| Norovirus positive         | 177   | 46                                         | 131                                        |
| Norovirus sequencing       | 159   | 33                                         | 126                                        |

### 3.2 노로바이러스 유전형 분석

노로바이러스 genogroup I, II, IV형이 사람에게 감염되지만, 국내적으로는 노로바이러스 GI, GII 만을 확인 동정하고 있다. 연구 기간 동안, 주로 노로바이러스 genogroup II가 노로바이러스 집단식중독 24건(100%) 모두에 관여하고 있었다. 그러나, 집단식중독의 특성상 GI strain과 같이 검출되는 경우가 6건이 확인되었다. 노로바이러스 GII만 검출된 것은 전체 24건 중 18건이었다. 노로바이러스에 의한 집단식중독은 겨울과 초봄에 가장 많이 발생하지만, 5월까지도 노로바이러스가 검출되고 있다. 이중에 GI과 GII의 복합검출 보다는 GII의 단독 검출이 더 많았다(Fig. 1).

연구 기간 동안, 11종의 노로바이러스 유전자형이 검출되었는데 GI 4종(GI.3, GI.4, GI.8, GI.9), GII 7종(GII.2, GII.3, GII.4, GII.5, GII.6, GII.14, GII.17)이었다(Table 4). 이중 GII.4형은 14건의 집단식중독에서 검출되었으며 그 다음으로는 GII-2형과 GII-17형이 8건씩 검출되었다.

결과적으로, 2012/2013 절기에 증가한 노로바이러스 집단 식중독의 원인은, 위에 언급한 여러 유전형의 출현과 관계가 있다고 볼 수 있으나, 그 중에서 가장 영향력 있는 유전형은 GII.4 형의 증가였다. 사실, GII.4 유전형이 전

세계적으로 오랜 기간 동안 압도적으로 유행을 하는지는 현재까지 밝혀진 바는 없다. 다만, 현재까지의 보고<sup>31)</sup>를 보면 타 유전형에 비해 GII.4 유전형의 진화속도가 빠른 편이고, 많이 감염을 일으키고 있어 재조합(recombination) 등을 통해 집단 면역(herd immunity)를 피할 수 있는 새로운 변이주를 생성하는데 유리한 점이 보고<sup>3)</sup> 되었을 뿐이다.

### 3.3 노로바이러스 GII.4 변이주 분석

본 연구 기간 중, 2012/2013 절기에 노로바이러스 GII.4 유전자형이 급격히 증가한 것을 확인할 수 있었다(Table 4). 전세계적으로 GII.4 유전자형의 변이주(variant)의 출현이 노로바이러스 집단 식중독의 증가와 밀접한 관련이 있다는 보고들이 있었기 때문에, 본 연구에서는 2012/2013 절기에 집단 식중독에서 검출된 노로바이러스 중 GII-4 형의 유전자 염기서열 분석을 시도하였다. 지금까지 알려진 8가지 GII.4 변이 참조주(Table 2)와 2012/2013 절기에 14건에서 확인된 GII.4 strain과의 유전계통학적(phyllogenetic) 분석을 수행하였다. 결과적으로, 2012/2013절기에 14건에서 확인된 GII.4 유전형들은 GII.4 2012-시드니 변이주와 유전자 염기서열 분석 상, 98%이상 일치하였다. 또한, 유사한 변이주가 홍콩과 대만에서도 거

**Table 4. Norovirus genotype from food-poisoning outbreak from 2011 to 2013.**

| Norovirus |          | Season    |           | Total |
|-----------|----------|-----------|-----------|-------|
| Genogroup | Genotype | 2011/2012 | 2012/2013 |       |
| GI        | GI-3     |           | 2         | 2     |
|           | GI-4     |           | 2         | 2     |
|           | GI-8     |           | 3         | 3     |
|           | GI-9     | 1         |           | 1     |
| GII       | GII-2    | 4         | 4         | 8     |
|           | GII-3    |           | 1         | 1     |
|           | GII-4    |           | 14        | 14    |
|           | GII-5    | 1         |           | 1     |
|           | GII-6    | 1         |           | 1     |
|           | GII-14   |           | 4         | 4     |
|           | GII-17   | 3         | 5         | 8     |



Fig. 2. Phylogenetic analysis of norovirus GII.4 strains.

의 같은 시기에 검출되었다는 것을 알 수 있었다<sup>32)</sup>(Fig. 2). 이러한 결과로 보아, 남반부의 기온이 낮아지는 2012년 3월에 호주 시드니에서 최초로 밝혀진 노로바이러스가 2012년도 북반구 겨울 우리나라에서 유행을 일으킨 것으로 추정된다. 호흡기 감염이 아닌 분변-구강 전파경로에 의존하는 노로바이러스의 역학적 특징을 감안하면, 질병의 확산속도가 인플루엔자에 비교될 만큼 매우 빠른 것으로 사료된다. 이러한 GII.4 변이주의 확산은 GII.4-2006b,

GII.4-2009 변이주의 경우에서도 전세계적으로 관찰되었다<sup>29)</sup>. GII.4-2006a, GII.4-2007의 경우에는 다소 낮은 유행 수준을 보인 것으로 현재까지 보고<sup>24)</sup> 되었다.

#### 3.4 노로바이러스 식중독의 역학적 특징

국내 수인성식품매개질환에 대한 역학조사는 기초 지자체, 즉 시군에 속한 보건소에서 실질적으로 수행한다. 연구기간 중 확인된 24건의 노로바이러스 집단식중독에 대한 역학적

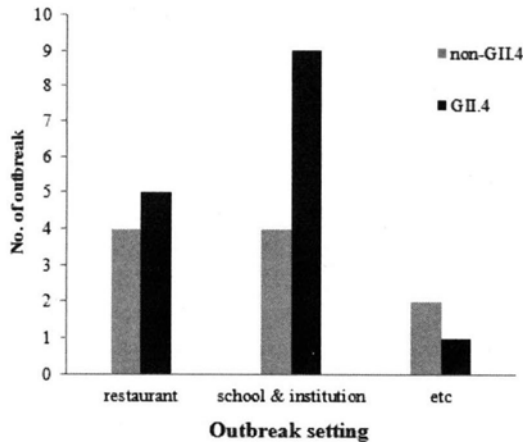


Fig. 3 Setting of norovirus outbreak

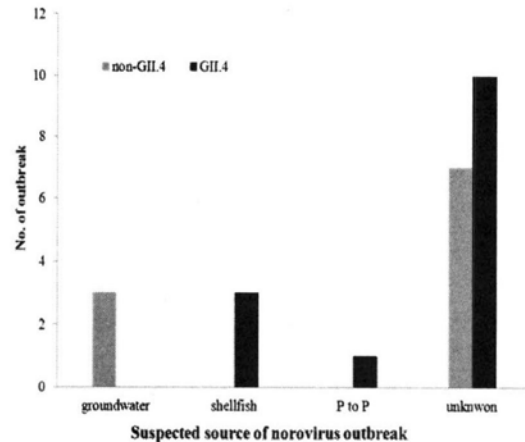


Fig. 4. Suspected source of norovirus outbreak

보를 경기도내 각 보건소의 협조를 받아 분석해 보았다. 우선, 집단식중독이 발생한 장소별로 구분한 결과, 식당이 9건이었고, 급식이 제공되는 학교와 복지시설이 13건, 기타(가정집, 장소불명 등)가 3건 이었다 (Fig. 3). 한편, 집단식중독을 일으킨 오염원에 대한 역학조사 결과는 17건에서 원인불명으로 결과가 나왔지만, 지하수가 3건, 패류가 3건, 사람끼리 전파 1건 등이 추정되는 원인이었다. 이중 지하수 1건과 패류 1건에서는 바이러스팀의 검사결과에서도 노로바이러스가 확인되었다. 국내적으로는 아직 보고된 경우가 없지만, 연구기간 내에 경기도의 어린이집에서 발생한 노로바이러스 집단발생은 일반적인 수인성, 식품매개 전파 경로가 아닌 유증상자의 구토를 통한 사람대 사람 접촉으로 전파되는 경로를 통해 집단발생이 일어난다는 것을 보여주는 좋은 예로 추정되었다 (Fig. 4). 역학적으로, GI.4 2012-시드니 변이주 관련 집단 식중독의 특징은 비-GII.4 유전형 관련 집단 식중독과 비교해서, 집단급식에 많이 관여하고, 굴을 비롯한 식품매개성 집단식중독에서 많이 검출되는 특징을 보였다. 하지만, 연구기간이 비교적 짧고, 발생건수가 24건으로 적기 때문에 일반화하기에는 무리가 있는 것으로 보인다. 사실, 노로바이러스 집단 식중독을 가장 쉽게 막을 수 있는 방법은 지하수, 굴, 김치와 같은 근본적인 오염

원의 차단이다. 하지만, 현재까지의 국내 역학조사 체계상 미흡한 면이 있기 때문에, 지금까지 알려지지 않은 오염원에 대한 탐지를 보강하기 위한 노력이 필요할 것으로 보인다.

#### 4. 결론

본 연구는 2011년 9월부터 2013년 8월 까지 경기도내에서 발생된 5인 이상의 환례를 보이는 집단 식중독 92건에서 확인된 24건의 노로바이러스 관련 집단 식중독의 분자 역학적 특징에 대해 기술하였다.

1. 노로바이러스 관련 집단 식중독은 전체 92건의 중 24건(26.1%)에서 확인되었다. 시기별, 지역별 차이가 있을 수도 있으나, 우리나라에서 가장 많은 집단 식중독이 발생하는 경기도의 자료인 만큼 하나의 지표로서 사용 될 수 있을 거라 예상된다.
2. 노로바이러스 관련 집단 식중독은 겨울철에 주로 발생하지만, 봄철에도 많은 발생을 일으켰다. 유행이 본격적으로 시작되는 겨울철에 50%의 집단 식중독이 집중적으로 발생하는 것은 국내외적으로 알려진 사실이다. 하지만, 저온 식품의 유통과 낮은 온도를 보이는 지하수의 특성상, 계절성과 무관하게



노로바이러스 집단 식중독의 일어날 가능성이 있으므로, 연중 감시체계를 강화 하여야 할 것이다

3. 노로바이러스 관련 식중독 24건 모두에 GII strain들이 관여하고 있었다. 이는 다른 국내외 보고들과 일치하는 결과이며, 집단 식중독의 90% 이상에 GII strain들이 관여하는 것으로 현재 까지 알려져 있다. 다만, GI strain 관련 집단 식중독의 경우 드물게 발생하지만, 수인성식품매개 전파를 통해 집단 급식 관련 식중독을 일으킨 예가 매년 발생 하기 때문에 이에 대한 주의도 필요할 것으로 보인다.
4. GII.4 유전형의 경우 2012/2013년 14건의 집단 식중독에서 확인 되었으며, 모두 2012-시드니 변이주였다. 이는 전 세계적인 GII.4 변이주의 확산이 우리나라의 노로바이러스 관련 집단 식중독의 증가에 밀접한 관련이 있다는 것을 보여주는 좋은 예이다. 사실, 2~3년 마다 주기적으로 출현하여 세계적인 확산을 일으키는 GII.4 변이주의 유행을 막을 수 있는 방법은 현재까지 존재 하지 않는다. 따라서, 이런 병원체를 예방하기 위해서는 분자 역학적 분석 체계를 지속적으로 운영하여 감시를 강화하고 사전에 스스로 예방할 수 있도록 정책적인 홍보를 강화 하는 것이 최선책이라 사료된다.

### 참고문헌

1. Ramani, S. and Kang, G. (2009) Viruses causing childhood diarrhoea in the developing world. *Curr Opin Infect Dis* 22(5), 477-482.
2. Hutson, A.M., Atmar, R.L. and Estes, M.K. (2004) Norovirus disease: changing epidemiology and host susceptibility factors. *Trends Microbiol* 12(6), 279-287.
3. Patel, M.M., Hall, A.J., Vinje, J. and Parashar, U.D. (2009) Noroviruses: a comprehensive review. *J Clin Virol* 44(1), 1-8.
4. Clark, B. and McKendrick, M. (2004) A review of viral gastroenteritis. *Curr Opin Infect Dis* 17(5), 461-469.
5. Kapikian, A.Z., Wyatt, R.G., Dolin, R., Thornhill, T.S., Kalica, A.R. and Chanock, R.M. (1972) Visualization by immune electron microscopy of a 27-nm particle associated with acute infectious nonbacterial gastroenteritis. *J Virol* 10(5), 1075-1081.
6. No Author list (2011) Updated norovirus outbreak management and disease prevention guidelines. *MMWR Recomm Rep* 60(RR-3), 1-18.
7. Kaplan, J.E., Feldman, R., Campbell, D.S., Lookabaugh, C. and Gary, G.W. (1982) The frequency of a Norwalk-like pattern of illness in outbreaks of acute gastroenteritis. *Am J Public Health* 72(12), 1329-1332.
8. Hall, A.J., Lopman, B.A., Payne, D.C., Patel, M.M., Gastanaduy, P.A., Vinje, J. and Parashar, U.D. (2013) Norovirus disease in the United States. *Emerg Infect Dis* 19(8), 1198-1205.
9. Vinje, J., Altena, S.A. and Koopmans, M.P. (1997) The incidence and genetic variability of small round-structured viruses in outbreaks of gastroenteritis in The Netherlands. *J Infect Dis* 176(5), 1374-1378.
10. Vinje, J., Vennema, H., Maunula, L., von Bonsdorff, C.H., Hoehne, M., Schreier, E., Richards, A., Green, J., Brown, D., Beard, S.S., Monroe, S.S., de Bruin, E., Svensson, L. and Koopmans, M.P. (2003) International collaborative study to compare reverse transcriptase PCR assays for detection and genotyping of noroviruses. *J Clin Microbiol* 41(4), 1423-1433.
11. Kageyama, T., Kojima, S., Shinohara, M., Uchida, K., Fukushi, S., Hoshino, F.B., Takeda, N. and Katayama, K. (2003) Broadly

- reactive and highly sensitive assay for Norwalk-like viruses based on real-time quantitative reverse transcription-PCR. *J Clin Microbiol* 41(4), 1548-1557.
12. Vainio, K. and Myrme, M. (2006) Molecular epidemiology of norovirus outbreaks in Norway during 2000 to 2005 and comparison of four norovirus real-time reverse transcriptase PCR assays. *J Clin Microbiol* 44(10), 3695-3702.
13. Jothikumar, N., Lowther, J.A., Henshilwood, K., Lees, D.N., Hill, V.R. and Vinje, J. (2005) Rapid and sensitive detection of noroviruses by using TaqMan-based one-step reverse transcription-PCR assays and application to naturally contaminated shellfish samples. *Appl Environ Microbiol* 71(4), 1870-1875.
14. Hoehne, M. and Schreier, E. (2006) Detection of Norovirus genogroup I and II by multiplex real-time RT-PCR using a 3'-minor groove binder-DNA probe. *BMC Infect Dis* 6, 69.
15. Wolf, S., Williamson, W.M., Hewitt, J., Rivera-Aban, M., Lin, S., Ball, A., Scholes, P. and Greening, G.E. (2007) Sensitive multiplex real-time reverse transcription-PCR assay for the detection of human and animal noroviruses in clinical and environmental samples. *Appl Environ Microbiol* 73(17), 5464-5470.
16. Zheng, D.P., Ando, T., Fankhauser, R.L., Beard, R.S., Glass, R.I. and Monroe, S.S. (2006) Norovirus classification and proposed strain nomenclature. *Virology* 346(2), 312-323.
17. Ambert-Balay, K., Bon, F., Le Guyader, F., Pothier, P. and Kohli, E. (2005) Characterization of new recombinant noroviruses. *J Clin Microbiol* 43(10), 5179-5186.
18. Kageyama, T., Shinohara, M., Uchida, K., Fukushi, S., Hoshino, F.B., Kojima, S., Takai, R., Oka, T., Takeda, N. and Katayama, K. (2004) Coexistence of multiple genotypes, including newly identified genotypes, in outbreaks of gastroenteritis due to Norovirus in Japan. *J Clin Microbiol* 42(7), 2988-2995.
19. Vinje, J., Hamidjaja, R.A. and Sobsey, M.D. (2004) Development and application of a capsid VP1 (region D) based reverse transcription PCR assay for genotyping of genogroup I and II noroviruses. *J Virol Methods* 116(2), 109-117.
20. Lopman, B., Vennema, H., Kohli, E., Pothier, P., Sanchez, A., Negredo, A., Buesa, J., Schreier, E., Reacher, M., Brown, D., Gray, J., Iturriza, M., Gallimore, C., Bottiger, B., Hedlund, K.O., Torven, M., von Bonsdorff, C.H., Maunula, L., Poljsak-Prijatelj, M., Zimsek, J., Reuter, G., Szucs, G., Meleg, B., Svensson, L., van Duynhoven, Y. and Koopmans, M. (2004) Increase in viral gastroenteritis outbreaks in Europe and epidemic spread of new norovirus variant. *Lancet* 363(9410), 682-688.
21. Noel, J.S., Fankhauser, R.L., Ando, T., Monroe, S.S. and Glass, R.I. (1999) Identification of a distinct common strain of "Norwalk-like viruses" having a global distribution. *J Infect Dis* 179(6), 1334-1344.
22. Bon, F., Ambert-Balay, K., Giraudon, H., Kaplon, J., Le Guyader, S., Pommepuy, M., Gallay, A., Vaillant, V., de Valk, H., Chikhi-Brachet, R., Flahaut, A., Pothier, P. and Kohli, E. (2005) Molecular epidemiology of caliciviruses detected in sporadic and outbreak cases of gastroenteritis in France from December 1998 to February 2004. *J Clin Microbiol* 43(9), 4659-4664.
23. Chan, M.C., Sung, J.J., Lam, R.K., Chan, P.K., Lee, N.L., Lai, R.W. and Leung, W.K.

- (2006) Fecal viral load and norovirus-associated gastroenteritis. *Emerg Infect Dis* 12(8), 1278-1280.
24. Zheng, D.P., Widdowson, M.A., Glass, R.I. and Vinje, J. (2010) Molecular epidemiology of genogroup II-genotype 4 noroviruses in the United States between 1994 and 2006. *J Clin Microbiol* 48(1), 168-177.
  25. Siebenga, J.J., Vennema, H., Zheng, D.P., Vinje, J., Lee, B.E., Pang, X.L., Ho, E.C., Lim, W., Choudekar, A., Broor, S., Halperin, T., Rasool, N.B., Hewitt, J., Greening, G.E., Jin, M., Duan, Z.J., Lucero, Y., O'Ryan, M., Hoehne, M., Schreier, E., Ratcliff, R.M., White, P.A., Iritani, N., Reuter, G. and Koopmans, M. (2009) Norovirus illness is a global problem: emergence and spread of norovirus GII.4 variants, 2001-2007. *J Infect Dis* 200(5), 802-812.
  26. Siebenga, J.J., Vennema, H., Renckens, B., de Bruin, E., van der Veer, B., Siezen, R.J. and Koopmans, M. (2007) Epochal evolution of GII.4 norovirus capsid proteins from 1995 to 2006. *J Virol* 81(18), 9932-9941.
  27. Widdowson, M.A., Cramer, E.H., Hadley, L., Bresee, J.S., Beard, R.S., Bulens, S.N., Charles, M., Chege, W., Isakbaeva, E., Wright, J.G., Mintz, E., Forney, D., Massey, J., Glass, R.I. and Monroe, S.S. (2004) Outbreaks of acute gastroenteritis on cruise ships and on land: identification of a predominant circulating strain of norovirus--United States, 2002. *J Infect Dis* 190(1), 27-36.
  28. Bull, R.A., Tu, E.T., McIver, C.J., Rawlinson, W.D. and White, P.A. (2006) Emergence of a new norovirus genotype II.4 variant associated with global outbreaks of gastroenteritis. *J Clin Microbiol* 44(2), 327-333.
  29. Belliot, G., Kamel, A.H., Estienney, M., Ambert-Balay, K. and Pothier, P. (2010) Evidence of emergence of new GII.4 norovirus variants from gastroenteritis outbreak survey in France during the 2007-to-2008 and 2008-to-2009 winter seasons. *J Clin Microbiol* 48(3), 994-998.
  30. Vega, E., Barclay, L., Gregoricus, N., Williams, K., Lee, D. and Vinje, J. (2011) Novel surveillance network for norovirus gastroenteritis outbreaks, United States. *Emerg Infect Dis* 17(8), 1389-1395.
  31. van Beek, J., Ambert-Balay, K., Botteldoorn, N., Eden, J.S., Fonager, J., Hewitt, J., Iritani, N., Kroneman, A., Vennema, H., Vinje, J., White, P.A. and Koopmans, M. (2013) Indications for worldwide increased norovirus activity associated with emergence of a new variant of genotype II.4, late 2012. *Euro Surveill* 18(1), 8-9.
  32. Fonager, J., Hindbaek, L. and Fischer, T. (2013) Rapid emergence and antigenic diversification of the norovirus 2012 Sydney variant in Denmark, October to December, 2012. *Euro Surveill* 18(9).
  33. Huh, J.W., Kim, W.H., Moon, S.G., Lee, J.B. and Lim, Y.H. (2009) Viral etiology and incidence associated with acute gastroenteritis in a 5-year survey in Gyeonggi province, South Korea. *J Clin Virol* 44(2), 152-156.
  34. Yoon, J.S., Lee, S.G., Hong, S.K., Lee, S.A., Jheong, W.H., Oh, S.S., Oh, M.H., Ko, G.P., Lee, C.H. and Paik, S.Y. (2008) Molecular epidemiology of norovirus infections in children with acute gastroenteritis in South Korea in November 2005 through November 2006. *J Clin Microbiol* 46(4), 1474-1477.
  35. Park, K.S., Jeong, H.S., Baek, K.A., Lee, C.G., Park, S.M., Park, J.S., Choi, Y.J., Choi, H.J. and Cheon, D.S. (2010) Genetic analysis of norovirus GII.4 variants circulating in

- Korea in 2008. Arch Virol 155(5), 635-641.
36. Chung, J.Y., Han, T.H., Park, S.H., Kim, S.W. and Hwang, E.S. (2010) Detection of GII-4/2006b variant and recombinant noroviruses in children with acute gastroenteritis, South Korea. J Med Virol 82(1), 146-152.
  37. Park, J.W., Lee, S.G., Lee, Y.M., Jheong, W.H., Ryu, S. and Paik, S.Y. (2011) Full sequence analysis and characterization of the South Korean Norovirus GII-4 variant CUK-3. Virol J 8, 167.
  38. Kim, S.H., Cheon, D.S., Kim, J.H., Lee, D.H., Jheong, W.H., Heo, Y.J., Chung, H.M., Jee, Y. and Lee, J.S. (2005) Outbreaks of gastroenteritis that occurred during school excursions in Korea were associated with several waterborne strains of norovirus. J Clin Microbiol 43(9), 4836-4839.
  39. Yu, J.H., Kim, N.Y., Koh, Y.J. and Lee, H.J. (2010) Epidemiology of foodborne Norovirus outbreak in Incheon, Korea. J Korean Med Sci 25(8), 1128-1133.
  40. Koh, S.J., Cho, H.G., Kim, B.H. and Choi, B.Y. (2011) An outbreak of gastroenteritis caused by norovirus-contaminated groundwater at a waterpark in Korea. J Korean Med Sci 26(1), 28-32.

여 백

## 산화형 염모제의 *p*-phenylenediamine 등 알레르기 유발물질 분석

조상훈 · 이명진 · 김범호 · 전종섭 · 권혜정 · 배호정 · 윤미혜 · 이정복  
약품화학팀

### Quantification of allergen in oxidative hair dyes

Sang-Hun Cho, Myung-jin Lee, Beom-Ho Kim, Jong-Sup Jeon, Hye-Jung Kwon,  
Ho-Jeong Bae, Mi-Hye Yoon, and Jong-Bok Lee  
*Pharmaceutical chemistry Team*

**Abstract:** *p*-Phenylenediamine (PPD) is a very harmful oxidative hair dye allergen. It was not clear that other chemicals in oxidative hair dye such as toluene-2,5-diaminesulfate (TDS), *m*-aminophenol (MAP), 2-methyl-5-hydroxyethylaminophenol (MHEAP), and *N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)-*p*-phenylenediaminesulfate (2HEPPD) have the ability of causing of the allergy, whereas a number of allergy cases from these chemicals have been reported. In this study the contents of hair dye compounds (PPD, TDS, MAP, MHEAP, and 2HEPPD) were analyzed using by high performance liquid chromatography. A total of 100 samples (domestic 60 and imported 40) of oxidative hair dyes had been studied. This study showed that black and dark brown color products contained these compounds more than in brown color. Contents of PPD and MAP in imported samples showed similar to label contents comparing to domestic samples. Average contents of TDS was  $105.5 \pm 20.6\%$  in domestic samples but imported samples were doubled in label contents. In comparison the numbers of product contained MHEAP and its volume were higher in imported products than domestic products. This study represents that we need more sophisticated official determination method because the thin-layer chromatography (TLC) screening method in Korea Quasi-drug Codex (KQC) is not quantification method for this compounds.

**Key word :** oxidative hair dyes, allergen, PPD, TDS, MAP, MHEAP, 2HEPPD

**요약 :** 산화형 염모제에는 *p*-phenylenediamine (PPD)과 toluene-2,5-diaminesulfate (TDS), *m*-aminophenol (MAP), 2-methyl-5-hydroxyethylaminophenol (MHEAP), *N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)-*p*-phenylenediaminesulfate (2HEPPD) 같은 알레르기 유발물질들이 함유되어 있으며 이런 물질들의 알레르기 양상에 대한 다수의 보고가 있다. 실험제품 총 100건(국내제품 60건과 수입제품 40건)을 대상으로 염모제의 유효성분들 중 알레르기 유발물질로 알려진 PPD, TDS, MAP, MHEAP, 2HEPPD 성분들을 HPLC로 정량하였다. 유효성분들은 색상에 따라 갈색계열 제품들 보다 흑색계열이나 흑갈색계열의 색이 진한 제품들에 더 많이 함유되어 있었다. PPD와 MAP 성분은 수입제품이 국내제품보다 표시량에 가깝게 검출되었으나 TDS의 경우에는 국내제품들의 평균이  $105.5 \pm 20.6\%$ 인데 반해 수입제품에서는 표시량의 2배 가까이 검출되었다. 수입제품의 경우 국내제품에 비해 MHEAP 성분을 사용한 제품이 많았고, 첨가량도 많았다. KQC 방법에 수제된 TLC 시험법만으로는 유효성분의 정량이 불가능하므로 본 실험을 통해 산화형 염모제 중 유효성분 정량시험법 개발을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

**주제어 :** 산화형 염모제, 알레르기 유발물질, PPD, TDS, MAP, MHEAP, 2HEPPD

## 1. 서 론

인간의 기본적인 욕구 중 하나는 아름다움의 추구이며 인류의 외모에 대한 관심은 고대로부터 현대까지 지속적으로 높아지고 있다. 특히 오늘날 모발염색은 패션의 한 축을 차지하고 있으며 다양한 색상 발현에 대한 욕구로 모발염색시장과 함께 합성염모제의 수요는 계속 증가하고 있다. 식품의약품안전처(MFDS)에 따르면 2006년부터 2011년까지 의약외품으로 허가 받은 제품유형 중 합성염모제가 가장 많았고 2011년에는 비율이 57%를 차지하였다<sup>1)</sup>.

합성염모제는 염료의 형태에 따라 산화염료(oxidative dyes), 직접염료(direct salts), 금속염료(metal salts)와 천연염료(natural dyes)로 구분된다. 산화염료는 일반적으로 염료인 1제와 산화제인 2제를 혼합하여 사용하는 산화형 염모제(oxidative hair dyes)형태이다. 1제의 알칼리제에 의해 모피질(큐티클층)이 열리고, 2제인 산화제에 의해 모발 속 멜라닌 색소의 탈색과 함께 분자량이 작은 단량체화합물인 염료성분들이 큐티클층을 통과하여 모발 중심부(코텍스)까지 들어가 중합반응이 일어나고 큐티클층이 닫히면서 염색이 완료된다. 직접염료는 모발의 매니큐어라고도 하는데 산화염료에 비해 분자량이 큰 염료들로 큐티클층이 열려도 모발의 코텍스까지 도달하지 못하고 일부가 들어가거나 큐티클층에 잔류하다가 가벼운 세척에 의해서도 쉽게 유실되어 새치커비용으로 많이 사용되는 염료형태다. 금속염료는 납(lead), 청연(bismuth) 또는 은(silver) 등 금속류를 염료로 사용하는 형태로 직접염료와 같이 새치커비용으로 사용한다. 천연염료는 식물에서 얻는 염료성분으로 지중해성 식물에서 추출한 헤나(henna)나 동남아시아가 원산지인 인디고(indigo)가 대표적이다<sup>2,3)</sup>.

합성염모제 중 산화형 염모제는 염료성분들이 모발바깥으로 잘 유출되지 않으며 발색과 탈색이 동시에 이루어져 검은 모발에도 밝게 염색되고 원하는 색상을 낼 수 있는 장점이 있어 유럽이나 미국에서 시장점유율 약 80% 이상을 차지하고 있다<sup>2,3)</sup>.

산화형 염모제 1제는 염료중간체(primary dye intermediate)와 염료결합체(dye couplers), 염료수정체(dye modifier)로 이루어진 염료성분들과 ammonia나 monoethanolamine이 주성분인 알칼리제(alkalinizing agent)가 혼합 구성된다. 염료중간체는 불용성 색소가 형성되기 전 단계로 *p*-phenylenediamine (PPD), toluene -2,5-diaminesulfate (IDS), 2-methyl-5-hydroxy ethylaminophenol (MHEAP), NN'-bis(2-hydroxyethyl)-*p*-phenylenediaminesulfate (2HEPPD), *p*-toluenediamine (PTD) 등 다양한 *p*-diamine류와 *o*-aminophenol (OAP) 등이 있으며 0.05%(밝은 색조)에서 2.0%(어두운 색조)까지 다양하게 첨가된다. 염료결합체로는 *m*-phenylenediamine (MPD), *m*-aminophenol (MAP), resorcinol 등 메타(meta)치환체류가 많다<sup>3,4)</sup>. 2제는 산화제로 3~6%의 과산화수소(hydrogen peroxide)가 주성분이며 과산화수소는 알칼리 상태에서 매우 불안정하므로 따로 보관하여 사용직전에 혼합한다. 과산화수소의 함량이 과도하게 높아지면 모발손상과 두피 자극의 원인이 되므로 보통 6% 이내로 사용한다<sup>3,4)</sup>.

산화형 염모제의 가장 큰 단점은 알레르기를 유발할 수 있는 단량체 화합물들이 염료성분으로 첨가된다는 점이다. 알레르기 유발물질(allergen)이란 이뮤노글로블린(immunoglobulin E)과 항원항체 반응을 하여 알레르기를 유발하는 물질들로 여러 가지 형태의 화합물들이 해당된다<sup>5)</sup>. 산화형 염모제에서 가장 대표적인 알레르기 유발물질은 PPD로 알려져 있다.

PPD는 1836년 독일의 호프만(Hofmann)에 의해 개발된 이후 초기 유럽에서도 염모제 성분으로 널리 사용되었다. 그러나 PPD가 함유된 염모제를 사용한 여성에서 두피통증, 현기증, 피부염과 천식이 발생하였고 염료제 취급 근로자들의 방광암 유발 등 부작용이 보고되면서 1924년 미국에서 개발된 PTD를 대체사용하기도 했다<sup>4)</sup>. PPD는 강력한 자극성물질(sensitizer)이며 면역활성물질(immune activator)로 동물실험을 통해 2제와 혼합하면 혼합 전 보다 피부에 염증을 유도하는 현상이 증가되는 것으로 보고되었다<sup>6,7)</sup>. 한국소비자원에 접수된 부작용사례에 따르면 가려움, 부어오름, 염증, 발진 등 주로 알레르기성 접촉피부염 증상으로 2009년 94건

에서 2010년 105건, 2011년 6월까지 118건으로 꾸준히 증가하고 있다<sup>8)</sup>. 식품의약품안전청 자료에 따르면 산화형 염모제 성분 중 알레르기 유발 가능성이 있는 물질로 PPD, TDS, MAP, MHEAP, 2HEPPD, *p*-methyl aminophenol과 propylene glycol 성분들이 보고되었다<sup>9)</sup>. 유럽에서는 이런 화학물질들에 노출위험이 있는 미용사들을 대상으로 한 위해성 연구가 활발히 진행되고 있다. 미용사들을 대상으로 실시한 patch test를 통해 접촉성 또는 알레르기성 피부염의 원인물질로 PPD 이외에 TDS와 MAP가 보고되었다<sup>10)</sup>.

우리나라에서는 염모제의 유효성분들을 의약품등 표준제조기준 중 염모제등의 표준제조기준<sup>11)</sup>으로 『사용할 때 농도상한(이하 농도상한으로 표기함)』을 정하여 관리하고 있고, 염모제의 품질관리는 의약품에 관한 기준 및 시험방법(Korea Quasidrug Codex, KQC)<sup>12)</sup>을 따르도록 규정하고 있으나 KQC에 수재된 염모제의 유효성분 시험방법은 TLC를 이용한 확인시험으로 농도상한에 대한 실험적인 관리는 불가능한 실정이다.

이에 본 연구에서는 산화형 염모제 1제에 함유된 유효성분들 중 가장 사용빈도가 높은 PPD, TDS, MAP, MHEAP, 2HEPPD 등 5종에 대하여 HPLC (high performance liquid chromatography)를 이용한 정량분석법을 개발하고 시중 유통 중인 제품에 사용된 알레르기 유발물질 현황을 조사하여 염모제 품질관리에 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험재료

본 실험에 사용된 재료는 경기도 내 대형할인마트 등에서 구입한 염모제 81건과 경기도보건환경연구원에 최초수입의약품으로 검정 의뢰된 제품 19건 등 총 100건을 재료로 사용하였으며 그 중 국내제품은 60건, 수입제품은 40건이었다. 실험에 사용된 제품들은 염모력(색상)에 따라 흑색(black), 흑갈색(dark brown), 갈색(brown)계열로 분류하였고, 밤색은 흑갈색 계열로 분류하였으며 그 밖에 색상은 따로 분류

하였다. 국내제품은 흑색계열 8건, 흑갈색 19건, 갈색 24건, 그 밖의 제품 9건 이었고, 수입제품은 흑색계열이 없었고, 흑갈색 11건, 갈색 27건, 그 밖의 제품 2건으로 갈색계열 제품이 가장 많았다.

### 2.2 표준품 및 시약

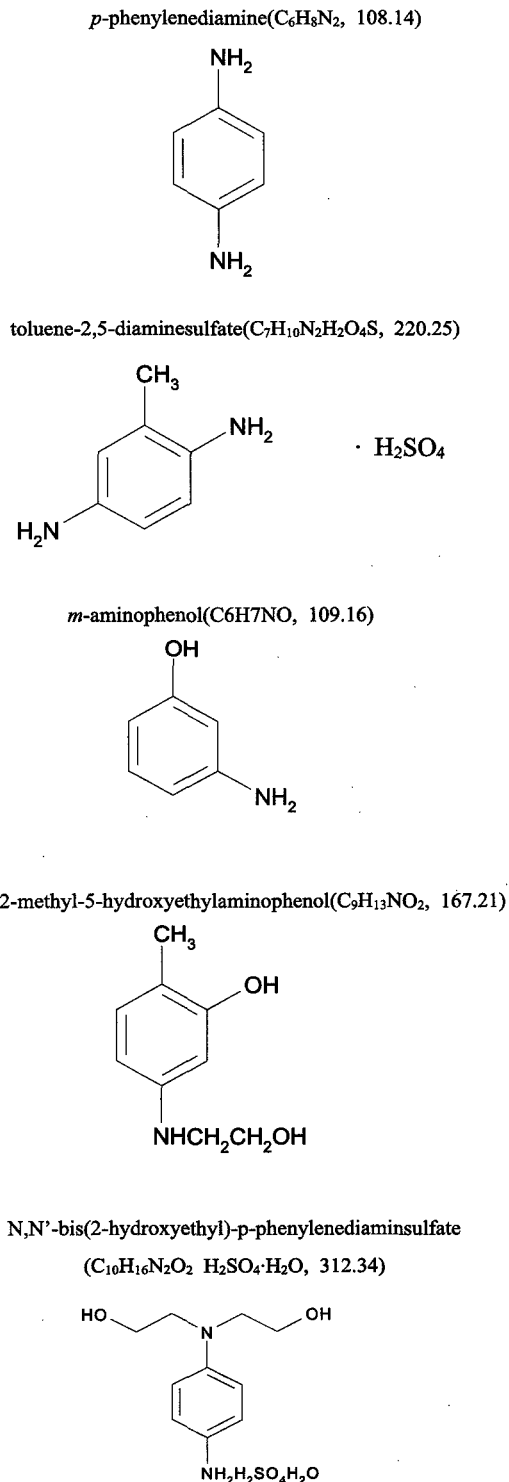
본 실험에 사용된 염모제 유효성분의 표준물질은 PPD (ACROS, Belgium), TDS (Wako, Japan), MAP (Alfa Aesar, England), MHEAP (TCI, Japan), 2HEPPD (Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였고 각 물질들의 화학구조는 Fig. 1과 같다. 염모제 표준액 제조 시 산화방지제로 sodium bisulfite (Sigma-Aldrich, USA)를 사용했으며, HPLC 이동상 용매는 acetonitrile (Merck, isocratic grade for LC, Germany), ammonium acetate (Wako, Japan)를 사용하였다. 용해도가 낮은 TDS 표준물질을 녹이기 위해 용매로 dimethyl sulfoxide (DMSO) (Daejung Chemicals & Metals, Korea)를 사용하였다.

### 2.3 HPLC 분석

시료의 전처리는 선행되었던 연구들을 참고하여 염료성분들이 첨가된 1제로 분석을 진행하였다<sup>13,14)</sup>. Centrifuge tube에 시료를 약 200 mg 취하여, 헥산 0.3 mL와 산화방지제로 2 g/L sodium bisulfite를 넣어 10 mL가 되도록 하였다. 시료가 담긴 centrifuge tube를 vortex mixer로 혼합시키고, 완전히 녹을 때까지 열탕(80~90℃)에 넣어 녹인 후 vortex mixer로 혼합하기를 2~3회 반복하였다. 시료를 완전히 용해시켜 원심분리(7000 rpm, 30분) 후 상층액을 버리고 하층액을 취하여 0.45 µm PTFE filter로 여과한 액을 검액으로 하여 HPLC로 분석하였다.

HPLC는 Waters사의 Alliance 2695 (separation module)과 2966 (photodiode array detector)를 사용하였고, 분석 컬럼은 Zorbax Bonus-RP (5.0 µm, 4.6 × 250 mm, Agilent, USA), 이동상으로는 10 mM ammonium acetate와 acetonitrile를 gradient mode로 사용하였다(Table 1).





**Fig. 1. Chemical structures, chemical formula and molecular weight of main allergen in oxidative hair dyes.**

**Table 1. The operating condition of HPLC**

| Column             | Zorbax Bonus-RP<br>(5.0 $\mu$ m, 4.6 X 250 mm, Agilent, USA) |      |      |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|------|------|
| Flow rate          | 1.0 mL/min                                                   |      |      |
| Injection volume   | 10 $\mu$ L                                                   |      |      |
| UV wavelength      | 235 nm                                                       |      |      |
| Post runtime       | 5 min                                                        |      |      |
| Gradient condition | Time(min)                                                    | A(%) | B(%) |
|                    | 0                                                            | 100  | 0    |
|                    | 2                                                            | 100  | 0    |
|                    | 20                                                           | 70   | 30   |
|                    | 25                                                           | 20   | 80   |
|                    | 26                                                           | 20   | 80   |
|                    | 28                                                           | 100  | 0    |
|                    | 30                                                           | 100  | 0    |
| Mobile phase       | A: 10 mM ammonium acetate                                    |      |      |
|                    | B: acetonitrile                                              |      |      |

## 2.4 HPLC 시험법 밸리데이션

시험법의 밸리데이션은 대한민국약전 중 의약품등 시험방법 밸리데이션 가이드라인<sup>15)</sup>에 따라 수행하였다. 검량선 작성을 위해 표준물질을 각각 PPD, MAP, MHEAP, 2HEPPD는 1000 mg 취하여 methanol 50 mL로 녹였고, TDS는 500 mg을 취하여 DMSO 100 mL에 완전히 녹여 표준원액을 만들었다. TDS의 경우, ethanol에서 최대 10 mg/mL이고 DMSO에서 15 mg/mL로 다른 성분들에 비해서 용해도가 낮아<sup>16)</sup> 따로 처리하였다. 실험에 사용된 재료 100건은 식품의약품안전처 의약품 전자민원창구 홈페이지<sup>17)</sup>에서 원료약품의 함량을 확인하였고, 일부 제품의 경우 해당 업체에서 제공된 성분자료로 함량을 확인하여 검량선의 범위를 설정하였다. 각각의 표준원액을 2 g/L sodium bisulfite에 희석하여 최종 농도가 200.0  $\mu$ g/mL인 혼합표준용액을 만들었고 다시 2 g/L sodium bisulfite로 희석하여 6개 농도(2.0, 10.0, 20.0, 40.0, 100.0, 200.0  $\mu$ g/mL)로 검량선을 작성하였다. 각각의 농도 표준액을 5회 반복 주입하여 결정계수(coefficient of determination,  $R^2$ ), y 절편, 회귀직선의 기울기, 상대표준편차(RSD) 등을 확인하였다. 검출한계(limits of detection ; LOD)와 정량한계(limits of quantification ; LOQ)는 검량선 작성

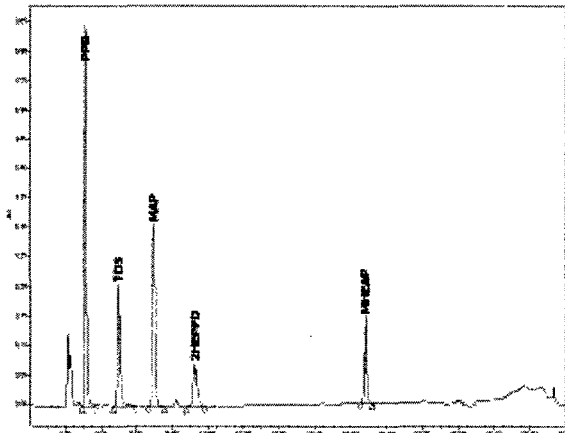


Fig. 2. Chromatographic separations of main allergen (PPD, TDS, MAP, 2HEPPD, and MHEAP) in oxidative hair dyes(235 nm).

시 가장 낮은 검량선 농도( $2.0 \mu\text{g/mL}$ ;  $q$ )를 선택하고 신호 대 잡음비(signal to noise rate;  $s/n$ )를 이용하여 아래 식으로 구하였다<sup>18)</sup>.

$$\text{LOD} = 3.3 \times q \div s/n$$

$$\text{LOQ} = 10 \times q \div s/n$$

특이성(specificity)은 분석대상물질이 전혀 없는 제품을 blank sample로 하여 분석하였을 때 분석대상 물질이 없음을 확인하였다. 또한 성분 피크간의 분리도를 확인하여 완전히 분리되었음을 확인하였고 정량시험의 반복시험결과를

확인하였다. 정확성(accuracy)은 혼합표준액( $200.0 \mu\text{g/mL}$ )을 기준(100%)으로 80%, 120% 농도의 혼합표준액을 만들고 각각의 3가지 농도를 blank sample에 주입하여 회수율(%)을 측정하였다. 이 때 각 농도당 3회씩 측정하여 그 결과로부터 평가하였다. 본 실험에서는 시스템 적합성 항목으로 표준액을 5회 반복 주입하여 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 확인하였고, 분리도(resolution)와 이론단수(number of theoretical plate), 대칭계수(tailing factor)를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 HPLC 시험법 밸리데이션 결과

시험법의 밸리데이션 항목으로 직선성, 특이성, 정확성, 검출한계, 정량한계, 범위 및 시스템적합성 시험을 수행한 결과는 Table 2와 같다. 직선성은 결정계수 0.9998 이상으로 우수하였고 표준액의 5회 반복 측정 후 상대표준편차는 0.2~0.4%였다. 회수율은 세 가지 농도(160, 200, 240  $\mu\text{g/mL}$ )에서 모두 93.4 ~105.7%로 나왔으나 TDS의 경우 113.8~118.6%로 다소 높게 나타났다. 김 등<sup>14)</sup>의 연구에 따르면 UPLC (ultra performance liquid chromatography)를 이용한 유효성분 분석결과 5 성분의 회수율은 모두 96.9~98.7%로 본 연구결과와 유사 하였으나,

Table 2. HPLC analytical method validation of hair dye compound

|                          | PPD       | TDS    | MAP    | 2HEPPD | MHEAP  |        |
|--------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| R square                 | 0.9999    | 0.9998 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 |        |
| RSD%                     | 0.3       | 0.4    | 0.2    | 0.2    | 0.2    |        |
| LOD(μg/mL)               | 0.44      | 1.12   | 0.51   | 1.32   | 0.57   |        |
| LOQ(μg/mL)               | 1.33      | 3.39   | 1.53   | 3.35   | 1.71   |        |
| recovery(%)              | 160 μg/mL | 96.69  | 113.82 | 94.63  | 98.35  | 103.37 |
|                          | 200 μg/mL | 98.58  | 118.55 | 94.35  | 96.64  | 105.77 |
|                          | 240 μg/mL | 97.10  | 117.83 | 93.35  | 99.58  | 104.57 |
| resolution(>2.0*)        |           | 10.2   | 5.0    | 4.0    | 14.4   |        |
| plate number(N)(>2000*)  | 3346      | 6636   | 22575  | 37884  | 125364 |        |
| tailing factor(T)(<2.0*) | 1.9       | 1.8    | 1.4    | 1.7    | 1.7    |        |

\*system suitability testing criteria of U.S. FDA

TDS의 회수율 차이는 표준품을 녹인 용매로 DMSO를 사용한 점이 원인으로 생각되나 추가 연구가 필요한 부분이다. 분리도, 이론단수, 대칭계수 항목을 시스템 적합성 자료로 선정하였고 측정결과는 미국 FDA 기준에 적합하였다<sup>19)</sup>. 분석 크로마토그램은 Fig. 2와 같았고 각 성분들은 235 nm에서 UV spectrum이 김 등<sup>14)</sup>의 연구와 일치하였다(Fig. 3.).

### 3.2 염모제의 유효성분 함량분석

염모제의 색상을 흑색, 흑갈색, 갈색계열로 분류하여 각 제품의 유효성분 함량을 분석한 결과는 Table 3, 4와 같다. 검출농도의 범위를 정하고 해당 검체수와 측정농도를 표시하였다. 국내제품 60건에서 검출된 유효성분은 PPD 34건(56.7%), MAP, TDS, MHEAP 각각 41건(68.3%), 26건(43.3%), 9건(15%)로 나타나 MAP성분을 가장 많이 사용하는 것으로 나타났으며, 2HEPPD는 모든 제품에서 검출되지 않았다. 성분별 검출농도(g/100 g)는 각각 PPD 0.01~3.41, MAP 0.01~1.0, TDS 0.01~2.85, MHEAP 0.04~0.83로 나타났고 경향이 뚜렷하게 나타나진 않았지만 MHEAP 성분을 제외하고는 흑색이나 흑갈색 계열(진한 색상)의 제품들이 갈색 계열의 비교적 밝은 색상에 비해 유효성분 함량이 높았다. 수입제품의 분석결과는 PPD, MAP, TDS, MHEAP는 각각 32건(80%), 29건(72.5%), 10건(25%), 14건(35%)로 나타나 PPD성분을 가장 많이 사용하는 것으로 나타났으며 국내제품과 동일하게 2HEPPD는 검출된 제품이 없었다. 수입제품의 성분별 검출농도(g/100 g)는 PPD 0.06~2.14, MAP 0.03~1.01, TDS 0.2~2.14, MHEAP 0.02~0.73으로 나타나 첨가되는 유효성분들의 함량은 국내제품과 비슷하거나 조금 적었다. 수입제품에서는 흑갈색과 갈색 계열 간 유효성분 농도차이가 뚜렷하지 않았다.

제품에 함유된 PPD, MAP, TDS, MHEAP 등 4종의 유효성분의 총 검출량(total contents)을 비교한 결과는 Table 5와 같다. 흑갈색 계열 제품들을 비교해 보면 국내제품의 유효성분이 1.0~2.0 g/100 g에 포함되는 제품이 많았고 수

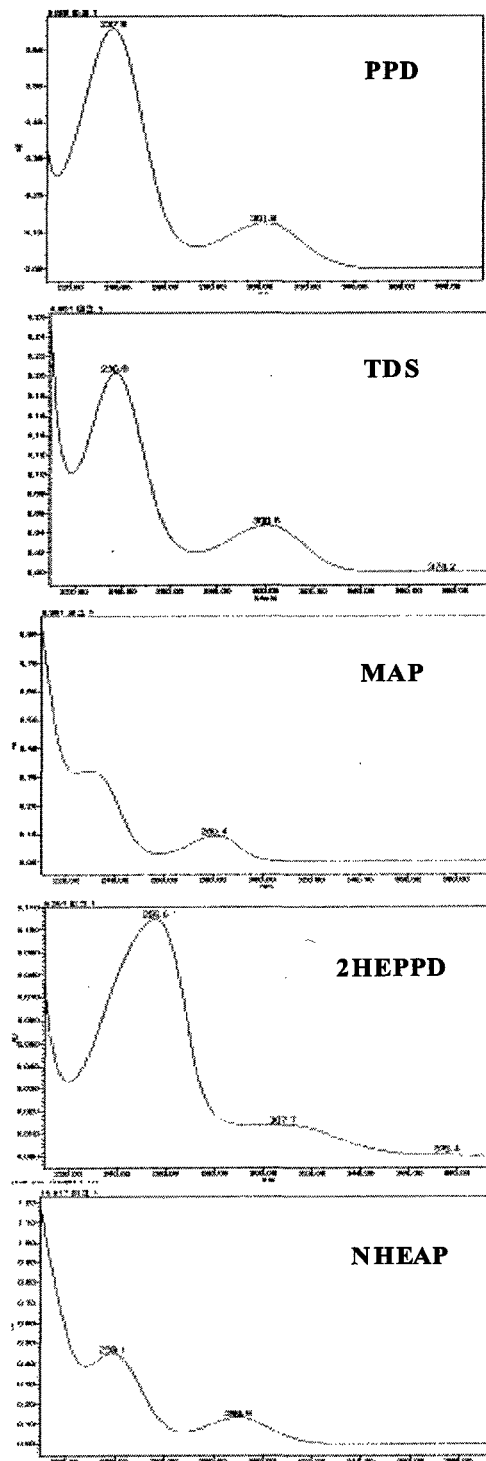


Fig. 3. Spectra of PPD, TDS, MAP, 2HEPPD, and MHEAP in standard solution.

Table 3. Contents of main allergen (PPD, MAP, TDS, and MHEAP) in domestic oxidative hair dye

| color                 | PPD                      |               |                           | MAP                      |               |                           | TDS                      |               |                           | MHEAP                    |              |                           |
|-----------------------|--------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|--------------|---------------------------|
|                       | label claim<br>(g/100 g) | number        | amount found<br>(g/100 g) | label claim<br>(g/100 g) | number        | amount found<br>(g/100 g) | label claim<br>(g/100 g) | number        | amount found<br>(g/100 g) | label claim<br>(g/100 g) | number       | amount found<br>(g/100 g) |
| Black<br>(8)          | <1.0                     | 1             | 0.82                      | <0.1                     |               |                           | <1.0                     | 1             | 0.54                      | <0.1                     |              |                           |
|                       | 1.0~2.0                  | 3             | 1.54~1.97                 | 0.1~0.15                 | 1             | 0.15                      | 1.0~2.0                  |               |                           | 0.1~0.3                  |              |                           |
|                       | 2.0~3.0                  | 2             | 2.06, 2.99                | 0.15~2.0                 | 7             | 0.33~1.00                 | 2.0~2.5                  |               |                           | 0.3~0.5                  |              |                           |
|                       | >3.0                     | 1             | 3.41                      | >2.0                     |               |                           | >2.5                     | 1             | 2.85                      | >0.5                     |              |                           |
| Dark<br>Brown<br>(19) | <1.0                     | 3             | 0.49~0.72                 | <0.1                     | 4             | 0.04~0.09                 | <1.0                     | 6             | 0.29~0.88                 | <0.1                     | 2            | 0.04, 0.05                |
|                       | 1.0~2.0                  | 8             | 1.00~1.83                 | 0.1~0.15                 | 2             | 0.10, 0.11                | 1.0~2.0                  | 3             | 1.36~1.67                 | 0.1~0.3                  |              |                           |
|                       | 2.0~3.0                  | 1             | 2.03                      | 0.15~2.0                 | 11            | 0.15~0.90                 | 2.0~2.5                  | 2             | 2.09, 2.40                | 0.3~0.5                  |              |                           |
|                       | >3.0                     | 1             | 3.20                      | >2.0                     |               |                           | >2.5                     |               |                           | >0.5                     |              |                           |
| Brown<br>(24)         | <1.0                     | 10            | 0.01~0.92                 | <0.1                     | 8             | 0.01~0.09                 | <1.0                     | 9             | 0.01~0.73                 | <0.1                     | 5            | 0.05~0.08                 |
|                       | 1.0~2.0                  | 3             | 1.00~1.44                 | 0.1~0.15                 | 4             | 0.10~0.13                 | 1.0~2.0                  | 2             | 1.25, 1.78                | 0.1~0.3                  |              |                           |
|                       | 2.0~3.0                  |               |                           | 0.15~2.0                 | 4             | 0.20~0.28                 | 2.0~2.5                  |               |                           | 0.3~0.5                  | 1            | 0.33                      |
|                       | >3.0                     |               |                           | >2.0                     |               |                           | >2.5                     |               |                           | >0.5                     | 1            | 0.83                      |
| Others<br>(9)         | <1.0                     |               |                           | <0.1                     |               |                           | <1.0                     | 2             | 0.58, 0.75                | <0.1                     |              |                           |
|                       | 1.0~2.0                  | 1             | 1.49                      | 0.1~0.15                 |               |                           | 1.0~2.0                  |               |                           | 0.1~0.3                  |              |                           |
|                       | 2.0~3.0                  |               |                           | 0.15~2.0                 |               |                           | 2.0~2.5                  |               |                           | 0.3~0.5                  |              |                           |
|                       | >3.0                     |               |                           | >2.0                     |               |                           | >2.5                     |               |                           | >0.5                     |              |                           |
| Total(60)             |                          | 34<br>(56.7%) |                           |                          | 41<br>(68.3%) |                           |                          | 26<br>(43.3%) |                           |                          | 9<br>(15.0%) |                           |

Table 4. Contents of main allergen (PPD, MAP, TDS, and MHEAP) in imported oxidative hair dye

| color                 | PPD                      |               |                           | MAP                      |               |                           | TDS                      |               |                           | MHEAP                    |               |                           |
|-----------------------|--------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|---------------|---------------------------|
|                       | label claim<br>(g/100 g) | number        | amount found<br>(g/100 g) | label claim<br>(g/100 g) | number        | amount found<br>(g/100 g) | label claim<br>(g/100 g) | number        | amount found<br>(g/100 g) | label claim<br>(g/100 g) | number        | amount found<br>(g/100 g) |
| Dark<br>Brown<br>(11) | <1.0                     | 9             | 0.25~0.91                 | <0.1                     | 4             | 0.03~0.08                 | <1.0                     |               |                           | <0.1                     |               |                           |
|                       | 1.0~2.0                  | 2             | 1.39, 1.47                | 0.1~0.15                 |               |                           | 1.0~2.0                  | 4             | 1.77~2.05                 | 0.1~0.3                  | 2             | 0.11, 0.13                |
|                       | 2.0~3.0                  |               |                           | 0.15~2.0                 | 6             | 0.16~0.56                 | 2.0~2.5                  |               |                           | 0.3~0.5                  |               |                           |
|                       | >3.0                     |               |                           | >2.0                     |               |                           | >2.5                     |               |                           | >0.5                     | 1             | 0.73                      |
| Brown<br>(27)         | <1.0                     | 17            | 0.06~0.91                 | <0.1                     | 12            |                           | <1.0                     | 5             | 0.20~0.99                 | <0.1                     | 4             | 0.02~0.08                 |
|                       | 1.0~2.0                  | 2             | 1.21, 1.79                | 0.1~0.15                 | 1             | 0.14                      | 1.0~2.0                  |               |                           | 0.1~0.3                  | 2             | 0.19, 0.29                |
|                       | 2.0~3.0                  | 1             | 2.14                      | 0.15~2.0                 | 6             | 0.15~1.01                 | 2.0~2.5                  | 1             | 2.14                      | 0.3~0.5                  | 1             | 0.43                      |
|                       | >3.0                     |               |                           | >2.0                     |               |                           | >2.5                     |               |                           | >0.5                     | 3             | 0.56~0.64                 |
| Others<br>(2)         | <1.0                     | 1             | 0.06                      | <0.1                     |               |                           | <1.0                     |               |                           | <0.1                     |               |                           |
|                       | 1.0~2.0                  |               |                           | 0.1~0.15                 |               |                           | 1.0~2.0                  |               |                           | 0.1~0.3                  | 1             | 0.28                      |
|                       | 2.0~3.0                  |               |                           | 0.15~2.0                 |               |                           | 2.0~2.5                  |               |                           | 0.3~0.5                  |               |                           |
|                       | >3.0                     |               |                           | >2.0                     |               |                           | >2.5                     |               |                           | >0.5                     |               |                           |
| Total(40)             |                          | 32<br>(80.0%) |                           |                          | 29<br>(72.5%) |                           |                          | 10<br>(25.0%) |                           |                          | 14<br>(35.0%) |                           |

**Table 5. Comparison of total main allergen (PPD, MAP, TSD, and MHEAP) contents(%) with domestic and imported hair dye**

| color      | label claim (g/100 g) | domestic sample |       | imported sample |       |
|------------|-----------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|            |                       | number          | %     | number          | %     |
| Black      | <1.0                  |                 |       |                 |       |
|            | 1.0~2.0               | 2               | 25.0  |                 |       |
|            | 2.0~3.0               | 3               | 37.5  |                 |       |
|            | >3.0                  | 3               | 37.5  |                 |       |
|            | Total                 | 8               | 100.0 |                 |       |
| Dark Brown | <1.0                  | 3               | 15.8  | 5               | 45.4  |
|            | 1.0~2.0               | 9               | 42.1  | 2               | 18.2  |
|            | 2.0~3.0               | 5               | 31.6  | 2               | 18.2  |
|            | >3.0                  | 2               | 10.5  | 2               | 18.2  |
|            | Total                 | 19              | 100.0 | 11              | 100.0 |
| Brown      | <1.0                  | 18              | 75.0  | 18              | 66.7  |
|            | 1.0~2.0               | 6               | 25.0  | 6               | 22.2  |
|            | 2.0~3.0               |                 |       | 2               | 7.4   |
|            | >3.0                  |                 |       | 1               | 3.7   |
|            | Total                 | 24              | 100.0 | 27              | 100.0 |

on Consumer Safety)에서 의견을 받고 그 의견에

입제품은 1.0 g/100 g 미만 범위에 포함된 제품이 많았다. 갈색계열 제품 중 국내제품에서는 유효성분의 총 검출량이 2.0 g/100 g 미만으로 나타난 반면 수입제품에서는 3.0 g/100 g 이상 첨가된 제품도 있었다. 또한 염모제의 색상이 진할수록 유효성분의 함량이 증가하는 경향을 보였다.

조사대상 제품의 유효성분 분석결과와 제품 표시사항에 대하여 비교한 결과 국내제품은 Table 6과 같았고 수입제품은 Table 7과 같았다. 국내제품과 수입제품 모두 4가지(PPD, MAP, TDS, MHEAP) 유효성분이 표시사항에 적합하게 검출되었다. 국내제품의 경우 표시량에 대하여 90~110%로 분석된 비율은 63.7%였고, 수입제품은 77.6%로 수입제품이 국내제품보다 높아 표시량에 대하여 비교적 잘 만들어진 것으로 판단된다. 유럽제품들의 경우 정해진 기준이 있는 것은 아니지만 생산자가 발생할 수 있는 건강보건 상의 위해요소(특정 화학물질, 미생물, 기기적 또는 물리적 위험)를 모두 입증하여 유럽연합의 SCCS (Scientific Committee

대한 검증자료를 제출하는 과정이 있어 생산자에 의해 철저히 관리되고 있다<sup>20)</sup>. PPD 성분은 국내제품의 경우 표시량에 대하여 90% 이하인 제품이 2건, 110% 이상인 제품이 4건 있었으나 수입제품은 32건 모두 90~110%로 일정하게 검출되었다. MAP 성분은 국내제품에서 90% 이하인 제품이 19건, 110% 이상인 제품이 1건(136%) 있었고 수입제품은 90% 이하 제품 3건을 제외한 27건이 모두 90~110%로 일정하게 검출되었다. 그러나 TDS 성분의 경우에는 국내제품의 평균이 105.5±20.6% 인데 반해 수입제품은 대부분의 제품에서 표시량의 2배 이상 첨가된 것으로 나타났다. 국내제품에서 MHEAP 성분은 표시량에 대하여 90% 이하인 제품이 4건 있었고 가장 적은 함량의 제품은 59.7%였다. MHEAP 성분이 표시량에 대하여 110%를 초과한 제품은 없었다. 수입제품은 표시량에 대하여 90% 이하 제품이 3건으로 국내제품과 비슷하였으나 가장 적은 함량을 갖는 제품은 78.9%였고, 110% 이상인 제품도 4건 있었다. 본 연구에 사용된 수입제품들은 국내제품에 비해 MHEAP 성분은

사용한 제품이 많았고, 제품에 첨가된 성분의 양도 많았다.

본 연구결과 조사대상 5가지 유효성분을 표준제조기준에 위반하여 사용한 제품은 없는 것으로 나타났다. 그러나 현재의 KQC 방법에 수제된 TLC 확인시험만으로는 산화형염모제 중 유효성분의 정량이 불가능하므로 사용량에 대한 품질관리를 위해 정량법 개발이 필요하다 하겠다.

#### 4. 결 론

본 연구는 유통 중인 산화형 염모제 100건(국내제품 60건과 수입제품 40건)을 대상으로 염모제에 주로 사용되는 유효성분들 중 알레르기 유발물질로 알려진 PPD, MAP, TDS, MHEAP, 2HEPPD 성분들을 HPLC로 정량하여 산화형 염모제의 색상(염모력)과 원산지에 따라 알레르기 유발물질 함량을 비교하였고, 산화형 염모제의 유효성분 정량시험법 개발을 위한 기초자료를 제공하고자 실시하였다.

1. 산화형 염모제의 유효성분은 국내제품 PPD 34건(56.7%), MAP 41건(68.3%), TDS 26건(43.3%), MHEAP 9건(15.0%)로 나타났고, 수입제품의 경우 PPD 32건(80.0%), MAP 29건(72.5%), TDS 10건(25.0%), MHEAP 14건(35.0%)으로 나타나 가장 많이 사용하고 있는 성분은 국내제품은 MAP, 수입제품은 PPD로 확인되었으며, 2HEPPD는 연구에 사용된 제품에서 검출되지 않았다.
2. 국내제품의 성분별 검출농도(g/100 g)는 PPD 0.01~3.41, MAP 0.01~1.0, TDS 0.01~2.85, MHEAP 0.04~0.83로 나타났고 수입제품은 PPD 0.06~2.14, MAP 0.03~1.01, TDS 0.2~2.14, MHEAP 0.02~0.73로 나타나 개별적으로 첨가되는 유효성분들의 함량은 비슷하거나 성분에 따라 국내제품이 조금 높았다.
3. 흑색이나 흑갈색 계열(진한 색상)의 제품들이 갈색 계열의 비교적 밝은 색상에 비해 유효성분 함량이 높았고 제품에 함유된 PPD, MAP,

TDS, MHEAP 등 4종의 유효성분 총 검출량(total contents)을 비교하였을 때 경향성이 잘 나타났다.

4. 제품의 표시량에 대하여 90~110% 함유된 국내제품의 비율은 63.7%였고 수입제품 77.6%로 수입제품이 국내제품에 비해 높았다.
5. PPD 성분은 국내제품의 경우 표시량에 대하여 90% 이하인 제품이 2건, 110% 이상인 제품이 4건 있었으나 수입제품은 32건 모두 90~110%로 일정하게 나타났다.
6. MAP 성분은 국내제품에서 90% 이하인 제품이 19건, 110% 이상인 제품이 1건(136%) 있었다. 수입품은 90% 이하 제품 3건을 제외하고 27건 모두 90~110%로 일정하게 나타났다.
7. TDS 성분은 국내제품들의 경우 평균  $105.5 \pm 20.6\%$ 로 검출된 반면 수입제품들은 대부분 표시량의 2배에 가까운 함량을 나타냈다.
8. MHEAP 성분은 국내제품에 비해 수입제품에서 사용제품이 많았고, 제품에 첨가된 성분의 함량도 높았다.
9. KQC 방법에 수제된 TLC 확인시험만으로는 산화형 염모제 중 알레르기 유발물질을 포함한 유효성분의 정량이 불가능하므로 HPLC를 이용한 정량법으로 연구를 수행하였다.

Table 6. Determination of main allergen contents according to label claim in domestic hair dye

| range(%) | PPD    |             |            | MAP    |             |            | TDS    |             |            | MHEAP  |             |            |
|----------|--------|-------------|------------|--------|-------------|------------|--------|-------------|------------|--------|-------------|------------|
|          | number | contents(%) | average(%) | number | contents(%) | average(%) | number | contents(%) | average(%) | number | contents(%) | average(%) |
| <90      | 2      | 85.4, 89.6  | 87.5±2.9   | 19     | 48.2~89.9   | 77.0±15.2  | 4      | 73.1~87.9   | 79.2±7.3   | 4      | 59.7~82.5   | 74.7±10.5  |
| 90~110   | 28     | 92.5~106.7  | 98.9±3.6   | 21     | 91.1~102.3  | 96.9±3.2   | 16     | 90.7~109.8  | 100.3±6.2  | 5      | 92.4~109.4  | 98.0±6.7   |
| >110     | 4      | 110.8~207.2 | 146.1±36.5 | 1      | 136.0       | 136.0      | 6      | 122.3~156.4 | 136.7±13.1 | 0      | 0           | 0          |
| Total    | 34     | 85.4~207.2  | 105.0±21.6 | 41     | 34.1~136.0  | 88.4±16.4  | 26     | 73.1~156.4  | 105.5±20.6 | 9      | 59.7~109.4  | 87.7±14.6  |

Table 7. Determination of main allergen contents according to label claim in imported hair dye

| range(%) | PPD    |             |            | MAP    |             |            | TDS    |             |            | MHEAP  |             |            |
|----------|--------|-------------|------------|--------|-------------|------------|--------|-------------|------------|--------|-------------|------------|
|          | number | contents(%) | average(%) | number | contents(%) | average(%) | number | contents(%) | average(%) | number | contents(%) | average(%) |
| <90      | 0      | 0           | 0          | 3      | 83.3~89.8   | 87.0±3.3   | 0      | 0           | 0          | 3      | 78.9~89.5   | 85.9±6.0   |
| 90~110   | 32     | 94.6~108.5  | 102.4±4.1  | 27     | 90.0~107.3  | 98.3±5.0   | 1      | 98.3        | 98.3       | 7      | 93.5~107.6  | 98.6±4.5   |
| >110     | 0      | 0           | 0          | 0      | 0           | 0          | 9      | 110.9~203.2 | 173.6±37.6 | 4      | 112.3~147.1 | 125±15.7   |
| Total    | 32     | 94.6~108.5  | 102.4±4.1  | 30     | 83.3~107.3  | 97.2±6.0   | 10     | 98.3~203.2  | 166.1±42.7 | 14     | 78.9~147.1  | 103.5±17.3 |



## 참고문헌

1. 식품의약품안전청 (2012), 모기 기피제, 코콜 이방지제 등 허가 급증!, 보도자료.
2. Lind, M. L., B. Anders, S. Jan, J. Stina, H. Gunnel, and M. Birgitta, (2005), Occupational Dermal Exposure to Permanent Hair Dyes Among Hairdressers, *Ann Occup. Hyg.* **49**(6), pp. 473-480.
3. Gerhard J. N., A. Eric, R. Tomas, and T. Herve, (2010), Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients, *Toxicology and Applied Pharmacology* **243** pp. 239-259.
4. Nam, Y. J., N. L. Sun, and N. C. Chang, (2012), Dyeability of Oxidative Permanent Hair Coloring Agents and the Damage of Hair, *Textile Coloration and Finishing* **24**(4), pp. 305-312.
5. Available from <http://en.wikipedia.org/wiki/Allergen>.
6. Steven A. D., G. M. Pieter, and van der Valk, (2001), The risk of sensitization to PPD, *Contact Dermatitis* **44** pp. 273-275.
7. Bonefeld, C. M., J. M. Larsen, S. Dabelsteen, C. Geisler, I. R. White, T. Menne, and J. D. Johansen, (2010), Consumer available permanent hair dye products cause major allergic immune activation in an animal model, *British Journal of Dermatology* **162** pp. 102-107.
8. Korea Consumer Agency (2011), Report of Hair dye safety.
9. 식품의약품안전청 (2008), 잘 알고 사용하면 젊음과 멋을 주는 염모제.
10. van der Walle H. B., Hairdressers. In Kanerva L, Wahlberg JE, Elsner P, Maibach HI, editors (2000), Handbook of occupational dermatology. Berlin: Heidelberg; New York: Springer Verlag. pp. 960-968.
11. Ministry of Food and Drug Safety, Notice No. 2013-228 Quasidrug manufacture criteria.
12. Ministry of Food and Drug Safety, Notice No. 2010-49 Korea Quasidrug Codex.
13. Rongjie F., (2010), Application Note, Fast analysis of Hair Dyes Using an Agilent Poroshell 120 EC-C18 column, Agilent Technologies, Inc.
14. Kim D. G., Y. K. Kim, E. S. Yun, M. S. Hong, J. Y. Shin, Y. K. Jeong, J. H. Kim, Y. Z. Chae, and S. K. Park (2013), Quality inspections of active components in oxidative hair coloring products by UPLC, *Analytical Science & Technology* **26**(1) pp. 99-105.
15. Ministry of Food and Drug Safety (2013), The Korea Pharmacopoeia 10<sup>th</sup> Edition in Method Validation Guideline of medical supplies.
16. European Commission (2012), Health and Consumers Scientific Committees, Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) in Opinion On Toluene-2,5-diamine and its sulfate.
17. Available from <http://www.ezdrug.mfds.go.kr/kfda2>.
18. Chronicles of Young Scientists (2011), Review Article: Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, **2**(Issue 1) pp. 21-25.
19. Hsu H. and C. S. Chien (1994), *J. Food Drug Anal.* **2**(3) pp. 161.
20. European Commission (2006), Health and Consumers Scientific Committees, Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) in Opinion On 2-Methyl-5-Hydroxyethylaminophenol.

## 영양강화식품 중 비타민 · 무기질 함량조사연구

김명길 · 김영숙 · 김영수 · 이성봉 · 유경신 · 윤미혜 · 이정복  
경기도보건환경연구원 식품분석팀

### A Study on the Content of Minerals and Vitamins in Fortified food

Myeong-Gil Kim, Young-Sug Kim, Young-Su Kim, Seong-Bong Lee,  
Kyong-Shin Ryu, Mi-Hye Yoon and Jong-Bok Lee  
*Food Analysis Team, Gyeonggi-do Institute of Health and Environment*

**Abstract :** This study was done to analyze the contents of minerals, vitamins and to investigate the ratio of measured values to labeled values and to analyze the ratio of calcium to other minerals in 95 specimen with minerals and vitamins - fortified commercial beverages, noodles, cereals and grain products.

Content of vitamins(vitamin C, vitamin B<sub>2</sub>, niacin) were determined using by HPLC and calcium, iron and zinc in samples after microwave digestion was analyzed with an ICP-OES. The measured values of vitamin C were ranged 81.5~1708.8% of the labeled values in 44 samples composed vitamin C - fortified commercial beverages and cereals. The measured values of vitamin B<sub>2</sub> and niacin were ranged 110.4~1368.4%, 93.6~694.0% of the labeled values in vitamins - fortified commercial beverages, cereals and grain products, 34, 33 samples. The measured values of calcium were ranged 82.2~293.1% of the labeled values in 38 samples composed calcium - fortified commercial beverages, noodles, cereals and grain products. The measured values of iron and zinc were ranged 83.3~301.0%, 90.1~314.1% of the labeled values in minerals - fortified commercial beverages, noodles, cereals and grain products, 42, 24 samples.

The Ca : Fe ratios were 90.55(50.55~220.64) in fruit & vegetable juice, 850.41 in fruit & vegetable beverage, 553.49 in blended beverage, 179.07(118.37~238.01) in soy milk, 204.39(41.64~397.52) in noodle, 296.97(121.64~868.88) in fried noodle, 30.89(15.69~62.05) in cereal and 7.73(0.22~49.92) in grain product. The Ca : P ratios were 1.44(0.96~1.98) in fruit & vegetable juice, 1.92 in fruit & vegetable beverage, 1.66 in blended beverage, 4.23(2.25~7.72) in soy milk, 1.14(0.28~1.97) in noodle, 1.88(1.17~2.42) in fried noodle, 1.29(0.87~2.92) in cereal and 0.30(0.06~1.57) in grain product. The Ca : Mg ratios were 1.85(0.87~5.04) in fruit & vegetable juice, 28.72 in fruit & vegetable beverage, 2.97 in blended beverage, 5.27(2.93~9.36) in soy milk, 3.97(1.34~7.57) in noodle, 6.77(4.63~10.78) in fried noodle, 4.40(2.30~12.55) in cereal and 1.17(0.23~7.48) in grain product.

**Key words :** beverage, noodles, cereals, vitamin, mineral.

**요약 :** 본 연구는 비타민과 무기질이 강화된 식품(음료류, 면류, 시리얼류, 곡류가공품) 95건에 대하여 비타민류와 무기질류의 함량을 분석하여 표시량에 대한 검출량의 비율을 조사하였고 칼슘과 다른 무기질의 비율을 분석하였다. 비타민류(비타민 C, 비타민 B<sub>2</sub>, 나이아신)의 함량은 HPLC로 분석하였고 칼슘, 철, 아연의 함량은 마이크로웨이브 장치로 분해 후 ICP-OES로 분석하였다. 비타민 C를 강화한 음료류와 시리얼류 44건에 대한 비타민 C의 검출량은 표시량의 81.5~1708.8%이었다. 비타민류를 강화한 음료류, 시리얼류, 곡류가공품에 대한 비타민 B<sub>2</sub>(34건), 나이아신(33건)의 검출량은 각각 표시량의 110.4~1368.4%, 93.6~694.0%이었다. 칼슘

을 강화한 음료류, 면류, 시리얼류, 곡류가공품 38건에 대한 칼슘의 검출량은 표시량의 82.2~293.1%이었다. 무기질류를 강화한 음료류, 면류, 시리얼류, 곡류가공품에 대한 철(42건)과 아연(24건)의 검출량은 각각 표시량의 83.3~301.0%, 90.1~314.1%이었다.

칼슘과 철의 분자량비는 과채주스 90.55(50.55~220.64), 과채음료 850.41, 혼합음료 553.49, 두유류 179.07(118.37~238.01), 국수 204.39(41.64~397.52), 유당면류 296.97(121.64~868.88), 시리얼류 30.89(15.69~62.05) 그리고 곡류가공품 7.73(0.22~49.92)이었다. 칼슘과 인의 중량비는 과채주스 1.44(0.96~1.98), 과채음료 1.92, 혼합음료 1.66, 두유류 4.23(2.25~7.72), 국수 1.14(0.28~1.97), 유당면류 1.88(1.17~2.42), 시리얼류 1.29(0.87~2.92) 그리고 곡류가공품 0.30(0.06~1.57)이었다. 칼슘과 마그네슘의 중량비는 과채주스 1.85(0.87~5.04), 과채음료 28.72, 혼합음료 2.97, 두유류 5.27(2.93~9.36), 국수 3.97(1.34~7.57), 유당면류 6.77(4.63~10.78), 시리얼류 4.40(2.30~12.55) 그리고 곡류가공품 1.17(0.23~7.48)이었다.

**주제어** : 음료류, 면류, 시리얼류, 비타민, 무기질

## 1. 서 론

최근 경제발전과 생활수준향상은 우리나라 식생활에도 많은 변화를 가져왔다. 과거 생명 유지 및 생체 활동에 필요한 영양분을 섭취하기 위한 행위에서 건강의 유지·증진을 목적으로 섭취 형태가 변화하고 있다. 이러한 식생활의 변화는 영양소를 강화한 건강기능식품과 영양강화식품에 대한 소비자의 관심과 구매로 이어지고 있다.

영양강화식품은 가공 과정 중에 손실된 영양소를 손실된 만큼 혹은 그 이상으로 복원해 주거나, 원래 식품에 들어있지 않은 영양소를 넣어 주거나 또는 식품에 함유된 열량에 비해 영양소 비율이 낮은 영양소를 더 가해 주어 영양소 밀도를 조정하는 등의 방식에 의해 만들어진 식품을 포괄하는 의미로 볼 수 있다<sup>1,2)</sup>.

영양강화식품의 섭취는 특정 식품에 대한 식이 문제를 갖고 있는 사람, 체중 조절을 위해 저열량식을 섭취하고 있는 사람, 영양소 대사에 문제가 있는 사람, 채식주의자로 균형 잡힌 식생활을 하기 어려운 사람 등에게 영양 상태를 향상시켜 주는 수단으로 권장되고 있다<sup>1,3)</sup>. 그런데 최근 우리나라 식품소비자의 영양에 대한 관심이 고조되면서 식품산업체는 마케팅 차원에서 미량영양소를 임의 강화시킨 다양한 영양강화식품을 개발하여 시판하고 있다. 이러한 부분별한 식품의 과잉강화나 다양한 기능성분

의 부분별한 첨가는 영양강화와 관련된 많은 문제점을 나타내고 있는 것으로 보고<sup>4,5)</sup>되고 있다. 이렇게 강화된 식품들의 경우 영양문제나 대상 집단의 특성, 식품섭취패턴에 따라 섭취량이 달라지는데 현재 우리나라의 영양소 섭취량은 연령별, 영양성분별로 차이가 크며 이러한 과잉섭취는 또 다른 건강상의 문제를 일으키는 것으로 보여진다<sup>4,5)</sup>.

비타민과 무기질은 신진 대사 및 성장에 필수적인 미량영양소로 일정량의 섭취가 반드시 요구되는 영양소이므로 섭취가 부족하면 결핍증이 나타난다. 과거 식량부족 및 영양공급의 부족으로 비타민 섭취가 부족한 경우가 많아 결핍증에 대한 연구가 활발히 이루어져 영양권장량을 설정하여 비타민을 충분히 섭취하도록 권고해 왔으나 최근 비타민에 관한 여러 효능들이 알려지면서 이에 대한 기대감으로 비타민과 무기질을 과량 복용할 가능성이 있으며, 실제로도 과량 복용하고 있음이 보고<sup>6-8)</sup>되었다.

비타민 C는 결합조직의 형성과 기능 유지, 흡수에 도움이 되고 유해산소로부터 세포를 보호하는 기능을 하며 껍질 시는 괴혈병, 성장 지연, 만성피로, 코피, 가쁜 숨, 소화 장애, 우울증 등을 나타내고 과잉의 경우는 섭취 시 오심, 구토, 복통, 설사 등 주로 위장관 증상, 수산 배설 및 신결석, 요산배설량 증가, 과도한 철 흡수 등이 보고<sup>9,10)</sup>되고 있다.

비타민 B<sub>2</sub>(리보플라빈)는 생물계에서 보통

flavin adenine dinucleotide(FAD)와 flavin mononucleotide(FMN) 형태로 존재하고 산, 열, 산화에 비교적 안정하지만, 알칼리나 빛에는 약하다<sup>11)</sup>. 리보플라빈 조효소는 여러 가지 효소반응에 관여하는데 특히 열량 대사에서 중요한 역할을 한다. 비타민 B<sub>2</sub> 결핍 시는 구각염, 구순염, 설염, 지루성피부염, 광선공포증, 조로성 백내장, 빈혈 등을 나타낸다. 비타민 B<sub>2</sub> 섭취와 관련하여 최저독성량(LOAEL)이나 무독성량(NOAE)을 결정할 수 있을 만큼 자료가 충분하지 않으므로 비타민 B<sub>2</sub>의 한국인 상한섭취량은 설정되어있지 않다<sup>9,10)</sup>.

나이아신은 니코틴아미드와 니코틴산 및 그 유도체들 중 생리활성을 나타내는 물질로 결핍 시는 펠라그라를 유발한다. 체내에서 나이아신으로 작용하는 니코틴산과 니코틴아미드는 위해영향과 독성이 매우 다르므로 구분하여 상한섭취량을 설정하고 있다. 니코틴산 과잉의 경우는 홍조, 피부가려움증, 구토, 위장장애, 간기능 장애, 안과 부작용 등이 나타나고 니코틴아미드 과잉의 경우는 간기능 장애가 나타났다는 사례보고<sup>9,10)</sup>가 있다.

칼슘은 골격과 치아의 구성성분으로 체내 칼슘 함량의 약 99%가 여기에 존재하며, 근육, 신경의 정상적인 기능 유지에도 관여한다. 칼슘 결핍은 골질량의 감소, 골다공증의 원인이 되며 과잉의 경우는 신석증, 우유-알칼리증후군, 비정상적인 혈청 탈인산효소 수치, 고질소혈증과 석회화증을 수반하는 중증 신부전증, 칼슘-무기질 상호작용 등을 나타낸다<sup>9,10)</sup>.

철분은 미토콘드리아의 전자전달계에서 산화, 환원과정에 작용하는 시토크롬계 효소의 구성성분으로 에너지 대사에 필요하고 이외에도 과산화수소분해효소나 과산화효소, NADH 탈수소효소, 숙신산 탈수소효소와 같은 효소의 보조인자로 작용한다. 철 결핍 시는 신체 작업수행 능력의 손상, 인지 능력의 손상, 빈혈 등이 나타나고 과잉의 경우는 변비, 구토 및 복통과 같은 위장장애 등이 나타난다<sup>9,10)</sup>.

아연은 생체 내 200여 종 이상 되는 효소의 구조적 성분이며, 체내에서 주요한 대사과정이나 반응을 조절하는 데 관여한다. 아연 결핍

시는 수포-농포성 피부염, 탈모증, 성장지연, 설사, 정신장애, 세포 매개 면역능력 감소로 인한 반복적 감염 등 증상이 나타나고 과잉의 경우는 적혈구 superoxide dismutase(ESOD)의 활성 저하, 면역반응 손상, 구리영양상태 저하(구리대사균형 저해, ceruloplasmin 저하) 등 만성 유해영향이 나타난다<sup>9,10)</sup>.

식품 등의 표시기준(식품의약품안전처 고시 제 2013-132호(2013.04.05.)) 중 식품 등의 세부 표시기준(제9조 관련)을 살펴보면, 식품 등의 일반기준에서는 영양소 표시량과 실제 측정값의 허용오차 범위에서 비타민·무기질·단백질·탄수화물·식이섬유의 실제측정 값은 표시량의 80% 이상이어야 한다고 명시하고 있다. 다만, 식품공전 기준·규격의 성분규격이 “표시량 이상”인 경우 실제 측정값은 표시값 이상이어야 하고 “표시량 이하”로 되어 있는 경우에는 실제 측정값은 표시값 이하로 설정되어있다. 건강기능식품의 경우, 건강기능식품공전의 영양소 성분규격은 비타민 C, 나이아신, 칼슘, 철, 아연은 표시량의 80~150%, 비타민 B<sub>2</sub>는 표시량의 80~180%로 설정하여 관리하고 있다.

소비자들은 식품을 구매할 때 식품표시사항을 살펴봄으로써 유통기한, 원재료함량, 영양표시사항 등 제품에 들어있는 영양소(비타민, 무기질)에 대한 중요한 정보를 통해 건강에 도움이 되고 자신에게 필요한 제품을 선택할 수 있다.

본 연구에서는 소비자들이 우리 주변에서 쉽게 접할 수 있는 가공식품 중 음료류, 라면류, 시리얼류, 곡류가공품 등에 표시된 영양성분 함량(표시량)과 임의 강화된 영양성분 등에 대하여 실제함량(검출량)을 조사하고 표시량에 대한 검출량 백분율(이하 표시량 비율)을 비교하여 소비자들의 영양강화 성분에 대한 올바른 이해를 돕고 영양성분표시 기준 및 상한섭취량을 설정하는 기초자료로 제공하고자 한다. 또한 칼슘과 다른 무기질(철, 마그네슘, 인)의 함량과 비율을 구함으로써 이들의 상호작용으로 인한 각각의 무기질 흡수와 이용률의 영향을 파악하고자 하였다.

Table 1. Operation condition of HPLC.

| Parameter          | Vitamin C                                     | Vitamin B <sub>2</sub>                                              | Niacin                                                                                                                                                                                              |
|--------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Column             | Capcellpak C18 UG 120<br>(250 × 4.6 mm, 5 μm) | Symmetry C18<br>(250 × 4.6 mm, 5 μm)                                | Capcellpak C18 UG 120<br>(250 × 4.6 mm, 5 μm, )                                                                                                                                                     |
| Column temperature | 30 °C                                         | 40 °C                                                               | 25 °C                                                                                                                                                                                               |
| Mobile phase       | 0.05 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>        | MeOH : 10 mM NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pH 5.5)<br>(25 : 75) | A: 5 mM hexanesulfonate<br>/ 0.1% acetic acid<br>B: 35% 5 mM hexanesulfonate<br>/ 0.1% acetic acid / 65% MeOH<br>A:B=100:0(3 min hold) → 3%/min →<br>A:B=70:30(2 min hold) → 6%/min →<br>A:B=100:00 |
| Flow rate          | 1.0 mL/min                                    | 0.8 mL/min                                                          | 1.0 mL/min                                                                                                                                                                                          |
| Injection volume   | 10 μL                                         | 10 μL                                                               | 10 μL                                                                                                                                                                                               |
| Detector           | PDA, 254 nm                                   | FLD(Ex = 445 nm, Em = 530 nm)                                       | PDA, 260 nm                                                                                                                                                                                         |

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료

2013년 수원시 등 경기도 지역에서 유통, 판매 중인 음료류 41건(과채주스 11건, 과채음료 7건, 두유류 6건, 유산균음료 3건, 혼합음료 7건, 탄산음료류 5건, 음료베이스 2건), 면류 21건(국수 6건, 유당면류 15건), 시리얼류 23건, 곡류가공품 10건, 총 95 건에 대해 영양강화 성분(비타민 C, 비타민 B<sub>2</sub>, 나이아신, 칼슘, 철, 아연)을 분석하였다.

### 2.2. 시약 및 분석기기

본 연구에 사용된 비타민류의 경우 표준품인 L-ascorbic acid, nicotinic acid(99.5%), nicotinamide (99.5%), FMN(flavin 5-monophosphate sodium salt hydrate), FAD(flavin adenine dinucleotide disodium salt hydrate)는 모두 SIGMA사 제품을 사용하였고 riboflavin(99.9%)은 Supelco사 제품을 사용하였다. 증류수는 Thermo Scientific Barnstead NANO pure Diamond(Reverse Osmosis, Model D126611/D11911, Banstead, U.S.A.)를 이용하여 18.2 MΩ수준으로 정제하여 사용하였다. Sodium hexanesulfonate, metaphosphate, monosodium phosphate는 SIGMA(USA)사 제품을 사용하였고 methanol은 HPLC grade(Budrick & Jackson, USA)를 사용하였으며 acetic acid, 1 N sodium hydroxide(Wako, Japan)는 특급시약을 사용하였다. 표준액 및 분석 시료액

Table 2. Instrumental conditions used in microwave digestion system.

|   | Time(min) | Temperature(°C) | Power(W) |
|---|-----------|-----------------|----------|
| 1 | 5         | 80              | 1000     |
| 2 | 5         | 50              | 1000     |
| 3 | 15        | 190             | 1000     |
| 4 | 20        | 190             | 1000     |

Table 3. Instrumental parameters used in ICP-OES.

|                |               |         |
|----------------|---------------|---------|
| RF power       | 1450 / Watts  |         |
| Nebulizer      | Seaspray      |         |
| Pump flow rate | 1.50 mL / min |         |
| Plasma flow    | 15.0 L / min  |         |
| Auxiliary flow | 0.2 L / min   |         |
| Nebulizer flow | 0.65 L / min  |         |
| Wavelength, Å  | Fe            | 238.204 |
|                | Zn            | 206.200 |
|                | Ca            | 317.933 |
|                | Mg            | 285.213 |

여과에 사용된 membrane syringe filter(PTFE, 25 mm, 0.45 μm)는 ADVANTEC(Toyo Roshi Kaisha, Ltd, Japan)를 사용하였다. 시료의 비타민류 분석은 High Performance Liquid Chromatography(2695 Alliance, 2998 PDA, 2475 FLD, Waters, USA)를 이용하여 Table 1과 같은 조건으로 분석하였다. 무기질류 분석 시 시료의 분해에 사용한 nitric acid은 Wako사 제품(for Analysis of Poisonous Metals, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Japan)을 사용하였으며 표준액의 경우 칼슘(calcium)과 철(iron), 아연(zinc), 마그네슘(magnesium)은 모두 1,000 mg/L(MERCK, Germany) 용액을 5 N 질산에 희석하여 사용하였고 분해장치는 Microwave

Digestion System(Ethos 1, Milestone, USA)을 이용하였으며 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, Optima 5300DV, Perkin Elmer, USA)를 사용하여 Table 2, 3과 같은 조건으로 분석하였다. 그 외 인 분석에 사용한 potassium dihydrogen phosphate, ammonium molybdate, hydroquinone, sodium sulfite anhydrous는 Sigma-Aldrich사 제품이었고 이를 식품공전 일반시험법인 몰리브덴청 비색법으로 비색하여 분광광도계(DU-800, Beckman, USA)로 파장 650 nm에서 흡광도를 측정하였다.

### 2.3. 실험방법

#### 2.3.1. 시료전처리

##### (1) 비타민 C

시료 채취는 분석의 대표성을 위하여 음료류는 용기 포장된 제품전체를 잘 흔들어 약 5 mL를, 면류 및 시리얼류는 균질기를 사용 분쇄하여 균질화한 후 약 1 g을 취하여 50 mL 메스플라스크에 넣고 5% 메타인산용액으로 희석하여 30분간 초음파 추출하고 이를 0.45  $\mu$ m membrane syringe filter로 여과하여 시험용액으로 하였다.

##### (2) 비타민 B<sub>2</sub>

음료류는 제품전체를 잘 흔들어 약 2 mL를, 시리얼류와 곡류가공품은 균질기를 사용하여 미세하게 분쇄한 후 약 2 g을 취하여 증류수를 가해 총 100 mL로 하고 수욕 중(70~80°C)에서 잘 혼합하여 20분간 추출하고 이를 0.45  $\mu$ m membrane syringe filter로 여과하여 시험용액으로 하였다.

##### (3) 나이아신

음료류는 용기 포장된 제품전체를 잘 흔들어 약 2 mL를, 면류 및 시리얼류는 균질기를 사용 분쇄하여 균질화한 후 약 2 g을 정밀히 달아 25 mL 메스플라스크에 넣고 5 mM sodium

hexanesulfonate 용액에 녹여 정용하고 이 용액을 30분간 초음파 추출 한 후 추출액을 원심분리를 사용하여 0°C, 3,500 rpm에서 30분간 원심분리한 후 상등액을 취해 0.45  $\mu$ m membrane syringe filter로 여과 5 mL 메탄올과 5 mL 증류수로 미리 활성화 시킨 HLB 카트리지에 여과액 10 mL를 통과시켜 니코틴산 및 니코틴아미드가 카트리지에 흡착되도록 하고, 카트리지를 5 mL n-헥산으로 세척한 후 80% 메탄올 용액 5 mL로 용출하고 용출액을 총 10 mL로 하여 이를 0.45  $\mu$ m membrane syringe filter로 여과 후 시험용액으로 하였다.

#### (4) 칼슘, 철, 아연

음료류는 용기 포장된 제품전체를 잘 흔들어 약 1 mL를, 면류 및 시리얼류는 균질기를 사용 분쇄하여 균질화한 후 약 0.5 g을 취하여 마이크로웨이브용 vessel에 정밀하게 달아 질산(62%) 7 mL, 과산화수소수(30%) 1 mL를 가한 후, Hood 내에서 16시간 방치하여 예비 분해를 한 후 Microwave Digestion System을 이용하여 Table 2와 같이 분해한 후 방냉, 탈기하고 초순수 증류수를 가하여 희석하고 여과 후 시험용액으로 하였다.

#### 2.3.2. 표준용액의 제조

비타민류는 각각 정확히 달아 개별 분석용매로 녹여 6단계(비타민 C 0.1003~100.2570 mg/L, 비타민 B<sub>2</sub> 0.0250~2.0260 mg/L, FMN 0.0016~0.0994 mg/L, FAD 0.0014~0.0886 mg/L, 니코틴산 1.0079~50.3968 mg/L, 니코틴산아미드 1.0005~50.0250 mg/L)로 희석하였고 무기질류(칼슘, 철, 아연)는 0.001~5.000 mg/L가 되도록 5 N 질산으로 희석하였다.

#### 2.3.3. 분석방법 검증

##### (1) 직선성 시험

6단계로 희석한 표준용액을 6회씩 반복 측정

하여 검량선을 작성하였으며, 이로부터 결정계수를 구하고 직선성을 검토하였다. 결정계수(determination coefficient,  $R^2$ )를 살펴보면, 비타민 C는 0.997, 비타민 B<sub>2</sub>는 1.000, FMN은 0.9993, FAD는 0.9999, 니코틴산과 니코틴산아미드, 철은 1.000, 아연은 0.9999, 칼슘은 0.9983로 양호한 결과를 나타내어 본 시험방법이 검량선 범위 내에 있는 각각의 비타민과 무기질 농도에 대하여 직선적인 측정값을 나타낼 수 있었다.

## (2) 정밀성 시험

비타민 C, 비타민 B<sub>2</sub>, FMN, FAD, 니코틴산, 니코틴산아미드, 칼슘, 철, 아연 표준액을 6회 반복 측정하여 비타민류 및 무기질류의 농도(비타민 C 10.0257 mg/L, 비타민 B<sub>2</sub> 1.0130 mg/L, FMN 0.0497 mg/L, FAD 0.0433 mg/L, 니코틴산 20.1587 mg/L, 니코틴산아미드 20.0100 mg/L, 칼슘, 철 아연 1.000 mg/L)에 대한 상대표준편차를 구한 결과, 0.2%, 1.8%, 2.0%, 1.0%, 0.2%, 0.1%, 0.7%, 0.6%, 0.5%로 2.0%이하로 각 성분의 반복시험에서 각각의 측정값들이 근접하게 분포함을 알 수 있었다.

## (3) 정확성 시험

직선성 시험에서 조제한 표준원액을 각각 80%, 150% 및 200% 농도별로 조제한 후 시료에 첨가하여 3회 반복 실험한 후 측정결과를 참값과 비교하여 회수율(recovery)을 구하였다. 그 결과 회수율은 94.2~107.5%로 양호한 결과를 나타내어 각각의 측정값이 이미 알고 있는 참값에 근접함을 알 수 있었다(Table 4).

## (4) 검출·정량한계 시험

비타민류과 무기질류에 대한 검출한계(limits of detection ; LOD)와 정량한계(limits of quantification ; LOQ)는 ICH(International Conference on Harmonisation)에서 제시한 반응의 표준편차와 직선성 시험에

서 구한 검량선의 기울기에 근거하는 방법으로 아래의 식을 사용하였다.

$$LOD = 3.3 \delta / s, LOQ = 10 \delta / s$$

$\delta$  = the standard deviation of the response

$s$  = the slope of the calibration curve

그 결과 비타민류의 정량한계는 0.0004~0.2122 mg/L, 무기질류의 정량한계는 0.0103~0.0590 mg/L로 각 성분별 분석 농도보다 낮은 정량한계를 나타냄으로서 본 분석방법이 충분한 분석능력이 있음을 보여 주었다(Table 5).

Table 4. Recovery for standards.

| Vitamin / Mineral      | Recovery (%)              | 95% Confidence interval |
|------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Vitamin C              | 100.0 ± 1.3 <sup>1)</sup> | 99.1 ~ 100.8            |
| Vitamin B <sub>2</sub> | 106.7 ± 1.1               | 105.9 ~ 107.4           |
| FMN                    | 94.2 ± 1.1                | 93.5 ~ 94.9             |
| FAD                    | 97.6 ± 3.7                | 95.1 ~ 100.0            |
| Nicotinic acid         | 107.5 ± 0.9               | 106.9 ~ 108.1           |
| Nicotinamide           | 103.1 ± 4.1               | 100.5 ~ 105.8           |
| Fe                     | 100.1 ± 2.0               | 98.8 ~ 101.4            |
| Zn                     | 102.5 ± 0.8               | 102.0 ~ 103.0           |
| Ca                     | 95.4 ± 2.7                | 93.7 ~ 97.1             |

<sup>1)</sup> Mean ± SD

Table 5. Quantitation Limit for standards.

| Vitamin/Mineral        | Detection limit(mg/L) | Quantitation limit(mg/L) | $\sigma$ <sup>1)</sup> | S <sup>2)</sup> |
|------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------|-----------------|
| Vitamin C              | 0.0103                | 0.0311                   | 98.22                  | 31568.15        |
| Vitamin B <sub>2</sub> | 0.0002                | 0.0005                   | 3174.40                | 62163848.40     |
| FMN                    | 0.0001                | 0.0004                   | 1463.06                | 39716875.13     |
| FAD                    | 0.0005                | 0.0014                   | 809.79                 | 5623235.46      |
| Nicotinic acid         | 0.0265                | 0.0804                   | 166.14                 | 20655.29        |
| Nicotinamide           | 0.0700                | 0.2122                   | 398.80                 | 18790.34        |
| Fe                     | 0.0034                | 0.0103                   | 325.06                 | 316631.32       |
| Zn                     | 0.0034                | 0.0104                   | 172.62                 | 165343.12       |
| Ca                     | 0.0195                | 0.0590                   | 201.35                 | 660758.81       |

<sup>1)</sup>  $\sigma$  : Standard deviation of intercept

<sup>2)</sup> S : Mean of slop

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 영양강화식품 중 비타민, 무기질의 함량

#### 3.1.1. 비타민류

영양강화 성분 중 비타민 C를 강화한 제품은 과채주스 9건, 과채음료 7건, 유산균음료 3건,

Table 6. Numbers and amounts of Vitamins fortified products.

| Food group                 | Vitamin C              |                                          | Vitamin B <sub>2</sub> |                                    | Niacin                 |                                      |
|----------------------------|------------------------|------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
|                            | Fortified products (n) | Amount                                   | Fortified products (n) | Amount                             | Fortified products (n) | Amount                               |
| Fruit & Vegetable juice    | 9                      | 17.33 <sup>1)</sup><br>(6.18~31.59)      |                        |                                    |                        |                                      |
| Fruit & Vegetable beverage | 7                      | 19.43 <sup>1)</sup><br>(4.76~44.04)      |                        |                                    |                        |                                      |
| Fermented drink            | 3                      | 24.88 <sup>1)</sup><br>(18.18~32.14)     |                        |                                    |                        |                                      |
| Beverage base              | 2                      | 563.10 <sup>2)</sup><br>(527.17, 599.02) |                        |                                    |                        |                                      |
| Carbonated soft drink      | 5                      | 25.25 <sup>1)</sup><br>(13.56~30.72)     | 2                      | 0.39 <sup>1)</sup><br>(0.31, 0.47) | 1                      | 4.87 <sup>3)</sup>                   |
| Blended beverage           | 7                      | 35.87 <sup>1)</sup><br>(6.95~55.49)      | 1                      | 0.05 <sup>1)</sup>                 | 2                      | 3.61 <sup>3)</sup><br>(2.72, 4.50)   |
| Cereal                     | 23                     | 134.14 <sup>2)</sup><br>(70.82~216.97)   | 23                     | 2.35 <sup>2)</sup><br>(1.72~3.16)  | 23                     | 19.33 <sup>4)</sup><br>(13.60~25.81) |
| Grain product              |                        | -                                        | 9                      | 1.96 <sup>2)</sup><br>(1.47~2.99)  | 9                      | 17.67 <sup>4)</sup><br>(11.78~32.35) |
| Total                      | 56                     |                                          | 35                     |                                    | 35                     |                                      |

<sup>1)</sup> unit: mg/100 mL, <sup>2)</sup> unit: mg/100 g, <sup>3)</sup> unit: mgNE/100 mL, <sup>4)</sup> unit: mgNE/100 g

음료베이스 2건, 탄산음료류 5건, 혼합음료 7건, 시리얼류 23건으로 총 56건이었으며 이에 대한 비타민 C 함량을 살펴보면, 과채주스 17.33(6.18~31.59) mg/100 mL, 과채음료 19.43(4.76~44.04) mg/100 mL, 유산균음료 24.88(18.18~32.14) mg/100 mL, 음료베이스 563.10(527.17, 599.02) mg/100 g, 탄산음료류 25.25 (13.56~30.72) mg/100 mL, 혼합음료 35.87(6.95~55.49) mg/100 mL, 시리얼류 134.14(70.82~216.97) mg/100 g으로 나타났다. 100 mL(g) 당 비타민 C 함량(이하 평균값)을 비교해보면, 음료베이스 > 시리얼류 > 혼합음료 > 탄산음료류 > 유산균음료 > 과채음료 > 과채주스 순으로 높게 나타났다. 1회 제공량 당 비타민 C 함량을 살펴보면, 음료베이스는 84.46 mg으로 1일 1회 이상 섭취 시 성인 평균필요량을 초과하는 것으로 나타났고 시리얼류는 44.91 mg으로 1일 2회 이상 섭취 시 성인 평균필요량을 초과하는 많은 양을 섭취하게 된다. 우리나라 19세~29세 성인남녀의 비타민 C 평균필요량은 75 mg/일이며, 권장섭취량은 100 mg/일이고 상한섭취량은 2000 mg/일이다<sup>12)</sup>.

영양강화 성분 중 비타민 B<sub>2</sub>를 강화한 제품은 탄산음료류 2건, 혼합음료 1건, 시리얼류 23건, 곡류가공품 9건으로 총 35건이었으며 비타민 B<sub>2</sub>

함량을 살펴보면, 탄산음료류 0.39(0.31, 0.47) mg/100 mL, 혼합음료 0.05 mg/100 mL, 시리얼류 2.35(1.72~3.16) mg/100 g, 곡류가공품 1.96(70.82~216.97) mg/100 g으로 나타났다. 100 mL(g) 당 비타민 B<sub>2</sub> 함량을 비교해보면, 시리얼류 > 곡류가공품 > 탄산음료류 > 혼합음료 순으로 높게 나타났다. 1회 제공량 당 비타민 B<sub>2</sub> 함량을 살펴보면, 시리얼류는 0.8 mg으로 1일 2회 이상 섭취 시 성인 평균필요량 및 권장섭취량을 초과하는 것으로 나타났다. 우리나라 19세~29세 성인남녀의 비타민 B<sub>2</sub> 평균필요량은 남자 1.3 mg/일, 여자 1.0 mg/일이며, 권장섭취량은 평균필요량의 120% 수준으로 남자 1.5 mg/일, 여자 1.2 mg/일이며 상한섭취량은 설정되어있지 않다<sup>12)</sup>.

영양강화 성분 중 나이아신을 강화한 제품은 탄산음료류 1건, 혼합음료 2건, 시리얼류 23건, 곡류가공품 9건으로 총 35건이었으며 나이아신 함량을 살펴보면, 탄산음료류 4.87 mgNE/100 mL, 혼합음료 3.61(2.72, 4.50) mgNE/100 mL, 시리얼류 19.33(13.60~25.81) mgNE/100 g, 곡류가공품 17.67(11.78~32.35) mgNE/100 g으로 나타났고 100 mL(g) 당 나이아신 함량을 비교해보면, 시리얼류 > 곡류가공품 > 탄산음료류 > 혼합음료 순으로 높게 나타났다. 1



회 제공량 당 나이아신 함량을 살펴보면, 시리얼류

Table 7. Numbers and amounts of minerals fortified products.

| Food group                               | Calcium                |                           | Iron                   |                        | Zinc                   |                      |
|------------------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
|                                          | Fortified products (n) | Amount                    | Fortified products (n) | Amount                 | Fortified products (n) | Amount               |
| Fruit & Vegetable juice <sup>1)</sup>    | 6                      | 11.60<br>(7.55~20.59)     | 4                      | 0.29<br>(0.16~0.42)    |                        |                      |
| Fruit & Vegetable beverage <sup>1)</sup> | 1                      | 24.41                     |                        |                        |                        |                      |
| Blended beverage <sup>2)</sup>           | 1                      | 63.5                      |                        |                        | 1                      | 0.81                 |
| Soy milk <sup>2)</sup>                   | 6                      | 107.14<br>(71.25~136.65)  | 3                      | 0.88<br>(0.80~0.95)    |                        |                      |
| Fried noodle <sup>2)</sup>               | 15                     | 183.22<br>(114.40~221.09) |                        |                        |                        |                      |
| Noodle <sup>2)</sup>                     | 6                      | 117.00<br>(39.19~198.79)  | 3                      | 1.21<br>(1.12~1.31)    |                        |                      |
| Cereal <sup>2)</sup>                     | 6                      | 213.59<br>(46.97~598.20)  | 23                     | 8.49<br>(3.94~14.38)   | 23                     | 6.63<br>(3.12~10.76) |
| Grain product <sup>2)</sup>              | 10                     | 74.77<br>(2.61~478.93)    | 9                      | 15.59<br>(12.33~20.19) |                        |                      |
| Total                                    | 51                     |                           | 42                     |                        | 24                     |                      |

<sup>1)</sup> unit: mg/100 mL, <sup>2)</sup> unit: mg/100 g

는 6.6 mg으로 1일 2회 이상 섭취 시 성인 권장섭취량은 초과하지 않으나 평균필요량은 초과하는 것으로 나타났다. 나이아신은 니코틴산과 니코틴아미드로 나뉘어 인체 내에서 나이아신으로 작용하며 체내에서 에너지대사 특히 ATP 생성과정에 조효소로서 중요한 역할을 하므로 나이아신의 체내 필요량은 에너지섭취량과 비례하여 정해진다. 일반적으로 60 mg 트립토판은 1 mg 나이아신으로 전환된다고 보며 이를 1 mgNE라고 정하고 있으며 권장량은 6.6 mgNE/1000 kcal으로 일반식품을 통한 나이아신의 섭취로 인한 부작용은 없으나 강화식품이나 보충제를 통해 과량 섭취 시 나타날 수 있는데<sup>8,13)</sup> 우리나라 19세~29세 성인 남녀의 나이아신 평균필요량은 남자 12 mgNE/일, 여자 11 mgNE/일이고 권장섭취량은 평균필요량의 130% 수준으로 남자 16 mgNE/일, 여자 14 mgNE/일이다. 상한섭취량은 니코틴산의 경우, 홍조와 위장관 증세를 나타내는 최저독성량을 고려하여 35 mgNE/day로, 니코틴아미드는 간독성을 고려하여 1,000 mgNE/day로 설정되어있다<sup>12)</sup>.

### 3.2.1. 무기질류

영양강화 성분 중 칼슘을 강화한 제품은 과채주스 6건, 과채음료 1건, 혼합음료 1건, 두유류 6건, 유당면류 15건, 국수 6건, 시리얼류 6건, 곡류가공품 10건으로 총 51건이었으며 칼슘 함량을 살펴보면, 과채주스 11.60(7.55~20.59) mg/100 mL, 과채음료 24.41 mg/100 mL, 혼합음료 63.5 mg/100 mL, 두유류 107.14(71.25~136.65) mg/100 mL, 유당면류 183.22(114.40~221.09) mg/100 g, 국수 117.00(39.19~198.79) mg/100 g, 시리얼류 213.59(46.97~598.20) mg/100 g, 곡류가공품 74.77(2.61~478.93) mg/100 g으로 나타났다. 100 mL(g) 당 칼슘 함량을 비교해보면, 시리얼류 > 유당면류 > 국수 > 두유류 > 곡류가공품 > 혼합음료 > 과채음료 > 과채주스 순으로 높게 나타났다. 1회 제공량 당 칼슘 함량을 살펴보면, 시리얼류가 214 mg, 유당면류가 204 mg으로 각 유형을 1일 1회 섭취 시 성인 평균 필요량을 초과하지 않으나 여러가지 유형의 식품을 함께 섭취 시 평균필요량과 권장섭취량을 초과할 수 있을 것으로 보인다. 19세~29세 성인 남녀의 칼슘 평균필요량은 620 mg/일, 530 mg/일이고 권장섭취량은 750 mg/일, 650 mg/일이며 상한섭취량은 2,500 mg/일이다<sup>9,12)</sup>.

영양강화 성분 중 철을 강화한 제품은 과채주스 4건, 두유류 3건, 국수 3건, 시리얼류 23건, 곡류가공품 9건으로 총 42건이었으며 철 함량을 살펴보면, 과채주스 0.29(0.16~0.42) mg/100 mL, 두유류 0.88(0.80~0.95) mg/100 mL, 국수 1.21(1.12~1.31) mg/100 g, 시리얼류 8.49(3.94~14.38) mg/100 g, 곡류가공품 15.59 (12.33~20.19) mg/100 g으로 100 mL(g) 당 철 함량을 비교해보면, 곡류가공품 > 시리얼류 > 국수 > 두유류 > 과채주스 순으로 높게 나타났다. 곡류가공품의 1회 제공량 당 철 함량은 4.7 mg으로 1일 2회 이상 섭취 시 성인 남자의 권장섭취량은 초과하지 않으나 평균필요량은 초과하는 것으로 나타났다. 우리나라 19~29세 성인남자의 경우 철 평균필요량은 하루 평균 철 손실량과 평균 철 흡수율을 고려하여 7.7 mg/일이며, 권장섭취량은 평균필요량의 130% 수준인 10 mg/일이며 상한섭취량은 45 mg/일이다<sup>12)</sup>. 19~29세 성인 여성의 경우에는 평균 철 흡수율 및 기본적 철 손실량 이외에 월경에 의한 부가적인 철 손실량을 고려하여 평균필요량은 10.8 mg/일이며, 권장섭취량은 평균필요량의 130% 수준인 14 mg/일, 상한섭취량은 45 mg/일이다<sup>12)</sup>.

영양강화 성분 중 아연을 강화한 제품은 혼합음료 1건, 시리얼류 23건으로 총 24건이었으며 아연 함량을 살펴보면, 혼합음료 0.81 mg/100 mL, 시리얼류 6.63(3.12~10.76) mg/100 g으로 나타났다. 우리나라 19세~29세 성인남녀의 아연 평균 필요량은 각각 8.1 mg/일, 7.0 mg/일이며, 권장섭취량은 각각 10 mg/일, 8 mg/일이고 상한섭취량은 모두 35 mg/일<sup>12)</sup>으로 대부분의 시리얼류에서 높은 아연 함유량을 보였다.

### 3.3. 표시량과 검출량의 비교

#### 3.3.1. 비타민류

비타민 C 함량이 표시된 음료류와 시리얼류

44건의 표시량 비율은 81.5~1708.8%로 나타났고 식품유형별는 과채주스(9건) 81.5~139.6%, 과채음료(3건) 541.5~1708.8%, 유산균음료(3건) 101.0~292.2%, 음료베이스(2건) 106.2, 131.8%, 탄산음료류(1건) 102.4%, 혼합음료(3건) 195.6~244.0%, 시리얼류(23건) 105.3~260.4%이었다. 그 외 함량이 미표시된 제품의 검출량은 과채음료(4건) 4.76~44.04 mg/100 mL, 탄산음료류(4건) 13.56~29.68 mg/100 mL, 혼합음료(4건) 6.95~55.49 mg/100 mL으로 나타났다.

비타민 B<sub>2</sub> 함량이 표시된 음료류, 시리얼류, 곡류가공품 34건에 대한 표시량 비율은 110.4~1368.4%로 나타났고 식품유형별는 탄산음료류(1건) 167.8%, 혼합음료(1건) 1368.4%, 시리얼류(23건) 160.6~420.8%, 곡류가공품(9건) 110.4~194.6%이었다. 그 외 함량이 미표시된 탄산음료류(1건)의 검출량은 0.31 mg/100 mL이었다.

나이아신 함량이 표시된 음료류, 시리얼류, 곡류가공품 33건에 대한 표시량 비율은 93.6~694.0%로 나타났고 식품유형별는 혼합음료(2건) 419.2, 694.0%, 시리얼류(23건) 106.6~298.1%, 곡류가공품(8건) 93.6~130.1%이었다. 그 외 함량이 미표시된 제품의 검출량은 탄산음료류(1건) 4.87 mgNE/100 mL, 곡류가공품(1건) 11.78 mgNE/100 g이었다.

비타민 C, 비타민 B<sub>2</sub>, 나이아신 강화식품 중 함량이 표시된 제품은 모두 식품 등의 표시기준을 충족하였고 건강기능식품공전의 영양소 성분규격을 초과한 비타민 C 강화식품은 44건 중 24건으로 54.6%를 차지하였다. 유형별로는 과채음료 3건, 시리얼류 17건, 유산균음료 1건, 음료베이스 3건으로 특히, 과채음료는 제품에 표기되어 있는 양에 비해 약 17배 정도 많은 비타민 C가 첨가된 제품도 있었으며 이는 신등의 보고<sup>8)</sup>에서도 과채음료의 표시량 비율이 다른 유형보다 높게 나타나 본 연구결과와 동일한 경향을 보였다.

비타민 B<sub>2</sub> 강화식품은 34건 중 23건(67.7%) 이 건강기능식품공전의 영양소 성분규격을 초과하였고 유형별로는 혼합음료 1건, 시리얼류 21건, 곡류가공품 1건이었으며 특히 혼합음료

는 표시량의 약 13배 이상 비타민 B<sub>2</sub>를 과잉 첨가한 제품도 있었다. 본 연구결과와 같이 신 등의 보고<sup>8)</sup>에서도 혼합음료의 표시량 비율이 높게 나타나 다른 유형보다 과잉의 비타민 B<sub>2</sub> 첨가 양상을 보여 주었다. 음료류의 표시량과 검출량은 탄산음료류에서, 표시량 비율은 혼합음료에서 높게 나타났다. 식사대용으로 사용되는 시리얼류와 곡류가공품에서 표시량은 곡류가공품이, 검출량은 시리얼류가 높게 나타났다. 시리얼류는 표시량의 최대 4.2배 이상 비타민 B<sub>2</sub>가 과잉 첨가된 제품도 있었다.

나이아신 강화식품은 33건 중 22건(64.7%)이 건강기능식품공전의 영양소 성분규격을 초과하였고 유형별로는 혼합음료와 시리얼류에서 높은 표시량 비율을 보였다. 혼합음료의 경우, 검출량은 표시량의 약 4배에서 7배까지 높게 나타나 나이아신이 과잉 첨가되고 있음을 보여주었다. 시리얼류와 곡류가공품은 앞서 살펴본 비타민 B<sub>2</sub>와 마찬가지로 표시량은 곡류가공품이, 표시량 비율은 시리얼류가 높게 나타났는데 이는 시리얼류가 곡류가공품보다 표시량 대비 과잉의 나이아신 첨가가 이루어지고 있음을 보여주는 것이다.

### 3.3.2. 무기질

칼슘 함량이 표시된 음료류, 면류, 시리얼류, 곡류가공품 38건에 대한 표시량 비율은 82.2~293.1%로 나타났고 식품유형별로는 과채주스(5건) 84.4~133.3%, 과채음료(1건) 92.7%, 혼합음료(1건) 93.6%, 두유류(6건) 97.5~161.4%, 유당면류(15건) 96.3~210.6%, 국수(6건) 82.2~165.1%, 시리얼류(4건) 101.9~293.1%이었다. 그 외 함량이 미표시된 제품의 검출량은 과채주스(1건) 7.90 mg/100 mL, 시리얼류(2건) 169.92~176.49 mg/100 g, 곡류가공품(10건) 2.61~479.93 mg/100 g이었다.

철의 함량이 표시된 음료류, 면류, 시리얼류, 곡류가공품 42건에 대한 표시량 비율은 83.3~301.0%로 나타났고 식품유형별로는 과채주스(4건) 101.3~266.0%, 두유류(3건) 180.5~292.3%, 국수(3건) 83.3~161.2%, 시리얼류(23건) 100.3~301.0%, 곡

류가공품(9건) 90.4~160.8%이었다. 그리고 아연의 함량이 표시된 음료류, 면류, 시리얼류, 곡류가공품 24건에 대한 표시량 비율은 90.1~314.1%로 나타났고 식품유형별로는 혼합음료(1건) 90.1%, 시리얼류(23건) 104.1~314.1%이었다.

칼슘, 철, 아연 강화식품 중 함량이 표시된 제품은 모두 식품 등의 표시기준을 충족하였고 건강기능식품공전의 영양소 성분규격을 초과한 칼슘 강화식품은 38건 중 13건으로 34.2%를 차지하였고 유형별로는 유당면류 7건, 국수 3건, 시리얼류 2건, 두유류 1건으로 유당면류가 가장 많았다. 과채주스, 과채음료, 혼합음료의 칼슘강화는 건강기능식품공전의 성분규격에 적합하게 나타나 칼슘의 적정한 첨가가 이루어지고 있는 것으로 판단되었으나 두유류는 표시량 비율이 다른 음료류에 비해 조금 높은 양상을 나타냈다. 면류인 유당면류와 국수의 칼슘 강화정도를 살펴보면, 유당면류에서 국수보다 많은 칼슘이 검출되었고 그 중에는 표시량의 약 2배 정도 과잉 첨가된 제품도 있었다. 시리얼류와 곡류가공품은 제품별로 다양한 칼슘의 함량을 보였고 시리얼류는 표시량의 약 3배 정도 칼슘을 첨가한 제품도 있었다. 곡류가공품의 칼슘함량은 시리얼류와 비슷하게 함유되어 있었는데 모든 제품에서 함량이 표시되어 있지 않아 이 부분에 대한 보안에 이루어져야 할 것으로 보인다. 다른 무기질보다 강화 빈도가 높은 칼슘은 음료류, 면류, 시리얼류, 곡류가공품 등 다양한 식품에 첨가되고 있었으며 이는 여러 가지 식품 등을 통해 칼슘을 섭취할 수 있다는 것을 보여주는 것으로 한 제품에 들어있는 칼슘의 함량이 높지 않더라도 다양한 식품을 통해 일일상한섭취량인 2,500 mg을 초과하는 경우가 있을 것으로 보이며 칼슘이 첨가되었다고 표시는 되어있지만 함량을 표기하지 않았던 제품이 51건 중 13건으로 약 25.5%를 차지하여 소비자가 영양성분을 확인하고 올바른 선택할 수 있기 위해서는 제품에 영양표시가 꼭 필요한 것으로 보여진다.

철 강화식품은 42건 중 21건(50%)이 건강기능식품공전의 영양소 성분규격을 초과하였고 유형별로는 시리얼류 15건, 두유류 3건, 과채주스 1건, 국수 1건, 곡류가공품 1건으로 시리얼류가 가장 많은 강화율을 보였다. 음료류 중 두유류는 전반적으로 철 과잉 양상을 보여주었고 곡류가공품은 시리얼류보다 과잉의 철이 검출되어 시리얼류와 동일한 양을 섭취 시 더 많은 양의 철을 섭취할 수 있다.

아연 강화식품은 24건 중 11건(45.8%)이 건강기능식품공전의 영양소 성분규격을 초과하였고 시리얼류는 표시량의 약 3배 정도 과잉의 아연을 첨가된 제품도 있었다.

### 3.4. 칼슘과 다른 무기질과의 분석

#### 3.4.1. 칼슘과 철과의 비율

영양강화 성분인 칼슘과 철의 분자량비(molar ratio)를 평균값으로 살펴보면, 과채주스(6건)는 90.55(50.55~220.64), 과채음료(1건)는 850.41, 혼합음료(1건)는 553.49, 두유류(6건)는 179.07(118.37~238.01), 국수(6건)는 204.39(41.64~397.52), 유당면류(15건)는 296.97(121.64~868.88), 시리얼류(6건)는 30.89(15.69~62.05), 곡류가공품(10건)은 7.73(0.22~49.92)이었다.

칼슘의 과다섭취는 철의 이용성에 영향을 미치는데 골다공증의 위험을 감소시키기 위해 칼슘섭취를 높이면 이로 인해 철의 흡수가 방해된다<sup>14-16)</sup>. 철 흡수의 방해효과가 철 0.01 mg에 칼슘 3 mg을 첨가하여 칼슘과 철의 분자량비가 420일 때는 나타나지 않았으나 칼슘의 양을 더 높이면 칼슘과 철의 분자량비가 420보다 낮은 경우에도 철의 흡수가 방해되는 것으로 나타나 철의 흡수율에는 칼슘과 철의 비율뿐만 아니라 칼슘의 함량도 큰 영향을 미친다는 보고<sup>17)</sup>가 있다. 본 연구에서는 과채음료와 혼합음료에서 칼슘과 철의 분자량비가 420 이상 나타났으며 이는 김<sup>16)</sup> 등의 보고에도 동일한 결과를 보였다. 그러므로

영양강화 성분으로 식품에 칼슘을 첨가할 때는

Table 8. Calcium versus other minerals in calcium-fortified foods.

| Food groups                                     | Molar ratio               | Weight ratio         |                       |
|-------------------------------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|
|                                                 | Ca : Fe <sup>3)</sup>     | Ca : P <sup>4)</sup> | Ca : Mg <sup>4)</sup> |
| Fruit & Vegetable juice (n = 6) <sup>1)</sup>   | 90.55<br>(50.55~220.64)   | 1.44<br>(0.96~1.98)  | 1.85<br>(0.87~5.04)   |
| Fruit & Vegetable beverage(n = 1) <sup>1)</sup> | 850.41                    | 1.92                 | 28.72                 |
| Blended beverage (n = 1) <sup>1)</sup>          | 553.49                    | 1.66                 | 2.97                  |
| Soy milk(n = 6) <sup>1)</sup>                   | 179.07<br>(118.37~238.01) | 4.23<br>(2.25~7.72)  | 5.27<br>(2.93~9.36)   |
| noodle(n = 6) <sup>2)</sup>                     | 204.39<br>(41.64~397.52)  | 1.14<br>(0.28~1.97)  | 3.97<br>(1.34~7.57)   |
| Fried noodle (n = 15) <sup>2)</sup>             | 296.97<br>(121.64~868.88) | 1.88<br>(1.17~2.42)  | 6.77<br>(4.63~10.78)  |
| Cereal(n = 6) <sup>2)</sup>                     | 30.89<br>(15.69~62.05)    | 1.29<br>(0.87~2.92)  | 4.40<br>(2.30~12.55)  |
| Grain product (n = 10) <sup>2)</sup>            | 7.73<br>(0.22~49.92)      | 0.30<br>(0.06~1.57)  | 1.17<br>(0.23~7.48)   |

<sup>1)</sup> unit: mg/100 mL, <sup>2)</sup> unit: mg/100g

<sup>3)</sup> The calcium molar weight(mg/molar weight of the calcium) versus the other mineral molar weight

<sup>4)</sup> The calcium weight (mg) versus the other mineral weight(mg). (mg/molar weight of that mineral)

칼슘과 철의 함량 및 비율도 고려하여 각 무기질들이 서로 흡수에 방해되지 않도록 해야 할 것이다<sup>18)</sup>.

#### 3.4.2. 칼슘과 인과의 비율

칼슘과 인의 중량비(weight ratio)를 평균값으로 살펴보면, 과채주스(6건)는 1.44(0.96~1.98), 과채음료(1건)는 1.92, 혼합음료(1건)는 1.66, 두유류(6건)는 4.23(2.25~7.72), 국수(6건)는 1.14(0.28~1.97), 유당면류(15건)는 1.88 (1.17~2.42), 시리얼류(6건)는 1.29(0.87~2.92), 곡류가공품(10건)은 0.30(0.06~1.57)이었다. 우리나라 영양권장량에서 칼슘과 인의 권장섭취비율은 1 : 1이고 0~4개월 영아 중 모유영양아는 2 : 1, 조제유영양아는 1.5 : 1 인데<sup>16,19)</sup> 본 연구에서는 곡류가공품을 제외하고 모든 유형에서 권장섭취비율을 초과하였으며 특히 두유류에서 높게 나타났다. 칼슘의 섭취가 증가하면 칼슘배설이 증가하지만 칼슘을 보충하여 칼슘과 인의 중량비가 1 : 1.5에서 1 : 0.8이 되면 칼슘배설이 증가함에도 흡수율이 크게 감

소하지 않았다는 보고결과<sup>16,20)</sup>도 있다. 칼슘과 인을 결합한 인산칼슘은 뼈와 치아의 성분이지만 과다 섭취 시 오히려 칼슘의 흡수율이 떨어진다. 인은 가공식품 등을 통해 과다하게 섭취하는 경우가 많으므로 영양강화식품이나 영양제로 따로 섭취할 필요가 없다. 영양강화 성분인 칼슘을 식품에 첨가할 때는 칼슘과 인의 섭취비를 뿐만 아니라 칼슘의 섭취량과 다른 무기질 등 영양소와의 관계까지 고려하여야 할 것이다. 인은 칼슘과 철의 상호작용에 관여하는데 식품에 칼슘과 인을 각각 첨가했을 때는 이들 무기질이 철의 흡수에 영향을 미치지 않았으나 세 무기질을 함께 첨가했을 때는 칼슘-인-철복합체를 형성하여 철의 흡수를 방해했다는 보고<sup>16,19)</sup>도 있다.

### 3.4.3. 칼슘과 마그네슘과의 비율

칼슘과 마그네슘의 중량비(weight ratio)를 평균값으로 살펴보면, 과채주스(6건)는 1.85(0.87~5.04), 과채음료(1건)는 28.72, 혼합음료(1건)는 2.97, 두유류(6건)는 5.27(2.93~9.36), 국수(6건)는 3.97(1.34~7.57), 유당면류(15건)는 6.77(4.63~10.78), 시리얼류(6건)는 4.40(2.30~12.55), 곡류가공품(10건)은 1.17(0.23~7.48)이었다. 칼슘과 마그네슘의 중량비를 비교해보면, 과채음료 > 유당면류 > 두유류 > 시리얼류 > 국수 > 혼합음료 > 과채주스 > 곡류가공품 순이었다. 김 등의 보고<sup>16)</sup>에서도 음료류가 다른 유형보다 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 과채음료, 혼합음료, 두유류, 국수, 유당면류, 시리얼류에서 칼슘과 마그네슘의 권장섭취비율을 초과한 것으로 나타났다. 우리나라 영양권장량에서 칼슘과 마그네슘의 권장섭취비율은 2 : 1이었고 칼슘과 마그네슘의 섭취비율이 4 : 1 이상이 되면 소화장에서 마그네슘 흡수율이 감소된다는 보고<sup>16,18)</sup>도 있다.

이상과 같이 칼슘과 다른 무기질(철, 마그네슘,

인)의 함량을 가지고 칼슘과 다른 무기질의 비율을 살펴본 결과, 대부분 권장섭취비율을 초과하였고 각각의 무기질의 과잉은 다른 무기질의 흡수와 이용률을 저하시키므로 칼슘 섭취 시 다른 무기질과의 균형있는 섭취가 요구된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 소비자들이 시중에서 쉽게 접할 수 있는 식품인 음료류, 면류, 시리얼류, 곡류가공품에 대해 영양강화 성분인 비타민류와 무기질류의 표시량, 검출량, 표시량 비율을 조사해 보았으며 칼슘강화식품의 칼슘과 다른 무기질의 흡수에 영향을 각 무기질간의 비율로 알아보았다.

1. 비타민 C는 유산균음료, 혼합음료, 시리얼류, 과채음료에서 강화빈도가 높게 나타났고 그 중 과채음료의 표시량 비율은 541.5~1708.8%이었다.

2. 비타민 B<sub>2</sub>는 혼합음료와 시리얼에서 강화빈도가 높게 나타났고 그 중 혼합음료의 표시량 비율은 1368.4%이었다.

3. 나이아신의 강화빈도가 높은 혼합음료의 표시량 비율은 419.2~694.0%이었다.

4. 칼슘은 시리얼류와 유당면류에서 강화빈도가 높게 나타났고 그 중 시리얼류의 표시량 비율은 101.9~293.1%이었다.

5. 철은 두유류에서 강화빈도가 높게 나타났고 표시량 비율은 180.5~292.3%이었고 아연이 강화된 시리얼류의 표시량 비율은 104.1~314.1%이었다.

6. 칼슘과 철의 분자량비는 과채음료와 혼합음료에서 다른 유형보다 높게 나타났다.

7. 칼슘과 인의 중량비는 두유류에서, 칼슘과 마그네슘의 중량비는 과채음료, 두유류, 유당면류, 시리얼류에서 권장섭취비율보다 높게 나타났다.

8. 비타민류의 영양강화 정도를 식품유형별로 살펴보면, 비타민 C는 과채음료와 시리얼류 및 혼합음료에서, 비타민 B<sub>2</sub>와 나이아신은 혼합음료와 시리얼류에서 높은 강화율을 보였다.

9. 무기질류의 영양강화 정도를 식품유형별로 살펴보면, 칼슘은 시리얼류와 유당면류에서,

철은 시리얼류와 두유류에서, 아연은 시리얼류에서 높은 강화율을 보였다.

10. 식품 중 영양성분의 영양강화 빈도는 비타민 C가 가장 높았고 칼슘, 철, 비타민 B<sub>2</sub>, 나이아신, 아연 순으로 나타났다.

11. 칼슘은 철, 마그네슘, 인 등 다른 무기질과 상호작용을 함으로써 각각의 흡수와 이용률의 변화를 초래하므로 칼슘 섭취 시 다른 무기질과의 균형 있는 섭취가 요구된다.

12. 비타민과 무기질 등 영양강화 성분이 과잉 첨가된 식품 유형에 대하여는 표시기준의 하한선뿐만 아니라 건강기능식품과 같은 표시량에 대한 기준 설정도 고려되어 소비자들이 과잉섭취로 인한 문제점이 발생하지 않도록 하여야 할 것이다.

## 참고문헌

1. 김선효 (2011), 우리나라 일부 초등학교와 중학교의 영양강화식품 섭취 실태 및 영양강화식품을 통한 비타민과 무기질 섭취량 조사, *Korean J. Food Culture*. 26(3), pp. 295-306.
2. Brown A. (2000), *Understanding Food: Principles and Preparation*, Wadsworth, Belmont, pp. 43-46.
3. Keen C. L., Zidenberg-Cherr S. (1994), Should vitamin-mineral supplements be recommended for all women with childbearing potential?, *Am. J. Clin. Nutr.* 59, pp. 532S-539S.
4. Chang S. O. (1999), Current status of nutrient fortification in processed foods and food policies in other countries, *J. Korean Diet. ASSOC.* 5(2), pp. 205-214.
5. Chang S. O. (1998), Current status of nutrient fortification in processed foods and nutrition labeling, *J. Korean Diet. ASSOC.* 4(2), pp. 160-167.
6. Gray, G. E., Paganin-Hill, A. and Ross, R. K. (1983), Diet intake and nutrient supplement use in a southern California retirement community. *Am. J. Clin. Nutr.*, 38, pp. 122.
7. Raab, C. A., Bock, M. A., Carpenter, K., Medeiros, D., Ortiz, M., Read, M., Shutz, H. G., Sheehan, E.T. and Williams, D. K. (1989), Targeting messages to supplement users. *J. Am. Diet. Assoc.* 89, pp. 545.
8. 신영, 김성단, 김복순, 윤은선, 장만수, 정선옥, 이용철, 김정현, 채영주 (2011), 유통음료 및 액상차 중의 비타민과 미네랄 함량, *J. Fd Hyg. Safety*. 26(4), pp. 322-329.
9. Expert Group on Vitamin and Minerals. (2003), *Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals*.
10. 김미경, 왕수경, 신동순, 정해랑, 권오란, 배계현, 노경아, 박주연 (2006), 생활 속의 영양학.
11. 장순옥 (1998), 영양표시의 현황과 제도의 개선 방향, *한국영양학회지*. 31, pp. 854-858.
12. 한국영양학회 (2010), 한국인 영양섭취 기준.
13. Chang, S. O. (1998), Current status of nutrient fortification in processed foods and nutrition labeling. *J. Kor. Diet. Assoc.* 4, pp. 160-167.
14. Susan J. (1995), Symposium on 'Micronutrient interactions' iron-zinc and calcium-Fe interactions in relation to Zn and Fe absorption. *Proc. Nutr. Soc.* 54, pp. 465-473.
15. Cook J. D., Dassenko S. A., Whittaker P. (1991), Calcium supplement : Effect on iron absorption. *Am J Clin Nutr.* 53, pp. 106-111.
16. 김옥희, 김을상 (2003), 우리나라의 칼슘강화식품의 무기질 함량에 관한 연구, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 32(1), pp. 96-101.
17. Hallner L. Rassander-Hulthen L, Brune M, Gleerup A. (1992), Calcium and iron absorption : mechanism of action and nutritional importance. *European J. Clin. Nutr.* 46, pp. 317-327.
18. 김숙희(대표저자) (1999), 최신고급영양학, 1판, 신광출판사, 서울, pp. 254-307.
19. The Korean Nutrition Society. (2000), *Recommended Dietary Allowance for Koreans*. 7<sup>th</sup> Rev. The Korean Nutrition Society.
20. Yu C. H., Hong H. O. (1995), A study on Ca metabolism of college women eating usual Korean diet. *Korean J. Nutr.* 28, pp. 1049-1055.

여 백

## 경기도내 고등학생의 카페인 함유음료 섭취 실태조사

도영숙 · 강석호 · 김한택 · 윤미혜  
보건연구기획팀

### Investigation on the Consumption of Caffeinated beverages of High School Students in Gyeonggi-do

Young-Sook Do, Suk-Ho Kang, Han-Teak Kim, and Mi-Hye Yoon  
*Health Research & Planning Team*

**Abstract :** Survey on the consumption of caffeinated beverages of high school students(n=886) were performed. 97.0% of students consumed caffeinated beverages and proportions of those were carbonated drinks (90.0%), cocoa and processed milk (79.0%), coffee (63.0), teas (52.1), energy drinks (16.4%) and nourishment drinks (15.5%). The total intake frequency per week was 8.2 times. Caffeine intake through caffeinated beverages was 41.53 mg/day accounted for by coffee (51.5%), carbonated drinks (19.6%), processed milk and cocoa (11.5%), teas (11.4%), energy drinks (5.0%) and nourishment drinks (1.1%). Students who were stressful, eating the snack twice a day, and using computer(or smart -phone) more than 3hours showed significantly high caffeine intake. High caffeine intake groups experienced heart palpitations, insomnia and pollakiuria. Students were shown to drink caffeinated beverages for the taste (57.9%), waking up (18.0%), thirst (13.2%) and etc. (10.9%). They took drinks with the high content of caffeine to sleep less. They rarely checked the labelling and showed lack of awareness of the caffeine contents in beverages which called for training.

**Key Words :** caffeine, beverages, high school students

**요약 :** 경기도내 고등학생의(n=886) 음료를 통한 카페인 섭취실태를 조사하였다. 카페인 함유 음료 섭취자 비율은 97.0%였고, 탄산음료(90.0%), 가공유와 코코아(79.0%), 커피(63.0%), 다류(52.1%), 에너지음료(16.4%), 자양강장음료(15.5%) 순이었다. 주당 섭취빈도는 총 8.2회였다. 카페인 섭취량은 41.53 mg/day였고, 음료별 기여도는 커피(51.5%), 탄산음료(19.6%), 가공유·코코아(11.5%), 다류(11.4%), 에너지음료(5.0%), 자양강장음료(1.1%)순으로 나타났다. 스트레스가 심한 그룹, 일일 2회 이상 간식을 섭취하는 그룹, 스마트폰과 컴퓨터사용시간이 3시간을 초과하는 그룹의 카페인 섭취량이 유의적으로 높았다. 심장 두근거림, 불면증, 빈뇨를 경험한 그룹은 카페인 섭취량이 높게 나타났다. 주로 카페인 함유량이 높은 에너지음료, 커피, 자양강장음료는 잠을 쫓기 위해 마시는 것으로 나타났다. 음료 품목별 카페인 함유 여부에 대한 인지는 부족하였고, 대부분 표시사항은 확인하지 않아 정확한 표시와 표시확인 교육이 필요하였다.

**주제어 :** 카페인, 음료, 고등학생



## 1. 서론

카페인은 무색, 무취, 쓴맛을 지닌 식물성 알칼로이드로 감기약이나 두통약 등의 치료제 뿐만 아니라 식품 등에도 전세계적으로 널리 이용되고 있다. 카페인이 체내로 흡수되면 20~45분 사이 혈액에 도달하고<sup>1)</sup> 4~6시간의 반감기를 거쳐 빠르게 배설된다<sup>2)</sup>. 적당량 섭취하면 피로해소, 이뇨작용, 운동력과 지구력 향상<sup>3,4)</sup> 등 긍정적으로 작용한다. 그러나 과량 섭취하면 소화불량, 심계항진, 불안, 불면증, 두통 등의 카페인 중독 증상을 야기하고<sup>5)</sup>, 임신부의 경우 태아 성장 발달 장애, 유산, 기형 등 심각한 부작용을 유발할 수 있어 주의가 요구된다<sup>6)</sup>. 카페인 섭취를 중단했을 경우 개인적 차이는 있으나 금단 현상으로 12~24시간 후부터 두통, 피로, 우울, 졸음, 집중력 감소, 활동 감소, 몽롱함 등의 부작용들이 나타나 2~9일 동안 지속되기도 한다<sup>7)</sup>.

특히 어린이에게는 금단현상으로 주의력 감소 현상<sup>8)</sup>이 나타나고, 청소년에겐 혈압 상승과 고혈압 위험을 증가시킨다는 보고도 있다<sup>9)</sup>. 어린이와 청소년이 즐겨찾는 초콜릿, 콜라, 코코아, 커피, 아이스크림 등 기호식품에 카페인이 광범위하게 함유되어 있으나 조절능력이 부족한 이들에게는 카페인 중독과 금단현상에 더욱 취약하다<sup>10)</sup>.

최근 고카페인 함유된 에너지음료와 커피 시장의 급속한 성장으로 편의점이나 커피전문점에서 이를 쉽게 접하는 청소년의 건강위해에 대한 우려가 높아지고 있다. 일부 고등학생은 입시스트레스와 수면시간 단축을 위해 고카페인 음료를 무분별하게 섭취하고 있으며<sup>11)</sup>, 카페인을 자주 섭취하는 고등학생 일수록 모든 영역에서 공격성이 높고, 저녁형으로 수면시간이 적으며 주간졸음증 유병율과 두통약 복용율이 높은 것으로 보고되고 있다<sup>12-15)</sup>. 김의 서울과 경기지역의 12~19세와 20~59세의 카페인 섭취량 조사결과<sup>16)</sup>에 따르면 전체 카페인 섭취량의 83.3%, 92%가 음료를 통하여 섭취되었고, 식품의약품안전처 보도자료<sup>17)</sup>에서도 어린이

(8~13세), 청소년(14~19세), 성인(20세이상)의 카페인 섭취경로는 음료를 통한 경우가 전체 섭취량의 각각 84%(12.1 mg/day), 86%(30.6 mg/day), 96%(86.9 mg/day)로 전 연령층에서 음료가 카페인 섭취량의 주요 경로이며 연령이 높아질수록 증가함을 알 수 있었다.

카페인 함유 음료는 에너지음료, 탄산음료(콜라, 마운틴듀), 커피, 자양강장음료(박카스 등), 가공유(커피, 초코), 코코아(기타 코코아 가공품), 다류(녹차와 홍차) 등이 있으며, 1회 제공량당 평균 함량이 최고 123 mg인 음료의 경우 체중 50 kg인 청소년의 일일섭취권고량(2.5 mg/kg) 125 mg에 달한다<sup>18)</sup>.

이와 같은 우려로 우리나라는 고카페인 함유 음료(15 mg/100 ml)의 경우 카페인 함량과 고카페인 함유 표시를 의무화하고 2014년부터 학교매점과 어린이 기호식품 우수판매업소에서 판매금지하는 등 행정조치를 강화하고 있다. 성인이 되기 전 과도기인 고등학생의 카페인 함유 음료에 대한 섭취 실태 조사를 통해 효과적이고 지속적인 행정조치가 필요하다. 그러나 국내 고등학생의 카페인 함유 음료 섭취 실태에 대한 조사 연구는 미미한 실정이다<sup>19-22)</sup>.

본 연구는 경기도내 고등학생의 카페인 함유 음료에 대한 인지도와 섭취실태를 조사하여 올바른 식습관을 지닌 건강한 성인으로 성장하고, 카페인 과량 섭취 예방을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 조사대상

경기도내 고등학생을 대상으로 2013년 5월부터 6월까지 카페인 함유 음료의 인지도와 섭취 실태를 조사하였다. 도내 특수목적고등학교(자율고 포함), 특성화고등학교(마이스터고 포함)와 일반고등학교 남녀공학 10개교에 재학 중인 1, 2, 3학년을 대상으로 하였다. 표본은 층화집락추출법에 따라 추출하였고, 자기기입식 집단조사법으로 설문조사를 실시하였다. 904명에 대하여 조사하였고, 답변이 불충분한 18건을

제외한 886건(98.0%)의 자료를 분석에 이용하였다.

## 2.2 조사내용

조사대상자의 일반적 특성을 알아보기 위해 학교(특목고, 특성화고, 일반고), 성별, 학년, 체중, 신장, 주거형태(가족, 기숙사), 맛별이, 모친의 학력, 간식섭취 횟수, 스트레스 정도, 학업 성적(하위권, 중위권, 상위권), 집중력, 하루수면시간(4시간이내, 5시간이내, 6시간이내, 7시간이내, 7시간초과), 스마트폰과 컴퓨터 사용시간(사용안함, 1시간이내, 2시간이내, 3시간이내, 3시간초과)등 14항목을 조사하였다. 신장과 체중을 답한 조사자를 대상으로 BMI를 산출하였고, 체중을 답한 조사자에 대해서는 개인별 카페인 일일섭취권고량(2.5 mg/kg)을 산출하여 일일섭취권고량 대비 카페인 섭취량 비율을 산출하였다.

음료의 선호도와 카페인 음료의 인지도를 알아보기 위해 가장 좋아하는 음료, 음료와 섭취하는 간식, 음료 선택기준, 카페인 함유 음료의 건강에 영향, 표시사항 확인 여부, 16종의 음료 중 카페인 함유 여부(커피, 비타민음료, 우유, 과일채소음료, 콜라, 마운틴뮈, 커피우유, 이온음료, 초코우유, 네크릭·제티, 홍차, 에너지음료, 코코아, 사이다, 박카스, 녹차)를 100점 만점으로 점수화하였다.

섭취빈도와 섭취량은 하루(1~4회), 일주일(1~6회), 한달(1~3회), 일년(0, 1-11회), 한번에 먹는 양(1회제공량 기준) 항목으로 조사하였다. 카페인 함유 음료 품목은 편의점과 슈퍼마켓을 대상으로 시장 조사하여 에너지음료, 자양강장음료(박카스 등), 탄산음료(콜라, 마운틴뮈), 가공유(커피, 코코아) 및 코코아음료, 다류(녹차, 홍차), 커피(엑상커피캔, 커피믹스, 원두커피, 아메리카노, 카라멜마끼아또, 카페라떼, 카푸치노)등 26품목을 6대분류로 나누어 조사하였다. 주당 평균 섭취빈도는 각각의 분율을 이용해 산출하였다. 카페인 섭취량 산출을 위한 품목별 카페인 함량은 문헌을 참고하였다<sup>16,18)</sup>.

섭취행태를 알아보기 위해 에너지음료, 자양

강장음료, 탄산음료, 커피, 가공유, 다류, 코코아음료를 마시는 이유(맛, 갈증, 건강, 잠깨기, 친구와 어울리려고, 습관적, 기타), 구입장소(교내자판기, 교외자판기, 교내매점, 편의점, 패스트푸드점, 슈퍼, 카페, 기타), 마시는 장소(집, 학교, 학원, 길, 패스트푸드점, 슈퍼, 커피전문점, 기타), 함께 마시는 이(혼자, 친구, 가족, 선생님, 기타), 마시는 시간(아침식전, 점심식전, 저녁식전, 잠자기전, 기타)등과 에너지 음료와 섞어 마시는 음료에 대해 조사하였다. 카페인 음료를 마신 후 부작용 정도를 알아보기 위해 흥분, 심장 두근거림, 불면증, 속쓰림, 두통, 손발저림, 빈뇨 등 7항목에 대해 빈도(전혀없음, 가끔있음, 자주있음)를 조사하였다. 카페인 함유 음료 과잉 섭취 주의 교육 필요성을 알아보기 위해 위해정보를 접한 경로와 가정과 학교에서의 교육 여부를 알아보았다.

## 2.3 자료분석 방법

설문조사 자료는 SPSS(Statistics Package for Social Science Ver.18.0, SPSS Inc.)통계프로그램으로 분석되었다. 조사대상자의 성별과 학교유형에 따른 일반적 특성, 음료 선호도와 카페인 음료 인지도, 카페인 음료 섭취주의 교육 여부는 빈도분석한 후 교차분석(chi-square)으로 검정하였다. 카페인 섭취량과 조사대상자의 일반적 특성 및 카페인 섭취 후 부작용과의 관계는 independent t test와 general linear model로 분석 후 사후검정은 tukey multiple comparison을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 조사대상자의 일반적 특성

조사대상자의 일반적 특성은 Table 1과 같았다. 남녀 성비는 53.8:46.2였고, 학교별로는 특목고, 특성화고와 일반고의 비율이 19.9:28.3:51.8로 나타났다. 1, 2, 3학년 비율은 35.2:35.2:29.6이었다. 조사대상자 886명 중 신장과 체중을 기입한 869명의 BMI 산출결과 저체중이 19.4%,

Table 1. The general characteristics of high school students

|                                         |                     | Gender                 |            |                 | Special purpose | Type of school |            | p       | Total |        |
|-----------------------------------------|---------------------|------------------------|------------|-----------------|-----------------|----------------|------------|---------|-------|--------|
|                                         |                     | Male                   | Female     | p <sup>1)</sup> |                 | Charaterized   | General    |         | N (%) |        |
| Gender                                  | Male                | 477 (100) <sup>2</sup> | 0 (.0)     | —               | 78 (44.3)       | 149 (59.4)     | 250 (54.5) | .008**  | 477   | (53.8) |
|                                         | Female              | 0 (.0)                 | 409 (100)  |                 | 98 (55.7)       | 102 (40.6)     | 209 (45.5) |         | 409   | (46.2) |
| Grade                                   | 1                   | 139 (29.1)             | 173 (42.3) | .000***         | 61 (34.7)       | 85 (33.9)      | 166 (36.2) | 0.156   | 312   | (35.2) |
|                                         | 2                   | 167 (35.0)             | 145 (35.5) |                 | 55 (31.3)       | 83 (33.1)      | 174 (37.9) |         | 312   | (35.2) |
|                                         | 3                   | 171 (35.8)             | 91 (22.2)  |                 | 60 (34.1)       | 83 (33.1)      | 119 (25.9) |         | 262   | (29.6) |
| BMI                                     | Underweight         | 79 (16.7)              | 90 (22.8)  | .000***         | 34 (19.4)       | 43 (17.9)      | 92 (20.3)  | .041*   | 169   | (19.4) |
|                                         | Normal              | 262 (55.3)             | 244 (61.8) |                 | 108 (61.7)      | 125 (52.1)     | 273 (60.1) |         | 506   | (58.2) |
|                                         | Overweight          | 119 (25.1)             | 57 (14.4)  |                 | 31 (17.7)       | 63 (26.3)      | 82 (18.1)  |         | 176   | (20.3) |
|                                         | Obesity             | 14 (3.0)               | 4 (1.0)    |                 | 2 (1.1)         | 9 (3.8)        | 7 (1.5)    |         | 18    | (2.1)  |
| Dual-income                             | Yes                 | 293 (61.4)             | 262 (64.1) | 0.419           | 96 (54.5)       | 172 (68.5)     | 287 (62.5) | .013*   | 555   | (62.6) |
|                                         | No                  | 184 (38.6)             | 147 (35.9) |                 | 80 (45.5)       | 79 (31.5)      | 172 (37.5) |         | 331   | (37.4) |
| Residence                               | Home                | 411 (86.2)             | 386 (94.4) | .000***         | 151 (85.8)      | 190 (75.7)     | 456 (99.3) | .000*** | 797   | (90.0) |
|                                         | Dormitory           | 59 (12.4)              | 20 (4.9)   |                 | 20 (11.4)       | 56 (22.3)      | 3 (.7)     |         | 79    | (8.9)  |
|                                         | Others              | 7 (1.5)                | 3 (.7)     |                 | 5 (2.8)         | 5 (2.0)        | 0 (.0)     |         | 10    | (1.1)  |
| Mother's education career               | High school or less | 233 (48.8)             | 207 (50.6) | .044*           | 48 (27.3)       | 177 (70.5)     | 215 (46.8) | .000*** | 440   | (49.7) |
|                                         | College or more     | 188 (39.4)             | 174 (42.5) |                 | 120 (68.2)      | 43 (17.1)      | 199 (43.4) |         | 362   | (40.9) |
|                                         | Don't know          | 56 (11.7)              | 28 (6.8)   |                 | 8 (4.5)         | 31 (12.4)      | 45 (9.8)   |         | 84    | (9.5)  |
| Frequency of snack intake               | ≤2/week             | 123 (25.8)             | 84 (20.5)  | 0.222           | 29 (16.5)       | 69 (27.5)      | 109 (23.7) | .003**  | 207   | (23.4) |
|                                         | 3-4/week            | 105 (22.0)             | 106 (25.9) |                 | 36 (20.5)       | 75 (29.9)      | 100 (21.8) |         | 211   | (23.8) |
|                                         | 1/day               | 146 (30.6)             | 134 (32.8) |                 | 69 (39.2)       | 61 (24.3)      | 150 (32.7) |         | 280   | (31.6) |
|                                         | ≥2/day              | 103 (21.6)             | 85 (20.8)  |                 | 42 (23.9)       | 46 (18.3)      | 100 (21.8) |         | 188   | (21.2) |
| Stress                                  | No                  | 80 (16.8)              | 50 (12.2)  | 0.079           | 34 (19.3)       | 34 (13.5)      | 62 (13.5)  | 0.152   | 130   | (14.7) |
|                                         | Normal              | 275 (57.7)             | 234 (57.2) |                 | 93 (52.8)       | 138 (55.0)     | 278 (60.6) |         | 509   | (57.4) |
|                                         | Severe              | 122 (25.6)             | 125 (30.6) |                 | 49 (27.8)       | 79 (31.5)      | 119 (25.9) |         | 247   | (27.9) |
| School grades                           | Low                 | 206 (43.2)             | 117 (28.6) | .000***         | 33 (18.8)       | 94 (37.5)      | 196 (42.7) | .000*** | 323   | (36.5) |
|                                         | Average             | 127 (26.6)             | 143 (35.0) |                 | 46 (26.1)       | 72 (28.7)      | 152 (33.1) |         | 270   | (30.5) |
|                                         | High                | 144 (30.2)             | 149 (36.4) |                 | 97 (55.1)       | 85 (33.9)      | 111 (24.2) |         | 293   | (33.1) |
| Concentration                           | Bad                 | 129 (27.0)             | 95 (23.2)  | 0.281           | 23 (13.1)       | 66 (26.3)      | 135 (29.4) | .000*** | 224   | (25.3) |
|                                         | Normal              | 241 (50.5)             | 207 (50.6) |                 | 66 (37.5)       | 138 (55.0)     | 244 (53.2) |         | 448   | (50.6) |
|                                         | Good                | 107 (22.4)             | 107 (26.2) |                 | 87 (49.4)       | 47 (18.7)      | 80 (17.4)  |         | 214   | (24.2) |
| Sleeping hours                          | ≤4hrs               | 7 (1.5)                | 16 (3.9)   | .000***         | 3 (1.7)         | 8 (3.2)        | 12 (2.6)   | .000*** | 23    | (2.6)  |
|                                         | ≤5hrs               | 72 (15.1)              | 100 (24.4) |                 | 62 (35.2)       | 43 (17.1)      | 67 (14.6)  |         | 172   | (19.4) |
|                                         | ≤6hrs               | 193 (40.5)             | 173 (42.3) |                 | 87 (49.4)       | 100 (39.8)     | 179 (39.0) |         | 366   | (41.3) |
|                                         | ≤7hrs               | 138 (28.9)             | 77 (18.8)  |                 | 22 (12.5)       | 61 (24.3)      | 132 (28.8) |         | 215   | (24.3) |
|                                         | >7hrs               | 67 (14.0)              | 43 (10.5)  |                 | 2 (1.1)         | 39 (15.5)      | 69 (15.0)  |         | 110   | (12.4) |
| Hours for using smartphone and computer | 0                   | 19 (4.0)               | 19 (4.6)   | 0.288           | 18 (10.2)       | 2 (.8)         | 18 (3.9)   | .000*** | 38    | (4.3)  |
|                                         | ≤1hr                | 111 (23.3)             | 110 (26.9) |                 | 92 (52.3)       | 36 (14.3)      | 93 (20.3)  |         | 221   | (24.9) |
|                                         | ≤2hrs               | 139 (29.1)             | 103 (25.2) |                 | 49 (27.8)       | 63 (25.1)      | 130 (28.3) |         | 242   | (27.3) |
|                                         | ≤3hrs               | 102 (21.4)             | 73 (17.8)  |                 | 13 (7.4)        | 58 (23.1)      | 104 (22.7) |         | 175   | (19.8) |
|                                         | >3hrs               | 106 (22.2)             | 104 (25.4) |                 | 4 (2.3)         | 92 (36.7)      | 114 (24.8) |         | 210   | (23.7) |

<sup>1)</sup> P value by chi-square test, \* P < .05, \*\* P < .01, \*\*\* P < .001, <sup>2)</sup> N(%)

정상 58.2%, 과체중 20.3%, 비만이 2.1%로 특성화고와 남학생의 과체중과 비만의 비율이 유의적으로 높게 나타났다( $p<.05$ ,  $p<.001$ ). 부모의 맞벌이 비율은 특목고와 일반고에 비해 특성화고가 높은 반면 모친의 학력은 낮게 나타났다( $p<.05$ ,  $p<.001$ ). 간식 섭취 횟수는 전체의 52.8%가 1일 1회 이상 섭취하였고, 남녀학생간 차이는 없었으나 특목고(63.1%), 일반고(54.5%), 특성화고(42.6%)순으로 학교별로는 유의적인 차이가 있었다( $p<.05$ ). 학업성적과 집중도는 특목고가 높고 일반고와 특성화고는 비슷한 수준이었다( $p<.01$ ). 스트레스 정도는 남녀간, 학교간 차이가 없었고, 27.9% 학생들이 심한편이라고 답하였다. 하루 평균 수면시간은 5시간 이내가 22.0%, 6시간 이내 41.3%로 나타났고, 여학생과 특목고학생의 수면시간이 현저히 적게 나타났다( $p<.001$ ). 스마트폰과 컴퓨터 사용시간은 사용안함과 2시간 이내가 56.5%, 3시간 이내가 19.8%, 3시간을 초과하는 경우는 23.7%로 성별의 차이는 없었다. 특목고의 경우 2시간 초과사용자가 9.7%인 반면 특성화고와 일반고는 2시간 초과자 비율이 59.8%와 47.5%로 학교간 차이는 있었다( $p<.001$ ).

### 3.2 음료 선호도 및 카페인 함유 음료 인지도

Table 2와 같이 고등학생들이 가장 선호하는 음료는 탄산음료(25.8%), 과일채소음료 (18.8%), 이온음료(18.4%), 코코아함유음료(12.8%), 우유 및 발효유(7.7%), 보리차 및 생수(4.6%), 커피(4.3%), 녹차 및 홍차(2.4%), 에너지음료(2.3%), 박카스(0.8%), 기타(2.1%)순으로 나타났다. 남학생은 탄산음료, 이온음료, 에너지음료, 박카스를 선호한 반면, 여학생은 과일채소음료, 코코아함유음료, 보리차 및 생수를 선호하였고 커피, 녹차 및 홍차, 우유 및 발효유의 선호도는 비슷한 수준이었다( $p<.01$ ). 손의 연구<sup>22)</sup>에서도 남학생은 탄산음료, 여학생은 과일채소음료를 가장 선호하였고, 탄산음료에 대한 단점을 잘 알고 있으면서도 선호도가 높은 것은 인식과 섭취행동이 다른 것 같다고 지적하였다. 학교별 선호도는 유의적 차이가 없었다.

음료와 같이 섭취하는 간식은 음료만(38.4%), 빵류(24.4%), 과자류(19.5%), 패스트푸드(9.7%), 외식(1.7%), 분식(1.6%), 기타(4.7%)로 나타났다. 남학생은 음료만 마시거나 패스트푸드와 함께 섭취하는 비율이 높게 나타났으나 여학생은 빵류와 과자류와 같이 섭취하는 비율이 높았고( $p<.05$ ), 학교별 차이는 없었다. 음료 구입시 선택기준은 맛(76.7%), 가격(10.5%), 양(4.5%), 영양, 유통기한, 식품첨가물, 디자인, 기타의 순이었다. 심의 연구<sup>19)</sup>에서도 고등학생의 음료 선택 기준이 맛(76.1%), 가격(12.8%)으로 본 연구결과와 유사하였으며, 중학생을 대상으로 한 연구<sup>23,24)</sup>에서도 영양보다 맛과 가격을 우선시하는 것으로 나타났다. 음료 구입시 81.4%가 표시사항을 확인 하지 않는 것으로 나타났고, 성별과 학교에 따른 유의성은 없었다. 손의 경북지역고등학생의 간식구매 행동 연구<sup>22)</sup>에서도 음료구입 시 표시 확인 안함 43.7%, 가끔 확인 45.4%로 대체로 표시를 고려하지 않는 것으로 나타났다.

카페인이 건강에 어떤 영향을 미치는지에 대해서는 많이 마시면 해롭다는 생각이 94.1%, 건강과 무관하다는 생각이 2.1%로 나타났다. 16품목의 음료 품목 중 카페인 함유 여부를 묻는 문항에 대해 100점 만점으로 환산하여 구간화한 결과 75점 이하(오답 4개 이상)가 70.5%로 고등학생 대부분이 각 음료 품목에 카페인의 함유 여부를 정확히 모르고 있는 것으로 나타났다. 성별간 유의적인 차이는 없었으나 학교간에는 75점 초과자 비율이 특목고가 가장 높아 유의적 차이가 있는 것으로 나타났다. 따라서 카페인을 많이 섭취하면 몸에 해롭다는 것은 인지하고 있으나 각종 음료제품에 카페인이 함유 여부를 정확히 모르고 있는 것으로 나타났다. 특히 고카페인 음료 표시 제도가 시행되고 있으나 학생들은 대부분 표시사항을 확인 하지 않고 있어 개선이 요구된다. 음료 전제품에 대하여 카페인 함유 여부와 함량을 눈에 잘 띌도록 표시하고 평소 가공식품 선택시 맛을 우선시 하기 보다는 영양과 위해성분을 고려하여 선택하도록 홍보와 교육이 필요한 것으로 판단되었다.

### 3.3 섭취자 비율

전체 조사대상자 중 카페인 음료 섭취자 비율은 97.0%로 대부분의 학생이 카페인에 노출 되는 것으로 나타났다. 음료별로는 탄산음료 (90.0%), 가공유와 코코아(79.0%), 커피(63.0), 녹차나 홍차(52.1%), 에너지음료(16.4%), 자양강장음료(15.5%)순으로 나타나 음료에 대한 기호도

순위와 일치하였고, 탄산음료를 가장 좋아하고 가장 광범위하게 섭취하는 것으로 나타났다 (Table 3).

성별로는 남학생은 탄산음료, 에너지음료, 자양강장제, 커피 등의 섭취자 비율이 높았고 ( $p<.05$ ), 여학생은 코코아·가공유와 다류가 높았으나 유의적 차이는 없었다. 학교별로는 특

Table 2. Preferences and awareness for caffeinated beverages by gender and types of school

|                                                      |                          | Gender                  |            |         | Type of school |               |            | Total<br>N (%) |
|------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|---------|----------------|---------------|------------|----------------|
|                                                      |                          | Male                    | Female     | P       | special purpos | Characterized | General    |                |
| The most preferred beverage                          | Fruit or vegetable juice | 67 (14.0) <sup>1)</sup> | 100 (24.4) |         | 45 (25.6)      | 43 (17.1)     | 79 (17.2)  | 167 (18.8)     |
|                                                      | Coffee                   | 20 (4.2)                | 18 (4.4)   |         | 14 (8.0)       | 7 (2.8)       | 17 (3.7)   | 38 (4.3)       |
|                                                      | Teas                     | 10 (2.1)                | 11 (2.7)   |         | 3 (1.7)        | 3 (1.2)       | 15 (3.3)   | 21 (2.4)       |
|                                                      | Cocoa                    | 35 (7.3)                | 78 (19.1)  |         | 25 (14.2)      | 27 (10.8)     | 61 (13.3)  | 113 (12.8)     |
|                                                      | Ion drinks               | 110 (23.1)              | 53 (13.0)  |         | 31 (17.6)      | 50 (19.9)     | 82 (17.9)  | 163 (18.4)     |
|                                                      | Carbonated drinks        | 150 (31.4)              | 79 (19.3)  | .000*** | 31 (17.6)      | 76 (30.3)     | 122 (26.6) | 229 (25.8)     |
|                                                      | Energy drinks            | 18 (3.8)                | 2 (.5)     |         | 3 (1.7)        | 4 (1.6)       | 13 (2.8)   | 20 (2.3)       |
|                                                      | Milk & fermented milk    | 38 (8.0)                | 30 (7.3)   |         | 11 (6.3)       | 20 (8.0)      | 37 (8.1)   | 68 (7.7)       |
|                                                      | Barley or water          | 16 (3.4)                | 25 (6.1)   |         | 7 (4.0)        | 16 (6.4)      | 18 (3.9)   | 41 (4.6)       |
|                                                      | Baccus                   | 6 (1.3)                 | 1 (.2)     |         | 1 (.6)         | 1 (.4)        | 5 (1.1)    | 7 (.8)         |
| Eating food with drinks                              | Others                   | 7 (1.5)                 | 12 (2.9)   |         | 5 (2.8)        | 4 (1.6)       | 10 (2.2)   | 19 (2.1)       |
|                                                      | Only drinks              | 196 (41.1)              | 144 (35.2) |         | 65 (36.9)      | 90 (35.9)     | 185 (40.3) | 340 (38.4)     |
|                                                      | Bakeries                 | 105 (22.0)              | 111 (27.1) |         | 51 (29.0)      | 58 (23.1)     | 107 (23.3) | 216 (24.4)     |
|                                                      | Confectionary            | 83 (17.4)               | 90 (22.0)  |         | 30 (17.0)      | 54 (21.5)     | 89 (19.4)  | 173 (19.5)     |
|                                                      | Fast food restaurant     | 56 (11.7)               | 30 (7.3)   | .016*   | 11 (6.3)       | 28 (11.2)     | 47 (10.2)  | 86 (9.7)       |
|                                                      | Eating out               | 11 (2.3)                | 4 (1.0)    |         | 3 (1.7)        | 7 (2.8)       | 5 (1.1)    | 15 (1.7)       |
|                                                      | Snack bar                | 5 (1.0)                 | 9 (2.2)    |         | 1 (.6)         | 6 (2.4)       | 7 (1.5)    | 14 (1.6)       |
|                                                      | Others                   | 21 (4.4)                | 21 (5.1)   |         | 15 (8.5)       | 8 (3.2)       | 19 (4.1)   | 42 (4.7)       |
| Beverage selection criteria                          | Taste                    | 349 (73.2)              | 331 (80.9) |         | 149 (84.7)     | 177 (70.5)    | 354 (77.1) | 680 (76.7)     |
|                                                      | Price                    | 62 (13.0)               | 31 (7.6)   |         | 12 (6.8)       | 40 (15.9)     | 41 (8.9)   | 93 (10.5)      |
|                                                      | Volume                   | 27 (5.7)                | 13 (3.2)   |         | 4 (2.3)        | 10 (4.0)      | 26 (5.7)   | 40 (4.5)       |
|                                                      | Nutrition                | 22 (4.6)                | 14 (3.4)   | .008**  | 3 (1.7)        | 9 (3.6)       | 24 (5.2)   | 36 (4.1)       |
|                                                      | Design                   | 3 (.6)                  | 2 (.5)     |         | 2 (1.1)        | 1 (.4)        | 2 (.4)     | 5 (.6)         |
|                                                      | Food additives           | 6 (1.3)                 | 2 (.5)     |         | 4 (2.3)        | 1 (.4)        | 3 (.7)     | 8 (.9)         |
|                                                      | Shelf life               | 6 (1.3)                 | 7 (1.7)    |         | 1 (.6)         | 8 (3.2)       | 4 (.9)     | 13 (1.5)       |
|                                                      | Others                   | 2 (.4)                  | 9 (2.2)    |         | 1 (.6)         | 5 (2.0)       | 5 (1.1)    | 11 (1.2)       |
| Evaluation score of whether the caffeinated beverage | ≤ 50                     | 54 (11.3)               | 51 (12.5)  |         | 15 (8.5)       | 42 (16.7)     | 48 (10.5)  | 105 (11.9)     |
|                                                      | ≤ 75                     | 278 (58.3)              | 241 (58.9) | 0.779   | 90 (51.1)      | 147 (58.6)    | 282 (61.4) | 519 (58.6)     |
|                                                      | > 75                     | 145 (30.4)              | 117 (28.6) |         | 71 (40.3)      | 62 (24.7)     | 129 (28.1) | 262 (29.6)     |
| The health effects of caffeine                       | Good                     | 2 (.4)                  | 2 (.5)     |         | 1 (.6)         | 2 (.8)        | 1 (.2)     | 4 (.5)         |
|                                                      | No relationship          | 15 (3.1)                | 4 (1.0)    | 0.154   | 3 (1.7)        | 7 (2.8)       | 9 (2.0)    | 19 (2.1)       |
|                                                      | Harmful                  | 446 (93.5)              | 388 (94.9) |         | 166 (94.3)     | 232 (92.4)    | 436 (95.0) | 834 (94.1)     |
|                                                      | Don't know               | 14 (2.9)                | 15 (3.7)   |         | 6 (3.4)        | 10 (4.0)      | 13 (2.8)   | 29 (3.3)       |
| Reading the label                                    | Yes                      | 91 (19.1)               | 74 (18.1)  | 0.707   | 43 (24.4)      | 45 (17.9)     | 77 (16.8)  | 165 (18.6)     |
|                                                      | No                       | 386 (80.9)              | 335 (81.9) |         | 133 (75.6)     | 206 (82.1)    | 382 (83.2) | 721 (81.4)     |

<sup>1)</sup> N(%), \*P<.05, \*\*P<.01, \*\*\*P<.001, p value by chi-square test

목고학생은 커피, 특성화고 학생은 탄산음료, 일반고학생은 에너지음료와 자양강장제 섭취자율이 다른 학교에 비해 약간 높았으나 유의적인 차이는 없었다. 청소년 건강행태 조사 결과<sup>25)</sup>에서도 2005년부터 2008년까지 남학생의 탄산음료 섭취비율이 여학생보다 높았고, 일반고보다 특성화고 학생들이 높게 나타났다. 학년별 섭취자 비율은 탄산음료와 코코아·가공유는 1, 2학년에 비해 3학년 섭취자 비율이 낮았고, 커피 섭취자 비율은 학년이 올라 갈수록 증가하였다( $p<.05$ ).

### 3.4 섭취 빈도

카페인 함유 음료의 품목별 섭취빈도는 Table 4와 같았다. 주당 섭취빈도는 탄산음료가 2.4회로 가장 높고, 코코아 및 가공유 2.2회, 커피 1.9회, 녹차 등 다류 1.4회, 에너지 음료 0.2회, 박카스 등 자양강장제 0.1회로 총 8.2회로 나타났다.

품목별로는 콜라(1.8회), 초코우유(1.1회), 커피믹스(0.6회)순으로 높게 나타났다. 손의 고등학생에 대한 연구에서는<sup>22)</sup> 주당 1~4회 섭취자가 커피 50.2%, 탄산음료가 52.3%로 높게 나타났다.

### 3.5 음료 섭취 행태

카페인 함유 음료를 마시는 이유는 맛(57.9%), 잠쫓기(18.0%), 갈증(13.2%), 건강, 친구와 어울리려고, 습관적으로, 스트레스해소 등의 순으로 나타났다. 대체로 카페인 함유량이 높은 에너지음료(54.6%), 커피(34.3%), 자양강장음료(31.5%)는 잠을 쫓기 위해 마시는 것으로 나타났다(Table 5). 심의 연구에서도<sup>19)</sup> 고등학생들이 커피는 졸려서 마신다는 답이 가장 많아 커피를 마시는 목적이 뚜렷하게 나타났다. 강의 남자고등학생의 수면양상과 주간졸음, 피로도와의 관련성 연구<sup>12)</sup>에서는 카페인 섭취율이 높을수록 저녁형으로 아침 기상이 어렵고 주간에 졸음 정도와 피로도가 높고 주말에 수면시간이 많은 것으로 보고되었다. 따라서 졸음을 피하기 위해 카페인 음료에 의존하지 말고 간단한 체조나 건전한 방법을 통해 해결하도록 유도해야 할 것이다.

음료를 구입하는 장소는 편의점(40.3%), 슈퍼(37.1%), 커피전문점(6.6%), 교외자판기(4.1%), 패스트푸드점(4.0%), 교내매점(3.9%), 교내자판기(2.5%), 기타(1.7%)순으로 학교내(6.4%)에서 보다는

Table 3. Consumer rathios of caffeinated beverages

|                |                            | Cocoa & milk  | Teas          | Energy drinks | Nourishment drinks | Coffee        | Carbonated drinks | Total         |
|----------------|----------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|---------------|-------------------|---------------|
| Gender         | Male<br>(N=477)            | 367<br>(76.9) | 235<br>(49.3) | 114<br>(23.9) | 85<br>(17.8)       | 309<br>(64.8) | 445<br>(93.3)     | 467<br>(97.9) |
|                | Female<br>(N=409)          | 333<br>(81.4) | 227<br>(55.5) | 31<br>(7.6)   | 52<br>(12.7)       | 249<br>(60.9) | 352<br>(86.1)     | 392<br>(95.8) |
|                | P                          | 0.103         | 0.064         | .000***       | .036*              | 0.231         | .000***           | 0.075         |
|                | Special purpose<br>(N=176) | 132<br>(75.0) | 93<br>(52.8)  | 20<br>(11.4)  | 23<br>(13.1)       | 117<br>(66.5) | 150<br>(85.2)     | 170<br>(96.6) |
| Type of school | Characterized<br>(N=251)   | 204<br>(81.3) | 134<br>(53.4) | 44<br>(17.5)  | 36<br>(14.3)       | 160<br>(63.7) | 231<br>(92.0)     | 242<br>(96.4) |
|                | Genral<br>(N=459)          | 364<br>(79.3) | 235<br>(51.2) | 81<br>(17.6)  | 78<br>(17.0)       | 281<br>(61.2) | 416<br>(90.6)     | 447<br>(97.4) |
|                | P                          | 0.286         | 0.838         | 0.134         | 0.399              | 0.450         | 0.055             | 0.735         |
|                | 1<br>(N=312)               | 255<br>(81.7) | 175<br>(56.1) | 55<br>(17.6)  | 43<br>(13.8)       | 179<br>(57.4) | 283<br>(90.7)     | 306<br>(98.1) |
| Grade          | 2<br>(N=312)               | 253<br>(81.1) | 162<br>(51.9) | 44<br>(14.1)  | 45<br>(14.4)       | 197<br>(63.1) | 288<br>(92.3)     | 303<br>(97.1) |
|                | 3<br>(N=262)               | 192<br>(73.3) | 125<br>(47.7) | 46<br>(17.6)  | 49<br>(18.7)       | 182<br>(69.5) | 226<br>(86.3)     | 250<br>(95.4) |
|                | P                          | .025*         | 0.134         | 0.406         | 0.219              | .011*         | .048*             | 0.179         |

N(%), P value by chi-square test, \*  $P<.05$ , \*\* $P<.01$ , \*\*\* $P<.001$

Table 4. Frequency of caffeinated beverages intake

| Item                   | Times/year      |                 | Times/month     |                 |                 | Times/week      |                 |               |               |               |             | Times/day     |               |             |             | Mean<br>(times/week) |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------|----------------------|
|                        | 0               | 1-11            | 1               | 2               | 3               | 1               | 2               | 3             | 4             | 5             | 6           | 1             | 2             | 3           | ≥ 4         |                      |
| E1 <sup>1)</sup>       | 768<br>(86.7)   | 84<br>(9.5)     | 23<br>(2.6)     | 4<br>(.5)       | 3<br>(.3)       | 2<br>(.2)       | 1<br>(.1)       | 1<br>(.1)     | 0<br>(.0)     | 0<br>(.0)     | 0<br>(.0)   | 0<br>(.0)     | 0<br>(.0)     | 0<br>(.0)   | 0<br>(.0)   | 0.02                 |
| E2                     | 849.0<br>(95.8) | 18.0<br>(2.0)   | 9.0<br>(1.0)    | 2.0<br>(.2)     | 3.0<br>(.3)     | 1.0<br>(.1)     | 2.0<br>(.2)     | 1.0<br>(.1)   | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.02                 |
| E3                     | 871.0<br>(98.3) | 9.0<br>(1.0)    | 4.0<br>(.5)     | 2.0<br>(.2)     | 0.0<br>(.0)     | 0.0<br>(.0)     | 0.0<br>(.0)     | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.00                 |
| E4                     | 847.0<br>(95.6) | 27.0<br>(3.0)   | 6.0<br>(.7)     | 3.0<br>(.3)     | 2.0<br>(.2)     | 0.0<br>(.0)     | 1.0<br>(.1)     | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.01                 |
| E5                     | 787.0<br>(88.8) | 55.0<br>(6.2)   | 21.0<br>(2.4)   | 11.0<br>(1.2)   | 4.0<br>(.5)     | 3.0<br>(.3)     | 0.0<br>(.0)     | 3.0<br>(.3)   | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.04                 |
| E6                     | 825.0<br>(93.1) | 32.0<br>(3.6)   | 15.0<br>(1.7)   | 2.0<br>(.2)     | 6.0<br>(.7)     | 1.0<br>(.1)     | 1.0<br>(.1)     | 2.0<br>(.2)   | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.03                 |
| E7                     | 519.0<br>(58.6) | 239.0<br>(27.0) | 62.0<br>(7.0)   | 17.0<br>(1.9)   | 23.0<br>(2.6)   | 13.0<br>(1.5)   | 7.0<br>(.8)     | 5.0<br>(.6)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.10                 |
| Energy drinks          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |               |               |               |             |               |               |             |             | 0.22                 |
| Baccus                 | 392.0<br>(44.2) | 357.0<br>(40.3) | 61.0<br>(6.9)   | 25.0<br>(2.8)   | 28.0<br>(3.2)   | 8.0<br>(.9)     | 6.0<br>(.7)     | 5.0<br>(.6)   | 2.0<br>(.2)   | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0) | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.12                 |
| Nourishment drinks     |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |               |               |               |             |               |               |             |             | 0.12                 |
| Mountain dew           | 357.0<br>(40.3) | 201.0<br>(22.7) | 108.0<br>(12.2) | 59.0<br>(6.7)   | 53.0<br>(6.0)   | 41.0<br>(4.6)   | 31.0<br>(3.5)   | 18.0<br>(2.0) | 7.0<br>(.8)   | 5.0<br>(.6)   | 2.0<br>(.2) | 2.0<br>(.2)   | 2.0<br>(.2)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.40                 |
| Cola                   | 29.0<br>(3.3)   | 74.0<br>(8.4)   | 92.0<br>(10.4)  | 136.0<br>(15.3) | 145.0<br>(16.4) | 119.0<br>(13.4) | 111.0<br>(12.5) | 85.0<br>(9.6) | 38.0<br>(4.3) | 10.0<br>(1.1) | 8.0<br>(.9) | 17.0<br>(1.9) | 13.0<br>(1.5) | 5.0<br>(.6) | 4.0<br>(.5) | 1.79                 |
| Carbonated drinks      |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |               |               |               |             |               |               |             |             | 2.42                 |
| Coffee milk            | 217.0<br>(24.5) | 239.0<br>(27.0) | 136.0<br>(15.3) | 80.0<br>(9.0)   | 62.0<br>(7.0)   | 64.0<br>(7.2)   | 34.0<br>(3.8)   | 20.0<br>(2.3) | 6.0<br>(.7)   | 6.0<br>(.7)   | 3.0<br>(.3) | 18.0<br>(2.0) | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.59                 |
| Chocolate milk         | 79.0<br>(8.9)   | 176.0<br>(19.9) | 124.0<br>(14.0) | 99.0<br>(11.2)  | 117.0<br>(13.2) | 107.0<br>(12.1) | 69.0<br>(7.8)   | 53.0<br>(6.0) | 25.0<br>(2.8) | 11.0<br>(1.2) | 3.0<br>(.3) | 19.0<br>(2.1) | 3.0<br>(.3)   | 1.0<br>(.1) | 0.0<br>(.0) | 1.05                 |
| Others                 | 196.0<br>(22.1) | 287.0<br>(32.4) | 122.0<br>(13.8) | 79.0<br>(8.9)   | 72.0<br>(8.1)   | 46.0<br>(5.2)   | 29.0<br>(3.3)   | 28.0<br>(3.2) | 9.0<br>(1.0)  | 7.0<br>(.8)   | 3.0<br>(.3) | 6.0<br>(.7)   | 2.0<br>(.2)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.53                 |
| Cocoa & milk           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |               |               |               |             |               |               |             |             | 2.16                 |
| Green tea leaves       | 660.0<br>(74.5) | 144.0<br>(16.3) | 34.0<br>(3.8)   | 12.0<br>(1.4)   | 8.0<br>(.9)     | 9.0<br>(1.0)    | 6.0<br>(.7)     | 5.0<br>(.6)   | 1.0<br>(.1)   | 2.0<br>(.2)   | 0.0<br>(.0) | 4.0<br>(.5)   | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.13                 |
| Canned green tea       | 649.0<br>(73.3) | 169.0<br>(19.1) | 34.0<br>(3.8)   | 10.0<br>(1.1)   | 9.0<br>(1.0)    | 2.0<br>(.2)     | 7.0<br>(.8)     | 3.0<br>(.3)   | 2.0<br>(.2)   | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.06                 |
| Green tea bag          | 449.0<br>(50.7) | 237.0<br>(26.7) | 62.0<br>(7.0)   | 25.0<br>(2.8)   | 36.0<br>(4.1)   | 19.0<br>(2.1)   | 20.0<br>(2.3)   | 12.0<br>(1.4) | 5.0<br>(.6)   | 5.0<br>(.6)   | 1.0<br>(.1) | 13.0<br>(1.5) | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0) | 1.0<br>(.1) | 0.38                 |
| Black rice & green tea | 517.0<br>(58.4) | 218.0<br>(24.6) | 48.0<br>(5.4)   | 19.0<br>(2.1)   | 27.0<br>(3.0)   | 15.0<br>(1.7)   | 17.0<br>(1.9)   | 6.0<br>(.7)   | 5.0<br>(.6)   | 2.0<br>(.2)   | 0.0<br>(.0) | 9.0<br>(1.0)  | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0) | 2.0<br>(.2) | 0.30                 |
| Canned black tea       | 266.0<br>(30.0) | 265.0<br>(29.9) | 121.0<br>(13.7) | 64.0<br>(7.2)   | 66.0<br>(7.4)   | 40.0<br>(4.5)   | 27.0<br>(3.0)   | 12.0<br>(1.4) | 9.0<br>(1.0)  | 6.0<br>(.7)   | 2.0<br>(.2) | 5.0<br>(.6)   | 3.0<br>(.3)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.44                 |
| Black tea bag          | 635.0<br>(71.7) | 162.0<br>(18.3) | 41.0<br>(4.6)   | 19.0<br>(2.1)   | 14.0<br>(1.6)   | 2.0<br>(.2)     | 4.0<br>(.5)     | 7.0<br>(.8)   | 0.0<br>(.0)   | 2.0<br>(.2)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.08                 |
| Teas                   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |               |               |               |             |               |               |             |             | 1.39                 |
| Americano              | 618.0<br>(69.8) | 145.0<br>(16.4) | 51.0<br>(5.8)   | 21.0<br>(2.4)   | 13.0<br>(1.5)   | 18.0<br>(2.0)   | 7.0<br>(.8)     | 7.0<br>(.8)   | 3.0<br>(.3)   | 2.0<br>(.2)   | 1.0<br>(.1) | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.13                 |
| Canned coffee          | 274.0<br>(30.9) | 186.0<br>(21.0) | 95.0<br>(10.7)  | 89.0<br>(10.0)  | 90.0<br>(10.2)  | 54.0<br>(6.1)   | 42.0<br>(4.7)   | 30.0<br>(3.4) | 14.0<br>(1.6) | 3.0<br>(.3)   | 3.0<br>(.3) | 5.0<br>(.6)   | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.56                 |
| Coffee beans           | 607.0<br>(68.5) | 135.0<br>(15.2) | 48.0<br>(5.4)   | 24.0<br>(2.7)   | 20.0<br>(2.3)   | 24.0<br>(2.7)   | 11.0<br>(1.2)   | 7.0<br>(.8)   | 2.0<br>(.2)   | 3.0<br>(.3)   | 2.0<br>(.2) | 3.0<br>(.3)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.18                 |
| Caramel macchiato      | 422.0<br>(47.6) | 240.0<br>(27.1) | 94.0<br>(10.6)  | 38.0<br>(4.3)   | 42.0<br>(4.7)   | 20.0<br>(2.3)   | 13.0<br>(1.5)   | 9.0<br>(1.0)  | 5.0<br>(.6)   | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0) | 1.0<br>(.1)   | 1.0<br>(.1)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.22                 |
| Caffe latte            | 507.0<br>(57.2) | 194.0<br>(21.9) | 75.0<br>(8.5)   | 37.0<br>(4.2)   | 31.0<br>(3.5)   | 20.0<br>(2.3)   | 11.0<br>(1.2)   | 5.0<br>(.6)   | 5.0<br>(.6)   | 0.0<br>(.0)   | 1.0<br>(.1) | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.16                 |
| Cappuccino             | 617.0<br>(69.6) | 163.0<br>(18.4) | 56.0<br>(6.3)   | 20.0<br>(2.3)   | 14.0<br>(1.6)   | 8.0<br>(.9)     | 6.0<br>(.7)     | 2.0<br>(.2)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.07                 |
| Coffee mix             | 345.0<br>(38.9) | 173.0<br>(19.5) | 74.0<br>(8.4)   | 60.0<br>(6.8)   | 73.0<br>(8.2)   | 55.0<br>(6.2)   | 47.0<br>(5.3)   | 22.0<br>(2.5) | 15.0<br>(1.7) | 5.0<br>(.6)   | 3.0<br>(.3) | 10.0<br>(1.1) | 4.0<br>(.5)   | 0.0<br>(.0) | 0.0<br>(.0) | 0.62                 |
| Coffee                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |               |               |               |             |               |               |             |             | 1.93                 |

<sup>1)</sup> energy drink item, <sup>2)</sup> N(%)

학교밖(93.6%)에서 주로 구입하는 것으로 나타났다(Table 6). 카페인 함유 음료의 구입이 주로 학교밖에서 이루어지고 있어 교내 판매 금지와 더불어 교외에서 판매를 제한하는 등의 조치가 필요할 것으로 판단된다.

음료를 마시는 장소는 주로 가정(51.2%), 길거리(15.6%), 학원(11.3%), 학교내(9.5%), 커피전문점(4.9%), 패스트푸드점, 슈퍼, 기타 순으로 대부분 학교밖(90.5%)에서 섭취하였다(Table 7).

함께 마시는 이는 혼자서(57.1%), 친구(30.6%), 가족(11.2%), 기타(1.1%)의 순 이었고, 탄산음료와 커피는 다른 음료에 비해 친구와 마시는 비

율이 높았다(Table 8). 김의 고등학생<sup>21)</sup>과 김의 중학생을 대상으로 한 음료 섭취 실태 조사<sup>24)</sup>에서도 주로 가정에서 음료수 만 혼자 마시는 비율이 높게 나타나 본 조사결과와 일치하였다.

음료를 마시는 시간은 저녁전(54.5%), 잠자기 전(31.5%), 점심전(11.0%), 아침전(2.1%), 기타의 순으로 주로 오후에 마시는 것으로 나타났다. 저녁식사 후부터 잠자기 전까지 에너지음료(54.0%), 자양강장음료(39.6%), 커피(33.6%)등 카페인 함량이 높은 음료를 마시는 경향이 높게 나타났다(Table 9).

에너지음료와 다른 음료를 섞어 마시는지 여부를

Table 5. The reasons of consuming caffeinated beverages

|                    | The taste | Stress | Thirst | Health | Sleep | Friend | Habitually | Others |
|--------------------|-----------|--------|--------|--------|-------|--------|------------|--------|
| Processed milk     | 86.5      | 0.8    | 6.4    | 0.5    | 1.4   | 1.1    | 2.8        | 0.6    |
| Teas               | 61.9      | 1.2    | 24.6   | 6.1    | 2.2   | 1.2    | 2.5        | 0.3    |
| Energy drinks      | 16.0      | 0.5    | 23.1   | 2.5    | 54.6  | 2.3    | 0.5        | 0.5    |
| Nourishment drinks | 37.4      | 2.9    | 5.6    | 20.5   | 31.5  | 0.7    | 0.7        | 0.5    |
| Coffee             | 49.5      | 1.1    | 3.9    | 0.3    | 34.3  | 5.0    | 4.2        | 1.7    |
| Cocoa              | 91.5      | 0.9    | 3.4    | 0.1    | 1.0   | 1.7    | 1.0        | 0.4    |
| Carbonated drinks  | 62.4      | 2.4    | 25.5   | 0.1    | 0.7   | 5.1    | 3.0        | 0.7    |
| Mean               | 57.9      | 1.4    | 13.2   | 4.3    | 18.0  | 2.4    | 2.1        | 0.7    |

Table 6. Places to buy caffeinated beverages

|                    | School vending | Out of school vending | School store | Convenience store | Fast food restaurant | Super market | Coffee shop | Others |
|--------------------|----------------|-----------------------|--------------|-------------------|----------------------|--------------|-------------|--------|
| Processed milk     | 2.8            | 1.1                   | 7.8          | 45.7              | 0.4                  | 39.5         | 0.5         | 2.2    |
| Teas               | 2.3            | 3.3                   | 3.1          | 36.5              | 0.7                  | 48.3         | 4.7         | 1.2    |
| Energy drinks      | 1.8            | 1.0                   | 3.0          | 67.3              | 0.5                  | 26.1         | 0.0         | 0.3    |
| Nourishment drinks | 0.3            | 0.3                   | 2.5          | 42.7              | 0.3                  | 50.8         | 0.0         | 3.3    |
| Coffee             | 3.6            | 5.4                   | 3.9          | 27.6              | 0.6                  | 24.6         | 31.7        | 2.4    |
| Cocoa              | 2.5            | 15.8                  | 2.8          | 30.6              | 0.3                  | 37.5         | 9.3         | 1.3    |
| Carbonated drinks  | 4.0            | 1.7                   | 3.8          | 31.4              | 25.2                 | 32.9         | 0.0         | 1.0    |
| Mean               | 2.5            | 4.1                   | 3.9          | 40.3              | 4.0                  | 37.1         | 6.6         | 1.7    |

Table 7. Places to consume caffeinated beverages

|                    | Home | School | Academy | Street | Fast food restaurant | Super market | Coffee shop | Others |
|--------------------|------|--------|---------|--------|----------------------|--------------|-------------|--------|
| Processed milk     | 47.6 | 19.3   | 9.8     | 17.9   | 0.1                  | 3.2          | 0.6         | 1.4    |
| Teas               | 58.5 | 9.9    | 6.3     | 17.3   | 0.5                  | 2.7          | 3.1         | 1.7    |
| Energy drinks      | 45.2 | 7.8    | 22.2    | 21.2   | 0.5                  | 1.8          | 0.0         | 1.3    |
| Nourishment drinks | 65.6 | 4.8    | 14.1    | 10.8   | 0.3                  | 3.3          | 0.3         | 1.0    |
| Coffee             | 39.0 | 9.5    | 12.2    | 11.5   | 0.4                  | 1.2          | 23.7        | 2.5    |
| Cocoa              | 54.0 | 7.6    | 10.4    | 15.9   | 0.3                  | 2.7          | 6.8         | 2.3    |
| Carbonated drinks  | 48.3 | 7.5    | 4.3     | 14.9   | 21.4                 | 1.3          | 0.0         | 2.3    |
| Mean               | 51.2 | 9.5    | 11.3    | 15.6   | 3.4                  | 2.3          | 4.9         | 1.8    |



알아본 결과 8.0%가 있다고 답하였다. 이들은 에너지음료에 다른 에너지음료(3.0%), 피로회복제(2.2%), 비타민음료(1.6%), 과일주스(0.8%), 기타(0.3%) 음료를 섞어 마셨던 것으로 나타나 에너지 음료를 즐기는 학생들에 대해서는 각별한 주의가 요구되었다.

카페인 음료를 마시고 난 후 증상을 알아본 결과 대체로 증상이 전혀 없다고 답하였으나 불면증(38.7%), 빈뇨(24.8%), 속쓰림(16.1%), 심장 두근거림(14.9%), 두통(12.0%), 흥분(9.2%), 손발저림(4.4%)의 증상을 경험한 것으로 나타났다(Table 10). 카페인 함유 음료의 섭취주의나 위험성에 대한 정보를 접한 경로를 알아본 결과(Table 11) 학교에서는 거의 없었고 가정(56.8%)과 매스컴(64.3%)을 통해 알고 있었다. 학교와 매스컴을 통한 교육은 성별과 학교간 유의적 차이는 없었으나 가정에서의 교육은 여학생과 특목고학생이 상대적으로 높게 나타났다( $p<.05$ ,  $p<.01$ )

어린이들의 카페인을 통한 카페인 섭취량 실태조사 및 영양교육에 따른 효과 평가 연구<sup>26)</sup>에서는 ‘카페인을 줄이자’는 교육 후 카페인 음료에 대한 선호도와 섭취량이 유의적으로 낮아져 교육 효과가 있었다고 보고되었다. 따라서 고등학생에게도 매스컴, 가정과 학교에서 잠을 쫓기 위한 건전한 방법을 찾도록 유도하고, ‘카페인 섭취 줄이기’ 캠페인이나 교육을 활성화 하여 건강한 성인으로 성장하도록 노력을 기울여야 할 것이다.

### 3.6 섭취량

조사대상자의 음료를 통한 카페인 섭취량은

41.53 mg/day였고(Fig. 1), 음료별 기여도는 커피(51.5%), 탄산음료(19.6%), 코코아·가공유(11.5%), 다류(11.4%), 에너지음료(5.0%), 자양강장음료(1.1%)로 나타났다(Fig. 2).

Table 8. A person who consumes the caffeinated beverages with student

| (%)                | Alone | Friend | Family | Teacher | Others |
|--------------------|-------|--------|--------|---------|--------|
| Processed milk     | 63.2  | 32.1   | 3.8    | 0.1     | 0.8    |
| Teas               | 59.8  | 25.3   | 13.0   | 0.9     | 1.0    |
| Energy drinks      | 64.3  | 32.4   | 2.5    | 0.0     | 0.8    |
| Nourishment drinks | 74.8  | 10.3   | 14.1   | 0.8     | 0.0    |
| Coffee             | 47.0  | 38.8   | 13.1   | 0.3     | 0.7    |
| Cocoa              | 55.3  | 32.3   | 11.0   | 0.4     | 1.0    |
| Carbonated drinks  | 35.4  | 43.0   | 20.7   | 0.2     | 0.7    |
| Mean               | 57.1  | 30.6   | 11.2   | 0.4     | 0.7    |

Table 9. The time to consume caffeinated beverages

| (%)                | Pre-breakfast | Pre-lunch | Pre-dinner | Pre-bedtime | Others |
|--------------------|---------------|-----------|------------|-------------|--------|
| Processed milk     | 3.5           | 20.9      | 55.7       | 19.1        | 0.8    |
| Teas               | 2.8           | 12.0      | 59.9       | 24.6        | 0.7    |
| Energy drinks      | 1.3           | 4.9       | 39.3       | 54.0        | 0.5    |
| Nourishment drinks | 3.6           | 10.1      | 45.6       | 39.6        | 1.0    |
| Coffee             | 0.9           | 10.9      | 53.0       | 33.6        | 1.5    |
| Cocoa              | 2.4           | 12.4      | 60.4       | 24.0        | 0.7    |
| Carbonated drinks  | 0.2           | 5.6       | 67.8       | 25.4        | 1.0    |
| Mean               | 2.1           | 11.0      | 54.5       | 31.5        | 0.9    |

Table 10. Syptoms experienced after caffeinated beverages intake

|              | No<br>N (%) | Once in a while<br>N (%) | Often<br>N (%) |
|--------------|-------------|--------------------------|----------------|
| Excitement   | 777 (90.8)  | 60 (7.0)                 | 19 (2.2)       |
| Palpitations | 728 (85.1)  | 97 (11.3)                | 31 (3.6)       |
| Insomnia     | 525 (61.3)  | 242 (28.3)               | 89 (10.4)      |
| Water brash  | 717 (83.9)  | 107 (12.5)               | 31 (3.6)       |
| Headache     | 752 (88.0)  | 76 (8.9)                 | 27 (3.1)       |
| Numbness     | 817 (95.6)  | 24 (2.8)                 | 14 (1.6)       |
| Pollakisuria | 643 (75.2)  | 167 (19.5)               | 45 (5.3)       |

Table 11. Caution education for caffeinated beverages intake

|                    |     | Gender(%) |        |       | p      | Type of school(%) |               |         |       | p       |
|--------------------|-----|-----------|--------|-------|--------|-------------------|---------------|---------|-------|---------|
|                    |     | Male      | Female | Total |        | Special purpose   | Characterized | General | Total |         |
| School             | Yes | 7.1       | 5.4    | 6.3   | 0.286  | 8.0               | 6.4           | 5.7     | 6.3   | 0.589   |
|                    | No  | 92.9      | 94.6   | 93.7  |        | 92.0              | 93.6          | 94.3    | 93.7  |         |
| Home               | Yes | 53.5      | 60.6   | 56.8  | 0.032* | 66.5              | 51.4          | 56.0    | 56.8  | 0.007** |
|                    | No  | 46.5      | 39.4   | 43.2  |        | 33.5              | 48.6          | 44.0    | 43.2  |         |
| Mass communication | Yes | 63.5      | 65.3   | 64.3  | 0.586  | 71.0              | 64.5          | 61.7    | 64.3  | 0.088   |
|                    | No  | 36.5      | 34.7   | 35.7  |        | 29.0              | 35.5          | 38.3    | 35.7  |         |

\* $p<.05$ , \*\* $p<.01$ , p value by chi-square test

체중을 고려한 개인별 일일섭취권고량 대비 실제 카페인 섭취량 비율은 평균 29.2%(0~306.6%)였고, 100% 초과자가 6.2%로 나타나 이들 고 섭취자군에 대한 관리가 필요한 것으로 나타났다 (Fig. 3.). 식품의약품안전처<sup>17)</sup>에서 국민건강영양조사자료(2010년)에서 산출한 청소년(14~19세)의 카페인 평균 일일섭취량이 30.6 mg/day, 일일섭취량대비 21%였으나 이보다 약간 높게 나타났다. 심<sup>19)</sup>의 서울지역 고등학생 대상 카페인 함유 음료를 통한 카페인 섭취량 연구결과 21.38 mg/day보다는 두배 정도 높게 나타났다. 심의 경우 조사기간이 2009년 11월부터 1월이었고, 본 연구는 2013년 5월부터 6월로 조사시기의 계절적 원인과 에너지 음료와 커피시장 점유율 확대에 기인한 것으로 판단된다.

조사대상자의 일반적인 특성과 음료를 통한 카페인 섭취량의 관계를 일변량 선형모델을 사용해 분석한 결과는 Table 12와 같았다.

카페인 섭취량은 스트레스 정도( $p<.001$ ), 간식 섭취 횟수( $p<.001$ ), 스마트폰과 컴퓨터 사용시간( $p<.05$ )에 따라 유의적인 차이가 있는 것으로 나타났다. 스트레스가 심한 그룹, 일일 2회 이상 간식을 섭취하는 그룹, 스마트폰과 컴퓨터사용량이 3시간 초과하는 그룹에서 카페인 섭취량이 유의적으로 높게 나타났다. 부산지역 초등학생의 카페인 음료 섭취실태조사<sup>27)</sup>에서도 TV시청시간 등 생활습관이 좋지 않을수록 카페인 섭취량이 높게 나타났고, 중학생을 대상으로한 연구<sup>24)</sup>에서도 식습관과 스트레스가 카페인 섭취량과 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

에너지음료를 통한 카페인 섭취량은 남학생의 섭취량이 여학생보다 유의적으로 높게 나타났다. 자양강장음료를 통한 카페인 섭취량은 모친의 학력이 대졸이상인 그룹과, 스트레스가 심한 그룹에서 높은 경향을 보였다. 탄산음료를 통한 카페인 섭취량은 남학생, 특성화고와 일반고, 성적이 하위권, 스트레스가 심하고, 간식섭취 횟수가 많을 수록, 스마트폰과 컴퓨터 사용시간이 많을 수록 유의적으로 높게 나타났다. 다류를 통한 카페인 섭취량은 여학생과, 가족과 주거하는 경우, 모친의 학력이 대졸이상

인 그룹의 섭취량이 높았다. 커피를 통한 카페인 섭취량은 집중력이 좋지 않은 그룹과, 스트레스가 심한 그룹에서 높았고, 집중력이 좋지 않은 그룹은 중독 현상이 의심되었다. 수면시간이 짧을수록 에너지 음료, 커피, 자양강장음료를 통한 카페인 섭취량과 총 카페인 섭취량이 대체로 높았으나 유의적인 차이는 없었다.

카페인 함유 음료 섭취 후 증상과 카페인 섭취량과의 관계를 분석한 결과 심장 두근거림과 불면증, 빈뇨를 경험한 그룹은 카페인 섭취량이 높게 나타났다(Table 13). 흥분 증상을 경험한 그룹은 에너지음료와 자양강장음료를 통한 카페인 섭취량이 높았다. 심장 두근거림 증상은 커피, 불면증은 자양강장음료와 커피, 속쓰림은

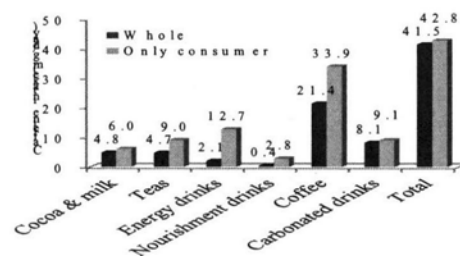


Fig. 1. Caffeine intake by caffeinated beverages.

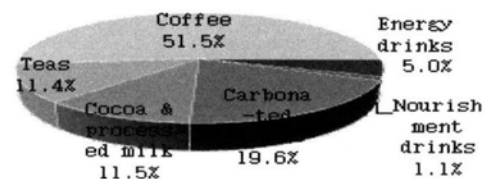


Fig. 2. Contribution ratios for the caffeine intake.

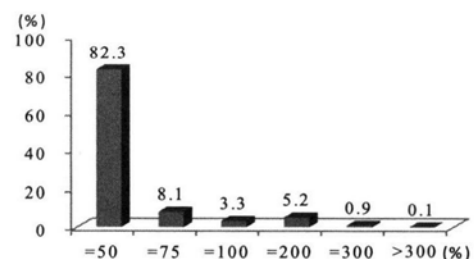


Fig. 3. Percentages of the caffeine consumption against recommended daily intake of individual.

Table 12. The relationship between the caffeine intake in caffeinated beverages and the general characteristics of high school students

|                           |                     | Energy drinks                      |                 | Nourishment drinks      |                  | Carbonated drinks         |        | Ccoa & milk |       | Teas        |         | Coffee                    |        | Total                     |         |
|---------------------------|---------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------|------------------|---------------------------|--------|-------------|-------|-------------|---------|---------------------------|--------|---------------------------|---------|
|                           |                     | M <sup>1)</sup> (SE) <sup>2)</sup> | P <sup>3)</sup> | M (SE)                  | P                | M (SE)                    | P      | M (SE)      | P     | M (SE)      | P       | M (SE)                    | P      | M (SE)                    | P       |
| Gender                    | Male                | 3.06 (.52)                         | .001**          | .43 (.07)               | NS <sup>4)</sup> | 9.65 (.70)                | .001** | 4.79 (.43)  | NS    | 3.92 (.42)  | .037*   | 22.83 (1.81)              | NS     | 44.69 (2.44)              | NS      |
|                           | Female              | .93 (.39)                          |                 | .45 (.10)               |                  | 6.39 (.71)                |        | 4.77 (.47)  |       | 5.64 (.71)  |         | 19.66 (1.78)              |        | 37.84 (2.64)              |         |
| Type of school            | Special purpose     | 1.95 (.96)                         | NS              | .36 (.11)               | NS               | 4.81 (.48) <sup>b</sup>   | .001** | 5.86 (.88)  | NS    | 5.55 (1.05) | NS      | 21.92 (2.49)              | NS     | 40.45 (3.54)              | NS      |
|                           | Characterized       | 2.68 (.65)                         |                 | .40 (.11)               |                  | 10.05 (1.24) <sup>a</sup> |        | 4.16 (.49)  |       | 4.04 (.59)  |         | 21.36 (2.44)              |        | 42.68 (3.55)              |         |
|                           | General             | 1.80 (.40)                         |                 | .49 (.09)               |                  | 8.38 (.66) <sup>a</sup>   |        | 4.71 (.43)  |       | 4.77 (.57)  |         | 21.16 (1.84)              |        | 41.31 (2.53)              |         |
| Grade                     | 1                   | 2.72 (.72)                         | NS              | .40 (.10)               | NS               | 8.20 (.78)                | NS     | 4.04 (.40)  | NS    | 4.49 (.62)  | NS      | 18.49 (1.91)              | NS     | 38.35 (2.87)              | NS      |
|                           | 2                   | 1.59 (.50)                         |                 | .36 (.07)               |                  | 9.03 (1.05)               |        | 5.50 (.63)  |       | 4.77 (.73)  |         | 22.91 (2.32)              |        | 44.16 (3.32)              |         |
|                           | 3                   | 1.90 (.43)                         |                 | .57 (.13)               |                  | 7.03 (.67)                |        | 4.80 (.59)  |       | 4.93 (.73)  |         | 22.95 (2.40)              |        | 42.18 (3.09)              |         |
| BMI                       | Underweight         | 1.52 (.59)                         | NS              | .46 (.14)               | NS               | 6.65 (.83)                | NS     | 5.44 (.70)  | NS    | 4.86 (1.03) | NS      | 17.67 (2.36)              | NS     | 36.60 (3.67)              | NS      |
|                           | Normal              | 2.02 (.46)                         |                 | .42 (.07)               |                  | 9.01 (.75)                |        | 5.08 (.45)  |       | 4.54 (.46)  |         | 22.46 (1.82)              |        | 43.53 (2.55)              |         |
|                           | Overweight          | 2.86 (.86)                         |                 | .51 (.15)               |                  | 7.45 (.99)                |        | 3.61 (.56)  |       | 5.11 (1.10) |         | 22.49 (2.77)              |        | 42.03 (3.73)              |         |
|                           | Obesity             | 1.83 (1.22)                        |                 | .16 (.16)               |                  | 7.88 (2.08)               |        | 3.59 (1.51) |       | 4.15 (2.13) |         | 16.62 (5.46)              |        | 34.23 (8.56)              |         |
| Residence                 | Home                | 2.10 (.36)                         | NS              | .46 (.06)               | NS               | 8.07 (.53)                | NS     | 4.79 (.33)  | NS    | 4.88 (.44)  | .002**  | 21.73 (1.38)              | NS     | 42.03 (1.93)              | NS      |
|                           | Dormitory           | 2.11 (1.11)                        |                 | .31 (.08)               |                  | 7.71 (1.23)               |        | 4.20 (.93)  |       | 2.71 (.54)  |         | 17.97 (3.34)              |        | 35.02 (4.68)              |         |
| Dual-income               | Yes                 | 2.04 (.44)                         | NS              | .45 (.08)               | NS               | 8.33 (.68)                | NS     | 4.16 (.35)  | .016* | 4.24 (.47)  | NS      | 20.29 (1.58)              | NS     | 39.51 (2.24)              | NS      |
|                           | No                  | 2.14 (.50)                         |                 | .42 (.08)               |                  | 7.84 (.71)                |        | 5.82 (.60)  |       | 5.51 (.71)  |         | 23.17 (2.15)              |        | 44.91 (2.99)              |         |
| Mother's education career | High school or less | 1.98 (0.52)                        | NS              | .29 (0.05)              | .027*            | 8.30 (.68)                | NS     | 4.39 (0.42) | NS    | 3.32 (0.36) | .000*** | 20.73 (1.81)              | NS     | 39.02 (2.49)              | NS      |
|                           | College or more     | 2.09 (.40)                         |                 | .57 (.11)               |                  | 7.32 (.76)                |        | 5.18 (.52)  |       | 6.61 (.83)  |         | 23.01 (1.97)              |        | 44.78 (2.84)              |         |
| School grades             | Low                 | 2.50 (.62)                         | NS              | .47 (.08)               | NS               | 10.33 (1.04) <sup>a</sup> | .003** | 5.00 (.50)  | NS    | 4.80 (.61)  | NS      | 22.74 (2.21)              | NS     | 45.84 (3.19)              | NS      |
|                           | Average             | 1.84 (.53)                         |                 | .45 (.12)               |                  | 7.20 (.71) <sup>b</sup>   |        | 4.56 (.61)  |       | 4.95 (.82)  |         | 17.93 (1.86)              |        | 36.94 (2.83)              |         |
|                           | High                | 1.83 (.56)                         |                 | .40 (.10)               |                  | 6.61 (.74) <sup>b</sup>   |        | 4.74 (.54)  |       | 4.40 (.66)  |         | 23.02 (2.45)              |        | 41.00 (3.19)              |         |
| Concentration             | Bad                 | 1.98 (.63)                         | NS              | .34 (.08)               | NS               | 8.49 (.85)                | NS     | 5.28 (.63)  | NS    | 4.59 (.67)  | NS      | 27.20 (2.94) <sup>a</sup> | .027*  | 47.87 (3.76)              | NS      |
|                           | Normal              | 2.54 (.56)                         |                 | .47 (.09)               |                  | 8.82 (.78)                |        | 5.02 (.46)  |       | 4.30 (.55)  |         | 19.38 (1.70) <sup>b</sup> |        | 40.53 (2.49)              |         |
|                           | Good                | 1.21 (.32)                         |                 | .48 (.13)               |                  | 6.39 (.94)                |        | 3.75 (.58)  |       | 5.73 (.95)  |         | 19.43 (2.37) <sup>b</sup> |        | 36.98 (3.51)              |         |
| Stress                    | No                  | .94 (.31)                          | NS              | .39 (.17) <sup>ab</sup> | .031*            | 8.22 (1.23) <sup>ab</sup> | .013*  | 4.32 (.78)  | NS    | 3.28 (.60)  | NS      | 15.91 (2.64) <sup>b</sup> | .008** | 33.07 (3.63) <sup>b</sup> | .000*** |
|                           | Normal              | 2.13 (.46)                         |                 | .34 (.05) <sup>b</sup>  |                  | 6.99 (.46) <sup>b</sup>   |        | 4.58 (.41)  |       | 4.53 (.51)  |         | 19.60 (1.60) <sup>b</sup> |        | 38.16 (2.12) <sup>b</sup> |         |
|                           | Severe              | 2.58 (.73)                         |                 | .68 (.15) <sup>a</sup>  |                  | 10.49 (1.38) <sup>a</sup> |        | 5.43 (.64)  |       | 5.86 (.92)  |         | 27.89 (2.80) <sup>a</sup> |        | 52.92 (4.24) <sup>a</sup> |         |

<sup>1)</sup> mean(mg/day), <sup>2)</sup> standard error, <sup>3)</sup> p value by t test or general linear model analysis. <sup>abc</sup> Different alphabets in the same row show significantly different by tukey's multiple comparison. \*p<0.05, \*\*p<0.01, \*\*\*p<0.001, <sup>4)</sup> NS: no significant difference.

Table 12. Continued

|                                         |          | Energy drinks                      |                  |  | Nourishment drinks      |        | Carbonated drinks         |         | Ccoa & milk              |        | Teas        |    | Coffee        |    | Total                      |        |
|-----------------------------------------|----------|------------------------------------|------------------|--|-------------------------|--------|---------------------------|---------|--------------------------|--------|-------------|----|---------------|----|----------------------------|--------|
|                                         |          | M <sup>1)</sup> (SE) <sup>2)</sup> | P <sup>3)</sup>  |  | M (SE)                  | P      | M (SE)                    | P       | M (SE)                   | P      | M (SE)      | P  | M (SE)        | P  | M (SE)                     | P      |
| Frequency of snack intake               | ≤ 2/week | 2.07 (.77)                         |                  |  | .23 (.08) <sup>b</sup>  |        | 6.89 (.86) <sup>b</sup>   |         | 4.07 (.66) <sup>b</sup>  |        | 3.52 (.66)  |    | 21.43 (3.41)  |    | 38.22 (4.37) <sup>b</sup>  |        |
|                                         | 3-4/week | 2.79 (.78)                         | NS <sup>4)</sup> |  | .71 (.17) <sup>a</sup>  |        | 6.37 (.60) <sup>b</sup>   |         | 3.22 (.34) <sup>b</sup>  |        | 4.69 (.74)  |    | 19.37 (2.20)  |    | 37.16 (2.95) <sup>b</sup>  |        |
|                                         | 1/day    | .99 (.19)                          |                  |  | .24 (.06) <sup>b</sup>  | .001** | 7.05 (.84) <sup>b</sup>   | .000*** | 5.29 (.59) <sup>ab</sup> | .003** | 4.38 (.58)  | NS | 20.20 (1.89)  | NS | 38.15 (2.78) <sup>b</sup>  | .001** |
|                                         | ≥ 2/day  | 2.90 (.96)                         |                  |  | .65 (.15) <sup>ab</sup> |        | 13.16 (1.59) <sup>a</sup> |         | 6.55 (.85) <sup>a</sup>  |        | 6.56 (1.25) |    | 25.28 (2.84)  |    | 55.10 (4.39) <sup>a</sup>  |        |
| Sleeping hours                          | ≤ 4hrs   | 5.64 (3.85)                        |                  |  | 1.34 (.88)              |        | 7.61 (1.65)               |         | 4.00 (1.35)              |        | 5.17 (2.40) |    | 37.25 (12.81) |    | 61.01 (15.44)              |        |
|                                         | ≤ 5hrs   | 3.15 (1.12)                        |                  |  | .56 (.17)               |        | 7.13 (1.02)               |         | 6.28 (.84)               |        | 6.39 (1.30) |    | 25.09 (2.85)  |    | 48.60 (4.55)               |        |
|                                         | ≤ 6hrs   | 1.75 (.46)                         | NS               |  | .41 (.08)               | NS     | 7.48 (.63)                | NS      | 4.56 (.51)               | NS     | 4.82 (.51)  | NS | 20.73 (1.88)  | NS | 39.76 (2.59)               | NS     |
|                                         | ≤ 7hrs   | 1.86 (.51)                         |                  |  | .30 (.06)               |        | 8.95 (1.28)               |         | 4.85 (.59)               |        | 3.61 (.74)  |    | 19.17 (2.52)  |    | 38.74 (3.57)               |        |
|                                         | > 7hrs   | 1.18 (.40)                         |                  |  | .41 (.14)               |        | 10.50 (1.72)              |         | 3.18 (.61)               |        | 3.82 (.95)  |    | 18.64 (3.88)  |    | 37.74 (4.94)               |        |
| Hours for using smartphone and computer | ≤ 1hr    | 1.53 (.57)                         |                  |  | .28 (.06)               |        | 5.15 (.47) <sup>b</sup>   |         | 4.43 (.64)               |        | 3.91 (.66)  |    | 18.56 (2.02)  |    | 33.86 (2.96) <sup>b</sup>  |        |
|                                         | ≤ 2hrs   | 2.23 (.69)                         | NS               |  | .59 (.13)               |        | 6.90 (.62) <sup>b</sup>   |         | 6.00 (.77)               |        | 5.61 (.95)  |    | 19.49 (2.13)  |    | 40.82 (3.32) <sup>ab</sup> |        |
|                                         | ≤ 3hrs   | 1.78 (.51)                         |                  |  | .39 (.12)               | NS     | 8.83 (1.10) <sup>b</sup>  | .000*** | 3.87 (.54)               | NS     | 4.74 (.88)  | NS | 21.44 (3.17)  | NS | 41.04 (3.96) <sup>ab</sup> | .042*  |
|                                         | > 3hrs   | 2.90 (.90)                         |                  |  | .42 (.11)               |        | 12.83 (1.65) <sup>a</sup> |         | 4.59 (.52)               |        | 3.76 (.51)  |    | 24.68 (3.05)  |    | 49.18 (4.31) <sup>a</sup>  |        |

<sup>1)</sup> mean(mg/day), <sup>2)</sup> standard error, <sup>3)</sup> p value by t test or general linear model analysis. <sup>abc</sup> Different alphabets in the same row show significantly different by tukey's multiple comparison. \*p<0.05,

\*\*p<0.01, \*\*\*p<0.001, <sup>4)</sup>NS : no significant difference.

Table 13. The relationship between the caffeine intake and the symptoms after caffeinated beverages intake

|                            |              | Energy drinks                      |                 | Nourishment drinks       |        | Carbonated drinks |                  | Cocoa & milk |    | Teas        |    | Coffee                     |        | Total                      |        |
|----------------------------|--------------|------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------|-------------------|------------------|--------------|----|-------------|----|----------------------------|--------|----------------------------|--------|
|                            |              | M <sup>1)</sup> (SE) <sup>2)</sup> | P <sup>3)</sup> | M (SE)                   | P      | M (SE)            | P                | M (SE)       | P  | M (SE)      | P  | M (SE)                     | P      | M (SE)                     | P      |
| Excitement                 | No           | 1.72 (.29) <sup>b</sup>            |                 | .40 (.05) <sup>b</sup>   |        | 8.13 (.52)        |                  | 4.89 (.34)   |    | 4.76 (.42)  |    | 21.12 (1.38)               |        | 41.01 (1.90)               |        |
|                            | Occasionally | 5.94 (2.58) <sup>a</sup>           | .000***         | .77 (.35) <sup>ab</sup>  | .015*  | 9.62 (3.00)       | NS <sup>4)</sup> | 4.33 (.94)   | NS | 5.50 (1.96) | NS | 30.22 (4.74)               | NS     | 56.39 (7.53)               | NS     |
|                            | Often        | 7.89 (6.07) <sup>a</sup>           |                 | 1.36 (1.06) <sup>a</sup> |        | 8.67 (2.43)       |                  | 6.06 (3.11)  |    | 5.27 (2.74) |    | 29.88 (10.05)              |        | 59.14 (17.78)              |        |
| Palpitations               | No           | 1.96 (.35)                         |                 | .39 (.05)                |        | 7.95 (.51)        |                  | 4.70 (.34)   |    | 4.60 (.45)  |    | 20.09 (1.32) <sup>b</sup>  |        | 39.68 (1.84) <sup>b</sup>  |        |
|                            | Occasionally | 2.46 (.63)                         | NS              | .79 (.25)                | NS     | 10.82 (2.46)      | NS               | 5.40 (1.01)  | NS | 4.98 (.98)  | NS | 33.02 (5.58) <sup>a</sup>  | .004** | 57.47 (7.64) <sup>ab</sup> | .002** |
|                            | Often        | 5.71 (4.68)                        |                 | .87 (.66)                |        | 6.76 (1.82)       |                  | 7.40 (2.46)  |    | 8.65 (2.96) |    | 31.02 (6.23) <sup>ab</sup> |        | 60.41 (11.36) <sup>a</sup> |        |
| Insomnia                   | No           | 1.78 (.44)                         |                 | .38 (.07) <sup>b</sup>   |        | 7.98 (.60)        |                  | 4.45 (.37)   |    | 4.70 (.54)  |    | 18.30 (1.52) <sup>b</sup>  |        | 37.59 (2.18) <sup>b</sup>  |        |
|                            | Occasionally | 2.73 (.73)                         | NS              | .42 (.09) <sup>b</sup>   | .023*  | 8.66 (1.05)       | NS               | 5.85 (.74)   | NS | 5.41 (.78)  | NS | 27.83 (2.76) <sup>a</sup>  | .002*  | 50.89 (3.88) <sup>a</sup>  | .004** |
|                            | Often        | 2.79 (.74)                         |                 | .92 (.33) <sup>a</sup>   |        | 8.55 (2.02)       |                  | 4.75 (1.01)  |    | 3.62 (.98)  |    | 27.51 (4.66) <sup>ab</sup> |        | 48.15 (6.01) <sup>ab</sup> |        |
| Water brash                | No           | 1.88 (.32)                         |                 | .42 (.06)                |        | 8.61 (.59)        |                  | 4.92 (.36)   |    | 4.63 (.46)  |    | 20.52 (1.30) <sup>b</sup>  |        | 40.99 (1.89)               |        |
|                            | Occasionally | 4.19 (1.68)                        | NS              | .69 (.21)                | NS     | 6.28 (1.02)       | NS               | 5.09 (.93)   | NS | 6.56 (1.14) | NS | 31.43 (5.56) <sup>a</sup>  | .024*  | 54.23 (7.26)               | NS     |
|                            | Often        | 1.38 (1.06)                        |                 | .28 (.16)                |        | 6.22 (1.36)       |                  | 3.22 (.76)   |    | 2.63 (.80)  |    | 22.90 (6.41) <sup>ab</sup> |        | 36.64 (7.88)               |        |
| Headache                   | No           | 1.92 (.32) <sup>ab</sup>           |                 | .43 (.06)                |        | 8.38 (.57)        |                  | 4.68 (.34)   |    | 4.68 (.44)  |    | 21.32 (1.39)               |        | 41.41 (1.95)               |        |
|                            | Occasionally | 5.06 (2.31) <sup>a</sup>           | .025*           | .69 (.23)                | NS     | 7.30 (1.22)       | NS               | 6.11 (1.27)  | NS | 5.96 (1.37) | NS | 29.18 (5.13)               | NS     | 54.30 (7.12)               | NS     |
|                            | Often        | .43 (.43) <sup>b</sup>             |                 | .29 (.18)                |        | 6.84 (1.63)       |                  | 6.89 (2.52)  |    | 4.84 (1.75) |    | 19.84 (5.74)               |        | 39.12 (8.71)               |        |
| Numbness in hands and feet | No           | 2.08 (.36)                         |                 | .41 (.06)                |        | 8.08 (.50)        |                  | 4.89 (.34)   |    | 4.84 (.43)  |    | 21.77 (1.34)               |        | 42.08 (1.87)               |        |
|                            | Occasionally | 2.34 (.97)                         | NS              | .98 (.52)                | .001** | 7.41 (1.97)       | .039*            | 3.99 (1.05)  | NS | 3.25 (.82)  | NS | 26.37 (9.60)               | NS     | 44.33 (11.88)              | NS     |
|                            | Often        | 5.93 (3.19)                        |                 | 2.02 (1.15)              |        | 18.50 (12.23)     |                  | 5.49 (3.32)  |    | 4.63 (2.93) |    | 26.28 (10.09)              |        | 62.84 (20.23)              |        |
| Pollakiuria                | No           | 1.38 (.30) <sup>c</sup>            |                 | .34 (.05) <sup>b</sup>   |        | 8.15 (.62)        |                  | 4.80 (.37)   |    | 4.47 (.46)  |    | 20.24 (1.38) <sup>b</sup>  |        | 39.38 (1.95) <sup>b</sup>  |        |
|                            | Occasionally | 3.53 (.86) <sup>b</sup>            | .000***         | .75 (.19) <sup>a</sup>   | .004** | 8.67 (1.12)       | NS               | 5.25 (.78)   | NS | 6.03 (1.12) | NS | 29.19 (3.96) <sup>a</sup>  | .022*  | 53.42 (5.36) <sup>a</sup>  | .009** |
|                            | Often        | 8.10 (3.79) <sup>a</sup>           |                 | .88 (.41) <sup>a</sup>   |        | 7.85 (1.37)       |                  | 4.66 (1.21)  |    | 4.83 (1.09) |    | 19.97 (4.16) <sup>ab</sup> |        | 46.29 (7.11) <sup>ab</sup> |        |

<sup>1)</sup> mean(mg/day), <sup>2)</sup> standard error, <sup>3)</sup> p value by t test or general linear model analysis. <sup>abc</sup> Different alphabets in the same row show significantly different by tukey's multiple comparison. \*p<0.05, \*\*p<0.01,

\*\*\*p<0.001, <sup>4)</sup>NS: no significant difference.

커피, 두통은 에너지음료, 손발저림은 자양강장 음료와 탄산음료에서, 빈뇨는 에너지음료, 자양강장음료와 커피를 마신 후 유의적으로 나타났다. 카페인 함유 음료가 청소년의 고혈압을 증가 시키고<sup>9)</sup>, 국내 대학생에게 수면장애, 배뇨과다, 위장장애, 불규칙한 심장 박동 등의 증상과 상당수에서 금단, 중독, 카페인 의존 현상이 나타나는 것으로 보고되었다<sup>28)</sup>. 손의 고등학생의 두통약 복용률과 관련요인 분석<sup>14)</sup>에서는 카페인 음료를 매일 마시는 경우와 잠들기 어려운 경우 두통약 복용율이 높게 나타나 카페인 음료를 줄이고 수면을 정상적으로 취할 것을 권고하였다.

#### 4. 결 론

경기도내 고등학생의 카페인 함유 음료 섭취 실태를 조사하기 위해 886명을 대상으로 2013년 5월부터 6월까지 설문조사를 실시하였다.

1. 조사대상자의 BMI는 저체중이 19.4%, 정상 58.2%, 과체중 20.3%, 비만이 2.1%였고, 특성화고 학생과 남학생의 과체중과 비만의 비율이 유의적으로 높게 나타났다. 간식 섭취 횟수는 전체의 52.8%가 1일 1회 이상 섭취하였고, 스트레스 정도는 27.9% 학생들이 심한편이라고 답하였다. 하루 평균 수면시간은 5시간이내 22.0%, 6시간이내 41.3%로 나타났고 여학생과 특목고학생의 수면시간이 현저히 적게 나타났다. 스마트폰과 컴퓨터 사용시간은 전체 56.5%가 2시간 이내였고, 3시간을 초과하는 경우는 23.7%로 나타났으며, 특목고의 경우 2시간 초과 사용자가 9.7%인 반면 일반고와 특성화고는 2시간 초과자 비율이 각각 47.5%, 59.7%로 나타났다

2. 가장 선호하는 음료는 탄산음료(25.8%), 과일채소음료 (18.8%), 이온음료(18.4%), 코코아함유음료(12.8%), 우유 및 발효유(7.7%), 보리차 및 생수(4.6%), 커피(4.3%), 녹차 및 홍차(2.4%), 에너지음료(2.3%), 박카스(0.8%), 기타(2.1%)순으로 나타났고, 남학생은 탄산음료, 이온음료, 에너지음료, 박카스를 선호한 반면, 여학생은 과

일채소음료, 코코아함유음료, 보리차 및 생수를 선호하였다. 음료는 대부분 음료만(38.4%), 빵류(24.4%), 과자류(19.5%), 패스트푸드(9.7%)과 섭취 하였고, 남학생은 음료만 마시거나 패스트푸드와 함께 섭취하는 비율이 높았고, 여학생은 빵류와 과자류와 같이 섭취하는 비율이 높았다.

음료 구입시 81.4%가 표시사항을 확인 하지 않았고, 카페인을 많이 마시면 해롭다는 생각이 94.1%로 나타났다. 그러나 각 음료 품목에 카페인의 함유 여부를 정확히 모르고 있는 것으로 나타나 카페인 함유 음료는 함량에 관계 없이 주의 표시문구를 삽입하고, 표시사항을 확인하도록 교육이 필요한 것으로 나타났다.

3. 조사대상자의 97%가 카페인 함유 음료를 섭취한 경험이 있었고, 콜라 등 탄산음료(90.0%), 가공유(초코, 커피)와 코코아(79.0%), 커피(63.0), 다류(녹차, 홍차) (52.1%), 에너지음료(16.4%), 자양강장음료(15.5%)순으로 나타나 음료의 선호도 순위와 일치하였다. 카페인 함유 음료의 주당 섭취빈도는 총 8.2회로 탄산음료가 2.4회로 가장 높고, 코코아 및 가공유 2.2회, 커피 1.9회 등으로 나타났다. 고등학생의 음료를 통한 카페인 섭취량은 41.53 mg/day였고, 최대 일일섭취권고량(2.5mg/kg)에 대한 실제섭취량은 평균 29.2%로 나타났다. 카페인 섭취량 중 커피(51.5%)가 가장 많은 부분을 차지하였고, 탄산음료(19.6%), 가공유·코코아(11.5%), 다류(11.4%), 에너지음료(5.0%), 자양강장음료(1.1%)순으로 나타났다. 카페인 섭취량은 스트레스가 심한 그룹, 일일 2회이상 간식을 섭취하는 그룹, 스마트폰과 컴퓨터 사용량이 3시간 초과하는 그룹에서 높게 나타났다. 카페인 함유 음료 섭취 후 증상과 카페인 섭취량과의 관계를 분석한 결과 심장 두근거림과 불면증, 빈뇨를 경험한 그룹은 카페인 섭취량이 높게 나타났다

4. 카페인 함유 음료를 마시는 이유는 맛(57.9%), 잠깨기(18.0%), 갈증(13.2%)이었고 카페인 함유량이 높은 에너지음료(54.6%), 커피(34.3%), 자양강장음료(31.5%)는 잠을 쫓기 위

해 주로 오후와 잠자기전에 마시는 것으로 나타났다. 음료를 구입하는 장소는 편의점(40.3%)이 가장 많았고, 학교밖(93.6%)에서 주로 구입하여 학교밖(90.5%)에서 섭취하였다. 카페인 음료를 마시고 난 후 부작용은 불면증(38.7%), 빈뇨(24.8%), 속쓰림(16.1%), 심장두근거림(14.9%), 두통(12.0%), 흥분(9.2%), 손발저림(4.4%)의 증상을 경험한 것으로 나타났다.

본 조사결과 경기도내 고등학생의 카페인 섭취량은 최대 일일섭취권고량에 못미쳐 안전하였으나 일부 6.2%의 학생은 최대 일일섭취권고량을 초과하여 이들에 대한 주의가 요구되었다. 대부분의 학생들이 개별 제품의 카페인 함유 여부에 대한 인지도가 낮았고, 표시사항을 확인하지 않고 있어 건강을 고려한 음료 선택을 할 수 있도록 이에 대한 교육이 필요하였다. 특히 잠을 쫓기 위해 주로 저녁시간에 카페인 함량이 높은 커피, 에너지음료, 자양강장음료 등을 섭취하고 있어 이들에 대한 카페인 중독이 우려되었다. 고카페인 음료는 하루 2잔만 마셔도 최대 일일섭취권고량을 초과하므로 잠을 피하기위해 카페인 함유 음료이외의 방법을 강구하도록하고, 스트레스를 줄이고, 간식 섭취 시 카페인 함유 음료를 다른 음료로 선택하도록 유도하고, 스마트폰과 컴퓨터 사용시간을 줄이도록 본인과 주변인들의 노력이 필요하다.

고카페인 함유 표시제와 교내 매점과 우수관매업소에서의 판매제한 조치가 취해졌지만 실질적으로는 학교밖에서 구매와 섭취가 주로 이루어지고 있어 학교 밖에서 섭취 제한 대책이 필요하였다. 음료 전품목에 대하여 카페인 함유 여부 표시와 부작용에 대한 주의 문구를 삽입하도록 하고, 가정, 학교, 마스크를 통한 과다 섭취 주의 캠페인과 체계적인 교육을 실시하여 건강을 고려한 음료섭취를 권장하고, 건강한 성인으로 성장할 수 있도록 총체적인 노력을 기울여야 할 것이다.

## 감사의 글

본 연구를 위해 협조해주신 해당 고등학교 선생님들과 학생 여러분께 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Liguoria A, Hughes JR., and Grassa JA. Absorption and subjective effects of caffeine from coffee, cola and capsules. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*. 58(3):721-726(1996)
2. Denaro CP and Benowitz NL. Caffeine metabolism. *Liver Pathology and Alcohol*. The Humma Press Inc.(1991)
3. Griffiths RR, Juliano LM, Chausme AL. Caffeine pharmacology and clinical effects. *Principles of Addiction Medicine*(2003)
4. Ferre S. An update on the mechanisms of the psychostimulant effects of caffeine. *J. Neurochem* 105(4):1067-79(2008)
5. Shirlow MJ and Mathers CD. A study of caffeine consumption and symptoms indigestion, palpitations, tremor, headache and insomnia. *J. Epidemiol*. 14(2): 239-248(1985)
6. Christian MS and Robert L. Evaluation. of the reproductive and developmental risks of caffeine. *Teratology* 64(1):51-78(2001)
7. Juliano LM and Griffiths RR. A critical review of caffeine withdrawal: empirical validation of symptoms and signs, incidence, severity, and associated features. *Psychopharmacology* 176:1-29(2004)
8. Bernstein GA, Carroll ME. Dean NW, Crosby RD, Perwien AR, and Benowitz NL. Caffeine withdrawal in normal school-age children. *J. American Academy of Child & Adolescent Psychiatry*. 37(8):858-865(1998)
9. Savoca MR, Savoca MR. Evans CD. Wilson ME. Harshfield GA. Ludwig DA. The association of caffeinated beverages with blood pressure in adolescents. *Arch Pediatr Adolesc*

- Med. 158(5):473-477(2004)
10. Reissig CJ, Strain EC, Griffiths RR. Caffeinated energy drinks-a growing problem. *Drug & Alcohol Dependence* 99(1-3):1-10(2009)
11. Kim MA. Investigation on teenager's perception and problems regarding high caffeine drinks- focus on high caffeine and high taurin mixture. Kyungpook National University (2013)
12. Kang SH, Yoo HN, Chung SH, Kim CY. Eveningness, sleep patterns, daytime sleepiness and fatigue in Korean male adolescents. *Sleep Medicine and Psychophysiology* 19(2):89-96(2012)
13. Lee HA. A study of prevalence and related factors of excessive daytime sleepiness in high school students. Ewha Womans University (2007)
14. Son HS. The prevalence and correlates of taking painkillers for headache in high school students. Ewha Womans University (2007)
15. Kim SW. A study on the relationship correlation between the health behavioral factors and the aggression of Korean high school students. Ewha Womans University (2011)
16. Kim SH. Study of establishment recommended daily allowance for caffeine. Korea Food and Nutrition Foundation (2007)
17. 김미혜, 최동술, 최재천, 이선화. 우리나라 국민 카페인 섭취 수준 얼마나 될까? KFDA Press Release. <http://www.mfds.go.kr/> (2013.8.6)
18. 김동술, 최동미, 이선화, 강용모. 국내 유통 중인 '에너지음료 등' 카페인 함량 조사 결과 발표 KFDA Press Release <http://www.mfds.go.kr/> (2012.10.11.)
19. 심혜원. 일부 고등학생의 카페인 음료 섭취 실태 및 관련 요인 연구. 경희대학교 (2010)
20. Seong SY. Purchase behavior of snacks and perception and utilization of nutrition labeling among high school boy and girls in Gyeonggi-do. Hanyang University (2010)
21. Kim SM. A study on the consumption of caffeinated drinks of high school students. Sunchon National University (2012)
22. Son Ej. A survey on beverage consumption of high school students in Gyeongbuk Area. Yeungnam University (2010)
23. Lee MS. A study on the actual application and awareness of food and nutrition labeling of middle school students in Daegu City. Kyungpook National University (2008)
24. Kim EJ. A study on perception and intake of caffeine contained favorite food of middle school students : Based on living area and gender. Kyungnam National University (2012)
25. The Eighth Korea Youth Risk Behavior Web-Based Survey, Ministry of Education, Science and Technology, Ministry of Health and Welfare, Korea Centers for Disease Control and Prevention (2012)
26. Kim SD, Yun ES, Chang MS, Park YA, Jung SO, Kim DG, Kim YC, Chae YZ, and Kim MY. Survey of daily caffeine intakes from children's beverage consumption and the effectiveness of nutrition education. *J. Korean Soc Food Sci Nutr.* 38(6):709-720(2009)
27. Lee YL. Intakes and Perception of Caffeine-contained beverages from elementary school students in Busan Area. Hanyang University (2011)
28. Lee BH, Park YS, Kim JS, Yu JH, Lee JG. Caffeine consumption and its related symptoms in university students. *The Korean J. of Family Medicine* 28:9-16(2007)
29. Bernstein GA, Carroll ME, Thurman PD, Cosgrove KP, Roth ME. Caffeine dependence in teenagers. *Drug Alcohol Depend.* 66:1-6(2002)



여 백

## 경기 일부지역 노인과 젊은이들의 짠맛 및 단맛의 감지능에 관한 연구

김한택, 도영숙, 강석호, 김난영, 윤미혜  
보건연구기획팀

### A Comparative Study for Taste Perceptions of Young People and Elderly People in Some Areas of GyeongGi-Do

Han-Taek Kim, Young-Sook Do, Suk-Ho Kang, Nan-Young Kim, Mi-Hye Yoon  
*Health Research Planing Team*

---

**Abstract:** The purpose of this study was to assess and evaluate salty and sweet taste preference of young and elderly people in some areas of GyeongGi-Do.

Recognition Perception and preference thresholds of salty and sweet taste, BMI(Body Mass Index), regular exercise habits, daily activity time, high blood pressure, diabetes, eating times and in general about the relationship between variables were examined in 96 people young, 333 old people.

Self-rated health status were a ratio of 94.8% of young people and 87.9% of the elderly are recognized as a good. Body Mass Index(Normal range:  $18.5 \leq \text{BMI} < 23$ ) were a ratio of 65.6% of young group and 44.4% of elderly group. The frequency of eating out was lower in the elderly group than young group and the number of regular exercise was better in the elderly group than the young group( $p < 0.001$ ).

**Key words:** salty, sweet, threshold, preference

**요약 :** 경기 일부지역의 청년층(20~30대) 96명, 노년층(60대 이상) 333명에 대해서 단맛, 짠맛에 대한 인식한계값과 선호도를 조사하였다. 자신이 인지하는 건강상태, BMI(Body Mass Index, 체질량지수), 운동습관, 하루활동량, 고혈압, 당뇨 및 외식횟수 등의 내용을 조사하였고, 짠맛, 단맛에 대해 관능평가를 실시하여 상관관계를 알아보았다.

자신이 인지한 건강상태는 청년층이 94.8%, 노년층은 87.9%가 좋다고 인지했으며, BMI(정상범위:  $18.5 \leq \text{BMI} < 23$ )는 청년층이 65.6%, 노년층이 44.4%로 청년층의 정상범위 비율이 높았다. 외식빈도는 청년층이 높았고, 정기적인 운동횟수는 노년층이 유의하게 높았다. 짠맛, 단맛에 대한 인식한계값과 선호도는 청년층에 비해 노년층이 유의하게 높았다( $p < 0.001$ ). 규칙적인 운동과 짠맛·단맛의 선호도 및 인식한계값 사이에서 유의한 음의 상관관계를 보였다( $p < 0.001$ ).

**주제어 :** 인식한계값, 선호도, 짠맛, 단맛

---

## 1. 서론

인간의 평균수명의 연장에 의한 노인인구의 증가는 전세계적인 추세이다. 우리나라도 경제발전으로 인한 국민소득의 향상, 생활환경의 개선, 의료 혜택의 증가 등으로 인하여 평균수명이 많이 연장되어 국가통계포털에 따르면 2012년 현재 남자 78.0세, 여자 84.6세에 이르고 있다.

또 총 인구 중 노인인구의 비율이 2000년에 7.2%를 넘어 고령화 사회로 접어들었고, 2018년에는 14.3%로 급격히 증가하여 고령사회로 갈 것으로 예측되고 있다.<sup>1)</sup>

이러한 현상은 사회적, 경제적, 심리적, 그리고 생리적인 문제를 야기한다. 사회활동에서 은퇴한 노인들은 사회로부터 고립되었다는 소외감을 느껴 식욕이 감퇴되고 경제적인 문제로 인해 충분한 영양을 섭취하지 못할 가능성이 있으며 생리적인 노화현상에 의해 영양소의 체내 이용률도 떨어지게 되며 더욱이 잦은 질병 등으로 인하여 영양 불균형 상태가 되기 쉽다. 또한 맛을 감지하는 미뢰가 위축되거나 수가 감소하므로 맛에 대한 감지도는 일반적으로 둔화된다.<sup>2,4)</sup>

노인에 있어서 감각기능의 손실은 노화에 따른 자연스러운 현상이기 때문에 맛 감지능의 손실이나 미각 기능의 이상은 노인들에게 흔하게 일어난다.<sup>5)</sup> 이러한 노인의 맛 감지능에 대한 연구들에 대한 결과에서는 노인들이 젊은 사람들보다 맛 감지 한계값이 평균 4.7배 높다고 보고하고 있다.<sup>6)</sup>

맛 감지능은 여러 연구들에서 나이가 들면서 점차 감소하고, 감소 경향도 60세 정도에서 시작해서 70세 이상에서 심해진다고 한다.<sup>7)</sup>

노인에게서 이러한 현상은 식욕을 감소시켜 식사섭취를 부적절하게 하거나<sup>8)</sup> 소금과 설탕의 섭취를 증가시켜 영양적인 면에서 건강에 악영향을 미칠 수 있다고 알려져 있다.<sup>9)</sup>

이와 함께 바쁜 현대를 살아가는 20~30대의 식문화도 식습관 전반에 영양과잉, 비만, 편식, 아침결식, 가공식품의 섭취빈도 증가와 같은

과거의 영양부족과는 다른 새로운 식생활 문화가 보건학적인 측면에서 문제가 되고 있다. 특히 서구형 음식과 자극적인 음식을 접하는 빈도가 높아짐에 따라 맛에 대한 선호도도 과거와는 다른 양상을 보이고 있으며, 이는 궁극적으로 당뇨, 비만, 고혈압, 고지혈증 등 생활습관병과도 관련이 크다.

우리나라의 염감수성이 강한 사람의 경우 나트륨 과잉 섭취는 혈압을 상승시켜 고혈압을 발생시키며<sup>10,11)</sup> 과도한 열량의 섭취로 인한 생활습관병 유병률이 높아지고 있는 실정이다. 젊을 때 형성된 바람직하지 못한 식습관은 노년층까지 이어지게 되어 직접, 간접적으로 건강에 문제를 일으킬 가능성이 크다.

건강은 바람직한 영양상태에 의해 유지될 수 있고, 바람직한 영양상태는 균형잡힌 식품 섭취에 의해 결정되는데 올바른 식품섭취에 영향을 미칠 수 있는 맛 감지도에 대한 기초조사가 이러한 이유에서 필요하다고 하겠다.<sup>1)</sup>

이에 본 연구에서는 경기도 일부지역의 20~30대와 60대 이상의 노년층의 짠맛 단맛에 대한 선호도 및 맛의 한계값과 생활습관과의 관계를 조사하여 노인인구의 영양상태의 개선과 청년층의 올바른 식습관 및 영양교육을 위한 기초자료로 활용 하고자 실시하였다.

## 2. 연구대상 및 방법

### 2.1. 연구대상

경기일부지역(수원, 안양, 안산, 시흥, 의왕, 평택) 노인복지관을 이용하는 노인들 중 학교 급식 도우미 지원자와 노인복지관에서 근무하는 사회복지사들을 대상으로 노년층(60세 이상) 333명과 청년층(20~30대) 96명을 대상으로 조사 분석하였다.

### 2.2. 조사내용 및 방법

#### 2.2.1. 일반사항 및 생활습관

설문지를 이용하여 조사 대상자의 연령, 키, 몸무게, 교육정도, 자신이 인지한 건강상태, 육

체적 활동시간, 규칙적 운동여부, 고혈압 및 당뇨병 여부, 외식횟수 등을 조사하였다.

### 2.2.2. 짠맛, 단맛의 인식한계값(최소감미량) 조사와 최적 감미도 조사

두 맛의 농도는 각각 7단계의 농도로 조제하여 조사하였다. 조제 방법은 Shin 등<sup>12-14)</sup>의 방법을 토대로 예비 테스트를 통하여 농도를 선정하였다.

짠맛은 NaCl(0.5, 1, 3, 6, 10, 15, 20 g/L), 단맛은 sucrose(3, 4, 5, 7.5, 10, 15, 20 g/L)를 생수에 녹여 사용하였다. 맛 용액은 조사 전날 제조하여 냉장고에 보관하였다가 조사당일 실온으로 만들어 사용하였다.

맛 용액을 맛보기 전에 입을 생수로 헹구게 하였고, 항상 한 단계의 맛을 본 후에 입을 헹구고 다음 단계 맛을 보게 하였다. 한 가지 맛의 인식한계값을 조사한 후에는 물을 마시고 1분 이상 쉼 다음에 다음 맛 용액을 맛보게 하였다. 순서는 짠맛, 단맛 순으로 진행하였고, 상승계열법<sup>7)</sup>을 사용하였다.

### 2.3. 통계처리

설문조사 자료는 SPSS(Statistics Package for Social Science Ver.18.0, SPSS Inc.)통계프로그램으로 분석되었다. 조사대상자의 일반사항에 대한 빈도와 백분율을 구하고, 연령에 따른 두 그룹간의 관능평가한 자료를 교차분석, t-test 및 ANOVA test를 이용하여 분석하였다. 상관관계는 Person's correlation coefficients를 구하였고 유의성 검정은  $\alpha=0.05$  수준에서 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 일반사항

청년층 96명, 노년층 333명이 설문에 참여하였다(Table 1). 조사 대상자의 평균나이는 청년층 28.9±5.7세, 노년층은 72.1±4.8세였다. 조사대상자의 교육기간은 7년 이상 대상자가 청년층 100%, 노년층이 43.5%로 조사되었다.

Table 1. General characteristics of the subjects

|                                       | 20~30 age<br>group<br><br>(n=96) | Over 60<br>age group<br><br>(n=333) | p-value <sup>1)</sup> |
|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Age(years)                            | 28.9±5.7 <sup>2)</sup>           | 72.1±4.8                            |                       |
| Education(years)                      |                                  |                                     |                       |
| Below 6                               | 0(0%)                            | 179(56.5%)                          | 0.000                 |
| Above 7                               | 96(100%)                         | 138(43.5%)                          |                       |
| Self-rated health status              |                                  |                                     |                       |
| Good                                  | 91(94.8%)                        | 283(87.9)                           | 0.000                 |
| Bad                                   | 5(5.2)                           | 39(12.1%)                           |                       |
| Physical activity(per day)            |                                  |                                     |                       |
| <3hr                                  | 32(33.3%)                        | 121(37.5%)                          | 0.461                 |
| ≥3hr                                  | 64(66.7%)                        | 202(62.5%)                          |                       |
| Regular exercise                      |                                  |                                     |                       |
| Below 1<br>time/week                  | 72(75.0%)                        | 73(22.5%)                           | 0.000                 |
| Above<br>2time/week                   | 24(25.0%)                        | 251(77.5%)                          |                       |
| BodyMassIndex(BMI:kg/m <sup>2</sup> ) |                                  |                                     |                       |
| Nomal range                           | 63(65.6%)                        | 148(44.4%)                          | 0.000                 |
| Under &<br>Over weight                | 33(34.4%)                        | 185(55.6%)                          |                       |
| Blood pressure                        |                                  |                                     |                       |
| Yes                                   | 0(0%)                            | 157(49.2%)                          | 0.000                 |
| No                                    | 96(100%)                         | 162(50.8%)                          |                       |
| Diabetes                              |                                  |                                     |                       |
| Yes                                   | 0(0%)                            | 60(18.8%)                           | 0.000                 |
| No                                    | 96(100%)                         | 260(81.2%)                          |                       |
| Family                                |                                  |                                     |                       |
| Yes                                   | 88(91.7%)                        | 214(66.3%)                          | 0.000                 |
| No                                    | 8(8.3%)                          | 251(33.7%)                          |                       |
| Eat out(times/week)                   |                                  |                                     |                       |
| Yes                                   | 96(100.0%)                       | 96(31.0%)                           | 0.000                 |
| No                                    | 0(0.0%)                          | 214(69.0%)                          |                       |
| Cooking                               |                                  |                                     |                       |
| Yes                                   | 45(46.9%)                        | 307(96.5%)                          | 0.000                 |
| No                                    | 55(53.1%)                        | 11 (3.5%)                           |                       |

1) p-value of the t-test or x2-test: p<0.001

2) Mean ± SD

본인이 인지하는 건강상태는 청년층 94.8%로 노년층 87.9% 보다 유의하게 높았다( $p<0.001$ ).

하루 동안의 평균 활동시간은 3시간 이상 활동하는 비율이 젊은층 33.3%, 노년층은 37.5%로 노인들의 평균 활동 시간이 유의하게 높았다.

1주일 동안 30분 이상 정기적으로 하는 운동 횟수는 청년층이 1회 이하 75%, 노년층이 22.6%를 보였다(Fig.1). 주 2회 이상 운동하는 응답자의 비율이 청년층 25%, 노년층 79.5%로 청년층의 운동이 상대적으로 많이 부족하다는 것을 알 수 있었다.

외식 횟수는 1주일에 1회 이상 한다는 응답자가 청년층 100%, 노년층에서는 31.3%로 두 그룹의 서로 다른 패턴을 확인할 수 있었다(Fig.2).

운동습관과 외식횟수의 결과는 청년층에 비해 노년층이 건강에 대해 더욱 관심을 갖고 있다는 것을 유추해 볼 수 있으며, 청년층의 건강에 대한 과신하는 마음 또한 반영된 것이 아닌가 생각된다.

연구 참여자의 키와 몸무게를 바탕으로 조사한 체질량 지수(Body Mass Index, BMI)는 대한비만학회(2012)에서 제시한 기준에 따라 BMI를 저체중( $BMI<18.5$ ), 정상( $18.5\leq BMI<23$ ), 과체중( $23\leq BMI<25$ ), 비만( $25\leq BMI$ )으로 대상자를 구분하였다. 정상( $18.5\leq BMI<23$ )의 비율이 청년층 65.6%로 노년층 44.4%보다 유의하게 높게 나타났다. 고혈압과 당뇨는 노년층에서 각각 49.2%, 18.8%의 유병률을 보였다.

청년층 91.7%, 노년층 66.3%로 함께 사는 가족이 있다고 응답 하였고, 마지막으로 직접 음식을 하는 사람의 응답자가 청년층 46.9%, 노년층이 96.5%로 조사 되었다.

### 3.2 관능평가 분석

두 그룹 간의 짠맛 단맛에 대한 맛의 한계값과 선호도는 Table 2. 와 같다.

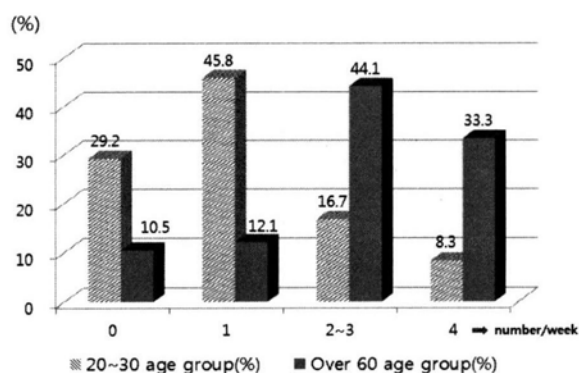


Fig. 1. Compare of Regular exercise of elderly and young people

노년층의 짠맛 단맛의 선호도는 청년층 보다 높음을 알 수 있었다( $p<0.001$ ). 인식한계값도 노년층에서 한계값의 평균이 높게 나타났다. 이는 연령이 증가 할수록 인식한계값이 높아 지고 이에 따라 선호하는 맛의 농도도 높았다는 보고와도 일치한다<sup>3)</sup>, 연령대에 따라 미각 관정 결과가 유의미한 차이를 나타내어 청년층  $0.308\pm0.323$ , 노년층  $0.575\pm0.493$ 의 짠맛 선호도를 나타내었으며, 짠맛의 인식한계값은 젊은층  $0.104\pm0.063$ , 노년층  $0.318\pm0.288$  으로 노년층의 한계값이 3배 정도 높은 것으로 나타났다.

단맛에 대한 선호하는 농도와 인식한계값은 청년층이 노년층 보다 선호도 및 인식한계값이 유의하게 ( $p<0.001$ ) 낮았다.

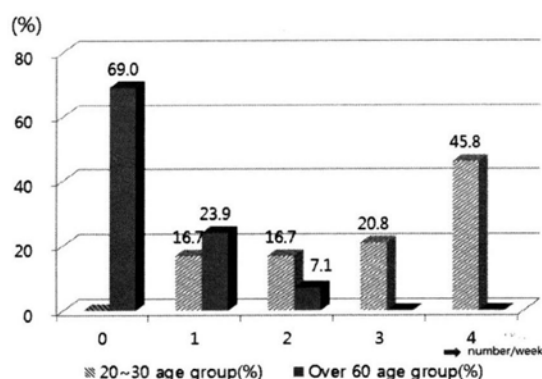


Fig. 2. Compare of elderly and young people eating out

청년층  $1.100 \pm 0.362$ , 노년층  $1.521 \pm 0.870$ 의 단맛의 선호도를 보였으며, 인식한계값은 청년층  $0.395 \pm 0.146$ , 노년층  $0.706 \pm 0.484$ 로 노년층의 단맛의 역치 및 선호도가 높았다. 이는 짠맛의 양상과도 비슷한데, 맛의 인지능력이 짠맛과 단맛의 퇴행성과 비슷하다는 보고<sup>15)</sup>와 같이 인식한계값이 연령이 증가함에 따라 퇴행을 하면서 선호하는 맛의 농도도 높아지는 것으로 판단된다. 이는 나이가 들어감에 따라 미각이 퇴화하고 이에 따라 짠맛 단맛에 대한 강도를 더 높이게 된다는 것이다.

### 3.3 짠맛, 단맛 감지능과 여러 인자들과의 관계

짠맛, 단맛의 인식한계값 및 선호도와 여러 인자들의 상관계수는 Table 3과 같다. 교육의 정도와 두 맛의 관계에서 교육기간이 길어질수록 인식한계값과 선호도가 낮아지는 경향을 보였으나, 유의미한 상관관계를 보이지는 않았다. 맛 감각에 영향을 미치는 요인이 유전적인 인자도 작용하지만 환경적인 요인<sup>16-17)</sup>들이나 생활습관<sup>18)</sup> 등이 영향을 미칠 수 있다고 하는데, 본 연구에서는 맛의 인식한계값 및 선호도와 상관관계를 나타낸 인자는 규칙적인 운동 인자였다. 청년층에서 두 맛의 인식한계값 및 선호도와 규칙적인 운동인자 사이에 유의한 음의 상관관계( $p < 0.05$ ,  $p < 0.01$ )를 보였으며, 노년층에서도 유의성은 보이지 않았지만 규칙적

인 운동을 할수록 짠맛과 단맛의 인지도와 선호도가 낮아지는 패턴을 보였다. 규칙적인 운동은 건강상태와 밀접한 관련이 있는 육체적 활동으로서, 신진대사를 왕성하게 함으로써 맛 감지능에 긍정적인 영향을 미친 것으로 보인다.

Lee<sup>1)</sup> 등의 연구결과에서 육체활동 시간이나 규칙적인 운동과 맛 인식한계값 사이에 유의한 상관관계가 있다고 했는데, 육체적 활동시간이 최적 염미도와, 규칙적인 운동횟수가 신맛과 쓴맛의 한계값과 유의한 음의 상관관계를 보인 것과 비슷한 경향을 보였다.

청년층에서 단맛에 대한 인식한계값과 BMI 인자 사이에 음의 상관관계( $p < 0.01$ )를 보였지만, 노년층에서는 어떠한 상관관계도 없었다.

주당 외식횟수와 짠맛 단맛의 인식한계값 사이에서 음의 상관관계( $p < 0.05$ ,  $p < 0.01$ )를 확인할 수 있었다. 자극적인 맛에 대한 노출이 많을수록 두 맛의 인식한계값에 영향을 미칠 수 있다고 유추 해 볼 수 있다.

노년층의 고혈압 유병인자가 짠맛의 선호도와 음의 상관관계( $p < 0.05$ )를 보였다. 소금이 고혈압 유발인자라는 것은 이미 잘 알려져 있기 때문에 고혈압에 의한 심혈관계 질환이나 뇌졸중 등의 만성질환을 예방하기 위한 연구에서 소금 섭취와 관련된 인자들을 찾는 연구가 많이 진행되어 왔다.

Table 2. Concentration of recognition thresholds and pleasant of 2 taste qualities(NaCl, sucrose)

|            |         | 20~30 age group<br>(n=96) | Over 60 age group<br>(n=333) | p-value <sup>1)</sup> |
|------------|---------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Preference | NaCl    | $0.308 \pm 0.323^{2)}$    | $0.575 \pm 0.493$            | 0.000*                |
|            | Sucrose | $1.100 \pm 0.362$         | $1.521 \pm 0.870$            |                       |
| Threshold  | NaCl    | $0.104 \pm 0.063$         | $0.318 \pm 0.288$            | 0.000*                |
|            | Sucrose | $0.395 \pm 0.146$         | $0.706 \pm 0.484$            |                       |

1) p-value of the t-test,  $p < 0.001$

2) Mean  $\pm$  SD

또한 짠맛이 혈압과는 어떠한 관계가 있는지에 대해서도 많은 연구가 있었지만 아직 확실한 정립관계는 이루어지지 않았다고 보고되고 있다<sup>1)</sup>.

청년일 때는 맛감각에 크게 문제가 되지 않을 수 있으나, 짠맛에 대한 인식한계값이 높을수록 짠맛에 대한 선호도가 높아지고<sup>19)</sup>, 건강한 삶을 유지하기 위해선 맛 감각기능의 유지가 중요하다는 보고<sup>20)</sup>등의 결과를 볼 때 전체적인 영양균형과 덜 짜고 달게 먹는 식습관을 유지하는 것이 중요하다고 보인다. 또한 노년층의 양질의 삶을 위해서도 최적의 염미도 및 당도를 조절할 수 있도록 방안을 마련하여 지속적으로 교육시키는 것이 바람직하다고 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구는 노인인구의 당 및 나트륨 저감화 및 청년인구의 식습관 개선을 위한 기초자료를 제공하기 위한 연구의 일환으로 두 집단 간의 일반사항 및 짠맛, 단맛에 대한 기호도 및 인식한계값을 조사하였다.

교육수준과 본인이 인지한 건강상태는 청년층이 노년층보다 유의하게 높은 것으로 나타났다( $p<0.001$ ). 교육수준과 짠맛 단맛의 인지도(인식한계값, 선호도)와의 유의미한 상관관계는 나타나지 않았다.

BMI는 정상범위( $18.5 \leq \text{BMI} < 23$ )인 비율이 청년층이 65.6%, 노년층이 44.4%로 청년층이 정상 범위비율이 높았으며, 정기적인 운동 횟수는 노년층이, 외식 빈도는 젊은 층이 각각 높게 나타났다. 전체적인 건강상태는 청년층이 좋아 보이나 노년층에서는 규칙적인 생활로 건강관리를 한다는 것을 알 수 있었다.

관능평가를 통해 짠맛과 단맛의 인식한계값과 선호도의 평균값을 비교해 보았을 때 청년층이 노년층 보다 선호도 및 인식한계값이 유의하게( $p<0.001$ ) 낮았다. 노년층에서 맛 감각기능의 퇴행이 시작 되었다는 것을 알 수 있었다.

규칙적인 운동과 두 맛의 인식한계값과 선호도 사이의 상관관계에서 유의한 음의 상관관계를 보였다( $p<0.001$ ). 규칙적 운동이 맛 감각에 긍정적 역할을 한 것으로 판단된다.

Table 3. Correlation matrix between taste thresholds, preference and risk factors for health

|                   |         |            | Education | Physical activity | Regular exercise | BMI      | Eat out | Blood pressure | Diabetes |
|-------------------|---------|------------|-----------|-------------------|------------------|----------|---------|----------------|----------|
| 20~30 age group   | NaCl    | Preference | -0.649**  | 0.206*            | -0.250*          | -0.102   | 0.279   | -              | -        |
|                   |         | Threshold  | -0.460**  | 0.372**           | -0.178           | -0.166   | 0.175*  | -              | -        |
|                   | Sucrose | Preference | -0.125    | -0.054            | -0.241*          | -0.066   | 0.176   | -              | -        |
|                   |         | Threshold  | -0.009    | 0.115             | -0.361**         | -0.385** | 0.303** | -              | -        |
| Over 60 age group | NaCl    | Preference | -0.098    | 0.004             | -0.011           | -0.031   | -0.012  | -0.124*        | -0.06    |
|                   |         | Threshold  | -0.123*   | 0.006             | -0.053           | 0.060    | 0.146*  | -0.016         | 0.043    |
|                   | Sucrose | Preference | -0.086    | 0.000             | -0.045           | 0.020    | 0.035   | 0.049          | 0.016    |
|                   |         | Threshold  | -0.037    | 0.044             | -0.027           | 0.000    | 0.137*  | -0.007         | 0.031    |

Pearson's correlation coefficient : \*, \*\* ; significantly different at  $p<0.05$ ,  $p<0.01$

## 참고문헌

1. Mee Sook Lee. (2010), Taste Perceptions of Middle-aged and elderly people living in rural areas: relationships among threshold, taste preference and physical activity, Korean J Community Nutr. 15(5), 670~678
2. Chauhan, J. (1989) Relationships between sour and salt taste perception and selected and selected subject attributes, J. Am. Diet. Assoc. 89, 652~658
3. Chauhan, J. (1989), Pleasantness perceptions of salt in young vs. elderly adults, J. Am. Diet. Assoc. 89, 834~835
4. Barthoshuk L. M, B. Ritkin, L. E, Marks and P. Bars. (1986), Taste and aging, J. Geron. 41(1), 51~57
5. Mee Sook Lee, Se in Oh, Chung Shil Kwak. (2011), Association between Risk Factors for Health and Taste Perceptions of Middle-aged and Elderly People Living in Rural Areas, Korean J Community Nutr. 16(1), 145~154
6. Schiffman SS. (2007), Critical illness and changes in sensory perception, Proc Nutr Soc. 66, 331~345
7. Schiffman SS (1997), Taste and smell losses in normal aging and disease, JAMA. 278(16), 1357~1362
8. Schiffman SS(2000), Intensification of sensory properties of food for the elderly. J Nutr 130, 927S~930S
9. Corwin J, Loury M, Gilbert AN (1995), Workplace, age, and sex as mediators of factory function: data from the national geographic smell survey, J Gerontol Psychol Sci 50B, 179~186
10. Kumanyika SK, Cook NR, Culter JA, Belden L, Brewer A, Cohen JD, Hebert PR, Lasser VI, Raines J, Raczynski J, Shepek L, Diller L, Whelton PK, Yamanoto M (2005), Sodium reduction for hypertension prevention in overweight adult: further results from the trials of hypertension prevention phase II, J Hum hypertens 19(1), 33~45
11. Obarzanek E, Proschan MA, Vollmer WM, Moore TJ, Sacks FM, Appel LJ, Svetkey LP, Most-Windhauser MM, Cutler JA. (2003), Individual blood pressure responses to changes in salt intake. Results from the DASH-sodium trial. Hypertension 42(4), 459~467
12. Shin EK, Lee HJ, Ahn YK. (2008a), Study on the development and evaluation of validity of salty taste assessment tool, Korean J Nutr. 41(2), 184~191
13. Chyun JH, Woo KJ, Chung KS. (1994), Taste preference and taste perception of Korean elderly, J Korea Home Economics Asso. 32(5), 143~151
14. Kim KS, Paik HY. (1992), A comparative study on optimum gustation of salt and sodium intake in young and middle-aged Korean women, Korean J Nutr. 25(1), 32~41
15. Rose Marie Pangborn.(1982), Taste perception of sodium chloride in relation to dietary intake of salt, Am. J. Clin. Nutr. 35(3), 510~520
16. Lee MH (2006). Effects of lifestyles, dietary habits, food preferences and nutrient intakes on sensitivity to and preference for salty tastes of Korean women. J Community Nutr 8(4), 185~192
17. Smith SL, Quandt SA, Arcury TA, Wetmore LK, Bell RA, Vitolins MZ (2006), Aging and



eating in the rural, southern United States: Beliefs about salt and its effect on health. Social Sci Med 62, 189~198

18. Navarro-Allende A, Khataan N, El-Sohemy A (2008). Impact of genetic and environmental determinants of taste with food preference in older adults. J Nutr Elder 27(3-4), 267~276

19. Nordin, S, Razani, L. J, Markison, S, Murphy, C. (2003), Age-associated increases in intensity discrimination for taste. Exp aging Res. 29(3), 371~381

20. Schiffman SS, (2009). Effects of aging on the human taste system. Ann NY Acad Sci. 1170, 725~729

## Bacillus cereus 그룹의 독소유전자 유전특성 연구

강석호 · 도영숙 · 김한택 · 윤미혜  
보건연구기획팀

### Genetic Characterization of toxin gene in *Bacillus cereus* group

Suk-Ho Kang, Young-Sook Do, Han-Taek Kim and Mi-Hye Yoon  
Health Research Planning Team

**Abstract :** *Bacillus cereus* group of bacteria is very similar morphological characteristics and biochemical characteristics. So *Bacillus cereus* and *Bacillus thuringiensis* are separated by  $\delta$ -endotoxin(delta-endotoxin). Compare the temperature of the growth curve, *Bacillus cereus* and *Bacillus thuringiensis* showed a similar S-shaped curve. However, *Bacillus subtilis* bacteria is slower than the previous two growth curves. Doubling time of *Bacillus cereus* and *Bacillus thuringiensis* is 42 minutes and 44 minutes at 30°C, 34minutes and 34.5minutes at 35°C, respectively. In contrast *Bacillus subtilis* is 49.5minutes at 30°C and 41minutes at 35°C, respectively. The genome size and composition of the chromosomal DNA GC ratio was found to be comparatively similar in *Bacillus cereus* group. Gene and protein homology analysis showed that the *Bacillus cereus* group closer relationship than the other species in *Bacillus* genus. In some cases, *Bacillus thuringiensis* is more similar than *Bacillus cereus* in protein homolog. Vector system(pHY300PLK::cryAa1) which enables the production of delta toxin was constructed in *Bacillus cereus*. However, *Bacillus cereus* was unable to insert the gene by electroporaion. In this study, *Bacillus cereus* group was found to be very close relationship. *Bacillus cereus* group should be reclassified as a single species or subspecies.

**Key Words :** *Bacillus cereus*, *Bacillus thuringiensis*,  $\delta$ -endotoxin(delta-endotoxin), Electroporation

**요약 :** *Bacillus cereus* 그룹의 균들은 형태적 특징과 생화학적 특성이 거의 유사하기 때문에 일반적인 진단방법으로 구분하기 어려워, 포자 형성시 델타독소의 생성을 현미경으로 확인하여 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*로 구분하고 있다. 온도에 따른 성장곡선을 비교해 본 결과, *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*는 유사한 S자 곡선을 나타냈으며 *Bacillus subtilis*는 앞의 두 균보다 느린 성장곡선을 나타냈다. 배가시간의 차이를 비교하면 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*가 30°C에서 각각 42분과 44분을, 35°C에서 34분과 34.5분을 나타낸 것에 비해 *Bacillus subtilis*는 각각 49.5분과 41분을 나타냈다. *Bacillus cereus* 그룹의 균들은 유전체의 크기와 DNA의 염기(base) 구성성분인 GC 비율이 동일한 것으로 나타났고, 유전자와 단백질의 상동성 비교에서 같은 *Bacillus* 속의 다른 종들보다 유연관계가 더 가까운 것으로 나타났다. 오히려 같은 *Bacillus cereus* 개체간의 차이보다 더 유사한 *Bacillus thuringiensis*도 있는 것으로 나타났다. *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*를 구분하는 독소유전자 중 델타독소유전자를 *Bacillus cereus*에 넣어 델타독소를 생성하는지 확인하기 위해 pHY300PLK::cryAa1 vector를 만들었다. 그러나 *Bacillus cereus*에 형질전환하는 방법이 체계화되어 있지 않아 독소유전자를 삽입하지는 못하였다. 본 연구를 통해 *Bacillus cereus* 그룹의 균들은 종과 종의 특성보다 더 가까운 진화적 유연관계임을 알 수 있었다. 따라서 *Bacillus cereus* 그룹의 균들이 서로 다른 종으로 나뉘어 있는 구분에 대해 재논의를 할 필요가 있다고 판단된다.

**주제어 :** 바실러스 세레우스, 바실러스 쉐린지엔시스, 델타독소, 전기천공법

## 1. 서론

*Bacillus cereus* 그룹은 *Bacillus cereus*, *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus mycoides*, *Bacillus pseudomycoides*, *Bacillus weihenstephanensis* 그리고 *Bacillus anthracis*를 포함하는 집단으로 세균의 형태적 특성과 생화학적 특성이 거의 유사하여 동일 그룹으로 분류한다<sup>1)</sup>. 이처럼 유사한 특성으로 인해 서로의 진단과 동정이 어려워 신속하고 정확한 진단 방법을 찾기 위한 연구가 계속 진행되고 있다<sup>2)</sup>.

이 그룹에 속한 균중 가장 대표적인 것은 *Bacillus cereus*로 주로 토양(soil)에 서식하는 그람양성(gram positive)의 호기성균(aerobic)이다. 내열성이 높은 내생포자(spore)를 생성하는 간균으로 주모성 편모(Peritrichous flagellum)를 가지고 있어 운동성을 나타낸다. 영양세포(vegetative cell)는 직경  $0.5 \times 1.5 \mu\text{m}$ 인 비교적 큰 간균(bacillus)의 형태를 나타내고 있다. *Bacillus cereus*의 포자는 타원형이거나 원통형으로 생겼으며 영양 또는 환경적 악조건에 처할 경우 세포의 중앙 또는 말단에 생성되기 시작한다. 최적의 생장온도는  $28 \sim 35^\circ\text{C}$ 로 중온균이 속하며, 증식가능한 pH는 4.9에서 9.3으로 비교적 넓은 범위를 가지고 있다. 영양세포 자체는 열에 약하나 내생포자의 경우  $135^\circ\text{C}$ 에서 4시간을 가열해도 견딜 수 있는 특성을 가지고 있다. 특정한 조건에서 독소를 생산하기도 하는데, 구토형 독소(cereulide)와 설사형 독소(enterotoxin)를 생성하는 것이 특징이다<sup>3-6)</sup>.

*Bacillus cereus* 그룹에서 *Bacillus cereus* 다음으로 유명한 균은 *Bacillus anthracis*이다. 미국에서 발생한 생물테러로 인해 우리에게도 탄저균이라는 이름으로 유명하다. 인수공통감염성(zoonosis)을 가지고 있으며 보통 풀(grass)에 있는 내생포자를 섭취하여 발병하기 때문에 초식동물(herbivores)에서 많이 발병한다. 인간에게는 치명적인 독성을 나타내어 생물테러와 관련하여 관리, 감독하는 균이다. 생물학적 특징과 생화학적 특징은 대체로 *Bacillus cereus*와 유사하고 편모(flagellum)가 없어 운동성

(motility)이 없는 점과 용혈성(hemolysis)을 일으키지 않는다는 점이 큰 차이점이다<sup>6)</sup>.

*Bacillus cereus* 그룹에서 *Bacillus cereus*와 가장 유사한 특성을 가지고 있는 균은 *Bacillus thuringiensis*이다<sup>3,7)</sup>. *Bacillus anthracis*는 운동성과 용혈성의 차이가 있어 *Bacillus cereus*와 구별이 가능하나<sup>6)</sup> *Bacillus thuringiensis*의 경우 이러한 차이도 없어, *Bacillus thuringiensis*에서만 발견되는 살충성 독소인 델타독소( $\delta$ -endotoxin)를 현미경으로 확인하는 방법만이 식품공전(Korea food standards Codex)<sup>8)</sup>에 실험법으로 고시되어 있다. 델타독소의 유전자를 중합효소 연쇄반응(polymerase chain reaction, PCR)에 의해 증폭하여 확인하는 방법도 연구<sup>9)</sup>하고 있으나 델타독소의 형태가 53종류(class)에 아종(subclass)만 300개가 넘어 모든 형태의 독소를 증폭하여 확인하기 어려운 한계가 있다<sup>10-13)</sup>.

이처럼 *Bacillus cereus* 그룹은 유사한 생화학적 특징으로 인해 구별이 어려운 실정이다<sup>3-5)</sup>. 그러나 각각의 그룹에 속한 균들이 생성하는 독소는 균주마다 확연한 차이를 보였다. 따라서 본 연구에서는 분자유전학적 기법을 사용하여 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*에 존재하는 독소유전자의 유전특성을 연구하여 두 균의 차이와 공통점을 알아보고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 사용균주 및 plasmid

본 연구를 수행하기 위해 *Bacillus cereus* 그룹의 균주 2종과 control로 사용하기 위한 *Bacillus* 표준균주 1종을 한국생명공학연구원(Korea collection for type cultures, KCTC) 생명자원센터(Biological resource center, BRC)로부터 분양받아 사용하였다. 분양받은 균주는 *Bacillus cereus* KCTC 3624(ATCC 14579), *Bacillus thuringiensis* KCTC 1509(ATCC 35646), *Bacillus subtilis* KCTC 2023(ATCC 6633)으로 동결건조 앰플(ampule)로 분양받아, 무균작업

대(Thermo Scientific, 1300series A2 cabinets, USA)에서 멸균증류수를 사용하여 현탁하였고, Nutrient Agar배지(Difco, USA)에서 30℃의 온도조건으로 24시간 배양하여 단일 집락을 얻은 후 계대 배양하여 실험에 사용하였다.

유전자의 증폭과 이동을 위해 사용한 plasmid vector는 pGEM-T Easy Vector(Promega, USA)와 pHY300PLK(TaKaRa, JPN)을 사용하였다. 클로닝을 위해 개발된 *E. coli* DH5α(TaKaRa, JPN) 균주를 사용하였다. 실험에 사용한 균주와 plasmid vector의 특징은 Table 1과 같다.

## 2.2 Chromosomal DNA 분리

*Bacillus thuringiensis* ATCC 35646 균주의 chromosomal DNA 분리는 Murray & Thompson의 방법<sup>14)</sup>을 변형하여 사용하였다. TSA한천배지(Difco, USA)에 *Bacillus thuringiensis* 균을 접종한 후 30℃에서 24시간 배양한 후 단일 집락을 3 mL TSB액체배지(Difco, USA)에 다시 접종하여 30℃에서 16시간 배양하였다. 배양 후 현미경을 통해 오염을 확인한 뒤 50 mL TSB액체배지에 3 mL 모두 접종하여 24시간 진탕배양하였다. 배양이 끝난 액체배지는

50mL 원심분리용기(Hanil Science Inc, HM-150IV, KOR)로 옮겨 6000 rpm, 4℃에서 10분간 고속회전하여 균체만을 회수하였다. 얻어진 균체에 TE buffer(Bioneer, KOR) 9.5 mL과 10% SDS(Sigma, USA) 0.5 mL 그리고 proteinase K(Sigma, USA) 50 mL을 넣은 후 30℃에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 5 M NaCl 1.8 mL과 CTAB/NaCl 1.5 mL을 넣고 65℃에서 30분간 반응시킨 후 등량의 chloroform/iso-amylalcohol (v/v 24:1, Sigma, USA)을 첨가하여 조심스럽게 섞은 후 14,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 상층액을 분리하였다. 상층액의 0.6배 용량의 isopropanol(Sigma, USA)을 섞은 다음 -20℃에서 20분간 방치 후 원심분리(14,000 rpm, 10분, 4℃)하여 chromosomal DNA를 침전시킨 후 70% ethanol(Sigma, USA)로 세척하여 공기중에서 건조하였다. 침전물은 TE buffer에 녹여 260 nm 흡광도에서 농도를 측정하였다.

## 2.3 Bacillus cereus 그룹의 유전자 비교

*Bacillus cereus* 그룹의 균주를 유전적으로 비교하기 위해 미국 국립생물정보센터(National

Table 1. Bacterial strains and plasmids

| Strain                             | Relevant characteristics                                                                                                                                                       | Source or reference    |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <i>B. cereus</i> ATCC 14579        | Gram+, rod-shaped, pXO1 <sup>-</sup> , pXO2 <sup>-</sup>                                                                                                                       | KCTC 3624              |
| <i>B. thuringiensis</i> ATCC 35646 | Gram+, rod-shaped, pXO1 <sup>-</sup> , pXO2 <sup>-</sup>                                                                                                                       | KCTC 1509              |
| <i>B. subtilis</i> ATCC 6633       | Gram+, rod-shaped                                                                                                                                                              | KCTC 2023              |
| <i>E. coli</i> DH5α                | Gram-, <i>supE44</i> , $\Delta$ <i>lacU169</i> ( $\phi$ 80 <i>lac</i> $\Delta$ M15), <i>hsdR17</i> , <i>recA1</i> , <i>endA1</i> , <i>gyrA96</i> , <i>thi-1</i> , <i>relA1</i> | TaKaRa <sup>15)</sup>  |
| Plasmid                            | Relevant characteristics                                                                                                                                                       | Source or reference    |
| T-vector                           | 3.015Kb, <i>lac</i> operon, phage f1 ori, amp <sup>r</sup> , T7 promoter, SP6 promoter                                                                                         | Promega <sup>16)</sup> |
| pHY300PLK                          | 4.87Kb, ori-177, ori-pAMa1, Amp <sup>r</sup> , Tc <sup>r</sup>                                                                                                                 | TaKaRa <sup>17)</sup>  |
| pHY300PLK:: <i>cryAa1</i>          | 5.84Kb, ori-177, ori-pAMa1, Amp <sup>r</sup> , Tc <sup>r</sup>                                                                                                                 | This study             |

center for biotechnology information, NCBI) 유전자은행(Gene bank, USA)에서 관련된 균주의 유전체 염기서열(genome sequence) 정보를 찾아 확보하였다. *Bacillus cereus* 그룹의 유전체 염기서열은 생명정보학 분석도구(Bioinformatics tool)인 Gene plot 프로그램과 Tax plot 프로그램을 사용하여 유전체 염기서열의 유사성과 단백질의 기능적 상동성(homolog)을 비교하였다. PCR에 필요한 primer를 만들기 위해 NCBI 사이트에서 제공하는 multiple alignment 도구와 Clustal W 도구를 사용하여 *Bacillus thuringiensis*에 공통적인 곤충 독소유전자(cry gene) 염기서열을 비교한 후 염기서열을 클라 제작하였다. *E. coli* DH5α에 subcloning된 독소 유전자의 염기서열은 발현의 정확성을 확인하기 위해 nucleotide - nucleotide BLAST(blastn) 서비스를 통해 염기서열 데이터베이스와 비교, 확인하였다.

## 2.4 성장곡선 및 배가시간 비교

균주의 특성에 따른 성장곡선(growth curve)의 차이를 알아보기 위해 표준균주인 *Bacillus cereus* ATCC 14579와 *Bacillus thuringiensis* ATCC 35646, *Bacillus subtilis* ATCC 6633을 각각 600 nm에서 광학밀도(O.D., optical density)가 0.1이 되도록 100 mL TSB에 접종하여

200rpm의 속도로 흔들면서 배양하였다. 매 30분 간격으로 광학밀도를 측정하여 기록하였고 광학밀도가 1에 가까워졌을 때 1 mL의 시료를 채취하여 TSA한천배지에 각각  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$ ,  $10^7$ 이 되도록 희석하여 도말한 후 배양하였다. 집락의 수가 50~200개 사이가 되는 배지를 선택하여 균수와 희석배수를 환산하여 최종 CFU/mL을 결정하였고 배가시간(doubling time)  $d$ 는 초기균수  $N(0)$ 와  $t$ 분후의 균수  $N(t)$ 를 측정하여  $N(t)=N(0)*2^{(t/d)}$ 로 계산하여 산출하였다. 실험의 오차를 생각하여 3배치씩 3반복하여 총 9회의 평균값을 대표값으로 사용하였다.

## 2.5 델타독소 증폭 및 유전자 클로닝

델타독소유전자(*cryAa1* gene)를 증폭하기 위해 primer와 chromosomal DNA를 Table 2와 같이 넣고 PCR장치(Eppendorf, Master cycler Gradient S, GER)를 이용하여 Table 3의 조건으로 반응시켰다. 증폭산물은 974 bp의 크기를 가진 유전자로 Agarose gel(Lonza, SeaKem® LE Agarose, USA)에 LoadingSTAR(Dynebio, KOR)와 PCR 증폭산물의 혼합액을 주입하고 0.5% TAE buffer(Bioneer, KOR)에서 30분간 전기영동을 진행한후 UV transilluminator(Seolin Biotech, KOR)를 통해 확인하였다. 확인한 증폭산물은 subcloning vector인 pGEM-T Easy Vector(Promega, USA)에 넣어 *E. coli* DH5α (TaKaRa, JPN)로 형질전환(transformation) 하였

Table 2. Composition of PCR solution

| Composition of PCR                                     | Volume(μl) |
|--------------------------------------------------------|------------|
| 10X reaction buffer<br>(10 mM Tris-HCL pH3, 50 mM KCL) | 2          |
| 25 mM MgCl <sub>2</sub>                                | 1.2        |
| 1.25 mM dNTP mix                                       | 3.2        |
| RNase                                                  | 0.1        |
| DMSO                                                   | 0.4        |
| Taq polymerase                                         | 0.1        |
| Forward primer(100 mM)                                 | 1          |
| Reverse primer(100 mM)                                 | 1          |
| Deionized water                                        | 9          |
| Template DNA(25 ng/μL)                                 | 2          |
| Total                                                  | 20         |

Table 3. PCR condition

| Step             | Temp.(°C) | Time   | cycle |
|------------------|-----------|--------|-------|
| Pre-denaturation | 95        | 10 min | 1     |
| Denaturation     | 95        | 30 sec |       |
| Annealing        | 57        | 30 sec | 30    |
| Extension        | 72        | 1 min  |       |
| Post-extension   | 72        | 5 min  | 1     |

다. 형질이 도입된 *E. coli* DH5a 균주를 X-gal(TaKaRa, JPN) 70 µg/mL과 IPTG(TaKaRa, JPN) 80 µM, ampicilin 2 mg/mL이 함유된 LB agar배지에 도말하여 37℃에서 18시간 배양하였다. 흰색의 집락을 선별한 후 LB액체배지(ampicilin 2 mg/mL)에 접종하여 진탕배양 후 QiaPrep Spin Miniprep Kit(Qiagen, USA)를 사용하여 plasmid DNA를 분리하였고, 제한효소 *EcoRI*과 *HindIII*로 잘라 전기영동 후, 델타독소 유전자의 클로닝 유무를 확인하였다.

*Bacillus cereus*에서 *Bacillus thuringiensis*의 델타독소를 발현하기 위해 shuttle vector인 pHY300PLK에 multi cloning site부분을 *EcoRI*과 *HindIII*로 각각 37℃에서 2시간 자르고, subcloning vector에 있던 델타독소유전자를 같은 방법과 시간으로 제한효소 처리하여 델타독소 유전자만을 분리한 후 DNA ligase 효소(TaKaRa, JPN)로 16℃에서 6시간 처리한 후 *E. coli* DH5a 다시 형질전환 하였다. X-gal 70 µg/mL과 IPTG 80 µM, ampicilin 2 mg/mL이 함유된 LB agar배지에서 자란 흰색집락을 LB 액체배지(ampicilin 2 mg/mL)에 재접종, 배양하여 QiaPrep Spin Miniprep Kit를 사용하여 pHY300PLK::cryAa1을 분리한 후, 제한효소 *EcoRI*과 *HindIII*로 잘라 델타독소유전자를 확인하였다.

## 2.6 형질전환을 위한 전기천공법 실험

본 연구에서 구축한 pHY300PLK::cryAa1 shuttle vector를 *Bacillus cereus*에 형질전환하기 위해 전기천공(electroporation)<sup>18)</sup>을 수행하였다. 먼저 *E. coli* DH5a에서 pHY300PLK::cryAa1를 QiaPrep Spin Miniprep Kit로 분리하여 냉동보관한다. *Bacillus cereus* ATCC 14579균을 L액체배지(30 g trypton(Difco, USA), 15 g yeast extract(Difco, USA), 15 g NaCl(Sigma, USA))에 접종하여 30℃에서 진탕배양하고 2 mL을 분취하여 32 mL의 L액체배지에 재접종하고 최종농도 0.5 M sorbitol(Sigma, USA)이 되도록 첨가한 후 30℃에서 진탕배양하였다. 균을 키

우며 660 nm에서 흡광도를 측정하여 0.85에서 0.95가 될 때, 배양을 중지하고 원심분리(6000 rpm, 10 min)하여 균체를 얻었다. 균체는 용액 A(0.5 M sorbitol, 0.5 M mannitol(Sigma, USA), 10% glycerol(Difco, USA)로 씻고 원심분리(6000 rpm, 10 min)하여 균체를 얻는 과정을 4번 반복한 후 최종 0.8 mL의 용액A로 현탁하여 1.5 mL 튜브에 각각 60 µL씩 분주한다. 분주한 1.5 mL 튜브는 얼음에 꽂아두고 준비한 pHY300PLK::cryAa1를 1 µL(50 ng/mL)첨가하여 섞은 다음 전기천공기 큐벳(0.1 cm)으로 옮긴다. 전기천공기(Gene pulser, BIO-RAD, USA)에 큐벳을 넣고 2 kV, 25 µF, 200 Ω, 시간상수 4.5~5.0로 설정한 뒤 전기충격을 가하고 1 mL의 용액 B(L액체배지, 0.5M sorbitol, 0.38M mannitol)을 넣고 30℃에서 3시간 배양한 후 30 µg/mL의 tetracycline(Sigma, USA)가 들어간 L고체배지에 도말하여 30℃에서 배양한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Bacillus cereus 그룹의 성장곡선 비교

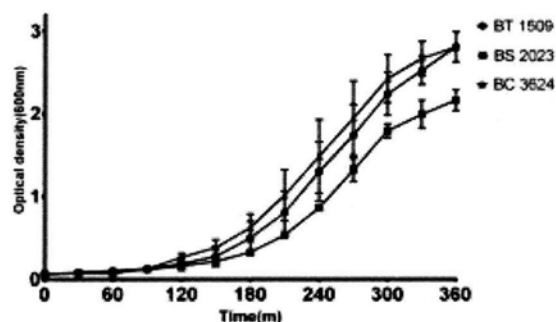
*Bacillus cereus* 그룹의 생리적 특징을 알아보기 위해 동일한 조건과 온도에서 성장곡선을 측정하여 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1의 (A)와 (B)에서 나타나듯 *Bacillus cereus* ATCC 14579 및 *Bacillus thuringiensis* ATCC 35646, *Bacillus subtilis* ATCC 6633은 중온균(mesophilic bacteria)에 나타나는 전형적인 S자 성장곡선을 보였다. 3종의 균주 모두 30℃보다 35℃에서 더 빠르게 성장하는 곡선을 나타내고 있었으며 대수증식기(log-growth phase)도 30℃보다 30분 먼저 시작됨을 알 수 있었다. (A)를 보면 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*가 거의 유사한 패턴으로 배양되는 것을 볼 수 있었으며 *Bacillus cereus* 그룹이 아닌 *Bacillus subtilis*에서는 조금 느리게 자라는 모습을 나타냈다. 배가시간을 수치적으로 계산하여 비교

하여 보면 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*가 각각 42분, 44분을 나타내 차이가 거의 없는 것으로 나타난 것에 비해 *Bacillus subtilis*는 49.5분으로 뚜렷한 차이를 보였다. 이러한 경향은 (B)에도 동일하게 나타났는데 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*는 30℃보다 더욱 유사하게 성장하였고 배가 시간도 각각 34분과 34.5분으로 같아진 것에 반해 *Bacillus subtilis*는 41분으로 나타났다 (n=9). 반복실험에 의한 오차범위를 고려하더라도 *Bacillus cereus* 그룹의 균들과 *Bacillus subtilis*는 차이를 보이는 것으로 나타났고 *Bacillus cereus* 그룹의 균은 동일한 생리적 특징을 가지고 있음을 알 수 있었다. 동일한 *Bacillus*속의 균들이어도 종에 따라 차이를 나타내 진화과정에서 서로의 생활사(life cycle)가 달라졌음을 유추할 수 있다.

### 3.2 *Bacillus cereus* 그룹의 유전적 차이 비교

*Bacillus cereus* 그룹의 균주들 중 유전체 염기서열(genome sequence)이 밝혀진 균주의 정보를 NCBI 유전자은행에서 조사하여 Table 4와 같이 비교, 정리하였다. *Bacillus cereus* 그룹의 균은 유전체 크기가 평균 5.5 Mb로 구성되어 있으며 DNA를 구성하는 핵산의 염기 중

(A) *Bacillus* growth curve in 30 degree



(B) *Bacillus* growth curve in 35 degree

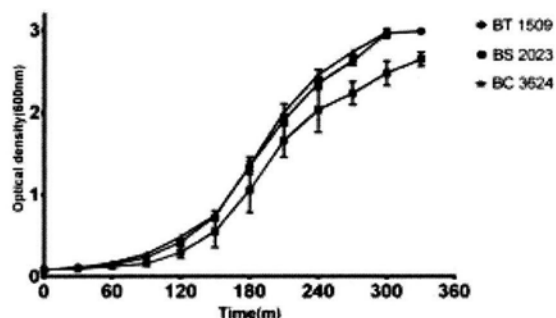


Fig. 1. Growth curve of *Bacillus cereus* group (n=9). (A) 30 degree incubation condition. (B) 35 degree incubation condition. BT 1509 : *B. thuringiensis* KCTC 1509(*B. thuringiensis* ATCC 35646), BS 2023 : *B. subtilis* KCTC 2023(*B. subtilis* ATCC 6633), BC 3624 : *B. cereus* KCTC 3624(*B. cereus* ATCC 14579)

Table 4. Genomics of the *Bacillus cereus* group of organisms.

| Organism                                                   | Size (Mb) | GC(%) | Gene | Protein |
|------------------------------------------------------------|-----------|-------|------|---------|
| <i>Bacillus cereus</i> ATCC 14579                          | 5.43      | 35.3  | 5501 | 5255    |
| <i>Bacillus thuringiensis</i> serovar konkukian str. 97-27 | 5.31      | 35.4  | 5343 | 5196    |
| <i>Bacillus cereus</i> ATCC 10987                          | 5.43      | 35.5  | 6014 | 5843    |
| <i>Bacillus cereus</i> E33L                                | 5.84      | 35.2  | 5796 | 5637    |
| <i>Bacillus thuringiensis</i> ATCC 35646                   | 5.88      | 35    | 6229 | 6132    |

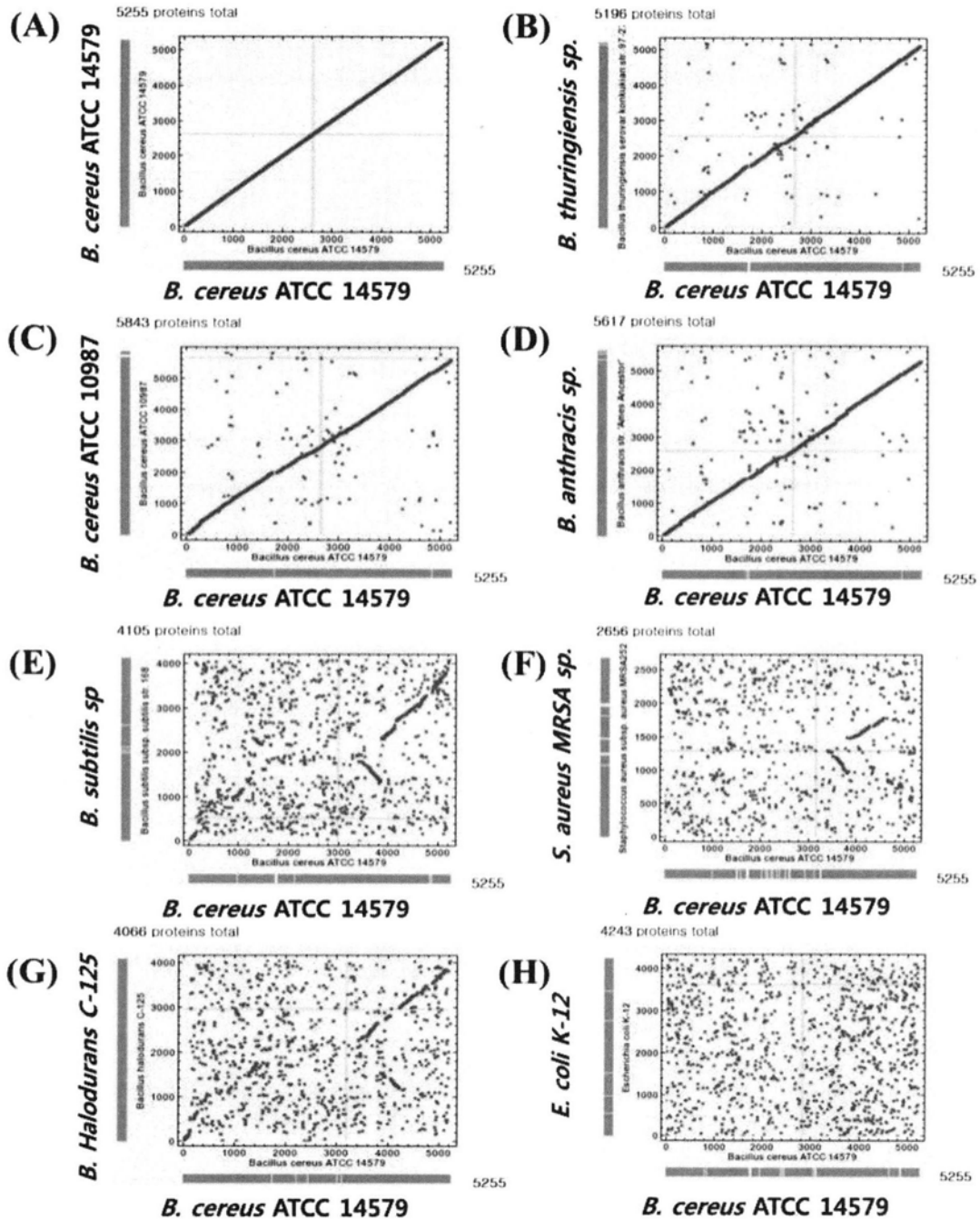


Fig. 2. Gene plot tool analysis.

구아닌(G)과 시토신(C) 염기쌍의 비율이 평균 35%로 동일하였다. 일반적인 세균의 GC비율이 22~74%로 다양하게 구성되어 있는 것을 볼 때 그룹 내 유전자의 구성이 동일할 가능

성이 높게 나타나 생물간 친근관계를 추정할 수 있다. 유전자의 수와 단백질의 수는 그룹 내에도 차이를 나타냈으나 같은 *Bacillus cereus*에서도 개체에 따라 유전자와 단백질의



차이가 나타났다. 정확한 유전자와 단백질의 비교분석을 위해 Fig. 2와 같이 Gene plot 분석을 수행하였다. (A)는 *Bacillus cereus* ATCC 14579를 서로 비교한 것으로 5255개의 단백질이 모두 일치하여 직선으로 나타났다. (B)는 *Bacillus cereus* ATCC 14579와 *Bacillus thuringiensis*를 비교한 것으로 모든 단백질에 상동성을 나타내지는 않았으나 많은 부분이 일치하는 것으로 나타났고 (D)도 (B)와 같이 높은 상동성을 나타냈다. (C)는 서로 다른 *Bacillus cereus*를 비교한 것으로 (B)와 (D)의 경우와 유사하게 나타났다. 이로서 *Bacillus cereus* 그룹에 속한 균들은 서로의 상동성이 높음을 유전체와 단백질 상동성 분석을 통해 알 수 있었다. 같은 *Bacillus* 속(Genus)의 다른 종(Species)인 *Bacillus subtilis*와 *Bacillus halodurans*는 (E)와 (G)처럼 상동성이 현저하게 줄어드는 것을 볼 수 있었다. (F)와 같이 gram 양성균인 *Staphylococcus aureus*는 거의 유사성이 없게 나타났고, (H)와 같이 gram 음성균인 *Escherichia Coli*는 전혀 상동성을 찾아볼 수 없었다. 이를 통해 볼 때 같은 속의 균

이라 할지라도 (E)와 (G)처럼 종이 다르면 상동성이 낮아지는 것이 일반적이고 같은 종이어도 (C)의 경우와 같은 상동성을 나타내는 것을 볼 때 (B)와 (D)의 *Bacillus cereus* 그룹은 같은 속의 다른 종으로 분류하는 것보다 훨씬 유연관계가 가까운 것으로 나타났다. 단백질의 상동성을 Table 5로 정리하면 *Bacillus cereus* 그룹에 속한 균들은 81%이상의 유사성을 보였고 그룹에 속하지 않는 *Bacillus*는 45.3%와 41.8%를 나타냈으며, 기타 다른 균은 30% 미만의 일치율을 보였다.

Fig. 3의 (A)는 *Bacillus cereus* 그룹에서 다른 종으로 분류된 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus anthracis*를 비교한 것이고 (B)는 *Bacillus cereus* 그룹에서 같은 종의 *Bacillus cereus* ATCC 14579와 *Bacillus cereus* ATCC 10876, *Bacillus cereus* ATCC 10987을 Tax plot으로 분석하여 비교한 것이다. (A)에서 볼 수 있듯 세 개의 균은 4635개의 단백질이 서로 상동성을 나타내었고 (B)는 4639개의 단백질이 상동성을 나타내었다. 그래프의 분포 역시 중심에 가까운 분포를 나타내어 (B)의

Table 5. Pairwise genome comparison of protein homologs (symmetrical best hits)

| Group                      | Gram | Query organism              |         | Another organism                   |         | pairing protein | ratio (%) |
|----------------------------|------|-----------------------------|---------|------------------------------------|---------|-----------------|-----------|
|                            |      | Name                        | protein | name                               | protein |                 |           |
| <i>B. cereus</i> group     | +    | <i>B. cereus</i> ATCC 14579 | 5255    | <i>B. cereus</i> ATCC 10987        | 5843    | 4282            | 81.5      |
|                            | +    | <i>B. cereus</i> ATCC 14579 | 5255    | <i>B. thuringiensis</i> serovarsp. | 5196    | 4336            | 82.5      |
|                            | +    | <i>B. cereus</i> ATCC 14579 | 5255    | <i>B. anthracis</i> str. 'Ames'    | 5617    | 4271            | 81.3      |
|                            | +    | <i>B. cereus</i> ATCC 14579 | 5255    | <i>B. subtilis</i> subsp. 168      | 4105    | 2383            | 45.3      |
| non <i>B. cereus</i> group | +    | <i>B. cereus</i> ATCC 14579 | 5255    | <i>B. halodurans</i> C-125         | 4066    | 2197            | 41.8      |
|                            | +    | <i>B. cereus</i> ATCC 14579 | 5255    | <i>S. aureus</i> subsp. MRSA252    | 2656    | 1532            | 29.2      |
|                            | -    | <i>B. cereus</i> ATCC 14579 | 5255    | <i>E. coli</i> K-12                | 4243    | 1357            | 25.8      |

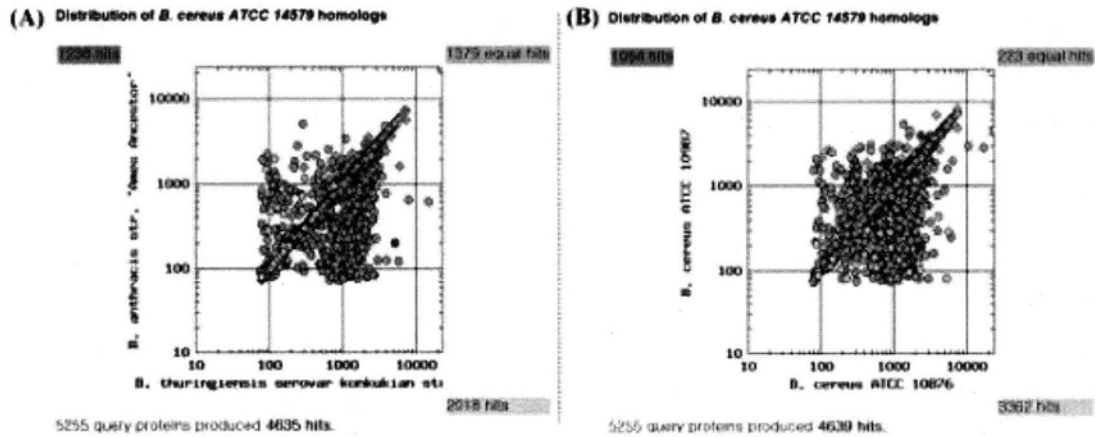


Fig. 3. Tax plot analysis. Protein homologs in Complete Microbial genomes. Distribution of *B. cereus* ATCC 14579 homologs.

같은 종의 *Bacillus cereus* 그룹과 차이를 보이지 않았다. Gene plot과 Tax plot에 의한 분석 결과 *Bacillus cereus* 그룹의 균들은 다른 균들의 종간 차이보다 훨씬 적은 차이를 나타냈으며 같은 종의 *Bacillus cereus* 개체 차이에 의한 상동성 차이와 유사하게 나타났다.

### 3.3 델타독소유전자 클로닝

*Bacillus cereus* 그룹은 독소유전자의 차이 외에 생화학적인 특징이나 유전적인 차이가 크지 않은 것으로 나타나 가장 큰 차이점인 독소유전자에 대해 비교, 조사하였다. *Bacillus thuringiensis*의 델타독소 중 가장 많은 아종을 가지고 있는 *cryAa1* type의 독소를 단백질의 multiple alignment를 수행한 후 공통 아미노산

염기서열을 확인하여 DNA염기서열로 전환하여 Table 6과 같이 PCR primer를 제작하였다. PCR primer는 30 bp의 크기로 PCR의 증폭산물에 *EcoRI*과 *HindIII* 제한효소 절단부위가 없는 것을 확인한 후 forward와 reverse 방향에 각각 *EcoRI*과 *HindIII* 제한효소 절단부위를 삽입하여 shuttle vector에 클로닝시 삽입의 방향을 결정할 수 있게 제작하였다. PCR을 수행한 결과 총 974 bp 크기의 *cryAa1* 증폭유전자를 얻을 수 있었고 pGEM-T Easy Vector에 삽입하여 *E. coli* DH5α에서 대량 증폭한 후, Prep ki를 사용하여 plasmid vector를 재분리한 후, 제한효소 절단 후 shuttle vector로 옮겨 *E. coli* DH5α에 형질전환 하여 독소유전자를 대량으로 증폭하였다. pHY300PLK::*cryAa1*라고 명명한 shuttle vector는 삽입된 유전자의 염기서열

Table 6. Primers used to detect the  $\delta$ -endotoxin genes from *Bacillus thuringiensis* with PCR

| Target gene   | Primer name | SEQUENCE (5' -> 3')*                   | Product size(bp) | GenBank accession no. |
|---------------|-------------|----------------------------------------|------------------|-----------------------|
| <i>cryAa1</i> | Forward     | <u>CGAATTCCAATTTAATTTATTATGTTACTT</u>  | 974              | 5759908               |
|               | Reverse     | AATCATGCGTTAATCTACATTCCA <u>AGCTTC</u> |                  |                       |

\* Underline is restriction enzyme site

확인한 후 *Bacillus cereus*에 형질전환하기 위해  $-20^{\circ}\text{C}$ 에 보관하였다.

### 3.4 *Bacillus cereus* 그룹의 형질전환

외래유전자 삽입 시스템이 구축된 *E. coli* 균주와는 달리 그람양성 *Bacillus* 속의 균주들은 세포벽이 단단하고 두꺼워 유전자를 조작하는 시스템이 구축되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 competent cell을 이용한 형질전환이 아닌 전기천공법(electroporation)에 의한 방법을 선택하였다. 전기충격의 조건은 *Bacillus subtilis*에 유전자 삽입하는 조건을 기준으로 하여 설계하였다.

Fig. 4와 같이 *Bacillus cereus*에서 발현할 수 있도록 구축된 vector인 pHY300PLK::cryAa1를 미리 준비한 *Bacillus cereus* 균과 섞어 전기충격을 주고 테트라사이클린 항생제가 들어간 배지에서 배양하였다. 전기충격 조건과 균주에

처리하는 시약의 농도에 변화를 주어 반복실험을 진행하였으나 pHY300PLK::cryAa1 유전자가 삽입되어 테트라사이클린 항생제 내성을 보이는 *Bacillus cereus* 균은 확인할 수 없었다. *Bacillus subtilis*에서 전기천공법으로 유전자의 삽입을 성공한 경우가 논문을 통해 많이 보고되고 있으나 본 실험에서 사용한 *Bacillus cereus*의 경우, 최적화 된 형질전환 방법을 찾지는 못하였다. 그러나 전기천공법의 조건과 균주의 전처리 조건, 삽입 vector의 농도 등 다양한 조합의 변수가 남아 있어 추가적인 실험이 필요하다.

## 4. 결 론

*Bacillus cereus* 그룹에 속한 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*는 생화학적 특성이 동일하여 일반적인 진단방법으로 구분이 불가능하고 *Bacillus thuringiensis*가 내생포자 형성시 만

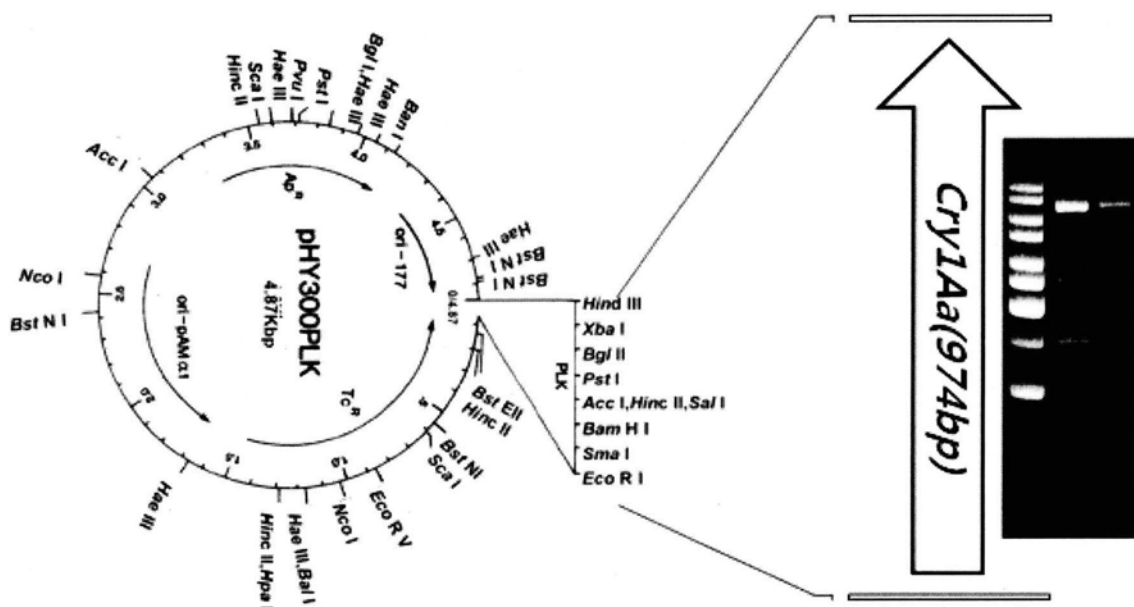


Fig. 4 Shuttle vector construction. pHY300PLK::Cry1Aa

들어지는 크리스탈 구조의 텔타독소를 현미경으로 직접 확인하는 방법을 통해서 구분하고 있다. 텔타독소유전자를 PCR 방법으로 진단하는 연구도 하고 있으나 다양한 변이의 독소유전자를 한꺼번에 모두 확인할 방법이 없어 실효성이 없다.

동일한 *Bacillus* 속(genus)의 *Bacillus subtilis*와 비교할 때, 온도에 따른 성장곡선은 모두 전형적인 S자 형태를 나타냈지만 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*는 대수증식기의 시기와 균체증가량이 동일한 형태를 나타내는 것에 비해 *Bacillus subtilis*는 조금 느리게 성장하는 것으로 나타났다. 균체의 양이 2배로 증가하는 것을 측정한 배가시간 역시 동일한 배지에서 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*는 30℃의 경우 42분, 44분을 나타낸 반면 *Bacillus subtilis*는 49.5분을 나타내었고 35℃에선 두 균이 34분과 34.5분으로 더 유사해진 것과 달리, *Bacillus subtilis*는 41분으로 *Bacillus cereus* 그룹에 속한 균들보다 확연한 차이로 느린 성장을 보였다. 이는 다른 *Bacillus*속의 균보다 *Bacillus cereus* 그룹에 속한 균들이 온도와 성장, 영양요구라는 기초대사에서 더 비슷하다는 반증으로 볼 수 있다.

유전체와 단백질의 상동성을 비교하는 Gene plot과 Tax plot 분석에서도 *Bacillus cereus* 그룹에 속한 균들과 다른 *Bacillus*속의 균들 그리고 그람 양성균과 음성균을 구분할 수 있는 차이를 볼 수 있었다. 전체 유전체의 크기와 DNA를 구성하는 염기의 GC%, 유전자의 수와 단백질의 수가 *Bacillus cereus* 그룹의 균주들 사이에 같은 종으로 볼 수 있을 만큼 유사성 있게 나타났다. 같은 종인 *Bacillus cereus* 표준 균주와의 비교보다도 *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*에서 더 많은 단백질 상동성을 나타내기도 하여 생화학적 특성뿐만 아니라 유전적으로도 쉽게 구분하기 어려울 만큼 가까운 유연관계에 있는 것을 확인하였다.

*Bacillus cereus* 그룹을 구분하는 특징적인 독소유전자중 *Bacillus thuringiensis*에 있는 텔타독소를 선택하고 텔타독소를 생성하지 않는

*Bacillus cereus*에 삽입 할 경우, 텔타독소 단백질을 생성하는지 확인하기 위해 PCR방법으로 증폭한 텔타독소유전자를 pHY300PLK::cryAa1에 넣어 형질전환을 위한 vector 시스템을 구축하였다. 그러나 *Bacillus cereus*에 형질전환방법이 제대로 구축되지 않아 전기천공법으로 텔타독소유전자를 삽입하지 못해 텔타독소의 생산은 하지 못하였다.

본 연구를 통해 *Bacillus cereus* 그룹은 종과 종의 특성보다 더 가까운 진화적 유연관계임을 기초대사 연구(성장곡선과 온도)와 유전체 및 단백질의 상동성 비교를 통해 확인하였다. 비록, 형질전환체를 얻지는 못하였으나 추후 텔타독소를 삽입한 형질전환체를 얻어 텔타독소를 생성한다면 이들의 유연관계는 더욱 가까운 것임을 증명할 수 있을 것이다. *Bacillus cereus*와 *Bacillus thuringiensis*는 종과 종간의 차이보다 더욱 밀접한 생리적, 유전적 특성을 지니고 있기에 서로 다른 종으로 나눈 분류법에 대해 재논의를 할 여지가 있다고 판단된다.

## 참고문헌

1. Rasko D.A, Altherr M.R, Han C.S and Raver J. 2005 : Genomics of the *bacillus cereus* group of organisms. FEMS Microbiology reviews 29 : 303-329
2. Jin-Sung L, Keun-Sung K, Su-Young H, Moo-Sik K.2010 : Understanding of Genomic Information of *Bacillus cereus* Group Bacteria. Safe Food. 5 : 27-33
3. Jong-hyuk J, Jonghyun P 2010: Toxin gene anylysis of *bacillus cereus* and *bacillus thuringiensis* Isolated from cookes rice. Korean journal of food science and technology. Nutr24(3) : 361-367

4. Jin-Young K, Hye-Lim Y, Young-Duck L, Jong-Hyun P. 2011: Detection of *Bacillus cereus* Group from Raw Rice and Characteristics of Biofilm Formation. The Korean society of food science and nutrition. 24(4) : 657-663
5. Ehling-Schulz M, Vukov N, Schulz A, Shaheen R, Andersson M, Martlbauer E, Scherer S 2004: Identification and partial characterization of the nonribosomal peptide synthetase gene responsible for cereulide production in emetic *bacillus cereus*. Applied and environmental microbiology. Nutr71(1): 105-113
6. Ivanova N, Sorokin A, Anderson I, Galleron N, Candelon B, Kapatral V, Bhattacharyya A, Reznik G, Mikhailova N, Lapidus A, Chu L, Mazur M, Goltsman E, Larsen N, D'Souza M, Walunas T, Grechkin Y, Pusch G, Haselkorn R, Fonstein M, Ehrlich S.D, Overbeek R, Kyrpides N 2003 : Genome sequence of *Bacillus cereus* and comparative analysis with *Bacillus anthracis*. Nature Publishing Group. Nutr 423: 87-91
7. Mohamed A.I., Natalya G., Matthew J. and Lee A.B. 2010 : *Bacillus thuringiensis* a genomics and proteomics perspective. Bioengineered Bugs. reviews 1(1) : 31-50
8. Korea Food and Drug Administration. <http://www.kfda.go.kr> accessed on Jan. 25. 2013.
9. Kil M.R., Kim D.A., Choi S.Y., Paek S.K., Kim J.S., Jin D.Y., Hwang I.C., Yu Y.M. 2007 : Characterization of Biopesticides (*Bacillus thuringiensis*) Produced in Korea. The Korean Journal of Pesticide Science 11(3) : 201-209
10. Wendy E, Thomas, David J, Ellar. 1983: *bacillus thuringiensis* var *israelensis* crystal endotoxin: Effects on insect and mammalian cells *in vitro* and *in vivo*. J cell sci. Nutr60: 181-197
11. Ben-Dov E, Zaritsky A, Dahan E, Barak Z, Sinal R, Manasherob R, Khamraev A, Troitskaya E, Dubitsky A, Berezina N, Margalith Y. 1997: Extended screening by PCR for seven *cry*-group from field-collected strains of *bacillus thuringiensis*. Microbiology. Nutr 63(12): 4883-4890
12. Kalman S, Kichne K.L, Libs J.L, Yamamoto T. 1993: Cloning of a novel *cryIC*-type gene from a strain of *bacillus thuringiensis* subsp. *Galleriae*. Applied and environmental microbiology. Nutr56(4): 1131-1137
13. Sazhenskiy V, Zaritsky A, Itsko M. 2010: Expression in *Escherichia coli* of the native *cyt1Aa* from *bacillus thuringiensis* subsp. *Israelensis*. Applied and environmental microbiology. Nutr76(10): 3409-3411
14. Murray, M. G. and W. F. Thompson. 1980. Rapid isolation of high-molecular-weight plant DNA. Nucleic Acid Res. 8: 4321-4325.

15. Hanahan, D. 1983. Studies on Transformation of *Escherichia coli* with Plasmids. *J.Mol.Biol.* 166: 557-580.
16. Robles, J. and Doers, M. 1994. pGEM®-T Vector Systems troubleshooting guide. Promega Notes 45 : 19 - 20.
17. Anagostopoulos, C, and Spizizen, J. 1961. Requirements For Transformation In *Bacillus Subtilis*, *J. Bacteriol*, 81: 741-746.
18. Turgeon N, Laflamme C, Ho J, Duchaine C.2006. Elaboration of an electroporation protocol for *Bacillus cereus* ATCC 14579. *J Microbiol Methods*. 67(3): 543-8.

여 백

## 경기도에 유통되는 수입농산물의 잔류농약 실태조사

김상태, 오문석, 문수경, 김양희, 이소현, 신상운, 서미영, 조영선, 이미경, 김철영, 이정복  
수원농산물검사소

### A Survey on pesticide residues of imported agricultural products circulated in Gyeonggi-do

Sang-Tae Kim, Moon-Seog Oh, Su-Kyoung Mun, Yang-Hee Kim, So-Hun Lee, Sang-woon Shin,  
Mi-Young Seo, Young-Sun Cho, Mi-Kyoung Lee, Cheol-Yeong Kim and Jong-Bok Lee  
*Suwon Agricultural Products Inspection Team*

**Abstract :** This study was conducted to monitor the current status of pesticide residues in 121 samples of 33 different items of imported agricultural products circulated in Gyeonggi-do, 2013. A total of 218 pesticides was analyzed by multi class pesticide multiresidue methods. Eight pesticides were detected in 12 agricultural product samples(9.9%). The kinds of pesticide detected in samples were methidathion, boscalid, azoxystrobin, endosulfan, carbaryl, chlorpyrifos, pyrimethanil and fludioxonil. Sample recoveries ranged from 80.4 to 113.8% with relative standard deviations, ranged 0.8~6.8%. Limit of detection ranged from 0.001 to 0.05 mg/kg. Of fruits, 6 samples including grapes had pesticide residues ranged 0.03~1.5 mg/kg and no detection was observed in vegetable samples. Of 12 origin, U.S.A., Chile and Philippines samples had pesticide residues, however, no samples had violative residues.

**Key words :** pesticide residues, imported agricultural products, multi class pesticide multiresidue methods

**요약 :** 본 연구는 경기도에서 유통되는 수입농산물의 잔류농약 실태를 조사한 것으로, 2013년 1월부터 10월 까지 구입한 121건의 시료에 대하여 218종의 잔류농약검사를 실시하였다. 다중농약 다성분 분석법을 이용하여 분석한 결과 총 12건(9.9%)의 농산물에서 8종의 잔류농약이 검출되었으며 검출성분은 methidathion, boscalid, azoxystrobin, endosulfan, carbaryl, chlorpyrifos, pyrimethanil, fludioxonil이었다. 회수율 및 검출한계를 분석한 결과 회수율은 80.4~113.8%, 상대표준편차는 0.8~6.8%이었으며, 검출한계는 0.001~0.05 mg/kg인 것으로 나타났다. 잔류농약 검사결과, 포도 등 6품목의 과일류에서 0.03~1.5 mg/kg이 검출되었으며 채소류 등에서는 농약이 검출되지 않았다. 12개국의 수입국가 중 미국, 칠레 그리고 필리핀산 과일류에서만 잔류농약이 검출되었으나 잔류농약허용기준을 초과하는 시료는 없었다.

**주제어 :** 잔류농약, 수입농산물, 다중농약 다성분 분석법

## 1. 서론

경제성장 및 전반적인 생활수준의 향상으로 소비패턴이 다양화되고 건강에 대한 관심이 높아지면서 과채류에 대한 중요성이 부각되어 선

호도 및 수요가 증가하고 있다. 또한 FTA 확대 등 국제교역이 증대됨에 따라 농산물의 무역 규모가 점점 증가하여 2012년도 농림수산식품 수출입동향 및 통계를 기준으로 최근 5년간 농산물 수입실적은 채소류는 1.4배, 과일류는



1.7배 증가하는 등 꾸준히 증가하는 추세이며 소비자들에게 다양한 수입 농산물의 섭취 기회가 확대되고 있다(1,2). 그러나 이러한 증가 경향에 따라 수입 농산물 중 일부에서 위생 및 안전성의 문제가 대두되고 있는데 특히 수입식품에 대한 불안감 중 잔류농약에 대한 우려가 매우 높은 것으로 조사된 바 있다(3,4). 최근 보도된 자료에 의하면 이미 공급된 수입산 채리 및 고추 등에서 허용치를 초과한 농약이 검출되는 등 식품안전과 관련된 사건·사고가 끊이지 않고 있으며 이는 소비자들의 수입 농산물에 대한 불안감을 조성함과 동시에 안전 농식품에 대한 관심을 증가시키게 되었다(4,5).

농약은 주로 재배 중에 과채류의 병충해 방제 및 제초를 위하여 사용되고 있으며 수확 후 농산물의 품질저하를 막기 위하여 저장, 수송 중 발생하는 해충, 곰팡이에 의한 부패 및 발아방지 등의 목적으로도 사용되는데 특히, 수입 농산물에는 장기 저장 및 장거리 수송이 요구되므로 이러한 별도의 수확 후 농약(postharvest pesticide)을 처리하게 된다(3,6). 식품 안전은 자국민의 건강에 직결되어 있어 세계 각국에서는 내수 및 수입 식품에 대해 매우 엄격한 기준을 설정하여 적용하고 있다. 특히 일본에서는 규제대상 유해물질을 확대하고 유해물질이 일정기준 이상 검출되면 수입 및 판매가 금지되는 Positive list 제도를 실시하고 있으며 수출량이 많은 미국의 경우 생산과정에서의 농약 사용이 제한되어 있을 뿐만 아니라 수입 농산물에서 허용되지 않은 유해물질이 검출될 경우 수입 및 유통을 금지하는 Zero Tolerance 제도를 시행하는 등 자국민의 안전을 위하여 노력하고 있다. 반면 수출용 농산물에 농약을 처리하는 것은 법적으로 허용하고 있어 수확 후 농약을 처리한 미국산 수입 농산물의 국내 운송과정 중 컨테이너 속에서는 광분해 및 휘산 등에 의한 농약잔류량을 효과적으로 감소시킬 수 없어 국내에 수입되어 유통된 이후에도 상당량의 농약이 잔류하게 될 가능성이 높아 이러한 수입 농산물은 자국민의 건강에 상당한 위해를 가져올 수 있다(2).

수확 후 농약으로 미국에서는 chlorpyrifos, primiphos-methyl의 살충제 및 captan, TBZ, OPP, benomyl 등 살균제의 직접처리가 허용되고 있으나 국내에서는 수확 후 농약에 대한 잔류농약허용기준이 미흡한 실정이며 시중에 유통되고 있는 수입 농산물에 대한 잔류농약 검사가 면밀히 이루어지지 못하고 있다(7).

따라서 본 연구는 2013년 1월부터 10월까지 10개월간 경기도 내에 유통된 수입 농산물 중에서 주로 소비자들의 선호도가 높은 국가의 농산물을 대상으로 식품공전의 다중농약다성분 분석법을 이용하여 농약 218종에 대한 잔류실태를 조사하였으며, 향후 수입 농산물 안전성 확보 및 수확 후 농약에 대한 잔류농약 허용기준 설정을 위한 기초자료로 활용하고자 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료

2013년 1월부터 10월까지 경기도 내 대형유통 할인매장과 백화점에서 유통되는 수입농산물 중 미국산 등 12개국에서 수입된 33품목에 대해 121건의 시료를 수거하여 분석을 실시하였다. 시료는 수거 즉시 전처리 하였으며 분석에 이용된 수입농산물은 Table 1과 같다.

### 2.2. 시약 및 표준용액

잔류농약 분석을 위한 전처리에는 acetonitrile (Honeywell Burdick&Jacson, U.S.A.), dichloromethane (Honeywell Burdick&Jacson, U.S.A.), acetone (Wako, Japan), methanol(Wako, Japan), hexane (Wako, Japan), NaCl(Junsei, Japan), NaSO<sub>4</sub> (Junsei, Japan) 등의 시약을 사용하였으며 그 외의 시약들은 모두 잔류농약 분석용 및 GR급을 사용하였다. 또한 정제과정에서는 GC 분석을 위해 Mega BE-FL(6 mL, 1 g, Agilent, U.S.A.), LC 분석을 위해 Mega BE-NH<sub>2</sub>(6 mL, 1 g, Agilent, U.S.A.)를 사용하였다.

Table 1. The list of the imported agricultural products in the study

| Origin(No.)     | Groups(No.)       | Products(No.)                                                                                     |
|-----------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| New Zealand(6)  | Fruits(3)         | Avocado(1), Kiwi(2)                                                                               |
|                 | Vegetables(3)     | Sweet pumpkin(3)                                                                                  |
| Taiwan(1)       | Fruits(1)         | Apple mango(1)                                                                                    |
| Mexico(3)       | Vegetables(3)     | Cabbage(3)                                                                                        |
|                 | Nuts and Seeds(1) | Walnut(1)                                                                                         |
| U.S.A.(39)      | Fruits(26)        | Lemon(4), Orange(4), Grapefruit(3), Avocado(2), Pomegranate(1), Blueberry(3), Grape(5), Cherry(4) |
|                 | Vegetables(12)    | Broccoli(4), Cauliflower(1), Melon(1), Celery(1), Radicchio(3), Lettuce(leaf)(2)                  |
| Vietnam(1)      | Fruits(1)         | Dragonfruit(1)                                                                                    |
| Uzbekistan(1)   | Vegetables(1)     | Melon(1)                                                                                          |
| Iran(1)         | Fruits(1)         | Fig(dried)(1)                                                                                     |
|                 | Mushrooms(7)      | Judas'ear(dried)(3), Oak mushroom(3), Oak mushroom(dried)(1)                                      |
| China(20)       | Vegetables(13)    | Broccoli(2), Cabbage(1), Carrot(3), Bracken(dried)(3), Galic(stem)(2), Lettuce(head)(2)           |
|                 | Nuts and Seeds(1) | Walnut(1)                                                                                         |
| Chile(14)       | Fruits(13)        | Lemon(3), Orange(2), Kiwi(3), Grape(5)                                                            |
| Thailand(7)     | Fruits(6)         | Mango(3), Mangosteen(2), Apple mango(1)                                                           |
|                 | Vegetables(1)     | Asparagus(1)                                                                                      |
|                 | Fruits(1)         | Grape(1)                                                                                          |
| Peru(3)         | Vegetables(2)     | Asparagus(2)                                                                                      |
| Philippines(25) | Fruits(24)        | Mango(2), Banana(18), Pineapple(3), Papaya(1)                                                     |
|                 | Vegetables(1)     | Asparagus(1)                                                                                      |
| Total           |                   | 121                                                                                               |

잔류농약 분석에 사용된 표준용액은 총 218종이었으며 Dr. Ehrenstorfer(Germany) 제품과 Wako(Japan) 제품을 구매하여 사용하였다.

### 2.3. 시료 전처리

시료의 전처리는 식품공전의 다중농약다성분 분석방법-제2법에 따라 실험하였다(8). 각 검체들은 공전의 기준에 따라 흙이나 외과피 등을 제거한 후 대형분쇄기(Robot coupe, U.S.A.)로 분쇄하여 그 중 약 50 g에 acetonitrile 100 mL를 가하여 혼합추출분쇄기(OMNI, U.S.A.)로 3분간 고속마쇄, 추출하였다. 이를 부호너칼때기로 감압여과한 후 이 여액에 sodium chloride 15 g을 넣고 1분간 격렬하게 진탕한 후 1시간 방치하였다. 분리된 acetonitrile층을 sodium sulfate anhydrous에 통과시켜 탈수한 후 별도의 acetonitrile

을 가하여 최종 부피가 100 mL가 되게 하였으며 acetonitrile층 100 mL 중 20 mL를 취하여 40℃ 수욕상에서 농축기(Caliper, U.S.A.)를 이용하여 nitrogen gas 하에서 1차 농축하였다. GC 분석 대상인 경우 농축 전 항상 2% diethylene glycol/acetone 0.2mL를 첨가하였다.

농축한 잔류물은 GC분석 대상인 경우 20% acetone 함유 hexane 4 mL, LC분석 대상인 경우 1% methanol 함유 dichloromethane 4 mL로 용해하였다. GC의 경우 hexane과 20% acetone 함유 hexane으로 활성화 시킨 florisil cartridge 상단에 넣어 유출액을 시험관에 모은 후 다시 20% acetone 함유 hexane 5 mL로 반복 용해 후 유출시켜 동일 시험관에 모아 농축 하였다. 농축 잔류물은 20% acetone 함유 hexane 2 mL로 용해한 후 여과(0.2 µm, PTFE syringe filter)하여 분석용 시료로 사용하였다. LC의 경우

dichloromethane으로 활성화 시킨  $\text{NH}_2$  cartridge에 1% methanol 함유 dichloromethane으로 용해하여 유출하였으며 농축 후 100% methanol 2 mL로 용해하여 분석용 시료로 사용하였다.

#### 2.4. 기기 및 분석조건

유기염소계 농약(80종) 분석에는 GC/ECD (Agilent, 7890A, U.S.A.), 유기인계 농약(76종)

분석에는 GC/NPD (Agilent, 7890A, U.S.A.), UV계 농약(50종) 분석에는 UPLC/PDA(Waters, U.S.A.), 카바메이트계 농약(12종) 분석에는 HPLC/FLD(Waters, U.S.A.)을 사용하였으며 검출된 농약 성분확인에는 TOF/MS(Leco, Singapore)와 LC/MS/MS(Waters, U.S.A.)를 사용하였다. 각 기기들의 분석 조건은 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Analytical condition of GC/ECD, GC/NPD and TOF/MS

| Detector type  | ECD                                                    |        |      |      | NPD                                                                            |        |      |      | TOF/MS                                           |        |      |      |
|----------------|--------------------------------------------------------|--------|------|------|--------------------------------------------------------------------------------|--------|------|------|--------------------------------------------------|--------|------|------|
| Inlets         | Temp. 270°C                                            |        |      |      | Temp. 300°C                                                                    |        |      |      | Temp. 250°C                                      |        |      |      |
| Column         | front HP-1701<br>(30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$ ) |        |      |      | front HP-35<br>(30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$ )                           |        |      |      | Rtx-5MS<br>(30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$ ) |        |      |      |
|                | back HP-5<br>(30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$ )     |        |      |      | back HP-5<br>(30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$ )                             |        |      |      |                                                  |        |      |      |
|                | flow rate 1.0 ml/min                                   |        |      |      | flow rate 1.0 ml/min                                                           |        |      |      | flow rate 1.5 ml/min                             |        |      |      |
| Oven temp.     |                                                        | °C/min | next | hold |                                                                                | °C/min | next | hold |                                                  | °C/min | next | hold |
|                | initial                                                |        | 160  | 1    | initial                                                                        |        | 130  | 1    | initial                                          |        | 70   | 1.5  |
|                | ramp1                                                  | 4.7    | 240  | 4    | ramp1                                                                          | 8      | 180  | 1    | ramp1                                            | 20     | 180  | 1    |
|                | ramp2                                                  | 13     | 275  | 19   | ramp2                                                                          | 4      | 210  | 3    | ramp2                                            | 10     | 265  | 1    |
|                |                                                        |        |      |      | ramp3                                                                          | 10     | 295  | 5    | ramp3                                            | 5      | 300  | 4.5  |
| Detector temp. | 320°C<br>N <sub>2</sub> 60 ml/min                      |        |      |      | 320°C, air 60 ml/min<br>N <sub>2</sub> 5.0 ml/min, H <sub>2</sub> 3~3.5 ml/min |        |      |      | 260°C                                            |        |      |      |

Table 3. Analytical condition of UPLC/PDA, HPLC/FLD and LC/MS/MS

| Detector type | UPLC/PDA                                     |      |      | HPLC/FLD                                        |      |      | LC/MS/MS                                              |      |      |
|---------------|----------------------------------------------|------|------|-------------------------------------------------|------|------|-------------------------------------------------------|------|------|
| Column        | HSS C18<br>(2.1 x 50 mm, 1.7 $\mu\text{m}$ ) |      |      | Carbamate<br>(3.9 x 150 mm, 5.0 $\mu\text{m}$ ) |      |      | HSS C18<br>(2.1 x 100 mm, 1.7 $\mu\text{m}$ )         |      |      |
| Flow rate     | 0.4 ml/min                                   |      |      | 1.0 ml/min                                      |      |      | 0.3 ml/min                                            |      |      |
| Mobile phase  | Time                                         | A(%) | B(%) | Time                                            | A(%) | B(%) | Time                                                  | A(%) | B(%) |
|               |                                              | 100  | 0    |                                                 | 20   | 80   |                                                       | 90   | 10   |
|               | 1                                            | 60   | 40   | 3                                               | 50   | 50   | 0.25                                                  | 90   | 10   |
|               | 2                                            | 55   | 45   | 12                                              | 70   | 30   | 7                                                     | 10   | 90   |
|               | 4                                            | 55   | 45   | 13                                              | 20   | 80   | 9                                                     | 10   | 90   |
|               | 5                                            | 45   | 55   |                                                 |      |      | 11                                                    | 10   | 90   |
|               | 6                                            | 40   | 60   |                                                 |      |      | 12                                                    | 90   | 10   |
|               | 7                                            | 35   | 65   | A= Water:MeOH:ACN= 2:4:4<br>B= 12% MeOH         |      |      | 13                                                    | 90   | 10   |
|               | 8                                            | 30   | 70   |                                                 |      |      |                                                       |      |      |
|               | 10                                           | 25   | 75   |                                                 |      |      |                                                       |      |      |
|               | 13                                           | 25   | 75   |                                                 |      |      |                                                       |      |      |
|               | A= 20% MeOH<br>B= 100% MeOH                  |      |      |                                                 |      |      | A= 0.2% formic acid/water<br>B= 0.2% formic acid/MeOH |      |      |
| Detector      | 254 nm                                       |      |      | X $\lambda$ : 330 nm E $\lambda$ : 466 nm       |      |      |                                                       |      |      |

## 2.5. 회수율 및 검출한계

회수율 시험은 잔류농약이 검출되지 않은 시료에 농약 표준품 용액을 0.2 mg/kg 및 2.0 mg/kg 수준으로 처리하여 시료분석과 동일한 방법으로 3회 반복 분석하여 회수율을 측정하였다.

검출한계(Limit of detection, LOD)는 5개 농도의 표준용액을 분석하여 얻은 자료를 바탕으로 ICH(International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use)에서 제시한 산출방법에 따라 구하였다(9).

$$\text{LOD} = 3.3 \delta / S$$

$\delta$  : The standard deviation of the response

S : The slope of the calibration curve

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 회수율 및 검출한계

시험법 검증을 위하여 수입농산물 121건의 잔류농약 검사에서 검출된 10종의 농약을 대상으로 검출한계 및 회수율 실험을 수행하였으며 그 결과는 Table 4와 같다. 0.2 mg/kg 및 2.0 mg/kg 두 농도 수준으로 처리한 각 농약들의 전체적인 회수율은 80.4~113.8%, 상대표준편차는 0.8~6.8%를 나타내었으며 ICH에서 제시한 산출식을 바탕으로 구해진 검출한계는 0.001~0.05 mg/kg인 것으로 나타났다. 농촌진흥청 고시에 따르면 분석법의 검출한계는 0.05 mg/kg 이하를 만족하면서 동시에 잔류허용기준의 1/2~1/10까지 검출하도록 규정하고 있으며 회수율은 70~120%, 상대표준편차는 10% 이내의 경우 바람직하다고 보고 있다(10). 따라서 본 분석방법은 연구 수행에 적합한 것으로 판단된다.

Table 4. Recovery and LOD(Limit of detection) of pesticides detected in imported agricultural products

| Pesticides           | Fortification level(mg/kg) | Recovery±RSD(%) | LOD(mg/kg) |
|----------------------|----------------------------|-----------------|------------|
| Methidathion         | 0.2                        | 112.9±1.7       | 0.006      |
|                      | 2.0                        | 107.4±1.4       |            |
| Chlorpyrifos         | 0.2                        | 113.8±0.9       | 0.001      |
|                      | 2.0                        | 100.7±1.4       |            |
| $\alpha$ -Endosulfan | 0.2                        | 105.3±2.8       | 0.002      |
|                      | 2.0                        | 96.1±1.3        |            |
| $\beta$ -Endosulfan  | 0.2                        | 107.4±1.8       | 0.001      |
|                      | 2.0                        | 97.4±1.8        |            |
| Endosulfan-sulfate   | 0.2                        | 105.5±1.6       | 0.003      |
|                      | 2.0                        | 98.3±2.5        |            |
| Fludioxonil          | 0.2                        | 83.2±1.5        | 0.01       |
|                      | 2.0                        | 82.2±0.8        |            |
| boscalid             | 0.2                        | 95.0±6.0        | 0.05       |
|                      | 2.0                        | 89.6±6.4        |            |
| Azoxystrobin         | 0.2                        | 91.0±6.8        | 0.05       |
|                      | 2.0                        | 92.6±4.8        |            |
| Pyrimethanil         | 0.2                        | 80.4±2.1        | 0.01       |
|                      | 2.0                        | 82.4±2.1        |            |
| Cabaryl              | 0.2                        | 81.7±3.1        | 0.004      |
|                      | 2.0                        | 81.5±3.2        |            |

## 3.2. 수입농산물의 잔류농약 검사 결과

수입농산물 121건 대한 잔류농약 검사를 수행한 결과는 Table 5와 같다. 분석 결과, 전체 시료 중 12건의 시료에서 농약이 검출되어 9.9%의 검출률을 나타내었으며 분류별로는 과일류 76건(63%), 채소류 36건(30%), 버섯류 7건(6%) 및 견과류 2건(2%) 중 과일류 12건에서만 잔류

농약이 검출되어 분석에 이용된 과일류 중 16%의 검출률을 보였으나 과일류를 제외한 채소류 등에서는 농약이 검출되지 않았다. 이는 쉽게 변질되지 않는 종류의 채소를 수입하거나 당근 등과 같이 세척과정을 거친 후 수입됨으로 인해 상대적으로 농약이 잔류할 가능성이 낮다고 보고한 양 등(2006)의 결과와 일치하는 결과를 나타내었다. 또한 과일류 17품목 중 레

Table 5. Number of pesticides detected in imported agricultural products

| Groups(No.)       | Commodity                    | Origin(No.)                            | No. of samples | No. of samples detected(%) |
|-------------------|------------------------------|----------------------------------------|----------------|----------------------------|
| Fruits(76)        | Lemon                        | U.S.A.(4), Chile(3)                    | 7              | 3(42.9%)                   |
|                   | Grape                        | Peru(1), U.S.A.(6), Chile(6)           | 13             | 3(23.1%)                   |
|                   | Banana                       | Philippines(18)                        | 18             | 2(11.1%)                   |
|                   | Blueberry                    | U.S.A.(3)                              | 3              | 2(66.7%)                   |
|                   | Mango                        | Thailand(3), Philippines(2)            | 5              | 1(20%)                     |
|                   | Cherry                       | U.S.A.(4)                              | 4              | 1(25%)                     |
|                   | Orange                       | U.S.A.(4), Chile(2)                    | 6              | - <sup>a)</sup>            |
|                   | Grapefruit                   | U.S.A.(3)                              | 3              | -                          |
|                   | Mangosteen                   | Thailand(2)                            | 2              | -                          |
|                   | Avocado                      | New Zealand(1), U.S.A.(2)              | 3              | -                          |
|                   | Apple mango                  | Taiwan(1), Thailand(1)                 | 2              | -                          |
|                   | Dragon fruit                 | Vietnam(1)                             | 1              | -                          |
|                   | Kiwi                         | Chile(3), New Zealand(2)               | 5              | -                          |
|                   | Pineapple                    | Philippines(3)                         | 3              | -                          |
|                   | Papaya                       | Philippines(1)                         | 1              | -                          |
|                   | Pomegranate                  | U.S.A.(1)                              | 1              | -                          |
|                   | Fig(dried)                   | Iran(1)                                | 1              | -                          |
| Vegetables(36)    | Broccoli                     | U.S.A.(4), China(2)                    | 6              | -                          |
|                   | Cabbage                      | China(1), Mexico(3)                    | 4              | -                          |
|                   | Cauliflower                  | U.S.A.(1)                              | 1              | -                          |
|                   | Carrot                       | China(3)                               | 3              | -                          |
|                   | Sweet pumpkin                | New Zealand(3)                         | 3              | -                          |
|                   | Melon                        | Uzbekistan(1), U.S.A.(1)               | 2              | -                          |
|                   | Bracken(dried)               | China(3)                               | 3              | -                          |
|                   | Galic(stem)                  | China(2)                               | 2              | -                          |
|                   | Celery                       | U.S.A.(1)                              | 1              | -                          |
|                   | Asparagus                    | Thailand(1), Peru(2),<br>Philippine(1) | 4              | -                          |
|                   | Radicchio                    | U.S.A.(3)                              | 3              | -                          |
|                   | Lettuce(leaf)                | U.S.A.(2)                              | 2              | -                          |
|                   | Lettuce(head)                | China(2)                               | 2              | -                          |
|                   | Judas'ear(dried)             | China(3)                               | 3              | -                          |
|                   | Oak mushroom<br>(with dried) | China(4)                               | 4              | -                          |
| Mushrooms(7)      |                              |                                        |                |                            |
| Nuts and Seeds(2) | Walnut(2)                    | U.S.A.(1), Chile(1)                    | 2              | -                          |
| Total             | 33                           | 12                                     | 121            | 12(9.9%)                   |

<sup>a)</sup>none detected

몬, 포도, 바나나, 블루베리, 망고 및 체리 총 6 품목(35%)에서 농약이 검출되었는데 레몬은 7건 중 3건(42.9%), 포도는 13건 중 3건(23.1%), 바나나는 18건 중 2건(11.1%), 블루베리는 3건 중 2건(66.7%), 망고는 5건 중 1건(20%) 그리고 체리 4건 중 1건(25%)이 검출되었으며 이들 모두 우리나라에서 유통되고 있는 수입 과실류 중 농약 검출 빈도가 높은 품목들로 기 보고된 논문들과 유사한 결과를 보였다(2,7,11,12). 2012년도 농림수산물 수출입통계에 따르면 특히 생과 섭취율이 높은 레몬과 베리류의 경우 전년대비 수입량이 폭증한 것으로 나타나 잔류농약에 대한 관리가 시급한 것을 알 수 있으며 섭취 시 농약 제거를 위한 방안에 더욱 주의를 기울여할 것이다(1).

한편, 수입농산물에 대한 분석 결과를 국가별로 분류해보면 총 12개국에서 수입된 농산물에 대하여 분석을 수행하였다(Fig. 1). 그 결과 미국에서 수입된 농산물이 39건으로 가장 많았으며 검출건수도 7건(18%)으로 가장 많은 것으로 나타났다. 필리핀산 농산물은 25건 중 3건의 시료에서 잔류농약이 검출되었으며 칠레산 농산물은 14건 중 2건이 검출되어 각각 12%와 14%의 검출률을 보였다. 그러나 중국을 비롯한 그 외의 국가들에서 수입된 농산물에서는

잔류농약이 검출되지 않았다. 한편 중국의 경우 세 번째로 많은 20건에 대한 분석을 하였으나 잔류농약이 검출되지 않았는데 이는 중국에서 주로 수입되어 소비자들이 쉽게 접하는 품목들이 수입과정에서 쉽게 변질되지 않는 채소류들이 대부분이고 신선채소보다 건조 및 세척 과정 등을 거친 가공채소들이 더 많이 수입되었기 때문이다. 본 연구에서도 구입 품목 모두 채소류와 버섯류로 상대적으로 과일류에 비해 농약이 잔류할 가능성이 낮은 품목들이 분석에 사용되었기 때문으로 생각된다(2,13).

### 3.3. 농약성분별 잔류농약 검사 결과

농약성분별로 검사 결과를 살펴보면 수입농산물 12건에서 methidathion, boscalid, chlorpyrifos, azoxystrobin, endosulfan, carbaryl, fludioxonil, pyrimethanil 등 총 8종의 농약이 검출되었으며 그 결과는 Table 6과 같다. Methidathion은 레몬 1건에서 0.6 mg/kg 검출되었으며 boscalid는 블루베리 2건에서 0.1~0.2 mg/kg, 포도 3건에서 0.3~1.0 mg/kg 등 총 5건으로 가장 많이 검출되었다. Azoxystrobin은 포도 1건에서 0.2 mg/kg, endosulfan은 망고에서 0.35 mg/kg, carbaryl은 체리 1건에서 0.04 mg/kg, chlorpyrifos는 바나나

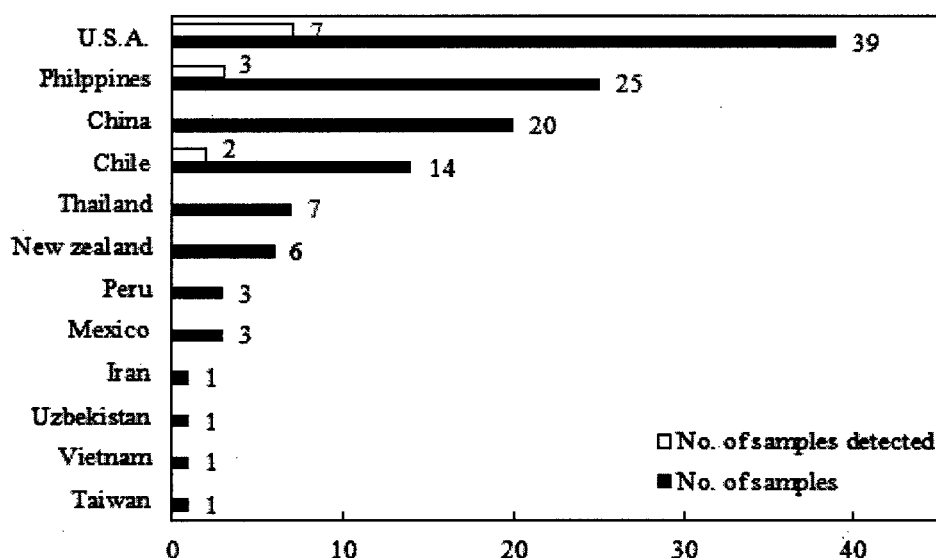


Fig. 1. Number of samples detected on origin.

2건에서 0.03~0.19 mg/kg, pyrimethanil은 포도 1건에서 0.3 mg/kg 그리고 fludioxonil은 레몬 2건에서 1.3~1.5 mg/kg이 각각 검출되었으며 모두 잔류농약허용기준 이내로 나타났다. 특히 포도의 경우 미국산 1건에서 boscalid와 pyrimethanil 그리고 칠레산 1건에서 boscalid와 azoxystrobin 등 두 가지 농약이 동시에 검출되었는데 boscalid는 장과류에 많이 사용되는 수확 전 농약이며 azoxystrobin과 pyrimethanil은 혼합 제조 시 많이 사용되는 수확 후 농약 성분인 것으로 보아 수확 전후로 병충해 방제 및 품질 유지를 위해 다량의 농약이 사용되었거나 약효를 극대화시키기 위해 여러 가지 농약성분들을 혼합하여 사용한 것으로 생각된다(14,15). 한편 국가별로 검출된 농약을 살펴보면 가장 많이 검출된 미국산 시료에서는 boscalid, carbaryl, pyrimethanil 및 fludioxonil 등이 다양하게 검출되었으며 칠레산 시료에서는 methidathion, boscalid 및 azoxystrobin, 필리핀산 시료에서는 endosulfan과 chlorpyrifos가 검출되었다. 특히 검출된 농약성분들 중 boscalid, carbaryl 및 endosulfan은 수확 전 농약에 이용되는 성분으로 알려져 있는데 잔류농약이 검출된 세 국가의 시료 모두에서 존재하는 것으로 볼 때 다수의 국가에서 병충해 예방과 안정적인 농산물 생산 등을 목적으로 재배과정 중 농약을 빈번하게 사용하고 있을 것으로 추측된다(4,16). 한편 boscalid는 병원균의 미토콘드리아에서 ATP 합성과정을 저해하여 병원균을 고사시키는 작용을 하는 아닐라이드계 살균제로 침투이행성이 강하여 포도의 잣빛곰팡이병과 딸기의 흰가루병 등의 병해를 예방하고 치료할 수 있는 저독성 농약이다(17,18). Carbaryl은 카바메이트계 살충제로 벼의 흰등멸구와 사과와 잎말이나방 등의 병해충에 효과가 있는 보통독성 농약이며 특히 미국에서는 해충방제 및 위생학적인 목적으로 농장 등에서 널리 사용되는 화학적 살충제로 알려져 있다(18,19). Endosulfan은 유기염소계 살충제로 담배와 뽕나무에만 사용이 허가되어 있으며 작물에 직접 사용하지 않고 토양에 살포하는 고독성 농약이다. 또한 내분비계 장애물질로 잔류성이 강해 인체의 정

상발육을 방해하고 생식능력 감소 및 돌연변이를 일으킬 수 있는 가능성이 있으며 실험동물에 대한 급성독성 반수치사량이 kg당 경구의 경우 28 mg, 경피의 경우 1063 mg으로 알려져 있어 사용 및 보관 등의 취급시 주의를 요하는 농약이다(16,18,20).

그 외에 chlorpyrifos, methidathion, azoxystrobin, fludioxonil 및 pyrimethanil이 검출되었는데 수확 후 농약으로 사용되는 대표적인 성분들로 그 중 chlorpyrifos는 각종 과일 및 채소류 등에 해충방제를 위해 광범위하게 사용되는 유기인계 살충제로 적용범위가 넓고 해충방제에 효과적이어서 여러 나라에서 많이 사용되고 있는데 그로 인해 잔류농약 검출 빈도도 높은 것으로 보고되고 있다.(2,11,21). Methidathion은 유기인계 살충제로 감귤의 진딧물 등의 병해충에 효과가 있으며 잎의 뒷면까지 뚫고 들어가는 침투효과가 있다. 또한 실험동물에 대한 급성독성 반수치사량이 경구의 경우 kg당 52 mg로 알려진 고독성 농약이다(18,22). Azoxystrobin, fludioxonil 및 pyrimethanil은 예전부터 많이 사용되었지만 발암물질로 알려진 imazalil 등을 대체해 최근 들어 사용량이 증가하고 있으며 약효를 극대화하기 위한 혼합제재로도 개발되고 있는 저독성 농약이다(23). 본 연구결과에서도 imazalil 등은 검출되지 않고 상대적으로 위험성이 낮은 azoxystrobin 등 3가지 잔류농약만 검출되었는데 이는 수확 후 농약으로 점차적으로 위험성이 낮은 농약들의 사용이 증가하고 있다는 임 등(2011)의 결과와 일치하였다. Azoxystrobin은 포자발아억제, 군사생육저지, 포자형성 저해작용 등 예방효과와 치료효과를 동시에 나타내는 스트로빌루린계 살균제이다. 또한 천연생리 활성물질에서 추출한 유도체로, 작물 및 환경에 안전한 저독성 농약이다. Fludioxonil은 군사 및 분생포자의 성장 및 발아를 억제하는 시아노피롤계 살균제로 과숙되지 않은 상태로 수확하여 저장 및 운송되는 농산물의 부패병 방제를 위해 사용되는 저독성 농약이다. 그리고 pyrimethanil은 아닐리노피리미딘계 살균제로 사과와 검은별무늬병 등의 병해를 방제하는 저독성 농약이다(18).

Table 6. Residues of pesticides detected in imported agricultural products

| Pesticides(No.) | Commodity(No.) | Origin(No.)         | Pesticide residues(mg/kg) | MRLs(mg/kg) |
|-----------------|----------------|---------------------|---------------------------|-------------|
| Methidathion(1) | Lemon(1)       | Chile(1)            | 0.6                       | 2.0         |
| Boscalid(5)     | Blueberry(2)   | U.S.A.(2)           | 0.1, 0.2                  | 5.0         |
|                 | Grape(3)       | U.S.A.(2), Chile(1) | 0.3, 0.4, 1.0             | 5.0         |
| Azoxystrobin(1) | Grape(1)       | Chile(1)            | 0.2                       | 3.0         |
| Endosulfan(1)   | Mango(1)       | Philippines(1)      | 0.35                      | 0.5         |
| Carbaryl(1)     | Cherry(1)      | U.S.A.(1)           | 0.04                      | 1.0         |
| Chlorpyrifos(2) | Banana(2)      | Philippines(2)      | 0.03, 0.19                | 0.25        |
| Pyrimethanil(1) | Grape(1)       | U.S.A.(1)           | 0.3                       | 5.0         |
| Fludioxonil(2)  | Lemon(2)       | U.S.A.(2)           | 1.3, 1.5                  | 5.0         |

#### 4. 결론

경기도에서 유통되는 수입농산물 121건에 대하여 잔류농약 실태를 조사하였다. 잔류농약검사 결과 검출된 농약을 대상으로 시험법 검증을 위한 회수율 및 검출한계를 실험하였으며 그 결과 회수율은 80.4~113.8%, 상대표준편차는 0.8~6.8%, 검출한계는 0.001~0.05 mg/kg를 보였다. 미국을 비롯한 12개국에서 수입된 33품목을 수거하여 잔류농약검사를 수행한 결과 12건(9.9%)에서 잔류농약이 검출되었다. 분류별로 과일류 76건(63%), 채소류 36건(30%), 버섯류 7건(6%) 그리고 견과류 2건(2%)을 검사하였고 과일류에서만 12건(16%)이 검출되었다. Methidathion은 칠레산 레몬 1건에서 0.6 mg/kg, boscalid는 미국산 블루베리 2건에서 0.1 mg/kg과 0.2 mg/kg, 포도 2건에서 0.3 mg/kg과 0.4 mg/kg, 칠레산 포도 1건에서 1.0 mg/kg이 검출되었다. Azoxystrobin은 칠레산 포도 1건에서 0.2 mg/kg, endosulfan은 필리핀산 망고 1건에서 0.35 mg/kg이 검출되었으며, carbaryl은 미국산 체리 1건에서 0.04 mg/kg, chlorpyrifos는 필리핀산 바나나 2건에서 각각 0.03 mg/kg, 0.19 mg/kg, pyrimethanil은 미국산 포도 1건에서 0.3 mg/kg, 그리고 fludioxonil은 미국산 레몬 2건에서 각각 1.3 mg/kg, 1.5 mg/kg이 검출되었으나 잔류농약허용기준을 초과하는 농산물은 없었다. 그러나 미량의 농약 일지라도 장기간 섭취 시 건강상의 위해를 가저올 수 있으므로 수입농산물의 잔류농약에 대한 지속적인 모니터링과 관리가 필요하다.

#### 참고문헌

1. 한국농수산물유통공사(2013), 2012년도 농림수산물 수출입동향 및 통계.
2. Yang, Y.Y., Seo, J.M., Kim, J.P., Oh, M.S., Chung, J.K. and Kim, E.S.(2006) A survey on pesticide residues of imported agricultural products circulated in Gwangju. *J. Food Hyg. Safety*, 21(2), 52-59.
3. 한국식품공업협회(1991) 수입식품의 문제점과 대책 - 수확후 농약(post harvest pesticide)을 중심으로, 식품공업, 112, 42 - 48.
4. Ahn, J.W., Jeon, Y.H., Hwang, J.I., Kim, J.M., Seok, D.R., Lee, E.H., Lee, S.E. Chung, D.H. and Kim, J.E.(2013) Monitoring of pesticide residues and risk assessment for fruits in market, *Korean J. Environ. Agric.*, 32(2), 142-147.
5. 국가잔류농약 안전관리사업단(2012) FTA, 수입농산물 잔류농약 안전관리 선진화 전략.
6. Choi, S.J., Kim, E.J., Lee, J.I., Cho, I.S., Park, W.H., Hwang, I.S., Kim, M.S. and Kim, G.H.(2013) Determination of post-harvest fungicide in citrus fruits using LC-MS, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 45(4), 409-415.
7. Cho, Y.S., Kang, J.B., Kim, Y.H., Jeong, J.A., Huh, J.W., Lee, S.H., Lim, Y.S., Bae, H.J., Kang, H.G., Lee, J.H., Jung, E.S., Lee, B.H., Park, Y.B. and Lee, J.B.(2012) A survey on pesticide residues of imported fruits circulated in Gyeonggi-do. *J. Pestic. Sci.*, 16, 195-201.



8. 식품의약품안전청 고시(2012) 식품의 기준 및 규격, 제2012-100호.
9. International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use(2003) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology.
10. 농촌진흥청 고시(2008) 농약의 등록시험 기준과 방법, 제2008-4호.
11. Kim, C.H., Lee, J.H., Ku, P.T., Hwang, S.J., Ju, K.Y., Yoo, E.C. and Jin, S.H.(2012) The survey pesticide residues of imported agricultural products in Busan area, *The annual report of Busan Metropolitan city Institute of Health and Environment*, 22(1), 449-56.
12. Yun, E.S., Lee, M.S., Hong, M.S., Jung, S.Y., Lee, Y.Z., Kim, K.S., Chae, Y.Z. and Park, S.G.(2005) Pesticide residues in some imported fruits, *Report of Seoul Metropolitan Government Research Institute of Public Health and Environment*, 41, 117-121.
13. Wi, T.S. and Hwang, S.C.(2012) A Study on the Use of Vegetable Imports and Domestic Distribution, *Korean j. of food marketing economics*. 29(1), 73-92.
14. 임무혁, 정형욱, 권찬혁, 조재호, 권순형, 박선희(2011) 미국 캘리포니아의 감귤류 산업과 수확 후 살포 농약의 사용실태, *한국농약과학회*, 11, 173-173.
15. Lee, H.M., Hu, S.J., Lee, H.S., Park, S.Y., Kim, N.S., Shin, Y.W., Choi, K.H., Kim, S.I., Nam, S.Y. and Cho, D.H.(2013) Evaluation of residual pesticides in commercial agricultural products using LC-MS/MS in Korea, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 45(4), 391-402.
16. Kim, H.Y., Lee, S.Y., Kim, C.G., Choi, E.J., Lee, E.J., Jo, N.G., Lee, J.M. and Kim, Y.H.(2013) A survey on the pesticide residues and risk assessment for agricultural products on the markets in Incheon area from 2010 to 2012, *Korean J. Environ. Agric.*, 32(1), 61-69.
17. Matheron, M.E. and Porchas, M.(2004) Activity boscalid, fenhexamid, fluazinam, fludioxonil and vincozolin on growth of *Sclerotinia minor* and *S. sclerotiorum* and development of lettuce drop, *Plant Dis.* 88(6), 665-668.
18. Korea Crop Protection Association(2008) Guidelines on safe use of pesticides.
19. Shin, S.H., Lee, M.J., Lee, Y.H., Cheong, S.W. and Yoon, C.S.(2009) The toxic effects of a pesticide carbaryl on the development of African clawed frog, *Xenopus laevis*, *J. Environ. Sci.*, 18(11), 1247-1259.
20. Rastogi, D., Narayan, R., Saxena, D.K. and Chowdhuri, D.K.(2014) Endosulfan induced cell death in Sertoli-germ cells of male Wistar rat follows intrinsic mode of cell death, *Chemosphere*, 94, 104-115.
21. Zhao, L., Ge, J., Liu, F. and Jiang, N.(2014) Effects of storage and processing on residue levels of chlorpyrifos in soybeans, *Food Chemistry*, 150(1), 182-186.
22. Takayasu, T., Ishida, Y., Nosaka, M., Kawaguchi, M., Kuninaka, Y., Kimura, A. and Kondo, T.(2012) High concentration of methidathion detected in a fatal case of organophosphate-poisoning, *Legal Medicine*, 14(5), 263-266.
23. Kanetis, L., Forster, H. and Adaskaveg, J.E.(2007) Comparative efficacy of the new postharvest fungicides azoxystrobin, fludioxonil and pyrimethanil for managing citrus green mold, *Plant Dis.* 91, 1502-1511.

## 상추의 부위별 농약 잔류분포 특성

권순목 · 최옥경 · 김기철 · 김중범 · 강흥규 · 조윤식 · 하진옥 · 장진호  
이병훈 · 이성남 · 이선영 · 이정복  
구리농산물검사소

### Characteristics of Residual Distribution of Pesticides in the Portions of Lettuce

Sun-Mok Kwon, Ok-Kyung Choi, Ki-Cheol Kim, Jung-Beom Kim, Heung-Gyu Kang, Yun-Sik Cho,  
Jin-Ok Ha, Jin-Ho Jang, Byoung-Hun Lee, Sung-Nam Lee, Sun-Young Lee, Jong-bok Lee  
*Guri Agricultural Products Inspection Team*

**Abstract :** This study was conducted to see the changes of the residual amount in the portions of lettuce after spraying with boscalid and lufenuron and to examine their distribution of residual amount in the end and the upper portion of lettuce during cultivation period. In the case of boscalid, the initial concentrations of the end and the upper portion of lettuce were 18.26 mg/kg and 84.97 mg/kg, respectively, after chemical application and the residual amounts were rapidly decreased to 0.31 mg/kg and 0.37 mg/kg, respectively, at 14 days. In the case of lufenuron, the initial concentrations of the end and the upper portion of lettuce were 0.91 mg/kg and 5.21 mg/kg, respectively, after chemical application and the residual amounts were rapidly decreased to 0.06 mg/kg and 0.09 mg/kg, respectively, at 14 days. The variations of the residual concentrations for boscalid and lufenuron after chemical application showed that the residual amounts of the end portion of the lettuce were less than its upper portion in boscalid and lufenuron. In addition, 10 kinds of pesticide including boscalid and lufenuron in 16 cases showed that the residual amounts of the end portion of lettuce were less than the upper portion of it as well. These results induced that water content of the upper portion of lettuce contains less than that of the end portion and also the upper portion of lettuce has a lot of wrinkles which expand the surface area per unit weight.

**Key words :** Pesticide residue, Lettuce, the portions of lettuce, Boscalid, Lufenuron

**요약 :** 본 연구는 재배기간 중 상추의 끝부분과 윗부분의 농약 잔류분포를 알아보기 위해 boscalid와 lufenuron을 살포한 후 일정 시점마다 잔류량 변화에 따른 분포 특성을 조사하였다. Boscalid는 살포 후 초기 잔류량은 상추의 끝부분과 윗부분에서 18.26 mg/kg, 84.97 mg/kg이었고, 약제 살포 후 14일에는 0.31 mg/kg, 0.37 mg/kg으로 나타났다. Lufenuron은 살포 후 초기 잔류량은 상추의 끝부분과 윗부분에서 0.91 mg/kg, 5.21 mg/kg이었고, 약제 살포 후 13일에는 0.06 mg/kg, 0.09 mg/kg으로 나타났다. 초기 잔류농도부터 약제 살포 후 12회에 걸쳐 잔류량을 조사한 결과, boscalid와 lufenuron 모두 상추의 끝부분이 윗부분보다 낮게 분포하였다. 이와 같은 분포양상을 확인하기 위해 2013년에 잔류농약이 검출된 상추 중 16건을 조사한 결과, boscalid와 lufenuron을 포함한 10종의 농약성분에서도 상추의 끝부분이 윗부분보다 잔류분포 농도는 낮은 것으로 나타났다. 이는 상추의 윗부분이 끝부분에 비해 수분함량이 적고 주름이 많아 중량 당 표면적이 넓어 농약의 부착량이 많아져 상추의 윗부분이 끝부분보다 잔류분포 농도가 높은 것으로 판단된다.

**주제어 :** 잔류농약, 상추, 상추의 부위별, 보스칼리드, 루페누론

## 1. 서론

채소류 소비현황 및 선호도 조사(2007)에 의하면 채소류 음식 선호 이유는 ‘균형 있는 섭취 때문’(35.5%), ‘건강에 좋아서’(28.4%)이었고, 선호하는 채소 조리형태는 ‘쌈채소류’(53.5%)가 가장 높게 나타났다<sup>1)</sup>. ‘삼겹살에 소주 한잔’ 우리 주변에서 모임이나 직장에서 회식을 하게 되면 자주 접하게 되는 메뉴로 이러한 식탁 위에 빠지지 않는 상추는 세대별로 공히 선호하는 잎채소이다. 일반인들의 채소 기호성에 관한 연구(2010)에 따르면 일반인들은 육류 섭취 시 마늘, 파, 양파, 상추 등을 함께 섭취하는데 그 이유를 알고 있는지에 대한 조사 결과, 세대별 공히 육류의 독성분을 제거하고 지방을 분해하는 성질이 있다는 이유가 가장 높게 나타났다<sup>2)</sup>고 다음으로 고기에 맛을 돋우고 육류 특유의 냄새를 제거하는 이유도 높게 조사되었으며 육류와 채소를 함께 섭취하면 건강에 좋다는 것과 알카리성이기 때문이라는 순으로 조사되었다<sup>2)</sup>. 상추의 품종은 잎의 모양과 크기, 로제트(Rosette) 정도와 결구성, 줄기의 형태 등으로 구분한다. 일반적으로 셀러리상추, 줄기상추, 잎상추, 결구상추 등 4가지로 구분되며 잎은 녹색 또는 적색이고 잎 표면은 부드러우며 비타민 A, B, C, E 및 철분을 다량 함유하고 영양이 풍부하다<sup>3)</sup>. 우리나라 상추는 잎상추(청치마, 청측면, 적측면, 적치마)가 주를 이루고 있는 것이 특징인데 이것은 전통적인 채소류를 고기와 싸서 먹는 쌈 문화와 무관하지 않고 특히 상추는 전체 쌈 채소 중 가장 많이 점유율을 나타내고 있다<sup>4)</sup>.

농산물 재배 시 살포된 농약은 대부분 시간이 경과함에 따라 대기 중으로의 확산, 강우에 의한 세정, 광선 또는 미생물에 의한 분해 및 작물체내 대사작용 등을 통해 자연 제거되거나, 세척, 다듬기, 가열 등 인위적 가공을 통해서도 많이 제거되는 것으로 알려져 있다<sup>5)</sup>. 반면, 쌈채소류는 다른 식품군과는 달리 조리·가공 등의 과정을 거치지 않고 생식하는 경우가 많아 조리·가공 등의 과정을 거치는 것보다 많은

농약을 섭취할 가능성이 있어 농약의 사용에 좀 더 주의를 기울여야 할 필요가 있다<sup>6)</sup>.

우리나라 소비자의 식품안전성에 대한 견해를 조사한 결과(2004)에 의하면, 매우 중요하다는 응답이 76.0%, 어느 정도 중요하다는 응답이 21.8%로 거의 모든 소비자들이 식품 안전성에 대해 중요하게 인식하는 것으로 나타났고, 소비자의 73.8%는 농산물에 잔류된 농약에 대하여 민감하게 반응하는 것으로 나타났다<sup>7)</sup>. 또한 식품 중에 농약은 기준치 이하 일지라도 절대 잔류되어서는 안 되는 것으로 생각하고 있다고 조사되었다<sup>8)</sup>. 이와 같은 잔류농약에 대한 불안감으로 인해 직접 재배한다든지 친환경인증농산물을 선호하게 되거나 여러 종류의 세척제와 다양한 세척방법을 사용하는 것을 주변에서 쉽게 볼 수 있다. 또한 조리 및 섭취 전 과일과 채소의 껍질을 제거하기도 하며 농약이 잔류할 수 있는 부위를 제거한 후 섭취하는 경우도 있다.

이와 같은 독특한 식습관 중 상추를 먹기 전 끝부분을 제거하고 섭취하기도 하는데, 본 연구는 이를 확인하기 위해 잔류농약이 검출된 상추의 부위별 잔류 분포를 조사하였고, 상추를 재배하여 살균제 boscalid와 살충제 lufenuron을 살포하여 일정 시점마다 상추의 부위별 잔류량 변화에 따른 분포 특성을 알아보고자 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 작물 재배 및 농약 살포

상추(*Lactuca sativa*, 품종: 적측면)을 2013년 4월 22일부터 2013년 6월 5일까지 남양주시 가운동에 위치한 노지에 비가림 하우스포장을 설치하여 수행하였다. 한 처리구 당 6 m<sup>2</sup>으로 하여 약제처리별로 2반복 배치하고 교차오염을 방지하기 위하여 각 처리구 당 1 m의 완충지대를 배치하였으며 재식거리는 20 × 20 cm 간격을 두었다. 재배 중 살포한 농약은 침투이행성 약제인 살균제 보스칼리드 입상수화제(boscalid, 47%, 동부한농)와 살충제 루페뉴론

Table 1. Application conditions of the pesticides

| Pesticide     | Formulation      | A.I. <sup>a)</sup> (%) | Dilution rate | Application amount    |
|---------------|------------------|------------------------|---------------|-----------------------|
| used Boscalid | WG <sup>b)</sup> | 47                     | 1,504 times   | 8 L/12 m <sup>2</sup> |
| Lufenuron     | EC <sup>c)</sup> | 5                      | 1,000 times   | 7 L/12 m <sup>2</sup> |

<sup>a)</sup>A.I, Active Ingredient, <sup>b)</sup>WG, Water dispersible granule, <sup>c)</sup>EC, Emulsifiable Concentrate

유제(lufenuron, 5%, 영일케미컬)를 사용하였고, 수확 14일전에 1회 일괄적으로 각각 처리하였다. 해당 농약의 상추에 대한 안전사용기준이 설정되어 있지 않은 lufenuron은 배추의 안전사용기준을 적용하였다<sup>9)</sup>. 시험농약은 상추의 부위별로 농약이 잔류하는 양상에 대한 뚜렷한 결과를 얻기 위해 배부식 분무기로 충분히 흘려들어가도록 균일하게 살포하였고, 실제 사용된 약량은 Table 1과 같다.

## 2.2. 시료 채취

시험농약 살포 후 약제가 마른 것을 확인하고 3시간 이내(0일), 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 14일에 각 처리구별로 4포기씩 생육상태가 균일한 시료를 무작위로 채취하여 각각의 무게를 측정하였다. 채취한 상추는 P.E. bag에 담아 실험실로 운반하였고, 상추는 뿌리를 제거하고 잎을 떼어낸 부위에서 상단 쪽으로 3 cm까지(끝부분)와 그것을 제외한 나머지 부분(윗부분)으로 나누어 절단한 후 플라스틱 용기에 넣어 밀봉하고 시료 분석 전까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다. 또한, 2013년 구리농산물도매시장으로 출하된 상추 중 잔류농약이 검출된 적측면 9건, 적치마 4건, 청치마 3건으로 총 16건을 대상으로 상추의 끝부분과 윗부분의 농약 잔류량과 수분함량을 조사하였다.

## 2.3. 시약 및 기구

농약 표준품은 Dr. Ehrenstorfer (Germany), Wako (Japan) 제품을 사용하였다. 추출 및 정제용 용매로 acetonitrile과 dichloromethane은 Burdick & Jackson과 JT & Bakers (USA)를 사용하였고, methanol, n-hexane과 acetone은 잔류농약분석용 Wako (Japan)제품을 사용하였다.

분리·정제용 SPE 카트리지는 GC 분석용으로 florisil (1000 mg/6 mL, Agilent Technologies, USA), LC 분석용으로 NH<sub>2</sub> (1000 mg/6 mL, Waters, USA)을 사용하였다.

시료의 분쇄는 Robot Coupe Blixer 5V (MS, USA)를 사용하였으며, Omni Macro ES homogenizer (Omni international, USA)를 이용하여 잔류농약을 추출하였다. 감압농축기는 N-1000 (EYELA, Japan), 농축기는 TurboVap<sup>®</sup> LV (Caliper Life Sciences, USA)를 사용하였다.

## 2.4. 잔류농약 분석

상추는 뿌리를 제거하고 잎을 떼어낸 부위에서 상단 쪽으로 3 cm까지(끝부분)와 그것을 제외한 나머지 부분(윗부분)으로 나누어 절단한 후 각각 분쇄하였다. 분쇄된 시료 30 g을 식품공전의 다중농약다성분 분석법-제2법에 따라 전처리한 후 기기분석하였다<sup>10)</sup>. GC 분석 대상 농약에 대하여 GC-uECD (Agilent 7890, USA)로 정량분석하고, GC-TOF/MS (Leco Pegasus HT, USA)를 이용하여 정성분석하였다. LC 분석 대상 농약은 HPLC-PDA (Waters UPLC, USA)를 이용하여 정량분석하고, LC-MS/MS (Waters, USA)를 이용하여 정성분석하였다.

작성된 데이터 중 집단 간 유의성 검증을 위해 통계처리는 SPSS (Statistics 18.0 Professional Pack)을 사용하여 독립표본검정(t-test)을 실시하였으며, 상호관계를 알아보기 위해 Pearson's correlation 분석을 이용하였다.

## 2.5. 분석법의 정량한계

분석법의 정량한계(MQL: Method Quantitation Limit)는 분석기기의 정량한계 (S/N=10)를 측정하고 기기주입량, 최종희석량, 분석검체량, 희석배수 등을 고려하여 검체 용액 중의 간섭이

없는 것을 확인하고 아래 식에 의해 계산하였다<sup>11)</sup>.

$$\text{MQL} \frac{(\text{mg/kg})}{=} \frac{\text{정량한계}(\text{ng}) \times \text{최종회석량}(\text{mL}) \times \text{회석배수}}{\text{기기주입량}(\text{uL}) \times \text{분석검체량}(\text{g})}$$

## 2.6. 회수율 시험

농약성분의 회수 실험을 위해 시험농약을 살포하지 않은 상추의 끝부분과 윗부분으로 나누어 각각 30 g을 칭량하고 시험농약의 표준용액을 각각 0.2 및 2.0 mg/kg의 농도 수준이 되도록 처리하고 균질하게 혼합한 후 각각 잔류농약 분석을 위한 분석방법과 동일하게 하여 3회 반복 수행하였다.

## 2.7. 생물학적 반감기 산출

잔류농약의 생물학적 반감기는 kinetic model에 근거하여 소실률이 시간(t)의 경과에 따라 농도(C)에 의존하는 first order kinetics model에 의하여 Microsoft사의 Microsoft Excel을 이용하여 회귀 곡선식으로 산출하였다<sup>12)</sup>.

## 2.8. 수분 측정

상추의 끝부분과 윗부분의 수분함량을 알아보기 위해 식품공전의 상압가열건조법에 따라 분석하였다<sup>10)</sup>. 미리 가열하여 항량으로 한 칭량접시에 검체 3 g을 달아 뚜껑을 약간 열어 놓고 105℃의 건조기(DE/T6760, Heraeus, Germany)에 넣어 4시간 건조한 후 데시케이터 중에서 30분간 식힌 후 무게를 측정한 후 아래 식을 이용하여 수분량을 측정하였다.

$$\text{수분}(\%) = \frac{\text{칭량접시와 검체의 무게}(\text{g}) - \text{건조 후 항량이 되었을 때의 무게}(\text{g})}{\text{칭량접시와 검체의 무게}(\text{g}) - \text{칭량접시의 무게}(\text{g})}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 상추의 증체율

시험농약 살포 후 경과일별 상추의 증체율은 매 시료채취 시 16포기의 무게를 측정한 후 평

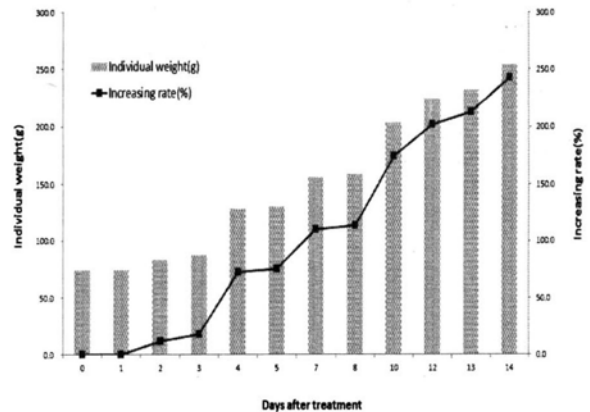


Fig. 1. Growth curve and rate of gain of lettuce during cultivation period.

균 무게를 산출한 결과, 0일에는 74.1 g인 것에 비해 14일에는 253.7 g으로 179.6 g 증가하여 3.4배의 증체율을 보였다. 재배기간 중 상추의 수확일별 평균 무게와 증체율은 Fig. 1과 같다.

### 3.2. 회수율과 정량한계 및 검량선

시험농약의 상추의 끝부분과 윗부분의 회수율은 Table 2와 같이 boscalid와 lufenuron 등 10종의 농약성분 모두 회수율 70-120%, 변이계수 20%이내이었다. 분석법의 정량한계 0.05 mg/kg 이하의 수준을 만족하였고, 시험농약의 표준물질을 분석하여 얻은 검량선의 회귀계수(R<sup>2</sup>)는 모두 양호하였다.

### 3.3. 재배기간 중 상추의 부위별 농약 잔류량 변화

재배기간 중 상추의 끝부분과 윗부분에서 농약성분의 잔류분포를 알아보기 위해 각각 boscalid와 lufenuron을 살포한 후 일정 시점마다 잔류량을 측정하여 경시적 잔류량 변화를 조사하였다.

Boscalid의 경우 살포 시 상추의 끝부분과 윗부분에서 초기 잔류농도는 18.26 mg/kg, 84.97 mg/kg 이었고, 약제 살포 후 14일에는 0.31 mg/kg, 0.37 mg/kg 으로 나타났다. 약제 살포 후 12회에 걸쳐 시료를 채취하여 나타난 boscalid의 잔류량 변화에 따른 분포는 Fig. 2와 같이 상추의 끝부분이 윗부분보다 낮게 분포하였다. 이 결과로 회

Table 2. Recoveries, LOQ and regression coefficient of calibration curve for the analytical methods of pesticide residues

| Pesticide    | Portion of lettuce | Fortification level (mg/kg) | Recovery $\pm$ CV <sup>a)</sup> (%) | MQL  | R <sup>2</sup> |
|--------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------|----------------|
| Azoxystrobin | the end portion    | 0.2                         | 92.0 $\pm$ 3.8                      | 0.02 | 0.9997         |
|              |                    | 2.0                         | 82.4 $\pm$ 4.8                      |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 82.0 $\pm$ 7.9                      |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 80.7 $\pm$ 0.9                      |      |                |
| Boscalid     | the end portion    | 0.2                         | 86.7 $\pm$ 4.6                      | 0.03 | 0.9999         |
|              |                    | 2.0                         | 89.2 $\pm$ 1.4                      |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 94.2 $\pm$ 2.5                      |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 88.6 $\pm$ 0.5                      |      |                |
| Cyazofamid   | the end portion    | 0.2                         | 84.3 $\pm$ 9.6                      | 0.04 | 0.9994         |
|              |                    | 2.0                         | 89.1 $\pm$ 2.2                      |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 77.8 $\pm$ 10.8                     |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 85.0 $\pm$ 2.8                      |      |                |
| Dimethomorph | the end portion    | 0.2                         | 78.7 $\pm$ 8.7                      | 0.03 | 0.9995         |
|              |                    | 2.0                         | 78.2 $\pm$ 9.7                      |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 76.1 $\pm$ 4.6                      |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 81.7 $\pm$ 4.2                      |      |                |
| Diniconazole | the end portion    | 0.2                         | 94.2 $\pm$ 3.8                      | 0.03 | 0.9998         |
|              |                    | 2.0                         | 100.6 $\pm$ 6.0                     |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 88.4 $\pm$ 7.1                      |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 103.2 $\pm$ 13.4                    |      |                |
| Ethaboxam    | the end portion    | 0.2                         | 86.5 $\pm$ 8.2                      | 0.05 | 0.9981         |
|              |                    | 2.0                         | 85.9 $\pm$ 6.2                      |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 80.7 $\pm$ 6.0                      |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 94.8 $\pm$ 13.7                     |      |                |
| Flutolanil   | the end portion    | 0.2                         | 99.7 $\pm$ 4.5                      | 0.05 | 0.9987         |
|              |                    | 2.0                         | 96.5 $\pm$ 4.5                      |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 95.4 $\pm$ 8.1                      |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 97.3 $\pm$ 6.9                      |      |                |
| Imidacloprid | the end portion    | 0.2                         | 77.4 $\pm$ 4.0                      | 0.05 | 0.9998         |
|              |                    | 2.0                         | 82.8 $\pm$ 4.6                      |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 73.7 $\pm$ 4.2                      |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 93.6 $\pm$ 4.5                      |      |                |
| Lufenuron    | the end portion    | 0.2                         | 88.8 $\pm$ 2.3                      | 0.03 | 0.9999         |
|              |                    | 2.0                         | 83.0 $\pm$ 6.2                      |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 93.5 $\pm$ 1.5                      |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 90.1 $\pm$ 7.0                      |      |                |
| Procymidone  | the end portion    | 0.2                         | 88.0 $\pm$ 8.3                      | 0.02 | 0.9994         |
|              |                    | 2.0                         | 94.2 $\pm$ 8.9                      |      |                |
|              | the upper portion  | 0.2                         | 75.3 $\pm$ 4.6                      |      |                |
|              |                    | 2.0                         | 104.1 $\pm$ 2.9                     |      |                |

<sup>a)</sup>Coefficient of variation = (Standard deviation/average)  $\times$  100

귀식을 산출한 결과는 상추의 끝부분은  $y=16.862e^{-0.281x}$  ( $R^2=0.9364$ ), 윗부분은  $y=167.74e^{-0.422x}$  ( $R^2=0.8955$ )로 나타났다. 이 식에 의해 산출된 boscalid의 재배 중 생물학적 반감기는 Table 3

과 같이 상추의 끝부분과 윗부분에서 각각 2.47일과 1.88일로 나타났다.

Lufenuron의 경우 살포 시 상추의 끝부분과 윗부분에서 초기 잔류농도는 0.91 mg/kg, 5.21

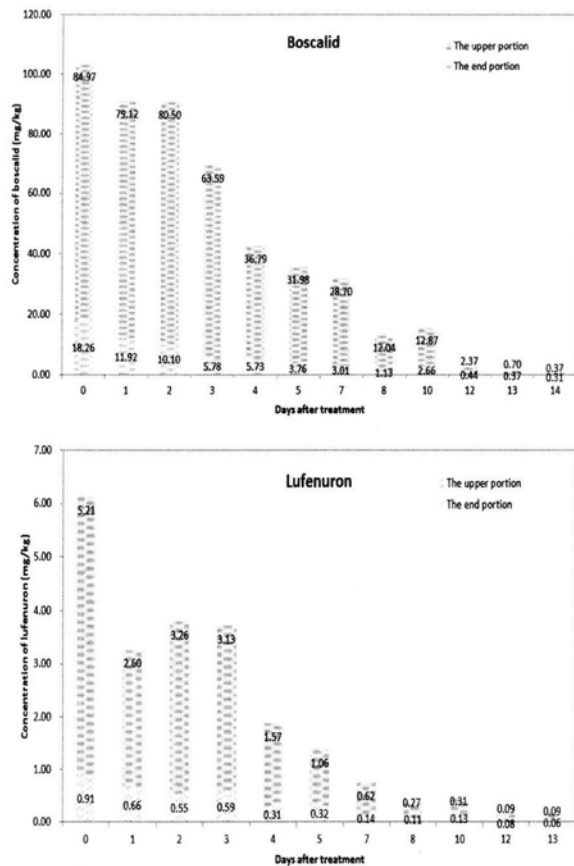


Fig. 2. Comparison of residual amount of boscalid and lufenuron in the end and the upper portion of lettuce during cultivation period.

mg/kg이었고, 약제 살포 후 14일에는 모두 불검출이었고 13일에는 0.06 mg/kg, 0.09 mg/kg으로 나타났다. 약제 살포 후 12회에 걸쳐 시료를 채취하여 나타난 lufenuron의 잔류량 변화에 따른 분포는 Fig. 2와 같이 상추의 끝부분이 윗부분보다 낮게 분포하였다. 이 결과로 회귀식을 산출한 결과는 상추의 끝부분은  $y=0.8301e^{-0.208x}$

( $r^2=0.9472$ ), 윗부분은  $y=5.3598e^{-0.320x}$ ( $r^2=0.9626$ )로 나타났다. 이 식에 의해 산출된 lufenuron의 재배 중 생물학적 반감기는 Table 3과 같이 상추의 끝부분과 윗부분에서 각각 3.33일과 2.17일로 나타났다. 회귀식을 산출하여 구한 생물학적 반감기는 boscalid와 lufenuron 모두 상추의 끝부분이 윗부분보다 길게 나타났는데, 이는 상추의 끝부분에 부착한 농약이 윗부분에 비해 햇빛에 의한 분해와 휘산에 의한 소실 및 증체에 따른 희석효과 등의 영향을 상대적으로 적게 받은 요인으로 추론된다.

### 3.4. 시중 유통 상추의 부위별 농약 잔류량 분포

2010년부터 2013년까지 구리농산물도매시장 내 출하된 상추의 잔류농약 모니터링결과, 총 1,199건 중 194건 (16.2%)이 검출되었고 이 중 20건 (1.7%)이 기준을 초과하였다. 농약성분별 결과는 procymidone 67회, dimethomorph 46회, endosulfan 36회, boscalid 15회, imidacloprid 13회, bifenthrin 8회 등으로 35종에서 266회이 검출되었고, 이 중에서 endosulfan 8회, procymidone 3회, ethaboxam 2회 그리고 EPN, ethoprophos, fenarimol, flutolanil, kresoxim-methyl, lufenuron, metalaxyl 각 1회로 10종에서 20건이 기준을 초과하였다.

재배기간 중 상추의 끝부분과 윗부분에서 boscalid와 lufenuron의 잔류량 변화에 따른 분포는 끝부분이 윗부분보다 낮게 나타났다. 이와 같은 분포 양상을 확인하기 위해 2013년 잔류농약 모니터링 결과 잔류농약이 검출된 상추 중 적측면 9건, 적치마 4건, 청치마 3건으로 총 16건을 조사한 결과 boscalid와 lufenuron을 포함한 농약성분 10종, 23회의 결과 Table 4와 같이 적측면, 적치마, 청치마 모두 끝부분이

Table 3. Regression curves and biological half life of boscalid and lufenuron in the portions of lettuce

| Pesticide | Portion of lettuce | Regression curve      |                | Half life<br>(day) |
|-----------|--------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
|           |                    | Equation              | R <sup>2</sup> |                    |
| Boscalid  | the end portion    | $y=16.862e^{-0.281x}$ | 0.9364         | 2.47               |
|           | the upper portion  | $y=167.74e^{-0.369x}$ | 0.8955         | 1.88               |
| Lufenuron | the end portion    | $y=0.8301e^{-0.208x}$ | 0.9472         | 3.33               |
|           | the upper portion  | $y=5.3598e^{-0.320x}$ | 0.9626         | 2.17               |

Table 4. Comparison of various pesticide residual amounts and water contents in the portions of lettuce

| Variety<br>(leaf color) | Case | Pesticide    | Residual amount<br>(mg/kg) |                                            | Times <sup>a)</sup> | Water content<br>(%)                       |
|-------------------------|------|--------------|----------------------------|--------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------|
| Jeokchukmyeon<br>(red)  | 1    | Boscalid     | 3.592 <sup>b)</sup>        | 5.064 <sup>c)</sup><br>1.170 <sup>d)</sup> | 4.33                | 92.79 <sup>c)</sup><br>95.28 <sup>d)</sup> |
|                         | 2    | Ethaboxam    | 0.352                      | 0.375<br>0.109                             | 3.44                | 93.02<br>95.79                             |
|                         | 3    | Procymidone  | 0.537                      | 0.628<br>0.323                             | 1.94                | 94.10<br>95.65                             |
|                         | 4    | Dimethomorph | 0.949                      | 1.161<br>0.369                             | 3.15                | 92.16                                      |
|                         |      | Procymidone  | 0.097                      | 0.136<br>0.062                             | 2.19                | 93.73                                      |
|                         | 5    | Dimethomorph | 3.321                      | 3.101<br>0.773                             | 4.01                | 93.48                                      |
|                         |      | Procymidone  | 0.077                      | 0.064<br>0.059                             | 1.09                | 94.87                                      |
|                         | 6    | Dimethomorph | 1.374                      | 2.074<br>0.309                             | 6.71                | 92.54<br>94.24                             |
|                         | 7    | Dimethomorph | 5.366                      | 8.999<br>0.799                             | 11.26               | 92.81                                      |
|                         |      | Flutolanil   | 3.471                      | 4.811<br>0.454                             | 10.60               | 94.79                                      |
|                         | 8    | Procymidone  | 0.051                      | 0.061<br>0.021                             | 2.91                | 92.66<br>94.24                             |
|                         | 9    | Diniconazole | 5.429                      | 2.857<br>0.688                             | 4.15                | 91.36<br>94.55                             |
| Jeokchima<br>(red)      | 10   | Azoxystrobin | 0.957                      | 1.984<br>0.839                             | 2.36                | 94.28<br>94.63                             |
|                         | 11   | Azoxystrobin | 1.721                      | 2.613<br>0.712                             | 3.67                | 93.36<br>94.94                             |
|                         | 12   | Ethaboxam    | 0.437                      | 1.513<br>0.367                             | 4.12                | 90.45<br>93.32                             |
|                         | 13   | Dimethomorph | 1.466                      | 3.425<br>1.058                             | 3.24                | 92.50                                      |
|                         |      | Ethaboxam    | 1.327                      | 3.258<br>0.920                             | 3.54                | 93.90                                      |
| Cheongchima<br>(green)  | 14   | Dimethomorph | 2.280                      | 2.562<br>1.181                             | 2.17                | 91.95                                      |
|                         |      | Procymidone  | 0.050                      | 0.054<br>0.039                             | 1.38                | 92.62                                      |
|                         | 15   | Boscalid     | 0.799                      | 0.412<br>0.313                             | 1.32                | 92.27                                      |
|                         |      | Cyazofamid   | 1.329                      | 1.421<br>0.444                             | 3.20                | 93.72                                      |
|                         | 16   | Imidacloprid | 0.579                      | 0.732<br>0.277                             | 2.64                | 93.49                                      |
|                         |      | Procymidone  | 0.158                      | 0.152<br>0.076                             | 2.00                | 94.64                                      |

<sup>a)</sup>Times = Concentration of the upper portion/concentration of the end portion, <sup>b)</sup>Whole lettuce,<sup>c)</sup>The upper portion of lettuce, <sup>d)</sup>The end portion of lettuce



윗부분보다 잔류농도는 낮은 것으로 나타났다. 증량 당 수분함량을 16건에서 측정한 결과는 Table 4와 같이 상추의 윗부분에서  $92.70 \pm 0.94\%$ , 끝부분에서  $94.43 \pm 0.81\%$ 로 상추의 끝부분에서 수분함량이 높게 나타났다.

상추의 부위별 잔류분포 비율은 Table 4와 같이 상추의 윗부분이 끝부분에 비해 1.09-11.26 배가 높았고, 그에 대한 분포 특성을 알아보기 위해 16건에서 23회 검출된 농약성분의 상추 전체 잔류농도와 윗부분과 끝부분의 잔류농도 차이에 대한 배수 간 Pearson's correlation을 수행한 결과는 Fig. 3과 같이 양의 상관관계 (Pearson  $R=0.681$ ,  $p<0.01$ )로 나타났다. 또한 상추의 잔류농도를 1.0 mg/kg 이하( $n=12$ )과 1.0 mg/kg 초과( $n=11$ )로 나눈 후 배수의 평균을 구한 결과는 각각 2.38배와 5.17배로 1.0 mg/kg을 초과한 그룹의 배수가 높게 나타났다. 이를 t-test 실시한 결과 t-값(자유도)은 11.645, 유의 확률은 0.013으로 상추의 전체 농도 1.0 mg/kg 이하와 1.0 mg/kg 초과한 그룹의 농도 간 윗부분과 끝부분의 농도 배수는 차이가 있는 것으로 나타났다. 즉 상추 전체의 잔류농도가 낮을 수록 윗부분과 끝부분의 농도차이가 낮은 양상임을 알 수 있다. 이는 앞에서 살펴본 재배기간 중 상추의 boscalid와 lufenuron의 생물학적 반감기가 상추의 끝부분이 윗부분보다 길게 나타난 결과와 유사한 양상으로 나타났다.

#### 4. 결론

잔류농약 때문에 상추를 먹기 전 끝부분을 제거한 후 섭취하는 사람들은 상추 재배 시 농약을 지상부에서 살포하게 되면 농약 살포액이 상추의 위에서 아래로 흘러 끝부분에 농약이 모여 잔류량이 높을 것이라 추측한다. 하지만 본 연구 결과 상추의 끝부분이 윗부분보다 잔류분포 농도는 낮게 나타났다. 이러한 결과는 살포된 농약의 부착량은 작물의 표면적이나 표면의 성상에 따라 다르게 나타나는데<sup>13)</sup> 상추의 윗부분은 끝부분에 비해 수분함량이 적고 주름이 많아 증량 당 표면적이 넓어 농약의 부착량

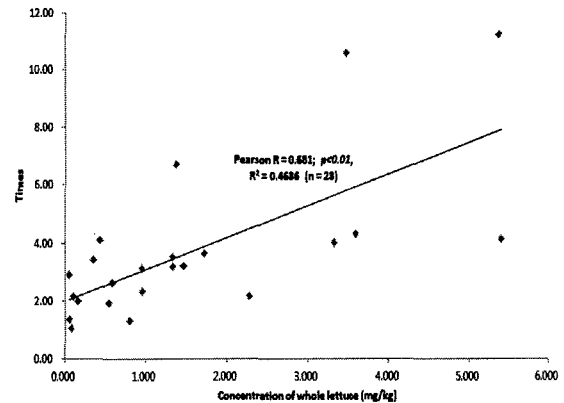


Fig. 3. Correlation between the concentration of whole lettuce and the times of the concentration difference between the upper portion and the end portion.

이 많아져 상추의 윗부분이 끝부분보다 잔류분포 농도가 높은 것으로 판단된다. 향후에는 농약의 제형에 따른 상추의 부위별 잔류 분포에 관한 연구가 수행될 필요가 있다고 사료된다.

#### 참고문헌

1. 최나라 (2007), 채소류 소비현황 및 선호도 조사, 숙명여자대학교 석사학위논문.
2. 김성완 (2010), 일반인들의 채소 기호성에 관한 연구, *계명연구논총*, 28, pp. 87-100.
3. 농촌진흥청 (2006), 상추 유기재배 매뉴얼, pp. 11.
4. 농촌진흥청 (2007), 상추 재배, pp. 26.
5. 고복실, 전태환, 정규생, 이성국 (1996), 세척 방법에 따른 상추중 유기인 잔류농약의 제거효과, *한국농촌의학회지*, 21(2), pp. 159-171.
6. 한영선 (1999), 조리방법에 따른 농산물 중의 잔류농약 제거 효과, *환경연구*, 17, pp. 1-13.
7. 박재홍 (2004), 소비자·생산자·유통업계의 식품안전관련 의식 및 요구사항 조사, 한국농촌경제연구원, C2004-24.
8. 우희동, 이중근, 한기동 (2010), 잔류농약 안전관리 관련 소비자 인식도 조사, *식품과학*

- 과산업, 43(2), pp. 24-40.
9. 한국작물보호협회 (2011), 농약사용지침서.
10. 식품의약품안전처 (2013), 식품공전.
11. 식품의약품안전처 (2012), 식품공전 잔류농약 분석법 실무 해설서(제3판).
12. 박동식, 성기용, 최규일, 허장현 (2005), Kinetic models에 의한 딸기 중 농약의 생물학적 반감기 비교와 생산단계잔류허용기준설정, 농약과학회지, 9(3), pp. 231-236.
13. 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현 (2004), 최신농약학, 시그마프레스(주).

여 백

## Dispersive-Solid Phase Extraction(D-SPE) 전처리 방법을 이용한 포도 및 레드와인의 폴리페놀 함량조사 및 동시분석법 연구

김윤성, 박용배, 황선일, 정홍래, 김운호, 박신희, 조옥현, 채경석, 이진희  
안양농산물검사소

### Simultaneous Analysis and Contents of Polyphenols in Red Wines and Grapes utilized Dispersive-Solid Phase Extraction(D-SPE)

Yun-Sung Kim, Yong-Bae Park, Sun-Il Hwang, Hong-Rae Jung, Woon-Ho Kim, Sin-Hee Park,  
Wook-Hyun Cho, Kyeng-Suk Chae, Jin-Hee Lee  
Anyang Agricultural Products Inspection Center

**Abstract :** This study was conducted to develop the simultaneous analysis method of 17 polyphenols in grapes and red wines utilizing Dispersive-Solid Phase Extraction(D-SPE) as a pretreatment method. The optimum conditions of D-SPE was studied to get a higher extraction efficiency of polyphenols in grapes and red wines, and the quantitative analysis and separation for low molecular weight of polyphenols performed by UPLC / MS / MS with Cadenza CL-C18(2 × 100mm, 3 $\mu$ m). The target samples of 15 grapes and 30 red wines were purchased in Gyeonggi-do. The reagents used Trisodium citrate dihydrate, Disodium hydrogencitrate sesquihydrate, Sodium chloride, anhydrous magnesium sulfate purification process was used, C18, Anhydrous magnesium sulfate, Primary Secondary Amine (PSA) in the extraction process. 50% acetonitrile/ethyl acetate containing 1% acetic acid showed the excellent extraction efficiency as the solvent. Trisodium citrate dihydrate, disodium hydrogencitrate sesquihydrate, sodium chloride and anhydrous magnesium sulfate were the excellent extraction reagent. Anhydrous magnesium sulfate, Primary Secondary Amine (PSA) and C18 showed the good extraction efficiency as the purification reagent. The developed analysis method showed the good recovery rate, LOD and LOQ were 0.0136 ~ 0.4711 mg/kg and 0.0412 ~ 1.4276 mg/kg respectively. The correlation coefficient of the calibration curves showed the linearity of 0.9921 to 0.9999 for the five standard solutions of 0.03 ~ 10 mg/kg. The average contents of grapes from Gyeonggi-do region were epicatechin 0.4039 mg/kg, *trans*-ferulic acid 0.1196 mg/kg, rutin 5.0653 mg/kg and resveratrol 0.2661 mg/kg respectively. The existing analysis method for polyphenols took about 2 hours of extraction time per sample by the multisteps of extraction, concentration and purification process etc. But the extraction method of D-SPE with extraction and purification process could increase the efficiency of analysis by obtaining 20 ~ 30 minutes of extraction time per sample.

**Key words :** D-SPE(Dispersive-Solid Phase Extraction), Polyphenol, LOD, LOQ, linearity.

**요약 :** 포도 및 레드와인의 폴리페놀 함량을 조사하고자 D-SPE(Dispersive-Solid Phase Extraction) 추출기술을 사용하여 17종의 폴리페놀 성분에 대한 동시분석법을 개발하였다. 포도 및 레드와인에 들어있는 폴리페놀의 추출효율을 높이기 위해 D-SPE의 최적화조건을 구하였고, 저분자량 폴리페놀의 분리 및 정량분석은 Cadenza CL-C18(2 × 100mm, 3 $\mu$ m)가 장착된 UPLC/MS/MS를 사용하였으며, 경기도에서 유통판매 되는 포도 15건, 레드와인 30건을 구입하여 사용하였다. 연구결과, 추출 시약 용매는 1% Acetic acid 포함 50% Acetonitrile/ethyl acetate을, 추출시약은 Trisodium citrate dihydrate, Disodium hydrogencitrate sesquihydrate, Sodium chloride, Anhydrous magnesium sulfate를 사용하였으며, 정제시약은 Anhydrous magnesium sulfate, Primary secondary amine(PSA), C<sub>18</sub>을 사용시 효율이 가장 좋았다. 분석법의 유효성을 확보하기 위하여 회수율을 조사한 결과 양호하게 나타났으며, LOD는 0.0136 ~ 0.4711 mg/kg, LOQ는 0.0412 ~ 1.4276 mg/kg으로 나타났다. 검량곡선의 상관계수는 검량선 5개 수준의 농도별 표준용액(0.03 ~ 10 mg/kg)에서 0.9921~0.9999의 직선성을 나타냈다. 경기도 포도는 평균 Epicatechin 0.4039 mg/kg, *trans*-Ferulic acid 0.1196 mg/kg, Rutin 5.0653 mg/kg, Resveratrol 0.2661 mg/kg의 함량을 나타내었다. 기존의 폴리페놀 분석방법은 추출, 농축, 정제의 단계를 거쳐 평균 시료 1건당 약 2시간 정도가 소요되지만, D-SPE 추출방법을 사용하여 농축과정을 제거하고 추출, 정제과정으로만 건당 20 ~ 30분 정도가 소요되어 분석의 효율성이 증대되었다.

**주제어 :** D-SPE, 폴리페놀, LOD, LOQ, 직선성

## 1. 서론

생리활성물질이란 식물체가 자기 자신을 보호하고자 만들어 내는 물질이다. 이러한 물질들은 사람의 몸에 들어오면 유익한 물질로서 효능을 발휘한다. 몸의 면역력을 증강시키는 등 생물학적인 효과를 보여주며 폴리페놀, 카로티노이드, 토코페롤 등 구조적으로 수 천 가지의 다양한 생리활성물질을 포함하고 있다<sup>1-2)</sup>.

벤젠고리( $C_6H_6$ )의 수소 1개가 하이드록시기( $OH$ )로 치환된 물질을 페놀이라 하고, 하이드록시기를 2개 이상 갖고 있는 물질을 polyphenol이라 한다. 폴리페놀은 다가의 Phenol ring을 갖고 있는 화합물로<sup>3)</sup>인체에서의 생리활성이 알려져 있으며 플라보노이드와 비플라보노이드로 나눌 수 있다<sup>4)</sup>.

식물의 2차 대사산물인 폴리페놀은 식물의 색을 나타내는 색소 성분으로, 자외선 등과 같은 외부자극으로부터 식물을 보호한다<sup>5)</sup>.

폴리페놀은 산화방지와 종양세포억제, 자유라디칼 소거 역할을 하며<sup>6)</sup>, 혈소판 응집 억제, 심혈관질환 예방, 항암효과, 알츠하이머병에 의한 뇌손상 예방 역할을 한다<sup>7)</sup>.

식품 내 폴리페놀 화합물은 색, 맛, 향, 냄새 및 산화안정성에 기여한다. 그러나 일반적인 식품의 원료와 폴리페놀 화합물의 함량에 대한 정보는 제한적이다. 이러한 점에서 건강에 유익한 특성을 가진 다양한 식품의 검사는 매우 중요하다. 따라서, 폴리페놀이 건강에 미치는 영향과 식품의 품질에 미치는 영향에 대해 알아보하고자 폴리페놀 검출 및 정량화에 대한 분석방법이 개발 연구되고 있다<sup>8,9)</sup>. 최근 고체-액체 추출(SLE)<sup>10)</sup>, 효소를 이용한 추출<sup>11)</sup>, 열 추출<sup>12)</sup>, 고체상 추출(SPE)<sup>13)</sup>, 미세 고체상 추출(SPME)<sup>14)</sup> 등의 방법은 액/액 추출방법(Liquid/Liquid extraction)의 대체기술로 제안평가되고 있다. 와인의 생물학적 활성인자인 폴리페놀과 트랜스 레스베라트롤의 새로운 정량분석방법으로 초고압 액체크로마토그래피(HPLC)를 통한 분리후 흡착 미세추출(MEPS)법으로 분석하는 방법이 Gonc등에 의해 보고되었다<sup>15)</sup>.

최근 사용되고 있는 추출, 농축, 정제과정의

전처리방법에 있어서의 효율성을 높이고자 추출, 정제과정으로 단순화시킨 D-SPE 신속법이 널리 보급되고 있다. 과일 및 채소의 잔류농약분석에 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)에 의한 추출기술이 Anastassiades 등에 의해 보고되었다<sup>16)</sup>. 전처리과정은 Acetonitrile로 추출한후, NaCl이 포함된  $MgSO_4$ 로 추출/분리하여 마지막으로 D-SPE로 정제하는 방법으로, 식품의 잔류농약분석<sup>17-18)</sup>, 동물의 잔류항생물질<sup>19)</sup> 등 여러분야에 사용되고 있으나 채소및 다른 종류의 폴리페놀에 대한 D-SPE와 결합된 QuEChERS 기법을 사용한 연구는 현재까지는 없는 실정이다.

본 연구에서는 D-SPE 과정을 이용하여 포도와 레드와인의 폴리페놀 추출에 적합한 방법을 개발하고자 한다. 또한 추출용매와 함께 사용되는 완충시약의 추출효율에 영향을 미칠 수 있는 중요한 매개변수를 조사하고 최적화하고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 QuEChERS 방법인 D-SPE 전처리방법을 UPLC/MS/MS에 적용하여 신속·정확한 시험방법을 확립하고 폴리페놀의 선택성 및 재현성을 높이며, 동시 다성분 분석의 가능성을 모색하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 표준품

폴리페놀의 함량분석에 사용된 표준품은 Epigallocatechin, Catechin, Epicatechin, Caffeic acid, Vanillic acid, Syringic acid, *p*-Coumaric acid, *trans*-Ferulic acid, Rutin, Epicatechin gallate, Syringaldehyde, Myricetin, Melatonin, Resveratrol, Quercetin, *trans*-Cinnamic acid, Kaempferol, Sigma-Aldrich (St.Louis, MO, USA)를 사용하였다.

표준용액은 200  $\mu g/mL$ 가 되도록 MeOH로 제조하여 2 mL 튜브에 나누어 냉암소  $-20^{\circ}C$ 에 보관하였다. 이 표준용액을 회석하여 UPLC/MS/MS calibration용액으로 사용하였으며, 포도 및 레드와인 회수를 실험에 사용하였다.

## 2.2. 시약 및 전처리

시료 전처리방법에 사용된 시약은 Disodiumhydrogen citrate sesquihydrate, Trisodium citrate dihydrate, Anhydrous magnesium sulfate, Sodium acetate, Sodium chloride, Primary secondary amine(PSA), Anhydrous magnesium sulfate, C<sub>18</sub> (Agilent Technologies, USA), 이다.

추출 용매는 Acetonitrile(Fisher scientific, Korea), Ethyl acetate(JT·Baker, USA), Methanol(Wako, Japan), Acetic acid(Wako, Japan)를 사용하였다. 용매 여과지는 0.22  $\mu$ m(Waters, Mexico), 여과장치는 58061 Pyrex (Bellefonte, PA, USA), 초순수장치는 Milli-Q ultrapure water purification system을 사용하였다.

추출 및 정제에 사용된 원심분리기는 의료용 냉동원심분리기 Combi-514R(Hanil Science Industrial, Korea), 을 사용하였으며, 질소농축기는 TurboVab LV(Caliper LS, USA),를 사용하였다.

## 2.3. 분석기기

분석기기는 TQD Tenderm Quadrupole MS와 ACQUITY UPLC System(PDA)(Waters, USA)가 사용되었고, 컬럼은 Cadenza CL-C<sub>18</sub>(2 × 100 mm, 3  $\mu$ m), 시료 주입량은 10  $\mu$ L를 주입하여 분석하였다. 컬럼의 오븐 온도는 40℃로 유지하였으며 0.1% Acetic acid가 포함된 5% MeCN(A)와 1% Acetic acid가 포함된 100% MeCN(B)를 이동상으로 사용하였고 유량은 400  $\mu$ L/min, 분석시간은 9분, 이동상의 농도구배조건은 Table. 1과 같다. Selected reaction monitoring을 위해 Electrospray ionization(ESI) 방식으로 이온화하였다. 각 성분의 정량분석을 위한 Product ion 및 Collision energy(CE)는 표준용액을 질량 분석기에 직접 주입하여 선정하였으며 이동상과 함께 표준용액을 주입하면서 UPLC/MS/MS parameter의 조건을 최적화하였다.

Table 1. Gradient condition of HPLC system

| Time(min)         | 0  | 1.0 | 5.0 | 7.0 | 8.0 | 9.0 |
|-------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Mobile Phase A(%) | 60 | 40  | 0.0 | 0.0 | 100 | 100 |
| Mobile Phase B(%) | 40 | 60  | 100 | 100 | 0.0 | 0.0 |

A) 0.1% Acetic acid in 5% MeCN

B) 1% Acetic acid in 100% MeCN

## 2.4. 재료

실험에 사용된 포도 및 레드와인은 경기도내 대형 유통매장에서 2013년 9월~10월에 각각 15건, 30건을 구매하여 사용하였고, 모든 시료에 대하여 3회 반복 실험하였다

## 2.5. 폴리페놀 추출 QuEChERS 과정

### 2.5.1. 추출용매와 완충시약

추출효율을 높이기 위하여 용매는 서로 다른 특성을 가진 Ethyl acetate(EtAc), Acetonitrile(MeCN), MeCN:EtAc (50:50,v/v), 1% Acetic acid 포함 MeCN:EtAc (50:50,v/v)를 사용하였고, 완충시약은 2가지로 S1은 Sodiumacetate 1.5 g, Anhydrous magnesium sulfate 6 g을 사용하였고, S2는 Trisodium citrate dihydrate 1 g, Disodium hydrogencitrate sesquihydrate 0.5 g, Sodium chloride 1 g과 Anhydrous magnesium sulfate 4 g을 사용하였다. 정제과정은 Anhydrous magnesium sulfate 900 mg, Primary Secondary Amine(PSA) 150 mg, C<sub>18</sub> 150 mg을 사용하였다.

### 2.5.2. 추출과 정제

균질화된 포도 추출액과 레드와인 시료 약 10 g을 50 mL PTFE 원심분리튜브에 담아 칭량하고 -20℃에 보관 후 1% Acetic Acid를 포함한 MeCN:EtAc(50:50,v/v) 10 mL를 첨가하여 Vortex mixer로 용매와 시료가 골고루 잘 섞이도록 강하게 흔들어준 다음 Trisodium citrate dihydrate 1 g, Disodium hydrogencitrate sesquihydrate 0.5 g, Sodium chloride 1 g, Anhydrous magnesium sulfate 4 g을 첨가하여 약 1분간 흔들어 시료와 시약이 잘 섞일 수 있도록 하여 원심분리(5000rpm)과정을 3

분간 실시하였다.

극성유기산, 극성지방 안료, 당분과 지방산 제거를 위해 Primary secondary amine(PSA) 150 mg이, 지질과 같은 비극성 간섭 물질 제거를 위해 C<sub>18</sub> 150 mg, Anhydrous magnesium sulfate 900 mg이 들어있는 15 mL D-SPE 정제 튜브에 원심분리후의 상등액 6 mL을 취한 후, 약 1분 동안 강하게 흔들어 준다. 이를 다시 2분간 원심분리(3000rpm)실시하여 상등액 3 mL을 취해 질소로 농축하고, 최종 이동상(0.1% Acetic acid 포함5% MeCN) 500  $\mu$ L로 정용하여 0.22  $\mu$ m Millipore PTFE filter membrane으로 여과한 것을 UPLC/MS/MS 분석 시료로 하였다.

### 2.5.3. 회수율, 검출한계 및 정량한계

각 폴리페놀 성분의 회수율은 균질화된 포도 추출액과 레드와인에 표준용액을 첨가하여 각각의 농도가 1, 2, 5 mg/kg이 되도록 한 시료와 동일 표준용액을 첨가하지 않은 시료를 동시에 전처리하여 UPLC/MS/MS로 3회 반복 분석하였고, 표준용액 첨가시료의 폴리페놀 함량에서 표준용액 미첨가시료의 폴리페놀 함량을 제외하여 회수율을 확인하였다.

검출한계(Limit of detection, LOD)와 정량한계(Limit of quantification, LOQ)는 5개 농도의 표준용액을 분석한 결과를 ICH(International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use)에서 제시한 산출방법에 따라 구하였다.

$$LOD=3.3\delta/S$$

$$LOQ=10\delta/S$$

$\delta$  = The standard deviation of the response

S = The slope of the calibration curve

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 추출용매 및 완충시약 비교분석

포도와 레드와인 시료의 높은 추출효율을 얻기 위해 MeCN, EtAc, MeCN:EtAc (50:50,v/v), 1%

Acetic acid포함 MeCN:EtAc (50:50,v/v)의 서로 다른 용매를 사용하여 intensity와 response 값을 평가했다.

추출효율은 Fig. 1.에서와 같이 여러용매 중 1% Acetic acid를 포함한 MeCN:EtAc (50:50,v/v)용매가 추출이 가장 잘되는 것으로 나타났다. 반대로, MeCN은 제일 낮은 추출효율을 보이는 용매로 나타났다. 이런 결과로 모든 추출과정에 1% Acetic acid를 포함한 MeCN:EtAc (50:50, v/v)를 사용하였다.

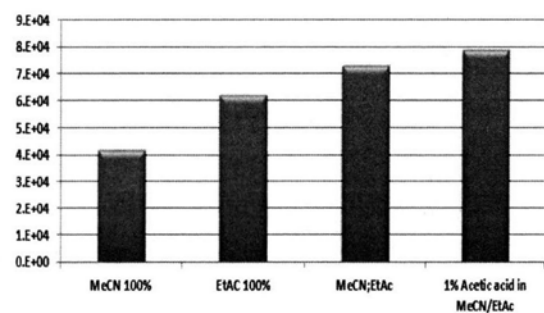


Fig. 1. Comparison of average peak area response obtained with different extractive solvents: MeOH, EtAc, MeCN:EtAc(50:50, v/v), 1%Acetic acid in MeCN:EtAc(50:50, v/v).

폴리페놀 17종의 Retention times과 크로마토그램은 Fig. 2.에 나타내었다. 두 개의 서로 다른 완충시약을 비교한 폴리페놀 농도는 Fig. 3.에 나타내었다. 포도의 Catechin, Epicatechin, *p*-Coumaric acid, Syringaldehyde, Resveratrol, *trans*-Cinnamic acid 레드와인의 Catechin, Epicatechin, Vanillic acid, *p*-Coumaric acid, *trans*-Ferulic acid, Rutin, Syringaldehyde, Resveratrol, *trans*-Cinnamic acid는 S1과 S2 완충시약으로 비교 실험한 결과, 두 완충시약에 크게 영향을 받지 않았고 비슷한 intensity와 response값을 나타내었다.

폴리페놀 평균 면적은 Trisodium citrate dihydrate, Disodium hydrogencitrate sesquihydrate, Sodium-chloride Anhydrous magnesium sulfate를 사용한 S2가 높았으며, 모든 추출실험에 S2를 사용하였다.

정제과정은 Anhydrous magnesium sulfate 900 mg, Primary Secondary Amine(PSA) 150 mg, C<sub>18</sub> 150 mg을 사용하였다.

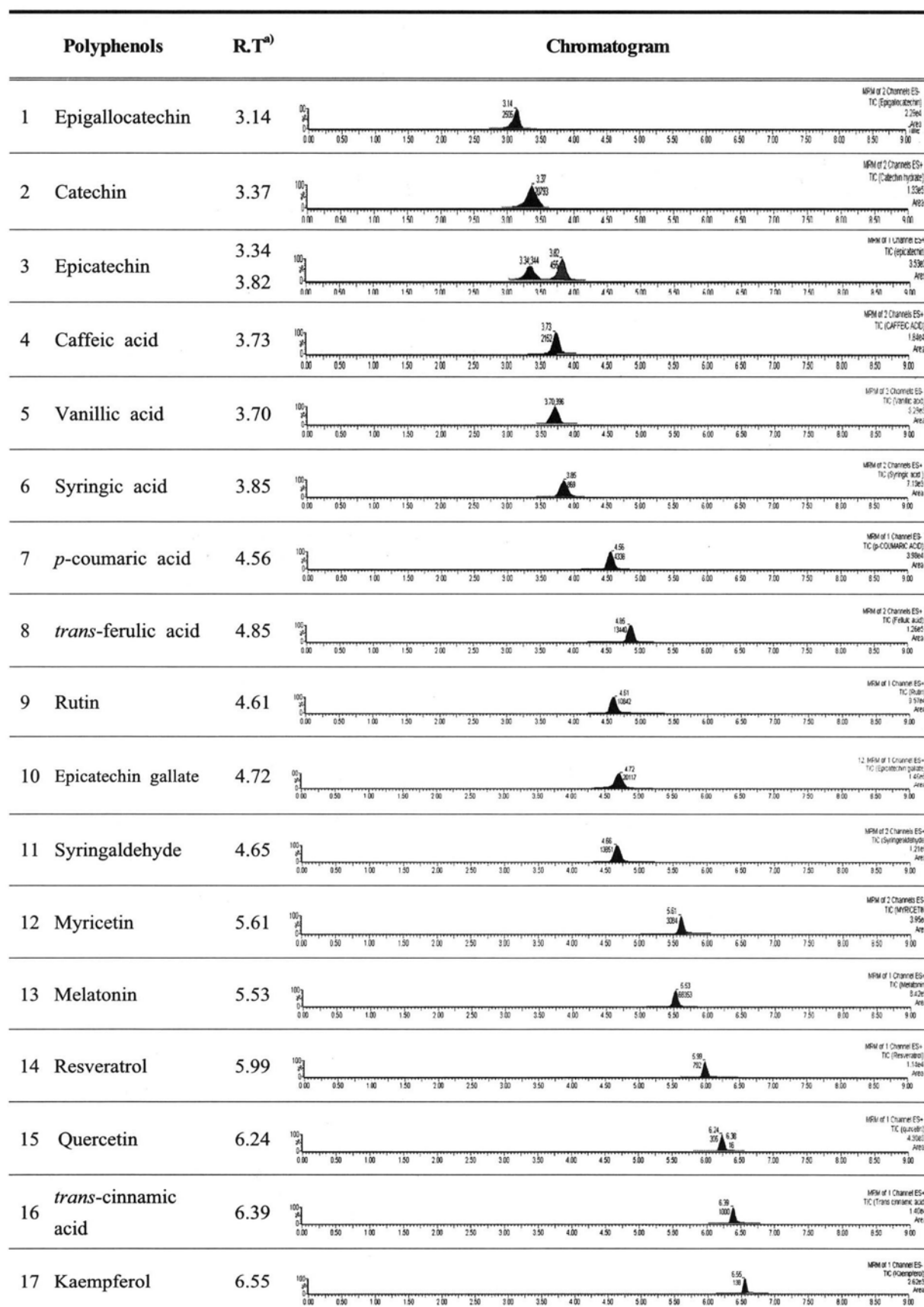


Fig. 2. Chromatogram of 17 polyphenols standard solution.

<sup>a)</sup>Retention time(min)



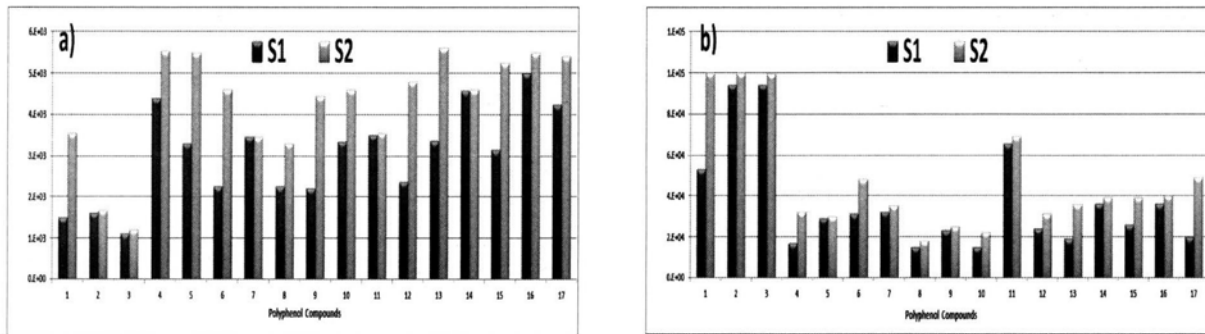


Fig. 3. Comparison of average peak area response obtained by using two different sets of buffered salts on the extraction/partitioning mechanism from grape (a) and redwine (b).

S1 :  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (1.5 g),  $\text{MgSO}_4$  (6 g). S2 :  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (1 g),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_8$  (0.5 g),  $\text{NaCl}$  (1 g) and  $\text{MgSO}_4$  (4 g). The numbers correspond to polyphenols described in Fig. 2.

### 3.2. UPLC/MS/MS 조건 검토

UPLC/MS/MS 조건을 확립하기 위해 각 성분의 표준용액(1 mg/kg)을 개별적으로 질량분석기에 직접 주입하여 ESI Positive & Negative mode에서의 이온화 조건을 검토하였다. Catechin, Epicatechin, Caffeic acid, Vanillic acid, Syringic acid, *trans*-Ferulic acid, Rutin, Epicatechin gallate, Syringaldehyde, Melatonin, Resveratrol, *trans*-Cinnamic acid 는 Positive ion mode, Epigallocatechin, *p*-Coumaric acid, Myricetin, Quercetin, Kaempferol은 Negative ion mode에서 높은 감도를 나타내었으며, 각 폴리페놀 성분의 이온화된 Parent ion과 Product ion으로의 Transition condition을 검토하여 Product ion에 대한 최적의 UPLC/MS/MS 조건을 선정하였으며, Table 2와 같다. Spray voltage는 Positive mode 3,200 V, Negative mode 2,800 V, Desolvation gas flow 780 L/hr, Auxiliary gas flow 50 L/hr, Source temperature 130°C, Collision gas Pressure 1.5 mTorr, Desolvation temperature 360°C로 설정하였다.

### 3.3. 직선성

폴리페놀 17종의 표준용액을 0.3~10mg/kg의 농도로 조제 후 UPLC/MS/MS로 분석하여 검량선을 작성한 폴리페놀 성분별 equation은 Table 3에 나타내었다. 상관계수( $R^2$ ) 0.9921~0.9999로 양호한 직선성을 확인할 수 있었다.

Table 3. Linearity of 17 polyphenols

| Polyphenols                 | Equation              | $R^2$  |
|-----------------------------|-----------------------|--------|
| Epigallocatechin            | $Y=466.7 x + 13.184$  | 0.9998 |
| Catechin                    | $Y=2259 x + 759.47$   | 0.9972 |
| Epicatechin                 | $Y=130.19 x + 24.387$ | 0.9999 |
| Caffeic acid                | $Y=112.15 x - 7.3334$ | 0.9999 |
| Vanillic acid               | $Y=183.6 x - 1.4918$  | 0.9990 |
| Syringic acid               | $Y=427.17 x - 15.153$ | 0.9985 |
| <i>p</i> -Coumaric acid     | $Y=271.23 x + 159.03$ | 0.9997 |
| <i>trans</i> -Ferulic acid, | $Y=419.91 x + 28.111$ | 0.9986 |
| Rutin                       | $Y=1272.1 x - 228.62$ | 0.9994 |
| Epicatechin gallate         | $Y=5964 x + 154.37$   | 0.9999 |
| Syringaldehyde              | $Y=6912 x - 39.744$   | 0.9996 |
| Myricetin                   | $Y=780.36 x + 71.388$ | 0.9990 |
| Melatonin                   | $Y=35154 x - 292.53$  | 0.9995 |
| Resveratrol                 | $Y=270.75 x - 0.4938$ | 0.9994 |
| Quercetin                   | $Y=146.09 x + 3.8525$ | 0.9993 |
| <i>trans</i> -Cinnamic acid | $Y=600.2 x + 21.121$  | 0.9921 |
| Kaempferol                  | $Y=78.168 x + 6.4665$ | 0.9994 |

**Table 2. UPLC/MS/MS conditions for 17 Polyphenols**

| Polyphenols                 | MW  | Parent ion(m/z) | Product ion | CV | Polarity |
|-----------------------------|-----|-----------------|-------------|----|----------|
| Epigallocatechin            | 306 | 305             | 125         | 30 | Negative |
|                             |     |                 | 167         | 30 |          |
| Catechin                    | 290 | 291             | 123         | 20 | Positive |
|                             |     |                 | 139         | 20 |          |
| Epicatechin                 | 290 | 291             | 123         | 20 | Positive |
| Caffeic acid                | 180 | 181             | 135         | 14 | Positive |
|                             |     |                 | 163         | 15 |          |
| Vanillic acid               | 167 | 168             | 108         | 20 | Positive |
|                             |     |                 | 152         | 20 |          |
| Syringic acid               | 198 | 199             | 125         | 25 | Positive |
|                             |     |                 | 140         | 25 |          |
| <i>p</i> -Coumaric acid     | 164 | 163             | 119         | 30 | Negative |
| <i>trans</i> -Ferulic acid  | 194 | 195             | 145         | 25 | Positive |
|                             |     |                 | 177         | 25 |          |
| Rutin                       | 610 | 611             | 303         | 20 | Positive |
| Epicatechin gallate         | 442 | 443             | 123         | 20 | Positive |
| Syringaldehyde              | 182 | 183             | 95          | 25 | Positive |
|                             |     |                 | 123         | 25 |          |
| Myricetin                   | 318 | 317             | 137         | 25 | Negative |
|                             |     |                 | 151         | 25 |          |
| Melatonin                   | 232 | 233             | 174         | 20 | Positive |
| Resveratrol                 | 228 | 229             | 107         | 35 | Positive |
| Quercetin                   | 302 | 303             | 153         | 35 | Negative |
| <i>trans</i> -Cinnamic acid | 148 | 149             | 103         | 15 | Positive |
| Kaempferol                  | 286 | 285             | 93          | 30 | Negative |

### 3.4. 회수율, 검출한계 및 정량한계

포도(Grape)와 레드와인(Red wine)에서의 회수율 측정은 포도는 폴리페놀 함량이 적은 거봉포도 추출액을 사용하였으며, 레드와인은 폴리페놀 함량이 적은 시료를 선정 한 후 표준용액을 첨가하여 각 표준물질의 농도가 1, 2, 5 mg/kg이 되도록 하였다. 동일 표준용액을 첨가하지 않은 시료도 동시에 전처리하여 UPLC/MS/MS로 3회 반복 분석하여 폴리페놀 함량을 제외한 값을 측정하였다. 기기적 검출한계와 정량한계는 Table 4에 나타내었고, 폴리페놀 17종의 표준용액을 단계적으로 희석하여 검출하였다. 검출한계(LOD)는 0.0136 ~ 0.4711 mg/kg, 정량한계(LOQ)는 0.0412 ~ 1.4276 mg/kg이었다. 회수율(recovery)은 Table 5에 나타낸 바와 같이 포도는 Epigallocatechin 80.5 ~ 90.4%, Catechin 82.3 ~ 95.2%, Epicatechin 85.6 ~ 98.5%, Caffeic acid 82.3 ~ 97.6%, Vanillic acid 84.5 ~ 97.8%, Syringic acid 87.4 ~ 98.6%, *p*-Coumaric acid 89.2 ~ 95.8%, *trans*-Ferulic acid 95.9 ~ 98.3%,

**Table 4. LOD and LOQ of the 17 polyphenols**

| Polyphenols                 | LOD <sup>a)</sup><br>(mg/kg) | LOQ <sup>b)</sup><br>(mg/kg) |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Epigallocatechin            | 0.0145                       | 0.0440                       |
| Catechin                    | 0.4711                       | 1.4276                       |
| Epicatechin                 | 0.1561                       | 0.4783                       |
| Caffeic acid                | 0.1363                       | 0.4130                       |
| Vanillic acid               | 0.0416                       | 0.1260                       |
| Syringic acid               | 0.0510                       | 0.1560                       |
| <i>p</i> -Coumaric acid     | 0.2231                       | 0.6760                       |
| <i>trans</i> -Ferulic acid  | 0.0152                       | 0.0462                       |
| Rutin                       | 0.3267                       | 0.9900                       |
| Epicatechin gallate         | 0.0136                       | 0.0412                       |
| Syringaldehyde              | 0.0170                       | 0.0520                       |
| Myricetin                   | 0.2995                       | 0.9075                       |
| Melatonin                   | 0.0196                       | 0.0595                       |
| Resveratrol                 | 0.0331                       | 0.1002                       |
| Quercetin                   | 0.2564                       | 0.7770                       |
| <i>trans</i> -Cinnamic acid | 0.0854                       | 0.2588                       |
| Kaempferol                  | 0.0483                       | 0.1462                       |

<sup>a)</sup> LOD: Limit of detection

<sup>b)</sup> LOQ: Limit of quantification

Table 5. Recovery of 17 polyphenols (n=3)

| Polyphenols                 | Conc (mg/kg) | Grape       |        | Red wine    |        |
|-----------------------------|--------------|-------------|--------|-------------|--------|
|                             |              | Recovery(%) | RSD(%) | Recovery(%) | RSD(%) |
| Epigallocatechin            | 1.0          | 80.5        | 2.7    | 86.2        | 2.6    |
|                             | 2.0          | 80.2        | 1.3    | 84.2        | 1.6    |
|                             | 5.0          | 90.4        | 2.2    | 88.7        | 2.2    |
| Catechin                    | 1.0          | 82.3        | 3.2    | 88.1        | 2.7    |
|                             | 2.0          | 85.7        | 2.3    | 91.4        | 2.3    |
|                             | 5.0          | 95.2        | 3.5    | 96.1        | 2.1    |
| Epicatechin                 | 1.0          | 85.6        | 3.3    | 88.8        | 2.8    |
|                             | 2.0          | 95.2        | 2.1    | 80.3        | 3.4    |
|                             | 5.0          | 98.5        | 1.2    | 95.8        | 1.8    |
| Caffeic acid                | 1.0          | 82.3        | 2.5    | 82.4        | 2.7    |
|                             | 2.0          | 92.5        | 3.2    | 84.5        | 2.6    |
|                             | 5.0          | 97.6        | 2.6    | 88.2        | 2.3    |
| Vanillic acid               | 1.0          | 84.5        | 2.5    | 89.3        | 2.1    |
|                             | 2.0          | 90.2        | 2.3    | 91.6        | 0.4    |
|                             | 5.0          | 97.8        | 2.2    | 93.8        | 1.2    |
| Syringic acid               | 1.0          | 87.4        | 3.3    | 83.5        | 3.5    |
|                             | 2.0          | 96.2        | 0.7    | 89.5        | 2.3    |
|                             | 5.0          | 98.6        | 1.8    | 93.6        | 0.7    |
| <i>p</i> -Coumaric acid     | 1.0          | 89.2        | 2.4    | 81.8        | 1.5    |
|                             | 2.0          | 90.6        | 2.8    | 80.1        | 1.6    |
|                             | 5.0          | 95.8        | 1.3    | 85.4        | 3.5    |
| <i>trans</i> -Ferulic acid  | 1.0          | 95.9        | 2.5    | 88.2        | 2.8    |
|                             | 2.0          | 96.6        | 1.2    | 87.2        | 1.2    |
|                             | 5.0          | 98.3        | 0.9    | 95.6        | 1.4    |
| Rutin                       | 1.0          | 85.3        | 2.3    | 80.7        | 1.6    |
|                             | 2.0          | 95.3        | 2.6    | 85.9        | 2.5    |
|                             | 5.0          | 98.2        | 2.5    | 90.4        | 2.0    |
| Epicatechin gallate         | 1.0          | 87.7        | 3.3    | 80.9        | 1.6    |
|                             | 2.0          | 90.3        | 2.8    | 82.0        | 2.3    |
|                             | 5.0          | 92.5        | 1.7    | 98.5        | 1.3    |
| Syringaldehyde              | 1.0          | 84.5        | 2.8    | 85.3        | 1.9    |
|                             | 2.0          | 87.4        | 3.3    | 86.9        | 1.8    |
|                             | 5.0          | 95.3        | 4.3    | 91.4        | 2.0    |
| Myricetin                   | 1.0          | 90.4        | 2.7    | 94.2        | 2.5    |
|                             | 2.0          | 93.2        | 2.1    | 95.1        | 1.5    |
|                             | 5.0          | 99.2        | 2.9    | 97.2        | 0.7    |
| Melatonin                   | 1.0          | 89.2        | 2.8    | 91.0        | 2.5    |
|                             | 2.0          | 92.5        | 1.5    | 92.6        | 1.5    |
|                             | 5.0          | 97.3        | 2.9    | 98.7        | 2.1    |
| Resveratrol                 | 1.0          | 85.9        | 2.3    | 81.3        | 2.8    |
|                             | 2.0          | 92.5        | 1.9    | 86.8        | 2.5    |
|                             | 5.0          | 96.8        | 2.3    | 94.3        | 0.9    |
| Quercetin                   | 1.0          | 87.2        | 2.5    | 87.9        | 2.6    |
|                             | 2.0          | 94.5        | 2.0    | 92.2        | 1.9    |
|                             | 5.0          | 97.3        | 2.3    | 98.6        | 2.3    |
| <i>trans</i> -Cinnamic acid | 1.0          | 82.5        | 2.8    | 85.9        | 2.3    |
|                             | 2.0          | 85.3        | 1.2    | 87.6        | 1.9    |
|                             | 5.0          | 97.5        | 1.9    | 92.6        | 2.1    |
| Kaempferol                  | 1.0          | 87.5        | 2.0    | 95.2        | 2.1    |
|                             | 2.0          | 90.5        | 2.9    | 98.1        | 2.3    |
|                             | 5.0          | 98.7        | 1.5    | 102.4       | 1.5    |

Rutin 85.3 ~ 98.2%, Epicatechin gallate 87.7 ~ 92.5%, Syringaldehyde 84.5 ~ 95.3%, Myricetin 90.4 ~ 99.2%, Melatonin 89.2 ~ 97.3%, Resveratrol 85.9 ~ 96.8%, Quercetin 87.2 ~ 97.3%, *trans*-Cinnamic acid 82.5 ~ 97.5%, Kaempferol 87.5 ~ 98.7% 이었고,

레드와인은 Epigallocatechin 86.2 ~ 88.7%, Catechin 88.1 ~ 96.1%, Epicatechin 88.8 ~ 95.8%, Caffeic acid 82.4 ~ 88.2%, Vanillic acid 89.3 ~ 93.8%, Syringic acid 83.5 ~ 93.6%, *p*-Coumaric acid 81.8 ~ 85.4%, *trans*-Ferulic acid 88.2 ~ 95.6%, Rutin 80.7 ~ 90.4%, Epicatechin gallate 80.9 ~ 98.5%, Syringaldehyde 85.3 ~ 91.4%, Myricetin 94.2 ~ 97.2%, Melatonin 91.0 ~ 98.7%, Resveratrol 81.3~94.3%, Quercetin 87.9 ~ 98.6%, *trans*-Cinnamic acid 85.9 ~ 92.6%, Kaempferol 95.2 ~ 102.4%의 회수율을 보였다.

AOAC official methods of Analysis에서 제시한 성능기준(performance criterial)은 75 ~ 120%(1 ug/g농도)으로 본 실험 17종 폴리페놀 회수율은 이를 만족시키는 범위 내에 있는 것으로 판단된다<sup>20)</sup>.

### 3.5. 폴리페놀 함량

시중 유통중인 포도 (경기도 5건, 타지역 8건, 외국산 2건)15건과 외국산 레드와인 30건을 대상으로 폴리페놀 17종의 함량을 조사한 결과는 Table 6,7에 나타내었다. 포도의 경우 Epigallocatechin, Catechin, Caffeic acid, Vanillic acid, Syringic acid, *p*-Coumaric acid, Syringaldehyde, Myricetin, Melatonin, Quercetin, *trans*-Cinnamic acid, Kaempferol은 정량한계 이하로 나타나서 Not Detected(N.D.) 처리하였다.

이중 경기도 포도는 평균 Epicatechin 0.4039 mg/kg, *trans*-Ferulic acid 0.1196 mg/kg, Rutin 5.0653 mg/kg, Resveratrol 0.2661 mg/kg의 함량을 나타냈다. 경기지역 외 포도는 0.4393 mg/kg, *trans*-Ferulic acid 0.1105 mg/kg, Rutin 9.1932 mg/kg, Epicatechin gallate 0.0086 mg/kg, Resveratrol 0.2681 mg/kg의 함량을 나타내었고, 외국산의 경우는 Epicatechin, Rutin, Epicatechin gallate가 정량한계(N.D.) 이하로 나타났고, *trans*-Ferulic acid 함량은 국내산의 평균보다 낮은 0.0412 mg/kg으로 나타났고, Resveratrol은 0.4305 mg/kg으로 국내산

보다 높은 함량을 나타내었다.

레드와인은 생산국별로 제품 5개씩을 무작위로 수거하여 폴리페놀 평균 함량 조사결과 Epicatechin gallate, Melatonin, *trans*-Cinnamic acid등은 정량한계 이하의 결과를 나타내어 Not Detected(N.D.)처리하였고, Epigallocatechin은 F국가 생산품 0.2368 mg/kg으로 높게 나타났으며, A국가 생산품은 0.0772 mg/kg으로 낮게 나타났다. Catechin은 D국가 12.2738 mg/kg으로 높게, F국가 4.2413 mg/kg으로 낮게 나타났다. Epicatechin은 E국가 9.1406 mg/kg으로 높게, B국가 4.132 mg/kg으로 낮게 나타났다. Caffeic acid는 E국가 3.2335 mg/kg으로 높게, A국가 1.1319 mg/kg으로 낮게 나타났다. Vanillic acid는 B국가 0.1855 mg/kg으로 높게, A국가 0.336 mg/kg으로 낮게 나타났다. Syringic acid는 E국가 0.5311 mg/kg으로 높게, C국가 0.1531 mg/kg으로 낮게 나타났다. *p*-Coumaric acid는 A국가 3.882 mg/kg으로 높게, C국가 1.0602 mg/kg으로 낮게 나타났다. *trans*-Ferulic acid는 E국가 0.4692mg/kg으로 높게, A국가 0.1258 mg/kg으로 낮게 나타났다.

Rutin은 E국가 1.2334 mg/kg으로 높게, C국가 0.2338 mg/kg으로 낮게 나타났다. Syringaldehyde는 A국가 0.0511 mg/kg으로 높게, C, E, F 국가는 N.D.로 나타났다. Myricetin은 A국가 2.9793 mg/kg으로 높게, C국가 0.7145 mg/kg으로 낮게 나타났다. Resveratrol은 E국가 0.9146 mg/kg으로 높게, C국가 0.3243 mg/kg으로 낮게 나타났다. Quercetin은 A국가 생산품 3.7771 mg/kg으로 높게 나타났으며, F국가는 N.D.로 나타났다. *trans*-Cinnamic acid와 Melatonin은 6개국 모두 N.D.로 나타났다. Kaempferol은 A국가 0.3957 mg/kg으로 높게 나타났으며, F국가 생산품은 N.D.로 나타났다. 또한 국가별 폴리페놀 함량은 A국가 Vanillic acid, *p*-Coumaric acid, Syringaldehyde, Myricetin, Quercetin, Kaempferol, D국가 Catechin, E국가 Epicatechin, Caffeic acid, Syringic acid, *trans*-Ferulic acid, Rutin, Resveratrol, F국가 Epigallocatechin이 가장 높았다.

Table 6. Analytical results of 5 Polyphenols in Grapes

| Polyphenols                | Domestic             |                        | Foreign<br>(n=2) |
|----------------------------|----------------------|------------------------|------------------|
|                            | Gyeonggi-do<br>(n=5) | Other regions<br>(n=8) |                  |
| Epicatechin                | Mean(mg/kg)          | 0.4039                 | 0.4393           |
|                            | Range(mg/kg)         | N.D. ~ 0.6735          | N.D. ~ 0.9105    |
|                            |                      |                        | N.D.             |
| <i>trans</i> -Ferulic acid | Mean(mg/kg)          | 0.1196                 | 0.1105           |
|                            | Range(mg/kg)         | 0.0987 ~ 0.1344        | N.D. ~ 0.1936    |
|                            |                      |                        | N.D. ~ 0.0824    |
| Rutin                      | Mean(mg/kg)          | 5.0653                 | 7.1932           |
|                            | Range(mg/kg)         | 1.34553 ~ 12.5134      | N.D. ~ 15.0172   |
|                            |                      |                        | N.D.             |
| Epicatechin gallate        | Mean(mg/kg)          |                        | 0.0086           |
|                            | Range(mg/kg)         | N.D.                   | N.D. ~ 0.0430    |
|                            |                      |                        | N.D.             |
| Resveratrol                | Mean(mg/kg)          | 0.2661                 | 0.2681           |
|                            | Range(mg/kg)         | N.D. ~ 0.9062          | N.D. ~ 0.6923    |
|                            |                      |                        | N.D. ~ 0.8611    |

**Table 7. Analytical results of 17 Polyphenols in Red wines**

| Polyphenols                 |              | A(n=5)          | B(n=5)          | C(n=5)          | D(n=5)           | E(n=5)           | F(n=5)           |
|-----------------------------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Epigallocatechin            | Mean(mg/kg)  | 0.0772          | 0.1075          | 0.1009          | 0.1536           | 0.1649           | 0.2368           |
|                             | Range(mg/kg) | 0.056 ~ 0.1001  | N.D. ~ 0.1823   | 0.0523 ~ 0.1601 | 0.1081 ~ 0.3162  | 0.1223 ~ 0.2838  | 0.1521 ~ 0.3341  |
| Catechin                    | Mean(mg/kg)  | 5.9538          | 6.1866          | 7.5306          | 12.2738          | 10.7569          | 4.2413           |
|                             | Range(mg/kg) | 4.7089 ~ 8.1044 | 0.3386 ~ 8.9382 | 5.0398 ~ 9.8656 | 8.6656 ~ 14.6904 | 4.9673 ~ 16.046  | 2.5348 ~ 5.9986  |
| Epicatechin                 | Mean(mg/kg)  | 5.8929          | 4.132           | 4.4299          | 7.367            | 9.1406           | 7.7901           |
|                             | Range(mg/kg) | 4.5973 ~ 7.5354 | N.D. ~ 6.7744   | 3.0454 ~ 5.6907 | 4.6009 ~ 9.4724  | 7.3592 ~ 10.5771 | 4.4383 ~ 12.3667 |
| Caffeic acid                | Mean(mg/kg)  | 1.1319          | 1.4863          | 2.5139          | 2.7276           | 3.2335           | 3.203            |
|                             | Range(mg/kg) | 0.8098 ~ 1.6387 | 1.0099 ~ 1.7281 | 1.3828 ~ 3.6328 | 1.7971 ~ 4.188   | 2.3216 ~ 4.2415  | 1.4904 ~ 5.109   |
| Vanillic acid               | Mean(mg/kg)  | 0.336           | 0.1855          | 0.2262          | 0.284            | 0.2641           | 0.2633           |
|                             | Range(mg/kg) | 0.2033 ~ 0.4138 | N.D. ~ 0.4064   | N.D. ~ 0.3797   | 0.247 ~ 0.3093   | 0.2203 ~ 0.3358  | 0.1599 ~ 0.3323  |
| Syringic acid               | Mean(mg/kg)  | 0.4553          | 0.4921          | 0.1531          | 0.4269           | 0.5311           | 0.4906           |
|                             | Range(mg/kg) | 0.3495 ~ 0.6032 | N.D. ~ 0.7951   | N.D. ~ 0.5169   | N.D. ~ 0.8084    | 0.3376 ~ 0.7483  | N.D. ~ 0.6847    |
| <i>p</i> -Coumaric acid     | Mean(mg/kg)  | 3.882           | 2.1245          | 1.0602          | 1.1173           | 1.2066           | 1.3647           |
|                             | Range(mg/kg) | 1.3781 ~ 6.932  | 1.0678 ~ 4.8443 | 0.7282 ~ 1.4661 | N.D ~ 2.1328     | 0.7623 ~ 2.0979  | 1.1332 ~ 1.5642  |
| <i>trans</i> -Ferulic acid  | Mean(mg/kg)  | 0.1258          | 0.2808          | 0.1857          | 0.3845           | 0.4692           | 0.357            |
|                             | Range(mg/kg) | 0.0713 ~ 0.1697 | 0.0545 ~ 0.5163 | 0.03 ~ 0.5044   | 0.1449 ~ 0.694   | 0.0627 ~ 0.789   | 0.2674 ~ 0.4703  |
| Rutin                       | Mean(mg/kg)  | 0.7177          | 0.2426          | 0.2338          | 0.6626           | 1.2334           | 0.4848           |
|                             | Range(mg/kg) | N.D. ~ 1.2683   | N.D. ~ 1.2129   | N.D. ~ 1.1691   | N.D. ~ 1.8877    | N.D. ~ 1.8815    | N.D. ~ 1.2236    |
| Epicatechin gallate         | Mean(mg/kg)  | N.D.            | N.D.            | N.D.            | N.D.             | N.D.             | N.D.             |
|                             | Range(mg/kg) |                 |                 |                 |                  |                  |                  |
| Syringaldehyde              | Mean(mg/kg)  | 0.0511          | 0.0152          |                 | 0.028            |                  |                  |
|                             | Range(mg/kg) | N.D. ~ 0.0845   | N.D. ~ 0.0759   | N.D.            | N.D. ~ 0.1401    | N.D.             | N.D.             |
| Myricetin                   | Mean(mg/kg)  | 2.9793          | 1.7542          | 0.7145          | 1.0671           | 1.7041           | 0.8546           |
|                             | Range(mg/kg) | 2.6031 ~ 3.666  | N.D ~ 3.8244    | N.D ~ 1.2937    | N.D ~ 1.7073     | 1.4077 ~ 1.9989  | N.D ~ 1.6145     |
| Melatonin                   | Mean(mg/kg)  |                 |                 |                 |                  |                  |                  |
|                             | Range(mg/kg) | N.D.            | N.D.            | N.D.            | N.D.             | N.D.             | N.D.             |
| Resveratrol                 | Mean(mg/kg)  | 0.4372          | 0.3648          | 0.3243          | 0.5817           | 0.9146           | 0.3852           |
|                             | Range(mg/kg) | 0.2981 ~ 0.524  | N.D. ~ 0.807    | 0.1239 ~ 0.7242 | 0.3115 ~ 1.0434  | N.D. ~ 3.0367    | 0.106 ~ 0.6636   |
| Quercetin                   | Mean(mg/kg)  | 3.7771          | 2.2593          | 1.4437          | 0.2262           | 0.5459           |                  |
|                             | Range(mg/kg) | 2.028 ~ 4.9583  | N.D. ~ 3.9564   | 0.7881 ~ 2.5964 | N.D ~ 1.1311     | N.D ~ 0.9424     | N.D.             |
| <i>trans</i> -Cinnamic acid | Mean(mg/kg)  |                 |                 |                 |                  |                  |                  |
|                             | Range(mg/kg) | N.D.            | N.D.            | N.D.            | N.D.             | N.D.             | N.D.             |
| Kaempferol                  | Mean(mg/kg)  | 0.3957          | 0.1409          | 0.22            | 0.0696           | 0.1738           |                  |
|                             | Range(mg/kg) | N.D. ~ 0.6402   | N.D. ~ 0.268    | 0.1042 ~ 0.4342 | 0.0288 ~ 0.1442  | N.D. ~ 0.3709    | N.D.             |

#### 4. 결 론

국내에서 유통되고 있는 포도 15건 및 레드와인 30건을 대상으로 Dispersive-Solid Phase Extraction(D-SPE) 추출 기술과 폴리페놀 추출 효율을 향상시키는 방법을 개발하고 이용하여 17종의 폴리페놀 함량을 조사하였다.

1. 폴리페놀 17종의 표준용액을 사용 UPLC/MS/MS로 분석하여 검량선을 작성한 equation은 상관계수( $R^2$ ) 0.9921 ~ 0.9999이었고, 기기적 검출한계(LOD)는 0.0136 ~ 0.4711 mg/kg, 정량한계(LOQ)는 0.0412 ~ 1.4276 mg/kg이었다.

2. 추출용매를 1% Acetic acid 포함 MeCN:EtAc (50:50,v/v)을 사용한 결과 폴리페놀 추출이 용이하였고, 기존 방법은 1건 전처리시 추출 시간이 약 2시간 걸리지만 D-SPE 법을 이용하여 20 ~ 30분으로 시간을 단축시킬 수 있었다.

3. HPLC로 폴리페놀 분석시 최대 흡수 파장들이 서로 다르기 때문에 분리도가 떨어지고, run time이 많이 걸리는 단점이 있으나 UPLC/MS/MS로 17종의 폴리페놀을 9분 이내로 분석할 수 있었다.

4. 경기도 포도는 평균 Epicatechin 0.4039mg/kg, trans-Ferulic acid 0.1196mg/kg, Rutin 5.0653mg/kg, Resveratrol 0.2661mg/kg의 함량을 나타내었다.

5. 국내산 포도는 Epicatechin, trans-Ferulic acid, Rutin, Epicatechin gallate의 함량이 높았으며, 외국산 포도는 Resveratrol의 함량이 상대적으로 높게 나타났다.

6. 레드와인의 폴리페놀 함량 조사결과, A국가 레드와인은 Vanillic acid, p-Coumaric acid, Syringaldehyde, Myricetin, Quercetin, Kaempferol의 함량이 가장 높게 나타났으며, D국가의 레드와인은 Catechin 함량이 가장 높았다. E국가 레드와인은 Epicatechin, Caffeic acid, Syringic

acid, trans-Ferulic acid, Rutin, Resveratrol 함량이 가장 높았고, F국가 레드와인에서는 Epigallocatechin 함량이 가장 높게 나타났다.

#### 참고문헌

1. M.S. Baliga, S.K. Katiyar. (2006), Chemoprevention of photocarcinogenesis by selected dietary botanicals. *Photochem. Photobiol. Sci.* 5, 243-253
2. National Academy of Agricultural Science. (2009), Tables of Food Functional Composition. first Edition.
3. Cieslik E., Greda A., Adamus W. (2006), Contentss of Polyphenols in fruit and vegetable. *Food Chemistry*, 94, 135-142
4. Tahara S. (2007), A journey of twenty-five years through the ecological biochemistry of flavonoids. *Bio Bidtechnol Biochem* 71, 1387-1404
5. Harborne JB and williams C. (2000), Advances in flavoniod resarch since 1992. *Phytochemistry*, 55, 481-504
6. Schijlen EG, de Vos RCH, van Tune AJ, Bovy AG. (2004), Modification of flavonoid bio synthesis in crop plants. *Phytochemistry*. 65, 2631-2648.
7. Havsteen B. (2003), Flavonoids, a class of natural products of high pharmacological potency. *Biochem Pharmacol.* 32, 1141-1148
8. M.M. Manson. (2003), Cancer prevention - the potential for diet to modulate molecular signalling. *Trends Mol. Med.* 9(1), 11-18
9. C.S. Yang, J.M. Landau, M.T. Huang, H.L. Newmark. (2001), Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds. *Annual Review of Nutrition.* 21, 381-406
10. James A. Saunders, Denise E. Blume.(1981), Quantitation of major tobacco alkaloids by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A.* 250(1), 147-154

11. Li BB, Smith B, Hossain MM. (2006), Extraction of phenolics from citrus peels: II. Enzyme-assisted extraction method. *Sep Purif Technol*, **48**(2), 182-188.
12. Shiqian Gao, Wei Yu, Xiao Yang, Zhonglin Liu, Yilong Jia, Hanqi Zhang. (2012), On-line ionic liquid-based dynamic microwave-assisted extraction-high performance liquid chromatography for the determination of lipophilic constituents in root of *Salvia miltiorrhiza* Bunge. *Journal of Separation Science*, **35**(20), 2813-2821
13. Silva, C.L., Goncalves, J.L., Camara, J.S. (2012), A sensitive microextraction by packed sorbent-based methodology combined with ultra-high pressure liquid chromatography as a powerful technique for analysis of biologically active flavonols in wines. *Analytica Chimica Acta*. **739**, 89-98.
14. Pilar Viñas, Natalia Campillo, Nelson Martínez-Castillo, Manuel Hernández-Córdoba. (2009), Solid-phase microextraction on-fiber derivatization for the analysis of some polyphenols in wine and grapes using gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*. **1216**(9), 1279-1284
15. J. Goncalves, J.S. Camara, J. (2011), New method for determination of (E)-resveratrol in wine based on microextraction using packed sorbent and ultra-performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science*. **34**(18), 2376-2384
16. Anastassiades, M., Lehotay, S. J., SStajnbaher, D., and Schenck, F. J. (2003), Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solidphase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* **86**, 412-431.
17. S.J. Lehotay, K. Mastovska, and A.R.Lightfield, (2005), "Use of buffering to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables" *J. AOAC Int.*, **88**, 615-629
18. S.J. Lehotay, K. Mastovska, and S.-J. Yun, (2005). "Evaluation of Two Fast and Easy Methods for Pesticide Residue Analysis in Fatty Food Matrices" *J.AOAC Int.*, **88**, 630-638
19. Tsai W.H., Huang, TC., Huang J.J., Hsue Y.H., Chuang H.Y. (2009), Dispersive solid-phase microextraction method for sample extraction in the analysis of four tetracyclines in water and milk samples by high-performance liquid chromatography with diode-array detection. *J Chromatography A*, **1216**(12), 2263-2269
20. AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS, (2013). GUIDELINES FOR DIETARY SUPPLEMENTS AND BOTANICALS. Appendix K, p. 8



여 백

## 농산물 부위별 미네랄 및 중금속 함량 특성

김대환 · 강정복 · 김재관 · 정일형 · 김현주 · 임경숙  
윤수정 · 최원근 · 최종철 · 구은정 · 모아라  
안산농산물검사소

### Characteristics of Mineral and Heavy-metal Contents on the Parts of Agricultural Products

Dae-Hwan Kim, Jung-Buk Kang, Jae-Kwan Kim, Il-Hyung Jeong, Hyun-Ju Kim, Kyung-Suk Lim,  
Su-Jung Yun, Won-Gun Choi, Jong-Chul Choi, Eunjung Ku, Ara Moh  
Ansan Agricultural Products Inspection Center

**Abstract :** The concentration of sodium(Na), potassium(K), magnesium(Mg), iron(Fe), Calcium(Ca), Copper(Cu), zinc(Zn), manganese(Mn), selenium(Se), vanadium(V), cobalt(Co), lead(Pb) and cadmium(Cd) on the parts of 18 species agricultural products widely consumed in Korea were analysed by using inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS). After washing to remove contaminants, the samples were digested with concentrated nitric acid and hydrogen peroxide in a microwave system. The result of mineral levels in agricultural products is relatively high by other foods, though the heavy-metal levels tended to be lower than safety guidelines. Also, We found that difference of mineral and heavy-metal density between parts of agricultural products. The mineral and heavy-metal levels were noticeably higher peel than pulp in The fruit and bulb agricultural products. and higher leaf than stem or petiole in green vegetables. Therefore, many agricultural products are available and represent valuable minerals sources. It would help to take in all parts of agricultural products for high intake of mineral levels.

This report will be available at baseline data for agricultural products intake encouragement policy to promote a public health.

**Key Words :** Agricultural Products, Mineral, Heavy-metal, ICP-MS, Microwave

**요약:** 본 실험에서는 유도결합플라즈마 질량분석기를 이용하여 한국에서 많이 소비되는 18종 농산물의 부위별 미네랄 11종과(나트륨, 칼륨, 마그네슘, 철, 칼슘, 구리, 아연, 망간, 셀레늄, 바나듐, 코발트)과 중금속 2종(납, 카드뮴)의 함량 특성을 확인하였다. 농산물시료는 세척하여 사용하였으며, 질산과 과산화수소를 첨가하여 마이크로웨이브 장치로 분해 후 기기분석을 하였다. 분석결과, 농산물에 함유한 미네랄은 다른 식품군들에 비해 다양하고 높았으며, 중금속 함량은 식품공전에 제시된 기준보다 매우 낮게 검출되었다. 부위별 미네랄과 중금속 함량은 과채·서류에서는 과육보다 과피(근피)에서, 엽채류에서는 줄기(잎줄기) 보다 잎에서 높은 함량을 나타냈다. 결론적으로 농산물은 미네랄 급원식품으로써의 영양학적 가치가 뛰어나며, 보다 높은 수준의 미네랄 섭취를 위해서는 모든 부위를 골고루 섭취하는 것이 도움이 될 것으로 판단된다.

본 연구결과는 국민보건증진을 위한 농산물 섭취 장려 정책 등 의 기초자료로 활용 가능할 것으로 사료된다.

주제어 : 농산물, 미네랄, 중금속, 유도결합플라즈마 질량분석기, 마이크로웨이브

## 1. 서 론

우리 몸에 존재하는 많은 원소 중 C, H, O, N을 제외한 원소를 필수 영양미네랄 이라 한다. 미네랄은 인체의 필요량 기준으로 100mg 이상이 요구되는 macro(quantity) mineral과 그 이하로 요구되는 micro(trace) mineral로 나뉜다.<sup>1)</sup> Macro mineral로는 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 나트륨 등이 있으며, micro mineral에는 철, 구리, 아연, 망간, 셀레늄, 바나듐, 코발트 등이 있다.<sup>2-3)</sup> 미네랄은 생체 내 골격이나 혈액 등의 구조적·기능적 역할을 수행 할 뿐 아니라 여러 생리적·화학반응에도 관여<sup>4)</sup>하는 인체필수영양소이다. 각 미네랄의 생리기능을 살펴보면 칼륨과 나트륨은 체내 전해질을 구성하고 기능하는 주요성분이며<sup>5)</sup>, 칼슘과 마그네슘은 뼈의 생성 및 혈액세포의 활성화와 대사에 필요한 ATP생성에 관여 한다<sup>5-6)</sup>. 철은 생체내의 많은 단백질과 효소의 구성요소일 뿐 아니라 혈액내의 헤모글로빈의 주성분이기도하다.<sup>5-6)</sup> 아연, 망간, 구리는 다양한 효소들의 구성요소나 보조인자로서 작용 하며, 셀레늄은 항산화효소의 보조인자로서 중요한 역할을 한다.<sup>7-9)</sup> 그리고 코발트는 비타민 B<sub>12</sub>합성에 관여하며<sup>10)</sup>, 바나듐은 생체의 구조적·기능적 보조인자로서 반드시 필요한 미량미네랄이다.<sup>11)</sup>

생체 내 필수 영양소인 미네랄의 섭취는 농산물 섭취를 통하여 많은 부분 충당할 수 있다.<sup>12)</sup> 특히 우리민족은 채소 위주의 섭취를 하며 대부분의 필수영양미네랄을 농산물을 통하여 섭취하였다. 그러나 점차 육류 및 인스턴트 위주의 식생활로 전환되며 농산물 섭취량이 줄고 있다. 한국영양학회에 따르면 '과일류와 채소류의 1일 에너지 권장량의 합'을 충족하지 못하는 국민이 75.4 %에 이른다.<sup>13)</sup> 산업화사회로 접어들며 화학비료 사용을 통한 농산물 재배법이 일반화되며 농산물에 함유한 미네랄 함량도 점차 낮아지고 있다.<sup>14)</sup> 총체적으로 현대인들의 미네랄 섭취부족에 대한 우려가 점차 커짐에 따라 미네랄과 비타민으로 대표되는 식이보충제

복용률은 계속 증가하고 있다. 2012 국민건강통계에 따르면 식이보충제 경험률은 2005년 남자 22.3 %, 여자 29.3 %에서 2012년에 남자 39.0 % 여자 47.0 %로 약 1.5배 이상 늘었다.<sup>15)</sup> 농산물 섭취 감소와 함께 식이보충제 섭취가 증가한 것은 충분한 개연성을 갖는다.

농산물의 식품영양학적 가치는 의심 할 여지 없이 높다. 앞서 열거한 미네랄 외 에도 식이 섬유 그리고, 최근 많은 연구가 진행 중 인 파이토케미칼(Phyto-chemical) 등 많은 영양성분이 존재하기 때문이다. 이렇듯 영양학적으로 우수한 농산물의 섭취 장려정책은 국민의 건강을 위해서 반드시 필요하다. 그러나, 농산물도 식품이므로 섭취권장과 함께 반드시 안전성조사가 병행되어야 한다. 농산물에서 대표적으로 문제 시 되는 항목은 잔류농약과 중금속 등 있다. 잔류농약의 경우 재배 시 농약사용설명서의 기준만 잘 지킨다면 문제 가능성이 낮고, 기준이하의 잔류농약은 세척만으로도 거의 제거가능하다는 보고가 있다.<sup>16)</sup> 하지만, 중금속은 재배자의 주의 뿐 아니라 환경오염과도 밀접한 관계가 있기 때문에 현대사회에서 그 우려는 점차 커지고 있다. 또한 세척과정에도 제거가 쉽지 않을 뿐 아니라 체내에 흡수 후 배출이 어려워, 세계적으로 농산물 등에 대한 중금속 실태조사와 인체 독성연구가 활발히 진행되고 있는 중 이다.<sup>17)</sup> 2013 국민건강통계 중 '연령별 혈 중 중금속 수준'을 보면 10-18세와 50-59세의 혈 중 납과 카드뮴수준을 비교한 결과 연령군이 높아질수록 혈 중 농도가 2-3 배 가량 증가 한 것을 알 수 있다.<sup>18)</sup> 이는 중금속의 체내배출이 어렵기 때문이며, 농산물에 대한 꾸준한 중금속 안전성 조사가 필요한 이유이다.

본 연구는 미네랄 급원식품으로서의 농산물의 우수성과 함께 부위에 따른 미네랄 및 중금속 함량 특성을 확인함으로써, 농산물 섭취권장 자료 및 중금속 안전성에 관한 기초자료로 활용하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

## 2.1. 시료

본 실험에서 사용한 시료는 2013년 4월에서 10월까지 안산농수산물 도매시장으로 반입된 농산물을 구입하여 사용하였다. 시료는 총 18종으로 열매나 구근을 먹는 과채류·서류 10종, 잎이나 줄기를 먹는 엽채류·엽경채류 8종으로 나누었다. 분석의 대표성을 위해서 동일 시료는 재배지역이 다른 3종 이상의 것을 구입하여 사용하였다. 시료의 부위별 분리는 과실류·서류는 껍질과 과육(단, 고추에 한해서는 과육대신 씨를 취함), 엽채류는 잎과 잎줄기 또는 줄기, 엽경채류인 파는 뿌리와 잎과 줄기로 분리하였다. 실험에 사용한 농산물은 18종이지만 부위별 분리 후에는 38종이 되었으며, 총 시료의 개수는 154개였다.

## 2.2. 전처리

실험을 위한 농산물은 식품공전 농산물 중 중금속시험법에 따라 흐르는 물로 깨끗이 세척 후 사용하였다. 가위나 파도를 통해 부위별로 분리된 농산물은 시료의 대표성을 위해 균질기(OMNI Corp, USA)를 사용하여 균질화 후 -20 °C의 냉동고에 보관하였다. 보관된 시료는 1주일 내에 실험하였으며, 상온에서 해동 후 사용하였다.

## 2.3. MICROWAVE 분해

균질화된 시료는 0.5 ~ 1 g을 취해 전자급 질산(Dong-Woo Fine Chem, Korea) 7 ml과 과산화수소(Dong-Woo Fine Chem, Korea) 1ml을 첨가하여 식품공전에 기재되어있는

Microwave(Milestone, Italy) 기기를 이용하여 분해하였다. Microwave에 사용한 vessel(Milestone, Italy)은 모두 10 %(v/v) 이상의 질산에 24시간 이상 담근 후 사용하였다. 분해가 끝난 시료는 기기분석을 위해 3차 증류수로 희석하였으며, 분석하는 미네랄과 중금속의 농도에 따라 w/w 법으로 희석하여 분석하였다.

## 2.4. ICP-MS를 이용한 분석

### 2.4.1. 표준품

ICP-MS 분석을 위한 표준품(PerkinElmer, USA)은 18.2MΩ 수준의 3차 증류수를 이용하여 시료내의 미네랄과 중금속의 농도에 맞춰 5단계로 희석하여 사용하였다. 분석에 사용한 원소는 나트륨(Na), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 아연(Zn), 셀레늄(Se), 바나듐(V), 코발트(Co) 11종의 미네랄과 납(Pb), 카드뮴(Cd) 2종의 중금속이었다. 검량선은 분석 시 마다 제조하였으며, 5단계로 희석한 표준품 중 4가지 농도 이상을 이용하였다.

### 2.4.1. ICP-MS 분석조건

분해된 시료는 Nexion 300D(PerkinElmer, USA)모델의 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 분석 조건은 Table 1과 같다.

### 2.4.3. 분석의 정확성 검증

Table 1. The condition of ICP-MS

| Parameter \ Elements         | Se(78), Cd(111), Pb(208) | V(51), Co(59), Cu(63), Zn(66), Fe(56), Mn(55) | Na(23), Mg(24) | Ca(42), K(41) |
|------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|----------------|---------------|
| RF Power (Watts)             | 1600                     | 1600                                          | 1600           | 1600          |
| Nebulizer gas flow (L/min)   | 0.96                     | 0.96                                          | 0.96           | 0.96          |
| Plasma gas flow (L/min)      | 18                       | 18                                            | 18             | 18            |
| Auxiliary gas flow (L/min)   | 1.2                      | 1.2                                           | 1.2            | 1.2           |
| Dwell time (ms)              | 60                       | 60                                            | 50             | 80            |
| Mode                         | Standard                 | DRC                                           | Standard       | DRC           |
| Detector                     | Dual                     | Dual                                          | Analog         | Analog        |
| Cell gas A(NH <sub>3</sub> ) | 0                        | 0.3, 0.6(Fe, Mn)                              | 0              | 1             |
| RP q                         | 0.25                     | 0.45                                          | 0.7            | 0.8           |
| Number of replicates         | 3                        | 3                                             | 3              | 3             |

분석한 값의 정확성을 위해서 매 분석시마다 IDL(Instrument Detection Limit)인 정량한계(Limit Of Detection), 검출한계(Limit of Quantitation), BEC(Background Equivalent Concentration)를 산출하여 참고하였다.

$$LOD = 3.3 * STDev / Slope$$

$$LOQ = 10 * STDev / Slope$$

$$BEC = Intensity / Slope$$

또한 농산물은 각각의 종에 따라 점도 및 비중이 다르기 때문에 표준품과 각 시료 간에 오차가 발생할 수 있다 판단하였다. 오차보정을 위해서 Internal Standard Introduction Kit(PerkinElmer, USA)의 사용과 함께 분석기기 프로그램에 포함되어 있는 Internal Standard 보정기능을 이용하였다. 내부표준물질로는 운석에서 유래되었다고 알려져 있으며, 토양에 거의 존재하지 않는

iridium(PerkinElmer, USA)을 20 ug/kg의 농도로 제조하여 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 농산물의 부위별 미네랄 함량

농산물의 부위별 미네랄 함량을 분석한 결과는 Table 2에 나타냈으며, 단위는 kg당 mg으로 표시하였다. 부위별로 나눈 38종 시료에서 가장 높은 미네랄 함량을 살펴보면 나트륨의 경우 과채·서류에서는 고구마의 근피에서  $358.789 \pm 60.304$  mg/kg, 엽채류에서는 근대의 잎에서  $1598.300 \pm 181.619$  mg/kg, 마그네슘의 경우 과채·서류에서는 단호박의 과피에서  $701.448 \pm 125.807$  mg/kg, 엽채류에서는 근대의 잎에서  $1443.526 \pm 275.933$  mg/kg, 칼륨의 경우

Table 2. The contents of minerals on the parts of agricultural foods

| Sample        |       | Concentration, Mean±SD (mg/kg) |                  |                   |                  |             |              |                |              |             |             |             |  | n |
|---------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------|--------------|----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--|---|
| Name          | Parts | Na                             | Mg               | K                 | Ca               | Cu          | Zn           | Fe             | Mn           | Se          | V           | Co          |  |   |
| Asparagus     | Pulp  | 4.269±0.582                    | 141.776±10.923   | 1638.796±109.079  | 118.311±14.941   | 0.402±0.057 | 0.931±0.107  | 2.674±0.363    | 1.722±0.648  | 0.052±0.065 | 0.002±0.003 | 0.006±0.002 |  | 6 |
|               | Peel  | 8.184±1.771                    | 189.106±10.412   | 2623.799±226.167  | 210.954±17.168   | 0.600±0.116 | 0.960±0.124  | 3.451±0.322    | 1.727±0.403  | 0.064±0.045 | 0.002±0.001 | 0.005±0.003 |  | 6 |
| Potato        | Pulp  | 7.957±1.641                    | 214.579±18.198   | 3286.179±278.933  | 75.026±14.492    | 1.124±0.268 | 2.324±0.460  | 4.589±0.384    | 1.310±0.260  | <0.001      | 0.004±0.003 | 0.010±0.005 |  | 5 |
|               | Peel  | 9.130±1.593                    | 188.680±13.223   | 4999.185±253.983  | 116.239±6.692    | 2.161±0.510 | 2.736±0.385  | 69.775±17.610  | 5.146±0.506  | <0.001      | 0.155±0.045 | 0.058±0.033 |  | 3 |
| Sweet Potato  | Pulp  | 206.688±169.182                | 239.791±35.662   | 3327.259±388.050  | 206.036±133.744  | 1.654±0.423 | 1.242±0.184  | 5.538±1.021    | 2.899±0.590  | <0.001      | 0.004±0.001 | 0.037±0.007 |  | 3 |
|               | Peel  | 358.789±60.304                 | 308.624±75.572   | 4313.679±258.645  | 777.604±50.230   | 3.792±0.303 | 1.858±0.817  | 94.822±12.602  | 3.570±1.219  | <0.001      | 0.163±0.050 | 0.063±0.014 |  | 3 |
| Pepper        | Peel  | 15.579±3.807                   | 165.893±32.852   | 3037.744±454.822  | 209.083±58.499   | 0.712±0.120 | 2.198±0.328  | 6.660±1.185    | 1.506±0.261  | 0.008±0.001 | 0.004±0.002 | 0.014±0.007 |  | 9 |
|               | Seed  | 24.299±8.747                   | 440.331±126.973  | 3728.336±596.403  | 192.965±48.800   | 1.008±0.361 | 4.150±1.186  | 10.842±3.243   | 2.850±1.368  | 0.066±0.024 | 0.003±0.002 | 0.024±0.016 |  | 9 |
| Sweet Pumpkin | Pulp  | 3.898±2.074                    | 304.736±63.104   | 4479.382±552.538  | 334.800±48.716   | 0.546±0.018 | 3.206±0.190  | 4.215±1.091    | 0.877±0.175  | <0.001      | 0.002±0.001 | 0.048±0.047 |  | 3 |
|               | Peel  | 3.453±0.517                    | 701.448±125.807  | 2699.991±514.406  | 133.796±35.360   | 1.204±0.313 | 3.576±0.344  | 14.832±3.070   | 2.988±0.645  | <0.001      | 0.017±0.007 | 0.048±0.034 |  | 3 |
| Zucchini      | Pulp  | 2.879±0.988                    | 192.667±8.174    | 1926.103±195.429  | 224.547±29.975   | 0.595±0.094 | 1.999±0.104  | 3.788±0.557    | 1.459±0.361  | 0.036±0.005 | 0.001±0.000 | 0.010±0.005 |  | 4 |
|               | Peel  | 2.733±0.659                    | 286.594±36.475   | 2426.438±814.083  | 240.279±11.908   | 0.601±0.245 | 1.317±0.472  | 4.757±1.255    | 2.337±0.796  | <0.001      | 0.001±0.001 | 0.013±0.008 |  | 4 |
| Young Radish  | Root  | 280.214±8.737                  | 157.210±21.767   | 3066.840±999.607  | 548.860±122.792  | 0.688±0.190 | 2.987±0.448  | 16.416±1.536   | 0.772±0.670  | <0.001      | 0.011±0.006 | 0.006±0.004 |  | 3 |
|               | Leaf  | 271.187±56.117                 | 401.767±5.511    | 1328.092±233.018  | 2053.624±322.714 | 0.573±0.380 | 3.264±0.460  | 22.499±2.190   | 2.963±1.440  | <0.001      | 0.024±0.009 | 0.048±0.063 |  | 3 |
|               | Stem  | 559.674±62.654                 | 435.965±186.223  | 4276.105±1053.729 | 1592.474±197.110 | 0.164±0.032 | 1.886±0.279  | 4.487±1.296    | 0.885±0.147  | <0.001      | 0.004±0.001 | 0.017±0.020 |  | 3 |
| Cucumber      | Pulp  | 11.882±4.864                   | 116.078±14.265   | 1331.344±103.520  | 167.624±17.786   | 0.351±0.081 | 0.930±0.209  | 2.603±0.426    | 0.386±0.070  | <0.001      | 0.001±0.001 | 0.005±0.003 |  | 6 |
|               | Peel  | 18.655±5.610                   | 240.682±60.773   | 3178.319±228.150  | 528.932±126.212  | 1.234±0.271 | 1.753±0.420  | 4.692±0.753    | 1.412±0.204  | <0.001      | 0.003±0.001 | 0.011±0.006 |  | 6 |
| Chard         | Leaf  | 1598.300±181.619               | 1443.526±275.933 | 4909.859±580.099  | 968.826±74.496   | 1.415±0.394 | 3.610±1.173  | 15.728±1.747   | 8.320±3.189  | 0.858±0.221 | 0.042±0.019 | 0.026±0.012 |  | 4 |
|               | Peel  | 408.169±110.903                | 531.913±94.204   | 5281.093±864.797  | 334.306±83.080   | 0.862±0.312 | 1.836±0.537  | 9.680±2.589    | 3.155±0.935  | 0.563±0.452 | 0.017±0.004 | 0.015±0.009 |  | 4 |
| Spring Onion  | Head  | 10.293±2.878                   | 181.774±25.570   | 1681.790±347.111  | 454.027±172.971  | 0.412±0.091 | 1.838±0.592  | 9.194±2.563    | 1.449±0.465  | <0.001      | 0.010±0.006 | 0.006±0.005 |  | 3 |
|               | Root  | 274.043±78.278                 | 761.948±168.550  | 2854.667±521.154  | 547.809±177.659  | 4.135±0.572 | 2.198±0.718  | 216.712±26.517 | 6.908±1.991  | <0.001      | 0.545±0.065 | 0.185±0.031 |  | 3 |
|               | Leaf  | 22.939±5.527                   | 274.092±38.716   | 1959.391±336.817  | 1023.453±158.863 | 0.496±0.059 | 1.164±0.258  | 16.599±1.883   | 2.715±1.213  | <0.001      | 0.019±0.010 | 0.013±0.001 |  | 3 |
| Spinach       | Leaf  | 323.350±39.145                 | 1291.540±153.095 | 6834.957±406.313  | 841.716±78.091   | 1.431±0.187 | 6.224±0.400  | 26.380±3.672   | 3.262±0.377  | <0.001      | 0.037±0.013 | 0.016±0.005 |  | 3 |
|               | Stem  | 226.516±17.486                 | 394.555±43.385   | 5637.363±850.887  | 244.971±62.175   | 0.574±0.035 | 2.811±0.881  | 5.982±0.830    | 0.657±0.119  | <0.001      | 0.006±0.002 | 0.004±0.002 |  | 3 |
| Crown Daisy   | Leaf  | 1033.093±180.865               | 510.813±56.097   | 3422.700±597.109  | 1138.709±74.596  | 2.158±0.538 | 4.439±0.876  | 21.370±3.908   | 3.605±0.734  | 0.114±0.046 | 0.022±0.010 | 0.018±0.005 |  | 6 |
|               | Stem  | 1436.762±120.641               | 147.290±32.363   | 4513.309±463.699  | 599.574±64.413   | 0.741±0.203 | 3.580±1.038  | 6.884±1.373    | 0.685±0.204  | 0.209±0.082 | 0.008±0.004 | 0.010±0.003 |  | 6 |
| Mallow        | Leaf  | 545.651±23.895                 | 382.750±49.314   | 3038.138±480.061  | 1736.048±37.627  | 1.878±0.093 | 6.673±0.685  | 19.213±2.130   | 2.499±0.110  | <0.001      | 0.019±0.005 | 0.018±0.005 |  | 3 |
|               | Peel  | 439.655±56.054                 | 262.897±18.264   | 3991.725±372.888  | 1434.533±111.176 | 0.425±0.055 | 2.232±0.305  | 4.601±1.101    | 0.658±0.135  | <0.001      | 0.004±0.001 | 0.012±0.002 |  | 3 |
| Bok Choy      | Leaf  | 224.691±96.186                 | 433.180±78.981   | 2877.784±566.185  | 1305.154±252.892 | 0.924±0.164 | 3.064±0.810  | 16.566±7.319   | 3.064±0.633  | <0.001      | 0.015±0.006 | 0.021±0.005 |  | 4 |
|               | Stem  | 209.919±43.973                 | 252.087±53.289   | 2627.126±677.822  | 1195.439±173.022 | 0.309±0.114 | 1.333±0.540  | 3.049±0.578    | 0.825±0.056  | <0.001      | 0.005±0.003 | 0.008±0.003 |  | 4 |
| Chicory       | Leaf  | 1198.242±114.497               | 451.321±120.531  | 3800.656±440.528  | 1641.456±420.578 | 1.182±0.223 | 2.769±1.067  | 23.780±4.744   | 2.978±0.758  | 0.759±0.037 | 0.018±0.005 | 0.019±0.009 |  | 3 |
|               | Stem  | 975.110±84.367                 | 200.384±72.597   | 3973.090±617.981  | 1509.318±445.279 | 0.912±0.094 | 1.673±0.508  | 10.621±1.736   | 1.643±0.380  | 0.857±0.115 | 0.018±0.003 | 0.014±0.006 |  | 3 |
| Parsley       | Leaf  | 223.320±17.259                 | 628.809±5.812    | 8669.648±1497.272 | 2528.607±683.418 | 2.141±0.807 | 10.264±3.487 | 40.899±7.521   | 18.622±1.436 | <0.001      | 0.113±0.097 | 0.043±0.022 |  | 3 |
|               | Stem  | 334.447±26.451                 | 324.264±32.667   | 5888.283±274.438  | 1835.606±164.790 | 0.863±0.540 | 4.972±0.996  | 8.312±0.804    | 4.470±1.599  | <0.001      | 0.024±0.026 | 0.025±0.014 |  | 3 |
| Grape         | Pulp  | 15.614±2.593                   | 59.608±12.334    | 1897.955±142.992  | 56.381±8.104     | 1.326±0.366 | 0.290±0.086  | 3.759±0.313    | 0.708±0.383  | <0.001      | 0.003±0.002 | 0.009±0.001 |  | 3 |
|               | Peel  | 17.288±3.813                   | 156.820±23.038   | 4178.096±415.679  | 227.797±99.851   | 3.796±0.169 | 0.899±0.221  | 16.288±1.805   | 2.408±0.641  | <0.001      | 0.054±0.010 | 0.011±0.004 |  | 3 |
| Apple         | Pulp  | 8.613±1.689                    | 43.150±4.906     | 984.797±19.337    | 0.206±0.054      | 0.424±0.127 | 0.213±0.070  | 1.149±0.236    | 0.375±0.062  | <0.001      | 0.002±0.001 | 0.003±0.002 |  | 3 |
|               | Peel  | 12.065±1.135                   | 176.264±23.648   | 1123.728±28.686   | 161.720±37.620   | 0.382±0.042 | 0.960±0.163  | 3.569±0.721    | 2.067±0.739  | <0.001      | 0.007±0.002 | 0.009±0.004 |  | 3 |

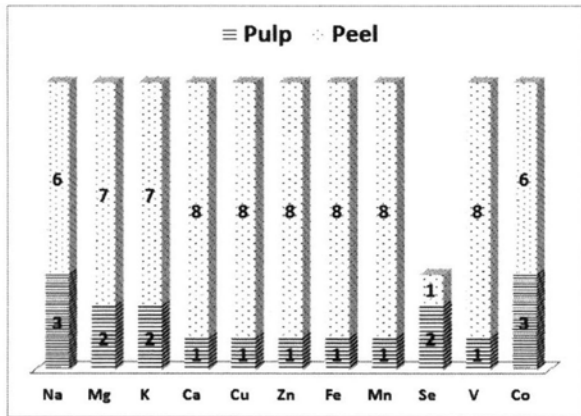


Fig. 1. Frequency of the best contents of minerals on the parts of agricultural foods

과채·서류에서는 감자의 과피에서  $4999.185 \pm 253.983$  mg/kg, 엽채류에서는 파슬리의 잎에서  $8669.686 \pm 1497.272$  mg/kg, 칼슘의 경우 과채·서류에서는 고구마의 근피에서  $777.600 \pm 50.230$  mg/kg, 엽채류에서는 파슬리의 잎에서  $2528.607 \pm 633.418$  mg/kg, 구리의 경우 과채서류에서는 포도의 과피에서  $3.796 \pm 0.169$  mg/kg, 엽채류에서는 쑥갓의 잎에서  $2.158 \pm 0.558$  mg/kg, 아연의 경우 과채·서류에서는 고추의 씨에서  $4.150 \pm 1.186$  mg/kg, 엽채류에서는 파슬리의 잎에서  $10.264 \pm 3.487$  mg/kg, 철의 경우 과채·서류에서는 고구마의 근피에서  $84.822 \pm 12.602$  mg/kg, 엽채류에서는 파슬리의 잎에서  $40.8999 \pm 7.521$  mg/kg, 망간의 경우 과채·서류에서는 감자의 과피에서  $5.146 \pm 0.506$  mg/kg, 엽채류에서는 파슬리의 잎에서  $18.622 \pm 1.436$  mg/kg, 셀레늄의 경우 과채·서류에서는 고추의 씨에서  $0.066 \pm 0.024$  mg/kg, 엽채류에서는 근대의 잎에서  $0.858 \pm 0.221$  mg/kg, 바나듐의 경우 과채·서류에서는 고구마의 근피에서  $0.163 \pm 0.005$  mg/kg, 엽채류에서는 시금치의 잎에서  $0.087 \pm 0.013$  mg/kg, 코발트의 경우 과채·서류에서는 고구마의 근피에서  $0.063 \pm 0.0014$  mg/kg, 엽채류에서는 파슬리의 잎에서  $0.043 \pm 0.022$  mg/kg로 가장 높게 나타났다. 과채·서류에서는 고구마, 엽채류에서는 파슬리가 높은 빈도로 미네랄별로 높은 함량을 보였다. 전체적으로는 과채·

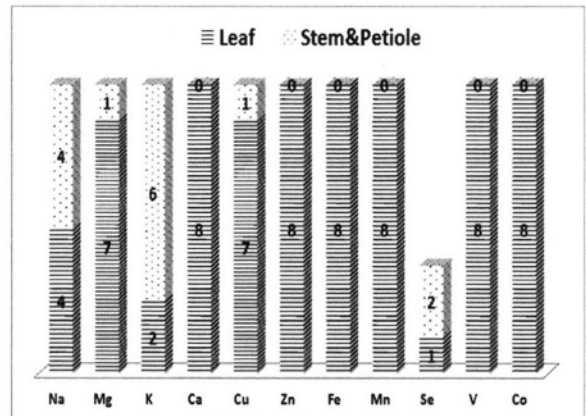


Fig. 2. Frequency of the best contents of minerals on the parts of agricultural foods

서류보다 엽채류에서 칼륨과 칼슘을 제외한 모든 미네랄함량이 높았으며, 과채서류에서 칼륨, 나트륨 함량이 높은 이유는 엽채류보다 열매나 뿌리의 액포(vacuole)에 함유한 많은 수분 때문이라 판단된다. 부위별 비교에 따르면 Fig. 1.과 같이 과채서류에서는 과피(근피)가 과육보다 전체적으로 높은 미네랄 함량을 보인 반면, 엽채류에서는 Fig.2.와 같이 잎이 줄기(잎줄기)보다 높은 미네랄 함량을 보인 농산물이 월등히 많았다.

### 3.2. 농산물의 부위별 중금속 함량

농산물의 부위별 중금속 함량은 식품공전의 중금속 기준과 비교해본 결과 모두 기준치보다 낮았으며, 분석한 결과는 Table 3에 나타났다. 단위는 미네랄과 마찬가지로 kg당 mg으로 표시하였다. 카드뮴의 함량을 살펴보면 과채·서류에서는 감자의 과피에서  $0.016 \pm 0.004$  mg/kg, 엽채류에서는 쑥갓의 잎에서  $0.026 \pm 0.012$  mg/kg로 가장 높게 나타났다. 납의 경우 과채·서류에서는 감자의 과피에서  $0.095 \pm 0.023$  mg/kg, 엽채류에서는 파슬리의 잎에서  $0.094 \pm 0.044$  mg/kg로 가장 높게 나타났다. 전체적인 중금속의 함량은 Fig. 3.과 같이 미네랄과 동일한 경향을 보였다. 과채·서류에서는 과육보다 과피(근피)에서, 엽채류에서는 줄기(잎줄기)보다 잎에서 더 높게 검출되었다. 과채·서류나 엽채류로 분류하지 못한 대과

의 경우 뿌리에서 납이 높은 수준인  $0.269 \pm 0.099$  mg/kg로 검출되었다. 이는 대파의 뿌리가 토양에서 영양분과 수분을 흡수하는 동시에 납을 많이 흡수하였거나, 세척 시 뿌리사에 묻은 토양이 잘 세척되지 않았을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

안산농산물검사소에서는 18종의 농산물을 각 2~3 부위별로 나누어 11종의 미네랄과 2종의 중금속 함량 차이를 확인하였다. 본 보고서

의 목적은 농산물의 영양학적 가치를 구체적 제시하기 위함이며, 궁극적으로 국민보건증진을 위한 농산물 섭취 장려정책의 기초자료로 활용하고자 한다.

1. 열매나 구근을 섭취하는 과채류의 미네랄 함량은 과육과 과피(근피)로 나누어 분석하였으며, 10종의 미네랄이 66.7 ~ 88.9 % 빈도로 과피(근피)에서 높게 나타났다. 셀레늄의 경우 3종에서만 검출되었으며, 그 중 1종만 과피(근피)에 많은 함량을 보였다.
2. 잎이나 줄기를 섭취하는 엽채류의 미네랄 함량은 잎과 줄기(잎줄기)로 나누어 분석하였

Table 3. The contents of heavy-metals on the parts of agricultural foods

| Sample        |         | Concentration, Mean $\pm$ SD (mg / kg) |                   | n |
|---------------|---------|----------------------------------------|-------------------|---|
| Name          | Parts   | Cd                                     | Pb                |   |
| Aubergine     | Pulp    | 0.013 $\pm$ 0.007                      | 0.010 $\pm$ 0.004 | 6 |
|               | Peel    | 0.013 $\pm$ 0.012                      | 0.008 $\pm$ 0.004 | 6 |
| Potato        | Pulp    | 0.008 $\pm$ 0.002                      | 0.009 $\pm$ 0.002 | 5 |
|               | Peel    | 0.016 $\pm$ 0.004                      | 0.095 $\pm$ 0.023 | 5 |
| Sweet Potato  | Pulp    | 0.003 $\pm$ 0.001                      | 0.023 $\pm$ 0.009 | 3 |
|               | Peel    | 0.003 $\pm$ 0.001                      | 0.073 $\pm$ 0.018 | 3 |
| Pepper        | Peel    | 0.006 $\pm$ 0.002                      | 0.019 $\pm$ 0.004 | 9 |
|               | Seed    | 0.014 $\pm$ 0.008                      | 0.016 $\pm$ 0.003 | 9 |
| Sweet Pumpkin | Pulp    | 0.003 $\pm$ 0.001                      | 0.005 $\pm$ 0.001 | 3 |
|               | Peel    | 0.003 $\pm$ 0.001                      | 0.013 $\pm$ 0.005 | 3 |
| Zucchini      | Pulp    | 0.001 $\pm$ 0.001                      | 0.018 $\pm$ 0.015 | 4 |
|               | Peel    | 0.001 $\pm$ 0.001                      | 0.010 $\pm$ 0.002 | 4 |
| Young Radish  | Bulb    | 0.010 $\pm$ 0.012                      | 0.012 $\pm$ 0.008 | 3 |
|               | Leaf    | 0.004 $\pm$ 0.003                      | 0.051 $\pm$ 0.012 | 3 |
|               | Stem    | 0.011 $\pm$ 0.015                      | 0.010 $\pm$ 0.003 | 3 |
| Cucumber      | Pulp    | 0.001 $\pm$ 0.001                      | 0.008 $\pm$ 0.002 | 6 |
|               | Peel    | 0.003 $\pm$ 0.002                      | 0.015 $\pm$ 0.006 | 6 |
| Chard         | Leaf    | 0.018 $\pm$ 0.010                      | 0.053 $\pm$ 0.025 | 4 |
|               | Petiole | 0.010 $\pm$ 0.004                      | 0.036 $\pm$ 0.020 | 4 |
| Spring Onion  | Head    | 0.003 $\pm$ 0.002                      | 0.018 $\pm$ 0.012 | 3 |
|               | Root    | 0.013 $\pm$ 0.003                      | 0.269 $\pm$ 0.099 | 3 |
|               | Leaf    | 0.002 $\pm$ 0.001                      | 0.023 $\pm$ 0.007 | 3 |
| Spinach       | Leaf    | 0.026 $\pm$ 0.008                      | 0.021 $\pm$ 0.014 | 3 |
|               | Stem    | 0.020 $\pm$ 0.012                      | 0.016 $\pm$ 0.008 | 3 |
| Crown Daisy   | Leaf    | 0.026 $\pm$ 0.012                      | 0.065 $\pm$ 0.027 | 6 |
|               | Stem    | 0.014 $\pm$ 0.006                      | 0.013 $\pm$ 0.004 | 6 |
| Mallow        | Leaf    | 0.014 $\pm$ 0.008                      | 0.039 $\pm$ 0.018 | 3 |
|               | Petiole | 0.007 $\pm$ 0.004                      | 0.012 $\pm$ 0.005 | 3 |
| Bok Choy      | Leaf    | 0.011 $\pm$ 0.005                      | 0.033 $\pm$ 0.013 | 4 |
|               | Stem    | 0.004 $\pm$ 0.002                      | 0.011 $\pm$ 0.007 | 4 |
| Chicory       | Leaf    | 0.016 $\pm$ 0.008                      | 0.045 $\pm$ 0.020 | 3 |
|               | Stem    | 0.010 $\pm$ 0.003                      | 0.020 $\pm$ 0.002 | 3 |
| Parsley       | Leaf    | 0.014 $\pm$ 0.003                      | 0.094 $\pm$ 0.044 | 3 |
|               | Stem    | 0.014 $\pm$ 0.004                      | 0.024 $\pm$ 0.005 | 3 |
| Grape         | Pulp    | 0.001 $\pm$ 0.001                      | 0.018 $\pm$ 0.015 | 3 |
|               | Peel    | 0.002 $\pm$ 0.000                      | 0.029 $\pm$ 0.014 | 3 |
| Apple         | Pulp    | 0.001 $\pm$ 0.000                      | 0.007 $\pm$ 0.002 | 3 |
|               | Peel    | 0.002 $\pm$ 0.001                      | 0.040 $\pm$ 0.012 | 3 |

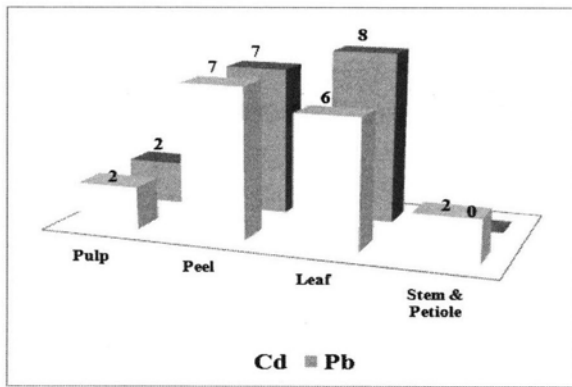


Fig. 3. Frequency of the best contents of heavy-metals on the parts of agricultural foods

으며, 칼륨, 나트륨, 셀레늄을 제외한 8종의 미네랄이 87.5 ~ 100 % 빈도로 앞에서 높게 나타났다. 칼륨과 나트륨의 경우 각 75%, 50%의 빈도로 줄기(잎줄기)에서 높게 나타났다. 셀레늄은 3종에서만 검출되었으며, 그 중 2종이 줄기(잎줄기)에서 높은 함량을 보였다.

3. 결과적으로, 분석한 농산물에는 셀레늄 1종을 제외하고 10종의 인체필수미네랄이 비교적 높은 수준으로 포함되어 있었다. 부위별로는 과육보다 과피(근피)에서, 줄기보다 잎부분에서 비교적 높은 함량을 보였다. 본 실험결과에 따르면 한국영양학회에서 제시한 농산물 하루 섭취량 350g을 섭취할 경우 일일 미네랄 섭취량 충족에도 큰 도움이 될 것으로 사료된다.
4. 납과 카드뮴의 부위별 함량은 과육과 과피(근피)의 비교결과 모두 과피(근피)에서 77.8%의 빈도로 높게 나타났으며, 잎과 줄기(잎줄기)의 비교에서는 앞에서 카드뮴 75%, 납 100%로 높은 빈도를 보였다. 검출된 중금속 함량은 모두 기준치의 1/10 이하 수준이었으므로, 시 중 농산물의 중금속 안전성은 비교적 우수한 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. 목종수, 이두석, 윤호동 (2008). 한국 연안산 어류의 미네랄 함량 및 영향평가. J. Kor.

- Fish. Soc. 41, pp.315-323.
2. Im, Y. G., Choi, J. S. and Kim, D.S. (2006). Mineral contents of edible seaweeds collected from Gijang and Wando in Korea. , 한국식품공업협회. 서울, pp. 575-581. J. Kor. Fish. Soc. 39, pp.16-22.
3. KNS(The Korean Nutrition Society). (2005). Dietary ReferenceIntakes for Koreans, The KNS Korea, pp.1-46.
4. Leterme, p., Buldgen, A., Estrada, F., Londono, A.M. (2006). Mineral content of tropical fruits and unconventional foods of the Andes and the rain forest of Colombia., *Food Chemistry*. **95**, pp.644-652.
5. Adam Drewnowski (2010). The Nutrient Rich Foods Index helps to identify healthy, affordable foods, *The American Journal of Clinical Nutrition*. 91(suppl), pp.1095 - 1101
6. Human Nutrition: Magnesium (2009) George Mateljan Foundation.. <http://whfoods.org/>
7. Drewnowski, A., Fulgoni, V. (2008) III. Nutrient profiling of foods: creating a nutrient-rich food index. *Nutr Rev.* 66, pp.23 -39
8. Burkitt M.J.(2001) A critical overview of the chemistry of copper-dependent low density lipoprotein oxidation: roles of lipid hydroperoxides, alpha-tocopherol, thiols, and ceruloplasmin. *Arch Biochem Biophys Oct*, 394(1), pp.117-35.
9. Meiners C.R., Derise N.L., Lau H.C., et al. (1976) The content of nine mineral elements in raw and cooked mature dry legumes. *J Arg Food Chem.* 24, pp.1126-1130.
10. Schwarz, F. J., Kirchgessner, M., Stangl, G. I. (2000). Cobalt requirement of beef cattle - feed intake and growth at different levels of cobalt supply. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 83(3), p.121
11. Goldfine, A.B., Patti, M.E., Zuberi, L.,



- Goldstein, B.J.; Leblanc, R., Landaker, E.J., Jiang, Z.Y., Willsky, G.R., Kahn, C.R. (2000). Metabolic effects of vanadyl sulfate in humans with non-insulin-dependent diabetes mellitus: in vivo and in vitro studies. *Metabolism*. 49(3), pp.400-410.
12. Adam Drewnowski (2010). "The Nutrient Rich Foods Index helps to identify healthy, affordable foods. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 91, pp.1095-1101.
13. 한국영양학회 (2011) 파이토뉴트리언트 영양학, 라이프사이언스, pp.263-264.
14. Ekholm, P., Reinivuo, H., Mattila, P., Pakkala, H., Koponen, J., Hellstrom, J. and Ovaskainen, M.L.(2007) Changes in the mineral and trace element contents of cereals, fruits and vegetables in Finland. *Journal of Food Composition and Analysis*. 20, pp.487-495.
15. 보건복지부, 질병관리본부 (2013) 2012 국민건강통계 국민건강영양조사 제5기 3차년도, p.50.
16. 식품의약품안전처 식품기준과, 식품의약품안전평가원 화학물질과 (2010) 잔류농약 걱정하지마세요(소책자), pp.8-9.
17. 김희연, 김재인, 김진철, 박지은, 이경진, 김성일, 오재호, 장영미 (2009) 국내 유통 중인 농산물의 중금속 함량 모니터링, *J. FOOD SCI. TECHNOL*. 41(3), pp.238-244.
18. 보건복지부, 질병관리본부 (2013) 2012 국민건강통계 국민건강영양조사 제5기 3차년도, p.68.

## 안산스마트허브 유해대기오염물질 오염특성

이기종 · 임한수 · 김웅수 · 홍순모 · 서인숙 · 유나연 · 유현욱 · 이재성  
대기조사팀

### The Characteristics of Hazardous Air Pollutants in the Ansan Smart Hub

Ki-Jong Lee, Han-Su Lim, Woong-Soo Kim, Soon-Mo Hong, In-Sook Seo, Na-Yeon Yu,  
Hyun-Wook You, and Jae-Sung Lee  
*Ambient Air Research Team*

**Abstract :** This study was conducted to evaluate the hourly, weekly and monthly characteristics of hazardous air pollutants of 33 VOCs compounds from the odor monitoring facility installed in the Ansan Smart Hub from October 2012 to September 2013. The health risk assessment was also studied for the exposure of the hazardous air pollutants. The mean concentration of benzene during the investigation period was 0.93ppb which showed 0.57ppb lower than the Korea atmospheric environment standard( $5\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yr}$ ), WHO recommendation standard and EU standard(1.5ppb,  $5\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yr}$ ).

The mean concentration of toluene was 19.03ppb but the detected frequency of toluene and methylethylketone with 50ppb and above was relatively higher than the other pollutants. Xylene, ethylbenzene, styrene and butylacetate showed a similar trend to toluene. The cancer risk caused by the exposure of benzene was  $8.47\text{E}-06$  at 90 percentile, which showed above the strict acceptable risk of  $10^{-6}$  from US EPA. The non-cancer risk for non-carcinogenic pollutants such as toluene, ethylbenzene, styrene, xylene and methylethylketone was evaluated as a safe level less than "1". Therefore, the contamination improvement measure for VOCs will be required to reduce the cancer risk by the comprehensive risk management model in the viewpoint of effectiveness and low cost.

**Key Words :** VOCs, risk assessment

**요약 :** 본 연구에서는 안산 스마트허브내 악취측정소에서 2012년 10월부터 2013년 9월까지 24시간 연속 측정된 VOCs 등 33개 항목을 대상으로 시간별, 요일별, 월별 오염특성을 조사하고, 유해대기오염물질 폭로로 인한 안산 스마트허브지역의 인체 건강위해성을 고찰하였다. benzene의 경우 조사기간 동안 평균 농도는 0.93ppb로 대기환경기준( $5\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{년}$ ), WHO 권고기준 및 EU기준 1.5ppb( $5\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{년}$ )보다 0.57ppb 정도 낮게 나타났다. toluene의 경우 평균농도는 19.03ppb 정도이나 50ppb이상 검출된 횟수가 methylethylketone과 함께 다른 물질보다 비교적 많이 나타났으며, xylene, ethylbenzene, styrene, butylacetate는 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다. 산업단지 지역의 benzene노출로 인한 발암위해도는 90 percentile에서  $8.47\text{E}-06$ 로 산출되어 US EPA에서 제시하는 엄격한 허용위해도  $1.0\text{E}-06$  수준을 초과한 것으로 나타났으며, 비발암성물질인 toluene, ethylbenzene, styrene, xylene, methylethylketone의 비발암위해도는 모두 "1"이하의 안전한 수준으로 평가되었다. 이러한 위해도를 감소시키기 위하여 저비용, 고효율의 포괄적인 위해도 관리모형을 고려하여 오염도 개선대책을 시행하여야 할 것으로 판단된다.

**주제어 :** 휘발성유기화합물(VOCs), 위해성평가

## 1. 서론

경기도 안산스마트허브는 수도권에 무분별하게 산재한 중·소 사업장을 한 곳으로 이전·수용함으로써 인구 및 산업시설을 분산시키기 위하여 조성되었으며, 1977년 3월 도시계획법상 공업지역으로 지정되고, 1988년 국가산업단지로 지정되었다. 당시는 입주업체 선정에 있어서도 서울 및 경기도 일원에 산재되어 있던 용도지역 위반 사업장을 우선적으로 입주시키도록 하였고, 이를 촉진하기 위하여 일정기간 동안 조세감면, 금융 특별지원 등 입주 기업체에 많은 편의를 제공하였다. 이러한 목적으로 조성된 안산·시흥 스마트허브는 총 15,080개소의 사업장이 입주해 있으며, 그중 3,342개사업장이 대기, 수질, 유독물 등 환경오염물질 배출사업장이다. 안산 스마트허브는 대기 1,138, 수질 2,247, 유독물 250개의 배출시설이 있어 총 2,607개의 배출시설이 있다.

스마트허브가 조성됨에 따라 다른 수도권지역에 비교하여 상대적으로 환경오염물질의 양이 늘어나게 되었다. 이를 해결하기 위하여 4.62km<sup>2</sup>(전체면적의 약32%)를 녹지로 조성하여 인근주민들의 피해를 최소화 시켰으나, 섬유, 피혁, 폐기물 소각시설, 유기용제를 다량 사용하는 화학업종 등이 입주하게 되어 지역주민에 의한 악취 민원이 상습적으로 제기되었다. 민원해결을 위한 악취개선 종합대책의 일환으로 악취측정소를 설치·운영하여 지속적인 악취물질을 모니터링하고 있다.

휘발성유기화합물(VOCs)은 대기 중에 휘발되어 악취나 오존을 발생시키는 탄화수소화합물을 지칭하며, 피부접촉이나 호흡기 흡입을 통해 신경계 장애를 일으키는 발암물질이다. VOCs 중에서 대표적인 benzene은 인간이 호흡할 때 보유량의 약 절반 정도가 몸속으로 즉시 흡수되고, 지방조직으로 이동하여 골수의 혈액형성에 영향을 미쳐 백혈병 등을 초래하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 악취 민원해결 대책의 일환으로 2005년에 설치한 안산 스마트허브내 악취 자동측정소에서 2012년 10월부터 2013년 9월까지 24시간 연속 측정된 VOCs항목을 대상으로 시·공간적으로 농도특성을 평가하고, 유해대기오염물질의 폭로에 따른 안산 스마트허브 주변의 인체노출 수준과 건강위해성 수준을 분석 평가하고자 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1 연구자료

2005년 경기도는 시흥·안산스마트허브 악취개선 종합대책으로 안산 스마트허브내 선도전기 건물옥상(안산시 단원구 원시동 734, B5-6)에 악취 측정소를 설치하였다.

안산 스마트허브 악취측정소는 Fig. 1과 같이 산업단지내에 위치하고 있어 주거지역으로 이동하기전의 오염물질을 측정하고 있다.

연구대상 자료는 안산측정소의 24시간 연속측정 자료 중 2012. 10. 1 ~ 2013. 9. 30일까지 24시간 연속 측정된 VOCs 등 33개 항목을 대상으로 하였다.



Fig. 1. Odor monitoring sites in the Siheung & Ansan Smart Hub.

Table 1. List of the targeting VOCs in the study

| Volatile Organic Compounds (VOCs)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| isobutylalcohol, isobutylaldehyde, butylaldehyde, isovaleraldehyde, benzene, toluene, butylacetate, ethylbenzene, m,p-xylene, isopropylbenzene, o-xylene, n-propylbenzene, o-ethyltoluene, 1,3,5-trimethylbenzene, styrene, 1,2,3-trimethylbenzene, m-diethylbenzene, p-diethylbenzene, hexane, cyclohexane, 2-methylhexane, 3-methylhexane, 2,3-dimethylpentane, n-heptane, 2,2,4-trimethylpentane, 2-methylheptane, methylcyclohexane, 2,3,4-trimethylpentane, 3-methylheptane, n-octane, n-nonane, n-undecane, n-dodecane |

## 2.2 시료채취 및 분석방법

안산측정소의 분석시스템은 시료공기 도입장치로 대기 중 공기를 직접 채취하여 저온 농축관에서 농축한 후, 2단으로 열탈착하여 고분리능 모세관칼럼을 이용한 기체크로마토그래피에 의해 분석대상물질을 분리하여 검출기(FID 등)로 24시간 연속 분석한다. 안산측정소의 VOCs 측정은 Fig. 2에 나타낸 것처럼 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축과 농도분석을 매시간(1시간 단위) ppb 수준으로 연속 측정하는 시스템으로 Fig. 2와 같으며, 분석방법에 대한 기기분석 조건은 Table 2에 제시한 바와 같다.

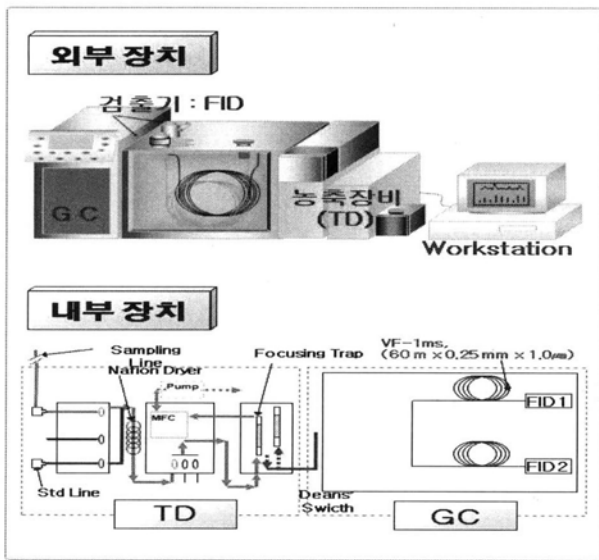


Fig. 2. VOCs measuring system in the Ansan Smart Hub.

Table 2. GC and analytical conditions

| Instrument                     | Analytical Conditions                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| GC/FID<br>(Varian,<br>CP-3800) | Column : VF - 1ms<br>(60 m × 0.25 mm, 1.0 μm)<br>Oven Temp : 45 °C(15 min), 5 °C/min<br>170 °C → 15 °C/min 200 °C(12 min)<br>Total 54 min<br>FID : 250 °C(Range = 12, AZ = Yes)<br>Make up = 29 ml/min, H <sub>2</sub> = 30 ml/min<br>Air = 300 ml/min |
| TD                             | Unity air server<br>Cold trap :Hydrophobic<br>Concentration Temp:-10 °C<br>DesorbTemp:300 °C,<br>Desorb time: 5min<br>Sampling flow : 25 ml/min × 40 min<br>Carrier pressure : 20 psi                                                                  |

## 2.3 정도관리

본 연구에 사용한 분석시스템은 악취 및 유해물질을 연속 측정하는 시스템으로 월간점검, 총분해점검, 내부 정도관리(QA/QC) 등을 실시하여 분석결과의 신뢰성을 높이고 있다.

내부 정도관리 항목은 직선성, 정밀도, 최소검출한계 등 3가지 항목을 평가하였으며, 평가항목은 악취공정시험기준의 내부정도관리 평가기준을 토대로 관리하고, 직선성 평가는 약 1 ~ 100ppb의 농도범위에서 각각 다른 3가지 농도의 분석용 표준시료를 제조·분석하여 검량선을 작성하였다. 그 결과를 살펴보면 모든 성분에 대하여  $r^2$  값이 0.98이상으로 악취공정시험기준에서 제시하는 평가기준을 만족하는 결과를 나타냈다. 또한, 분석정밀도는 3회 반복분석의 상대표준편차로(RSD) 10ppb농도에서 1.90 ~ 5.03%의 재현성을 확인할 수 있었으며, 최소 검출한계(MDL)는 항목별로 약 0.94 ~ 3.51ppb 수준이고, m·p-Xylene이 3.51ppb로 조금 높게 나타났으며, 분석결과는 Table 3에 기술하였다.

Table 3. QA/QC results for the targeting VOCs

| Compound               | Standard /Result | Linearity<br>(3 points)<br>(1~100ppb) | Precision<br>(10ppb,<br>3 times) | Minimum<br>Detection Limit<br>(7 times) |
|------------------------|------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|
| Methyl ethyl ketone    | Standard         | Above 0.98                            | Below 10 %                       | Below 10ppb                             |
|                        | Result           | 0.9999                                | 5.03                             | 1.48                                    |
| Methyl isobutyl ketone | Standard         | Above 0.98                            | Below 10 %                       | Below 10ppb                             |
|                        | Result           | 0.9988                                | 1.90                             | 1.78                                    |
| Toluene                | Standard         | Above 0.98                            | Below 10 %                       | Below 10ppb                             |
|                        | Result           | 0.9994                                | 4.67                             | 0.94                                    |
| Butyl Acetate          | Standard         | Above 0.98                            | Below 10 %                       | Below 10ppb                             |
|                        | Result           | 0.9987                                | 4.97                             | 1.92                                    |
| m·p-Xylene             | Standard         | Above 0.98                            | Below 10 %                       | Below 10ppb                             |
|                        | Result           | 0.9990                                | 4.79                             | 3.51                                    |
| Styrene                | Standard         | Above 0.98                            | Below 10 %                       | Below 1ppb                              |
|                        | Result           | 0.9994                                | 4.95                             | 1.92                                    |
| o-Xylene               | Standard         | Above 0.98                            | Below 10 %                       | Below 10ppb                             |
|                        | Result           | 0.9988                                | 4.53                             | 1.68                                    |

### 3. 결과 및 고찰

안산측정소의 2012. 10 ~ 2013. 9월까지 측정 한 농도는 Table 4와 같이 toluene이 19.03ppb로 가장 높게, benzene이 0.93ppb로 가장 낮게 나타났다. 안산지역에서 2011년 평균농도와 조사기간 동안 평균농도를 비교하면 benzene은 1.08ppb 수준에서 0.93ppb로, toluene은 19.78ppb수준에서 19.03ppb로 약간 낮아졌다. butylacetate는 2.78ppb 정도로 변화가 거의 없었으나, styrene은 1.40ppb에서 1.28ppb, methylethylketone은 19.39ppb에서 15.47ppb로 감소하여 butylacetate를 제외한 모든 항목의 평균농도는 감소하였다.

Table 4. VOCs concentrations during the investigation period

| Compounds         | Average Concentration(ppb)<br>(n=8,019) |
|-------------------|-----------------------------------------|
| Benzene           | 0.93                                    |
| Toluene           | 19.03                                   |
| Butylacetate      | 2.78                                    |
| Ethylbenzene      | 2.61                                    |
| Xylene            | 2.85                                    |
| Styrene           | 1.28                                    |
| Methylethylketone | 15.47                                   |

#### 3.1.1 인체노출수준 및 위해성 평가

유해대기오염물질은 저농도로 존재하여도 사람의 건강에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 대기환경보전법에서는 사람의 건강, 재산이나, 동·식물의 생육에 직접 또는 간접으로 위해를 줄 우려가 있는 대기오염물질을 특정대기유해물질로 정의하고 있어 대기중 오염물질로부터 국민의 건강을 보호하기 위하여 인체 위해도를 정량적으로 평가하는 것은 매우 중요하다.

인체노출수준 및 위해성평가를 위하여 본 연구에서는 발암성물질인 benzene과 비발암성물질인 toluene, butylacetate, ethylbenzene, styrene, xylene, methylethylketone을 대상으로 하여 2012. 10. 1 ~ 2013. 9. 30일까지 안산 스마트허브내 악취측정소 측정자료 총 8,761개를 대수정규분포로 fitting시켜 나온 분포형을 이용하여 농도분포를 산출하였다.

위해성 평가방법은 알려진 독성자료를 이용하여 인체 위해도를 추정하는 과정으로 위험성확인(hazard identification), 노출평가(exposure Assessment), 용량-반응평가(Dose-response assessment), 위해도 결정(Risk characterization)의 4단계로 구성된다. 위해도 평가방법은 단일평가 값을 결정하는 방법과 확률론적 위해도 평가방법이 있다.

확률론적 분석에서 널리 이용되는 Monte Carlo's simulation에서 입력변수는 변수 값의 범위와 변수가 그 범위의 어떤 세부범위 내에 값을 가질 가능성을 정의하는 확률분포를 갖는다. 확률론적 분석은 단일평가 분석방법에서 최대 약점인 위해성 단일평가값 대신 위해성의 범위와 발생확률을 나타낸다. 특히 확률론적 분석에서는 위해성에 미치는 영향이 큰 인자들이 쉽게 확인할 수 있다.

본 연구에서는 확률론적 위해도 평가방법에서 일반적으로 쓰이는 Crystal Ball Software를 이용하여 10,000번 반복하여 인체노출 확률분포, 위해도 범위 및 발생확률을 구하여 위해도를 평가하였다.

#### 가. 위해성 확인

본 연구에 주요 대상물질인 VOCs, 카보닐화합물에 대한 발암등급과 건강영향에 대하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Cancer grade and main symptom for the targeting VOCs

| VOCs              | Cancer Grade | Main Symptom                                                                              | Dose-Response Data |                  |
|-------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------|
|                   |              |                                                                                           | Tumor Type         | Exposure Pathway |
| Benzene           | A            | Decrease of lymphocyte cell and platelet cell                                             | Leukemia           | Inhalation       |
| Toluene           | D            | -Disorder of central nervous system,<br>-Growth retardation<br>-Increase of kidney weight | -                  | -                |
| Ethylbenzene      | D            | -Inhibition of central nervous system<br>-Developmental toxicity                          | -                  | -                |
| Styrene           | 2B<br>IRAC   | Effect of central nervous system                                                          | -                  | -                |
| Methylethylketone | -            | -Developmental toxicity<br>- Skeleton change                                              | -                  | -                |

### 나. 노출평가

노출평가는 사람이 다양한 매체(공기, 음용수, 식료품, 토양 등)를 통해 위험성이 확인된 유해물질에 얼마나 노출되었는지 결정하는 단계로서 대상물질의 환경매체 중 농도를 이용하여 추정한다. 즉 환경 매체별 오염도를 바탕으로 노출의 강도, 빈도, 기간, 노출 경로에 관한 요소를 고려하여 수행한다. 어떤 농도에서 대기 중에 평생 노출되어 생활할 경우 인체 노출량은 오염농도, 일일 호흡율, 체중, 노출빈도, 노출기간, 기대수명 등을 고려하여 산출하며 체중과 기대수명은 우리나라 통계이며, 일일호흡율, 노출빈도와 평균노출시간은 EPA에서 제시한 값을 사용하였다.

인체모수(체중, 수명)와 관련된 노출인자, 호흡율 등 위해도 평가에 사용된 변수는 Table 6에 나타내었으며, 인체 노출량인 LADD(lifetime average daily dose)는 평균수명 70세, 체중 60kg를 적용하여 분석하였다.

$$\text{인체 노출량 (LADD ; mg/kg/day)} = \frac{\text{오염도} \times \text{단위환산계수} \times \text{일일 호흡율} \times \text{노출빈도} \times \text{노출기간}}{\text{체중} \times \text{기대수명} \times \text{평균노출시간}}$$

$(\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (0.001\text{mg}/\mu\text{g}) \quad (\text{m}^3/\text{day}) \quad (\text{day/year}) \quad (\text{year})$   
 $(\text{kg}) \quad (\text{year}) \quad (\text{day/year})$

Table 6. Exposure factors for risk assessment

| Factor                     | Distribution Type and Contents      |
|----------------------------|-------------------------------------|
| Pollutants Concentration   | Lognormal data                      |
| Daily Respiratory Quotient | 20 m <sup>3</sup> /day EPA          |
| Mean Exposure Frequency    | min= 180, max 365 likeliest 345 EPA |
| Exposure Period            | 70 years (Statistics Korea)         |
| Body Weight                | 60 kg (Statistics Korea)            |
| Mean Exposure Time         | 25,550 day(70 × 365 days)           |

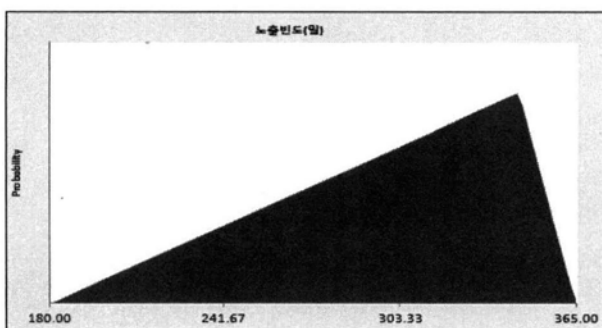


Fig. 3. Exposure frequency distribution.

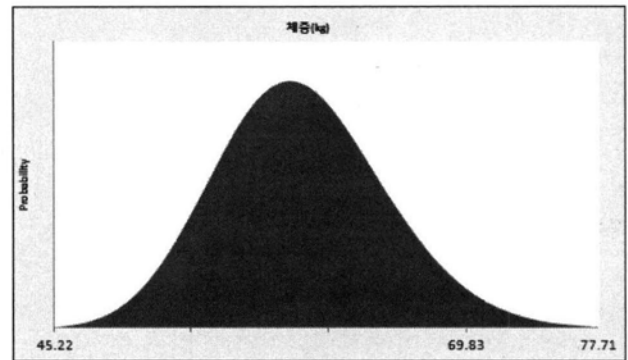


Fig. 4. Weight distribution.

### 다. 용량-반응 평가

용량-반응평가는 사람이 유해물질의 특정용량에 노출되었을 경우, 유해한 영향이 발생할 확률이 얼마인지를 결정하는 단계로 인간에 대한 노출을 알 수 있는 역학연구와 제한된 인체실험연구, in vivo생물검정, 단기 독성실험, 비발암 영향에 대한 in vitro연구 등 광범위한 자료가 이용된다. 미국 환경보호청에서는 benzene의 호흡노출 단위 위해도를  $2.23 \times 10^{-6} \sim 7.75 \times 10^{-6}$  per( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 구간으로 제시하고 있다. 미국 폴리필름 및 화학생산 근로자, 중국 화학생산 근로자의 역학연구에 의해 산출된 호흡단위 위해도의 평균값,  $2.52 \times 10^{-6}$  per( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 benzene의 발암위해도로 결정하였다. benzene노출로 인한 비발암 독성영향을 최소화하기 위한 호흡노출 참고 농도(reference concentration; RfC)는  $0.06\text{mg}/\text{m}^3$ 으로 하였다. 위해성평가 수행을 위하여 발암물질과 비발암물질에 대한 용량-반응평가 자료를 수집한 결과, 각 물질에 대한 air unit risk와 inhalation RfC는 Table 7과 같다.

Table 7. Air unit risk and inhalation RfC for the targeting VOCs

| VOCs              | Cancer Grade | Air unit risk                     | inhalation RfC         |
|-------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------|
|                   |              | $\mu\text{g}/\text{m}^3$          | $\text{mg}/\text{m}^3$ |
| Benzene           | A            | $2.2 \sim 7.8 \times 10^{-6}$ per | 0.06                   |
| Toluene           | D            | -                                 | 5.0                    |
| Ethylbenzene      | D            | -                                 | 1.0                    |
| Xylene            | 2B IRAC      | -                                 | 0.1                    |
| Styrene           | -            | -                                 | 0.1                    |
| Methylethylketone | -            | -                                 | 5.0                    |

### 라. 위험도 결정

위해도 결정은 노출평가와 용량-반응평가에서 산출된 정보를 종합하여 유해대기오염물질에 특정농도로 노출되었을 경우 개인이나 인구집단에 발생하는 개인 초과 발암위해도와 위험지수를 산정하는 과정이다.

발암물질의 경우, 용량-반응평가 자료를 바탕으로 수학적 외삽모델을 통해 산출된 가장 보수적인 발암 위험도,  $q_1$  또는 호흡노출로 인한 위험도 평가를 위한 독성값(Toxicity Values)인 단위 위험도(Unit risk)를 이용하여 현 노출수준에서 발암 위험도를 산출하였고, 비발암물질은 용량-반응평가를 통해 산출된 흡입 참고값과 노출평가를 통해 산출된 인체노출량의 비를 이용함으로써 위험값을 산출한다.

$$\text{개인 초과 발암위해도} = \text{현 오염도 수준}(\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \text{단위 위험도 추계치}[(\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}]$$

$$\text{위험값} = \frac{\text{인체 노출량 (mg/kg/day)}}{\text{호흡참고치(mg/m}^3) \times \text{체중(kg) / 일일호흡량(m}^3/\text{day)}}$$

### 마. 위험도 평가

위해도 평가는 크게 발암물질과 비발암 물질이 독성기전이 다르므로 평가방법도 다르게 적용되어진다. 발암물질은 시뮬레이션하여 도출된 발암 위험도를 EPA 위험성평가에 사용되는 허용위해도(acceptable) 수준인  $1.0 \times 10^{-6}$ 과 비교하여 높으면 위험성이 높고, 낮으면 위험성이 낮음을 뜻한다. 비발암물질은 현재 오염수준을 평생 동안에 일일허용량(참고값)과 비교하여 현재 오염수준이 “1”을 초과하면 유해영향(독성)이 발생할 가능성이 있음을 제시해 주고, “1”이하일 경우에는 발생할 가능성이 없음을 제시한다.

#### 3.1.2 인체노출수준 및 위험성 평가 결과

안산 스마트허브의 2012년 10월부터 2013년 9월 까지 24시간 연속측정 자료를 분석하여 노출평가에서 설명한 인체노출량 산정에 대한 각 물질에 인체노출량을 시뮬레이션한 후 안산측정소에서 24시간 연속 측정한 자료를 이용하여 발암물질인 benzene의 위험성 평가를 수행하였다. 안산지역의

benzene 노출로 인한 발암위해도(cancer risk)는 평균  $7.48\text{E-}06$ , 중앙값  $7.43\text{E-}06$ 로 나타났으며, 90 percentile 값에서  $8.47\text{E-}06$ 로 산출되어, U.S EPA에서 제시하는 엄격한 허용 위험도  $1.0\text{E-}06$ 의 위험수준을 초과한 것으로 나타났다.

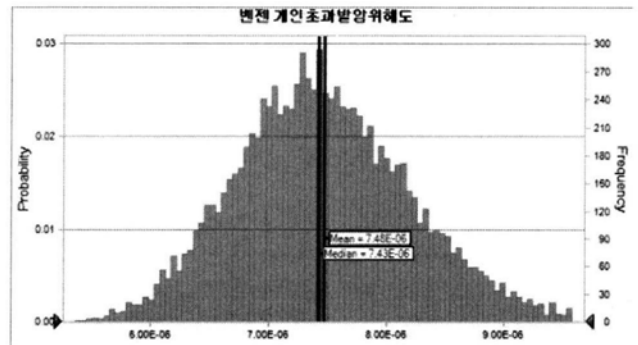


Fig. 5. Cancer risk distribution for benzene.

Table 8. Cancer risk for benzene

| Statistics         |     | Cancer Risk       |
|--------------------|-----|-------------------|
| Trials             |     | 10,000            |
| Mean               |     | $7.48\text{E-}06$ |
| Median             |     | $7.43\text{E-}06$ |
| Standard Deviation |     | $7.53\text{E-}07$ |
| Percentile         | 10% | $6.54\text{E-}06$ |
|                    | 20% | $6.85\text{E-}06$ |
|                    | 40% | $7.26\text{E-}06$ |
|                    | 60% | $7.62\text{E-}06$ |
|                    | 80% | $8.10\text{E-}06$ |
| 90%                |     | $8.47\text{E-}06$ |

toluene 노출로 인한 비발암 위험도(hazard quotient)는 같이 평균  $4.46\text{E-}06$ , 중앙값  $4.34\text{E-}06$ 로 나타났으며 90 percentile 값이  $5.67\text{E-}06$ 로 산출되어 “1”이하의 안전한 수준으로 나타났다.

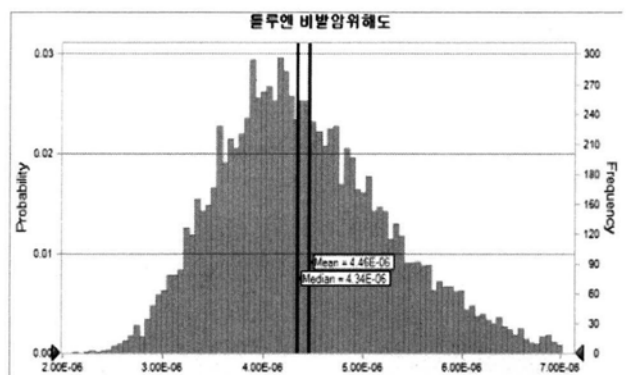


Fig. 6. Hazard quotient distribution for toluene.

ethylbenzene의 노출로 인한 비발암위해도는 평균  $3.51\text{E-}06$ , 중앙값은  $3.43\text{E-}06$ 로 나타났으며, 90 percentile 값이  $4.42\text{E-}06$ 로 산출되었다.

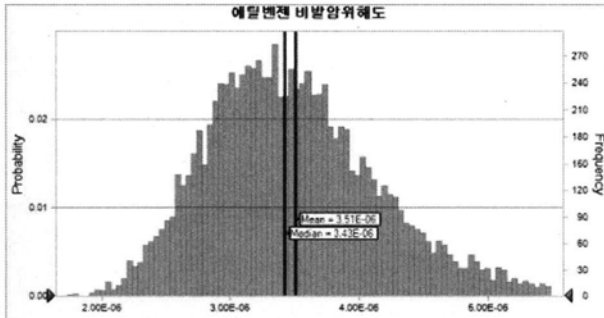


Fig. 7. Hazard quotient distribution for ethylbenzene.

styrene의 노출로 인한 비발암위해도는 평균  $1.70\text{E-}05$ , 중앙값은  $1.65\text{E-}05$ 이며, 90 percentile에서  $2.15\text{E-}05$ 로 나타났다.

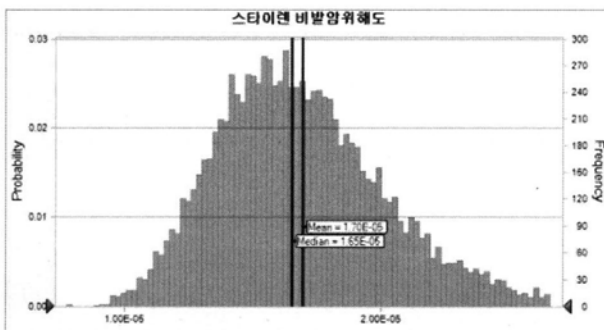


Fig. 8. Hazard quotient distribution for styrene.

xylene은 평균  $3.84\text{E-}05$ , 중앙값은  $3.74\text{E-}05$ 이며, 90 percentile에서  $4.87\text{E-}05$ 로 나타났다.

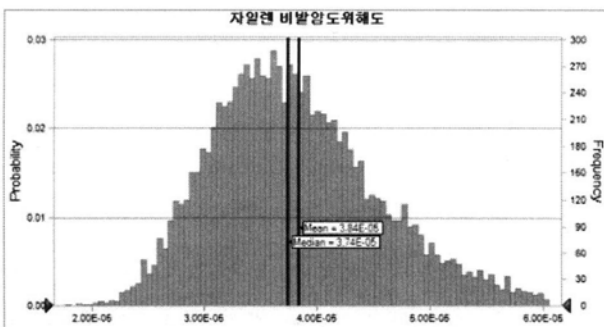


Fig. 9. Hazard quotient distribution for xylene.

methylethylketone의 평균은  $2.83\text{E-}06$ 이고, 중앙값은  $2.76\text{E-}06$ 이며, 90 percentile에서  $3.61\text{E-}06$ 로 나타났다.

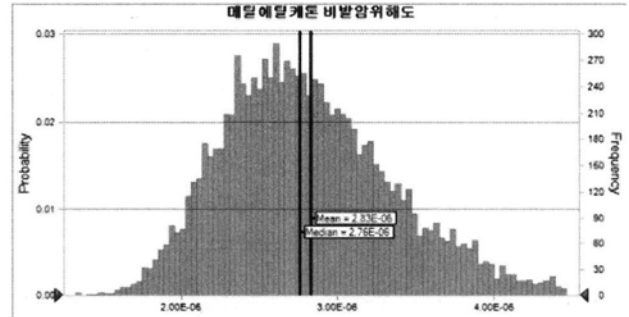


Fig. 10. Hazard quotient distribution for ethylketone.

비발암성물질인 toluene, ethylbenzene, styrene, xylene, methylethylketone의 비발암위해도는 5개 항목 모두 “1”이하의 안전한 수준으로 평가되었다.

Table 9. Hazard quotient for the targeting VOCs

| Percentile | Toluene  | Ethylbenzene | Styrene  | Xylene   | Methylethylketone |
|------------|----------|--------------|----------|----------|-------------------|
| 10%        | 3.39E-06 | 2.69E-06     | 1.29E-05 | 2.93E-05 | 2.15E-07          |
| 20%        | 3.69E-06 | 2.92E-06     | 1.40E-05 | 3.18E-05 | 2.35E-07          |
| 30%        | 3.93E-06 | 3.09E-06     | 1.49E-05 | 3.38E-05 | 2.49E-07          |
| 40%        | 4.14E-06 | 3.26E-06     | 1.57E-05 | 3.56E-05 | 2.62E-07          |
| 50%        | 4.34E-06 | 3.43E-06     | 1.65E-05 | 3.74E-05 | 2.76E-06          |
| 60%        | 4.57E-06 | 3.60E-06     | 1.74E-05 | 3.93E-05 | 2.90E-06          |
| 70%        | 4.84E-06 | 3.79E-06     | 1.84E-05 | 4.15E-05 | 3.07E-06          |
| 80%        | 5.16E-06 | 4.04E-06     | 1.97E-05 | 4.43E-05 | 3.27E-06          |
| 90%        | 5.67E-06 | 4.42E-06     | 2.15E-05 | 4.87E-05 | 3.61E-06          |

### 3.2.1 시간대별 농도분포

VOCs의 조사기간 동안 시간대별 농도분포는 Fig. 11과 같고, 시간대별 평균농도는 Table 10과 같다. benzene은  $0.83\text{ppb} \sim 1.21\text{ppb}$ 로 농도변화가 거의 없는 것으로 나타났다. toluene 경우는 7시부터 서서히 증가하다 13시에 잠시 낮아진 후 19시에  $32.58\text{ppb}$ 로 최고농도를 나타내고, 이후 감소하는 경향을 나타내어 안산 스마트허브내 산업체의 조업시간과 일치하는 것으로 보인다. methylethylketone은 14시부터 꾸준히 증가하여 20



시에 24.28ppb로 최고농도를 나타낸 후 점차 감소하여 13시에 9.69ppb까지 감소하는 형태를 보이고 있다. styrene, ethylbenzene, xylene 등은 대체로 저농도로 부분적인 변동양상을 근거로 특징적인 경향을 단정하기는 어려운 것으로 판단되나, 오전 시간부터 증·감을 반복하다 24시 이후 낮아지는 것으로 파악되었다. butylacetate는 반대로 오전부터 16시까지 증가하는 추세를 보이다가 16시를 기점으로 8시까지 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 10. Hourly VOCs concentration

| Time | Benzene | Toluene | butylacetate | Ethylbenzene | Xylene | Styrene | Methyl ethyl ketone |
|------|---------|---------|--------------|--------------|--------|---------|---------------------|
| 1    | 0.91    | 12.90   | 0.86         | 1.82         | 2.40   | 1.64    | 15.26               |
| 2    | 0.87    | 11.34   | 0.88         | 1.56         | 2.57   | 1.30    | 15.93               |
| 3    | 0.87    | 10.97   | 0.76         | 1.31         | 1.81   | 1.09    | 14.00               |
| 4    | 0.83    | 10.23   | 0.92         | 1.32         | 1.88   | 1.05    | 16.79               |
| 5    | 1.00    | 12.19   | 0.83         | 1.32         | 1.94   | 0.87    | 19.73               |
| 6    | 0.96    | 9.97    | 0.87         | 1.19         | 1.74   | 0.86    | 14.35               |
| 7    | 0.89    | 11.28   | 0.78         | 1.30         | 1.78   | 0.87    | 12.08               |
| 8    | 0.91    | 11.34   | 0.86         | 2.26         | 2.18   | 0.87    | 11.74               |
| 9    | 1.21    | 15.18   | 1.54         | 2.10         | 2.30   | 0.73    | 11.98               |
| 10   | 0.91    | 20.16   | 1.86         | 3.76         | 3.67   | 0.98    | 12.86               |
| 11   | 0.89    | 23.34   | 2.75         | 3.75         | 3.64   | 0.93    | 11.70               |
| 12   | 0.83    | 20.59   | 2.51         | 2.84         | 2.53   | 0.81    | 10.44               |
| 13   | 0.83    | 16.09   | 2.41         | 1.99         | 2.30   | 0.58    | 9.69                |
| 14   | 0.89    | 22.07   | 4.08         | 4.95         | 3.57   | 0.95    | 11.38               |
| 15   | 0.90    | 25.00   | 5.28         | 3.91         | 3.29   | 1.11    | 13.58               |
| 16   | 0.95    | 27.22   | 7.81         | 4.69         | 3.49   | 1.13    | 14.27               |
| 17   | 0.99    | 30.95   | 5.43         | 4.75         | 4.16   | 1.25    | 14.80               |
| 18   | 0.96    | 28.26   | 5.53         | 2.80         | 2.77   | 1.38    | 17.68               |
| 19   | 0.94    | 32.58   | 6.96         | 2.97         | 3.24   | 2.24    | 18.61               |
| 20   | 1.00    | 29.81   | 5.01         | 2.74         | 3.32   | 1.81    | 24.28               |
| 21   | 1.00    | 23.52   | 3.26         | 2.64         | 3.41   | 1.99    | 22.54               |
| 22   | 0.93    | 20.38   | 2.50         | 2.28         | 3.62   | 2.14    | 18.24               |
| 23   | 0.94    | 16.23   | 1.64         | 2.27         | 3.62   | 2.22    | 20.51               |
| 24   | 0.87    | 14.67   | 1.38         | 2.07         | 3.13   | 1.98    | 18.83               |

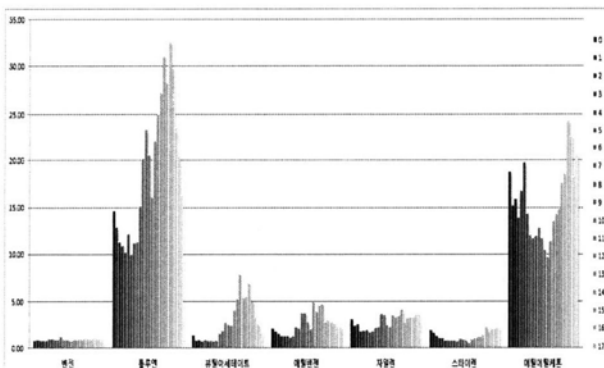


Fig. 11. Hourly VOCs distribution.

### 3.2.2 요일별 농도분포

VOCs의 요일별 농도분포는 Fig. 12와 같고, 평

균농도는 Table 11과 같다. benzene은 0.58ppb ~ 0.69ppb로 큰 변화는 나타내지 않았으며, butylacetate는 1.15ppb ~ 2.03ppb의 수준으로 월요일, 금요일에는 소폭 상승하는 경향을 보였다.

ethylbenzene은 1.32ppb ~ 2.40ppb, styrene은 0.98ppb ~ 1.31ppb, xylene은 2.38ppb ~ 4.27ppb의 농도로 일주일동안 큰 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다. 큰 변화를 보이지 않은 benzene과 styrene을 제외한 모든 항목에서 월요일에서 금요일까지 높은 농도를 나타내고, 토요일, 일요일에 감소하는 양상을 나타내어 안산 스마트허브내 배출업소의 주간별 생산 공정에 따른 유해대기오염물질 배출량에 영향을 받은 것으로 판단되어 VOCs의 주된 오염원으로서 산업체 영향이 있는 것으로 사료된다.

Table 11. Weekly VOCs concentration

[ppb]

| Compounds         | Sun. | Mon. | Tue.  | Wed.  | Thu.  | Fri.  | Sat. |
|-------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| Benzene           | 0.58 | 0.63 | 0.69  | 0.60  | 0.59  | 0.61  | 0.59 |
| Toluene           | 6.70 | 8.80 | 13.03 | 11.27 | 11.67 | 12.02 | 8.91 |
| Butylacetate      | 1.15 | 2.01 | 1.55  | 1.53  | 1.53  | 2.03  | 1.45 |
| Ethylbenzene      | 1.32 | 1.73 | 2.40  | 2.11  | 2.19  | 2.15  | 1.69 |
| Xylene            | 2.38 | 2.82 | 3.68  | 3.97  | 4.27  | 4.07  | 3.33 |
| Styrene           | 0.98 | 1.16 | 1.31  | 1.16  | 1.12  | 1.19  | 1.17 |
| Methylethylketone | 4.13 | 6.12 | 7.02  | 6.49  | 6.09  | 6.75  | 5.22 |

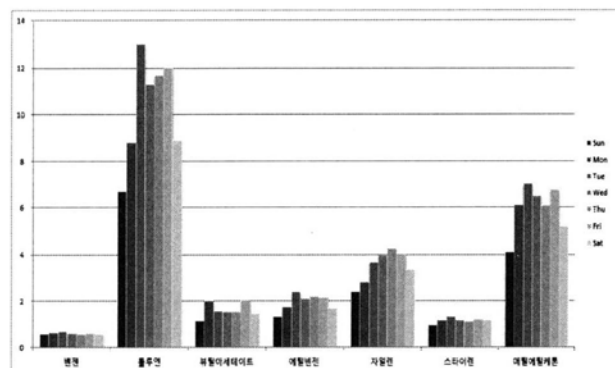


Fig. 12. Weekly VOCs distribution.

### 3.2.3 월별 농도분포

VOCs의 월별 농도분포를 전체적으로 살펴보면 Table 12와 같이 benzene의 경우는 저농도로 뚜렷한 변화양상을 나타내지 않았다. ethylbenzene, xylene은 사업장에서 창문을 많이 열고 작업하는 7월에 최고농도로 각각 10.28ppb, 7.05ppb를 나타내었다.

methylethylketone은 그 이유가 불분명하나 10월에 최고농도 25.91ppb, 9월에 2.92ppb로 최저농도를 나타내었고, toluene은 10월에 최고농도 26.32ppb, 12월에 최저농도 12.43ppb를 나타내었으며, styrene의 경우는 10월에 최고농도인 5.07ppb를 제외하고는 뚜렷한 농도변화가 없었다.

butylacetate는 4월에 최고농도 4.94ppb, 12월에 최저농도 0.63ppb외에는 큰 변화를 보이지 않았다.

Table 12. Monthly VOCs concentrations

| Month | Benzene | Toluene | Butyl acetate | Ethyl benzene | Xylene | Styrene | Methyl ethyl ketone |
|-------|---------|---------|---------------|---------------|--------|---------|---------------------|
| 1     | 1.32    | 19.72   | 1.80          | 1.93          | 0.81   | 1.53    | 22.07               |
| 2     | 1.15    | 21.00   | 2.30          | 1.94          | 1.96   | 0.78    | 11.00               |
| 3     | 1.05    | 19.35   | 3.81          | 2.23          | 3.38   | 0.48    | 8.95                |
| 4     | 0.90    | 18.25   | 4.94          | 1.98          | 3.21   | 0.72    | 17.32               |
| 5     | 0.88    | 20.05   | 3.60          | 1.41          | 2.66   | 0.71    | 18.28               |
| 6     | 1.02    | 14.15   | 3.49          | 2.59          | 2.33   | 1.24    | 11.08               |
| 7     | 0.77    | 21.53   | 3.99          | 10.28         | 7.05   | 0.97    | 14.75               |
| 8     | 0.44    | 14.31   | 3.55          | 2.51          | 3.81   | 0.49    | 14.40               |
| 9     | 0.59    | 16.91   | 0.96          | 0.63          | 1.10   | 0.17    | 2.92                |
| 10    | 1.10    | 26.32   | 1.18          | 2.17          | 2.85   | 5.07    | 25.91               |
| 11    | 0.82    | 23.80   | 3.36          | 1.27          | 3.64   | 1.77    | 25.48               |
| 12    | 1.02    | 12.43   | 0.63          | 2.40          | 1.09   | 1.07    | 11.78               |

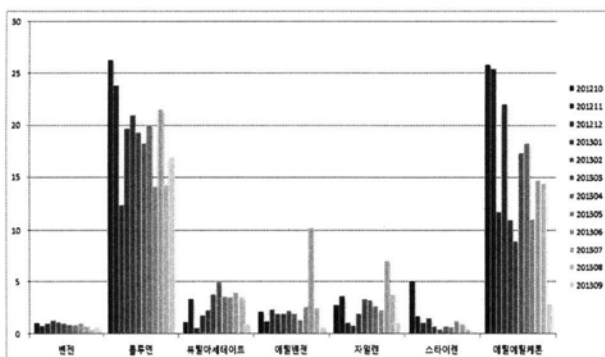


Fig. 13. Monthly VOCs distribution.

### 3.2.4 월별 농도와 풍향

Table 12에서와 같이 10월에는 methylethylketone, toluene, styrene은 각각 25.91ppb, 26.32ppb, 5.07ppb로 일년 중 최고농도를 나타냈다.

benzene과 ethylbenzene은 10월, 11월 두 달동안 뚜렷한 변화현상은 나타내지 않았으며, 풍향은 Fig. 14와 같이 10월에는 남풍을 기점으로 변동하는 모습을 나타냈고, 11월에는 북서풍이 주 풍향으로 나타났다.

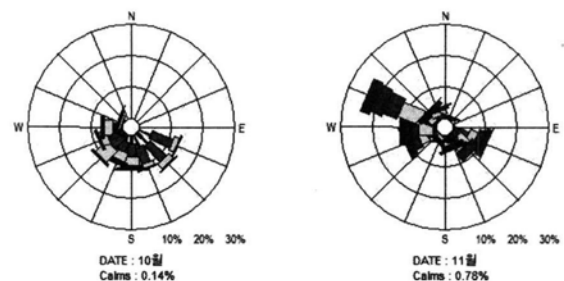


Fig. 14. Wind direction from Oct. to Nov. 2012.

2012년 12월보다 2013년 1월에 xylene, ethylbenzene 농도는 조금 낮아졌으나, 다른 항목들은 12월보다 1월이 더욱 증가하는 경향을 나타내었다. 풍향은 Fig. 15와 같이 12월은 북서풍, 1월은 남동풍이 주로 나타나는 특성을 보였다.

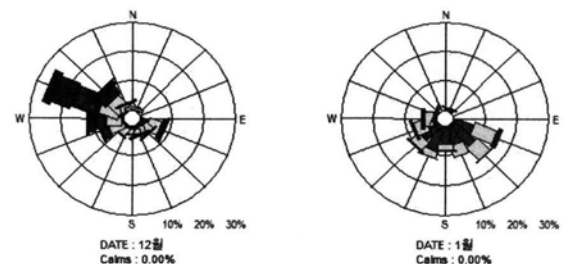


Fig. 15. Wind direction from Dec. 2012 to Jan. 2013.

2월과 3월동안 안산측정소에서 측정된 VOCs 항목은 butylacetate와 xylene은 12월부터 시작된 상승세를 꾸준히 나타냈고, toluene, methylethylketone, styrene 등은 하향세를 보였으며, benzene과 ethylbenzene은 뚜렷한 변화양상을 나타내지 않았다. 풍향은 같은 기간동안 서풍이 주 풍향으로 연중 가장 일정한 서풍을 기록하였다.

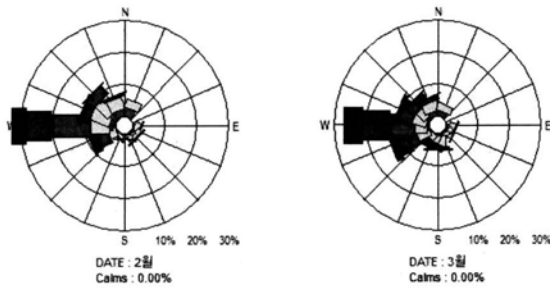


Fig. 16. Wind direction from Feb. to Mar. 2013.

4, 5월에는 methylethylketone이 2, 3월과 비교하여 약 2배정도 상승하였으며, butylacetate는 4월에 연중 최고농도 4.94ppb를 기록하였다. toluene과 xylene은 같은 기간 동안 하향세를 보였다. 안산 측정소의 주 풍향은 4월에 남서풍, 5월에 남동풍으로 측정되었다.

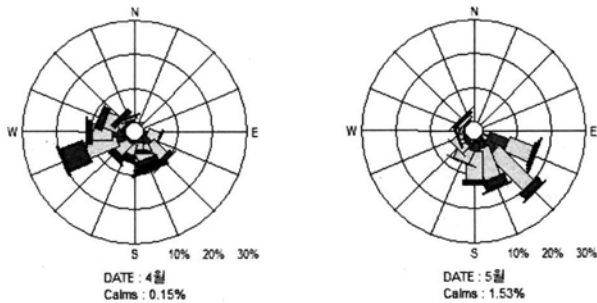


Fig. 17. Wind direction from Apr. to May 2013.

6, 7월에는 toluene과 methylethylketone이 6월에는 낮았다가 7월에 증가하는 형태를 나타냈으며, ethylbenzene은 7월에 연중 최고치인 10.26ppb를 나타냈다. 다른 항목들은 뚜렷한 변화양상을 보이지 않았다. 주 풍향은 6월에는 남서풍과 남동풍이 약하게 불었으나, 7월에는 남동풍으로 연중 가장 빠른 풍속을 보였다.

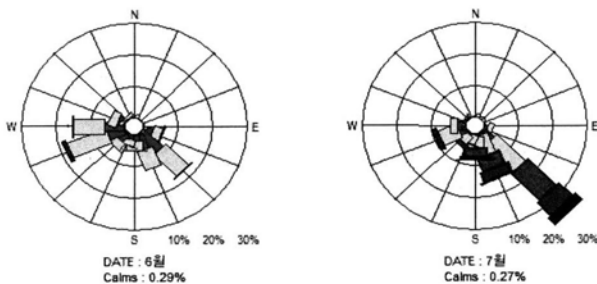


Fig. 18. Wind direction from June to July 2013.

8, 9월에 toluene 평균농도는 두달 모두 연평균 19.03ppb보다 낮은 농도를 보였으며, butylacetate, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene, methylethylketone 등은 8, 9월에 급격히 낮아지는 변화를 보였다. 8월에는 주 풍향이 남서풍에서 남동풍사이를 변동하는 현상을 나타냈으며, 9월에는 남서풍을 주 풍향으로 나타냈다.

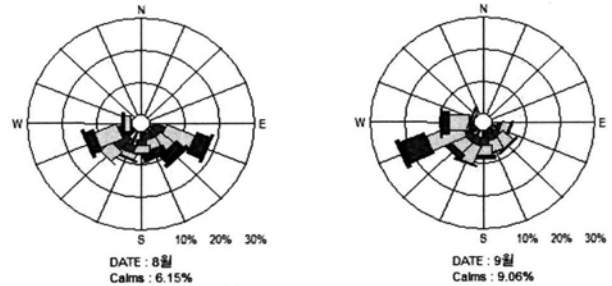


Fig. 19. Wind direction from Aug. to Sep. 2013.

#### 4. 결론

안산 스마트허브내에 설치된 악취측정소의 2012. 10. 1 ~ 2013. 9. 30일까지 24시간 연속측정 자료를 VOCs 33개 항목을 대상으로 대기오염유해물질의 특성을 시·공간적 분포특성을 분석하여 연간 농도변화와 특징을 파악하였고, 풍향과 측정값을 연계하여 지리적으로 대기오염유해물질이 어떠한 특성을 나타내는지 파악하였다. 또한 인체 건강 위해성평가는 Crystal Ball Software를 이용하여 Monte Carlo's simulation 결과 개인초과 발암위해성과 비발암위해도 지수에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 안산측정소의 연속측정자료 중 VOCs 33개 대사항목 중 benzene을 제외하고, 국내·외 환경기준 이내농도이며, 전체 대사항목을 지난 5년 동안 연평균 농도와 조사기간 중 평균을 비교하면 benzene은 2008년 0.81ppb에서 2010년 1.53ppb까지 상승한 후 0.93ppb까지 낮아졌다. toluene은 2008년 11.83ppb에서 2010년 32.25ppb까지 증가한 후, 감소추세로 19.03ppb를 기록하였다. butylacetate, ethylbenzene, xylene, styrene 등은

2008년의 상승세가 2010년을 기점으로 감소하는 경향을 보였다. methylethylketone은 2008년 4.06ppb에서 2011년 19.39ppb까지 증가한 후 15.47ppb로 낮아졌다. 비교 검토결과 조사기간에는 butylacetate를 제외한 모든 항목에서 2011년보다 평균농도가 낮아졌고, butylacetate는 2011년과 같이 2.78ppb를 나타냈다.

2. 안산측정소 자료를 이용하여 발암물질인 benzene의 발암위해도와 그 외의 물질의 비발암위해도를 US EPA의 대기 중 인체 건강위해성 평가로 제시한 방법을 통해 Monte Carlo's simulation한 결과로 공단지역의 인체 건강 위해도를 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 안산 스마트허브의 benzene노출로 인한 발암위해도는 90 percentile에서  $8.47E-06$ 로 산출되어, U.S EPA에서 제시하는 엄격한 허용위해도  $1.0E-06$ 의 위해수준을 초과한 것으로 나타났으나, 최고허용농도(RME)는 초과되지 않는 것으로 조사되었다. 비발암성물질인 toluene, ethylbenzene, styrene, xylene, methylethylketone 등의 비발암위해도는 모두 "1"이하의 안전한 수준으로 평가되었다.

3. benzene은 조사기간 동안 평균농도는 WHO의 권고기준과 EU의 기준인  $1.50ppb(5\mu g/m^3)$ 에 비하여는 0.57ppb정도 낮게 측정되었고, 일본 대기환경기준인 0.94ppb보다도 낮게 측정되었다.

4. 환경부에서 정한 특정대기유해물질 우선순위 48종 중 검출빈도 및 농도 유해성 등을 종합적으로 고려할 경우 benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, 등의 방향족화합물과 알콜산화물인 methylethylketone, 악취방지법에서 지정악취물질로 정한 methyl iso-butyl ketone(MIBK), butylacetate 등이 주요 관리대상으로 판단된다.

5. 시간에 따른 농도분포는 benzene, styrene, methylethylketone 등을 제외한 항목은 9시경 증가하여 19시경을 기점으로 밤사이 감소하는 경향을 나타냈다. benzene은 시간대에 따른 뚜렷한 농도변화를 보이지 않았고, styrene, methylethylketone

들은 낮 시간에는 낮은 농도, 밤 시간에는 높은 농도로 조사되었다. benzene을 제외한 대부분 항목은 안산 스마트허브내에 위치한 배출업소의 조업시간에 영향을 받는 것으로 추정되어진다.

6. 요일별 농도분포는 toluene, xylene, methylethylketone 등은 월요일부터 금요일까지 꾸준히 증가하고, 토요일과 일요일에 감소하는 경향을 보였다. 또한 benzene, butylacetate, styrene, ethylbenzene 등은 요일에 따라 큰 변동은 없으나, 대체적으로 주말에 낮아지는 경향을 보였다. 이는 배출업소의 조업과 관련이 있는 것으로 추정된다.

7. 월별 농도분포는 대체적으로 여름과 겨울에 고농도를 봄과 가을에는 저농도를 나타내었다. 특히, 7월과 10월에는 연 최고농도를 나타내는 항목이 많았으며 주 풍향은 남동과 서풍이 많이 관측되어 지리적으로 산업체 밀집지역이 측정소의 남동쪽에 위치한 것으로 미루어 바람이 영향을 받는 것으로 보인다. 그러나 안산 스마트허브는 전체면적의 32%를 차지하는 녹지가 조성되어있기 때문에 안산지역 주거공간의 유해대기오염물질 농도는 측정소에서 측정된 농도보다 낮을 것으로 추정된다.

안산 스마트허브는 계획적으로 조성되어 수도권 전체에 흩어져 있던 사업장들을 이전시켜 집중 관리하는 공업지역으로서 다른 지역에 비하여 유해대기오염물질의 배출원이 많이 산재하고 있다. 본원에서는 2005년에 악취 민원해결 대책의 일환으로 악취측정소를 설치하여 현재 운영 중이고, 측정된 결과를 바탕으로 안산 스마트허브의 유해대기오염물질의 동향과 특성을 파악하여 대기질 개선에 앞장서고 있다.

## 참 고 문 헌

1. 환경부(2010), 수도권 대기환경관리 기본계획 및 시행계획
2. 경기도 기후대기과. 공단별 악취민원 발생현황(2012)
3. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Benzene. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 2009

4. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Benzene(CASRN 71-43-2), Carcinogenicity Assessment for Lifetime Exposure
5. 한진석(2006), 수도권 지역에서 환경대기 중 유해물질 농도분포 특성 연구, 한국대기환경학회 제 22권 제5호 pp574~589
6. 임영욱 안산환경기술개발센터(2007), 안산시 대기중 유해대기오염물질 조사 분석, 위해성평가, 배출원 관리체계 구축, pp1~165
8. Kim, J.Y., Y.S. Ghim, S.B.Lee, and K.C.Moon(2003), Estimation of nitrogen and sulfur deposition over the yellow sea region, Korean J. of atmos. Environ., Vol. 19, NO. 2, pp217-229
9. 국립환경연구원(2004), 환경대기중 유해대기오염물질(HAPs) 모니터링(1), pp112
10. 김미현(2000), 도시지역 도로변 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도분포특성에 관한 연구, 영남대학교 석사학위논문, pp1~106.

## 폐기물 소각시설의 온실가스 배출계수 산정 및 온실가스 저감방안 연구

박익범 · 허평 · 최시림 · 백민경 · 허종원 · 이종길 · 이재성 · 이정복  
대기화학팀

### A Study on Emission Factors and Reduction of Greenhouse Gases from Waste Incinerators

Ik-Beom Park, Pyung Huh, Si-Rim Choi, Min-Kyung Baek,  
Jong-Won Heo, Jong-Gil Yi, Jae-Seong Lee, Jong-Bok Lee  
*Atmospheric Chemistry Team*

**Abstract :** This study was carried out to develop and evaluate the emission factors of greenhouse gases(GHGs) and to obtain the reduction techniques of GHGs from the waste incinerators located in the Gyeonggi-do area. The actual measurement concentrations of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, etc. emitted from seven waste incinerators were measured by the continuous measurement equipment (Madur Electronics, Photon II) with NDIR(non-dispersive infrared). The exhaust gas from the waste incinerators had a concentration of CO<sub>2</sub> in the range of 6.4 to 8.3%(mean 7.7%, coefficient of variation 8.9%) and a concentration of N<sub>2</sub>O in the range of 1.3 to 39.5 ppm(mean 24.0 ppm, coefficient of variation 68.8%). The average emission factors of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O for the targeting incineration facilities by the actual measurement concentrations were 0.6749 to 0.8082(mean 0.7359) tCO<sub>2</sub>/tWaste and 327.51 gN<sub>2</sub>O/tWaste respectively. Under the Korea system of management by objectives for GHGs, the emission factors of CO<sub>2</sub> by Tier 1 and Tier 4, showed that the emission factor of Tier 1(0.8124~ 0.9262, mean 0.8613 tCO<sub>2</sub>/tWaste) was higher than that of Tier 4(0.6749~0.8082, mean 0.7359 tCO<sub>2</sub>/tWaste). From the behavioral characteristics analysis of temperature, NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO according to time elapse in the SG plant, the feedback control system with TMS(Tele Metering System) which measures NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O simultaneously need to be established.

**Key Words :** greenhouse gases(GHGs) reduction, CO<sub>2</sub> emission factors, N<sub>2</sub>O emission factors, waste incinerators, Tier 1, 4

**요약 :** 본 연구는 경기도내에 소재하고 있는 폐기물 소각시설에서 배출되는 온실가스(GHGs)의 배출계수를 개발 및 평가하고, 온실가스 저감방안을 도출하기 위하여 수행되었다. 7개의 대상 폐기물 소각시설로부터 배출되는 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O의 실제농도는 비분산적외선(NDIR)에 의한 연속측정장비(Madur Electronics, Photon II)를 사용하여 측정하였다. CO<sub>2</sub> 배출농도는 6.4~8.3%(평균 7.7%, 변동계수 8.9%)이었으며 소각시설별로 편차가 작았지만, N<sub>2</sub>O 배출농도는 1.3~39.5 ppm(평균 24.0 ppm, 변동계수 68.8%)으로, 소각시설별로 편차가 큼을 확인할수 있었다. 7개의 대상소각시설에 대한 실측에 의한 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O 배출계수는 각각 0.6749~0.8082(평균 0.7359) tCO<sub>2</sub>/tWaste와 327.51 gN<sub>2</sub>O/tWaste으로 산정되었다. 온실가스·에너지목표관리제의 산정등급(Tier 1, Tier 4)에 의하여 산정한 CO<sub>2</sub> 배출계수 크기는 Tier 1(0.8124~0.9262, 평균 0.8613 tCO<sub>2</sub>/tWaste)이 Tier 4(0.6749~0.8082, 평균 0.7359 tCO<sub>2</sub>/tWaste 보다 큰 것으로 나타났다. SG plant의 폐기물 소각로에서 소각 시간에 따른 온도변화와 NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO 농도변화의 검토결과 현재 폐기물 소각시설에서 운영중인 TMS시스템을 온실가스에도 적용하여 NO<sub>x</sub>와 N<sub>2</sub>O를 실시간으로 연속측정하고, 측정된 데이터를 연소공기량 등의 조절에 제공하는 연속적인 피드백제어시스템(feedback control system)의 도입과 구축이 필요하다고 판단된다.

**주제어 :** 온실가스 저감(GHGs), CO<sub>2</sub> 배출계수, N<sub>2</sub>O 배출계수, 폐기물소각시설, 산정등급 1, 4

## 1. 서론

기후변화와 자원부족이라는 환경위기의 극복을 위하여 최근 국내외적으로 온실가스 저감과 대체자원 확보에 각축전을 벌이고 있다<sup>1)</sup>. 특히 기후변화대응과 관련하여, 지구온난화(global warming)를 야기하는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>), 아산화질소(N<sub>2</sub>O), 육불화황(SF<sub>6</sub>), 과불화탄소(PFCs), 수소불화탄소(HFCs) 등 온실가스(greenhouse gases, GHGs)의 정확한 배출량과 감축량 산정 및 온실가스 저감은 지구온난화 방지, 온실가스 감축정책, 온실가스·에너지 목표관리제<sup>2)</sup> 및 온실가스 배출권거래제<sup>3)</sup> 등과 관련하여 매우 중요하다.

우리나라는 2009년에 ‘2020년 온실가스 배출 전망치(BAU) 대비 30% 감축’이라는 국가온실가스 중기감축목표를 설정하였으며, 이에 따르면 2020년까지의 배출전망치(BAU)와 비교하여 산업부문 18.2%, 전환(발전) 26.7%, 수송 34.3%, 건물 26.9%, 농림어업 5.2%, 폐기물 12.3%, 공공기타 25%를 감축하여 국가 전체적으로 30%를 감축할 예정이다. 또한 2011년에는 국가온실가스 중기감축목표를 달성하기 위해 7개 부문 25개 세부업종별로 연도별 감축목표를 설정하여 온실가스 감축에 매진하고 있다<sup>4)</sup>.

현재 국내 폐기물의 총 발생량은 매년 점진적으로 증가하는 추세에 있으며, 폐기물처리와 관련하여 생활폐기물의 처리는 재활용율 60.5%, 소각율 21.6%, 매립율 17.9%이며, 사업장배출시설계폐기물의 처리는 재활용율 72.3%, 소각율 5.8%, 매립율 16.9%로서 폐기물처리에 있어서 소각비율이 점진적으로 증가하는 추세로 향후 온실가스 배출통계에 있어 소각분야의 중요성이 커질 것이다<sup>5~8)</sup>.

본 연구는 폐기물을 소각할 때 주로 발생하는 온실가스인 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O의 배출계수 산정과 온실가스 저감에 관한 것으로서 경기도내에 소재하는 7개의 폐기물 소각시설을 대상으로 온실가스·에너지 목표관리제의 온실가스 산정방법(Tier 1, Tier 4)을 비교·평가하고, 온실가스 저감방안을 도출하기 위하여 수행되었다.

## 2. 온실가스 배출계수 산정방법

우리나라의 온실가스·에너지목표관리제는 저탄소 녹색성장기본법제 42조에 근거한 제도로써, 대규모 업체와 사업장의 온실가스 감축 및 에너지 절약목표를 설정하고 이를 관리하는 제도이며, 우리나라의 온실가스 감축을 위한 핵심적인 제도이다. 즉 온실가스를 많이 배출하고 에너지를 다량 소비하는 대규모 업체 또는 사업장에게 온실가스 감축과 에너지 절약목표를 부여한 후 이를 체계적으로 관리해 나가는 제도이다. 온실가스·에너지 목표관리제에서 관리업체에 해당되는 업체 및 사업장의 지정기준<sup>2)</sup>은 Table 1과 같으며, 온실가스·에너지 목표관리제 대상기관은 2011년도에 490개, 2012년도에는 584개, 2013년 560개로서 연도별 업체 및 사업장 지정기준이 강화됨에 따라 점진적으로 대상 관리업체가 증가할 것으로 예상된다<sup>9,10)</sup>.

Table 1. Designation criteria of enterprise and workplace under the Korea system of management by objectives for GHGs

| Target Period    | Greenhouse Emissions (kilotonnes CO <sub>2</sub> -eq) |                    | Energy Consumptions (terajoules) |                    |
|------------------|-------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|
|                  | Enterprise Criteria                                   | Workplace Criteria | Enterprise Criteria              | Workplace Criteria |
| Until 2011.12.31 | above 125                                             | above 25           | above 500                        | above 100          |
| From 2012.1.1    | above 87.5                                            | above 20           | above 350                        | above 90           |
| From 2014.1.1    | above 50                                              | above 15           | above 200                        | above 80           |

폐기물 소각시설에서는 고형 및 액상폐기물의 연소로 인해 온실가스중에서 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 및 N<sub>2</sub>O가 주로 배출되며, 소각되는 폐기물 유형은 생활폐기물, 사업장 배출시설계폐기물, 사업장일반폐기물, 지정폐기물 등이다. 다만, 바이오매스 폐기물(음식물, 목재 등)의 소각으로 인한 CO<sub>2</sub> 배출은 생물학적 배출량이므로 탄소중립

(carbon neutrality)의 관점에서 CO<sub>2</sub>배출량 산정시 제외하며, 화석연료로 인한 폐기물(플라스틱, 합성 섬유, 폐유 등)의 소각으로 인한 CO<sub>2</sub>만 배출량에 포함한다. 이러한 이유로 폐기물 소각으로 인한 CO<sub>2</sub> 배출은 물질수지(mass balance)에 따라 폐기물의 화석탄소함량을 기준으로 산정되며, 그 밖의 non-CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O)의 경우에는 측정을 통하여 배출량을 산정한다.

우리나라의 온실가스·에너지 목표관리제에서는 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O의 배출계수 산정방법에 관하여 산정등급(Tier)별로 Tier 1(IPCC 기본배출계수), Tier 2(국가고유배출계수), Tier 3(사업자의 자체개발한 고유배출계수) 및 Tier 4(연속측정의한 배출계수, CEMS)을 제시하고 있다. '산정등급(Tier)'이라 함은 활동자료, 배출계수, 산화율, 전환율, 배출량 및 온실가스 배출량 등의 산정방법의 복잡성을 나타내는 수준을 말한다.

Table 2, 3 및 4는 온실가스·에너지 목표관리제에서 Tier 1을 사용하는 경우의 기본값(default value)을 나타낸 것이며 이때 산화계수(oxidation factor)는 1.0을 적용한다. 즉 Table 2 및 3은 Tier 1을 적용하는 경우에 각각 생활폐기물 및 사업장폐기물의 소각시 CO<sub>2</sub>의 기본값을 나타내고 있으며, Table 4는 Tier 1을 적용하는 경우에 폐기물의 유형별 N<sub>2</sub>O의 기본값을 나타내고 있다<sup>2)</sup>.

Table 2. CO<sub>2</sub> default value for Tier 1 in the incineration of MSW

| Waste Component          | dm   | CF   | FCF  |
|--------------------------|------|------|------|
| Paper/carboard           | 0.9  | 0.46 | 0.01 |
| Textiles                 | 0.8  | 0.5  | 0.2  |
| Food waste               | 0.4  | 0.38 | 0    |
| Wood                     | 0.85 | 0.5  | 0    |
| Garden/yard & park waste | 0.4  | 0.49 | 0    |
| Nappies                  | 0.4  | 0.7  | 0.1  |
| Rubber & leather         | 0.84 | 0.67 | 0.1  |
| Plastics                 | 1    | 0.75 | 1    |
| Metal                    | 1    | -    | -    |
| Glass                    | 1    | -    | -    |
| Other, inert waste       | 0.9  | 0.03 | 1    |

Table 3. CO<sub>2</sub> default value for Tier 1 in the incineration of industrial waste

| Waste Component                         | dm   | CF   | FCF  |
|-----------------------------------------|------|------|------|
| Food, beverage & tobacco                | 0.4  | 0.15 | 0    |
| Textiles                                | 0.8  | 0.4  | 0.16 |
| Wood & wood products                    | 0.85 | 0.43 | 0    |
| Pulp & paper                            | 0.9  | 0.41 | 0.01 |
| Petroleum products, solvents & plastics | 1    | 0.8  | 0.8  |
| Rubber                                  | 0.84 | 0.56 | 0.17 |
| Construction & demolition               | 1    | 0.24 | 0.2  |
| Others                                  | 0.9  | 0.04 | 0.03 |
| Sewage sludge                           | 0.1  | 0.45 | 0    |
| Wastewater sludge                       | 0.35 | 0.45 | 0    |
| Clinical sludge                         | 0.65 | 0.4  | 0.25 |
| Liquid waste                            | -    | 0.8  | 1.0  |

Table 4. N<sub>2</sub>O default value for Tier 1 by the type of waste

| Type of Waste                   | N <sub>2</sub> O emission factor (gN <sub>2</sub> O/tWaste) |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| MSW(municipal solid waste)      | 39.8                                                        |
| Industrial waste(except sludge) | 113.19                                                      |
| Industrial waste(sludge)        | 408.41                                                      |
| Construction waste              | 109.57                                                      |
| Designated waste(except sludge) | 83.52                                                       |
| Designated waste(sludge)        | 408.41                                                      |

본 연구에서 Tier 1에 의한 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O 배출계수는 하기 식(1)에 의하여 산정하였으며, 이때 Table 2 및 3의 기본값을 적용하였다.

$$EF = CF \times FCF \times OF \times \frac{44}{12} \quad (1)$$

EF : emission factor of greenhouse gas(tCO<sub>2</sub>/tWaste)

CF : total carbon content in the dry matter(tC/tWaste)

FCF : fossil carbon content in the total carbon(%)

OF : oxidation factor

$\frac{44}{12}$  : conversion factor from C to CO<sub>2</sub>



또한 실측에 의한 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O 배출계수는 Tier 4를 적용하여 하기 식(2)에 의하여 산정하였다. 이 경우 가스배출량과 폐기물 소각량은 각 소각시설에서 제공한 자료를 이용하였으며 실측에 의한 농도는 가스배출량에 대한 부피비로 표시되므로 이를 질량단위로 환산 후 최종적으로 폐기물 1ton 당 발생하는 온실가스량으로 계산하였다.

$$EF = Q \times C \times 1\text{kg} \cdot \text{mol}/22.4\text{m}^3 \times 10^{-6}/W \quad (2)$$

EF : emission factor of greenhouse gas(kg/hr)

Q : greenhouse gas emissions(m<sup>3</sup>/hr)

C : concentration of greenhouse gas(ppm)

W : incineration amount of waste(kg/hr)

### 3. 재료 및 방법

#### 3.1 연구 대상시설의 선정 및 특성

본 연구는 경기도내에 위치한 폐기물 소각시설 중에서 소각로 형식, 대기오염방지시설, 질소산화물 제거시스템(de-NO<sub>x</sub> system), 소각용량 등을 고려하여 7개소를 선정하였다. 소각대상물은 SH plant가 사업장일반폐기물을 소각하며, SG plant는 지정폐기물을 소각하고, 나머지 소각시설은 생활폐기물을 소각하였다. Table 5에는 연구 대상시설의 소각로 형식, 소각용량, 질소산화물 제거시스템을 포함한 대기오염방지시설 등을 나타내었다. 연구대상 소각시설은 모두 중앙제어실에서 실시간으로 모니터링 되는 굴뚝자동측정시스템(Tele Metering System, TMS)에 의해 배출가스량, 대기오염물질 배출농도, 굴뚝 온도 등이 측정되므로, 이를 참고자료로 활용하였다. 또한 연구대상 소각시설에 대한 측정 및 조사는 2012년 3월부터 2013년 10월에 걸쳐 수행하였다. 또한 질소산화물 제거를 위하여 SH plant는 선택적 촉매환원(SCR)을 사용하며, 기타시설은 선택적 비촉매환원(SNCR)을 사용하고 있다.

Table 5. Characteristics of the targeting incineration facilities

| Incineration Facility | Incinerator Type | Incineration Capacity (ton/day) | Air Pollution Control Unit  |
|-----------------------|------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| YC plant              | Stoker           | 40                              | SNCR + SDA + DSI + BF       |
| GM plant              | Stoker           | 150                             | SNCR + SDA + DSI + BF       |
| AP plant              | Stoker           | 200                             | SNCR + SDA + DSI + BF       |
| YS plant              | Fluidized bed    | 35                              | SNCR + SDA + DSI + BF       |
| SH plant              | Rotary Kiln      | 100                             | SDA + DA + BF + SCR         |
| SG plant              | Rotary Kiln      | 100                             | SNCR + CT + BF + WS/AC + CF |
| GI plant              | Thermal Melting  | 150                             | SNCR + SDA + DSI + BF       |

Note : SCR : Selective Catalytic Reduction

SNCR : Selective Non-Catalytic Reduction

SDA : Semi-Dry Absorber, DA : Dry Absorber

DSI : Duct Sorbent Injection, BF : Bag Filter

CT : Cooling Tower, CF: Cyclo Filtering

WS : Wet Scrubber, AC : Activated Carbon

본 연구의 대상소각시설은 Table 5에 나타낸 바와 같이 스토커 방식(stoker type), 유동상방식(fluidized bed type), 로타리킬른방식(rotary kiln type), 열분해용융방식(thermal melting type)을 적용하고 있다. 스토커 방식(stoker type)은 소각대상물을 스토커(stoker), 즉 이동 화격자(moving grate)위에 투입하고 교반 및 이송시키면서 소각시키는 방식으로, 이때 연소용 공기는 스토커 하부에서 송입된다. 소각로 내의 연소상태의 조절은 쓰레기의 양과 질의 변화에 따라 스토커의 이동 속도 및 연소 공기량의 가감, 예열 등을 통해 이루어진다. 유동상방식(fluidized bed type)은 모래 등의 입자 층으로 충전시킨 연소로의 하부에서 공기를 송입하면 모래 등의 입자 층이 유동하게 되는데, 이 유동상에 폐기물을 정량 공급하면서 연소시키는 방식이다. 즉, 연소실내의 고체 입자 층에 연소실 바닥의 다공형 공기 분산판을 통하여 공기를 불어넣으면 고체 입자 층은 마치 끓는 액체와 같이 비등 상태, 즉 유동화(fluidization) 현상이 일어난다. 그리고 유동상이 형성된 연소로 내부에

소각대상물을 정량적으로 공급하면, 이미 예열된 고체입자들은 폐기물과 균일하게 혼합되면서 신속한 열전달이 일어나고, 이때 열분해된 가연성 물질 대부분이 유동상부(fluidized bed zone)에서 연소하게 되며, 미연소분이나 불완전 연소분은 프리보드부(free board zone)에서 완전 연소하게 된다. 또한 로타리킬른방식(rotary kiln type)은 수평보다 약간 경사진 원통형의 로를 완만하게 회전시키고, 상부에서 공급한 폐기물을 하부로 이송시키면서 전부(front side) 및 후부(rear side)에서 공기를 송입하여 건조, 연소 및 후 연소 시키는 방식이다. 그리고 열분해용융방식(thermal melting type)은 소각대상물질에 적정량의 코크스, 석회석을 첨가하고 고온에서 용융함과 동시에 용융물을 자원화한다. 건조, 열분해, 가스화, 고온용융이 하나의 소각로에서 이루어지는 샤프트 형식(shaft type)을 적용하고 있다.

### 3.2 측정대상 배출가스 및 측정방법

기후변화협약(UNFCCC)의 부속의정서인 교토의정서(Kyoto protocol)<sup>11)</sup>와 국내의 대기환경보전법 및 저탄소녹색성장기본법에서는 온실가스에 관하여 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub>를 규정하고 있다. IPCC 가이드라인(1990)에서는 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O의 지구온난화지수(GWP)를 각각 1, 22, 270으로 제시하였으나 IPCC 가이드라인(1996)에서는 1, 21, 310, IPCC 가이드라인(2001)에서는 1, 23, 296, IPCC 가이드라인(2006)에서는 이를 각각 1, 25, 298로 제시하는 등 IPCC는 새로운 가이드라인마다 GWP를 업데이트 하고 있다<sup>12~14)</sup>. 온난화지수(GWP)는 온실가스별로 지구 온난화에 기여하는 정도를 나타낸 값으로 CO<sub>2</sub>를 기준으로 온난화정도를 지수로 표현한 것이다.

폐기물 소각시설에서는 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>가 주로 배출되는데, 본 연구에서는 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O에 비하여 폐기물 소각시설에서 상대적으로 배출량이 적은 CH<sub>4</sub>는 제외하였다. 또한 SF<sub>6</sub>, HFCs, PFCs는 소각대상 폐기물 중에 함유하지 않을 것으로 가정하고 측정대상에서는 제외하였다. 특히, N<sub>2</sub>O는 IPCC 가이드라인(2006)을 기준으로 지구

온난화 효과가 CO<sub>2</sub>의 310배에 달하며, 다른 질소 산화물보다 안정하여 대기 중에서 보다 긴 수명(120~150년)을 가지므로 대기권 내에서 거의 파괴되지 않은 채 성층권까지 도달한 후 자외선에 분해되거나 산소원자와 반응하여 NO를 생성하고 NO는 성층권의 오존과 반응하여 연쇄적인 오존 파괴가 진행된다. 이와 같이 N<sub>2</sub>O는 성층권 내에서 NO와 NO<sub>2</sub>의 기원물질로서 N<sub>2</sub>O 농도의 증가는 오존층의 파괴로 연결되며, N<sub>2</sub>O의 농도가 현재의 2배로 증가할 경우에는 성층권의 오존농도는 약 10% 감소할 것으로 예상되는 정도로서 CFCs 물질들과 더불어 오존층 파괴의 주요한 원인 물질이기도 하다<sup>15,16)</sup>.

본 연구에서는 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O이외에 소각로 운전 상태 등을 파악하기 위하여 O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO를 추가로 측정하였다. 대상물질의 측정은 소각시설 방지시설 후단에 위치한 연돌의 측정공에서 실시하였으며, SO<sub>x</sub>와 CO<sub>2</sub>농도의 변화를 관찰하기 위하여 필요한 경우에는 습식반응탑의 입구와 출구에서 동시에 SO<sub>x</sub>와 CO<sub>2</sub>농도를 측정하였다. 배출가스의 측정은 비분산적외선법(NDIR, non-dispersive infrared)에 의한 연속측정장비(Madur Electronics, model : Photon II)를 사용하여 1.5~4시간씩 연속측정을 실시하였으며, 각 항목을 2초 주기로 저장하였다. Table 6에는 측정항목별 측정방법, 측정범위 및 분해능을 나타내었다. 굴뚝으로 배출되는 배출가스는 130℃로 가열된 probe 및 hose를 통하여 전처리장치(Madur Electronics, model : PGD-100)에서 먼지와 수분을 제거한 후 가스분석기(gas analyzer)에서 분석하였다.

Table 6. Specifications for the gas analyzer

| Item             | Sensor          | Range       | Resolution |
|------------------|-----------------|-------------|------------|
| O <sub>2</sub>   | Electrochemical | 0~25%       | 0.01%      |
| CO               | NDIR            | 0~2,000 ppm | 1 ppm      |
| CO <sub>2</sub>  | NDIR            | 0~100%      | 0.01%      |
| NO               | NDIR            | 0~5,000 ppm | 1 ppm      |
| NO <sub>2</sub>  | NDIR            | 0~1,000 ppm | 1 ppm      |
| N <sub>2</sub> O | NDIR            | 0~1,000 ppm | 1 ppm      |

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 배출가스 농도 측정결과

본 연구의 대상 소각시설의 대기오염방지시설 후단에서 직접 측정한 온실가스 농도를 Table 7에 나타내었다. Table 7의 온실가스 측정결과는 표준산소농도를 고려한 것으로, 표준산소농도는 소각로 본체의 출구와 대기오염방지시설 구간에서 공기혼입으로 인한 인위적인 배출가스의 농도회석을 보정하기 위해 대기오염공정시험기준에서 배출시설에 따라 규정한 산소농도이다. 본 연구에서는 폐기물 소각시설에 대한 표준산소농도인 12%를 사용하고, 실제 산소농도를 이용하여 그 차이를 공기비로 보정하였다.

Table 7. Measurement concentration of  $N_2O$  and  $CO_2$  from the waste incinerators

| Incineration Facility    | O <sub>2</sub> (%) | N <sub>2</sub> O (ppm) | CO <sub>2</sub> (%) |
|--------------------------|--------------------|------------------------|---------------------|
| YC plant                 | 10.8               | 1.7                    | 6.4                 |
| GM plant                 | 10.2               | 26.8                   | 8.1                 |
| AP plant                 | 10.7               | 23.5                   | 8                   |
| YS plant                 | 13.9               | 39.1                   | 7.7                 |
| SH plant                 | 13.3               | 39.5                   | 8.1                 |
| SG plant                 | 12.6               | 36.2                   | 7.1                 |
| GI plant                 | 9.1                | 1.3                    | 8.3                 |
| Mean                     | 11.5               | 24.0                   | 7.7                 |
| Standard Deviation       | 1.8                | 16.5                   | 0.7                 |
| Coefficient of Variation | 15.4%              | 68.8%                  | 8.9%                |

Table 7로부터, 폐기물 소각시설에서 배출되는 O<sub>2</sub>농도는 9.1~13.9%(평균 11.5%)를 나타내었다. 소각시설에서 배출되는 O<sub>2</sub>는 대부분 연소반응을 일으키기 위해 연소실로 주입하는 공

기 중 O<sub>2</sub>가 대부분이며 충분한 반응을 위해 과잉으로 공기를 공급하기 때문에 반응하지 않은 O<sub>2</sub>가 배출되게 된다. 다른 소각시설에 비하여 유동상방식을 적용하는 YS plant와 로타리 킬른방식을 적용하는 SH plant 및 SG plant의 O<sub>2</sub>농도가 높은 것으로 나타났는데, 이는 소각방식별 특성에 의한 것으로 판단된다.

폐기물 소각시설에서 배출되는 CO<sub>2</sub>의 배출농도는 6.4~8.3%(평균 7.7%, 변동계수 8.9%)로서 매우 안정적인 측정값을 나타내었지만, N<sub>2</sub>O는 1.3~39.5 ppm(평균 24.0 ppm, 변동계수 68.8%)으로 폐기물 소각시설간의 농도편차가 높게 나타났다. 또한 CO<sub>2</sub>는 동일한 소각시설내 에서도 최대농도와 최소농도의 차이가 적고 소각시설간의 농도 편차도 적은 반면, N<sub>2</sub>O는 동일한 소각시설 내에서도 변화가 심하고 소각시설별 농도 편차도 CO<sub>2</sub>에 비하여 크다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, CO<sub>2</sub> 배출농도는 완전연소를 적용하는 정상적인 운전상태에서 소각되는 폐기물 성상과 유입되는 공기량이 일정하게 조절될 경우 큰 변화가 없기 때문에 배출계수 산정시 비교적 신뢰성 높은 자료를 얻을 수 있다. 하지만 N<sub>2</sub>O 배출농도는 발생과정과 발생경로가 다양하고 복잡하며 소각시설별 농도편차가 커서 지속적인 모니터링을 통한 신뢰성 높은 배출계수를 산정할 필요가 있다고 판단된다. Table 8은 폐기물 소각시설에서 온실가스 이외의 배출가스인 CO, NO, NO<sub>2</sub>의 배출가스농도를 나타낸 것으로서 해당 소각시설의 전반적인 운전 상태를 알아보기 위해 함께 측정하였다. CO농도는 폐기물의 투입량, 성상 변화 등으로 인한 불완전 연소시에 증가하게 되지만, 국내에서 운영중인 중대형 소각시설은 정상상태하에서 완전연소 조건이 일반적으로 우수하므로 CO농도는 측정대상 소각시설에서 0.6~8.7 ppm(평균 4.4 ppm)로서 배출허용기준인 50 ppm이하(소각용량 2 ton/hr이상) 또는 200 ppm 이하(소각용량 2 ton/hr미만)보다 매우 낮은 농도로 배출되었다.

Table 8. Measurement concentration of non-GHGs from the waste incinerators

| Incineration Facility | CO (ppm) | NO (ppm) | NO <sub>2</sub> (ppm) |
|-----------------------|----------|----------|-----------------------|
| YC plant              | 0.6      | 48.6     | 5.2                   |
| GM plant              | 5.4      | 30.7     | 0.3                   |
| AP plant              | 0.9      | 39.7     | 0.4                   |
| YS plant              | 8.7      | 43.5     | 1.9                   |
| SH plant              | 7.2      | 37.2     | 6.1                   |
| SG plant              | 6.5      | 37.9     | 1.7                   |
| GI plant              | 1.5      | 51.9     | 1.7                   |
| Mean                  | 4.4      | 41.4     | 2.5                   |

Table 8에서 NOx(NO 및 NO<sub>2</sub>)는 폐기물 중 질소성분이 연소될 때 생성되는 연료 NOx(fuel NOx)와 연소용공기 중 질소와 산소가 고온에서 반응하여 생성되는 열적 NOx (thermal NOx)로 구성되어 있는데, 대부분의 소각시설에서 NOx는 SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) 또는 SCR(Selective Catalytic Reduction)에 의해 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환되어 배출된다. 폐기물 소각시설에서는 NO(평균 41.4 ppm)가 NO<sub>2</sub>(평균 2.5 ppm)보다 훨씬 높은 농도로 배출되고 있으며, NOx(NO 및 NO<sub>2</sub>)의 측정결과 평균 43.9 ppm 으로서 배출허용기준인 70 ppm이하(소각용량 2 ton/hr 이상) 또는 100 ppm 이하(소각용량 2 ton/hr 미만)보다 낮은 농도로 배출되었다. NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화는 SCR 및 SNCR 에서의 NOx의 N<sub>2</sub>로의 저감 효율을 증가시키기 위해서 중요한 역할을 한다. NOx가 NO일 때 보다 NO<sub>2</sub>일 때 N<sub>2</sub>로의 저감효율이 좋고 NOx 총량중 NO<sub>2</sub>의 비율이 높아질수록 NOx가 N<sub>2</sub>로 많이 전환되는 것이 알려져 있다<sup>15)</sup>. 따라서 NOx를 저감시키기 위하여는 NO를 NO<sub>2</sub>으로 전환시키는 방안도 필요하다고 판단된다.

#### 4.2 산정방법별 CO<sub>2</sub> 배출계수의 비교

폐기물 성분조성을 이용한 계산법(Tier 1)과 배출가스 실측법(Tier 4)을 이용하여 산정한 폐기물 소각시설의 CO<sub>2</sub> 배출계수를 Table 9에 나타내었다. YC plant 및 SG plant는 CO<sub>2</sub>를 측정하였지만, 폐기물 성분분석 관련 데이터가 수득되지않아 Tier 1 및 Tier 4에 의한 CO<sub>2</sub> 배출계수는 산정하지 않았다.

폐기물 성분조성을 이용한 계산법(Tier 1)과 배출가스 실측법(Tier 4)에 의하여 산정한 폐기물 소각시설의 CO<sub>2</sub> 배출계수는 각각 0.8124~0.9262(평균 0.8613) 및 0.6749~0.8082(평균 0.7359) tCO<sub>2</sub> /tWaste으로 나타났으며 변동계수는 5.6%와 7.2% 이었다. 즉 Tier 1에 비하여 Tier 4의 배출계수값이 평균 14.6% (최소 2.5~최대 20.1%) 작게 나타났다. 이등<sup>16)</sup>은 생활폐기물 소각시설의 CO<sub>2</sub> 배출계수를 소각폐기물 1 ton당 0.86~2.2 (평균 1.41) ton으로 제시하였고, 김등<sup>17)</sup>은 생활폐기물 소각시설의 CO<sub>2</sub> 배출계수를 1.16 tCO<sub>2</sub>/tWaste로 제시하였는데, 본 연구결과와 다소 차이가 존재하는 것은 폐기물 성분과 측정시간, 소각시설규모 등의 차이로 인한 것이므로 지속적인 조사 및 불확도개선을 통해 CO<sub>2</sub> 배출계수의 소각시설의 규모 및 소각로 형식별 데이터베이스 구축이 필요하다고 판단된다.

Table 9. Comparison of emission factors of CO<sub>2</sub> from the waste incineration facilities by calculation and actual measurement

| Incineration Facility    | Tier 1 (calculation)                       | Tier 4 (actual measurement)                |
|--------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
|                          | Emission Factor (tCO <sub>2</sub> /tWaste) | Emission Factor (tCO <sub>2</sub> /tWaste) |
| GM plant                 | 0.8124                                     | 0.6950                                     |
| AP plant                 | 0.8985                                     | 0.7609                                     |
| YS plant                 | 0.9262                                     | 0.7404                                     |
| SH plant                 | 0.8288                                     | 0.8082                                     |
| GI plant                 | 0.8408                                     | 0.6749                                     |
| Mean                     | 0.8613                                     | 0.7359                                     |
| Standard Deviation       | 0.0486                                     | 0.0531                                     |
| Coefficient of Variation | 5.6%                                       | 7.2%                                       |

### 4.3 농도실측에 의한 N<sub>2</sub>O 배출계수의 검토

Table 10은 폐기물 소각시설별 배출가스의 농도실측(Tier 4)에 의한 N<sub>2</sub>O 배출계수를 산정한 결과를 나타낸 것이다. 배출계수 산정결과 N<sub>2</sub>O는 평균 327.51 gN<sub>2</sub>O/tWaste이고 변동계수 73.9%으로 폐기물 소각시설간의 편차가 다소 높게 나타났다. 또한 YC, GI plant의 배출계수는 다른 소각시설보다 낮게 나타났는데 이는 폐기물 성분조성, 소각 운영조건 등 다양한 인자에 기인한 것으로 판단된다. 이등<sup>15)</sup>은 N<sub>2</sub>O 측정결과 폐기물 1 ton당 0.001~0.772 kg으로 평균 0.204 kg로 조사하였고, 김등<sup>16)</sup>은 폐기물 1 ton당 0.131 kg으로 조사하였는데, 본 연구결과도 기존 연구결과와 유사하게 나타났다.

Table 10. Emission factor of N<sub>2</sub>O from the waste incineration facilities

| Incineration Facility    | Emission Factor in this study (gN <sub>2</sub> O/tWaste) |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|
| YC plant                 | 21.70                                                    |
| GM plant                 | 323.56                                                   |
| AP plant                 | 268.22                                                   |
| YS plant                 | 524.18                                                   |
| SH plant                 | 575.30                                                   |
| SG plant                 | 565.13                                                   |
| GI plant                 | 14.45                                                    |
| Mean                     | 327.51                                                   |
| Standard Deviation       | 242.07                                                   |
| Coefficient of Variation | 73.9%                                                    |

Fig. 1는 본 연구의 N<sub>2</sub>O 배출계수, IPCC 기본 배출계수 및 기존 연구결과값을 나타낸 것이다. IPCC 기본배출계수는 생활폐기물 소각시설 39.8 gN<sub>2</sub>O/tWaste 및 슬러지 소각시설 408.41 gN<sub>2</sub>O/tWaste을 제시하고 있으며, 이등<sup>16)</sup>은 평균 204(최소 1, 최대 772) gN<sub>2</sub>O/tWaste, 네덜란드 국가인벤토리보고서(NIR)는 SNCR을 사용하지

않는 소각시설 20 gN<sub>2</sub>O/tWaste, SNCR을 사용하는 폐기물소각시설 100 gN<sub>2</sub>O/tWaste, 스위스 국가인벤토리보고서(NIR)에서는 폐기물 소각시설 95 gN<sub>2</sub>O/tWaste의 배출계수값을 나타내고 있다<sup>18~20)</sup>. 즉 N<sub>2</sub>O 배출계수는 폐기물 소각시설별로 편차가 크므로 지속적인 모니터링을 통한 신뢰성 높은 배출계수를 산정할 필요가 있다고 판단된다.

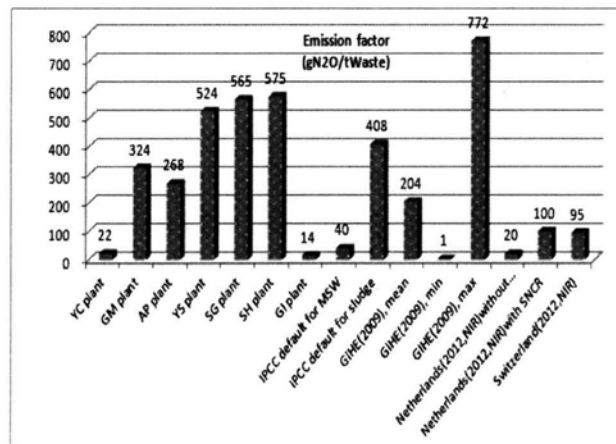


Fig. 1. Comparison of N<sub>2</sub>O emission factors for this study, IPCC default value and the previous results

### 4.4 대기오염물질(NO, NO<sub>2</sub>) 및 온실가스(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O)의 저감을 위한 최적운전조건

폐기물을 소각하면 폐기물중의 황(S) 성분이 산화되면서 황산화물(SO<sub>x</sub>)이 발생되며, 염소계 플라스틱 등에 포함되어 있는 염소(Cl) 성분 에 의해 염화수소(HCl)가 발생된다. 또한 폐기물중의 탄소(C)성분에 의해 CO<sub>2</sub>가 발생하게 되는데, 이러한 산성가스는 일반적으로 반건식법, 습식법 및 건식법 등에 의해 소석회, 가성소다 등의 알칼리제와 반응시켜 동시에 제거하게 된다. 본 연구의 대상 소각시설의 하나인 SG plant에서는 황성탄을 가성소다 수용액중에 첨가하여 산성가스를 제거하는 습식법을 채용하고 있다. 본 연구는 SG plant를 대상으로 대기오염물질(NO, NO<sub>2</sub>) 및 온실가스(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O)의 저감을 위한 최적운전조건에 대한 검토를

수행하였다.

먼저, 습식반응탑의 입구와 출구에 가스분석기(gas analyzer)를 설치한후 SOx와 CO<sub>2</sub> 입구 및 출구 농도를 측정된 결과 SOx는 9.6 ppm, 1.7 ppm CO<sub>2</sub>는 7.6%, 7.7%를 각각 나타내었는데, 습식반응탑에서 SOx의 경우에는 82.3%의 제거율을 나타내었지만, CO<sub>2</sub>의 경우에는 거의 제거가 되지 않는 것으로 나타났다. 따라서 폐기물 소각시설은 완전연소를 적용하는 정상적인 운전상태에서 필연적으로 CO<sub>2</sub>가 발생되기 때문에 운전조건 및 산성가스 제거 메커니즘을 통하여 제거하기 보다는 발생된 CO<sub>2</sub>의 포집 및 저장(Carbon Capture and Storage, CCS)에 의하여 이용하는 것이 필요하다고 할 것이다.

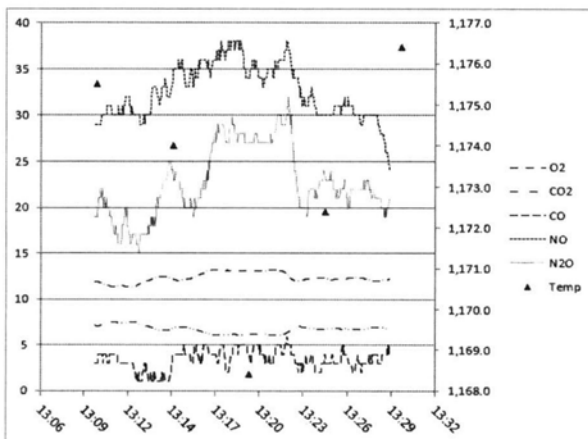


Fig. 2. Behavioral characteristics of temperature, NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO in the SG plant

Fig 2는 SG plant의 폐기물 소각로에서 소각시간에 따른 온도변화와 NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO의 농도변화를 나타낸 것이다. O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 농도는 거의 일정하게 유지되지만, NO 및 N<sub>2</sub>O의 농도변화는 매우 큰 폭으로 변화함을 확인할 수 있었는데, O<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 NO 농도는 감소하고 N<sub>2</sub>O 농도는 증가하였다. 특히 폐기물 소각시설에서 N<sub>2</sub>O와 CO는 비교적 유사한 농도변화 거동을 보이며, NO는 N<sub>2</sub>O, CO농도 변화와 서로 상반되는 경향을 나타내었는데, N<sub>2</sub>O의 생성을 억제시키면 NOx의 생성이 증가하는 경향이므로 소각시설 운전시에 신중한 운

전이 필요하다고 할 것이다. 따라서 현재 폐기물 소각시설에서 운영중인 TMS시스템을 온실가스측정에도 적용하여 NOx와 N<sub>2</sub>O를 실시간으로 연속측정하고, 측정된 데이터를 연소공기량 등의 조절에 제공하는 피드백제어시스템(feedback control system)의 도입과 구축이 필요하다고 판단된다.

## 5. 결론

본 연구는 폐기물을 소각할 때 주로 발생되는 온실가스인 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O의 배출계수 산정과 온실가스 저감에 관한 것으로서 경기도내에 소재하는 7개의 폐기물 소각시설을 대상으로 대기오염물질을 측정하고 온실가스(GHGs)의 배출계수를 비교·평가하며, 온실가스 저감방안을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 폐기물 소각시설에서 배출되는 O<sub>2</sub>농도는 9.1~13.9%(평균 11.5%)를 나타내었으며 유동상방식을 적용하는 YS plant와 로타리킬른방식을 적용하는 SH plant 및 SG plant의 O<sub>2</sub>농도가 높은 것으로 나타났는데, 이는 소각방식별 특성에 의한 것으로 판단된다.
2. 폐기물 소각시설에서 배출되는 CO<sub>2</sub>의 배출농도는 평균 7.7%(변동계수 8.9%)로서 매우 안정적인 측정값을 나타내었지만, N<sub>2</sub>O는 평균 24.0 ppm(변동계수 68.8%)으로 폐기물 소각시설간의 농도편차가 높게 나타났다.
3. 산정방법별 CO<sub>2</sub> 배출계수의 비교결과, 폐기물 성분조성을 이용한 계산법(Tier 1)과 배출가스 실측법(Tier 4)에 의하여 산정한 폐기물 소각시설의 CO<sub>2</sub> 배출계수는 0.8124~0.9262(평균 0.8613) 및 0.6749~0.8082(평균 0.7359) tCO<sub>2</sub>/tWaste으로 나타났으며 Tier 1에 비하여 Tier 4의 배출계수가 14.6% 작은 것으로 나타났다. 하지만, 계산법(Tier 1)으로 CO<sub>2</sub> 배출계수를 산정하는 경우 총탄소함량, 수분함량, 화석탄소함유율 분석 등에 추가적인 사업장의 비용부담이 발생하고, 폐기물의 성상변화가 커서 CO<sub>2</sub> 배출계수 산정의 불확도가 높을 가능성이

크다. 따라서, CO<sub>2</sub> 배출계수 산정의 객관성·정확성·신뢰성 확보의 관점에서 최상위 배출량 산정방법인 CO<sub>2</sub>연속자동측정시스템(CEMS)에 의한 실측법(Tier 4)의 적용성을 일반화하기 위해서는 구체적인 CEMS guideline 설정이 필요하다고 판단된다.

4. 배출가스의 농도실측에 의한 N<sub>2</sub>O 배출계수 산정(Tier 4) 결과, N<sub>2</sub>O는 평균 327.51 gN<sub>2</sub>O/tWaste이고 변동계수 73.9%으로 폐기물 소각시설간의 편차가 다소 높게 나타났다. 즉 N<sub>2</sub>O 배출계수는 폐기물 소각시설별로 편차가 크므로 지속적인 모니터링을 통한 신뢰성 높은 배출계수를 산정할 필요가 있다고 판단된다.

5. 폐기물 소각시설에서 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>농도는 거의 일정하게 유지되지만, NO<sub>x</sub> 및 N<sub>2</sub>O의 농도변화는 매우 큰 폭으로 변화하며, O<sub>2</sub>농도가 증가함에 따라 NO<sub>x</sub> 농도는 감소하고 N<sub>2</sub>O농도는 증가하였다. 즉 NO<sub>x</sub>는 N<sub>2</sub>O·CO<sub>2</sub>농도변화와 서로 상반되는 경향을 나타내었는데, N<sub>2</sub>O의 생성을 억제시키면 NO<sub>x</sub>의 생성이 증가하는 경향이므로 소각시설 운전시에 신중한 운전이 필요하며, 현재 폐기물 소각시설에서 운영중인 TMS 시스템을 온실가스에도 적용하여 NO<sub>x</sub>와 N<sub>2</sub>O를 실시간으로 연속측정하고, 측정된 데이터를 연소공기량 등의 조절에 제공하는 피드백제어 시스템(feedback control system)의 도입 및 구축이 필요하다고 판단된다.

## 참고문헌

1. 박영숙, 제롬 글렌, 테드 고든, 엘리자베스 플로레스큐(2013), 유엔미래보고서 2040, 교보문고.
2. 법제처(2012), 온실가스·에너지목표관리운영 등에 관한 지침.
3. 법제처(2013), 온실가스 배출권의 할당 및 거래에 관한 법률.
4. 환경부(2011), 2020년 저탄소 녹색사회 구현을 위한 로드맵(road map).
5. 환경부, 한국환경공단(2011), 2010년 전국 폐기물 발생 및 처리현황.
6. 방천희,진병복,이준기,윤완우,최은화,전웅렬, 고재윤,김성환(2008), 소각시설의 연속측정에 의한 온실가스 배출특성조사, 한국대기환경학회 춘계 학술대회 논문집.
7. 간순영,홍지형,이수빈,한영지(2008), 폐기물 소각부문 온실가스 배출량 현황 및 전망, 대한환경공학회지.
8. 장영기,김정,김관(2008), 폐기물 소각처리에 의한 온실가스(CO<sub>2</sub>)의 배출계수와 배출량 변화, 대한환경공학회지.
9. 온실가스종합정보센터(www.gir.go.kr).
10. 환경부(2011), 2011년 환경백서.
11. United Nations(1998), Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change.
12. IPCC(1996), 1996 Revised IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas inventories.
13. IPCC(2001), 2001 Revised IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas inventories.
14. IPCC(2006). 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories.
15. 장길상(2008), 온실가스 아산화질소(N<sub>2</sub>O) 저감기술 및 CDM 사업의 현황과 전망, 공업화학, 제19권 제1호.
16. 이종길,임한수,유재인,홍순모,임채국,송일석, 이재성(2009), 도내 생활폐기물 소각시설에서 온실가스 배출특성, 경기도보건환경연구원보.
17. 김홍록,진병복,윤완우,권영성,이민영,윤영봉, 신원근(2007), 연소시설의 온실가스 (CO<sub>2</sub>) 배출량 산정 및 배출계수개발, 환경영향평가 16(4).
18. DHV.B.V., NL agency(2010), Update of emission factors for N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> for composting, anaerobic digestion and waste incineration.
19. Greenhouse Gas Emissions in the Netherlands 1990-2010, National Inventory Report(2012), National Institute for Public Health and the Environment.
20. Switzerland's Greenhouse Gas Inventory 1990 - 2010, National Inventory Report(2012), Federal Office for the Environment FOEN, Climate Division.

## 어린이 보육시설 실내공기질 조사연구

김태현 · 최일우 · 김동기 · 이수문 · 김현자 · 이진영 · 최윤호 · 이재성  
생활환경팀

### Investigation on indoor air quality of daycare centers in Gyeonggi-do

Tae-Hyun Kim, Ill-Woo Choi, Dong-Gi Kim, Soo-Moon Lee, Hyeon-Ja Kim, Jin-Young Lee,  
Yun-Ho Choi and Jae-Sung Lee  
*Life Environment Team*

**Abstract :** Daycare center is a chief indoor environment for pre-school children who would be affected by harmful indoor air quality. Therefore, it is very important to properly manage the indoor environment of the daycare center. In this study, indoor air quality was investigated for 50 daycare centers in Gyeonggi-do from May to November 2013. The targets are seven indoor air pollutants, PM<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, HCHO(formaldehyde), TBC(total bacteria count), TVOCs and Rn(radon). The results demonstrated that PM<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, HCHO and Rn did not exceed the legal standard and guideline. However, TBC exceeded the standard (800 CFU/m<sup>3</sup>) in 9 daycare centers and TVOCs exceeded the guideline (400 µg/m<sup>3</sup>) in 4 of them. In result, outdoor air quality is lower concentration than indoor air quality. Thus, outdoor air quality is not serious. Outdoor air quality was shown to be better than that of indoor implying that frequent ventilation would be helpful to improve the indoor air quality.

**Key Words :** daycare center, indoor air quality, TBC, TVOCs, outdoor air quality

**요약 :** 보육시설은 취학전 아이들에게 중요한 실내 환경이며 영유아들의 건강에 유해한 영향을 줄 수 있어 보육시설의 실내공기질 관리는 매우 중요하다. 본 연구는 경기도내 50개 보육시설을 대상으로 2013년 5월부터 11월까지 실내공기질 오염물질 실태조사연구를 했다. 측정대상 오염물질은 7개(PM<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, HCHO(formaldehyde), TBC(total bacteria count), TVOCs 및 Rn(radon))를 선정하였다. 조사결과, PM<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, HCHO 및 Rn은 유지 및 권고기준을 초과하지 않았으나 TBC는 9개 보육시설에서 유지기준 800 CFU/m<sup>3</sup>를 TVOCs는 4개 보육시설에서 권고기준 400 µg/m<sup>3</sup>을 초과했다. 보육시설의 실외공기 오염물질 측정 결과 실내공기 오염물질의 농도가 실외보다 높게 나타나 외기의 오염도는 심각하지 않았다. 보육시설의 실내공기오염은 실외에서 유입되는 오염물질보다 실내에서 발생하는 오염물질의 양이 더 많아 외기를 유입시켜 실내의 오염물질을 희석시키는 것도 효과가 있을 것으로 사료된다.

**주제어 :** 보육시설, 실내공기오염물질, 총부유세균, 총휘발성유기화합물, 실외공기오염물질



## 1. 서론

최근 우리나라에서 국민들의 환경에 대한 인식이 향상됨에 따라 대기오염 못지않게 새로운 환경문제로서 실내공기오염에 대해 높은 관심을 나타내고 있다.

실내공기오염의 중요성은 인간이 실내에서 생활하는 시간이 하루 중 80%이상을 차지하고 있으며, 실내 공기질은 실외와는 달리 실내의 오염원과 실외 오염물질의 유입에 의해 오염될 경우 쉽게 정화되지 않아 쾌적한 실내환경의 저해요인이 될 뿐만 아니라 재실자들의 건강까지도 위협한다.<sup>1)</sup>

영유아는 체중 당 흡입하는 공기량이 400 ml/min·kg으로 성인의 체중 당 흡입하는 공기량인 150 ml/min·kg인 것과 비교하여 약 2배 이상으로 실내공기를 흡입하여<sup>2)</sup> 주변 환경에 영향을 많이 받고, 특히 어린이들은 신체와 정신의 성장발육이 왕성한 시기에 있으며, 몸과 마음이 계속 발육상태에 있어 일반 성인들에 비해 약한 면역체계를 가져 천식, 비염 등 호흡기계 질환에 시달리고 있으며, 환경성 질환으로 판단되는 영유아의 아토피성 천식 및 천명은 그 자체가 폐의 성장에 영향을 미칠 수 있고 폐기능에 장애를 줄 가능성이 있으며, 그 밖의 알레르기성 질환은 자연경과함에 따라 다른 종류의 알레르기 질환으로 발달<sup>3)</sup> 될 수 있어 특히 영유아가 장기간 머무르는 보육시설의 경우 실내공기의 오염은 영유아의 집중력과 학습능력을 떨어뜨릴 수 있기 때문에 영유아의 원활한 학습을 위해서는 적절한 실내공기질 관리가 매우 중요하다.

일반적으로 보육시설은 성장기 어린이들이 이용하는 시설로서 영유아는 발달이 미숙하고, 주로 성인 중심의 생활환경에 노출되어 있으며, 안전교육의 부족 및 안전불감증과 낮은 준법수준을 지니고 있기 때문에 스스로를 보호하기란 어려운 일이다.<sup>4)</sup> 또한, 실내공기오염에 의한 건강영향의 가능성은 수용체별로 다양한 양상을 갖게 되는데 그 중 노인, 영·유아, 어린이, 환자, 임산부 등과 같이 환경보건학적으로

로 약자인 민감집단에게 더 많은 피해가 갈 수 밖에 없다.<sup>5)</sup>

영유아들이 실내공기 오염으로 인한 건강피해를 예방하기 위해 환경부에서는 다중이용시설 등의 실내공기질 관리법에 따라 연면적 430㎡ 이상인 국·공립 보육시설, 법인보육시설, 직장보육시설 및 민간 보육시설에 대해 유지기준 측정항목은 연 1회, 권고기준 측정항목은 2년에 1회씩 실내공기질 검사를 자체적으로 측정하도록 규정하고 있다.<sup>6)</sup>

최근에 들어 실내오염물질이 인체에 미치는 영향이 밝혀지면서 체계적인 실내공기질 관리의 필요성도 점점 커지고 있으며, 이에 선진국 뿐만 아니라 국내에서도 이와 관련된 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다. 그러나 이러한 실내공기질 문제는 공동주택 및 신축건물, 오피스 건물에 치중되어 있어 이 외의 건물에 대해서는 아직 연구가 미비한 실정이고<sup>7)</sup>, 대부분의 재실자가 성인인 사무소 건물과 주거공간인 아파트 및 주택과 달리, 보육시설의 주 사용자들은 영유아이며 집단으로 재실하고 있다는 점에서 쾌적한 실내공기질의 유지는 중요하다고 할 수 있다.<sup>8)</sup>

따라서 본 연구는 보육시설 실내공기질 오염물질의 실태에 대한 정밀 조사로 보육시설의 쾌적한 실내환경 조성과 효율적인 실내공기질 관리를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 연구대상 및 방법

### 2.1. 연구대상시설 및 측정 오염물질

본 연구는 2013년 5월부터 11월까지 경기도 내 50개 보육시설을 연구대상 시설로 선정하였으며, 연구대상물질은 유지기준 오염물질 미세먼지(PM<sub>10</sub>), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO), 폼알데하이드(HCHO), 총부유세균(TBC)과 권고기준 오염물질 중 총휘발성유기화합물(TVOCs), 라돈(Rn)을 대상으로 실내 및 실외 오염물질의 농도분포 특성과 온도 및 습도를 조사하였다.

## 2.2. 시료채취지점 선정

시료채취지점 선정은 실내공기질공정시험기준에 따라 실시하였다.<sup>9)</sup>

“실내공기 오염물질 시료채취 및 평가방법”에 따라 보육시설의 오염도를 대표할 수 있는 지점인 보육실, 놀이공간, 로비 등에서 영유아가 많은 오전 10시에서 16시 사이에 영유아의 호흡선을 고려하여 바닥으로부터 1.0 ~ 1.2 m 높이에서 측정을 실시하였다.

PM<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, HCHO, TBC, TVOCs는 실내 및 실외에서, Rn은 실내에서 측정하였고, 실내 및 실외 각 측정지점에서 온도 및 습도를 측정하였다.

## 2.3. 시료채취 및 분석방법

항목별 시료채취 및 분석에서 PM<sub>10</sub>은 소용량 공기포집기(MicroVol 1100, Ecotech, Australia)를 이용하여 유량 3.0 L/min으로 6시간 채취하여 채취 전, 후 여과지 중량차이를 이용하여 측정하였다.

CO<sub>2</sub>와 CO는 비분산적외선분석법이 적용된 CO<sub>2</sub>/CO analyzer(360E/300E, API, USA)를 이용하여 30분 이상 측정기를 안정화 시킨 후 10분 간격으로 2시간 동안 각각의 농도를 측정하였다.

HCHO는 저용량 펌프(MP-Σ100, Sibata, Japan)를 이용하여 펌프 전단에 일회용 오존스크러버와 DNPH로 코팅된 실리카겔 카트리지로 직렬로 연결하고 유량 1.0 L/min으로 30분간 포집한 후 HPLC(Waters, USA)를 이용하여 분석하였다.

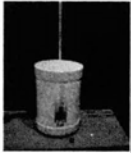
TBC는 충돌법을 이용한 Bio air samplers(MAS 100, Merck, USA)를 이용하여 유량 100 L/min으로 TSA(Tryptic soy agar) 배지를 장착하여 총 시료채취량 50, 100, 250 L로 포집하였고 배양 후 집락을 계수하여 정량적으로 평가하였다.

TVOCs는 고체흡착관법으로 Tenax Tube를 이용하여 저용량 펌프(MP-Σ30, Sibata, Japan)

로 유량 0.1 L/min으로 30분간 포집한 후 열탈착기(Unity, Markers, UK)와 가스크로마토그래피-질량분석기(450GC-220MS, Varian, USA)를 이용하여 분석하였다.

Rn은 스펙트럼분석에 의한 알파입자 방출량 정전기식 채집방식의 라돈 측정기(DURRIDGE RAD7, USA)를 이용하여 6시간 포집 후 측정하였다. 측정항목에 따른 측정기기를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Measuring instruments and measurement item

| measurement item               | Manufacture                                       | Figure                                                                                | Time of measurement     |
|--------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| PM <sub>10</sub>               | MicroVol 1100, Ecotech, Australia                 |    | 6 hour sampling         |
| CO <sub>2</sub> , CO           | CO <sub>2</sub> /CO analyzer, 360E/300E, API, USA |  | 2 hour sampling         |
| HCHO                           | MP-Σ100, Sibata, Japan                            |  | 30 min. sampling        |
| TBC                            | MAS100, MERCK, USA                                |  | 0.5, 1, 25 min sampling |
| TVOCs                          | MP-Σ30, Sibata, Japan                             |  | 30 min. sampling        |
| Rn                             | DURRIDGE RAD7, USA                                |  | 6 hour sampling         |
| Temperature, Relative Humidity | Testo 435, Testo, Germany                         |  | Continuous              |

## 3. 결과 및 고찰

## 3.1. 대상시설 공기질 농도 측정결과

Table 2. Concentration of target compounds in indoor and outdoor facilities

| pollutants<br>Site NO. | PM <sub>10</sub><br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) |      | CO <sub>2</sub><br>(ppm) |       | CO<br>(ppm) |      | HCHO<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) |      | TBC<br>(CFU/ $\text{m}^3$ ) |       | TVOCs<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) |       | Rn<br>(Bq/m) | Temp.<br>(°C) |      | Humi.<br>(%) |      |
|------------------------|--------------------------------------------------|------|--------------------------|-------|-------------|------|--------------------------------------|------|-----------------------------|-------|---------------------------------------|-------|--------------|---------------|------|--------------|------|
|                        | ind.                                             | out. | ind.                     | out.  | ind.        | out. | ind.                                 | out. | ind.                        | out.  | ind.                                  | out.  | ind.         | ind.          | out. | ind.         | out. |
| 1                      | 47.4                                             | 30.7 | 668                      | 396   | 0.7         | 0.6  | 16.1                                 | 2.5  | 465.5                       | 32.6  | 181.7                                 | 93.6  | 10.1         | 24.1          | 28.5 | 47           | 47   |
| 2                      | 30.1                                             | 13.6 | 569                      | 432   | 0.7         | 0.6  | 32.4                                 | 4.6  | 386.0                       | 32.0  | 289.4                                 | 184.5 | 10.2         | 25.6          | 25.7 | 40           | 39   |
| 3                      | 53.0                                             | 51.6 | 686                      | 442   | 0.8         | 0.8  | 36.0                                 | 4.2  | 1048.5                      | 15.9  | 180.9                                 | 87.1  | 13.9         | 21.7          | 19.4 | 58           | 61   |
| 4                      | 40.3                                             | 27.9 | 538                      | 363   | 0.7         | 0.5  | 12.5                                 | 4.7  | 1026.8                      | 148.1 | 161.2                                 | 78.9  | 4.63         | 23.5          | 25.0 | 40           | 41   |
| 5                      | 58.1                                             | 52.2 | 861                      | 445   | 1.0         | 0.8  | 23.6                                 | 8.3  | 785.1                       | 141.9 | 192.7                                 | 75.2  | 14.8         | 23.3          | 23.2 | 44           | 40   |
| 6                      | 73.1                                             | 57.1 | 644                      | 405   | 1.0         | 0.7  | 15.0                                 | 9.4  | 750.0                       | 32.5  | 273.3                                 | 83.5  | 10.2         | 25.8          | 28.5 | 53           | 33   |
| 7                      | 57.4                                             | 54.2 | 487                      | 420   | 0.8         | 0.6  | 15.9                                 | 10.2 | 154.5                       | 28.4  | 185.6                                 | 69.6  | 8.81         | 25.9          | 28.5 | 48           | 33   |
| 8                      | 66.9                                             | 38.6 | 750                      | 440   | 0.7         | 0.8  | 11.2                                 | 4.4  | 751.0                       | 95.2  | 102.0                                 | 60.0  | 2.68         | 21.8          | 20.1 | 71           | 74   |
| 9                      | 68.7                                             | 61.9 | 482                      | 368   | 0.8         | 0.5  | 13.1                                 | 1.7  | 235.5                       | 4.0   | 215.3                                 | 94.1  | 9.14         | 22.8          | 21.3 | 58           | 65   |
| 10                     | 69.1                                             | 76.2 | 777                      | 432   | 0.8         | 0.8  | 29.1                                 | 5.4  | 1084.3                      | 60.2  | 161.4                                 | 77.7  | 7.59         | 23.6          | 24.1 | 36           | 26   |
| 11                     | 53.6                                             | 26.8 | 599                      | 396   | 0.9         | 0.7  | 27.3                                 | 2.1  | 1181.0                      | 120.5 | 237.9                                 | 155.6 | 24.7         | 24.0          | 24.1 | 62           | 62   |
| 12                     | 56.1                                             | 49.2 | 665                      | 404   | 0.9         | 0.6  | 24.5                                 | 4.9  | 943.0                       | 260.7 | 160.6                                 | 96.2  | 12.4         | 25.1          | 25.3 | 53           | 52   |
| 13                     | 36.6                                             | 46.5 | 551                      | 359   | 0.9         | 0.7  | 42.1                                 | 7.9  | 793.7                       | 186.5 | 278.4                                 | 180.9 | 9.95         | 26.8          | 26.9 | 52           | 49   |
| 14                     | 79.3                                             | 58.7 | 604                      | 450   | 0.8         | 0.7  | 29.0                                 | 15.6 | 724.6                       | 214.2 | 217.2                                 | 134.2 | 13.4         | 26.5          | 26.0 | 57           | 62   |
| 15                     | 74.5                                             | 39.2 | 665                      | 405   | 1.2         | 0.8  | 70.5                                 | 10.2 | 1120.6                      | 121.9 | 266.9                                 | 81.4  | 5.66         | 26.2          | 27.4 | 67           | 86   |
| 16                     | 36.4                                             | 49.2 | 685                      | 379   | 1.2         | 0.7  | 23.1                                 | 6.1  | 646.3                       | 64.3  | 119.4                                 | 65.7  | 12.4         | 25.6          | 25.9 | 81           | 90   |
| 17                     | 69.9                                             | 17.0 | 493                      | 414   | 1.2         | 0.7  | 9.5                                  | 4.1  | 413.5                       | 110.0 | 108.3                                 | 84.3  | 6.13         | 26.8          | 26.4 | 79           | 78   |
| 18                     | 62.7                                             | 54.1 | 524                      | 373   | 1.4         | 0.7  | 18.1                                 | 7.6  | 523.0                       | 140.1 | 150.8                                 | 74.1  | 9.54         | 26.8          | 27.2 | 69           | 74   |
| 19                     | 50.2                                             | 29.6 | 483                      | 414   | 2.1         | 0.9  | 40.1                                 | 5.3  | 1515.5                      | 110.1 | 213.0                                 | 104.1 | 4.14         | 26.2          | 27.3 | 68           | 80   |
| 20                     | 46.5                                             | 50.9 | 875                      | 431   | 1.2         | 0.6  | 22.4                                 | 7.6  | 786.0                       | 99.2  | 198.4                                 | 100.2 | 12.9         | 25.4          | 34.0 | 53           | 52   |
| 21                     | 29.0                                             | 42.1 | 451                      | 420   | 0.9         | 0.5  | 26.7                                 | 4.8  | 271.7                       | 60.1  | 197.5                                 | 97.0  | 4.22         | 27.5          | 28.6 | 78           | 76   |
| 22                     | 26.4                                             | 25.9 | 470                      | 387   | 0.8         | 0.5  | 21.5                                 | 12.9 | 673.2                       | 77.9  | 392.5                                 | 196.4 | 10.1         | 29.2          | 29.7 | 67           | 68   |
| 23                     | 59.4                                             | 26.7 | 524                      | 414   | 0.9         | 0.4  | 33.5                                 | 7.5  | 258.8                       | 138.5 | 193.2                                 | 109.9 | 17.3         | 29.1          | 29.2 | 74           | 79   |
| 24                     | 48.7                                             | 31.0 | 869                      | 412   | 2.4         | 0.8  | 66.3                                 | 7.1  | 1411.7                      | 90.6  | 557.4                                 | 93.1  | 24.8         | 27.8          | 30.3 | 59           | 81   |
| 25                     | 44.2                                             | 35.2 | 773                      | 423   | 2.3         | 0.6  | 74.9                                 | 9.0  | 767.9                       | 54.2  | 499.3                                 | 146.2 | 24.4         | 27.8          | 29.2 | 51           | 63   |
| 26                     | 67.0                                             | 44.2 | 695                      | 396   | 1.2         | 0.6  | 34.1                                 | 6.1  | 735.2                       | 140.6 | 225.2                                 | 105.4 | 6.13         | 30.0          | 31.1 | 66           | 65   |
| 27                     | 35.8                                             | 28.5 | 735                      | 389   | 1.2         | 0.7  | 34.5                                 | 10.8 | 556.3                       | 193.1 | 235.7                                 | 108.5 | 5.36         | 29.2          | 31.6 | 62           | 69   |
| 28                     | 52.3                                             | 50.9 | 892                      | 382   | 0.9         | 0.5  | 52.2                                 | 4.3  | 639.8                       | 31.8  | 256.8                                 | 96.2  | 13.0         | 28.6          | 31.6 | 65           | 69   |
| 29                     | 34.2                                             | 42.1 | 585                      | 374   | 0.2         | 0.2  | 17.1                                 | 9.5  | 637.1                       | 141.1 | 236.8                                 | 97.2  | 15.2         | 27.3          | 28.3 | 48           | 39   |
| 30                     | 39.4                                             | 29.7 | 535                      | 370   | 0.4         | 0.2  | 20.0                                 | 3.9  | 637.5                       | 35.1  | 214.4                                 | 85.0  | 8.37         | 26.1          | 28.3 | 40           | 38   |
| 31                     | 35.5                                             | 31.1 | 585                      | 385   | 0.8         | 0.5  | 9.0                                  | 2.7  | 699.6                       | 92.7  | 229.2                                 | 124.7 | 13.4         | 26.5          | 26.4 | 41           | 41   |
| 32                     | 47.1                                             | 17.8 | 585                      | 390   | 0.8         | 0.6  | 31.3                                 | 1.6  | 643.3                       | 62.9  | 222.8                                 | 113.8 | 21.9         | 26.1          | 26.0 | 48           | 45   |
| 33                     | 35.5                                             | 20.0 | 511                      | 389   | 0.9         | 0.5  | 25.4                                 | 6.1  | 724.4                       | 115.8 | 134.7                                 | 97.4  | 16.4         | 24.6          | 25.0 | 54           | 55   |
| 34                     | 37.5                                             | 51.9 | 620                      | 401   | 0.6         | 0.5  | 36.2                                 | 9.7  | 534.9                       | 80.6  | 166.5                                 | 103.1 | 10.3         | 25.6          | 27.1 | 63           | 55   |
| 35                     | 42.3                                             | 11.7 | 450                      | 375   | 0.2         | 0.2  | 18.0                                 | 8.8  | 317.1                       | 85.0  | 154.9                                 | 102.0 | 19.7         | 21.9          | 25.0 | 70           | 92   |
| 36                     | 48.7                                             | 32.4 | 515                      | 380   | 1.2         | 1.1  | 6.7                                  | 3.2  | 617.5                       | 64.1  | 193.6                                 | 147.8 | 14.7         | 25.0          | 24.7 | 49           | 48   |
| 37                     | 29.6                                             | 17.0 | 470                      | 414   | 0.3         | 0.2  | 5.0                                  | 2.3  | 533.8                       | 48.8  | 271.7                                 | 130.3 | 10.4         | 19.9          | 19.6 | 58           | 59   |
| 38                     | 25.8                                             | 9.1  | 555                      | 385   | 0.5         | 0.3  | 14.8                                 | 0.2  | 972.4                       | 128.8 | 229.6                                 | 123.9 | 10.9         | 19.0          | 13.8 | 55           | 44   |
| 39                     | 43.6                                             | 34.6 | 565                      | 390   | 0.4         | 0.3  | 7.6                                  | 2.4  | 790.2                       | 44.4  | 276.8                                 | 132.7 | 13.4         | 21.1          | 20.4 | 45           | 40   |
| 40                     | 47.6                                             | 26.0 | 655                      | 410   | 3.2         | 0.7  | 10.4                                 | 1.5  | 586.6                       | 67.2  | 270.4                                 | 92.8  | 23.0         | 18.9          | 16.8 | 55           | 54   |
| 41                     | 29.0                                             | 20.4 | 511                      | 401   | 0.4         | 0.3  | 10.9                                 | 1.7  | 770.6                       | 88.8  | 992.7                                 | 249.5 | 6.01         | 19.4          | 19.4 | 50           | 55   |
| 42                     | 48.3                                             | 19.2 | 642                      | 412   | 0.2         | 0.2  | 6.5                                  | 1.7  | 759.4                       | 129.9 | 246.0                                 | 105.5 | 5.73         | 19.5          | 18.5 | 47           | 46   |
| 43                     | 50.3                                             | 41.3 | 783                      | 396   | 0.2         | 0.2  | 11.0                                 | 3.7  | 702.7                       | 36.8  | 188.2                                 | 190.7 | 16.3         | 22.1          | 19.8 | 51           | 49   |
| 44                     | 29.5                                             | 30.8 | 590                      | 384   | 0.2         | 0.2  | 3.8                                  | 1.6  | 467.3                       | 68.2  | 270.0                                 | 105.9 | 5.73         | 18.8          | 14.3 | 35           | 32   |
| 45                     | 26.0                                             | 18.6 | 825                      | 415   | 0.2         | 0.1  | 2.7                                  | 6.4  | 451.8                       | 69.1  | 189.5                                 | 96.9  | 16.7         | 19.1          | 12.8 | 37           | 25   |
| 46                     | 31.8                                             | 20.4 | 641                      | 397   | 0.2         | 0.2  | 7.5                                  | 3.6  | 493.2                       | 76.5  | 185.9                                 | 70.6  | 7.23         | 18.6          | 12.2 | 39           | 29   |
| 47                     | 58.9                                             | 57.1 | 651                      | 406   | 0.2         | 0.1  | 45.3                                 | 5.7  | 427.6                       | 79.8  | 597.2                                 | 158.5 | 11.3         | 19.3          | 10.2 | 45           | 48   |
| 48                     | 59.4                                             | 16.1 | 841                      | 420   | 0.2         | 0.1  | 11.0                                 | 1.2  | 761.2                       | 51.4  | 189.7                                 | 133.1 | 9.5          | 19.5          | 14.0 | 48           | 46   |
| 49                     | 39.8                                             | 17.2 | 620                      | 395   | 0.4         | 0.3  | 11.9                                 | 2.2  | 540.1                       | 60.4  | 313.7                                 | 155.5 | 26.3         | 20.4          | 13.3 | 40           | 24   |
| 50                     | 64.6                                             | 23.6 | 628                      | 390   | 0.4         | 0.2  | 8.4                                  | 1.2  | 701.0                       | 76.9  | 181.4                                 | 126.9 | 6.46         | 20.8          | 8.7  | 41           | 32   |
| Average                | 47.9                                             | 35.2 | 627.6                    | 401.4 | 0.9         | 0.5  | 23.5                                 | 5.4  | 688.3                       | 90.2  | 248.2                                 | 113.5 | 11.9         | 24.1          | 23.6 | 54.3         | 54.2 |
| Max.                   | 79.3                                             | 76.2 | 892                      | 450   | 3.2         | 1.1  | 74.9                                 | 15.6 | 1515.5                      | 260.7 | 992.7                                 | 249.5 | 26.3         | 30.0          | 34.0 | 81           | 92   |
| Min.                   | 25.8                                             | 9.1  | 450                      | 359   | 0.2         | 0.1  | 2.7                                  | 0.2  | 154.5                       | 4.0   | 102.0                                 | 60.0  | 2.68         | 18.6          | 8.7  | 35           | 24   |
| Stdev.                 | 14.5                                             | 15.6 | 122.7                    | 22.0  | 0.6         | 0.2  | 16.8                                 | 3.4  | 279.0                       | 52.8  | 145.4                                 | 38.7  | 5.7          | 3.3           | 6.2  | 12.0         | 17.9 |
| Standard <sup>*)</sup> | 100                                              |      | 1000                     |       | 10          |      | 100                                  |      | 800                         |       | 400                                   |       | 148          |               |      |              |      |

\* Gyeonggi-Do Standard : CO<sub>2</sub>(900), CO(9)

본 연구대상 보육시설에 대한 실내 및 실외 공기 오염물질의 농도분포를 Table 2에 나타내었다.

실내 오염물질 측정결과 TBC는 9개 보육시설에서 다중이용시설 등의 실내공기질관리법에서 정한 유지기준을 초과하였고 4개 보육시설에서 TVOCs가 권고기준을 초과하였다. 다른 항목은 유지 및 권고기준을 초과하지 않았다.

실내 및 실외 오염물질의 측정결과 대부분의 보육시설에서 실내 오염물질 농도가 실외 오염물질 농도보다 높게 측정되어, 실내 공기질 오염의 원인은 외부적인 요인보다 실내에서의 요인이 큰 것으로 나타났다.

## 3.2. 오염물질 별 공기질 측정결과

### 3.2.1. 온도 및 습도

Fig. 1은 온도 분포와 상대 습도 분포를 나타내었다. 실내온도는  $18.6^{\circ}\text{C} \sim 30.0^{\circ}\text{C}$ , 평균  $24.1^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었고 실외온도는  $8.7^{\circ}\text{C} \sim 34.0^{\circ}\text{C}$ , 평균  $23.6^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다. 상대습도는 실내에서 35% ~ 81%, 평균 54.3%로 측정되었고 실외는 24% ~ 92%, 평균 54.2%를 나타내었다.

5월부터 11월사이에 대상시설의 측정이 이루어져 각 대상시설간 온도 및 습도차이가 비교적 크게 나타났다.

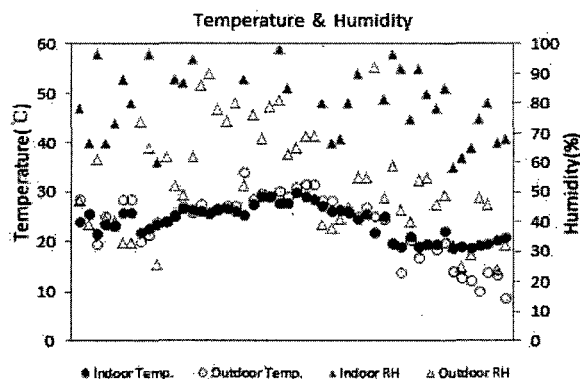


Fig. 1. The distribution of temperature and relative humidity in indoor and outdoor facilities.

### 3.2.2. 미세먼지(PM<sub>10</sub>)

Fig. 2는 PM<sub>10</sub>의 농도분포를 나타내었다. 대기오염으로 인한 건강피해를 논하는데 있어 일반적인 환경보건의 건강지표로 사용<sup>10)</sup>되는 PM<sub>10</sub>의 농도는 실내에서  $25.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 79.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 평균  $47.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 측정되었고 실외는  $9.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 76.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 평균  $35.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었다. 대상 보육시설 모두에서 실내공기질 유지기준인  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않았다.

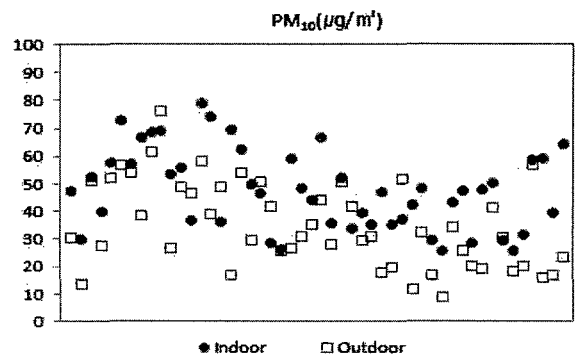


Fig. 2. The distribution of PM<sub>10</sub> in indoor and outdoor facilities.

### 3.2.3. 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)

Fig. 3은 CO<sub>2</sub>의 농도분포를 나타내었다. 실내에서 주로 인간의 호흡에 의해 생성되고, 환기상태의 적절한 지표로 사용<sup>10)</sup>되는 CO<sub>2</sub>의 농도는 실내에서 450 ppm ~ 892 ppm, 평균 672.6 ppm으로 측정되었고 실외는 359 ppm ~ 450 ppm, 평균 401.4 ppm를 나타내었다.

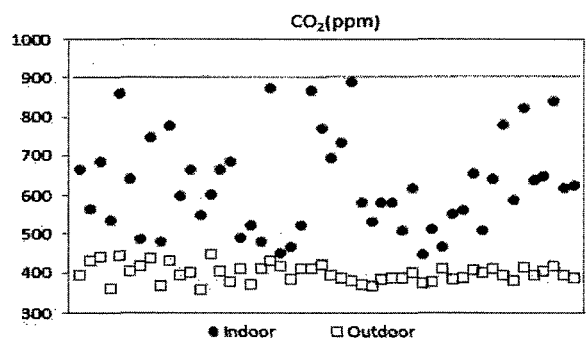


Fig. 3. The distribution of CO<sub>2</sub> in indoor and outdoor facilities.

일부 시설에서 영유아의 신체활동 등에 의해 CO<sub>2</sub>의 농도가 1400 ppm ~ 1850 ppm까지 상승하였으나 환기 및 영유아의 이동 등으로 2시간 평균 농도는 대상 보육시설 모두에서 실내공기질 유지기준인 1000 ppm과 경기도 유지기준인 900 ppm을 초과하지 않았다.

#### 3.2.4. 일산화탄소(CO)

Fig. 4는 CO의 농도분포를 나타내었다. 중독 시 두통, 현기증 등과 만성적인 영향으로 성장장애 및 호흡기 질환<sup>10)</sup>을 일으키는 CO의 농도는 실내에서 0.2 ppm ~ 3.2 ppm, 평균 0.9 ppm으로 측정되었고 실외는 0.1 ppm ~ 1.1 ppm, 평균 0.5 ppm을 나타내었다. 대상 보육시설 모두에서 실내공기질 유지기준인 10 ppm과 경기도 유지기준인 9 ppm을 초과하지 않았다.

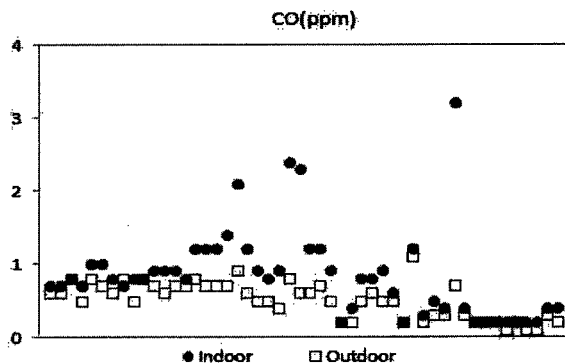


Fig. 4. The distribution of CO in indoor and outdoor facilities.

#### 3.2.5. 포알데하이드(HCHO)

Fig. 5는 HCHO의 농도분포를 나타내었다. 호흡 및 피부를 통하여 인체로 유입되어 1 ppm 또는 그 이하에서 눈, 코, 목의 자극을 보이며 발암성 물질<sup>10)</sup>로 알려져 있는 HCHO의 농도는 실내에서 2.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ~ 74.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 평균 23.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되었고 실외는 0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ~ 15.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 평균 5.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타내었다. 대상 보육시설 모두에서 실내공기질 유지기준인 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않았다.

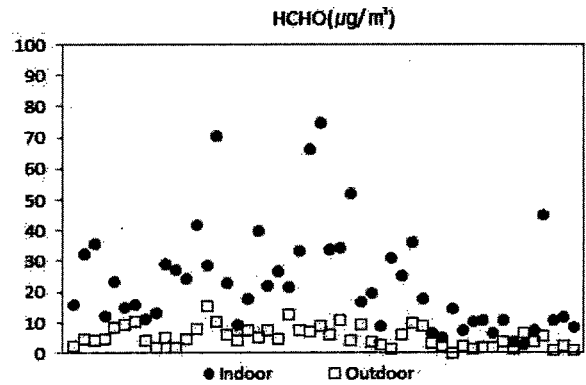


Fig. 5. The distribution of HCHO in indoor and outdoor facilities.

#### 3.2.6. 총부유세균(TBC)

Fig. 6은 TBC의 농도분포를 나타내었다. 알레르기 질환, 피부 질환, 호흡기 질환 및 폐암을 비롯한 각종 질병을 유발<sup>10)</sup>시키는 것으로 알려져 있는 TBC의 농도는 실내에서 154.5 CFU/m<sup>3</sup> ~ 1515.5 CFU/m<sup>3</sup>, 평균 688.3 CFU/m<sup>3</sup>으로 측정되었고 실외는 4.0 CFU/m<sup>3</sup> ~ 260.7 CFU/m<sup>3</sup>, 평균 90.2 CFU/m<sup>3</sup>을 나타내었다. 50개 대상 보육시설 중 9개 시설에서 실내공기질 유지기준인 800 CFU/m<sup>3</sup>을 초과하였다.

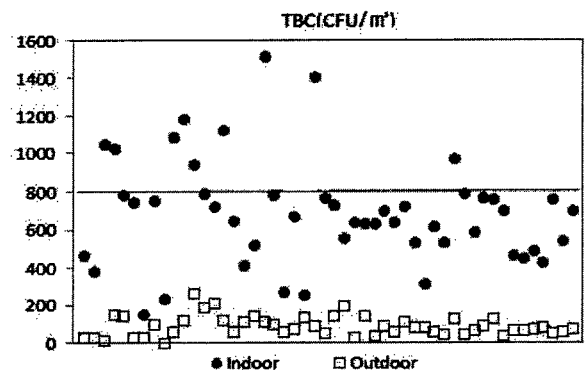


Fig. 6. The distribution of TBC in indoor and outdoor facilities.

#### 3.2.7. 총휘발성유기화합물(TVOCs)

Fig. 7은 TVOCs의 농도분포를 나타내었다. 휘발성유기화합물의 발생원은 접착제, 페인트, 가구왁스, 코팅제, 세정제, 염료, 건축자재 등

이며, 어린이 보육시설 및 실내놀이터는 여러 가지 교육기자재나 놀이완구 등으로 인해 더 문제가 될 수 있고<sup>11)</sup>, 빈혈, 백혈구 감소, 혈액암, 임파암, 현기증, 구토, 두통, 신경계 장애 등 다양한 인체영향을 초래하는 것으로 보고하고 있다.<sup>12)~14)</sup> TVOCs농도는 실내에서  $102.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 992.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 평균  $248.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되었고 실외는  $60.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 249.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 평균  $113.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었다. 50개 대상 보육시설 중 4개 시설에서 실내공기질 권고기준인  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하였다.

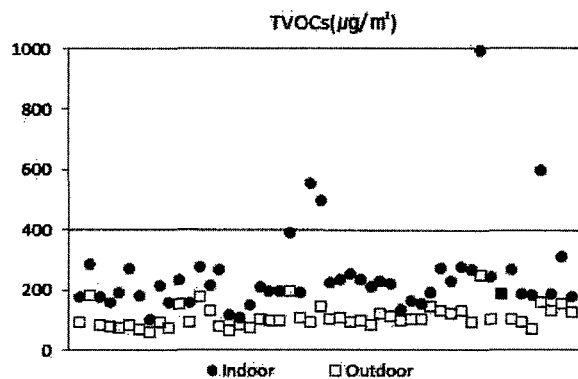


Fig. 7. The distribution of TVOCs in indoor and outdoor facilities.

휘발성유기화합물의 개별 물질 중 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, m,p-자이렌, 스타이렌 및 o-자이렌의 실내 평균농도 등을 Table 3에 나타내었다. 톨루엔의 평균농도가  $22.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높게 검출되었으며 에틸벤젠 등 다른 물질들의 평균농도는  $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 검출되었다.

Table 3. Concentration of volatile organic compounds in indoor facilities

| Pollutant    | Average<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Max.<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Min.<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Stdev. |
|--------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| Benzene      | 1.5                                     | 33.6                                 | N.D                                  | 4.7    |
| Toluene      | 22.4                                    | 111.0                                | 2.0                                  | 19.7   |
| Ethylbenzene | 3.6                                     | 16.8                                 | N.D                                  | 3.7    |
| m,p-Xylene   | 1.5                                     | 8.0                                  | N.D                                  | 2.9    |
| Styrene      | 2.2                                     | 14.9                                 | N.D                                  | 3.2    |
| o-Xylene     | 1.2                                     | 6.9                                  | N.D                                  | 2.3    |

### 3.2.8. 라돈(Rn)

Fig. 8은 Rn의 농도분포를 나타내었다. 지구상 어디에나 존재하는 자연방사능 물질이고 폐암 발병의 주요 원인물질<sup>10)</sup>인 Rn의 농도는 실내에서  $2.68 \text{ Bq}/\text{m}^3 \sim 26.3 \text{ Bq}/\text{m}^3$ , 평균  $11.9 \text{ Bq}/\text{m}^3$ 를 나타내었다. 대상 보육시설 모두에서 실내공기질 권고기준인  $148 \text{ Bq}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않았다.

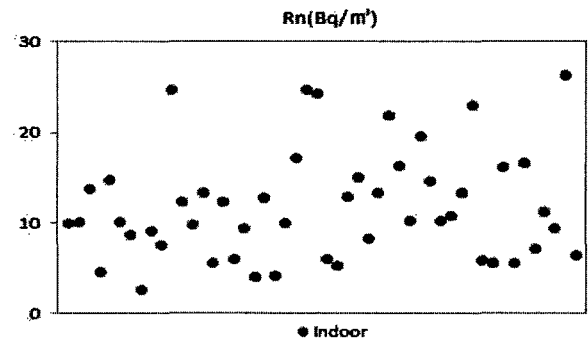


Fig. 8. The distribution of Rn in indoor facilities.

## 4. 결론

본 연구에서는 경기도 내 50개 보육시설에서 발생하는 실내공기 오염물질의 실태를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 보육시설의 실내온도는  $18.6^\circ\text{C}$ 에서  $30.0^\circ\text{C}$ 로 측정되었고 평균  $24.1^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 상대습도는 35%에서 81%로 측정되었고 평균 54.3%를 나타내어 측정 시기에 따라 편차가 발생하는 것으로 확인되었다.
2.  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCHO}$  및 Rn의 측정결과 50개 보육시설 모두에서 실내공기질 유지기준 및 권고기준을 초과하지 않았다.
3. TBC의 측정결과 9개의 보육시설에서 실내공기질 유지기준인  $800 \text{ CFU}/\text{m}^3$ 를 초과하였다. 초과 시설의 경우 환기, 실내습도조절, 청소 및 살균소독 등의 관리가 필요하다.
4. TVOCs는 4개의 보육시설에서 실내공기질 권고기준인  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하였다. 초과 시

설의 경우 화학물질로 인하여 영유아의 건강에 영향을 일으킬 수 있으므로 친환경자재나 오염물질을 적게 배출하는 제품의 사용, 환기 및 공기청정기 사용 등의 관리가 필요하다.

5. 오염물질 별 공기질 측정 결과로 부터 다중이용시설 등의 실내공기질관리법에서 규정하고 있는 보육시설의 실내공기질 유지 및 권고기준과 외기의 평균 농도를 비교하였을 때 실내의 농도가 실외보다 약 1 ~ 8배 정도 높게 나타나 각 보육시설 외기의 오염은 심각한 수준이 아닌 것으로 확인되었고 보육시설의 실내공기 오염은 실외에서 유입되는 오염물질보다 실내에서 발생하는 오염물질의 양이 더 많은 것으로 사료된다.

6. 보육시설의 실내공기질을 청정하게 관리하기 위하여 영유아의 호흡과 신체활동량 등을 고려하여 자연환기나 환기장비를 설치하여 실외공기를 유입시켜 실내의 오염물질을 희석시키는 것도 효과가 있을 것으로 사료된다.

향후 보다 신뢰성 높은 값을 얻기 위하여 더 많은 시설을 대상으로 조사지점의 확대 및 다양한 환경조건으로 장기적이고 지속적인 조사가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

### 참고문헌

1. 손부순(2006), 보육시설의 실내공기질 현황, 공기청정기술 Vol.19 No. 3.
2. LeRoy M. Graham, All I Need is the Air that I Breathe; Outdoor air quality and asthma, PAEDIATRIC RESPIRATORY REVIEWS, 5(suppl A), 2004.
3. 대한소아알레르기 및 호흡기학회, 소아 알레르기 호흡학, 군자출판사, 2005.
4. 김현자, 신지현 (2008), 보육교사를 위한 안전교육의 이론과 실제, 동문사.
5. 김윤신 등 9인 (2007), 일부유치원 교실 내 실내공기오염물질의 기준 초과비 조사에 관한 연구, 한국실내환경학회지 4(1), 14-22.
6. 환경부(2012), 다중이용시설 등의 실내공

기질관리법.

7. 백용규, 김수영 (2010), 보육시설의 규모 및 실 유형에 따른 실내공기오염물질 농도변화, 한국건축친환경설비학회 논문집 4(4), 235-240.
8. 임지혜, 손장열 (2010), 기존 보육시설에 실내공기질 향상을 위한 관리 및 개선방안, 대한건축학회 논문집 계획계 26(9), 227-236.
9. 환경부 (2010), 실내공기질공정시험기준, 환경부고시 제2010-24호.
10. 환경부, 국립환경과학원, 주택 실내공기질 관리를 위한 매뉴얼.
11. Bruinen de Bruin, Y. Kotazias, D. and Kephelopoulos, S. (2005), Characterization of Indoor Sources(COSI), Emissions of Chemical Substances From Materials and Products, Ispra(VA), Italy, European Commission. Joint Research Center(JRC), Physical and Chemical Exposure Unit.
12. WHO (2002), Europe exposure assessment in studies on the chronic effects of long-term exposure to air pollution.
13. Harley, R.A. and Cass, G.R. (1995), Modeling the atmospheric concentrations of individual volatile organic compounds, Atmos, Environ, 29, 905-922.
14. 정 용, 박종세, 김윤신, 김신도 (1997), 대기오염물질의 위해성평가 및 관리기술개발, 환경부.

## 토지이용 형태에 따른 경기도 토양오염의 현황과 특징

김종보 · 최양희 · 류형열 · 김상훈 · 신종현 · 오천환 · 김은아 · 한현수 · 이재성  
토양분석팀

### Status and characteristics of soil contamination in Gyeonggi province according to different land-use patterns

Jong-Bo Kim, Yang-Hee Choi, Hyoung-Yul Ryu, Song-Hoon Kim, Jong-hyun Shin,  
Cheon-Hwan Oh, Eun-Ah Kim, Hyun-Soo Han, Jae-Sung Lee  
Soil Analysis Team

**Abstract :** We investigated the status and characteristics of soil contamination in Geonggi province, which was based on different land-use patterns with data of regional soil contamination survey for 3 years. In case of degree of soil pollution on a classification of area, the highest concentration of heavy metal and BTEX was shown at rail service and soil remediation and reused area, respectively. The content of TPH was similar to national average concentration. In case of degree of soil pollution on category of land, the concentration of heavy metal was high at railroad site, road, and factory site and the highest content of BTEX and TPH was measured at petrol station site and forest land, respectively. It means that main cause of oil contamination may be by decrepit underground oil storage cavern and auto graveyard.

**Key Words :** regional soil contamination survey, heavy metal, oils

**요약 :** 본 연구는 최근 3년간 실시된 토양오염실태조사를 통해 나타난 경기도 내 토양오염의 현황과 특징을 연구하였다. 조사지역 종류별 토양오염도에서 철도관련시설의 중금속 농도가 가장 높았고 유류의 경우 토양 오염 정화 및 정화토양 사용지역의 BTEX 농도가 높게 나타났으며 TPH는 전국평균 농도와 유사하였다. 토지용도별 토양오염도에서는 철도용지, 도로, 공장용지에서 중금속 농도가 비교적 높은 지점으로 조사되었고 유류의 경우 BTEX는 주유소용지, TPH는 임야에서 가장 높은 농도를 보였으며 주요 원인은 노후된 지하유류저장시설과 자동차폐차장인 것으로 나타났다.

**주제어 :** 토양오염실태조사, 중금속, 유류

## 1. 서 론

토양은 지질학적 조사대상 이면서 농학적 연구대상으로 중요성을 평가하여 왔고 최근 환경오염으로 인해 환경학적 관점에서 대상영

역으로 다루어지고 있다. 토양은 수질이나 대기의 오염과는 달리 유해물질에 대한 반응이 다양하고 그 조성이 일률적이지 않아 일단 오염되면 영향이 단시일에 나타나지 않고 장기간 지속되는 경향이 있다. 또한 지하수, 지표



수, 대기 등 2차 매체를 통해 인체나 생태계에 노출됨으로써 지속적인 위해성 문제를 야기하고 이를 정화하는데 있어 기술적인 어려움과 막대한 비용이 소요 된다<sup>1)</sup>. 아울러 토양 자체의 폐쇄성으로 인해 오염이 발생되어도 지하수의 오염으로 진행되거나 토지의 이용을 위해 굴착, 시굴 등이 이루어지지 않으면 발견하기 어려운 특징이 있다. 따라서 토양은 인간이 이용하는 영역을 대상으로 하여 광범위하고 주기적인 조사를 통해 관리되어야 할 필요성이 있다.

우리나라는 1970년대 초반 농경지 토양 오염 방지법이 제정되면서 토양오염에 대한 관심을 갖기 시작하였고 1995년 토양환경보전법의 제정을 계기로 전국적인 규모의 토양오염 조사가 이루어졌다. 현재 우리나라에서는 전국적인 토양오염도 조사를 위해 토양측정망 운영과 토양오염실태조사를 실시하고 있으며 조사의 주체, 조사 대상지점의 변동성에 큰 차이가 있다. 토양측정망은 환경부가 전국의 고정된 조사지점을 대상으로 1987년부터 실시된 조사로 한때 격년제로 운영되기도 하였으나 1995년 이후 매년 실시되고 있으며 토양 오염의 추이를 파악하고자 하는 목적이 있다. 이와 달리 토양오염실태조사는 각 지자체별로 토양의 오

염이 우려되는 지점을 매년 달리 지정하여 조사함으로써 잠재된 토양오염지역을 적극적으로 찾아 정화하고자 하는 능동적 운영방식이라 할 수 있겠다<sup>3-4)</sup>.

전국적으로 실시되는 토양오염실태조사는 2001년 토양측정망에서 지역망이 토양오염실태조사체제로 전환되면서 시작되어 매년 2000 지점 이상을 대상으로 21개 토양오염물질에 대한 조사가 이루어지고 있으나 매년 토양오염우려기준 초과율이 감소되고 있는 추세(최근 3년간 초과율 : 2009년 6.4% → 2010년 1.7% → 2011년 1.6%)로 조사의 효율성 문제가 대두되고 있는 실정이다<sup>5)</sup>. 아울러 매년 토양오염실태조사를 통해 방대한 자료가 생산되고 있지만 1년간의 자료 위주로 통계 정리되고 있어 장기간의 자료를 토대로 한 토양오염의 형태 연구도 필요하다고 하겠다. 따라서 본 연구에서는 전국에서 2번째로 많은 조사대상 지점수에 대해 토양오염실태조사를 실시하고 있는 경기도를 대상으로 실시된, 최근 3년간의 토양오염실태조사자료를 이용하여 분류지역별, 토지이용형태별 토양오염도의 특징을 연구함으로써 효율적인 토양오염실태조사가 이루어질 수 있도록 하고자 한다.

Table 1. Scheme of soil quality monitoring networks in Korea<sup>2)</sup>

| Soil Monitoring Schemes         | National Soil Monitoring Networks    | Regional Soil Contamination Survey        |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------|
| Objectives                      | Evaluation of soil quality variation | For discovery of contaminated sites       |
| Points                          | 1500                                 | 2400                                      |
| Monitoring points               | Fixed points                         | Variable for possible contamination areas |
| Managing organization           | Ministry of Environment              | Local government                          |
| Number of monitoring substances | 17                                   | Possible contamination substances         |

## 2. 연구방법

### 2.1 연구대상

본 연구에서는 최근 3년간(2010년 ~ 2012년)

경기도내 31개 시·군에 실시된 토양오염실태조사 결과를 대상으로 하였으며 이 중 11개 조사지역과 12개의 토지지목에 대한 토양오염도의 특징을 연구하였다. 사용된 자료는 매년 각 시·군별로 10여개의 조사지점을 선정하고 각

조사지점별 3개의 시료채취위치에서 깊이별로 채취하여 분석하였다.

## 2.2 실험방법

채취된 토양은 직사광선이 닿지 않고 통풍이 잘 되는 장소에서 풍건시킨 후 나무망치로 분쇄하여 분석대상물질에 따라 수소이온농도는 눈금간격 2mm의 표준체(10메쉬), 중금속 전함량 분석대상 물질은 눈금간격 0.15mm(100메쉬) 그리고 불소는 눈금간격 0.075mm(200메쉬)로 체걸음한 시료를 각각 균등량 취하여 사분법 등에 의해 균일하게 혼합하여 분석용 시료로 사용하였다. 또한 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌(BTEX)과 트리클로로에틸렌(TCE), 테

트라클로로에틸렌(PCE) 분석용 시료는 메틸알코올이 담긴 용기에 채취하고 석유계총탄화수소(TPH) 분석용 시료는 입구가 넓은 유리병에 담아 밀봉하여 사용하였다.

분석에 사용된 기기로는 주요 중금속의 경우 ICP-OES, 수은(Hg)은 Atomic Absorption Spectrophotometer, 유류(BTEX, TPH)와 용제류(TCE, PCE) 및 기타 물질(유기인, 페놀)은 Gas Chromatography, 시안(CN)과 불소(F)는 Spectrophotometer로 Table 2와 같다. 한편 분석결과 대부분 검출되지 않아 자료로써의 의미를 가지지 못하는 일부 항목들은 조사 대상에서 제외하였고 일반적인 토양질의 파악을 위해 토양오염우려기준을 초과한 자료는 사용하지 않았다.

Table 2. Analysis items and instrument

| Item            |                           | Instrument                                       |
|-----------------|---------------------------|--------------------------------------------------|
| Heavy Metal     | Cu, Pd, Cd, As, Zn, Ni    | ICP-OES(Vista-Pro, Varian)                       |
|                 | Hg                        | AA(AAnalyst 800, FIAS 400, Perkin Elmer)         |
|                 | Cr <sup>6+</sup>          | UV/Vis Spectrophotometer(DU730, Beckman Coulter) |
| Oils            | BTEX                      | GC/MS/MS(Quantum-XLS, Thermo Fisher Scientific)  |
|                 | TPH                       | GC/FID(6890A, Agilent)                           |
| Organic Solvent | TCE, PCE                  | GC/MS/MS(Quantum-XLS, Thermo Fisher Scientific)  |
| Pesticide       | Organophosphorus Compound | GC/NPD(6890A, Agilent)                           |
| Others          | Phenol                    | GC/FID(6890A, Agilent)                           |
|                 | F, CN                     | UV/Vis Spectrophotometer(DU730, Beckman Coulter) |

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분류지역별 토양오염의 특징

토양오염실태조사에서는 조사지역을 산업단지 및 공장지역 등 16개 지역으로 구분하여 분류하고 있으나 본 연구에서는 3년간의 전체 자료 중 유효적 의미를 가지는 자료수 10

개 이상인 11개 조사지역에 대한 자료를 이용하였다.

Table 3은 3년간의 조사 중 분류지역별 각 항목이 조사된 지점수를 통계화 한 것으로 예상되는 토양오염물질에 따라 검사 항목을 달리하여 실시하였고 자료수가 적은 유기인화합물, 폴리클로리네이티드비페닐(PCB), 벤조(a)피렌은 제외하였다.

Table 3. Number of analysing items at sampling sites on classification of survey area

| Classification of survey area\Item             | Heavy Metal | BTEX | TPH | TCE PCE | Phenol | F   | CN  |
|------------------------------------------------|-------------|------|-----|---------|--------|-----|-----|
| Factory & industrial area(FI)                  | 315         | 227  | 313 | 227     | 315    | 315 | 315 |
| Waste water inflow area(WW)                    | 14          | 14   | 14  | 14      | 14     | 14  | 14  |
| Raw ore & scrap iron used area(OI)             | 29          | 25   | 29  | 25      | 5      | 29  | 5   |
| Land development area(LD)                      | 30          | 26   | 30  | 26      | 8      | 8   | 8   |
| Waste treatment area(WT)                       | 117         | 87   | 117 | 70      | 23     | 30  | 30  |
| Traffic facilities area(TF)                    | 158         | 100  | 158 | 83      | 20     | 20  | 20  |
| Railway service(RS)                            | 10          | 10   | 10  | 10      | 5      | 5   | 5   |
| Soil remediation and reused area(SD)           | 12          | 12   | 12  | 12      | 12     | 12  | 12  |
| Accident area(AA)                              | 71          | 58   | 71  | 58      | 23     | 13  | 13  |
| Industrial complex around residential area(IR) | 10          | 5    | 10  | 5       | 2      | 2   | 2   |
| Children playground area(CP)                   | 56          | 5    | 0   | 5       | 5      | 5   | 5   |
| Total                                          | 822         | 569  | 764 | 535     | 432    | 453 | 429 |

### 3.1.1 중금속

현재 우리나라의 토양환경보전법에서 규제하고 있는 중금속은 8개 물질로 각 항목별 분류지역의 농도를 Fig. 1에 나타내었다.

일반적으로 암석이나 토양에 자연적으로 존재하는 중금속은 건조침적 또는 습윤침적과 같이 대기를 통해 유입되기도 하나 다양한 형태의 산업 활동에 의한 부산물이 주요 오염원이라고 할 수 있다. 토양 중 자연적인 중금속 농도는 지질 및 지형학적 특징에 따라 다르고 분석방법(용출법과 전함량법)에 의해 결과농도가 달라지기 때문에 단순 비교 보다는 우리나라 토양의 자연적 배경농도와의 비교를 통해 오염도를 파악하고자 하였다.

중금속 중 자연적 배경농도가 가장 높은 것으로 알려진 Zn은 본 연구에서 평균농도가 100.65 mg/kg로 우리나라 토양의 자연적 배경농도<sup>6)</sup> 54.27mg/kg와 큰 차이를 보였다. 이는 전세계 토양의 평균농도<sup>7)</sup> 64mg/kg보다도 높은 농도로 어린이놀이시설지역과 토지개발지역을 제외한 대부분의 지역이 오염토양의 형태를 보여주고 있다. 또한 Zn은 Fe-Mg광물, 각섬석, 흑운모 등의 유색광물에 많이 존재하며 모물질의 성분을 제외한 대부분이 인간에 의한 오염<sup>8)</sup>이라고 볼 때 원광석·고철 등의 보관·사용지역이 가

장 높은 농도를 보임으로써 유의성이 있다 하겠다.

산업공정에서 가장 많이 사용되는 금속 중의 하나인 Cu는 평균농도 27.78mg/kg로 국내 토양 배경농도(15.26mg/kg)나 전세계 평균농도(20mg/kg)와 유사한 수준으로 나타났고 최고 농도를 보인 지역은 공장폐수유입지역(49.58mg/kg)으로 산업폐수의 적극적인 관리가 요구된다.

Pb과 Ni은 각각 24.89mg/kg, 22.14mg/kg로 전세계 농도(Pb 25 mg/kg, Ni 22mg/kg)와 같았고 국내 토양 배경농도(Pb 18.43 mg/kg, Ni 17.68mg/kg)보다는 조금 높았으며 As의 경우 4.80mg/kg로 국내 토양 배경농도(6.83mg/kg)와 전세계 평균농도(7.7mg/kg) 보다 낮은 수치를 보여 As에 의한 오염정도는 심하지 않은 것으로 나타났다. 반면 Cd은 1.35mg/kg로 전세계 평균농도 (0.53mg/kg)의 2배, 국내 토양 배경농도(0.29mg/kg)의 4배로 오염수준이 높게 나타났다. 자연 상태에서 Zn과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려진 Cd은 자동차 타이어에 함유되어 도로변에서 발생<sup>9)</sup>되기도 하고 일반적으로 광산, 제련공장, 도료공장, 안료, 염화비닐의 안정제, 합금, 건전지 제조시에 유출<sup>8)</sup>되는 것으로 알려져 있어 본 연구에서 비교적 고농도를 보인 사고·민원 등 발생지역은 Cd 함유 물질에 오염된 지역이 많은 것으로 생각된다.

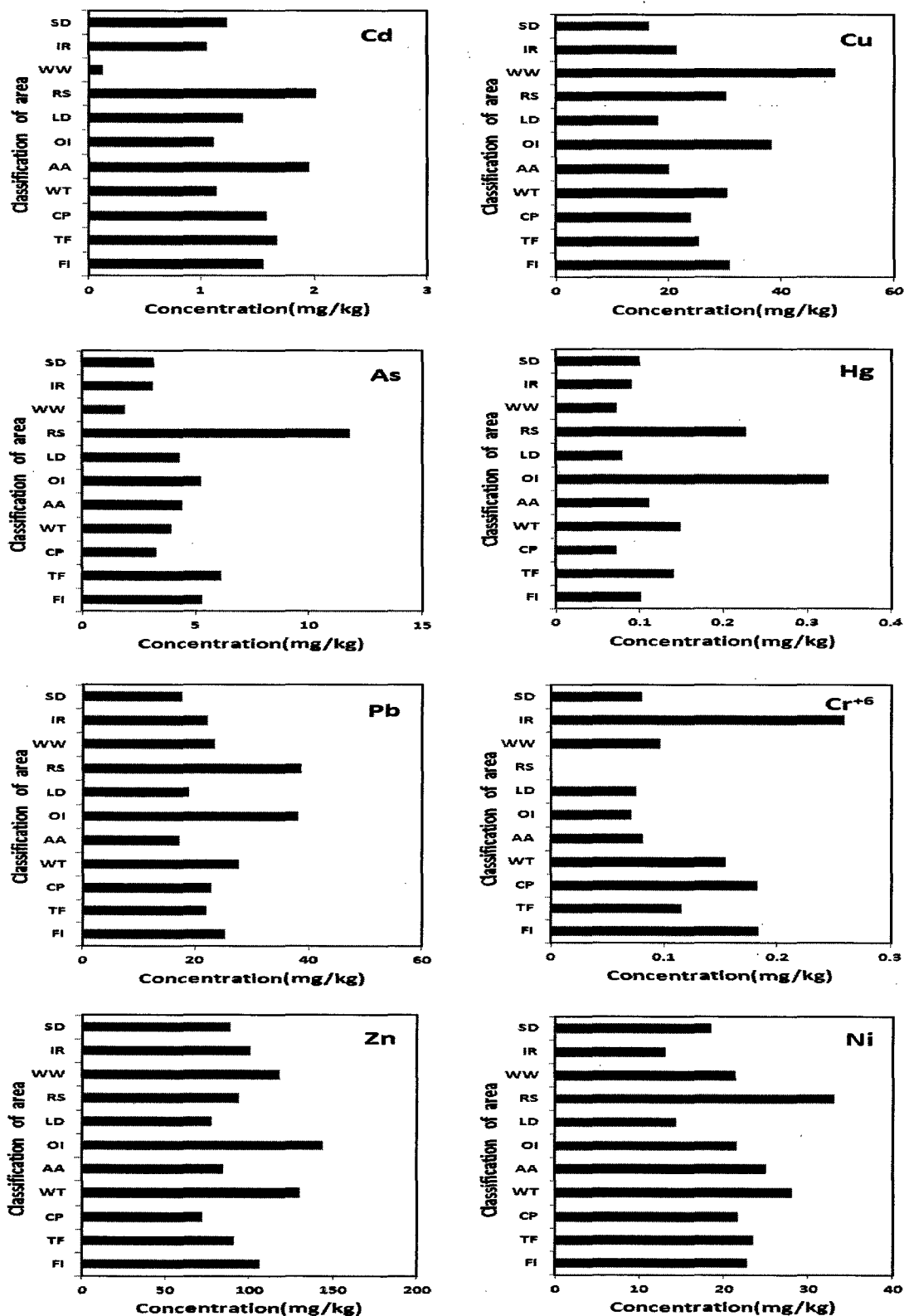


Fig. 1. Heavy metal concentration of each survey area.

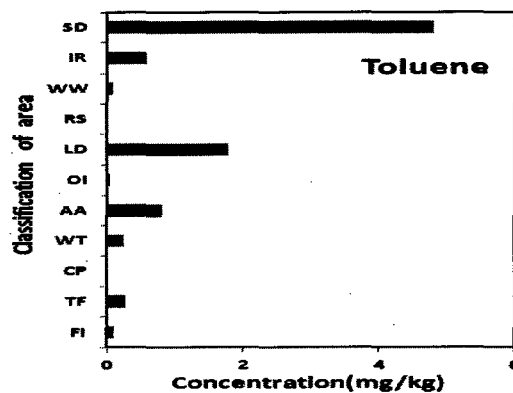
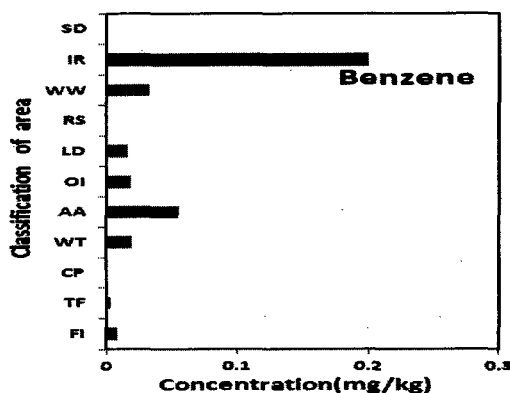
또한 Hg은 평균농도가 0.13mg/kg로 지구학적 평균농도(0.09mg/kg)<sup>10)</sup>와 유사하였고 Cr<sup>6+</sup>은 평균농도 0.12mg/kg로 일반 농경지 수준<sup>11)</sup>으로 이들 물질의 오염은 없는 것으로 보인다. 한편 전체 중금속 결과에서 가장 큰 특징은 철도관련시설이 주요 중금속의 최고 농도를 보이는 지역으로 나타난 것으로 이는 여러 선행 연구결과를 통해 유의성이 큰 것으로 보여진다. 철도관련시설로는 철도 선로보수기지, 차량정비기지, 차량유치시설, 철도역사, 철도선로 부지 및 그 영향권 지역으로 정해져 있다. 어성욱 등<sup>12)</sup>에 의하면 철도 정비창, 대단위 매립장 등으로 이용되는 철도차량기지 내 폐기물 매립지역에서 여러 종류의 중금속이 검출되었으며 이 중 Cd(14.37mg/kg)과 Pb(750.89mg/kg)이 토양오염우려기준을 초과하였고 레일 하부 토양에서도 Zn(1,126.5mg/kg)이 우려기준을 초과하는 농도를 보인 것으로 조사되었다. 또한 이창균<sup>13)</sup>은 철도용지에서 중금속(Cd, Pb, Cu)의 토양 내 함량이 일반 농업지역과 산업단지 지역보다 2배 이상 높게 검출되었고 이는 차량바퀴와 레일과의 마찰이 주요 원인이라 하였으며 김보경 등<sup>14)</sup>은 철도집하장 부근 토양에서 고농도의 중금속 오염(Cu 254mg/kg, Cd 110mg/kg, Pb 1,817mg/kg, Zn 25,246mg/kg)을 확인하였다. 이와 같은 결과를 보면 철도관련시설 지역의 토양 오염 가능성은 매우 높으며 최근 민자 역사 등 철도관련시설 지역의 개발도 활발히 이루어지고 있어 이 지역에서의 토양오염조사가 지속적으로 이루어져야 될 것으로 보인다.

아울러 철도관련시설에서의 오염물 처리를 엄격히 규제하고 관리하여야 할 것으로 생각된다.

### 3.1.2 유류

토양환경보전법에서 규정하고 있는 유류 관련 오염물질은 BTEX와 TPH로 BTEX는 휘발유나 원유의 주요 성분이고 TPH는 제트유, 등유, 경유, 병커C유, 윤활유, 원유 등의 오염 여부를 판단하는 기준이 된다<sup>15)</sup>. 즉 주요 배출시설은 주유소, 산업시설내의 유류시설, 군사시설의 유류저장시설 등 이라 할수 있겠다.

경기도내 TPH의 평균농도는 47.25mg/kg로 전국평균(2011년-60.98 mg/kg)<sup>4)</sup>과 유사하였으나 BTEX는 벤젠 0.04mg/kg, 톨루엔 0.96mg/kg, 에틸벤젠 0.92mg/kg, 크실렌 0.58mg/kg로 전국평균(벤젠 0.01mg/kg, 톨루엔 0.15mg/kg, 에틸벤젠 0.14mg/kg, 크실렌 0.37mg/kg) 대비 비교적 높게 나타났다. 이는 특정토양오염관리대상시설의 98.2%를 차지하는 석유류저장시설이 경기도내 전국의 21%(4,807개소)<sup>16)</sup>가 소재하고 있다는 사실에 부합되는 결과로 보여진다. 또한 지역별로는 토양오염 정화 및 정화토양 사용지역의 농도가 높게 나타났는데 이 지역은 오염토양의 정화가 완료된 부지와 정화된 토양을 성토재 등으로 사용하였던 지역<sup>17)</sup>으로 유류 오염토양의 정화가 적절히 이루어지지 않고 있음을 보여주고 있어 정화된 토양의 확인 검사가 엄격히 이루어져야 할 것으로 생각된다.



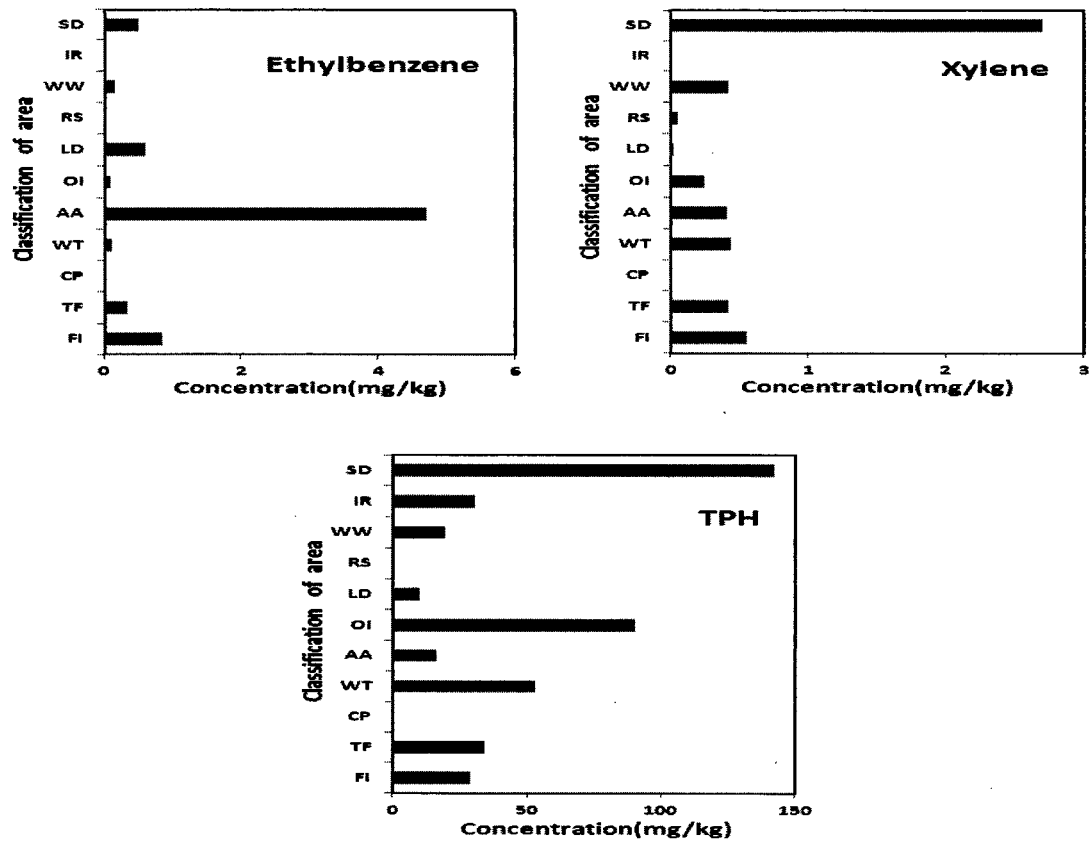


Fig. 2. Oils concentration of each survey area.

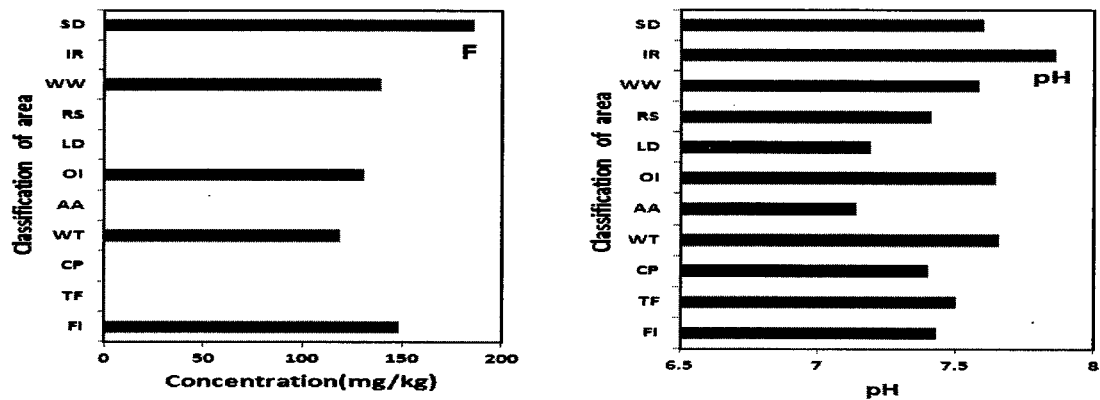


Fig. 3. Fluorine concentration and pH of each survey area.

### 3.1.3 불소와 pH

지형적으로 높은 배경농도를 보이는 F는 화학적 활성이 극히 강한 특성으로 인해 유리제조업, 알루미늄과 철 제조공정, 전기도금 공정 및 전자관련 부분에서 많이 사용되어지고 있으며 또한 자연적으로 형석( $\text{CaF}_2$ )이나 빙정석( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) 등을 함유하는 지역에도 상당량 존재하고 있다<sup>18)</sup>.

본 연구에서는 인위적 오염이 우려되는 일부 지역에서만 분석이 이루어졌고 평균농도  $144.79\text{mg/kg}$ 로 전국 평균( $190.29\text{mg/kg}$ )<sup>4)</sup> 보다 낮아 오염이 아닌 자연 상태의 혼합물로 생각된다.

pH는 토양의 다른 많은 인자에 대하여 토양의 주된 특성을 결정하는 데 기여하고<sup>19)</sup> 특히 중금속의 경우 산성 산화 환경에서는 이동도가 큰 반면 알카

리성 환원 환경에서는 이동성이 제한되어 광물 상태로 침전<sup>20)</sup>되기 때문에 토양에 있어 매우 중요한 인자이다. 지역별 pH평균은 7.5로 7.0을 보이는 전국평균과 유사한 수준을 보였고 비교적 낮은 일부 지역도 7.0을 상회하여 중성 영역으로 나타났다.

### 3.2 토지용도별 토양오염의 특징

토양환경보전법에서는 토지용도(지목)별로 31개 용지에 대하여 3개 지역으로 구분하여 오염물질의 규제 농도를 달리하고 있으나 본 연구에서는 Table 4에 나타난 바와 같이 주요 12개 지목에 대한 오염도 평가를 실시하였다.

Table 4. Number of analysing items at sampling sites on land category

| Land category\Item  | Heavy Metal | BTEX | TPH | TCE PCE | Phenol | F   | CN  |
|---------------------|-------------|------|-----|---------|--------|-----|-----|
| Factory site        | 268         | 179  | 268 | 179     | 236    | 229 | 227 |
| Petrol station site | 77          | 77   | 77  | 77      | 50     | 33  | 31  |
| Miscellaneous land  | 161         | 121  | 161 | 121     | 46     | 49  | 45  |
| Site                | 101         | 58   | 101 | 64      | 42     | 33  | 23  |
| Field               | 36          | 34   | 36  | 29      | 15     | 10  | 7   |
| Paddy field         | 25          | 22   | 25  | 21      | 10     | 6   | 3   |
| Forest land         | 36          | 29   | 30  | 25      | 12     | 13  | 10  |
| Park                | 44          | 4    | 3   | 4       | 2      | 2   | 2   |
| Physical site       | 11          | 8    | 10  | 7       | 4      | 5   | 2   |
| Railroad site       | 11          | 10   | 11  | 10      | 5      | -   | -   |
| Parking lot         | 13          | 11   | 13  | 7       | 3      | -   | -   |
| Road                | 11          | 8    | 11  | 8       | 3      | 2   | 3   |
| Total               | 794         | 561  | 746 | 552     | 428    | 371 | 353 |

#### 3.2.1 중금속

토양오염물질 규제 농도의 분류 기준이 되는 지목은 토지의 주된 사용목적에 구분한 것이나 지목의 구분 기준에 부합되게 사용되는 토지는 많지 않은 것으로 나타났다. 즉 공장용지, 주유소용지, 철도용지 등의 일부 지목 외에는 다양한 목적으로 활용되고 있고 입주한 시설의 특징에 따라 오염의 형태도 다르게 나타났다.

중금속의 경우 Fig. 4에 나타난 바와 같이 철도용지에서 대부분의 중금속이 가장 높게 나타났는데 이는 앞서 분류 지역별 오염도 특징과 동일한 결과로 철도용지가 다른 용도의 목적으로 사용되지 않고 철도관련 시설만 입지해 있

기 때문이다. 각 중금속 항목에서 가장 농도가 높은 상위 2개의 지목 중 철도용지 다음으로 고농도를 보인 지역은 도로와 공장용지로 나타났다. 도로는 도로로 개설된 토지 뿐 만아니라 교통운수를 위하여 차량운행에 필요한 일정한 설비 또는 형태를 갖추어 이용되는 토지로 주요 오염원은 자동차이다. 특히 도로에서 고농도를 보인 Cd은 자동차 타이어에 함유된 아연의 불순물에 기인하며 Pb의 경우 휘발유에 함유되어 있는 tetramethyl-lead 혹은 tetraethyl-lead로 첨가되는 산화제가 원인인 것으로 알려져 있다<sup>21)-22)</sup>. 아울러 자동차 브레이크에도 Ni 등

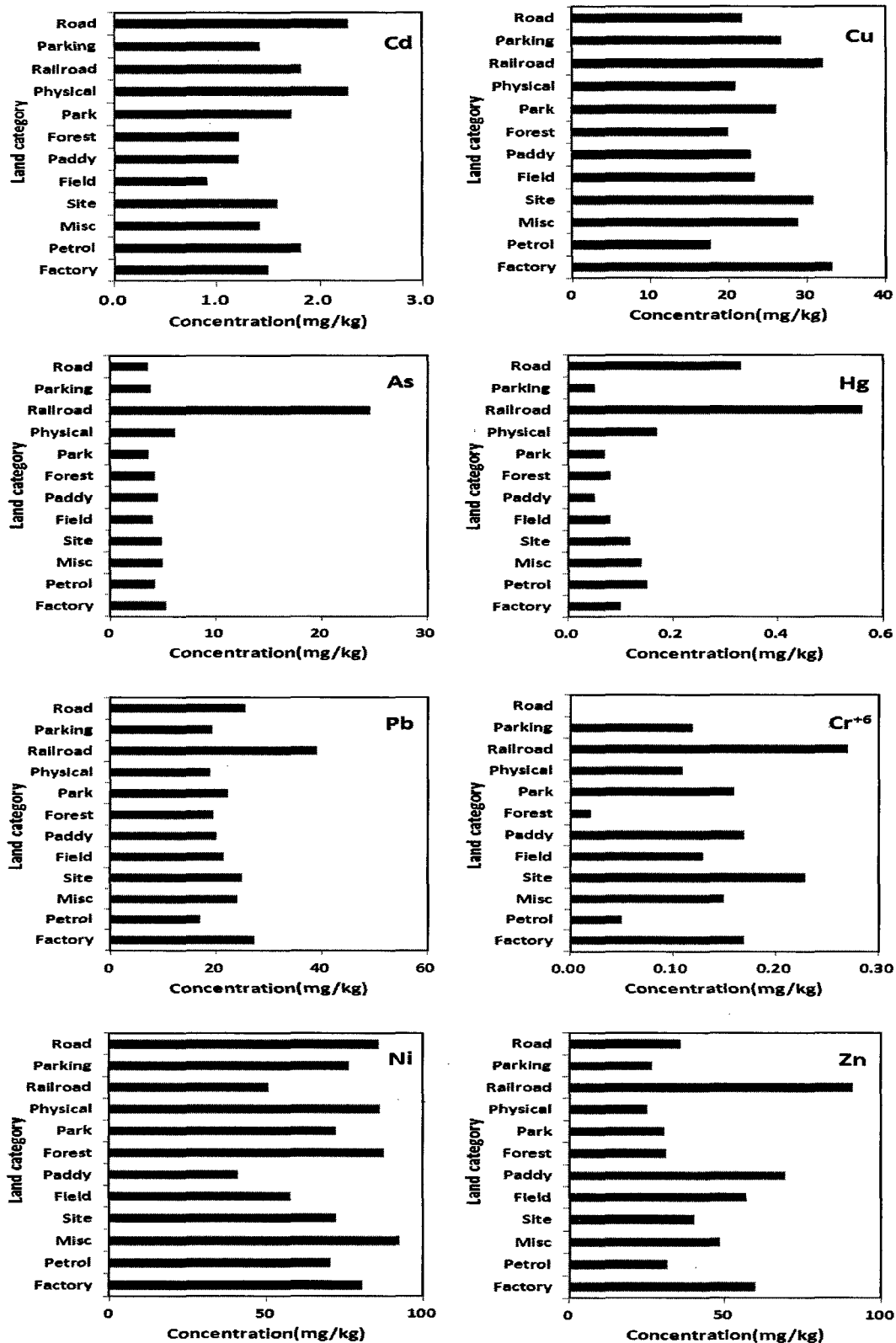


Fig. 4. Heavy metal concentration of land category.



을 포함하는 중금속이 주요성분이라고 하였다<sup>23)</sup>. 이는 자동차가 토양오염의 주요배출원임을 보여주는 결과라 생각된다. 공장용지에서도 오염물질의 적정처리가 이루어지지 않아 비교적 높은 농도를 보였는데 발생한 오염물의 고의적인 불법매립이 원인으로 판단된다. 반면 오염물질의 농도가 낮을 것으로 생각되는 전(Field)과 답(Paddy field)은 조사된 주요 지역이 폐기물

처리 및 재활용지역, 사고 민원 등 발생지역, 원광석 고철 등의 보관사용지역으로 원래 지목의 용도와 다르게 사용되어 상대적으로 오염도가 낮지 않았다. 또한 임야의 경우도 폐기물처리 및 재활용지역, 교통관련 시설 지역, 산업단지 및 공장지역 등 오염발생 가능성이 높은 시설이 혼재되어 있어 지목상의 분류기준 이외의 용도로 사용되는 것으로 나타났다.

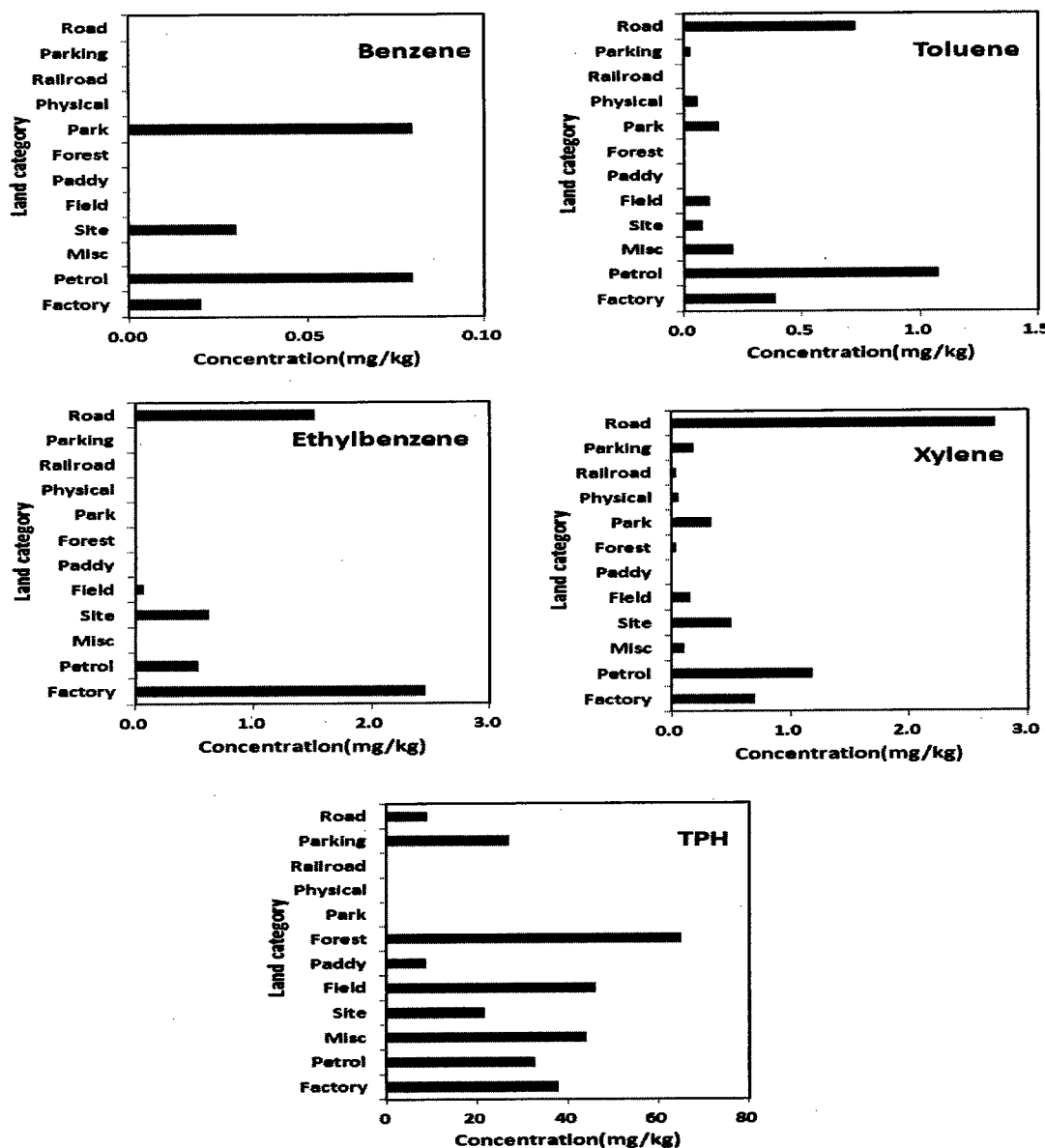


Fig. 5. Oils concentration of land category.

### 3.2.2 유류

토지용도(지목)별 유류 오염 현황은 Fig. 5와 같다. BTEX의 경우 주유소용지(Petrol station site), 도로(Road), 공장용지(Factory site)의 오염도가 높게 나타났다. 전술한 바와 같이 유류오염의 주 요인은 유류 저장시설로 주유소용지의 경우 전부 주유소가 입지해 가장 큰 오염원임을 확인할 수 있었고 공장용지 또한 산업시설 내 위치한 유류저장시설 및 노후된 배관이 원인일 것으로 생각된다. 도로의 경우 조사된 주요 지역이 사고·민원 등 발생지역으로 주로 송유관 매설지역인 것으로 확인되어 유류관련 시설의 주기적인 조사와 노후시설의 교체가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

TPH는 의외로 임야(Forest land)에서 가장 높은 농도를 보였는데 임야에 입지하여 비교적 고농도의 TPH를 배출하는 배출원이 폐기물 종합처리장 주변, 자원회수시설, 사용종료매립장, 폐차장, 군부대 등으로 나타났다. 이들 시

설의 대부분이 폐기물과 관련된 시설로 주로 자동차의 폐차 과정에서 발생하는 윤활유의 부적절한 처리가 원인으로 보여지며 군부대의 경우 수송부대로 군용차량 운용과 관련된 유류오염이 직접적인 원인인 것으로 생각된다. 임야 다음으로 높은 농도를 보인 전(Field)과 잡종지(Miscellaneous land) 역시 비교적 고농도를 보인 시설들이 폐기물관련시설, 자동차 폐차장인 것으로 나타났다.

### 3.2.3 불소와 pH

F는 담과 임야에서 다른 지목 대비 조금 높게 나타났으나 담의 경우 시료수가 많지 않아 유의성이 없어 보이며 임야의 경우 반도체공장과 광산시설 등 이 입지한 사업장에서 검출된 것으로 전자부분에서의 배출과 자연적으로 함유된 F의 영향으로 생각된다.

pH의 경우 전반적으로 중성 토양을 유지하고 있는 것으로 나타났다.

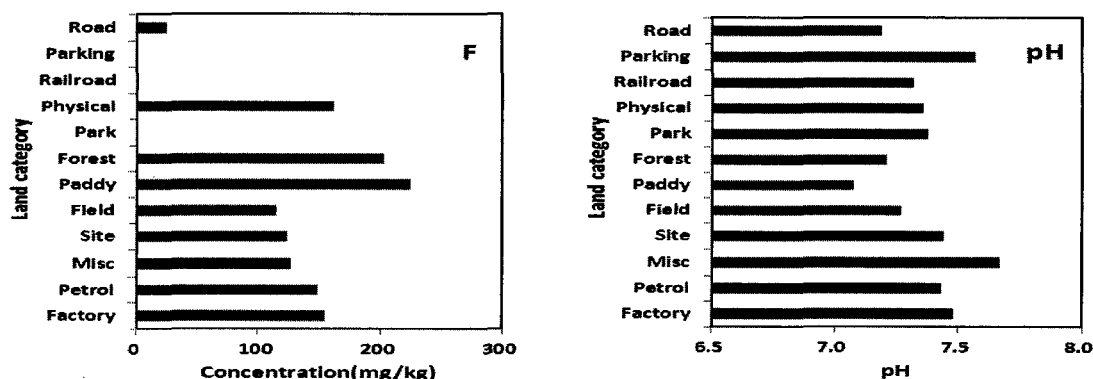


Fig. 6. Fluorine concentration and pH of land category.

## 4. 결론

본 연구에서는 경기도 내 31개 시·군을 대상으로 실시된 최근 3년간의 토양오염실태조사 자료를 이용하여 분류지역별, 토지이용형태별 토양오염의 현황과 특징을 연구하였고 그 결과

는 다음과 같다.

1. 조사지역 종류별 오염도에서 중금속은 철도 관련시설의 중금속 농도가 가장 높았고 대부분 우리나라 토양의 자연적 배경농도 수준이었으나 Zn과 Cd은 2배 이상의 농도를 보였으며 철도관련시설의 지속적인 조사와

토양오염관리가 필요한 것으로 생각된다. 또한 유류의 경우 TPH는 전국평균농도와 유사하였으나 BTEX는 전국평균 농도 대비 높게 나타났고 특히 토양오염 정화 및 정화 토양 사용지역이 가장 높게 나타나 유류오염토양의 정화가 엄격히 이루어져야 할 것으로 보인다.

2. 토지용도별 오염도에서는 철도용지, 도로, 공장용지에서 중금속 농도가 비교적 높게 나타났고 유류의 경우 BTEX는 주유소용지, TPH는 임야에서 가장 높은 농도를 보였으며 주요원인은 노후된 지하유류저장시설과 자동차 폐차장인 것으로 나타났다.
3. 전반적인 토양의 pH는 중성 영역으로 나타났고 기타 오염물의 영향은 적은 것으로 나타났다.

### 참고문헌

1. 안윤주, 백용욱, 이우미, 정승우, 김태승 (2007). 선진국의 토양위해성평가 모델 비교분석 연구. 한국지하수토양환경학회지 12(1), 53-63.
2. 정승우 (2010). 토양측정망 운영 결과 분석 연구. 한국지하수토양환경학회지 15(2), 18-23.
3. 환경부 (2011). 2010년도 토양측정망 및 토양오염실태조사결과.
4. 환경부 (2012). 2011년도 토양측정망 및 토양오염실태조사결과.
5. 환경부 (2013). 토양오염실태조사 개선안.
6. 윤정기, 김동호, 김태승, 박종겸, 정일록, 김종하, 김혁 (2009). 우리나라 토양의 중금속 자연배경농도 평가. 한국지하수토양환경학회지 14(3), 32-39.
7. Kabata-Pendias, A., Pendias, H., (2001). Trace elements in soils and plants, CRC Press, Boca Raton, Fla.
8. 윤연흠, 박돈희, 김용웅, 조완현, 박천영, 윤정환 (2000). 여천공단 주변 토양의 중금속 함량에 관한 연구. 자원환경지질 33(5), 379-389.
9. 이평구, 김성환, 윤성택 (2001). 도로변 우수관 퇴적물의 중금속오염 (1) : 서울시 동부 지역. 한국지하수토양환경학회지 6(4), 25-40.
10. Bowen (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic press New York.
11. 윤선정 (2007). 국내 청원군 지역 토양 내 중금속 분포에 관한 연구. 광운대학교석사학위논문.
12. 어성욱, 이태규 (2009). 철도 차량기지의 토양오염 실태 조사. 한국철도학회논문집 12(5), 788-792.
13. 이창균 (2004). 토지이용에 따른 토양오염 실태 및 특성. 대한환경공학회지
14. 김보경, 김희만, 권태순, 이재영 (2012). 중금속 오염 철도토양의 전기역학적 정화-전해질 조성의 영향. 한국철도학회 추계학술대회 논문집.
15. 환경부 (2013). 토양오염공정시험기준.
16. 환경부 (2013). 238개 특정토양오염관리대상시설에서 토양오염 확인(보도자료).
17. 환경부 (2010). 토양오염실태조사지침.
18. 정지웅 (2012). 전기 동력학적 불소오염토양의 정화를 위한 전원형태 및 전극배열 평가. 경상대학교석사학위논문.
19. Thomas, G. W. (1996). Methods of soil analysis. Part 3. chemical methods-soil pH and acidity. SSSA Book Series 5. pp. 475-490.
20. Fortescue, J. A. C. F. (1980). Environmental geochemistry. Springer-Verlag. pp. 123-132.
21. Harrison, R.M., Laxen, D.P. and Wilson, S.J. (1981). Chemical associations of lead, copper, and zinc in street dust and roadside soils. Environ. Sci. Technol. Vol. 15. pp. 1378-1383.
22. Harrison, R.M. and Wilson, S.J. (1985). The chemical composition of highway drainage water : II. Chemical association of metals in the suspended sediment. Sci. Total Environ. Vol. 43. pp. 79-87.
23. Hewitt, C.N. and Rashed M.B. (1990). An integrated budget for selected pollutants for a major rural highway. Sci. Total Environ. 93. pp. 375-384.

## 산림대기 중의 부유미생물 및 온실가스 분포 조사연구

송일석, 배응수, 이용기, 민윤기, 정병환  
환경연구기획팀

### Distribution Characteristics of Bio-Aerosol and Carbon Dioxide in Forest Atmosphere

Il-Seok Song, Yong-Su Bae, Yong-Ki Lee, Yoon-Ki Min, and Byeong-Hwan Jeong  
*Environmental Research and Planning Team*

**Abstract :** This study was performed to assess based on field investigation the distribution characteristics of airborne bacteria, airborne fungi, Staphylococcus and carbon dioxide in an area of the Mt. Gwanggyo, Suwon. 20 sites, 4 forest sites and 16 trails sites, were selected for evaluation of seasonal level of airborne bacteria, airborne fungi, Staphylococcus and carbon dioxide. An on-site survey was executed between February 2013 and October 2013. Airborne bacteria concentration of forest and trails ranged from 4 CFU/m<sup>3</sup> to 3,254 CFU/m<sup>3</sup> and from 4 CFU/m<sup>3</sup> to 2,506 CFU/m<sup>3</sup>, respectively. Airborne fungi concentration ranged from 0 CFU/m<sup>3</sup> to 2,420 CFU/m<sup>3</sup> in forest area and from 0 CFU/m<sup>3</sup> to 1,734 CFU/m<sup>3</sup> in trails. Staphylococcus was not detected in the survey all sites. Carbon dioxide concentration ranged from 264 ppm to 477 ppm in forest area and from 272 ppm to 491 ppm in trails. There was no significant correlation relationship between airborne bacteria, airborne fungi and various factors such as temperature, relative humidity, height, number of hiker, carbon dioxide, phytoncide and PM<sub>10</sub>.

**Key word :** Airborne bacteria, Airborne fungi, Mt. Gwanggyo, Greenhouse gas, Forest atmosphere

**요약 :** 건강에 대한 관심이 높아지면서 도시 인근의 산을 이용하는 주민들이 기하급수적으로 증가하는 상황에서 수원시에 소재한 광교산 20개 지점을 산림지역 4개 지점과 등산로 16개 지점으로 나누어 산림대기 중의 부유세균, 부유진균, 포도상구균, 온실가스인 이산화탄소의 분포 특성에 관해 2013년 2월부터 10월까지 조사하였다. 조사결과 부유세균은 산림지역 4~3,254 CFU/m<sup>3</sup>, 등산로 4~2,506 CFU/m<sup>3</sup>, 부유진균은 산림지역 0~2,420 CFU/m<sup>3</sup>, 등산로 0~1,734 CFU/m<sup>3</sup>로 조사되었고, 포도상구균은 조사 전지점에서 검출되지 않았다. 온실가스인 이산화탄소 농도는 산림지역에서 264~477 ppm, 등산로에서 272~491 ppm으로 측정되어 계절별 편차는 있으나 다른 연구결과와 비슷한 수준을 보였다. 또한 부유세균과 온도, 습도, 이산화탄소, 피톤치드, 미세먼지, 산의 고도, 등산객 수, 그리고 부유진균과 온도, 습도, 이산화탄소, 피톤치드, 미세먼지, 산의 고도, 등산객 수와 상관관계를 조사한 결과 유의성이 없었다.

**주제어 :** 부유세균, 부유진균, 광교산, 온실가스, 산림대기

## 1. 서론

공기 중에 떠다니고 있는 세균과 곰팡이, 바이러스 등의 생물학적 오염물질들은 입자상 물질에 해당하는 미세먼지에 흡착된 후 호흡을 통해 인간과 가축의 폐포에 도달하여 폐렴, 천식, 기관지염, 비염 등과 같은 호흡기 계통의 질병을 유발하는 것으로 보고되고 있다<sup>1,2)</sup>. 특히 병원성 기체 감염균이 공기를 매체로 하여 폐 및 기타 기관에 전달되면 전염성 질환 및 알레르기 질환을 유발시키기도 하고 심한 경우 사망에 이르게 할 수도 있다<sup>3)</sup>.

이러한 부유 미생물에 의한 환경보건학적 중요성이 사회적으로 많은 관심을 받는 상황에 기인하여 환경부는 일반 다중이용시설 중 일반인들에 비해 상대적으로 질병 저항성이 약한 사람들이 거주하고 있는 병원, 유치원, 노인복지시설, 산후조리원 등을 대상으로, 고용노동부는 일반 사무실을 대상으로 부유세균 항목을 기준으로 설정하여 관리하고 있다. 부유세균과 관련된 국내 연구는 대부분 실내공기질에 초점을 두어 규제 대상시설 실태조사를 중심으로 수행되었고, 최근 들어 전동차내의 부유미생물 저감방안 연구가 일부 이루어지고 있는 실정이다. 하지만 실내에서 측정되는 부유세균의 주요 발생원이 외부에서 유입된 것이라는 선행연구 결과들<sup>4)</sup>에 근거하면 실외 부유세균의 분포 특성과 관련된 기초조사가 선행되어야 한다.

특히 대표적인 온실가스인 이산화탄소의 유일한 흡수원으로 알려진 숲에서의 부유세균에 대한 연구는 거의 찾아볼 수가 없다. 일반적으로 산림은 황산화물, 질소산화물, 탄화수소, 옥시던트 등 가스 형태의 오염물질을 흡수하고, 유해물질을 포함한 먼지를 흡착한다고 알려져 있고, 더욱이 산림에서는 바람이 적당히 약하기 때문에 먼지가 떨어지기 쉬워 대기가 정화되며, 또 미세한 입자는 바람이 불지 않아도 공기 중으로 부유하며 지상으로 떨어지지 않는데 이런 물질 역시 수목으로 제거된다고 알려져 있다<sup>5)</sup>.

본 연구에서는 건강에 대한 관심이 높아지면서 도시 인근의 산을 이용하는 주민들이 기하급수적으로 증가하고 있는 상황에서, 연간 탐방객 수가 200만 명에 이르는 수원시 광교산의 대기 중에서 부유세균, 부유진균, 포도상구균의 분포를 계절별로 조사하였고, 이와 더불어 이산화탄소의 배출량을 조사하였다. 또한 기존 연구자료와의 비교, 온도, 습도와 연관성, 산의 고도와 등산객 수에 따른 비교, 대기오염도(PM<sub>10</sub>)와의 상관관계, 그리고 2012년에 연구한 광교산 피톤치드 배출량과의 상관성도 조사하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 시료채취 기간 및 지점

2013년 2월부터 2013년 10월까지 오전 9~16시 사이를 시료채취 시간대로 선정하였다. 맑은 날의 주중 하루를 임의적으로 선정하여 년 4회(계절별 1회), 즉 2월(겨울), 5월(봄), 8월(여름), 10월(가을)에 계절별로 측정하여 매 지점 3회 반복 측정하여 그 평균치를 사용하였다.

시료채취 장소는 경기도 수원시에 소재한 광교산 20개 지점(Fig. 1)을 선정하여 이 중 주민들이 이용하는 등산로 16개 지점, 그 외 산림지역 4개 지점을 대상으로 하였다(Table 1).

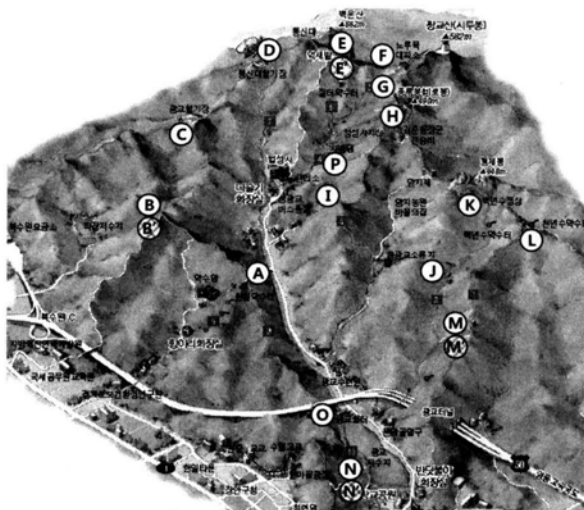


Fig. 1. The mountain trails and sampling site in the Mt. Gwanggyo.

Table 1. The sampling site in the Mt. Gwanggyo.

| Trails    | Course                                  | Length (km) | Site name                               | Height (m) | Symbol |
|-----------|-----------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|------------|--------|
| Course 1  | Jijidae~<br>Banditbulhwajangsil         | 11.75       | Munamgolgallim-gil                      | 215        | M, M'  |
|           |                                         |             | Cheonnyeonnyaksuteo                     | 266        | L      |
| Course 2  | Munamgol~<br>Baengnyeonsujeongsang      | 2.45        | Munamje2yaksuteo                        | 229        | J      |
|           |                                         |             | Baengnyeonsujeongsang                   | 320        | K      |
| Course 3  | Hagwanggyosoryuji~<br>Jongnubong        | 3.15        | Soryuji-Jongnubong<br>jungganjjeom      | 238        | I      |
|           |                                         |             | Jongnubong                              | 490        | H      |
| Course 4  | Sanggwanggyo~<br>Tokkijae               | 1.6         | Sabangdaem                              | 181        | P      |
|           |                                         |             | Tokkijae                                | 467        | G      |
| Course 5  | Sanggwanggyo~<br>Norumokjeongsang       | 1.06        | Norungmok                               | 540        | F      |
| Course 6  | Sanggwanggyo~<br>Eoksaebat              | 1.39        | Eoksaebat                               | 529        | E, E'  |
| Course 7  | Sanggwanggyo~<br>Tongsindaehelgijang    | 1.87        | Tongsindaehelgijang                     | 390        | D      |
| Course 8  | Gwanggyohelgijang~<br>Cheongnyeongam    | 6.04        | Jibanghaengjeongyeonsu<br>wongallim-gil | 262        | B, B'  |
|           |                                         |             | Gwanggyohelgijang                       | 340        | C      |
| Course 9  | Hangarih wajangsil~<br>Hancheoryaksuteo | 1.05        | Hancheoryaksuteo                        | 185        | A      |
| Course 10 | Banditbulhwajangsil~<br>Gwanggyoswimteo | 1.82        | Jeosujidekeu                            | 100        | N, N'  |
|           |                                         |             | Gwanggyoswimteo                         | 118        | O      |

광교산의 총 면적은 846 ha이며 연간 탐방객수는 약 200만 명 이상으로 추정된다. 자원 특성, 탐방 인프라나 서비스 수준에 비해 탐방 밀도가 상당히 높은 수준이다. 수종은 리기다 소나무가 37.1%, 상수리나무 14.6%, 신갈나무 13.6%, 소나무 9.6%, 아까시나무 9.5%, 밤나무 5.5% 순으로 분포하고 있다<sup>6)</sup>.

조사항목은 부유세균, 부유진균, 포도상구균, 그리고 온실가스인 이산화탄소를 대상으로 하였다. 부유진균은 장시간 노출 시 천식, 비염, 기관지염 등과 같은 알러지성 호흡기계 질병을 유발하는 것으로 보고되고 있다<sup>7)</sup>. 특히 성인에 비해 면역력이 약한 아이나 노인의 경우 부유진균에 노출되면 천식 증상의 발병 확률이 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>. 또한 포도상구균은 포도상구균과에 속하는 그람 양성 구균의 총칭이며, 이 균 속에는 25균종과 401종이 있다. 이들 균종 중 식중독 원인이 되는 것은 혈당응고 효소인 coagulase를 생산하

는 포도상구균(staphylococcus aureus)으로 이 균은 여러 가지 감염증을 일으키는 가장 중요한 균종이기 때문이다<sup>9)</sup>.

## 2.2 시료채취 및 분석

공기 중의 부유세균 및 포도상구균, 부유진균의 시료 포집은 관성충돌 채취법을 적용한 미생물 채취기인 MAS 100 Eco Air Sampler를 사용하였으며, 총 50 L의 유량을 채취하였고, 측정 위치는 지상 1.2~1.5 m 지점으로 동일 지점에서 3회 반복 측정하여 그 평균값을 측정치로 사용하였다. 시료 채취 전에 70% alcohol로 포집기 내부를 소독 처리한 후 배지를 장착하였다. 시료 포집은 표준패트리디쉬(60~90 mm) 선택배지를 사용하여 원하는 균주가 포집 가능한 타입이다. 배지는 부유세균은 TSA(Tryptic Soy Agar), 부유진균은 PDA (Potato Dextrose Agar), 포도상구균은 BPA (Baird Parker Agar)

배지를 각각 사용하였다. 포집이 완료된 배지는 미생물 실험실로 즉시 운반하여 부유진균은  $25 \pm 1$  °C, 부유세균과 포도상구균은  $35 \pm 1$  °C의 조건하에서 2~5일 동안 배양하였다. 인큐베이터는 부유세균과 포도상구균은 Sanyo incubator(Model : MIR553), 부유진균은 Panasonic(Model : MIR154)을 사용하였다.

온실가스인 이산화탄소와 온도, 상대습도의 측정은 현장측정용 장비로 IQ-610Xtra이며, 이산화탄소의 경우 0~10,000 ppm까지 측정이 가능하고 측정방식은 NDIR sensor type이다. 이와 함께 상대습도는 0~100% 측정할 수 있으며, 온도는 -10~70 °C까지 측정할 수 있는 장비이다. 측정값의 최대, 최소, 평균값 표시기능이 있으며, 측정시간은 10분으로 하여 그 평균값을 측정치로 채택하였다. 측정지점은 부유세균 등과 동일한 지상에서 1.2~1.5 m 지점으로 하였다.

부유세균, 부유진균, 포도상구균의 농도(C)는 아래와 같이 계산하였다.

$$C = \text{CFU}/V_{(25\text{ }^{\circ}\text{C}, 1\text{atm})}$$

여기서, C : 공기 중 부유미생물의 농도(CFU/m<sup>3</sup>)

CFU : 보정된 집락수

$V_{(25\text{ }^{\circ}\text{C}, 1\text{atm})}$  : 환산된 채취공기량(m<sup>3</sup>)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 부유세균 분포

##### 3.1.1 전체 농도 특성 분포

2013년 2월부터 10월까지 광교산 20개 측정 지점에서 조사된 산림대기중의 부유세균의 전체 농도 범위는 4~3,254 CFU/m<sup>3</sup>로 나타났으며 전체 평균은 251 CFU/m<sup>3</sup>이었다(Fig. 2). 산림 지역 4개 지점의 농도는 4~3,254 CFU/m<sup>3</sup>(평균 348), 등산로 16개 지점의 농도는 4~2,506 CFU/m<sup>3</sup>(평균 155)로 산림지역이 등산로보다 농도가 높게 조사되었다. 2009년에 김<sup>10)</sup>등의

서울시 소재 주거 지역(아파트), 도로변 지역, 녹지 지역을 대상으로 조사한 결과인 50~7,500 CFU/m<sup>3</sup>보다 낮은 수치이며, 또한 외국의 연구 결과들, 스웨덴 스톡홀름<sup>11)</sup>은 2~4,000 CFU/m<sup>3</sup>, 남아프리카공화국 요하네스버그<sup>12)</sup>는 175~8,500 CFU/m<sup>3</sup>, 프랑스 마르세이유<sup>13)</sup>는 80~2,813 CFU/m<sup>3</sup>, 중국 베이징<sup>14)</sup>은 71~22,000 CFU/m<sup>3</sup>로 보고되어 실외 조건에 분포하는 부유세균 농도 범위의 폭이 크고 차이가 있음을 알 수 있다.

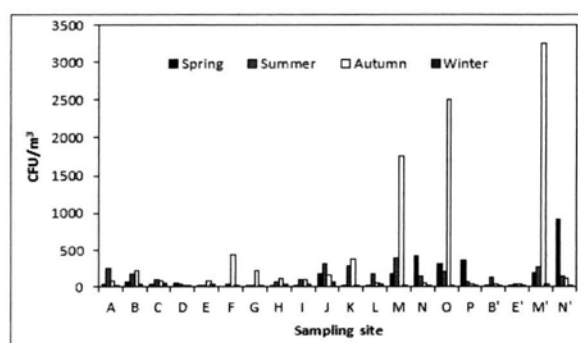


Fig. 2. Distribution characteristics of airborne bacteria according to sampling site in the Mt. Gwanggyo.

##### 3.1.2 계절별 농도 분포 특성

광교산 20개 지점의 계절별 농도 특성을 보면 봄철에 6~920 CFU/m<sup>3</sup>(평균 267) 여름 20~394 CFU/m<sup>3</sup>(평균 144), 가을 20~3,254 CFU/m<sup>3</sup>(평균 576), 겨울 4~62 CFU/m<sup>3</sup>(평균 16)로 조사되어(Fig. 3), 가을이 가장 높고 겨울이 가장 낮게 조사되었다. 이는 타 연구조사 결과와도 유사한 결과를 보이고 있다. 또한 산림지역과 등산로의 전체 농도를 비교할 때 산림지역은 2월에서 10월까지 4~3,254 CFU/m<sup>3</sup>(평균 348), 가을철에는 20~3,254 CFU/m<sup>3</sup>(평균 576)로 조사되어 산림지역이 월등히 높음을 알 수 있다. 가을에 부유세균의 농도가 상대적으로 높게 나타난 이유는 가을철 떨어진 낙엽들을 영양분으로 하여 토양 지표면에서 증식된 세균들이 대기의 기류 흐름에 따라 공기 중으로 다량 휘산되었기 때문으로 사료된다<sup>10)</sup>.

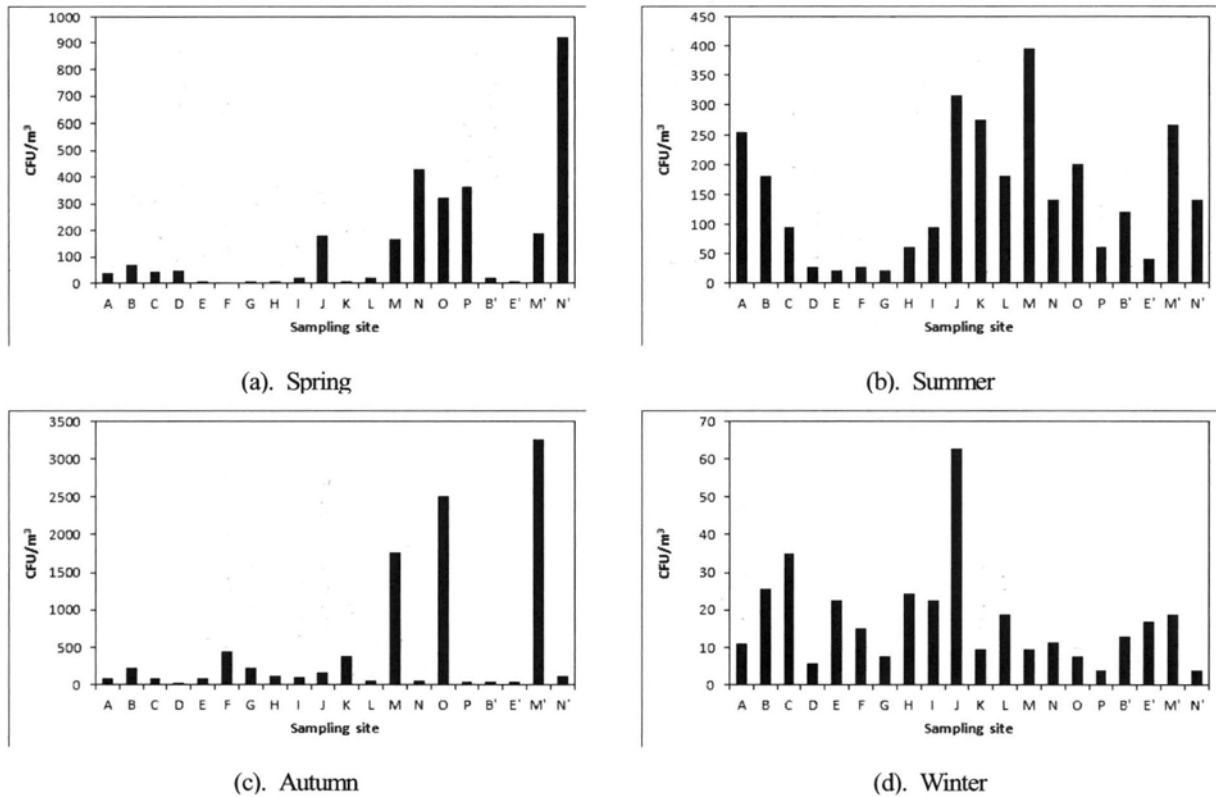


Fig. 3. Seasonal distribution characteristics of airborne bacteria according to sampling site in the Mt. Gwanggyo.

### 3.2 부유진균의 분포

#### 3.2.1 전체 농도 특성 분포

2013년 2월부터 10월까지 광교산 20개 측정 지점에서 조사된 산림대기중의 부유진균의 전체 농도 범위는 0~2,420 CFU/m<sup>3</sup>로 나타났다으며 전체 평균은 560 CFU/m<sup>3</sup>이었다(Fig. 4). 이 결과는 2009년에 김<sup>15)</sup>등의 조사결과보다 대체적으로 낮게 조사된 것이며 이는 지역 특성에 따라 상이한 미생물 서식 환경, 측정 시간대, 시료채취 방법, 기후 조건의 차이 등<sup>16)</sup> 여러 가지 요인들을 제시할 수 있다. 산림지역 4개 지점의 농도는 0~2,420 CFU/m<sup>3</sup>(평균 704), 등산로 16개 지점의 농도는 0~1,734 CFU/m<sup>3</sup>(평균 417)로 산림지역이 등산로보다 농도가 높게 조사되었다. 이는 실외 부유진균의 발생원이 될 수 있는 식물류의 분포가 산림지역이

상대적으로 광범위하고, 꽃가루의 발생 및 식물류에서 비롯되는 낙화현상이 빈번하기 때문이며 그 토양내 존재하는 부유진균의 잠재적 증식 영양원을 상대적으로 많이 공급해 줄 수 있는 환경 여건이 조성되었기 때문이다<sup>17)</sup>.

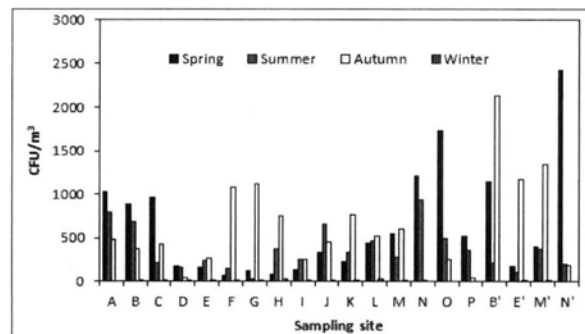


Fig. 4. Distribution characteristics of airborne fungi according to sampling site in the Mt. Gwanggyo.



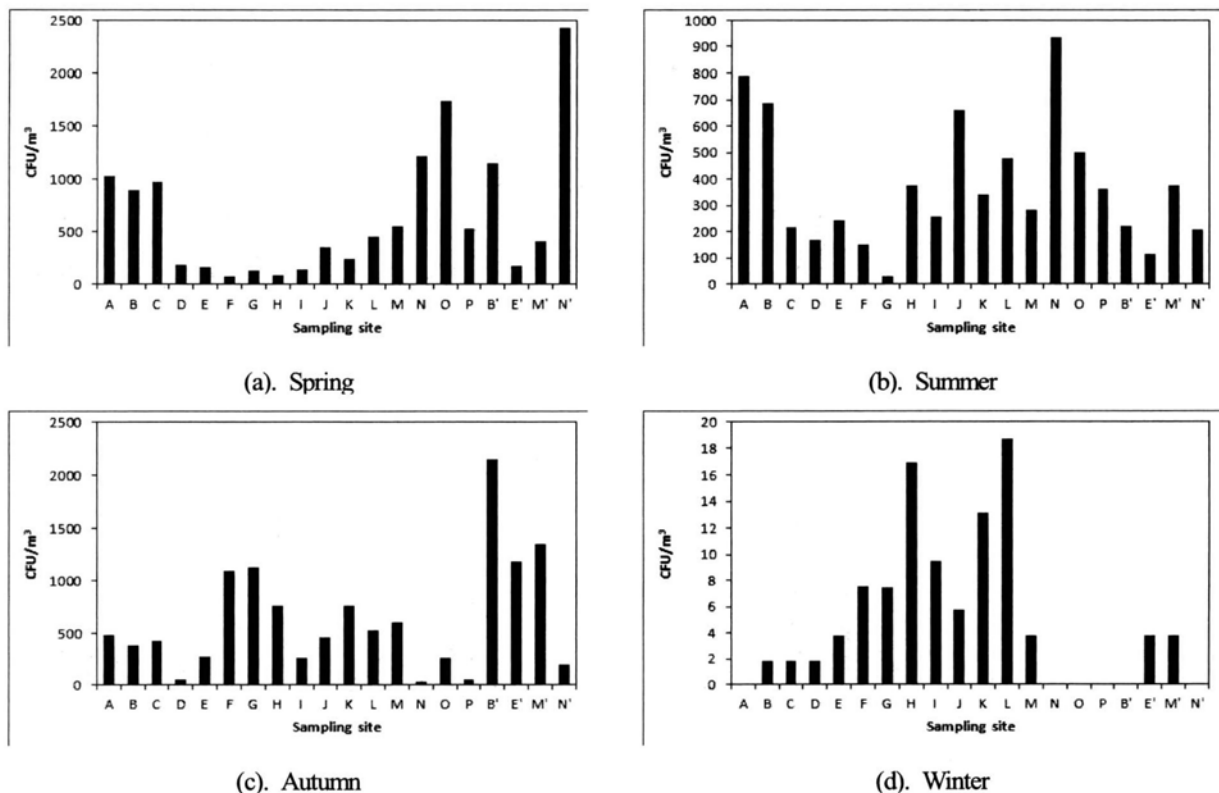


Fig. 5. Seasonal distribution characteristics of airborne fungi according to sampling site in the Mt. Gwanggyo.

### 3.2.2 계절별 농도 분포 특성

20개 지점의 부유진균의 농도는 봄철에 234~2,420 CFU/m<sup>3</sup>(평균 1,057), 여름에는 26~934 CFU/m<sup>3</sup>(평균 340), 가을에는 20~2,140 CFU/m<sup>3</sup>(평균 840), 겨울 0~18 CFU/m<sup>3</sup>(평균 4)로 조사되어 (Fig. 5) 봄철이 가장 높고 겨울이 가장 낮게 조사되었다. 김<sup>15)</sup>등의 조사결과는 가을이 가장 높고 봄이 두 번째로 높은 결과와 조금 차이를 보이고 있다. 또한 산림지역의 전체 농도는 0~2,420 CFU/m<sup>3</sup>(평균 704)로 나타났고, 봄철 406~2,420 CFU/m<sup>3</sup>(평균 1,324), 여름은 110~374 CFU/m<sup>3</sup>(평균 278), 가을에는 186~2,140 CFU/m<sup>3</sup>(평균 1,213), 겨울은 0~4 CFU/m<sup>3</sup>(평균 2)로 조사되었다. 등산로는 전체 농도가 0~1,734 CFU/m<sup>3</sup>(평균 417)로 나타났고, 봄철 234~1,734 CFU/m<sup>3</sup>(평균 791), 여름은 26~934 CFU/m<sup>3</sup>(평균 403), 가을에는 20~1,120 CFU/m<sup>3</sup>(평균 467), 겨울은 0~18 CFU/m<sup>3</sup>(평균 6)로 조사되었다. 산림

지역과 등산로와 전체 농도를 비교할 때, 봄철과 가을에는 산림지역이 높으나 여름과 겨울에는 오히려 등산지역이 높았다.

### 3.3 포도상구균

포도상구균은 조사 전 지점, 4계절 모두 검출되지 않았다. 일반적으로 포도상구균은 감염된 사람에 의해 식품을 통해 전달되는 것으로 알려져 있어 광교산은 이런 오염 요인이 없는 것으로 조사되었다.

### 3.4 이산화탄소 농도 분포

#### 3.4.1 전체 농도 특성 분포

광교산 20개 측정지점에서 조사된 산림대기 중의 온실가스인 이산화탄소의 농도는 272~491 ppm으로 조사되었고, 전체 평균농도는 385 ppm

으로 나타났다(Fig. 6). 이는 우리나라 대기 중의 이산화탄소 농도 수준(400 ppm 내외) 보다 약간 낮은 수준이며, 또한 김 등<sup>18)</sup>이 연구한 결과인 387 ppm과 비교할 때 비슷한 수준으로 나타났으나, 최소와 최대의 편차가 매우 큰 것으로 조사되었다. 산림지역 4개 지점의 농도는 264~477 ppm(평균 384), 등산로 16개 지점의 농도는 272~491 ppm(평균 385)로 산림지역과 등산로가 큰 차이를 보이지 않았다.

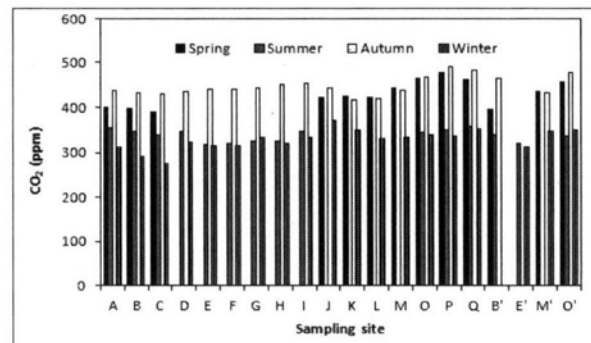
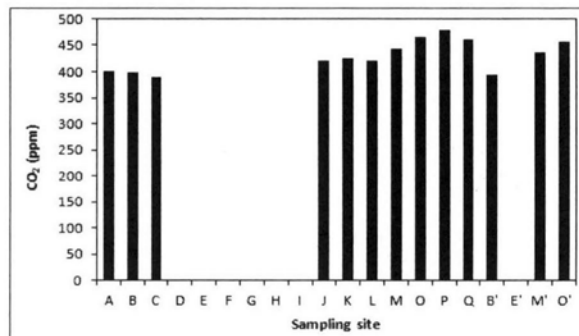
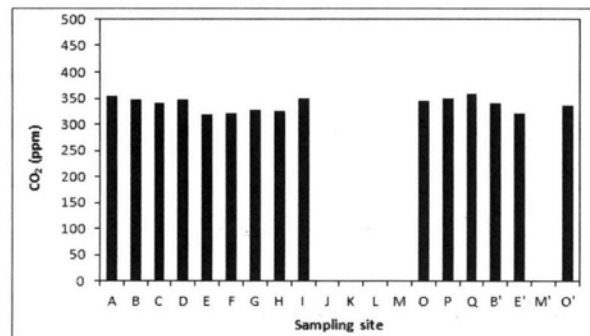


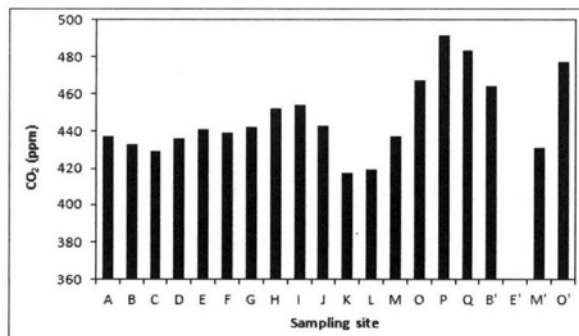
Fig. 6. Distribution characteristics of CO<sub>2</sub> according to sampling site in the Mt. Gwanggyo.



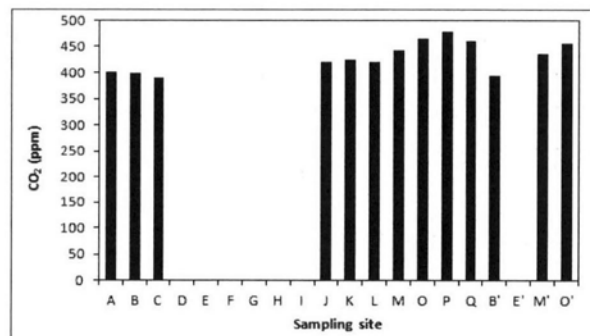
(a). Spring



(b). Summer



(c). Autumn



(d). Winter

Fig. 7. Seasonal distribution characteristics of CO<sub>2</sub> according to sampling site in the Mt. Gwanggyo.

### 3.4.2 계절별 농도 분포 특성

계절별로 이산화탄소의 농도는 봄철에 389~478 ppm(평균 429), 여름에는 317~358 ppm(평균 335), 가을은 417~491 ppm(평균 451), 겨울 272~370 ppm(평균 321)로 조사되어 가을>봄>여름>겨울 순으로 높은 것으로 나타났다

(Fig. 7). 산림지역의 전체 농도는 264~477 ppm(평균 384)로 나타났고, 봄철 394~456 ppm(평균 429), 여름은 319~339 ppm(평균 331), 가을에는 431~477 ppm(평균 457), 겨울은 264~347 ppm(평균 317)로 조사되었다. 등산로는 전체 농도가 272~491 ppm(평균 385)로 나타났고, 봄철 389~478 ppm(평균 430), 여름은 317~358 ppm

(평균 340), 가을에는 417~491 ppm(평균 445), 겨울은 272~370 ppm으로 조사되었다. 산림지역과 등산로와 전체 농도를 비교할 때 거의 유사한 수준이었고 계절별로 비교하면 봄철은 서로 유사한 수준, 여름과 겨울은 등산로가 약간 높고, 가을은 산림지역이 조금 높은 것으로 조사되었다. 일부 데이터 누락이 있는 것은 상대습도가 80% 이상일 때 측정 장비의 오차가 발생하여 제외하였기 때문이다.

숲의 경우 자연계에서 이산화탄소는 식물이 광합성 작용을 할 때 사용되고 여름과 겨울에 활동이 많으므로 낮은 배출량을 나타내게 되나, 등산객의 이동, 주풍의 방향에 따라 다른 오염원(교통, 연소, 산불 등)의 영향을 다양하게 받을 수 있으므로 본 연구에서는 계절 변화에 따른 뚜렷한 패턴을 찾기가 어려웠다.

### 3.5 측정항목 별 상관관계 조사

#### 3.5.1 부유세균과 온·습도와의 관계

Fig. 8은 광교산 20개 측정 지점의 부유세균과 온도와의 상관성을 나타낸 것으로 통계적 유의성은 발견되지 않았다. 또한 Fig. 9은 습도와의 상관성을 나타낸 것으로 역시 통계적 유의성은 찾아볼 수 없었다. 대기 온도와 상대습도가 부유세균의 서식에 대한 국내·외 선행 연구 결과들을 살펴보면 연구자들의 의견이 서로

상이하며, 현재로서는 이에 대한 명확한 해석을 위한 객관적 근거 자료가 제시되지 못하고 있기 때문에<sup>15)</sup> 향후 추가 연구가 요구된다.

#### 3.5.2 부유세균과 CO<sub>2</sub>, 피톤치드와의 관계

Fig.10은 광교산 20개 측정 지점의 부유세균과 이산화탄소의 상관성을 나타낸 것으로 통계적 유의성은 발견되지 않았다. 또한 Fig. 11은 부유세균과 피톤치드 발생량과의 상관성을 나타낸 것이다. 피톤치드 발생량은 2012년 경기도 보건환경연구원에서 조사된 것으로 같은 지점에서 측정된 결과를 비교한 것으로 이 역시 통계적 유의성은 찾아볼 수 없었다.

#### 3.5.3 부유세균과 미세먼지, 高度, 등산객 수와의 관계

광교산 20개 측정 지점의 부유세균과 미세먼지[부유세균 측정일, 동일 시간대에 광교산에서 가장 인접한 수원시 신평동 대기 자동 측정소에서 조사된 미세먼지(PM10)시간 데이터 인용]의 상관성을 나타낸 것으로 통계적 유의성은 발견되지 않았다(Fig. 12). 또한 Fig. 13은 부유세균과 산의 고도에 따른 상관성을 나타낸 것으로 이 역시 통계적 유의성은 찾아볼 수 없었고, Fig. 14은 부유세균과 등산객 수의 상관성을 나타낸 것으로 유의성을 발견할 수 없었다.

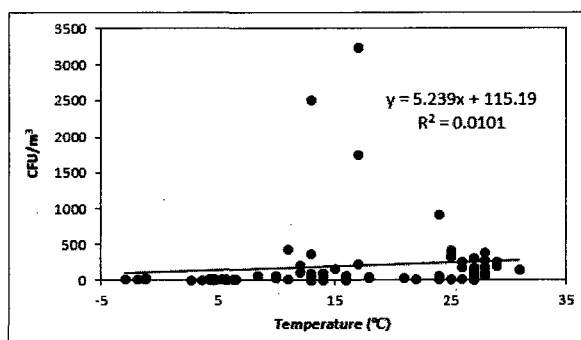


Fig. 8. Correlations between airborne bacterial and temperature.

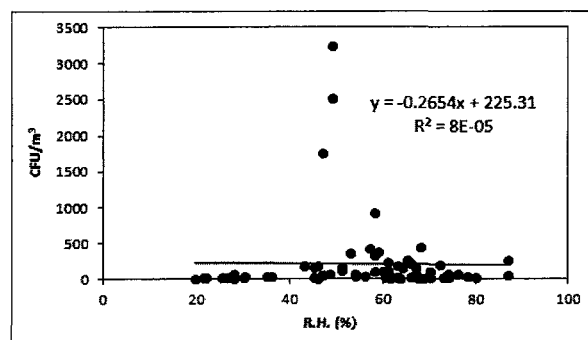


Fig. 9. Correlations between airborne bacterial and relative humidity.

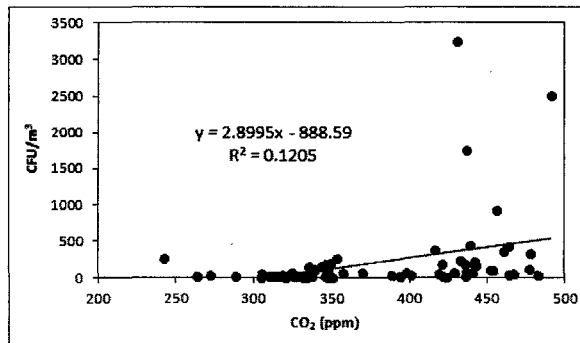


Fig. 10. Correlations between airborne bacterial and CO<sub>2</sub>.

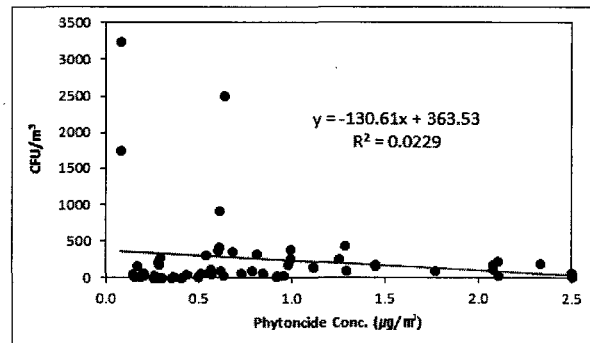


Fig. 11. Correlations between airborne bacterial and phytoncide.

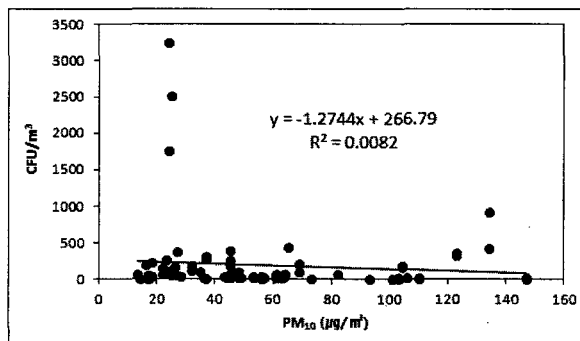


Fig. 12. Correlations between airborne bacterial and PM<sub>10</sub>.

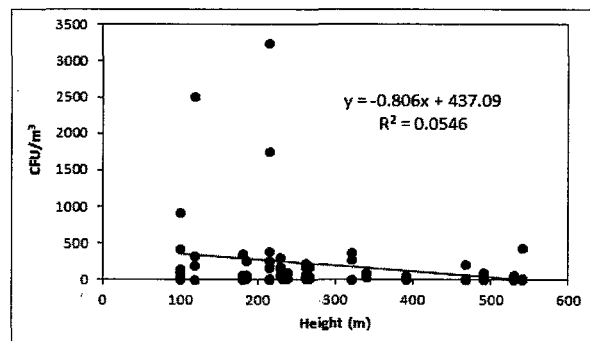


Fig. 13. Correlations between airborne bacterial and height.

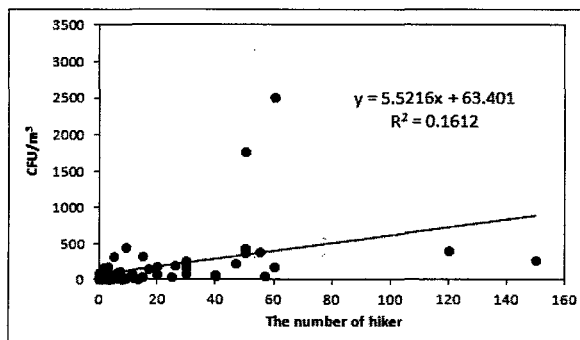


Fig. 14. Correlations between airborne bacterial and number of hiker

### 3.5.4 부유진균과 온·습도, CO<sub>2</sub>와의 관계

Fig. 15은 광교산 20개 측정 지점의 부유진균과 온도와의 상관성을 나타낸 것으로 통계적 유의성은 발견되지 않았다. 또한 Fig 16은 부유진

균과 습도와 상관성을 나타낸 것으로 통계적 유의성은 찾아볼 수 없었고, Fig. 17은 부유진균과 이산화탄소의 통계적 유의성을 나타낸 것으로 역시 유의성을 발견할 수 없었다.

### 3.5.5 부유진균과 피톤치드, 미세먼지, 高度, 등산객 수와의 관계

Fig. 18은 광교산 20개 측정 지점의 부유진균과 피톤치드 발생량과의 상관성을 나타낸 것으로 통계적 유의성은 발견되지 않았고, Fig.19은 부유진균과 미세먼지(PM<sub>10</sub>)와 상관성을 나타낸 것으로 통계적 유의성은 찾아볼 수 없었고, Fig. 20은 부유진균과 산의 고도에 따른 유의성을 나타낸 것으로 역시 유의성을 발견할 수 없었다. 또 Fig. 21은 부유진균과 등산객 수와의 유의성을 나타낸 것으로 역시 유의성이 없었다.

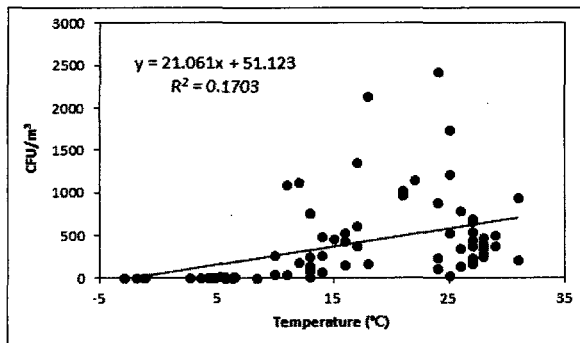


Fig. 15. Correlations between airborne fungi and temperature.

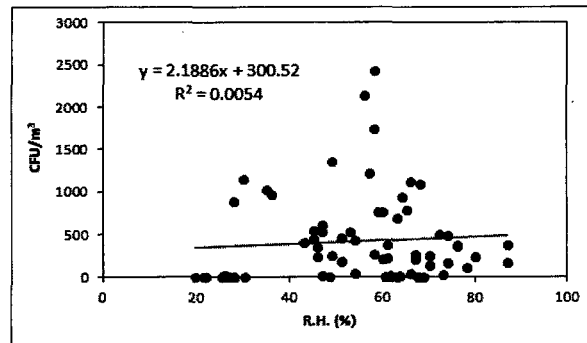


Fig. 16. Correlations between airborne fungi and relative humidity.

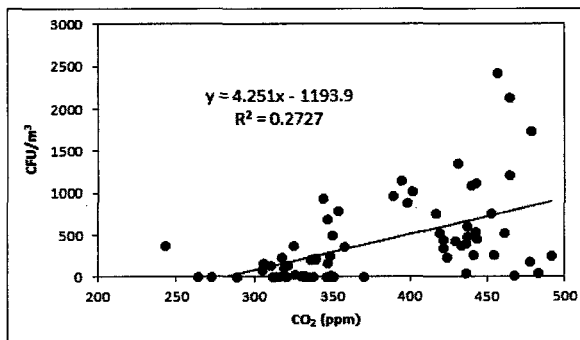


Fig. 17. Correlations between airborne fungi and CO<sub>2</sub>.

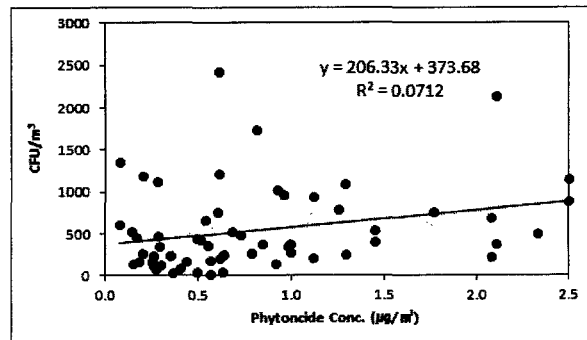


Fig. 18. Correlations between airborne fungi and phytoncide.

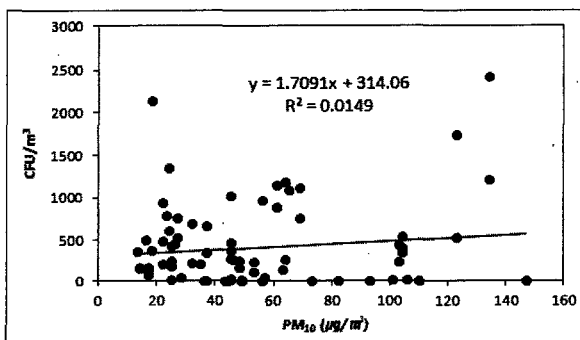


Fig. 19. Correlations between airborne fungi and PM<sub>10</sub>.

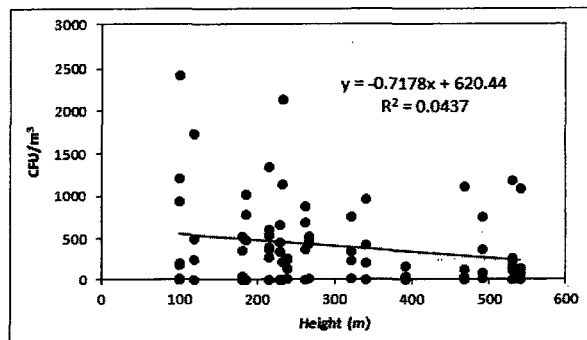


Fig. 20. Correlations between airborne fungi and height.

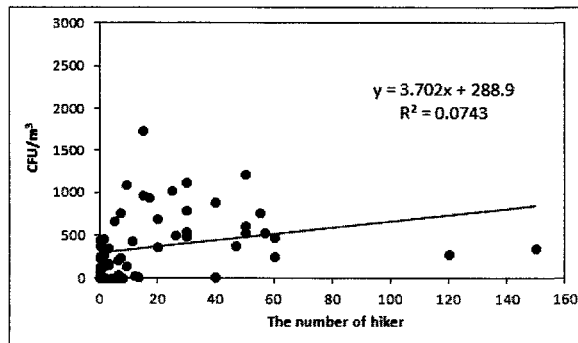


Fig. 21. Correlations between airborne fungi and number of hiker

#### 4. 결론

수원시 인근의 광교산 20개 지점(산림지역 4, 등산로 16)을 대상으로 2013년 2월부터 10월까지 부유세균, 부유진균, 포도상구균과 온실가스인 이산화탄소의 분포특성과 온도, 습도, 피톤치드와 대기오염도와의 상관관계를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 부유세균의 농도 범위는 4~3,254 CFU/m<sup>3</sup>로 나타났으며 전체 평균은 251 CFU/m<sup>3</sup>이었다. 산림지역의 농도는 4~3,254 CFU/m<sup>3</sup>(평균 348), 등산로 16개 지점의 농도는 4~2,506 CFU/m<sup>3</sup>(평균 15)로 산림지역이 등산로보다 농도가 높게 조사되었고, 계절별 농도 특성을 보면 봄철에 6~920 CFU/m<sup>3</sup>(평균 267) 여름 20~394 CFU/m<sup>3</sup>(평균 144), 가을 20~3,254 CFU/m<sup>3</sup>(평균 576), 겨울 4~62 CFU/m<sup>3</sup>(평균 16)로 조사되어, 가을이 가장 높고 겨울이 가장 낮게 조사되었다.

2. 부유진균의 농도 범위는 0~2,420 CFU/m<sup>3</sup>로 나타났으며 전체 평균은 560 CFU/m<sup>3</sup>이었고, 산림지역의 농도는 0~2,420 CFU/m<sup>3</sup>(평균 704), 등산로의 농도는 0~1,734 CFU/m<sup>3</sup>(평균 417)로 산림지역이 등산로보다 농도가 높게 조사되었다.

3. 포도상구균은 조사 전 지점, 4계절 모두 검출되지 않았다.

4. 온실가스인 이산화탄소의 농도는 272~491

ppm으로 조사되었고, 전체 평균농도는 384 ppm으로 나타났고, 산림지역의 농도는 264~477 ppm(평균 384), 등산로의 농도는 272~491 ppm(평균 385)로 산림지역과 등산로가 큰 차이를 보이지 않았다.

5. 측정 항목별 상관관계를 조사한 결과 부유세균과 온도, 습도, 이산화탄소, 피톤치드, 미세먼지, 산의 고도, 등산객 수 등과 상관관계, 그리고 부유진균과 온도, 습도, 이산화탄소, 피톤치드, 미세먼지, 산의 고도, 등산객 수와 상관관계를 조사한 결과 유의성이 적었다.

본 연구에서는 세균의 농도만 연구하였으나, 향후 산림대기 중의 부유세균과 부유진균 등에 대한 순수배양과 분리동정을 통하여 병원성 세균과 비병원성 세균의 분포특성과 세균에 의한 구체적인 위해도 평가와 대책까지 도출하는 추가 연구도 필요할 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. Mahdy, H.M., and W.A. El-sehrawi(1997) Airborne bacteria in the atmosphere of EL-Taif region, Saudi arabia, Water Air Soil Pollut., 98, 317-324.
2. Olson, D.K. and S.M.Bark(1996) Health hazards affecting the animal confinement worker, Am. assoc. Occup. Health Nurse J., 44, 198-204.
3. Douwes, J.,P. Thoren, N. Pearce, and D. Heederic(2003) bioaerosol health effects and exposure assessment progress and prospects, Ann. Occup. Hyg., 187-200.
4. Kim, K.Y., G.Y.Jang, J.B. Park, C.N. Kim, and K.J. Lee(2006a) Field study of characteristics of airborne bacteria distributed in the regulated public buildings, J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg., 16, 1-10.9 in Korean with English abstract.
5. 히라노 이테키, 미야자키 요시후미, 가가와 다카히데 외 (2011), 자연이 인간에게 선사

- 한 최고의 치료법 산림테라피, 전나무숲, 대한민국. 96-98.
6. Suwon city Survey of natural resources in Suwon city(2012).
  7. Lacy J, Dutkiewicz J. Bioaerosols and occupational lung disease. *J Aerosol Sci* 1994; 25(8): 1371-1404.
  8. Cuijpers CEJ, Swaen GMH, Wesseling G, Sturman F, Wouters EFM. Adverse effects of the indoor environment on respiratory health in primart school children. *Environ Res* 1995; 68(1): 11-23.
  9. 日本藥學會編: 日本衛生試験法 註解. 東京金原出版株式會社(1995).
  10. Ki Youn Kim, Yoon Shin Kim, Cheol Min Lee, Man Su Cho and Sang Hoon Byeon(2009) Atmospheric distribution Characteristics Bacteria in Part of Seoul Area., *J. KOSAE* Vol. 25. No. 6, 493-502.
  11. Bovallius, A., B.Bucht, R. Roffey, and P. Anas (1978) Three year investigation of natural airborne bacterial flora at four localities in Sweden, *Appl. Environ. Micro biol.*, 63, 847-852.
  12. Yousefi, V. and D.B.K. Rama(1992) Monitoring of air for microbial and metal contamination at selected sites in the vicinity of Johannesburg, South Africa, *Sci. Total Environ.*, 116, 157-167.
  13. Giorgio, D., A. Krempff, H. Guiraud, P. Binder, C. Tired, and G. Dumenil(1996) Atomospheric pollution by airborne microorganism in the city of Marseilles, *Atoms. Environ.*, 30, 155-160.
  14. Fang, Z., Z. Ouyang, H. Zheng, X. Wang, and L. Hu(2007) Culturable airborne bacteria in outdoor envirmments in Beijing, China, *Microb. Ecol* 54, 487-496.
  15. Ki Yeon Kim and Daekeun Kim(2012) Distribution Charcteristics of Airborne Fungi in a Partical Area of Seoul City, *J Environ Health Sci*, 201; :38(5):407-414.
  16. Shaffer, B.T., Lighthart, B. Survey of culturable airborne bacteria at four diverse locations in O:regen:urban, rural, forest, and coastal, *microb Ecol* 1997;34: 166-167.
  17. Ju, T.Z., Suo, A.N., Tian, Y.J. Analysis on aerobiologia in lanzhou. *Ind Saf Environ Prot* 2003; 29, 17-19.
  18. 김대호, 엄정섭, (2011), Tier 3 방식에 의한 지목별 온실가스 배출 실태 평가, 한국공간정보학회지 : 제19권, 제3호, 15-18.

## Passive air sampler를 이용한 대기 중 PCBs 오염도 조사

민윤기, 정병환, 송일석, 배용수, 이용기  
환경연구기획팀

## Atmospheric polychlorinated biphenyls monitoring using passive air samplers

Min Yoon-ki, Jeong Byeong-hwan, Song Il-seok, Bae Yong-su, Lee Yong-ki  
*Environmental research and planning team*

**Abstract :** From the end of the 1970s, most countries banned the manufacture and use of the polychlorinated biphenyls (PCBs). Nevertheless, PCBs are still now observed in ambient air, sediment, water and soil. This paper described the atmospheric PCBs monitoring using passive air samplers at ten sites in Gyeonggi Province. Ten monitoring site represent residential, industrial, urban-rural mixed, and rural types of regions in Gyeonggi Province. The concentrations of dl-PCBs and indicator PCBs were higher at industrial sites than those at residential, urban-rural mixed, and rural sites. dl-PCBs concentrations of urban-rural mixed areas were similar to the levels of the industrial areas. Five congeners, PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169, and PCB 180, ratios of  $\Sigma$ PCBs concentrations at industrial and urban-rural mixed area were two times higher than those at the residential and rural area.

**Keywords :** PCBs, passive sampler

**요약 :** 폴리클로리네이티드 비페닐(PCBs)은 1970년대 말부터 대부분의 나라에서 제조 및 사용 금지된 화학물질이다. 그러나 30년이 지난 지금도 여전히 환경중에 잔류하고 있어 전세계적으로 오염도 모니터링이 꾸준히 이루어지고 있다. 본 연구에서는 PAS를 사용하여 도내 10개 시군의 대기 중 PCBs 오염도 조사를 2012.09-2013.08월까지 1년간 실시하였다. 조사결과, 공업지역(안산, 시흥, 부천)의 대기 중 PCBs 오염도가 가장 높은 것으로 조사되었다. 도농복합지역(양주, 동두천, 포천)의 경우 dioxin-like PCBs의 오염도가 공업지역과 비슷한 수준으로 나타났다. PCB 77, 81, 126, 169, 180의 분포비는 공업지역과 도농복합지역에서 주거 및 교외지역에 비해 2배 이상 높게 나타나 지역간 배출원 파악에 유용한 동질체임을 확인할 수 있었다.

**주제어 :** 폴리클로리네이티드 비페닐(PCBs), 패시브 샘플러



## 1. 서론

폴리클로리네이티드 비페닐 (Polychlorinated biphenyls, PCBs)과 다이옥신은 잔류성이 길며, 장거리 이동이 가능하여 전세계에서 이들에 대한 환경매체 (대기, 수질 및 토양) 중 잔류농도 및 인체유해성에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있는 화학물질이다. 그 중 PCBs는 과거 상업용으로 많이 사용되었으나 1970년대 후반부터 사용이 금지된 화학물질이다. 국내에서도 사용 금지 된지 30여년이 지났음에도, 현재까지 대기, 수질 및 토양 중에 존재한다고 알려져 있다<sup>1, 2)</sup>.

PCBs는 총 209종의 이성질체가 존재한다. 그 중 일부는 다이옥신과 유사한 독성을 나타낸다고 알려져 있다. 세계보건기구 (World Health Organization, WHO)에서는 다이옥신과 유사한 성질을 보이는 12종의 PCBs를 정의하였다<sup>3-5)</sup>. 12종의 PCBs는 4개의 non-ortho PCBs (IUPAC No. 77, 81, 126, 169)와 8개의 mono-ortho PCBs (IUPAC No. 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189)이다. 이들 12종의 PCBs는 다이옥신과 동일하게 2,3,7,8-TCDD (Tetra chlorinated dibenzo-*p*-dioxin)의 독성을 기준으로 독성등가환산계수를 가지고 있어, 독성등가환산농도로 표시하기도 한다. 미국 환경청(US EPA)에서는 환경 중에서 존재하는 PCBs 중 7종을 주요 오염물질로 정의하였다<sup>5)</sup>. 7종의 PCBs (IUPAC No. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)는 PCBs 전체 농도의 50% 이상을 차지한다고 알려져 있으며, 다이옥신 분석여부를 결정하는 지표로 활용하기도 한다<sup>6)</sup>. 또한 이들 7종의 오염지표중 PCBs는 과거 상업용으로 사용한 PCBs에 많이 포함된 PCBs 동질체로서 환경 중에 존재하는 수준이 dl-PCBs보다 상당히 높은 것으로 알려져 있다.

대기 중에 잔류하는 다이옥신 및 PCBs와 같은 오염물질은 주로 하이볼륨에어샘플러 (High volume air sampler, HVAS)를 사용한다. HVAS는 비교적 짧은 시간에 많은 양의 대기시료를 채취하며, 정확한 유량산정이 가능해 대기 중 오염물질의 농도를 산정하는데 매우 유리하다. 그러나, 시료채취를 위해서는 고가의 HVAS를

구입해야 하며, 시료채취장소에 원활한 전기공급이 이루어져야 사용이 가능하고, 장기간 및 넓은 지역에 걸친 동시 시료채취가 어려운 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 수동식 대기샘플러 (Passive air sampler, PAS)가 개발되었으며 최근 많은 연구자들이 사용하고 있다. 지금까지 많은 PAS가 개발되었으나 SPMD (Semi-permeable membrane device), Resin PAS 및 PUF (Polyurethane foam) disk PAS 세 종류를 많이 사용하고 있다. 이 중 PUF disk PAS는 전세계적으로 사용빈도가 가장 높으며 계절별 모니터링에 적합한 샘플러로 알려져 있다.

국내에서 PAS를 이용한 환경오염물질 모니터링에 관한 연구는 아직 활발하지 않다. 2000년대 중반 처음 소개되어 일부 지역에 대한 연구들이 시행되었으나, 오염도 변화 해석을 위한 장기 모니터링은 울산지역에 대한 연구가 유일하다<sup>1)</sup>.

본 연구는 패시브 샘플러를 이용하여 도내 주요 도시 대기 중 PCBs에 대한 오염도를 조사하고, dl-PCBs와 오염지표 7종의 PCBs 농도 변화 및 지역별 PCBs 오염도 변화에 대한 특성을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료채취장소 및 방법

대기 중 PCBs 오염도 측정을 위한 시료채취 장소는 우리 원에서 운영하고 있는 잔류성유기오염물질 모니터링 지점 10개소를 선정하였다. 지역적인 특성을 파악하기 위하여 주거지역(수원, 고양, 구리), 공업지역(안산, 시흥, 부천), 도농복합지역(양주, 동두천, 포천), 및 교외지역(양평)으로 구분하였으며 각 채취지점에 대한 상세정보는 Table 1에 나타내었다.

대기시료채취는 PUF disk를 이용한 PAS를 사용하였다(Fig. 1). 대기시료는 계절별 1회 채취하였으며, 채취기간은 90~100일 이었다. 시료채취가 완료된 PUF disk는 추출하기 전까지 냉장 보관하였다.

Table 1. Informations of the sampling sites.

| Sampling Site | Location                      | Land Use                   |
|---------------|-------------------------------|----------------------------|
| Suwon         | N 37° 17' 01", E 127° 00' 36" | Urban/residential area     |
| Goyang        | N 37° 37' 31", E 126° 50' 32" |                            |
| Guri          | N 37° 07' 07", E 127° 08' 17" |                            |
| Bucheon       | N 37° 18' 19", E 126° 47' 18" | Urban/industrial area      |
| Ansan         | N 37° 20' 48", E 126° 44' 24" |                            |
| Siheung       | N 37° 31' 12", E 126° 46' 25" |                            |
| Yangju        | N 37° 49' 28", E 126° 59' 01" | Urban and rural mixed area |
| Dongducheon   | N 37° 55' 03", E 127° 03' 41" |                            |
| Pocheon       | N 37° 51' 13", E 127° 09' 34" |                            |
| Yangpyeong    | N 37° 29' 13", E 127° 35' 47" |                            |
|               |                               | Rural area                 |

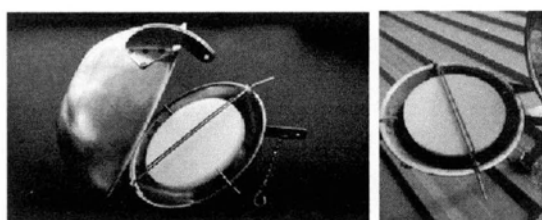


Fig. 1. Photos of the passive air sampler showing PUF disks before and after sampling.

## 2.2. 분석방법

채취한 시료는 가압용매추출장치(ASE 300, Dionex)를 이용하여 추출하였다. 추출용매는 톨루엔을 사용하였으며 추출방법에 대한 자세한 방법은 Table 2에 표시하였다.

Table 2. Extraction conditions for passive air samplers.

| Condition   | ASE                           |
|-------------|-------------------------------|
| Solvent     | Toluene                       |
| Temperature | 150 °C                        |
| Pressure    | 1500 psi                      |
| Time        | 7 min heat-up<br>7 min static |
| Cycle       | 2 cycles                      |

추출한 시료는 회전증발농축기를 이용하여 농축한 후 시료량을 20 mL로 하였다. 이 중 5 mL를 취하여 분석용 시료로 사용하였다. 분석용 시료는 내부표준물질(68B-LCS, Wellington, Canada) 1 ng을 첨가한 후 Turbo Vap을 사용하여 1 mL 이하로 농축하였다. 농축한 시료는 다층실리카겔 컬럼과 염기성 알루미늄 컬럼을 이용하여 정제를 하였다. 정제한 시료는 회전

증발농축기 및 원심감압농축기를 사용하여 100  $\mu$ L 이하로 농축하고, 회수율 체크용 표준물질 (68B-ISS, Wellington, Canada) 1ng을 주입하여 최종시료로 사용하였다.

최종분석시료는 고분해능 가스크로마토그래피 질량분석기(Autospec Ultima, Micromass, UK with Agilent 6890 GC)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1. 대기 중 PCBs 오염도

대기 중 PCBs 오염도조사는 2012.09월부터 2013.08월까지 1년간 실시하였으며 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 단, 양주 봄철 및 부천 여름철 시료는 시료채취과정 중 오류발생으로 결측처리 하였다. dl-PCBs 오염도는 12종 PCBs의 합계농도로 표시하였다. 대기 중 dl-PCBs 오염도는 공업지역 4.630  $\text{pg}/\text{m}^3$ , 도농복합지역 3.506  $\text{pg}/\text{m}^3$ , 주거지역 2.348  $\text{pg}/\text{m}^3$ , 그리고 교외지역 1.841  $\text{pg}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이러한 경향은 HVAS를 이용한 기존의 조사결과<sup>7, 8)</sup>와 일치하였다. 대기 중 dl-PCBs 최고 오염도는 봄철 안산시 9.601  $\text{pg}/\text{m}^3$ 이었으며, 최저 오염도는 가을철 고양시 1.035  $\text{pg}/\text{m}^3$ 이었다.

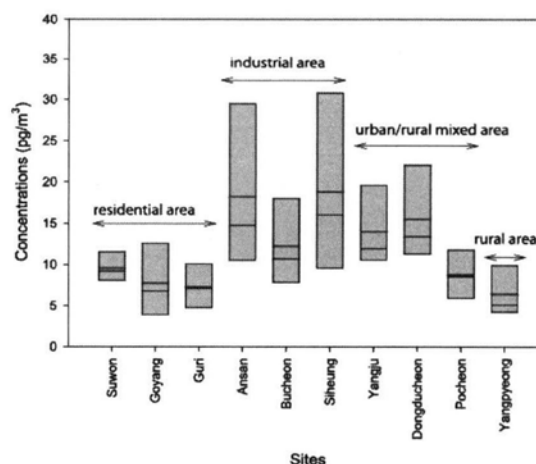


Fig. 2. Variation in dl-PCBs concentrations for all ten sites. The boxes represent the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles, the solid line is the median, and the red line is the mean inside the box.

도농복합지역의 경우 공업지역의 오염도 수준과 비슷한 것으로 조사되었다. 도농복합지역은 이번 연구에서 나타난 PCBs 오염도 외에도 미세먼지를 포함한 대기오염물질 농도가 다른 지역에 비해 높은 수준을 나타내고 있는 것으로 알려져 있다. 그 원인으로는 대기오염방지시설의 관리소홀, 도로, 농경지 및 나대지에서 비산먼지, 그리고 농업잔재물, 생활폐기물 등의 노천소각이 보고되고 있다<sup>9)</sup>. 이들 원인 중 대기오염방지시설 관리소홀과 노천소각이 이지역의 대기 중 dl-PCBs오염도를 상승시키는 주요 배출원이라고 할 수 있을 것이다.

오염지표 7종의 PCBs 오염도는 dl-PCBs 오염도와 동일하게 7종 동질체 합계농도로 표시하였다. 각 지점별 조사결과는 Fig. 3에 나타내었다.

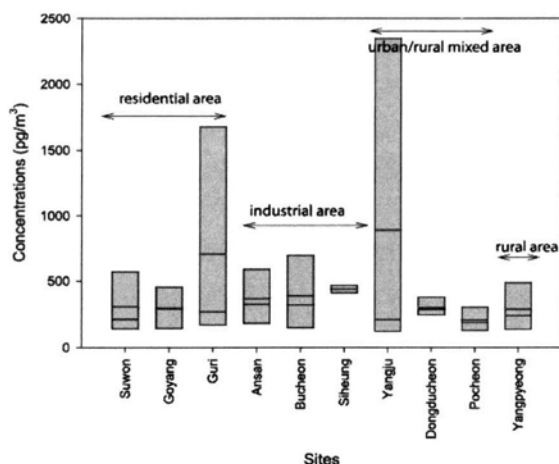


Fig. 3. Variation in indicator PCBs concentrations for all ten sites. The boxes represent the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles, the solid line is the median, and the red line is the mean inside the box.

오염지표종 PCBs 오염도는 주거지역 124.931 pg/m<sup>3</sup>, 도농복합지역 122.815 pg/m<sup>3</sup>, 공업지역 112.947 pg/m<sup>3</sup>, 그리고 교외지역 82.345 pg/m<sup>3</sup>로 조사되었다. dl-PCBs와 달리 주거지역의 오염지표종 PCBs 오염도가 높은 이유는 겨울철 구리시의 PCBs 오염도가 609.176 pg/m<sup>3</sup>로 다른 계절의 오염도에 비해 10배 정도 높은 것으로

조사되었기 때문이다. 이 자료를 제외한 주거지역의 오염지표종 PCBs 평균오염도는 80.909 pg/m<sup>3</sup>로 교외지역의 오염도와 비슷한 수준을 나타내었다. 대기 중 오염지표종 PCBs 최고 오염도는 겨울철 양주시 670.228 pg/m<sup>3</sup>이었으며, 최저 오염도는 여름철 포천시 32.329 pg/m<sup>3</sup>이었다. 최고 오염도를 나타낸 양주시 겨울철 자료의 경우도, 구리시의 경우처럼 다른 계절의 측정값에 비해 10배 이상의 높은 결과값을 나타낸 경우이다. 이러한 이상치를 제외하면 겨울철 시흥시 223.521 pg/m<sup>3</sup>가 가장 높은 측정값이었으며, 도농복합지역의 평균 오염도는 68.074 pg/m<sup>3</sup>이었다.

오염지표종 PCBs 측정결과 중 이상값 (2개)를 제외하고 dl-PCBs와의 합계농도를 구하여 지역별 PCBs 오염도 수준을 비교하면, 공업지역 115.403 pg/m<sup>3</sup>, 교외지역 83.115 pg/m<sup>3</sup>, 주거지역 81.984 pg/m<sup>3</sup>, 그리고 도농복합지역 69.933 pg/m<sup>3</sup>순으로 나타났다. 공업지역은 dl-PCBs 및 오염지표종 PCBs 오염도가 모두 높았으며, 도농복합지역의 경우 dl-PCBs의 오염도가 공업지역 수준과 비슷하게 조사되었으나 오염지표종 PCBs는 가장 낮은 수준으로 나타났다.

### 3.2. 지역별 PCBs의 동질체 분포 특성

지역별 dl-PCBs의 동질체 분포는 PCB 77, PCB 118, 그리고 PCB 105가 주종을 이루고 있는 것으로 나타났다. 이러한 패턴은 기존 연구결과<sup>10-12)</sup>와 비슷한 경향을 보였다. 지역별로 살펴보면, 주거 및 교외지역의 경우는 PCB 118과 PCB 105의 비율이 공업 및 북부지역에 비해 높게 나타났으며 PCB 77은 공업 및 북부지역의 분포비율이 주거 및 교외 지역에 비해 높게 나타났다. 그리고 인위적 배출원의 영향을 받고 있는 것으로 알려진 PCB 77, PCB 81, PCB 126, 그리고 PCB 169의 경우, 공업지역과 북부지역의 분포비율은 주거 및 교외지역의 분포비율보다 약 2배 이상 높게 조사되었다.

오염지표종 PCBs의 경우, PCB 28, PCB 52가

전체 농도 중 88~93%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 주거 및 교외지역이 공업 및 북부지역에 비해 약간 높은 경향을 보였다. 특히 PCB 180의 경우, 공업 및 북부지역의 분포비가 주거 및 교외지역의 분포비에 비해 2배 이상 높은 것으로 나타났다. 이것은 주거 및 교외지역과 공업 및 북부지역의 PCBs 배출원을 구별할 수 있는 지표종으로서 활용이 가능하다는 것을 보여주며, 주로 인위적 배출원이 많이 존재하는 공업 및 북부지역의 배출특성을 잘 나타내는 동질체라고 평가할 수 있다.

#### 4. 결론

패시브 샘플러를 이용하여 도내 10개 시군의 대기 중 PCBs 오염도를 2012.09~2013.08월까지 1년간 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. dl-PCBs의 경우 공업지역의 오염도가 가장 높았으며, 도농복합지역, 주거지역, 그리고 교외지역 순으로 오염도를 나타내었다. 오염지표종 PCBs는 공업지역이 가장 높은 오염도를 나타내었으며, 교외지역, 주거지역, 그리고 도농복합지역 순으로 조사되었다. 오염지표종 PCBs와 dl-PCBs의 합계농도는 공업지역이 가장 높았으며, 다음으로 교외지역, 주거지역, 도농복합지역 순으로 조사되었다.

동질체 분포특성 조사결과, dl-PCBs 중 PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169와 PCB 180의 경우 공업지역 및 도농복합지역의 비율이 주거 및 교외지역에 비해 높게 나타나 지역별 배출원의 특성을 파악할 수 있는 지표종으로서 활용이 가능한 동질체인 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. S.-D. Choi, H.-O. Kwon, Y.-S. Lee, E.-J. Park, J.-Y. Oh, (2012). Improving the spatial resolution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in a multi-industrial city. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 252-258.
2. S.K. Shin, G.Z. Jin, W.I. Kim, B.H. Kim, S.M. Hwang, J.P. Hong, J.S. Park, (2011). Nationwide monitoring of atmospheric PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in South Korea. *Chemosphere*, 83, 1339-1344.
3. M. Van den Berg, L.S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L. Haws, (2006). The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93, 223-241.
4. M. Van den Berg, L. Birnbaum, A. Bosveld, B. Brunström, P. Cook, M. Feeley, J.P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S.W. Kennedy, (1998). Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental health perspectives*, 106, 775.
5. J. Pan, Y. Yang, C. Geng, L. Yeung, X. Cao, T. Dai, (2010). Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in marine and lacustrine sediments from the Shandong Peninsula, China. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 274-279.
6. 박효근, 류지정, 안승희, 장윤석, 백옥진, 김미혜, 서정주, (2011). 식품에서 Non Dioxin-Like PCBs와 Indicator PCBs 분석. *한국환경분석학회지*, 14, 240-248.
7. GIHE, POPs Monitoring for Gyeonggi Province, 2012, in, 2013.
8. GIHE, POPs Monitoring for Gyeonggi Province, 2011, in, 2012.
9. 김동영, 최민애, 경기도 교외지역의 미세먼지 특성분석 및 관리방안, in, 경기개발연구원, 경기개발연구원, 2012.
10. K.H. Chi, S.C. Hsu, S.H. Wang, M.B. Chang, (2008). Increases in ambient PCDD/F and PCB concentrations in

Northern Taiwan during an Asian dust storm episode. *Science of The Total Environment*, 401, 100-108.

11. D. Cleverly, J. Ferrario, C. Byrne, K. Riggs, D. Joseph, P. Hartford, (2007). A General Indication of the Contemporary Background Levels of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs in the Ambient Air over Rural and Remote Areas of the United States. *Environmental Science & Technology*, 41, 1537-1544.
12. J.-S. Han (2005). The Distribution Characteristics of PCDDs/DFs and co-PCBs in the ambient air of 'K' area. Master of Engineering, the University of Seoul.

## 활성슬러지공정에 의한 하수 내 중금속 제거특성에 대한 연구

김창규 · 김요용 · 김복준 · 조덕희 · 한송희 · 남우경 · 송진호 · 한정미 · 전해란 · 오조교  
유역환경조사팀

### Removal characteristics of heavy metal on sewage water by activated sludge process

Chang-Gyu Kim, Yo-Yong Kim, Bok-Jun Kim, Deok-Hee Cho, Song-Hee Han, Woo-Kyung Nam,  
Jin-Ho Song, Jung-Mi Han, Hye-Ran Jeon and Jo-Gyo Oh  
*Watershed Research Team*

**Abstract :** To understand the toxic effect of heavy metal on the activated sludge, this study identified the oxygen uptake rate(OUR) inhibited by copper(Cu), aluminium(Al) and zinc(Zn) shock loadings with different concentration. All investigated heavy metal adversely affected respiration of activated sludge and OUR activities of the activated sludge exhibited high sensitivity to the highest metal concentration. Nitrifying organisms were more susceptible to heavy metal inhibition than the organisms responsible for the oxidation of carbonaceous material. From acute toxic results, Cu is the most toxic metal, followed by Al and Zn. Inhibition concentration(IC<sub>10</sub>) was 5, 10 and 25 mg/L for Cu, Al and Zn, respectively. In addition, synergistic effect was found in the mixed heavy metal containing Cu, Al and Z

n. Removal of total organic carbon(TOC) was not significantly affected by mixed heavy metal in the batch test. But the oxidation of ammonium nitrogen(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) was inhibited by mixed heavy metal. It was determined that tolerable concentration was 1.3, 2.5 and 6.3 mg/L for Cu, Al and Zn, respectively. As a results, the removal efficiency of TOC in tolerable concentration was more than 92% by batch test and heavy metal was removed about 97%.

**Keywords :** heavy metal, activated sludge, respiration inhibition, nitrifying organisms

**요약 :** 본 연구에서는 산업폐수 연계처리 등에서 기인되는 중금속이 하수처리공정에 미치는 영향을 평가하고, 생물학적 처리공정의 안정적인 운영을 위한 유입중금속의 적정허용농도를 도출하고자 하였다. 산소소모율(OUR)을 이용하여 Cu, Al, Zn을 대상으로 활성슬러지 미생물에 대한 독성을 평가한 결과, 대상 중금속의 농도가 증가함에 따라 미생물의 호흡 저해율이 증가하였으며, 특히 질산화 미생물에 대한 저해작용이 더 큰 것으로 조사되었다. Cu는 단일독성이 가장 큰 중금속이었으며, Al, Zn 순으로 독성이 작았고, 질산화 미생물에 대한 각각의 IC<sub>10</sub>(inhibition concentration)은 5, 10, 25 mg/L로 조사되었다. 또한 대상 중금속이 모두 혼합될 경우 단일중금속보다 미생물에 미치는 독성이 상승되는 결과를 얻었다. 회분식 반응실험 결과에서 혼합중금속은 유기물의 제거효율에는 큰 저해영향을 미치지 않았으나, 질산화 반응에서는 저해영향이 발생하였다. 따라서 활성슬러지의 장애를 최소화시키는 혼합중금속의 적정허용농도(tolerable concentration)는 Cu, Al, Zn 각각 1.3, 2.5, 6.3 mg/L로 평가되었으며, 이 허용농도에서 회분식 반응에 의해 유기물질과 중금속은 각각 92, 97% 이상 제거가 가능하였다.

**주제어 :** 중금속, 활성슬러지, 호흡 저해율, 질산화 미생물

## 1. 서론

20세기 이후 생물학적 처리공정이 확립되면서, 전 세계적으로 생물학적 처리공정은 폐수 처리에 있어서 하나의 근간이 되고 있다. 생물학적 처리공정은 포기조(aeration tank) 내에서 자연적으로 발생하는 고농도의 미생물을 이용하는 것으로, 박테리아 및 원생동물을 모두 포함하는 이러한 미생물을 활성슬러지라 부른다. 활성슬러지를 구성하는 미생물은 폐수에 함유된 유기탄소를 이용하여 자신을 성장시키고, 그 결과로 폐수에 함유되어 있는 유기물 및 영양염류 등의 오염물질을 정화하게 된다. 그러나 생물학적 처리공정의 운영은 폐수 처리에 영향을 미치는 많은 변수들(예를 들면, 미생물에 의해 쉽게 분해되지 않는 난분해성 물질 및 미생물의 활성을 저해하거나 혹은 미생물의 사멸을 초래할 수도 있는 독성물질의 유입)로 인해 점차 다양하면서도 복잡해지고 있다<sup>1)</sup>.

과밀한 인구 및 산업 활동의 증가에 기인하여 중금속과 같은 독성물질의 발생은 크게 증가되고 있으며, 이러한 독성물질의 유입은 유기물의 제거효율을 감소시킬 뿐만 아니라, 슬러지의 침전성을 악화시키는 등 생물학적 처리과정 전반에 어려움을 주는 것으로 알려져 있다. 게다가 산업폐수와 가정하수를 동시에 병합처리하려는 최근의 경향에 비추어볼 때, 중금속과 같이 생물학적 처리공정에 장애를 일으키는 독성물질에 의한 오염가능성은 계속 증가되고 있는 실정이다. 비록 오늘날까지 중금속이 생물학적 처리공정에 미치는 영향과 메카니즘은 완전히 규명되지 못하고 있지만, 다양한 중금속이 일정 농도 이상으로 존재할 경우에는 미생물의 활성을 저해하거나 혹은 생물학적 처리에 장애를 일으킨다는 많은 보고들이 있다<sup>2)</sup>.

대부분의 중금속은 독성물질 또는 발암물질로 이미 잘 알려져 있다. 따라서 폐수에 함유된 중금속이 적절하게 처리되지 못하고 수계로 배출되면 먹이사슬(food chain)을 통해 지

속적으로 농축(bioaccumulation)되어 사람뿐만 아니라 수계에 있는 동·식물 및 생태계 전반에 큰 위협이 된다. Zn, Cu, Ni 등 다양한 중금속은 높은 농도에서 뿐만 아니라 낮은 농도에서도 독성을 가지는 것으로 알려져 있는데, 갈수록 엄격해지는 환경규제를 준수하기 위해서도 폐수에서 중금속을 제거하는 것은 생물학적 처리과정에서 또 하나의 주요 관심사가 되고 있다<sup>3)</sup>.

일반적으로 중금속 처리공정은 많은 노력과 비용을 유발하게 된다. 처리과정에서 중금속을 제거하는 방법으로는 침전(precipitation), 흡착(adsorption), 이온교환(ion exchange), 역삼투압(reverse osmosis)과 같은 다양한 방법이 사용되고 있다. 그러나 일부 방법은 처리에 제약을 지니고 있으며, 또한 일부 처리공정은 높은 처리비용으로 인한 경제적인 문제가 지적되고 있다. 이에 대한 대안으로 최근 미생물을 이용하여 생물학적으로 중금속을 제거하는 방법에 대한 관심이 점점 높아지고 있는데, 생물학적으로 중금속을 처리하는 방법은 기존의 물리·화학적 처리방법의 한계를 극복하면서도 경제적으로 처리가 가능하다는 장점을 가지는 것으로 알려져 있다<sup>3,4)</sup>.

국내의 실정을 살펴보면, 2008년 기준 산업폐수 발생량의 약 45%가 공공하수처리시설에 유입되는 것으로 보고되고 있다. 그러나 공공하수처리시설로 유입되는 산업폐수의 유량, 수질 등에 대한 전반적인 실태조사 및 통계 자료는 아직도 미흡한 실정이다. 또한 일부 공공하수처리시설에서는 다량의 산업폐수가 유입되고 있음에도, 이중투자방지 등의 이유로 별도의 배출허용기준을 적용하여 고농도의 산업폐수를 하수처리시설에 유입시키고 있는 실정이다<sup>5,6)</sup>. 결국 이러한 다량의 중금속을 함유하고 있는 산업폐수가 적절한 처리되지 못하고 공공하수처리시설로 유입될 경우에는 생물학적 처리과정에서 정상적인 운영에 악영향을 미칠 수도 있기에, 활성슬러지에 대한 중금속의 독성영향에 관한 연구들은 더욱 중요해지고 있다.

따라서 본 연구에서는 산업계에서 많이 발생하는 대표적인 중금속이라 할 수 있는 Cu, Al, Zn이 활성슬러지의 활성과 처리효율에 미치는 독성의 영향을 조사하고, 이를 통해 생물학적 처리공정에서 안정적인 운전을 위한 대상 중금속의 적절한 허용농도기준(tolerable concentration)을 도출하고자 하였다. 또한 생물학적 활성슬러지에 의한 유입 중금속의 제거 가능성을 함께 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 활성슬러지 준비

연구에 사용된 활성슬러지는 용인시 소재의 영덕하수처리시설의 포기조에서 수집되었으며, 수집된 슬러지는 운반되는 동안에 지속적으로 포기를 유지하였다. 영덕하수처리시설은 1차 침전조가 생략되어 하수가 바로 포기조로 유입되는 처리공정을 가지고 있으며, 이로 인해 상당수의 부유물 및 협잡물 등이 활성슬러지와 함께 포기조에 혼재하고 있었다. 따라서 불필요한 협잡물을 제거하고 활성슬러지의 균질화를 위해, 실험실로 운반된 활성슬러지는 거름채(50 mesh)에 걸러지고 난 후에 다시 수조에 옮겨졌다. 준비된 슬러지는 실험이 진행되는 동안 일정한 온도( $25 \pm 2$  °C)로 유지되었고, 포기를 충분히 공급하였다.

### 2.2 인공시료 및 중금속

유기물 공급을 위한 carbon source는 glucose(Wako, Japan)를 사용하였고, 질산화에 필요한 ammonia source는 ammonium chloride(Wako, Japan)를 사용하였다. 그 외의 인공시료에는 ferric chloride 등의 영양염류를 같이 혼합하여 사용하였다. pH 조절이 필요한 경우에는 1N 중탄산나트륨( $\text{NaHCO}_3$ )을 사용하여, pH를  $7.0 \pm 0.2$ 로 유지하였다. 본 실험에서 사용된 인공시료의 성상은 Table 1에 정리하였다.

중금속의 독성 영향을 조사하고자 산업계에서 많이 발생하는 Cu, Al, Zn을 대상 중금속으로

선정하였으며, 사용된 시약의 조성은 Table 2와 같다. 대상 중금속의 stock solution은 증류수를 사용하여 각각 1 g/L 와 3 g/L로 조제되었고, 실험에서는 이들을 적정 농도로 희석하여 사용하였다.

**Table 1.** Composition of the concentrated synthetic wastewater

| constituents                  |                   | concentration |
|-------------------------------|-------------------|---------------|
| carbon source                 | glucose           | 20 g/L        |
|                               |                   |               |
| ammonia source                | ammonium chloride | 3 g/L         |
|                               |                   |               |
| nutrients and buffer solution | ferric chloride   | 0.025 %       |
|                               | calcium chloride  | 2.75 %        |
|                               | magnesium sulfate | 2.25 %        |
|                               | phosphate buffer  | pH 7.2        |

**Table 2.** Metal toxicants used for respiratory inhibition testing

| metal     | chemical form                                               | concentration (g/L) |
|-----------|-------------------------------------------------------------|---------------------|
| copper    | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$<br>(Wako, 99.5%)  | 1, 3                |
|           |                                                             |                     |
| aluminium | $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br>(Wako, 97.0%)  | 1, 3                |
|           |                                                             |                     |
| zinc      | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$<br>(Wako, 99.5 %) | 1, 3                |
|           |                                                             |                     |

### 2.3 호흡률 측정

호흡은 호기성 미생물의 활성에 있어서 필수적인 부분이며, 따라서 미생물의 호흡은 다양한 독성물질의 생물학적인 독성 평가에서 하나의 중요한 요소가 된다. 미생물에 대한 독성 측정에는 다양한 방법들이 사용되고 있는데, (1) 화학적인 분석방법(chemical) 또는 현미경을 이용하는 분석방법, (2) 미생물 세포의 성장저해 또는 살아있는 미생물을 측정하는 방법, (3) 미생물의 생체발광(bioluminescent)을 분석하는 방법, 그리고 (4) 미생물의 호흡률(respirometry)을 측정하는 방법 등이 있다<sup>2,8)</sup>. 이 중에서 호흡률 측정방법은 활성슬러지(중속영양 미생물 또는 질산화 미생물)에 대



한 폐수의 독성을 평가하는데 일반적으로 많이 사용되는 방법으로, 생물발광을 이용하는 방법에 비해 활성슬러지에 대한 독성을 측정하는 좀 더 직접적인 방법이라 할 수 있다. 호흡률의 측정은 독성물질이 존재할 경우 활성슬러지의 호흡률이 감소될 수 있음에 기초하며, 이러한 호흡률을 측정하는 가장 일반적인 방법이 OUR(oxygen uptake rate)을 측정하는 방법이라고 할 수 있다<sup>1,4,7)</sup>.

$$\begin{aligned} \text{OUR}(\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \\ = \text{DO}_{\text{consumption}}(\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}) / \text{Time}(\text{min}) \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SOUR}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \\ = \text{OUR}(\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) / \text{MLVSS}(\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (2) \end{aligned}$$

산소소모율은 식 (1), (2)와 같이 시간경과에 따른 DO(dissolved oxygen)의 변화를 측정하고, 결과를 x, y 좌표에 plotting 하여 직선화된 DO 감소곡선을 구하게 된다.

#### 2.4 호흡 저해율(respiration inhibition)

호흡 저해율(respiration inhibition)은 다양한 미생물 환경에서 널리 사용되는 방법으로, 활성슬러지 미생물의 호흡을 이용하여 독성물질의 저해정도를 측정하는 방법이라고 할 수 있다. 이에 대한 표준화된 방법으로는 ISO 8192:1986 revised by ISO 8192:2007 and OECD 209 - Regulation EC 440/2008 등이 있다<sup>1,2)</sup>. 호흡 저해율의 측정은 control sample 및 대상 독성물질의 농도가 다른 시료 sample을 이용하여 독성물질에 의해 기인되는 호흡의 저해정도를 측정하는 것이다. 본 실험에서는 300 mL 용량의 BOD bottle에 충분히 포기된 활성슬러지와 실험실에서 조제된 인공시료를 채운 뒤, 단계적으로 농도를 변화시켜 중금속을 주입하였다. 초기 DO는 6 mg/L 이상으로 충분히 포기가 되어있는 상태에서 시작하여 2 mg/L로 감소될 때까지 매 15초 간격으로 DO의 감소 변화를 조사하였다. DO 측정에는 membrane electrode type DO meter(YSI 5100, USA)를 사용하였으며, 호흡 저해율은

아래의 식 (3)과 같이 계산되었다.

$$I(\%) = (1 - R_s / R_c) \times 100 \quad (3)$$

여기서,  $R_s$ 는 중금속의 농도를 달리한 시료 sample의 SOUR이며,  $R_c$ 는 control sample의 SOUR이다<sup>2)</sup>.

#### 2.5 질산화 저해율(nitrification inhibition)

질산화 미생물은 수중에 존재하는 암모니아성 질소(ammonium)를 아질산성 질소(nitrite) 및 질산성 질소(nitrate)로 전환시키는 질산화 과정에 관여하게 되는데, 질산화 미생물이 독성물질에 의해 저해를 받게 되면 질산화율이 감소하게 된다. 즉, 질산화 저해율(nitrification inhibition)은 수중에 존재하는 독성물질의 영향으로 미생물의 의한 질산화 반응이 저해되는 정도를 나타낸 것으로, 대상 독성물질의 질산화 저해율은 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$I(\%) = [1 - (S_t - S_0) / (C_t / C_0)] \times 100 \quad (4)$$

여기서,  $S_t$ 는 일정시간 경과 후 sample의  $\text{NO}_3^- \text{-N}(\text{mg/L})$ 의 농도,  $S_0$ 는 초기 sample의  $\text{NO}_3^- \text{-N}(\text{mg/L})$ 의 농도,  $C_t$ 는 일정시간 경과 후의 control sample의  $\text{NO}_3^- \text{-N}(\text{mg/L})$ 의 농도,  $C_0$ 는 초기 control sample의  $\text{NO}_3^- \text{-N}(\text{mg/L})$ 의 농도이다<sup>8)</sup>.

#### 2.6 실험 및 분석

중금속이 활성슬러지 미생물에 미치는 독성을 확인하고자, 산소소모율(OUR)을 이용하여 중금속의 단일독성 및 혼합독성을 조사하였다. 단일독성은 대상 중금속의 농도를 0~25 mg/L 까지 5 mg/L씩 증가시켜 중금속의 독성을 평가하였다. 또한 단일독성 결과에서 10%의 저해율을 나타내는 중금속의 농도(IC<sub>10</sub>)를 도출하고, 이를 혼합독성 평가에 이용하였다. 혼합중금속이 생물학적 처리과정에 미치는 영향을 조사하기 위하여 회분식 반응실험을 병행하였으며, 실험에는 단일독성 결과에서 도출된 각 중금속의 IC<sub>10</sub> 농도를 모두 혼합

하고, 이를 0, 6.25, 12.5, 25, 50, 100% 함유하도록 희석하여 사용하였다. 유기물 및 중금속의 농도변화 및 독성영향을 조사하기 위해 2시간 간격으로 시료를 채취하여 TOC(total organic carbon),  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  및 중금속 등을 분석하였다. TOC 및 중금속 분석에는 TOC analyzer (Teledyne Tekmar, Torch)와 ICP/MS (PerkinElmer, ELAN DRC Plus)를 사용하였으며, 이온성 물질은 수질자동분석기(Seal Analytical, AQ2+)를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 OUR을 이용한 급성독성 평가

##### 3.1.1 단일중금속의 급성독성 평가

OUR 측정을 이용하여 중금속에 대한 활성슬러지의 호흡 저해율을 조사하였다. 대상 중금속은 Cu, Al, Zn으로, 각각의 중금속은 0~25 mg/L까지 농도를 달리하여 실험을 진행하였다. Fig. 1은 중금속의 농도변화에 따른 종속영양 미생물의 호흡 저해율을 나타낸 것이다. 결과를 살펴보면 대상 중금속은 농도가 증가함에 따라 미생물의 호흡 저해율을 증가시키는 것으로 조사되었다. 특히 Cu는 5 mg/L 일 때 2.3%에서 25 mg/L에서는 24.2%로 저해율이 크게 증가되어, Al과 Zn에 비해 상대적으로 활성슬러지에 대한 독성이 큰 것으로 조사되었다. 종속영양 미생물에 대한 Al 및 Zn 호흡 저해율은 각각 11.3, 9.6%로 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 2는 질산화 미생물에 대한 호흡 저해율을 나타낸 것으로, 질산화 미생물에서도 중금속 농도의 증가에 의해 호흡 저해율이 상승됨을 알 수 있었다. 다만, Cu, Al은 종속영양 미생물보다 질산화 미생물에서 그 저해영향이 증가되는 결과를 보였으나, 그에 비해 Zn은 저해율에서 큰 차이를 보이지 않았다.

이전 연구들에서 Lin(2003) 등은 Cu는 1.0 mg/L의 낮은 농도에서도 독성을 보이지만, Zn은 40 mg/L 이하의 농도에서는 오히려 활

성슬러지의 성장을 촉진시키며 40 mg/L 이상에서는 독성물질로 작용한다고 보고하였다. 또한 Ong(2010) 등은 OUR을 이용한 활성슬러지 미생물에 대한 급성독성 실험에서  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} = \text{Cr} > \text{Zn}$  순으로 독성이 감소되는 결과를 얻었고, Madoni(1999) 등은 질산화 공정에서 수집된 슬러지를 이용하여 중금속의 독성을 평가한 결과에서  $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$  순으로 독성이 감소한다고 보고하였다<sup>4,11,12</sup>. 앞선 결과들은 모두 공통적으로 Cu의 독성이 Zn보다 큰 것으로 보고하였는데, 이는 본 실험의 결과와도 일치하는 부분이라고 할 수 있다.

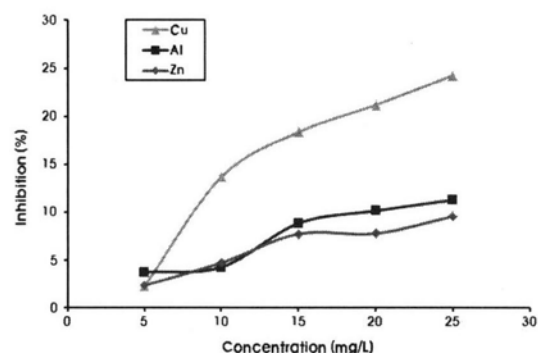


Fig. 1. Respiration inhibition of Cu, Al, Zn for oxidation of carbonaceous material.

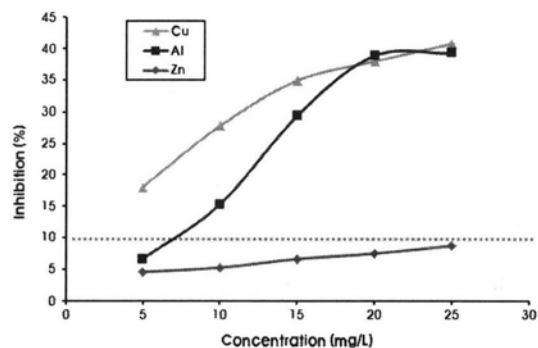


Fig. 2. Respiration inhibition of Cu, Al, Zn for nitrification.

질산화 반응에 대한 중금속의 저해영향에 관해서는 다양한 견해들이 보고되고 있는데, Madoni(1999) 등은 실험에서 종속영양 미생물에 비해 질산화 미생물의 민감성이 오히려 더

낮으며, AUR 및 SOUR 모두 유사한 결과를 보인다고 하였다. 반대로 Tsai(2006) 등은 중금속이 유기물의 제거효율에는 영향을 미치지 않으나, 암모니아 산화에 관여하는 질산화 미생물에는 큰 영향을 주는 것으로 보고하고 있다<sup>12,13)</sup>.

이러한 연구결과의 차이는 대상 슬러지를 구성하는 미생물들의 특성에서 기인하는 것으로 볼 수 있다. 활성슬러지를 구성하는 미생물은 그 미생물 군집의 구조 및 미생물군의 다양성에서 차이를 보이게 되는데, Bestawy (2013) 등은 이러한 미생물군의 다양성은 다음과 같은 원인들에 의해 기인한다고 언급하였다. (1) 활성슬러지의 거동의 다양성, (2) 미생물의 성장 시스템(batch, continuous, with / without sludge recycling 등), (3) 실험에 사용되는 활성슬러지의 농도(중금속이 흡수될 수 있기 때문에), (4) 활성슬러지의 연령, (5) 중금속에 대한 활성슬러지의 순응 정도, (6) 마지막으로 연구자가 수행하는 서로 다른 측정 방법과 기술 등을 들 수 있다.

정리하면 종속영양 미생물 및 질산화 미생물 모두에게 독성이 가장 큰 중금속은 Cu이며, 그 다음으로 Al, Zn 순으로 독성이 감소되는 결과를 얻었다. 또한 중금속의 독성 영향은 질산화 미생물에게 더 크게 나타나는 것으로 조사되었다. 독성결과에서 질산화 미생물에 대한 호흡 저해율이 10% 이상이 되는 농도 즉, 단일중금속의 IC<sub>10</sub>은 Cu, Al, Zn 각각 5, 10, 25 mg/L로 조사되었으며, 이를 이용하여 혼합중금속의 독성을 평가하였다.

### 3.1.2 혼합중금속의 급성독성 평가

단일중금속의 독성영향과는 달리 두 가지 이상의 중금속이 혼재되어 있을 경우에는 중금속이 미생물에 미치는 영향은 다르게 나타날 수 있다. 선행 연구자의 결과에서도 혼합독성에 대한 영향은 서로 상이함을 보이는데, Lin(2003) 등은 Cu, Zn이 같이 존재할 때 독성이 상승되거나 감소되는 영향은 없는 것으로 보고하였고, 이와 반대로 Cimino(1990) 등

은 독성실험에서 Cu, Zn이 혼합될 때 그 독성은 더욱 증가된다고 언급하였다<sup>11,14)</sup>.

본 연구에서는 혼합독성을 평가하고자 대상 중금속이 모두 혼합된 농도(Cu, Al, Zn 각각 5, 10, 25 mg/L)를 100%로 설정하고, 이 혼합중금속의 농도를 0~100% 까지 단계별로 희석하여 호흡 저해율을 조사하였다.

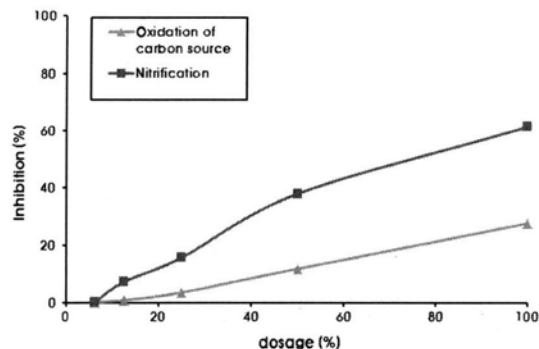


Fig. 3. Respiration inhibition of mixed heavy metals(Cu, Al, Zn) for nitrification and oxidation of carbonaceous material.

Fig. 3는 혼합중금속에 의한 종속영양 미생물 및 질산화 미생물에 대한 호흡 저해율을 조사한 결과이다. 단일독성 결과와 마찬가지로 중금속의 농도 증가에 의해 미생물의 호흡 저해율은 증가하였으며, 질산화 미생물에게 상대적으로 저해영향이 더 큰 것으로 조사되었다. 또한 단일독성 결과와의 비교에서는 동일한 농도의 단일중금속의 호흡 저해율에 비해 혼합중금속의 호흡 저해율이 증가되었는데, 이러한 결과는 종속영양 미생물 및 질산화 미생물 모두 동일하게 나타났다. 따라서 대상 중금속의 독성은 개별로 존재할 때 보다 서로 혼재될 경우 독성영향이 증가된다는 결과를 얻을 수 있었다.

### 3.2 활성슬러지에 미치는 중금속의 영향

중금속의 독성이 미생물의 생물학적 처리에 미치는 영향을 조사하고자 회분식 반응실험을 수행하였으며, 2시간 간격으로 시료를 분취하여 TOC, 암모니아성 질소(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), 질산성 질소(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) 및 중금속의 변화를 조사하였

다.

Fig. 4는 혼합중금속의 농도변화에 의한 유기물의 제거효율을 정리한 것이고, Fig. 5, 6은 암모니아 질소( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )와 질산성 질소( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )의 농도변화를 나타낸 것이다. Fig. 4의 결과에서 중금속 농도가 증가하더라도 TOC 제거효율은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 조사되었다. 다만, 2시간 이내 반응초기에는 중금속 농도가 높을수록 TOC 제거율이 감소되는 경향을 보였으나, 4시간 이후에는 유기물의 제거효율에서 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. Chua (1999) 등은 활성슬러지 시스템에서 중금속이 유기물질보다 미생물과의 흡착능 및 흡착속도가 빠르며, 그 결과 중금속은 미생물에게 피해를 유발하는 독성물질이기 보다는 유기물과 미생물의 결합을 방해하는 경쟁자의 역할을 한다고 보고하였다<sup>15)</sup>. 따라서 반응초기 유기물 제거효율의 감소는 이러한 미생물과 유기물질과의 결합을 방해하는 중금속의 작용에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 5의 결과는 유기물질의 제거와는 다른 양상을 보이는데, 중금속이 암모니아성 질소의 제거과정에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에서도 중금속의 농도가 감소함에 따라 질산성 질소의 농도가 크게 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

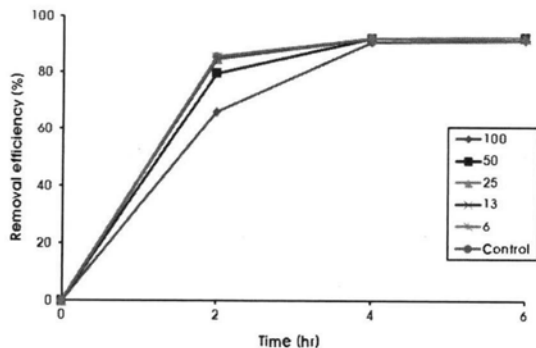


Fig. 4. Effects of the mixed heavy metal on TOC removal efficiency by activated sludge.

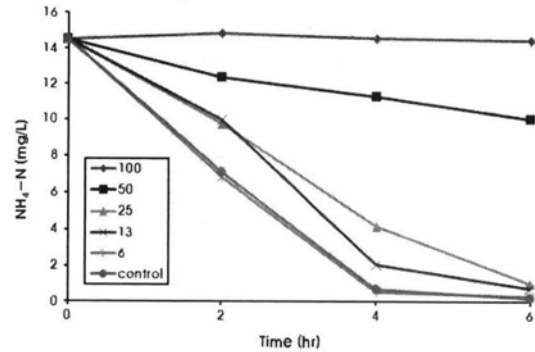


Fig. 5. Effects of the mixed heavy metal on decreasing  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  by activated sludge.

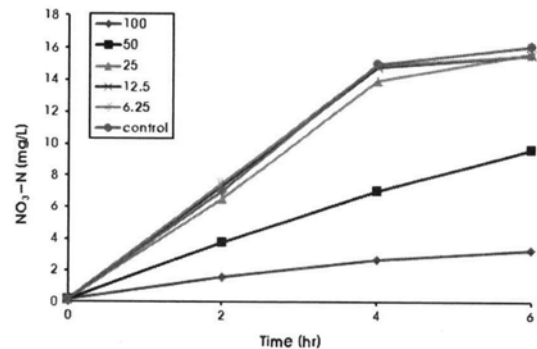


Fig. 6. Effects of the mixed heavy metal on increasing of  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  by activated sludge.

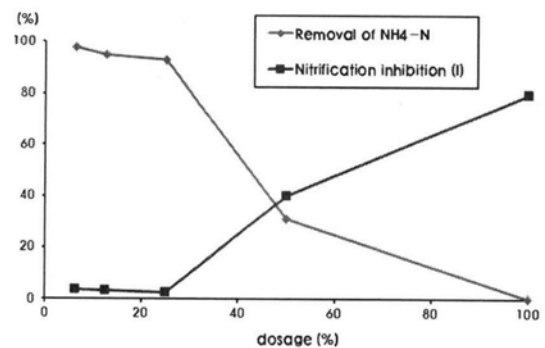


Fig. 7. Removal efficiency of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and Inhibition of nitrification by activated sludge.

Table 3. Removal characteristics of TOC and heavy metal by activated sludge

| Dosage (%) | Initial Concentration (TOC, Cu, Al, Zn) | TOC (mg/L)  | Cu (mg/L)    | Al (mg/L)    | Zn (mg/L)    |
|------------|-----------------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| 100        | 125.2, 5.0, 10.0, 25.0                  | 10.7 (91.4) | 0.087 (98.3) | 0.210 (97.9) | 0.970 (96.1) |
| 50         | 125.2, 2.5, 5.0, 12.5                   | 9.5 (92.4)  | 0.041 (98.4) | 0.040 (99.2) | 0.214 (98.3) |
| 25         | 125.2, 1.3, 2.5, 6.3                    | 9.3 (92.6)  | 0.027 (97.9) | 0.026 (99.0) | 0.102 (98.4) |
| 12.5       | 125.2, 0.6, 1.3, 3.1                    | 9.7 (92.3)  | 0.021 (96.7) | 0.021 (98.3) | 0.051 (98.4) |
| 6.25       | 125.2, 0.3, 0.6, 1.6                    | 9.4 (92.5)  | 0.015 (95.3) | 0.029 (95.5) | 0.043 (97.3) |

( ) : removal efficiency (%)

Fig. 7에서 중금속 혼합농도의 25% 이하에서는 암모니아의 제거효율에서 큰 차이를 보이지 않았으며, 혼합농도의 50% 이상으로 증가되면서 암모니아 제거효율이 현저하게 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 질산화저해를 또한 혼합농도의 50%를 기점으로 급격하게 증가함을 알 수 있었으며, 마찬가지로 혼합농도의 25% 이하에서는 큰 영향을 보이지는 않았다.

결과적으로 질산화 반응에서는 중금속 농도가 증가되면서 일부 저해영향을 나타냈으나, 중금속 혼합농도의 25% 이하에서는 저해영향을 나타내지 않는 것으로 조사되었다. 따라서 생물학적 처리공정에서 질산화 반응의 저해영향을 최소화하고, 활성슬러지의 활성을 보호하기 위해서는 중금속의 유입을 혼합농도의 25% (Cu, Al, Zn 각각 1.3, 2.5, 6.3 mg/L) 수준 이하로 유지하는 것이 바람직할 것으로 판단되었다.

### 3.3 활성슬러지에 의한 중금속의 제거

이전 연구들에 의하면 수 ppm 수준의 유입 중금속은 활성슬러지에 의해 충분히 제거가 가능한 것으로 보고되고 있는데<sup>3)</sup>, 본 연구에서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. Table 3에서 반응에 주입된 중금속은 모두 95% 이상 활성슬러지에 의해 제거가 가능한 것으로 확인되었으며, 중금속의 주입농도별 제거효율에서도 큰 차이가 없는 것으로 조사되었다. 실험에 주입된 중금속은 반응초기에 빠르게 제거되는 것으

로 나타나, 대부분의 중금속은 슬러지와 흡착 또는 결합에 의해 제거되었을 가능성이 큰 것으로 판단되었다.

아직 국내에는 대상 중금속에 대한 수생태 보호기준이 따로 설정되어 있지 않으며, 참고로 미국의 수생태보호기준(criteria maximum concentration)을 살펴보면 Cu는 0.028 mg/L, Al은 0.750 mg/L, Zn은 0.120 mg/L로 설정되어 있다. 회분식 반응실험 결과에서 혼합농도의 25% 이하로 중금속을 주입할 경우 Cu, Al, Zn 각각 0.027, 0.026, 0.102 mg/L 이하로 제거가 가능하였으며, 이는 수생태보호기준을 만족하는 것으로 조사되었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 중금속이 하수처리공정에 미치는 독성영향을 평가하였으며, 그 결과 생물학적 처리공정의 안정적인 운전을 위한 유입 중금속의 적정허용농도를 도출하고자 하였다.

Cu, Al, Zn을 대상으로 활성슬러지 미생물에 대한 단일독성 및 혼합독성을 평가하였다. 대상 중금속의 농도가 증가함에 따라 미생물의 호흡 저해율은 증가하였으며, 특히 질산화 미생물에게 저해작용이 더 큰 것으로 조사되었다.

단일독성이 가장 큰 중금속은 Cu이며, Al, Zn 순으로 독성영향이 감소하였다. 각 중금속의 IC<sub>10</sub>(inhibition concentration 10%)은 Cu, Al, Zn 각각 5, 10, 25 mg/L로 조사되었으며,

단일중금속에 비해 혼합중금속이 미생물에 대한 독성을 증가시키는 결과를 얻었다.

또한 회분식 반응실험 결과 생물학적 처리공정에서 대상 중금속의 유입에 의한 활성슬러지의 장애를 예방하고, 유기물질 및 중금속의 안정적인 제거가 가능한 적정허용농도(tolerable concentration)는 Cu, Al, Zn 각각 1.3, 2.5, 6.3 mg/L로 도출되었다. 적정허용농도에서 회분반응에 의해 유기물질은 92% 이상 제거가 가능하였다. 또한 중금속은 Cu, Al, Zn 각각 0.027, 0.026, 0.102 mg/L 이하로 제거되어, 미국의 수생태보호기준을 만족하였다.

### 참고문헌

1. Silvie Hartmann, Hana Skrobankova, Jarmila Drozdova (2013), Inhibition of activated sludge respiration by heavy metals, Proceedings of the 2013 International Conference on Environment, Energy, Ecosystem and Development.
2. E. Ubay Cokgor, S. Ozdemir, O. Karahan, G. Insel, D. Orhon (2007), Critical appraisal of respirometric methods for metal inhibition on activated sludge, Journal of Hazardous Materials, B139, 332-339.
3. Sonali R. Dhokpande, Dr. Jayant P. Kaware (2013), Biological Methods for Heavy Metal Removal - A Review, International Journal of Engineering Science and Innovativ Technology, 2(5), 304-309.
4. Soon-An Ong, Eiichi Toorisaka, Makoto Hirata, Tadashi Hano (2010), Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge, ScienceAsia 36, 204-209.
5. National Institute of Environmental Research (2011), Study on appropriate treatment and management of the public sewage treatment works entering the industrial wastewater.
6. Yoyong Kim, Jungsik Woo, Sunmin Hwang, Moonjeong Kim (2012), Investigation of Eco-toxicological Substances in Banwol Industrial Drainages using the Regression Analysis, Journal of Korean Society on Water Environment, 28(3), 467-472.
7. Ebtesam El Bestawy, Shacker Helmy, Hany Hussein, Mohamed Fahmy (2013), Optimization and/or acclimatization of activated sludge process under heavy metals stress, World J Microbiol Biotechnol, 29, 693-705.
8. D.J.B. Dalzell, S. Alte, E. Aspichueta, A. de la Sota, J. Etxebarria, M. Gutierrez, C.C. Hoffmann, D. Sales, U. Obst, N. Christofi (2002), A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge, chemosphere 47, 535-545.
9. Sheng-Jie You, Yung-Pin Tsai, Ru-Yi Huang (2009), Effect of heavy metals on nitrification performance in different activated sludge processes, Journal of Hazardous Materials, 165, 987-994.
10. MD. Coello Oviedo, D. Sales Marquez, J. M. Quiroga Alonso (2002), Toxic effects of metals on microbial activity in the activated sludge process, Chem. Biochem. Eng. Q. 16(3) 139-144.
11. Lin YM, Yang XF, Liu Y (2003), Kinetic responses of activated sludge microorganisms to individual and joint coppr and zinc, J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 38(2), 353-360.
12. Paolo Madoni, Donatella Davoli, Lorena Guglielmi (1999), Response of sOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge, Water Research, 33(10), 2459-2464.
13. Yung-Pin Tsai, Sheng-Jie You, Tzu-Yi Pai, Ko-Wei Chen (2006), Effect of CD(II) on Different Bacterial Species Present in a Single Sludge Activated Sludge Process for Carbon and Nutrient Removal, Journal of Environmental Engineering, 132(2), 173-180.

14. G. Cimino, C. Caristi (1990), Acute toxicity of heavy metals to aerobic digestion of waste cheese whey, *Biological Wastes*, 33(3), 201-210.
15. H. Chua, P.H.F. Yu, S.N. Sin, M.W.L Cheung (1999), Sub-lethal effects of heavy metals on activated sludge microorganisms, *Chemosphere*, 39(15), 2681-2692.

## 산업폐수의 오염유발 물질과 생태독성 평가

심규승 · 김태화 · 나경호 · 경지영 · 김문정 · 김균희 · 임채국 · 권상조 · 황선민  
수질보전팀

### Pollutants in Industrial Wastewater and Ecotoxicity Assessment

Kyu-seung Shim, Tae-hwa Kim, Kyung-ho Na, Ji-young Kyung, Mun-jeong Kim,  
Kyun-hee Kim, Chae-gook Lim, Sang-jo Kwon and Sun-min Hwang  
*Water Quality Conservation Team*

**Abstract :** Industrial development in Korea results in a rapid increase in the number of chemicals, some of which may be responsible for toxicity to aquatic ecosystem. so, chemical analysis alone is not enough to assess ecological effects of toxic chemicals in wastewater.

Therefore, the evaluation of *Daphnia magna*'s ecotoxicity targeting 88 workplaces with Classes I to IV in Southern Gyeonggi area was carried out in this study, and the causes of ecotoxicity were determined through the detailed investigation of causing substances targeting effluent water from the workplaces where exceeded the ecotoxicity standard. As a result, 6 workplaces including 1 workplace with Class IV and 5 workplaces with Class V exceeded the effluent quality standard.

As the substances which created ecotoxicity in failed workplaces, antibiotics in medical substance and medicine production facilities, residual chlorine in seasoning and food additive production facilities, heavy metals (Zn) in semiconductor and other electronic component production facilities, heavy metals (Cu) in metal processed good production facilities, ammonia nitrogen in the wastewater generation facilities in waste processing industry and residual chlorine in hospital facilities became the causes of *Daphnia magna*'s ecotoxicity.

**Keywords :** ecotoxicity assessment, *Daphnia magna*

**요약 :** 국내 산업발달로 인해 사용·배출되는 유해화학물질의 종류는 급격히 증가하고 있어 이화학적 분석만으로는 산업폐수 방류수의 독성배출을 관리하는데 한계가 있다. 이에 본 연구에서는 경기 남부지역 1~5종 사업장 88개소를 대상으로 물벼룩(*Daphnia magna*) 생태독성 평가를 실시하였으며, 생태독성기준이 초과된 사업장의 방류수를 대상으로 정밀 조사하여 생태독성 원인을 파악하였다. 그 결과 6개소가 배출허용기준을 초과하였으며, 4종 사업장 1개소, 5종 사업장이 5개소였다. 부적합 업종의 생태독성 유발물질은 의약품 물질 및 의약품 제조시설은 항생제류, 조미료 및 식품첨가물 제조시설은 잔류염소, 반도체 및 기타 전자부품 제조시설은 중금속류(Zn), 금속가공제품 제조시설은 중금속류(Cu), 폐기물처리업의 폐수발생시설은 암모니아성 질소, 병원시설은 잔류염소가 원인으로 물벼룩 독성이 발현된 것으로 나타났다.

**주제어 :** 생태독성, 물벼룩, 다프니아 마그나



## 1. 서론

최근 산업발달로 인해 사용·배출되는 유해 화학 물질의 종류가 급속히 증가하고 있어 모든 유해화학 물질에 대하여 배출 허용기준을 설정하는 것은 현실적으로 불가능한 실정이며, 배출허용기준을 만족하는 방류수에서도 생태독성 발생으로 수생태 손상의 우려가 있다.<sup>1,2)</sup>

이에 수계로 배출되는 유해물질의 독성을 통합적으로 관리하기 위해 2011년부터 생태독성 관리제도가 도입되었으며, 1~5종 폐수배출시설에 대한 방류수 생태독성 배출허용기준이 2012년부터 전면 적용되었다.

산업폐수는 48개 항목의 오염물질에 대하여 폐수배출허용기준을 적용하여 규제를 하고 있으나, 매우 다양한 유해물질의 혼합독성을 예측하기 어렵고 화학분석을 포괄적으로 수행하기에는 기술적 측면과 경제적 측면에서 한계점을 가지고 있다.<sup>1,3)</sup>

북미주와 유럽의 여러 국가들은 1970년대부터 지금까지 방류수의 통합독성관리제도(Whole Effluent Toxicity, WET)를 개발하여 사용하고 있으며, 생태독성 배출허용기준을 설정하여 규제를 시행하고 있는 국가는 미국, 독일 등 10개국, 향후 규제를 위해 모니터링을 수행하고 있는 국가는 네덜란드, 영국 등 17개국이다.<sup>4,5)</sup>

경기도의 경우 16,000여개의 폐수배출업소가 있으며, 이 중 생태독성 적용대상 사업장은 500여개에 이르고 있다.

따라서 본 연구에서는 경기도에 위치한 1~5종 생태독성 적용사업장을 대상으로 물벼룩 생태독성 검사를 실시하였으며, 생태독성이 초과된 사업장의 방류수를 정밀 조사하여 업종별 산업폐수의 유해화학물질 배출 특성과 생태독성과의 상관관계를 파악하였다. 이를 통해 오염물질 저감을 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 연구방법

### 2.1 업종별 현황

경기도 남부지역 1~5종 생태독성 대상 사업장에 대한 현황을 table 1에 나타내었다.

경기도 남부지역 10개 시·군 35개 업종의 생태독성 대상 사업장은 265개소이며, 5종 사업장이 218개소로 대부분을 차지하고 있다.

Table 1. 생태독성 점검대상 사업장

| 구 분 | 계   | 정기 지도·점검 대상 |      |      |
|-----|-----|-------------|------|------|
|     |     | 우수관리        | 일반관리 | 중점관리 |
| 계   | 265 | 125         | 117  | 23   |
| 1종  | 14  | 11          | 2    | 1    |
| 2종  | 7   | 2           | 2    | 3    |
| 3종  | 9   | 7           | 2    | -    |
| 4종  | 17  | 11          | 4    | 2    |
| 5종  | 218 | 94          | 107  | 17   |

이중 2013년 3월부터 11월까지 정기 지도·점검을 실시하였던 88개 사업장을 실험대상으로 하였으며 업종별 검사현황을 table 2에 나타내었다.

Table 2. 업종별 생태독성 검사현황

| 구분 | 계  | 1종 | 2종 | 3종 | 4종 | 5종 |
|----|----|----|----|----|----|----|
| 계  | 88 | 9  | 3  | 6  | 10 | 60 |

시료는 냉장상태로 운반하고 분석 때까지 냉장보관(4 ℃ 이하)하였으며 시료채취 후 36시간 이내에 독성시험을 실시하였다. 독성시험과 함께 원인물질을 파악하고자 폐수 배출허용기준 항목인 BOD, COD, SS, T-N, T-P, N-H, ABS, F, Cu, Cd, Pb, Cr, Cr<sup>+6</sup>, Hg, As, Mn, Fe, Zn, Se, Ba, Ni, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 클로로포름, 벤젠, 사염화탄소, 디클로로메탄, 1,1-디클로로에틸렌, 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름, 1,2-디클로로에탄, 페놀, 시안은 수질오염공정시험기준에 따라 분석하였으며, 그 외 온도, pH, DO, 전기전도도는 현장측정기 YSI 556-MPS, 경도, 암모니아성질소와 잔류염소는 간이측정기 HI-93735(비색법), HI-93733(비색법), HI-95701(비색법)을 이용하여 분석하였다.

## 2.2 생태독성 평가방법

시험에 사용한 물벼룩은 *Daphnia magna*로 국립환경과학원으로부터 분양받았다. 시험생물 준비 및 생태독성 평가방법은 수질오염공정시험기준 제49항 물벼룩을 이용한 급성독성 시험법에 따라 수행하였다.

시험수는 원수(100 %), 50, 25, 12.5, 6.25 %로 준비하였으며, 실험용액 50 ml에 물벼룩 5마리씩 주입하였다. 이때 희석수는 물벼룩 배양용액을 사용하였다. 대상 실험종인 물벼룩(*Daphnia magna*)의 배양조건은 온도는( $20 \pm 2$  °C)이고 낮과 밤을 타이머가 설치된 조명을 통해 각 16시간, 8시간을 맞추었으며 광 조건은 1,000 Lux이하로 하였다. 먹이는 주먹이인 *Chlorella Sp.*( $5 \times 10^8$ )를 1L 기준 2~6 mL/day, 보조먹이인 YCT는 1L 기준 0.4~1.2 mL/day로 공급하였다. 독성시험은 생후 2주 이상의 암컷 성체에서 태어난 24간 이내의 물벼룩을 선별하여 사용하였으며, 시험 중에는 먹이 공급을 하지 않았다.

물벼룩 독성시험의 정도관리(QA/QC)를 위해 기준 독성물질인 중크롬산칼륨(Potassium Dichromate,  $K_2Cr_2O_7$ )을 사용하여 반수영향농도(Effect Concentration of 50%,  $EC_{50}$ )인  $EC_{50}$ 이 0.9~2.1 mg/L 범위에 포함되는지 확인 한 후 본 실험을 수행하였다. 중크롬산칼륨을 이용한 독성확인 검사는 총 5회 수행하였으며, table 3에 결과를 나타내었다.

독성결과는 통계적 프로그램인 Trimmed Spearman-Kärber method를 사용하여 반수영향농도( $EC_{50}$ )를 산출하였다. 독성 값이 100 % 조건에서 50 %이하의 치사율을 나타내는 경우에 대해서는 공정시험법에서 제시하는  $0.02 \times$  유영저해율의 계산방법을 이용하여 산출하였으며, 생태독성 검사결과는 TU(Toxic Unit) =  $100/EC_{50}$ 으로 나타내었다.

Table 3. 중크롬산칼륨의 표준독성

| 실험 횟수               | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| $EC_{50}$<br>(mg/L) | 1.04 | 0.97 | 1.00 | 1.13 | 1.00 |

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 폐수 배출 특성 및 업종별 생태독성 부적합 현황

경기도 내 1~5종 생태독성 대상 사업장 중 88개 사업장에 대한 생태독성을 검사하였으며 1~2종 사업장은 12개, 3~5종 사업장은 76개소였다.

88개 사업장의 업종별 검사는 조미료 및 식품첨가물 제조시설 23건, 펄프·종이 및 종이제품 제조시설 10건, 금속 가공제품 제조시설 10건, 반도체 및 기타 전자부품 제조시설 9건, 의약품 물질 및 의약품 제조시설 7건, 병원시설 6건, 알콜음료 제조시설 4건, 합성수지 및 기타 플라스틱 물질 제조시설 4건, 섬유염색 및 가공시설 3건, 기타 비철금속 압연·압출 및 연신제품 제조시설 2건, 고무제품 및 플라스틱 제품 제조시설 2건, 폐수처리업의 폐수저장시설 및 폐기물처리업의 폐수발생시설 2건, 기타섬유제품 제조시설 2건, 기타 비금속 광물 제품 제조시설 1건, 방직 및 가공사 제조시설 1건, 석유정제품 제조시설 1건, 알루미늄 압연·압출 및 연신제품 제조시설 1건 이었다.

88개 사업장 중 부적합은 6개 사업장 이었으며 5종 사업장이 5개소, 4종 사업장이 1개소로 table 4에 나타내었으며 부적합 사업장에 대해서는 현장 방문하여 정밀조사를 실시하였다.

Table 4. 업종별 생태독성 검사결과

| 구 분 | 계  | 기준이내 | 기준초과 |
|-----|----|------|------|
| 계   | 88 | 82   | 6    |
| 1종  | 9  | 9    | -    |
| 2종  | 3  | 3    | -    |
| 3종  | 6  | 6    | -    |
| 4종  | 10 | 9    | 1    |
| 5종  | 60 | 55   | 5    |

부적합 6개 사업장의 업종은 금속가공제품 제조시설 1건, 조미료 및 식품첨가물 제조시설 1건, 반도체 및 기타 전자부품 제조시설 1건, 의약품 물질 및 의약품 제조시설 1건, 폐기물처리업의 폐수발생시설 1건, 병원시설 1건 이었으며 table 5에 부적합 업종과 생태독성 결과를 나타내었다.

Table 5. 생태독성 부적합 사업장 현황

| 업종(제조시설)              | 종별 | 지역 구분 | 결과(TU) | 기준(TU) |
|-----------------------|----|-------|--------|--------|
| 63)금속가공제품 제조시설        | 4종 | 가     | 4.4    | 2      |
| 12)조미료 및 식품첨가물 제조시설   | 5종 | 가     | 16이상   | 2      |
| 67)반도체 및 기타 전자부품 제조시설 | 5종 | 나     | 16이상   | 2      |
| 37)의료용 물질 및 의약품 제조시설  | 5종 | 가     | 16이상   | 2      |
| 75)폐기물처리업의 폐수발생시설     | 5종 | 나     | 3.7    | 2      |
| 74)병원시설               | 5종 | 나     | 9.1    | 2      |

88개 사업장의 생태독성 평가결과 TU=0인 사업장은 59개소, 0<TU<1인 사업장은 13개소, 1<TU<2 인 사업장은 10개소, TU>2인 사업장은 6개소로 나타났다.

### 3.2 업종별 폐수배출 특성 및 생태독성 평가

#### 3.2.1 금속가공제품 제조시설

해당 사업장은 강판(브레이크판, 냉매판)을 제조하는 4종 사업장으로 도금(아연, 알루미늄, 크롬)시설 및 산·알칼리처리시설( $H_2SO_4$ , KOH)공정에서 폐수가 발생된다. 폐수 발생량은 총 176.2  $m^3$ /일이며 이중 산·알칼리폐수는 124  $m^3$ /일, 크롬폐수는 22.1  $m^3$ /일, 시안폐수는 30.1  $m^3$ /일 으로 크롬 및 시안폐수는 1차 처리 후 산·알칼리폐수와 혼합되어 최종처리 된다.

방류수에 대한 일반 수질항목과 생태독성 검사 결과를 table 6에 나타내었다. 1차 분석 결과 생태독성 값은 4.4 TU로 초과되었으나 이외에 일반 수질항목은 배출허용기준 이내였다. 다만 Cu는 0.463 mg/L로 나타났으며, 물벼룩의  $EC_{50}$ (반수영향농도) 값이 Cu는 0.05 mg/L로 알려져 있어<sup>8)</sup> 생태독성 원인물질로 판단되었다.

Cu가 고농도로 배출되는 공정에 대하여 우선적으로 응집·침전 시킨 후 본 처리시설과 연계 처리하도록 하는 유입원 제어를 통해 구리를 저감하도록 하여 2차 분석시 Cu의 농도가 0.130 mg/L로 감소되었고, 비록 생태독성 값이 2.5 TU로 초과되긴 하였으나 크게 낮아지는 효과를 보였다.

생태독성 기준을 만족하기 위해 중금속 처리제

를 투입하여 저농도의 구리를 저감할 수 있도록 해당 사업장에 제안하였다.

Table 6. 금속가공제품 제조시설 방류수 분석결과

| 분석 항목                       | 1차     | 2차     |
|-----------------------------|--------|--------|
| 생태독성 (TU)                   | 4.4    | 2.5    |
| Temp. (°C)                  | 19.6   | 21.7   |
| pH                          | 6.9    | 6.9    |
| DO (mg/L)                   | 7.0    | 4.6    |
| Conductivity ( $\mu S/cm$ ) | 3312   | 2427   |
| Salinity (%)                | 0.17   | 0.12   |
| $NH_4-N$ (mg/L)             | 6.0    | 3.5    |
| Hardness (mg/L)             | 160    | 145    |
| COD (mg/L)                  | 20.6   | 17.0   |
| SS (mg/L)                   | 3.6    | 2.5    |
| T-N (mg/L)                  | 19.184 | 13.324 |
| T-P (mg/L)                  | 0.462  | 0.636  |
| F (mg/L)                    | 1.0    | 0.46   |
| Cu (mg/L)                   | 0.463  | 0.130  |
| Cr (mg/L)                   | 0.02   | ND     |
| Mn (mg/L)                   | 0.025  | 0.043  |
| Fe (mg/L)                   | 0.25   | 0.291  |
| Zn (mg/L)                   | 0.303  | 0.338  |
| Ba (mg/L)                   | 0.016  | 0.033  |
| Phenols (mg/L)              | 0.016  | 0.010  |
| Cyanides (mg/L)             | 0.026  | 0.020  |

#### 3.2.2 조미료 및 식품첨가물 제조시설

해당 사업장은 천연 및 혼합조제 조미료를 제조하는 5종 사업장으로 폐수 배출량은 36  $m^3$ /일, 오수배출량은 6.7  $m^3$ /일이다.

물리화학적 처리와 생물학적 처리를 하여 fig. 1과 같이 폐수처리를 하여 방류수를 배출하며, BOD, COD, SS는 특례지역 수질을 적용하고,

N-H, T-N, T-P는 가지역 수질을 적용한다. 방류수에 대한 일반 수질항목과 생태독성 검사결과를 table 7에 나타내었다.

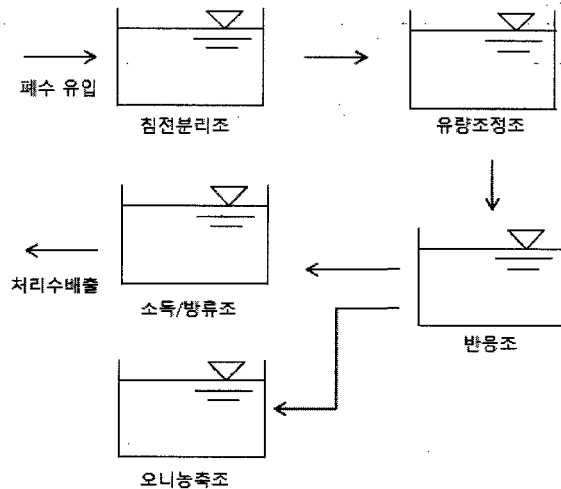


Fig. 1 조미료 및 식품첨가물 제조시설의 폐수 처리공정도

해당 사업장은 주변 지하수를 용수로 사용하고 있으며, 원료세척에 25 m<sup>3</sup>/일, 제품가공 및 용기 세척에 10 m<sup>3</sup>/일, 청소 및 생활용수에 10 m<sup>3</sup>/일이 사용되고 있다.

1차 분석 결과 생태독성 값이 16 TU 이상으로 초과되었고 잔류염소 농도가 19.4 mg/L로 나타나 염소소독이 생태독성 초과인 원인이라고 판단되었다.

염소소독은 조미료 및 식품첨가물 제조시설 공정 중 사용되거나 생물학적 처리 후 대장균 사멸을 위해 소독공정에서 주로 사용하며 trihalomethane(THM)과 같이 인간 및 수생태계에 위협을 줄 수 있는 2차 부산물인 잔류염소가 생성된다.<sup>7)</sup>

소독시 염소 사용방법 외 고도처리인 자외선소독, 오존살균 등 대체방법이 있으나 설치비용이 비싸고, 유지관리 비용도 많이 소요된다는 단점 때문에 가격이 저렴하고, 혼합이 쉽고, 모니터링이 쉬운 염소주입 소독을 많이 사용하고 있는 실정이다.<sup>7)</sup>

Table 7. 조미료 및 식품첨가물 제조시설 방류수 분석결과

| 분석 항목                     | 1차     | 2차    | 3차    |
|---------------------------|--------|-------|-------|
| 생태독성 (TU)                 | 16<    | 4.8   | 0.7   |
| Temp. (°C)                | 19.7   | 23.5  | 22.5  |
| pH                        | 7.7    | 7.9   | 7.5   |
| DO (mg/L)                 | 11.3   | 10.1  | 8.6   |
| Conductivity (μs/cm)      | 166    | 114   | 117   |
| Salinity (%)              | ND     | ND    | ND    |
| Residual chlorine (mg/L)  | 19.4   | 0.81  | 0.1   |
| NH <sub>4</sub> -N (mg/L) | 1.1    | 1.0   | 1.8   |
| Hardness (mg/L)           | 42     | 67    | 12    |
| BOD (mg/L)                | 0.9    | 0.5   | 1.0   |
| COD (mg/L)                | 1.8    | 0.9   | 1.9   |
| SS (mg/L)                 | 0.4    | 0.4   | 0.5   |
| T-N (mg/L)                | 1.284  | 1.234 | 2.088 |
| T-P (mg/L)                | 0.147  | 0.058 | 0.219 |
| Cu (mg/L)                 | 0.009  | ND    | 0.008 |
| Fe (mg/L)                 | 0.100  | 0.036 | 0.152 |
| Zn (mg/L)                 | 0.146  | 0.195 | 0.217 |
| Chloroform (μg/L)         | 72.771 | ND    | ND    |
| Phenols (mg/L)            | 0.015  | 0.016 | 0.012 |

해당 사업장은 공장을 이전하고 폐수 배출시설을 새로 설치하는 과정에서 운영 미숙으로 염소 주입을 과다하게 하여 생태독성에 영향을 미친 것으로 판단된다. 기술지원 후 2차 분석시 염소 주입량을 줄인 결과 방류수의 잔류염소 농도가 0.81 mg/L로 감소되었으나 생태독성은 4.8 TU로 배출허용기준을 초과하였다.

생태독성 배출허용기준을 만족하기 위해서는 방류수의 잔류염소 농도를 0.2 mg/L이하로 유지될 수 있도록 염소 투입량을 조절하였고, 염소 접촉조 후단에 일정시간 포기를 할 수 있는 탈염소조의 가동시간을 늘렸다.

이후 3차 분석결과 잔류염소 농도가 0.1 mg/L로 감소되었으며 생태독성 값도 배출허용기준을 만족하는 0.7 TU로 조사되었다.

향후 염소소독 외 자외선소독, 오존 살균 등 대체 소독 시설을 설치 운영하도록 제안하였다.

### 3.2.3 반도체 및 기타 전자부품 제조시설

해당 사업장은 전자부품, 영상, 음향 및 통신장비를 제조하는 5종 사업장으로 폐수 배출량은 1

m<sup>3</sup>/일로 소규모 사업장이다.

Zn을 주원료로 생산된 제품을 세척하는 세척수가 주요 발생원으로 나지역 수질기준을 적용한다. 방류수에 대한 일반 수질 항목과 생태독성 검사 결과를 table 8에 나타내었다.

Table 8. 반도체 및 기타 전자부품 제조시설 방류수 분석결과

| 분석 항목                     | 1차     | 2차    | 3차    |
|---------------------------|--------|-------|-------|
| 생태독성 (TU)                 | 16<    | 1.8   | 0     |
| Temp. (°C)                | 25.2   | 26.2  | 17.2  |
| pH                        | 6.0    | 8.1   | 7.4   |
| DO (mg/L)                 | 5.9    | 5.0   | 5.0   |
| Conductivity (μs/cm)      | 730    | 1766  | 1396  |
| Salinity (%)              | 0.04   | 0.09  | 0.07  |
| Residual chlorine (mg/L)  | 0.02   | ND    | ND    |
| NH <sub>4</sub> -N (mg/L) | 45     | 0.9   | 0.3   |
| Hardness (mg/L)           | 155    | 170   | 160   |
| COD (mg/L)                | 19.8   | 55.7  | 43.7  |
| SS (mg/L)                 | 14.4   | 5.2   | 8.0   |
| T-N (mg/L)                | 45.739 | 0.376 | 0.590 |
| T-P (mg/L)                | 1.722  | 0.013 | ND    |
| F (mg/L)                  | 62.0   | 1.47  | 0.2   |
| Mn (mg/L)                 | 0.080  | 0.010 | 0.076 |
| Fe (mg/L)                 | 0.080  | ND    | 0.039 |
| Zn (mg/L)                 | 90.3   | 1.048 | 0.245 |
| Ba (mg/L)                 | 0.019  | 0.093 | 0.025 |

분석결과 Zn이 90.3 mg/L로 생태독성 초과 원인물질로 판단되었으며 오염물질배출항목에 Zn이 포함되어 있지 않아 제대로 관리가 되지 않고 있었다.

물벼룩의 EC<sub>50</sub>(반수영향농도, 24 hr) 값은 Zn 0.5 mg/L로 알려져 있어<sup>8)</sup> 응집침전을 하여 방류수의 Zn의 농도를 1 mg/L이하로 유지하도록 하였다.

폐수 발생량이 많지 않아 반응조 전단에 fig 2와 같이 집수조를 설치하여 폐수를 모았다가 주 1회 반응조로 보내 처리하도록 유도 하였다. 3차 분석결과 Zn은 0.245 mg/L로 저감되었고 생태독성 값도 배출허용기준을 만족하는 0 TU로 조사되었다.

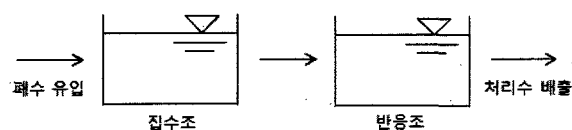


Fig. 2 반도체 및 기타전자부품 제조시설의 폐수 처리공정도

### 3.2.4 의료용 물질 및 의약품제조시설

해당 사업장은 의약품, 의료용 화합물 및 생약 제제를 제조하는 5종 사업장으로 폐수 배출량은 5.0 m<sup>3</sup>/일 이다.

원료 의약품을 혼합, 제조한 용기를 세척하는데 3.05 m<sup>3</sup>/일, 바닥 청소수로 1.95 m<sup>3</sup>/일이 사용되고 있으며 물리화학적 처리와 생물학적 처리를 하여 방류수를 배출하고 있다.

방류수에 대한 일반 수질항목과 생태독성 결과를 table 9에 나타내었으며 1, 2차 모두 방류수의 생태독성이 16 TU 이상으로 배출허용기준을 초과하였으나 생태독성 원인물질이 될 만한 배출항목은 찾을 수 없었다.

Table 9. 의료용 물질 및 의약품제조시설 방류수 분석결과

| 분석 항목                     | 1차    | 2차     |
|---------------------------|-------|--------|
| 생태독성 (TU)                 | 16<   | 16<    |
| Temp. (°C)                | 12.7  | 16.8   |
| pH                        | 7.6   | 8.3    |
| DO (mg/L)                 | 12.2  | 9.8    |
| Conductivity (μs/cm)      | 261   | 750    |
| Salinity (%)              | 0     | 0.04   |
| Residual chlorine (mg/L)  | 0.11  | 0.04   |
| NH <sub>4</sub> -N (mg/L) | 3.7   | 11.3   |
| Hardness (mg/L)           | 57    | 79     |
| COD (mg/L)                | 15.6  | 19.4   |
| SS (mg/L)                 | 24.5  | 38.4   |
| T-N (mg/L)                | 4.652 | 12.243 |
| T-P (mg/L)                | 0.297 | 0.290  |
| N-H(광) (mg/L)             | 0.6   | 0.5    |
| N-H(동) (mg/L)             | 1.5   | 1.3    |
| F (mg/L)                  | 0.54  | ND     |
| Cu (mg/L)                 | 0.013 | 0.015  |
| Mn (mg/L)                 | 0.019 | 0.023  |
| Fe (mg/L)                 | 0.508 | 0.341  |
| Zn (mg/L)                 | 0.485 | 0.289  |
| Chloroform (μg/L)         | 5.444 | ND     |
| Phenols (mg/L)            | 0.026 | 0.025  |

다만, 폐수 배출허용기준 항목 이외에 원료로 사용되는 의약품, 항생제등이 생태독성에 영향을 미쳤을 것이라 사료되어져 향후 의약품, 항생제에 대한 생태독성 영향평가가 필요하다고 판단된다. 또한 환경 중 의약품물질의 배출로 인하여 민감한 인구집단에 불필요한 노출이 발생할 수 있고, 생태계의 교란이 나타날 수 있으며, 항생제 내성균의 출현도 우려되어 일부 다빈도 의약품물질에 대한 생태 위해성 평가가 진행되고 있으나, 의약품물질의 혼합노출 조건이나 생태계에서의 중간 상호작용에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.<sup>6)</sup>

해당 사업장은 생태독성을 저감하기가 어려워 방류수를 하천으로 방류하지 않고 하수종말처리장으로 관로를 연결하여 처리하도록 하여 간접적으로 생태독성 문제를 해결하도록 하였다.

### 3.2.5 폐기물처리업의 폐수발생시설

해당 사업장은 폐기물(세차장 폐수슬러지)을 위탁 처리하는 5종 업체로 폐수 배출량은 30 m<sup>3</sup>/일 이다.

Table 10. 폐기물처리업의 폐수발생시설 방류수 분석결과

| 분석 항목                     | 1차     | 2차     |
|---------------------------|--------|--------|
| 생태독성 (TU)                 | 3.7    | 0      |
| Temp. (℃)                 | 11.8   | 6.9    |
| pH                        | 7.5    | 7.8    |
| DO (mg/L)                 | 13.0   | 16.4   |
| Conductivity (μs/cm)      | 6818   | 712    |
| Salinity (%)              | 0.37   | 0.03   |
| Residual chlorine (mg/L)  | 0.04   | ND     |
| NH <sub>4</sub> -N (mg/L) | 155    | 14.6   |
| Hardness (mg/L)           | 185    | 125    |
| COD (mg/L)                | 35.9   | 46.7   |
| SS (mg/L)                 | 58.7   | 47.8   |
| T-N (mg/L)                | 1312.9 | 15.843 |
| T-P (mg/L)                | 0.311  | 0.325  |
| F (mg/L)                  | 2.0    | 0.33   |
| Cu (mg/L)                 | 0.081  | 0.033  |
| Mn (mg/L)                 | 1.075  | 0.173  |
| Fe (mg/L)                 | 2.143  | 1.317  |
| Zn (mg/L)                 | 0.519  | 0.112  |
| Phenols (mg/L)            | 0.040  | 0.021  |
| Cyanides (mg/L)           | 0.019  | 0.010  |

폐수슬러지를 기계적 처리(탈수, 건조)한 여액을 물리화학적 처리를 하여 방류하며 방류수에 대한 일반 수질항목과 생태독성 검사결과를 table 10에 나타내었다.

1차 분석결과 고농도 T-N의 일시적인 유입으로 폐수처리가 미흡하여 고농도 NH<sub>4</sub>-N가 생태독성 초과 원인으로 판단되었다. 일시적 고농도 폐수 유입시 별도 차집 후 본 폐수에 정량적으로 연계 처리하여 폐수처리 효율을 높여 적정 처리되도록 하였다.

2차 분석결과 NH<sub>4</sub>-N이 32.0 mg/L로 저감되었으며 생태독성 값도 0 TU로 배출허용기준 이내로 저감되었다. 향후 고농도 폐수 유입시 모니터링을 지속적으로 하여 폐수처리에 문제가 없도록 제안하였다.

### 3.2.6 병원시설

해당 사업장은 종합병원으로 5종 사업장이며 폐수 배출량은 26 m<sup>3</sup>/일로 소규모이다.

Table 11. 병원시설 방류수 분석결과

| 분석 항목                     | 1차     | 2차     |
|---------------------------|--------|--------|
| 생태독성 (TU)                 | 9.1    | 0      |
| Temp. (℃)                 | 19.2   | 19.3   |
| pH                        | 8.1    | 7.9    |
| DO (mg/L)                 | 9.0    | 9.0    |
| Conductivity (μs/cm)      | 1151   | 1089   |
| Salinity (%)              | 0.05   | 0.05   |
| Residual chlorine (mg/L)  | 0.64   | 0.01   |
| NH <sub>4</sub> -N (mg/L) | 18.0   | 12.2   |
| Hardness (mg/L)           | 85     | 80     |
| BOD (mg/L)                | 2.0    | 4.3    |
| COD (mg/L)                | 24.0   | 18.5   |
| SS (mg/L)                 | 36.5   | 38.0   |
| T-N (mg/L)                | 20.816 | 16.471 |
| T-P (mg/L)                | 0.159  | 0.162  |
| ABS (mg/L)                | 2.68   | 4.43   |
| F (mg/L)                  | 0.037  | ND     |
| Mn (mg/L)                 | 0.449  | 0.052  |
| Fe (mg/L)                 | 0.179  | 0.133  |
| Zn (mg/L)                 | 0.079  | 0.027  |
| Ba (mg/L)                 | 0.396  | 0.017  |
| Cyanides (mg/L)           | 0.019  | ND     |
| 총대장균군 (개/mL)              | 0      | 0      |

수술실, 임상병리실 등에서 발생하는 폐수를 물리화학적 처리를 하여 방류하며 방류수에 대한 일반 수질 항목과 생태독성 검사 결과를 table 11에 나타내었다.

1차 분석결과 생태독성이 9.1 TU로 초과되었고 잔류염소 농도가 0.64 mg/L로 나타나 염소소독에 의해 생태독성 값이 초과한 것으로 판단되었다. 생태독성 배출허용기준을 만족하기 위해서는 방류수의 잔류염소 농도를 0.2 mg/L이하로 유지 될 수 있도록 염소 투입량을 조절하였고, 2차 분석결과 잔류염소 농도가 0.01 mg/L로 감소되었으며 생태독성 값도 배출허용기준을 만족하는 0 TU로 조사되었다.

향후 염소소독 외 자외선소독, 오존 살균 등 대체 소독 시설을 설치 운영하도록 제안하였다.

#### 4. 결론

경기 남부지역 1~5종 사업장 88개소를 대상으로 물벼룩(*Daphnia magna*)에 의한 생태독성 평가를 실시하였으며, 생태독성 값이 초과된 사업장의 방류수를 대상으로 정밀조사 후 원인물질을 파악하였다.

그 결과 6개소가 배출허용기준을 초과하였으며, 4종 사업장 1개소, 5종 사업장은 5개소가 초과하였다. 부적합 업종의 생태독성 유발물질은 의료용 물질 및 의약품 제조시설은 항생제류, 조미료 및 식품첨가물 제조시설은 잔류염소, 반도체 및 기타 전자부품 제조시설은 중금속류(Zn), 금속가공제품 제조시설은 중금속류(Cu), 폐기물 처리업의 폐수발생시설은 암모니아성 질소, 병원 시설은 잔류염소가 주요 원인으로 나타났다.

업종별 산업폐수의 유해화학물질 배출특성과 생태독성과의 상관관계를 파악하여 오염물질 저감을 위한 기초자료 제공으로 생태독성 부적합 업체에 폐수처리시설 개선 및 운영관리를 최적화하여 경제적 절감을 할 수 있도록 도왔으며, 산업폐수의 수생태계 위해성 저감을 유도하여 수질 개선에 기여하고자 하였다.

#### 참고문헌

1. Kim EH, Jun YR, Jo H, Shim K, Jung J. Toxicity identification in metal plating effluent; Implications in establishing effluent discharge limits using bioassays in Korea. Mar Pollut Bull. 2008; 57(6-12):637-644.
2. Ryu T, Cho J, Kim K, Yang C, Toung K, Yoon J, Choi K. Ecotoxicity test of wastewater by a battery of bioassay and toxicity identification evaluation. Kor J Environ Health. 2010; 25(3): 207-214
3. Korea MOE. Toxicity Characterization of industrial effluents toxicity identification evaluation and TIE and TRE(II); 2009
4. Korea MOE. Toxicity Characterization of industrial effluents toxicity identification evaluation and TIE and TRE(III); 2010
5. Oh K, Kim J, Kim W, Lee S, Yoon H, Lee S. Ecotoxicity assessment of industrial effluent in Korea. Kor J Water Qual. 2006; 22(1): 37-44.
6. 최경호(2012). 의약품의 생태독성 영향 및 생태위해성 평가, 환경독성보건학회, pp. 51-53
7. 김상훈 외 3인(2010). 공공처리장에서 사용하는 살균소독제와 생태독성과의 상관관계. 한국물환경학회지, pp.131-132
8. 환경부(2009~2010). 생태독성 저감 기술지원 사례집(I~IV)
9. 조원실 외 2인(2011). 경기도 지역 산업시설 방류수 생태독성 영향 평가. 환경보건학회지, 37(2), pp. 113-123.
10. 황선민 외 8인(2010). 업종별 생태독성 배출특성 조사연구, 한국물환경학회, pp.185-186
11. 우정식 외 6인(2012). 물벼룩을 이용한 하천 및 공단배수의 생태독성 조사연구, 한국물환경학회 pp.33-34

## 미세조류 · 세균 Consortium의 빛 파장별 하수 고도처리 특성

강동한 · 문희천 · 장영호 · 김종수 · 김미정 · 오조교 · 이정복  
수질화학팀

### Advanced Wastewater Treatment with Microalgae-bacteria Consortium at Different Light Wavelengths

Dong-Han Kang, Hee-Chen Moon, Young-Ho Jang, Jong-Su Kim, Mi-Jung Kim,  
Jo-Gyo Oh, Jung-Bok Lee  
*Water Chemistry Team*

**Abstract :** We investigated the possibility of application of algal-bacterial consortium for conventional activated sludge process and property of wastewater treatment performance using photobioreactors, irradiated with various colored LEDs such as blue, red, green and white. As the results, the occupancy of algal biomass in algal-bacterial consortium at each bioreactor was showed by the order of red > white > blue > green under DO 7.0 mg/L of constant aeration. All photobioreactors showed higher removal rates of total nitrogen and phosphorus than those of control bioreactor as 13.4% - 26.8% and 18.4% - 35.8% respectively. Especially, the highest removal rate of nutrients and occupancy of algal biomass was showed at red color. Blue light, shows the highest settleability. Alkalinity of all photobioreactors was higher than that of control about 10.2% - 17.8% as CaCO<sub>3</sub>. It may be due to recovery of alkalinity by photosynthesis of algae. This result means that wastewater treatment process with microalgal-bacterial consortium can be a cost-effective process for post-processing with chemical coagulation and enhance the buffer ability of effluent for aquatic ecosystem.

**Key Word :** Microalgae-Bacteria Consortium, LED, PBR(Photobioreactor), Activated Sludge Process

**요약 :** 본 연구에서는 활성슬러지 공법의 폭기조에서 조류 · 박테리아 consortium의 빛 파장별 하수 처리 특성을 파악하였다. DO 7.0 mg/L 이상에서 조류 · 박테리아 consortium은 red, white, blue 및 green 순서로 조류 점유율이 높았다. 하수 원수에 빛을 조사하여 자생 조류를 성장시킨 경우 영양염류 제거율이 모든 빛 파장에 대해 향상되었으며 파장별로 T-N 제거율은 빛을 조사한 반응기에서 13.4% ~ 26.8%, T-P의 경우 18.4% ~ 35.8%가 향상되었다. 이를 통해 짧은 체류시간으로 운전되는 기계적 폭기 조건의 공정에서 consortium 공정이 매우 유용하게 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 빛 파장 종류별로는 red LED를 조사한 반응기의 영양염류 제거율과 조류 바이오매스 점유율이 가장 높고 green LED 조사한 반응기가 가장 낮았다. 반면 blue LED를 조사한 반응기는 침강성이 가장 양호하게 나타났다. 조류의 광합성으로 인해 처리수에서 알칼리도가 빛 파장별로 10.2% ~ 17.8% 회복되었으며 응집공정의 화학약품 투입량 절감 및 수생태계의 완충 능력 유지에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

**주제어 :** 미세조류 · 바이오매스 킨소시엄, LED, 광생물반응기, 활성슬러지 공정



## 1. 서론

미세조류는 적절한 범위의 수온, 이산화탄소, 영양 물질과 빛이 존재할 경우 하천, 호수 등의 담수 또는 해수 등의 수체에서 빠르게 증식하여 녹조, 적조와 같은 환경 문제를 야기할 수 있다(Donaghay, 1997).

공공수역에서 발생하는 조류의 과다 증식은 조류 독소에 의한 상수원 안전성 위협, 수생태계와 공공 수역 주변의 생활환경 악화 등의 피해를 일으킨다(Anderson, 2002). 온실가스 배출에 따른 지구 온난화, 폭염, 폭우로 인한 비점오염 유출량 증가 등으로 공공수역 조류 이상 증식 문제는 심각해지고 있다. 이와는 반대로 조류를 이용한 바이오에너지 생산, 이산화탄소 고정, 식의약품 생산, 사료 및 비료로의 활용 등 유용한 이용을 위한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다(Schenk, 2008).

생활하수는 영양 염류, 비타민, 미량 영양소 등이 다량 함유되어 있고 동절기에도 미생물 성장이 가능한 수온을 유지한다(Rawat, 2011) 따라서 하수를 미세조류 생산을 위한 기질로 이용하면 영양염류 제거, 유용한 바이오매스 확보, 광합성에 따른 이산화탄소 고정과 용존 산소 공급의 효과를 기대할 수 있다(Park, 2011)

하수 성분을 조류의 기질로 활용하고자 하는 연구는 세계적으로 매우 활발하게 진행되고 있다(Park, 2011; Rawat, 2011). 그러나 지금까지 개발된 기술로는 미세조류를 이용하여 다량의 하수를 처리하기에는 많은 제약들이 존재한다. 특히, 탁한 매질에서의 빛 투과도 저해, 동절기 저수온에 따른 생장을 저하, 원생동물 등 포식자에 의한 조류 섭식, 박테리아·조류 consortium 항상성 유지, consortium 바이오매스의 비용-효율적 수확 등은 해결해야 할 과제로 남아있다(Chen, 2011). 이러한 문제를 해결하기 위한 다양한 시도의 연구가 이루어지고 있으며, 빛의 효율적 조사를 위한 광반응기 설계·제작, 유전학적 조류 개량, 조류의 침강성 개선을 위한 약품 개발 등이 진행되고 있다.

특히, 미세조류와 박테리아의 안정적인 공생관계에 대한 이해는 조류의 대량 생산과 안정적인 영양 염류 제거를 위해 반드시 필요하다. 일반적으로 이용되고 있는 활성슬러지 공정은 호기성 종속영양 미생물 및 질산화 박테리아의 빠른 생장을 위해 기계적 폭기를 함으로써 짧은 수리학적 체류시간(HRT)에서도 대량의 하수를 처리할 수 있다. 기계적 폭기는 조류·박테리아 consortium 바이오매스에 대해 중요한 생태학적 영향을 유발할 것으로 사료된다(Park, 2011).

통상적인 활성슬러지 공정은 용존산소 2.0 mg/L ~ 4.0 mg/L 범위에서 운전된다. 이러한 운전 조건에서의 조류·박테리아 consortium의 생태학적 거동 및 하수 고도처리 특성에 대한 이해는 활성슬러지 공정의 폭기조에서 미세조류를 이용한 고도처리와 슬러지의 유용한 활용 분야에 매우 중요하다.

본 연구에서는 기계적 폭기 조건에서 실제 생활하수를 기질로 미세조류·박테리아 consortium 바이오매스를 배양함으로써 활성슬러지 공정의 폭기조에서 조류 바이오매스의 대량 생산 가능성을 평가하고자 하였다. 또한 빛 파장별 미세조류·박테리아 consortium의 생장 및 하수 고도처리 특성을 이해하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험장치 구성

빛의 파장대별 차이를 평가하기 위해 각기 다른 파장의 LED를 장착한 유효용량 12L의 실험실규모 광생물반응기 4개와 대조반응기를 제작하여 경기도 용인시에 소재한 Y하수처리장에 설치하였다. Y 하수처리장 침사지에서 생활하수를 채수하여 직경 75  $\mu\text{m}$ 의 체로 협잡물을 제거한 후 연구용 원수로 이용하였다. 온도에 따른 오차를 배제하기 위해 수온은 25℃로 유지하였다. 미세조류 배양을 위한 광원은 선택적 파장의 조사가 용이한 LED를 선정하였으며 아크릴 반응기 외부 벽면에 부착하였다. 반응기별 동일 광량을 일정하게 조사하기 위해

전류 조절 장치를 제작하여 LED에서 조사되는 광량을 조정하였다. 또한 광원부에 부착되는 미세조류, 박테리아, 이물질 등의 빛 차단에 따른 광량 손실을 방지하기 위해 광생물반응기 내부 벽면을 청소하는 skimmer를 설치하여 연속적으로 이물질을 제거하였다. 또한 외부 빛에 의한 간섭을 배제하기 위해 반응기 외부에 검은색 천을 설치하였으며 Fig. 1에 LED가 부착된 반응기 모식도를 나타내었다.

각각의 반응기에 부착된 LED는 450-460  $\mu\text{m}$ 의 청색광, 670-680  $\mu\text{m}$ 의 적색광, 550-560  $\mu\text{m}$ 의 녹색광, 혼합 파장대의 흰색광으로 구성되었다. LED는 0.2W 소비전력의 칩을 64개 장착한 폭 3cm, 길이 40cm의 얇은 막대 형상으로 제작하여 광량  $1,310\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{s}$ 을 조사하였다. 광량은 Delta OHM(made by Italy) 측정기를 이용하여 아크릴 반응기 내부 표면에서 실시하였다.

빛이 조사되는 4개의 반응기와 달리 대조 반응기에는 LED를 장착하지 않았으며 빛이 조사된 반응기와의 비교를 위해 빛을 제외한 모든 운전 조건은 동일하게 하였다.

Table 1에는 반응기의 설계 제원을 나타내었다. 반응기는 높은 빛 투과도를 얻기 위해 아크릴 재질로 하였으며 두께는 5 mm로 하였다.

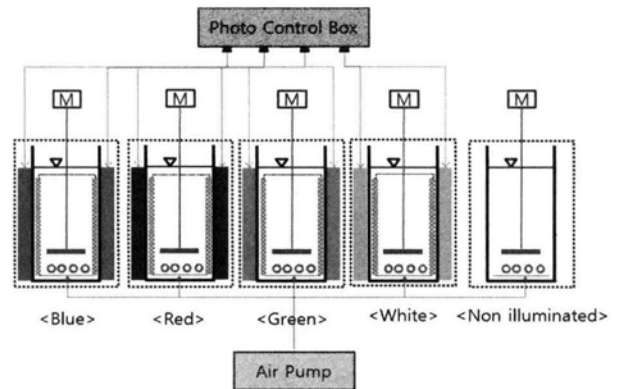
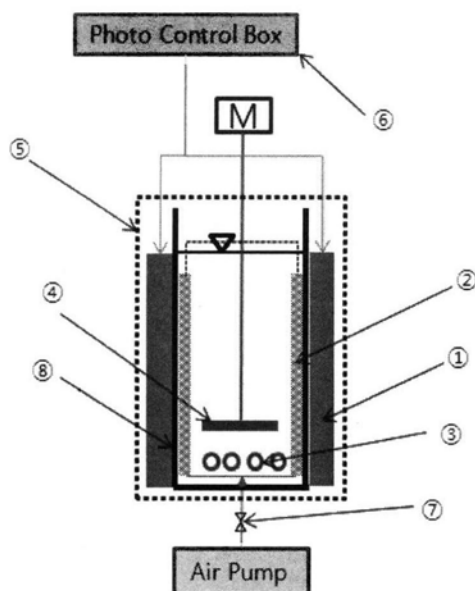


Fig. 1. Schematic Diagram of Single Reactor and treatment system.

① LED lamp, ② skimmer ③ air bubble ④ mixer ⑤ Dark Material ⑥ light intensity controller ⑦ air regulator ⑧ reactor

Table 1. Dimensions of Reactor

| Items                        | Value         |
|------------------------------|---------------|
| Effective Volume             | 12.4 L        |
| Diameter                     | 20 cm         |
| Height(effective)            | 50 cm (40 cm) |
| Thickness of Acrylic Reactor | 5 mm          |

## 2.2 Lab Scale 반응기 운전 및 시료 분석

본 연구는 2013년 8월 31일부터 2013년 10월 24일까지 54일간 수행하였으며 외부에서 인위적으로 조류를 주입하지 않고 LED를 조사하여 하수에 자생하는 미세조류를 성장시켜 조류 · 박테리아 consortium을 순차적으로 형성시켰다. 조류 · 박테리아 바이오매스의 유실을 방지하기 위해 하수는 3일 간격으로 1시간 침전 후 상등수 8L를 버리고 하수 원수 8L를 주입함으로써 HRT 4.65일로 운전하였다. 생산된 biomass에서 매일 600 mL를 폐기함으로써 SRT를 20.7일로 유지하였다.

LED는 침전, 배출, 원수 주입 단계를 제외한 모든 조건에서 항상 조사하였다. 기계적 폭기 조건에서의 조류 성장 가능성을 평가하기 위해

용존 산소는 모든 반응기에 대해 포화 농도에 가깝게 유지하였다. 수온은 냉난방기를 이용해 25℃ 조건을 유지하였으며 매일 일정한 시간에 DO, pH, 수온, 전기전도도를 측정하였다. 연구 기간 동안 매일 1회씩 하수 원수 및 슬러지를 채취하여 공극 0.45  $\mu\text{m}$ 의 유리섬유 여지로 여과한 후 용존물질을 분석하였으며, 하수 원수와 T-N, T-P, MLSS, MLVSS는 여과하지 않고 분석하였다. 현장에서 신속하게 측정해야 하는 항목인 DO, 수온, 전기전도도, pH는 YSI 550 휴대용 측정기를 이용하여 매일 측정하였다. BOD<sub>5</sub>, SS, T-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>x</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N, T-P, PO<sub>4</sub>-P, Chl-a 항목은 수질오염공정시험기준(환경부, 2012)에 따라 실시하였다. 알칼리도는 지시약으로 메틸오렌지를 사용하고 0.02N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 적정하여 총알칼리도를 측정하였다. Table 2에 운전 조건을 표시하였다.

Table 2. Operating Conditions

| Items                 | Value      |
|-----------------------|------------|
| Water temp.           | 25℃ ± 1.0℃ |
| HRT                   | 4.6 d      |
| SRT                   | 20.7 d     |
| Lightening time       | 24 hr/d    |
| Speed of skimmer      | 2 rpm      |
| Mixing speed          | 200 rpm    |
| Frequency of sampling | 1 time/d   |

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유입수 성상 및 현장 측정 항목

Y 하수처리장은 신도시 지역에 소재하고 있으며 분류식으로 하수를 차집하고 있다. Table 3에 연구 기간 동안의 유입하수 성상을 나타내었으며 SS를 제외한 항목은 전형적인 도시하수의 범위인 것으로 나타났다.

Table 3. Characteristics of Influent Wastewater

| Contents           | Average | Min.   | Max.   | SD    |
|--------------------|---------|--------|--------|-------|
| BOD <sub>5</sub>   | 223.1   | 150.2  | 331.6  | 67.7  |
| SS                 | 121.2   | 95.2   | 145.28 | 16.7  |
| TN                 | 41.996  | 37.063 | 48.421 | 3.443 |
| NO <sub>2</sub> -N | 0.065   | 0.008  | 0.274  | 0.091 |
| NO <sub>3</sub> -N | 0.151   | 0.008  | 0.390  | 0.111 |
| TP                 | 4.519   | 3.758  | 5.705  | 0.722 |
| Alk.               | 198.9   | 152.0  | 244.0  | 13.7  |

조류·박테리아 consortium 반응기의 SRT 유지를 위해 매일 600 mL의 바이오매스를 일정한 시각에 폐기하였으며 DO, pH, 수온, 전기전도도를 측정하였다. DO를 모든 반응기에서 포화 농도에 가까운 7.3 ~ 7.8 mg/L로 유지함으로써 고농도 용존 산소 조건에서 조류·박테리아 consortium의 생태적 안정성에 대해 평가하였다. 각 반응기의 평균 온도는 25.4℃ ~ 26.3℃ 범위에서 안정적으로 운전하였다. 반면, pH는 빛이 조사된 반응기와 대조 반응기에서 분명한 차이를 보였다. 즉, 빛을 조사한 반응기의 pH는 7.2 ~ 7.4 범위로 운전 되었으나 대조 반응기의 pH는 6.9로서 상대적으로 낮았다. 이는 광합성 과정에서 이산화탄소를 섭취하고 OH<sup>-</sup> 이온을 배출하는 조류의 독립영양적 특성에 기인하는 것으로 판단된다.

Table 4. Measured Data from On Site Consortium Reactor.

| Contents                                      |      | Control      | Blue  | Red   | Green | White |
|-----------------------------------------------|------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| Temp.<br>(℃)                                  | Ave. | <u>26.3</u>  | 25.7  | 24.9  | 25.5  | 24.9  |
|                                               | Std  | <u>0.6</u>   | 0.3   | 0.5   | 0.7   | 0.9   |
| Conductivity<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ) | Ave. | <u>514.1</u> | 477.6 | 476.4 | 501.3 | 489.0 |
|                                               | Std  | <u>13.3</u>  | 16.3  | 20.4  | 14.8  | 13.7  |
| pH                                            | Ave. | <u>6.9</u>   | 7.3   | 7.3   | 7.2   | 7.3   |
|                                               | Std  | <u>0.2</u>   | 0.2   | 0.1   | 0.0   | 0.1   |
| DO<br>(mg/L)                                  | Ave. | <u>7.3</u>   | 7.8   | 7.8   | 7.7   | 7.8   |
|                                               | Std  | <u>0.3</u>   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   |

전기전도도는 빛을 조사한 모든 반응기에서 대조 반응기에 비해 평균 2.5% ~ 7.3% 낮게 나타났다. 이는 미세조류가 성장하면서 하수 내 용존 이온을 섭취하였기 때문인 것으로 추정된다. Table 4에는 현장에서 측정한 항목의 평균과 표준편차를 나타내었다.

### 3.2 Algae-Bacteria Consortium 바이오매스

현재 혼합배양 상태에서 미세조류의 생체량을 직접적인 방법으로 정량하는 것은 매우 어려운 실정이다. 조류는 광합성에 필요한 색소를 함유하고 있는데, 그 색소의 양을 측정함으로써 조류의 생체량을 간접적으로 추정하는 방법을 일반적으로 이용하고 있다. 이와는 반대로 현미경을 이용하여 세포수를 직접 계수함으로써 수체내 조류의 개체수를 산정하기도 한다.

조류는 성장 및 영양단계에 따라 생체내 색소 함량의 변화가 크므로 광합성 색소를 이용한 조류 생체량 산정은 실제와 다른 조류 생체량을 나타낼 가능성이 높다. 미세조류의 Chl-a 함량과 바이오매스의 양 사이의 상관관계는 다음 식(1)과 같다.

$$\text{Algae Biomass (mg/L)} = 100 + 1.5 \times \text{Chl-a (mg/L)} \quad (1)$$

본 연구에서는 MLVSS를 측정하여 빛이 조사된 반응기와 대조반응기를 상호 비교하여 조류 생체량을 간접적으로 추정하였으며(식 (2)) 이를 이용하여 Chl-a 농도와 추정한 조류 바이오매스에 대해 상관관계를 분석하였다.

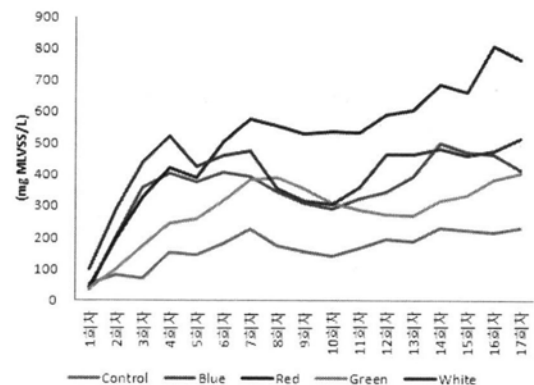
$$\text{Algae Biomass (mg/L)}$$

$$= \text{MLVSS under light} - \text{MLVSS of Control} \quad (2)$$

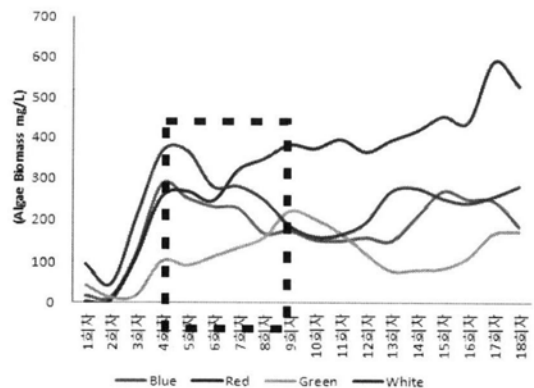
본 연구에서는 방류수내 BOD 성분이 거의 모두 생물학적으로 분해되었고  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도가  $0.3\text{mg/L}$  이하 농도까지 질산화된 것을 근거로 생물반응기 운전이 안정화된 이후 광 조사 반응기와 대조 반응기의 박테리아 바이오매스량 차이는 미미할 것으로 판단하여 식(2)를 사용하였다.

Fig. 2(a)에는 MLVSS 농도를 나타내었다. 반응기 운전 후 15일이 경과한 6회차 이후부터 MLVSS의 안정화가 진행되었으며 빛이 조사된 모든 반응기의 MLVSS가 대조 반응기보다 높은 MLVSS를 나타내었다. 빛 종류별 상대적

MLVSS 농도는 red LED, white LED, blue LED, green LED 순서로 높았다. Fig. 2(b)는 식(2)를 사용하여 산정한 조류 바이오매스량을 나타낸 것이다. 시료 채수 4회차 ~ 9회차 기간 동안 청색과 흰색 LED에서 바이오매스 감소 현상이 나타났다. 이 기간 동안 청색과 흰색 LED에서 유사한 경향의 Chl-a 농도 감소 현상이 나타났으며, 이는 청색과 흰색광이 고농도 바이오매스에서 강한 그림자 효과로 인해 빛 전달이 저해되어 조류 성장이 저해된 것으로 판단된다. 반면 Red LED가 조사된 반응기에서는 급격한 바이오매스 농도 변화가 나타나지 않았을 뿐만 아니라 지속적으로 가장 높은 농도를 유지하였다.



(a) MLVSS



(b) Algae biomass

Fig. 2. Concentrations of MLVSS and Algae biomass

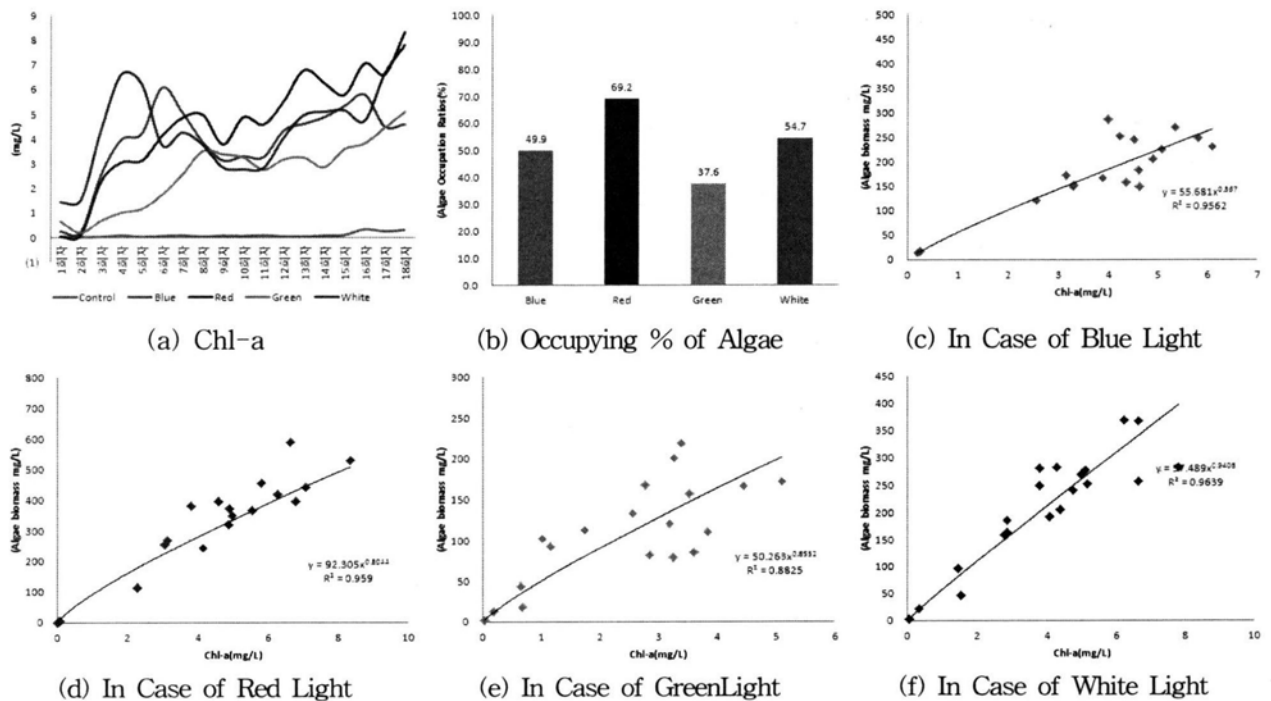


Fig. 3. Correlation Characteristics of Algae and Chl-a in Different Light

Fig. 3(a)에는 반응기별 클로로필-a 농도를 나타내었다. Fig.3(b)에는 식(2)로 산정한 조류 바이오매스의 점유율을 나타내었다. Fig. 3(a)에 나타난 것과 같이 모든 LED 광원에 대해 Chl-a가 증가하는 것이 관찰되었으며 운전 후 약 20일이 경과된 시점부터 Chl-a 농도가 일정하게 유지되었다. 반면 빛을 조사하지 않은 대조 반응기의 Chl-a는 지속적으로 낮은 농도를 유지하여 광합성 조류가 증가하지 않은 것을 알 수 있었다. 광원별로는 적색 LED를 조사한 반응기의 Chl-a 농도가 다른 파장의 LED에 비해 상대적으로 높게 유지되었다. 식 (2)를 이용하여 조류 점유율을 산정한 결과 Red, White, Blue, Green 파장의 빛에서 각각 69.2%, 54.7%, 49.9% 및 37.6%로 나타났다. Chl-a 농도와 조류 바이오매스 사이의 상관관계 분석을 실시하여 Fig. 3(c) ~ Fig. 3(f)에 그 결과를 표시하였다. 조류 바이오매스와 클로로필 a는 선형, 지수 함수, 거듭 제곱 등의 회귀분석 유형 중에서 거듭 제곱 유형에서 가장 높은  $R^2$ 를 나타내었으며 0.88~ 0.96 범위로서 회귀 모형식이 매우 적합한 것으로 판단된다.

### 3.3 이화학적 수질 항목

#### 3.3.1 BOD · SS 제거 특성

Fig.4는 유입수 및 방류수의 BOD 분석 자료를 나타낸 것이다. 하수 원수에 폭기 및 LED 조사를 실시한 이후 조류 · 박테리아 Consortium 바이오매스 농도가 급격하게 증가하였으나 침강성은 매우 불량하였다. 즉, 장시간 정치에도 불구하고 바이오매스의 침전이 이루어지지 않아 다량의 바이오매스가 함유된 상태로 BOD 시험을 실시하였다. 따라서 Fig. 4의 운전 초기 BOD는 바이오매스의 내생 호흡에 의한 산소 소비량이 포함되어 운전이 안정화된 이후에 측정된 것에 비해 상대적으로 높게 나타났다. Fig.4에 표시한 평균 농도는 운전이 안정화된 10회차 이후의 값을 산술평균한 것이다.

빛이 조사된 반응기와 대조반응기의 BOD 제거율은 모두 95% 이상이었으며 반응기별 유의미한 차이는 없는 것으로 판단된다. 다만, 흰색 빛이 조사된 White 반응기의 BOD 농도가 상대적으로 높았으나 이는 Fig.5에

표시된 것처럼 방류수에 포함된 바이오매스의 내생 호흡에 기인된 것으로 추정된다.

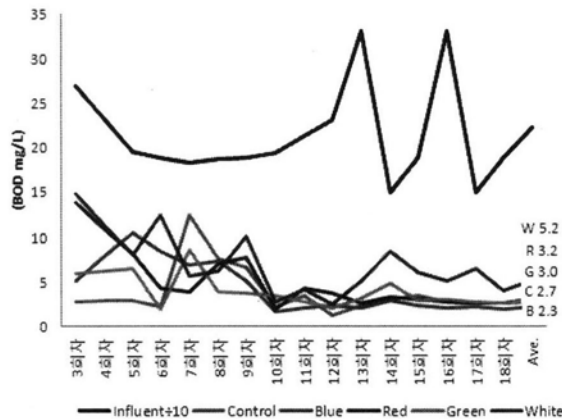


Fig. 4. Characteristics of Influent and Effluent BOD

Fig.5에는 방류수의 SS 농도를 표시하였다. 운전 초기인 7회차 샘플링 시점까지 침강성이 불량한 바이오매스로 인해 3시간 이상의 침전 후 처리수를 폐기한 후 하수 원수를 주입하였다. 운전이 진행되면서 점진적으로 침강성이 향상되었으며 8회차 이후 1시간 정도의 정지만으로 바이오매스와 처리수가 분리되는 현상이 관찰되었다. 따라서 객관성있는 비교를 위해 8회차 이후의 자료를 통계 분석에 이용하였다.

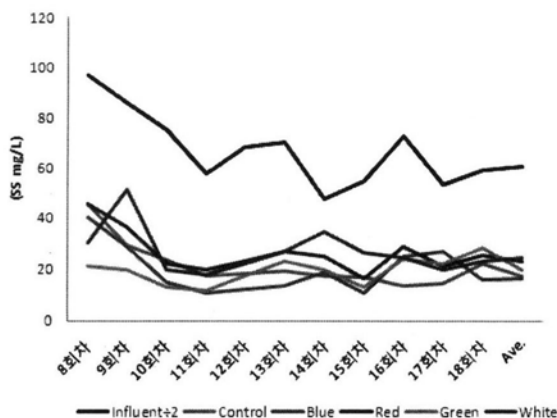


Fig. 5. Characteristics of Influent and Effluent SS

Fig. 5에 나타낸 것과 같이 조류바이오매스

점유율이 상대적으로 높은 Red LED, White LED의 SS가 대조반응기에 비해 평균 10% 수준에서 지속적으로 높게 나타났다. MLVSS 농도가 Blue LED를 조사한 반응기와 유사한 경향을 나타낸 White LED 조사 반응기의 SS가 높은 것을 볼 때 빛 파장 차이에 의한 침강성 변화로 추정된다.

### 3.3.2. 질소 화합물 제거 특성

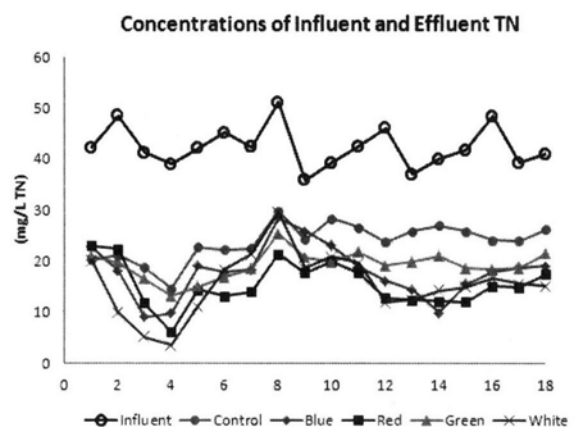


Fig. 6. Characteristics of Influent and Effluent TN

Fig.6에는 유입수와 처리수의 T-N 농도를 나타낸 것이다. 반응기 운전 초기인 4회차 샘플링 시기까지 처리수내 T-N 농도가 급격히 감소하였다. 처리수내 T-N 농도 감소율의 상대적 순서는 Fig. 2(a)의 MLVSS 바이오매스 증가율, Fig. 3(a)의 Chl-a 증가율과 일치한다. 즉, 바이오매스 중 조류의 대수 성장에 의해 질소가 급속히 소모된 것으로 판단된다. 그러나 바이오매스 농도가 안정화된 4회차 ~ 8회차 기간 동안에는 처리수내 T-N 농도가 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 바이오매스가 대수성장 단계를 거쳐 안정화되어 가는 과정으로 판단되며 실제 9회차 이후 처리수 농도는 안정된 흐름을 나타내었다. 빛을 조사한 모든 반응기의 처리수내 T-N 농도는 대조반응기에 비해 낮게 유지되어 강한 기계적 폭기 조건에서도 조류의 성장에 의한 질소 섭취가 활발하게 이루어진 것으로 판단된다. 빛의 파

장별 상대적 비교를 위해 유입 T-N 처리율을 비교하여 table 5에 나타내었으며 바이오매스가 안정화된 10회차샘플링 이후의 자료를 통계 분석하였다. 대조반응기에 비해 빛을 조사한 반응기의 T-N 제거율은 13.4% ~ 26.8%까지 높게 나타났다. Green LED를 제외한 Blue, Red, White LED의 T-N 제거율이 22.0 ~ 26.8%로 유사하게 나타났다.

Table 5. T-N Concentration of Treated Wastewater

(unit : mg/L)

| Contents         | Control | Blue   | Red    | Green  | White  |
|------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Average          | 25.439  | 16.378 | 14.359 | 19.884 | 15.114 |
| Stdev.           | 1.2     | 2.9    | 2.2    | 1.3    | 2.2    |
| Min              | 23.790  | 9.945  | 12.100 | 18.450 | 11.920 |
| Max              | 27.01   | 19.1   | 17.735 | 21.755 | 19.595 |
| Removal Ratio(%) | 38.9    | 60.9   | 65.7   | 52.3   | 63.9   |

부분질산화를 포함한 질산화 반응 특성을 이해하기 위해 처리수의  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NO}_x\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$ 을 분석하여 Table 6에 나타내었다. 처리수의  $\text{NO}_2\text{-N}$  농도가 모든 반응기에서 0.3 mg/L이하이고  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도는 0.4 mg/L를 유지하고 있어 본 연구에 이용된 조류·박테리아 Consortium은 2단계 질산화 반응까지 진행된 것으로 판단된다. 즉, 빛과 조류에 의한 질산화 억제 작용은 유의미한 수준으로 진행되지 않은 것으로 판단된다.

Table 6.  $\text{NO}_2\text{-N}$  and  $\text{NH}_4\text{-N}$  Concentration of Treated Wastewater

(unit : mg/L)

| Contents               |         | Control | Blue  | Red   | Green | White |
|------------------------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{NO}_2\text{-N}$ | Average | 0.261   | 0.136 | 0.223 | 0.065 | 0.098 |
|                        | Stdev   | 0.56    | 0.12  | 0.29  | 0.06  | 0.11  |
| $\text{NH}_4\text{-N}$ | Average | 0.364   | 0.291 | 0.308 | 0.159 | 0.054 |
|                        | Stdev   | 0.70    | 0.22  | 0.53  | 0.22  | 0.07  |

처리수의  $\text{NO}_x\text{-N}$  점유율을 산정하여 질산화된 정도를 평가하여 Fig. 7에 나타내었다. 운전 초기 White와 Red 빛이 조사된 반응기에서 질산화 반응이 완결되지 않은 현상이 일부 관찰되었으나 운전이 안정화된 이후 모든 반응기의 T-N 중  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 점유율이 97.1 ~ 99.0%로 구성되어 질산화 반응은 완결되었으며 table 5에 나타낸 것처럼  $\text{NO}_2\text{-N}$  농도가 0.06 mg/L ~ 0.3 mg/L로 낮아  $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 96.8% ~ 99.7%가  $\text{NO}_3\text{-N}$ 임을 알 수 있었다.

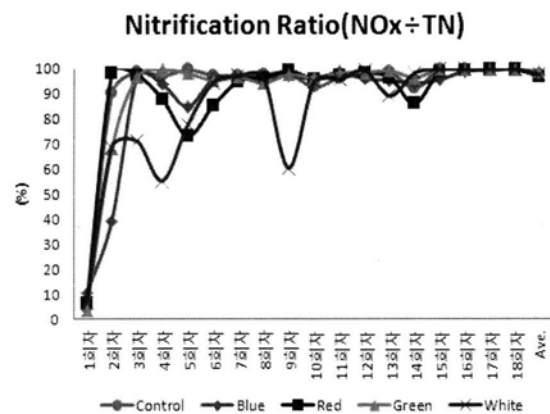


Fig. 7. Occupation Ratios of  $\text{NO}_x$  in Effluent T-N

h<sub>v</sub>

### 3.3.3 인 화합물 제거 특성

Fig.8에는 유입수와 처리수의 T-P 농도를 나타내었다.

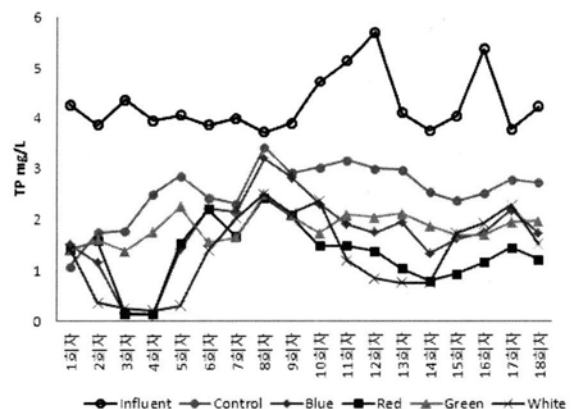


Fig. 8. Characteristics of Influent and Effluent TP



반응기 운전 초기인 4회차 샘플링 시기까지 처리수내 T-P 농도가 급격히 감소하였다. 4회차까지 처리수내 T-P 감소율은 Fig. 2(a)의 MLVSS 및 Fig. 3(a)의 Chl-a 증가율과 순서가 일치하였으며 white LED, blue LED, red LED 순서로 높은 T-P 제거율을 나타내었다. 대조반응기와 green LED를 조사한 반응기에서는 처리수내 T-P 농도가 서서히 증가하는 경향을 나타낸 것과 비교할 때 질소와 마찬가지로 조류 바이오매스 합성 과정에서 인이 급속히 소모된 것으로 판단된다. 그러나 운전을 시작한 후 30여일이 경과한 10회차 이후 샘플링에서는 비교적 안정된 흐름의 인 섭취율을 나타내었으며 빛 파장별 처리수내 인 농도와 처리율을 비교하여 table 6에 나타내었다. 대조반응기에 비해 빛이 조사된 모든 반응기의 T-P 제거율은 18.4% ~ 35.8%까지 높게 나타났다.

Table 7. T-P Concentration of Treated Wastewater  
(unit : mg/L)

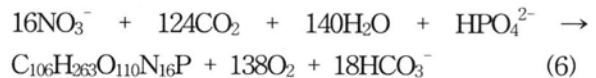
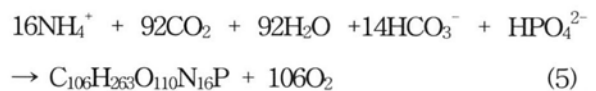
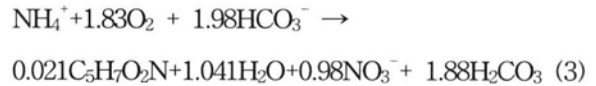
| Contents         | Control | Blue  | Red   | Green | White |
|------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Average          | 2.758   | 1.786 | 1.183 | 1.936 | 1.377 |
| Stdev.           | 0.3     | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.5   |
| Min              | 2.370   | 1.340 | 0.790 | 1.700 | 0.750 |
| Max              | 3.160   | 2.190 | 1.490 | 2.120 | 2.285 |
| Removal Ratio(%) | 37.8    | 59.6  | 73.6  | 56.2  | 68.5  |

빛이 조사된 반응기의 T-N 제거율이 대조반응기에 비해 13.4% ~ 26.8% 범위에서 향상된 것을 감안할 때 기계적인 폭기 상황에서 조류 · 박테리아 consortium 반응은 인 제거에 더욱 효율적인 것으로 판단된다.

### 3.3.4 알칼리도 회복 효과

하수내 알칼리도는 일반적으로  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  형태로 존재한다. 알칼리도는 생물학적 질산화 과정에서 식(3)과 같이 1.0 mg/L의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 질산화될 때 7.14 mg/L의 알칼리도가 소비되며 생물학적 탈질화 과정에서 식

(4)와 1.0 mg/L의  $\text{NO}_3\text{-N}$ 이 탈질 될 때 3.57 mg/L의 알칼리도가 회복된다.



식 (5)와 식 (6)은 조류의 광합성을 통한 산소 생산 및 알칼리도 변화를 나타낸 것이다. 암모니아를 광합성에 이용할 경우 1.0 mg/L의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 광합성 될 때 10.93 mg/L의 알칼리도가 소비되나  $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 14.06 mg/L의 알칼리도를 생성하는 것으로 알려져 있다.

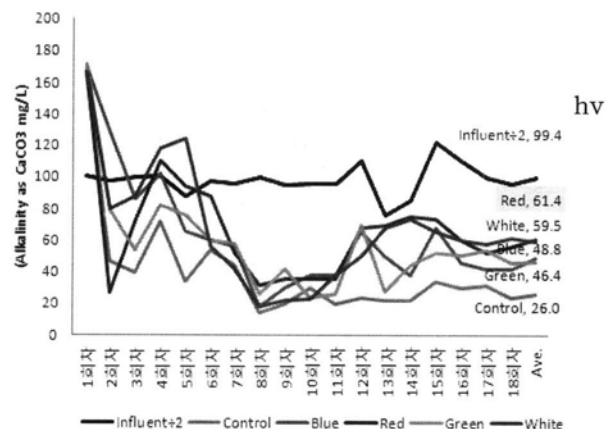


Fig. 9. Characteristics of Influent and Effluent Alkalinity

본 연구에서는 조류와 박테리아 Consortium 바이오매스를 하수 처리에 활용하였기 때문에 알칼리도 변화를 통해 질산화와 조류의 성장을 추정할 수 있다. Fig. 9는 연구 기간 동안의 알



카리도 변화를 표시한 것이다. 반응기 운전 초기 단계인 1회 ~ 5회 샘플링 기간은 운전 후 반부인 11회 이후의 샘플링 기간보다 상대적으로 높은 알카리도를 유지하고 있다. 이는 운전 초기 조류의 급속한 증가와 관련이 있는 것으로 추정된다. 5회 ~ 8회 샘플링 기간 동안은 알카리도의 지속적 감소 현상이 나타났으며 blue LED, white LED가 설치된 반응조의 클로로필a 농도의 감소 및 정체 시기와 일치한다. 따라서 조류의 광합성은 알카리도 회복에 기여하는 것으로 판단된다. 운전이 안정화된 11회차 이후 비교적 안정된 알카리도 농도를 나타내었다. 대조반응기의 알카리도 소모율이 86.9%인 것에 비해 빛이 조사된 반응기의 알카리도 소모율은 69.1% ~ 76.7%로 나타나 광합성에 의한 알칼리도 회복이 진행된 것으로 판단된다.

Table 8. Consumption Ratio of Alkalinity

(unit : %)

| Control | Blue | Red  | Green | White |
|---------|------|------|-------|-------|
| 86.9    | 75.5 | 69.1 | 76.7  | 70.1  |

이러한 결과를 통해 광합성에 의한 알칼리도 회복 현상은 화학적 응집 공정에서의 알칼리제 소비량 절감효과와 처리수가 방류되는 공공수역에서의 수생태계에 대한 영향을 경감시킬 수 있는 효과가 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결론

활성슬러지 공법의 기계식 폭기조에 조류·박테리아 consortium 공정의 적용 가능성 평가 및 빛 파장별 생활하수처리 특성을 파악하고자 본 연구를 진행하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 하수 원수에 자생하는 조류종을 기계적 폭기를 수행하는 폭기조 운전 조건에서 조류·박테리아 consortium 바이오매스로 배양하는 것

이 가능하며 빛 파장별로 조류 점유율 차이가 존재한다. 즉, red, white, blue 및 green 빛 순서로 조류 점유율이 높게 나타났다. 클로로필a 농도와 조류 바이오매스 농도 사이에는 거둬제곱의 상관관계가 있으며 클로로필a 농도의 증가율에 비해 조류 바이오매스량 증가율은 클로로필a 농도가 높아질수록 점진적으로 작아진다.

2. 조류가 인공적으로 배양되지 않았을 때에 비해 빛을 조사하여 조류를 배양한 경우 영양염류 제거율이 모든 빛 파장에 대해 향상되었으며 파장별로 T-N의 경우 빛을 조사한 반응기에서 13.4% ~ 26.8%, T-P의 경우 18.4% ~ 35.8%가 향상되었다. 이를 통해 짧은 체류시간으로 운전되는 기계적 폭기 조건의 공정에서 consortium 공정이 매우 유용하게 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 빛 파장 종류별로는 red LED를 조사한 반응기의 영양염류 제거율과 조류 바이오매스 점유율이 가장 높고 green LED 조사한 반응기가 가장 낮았다. 반면 blue LED를 조사한 반응기는 침강성이 가장 양호한 것으로 추정된다.

4. Consortium 반응기의 처리수내 NOx-N의 T-N에 대한 점유 비율은 대조반응기와 빛을 조사한 모든 반응기에서 97.1% ~ 99.0%로 나타났다. 빛과 조류에 의한 질산화 방해 작용은 크지 않은 것으로 판단된다.

5. 조류의 광합성으로 인해 처리수에서 알칼리도가 빛 파장별로 10.2% ~ 17.8% 회복되었으며 응집공정의 화학약품 투입량 절감 및 수생태계의 완충 능력 유지에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. Anderson, D. M., Glibert, P. M., Burkholder, J. M. (2002), Harmful Algal Blooms and Eutrophication: Nutrient Sources, Composition, and Consequences, Estuaries25(4b), pp. 704-728

2. Chen, C. Y., Yeh, K. L., Aisyah, R., Lee, D. J., Chang, J. S.(2011), Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review, *Bioresoruce Technology* 102(1), pp 71-81
3. Donaghay, P. L.(1997), Toward a theory of biological-physical control of harmful algal bloom dynamics and impacts, *Limnol. Oceanogr*, 42(5), pp. 1283-1296
4. Park, J. B. K., Craggs, R. J., Shilton, A. N. (2011), Wastewater Treatment high rate algae ponds for biofuel production 102(1), pp 35-42
5. Rawat, I., Kumar, R., Mutanda, T. and Bux, F.(2011), Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production, *Applied Energy* 88(10), pp 3411-3424
6. Schenk, P. M., Thomas-Hall, S. R., Evan Stephens and Marx, U. C. et al(2008), Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Proceciton, *Bioenerg. Res.*1, pp. 20-43

여 백

## 도내 상수원의 냄새물질과 남조류의 상관관계 연구

권보연 · 이경희 · 성연국 · 최필권 · 김종성 · 김태영 · 장은아

먹는물검사팀



### Correlation between Odorous Compounds and Blue-green Algae in Drinking Water Sources in Gyeonggi-do

Boyoum Kweon, Kyonghee Lee, Yeonkook Sung, Philkweon Choi, Jongsung Kim, Taeyoung Kim and Eunah Jang

*Drinking water analysis team*

**Abstract** : Correlation between odorous compounds and blue-green algae was investigated for six drinking water sources in Han river and Paldang dam from February to November 2013. It was speculated that algae alert was not issued since a great deal of precipitation and dam discharge significantly suppressed the occurrence of blue-green algae. Geosmin and 2-MIB were detected at all the six sites less than 20 ppt, but other odorous substances were not traced. Correlations between chlorophyll a and eight other quality factors showed BOD> EC> TN> COD order. Only 2-MIB was detected in both of pure cultures of *Oscillatoria* and *Microcystis*. In addition, 2-MIB concentration was supposed to change according to the growth steps of each algal species.

Key words : chlorophyll a, blue-green algae, odorous compounds, geosmin and 2-MIB

요약 : 한강 및 팔당댐을 상수원으로 하는 6개 정수장을 대상으로 13년 2월부터 11월까지 남조류 발생에 따른 냄새물질 발생 상관관계를 연구하였다. 북한강 및 팔당 상수원 영향지역의 많은 강수량과 소양강댐 방류량은 남조류 발생을 크게 억제시켜 '13년에는 조류예보제가 발령되지 않았다. 연구대상 6개 지점 모두 지오스민과 2-MIB 농도는 20 ppt 미만으로 검출 되었으며, 기타 냄새물질은 검출되지 않았다. 한편, 클로로필 a와 수질인자 8개 항목 간의 상관 관계 분석 결과, BOD>EC>TN>COD 순으로 높았다. 실험실에서 순수 배양한 오실레토리아와 마이크로시스티스 모두 2-MIB만 검출되었으며, 조류 중에 따라 증식기와 사멸기의 냄새물질 농도 추세는 다르게 나타났다.

주제어 : 클로로필-a, 남조류, 냄새물질, 지오스민, 2-MIB

## 1. 서 론

'11년 12월 북한강 및 팔당 상수원을 사용하는 수도물에서 지오스민이라는 남조류 냄새물질의 발생으로 식수원 안전에 대한 관심이 높아 지고 있다.

더욱이, '12년 8월에는 수도물 악취 민원이 더욱 확대되었으며, 극미량이지만 마이크로시스틴-LR이라는 간 독소물질이 검출되어 수도권 주민을 위협하고 있는 실정이다.

사실, 각종 오염원에 의한 질소 및 인의 과도한 수환경 유입은 부영양화를 야기시켰으며, 기후 변화에 의한 수온 상승 및 각종 댐 등의 건설로 물의 체류시간의 증가는 빈번한 조류의 대 발생으로 이어졌다.

조류 태발생은 정수처리의 어려움 뿐만 아니라 및 조류가 야기하는 맛·냄새물질 및 간 및 신경 독소물질 등 출현 등 먹는물 공급에 심각한 악영향을 가져 올 수 있다.<sup>1)</sup>

도내 지자체가 운영하는 정수장은 총 44개이며, 22개소가 팔당을 상수원으로 이용하고 있다.

그러나 이들 지자체가 운영하는 정수장은 모두 급속여과 시스템으로 조류 냄새물질 및 독소물질을 제거하지 못하고 있다. 현재 도내 수원 등 7개 정수장이 고도처리 시스템을 설계 중에 있다.

국내에도 조류 제거를 위한 각종 연구가 산 학계를 중심으로 이루어지고 있으나, 현장에서 경제성과 환경성을 만족하는 조류 제거 방법은 아직까지 만족스러운 데이터를 보여 주지 못하고 있다.

국내에서 연구되는 조류저감 기술을 보면, 수중 조류 제거기술인 일체형유기물 제거선이 용법, 현장 가압부상 공법이 있으며, 조류 제어 기술에는 오존 마이크로버블, 초음파, 아쿠아리 프트, 천연수질개선제를 이용한 응집부상법 등이 있다. 현재는 환경친화인 복합미생물 및 포식성 천적생물을 이용한 저감 기술 연구도 활발히 진행되고 있다.

한편, 최근에 국내에서도 남조류 냄새물질 및 독소물질 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

그 동안, 낙동강과 대청호 등을 대상으로 조류 발생 특성 및 제거 방법 등에 관한 연구가 주였으나, 한강 및 팔당을 대상으로 한 조류 냄새물질 뿐만 아니라 독소물질에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

흙과 곰팡이 냄새를 유발시키는 물질 중 가장 흔하고 광범위하게 보고되는 물질은 지오스민과 2-MIB(2-methylisoborneol)이다.<sup>2)</sup>

지오스민과 2-MIB는 상수원에서는 남조류와 방선균의 대사산물로서 수중에 존재한다고 알려져 있다. 지오스민과 2-MIB의 역치농도(threshold concentration)는 사람마다 편차가 크나, 일반적으로 4~9ng/L 인 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 현재 우리나라는 지오스민과 2-MIB를 감시항목으로 지정하여 농도를 20 ng/L로 규정하고 있다.

현재, 먹는물 안전성 확보를 위한 최선책은 조류의 증식을 예측하고 제어하는 것이며, 이는 상수원의 조류의 종류 및 개체수와 조류 대 발생에 관여하는 수질인자간의 상관성에 대한

조사이다.<sup>3)</sup>

이에, 본 연구에서는 도민들의 식수원인 한강 및 팔당댐을 상수원으로 하는 6개 정수장을 선정하여 원수 및 정수에 대한 이화학적 항목과 냄새물질에 대한 분석을 통해 각 항목과 냄새물질의 상관관계 알아보고, 이들의 자료를 활용하여 수질의 변화를 파악함으로써 효율적인 조류발생 예측 및 제어 방안을 마련하여 정수장의 정수처리에 도움을 주고자 한다.

또한, 도내 호소와 저수지에서 주로 발생하는 남조류 중에서 *Oscillatoria*와 *Microcystis*를 구입하여 각각 배양하면서 조류 성장에 따른 개체수 변화 및 이들이 발생하는 냄새물질과의 상관관계를 파악하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 조사 수계 및 조사지점

본 연구는 북한강 수계, 남한강 수계, 팔당댐 3권역을 상수원으로 이용하는 도내 6개 정수장을 대상으로 하였다(Table 1).

조사는 2013년 2월부터 11월 30일까지 월 2회 간격으로 실시하였다.

Table 1. Sampling sites of drinking water source

| Site | Water Source                            |
|------|-----------------------------------------|
| sa 1 | Paldang 1                               |
| sa 2 | South- Han River                        |
| sa 3 | Paldang 3                               |
| sa 4 | Paldang 2                               |
| sa 5 | Paldang 2(※The wet season: Pajang Pond) |
| sa 6 | North- Han River                        |

### 2.2 조사방법

#### 2.2.1 냄새물질의 분류 및 표준물질

본 연구의 냄새물질 조사항목은 상수원수 및 정수 중 남조류로 인한 맛·냄새의 원인 물질로 지오스민, 2-MIB 등 Table 2와 같이 9개 항목을 선정하였다.

분석에 사용된 9개의 냄새물질은 Supelco사의 순도 95~99% 수질분석용 표준용액을 사용하였다.

Table 2. Characteristics of odorous compounds

| compounds                            | CAS No     | Structure                                                                         | Formular | M.W    |
|--------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------|--------|
| IPMP(2-Isopropyl-3-methoxy-pyrazine) | 25773-40-4 |  | C8H12N2O | 152.19 |
| trans-2, cis-6-Nonadienal Odor ST    | 557-48-2   |  | C9H14O   | 138.21 |
| MIB(2-Methyl-isoborneol)             | 2371-42-8  |  | C11H20O  | 168.28 |
| IBMP(2-isobutyl-3-methoxy-pyrazine)  | 79-11-8    |  | C9H14N2O | 166.22 |
| 2,4,6-TCA(2,4,6-Tri-chloroanisole)   | 87-40-1    |  | C7H5Cl3O | 211.47 |
| 2,3,6-TCA(2,3,6-Tri-chloroanisole)   | 50375-10-5 |  | C7H5Cl3O | 211.47 |
| Geosmin                              | 19700-21-1 |  | C12H22O  | 182.3  |
| 2,3,4-TCA(2,3,4-Tri-chloroanisole)   | 54138-80-7 |  | C7H5Cl3O | 211.47 |
| Pentachloroaniline                   | 527-20-8   |  | C6HCl5N  | 265.35 |

### 2.2.2 이화학 실험방법

조사지점별 상수 원수와 정수를 현장 측정기를 이용하여 수온, 용존산소, pH, 전기전도도, 탁도, 알칼리도를 측정하였다.

채수한 시료는 상수 원수 18항목과 상수 정수 57항목에 대하여 수질실태를 조사하였다.

상수 원·정수는 GC/7890A(Agilent)를 사용하여 유기인 및 휘발성 유기 화합 물질을 분석하였고, GC-ECD/ 6890A 를 이용하여 염소계 유기 화합 물질을 분석하였으며, ICP/MAS(Agilent 7500) 질량분석기를 사용하여 중금속 분석, Dx-600 (DIONEX, USA)을 이용하여 미네랄 4개 항목 분석, ICS-3000(DIONEX)으로 음이온 항목을 분석하였으며, 기타 항목은 먹는물 공정시험법 및 수질공정 시험법을 준수하였다. 지오스민, 2-MIB 등 9개 냄새물질은 먹는물 수질감시 항목 운영지침에 따라 GC/MS (Agilent)를 이용하였으며, 전처리 장치는 SBSE(MPS2, Multi Purpose Samler, GERTEL GmbH)시스템으로 시료의 전처리에 사용된 교반막대(Twister™, Gerstel, Germany)는 내부에 자석이 장착된 유리막대에 50 ~ 300 uL 두께의 PDMS가 코팅되어 있다.

시료 10mL을 SPME 용 20mL 바이알에 넣은 후 길이 10mm, 두께 3.2mm 인 교반막대를 넣어 1,200rpm으로 90분 동안 회전시켜 목적 성분을 추출하였다.

추출 후에 교반 막대는 수분을 제거한 다음 열탈착관에 넣어서 흡착되어 있던 목적 성분을 열탈착시켰다. 탈착은 TDS-2 시스템을 이용하여 280℃에서 3분 동안 실시하였다.

탈착된 냄새 유발 물질은 GC 도입부(Injector)에 설치되어 있는 CIS PTV(Gerstel, Germany)에서 액체질소에 의해 -120℃로 응축되어 있다가 일시에 GC/MS로 주입되어 분석되도록 하였다.

본 실험에 사용된 GC/MS(Agilent, USA)의 분석 조건은 Table 3과 같다.

Table 3. Analytical conditions of the GC/MS

| GC(7890A, Agilent, USA)                         | MS(5975C, Agilent, USA)         |
|-------------------------------------------------|---------------------------------|
| - Column :HP- 5MS<br>30m(L) ×0.25mm(ID) ×0.25um | - SIM mode                      |
| - Oven Temp<br>Initid Temp. 40℃,Hold 5min       | - Selected ion                  |
| 1 <sup>st</sup> rate 20 to 65℃/min(5min)        | IPMP(124,137, 152)              |
| 2 <sup>nd</sup> rate 8 to 215℃/min              | Non adienal (69,70)             |
| 3 <sup>d</sup> rate 30 to 300℃/min              | MIB(95,108,135)                 |
|                                                 | IBMP(94,124,151)                |
|                                                 | 2,4,6- TCA(167,195,210)         |
|                                                 | 2,3,6- TCA(167,195,210)         |
|                                                 | Geosmin(111,112,125)            |
|                                                 | 2,3,4- TCA(167,195,210)         |
|                                                 | Pentachloroaniline(263,265,267) |

### 2.2.3 조류 배양 및 분석 방법

남조류의 증식과정과 냄새물질 중 지오스민과 2-MIB 발생의 상관관계를 규명하기 위해 한국해양 미세조류은행으로부터 분양받은 *Microcystis sp.*와 *Oscillatoria limnetica*를 배양액(CB and JM medium)에 초기 세포수를 달리하여 배양하였다. 배양조건은 온도 27±2℃, 광도 1500~1800 lux, 24시간 광주기를 유지하며 교반 상태를 유지하였다.

배양 중 2~5일 간격으로 시료를 채취하여 광학현미경(Carl zeiss, Germany)과 Sedwick-rafter chamber를 이용하여 세포수를 계수하고 냄새 물질은 먹는물 공정시험기준에 따라 상기 기술된 방법으로 측정하였으며, 클로로필-a 는 수질오염 공정시험기준을 따랐다.

### 2.2.4 UV 조사에 의한 냄새물질 농도변화

실험실에서 배양된 남조류와 자연환경에서 증식된 남조류에 UV를 조사할 때 냄새물질 농도 변화를 관찰하기 위해 배양중인 시료 일정량을 채취하여 UV 조사기(CN-6, 4W, 365nm Tube, Vilber Lourmat, France)로 20분, 40분, 60분까지 노출시키며 냄새물질을 분석하였다.

자연환경에서 성장한 남조류는 평택호에서 수화현상이 일어났을 때 샘플링하여 같은 방법으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 상수원수 수질조사

#### 3.1.1 강수 및 수문의 영향

2013년 7월은 강원도 및 경기도 지역에 집중호우가 발생하였으며, 연평균 및 7월 강수량이 평년보다 각각 40~150 mm, 200~300 mm 2012년 보다는 각각 130~380 mm, 370~590 mm에는 증가하였으며, 집중호우가 발생한 일수도 최장 기간이었다(자료 출처: 기상청).

다만, 남한강에 수질에 영향을 끼치는 충주지역은 전년 및 평년도와 유사하거나 못 미치는 강수량을 보였으며, 연평균 강수량은 전년도 및 평년대비 200 mm정도 적었다.

Table 4. Status of precipitation in Paldang area

|     | Yangpyeong |       |       | Chuncheon |       |       | Chungju |       |       |
|-----|------------|-------|-------|-----------|-------|-------|---------|-------|-------|
|     | 12         | 13    | Ave   | 12        | 13    | Ave   | 12      | 13    | Ave   |
| Jan | 8          | 27    | 17    | 6         | 33    | 20    | 10      | 40    | 25    |
| Feb | 0          | 66    | 33    | 1.7       | 60    | 31    | 2       | 36    | 19    |
| Mar | 43         | 50    | 47    | 38        | 35    | 37    | 66      | 48    | 57    |
| Apr | 152        | 71    | 111   | 148       | 69    | 108   | 84      | 84    | 84    |
| May | 33         | 126   | 79    | 42        | 109   | 76    | 61      | 92    | 76    |
| Jun | 102        | 87    | 95    | 116       | 71    | 93    | 58      | 126   | 92    |
| Jul | 368        | 743   | 555   | 285       | 871   | 578   | 265     | 240   | 253   |
| Aug | 461        | 193   | 327   | 352       | 214   | 283   | 403     | 222   | 313   |
| Sep | 159        | 205   | 182   | 146       | 172   | 159   | 177     | 122   | 149   |
| Oct | 87         | 17    | 52    | 76        | 7     | 42    | 62      | 12    | 37    |
| Nov | 69         | 75    | 72    | 59        | 65    | 62    | 48      | 46    | 47    |
| Dec | 46         |       | 46    | 49.4      |       | 49    | 52      |       | 52    |
| Tot | 1,532      | 1,665 | 1,621 | 1,324     | 1,710 | 1,542 | 1,250   | 1,074 | 1,208 |

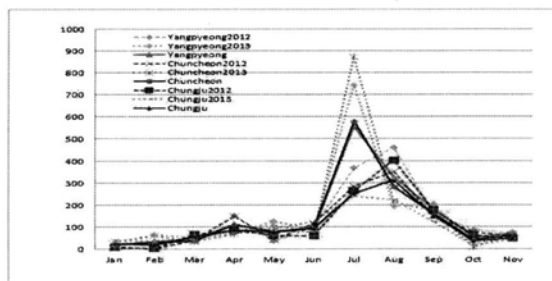


Fig.1 Status of precipitation in Paldang area

상수원수 수질에 직접적으로 영향을 미치는 소양강댐 및 충주댐 강수량은 7월은 각각 3951mm/s, 13,935mm/s이며, 8월은 4,021mm/s, 4,497mm/s의 많은 방류량을 내보냈으나, 9월부터는 급속히 감소하는 경향을 나타내었다 (자료 출처: 수자원공사).

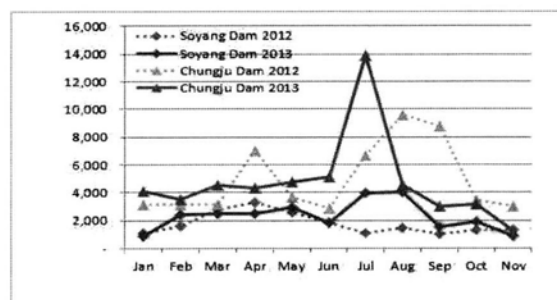
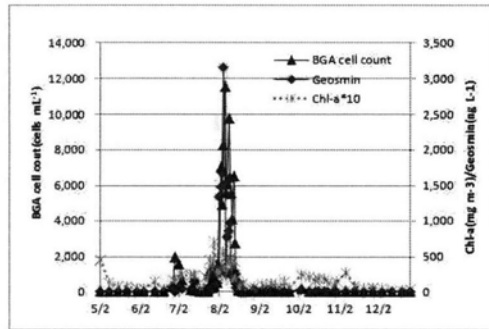


Fig.2 Discharge amounts of Dam

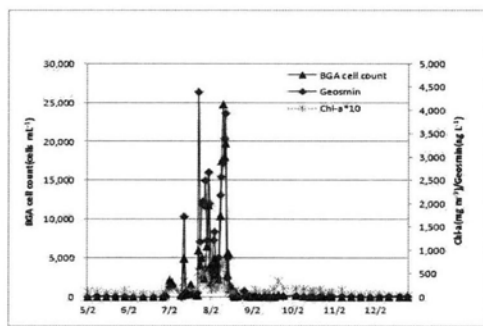
Fig 3은 각각 12년과 13년도의 북한강 삼봉리 및 팔당댐 2 취수 지점의 클로로필 a, 남조류 세포수 및 지오스민 과 2-MIB 농도를 보여주고 있다.

또한 이 자료를 SPSS통계 프로그램으로 분석한 결과는 Table 5와 같다 (자료 출처: 한강물환경연구소). 강수량 및 댐 방류량 차이는 13년도에 북한강 및 팔당댐 상수원에 클로로필-a 농도는 전년 대비 1/100, 남조류세포수는 1/100~1/200 수준으로 낮아졌으며, 지오스민과 2-MIB의 검출농도는 0~1/70 수준으로 검출되어 조류예보가 발령되지 않았다.

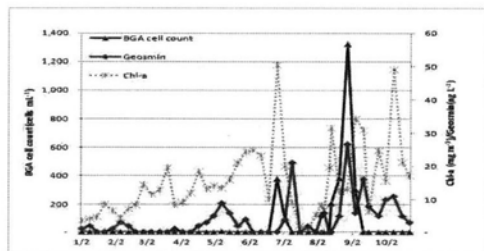
지오스민과 클로로필 a 및 남조류세포수 상관관계는 12년 팔당 2지점이 각각 0.547과 0.550으로 북한강 삼봉리가 각각 0.529, 0.457로 뚜렷한 양의 관계를 보여주고 있으나, 13년도는 팔당이 각각 0.232, 0.226으로 북한강이 0.122, 0.380으로 12년도보다 매우 낮았다. 이러한 강수 및 수문의 특성은 상수원 수질에 커다란 영향을 끼쳤다.



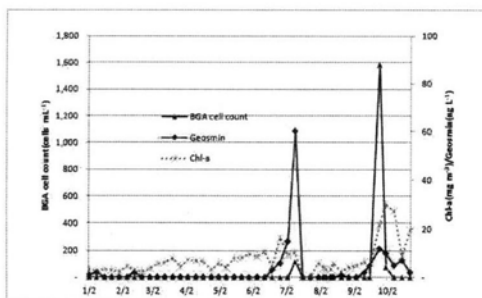
(a) 2012, Paldang 2



(b) 2012, Sambongli



(c) 2013, Paldang 2



(d) 2013, Sambongli

Fig.3 Status of Blue-green Algae, Chl-a and Geosmin in Paldangdam and North-Han River

Table 5. Correlation coefficient between geosmin conc. and chl-a, blue-green algae

|      |           | Chlorophyll- a | BGA cell count |
|------|-----------|----------------|----------------|
| 2012 | Paldang 2 | 0.547**        | 0.550**        |
|      | Sambongli | 0.529**        | 0.457**        |
| 2013 | Paldang 2 | 0.222          | 0.226          |
|      | Sambongli | 0.122          | 0.380**        |

\*\* : p < 0.01

### 3.1.2 냄새물질 검출특성

남, 북한강 수계 및 팔당댐을 취수원으로 하는 6개 정수장의 상수 원수 및 정수에 대해 2월부터 11월까지 월 2회 간격으로 냄새물질 9개 항목에 대해 분석한 결과, 지오스민과 2-MIB가 정수 감시항목 기준인 20ng/L 미만으로 극미량 검출되었으며, 나머지 7개 항목은 불검출되었다. 지오스민은 7월에, 2-MIB는 9월에 미량이지만 정점을 찍었으며, 북한강 상수원에서는 2-MIB가 검출되지 않았으며, 팔당댐 및 남한강에서도 검출되지 않은 일수가 더 많았다.

2011년 동절기 및 2012년 하절기 냄새물질 검출 양상과 비교해 볼 때 강우 및 기온 등의 환경적 요인이 주원인이라고 추정된다.

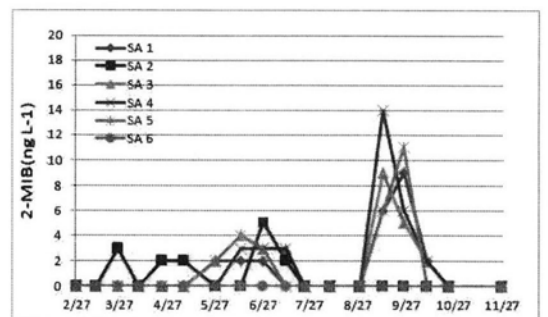
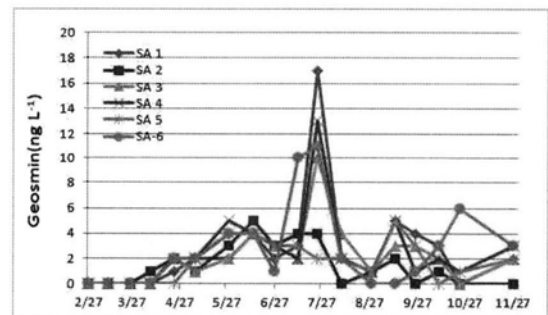


Fig. 4 Concentration range of geosmin and 2-MIB in drinking water sources





Fig.5. Concentration range of water quality parameters in drinking water sources

Table 6. Correlation coefficient between Chl-a conc. and water quality parameters in Drinking Water Source

| Site | Temp    | Geosmin | 2-MIB  | pH       | EC    | TOC      | BOD     | COD   | TN    | TP     |
|------|---------|---------|--------|----------|-------|----------|---------|-------|-------|--------|
| sa 1 | -0.298  | -0.269  | -0.208 | 0.158    | 0.388 | 0.247    | 0.500*  | 0.144 | 0.243 | -0.242 |
| sa 2 | -0.403  | 0.398   | 0.311  | -0.681** | 0.441 | -0.667** | 0.464   | 0.230 | 0.353 | 0.035  |
| sa 3 | -0.379  | -0.300  | -0.337 | -0.059   | 0.467 | -0.234   | 0.574*  | 0.043 | 0.421 | -0.114 |
| sa 4 | 0.028   | 0.048   | -0.301 | 0.078    | 0.421 | 0.074    | 0.427   | 0.153 | 0.347 | 0.275  |
| sa 5 | -0.480* | -0.001  | -0.147 | 0.090    | 0.395 | -0.322   | 0.753** | 0.122 | 0.264 | -0.225 |
| sa 6 | -0.390  | 0.183   | —      | -0.079   | 0.204 | 0.325    | 0.414   | 0.300 | 0.252 | -0.333 |

### 3.1.3 냄새물질 발생에 대한 조류의 영향

6개 상수원수의 Chl-a 농도는 0.7~16.8 mg/m<sup>3</sup> 범위로 나타났으며 지점별 농도가 유사하였다.

월별 Chl-a 농도는 대체로 3월에 가장 높고 6월~9월까지 낮게 유지되다가 10월에 소폭 상승하였으며, 남한강 지점인 sa 2는 연중 변화가 거의 없었다.

냄새물질 원인인 남조류 우점종 및 개체수를 조사하였으나, 규조류를 제외한 남조류는 검출되지 않았다.

많은 연구에서 남조류 발생시기에 이취문제가 동반된다고 보고 되었으며, 11년, 12년 북한강 및 팔당댐 상수원에서 남조류인 아나베나가 다량 출현하였고 냄새물질 유발의 주원인으로 알려졌다,

남조류 발생이 거의 없었던 13년에도 미량이지만 지오스민과 2-MIB가 검출된 것은 규조류 및 방선균에 의한 연관성을 추측해 볼 수 있다.

김<sup>4)</sup> 등에 의하면 팔당호의 경우 *Anabaena* spp.가 군집의 49%를 우점하여 2,352 cells mL<sup>-1</sup>였을 때 지오스민 농도가 189 ng L<sup>-1</sup>였으며, 14%인 252 cells mL<sup>-1</sup>였을 때 지오스민 농도가 179 ng L<sup>-1</sup>이었다.

앞으로는 방선균과 규조류에 대한 이취발생에 대한 추가 연구가 필요하다고 판단된다.

국내에서는 김<sup>4)</sup> 등이 낙동강 상수원수의 방선균과 이취물질과의 상관성에 대한 조사를 실시하였으며, 지오스민은 0.826, 2-MIB는 0.491의 상관계수를 나타내어 상관성이 높다는 연구 결과를 보고하였다.

### 3.1.4 Chl-a 및 이취미물질, 환경인자와의 관계

Chl-a 농도에 영향을 미치는 수질환경인자를 파악하고 Chl-a와 Geosmin 농도와의 상관성을 규명하기 위해 통계학적 프로그램인 SPSS 상관관계를 분석하였다. 조사지점별 이화학적 수질 농도의 범위는 Fig. 6에서와 같다.

Chl-a와 수질인자 8개 항목간의 상관관계 분석 결과, 6개 지점 모두 BOD(상관계수,  $r = 0.414 \sim 0.753, p < 0.01$ )가 가장 유의한 상관관계를 보였으며, 지점에 따라 차이는 있으나, EC, TN, COD 등으로 나타났다.

Chl-a와 Geosmin의 상관계수는 sa 2 ( $r = 0.398, p < 0.01$ )가 가장 높은 양의 상관관계를 나타내었으며, 일부 지점에서는 음의 상관관계를 보여주기도 하였다.

## 3.2 남조류 배양과 이취미물질

### 3.2.1 *Microcystis* 배양

분양 받은 *Microcystis* sp.를 초기세포수 4,000와 16,000 cell/mL 두 그룹으로 나누어 실험을 실시하였다.

첫 번째 그룹인 초기 세포수가 4,000/mL일 때, 35일 경과 후  $2.8 \times 10^7$ 까지 세포수가 증가하였으며 클로로필-a도 그에 비례하여 125.1~2744.9 mg/m<sup>3</sup>로 변화하였다. 냄새물질 중 목표 대상인 geosmin은 적은 개체수에서는 거의 검출되지 않아 연구에 사용된 종은 주로 2MIB를 발생하는 것으로 나타났다.

2-MIB는 0.9~13.97 ng/L 범위로 검출되었으며, 세포수와 클로로필-a 농도가 가장 높을 때 최대값을

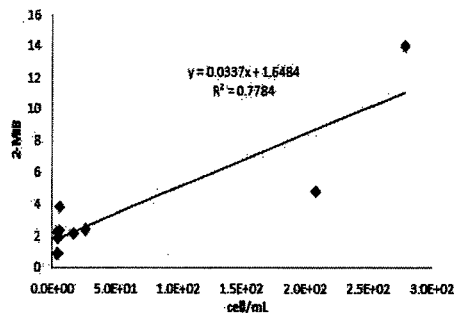


Fig. 6 Relationship between cell number and 2-MIB concentration, initial cell number = 4,000

나타냈다.

두 번째 그룹인 초기 세포수가 16,000/mL인 경우에는, 최대  $7.8 \times 10^6$ 까지 세포수가 늘어났고 클로로필-a는 22.4~3146.4mg/m<sup>3</sup>로 변화하였다. 2-MIB는 0.12~2.88 ng/L로 검출되었으며 첫 번째 실험의 경우와 달리 세포수나 클로로필-a의 농도가 가장 높을 때 최대값을 나타내지는 않았다. 배양액을 추가하지 않고 조류 성장을 관찰하였으므로 첫 번째 그룹보다 밀도가 높은 환경조건을 유지하였기 때문에 정체기와 사멸기를 반복하면서 냄새물질의 농도도 변화된 것으로 판단된다. 조류배양기의 상태가 백탁을 이룰 때 2-MIB는 2.88 ng/L로 최고농도를 나타냈다. 초기 세포수가 낮은 그룹의 경우에는 검출된 2-MIB 농도와 세포수나 클로로필-a간에 비교적 높은 양의 상관관계(Fig. 6, 8)를 갖는 반면 초기 세포수가 4배 정도 되는 2번째 그룹의 경우에는 오히려 별로 관계가 없거나 오히려 약한 음의 상관관계를 갖는 것으로 나타났다.(Fig. 7, 9). 이러한 결과로부터, 2-MIB의 농도는 세포수나 클로로필-a 농도로부터 특정한 관계를 갖기도 하지만 배양환경 및 조류 증식단계와 밀접한 관계를 갖는 것으로 보인다.<sup>4)</sup>

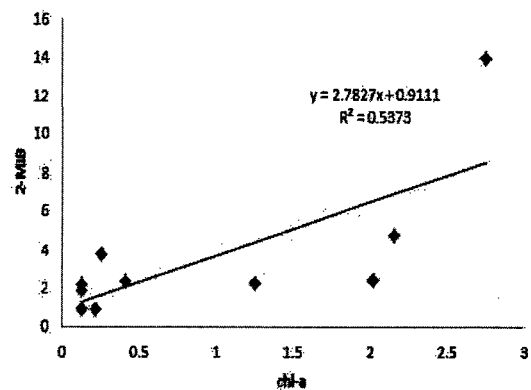


Fig. 7. Relationship between chlorophyll-a and 2-MIB concentration, initial cell number = 4,000

### 3.2.2 *Oscillatoria* 배양

*Oscillatoria limnetica* 도 초기 세포수 220,000와 570,000 cell/mL 두 그룹으로 나누어 실험을 실시하였다. 첫 번째 그룹인 초기 세포수가

200,000/mL일 때 35일 경과 후  $5.6 \times 10^7$ 까지 세포수가 증가하였으며 클로로필-a도 그에 비례하여 298~1202 mg/m<sup>3</sup>로 변화하였다.

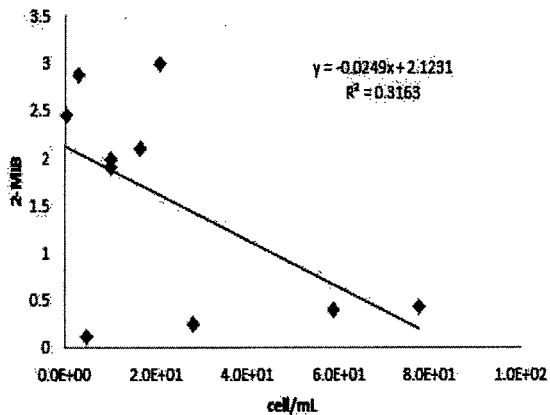


Fig. 8. Relationship between cell number and 2-MIB concentration, initial cell number = 16,000

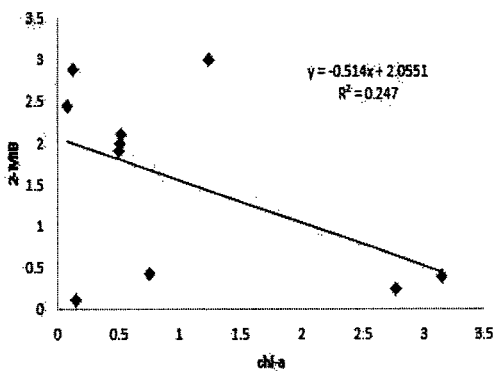


Fig. 9. Relationship between chlorophyll-a and 2-MIB concentration, initial cell number = 16,000

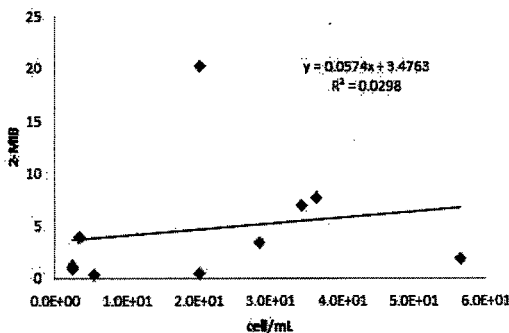


Fig. 10. Relationship between cell number and 2-MIB concentration, initial cell number = 220,000

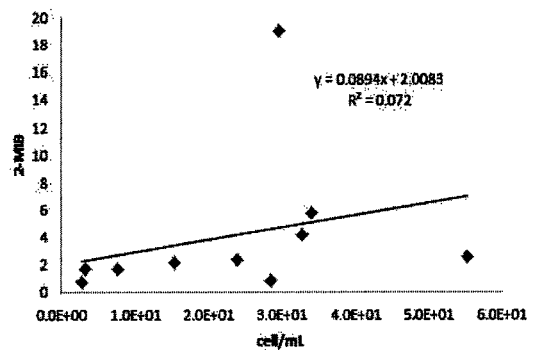


Fig. 11. Relationship between cell number and 2-MIB concentration, initial cell number = 570,000

냄새물질인 2-MIB는 0.3~20.2 ng/L 범위로 검출되었으며, 세포수와 클로로필-a 농도가 비교적 높을 때 최대값을 나타냈다.

두 번째 그룹인 초기 세포수가 570,000/mL인 경우에는, 최대  $5.5 \times 10^7$ 까지 세포수가 늘어났고 클로로필-a는 390~1195.8mg/m<sup>3</sup>로 변화하였다. 2-MIB는 0.7~19.0 ng/L로 검출되었으며 앞의 경우와 마찬가지로 세포수나 클로로필-a의 농도가 비교적 높을 때 최대값을 나타냈다. 따라서 초기 세포수와 관계없이 2-MIB의 농도는 유사하게 검출되었다.

초기 세포수가 낮은 그룹의 경우에는 검출된 2-MIB 농도와 세포수는 거의 상관관계가 없으며 클로로필-a간에 낮은 양의 상관관계(Fig. 10, 12)를 갖는 반면에, 초기 세포수가 2.5배 이상 되는 두 번째 그룹의 경우에는 둘 다 상관관계가 없는 것으로 나타났다(Fig. 11, 13). 이러한 결과로부터, 2-MIB의 농도는 세포수나 클로로필-a 농도로부터 특정한 관계를 갖기도 하지만 *Oscillatoria*는 *Microcystis*의 경우와 달리 백탁을 나타내기 보다는 초록색에서 황금색을 띠는 색변화 과정, 배양 일 18일 이후부터 개체수의 증감 또한 cell의 길이 변화 등 다양한 변화를 관찰할 수 있었기 때문에 배양환경 및 조류의 성장과 사멸을 반복하는 증식 단계와 밀접한 관계를 갖는 것으로 보인다.

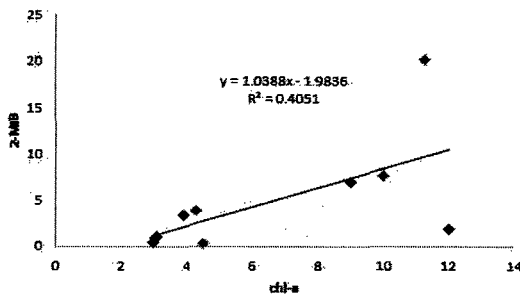


Fig 12 Relationship between chlorophyll-a and 2-MIB concentration, initial cell number = 220,000

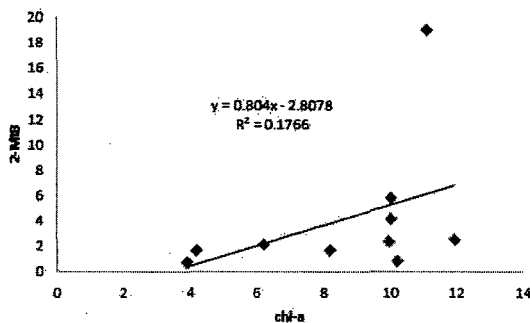


Fig 13 Relationship between chlorophyll-a and 2-MIB concentration, initial cell number = 570,000

### 3.2.3 UV 조사로 인한 이취미물질 농도변화

유해 남조류인 *Microcystis* 와 *Oscillatoria* 를 배양하면서 나타난 개체수 변화 및 색깔 변화를 조류의 성장 단계와 관련된 것으로 볼 때 조류 성장기 및 사멸기에 냄새물질의 발생에 영향을 주는 것으로 나타나 세포가 파괴되는 경우의 냄새 물질 농도를 규명하고자 하여 배양액을 주기적으로 채취하여 UV 조사하였다. 이때 자연환경에서 남조류가 대량 발생했을 때의 경우와 비교하기 위해 평택호에서 시료를 채수하여 같은 방법으로 분석하였다. 평택호의 경우 발생한 남조류는 *Microcystis aeruginosa* 로 세포수는 약  $9.0 \times 10^4$  개였다.

배양한 두 남조류 모두 UV 조사 시간에 따라 2-MIB 농도에 유의한 결과를 보이지 않았고, 평택호의 경우 20분까지는 변화를 보이지 않았고 40분 UV 조사 했을 때 2-MIB농도는 4.28

ng/L에서 1.39 ng/L로 감소하였으나 계속해서 60분 까지 조사한 경우 다시 3.67 ng/L로 증가하였다(데이터 생략). UV 조사 후 현미경으로 조류의 운동성 관찰한 결과 운동성은 현저히 떨어져 움직임이 거의 없는 것으로 나타났지만 세포의 파괴가 일어났는지는 관찰할 수 없었기 때문에 냄새물질 농도 변화에 대한 메카니즘을 규명하기는 어려웠다.

이것은 UV가 세포의 많은 측면에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 특히 운동성을 가진 시아노박테리아는 높은 레벨의 태양복사를 피하기 위해 음의 광주기성으로 이동하며 UV 스트레스에 방어적인 시스템을 이용하는 복잡한 기작을 갖고 있기 때문인 것으로 보인다.<sup>5)</sup>

## 4. 결 론

‘11년 동절기 및 ‘12년 하절기에 북한강 및 팔당댐 상수원 이용 수돗물에서는 남조류 냄새물질인 지오스민 검출로 냄새 민원이 급증하였으며, 폭염 등 이상기온 등으로 한강권역에서도 조류발생이 상례화 되고 있는 실정으로 본 연구에서는 상수원 수질인자와 남조류 및 냄새물질간의 상관관계 규명을 통해 상수원 녹조 관리에 필요한 정책 데이터를 제공하고자 하였다.

1. ‘13년도의 북한강 및 팔당 상수원 영향지역의 많은 강수량과 소양강댐 방류량은 남조류 발생을 크게 억제시켜 조류예보제가 발령되지 않았다.
2. ‘13년의 지오스민 농도에 대한 Chl-a 와 남조류세포수의 상관계수는 팔당 0.222, 0.226 북한강 0.122, 0.380으로 전년도의 팔당 0.547, 0.550 북한강 0.529, 0.457보다 낮았다.
3. 연구대상 6개 지점 모두 상수 원수 및 정수의 지오스민과 2-MIB농도는 20ppt 미만으로 검출되었으며, 기타 냄새물질은 검출되지 않았다.

4. 클로로필 a와 수질인자 8개 항목간의 상관관계 분석 결과, BOD>EC>TN>COD순으로 높았다.

5. *Microcystis* 의 초기농도를 달리하여 배양한 경우 최대 세포수는 각각  $2.8 \times 10^7$ ,  $7.8 \times 10^6$ 까지 증가하였고 이때 2-MIB 농도는 0.9~13.97 ng/L, 0.12~2.88 ng/L로 두 그룹 간에 농도차를 보였다. 조류배양액의 상태가 백탁이 되었을 때, 2-MIB는 높은 농도를 나타냈다.

6. *Oscillatoria limnetica* 도 초기농도를 달리하여 배양한 경우 최대 세포수는 거의 비슷하게  $5.6 \times 10^7$  과  $5.6 \times 10^7$  까지 증가하였고, 이때 2-MIB 농도는 각각 0.3~20.2 ng/L, 0.7~19.0 ng/L로 *Microcystis* 와 다른 경향을 보였다.

7. 배양조류와 자연상태로 성장한 조류에 UV 조사 시간에 따른 냄새물질 농도는 자연상태에서 성장한 조류에서만 유의한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 배양 환경에 따른 저해요인, 조류가 성장과 사멸을 반복하는 과정에서의 저항성 확보 등 복잡한 기작이 영향을 미치는 것으로 판단된다.

연구에 필요한 남조류 2종을 분양해주신 한국해양미세조류은행에 감사드리며, 추가적으로 자연계에서의 남조류 개체수별 냄새물질 발생 농도와의 상관관계 연구 및 남조류가 자연상태와 실험실내에서의 다른 양상을 보인 것을 규명하기 위한 연구 등이 필요한 것으로 사료된다.

## 참고문헌

1. 유경아 등 5인, 2013, “북한강 수계에서 이취미를 유발하는 남조류의 증식 특성”, KJEE 46(1), 135~144
2. 이화자, 강임석, 2009, “교반막대추출법과 GC/MS를 이용한 수중의 Geosmin과 2-MIB의 분석”, 대한환경공학회지, 64~69
3. 윤호석 등 5인, 2005, “낙동강상수원의 수질, 기상조건과 이취미발생의 원인이 되는 조류와의 상관분석”, 대한상하수도학회·한국물환경학회 2005 공동 추계학술발표회 논문집, p-21
4. 김정아 등 8인, 2013, “낙동강 상수원수 중 이취물질과 방선균 및 조류의 상관관계 연구”, 대한환경공학회지 35(3), 213~219
5. Yoon-Jung Moo, et al., 2012, “Sensing and responding to UV-A in Cyanobacteria”, Int. J. Mol. Sci. 2012, 13, 16303~16332
6. 한선희 등 9인, 2011, “2011년 취수원 수질조사”, 서울특별시상수원연구원 2011 아리수 수질보고서, 105~148
7. 이화자 등 5인, 2011, “냄새유발물질 조사 및 공정별 제어”, 부산광역시 상수도사업본부 제12집 상수도연구보, 104~111
8. SPSS Statistics 프로그램 및 기초통계분석, 데이터솔루션(주)
9. Chemical Book, chemIndustry.com, Inc.
10. Watson, S.B. et al., 2007, “Off flavours in large waterbodies: physics, chemistry and biology in synchrony”, Water Science and Technology 55, 1~8
11. Mallevialle, J., and Suffet, I. H., 1987, “Identification and treatment of taste and odors in drinking water”, AWWA research foundation, Denver, Colorado
12. Suffet, I. H. et al., 1996, “AWWA taste and odor treatment and control”, J.AWWA., 88(4), 168~180

1. 유경아 등 5인, 2013, “북한강 수계에서 이

## 과산화수소를 이용한 유해 남조류의 선택적 제어

정주용, 황선민, 유재인, 황찬원, 우정식  
환경생태팀

### Selective inhibition and removal of harmful cyanobacteria with hydrogen peroxide

Ju-Yong Jeong, Sun-Min Hwang, Jae-In Yoo, Chan-Won Hwang, Jung-Sik Woo  
Environmental Ecosystems Team

**Abstract :** Occurrence of harmful algal bloom is growing due to environmental changes caused by global warming in Korea, but there is no effective and economical way to control it. In this study, hydrogen peroxide was tested in laboratory to control cyanobacteria as a not only effective and economical but also eco-friendly agent. Hydrogen peroxide effectively inhibited proliferations of *Microcystis* and *Oscillatoria*, two commonly occurring cyanobacteria in Korea, at about 2.0 mg/L which did not significantly suppress the growth of *Chlorella*. Moreover, it was confirmed that 2.0 mg/L of hydrogen peroxide effectively inhibited and removed the *Microcystis* from lake waters which contained cyanobacteria cell counts from hundreds of thousands to several millions. That is, cell counts reduced to 85~100% compared to control by growth inhibition and cell death. However, it is shown that hydrogen peroxide effective and economical way to control cyanobacteria in low concentration that does not the aquatic ecosystem, more works for the ecological safety and homogeneous mixing of hydrogen peroxide are needed to apply to natural water body.

**Key Words :** cyanobacteria, harmful algal bloom, hydrogen peroxide

**요약 :** 지구 온난화에 인한 환경변화로 우리나라 수계에 유해 남조류의 대량 발생이 증가하고 있으나 일단 발생한 남조류를 제거하기 위한 효과적이고 경제적인 방법은 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 유해 남조류 제어를 위해 효과적이고 경제적이며 생태적으로도 안전한 제어제로서 과산화수소를 선택하여 실험실 조건에서 그 적용성을 평가해 보았다. 우리나라 수계에서 흔히 발생하는 *Microcystis*와 *Oscillatoria*에 대해 증식 억제 실험을 실시한 결과, 녹조류인 *Chlorella*의 증식에 큰 영향이 없는 2.0 mg/L 이하 농도에서 효과적으로 두 남조류 종의 증식을 억제하였다. 또한 *Microcystis*가 대량 발생한 호소 수 시료를 대상으로 한 실험에서 초기 남조류 세포수가 수십만~백만/mL인 경우에 2.0 mg/L에서 효과적으로 작용하는 것이 확인되었다. 즉 증식이 억제되고 사멸하여 대조군의 85~100% 까지 감소되었다.

과산화수소가 생태계에 영향을 미치지 않는 낮은 농도에서도 남조류 제거에 효과적이고 경제적인 방법으로 확인되었지만 실제 수계에 적용하기 위해서 생태적 안전성과 균일하게 혼합시키는 방법의 개발도 필요할 것이다

**주제어 :** 시아노박테리아, 유해 조류 대 발생, 과산화수소,

## 1. 서론

기후변화가 진행됨에 따라 전 세계적으로 온난화가 일어나고 있으며 이로 인한 가장 심각한 환경문제 가운데 하나는 수계에서의 조류대 발생이다. 우리나라에서는 여름철에 강한 햇빛과 고온으로 인해 호소와 저수지 등 정체 수역에 늦봄부터 늦가을까지 유해 남조류가 대발생하여 미관상 좋지 않고 독소나 냄새를 유발해 상수원 안전을 위협한다.

오염원의 유입 차단이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있지만 비점오염원, 수계 내 침전물로부터의 용출 등 때문에 완벽한 차단은 매우 어려운 일이다. 남조류가 일단 발생하면 우리나라의 경우 황토를 살포하거나 조류제거선을 이용하지만 황토는 효과가 매우 적고 또 다른 오염원으로 작용할 수 있다. 또한 조류제거선은 대상 수계가 큰 경우에 시간과 비용이 많이 들고 효과도 미미할 것으로 예상된다. 또한 유해 남조류뿐만 아니라 모든 조류를 제거하기 때문에 생태계에 나쁜 영향을 줄 수도 있다. 따라서 경제적이고 효과적이며 생태계에도 영향이 없는 유해 남조류 제어방법이 필요하다.

과산화수소는 자연수계에서 용존 유기물이 자외선에 의해 광분해 되거나<sup>1)</sup> 식물의 광합성, 호흡과 같은 생물학적 대사과정에서 생성되는 부산물로서<sup>2)</sup> 진핵생물에서는 신호물질로도 작용하는 반응성 산소의 일종이다<sup>3)</sup>. 수계에서는 생물학적 혹은 화학적 산화환원 반응에 의해 환경조건 (생물학적 활성이나 철, 망간 등의 존재)에 따라 수 시간 혹은 수일 내에 물과 산소로 분해되며<sup>3)</sup> 호소의 표층에 보통 1-30  $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. 과산화수소는 철 혹은 망간이 존재할 때 빛에 노출되면 반응성이 높은 수산화라디칼을 생성하며 단백질, 지질, DNA를 산화시켜 세포를 파괴하며, 남조류의 광합성 관련 유전자의 발현을 저해하고 클로로필을 파괴한다. 특히 남조류는 녹조류나 규조류에 비해 과산화수소에 훨씬 더 민감한 것으로 알려져 있다<sup>5)</sup>. 이미 호주<sup>6)</sup>, 네덜란드<sup>7)</sup> 등에서 과산화수소는 효과와 생

태 안전성이 입증되어 남조류 제어를 위해 폐수처리 산화지(stabilization pond)와 호소에 사용되고 있다.

따라서 이번 연구에서는 과산화수소를 이용하여 우리나라 수계에서 빈번하게 발생하는 남조류 제어를 위해 생태적으로 안전하고 효과적인 농도를 파악하여 장래 실제 수계 적용을 위한 기초자료 확보하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 독성평가

과산화수소가 유해 남조류 이외에 생태계에 미치는 영향을 파악하기 위해 물벼룩(*Daphnia magna*) 24h 급성 EC50 생태독성과 클로렐라(*Chlorella vulgaris*)의 증식 억제 실험을 실시하였다. 물벼룩 생태독성은 수질오염시험공정기준에 따라 EC50을 산정하였다. 클로렐라 증식 억제는 배양액 200 mL에 과산화수소 35% (Junsei, Japan)를 희석하여 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 mg/L로 하고 온도  $25\pm 1^\circ\text{C}$ , 광도 2000 lux, 24시간 광주기, 교반조건에서 배양하면서 1일 간격으로 시료를 채취하여 광학현미경(Carl Zeiss, Germany)과 Sedwick-rafter chamber를 이용하여 세포수를 계수하고 최종적으로 클로로필-a를 수질오염공정시험기준에 따라 측정하였다.

### 2.2. 남조류 증식 억제 및 제거

남조류 증식 억제 실험을 위해 *Microcystis* sp.와 *Oscillatoria limnetica*를 한국해양미세조류은행으로부터 분양받았다. 분양받은 남조류는 최적의 배지(JM와 CB medium)를 이용하여 클로렐라의 경우와 같은 방법으로 증식 억제 실험을 실시하였다.

또한 *Microcystis*가 이미 대발생한 신갈저수지에서 채수한 시료를 대상으로 남조류 제거 실험을 실시하였다. 이 경우 신갈저수지 시료를 그대로 사용하거나 시료를 여과한 여과수와 광교 저수지 시료를 기초 배지로 하고 여기에 BG-11(Sigma, USA) 남조류 배양배지를 추

가로 첨가하여 자연수 중에서 이미 발생한 남조류가 과산화수소에 의해 어떻게 영향을 받는 지 파악하고자 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 물벼룩 생태독성과 녹조류 증식 억제 평가

과산화수소를 수계에 적용하기 위해서는 남조류 이외의 다른 수생생물에 미치는 영향을 파악해야 한다. 이를 위해 물벼룩(*Daphnia magna*)과 녹조류(*Chlorella vulgaris*)를 대상으로 24시간 급성 EC50과 증식 억제 실험을 각각 실시하였다. 실험결과 과산화수소의 물벼룩에 대한 급성 EC50은 2.8 mg/L로 나타났다. 이 값은 다른 연구결과<sup>8)</sup> 2.3 mg/L와는 유사하지만 물질안전보건자료(MSDS)의 7.7 mg/L에 비해서는 작은 값이다. 또한 관류장치(flow-through chamber)를 이용한 실험에서는 0.32 mg/L 보다 높은 경우에 물벼룩의 성장을 저해한다는 보고도 있다<sup>9)</sup>. 과산화수소는 수중에서 빠르게 분해되기 때문에, 실험시간 동안 일정한 농도로 생물체에게 노출시킬 수는 없으며 물에 투입되고 수 시간 이내에 가장 높은 농도로 생물체에 노출되며 독성도 초기에 가장 높게 나타날 것이다.

녹조류인 *Chlorella vulgaris*는 72h EC50 값이 2.5 mg/L로 알려져 있는데(MSDS), 본 연구에서는 앞서 언급한 바와 같이 과산화수소가 *Chlorella vulgaris*의 증식에 미치는 영향을 파악하였다(그림1, 2). 그림1과 같이 1일부터 3일 경과 후 까지 2.0, 4.0 mg/L에서 대조군에 비해 30~40% 증식이 억제되지만 5일 후에는 2.0 mg/L에서 83%까지 회복되는 것을 볼 수 있었다. 또한 0.5, 1.0 mg/L에서는 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 MSDS의 72h EC50 값이 2.5 mg/L인 것과 일치하며 다른 연구<sup>5)</sup>에서 1.75 mg/L에서 *Oscillatoria*와 유사한 남조류인 *Planktothrix*의 증식이 억제되지만 10배 이상의 농도에서도 녹조류인 *Pandorina rubescens*의 증식에는 영향이 전혀 없었다는 결과와는 남조류의 경우에는 일치하지만 녹조류의 경우에는

종은 다르지만 다른 결과라 할 수 있다. 하지만 5일 경과 후 클로로필-a의 농도를 분석한 결과에서는 차이가 전혀 없었으며 2.0, 4.0 mg/L에서 오히려 높은 농도를 보였다(그림2). 이러한 결과와 다른 연구자들의 보고를 볼 때, 과산화수소는 남조류의 증식이 억제되는 농도에서 녹조류에는 영향을 크게 미치지 않는 것으로 판단할 수 있다.

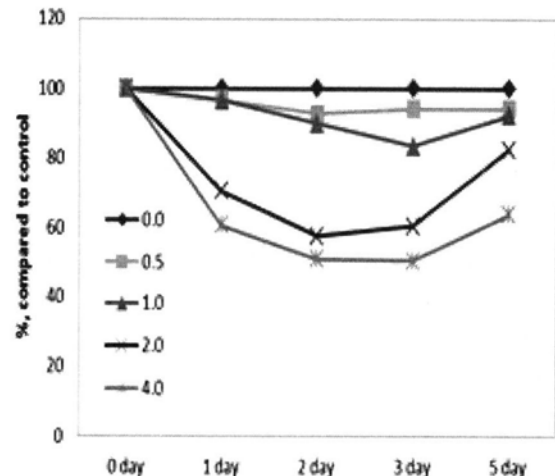


Fig. 1 Growth inhibition of *Chlorella vulgaris* exposed to different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations compared to control

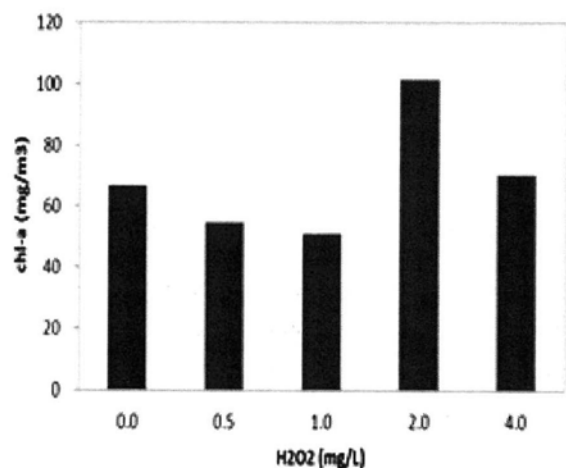


Fig. 2 Chlorophyll-a concentrations of *Chlorella vulgaris* exposed to different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> after 5 days.



### 3.1. 남조류 증식 억제 평가

#### 3.1.1. *Microcystis*

과산화수소에 의해 남조류의 증식이 억제되는 것을 평가하기 위해 *Microcystis* sp.와 *Oscillatoria limnetica*를 최적의 배지에서 배양하면서 1일 간격으로 세포수의 증감을 관찰하였다. *Microcystis* sp.의 경우, 초기 세포수의 농도가 17,000과 120,000/mL 정도였다. 초기 세포수가 적은 경우(17,000/mL)가 대조군에 비해 증식이 더 억제되는 것으로 나타났다(그림 3, 4). 초기농도가 17,000 cell/mL 일 때 *Microcystis*의 세포수가 0.5 mg/L에서도 대조군의 27~74%, 2.0 mg/L에서는 18~57%에 불과해 과산화수소가 낮은 농도에서도 효과적으로 증식을 억제하였다(그림 3). 또한 4일 경과 후 0.0, 0.5 mg/L가 남조류의 전형적인 색깔을 띠는 반면 나머지 시료는 클로로필이 탈색되면서 노란색을 보였다.

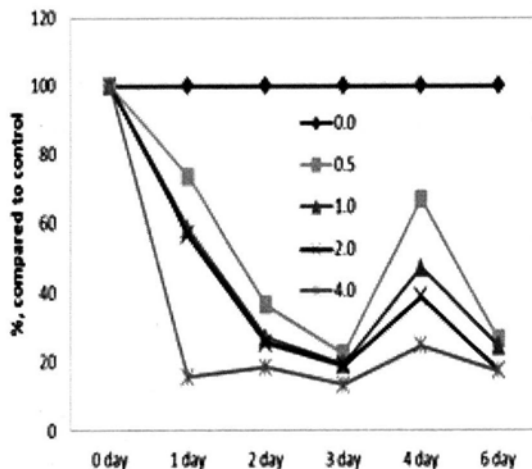


Fig. 3 Growth inhibition of *Microcystis* sp. exposed to different  $H_2O_2$  concentrations compared to control (initial cell number = 17,000 cell/mL)

초기농도가 120,000 cell/mL일 때에도 앞의 경우보다는 증식이 억제되는 정도가 약하지만 0.5 mg/L에서 대조군의 59~82%, 2.0 mg/L에서

31~40%를 보여 과산화수소가 비교적 낮은 농도에서도 *Microcystis*의 증식을 억제하는 것으로 나타났다. 분양받은 *Microcystis*는 자연계에서 발견되는 종과 달리 군체(colony)를 형성하는 않는 종으로 야생종(wild type)에 비해 과산화수소에 더 민감할 것으로 예상할 수 있다.

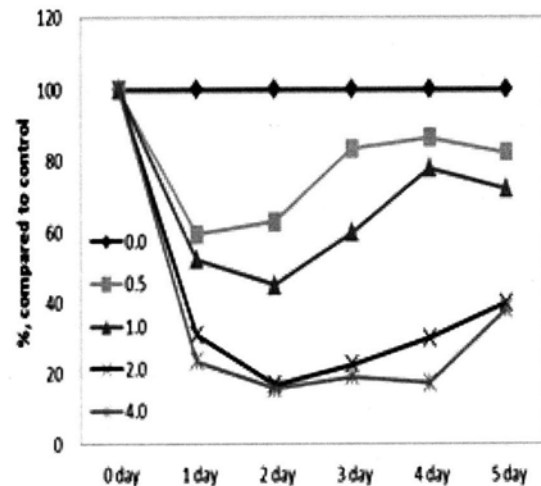


Fig. 4 Growth inhibition of *Microcystis* sp. exposed to different  $H_2O_2$  concentrations compared to control (initial cell number = 120,000 cell/mL)

*Microcystis aeruginosa*를 대상으로 한 다른 연구자의 실험<sup>10)</sup>에 따르면, 과산화수소는 3.4 mg/L로 72시간 노출한 경우 93.4% 까지 증식을 억제했으며 1.7 mg/L로 96시간 노출했을 때 microcystin 합성 유전자의 발현을 47.1%까지 억제한다고 보고하였다. 또한 *Microcystis*의 생체 주기(Circadian rhythms)를 관장하는 여러 가지 유전자의 발현에 변화를 일으키며 세포 수와 더불어 수중의 microcystin의 농도도 감소시킨다<sup>11)</sup>. 따라서 과산화수소는 높은 농도(8.5 mg/L 이상)에서는 세포의 괴사를 일으키며 낮은 농도에서는 여러 가지 필수 유전자 및 microcystin 합성 유전자의 발현을 억제하여 *Microcystis*를 효과적으로 제어하는 것으로 나타났다<sup>12)</sup>.

### 3.1.2. *Oscillatoria*

사상체(trichome)를 형성하는 *Oscillatoria*도 *Microcystis*와 같이 초기 사상체 수를 3,400, 44,000/mL로 달리해서 증식 억제 실험을 실시하였다. *Oscillatoria*도 *Microcystis*와 비슷한 양상을 보였으나 과산화수소에 좀 더 민감한 것으로 보인다(그림 5, 6). 초기 사상체 수가 낮은 경우에 0.5 mg/L에서는 대조군의 50~89%를 보였으나 2.0 mg/L이상의 농도에서는 증식이 완전히 억제되는 것으로 나타났다(그림 5). 하지만 6일 경과 후에 1.0, 1.5 mg/L에서 증식이 다시 시작되어 7일 후 대조군의 37%와 28%까지 증가하였다. 이는 초기에 낮은 사상체가 과산화수소에 영향을 받아 거의 소멸되었다가 과산화수소가 거의 분해된 후에 재생된 것으로 보인다.

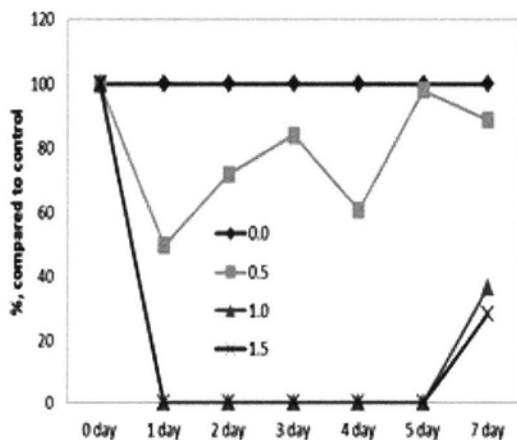


Fig. 5 Growth inhibition of *Oscillatoria limnetica* exposed to different  $H_2O_2$  concentrations compared to control (initial cell number = 3,400 trichome/mL)

초기 사상체 수가 44,000/mL일 때 과산화수소의 농도를 더 높여서 실험한 경우에도 1.0 mg/L에서 대조군의 68~100%를 유지했으나 2.0 mg/L 이상에서는 증식이 완전히 억제되었을 뿐만 아니라 제거되었다. 이 실험에 사용된 *Oscillatoria*는 사상체를 이루지만 크기가 작다. 따라서 *Microcystis*처럼 세포수를 정확하게 계

수하는 것이 어려워 사상체 수로 나타냈다. 증식이 되면서 사상체의 길이가 늘어날 수도 있어 오차가 클 수 있지만 2.0 mg/L 이상에서는 클로로필이 탈색되는 것을 육안으로도 확인할 수 있다. *Oscillatoria*와 유사한 *Planktothrix agardhii*에 적용한 연구에 따르면<sup>7)</sup>, 1, 2, 4 mg/L로 3시간 노출한 경우에 광합성 능력 (Photosynthetic vitality)을 70%까지 감소시킨다고 한다.

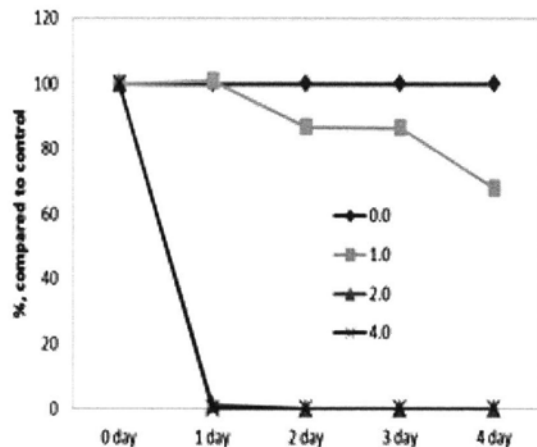


Fig. 5 Growth inhibition of *Oscillatoria limnetica* exposed to different  $H_2O_2$  concentrations compared to control (initial cell number = 3,400 trichome/mL)

### 3.2. 대 발생한 남조류의 제거

과산화수소를 수계에 실제 투입하기 전에 남조류가 대량 발생한 호소 수를 대상으로 제거 가능성을 평가하였다. 대상은 경기도 신갈저수지이며 군체를 이루는 *Microcystis*의 세포수가 770,000 cell/mL 정도로 대량 발생하여 극단적으로 우점하는 상태이다. 실제 호소 수도 앞의 실험과 같이 초기 세포수를 400,000, 700,000, 1,500,000 cell/mL로 달리하고 남조류의 증식을 돕기 위해 BG-11 배지를 투입하면서 세포수의 증감을 관찰하였고 최종일에 클로로필-a를 측정하였다.

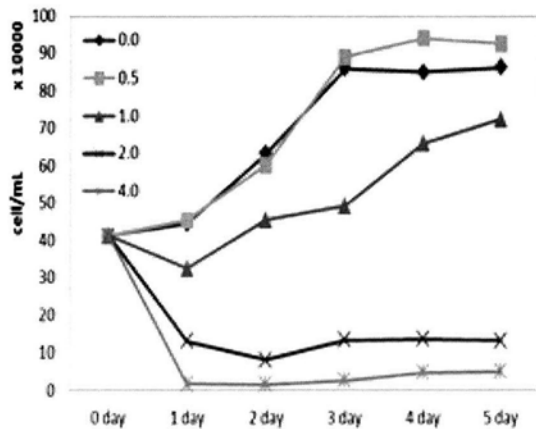


Fig. 7 Removal of *Microcystis* exposed to different  $H_2O_2$  concentrations 1 (initial cell number = 400,000 cell/mL)

초기 세포수가 400,00/mL이고 광조 저수지 물을 배지로 쓴 경우 0.5 mg/L에서는 거의 영향이 없고 1.0 mg/L과 함께 세포수가 증가하였다 하지만 2.0 mg/L에서는 대조군의 13~30%, 4.0 mg/L에서는 3~6%로 남조류 세포가 효과적으로 제거되는 것으로 나타났다(그림 7). 이러한 현상은 초기 세포수가 700,000/mL인 시료에서도 똑같이 재연되었다(그림 9). 과산화수소 투입 1일 경과 후 남조류 세포의 클로로필이 탈색되고 흰색 침전물이 형성되어 투명하게 되었다. 현미경 관찰 결과 3일 후에는 녹조류가 증식하여 녹색을 띠게 되었다(그림 8.a, b), 이러한 녹조류의 증식은 기초 배지로 사용한 호소수에 존재하던 녹조류 등이 과산화수소의 영향으로 남조류가 모두 제거된 후 증식한 것으로 보인다. 실제 호소에 과산화수소를 적용한 사례에서는 9일 후에 녹조류가 급격히 증가했으며 7주가 지나서야 남조류가 다시 증식했다고 한다. 이미 오래전에 과산화수소는 모두 분해되었기 때문에 이러한 과정은 자연스럽고 바람직스러운 것이다<sup>7)</sup>.

최초 세포수가 1,500,00/mL일 때도 앞의 경우와 비슷한 현상을 보였다. 즉 1.0 mg/L에서 대조군의 44~91%의 세포 수를 보였으며 1일 경과 후에 2.0, 4.0 mg/L는 탈색이 진행되어 투명하게 되었고 흰색 침전물이 형성되었다. 그런데 앞의 경우와 다르게 6일 경과 후에도 남

조류나 녹조류가 다시 증식하지 않았기 때문에 투명한 상태를 계속 유지하였다(그림 8.c, d). 이것은 이때 사용한 기초 배지로 사용한 호소수를 여과하여 녹조류를 모두 제거하였기 때문인 것으로 보인다. 따라서 실제 수계에 적용된다면 남조류는 엽록소가 빠르게 탈색되어 침전되어 제거될 것이며 녹조류, 규조류 등이 그 자리를 대신 할 것으로 보인다.

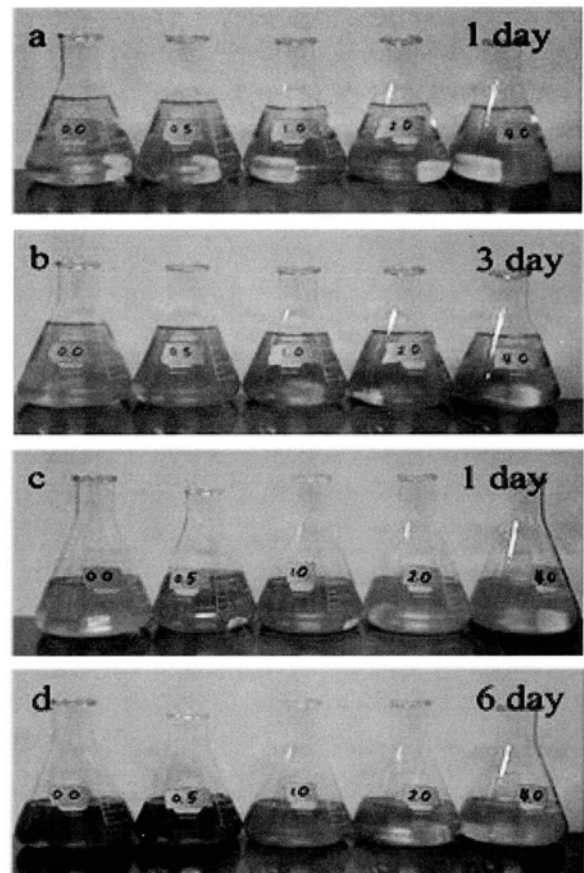


Fig. 8 Photograph indicating color changes of *Microcystis* exposed to different  $H_2O_2$  concentrations compared to control

그림 10은 초기 남조류 세포수가 1,500,000, 400,000/mL의 두 경우에 실험 마지막 날의 클로로필-a 농도를 대조군과 비교해서 나타낸 것이다. 0.5 mg/L는 오히려 높았고 2.0, 4.0 mg/L에서는 대조군의 9~53%로 낮았다. 첫 번째는 사멸하여 침전된 남조류의 클로로필-a까지 포함되었기 때문에 실제 상황에서는 훨씬 더 낮

을 것이며, 두 번째는 녹조류가 증식한 결과로 녹조류에 의한 클로로필-a이다.

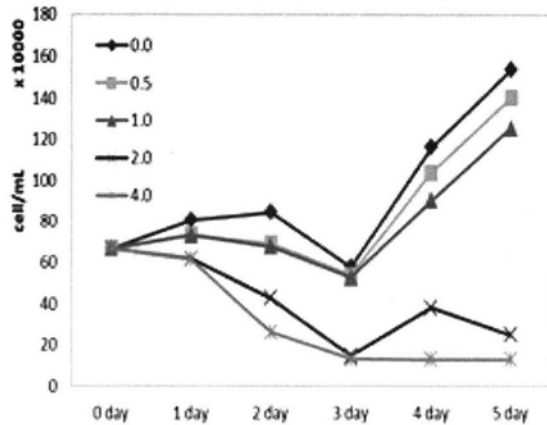


Fig. 9 Removal of *Microcystis* exposed to different  $H_2O_2$  concentrations (initial cell number = 700,000 cell/mL)

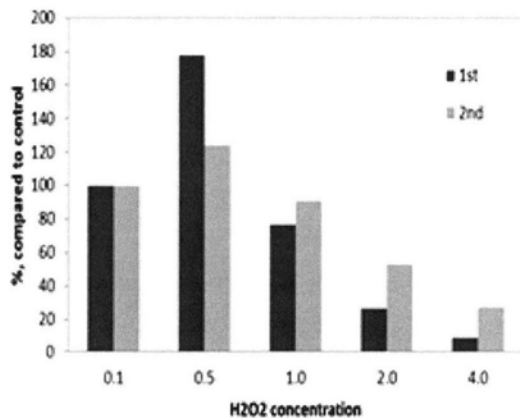


Fig. 10 Chlorophyll-a concentrations of samples exposed to different  $H_2O_2$  concentrations.

남조류 bloom이 발생한 수계에 2.0 mg/L의 과산화수소를 적용한 실제 사례에서 남조류와 microcystin이 3일 경과 후 90%가 제거되었으며 10일이 지난 후에는 99%까지 제거되었다<sup>7)</sup>. 또한 비교적 과산화수소가 빠르게 분해되더라도 효과가 지속되는 기간이 7주 정도로 길기 때문에 효과적인 방법이 될 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

기후변화에 따른 온난화로 우리나라에서 유해 남조류의 대량 발생이 빈발하고 있으나 일단 발생한 남조류를 제거하기 위한 효과적이고 경제적인 방법은 없는 실정이다. 사전 예방을 위한 오염원 차단 역시 비점오염원, 수계 내 침전물에 의한 영양염류 용출 등으로 인해 매우 어렵다. 또한 유해 남조류 제어를 위한 방법이 생태계에 미치는 영향도 고려해야 할 가장 중요한 사항 중의 하나이다.

따라서 본 연구에서는 유해 남조류 제어를 위해 효과적이고 경제적이며 환경적으로도 무해한 제어제로서 과산화수소를 선택하여 실험실 조건에서 그 적용성을 평가해 보았다. 우리나라 수계에서 흔히 발생하는 *Microcystis*와 *Oscillatoria*에 대해 증식 억제 실험을 실시한 결과, 녹조류인 *Chlorella*의 증식에 큰 영향이 없는 2.0 mg/L 이하 농도에서 효과적으로 두 남조류 종의 증식을 억제하는 것으로 나타났다.

*Microcystis*가 대량 발생한 호소 수 시료를 대상으로 한 실험에서 초기 남조류 세포수가 수십만~백만/mL 이상일 때에  $\geq 2.0$  mg/L의 농도에서 효과적으로 작용하는 것이 확인되었다. 즉 증식이 억제되는 동시에 제거되어 남조류가 대조군의 85~100% 까지 감소되었으며, 광합성 색소가 탈색되어 사멸하여 시료가 투명하게 되었다.

과산화수소가 생태계에 영향을 미치지 않는 낮은 농도에서도 남조류 제거에 효과적이고 경제적인 방법이지만 아직까지 화학약품이라는 인식이 있기 때문에 실제 수계에 적용하기 위해서 생태적 안전성에 관한 보다 많은 데이터가 필요하다. 또한 넓은 호소에 적용하기 위해 과산화수소를 균일하게 혼합시키는 방법의 개발도 필요할 것이다.

#### 참고문헌

- Cooper, W.J., Zika, R.G., (1983). Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and

- ground waters exposed to sunlight. *Science* **220**, pp. 711-712.
2. Asada, K., (2006). Production and scavenging of reactive oxygen species in chloroplast and their functions. *Plant Physiol.*, **141**, pp. 391-396.
  3. Veal, E.A., Day, A.M., Morgan, B.A., (2007). Hydrogen peroxide sensing and signaling. *Molecular Cell* **26**, pp. 1-14.
  4. Cooper, W.J., Lean, D.R.S., Carey, J.H., (1989). Spatial and temporal patterns of hydrogen peroxide in lake waters. *Can J Fish Aquat Sci.*, **46**, pp. 1227-1231.
  5. G. Barroin, M. Feuillade (1986). Hydrogen peroxide as a potential algicide for *Oscillatoria rubescens* D.C. *Water Res.*, **20**, pp. 619-623.
  6. Barrington, D. J. Ghadouani, A. and Ivey, G. N. (2013). Cyanobacterial and microcystins dynamics following the application of hydrogen peroxide to waste stabilisation ponds, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **17**, pp. 2097-2105.
  7. Matthijs HCP, Visser PM, Reeze B, Meeuse J, Slot PC, Wijn G, Talens R, Huisman J, (2012). Selective suppression of harmful cyanobacteria in an entire lake with hydrogen peroxide. *Water Res.*, **46**, pp. 1460-1472.
  8. Bringmann, G., Kuhn, R., (1982). Results of toxic action of water pollutants on *Daphnia magna* tested by an improved standardized procedure. *Z. Wasser Abwasser Forsch.* **15**, pp. 1-6.
  9. Meinertz, J. R., Greseth, S. L., Gaikowski, M.P., and Schmidt, L. J. (2008). Chronic toxicity of hydrogen peroxide to *Daphnia magna* in a continuous exposure, flow-through test system. *Sci. Total Environ.*, **392**, pp. 225-232.
  10. Ding, Y., Gan, N., Li, J., Sedmak, B., Song, L. Hydrogen peroxide induces apoptotic-like celldeath in *Microcystis aeruginosa* (Chroococcales, Cyanobacteria) in a dose-dependent manner. (2012). *Phycologia* **51**, pp. 567-575.
  11. Qian, H. F., Hu, B. L., Yu, S. Q., Pan, X. J., Wu, T., Fu, Z. W. (2012). The effects of hydrogen peroxide on the circadian rhythms of *Microcystis aeruginosa*. *PLoS One*, **7**.
  12. Qian H.F., Yu S.Q., Sun Z.Q., Xie X.C., Liu W.P. & Fu Z.W. (2010). Effects of copper sulfate, hydrogen peroxide and N-phenyl-2-naphthylamine on oxidative stress and the expression of genes involved photosynthesis and microcystin disposition in *Microcystis aeruginosa*. *Aquat Toxicol.*, **99**, pp. 405-412.

## 영유아를 대상으로 한 유통식품 중 *Bacillus cereus* 오염실태 연구

박민정 · 홍해근 · 손종성 · 권연옥 · 임영식 · 이현호 · 김구환

북부지원 미생물검사팀

### Isolation of *Bacillus cereus* from Food for Infant and Young Children

Park Min-jung, Hong Hae-geun, Son Jong-seong, Kwon Yeon-ok,

Lim Young-sik, Lee Hyun-ho and Kim Gu-hwan

*Microbiological Inspection Team in North Branch*

---

**Abstract :** *Bacillus cereus* is food poisoning bacteria frequently occurred in starch food. Most of the delivery foods for infant are classified as ready-to-cook food. But unlike food for infant and young children, there are no standards and specifications of *Bacillus cereus* in ready-to-cook food. The purpose of this study is to examine the presence of *Bacillus cereus*, aerobic bacteria and coliforms in the food for infant and young children sold through internet. *B. cereus* was detected in 9 samples (8.3%), total aerobic bacteria was detected over  $10^6$  CFU/g in 4 samples and coliforms were not detected in any samples. This will provide basic data for standards and specifications of *Bacillus cereus* in ready-to-cook food.

**Key Words :** *Bacillus cereus*, *Bacillus thuringiensis*, Food for infant and young children, Ready-to-cook food

**요약 :** *Bacillus cereus* 는 전분식품에서 빈번히 발생하는 식중독균으로 영유아식품에는 관련기준이 있으나 배달이유식은 대부분 즉석조리식품으로 분류되어 기준이 없는 상태이다. 본 연구에서는 2013년 영유아를 대상으로 한 식품 중 특히 인터넷에서 판매하는 이유식을 대상으로 *Bacillus cereus*와 세균수, 대장균군의 오염실태를 조사하였다. 총 108건 중 약 8.3%인 9건에서 *Bacillus cereus*가 검출되었으며 세균수는 4건에서 즉석조리식품의 기준인  $10^6$  CFU/g을 초과하였다. 대장균군은 모두에서 검출되지 않았다. 이 연구를 통해 영유아를 대상으로 한 유통식품 중 배달이유식 등 즉석조리식품으로 분류된 식품의 *B. cereus* 관련 기준 마련의 기초자료를 제공하고자 하였다.

**주제어 :** *Bacillus cereus*, *Bacillus thuringiensis*, 영유아식품, 즉석조리식품

---

## 1. 서 론

생활수준이 향상되고 맛벌이 가구가 증가하는 등 사회구조 변화에 따른 식생활 양식의 변화로 간편하게 섭취할 수 있는 편의식품과 ready-to-eat-food의 개발과 소비가 증가하고 있다<sup>1)</sup>. 또한 영유아 자녀에게 이유식을 직접 만들어 먹이기 어려운 여성을 위해 조리된 이유식을 집으로 배달해주는 이유식 판매업체가 다수 등장하고 있고, 시장규모도 점차 확대되고 있다. 이러한 업체들은 홈페이지 방식을 강조하며 영유아를 위한 위생과 안전성 등을 내세우고 있다. 그러나 다양한 식재료를 사용하고 보존제 등을 첨가하지 않아 제조 또는 배달 과정에서 미생물에 노출될 경우 쉽게 변질·부패될 수 있어 철저한 위생관리가 필수적이다<sup>2)</sup>.

*Bacillus cereus*는 토양 및 야채, 곡류, 우유 등 식품 원료에서 흔히 발견되는 그람양성균으로 대부분의 식품 가공처리 과정에서도 생존 가능한 포자 형성균이다<sup>3-4)</sup>. *B. cereus*는 사람에게 설사형 및 구토형의 두 가지 유형의 식중독을 일으킨다<sup>5-6)</sup>. 설사형 식중독은 *B. cereus*가 소장에서 성장하는 동안에 생산되는 enterotoxin에 의해 발생하며<sup>7)</sup> 단백질이 포함된 식육 제품이나 채소스프, 소스, 푸딩 등의 식품에서 주로 발생한다. 또한 구토형 식중독의 원인독소는 식품에서 *B. cereus*가 영양세포 상태로 성장하거나 발아하는 동안에 생산된 독소로 쌀, 파스타, 국수 등을 튀기거나 조리한 전분질 식품에 의해서 발생한다<sup>8)</sup>.

배달 이유식과 어린이 반찬류의 대부분은 식품유형이 즉석조리식품으로 되어 있으며 최근 기타 영·유아식으로 바뀌어가는 추세이다. 기타 영·유아식에는 *B. cereus*의 기준이 1 g 당 100 이하로 관리되고 있으나 즉석조리식품에는 *B. cereus*의 기준이 없는 실정이다. 본 연구에서는 인터넷에서 판매되는 배달이유식을 중심으로 일반세균, 대장균군, *B. cereus*의 오염실태를 조사하였으며 *B. cereus*의 설사유발 독소 유전자 및 구토유발 독소유전자 분포를 파악하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료

본 연구에 사용된 검체는 인터넷에서 판매되고 있는 배달이유식 및 영유아용 반찬 108건을 구입하여 사용하였다. 식품유형별로 구분하면 기타 영·유아식 27건, 즉석조리식품 79건, 곡류 가공품 2건이었다.

### 2.2. 방법

#### 2.2.1. 검체의 전처리

식품공전<sup>9)</sup>에 따라 검체 25 g을 무균적으로 취하여 멸균인산완충액 225 mL를 가하여 stomacher(Bag Mixer 400, interscience, France)로 균질화한 후 시험용액으로 하였다.

#### 2.2.2. 대장균군 및 일반세균수 측정

일반 세균수는 시험용액 1 mL와 10배 단계 희석액 1 mL씩을 멸균 페트리접시 2매에 무균적으로 취하여 Plate count agar(Difco, France)를 무균적으로 분주하고 검체와 배지를 잘 혼합하여 응고시킨 후 배지를 중첩시켜 확산집락의 발생을 억제시킨 다음 35~37℃에서 24~48시간 배양하여 1개 평판 당 30~300개의 집락을 생성한 평판을 택하여 g 당 집락수를 계산하였다.

대장균군은 시험용액 1~0.1 mL를 2개씩 Brilliant Green Lactose Bile Broth(Oxoid, England)에 가하여 35~37℃에서 48±3시간 배양한 후 가스 발생여부를 확인하였다.

#### 2.2.3. *Bacillus cereus*의 동정

시험용액의 단계별 희석용액 0.2 mL씩 5장을 도말하여 총 접종액이 1 mL이 되게 한 후 30℃에서 24±2시간 배양한 후 집락 주변에 lecithinase를 생성하는 혼탁한 환이 있는 분홍색 집락을 계수하였다. 이 전형적인 집락을 선별하여 Tryptic soy

agar(Oxoid, England)에 도말하여 API 50CHB와 API 20E test kit(bioMerieux, France)를 이용한 생화학 시험을 하여 동정하였다. 또한 독소유전자를 확인하기 위해 *Bacillus cereus* 6-toxin detection kit (Kogenebiotech, Korea)를 사용하여 PCR하였으며 *B. cereus*와 *B. thuringiensis*를 구분하기 위해 *Bacillus cereus* detection(Bc/Bt distinguish) PCR kit(Jinsungunitech, Korea)를 사용하여 PCR하였고 0.5% basic fuchsin을 이용하여 현미경으로도 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 일반세균수 및 대장균군

이유식 108건의 세균수 검사결과 균이 검출되지 않은 것부터 최대  $1.1 \times 10^6$  CFU/g까지 검출되었다. 기타 영·유아식에서는 12건(44%)에서 최대  $2.5 \times 10^3$  CFU/g, 즉석조리식품에서는 46건(58%)에서 최대  $1.1 \times 10^6$  CFU/g으로 대체적으로 즉석조리식품에서 세균수가 많이 검출되었다(Table 1). 특히 즉석조리식품 중 4건에서는 세균수 기준인  $10^5$  CFU/g을 초과하였다. 곡류가공품 2건에서는 세균수가 검출되지 않았으며, 대장균군은 108건 모두에서 검출되지 않았다.

Table 1. Detection rate of total aerobic bacteria and *B. cereus* in infant food

| Food type                              | Food for infant and young children | Ready-to-cook food |
|----------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| No. of detected samples /total samples | 12/27                              | 46/79              |
| Detection rate (%)                     | 44                                 | 58                 |

#### 3.2 *B. cereus* 분리 및 동정

108건의 검체 중 총 9건에서 *B. cereus*가  $10 \sim 3.6 \times 10^3$  CFU/g 범위로 검출되었다(Table 2).

Table 2. Detection rate of *B. cereus* in infant food

| Food type                              | Food for infant and young children | Ready-to-cook food |
|----------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| No. of detected samples /total samples | 0/27                               | 9/79               |
| Detection rate (%)                     | 0                                  | 11                 |

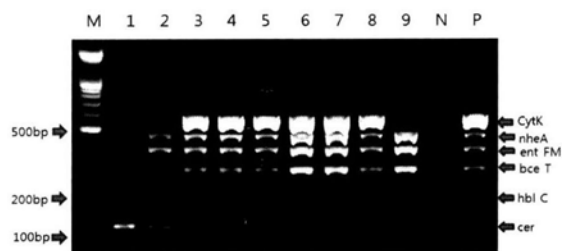
모두 즉석조리식품이었으며 이는 상대적으로 미생물기준이 엄격하지 않아서인 것으로 보인다. 기준이 100 CFU/g 이하로 설정되어 있는 기타 영·유아식과 달리 즉석조리식품에서는 *B. cereus*의 기준이 설정되어 있지 않아 잠재적 위험성이 큰 것으로 판단되며, 추가적인 조사 연구를 통해 *B. cereus*의 기준을 마련하여야 할 것으로 판단된다. 배달 이유식은 면역력이 취약하고 성장기 영양관리가 중요한 영유아가 주식으로 이용하고 있는 식품인 만큼 기타·영유아식 등으로 허가하여 관리하는 것도 좋은 방법이라고 하겠다.

#### 3.3 *B. cereus* 독소유전자 분포

즉석조리식품으로부터 분리된 총 9주에 대한 *B. cereus*의 독소유전자 분석결과는 Fig. 1에 나타내었다. Cytotoxin K(cytK)는 cytotoxin protein 생산 *B. cereus*로부터 분리되었으며, *S. aureus*의  $\alpha$ -hemolysin과 *C. perfringens*의  $\beta$ -toxin의 구조와 유사한 것으로 알려져 있다. cytK 독소유전자에 대한 PCR 검출 결과 6주(66.6%)에서 585bp의 증폭밴드를 확인할 수 있었다. Nonhemolytic enterotoxin 중 *nheA* gene의 PCR 실험결과 8주(88.9%)에서 475bp의 증폭밴드를 확인할 수 있었다. 식중독과 관련해 어떠한 역할을 하는지 아직 알려져 있지 않은 *entFM*은 8주(88.9%)에서 각각 360~400bp의 밴드를 확인할 수 있었다. *B. cereus*가 생산하는 설사독소 중 가장 대표적인 독소 유전자인 *bceT* gene은 PCR 결과 7주(77.8%)에서 303bp의 증폭밴드가 나타났으며 이러한



결과는 Kim 등<sup>10)</sup>이 김밥과 떡으로부터 분리한 균주에서 62.5%의 검출빈도를 나타냈다고 보고한 것보다 다소 높은 경향을 보였다. Hemolysine BL 유전자 중 *hblC* gene은 3주(33.3%)에서 195bp의 증폭밴드를 확인할 수 있었다. 이 결과는 Kim 등<sup>10)</sup>의 결과보다 낮은 검출율을 보였으나 Heinrichs 등<sup>11)</sup>이 분리균주 중 31%가 *hbl* gene을 보유한다고 보고한 것과 유사하였다. 구토독소인 *cer* gene은 cereulide로 알려졌고 4개의 아미노산 또는 oxy-acid의 삼반복 고리구조로 이루어져 있다. 구토독소는 126℃로 90분간 가열하여도 파괴되지 않는 열저항성과 산, 알칼리, 단백질 가수분해효소에도 저항성을 가지고 항체를 형성하지 않아 쉽게 질병을 일으킨다. *cer* gene은 2주(22.2%)에서만 증폭밴드가 나타났다. 이는 Jeon 등<sup>12)</sup>이 쌀밥에서 분리한 *B. cereus* 균주에서 9개 중 7개가 구토형 식중독 유발 유전자만을 가지고 있다고 보고한 것과는 상반되나 다른 연구자의 보고<sup>13-14)</sup>에 의하면 생쌀에서 분리한 94개의 *B. cereus*에서 단 한 균주도 구토독소를 생산하지 못했고, 즉석섭취식품에서 분리된 40개의 *B. cereus* 중에서 단 한 개 균주만 구토독소를 생산하고 있었다.



M : Marker  
N : Negative control  
P : Positive control

Fig. 1. PCR result of *B. cereus* 6 toxin genes.

### 3.4 *B. cereus* 및 *B. thuringiensis* 선별 동정

*B. thuringiensis*는 식중독균으로 지정되어 있지 않으나 식중독균인 *B. cereus*와 생화학적 및 유전

적으로 매우 유사하여 구분이 쉽지 않다. 현재 두 균주를 구분하는 일반적인 방법으로 *B. thuringiensis*에만 있는 결정체독소(Cry toxin, insecticidal toxin)<sup>15-16)</sup>의 존재 유무를 광학현미경이나 전자현미경으로 관찰하는 방법이 주로 사용되고 있다. *B. thuringiensis*에서 포자형성을 유도하여 결정체독소의 존재를 광학현미경으로 관찰하는 방법은 배율이 낮아 정확도가 떨어지며 전자현미경으로 관찰하더라도 많은 시간과 비용 및 숙련도를 필요로 하는 문제가 있다. 최근 *cry* 유전자를 이용한 PCR로 구별하는 방법도 개발되어 여기서는 *B. cereus*와 *B. thuringiensis*를 구분하기 위해 PCR 시험법(Fig. 2) 및 현미경법(Fig. 3)으로 확인한 결과 모두 *B. cereus*임을 알 수 있었다.



M : Marker  
C1 : Control DNA1, *B. thuringiensis* ATCC13366  
C2 : Control DNA2, *B. cereus* F4810/72

Fig. 2. PCR result for distinguish *B. cereus* from *B. thuringiensis*.

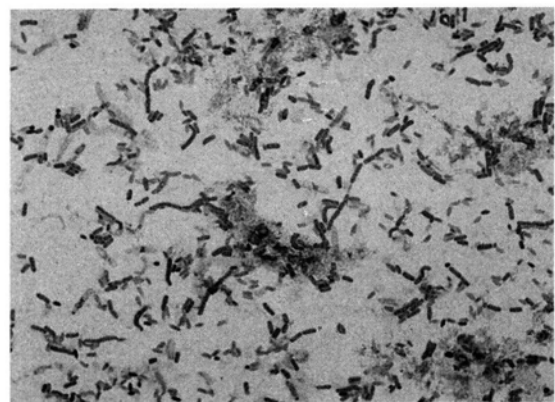


Fig. 3. *B. cereus* isolated from ready-to-cook food.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 인터넷에서 판매되는 배달이유식의 위생안전성을 평가하고, *B. cereus*의 독소유전자 분포를 파악하여 즉석조리식품으로 구분되는 이유식의 *B. cereus* 기준 설정을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다. 기타 영·유아식 27건, 즉석조리식품 79건, 곡류가공품 2건 등 총 108건에 대한 실험결과는 다음과 같다.

1. 이유식 108건의 세균수 검사결과 기타 영·유아식에서는 12건(44%)에서 최대  $2.5 \times 10^3$  CFU/g, 즉석조리식품에서는 46건(58%)에서 최대  $1.1 \times 10^6$  CFU/g으로 대체적으로 즉석조리식품에서 세균수가 많이 검출되었다.

2. 108건의 검체 중 총 9건에서 *B. cereus*가  $10 \sim 3.6 \times 10^3$  CFU/g 범위로 검출되었으며 모두 즉석조리식품이었다.

3. *B. cereus*의 독소유전자 중 *cytK* gene은 6주(66.6%), *nheA* gene 및 *entFM*은 8주(88.9%), *bceT* gene은 7주(77.8%), *hblC* gene은 3주(33.3%)에서 검출되었으며 구토독소인 *cer* gene은 2주(22.2%)에서만 증폭밴드가 나타났다.

4. 분리된 균주는 *B. cereus*와 *B. thuringiensis*를 구분하기 위한 시험법에서 모두 *B. cereus*로 나타났다.

#### 참고문헌

1. Choi SK, Lee MS, Lee KH, Lim DS, Lee KH and Kim CH. (1998), Changes in quality of hamburger and sandwich during storage under simulated temperature and time, *Korean J. Food Sci. Ani. Resour.* 18, pp. 27-34
2. 소비자안전센터 소비자안전국 식의약안전팀, 시험검사국 식품미생물팀(2011), 영유아식품 안전실태 조사
3. Kim SJ, Jung JH, Tahk HM, Baek SY, Lee SY. (2009), Effect of factors on the

sporulation of *Bacillus cereus* and their thermal resistance, *J. Fd. Hyg. Safety* 24: 256-261

4. Ankolekar C, Rahmati T, Labbe RG. (2008), Detection of toxigenic *Bacillus cereus* and *Bacillus thuringiensis* spore in U.S. rice, *Int. J. Food Microbiol.* 128: 460-466

5. Kramer JM, Gilbert RJ. (1989), *Bacillus cereus* and other *Bacillus* species in foodborne bacterial pathogens. Doyle MP(ed), Marcel Dekker Inc., London, UK, pp. 21-70.

6. David A. Rasko, Michael R. Altherr, Cliff S. Han, Jacques Ravel (2005), Genomics of the *Bacillus cereus* group of organisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 29, 303-329

7. Anwarul, H., Nicholas, J.R. (2005), Phenotypic and genotypic characterisation of *Bacillus cereus* isolates Bangladeshi rice, *Int. J. Food Microbiol.* 98, 23-24

8. Valero, M., Hernandez-Herrero, L.A., Fernandez, P.S. and Salmeron, M.C. (2002), Characterization of *Bacillus cereus* isolates from fresh vegetables and refrigerated minimally processed foods by biochemical and physiological tests, *Int. J. Food Microbiol.*, 19, 491-499

9. 식품의약품안전처(2013), 식품공전

10. Kim JB, Park YB, Park MK, Shin SW, Kwon YO, Ko HU and Kim JC. (2006), Distribution of toxin genes in *Bacillus cereus* isolated from cooked grains, *경기도보건환경연구원보*. pp.155-164

11. Heinrich, J.H., Beecher, D.J., MacMillan, J.D. and Zilinskas, B.A. (1993), Molecular cloning and characterization of the *hblA* gene encoding the B component of hemolysin BL from *Bacillus cereus*, *J. bacteriol.* 17, pp. 6760-6766

12. Jeon JH and Park JH. (2010), Toxin gene analysis of *Bacillus cereus* and *Bacillus thuringiensis* isolated from cooked rice,

*Korean J. Food Sci. Technol.* Vol. 42, No. 3, pp. 361-367

13. Ankolekar C., Rahmati T., Labbe' RG. (2009), Detection of toxigenic *Bacillus cereus* and *Bacillus thuringiensis* spores in U.S. rice, *Int. J. Food Microbiol.* 128: 460-466

14. Rosenquist H, Smidt L, Anderson SR, Jensen GB, Wilcks A. (2005), Occurrence and significance of *Bacillus cereus* and *Bacillus thuringiensis* in ready-to-eat food, *FEMS Microbiol. Lett.* 250: 129-136

15. Maria E. Vidal-Dominguez, Macarena Perez-Cenci, Graciela L. Salerno, Corina M. Beron (2011), Genetic diversity of *cry* gene sequences of *Bacillus thuringiensis* strains analyzed by denaturing gradient gel electrophoresis, *Curr. Microbiol.* 62: 866-870

16. Alejandra Bravo, Sarjeet S. Gill and Mario Soberon (2007), Mode of action of *Bacillus thuringiensis* Cry and Cyt toxins and their potential for insect control, *Toxicon.* 49(4): 423-435

## 어린이 기호식품 중 영양성분 실태조사

장미정 · 박광희 · 방선재 · 오상현 · 백진주 · 박정화 · 김구환 · 이정복  
북부지원 식품분석팀

### A Study on Nutrition Composition in Children's Preference Foods

Mi-Jung Jang, Kwang-Hee Park, Seon-Jae Bang, Sang-Hun Oh,  
Jin-Joo Baek, Jeong-Hwa Park, Gu-Hwan Kim and Jong-Bok Lee  
*Food Analysis Team in North Branch*

**Abstract :** By recent changes of lifestyle and eating habits, children's preference foods consumption gets higher and the related markets were activated. This study focuses on analyzing the content of sugars, vitamin C, calcium in total 140 samples such as snacks, drinks in markets in order to ensure nutrition ingredients labels of children's preference foods. Seeing that the amount of sugar analysed from this study is almost same amount of sugar written in ingredients labels, the sugar in processed foods contains monosaccharide and disaccharide. In addition, the amount of sugar in 5 samples of 75 snack samples is over the written amount of sugar. It shows that precise analysis is needed to prevent children's excessive calorie intake.

The analysis of 27 samples which is vitamin C contents is written shows that the vitamin C contents of 10 samples exceed 150 % of the labeled amounts. Besides, 3 fruit-juice-containing beverage of 21 samples that doesn't have a mention of vitamin C contain showed the detection of vitamin C, and 1 sample among them shows 15 ~ 25 % of the recommended daily intake. The measured values of calcium from all the products were between 83.2 % and 122.5 % of ingredients labels and it fits for standard.

**Key Words :** children's preference foods, nutrition information, sugars, vitamin C, calcium

**요약 :** 최근 생활패턴 및 식습관의 변화로 어린이 기호식품의 소비가 늘어나고 그에 따라 관련 시장도 활성화되는 추세에 있다. 본 연구는 어린이 기호식품의 영양성분표시 실태 확인을 위하여 시중에 유통되고 있는 과자류, 음료류 등 총 140건의 검체를 대상으로 당, 비타민 C, 칼슘의 함량을 분석하였다. 당 분석 결과, 제품에 표시된 당 함량과 분석된 당 함량이 일치하는 것으로 볼 때, 가공식품에 함유된 당은 대부분 단당류와 이당류로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 과자 75건 중 5건의 제품에서 분석된 당의 함량이 표시 함량을 초과하는 결과를 보여 어린이들의 과다열량 섭취 예방을 위한 정확한 함량 분석이 요구된다.

비타민 C 함유 표시된 제품 27건의 함량을 분석한 결과, 10건의 제품이 표시 함량의 150 %를 초과하였다. 또한, 비타민 C 함유 표시가 없는 21개 음료 제품 중 3건의 과즙 함유 제품에서 비타민 C가 검출되었으며, 그 중 1 건에서는 함량이 하루 권장량의 15 ~ 25 %에 해당하는 비타민 C의 양이 검출되었다. 칼슘의 실제 함량은 분석한 모든 제품이 표시 함량의 83.2 ~ 122.5 %로 기준에 적합한 것으로 나타났다.

**주제어 :** 어린이 기호식품, 영양성분표시, 당류, 비타민 C, 칼슘

## 1. 서론

현대사회로 오면서 생활 패턴 및 식습관의 변화에 따라 어린이들의 체격이 현저히 변화 추세를 보이고 있으며, 신장 증가율에 비해 체중 증가율이 더 높아지면서 비만율이 급격히 증가하고 있다<sup>1)</sup>. 어린이들의 영양상태 및 식습관에 관한 보고를 살펴보면, 증가한 체질량지수에 비해 체력은 오히려 감소되었고, 당, 단백질, 지방 같은 열량 영양소는 과잉 섭취하는 경향이 있는 것으로 나타났다. 이 같은 추세는 식습관의 서구화, 맛벌이 가정의 증가, 불규칙한 식사로 인한 간식 섭취 증가 등에서 기인한 것으로 보인다<sup>2)</sup>. 또한, 어린이들은 영양에 관한 기본적인 지식이 부족하므로 간식 제품을 선택할 때 제품의 영양성분, 안전성보다는 색상, 모양, 자극적인 맛 등에 의해 영향을 받아 구입하는 경향이 있다<sup>1,3,10,11)</sup>

따라서 학부모와 어린이들의 올바른 간식 선택을 위해서는 제품에 함유된 영양성분에 대한 정확한 정보습득이 필수적이며, 이에 대하여 최근 국제적으로도 합리적인 영양 표시의 제도를 국가 차원에서 노력하고 있다. 우리나라는 현재 소비자에게 식품에 대한 영양정보를 제공하기 위하여 포장 겉면에 영양표시를 의무화하고 있으며<sup>8,15)</sup>, 표시 의무가 있는 영양성분으로는 열량, 탄수화물, 당류, 지방 등 총 9개 항목이 지정되어 있다.

의무대상 항목 중 ‘당류’란, 원재료에 함유되어 식품에 존재하는 자연당과 가공 과정 중의 첨가당을 합한 값이다<sup>4)</sup>. 당은 체내에서 단당류로 분해, 흡수되어 활동과 성장에 필요한 에너지를 공급하게 되는데, 이를 과잉 섭취할 경우 잔여부분이 체내에서 글리코겐으로 전환되어 간과 근육에 저장되고, 저장용량을 초과하게 되면 지방의 형태로 저장되기 때문에 비만을 유발할 수 있다. 특히, 가공식품 제조과정에서 제품의 단맛을 내기 위한 첨가당으로 보통 자당이나 과당을 많이 사용하는데 이들은 이미 분해되어 있는 상태이기 때문에 이를 분해하기 위한 에너지 소모가 거의 없어 체내에 쉽게 흡

수되고 열량 및 혈당지수를 상승시키는 역할을 하게 된다<sup>5,14)</sup>. 이러한 이유로, WHO에서는 만성질환의 예방을 위해 식품에 첨가하는 단당류와 이당류의 양을 총 열량의 10% 미만으로 제한하고, 섭취하는 탄수화물 중 90% 이상을 혈당지수가 상대적으로 낮은 다당류로 섭취하도록 권장하고 있다. 특히, 어린이의 경우 한국영양학회에서 정한 당류 1일 영양 섭취 기준이 1일 50 g 으로 정해져 있지만, 최근 어린이들은 간식과 과일 등의 잦은 섭취로 인해 1일 100 g 을 초과하는 당류 섭취 경향이 있어 어린이의 간식 섭취에 대한 학부모의 관리가 필요하다<sup>6,11,16)</sup>.

탄수화물, 단백질, 지방 같은 열량성 영양소와 함께 비타민과 무기질 같은 미량영양소를 첨가하였을 경우에도 해당 영양소의 명칭, 함량 및 영양소기준치에 대한 비율을 표시하고 있다. 특히, 이들 영양소의 함유 사실 또는 함유 정도는 “강화”, “첨가” 등의 영양강조표시를 사용할 수 있도록 하고 있다<sup>17)</sup>.

비타민과 무기질은 우리 몸의 대사 및 성장에 필수적인 미량영양소로 하루 일정량의 섭취가 반드시 요구되며, 이들의 섭취가 부족할 시 결핍증이 생길 수 있다.

최근, 경제 여건 및 식생활의 변화에 따라 건강기능식품 및 과일 등의 섭취가 많이 늘어나고 소비자들의 건강에 대한 관심이 높아지면서 많은 식품제조업체들이 미량영양소를 첨가시킨 다양한 영양강화제품들을 출시하고 있다<sup>7,12)</sup>. 그 결과 과거에는 미량영양소의 ‘결핍’에 대한 염려가 강했던 반면, 최근에는 과잉섭취에 대한 안전성 문제가 제기되고 있다.

비타민 C는 과다 섭취할 경우 오심, 설사 등의 위장장애 증세나 담석증을 유발할 수 있고<sup>9)</sup>, 칼슘은 신장 결석이나 여성의 심혈관계 질환을 일으킬 수 있어 이들 영양소의 과잉섭취 방지를 위한 상한섭취량을 설정하고 있다.

본 연구는 어린이들이 흔히 섭취하는 과자, 캔디, 음료 등의 가공식품을 대상으로 식품 포장지에 기재되어 있는 영양관련 정보를 취합하여 식품의 성분표시 및 영양강조표시 현황을

분석하고, 이를 근거로 1회 제공량 당 열량 및 영양소 함량이 적정수준인지 조사하여 어린이들의 과다열량 섭취를 예방하기 위한 기초 자료를 제공하고자 한다. 또한, 비타민 C와 칼슘의 올바른 함량 표시가 이루어지고 있는지 점검하여 소비자들의 올바른 식품 선택을 위한 정보 및 기준 제공에 활용하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 분석시료

본 연구를 위하여 2013년 1월부터 11월까지 경기북부 대형마트 및 초등학교 근처 문구점에서 판매되는 과자류 107건, 음료류 33건 등 총 140건의 어린이 기호식품을 수거하여 분석대상으로 하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 어린이 기호식품 영양표시 내용 분석

수집된 140건의 검체를 식품유형에 따라 1회 제공량, 의무표시항목 중 열량관련항목(열량, 탄수화물, 당류, 단백질, 지방)과 그 함량, 영양소 기준치 대비 함량, 미량영양소 함량표시, 영양강조표시 등을 비교·분석하였다.

#### 2.2.2 시약 및 표준물질

당류 분석을 위한 표준품은 fructose, glucose, sucrose, maltose, lactose (Sigma, USA)를 사용하였으며, 비타민 C와 칼슘을 분석하기 위한 표준품으로는 각각 L(+)-ascorbic acid standard, calcium standard solution (Wako, Japan)을 사용하였다. 당분석을 위한 이동상 용매로는 HPLC 등급의 acetonitrile (J. T. Baker, USA)을 사용하였다.

#### 2.2.3 표준용액의 조제

당분석을 위한 표준용액은 위 5종의 당을 100 mL의 메스플라스크에 각 0.1, 0.5, 1 g 씩 정밀히 취하여, 이에 증류수를 채우고 혼합표준용액을 조제한 다음 기기분석을 통하여 검량선을 작성하였다.

비타민 C 분석 표준용액은 L(+)-ascorbic acid 10 mg 을 정밀히 달아 5 % metaphosphoric acid 용액에 녹여 최종 부피 100 mL 로 하고, 이를 다시 희석하여 10, 20, 50, 100 mg/L 의 농도로 검량선을 작성하였다.

칼슘 분석 표준용액으로는 1 000 mg/L 의 표준원액을 0.5 N 질산용액을 사용하여 1, 2, 5, 10 mg/L 의 농도로 희석하고 검량선을 작성하여 정량에 사용하였다.

#### 2.2.4 당 분석

분쇄하여 균질화한 시료 약 1 g, 액체 시료의 경우 3 ~ 5 mL 씩 취하고 증류수를 100 mL 까지 채운 다음 시료의 용해를 위해 sonicator (Branson Ultrasonic Corporation, USA)로 약 10분간 처리한 후 0.45  $\mu$ m 멤브레인 필터로 여과하여 시험용액으로 사용하였다. 단, 시료의 특성에 따라 지방함량이 높은 제품들은 50% Ethanol을 증류수 대신 사용하여 추출하였다.

추출한 시험용액은 HPLC를 이용하여 Table 1. 과 같은 조건으로 분석하였다.

Table 1. Analytical condition for analysis of free sugars

|                    |                                                     |
|--------------------|-----------------------------------------------------|
| Instrument         | YOUNGLIN ACME 9000                                  |
| Column             | Prevail carbohydrate ES<br>(4.6 ×250 mm, 5 $\mu$ m) |
| Column temperature | 40℃                                                 |
| Detector           | ELSD                                                |
| Mobile phase       | ACN : DW (75 : 25)                                  |
| Flow rate          | 0.8 mL/min                                          |
| Injection volumn   | 10 $\mu$ l                                          |

### 2.2.5 비타민 C 분석

비타민 C 분석 시료 전처리는 건강기능식품 공전 시험법에 따라 진행하였다. 분쇄하여 균질화시킨 시료를 제품에 표기된 비타민 C 함량에 따라 적당히 취하여 5 % metaphosphoric acid 용액으로 100 mL 이 되도록 채우고 충분히 용해시킨 다음 3,000 rpm 으로 원심분리하였다. 상층액을 분리하고 검량선 범위를 고려하여 희석한 후 Table 2. 과 같은 조건으로 분석하였다.

### 2.2.6 칼슘 분석

분쇄하여 균질화한 시료를 제품에 표기된 칼슘 함량에 따라 적당히 취하여 식품공전 일반 시험법의 건식분해방법에 따라 도가니에 넣어 예비탄화한 다음 500 °C 의 온도에서 회화시켰다. 염산용액으로 잔여물을 녹여 수욕상에서 증발건고시킨 다음 물로 희석하고 이렇게 얻어진 시험용액을 원자흡광광도법을 이용한 AAS-F(Atomic Absorption Spectrophotometer with flame, analytik jena AG, novAA400, Germany)를 사용하여 442.7 nm 의 파장으로 분석하였다

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 1회 제공량 당 열량 표시 분석

본 연구에서 수거한 어린이 기호식품 총 140 건 모두 영양성분정보가 제품 겉면에 표 또는 서술식으로 기재되어 있었다. 표시의무가 있는

Table 2. Analytical condition for analysis of vitamin C

|                  |                                                        |
|------------------|--------------------------------------------------------|
| Instrument       | Agilent 1200 HPLC/DAD                                  |
| Column           | $\mu$ -Bondapak C <sub>18</sub><br>(3.9 × 300 mm)      |
| Detector         | UV, 254nm                                              |
| Mobile phase     | 0.05 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : ACN = 60 : 40 |
| Flow rate        | 1 mL/min                                               |
| Injection volumn | 10 $\mu$ l                                             |

9개 항목 외에 비타민 C, 칼슘과 같은 미량영양소 함유량을 표시한 제품은 140개 제품 중 47개였으며, 조사된 140개 제품 모두 영양표시의 기준단위를 1회 제공량으로 설정하고 평균 열량 및 영양소 함량을 표시하고 있었다.

현재 우리나라의 영양표시는 1회 제공기준량 (가공식품의 영양표시를 위한 식품군별 통상적인 1회 섭취량 : Reference Amount Customarily Consumed , RACC)이 설정된 제품은 1회 제공량에 대한 영양성분을 표시하도록 규정하고 있다. 이에 따라 과자류는 30 g, 빵류는 70 g, 탄산음료, 혼합음료는 200 mL로 책정하고 있다.

그러나, 1회 제공량은 제조업체가 자사제품의 적정 1회 분량을 결정할 수 있어 같은 유형의 제품이라도 제품간 차이가 발생하게 되어 소비자의 영양성분 비교 선택에 어려움이 있을 수 있다.

본 연구에서 과자의 경우, 함량의 기준인 1회 제공량이 제품간 차이가 크게 나타나, 최소 중량은 20 g 이었으며 최대중량은 70 g 이었다. 30 g 미만인 제품이 전체 과자 시료 대비 25.3 %, 30 g 이상 40 g 미만이 46.7 %, 50 g 이상을 1회 제공량으로 설정한 제품은 6.7 %

Table 3. The amount of 1 serving size in processed foods

| Food item     | Mean  | <10 | 10~20 | 20~30 | 30~40 | 40~50 | 50~100 | 100~200 | 200< | Total |
|---------------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|--------|---------|------|-------|
| Snack         | 35.7  | -   | 1     | 18    | 35    | 16    | 5      | -       | -    | 75    |
| Bread (g)     | 64.8  | -   | -     | -     | -     | 4     | 6      | -       | -    | 10    |
| Candy         | 10.6  | 10  | 8     | 4     | -     | -     | -      | -       | -    | 22    |
| Beverage (mL) | 178.2 | -   | -     | -     | -     | 1     | -      | 6       | 26   | 33    |
| Total         |       | 10  | 9     | 22    | 35    | 21    | 11     | 6       | 26   | 140   |

**Table 4. Energy and three major nutrients contents in 1 serving size of processed food**

| Food group      | Food items                |      | Energy (kcal) | Carbohydrate (g) | Sugar (g) | Protein (g) | Fat (g) | Total (n) |
|-----------------|---------------------------|------|---------------|------------------|-----------|-------------|---------|-----------|
| Confectioneries | Snack                     | Mean | 185           | 26.7             | 7.5       | 3.4         | 4.6     | 75        |
|                 |                           | Min  | 95            | 11               | 1         | 1           | 0       |           |
|                 |                           | Max  | 315           | 52               | 24        | 7.5         | 11      |           |
|                 | Candy                     | Mean | 42            | 8.6              | 5.1       | 0.8         | 3.7     | 22        |
|                 |                           | Min  | 20            | 4                | 0         | 0           | 0.4     |           |
|                 |                           | Max  | 160           | 19               | 13        | 3           | 10      |           |
| Bread           |                           | Mean | 170           | 39.6             | 14.3      | 2.3         | 4.8     | 10        |
|                 |                           | Min  | 140           | 30               | 7         | 1           | 2.1     |           |
|                 |                           | Max  | 285           | 46               | 21        | 5           | 10      |           |
| Drinks          | Fruit and vegetable drink | Mean | 134           | 28.3             | 25.7      | 0.1         | 0       | 15        |
|                 |                           | Min  | 100           | 20               | 14        | 0           | 0       |           |
|                 |                           | Max  | 176           | 44               | 35        | 1           | 0       |           |
|                 | Mixed drinks              | Mean | 67            | 14.3             | 16.8      | 0           | 0       | 18        |
|                 |                           | Min  | 40            | 10               | 10        | 0           | 0       |           |
|                 |                           | Max  | 80            | 20               | 20        | 0           | 0       |           |

에 해당하는 5개 제품뿐이었다. 1회 제공량 당 열량 또한 95 ~ 315 Kcal 로 격차가 매우 크게 나타나 최소, 최대간 차이가 3배를 초과하는 결과를 보였다.

또한 과자류에 속하는 사탕, 캐러멜의 경우 대부분의 제품들이 1회 제공량을 2 ~ 5개 정도에 해당하는 10 g 정도로 설정하고 있어 그렇지 않은 제품들과 열량 차이가 컸다.

과채음료나 혼합음료 등의 음료류의 1회 제공량은 대부분 1병의 용량에 해당하는 200 mL 이상으로 설정하고 있었다. 그러나 같은 용량이라도 1회 제공량당 열량이 최소 40 kcal 에서 최대 180 kcal 까지 다양하게 나타나 소비자들의 정보 확인이 요구된다. 이번 조사에 분석된 검체들에 대한 1회 제공량 당 열량영양소 분포는 Table 4. 와 같다.

### 3.2 당 표기 함량 분석 및 실제 함량 비교

단당류인 포도당(glucose), 과당(fructose), 갈락토오스(galactose)와 이당류인 맥아당(maltose), 유당(lactose), 자당(sucrose) 중 과당과 결합하여 유당의 형태로 존재하는 갈락토오스를 제외한 5종의 당을 분석하였다(Fig. 1). 이를 바탕으로 제품 내에 함유되어 있는 단순당의 총합을 계산하여 제품에 표기되어 있는 당 함량과 비교한 결과, 대부분의 제품에서 두 수치가 거의 일치하는 결과를 보였다. 이는 제품에 함유된 당이 거의 단당류와 이당류 같은 단순당이라는 것을 의미하며 그만큼 어린이들이 이러한 기호식품들을 섭취하였을 때, 이를 소화시키기 위한 에너지 소비가 적어 비만 체질이 되기 쉽다는 것을 의미한다.

분석된 140건의 제품 중 당류 표시함량이 극

**Table 5. The composition of free sugars in processed foods**

| Type of food              | Average content of free sugars (g/100g) |              |               |             |             |
|---------------------------|-----------------------------------------|--------------|---------------|-------------|-------------|
|                           | Fructose                                | Glucose      | Sucrose       | Maltose     | Lactose     |
| Snack                     | 1.52 ± 0.35                             | 1.17 ± 0.68  | 21.51 ± 3.33  | -           | -           |
| Bread                     | 2.88 ± 1.02                             | 2.04 ± 0.94  | 7.82 ± 2.20   | 1.43 ± 0.20 | 1.76 ± 0.44 |
| Candy                     | -                                       | 15.08 ± 4.33 | 48.20 ± 12.88 | -           | -           |
| Fruit and vegetable drink | 4.33 ± 0.77                             | 3.63 ± 1.37  | 5.63 ± 1.14   | -           | -           |
| Mixed drinks              | 2.20 ± 0.57                             | 1.99 ± 1.63  | 3.24 ± 1.28   | 0.82 ± 0.41 | -           |

\*mean ± S.D



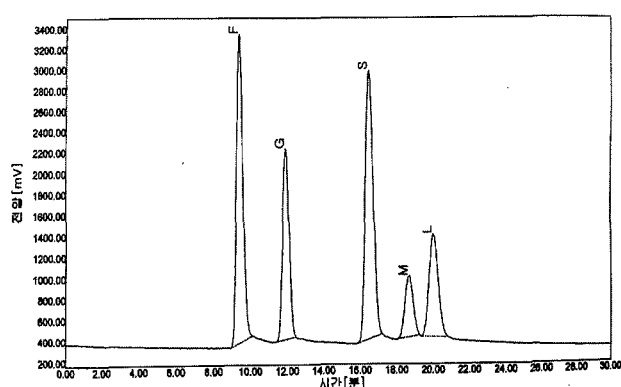


Fig. 1. HPLC chromatograms of free sugars standard used in this study.

미량인 제품을 제외하고 모든 제품이 표시기준에 적합하였으나, 과자류 75개 제품 중 5개의 제품에서 표시 함량을 초과하는 수치를 보여 이들 제품의 경우 어린이들의 과다열량 섭취 예방을 위해 정확한 함량 표시에 대한 조치가 있어야 할 것으로 보인다.

또한, 총 당의 함량 중 각 단순당의 조성 비율을 분석해 본 결과, 빵류에서는 단당류, 이당류 5종이 모두 검출되었으나, 과자류 검체 75건의 58.7 %에 해당하는 44건이 자당만 검출되는 결과를 보였다. 평균 자당 함량은 과자류가 검체 100 g 당 21.5 g, 빵류가 100 g 당 6.8 g, 캔디류가 100 g 당 35.2 g이었으며, 이러한 차이는 빵, 과자, 캔디 제조에 쓰이는 주재료의 차이에서 기인하는 것으로 생각된다.

### 3.3 미량영양성분 함량 분석 및 실제 함량 비교

본 연구를 위해 수집된 140개의 검체 중 비타민 C, 칼슘, 철분 등의 미량영양소를 첨가하였다고 표시한 제품은 비타민 C가 27개, 칼슘이 30개, 두 영양소 모두 포함한 제품이 10개로 총 47개 제품이었다. 그 중 비타민 C가 함유되어 있다고 표시하고 있는 27개 제품의 실제 함량을 분석한 결과, 시료의 특성상 피크의 분리가 제대로 이루어지지 않아 분석이 어려운 과자류 4개 제품을 제외한 23건이 모두 표시량 대비 80 %를 초과하였으나, 이 중 10건은 표시량 대비 150 %를 초과하는 결과를 보였다.

현재 2010년 개정된 한국인 영양섭취기준 상에는 성인의 비타민 C 섭취량을 1일 기준치 100 mg/day, 상한섭취량 2,000 mg/day 로 설정하고 있다. 어린이의 경우는 하루 권장량은 성인과 비슷하나 상한섭취량은 연령에 따라 1,000 ~ 1,600 mg/day 정도로 설정하고 있다<sup>18)</sup>.

또한, 어린이들이 즐겨 마시는 음료의 경우 비타민 C 함량 정보를 표시하고 있지는 않지만 과즙을 함유하고 있는 제품들이 있어 이러한 8개 제품의 비타민 C 함량을 분석한 결과, 3개 제품에서 비타민 C가 검출되었고, 그 중 한 개 제품에서는 1,260 mg/L 에 달하는 수치를 보였다. 이는 비타민 C 상한섭취량인 2,000 mg/day 에는 한참 못 미치는 수준이지만, 1병에 해당하는 함량이 어린이의 하루 권장량의 15 ~ 25 % 에 달한다. 어린이음료의 특성상 수분대용으로 과량섭취하거나 과일 및 다른 비타민 보충용 제품과 동반섭취될 가능성이 있기 때문에 제조과정 중 인위적으로 첨가된 비타민

Table 6. The comparison of labeled value and analyzed value of vit C, Ca in micronutrient-fortified food

| Type of food (n)                 | Compound | Analyzed value(mg/g) | Labeled value(mg/g) | Percent value <sup>1)</sup> (%) |
|----------------------------------|----------|----------------------|---------------------|---------------------------------|
| Confectioneries (15)             | vit C    | 0.20 ~ 7.84          | 0.24 ~ 5.90         | 82.9 ~ 132.9                    |
| Fruit and vegetable beverage (5) |          | 0.20 ~ 3.81          | 0.08 ~ 1.00         | 166.7 ~ 381.0                   |
| Mixing beverage (7)              |          | 0.14 ~ 12.20         | 0.10 ~ 5.00         | 142.3 ~ 268.2                   |
| Confectioneries (18)             | Ca       | 0.06 ~ 3.29          | 0.07 ~ 3.00         | 92.3 ~ 109.7                    |
| Fruit and vegetable beverage (6) |          | 0.07 ~ 0.99          | 0.08 ~ 0.88         | 87.5 ~ 122.5                    |
| Mixing beverage (6)              |          | 0.05 ~ 0.56          | 0.06 ~ 0.48         | 83.2 ~ 116.7                    |

<sup>1)</sup> (Analyzed value/Labeled value)×100

C 뿐만 아니라 원재료에 의해 자연적으로 함유된 비타민 C의 함량에 대해서도 영양표시 관리와 소비자의 주의가 필요할 것으로 보인다.

칼슘 함량이 표시된 30개 제품에 대해서도 실제 함량을 분석하였다. 칼슘의 섭취권장량은 한국인 영양섭취기준에서 성인기준 하루권장량 700 mg/day, 상한섭취량 2,500 mg/day 으로 설정하고 있으며, 어린이의 설정량도 성인과 비슷한 수준이다<sup>18)</sup>. 칼슘 분석 결과, 실제 함량이 표시량 대비 최소 83.2 %에서 최대 122.5 % 으로 나타나 표시기준에 적합한 것으로 나타났다. 그러나, 비타민C와 마찬가지로 칼슘 역시 다양한 보충제 및 식품을 통한 섭취가 있으므로 이들에 대한 소비자의 정확한 정보 인지가 이루어져야 할 것이다.

#### 4. 요약

본 연구는 총 140건의 어린이 기호식품을 대상으로 당, 비타민 C, 칼슘의 영양성분 표시 사항에 대한 분석을 실시하였으며, 결과는 다음과 같다.

1. 당 함량 분석 결과, 75건의 과자 제품 중 5개의 제품에서 표시량을 초과하는 결과가 나타났다. 이는 제품의 총 열량 뿐만 아니라, 어린이들의 단순당 섭취의 증가를 야기할 수 있다. 또한, 당의 조성 비율 분석 결과, 5종의 단순당 중 자당의 함량이 가장 높게 나타났다.
2. 비타민 C 분석 결과는 모든 제품이 표시기준 대비 80 %를 초과하였으나, 분석된 23개 제품 중 10개의 제품에서는 비타민 C 표시량의 150 %를 초과하는 결과를 보였다. 또한, 영양성분표시에는 비타민 C 함유 정보가 없지만, 과채즙을 함유하고 있어 실제 함량에서는 비타민 C가 검출되는 제품들이 있어 이들 제품의 원재료에서 기인한 미량영양소의 추가 분석이 요구된다.
3. 칼슘 분석 결과, 칼슘 함유 정보가 표시된 모든 제품이 표시기준에 적합한 결과를 보

였다.

당 함량과 미량영양소 함량 분석 결과, 대부분의 식품이 표시내용과 일치하였으나, 제조업소에서 설정하고 있는 1회 제공량과 어린이들의 실제 섭취량과는 차이가 있기 때문에 올바른 열량 섭취를 위한 학부모의 정확한 정보 확인이 요구되며, 비타민 C 과 칼슘 같은 미량영양소의 경우 다른 영양 보충용 제품들과 반복 섭취를 고려하여 어린이 기호식품을 선택할 수 있도록 영양정보 활용에 대한 소비자 교육이 필요할 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. Heo GJ, Nam SY, Lee SK, Chung SJ, Yoon JH. (2012). The relationship between high energy/low nutrients food consumption and obesity among Korean children and adolescents. Korean J Community Nutr. 17(2) : 226-242.
2. Choi MK, Lee HS, Kim SB, Kim SN, Kim SY, Kim MH. (2010). Establishment of one portion size of foods frequently consumed by Korean children aged 6-11 using 2005 Korea national health and nutrition examination survey and its comparison with adults. Korean J Community Nutr. 15(5) : 625-635.
3. 어린이음료 품질시험 결과보고서. (2012). 한국소비자원.
4. Cho SH, Chung CE, Kim SH, Chung HK. (2007). Establishment of total sugar reference value for Koreans. Korean J Community Nutr. 40(Suppl) : 3-8.
5. Kim MS, Doo OJ, Park YH, Park HW, Keum JY, Kim YC, Chae YZ. (2011). Survey on contents of sugars and sodium in bakery products sold at bakeshops

- locates in Seoul area. J. Fd Hyg. Safty. Vol.26, No.1, 82-88.
6. Kim SH, Chung HK. (2007). Sugar supply and intake of Koreans. Korean J Nutr. 40(Suppl) : 22-28.
  7. Oh SY. (2009). A strategy for safe addition of selected micronutrients to foods for children. Korean J Nutr. 42(2) : 128-134.
  8. Oh SI, Jang YA. (2004). A study on nutrition composition labeling and nutrition claim practices for the processed foods. Korean J. Food Cookery Sci, Vol.20, No.1, February, 100-111.
  9. Shin Y., Kim SD, Kim BS, Yun ES, Chang MS, Jung SO, Lee YC, Kim JH, Chae YZ. (2011). The content of minerals and vitamins in commercial beverages and liquid teas. J. Fd Hyg. Safty. Vol.26, No.4, 322-329.
  10. Lee SY, Lee SS, Kim GM, Kim SC. (2012). A study on the general and nutritional information of children's preference foods sold in the middle · high school stores. Korean J Community Nutr. 17(3) : 302-311.
  11. Son HN, Park MJ, Han JS. (2009). A study on dietary habits and food frequency of young children who like sweets. J Korean Diet Assoc. 15(1) : 10-21.
  12. Yang JK, Kim SH. (2004). Patterns of fortified food use among teenagers in Chungnam province and Daejeon city in Korea. Korean J. Food Culture. Vol.19, No.4, 447-459.
  13. Hur BH, Seo HS, Kim SM, Kim YJ, Cho JH, Roh SI. (2000). Simultaneous analysis of sugars by HPLC. Korean J Vet Serv. 23(2) : 137-142.
  14. Cho SS, Kim WK. (2007). Sugar intakes and metabolic syndrome. Korean J Nutr. 40(Suppl) : 39-49.
  15. Yoo JY, Kim YN. (2009). Survey of cookie consumption and nutrition labeling of cookie consumed in high school students. Korean J Community Nutrition, 14(2), 147-157.
  16. Choi YS, Chang NS, Joung HJ, Cho SH, Park HK. (2008). A study on the guideline amounts of sugar, sodium and fats in Processed foods met to children's taste. Korean J Nutr. 41(6) : 561-572.
  17. Oh SI, Jang YA. (2004). A study on nutrition composition labeling and nutrition claim practices for the processed foods. Korean J. Food Cookery Sci. Vol. 20. No. 1, February.
  18. 2010 한국인 영양섭취기준 개정판. 사)한국영양학회

## 경기북부 다중이용시설 실내공기질 조사 연구

정연훈 · 김세광 · 정종필 · 김규석 · 김재광 · 김구환 · 이정복  
대기화학팀

### Investigation on indoor air quality for multiuse facilities in northern Gyeonggi-province

Yeon-Hoon Jung, Se-Kyang Kim, Jong-Pil Jung, Kyu-Seok Kim, Jae-Kwang Kim,  
Gu-Hwan Kim and Jong-Bok Lee  
*Air Chemistry Team in North Branch*

**Abstract :** We investigated the concentration property of indoor air quality for multiuse facilities such as 60 nursery facilities, 13 medical institutions and 7 etc facilities(e.g. waiting areas, cultural centers, shopping arcades and postnatal care centers). In this study, CO<sub>2</sub> and TBC exceeded the standard, but other items were appropriate. PM<sub>10</sub> was 11% higher than other facilities in nursery facilities, though it didn't exceed the Gyeonggi-provincial ordinance. CO<sub>2</sub> and TBC exceeded Gyeonggi-provincial regulation in 2 and 12 areas respectively in nursery facilities, especially excess rate of TBC was 24%. Also we found that the decrease rate of 5 measurement items were 14.5%~28.6% in comparison with the results of before-after study of influence on ventilation and disinfection. As a result, through analyzing the basic cause of contamination factor for multiuse facilities, the removal of harmful factor by ventilation and disinfection should be preceded for appropriate environment. Especially, because the excess rate of non-object nursery facilities was high, the new ventilation standard and guideline for indoor air quality improvement should be suggested by modifying various laws and regulations including non-object nursery facilities.

**Key Words :** multiuse facilities, indoor air quality, PM<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub>, TBC

**요약 :** 본 연구는 경기북부지역의 다중이용시설 중 보육시설 60개, 의료기관 13개, 기타시설(대합실, 문화관, 상가, 산후조리원) 7개 시설에 대하여 실내공기질의 농도특성을 조사하였다. 모든 대상시설에서 CO<sub>2</sub>와 TBC를 제외한 다른 항목은 기준을 초과하지 않았다. PM<sub>10</sub>은 경기도 기준을 초과하지는 않았지만 보육시설에서 다른 시설보다 약 11 % 정도 높게 나타났다. CO<sub>2</sub> 및 TBC 는 보육시설에서 각각 2개, 12개 지점에서 경기도 기준을 초과하였으며 특히 TBC 는 초과율이 24 % 로 높게 나타났다. 또한 동일 보육시설의 환기 및 소독이 미치는 영향 전·후 결과치의 비교는 5개 측정항목 모두 14.5%~28.6%의 감소율을 나타냈다. 연구결과 다중이용시설의 근본적인 오염인자 발생과 원인을 파악함으로써 유해인자 발생의 차단과 환기와 청소를 통한 저감이 이루어져야 하고 실내에서 적절한 환경이 유지될 수 있도록 주기적인 점검과 관리가 이루어져야 할 것으로 판단되었다. 특히, 비대상 보육시설의 초과율이 높아 이를 제도권내에 포함시켜 실내공기질 개선을 위한 환기기준 및 가이드 라인을 제시해야 할 것으로 평가되었다.

**주제어 :** 다중이용시설, 실내공기질, 미세먼지, 이산화탄소, 총부유세균

## 1. 서 론

현대사회는 경제발전에 따른 생활양식의 변화로 인간의 사회활동이 과거와는 달리 실외보다는 실내에서 대부분의 시간을 생활하는 방식으로 변화하고 있다. 다양한 산업기술의 산물인 새로운 건축자재에서 이외의 오염물질 방출과 경제수준의 향상으로 인한 다양한 생활용품 사용의 증가로 인한 새로운 오염물질 방출 역시 실내공기질의 악화를 초래하게 되었고 이에 대한 실내공기질의 관리 및 건강위해성의 중요성이 강조되었다<sup>1)</sup>. 실내공기오염은 주택, 학교, 사무실, 공공건물, 병원, 지하시설물, 교통수단 등 다양한 실내공간의 공기가 오염된 상태를 말하며 매우 복합적인 원인들에 의해서 야기될 수 있는데 그 영향은 실내 거주자들의 생명을 위협할 정도는 아닐지라도 장기적으로 볼 때 건강에 나쁜 영향을 미치고 있음에 틀림없다<sup>2)</sup>. 특히 실내공기질은 일상 생활 중 대부분의 시간이 여러 형태의 실내공간에서 이루어지기 때문에 우리에게 중요한 의미를 지니고 있으며, 국제적으로는 물론 국내에서도 실내공간에서의 공기질 및 인체에 미치는 영향에 대한 중요성이 새로운 환경문제로 대두되고 있으며

또한 최근에는 복합 화학물질을 사용한 건축자재 사용의 증가와 에너지 절약에 따른 건물의 기밀도가 증가하여 실내공기질 관리의 중요성이 대두되고 있다.

다중이용시설의 범위는 지하도 상가, 여객자동차터미널의 대합실, 도서관, 의료기관, 철도역사의 대합실, 보육시설, 산후조리원 등 다양하기 때문에 다중이용시설의 실내공기질을 시설별로 적절히 파악하고 오염도와 관리 개선을 마련하는 방안이 필요하다. 따라서, 환경부에서는 국민의 건강증진과 실내공기질을 보다 쾌적하게 확보하기 위해서 “다중이용시설등의 실내공기질 관리법”을 제정하였으며, 2004년 5월부터 시행하였다(환경부, 2004).

사람의 하루 물질 섭취량 중 약 80 %가 공기이고, 하루의 90 %이상을 다양한 실내공간에서 생활하고 있다. 특히 유아, 어린이, 노약자에게는 쾌적한 실내공기질의 유지는 중요하다고 할 수 있다<sup>3)</sup>. 이에 따라 실내공기질은 실내

에서 생활하는 인간의 건강을 위해서 뿐만 아니라 업무의 효율성 증대 및 생산성 향상을 위해서 꼭 확보되어야 하는 중요한 사안이다.

본 연구는 경기도 북부지역에 있는 다중이용시설 중 보육시설, 의료시설 및 대합실 등 기타시설에 대한 실내공기질을 조사하여 오염도와 개선에 대한 정책방안 마련에 있어 유용한 자료가 되고자 연구하였다.

Table 1. National and Gyeonggi-provincial ordinance maintenance criteria of indoor air quality for multiuse facilities

| 오염물질항목                                                                    |             | PM10<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | CO <sub>2</sub><br>(ppm) | HCHO<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | TBC<br>(CFU/m <sup>3</sup> ) | CO<br>(ppm) |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------|
| 다중이용시설                                                                    |             |                                      |                          |                                      |                              |             |
| <지하역사군><br>지하역사<br>지하도상가                                                  | 국<br>가      | 150<br>이하                            | 1000<br>이하               | 100<br>이하                            | -                            | 10<br>이하    |
|                                                                           | 경<br>기<br>도 | 140<br>이하                            |                          | 100<br>이하                            |                              | 9<br>이하     |
| <대합실 및 기타군><br>여객자동차터미널대합실<br>철도역사대합실<br>도서관, 박물관, 미술관<br>점배식장 점찰상 대류모 점포 | 국<br>가      | 150<br>이하                            | 1000<br>이하               | 100<br>이하                            | -                            | 10<br>이하    |
|                                                                           | 경<br>기<br>도 | 140<br>이하                            |                          | 100<br>이하                            |                              | 9<br>이하     |
| <의료시설군><br>의료기관, 국공립보육시설<br>국공립노인전문요양시설<br>유료노인전문요양시설<br>노인전문병원, 산후조리원    | 국<br>가      | 100<br>이하                            | 1000<br>이하               | 100<br>이하                            | 800<br>이하                    | 10<br>이하    |
|                                                                           | 경<br>기<br>도 |                                      | 900<br>이하                | 100<br>이하                            |                              | 9<br>이하     |
| 실내주차장                                                                     | 국<br>가      | 200<br>이하                            | 1000<br>이하               | 100<br>이하                            |                              | 25<br>이하    |
|                                                                           | 경<br>기<br>도 | 180<br>이하                            |                          |                                      |                              | 20<br>이하    |

## 2. 연구대상 및 방법

### 2.1. 연구대상 시설 및 측정 물질

본 연구는 2013년 3월부터 11월까지 경기북부지역에 있는 다중이용시설 중 보육시설 60개, 의료기관 13개, 기타시설(대합실, 문화관, 상가, 산후조리원) 7개 시설에 대하여 조사하였다.

연구대상물질은 미세먼지(PM10), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO), 폼알데하이드(HCHO), 총부유세균(TBC)을 대상으로 실내공기 중의 오염물질 농도분포를 조사하였다.

### 2.2. 시료채취 및 분석방법

시료채취 및 분석방법은 환경부의 “실내공기질공정시험방법” 상의 주 시험방법을 이용하여

실시하였다<sup>6)</sup>.

보육시설 및 의료시설은 다중이용시설 실내공기질 유지기준 항목인 PM10, CO<sub>2</sub>, HCHO, CO, TBC를 조사하였으며, 대합실 및 가타군은 총부유세균은 제외하였다.

항목별 시료채취 및 분석에서 PM10은 Microvol-1100 Low Flow-rate Air Sampler(ECOTECH, Austria)를 이용하여 유량을 3~4 L/min로 6시간 동안 측정하여 질량 농도를 산출하였으며, CO 및 CO<sub>2</sub>의 경우는 Graywolf Sensing Solutions Trumbull (IQ-610extra,USA)을 이용하여 5분 간격으로 1시간동안 조사를 실시하였다. HCHO는 개인 공기포집기(SIBATA MP-Σ100H, Japan)를 이용하여 주 시험방법인 2,4-DNPH 유도체화 방법에 의하여 유량을 1 L/min로 30분간 2번 포집하고 아세트니트릴를 가지고 추출한 후 HPLC(Agilent 1100 Series, USA)를 이용하여 분석하였으며, TBC는 충돌법을 이용한 Biocontaminate sampling pump(Merch MAS-100 Air Sampler, Germany)를 이용하여 유량을 50, 100, 250 mL/min로 3번 TSA 배지(tryptic soy agar)를 장착하여 포집하였으며 배양 후 집락을 계산하여 정량적으로 평가하였다. 특히 보육시설에 대해서는 동일시설을 2회 방문하여 환기 및 소독이 미치는 영향을 전·후 결과치의 비교로 판단하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 보육시설 실내공기질 농도특성

Table 2.은 보육시설에서의 실내공기 오염물질의 농도결과를 나타내고 있다.

측정결과 PM10 22.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~139.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , CO 0 ppm~4.9 ppm, CO<sub>2</sub> 89.1 ppm~1111.5 ppm, HCHO 2.0~81.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , TBC 252.6 CFU/ $\text{m}^3$ ~2282.6 CFU/ $\text{m}^3$ 이었다. CO<sub>2</sub>와 TBC를 제외한 다른 항목은 경기도기준의 다중이용시설 등의 실내공기질 관리법에서 제시하는 기준을 초과하지 않았다.

#### 3.1.1. 동일 보육시설의 실내공기질 1차 측정 결과

Table 3.은 별도의 환기 및 소독 작업 없이 측정한 경우의 농도결과 나타내고 있다.

측정결과 PM10 33.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~125.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , CO 0.4ppm~2.6ppm, CO<sub>2</sub> 395.0ppm~1125.0ppm, HCHO 14.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~64.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 총부유세균은 326CFU/ $\text{m}^3$ ~1368CFU/ $\text{m}^3$  이었다. 여기서 실내공기질이란 사람이 하루에 1시간 이상 거주하는 모든 비 산업용 공간의 공기를 뜻한다. 총부유세균의 경우 5개 지점에서 유지기준을 초과하여 50% 의 초과율을 나타냈다. 이는 거실에서 근접한 위치의 주방과 화장실이 결과치에 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. CO<sub>2</sub> 는 2개 지점에서 기준이 초과되었으며, 초과율은 20% 였으며 이는 실내공기질을 나타내는 지표로서 재실자 수, 환기상태와 밀접한 관련이 있어 실내공기질의 주요한 관리항목이다. CO<sub>2</sub> 의 주발생원은 인체의 호흡이나 연소작용에 의한 것이므로 저감을 위하여는 환기장치 및 창문형 환기장치의 설치가 필요하다고 판단된다. 또한 일정시간 간격으로 창을 열어 주는 것이 특별한 시설 없이도 개선이 가능할 것으로 생각된다.

Table 3. Concentration of target compounds in other facilities.

| 유지기준     | 100                                  | 10          | 1000                     | 100                                  | 800                               |
|----------|--------------------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 경기도기준    | 100                                  | 9           | 900                      | 100                                  | 800                               |
| 항목<br>지점 | PM10<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | CO<br>(ppm) | CO <sub>2</sub><br>(ppm) | HCHO<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | 총부유<br>세균<br>(CFU/ $\text{m}^3$ ) |
| A        | 54.2                                 | 2.4         | 456                      | 64.5                                 | 655                               |
| B        | 88.4                                 | 0.9         | 524                      | 45.8                                 | 1245                              |
| C        | 69.6                                 | 0.7         | 788                      | 21.8                                 | 922                               |
| D        | 54.9                                 | 2.5         | 1012                     | 33.8                                 | 522                               |
| E        | 70.1                                 | 1.9         | 652                      | 45.9                                 | 674                               |
| F        | 38.1                                 | 1.7         | 395                      | 61.2                                 | 856                               |
| G        | 75.9                                 | 2.6         | 488                      | 44.0                                 | 1069                              |
| H        | 125.5                                | 0.4         | 1125                     | 26.8                                 | 1368                              |
| I        | 45.2                                 | 0.8         | 754                      | 15.8                                 | 526                               |
| J        | 33.9                                 | 0.8         | 822                      | 14.2                                 | 326                               |
| Max      | 125.5                                | 2.6         | 1125                     | 64.5                                 | 1368                              |
| Min      | 33.9                                 | 0.4         | 456                      | 14.2                                 | 326                               |
| Mean     | 65.6                                 | 1.5         | 702                      | 37.4                                 | 816.3                             |
| Stdev    | 10%                                  | 0%          | 30%                      | 0%                                   | 50%                               |

Table 2. Concentration of target compounds in daycare facilities.

| 유지기준     | 100                                  | 10          | 1000                     | 100                                  | 800                         | 유지기준     | 100                                  | 10          | 1000                     | 100                                  | 800                         |
|----------|--------------------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|----------|--------------------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| 경기도기준    | 100                                  | 9           | 900                      | 100                                  | 800                         | 경기도기준    | 100                                  | 9           | 900                      | 100                                  | 800                         |
| 항목<br>지점 | PM10<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | CO<br>(ppm) | CO <sub>2</sub><br>(ppm) | HCHO<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | TBC<br>(CFU/ $\text{m}^3$ ) | 항목<br>지점 | PM10<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | CO<br>(ppm) | CO <sub>2</sub><br>(ppm) | HCHO<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | TBC<br>(CFU/ $\text{m}^3$ ) |
| 1        | 81.6                                 | 0           | 1111.5                   | 23.8                                 | 462.4                       | 26       | 58.1                                 | 491         | 491                      | 18.4                                 | 665.8                       |
| 2        | 62.4                                 | 0           | 698.5                    | 10.8                                 | 338.7                       | 27       | 58.3                                 | 709         | 709                      | 29.9                                 | 1084.8                      |
| 3        | 66.6                                 | 0.5         | 561                      | 4.7                                  | 475.8                       | 28       | 87.8                                 | 636         | 636                      | 12.4                                 | 945.4                       |
| 4        | 46.5                                 | 1.8         | 1012.5                   | 16.1                                 | 1187.8                      | 29       | 71.9                                 | 572         | 572                      | 47                                   | 751.6                       |
| 5        | 37.1                                 | 0.7         | 773                      | 9.7                                  | 518                         | 30       | 65.2                                 | 558         | 558                      | 51.8                                 | 336.4                       |
| 6        | 41                                   | 0.7         | 762.5                    | 12.3                                 | 719.6                       | 31       | 38.6                                 | 89.1        | 89.1                     | 40.3                                 | 759                         |
| 7        | 33.2                                 | 0.6         | 450                      | 11.5                                 | 266.4                       | 32       | 24.2                                 | 760         | 760                      | 34.9                                 | 1133.4                      |
| 8        | 98.3                                 | 1.2         | 505.5                    | 9.5                                  | 1471.6                      | 33       | 45.5                                 | 669         | 669                      | 40.5                                 | 1368                        |
| 9        | 29.8                                 | 1.3         | 509                      | 21.3                                 | 575.1                       | 34       | 71.2                                 | 731         | 731                      | 44.7                                 | 1183.8                      |
| 10       | 86.9                                 | 1.1         | 765                      | 9.4                                  | 749.3                       | 35       | 37.4                                 | 686         | 686                      | 62.6                                 | 783.4                       |
| 11       | 81.4                                 | 1.4         | 582.5                    | 18.1                                 | 710                         | 36       | 65.2                                 | 501         | 501                      | 43.7                                 | 679.7                       |
| 12       | 72.4                                 | 1.5         | 592.5                    | 11.1                                 | 618                         | 37       | 83.8                                 | 502         | 502                      | 10.6                                 | 767.7                       |
| 13       | 84.2                                 | 1.5         | 481                      | 10.7                                 | 629.4                       | 38       | 89.6                                 | 542         | 542                      | 12.6                                 | 877.7                       |
| 14       | 94.1                                 | 3.2         | 658                      | 19.5                                 | 719                         | 39       | 60.6                                 | 574         | 574                      | 43.3                                 | 762.8                       |
| 15       | 81.6                                 | 0.6         | 626                      | 16.4                                 | 692.4                       | 40       | 22.7                                 | 573         | 573                      | 31.5                                 | 436.3                       |
| 16       | 91.4                                 | 0.5         | 526                      | 8.1                                  | 1182.6                      | 41       | 56.6                                 | 485         | 485                      | 16.2                                 | 754.5                       |
| 17       | 78.4                                 | 0.6         | 626                      | 16.9                                 | 1290.8                      | 42       | 82.4                                 | 553         | 553                      | 4.9                                  | 679.2                       |
| 18       | 92.1                                 | 0.5         | 525.5                    | 40.4                                 | 2282.6                      | 43       | 66.6                                 | 428         | 428                      | 12.8                                 | 549.3                       |
| 19       | 68                                   | 0.8         | 469                      | 29.4                                 | 697                         | 44       | 72.7                                 | 534         | 534                      | 13                                   | 378.5                       |
| 20       | 73.8                                 | 1.5         | 773                      | 81.6                                 | 1412.5                      | 45       | 74                                   | 427         | 427                      | 2                                    | 252.6                       |
| 21       | 139.6                                | 1.5         | 773                      | 23.9                                 | 1491.3                      | 46       | 56.1                                 | 531         | 531                      | 5.4                                  | 749.4                       |
| 22       | 83.1                                 | 0.6         | 626                      | 25.8                                 | 741                         | 47       | 31.3                                 | 513         | 513                      | 14.5                                 | 435.4                       |
| 23       | 76.9                                 | 0.8         | 487                      | 27                                   | 638.4                       | 48       | 23.9                                 | 410         | 410                      | 8                                    | 472.4                       |
| 24       | 44.3                                 | 1.2         | 543                      | 74.3                                 | 617.9                       | 49       | 47.2                                 | 550         | 550                      | 3.5                                  | 756.6                       |
| 25       | 66.9                                 | 0.9         | 569                      | 45.8                                 | 579.4                       | 50       | 34.4                                 | 534         | 534                      | 11.5                                 | 319.2                       |
| Max      |                                      |             |                          |                                      |                             |          | 139.6                                | 4.9         | 1111.5                   | 81.6                                 | 2282.6                      |
| Min      |                                      |             |                          |                                      |                             |          | 22.7                                 | 0           | 89.1                     | 2.0                                  | 252.6                       |
| Mean     |                                      |             |                          |                                      |                             |          | 64.7                                 | 1.1         | 591.3                    | 23.9                                 | 779.0                       |
| Stdev    |                                      |             |                          |                                      |                             |          | 23.7                                 | 0.9         | 155.8                    | 18.4                                 | 383.1                       |

### 3.1.2. 동일 보육시설의 실내공기질 2차 측정 결과

Table 4.는 별도의 환기 및 소독 작업 시행 후 재 측정된 경우의 농도결과 나타내고 있다.

동일지점에 대한 재측정 결과 PM10  $22.5\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 64.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ , CO 불검출 $\sim 2.8\text{ppm}$ , CO<sub>2</sub>  $226.0\text{ppm} \sim 945.0\text{ppm}$ , HCHO  $15.8\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 46.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 그리고 총부유세균은  $398\text{CFU}/\text{m}^3 \sim 854\text{CFU}/\text{m}^3$ 이었다. 5개 측정항목 모두 14.5%~28.6%의 감소율을 나타냈다. 총부유세균의 경우 1개 지점에서 유지기준을 초과하여 10%의 초과율을 나타냈으며, 1차 측정 시 평균농도에 비해 31.7%의 감소율을 나타냈다. 이는 소독 작업 시 70% 에탄올을 각 교실마다 분사 후 적절한

환기(1시간마다 1회 창문개방)가 이루어졌다고 판단되며, 또한 무의식적으로 상시 개방해 놓는 화장실 역시 밀폐시킴으로써 유기물질의 확산을 막은 것에 기인한다고 생각된다. 또한 현관, 화장실 및 주방 출입구에 먼지제거용 바닥매트를 설치한 후 주기적으로 세척하였다. CO<sub>2</sub>는 1개 지점에서 기준이 초과되었으며, 감소율은 14.5%였다. CO<sub>2</sub>의 경우는 교실별로 적정 수준의 원생들을 수용하면서 주기적인 환기작업의 실시로 저감됨을 알 수 있다.

Table 4. Concentration of target compounds in other facilities.

| 유지기준             | 100                                  | 10          | 1000                     | 100                                  | 800                                |
|------------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 경기도기준            | 100                                  | 9           | 900                      | 100                                  | 800                                |
| 항목<br>지점         | PM10<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | CO<br>(ppm) | CO <sub>2</sub><br>(ppm) | HCHO<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | 총부유<br>세균<br>(CFU/m <sup>3</sup> ) |
| A                | 38.4                                 | 2.1         | 454                      | 44.6                                 | 424                                |
| B                | 58.4                                 | 0.7         | 395                      | 34.5                                 | 655                                |
| C                | 61.2                                 | 1.2         | 588                      | 15.8                                 | 524                                |
| D                | 33.7                                 | 2.8         | 895                      | 27.5                                 | 398                                |
| E                | 60.2                                 | 0.5         | 747                      | 33.1                                 | 474                                |
| F                | 42.5                                 | 0.5         | 524                      | 46.8                                 | 752                                |
| G                | 64.5                                 | 1.8         | 226                      | 34.0                                 | 665                                |
| H                | 55.5                                 | 0.6         | 945                      | 26.7                                 | 854                                |
| I                | 36.9                                 | 0.4         | 658                      | 22.8                                 | 625                                |
| J                | 22.5                                 | 불검출         | 568                      | 27.9                                 | 458                                |
| Max              | 64.5                                 | 2.8         | 945                      | 46.8                                 | 854                                |
| Min              | 22.5                                 | 불검출         | 226                      | 15.8                                 | 398                                |
| Mean             | 47.4                                 | 1.1         | 600                      | 31.4                                 | 582.9                              |
| Stdev            | 0%                                   | 0%          | 10%                      | 0%                                   | 10%                                |
| decrease<br>rate | 27.7%                                | 26.7%       | 14.5%                    | 16.0%                                | 28.6%                              |

## 3.1.3. 보육시설의 실내공기질 개선방안

어린이집은 아이들이 집보다 더 많은 시간을 보내는 곳이다. 면역력이 약한 아이들이 보육 시설에서 오염된 실내공기에 노출된다면 건강에 나쁜 영향을 미칠 뿐 아니라 성장발달에도 악영향을 미칠 것이다. 하지만 대부분의 어린이집이 규모가 작아 실내 공기를 전문적으로 관리하지 못하는 것이 현실이다. 현재 대상시설(430m<sup>3</sup> 이상)의 경우는 법으로 적용을 받기 때문에 공기청정기 등 환기시설을 갖추고 있으며 주기적인 점검과 교육으로 관리가 되고 있는 것으로 생각되나, 비대상 소규모 어린이집(430m<sup>3</sup> 이하)의 경우는 대부분 열악한 재정으로 인한 공기청정기 미설치, 환기시설 미비 등 관리자가 실내환경에 대한 관심부족으로 실내 공기질 상태가 열악한 것으로 판단된다. 이의 개선방안으로는 법정관리 규모 미만 사각지대 어린이집의 실내공기질 향상을 위해 무료 측정 서비스를 지속적으로 확대 실시함으로써 환경 개선 방안을 구체적으로 제시하며 환기주기 확대, 청소방법, 청소시간 변경 등 가급적 비용이

들지 않거나 고품광이, 습기제거 작업 등 소액의 비용으로 공기질 개선의 효과를 얻을 수 있는 방법을 마련하여 교육과 홍보를 병행하여 실내 공기질 개선에 노력을 기울여야 할 것이다.

## 3.2. 의료기관 실내공기질 농도특성

Table 5.는 의료기관에서의 실내공기 오염물질의 농도결과를 나타내고 있다.

측정결과 PM10 27.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~88.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , CO 0 ppm~2.0 ppm, CO<sub>2</sub> 392.0 ppm~797.0 ppm, HCHO 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~40.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , TBC 193.7 CFU/m<sup>3</sup>~742.9 CFU/m<sup>3</sup>이었다.

모든 항목에서 보육시설에서 보다 평균농도가 낮게 나타났으며, 경기도기준 다중이용시설 등의 실내공기질 관리법에서 제시하는 기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다.

Table 5. Concentration of target compounds in medical.

| 유지기준     | 100                                  | 10          | 1000                     | 100                                  | 800                          |
|----------|--------------------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 경기도기준    | 100                                  | 9           | 900                      | 100                                  | 800                          |
| 항목<br>지점 | PM10<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | CO<br>(ppm) | CO <sub>2</sub><br>(ppm) | HCHO<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | TBC<br>(CFU/m <sup>3</sup> ) |
| 1        | 27                                   | 0.3         | 704                      | 37.2                                 | 223.6                        |
| 2        | 35.7                                 | 0           | 797                      | 15.7                                 | 582.2                        |
| 3        | 83.5                                 | 0.4         | 571                      | 0.5                                  | 197.7                        |
| 4        | 88.7                                 | 1.1         | 456                      | 5.4                                  | 224.9                        |
| 5        | 76                                   | 1.5         | 549                      | 40.2                                 | 710.1                        |
| 6        | 51                                   | 2           | 487                      | 29.1                                 | 536.2                        |
| 7        | 77.8                                 | 0.6         | 490                      | 13.3                                 | 571.1                        |
| 8        | 68.2                                 | 1.5         | 655                      | 14                                   | 673.6                        |
| 9        | 55.7                                 | 2           | 625                      | 38                                   | 742.9                        |
| 10       | 40.8                                 | 0.2         | 392                      | 16.2                                 | 275.3                        |
| 11       | 55.6                                 | 0.9         | 629                      | 33.1                                 | 492.3                        |
| 12       | 31.3                                 | 0.4         | 512                      | 14.5                                 | 435.4                        |
| 13       | 36.7                                 | 0.5         | 637                      | 14.6                                 | 193.7                        |
| Max      | 88.7                                 | 2.0         | 797.0                    | 40.2                                 | 742.9                        |
| Min      | 27.0                                 | 0           | 392.0                    | 0.5                                  | 193.7                        |
| Mean     | 56.0                                 | 0.9         | 577.2                    | 20.9                                 | 450.7                        |
| Stdev    | 21.1                                 | 0.7         | 111.4                    | 13.0                                 | 205.5                        |

## 3.3. 기타시설 농도특성

Table 6. 은 기타시설에서의 실내공기 오염물질의 농도결과를 나타내고 있다.



Table 6. Concentration of target compounds in other facilities.

| 유지기준  | 100                          | 10    | 1000            | 100                          |
|-------|------------------------------|-------|-----------------|------------------------------|
| 경기도기준 | 100                          | 9     | 900             | 100                          |
| 항목    | PM10                         | CO    | CO <sub>2</sub> | HCHO                         |
| 지점    | ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | (ppm) | (ppm)           | ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) |
| 1     | 87                           | 0     | 382             | 10.7                         |
| 2     | 36.3                         | 0.1   | 662             | 23                           |
| 3     | 80.2                         | 1.4   | 583             | 24.7                         |
| 4     | 18.9                         | 1.1   | 658             | 23                           |
| 5     | 63.1                         | 0.4   | 491             | 5.5                          |
| 6     | 73.7                         | 1.3   | 678             | 61.6                         |
| 7     | 85.6                         | 1.6   | 642             | 95.7                         |
| Max   | 87.0                         | 1.4   | 662.0           | 95.7                         |
| Min   | 18.9                         | 0.0   | 382.0           | 5.5                          |
| Mean  | 63.5                         | 1.1   | 555.2           | 34.9                         |
| Stdev | 26.3                         | 1.2   | 119.2           | 32.3                         |

측정결과 PM10  $18.9 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 87.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , CO 0 ppm $\sim$ 1.4 ppm, CO<sub>2</sub> 382.0 ppm $\sim$ 662.0 ppm, HCHO  $5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 95.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이었다.

모든 항목에서 보육시설 및 의료시설 보다 평균농도가 낮게 나타났으며, 평균농도에서도 경기도기준 다중이용시설 등의 실내공기질 관리법에서 제시하는 기준을 초과하지 않는 것으로 나타났다.

### 3.4. 대상시설별 실내공기질 농도특성 비교

각 오염물질별로 대상시설들을 비교해보면 다음과 같다.

PM10 은 경기도 기준을 초과하지는 않았지만 보육시설에서 다른 시설보다 약 11 % 정도 높게 나타났다. CO<sub>2</sub> 및 TBC 는 보육시설에서 각각 2개, 12개 지점에서 경기도 기준을 초과하였으며 특히 TBC 는 초과율이 24 % 로 높게 나타났다. 나머지 오염물질들은 기준이내로 나타났다.

## 4. 결론

경기북부지역의 다중이용시설중 보육시설 60개, 의료기관 13개, 기타시설(대합실, 문화관, 상가, 산후조리원) 7개 시설에 대하여 실내공기질의 농도특성을 조사한 결과 다음과 같다.

1. 모든 시설에서 CO<sub>2</sub> 와 TBC 를 제외한 다른 항목은 기준을 초과하지 않았다.
2. PM10은 경기도 기준을 초과하지는 않았지만 보육시설에서 다른 시설보다 약 11 % 정도 높게 나타났다.
3. CO<sub>2</sub> 및 TBC 는 보육시설에서 각각 2개, 12개 지점에서 경기도 기준을 초과하였으며 특히 TBC 는 초과율이 24 % 로 높게 나타났다.
4. 동일 보육시설의 환기 및 소독이 미치는 영향 전·후 결과치의 비교는 5개 측정항목 모두 14.5%~28.6% 의 감소율을 나타냈다.

이상과 같은 연구결과 다중이용시설의 근본적인 오염인자 발생과 원인을 파악함으로써 유해인자 발생의 차단과 환기와 청소를 통한 저감이 이루어져야 하고 실내에서 적절한 환경이 유지될 수 있도록 주기적인 점검과 관리가 이루어져야 할 것으로 판단되었다. 특히, 비대상 보육시설의 초과율이 높아 이를 제도권내에 포함시켜 실내공기질 개선을 위한 환기기준 및 가이드 라인을 제시해야 할 것으로 평가되었다.

## 참고문헌

1. 김미경(1989) : 실내포름알데히드 농도에 관한 연구조사, 한국환경위생학회지 15(2), pp. 1~9.
2. 손종렬, 김종혁 등(2005) : 국내 학교별 교실 내 실내공기질 평가, 한국실내환경학회 연차학술대회 논문집 제2권, pp. 133.
3. 한국실내환경학회(2011), 제8회 한국실내환경학회 연차학술대회 논문집, pp. 16, 89.
4. 김윤신, 노영만, 이철민, 김기연, 김종철, 전형진, 최동민, 김민희, 박윤주(2007) : 일부 유치원 교실 내 실내공기오염물질의 기준 초과비 조사에 관한 연구. 한국실내환경학회지, pp. 14~22.
5. 정종필, 정연훈 등(2012) : 소규모 어린이집의 실내공기질 특성연구, 제10회 한국실내환경학회 연차학술대회 논문집, pp. 115.

6. 환경부(2010) : 실내공기질공정시험방법. 환경  
부고시 제2010-24호.
7. 류인철, 조현석, 최인석, 박영만, 오광록, 최  
금숙, 전재식, 김주형, 김민영(2009) : 서울  
시 소규모 보육시설의 실내공기질 특성, 서  
울특별시 보건환경연구원보 제45호, pp. 124  
~130.
8. 김건우, 전현도, 박진철(2009) : 어린이집 실  
내환경 실태조사 연구(1), 대한건축학회논문  
집 제29권 제1호, pp. 705~708.
9. 나재성, 임지혜, 손장열(2008) : 보육시설에  
서 공기청정기와 환기가 실내공기질에 미치  
는 영향, 대한건축학회논문집 제28권 제1호,  
pp. 719~722.
10. [www.iaqinfo.org](http://www.iaqinfo.org)
11. 경기도조례

여 백

## 경기북부 산업폐수내 특정수질유해물질 검출 특성

원종무 · 김인구 · 이강혁 · 김진길 · 신형순 · 임윤정 · 김구환 · 이정복  
북부지원 수질환경팀

### Detection characteristics of hazardous substances in industrial wastewater

Jong-Moo Won, In-Goo Kim, Kang-Hyuck Lee, Jin-Gil Kim, Hyung-Soon Shin,  
Yun-Jung Lim, Goo-Hwan Kim and Jung-Bok Lee  
*Water Environmental Team in North Branch*

**Abstract :** This research was investigated on detection characteristics of hazardous substances from inside and outside industrial complex located in northern gyeonggi-do. Detection rates, detection frequency and treatment efficiencies of raw wastewater and effluent were analysed, the result were as follow; (1) Detection rates of raw wastewater from plants in industrial complex were 80.5%, those from raw wastewater and effluent outside industrial complex were respectively 78.5% and 42.9%. Concentration ranges showed mostly within standards, but Some substances such as CN, TCE, and PCE exceeded the effluent standards, and were respectively measured 1.962 mg/L (std : 1), 0.3289 mg/L (std : 0.3) and 0.1854 mg/L (std : 0.1). (2) Looking into Detection frequency, Cu, CN, phenol, chloroform, and acrylonitrile were frequently detected in both raw wastewater and effluent. Cu was measured the highest detected substance and had a detection frequency of 51.5% in raw wastewater and 48% in effluent. (3) Treatment efficiency of wastewater treatment plants in A, B and C industrial complex showed satisfactory efficiency ( 85% ), but those from D and E industrial complex had low removal rate. In substance, such as CN, Concentration was rather increased in the effluent. Therefore, it is necessary to install advanced treatment facilities and relocate dye works to industrial complex with a grace period.

**Key Word :** Hazardous substances, Wastewater treatment plants, Dye industrial complex, Raw wastewater, Effluent

**요약 :** 경기북부 2종, 3종 사업장 원폐수와 처리수내 특정수질유해물질 배출특성과 관련 산업단지 내·외 사업장별 검출률, 항목별 검출특성, 폐수종말처리장 처리효율을 살펴 보았다. (1) 산업단지내 사업장 원폐수에서 특정수질유해물질 검출률은 80.5%, 산업단지밖 사업장은 원폐수와 처리수에서 각각 78.5%, 42.9%의 높은 검출률을 보였다. 검출된 농도범위는 대부분 특례기준 이내 이지만 CN 1.962 mg/L (std 1), TCE 0.3289 mg/L (std 0.3), PCE 0.1854 mg/L (std 0.1)등 일부 항목에서는 기준을 초과한 것으로 조사되었다. (2) 항목별 검출특성은 원폐수와 처리수 모두 Cu, CN, 페놀, 클로로포름, 아크릴로니트릴이 빈번히 검출되는 항목특이적 검출 경향이 나타났으며 Cu의 경우 원폐수와 처리수에서 51.5%, 42.8%로 최다 검출 항목으로 나타났다. (3) A, B, C산업단지내 폐수종말처리장 제거효율은 85% 이상으로 양호한 편이었으나 D 및 E 산업단지 처리효율은 낮아 CN등 일부항목에서는 처리수에서 증가하는 경우도 있었다. 산업단지 내·외의 법률적 규제만을 달리하는 것에서 탈피 특정항목에 대한 고도처리시설 증설과 유예기간을 두고 산재된 염색사업장의 산업단지 이전추구가 효율적 관리방안이라 판단된다.

**주제어 :** 특정수질유해물질, 폐수종말처리장, 염색단지, 원폐수, 처리수

## 1. 서 론

경기북부 지역은 소규모 섬유사업장이 산재해 있다. 특히 양주, 동두천, 연천, 포천 지역에는 염색, 나염, 도금, 피혁공장들과 무허가 공장들이 난립해 있다. 이들 사업장에서 발생된 폐수내 미처리된 특정수질유해 물질들은 신천, 포천천, 영평천으로 유입된 후 한탄강에서 합류된다. 양주, 동두천, 연천을 흐르는 신천은 다른 하천보다 오염도가 심각해 우심 하천으로 지목되고 있다. 환경부는 '96년 임진강유역 특정수질유해 물질 배출시설설치제한 고시를 필두로 한탄강유역 수질오염총량제 실시, 한센인 집단촌 산업단지 조성, 무허가 사업장의 양성화 정책 등 수질오염방지 종합대책들을 발표해 왔으나 수질개선은 답보상태를 유지하고 있다. 하천 수질오염을 근본적으로 개선하고자 2012년 1종 사업장 318개를 대상으로 특정수질유해물질 조사에 착수, 이중 163개 사업장 (52%) 에서 허가 받지 않은 특정수질유해물질을 배출하였다. 예상치 못한 높은 배출율에 2013년도에는 2, 3종 사업장, 2014년도에는 4, 5종 사업장으로 확대 검사 할 계획에 있다.

하지만 특정수질유해물질에 대한 전수조사나 검사실적들은 전무한 상태이고 환경부의 염색공장 집단화 시책에 따라 곳곳에 흩어져 산재한 공장들은 특정수질유해물질을 배출하여서는 안되기 때문에 혼란에 빠져있다. 사업장 입장에서조차 장기적으로는 산업단지 이전에 찬성하지만 갑작스런 검사와 유예기간 없는 행정처분으로 볼멘 목소리를 하고 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 경기북부 2, 3종 전 사업장을 대상으로 특정수질유해물질을 전수조사, 이를 토대로 관리방안을 모색해 보고자 하였다.

우선, 산업단지 내·외 사업장에서 특정수질유해물질 검출율과 처리상태를 조사 현재의 오염수준을 살펴보고, 다음으로 항목별 검출빈도와 농도수준을 파악하여 배출 사업장의 항목별 관리정보를 제공 하고, 마지막으로 산업단지내 폐수종말처리장 처리효율을 바탕으로 고도처리시설 중설 필요성을 검토하였다. 특정수질유해물질 관리에 대한 우리나라의 현실은 규제

만 있을뿐 가이드라인이나 조사실적은 전무한 상태를 감안 본 연구가 현실성 있는 정책 마련의 토대가 될 것으로 사료된다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 대상 사업장 선정

2, 3종 사업장 전체를 조사하는 전수조사 특성상 경기북부 전 시, 군 대상으로 산업단지내 41개 사업장과 산업단지의외 14개 사업장을 선정하였다. 이들 55개 사업장의 원폐수와 처리수내 특정수질유해물질 검출빈도와 농도수준을 검사하였다. 별도로 5개 산업단지를 선정 폐수종말처리장내 유입수와 처리수 특정수질유해물질 배출특성 및 처리효율을 살펴보았다. 이들 5개 산업단지는 약 170여개의 염색, 나염, 도금, 피혁 사업장이 밀집된 곳이다. 환경부에서 관심을 두고 있는 산업단지이지만 모두 특정수질유해물질 처리시설은 갖추고 있지 않아 처리효과가 있을지 관심이 되는 지역이다.

### 2.2. 시료채취 및 분석

원폐수는 단수채취 하였고 방류수는 30분 간격으로 복수채취 후 혼합하였다.

Table 1. Target substances and sampling method

| Division     | No. of items | Substances                                                                                                                         | Sample vessel | Sample method                                         |
|--------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------|
| Heavy metals | 7            | Cu, Pb, As, Se<br>Hg, Cd, Cr+6                                                                                                     | PE            | Raw wastewater : Single sampling                      |
| Ions         | 2            | CN, Phenol                                                                                                                         | Glass bottle  |                                                       |
| VOCs         | 11           | PCE, TCE,<br>Benzene, Ccl4<br>1,1-DCE,<br>1,2-DCE<br>Vinylchloride<br>Chloroform,<br>Bromoform<br>Acrylonitrile<br>Dichloromethane | Glass bottle  | Effluent : Mixing after A half hourly double sampling |

채취후 변질방지를 위해 중금속은 PE 용기에 시안, 페놀은 갈색유리병에 휘발성유기화합물질은 Sodium Arsenite와 (1+1) Hcl을 넣어 유리용기에 채수하였다. 분석항목은 20 종류이며 정량한계 이상인 농도는 모두 분석자료로 활용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 특정수질유해물질 배출 현황

특정수질유해물질 배출 사업장은 산업공단 내에 위치하느냐 밖에 위치하느냐 여부에 따라 법적 규제를 달리하는 것이 현실이다. 본 연구에서 조사한 사업장은 모두 55개소로 이중 41개 사업장이 산업단지 내에 위치하고 14개 사업장은 산업단지 밖에 산재해있다.

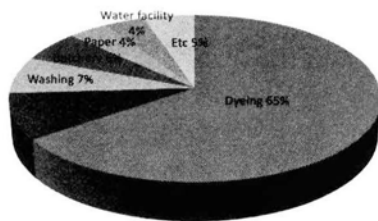


Fig. 1. Classification of plants in total workplace

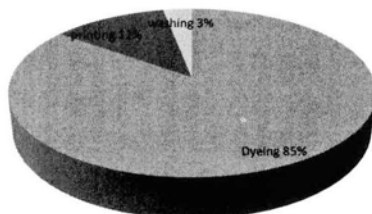


Fig. 2. Classification of plants in industrial complex

전체사업장 중 염색공장이 65%로 가장 많았고 Fig 2에서와 같이 산업단지내 사업장은 염색, 나염 사업장이 95% 이상으로 섬유업종이 대부분인 것임을 알 수 있다. 산업단지 밖 14개 사업장 중 2개 사업장을 제외한 12개 사업장이 임진강고시 및 타 법률에 의해 특정수질유해물질이 검출되어서는 안되는 배출시설 설치제한 지역에 위치해 있는 것으로 조사되었다.

Table 2. Detection rates of hazardous substance inside industrial complex

| Type of water   | No. of Total plants | No. of Detected plants | Detection rates (%) | Standard violations (mg/L) |                      |
|-----------------|---------------------|------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------|
|                 |                     |                        |                     | No. of plants              | Substances (std)     |
| Raw waste water | 41                  | 33                     | 80.5                | 5                          | CN : 1.962 (1)       |
|                 |                     |                        |                     |                            | PCE : 0.1412         |
|                 |                     |                        |                     |                            | 0.1779, 0.1854 (0.1) |
|                 |                     |                        |                     |                            | Tce : 0.3289 (0.3)   |
| Using water     | 7                   | 1                      | 14.3                | -                          | -                    |

Table 3. Detection rates of hazardous substance outside industrial complex

| Type of water   | No. of Total plants | No. of Detected plants | Detection rates (%) | Plants in restricted area |
|-----------------|---------------------|------------------------|---------------------|---------------------------|
| Raw waste water | 14                  | 11                     | 78.5                | 10                        |
| Using water     | 6                   | 0                      | 0                   | -                         |
| Effluent        | 14                  | 6                      | 42.9                | 6                         |

1개 항목 이상 특정수질유해물질 검출 결과를 산업단지내 사업장은 Table 2에 산업단지밖 사업장은 Table 3에 나타내었다. 산업단지내 41개 사업장중 무려 33개 사업장 원폐수에서 검출되 80.5%의 높은 검출율을 보였다. 이중 기준초과 업체는 5개 사업장으로 CN 1.962 mg/L (std 1), TCE 0.3289 mg/L (std 0.3), PCE 각각 0.1412, 0.1779, 0.1854 mg/L (std 0.1) 로 나타났다. 행정적 규제로 기준초과시 벌금등 법률적 제재가 가해지지만 폐쇄명령등 강력조치는 피할 수 있다는 점이 산업단지밖 사업장과 다른점이다. 이 원폐수들은 폐수종말처리장으로 유입되 3.3에서 언급될 폐수종말처리장내 처리효율에 직접적인 영향을 미친다. 한편 산업공단 밖 사업장의 경우 원폐수에서 78.5% 처리수에서 42.9% 검출율을 보였다. 산업단지의 지역 11개 검출 사업장은 기준초과한 항목은 없었지만 이중 10개 사업장이 임진강고시에 의한 특정수질유해물

질 설치제한지역에 묶여 해당 업체의 반발이 예상되는 부분이다. 상기 자료는 정량한계 이상인 농도가 모두 사용되어 행정적 규제와는 상이 할 수 있으나 2012년 전국 1종사업장을 대상으로 환경부가 조사한 52%를 상회하는 수준이다. 염색공장 특성상 염료등 원재료에 특정물질 사용이 불가피한 경우라면 조영무(2013)가 주장한 바와 같이 원폐수 규제가 아닌 방류수 기준을 정해서 규제하는 것이 상생의 길이라 보여진다<sup>9)</sup>.

### 3.2. 항목별 검출특성

앞서 살펴본 바와 같이 해당 사업장 대부분이 염색, 나염 형태의 섬유업종이 대부분이어서 염료사용이 필수적이다. 염료는 착염 형태로 존재하여 다양한 색상이 나타나는데 Cu나 Cr류의 중금속이 착염형성시 중

심원소로 사용된다. 페놀, 시안 역시 염색 공정에서 염료의 주원료나 부재료로 쓰이며 착염형성시 리간드로 사용된다. TCE, PCE, 클로로포름등의 VOC류도 섬유원단이나 염색공정에서 세정용으로 사용되는 물질이다. 항목별 검출빈도를 살펴보면 원폐수 뿐만 아니라 처리수에서도 특정 항목이 반복 검출되는 특징을 보인다. 원폐수에서는 총 66번의 검사중 Cu 34회로 가장 빈번히 검출되었고 페놀 22회, 클로로포름 21회 순으로 빈번히 검출되는 것으로 조사되었다. 처리수에서는 원폐수보다 검출빈도는 떨어졌지만 28번의 검사중 Cu 12회, 클로로포름 4회, 페놀 3회등 특정 항목에 집중되어 있음을 보여준다. 이와같은 특정항목 빈출 경향은 2013년 환경부에서 조사한 “공장폐수의 발생과 처리”에서도 유사한 경향을 보여주고 있다. 염색단지 내 특정수질유해물질을 관리하고 폐수처리공정 중 실시 빈출항목 위주로 설계하면 유용하게 이용 될 수

Table 4. Detection frequency and concentration range by substances

| Type of water   | Substances       | No. of samples | No. of detection | Detection rates (%) | Concentration range | Standards |
|-----------------|------------------|----------------|------------------|---------------------|---------------------|-----------|
| Raw waste water | Cu               | 66             | 34               | 51.5                | 0.01~1.09           | 3         |
|                 | CN               | "              | 8                | 12.1                | 0.01~1.96           | 1         |
|                 | Phenol           | "              | 22               | 33.3                | 0.02~2.18           | 5         |
|                 | PCE              | "              | 15               | 22.7                | 0.005~0.20          | 0.1       |
|                 | TCE              | "              | 12               | 18.1                | 0.005~0.30          | 0.3       |
|                 | Chloroform       | "              | 21               | 31.8                | 0.005~0.33          | 0.8       |
|                 | Dichloromethane  | "              | 6                | 9.0                 | 0.005~0.06          | 0.2       |
|                 | Hg               | "              | 1                | 1.5                 | ND~1.0297           | 0.005     |
|                 | Acrylonitrile    | "              | 3                | 4.5                 | ND~0.0136           | -         |
| Using water     | Chloroform       | 13             | 1                | 7.7                 | 0.008~0.009         | -         |
| Effluent        | Cu               | 28             | 12               | 42.8                | 0.01~0.50           | -         |
|                 | Cr <sup>+6</sup> | "              | 1                | 3.5                 | ND~0.13             | -         |
|                 | Phenol           | "              | 3                | 10.7                | 0.01~0.06           | -         |
|                 | CN               | "              | 1                | 3.5                 | ND~0.034            | -         |
|                 | Chloroform       | "              | 4                | 14.3                | 0.005~0.19          | -         |
|                 | Acrylonitrile    | "              | 2                | 14.3                | 0.007~0.01          | -         |
|                 | Dichloromethane  | "              | 1                | 3.5                 | ND~0.12             | -         |

있으리라 판단된다. 한편 농도수준은 원폐수에서 Cu 0.01~1.09 mg/L, 페놀 0.02~2.18 mg/L, 클로로포름 0.005~0.33 mg/L 등 대부분 특례기준 보다 밀도는 수준이었다. 하지만 앞서 살펴본바와 같이 CN, PCE, TCE등 기준 초과되는 항목이 있어 주의가 요망된다. 처리수의 경우 Cu 0.01~0.5 mg/L, 페놀 0.01~0.06 mg/L, 클로로포름 0.005~0.19 mg/L로 원폐수 보다는 다소 낮아지는 경향을 보였다. 세정용으로 사용되는 TCE, PCE의 경우 원폐수에서 기준을 초과하거나 빈출항목이었으나 처리수에서는 검출되지 않았는데 다른 항목에 비해 휘발성이 강하다고 분석된다. 현재 폐수처리장내 특정물질을 처리 할 수 있는 고도처리 시설이 갖추어 있지 않은 것을 감안하면 처리수 농도가 낮아진 이유도 회석에 의해 감소한 것으로 추정된다.

### 3.3 폐수종말처리장내 특정물질 배출특성 및 처리 효율

경기북부 염색, 도금, 나염, 피혁 관련 5개 산업단지 A, B, C, D, E를 선정하였고 각 산업단지내 폐수종말처리장 규모 및 처리용량은 표 5에 나타내었다.

Table 5. Wastewater treatment plants in industrial complex

| Industrial Complex | No. of Plants in complex | Capability (ton/day) | Inflow rate (%) |
|--------------------|--------------------------|----------------------|-----------------|
| A                  | 60                       | 23,000               | 29.0            |
| B                  | 43                       | 14,000               | 85.7            |
| C                  | 10                       | 14,500               | 51.2            |
| D                  | 21                       | 7,000                | 51.2            |
| E                  | 20                       | 20,000               | 30.0            |

처리절차는 각 산업단지내 공동처리장이나 폐수종말처리장에서 처리후 하천으로 방류되는 경우와 각 단지내 공동처리장에서 1차 처리후 폐수종말처리장에서 2차 처리후 방류되는 구조이다. Fig 3~7은 각 산업단지내 유입수와 방류수에서 특정수질유해물질 주요 검출 물질과 농도 변화를 나타내었다.

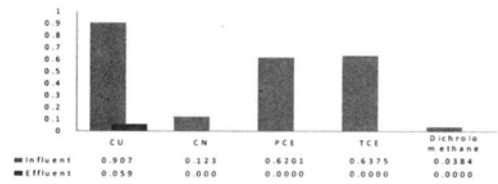


Fig. 3 A industrial complex

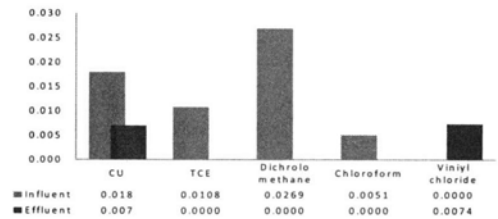


Fig. 4 B industrial complex

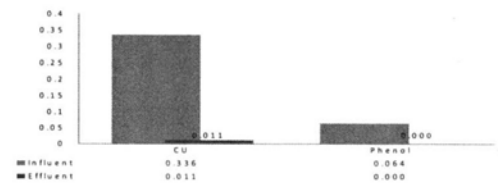


Fig. 5 C industrial complex

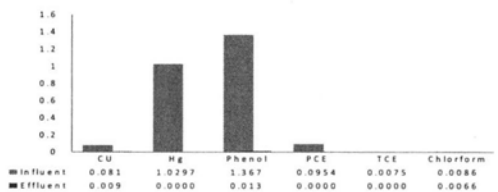


Fig. 6 D industrial complex

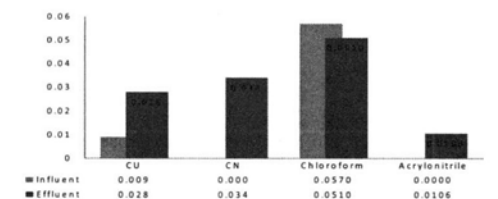


Fig. 7 E industrial complex

Fig. 3~7 Concentration changes of major hazardous substances from influent and effluent in 5-northern industrial complex (mg/L)



원폐수에서는 앞에서 살펴본 개별사업장에서 주로 나타났던 Cu, 페놀, 클로로포름, TCE, PCE등이 검출되었다. A, B, C 산업단지내 폐수종말처리장 방류수에서는 처리과정을 거치면서 85% 이상의 제거율을 보여 비교적 양호하게 처리되는 것으로 조사되었다. 하지만 E 산업단지의 경우 원폐수에 검출되지 않았던 CN 0.034 mg/L, 아크릴로니트릴 0.0106 mg/L이 검출되었고, Cu의 경우도 유입수에서는 0.009 mg/L 방류수에서는 0.028 mg/L로 오히려 증가하는 경향을 보여 처리효율이 떨어지는 것으로 조사되었는데 이는 특정수질 유해물질을 처리할 수 있는 고도처리시설 미비로 판단된다.

D 산업단지의 경우 원폐수에서 Cu 0.081 mg/L, 페놀 1.367 mg/L, PCE 0.0954 mg/L, TCE 0.0075 mg/L, 클로로포름 0.0086 mg/L이 검출되었다. 특이한 점은 총크롬이 42.394 mg/L로 비교적 높은 농도가 검출되었다. 총크롬의 경우 피혁공장에서 가죽을 유연하게 하고 염색을 용이하게 하기 위해 무두질이라는 태닝 작업시 제2크롬염을 사용하고 있어 비교적 높은 농도가 검출된 것으로 판단된다. 다행히 Cr<sup>6+</sup>은 검출되지 않았지만 검출 가능성을 시사해 주는 대목이다. 방류수에서도 미량이지만 Cu, 페놀, 총Cr등이 검출되었고 염색폐수 보다는 보다 복잡한 검출 양상을 보였다.

2회 분석한 지금까지의 결과로 보면 E 산업단지와 D 산업단지 처리효율이 좋지 않은데, 염색단지에서 사용되는 수십가지의 염료의 사용상태에 따라 폐수 성상에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 한송이(2008) 등이 조사한 유입수에서 방류수까지 9시간 이상의 폐수 처리장내 체류시간을 고려하면 훨씬 복잡한 양상을 띠 것으로 보여 유입수 채수시점에 이미 기존에 유입된 폐수가 방류수 수질에 주는 영향도 고려할 필요성이 있다. 이상에서와 같이 산업단지내 공동처리장이나 폐수종말처리장의 특정수질유해물질은 실시간으로 변동될 수 있어 지속적인 모니터링이 필요하다. 산업단지밖 사업장 원폐수와 처리수내 특정수질유해물질 배출을 일체 불허하는 것과 대비 폐수종말처리장 처리수는 미량이지만 기준도 없이 방류되고 있는 현실을 감안하면 형평성 문제나 종말처리장내 방류수기준 설정등 법 정비도 필요하다고 판단된다.

## 4. 결 론

염색공장이 밀집되어 있는 양주, 동두천, 포천 일대를 비롯 경기북부 2, 3종 사업장을 대상으로 특정수질유해물질 배출과 관련, 산업단지 내·외 사업장별 검출률, 항목별 검출특성, 폐수종말처리장내 처리효율을 살펴 보았다.

1. 산업단지내 2, 3종 사업장 원폐수내 특정수질유해물질 검출률은 80.5%, 산업단지밖 사업장은 원폐수와 처리수에서 각각 78.5%, 42.9%의 높은 검출률을 보였다.
2. 검출된 농도범위는 대부분 특례기준 이내 이지만 CN 1.962 mg/L (std 1), TCE 0.3289 mg/L (std 0.3), PCE 각각 0.1779, 0.1412, 0.1854 mg/L (std 0.1) 등 일부 항목에서는 기준을 초과한 것으로 조사되었다.
3. 항목별 검출빈도는 원폐수와 처리수 모두 Cu, CN, 페놀, 클로로포름, 아크릴로니트릴 등 특정 항목이 빈번히 검출되는 항목특이적 경향을 보였으며 Cu의 경우 원폐수 34회 (51.5%), 처리수 12회 (42.8%)로 최다 빈출 항목으로 조사되었다.
4. A, B, C 산업단지 폐수종말처리장 처리효율은 85% 이상으로 양호하였으나 D 산업단지 및 E 산업단지 효율은 떨어지는 것으로 조사되었다.

염색, 니염, 도금, 피혁 공정상 원재료에 특정수질유해물질 사용이 불가피한 상황에서 방류수가 아닌 원폐수를 규제하는 모순과, 산업공단 내, 외 사업장 규제의 형평성문제, 폐수종말처리장 처리시설 부재와 방류수기준 미비 등 혼란방지 차원에서 유예기간을 두고 장기적으로 접근하는 것이 타당할 것이다.

## 참고문헌

1. 환경부(2013), 공장폐수의 발생과 처리 (정부간행물 11-1480000-00207-10)
2. 한송희(2008), 공단지역 폐수의 휘발성유기화합물 농도분포 조사, 경기도보건환경연구원보

3. 환경부(2012), 한탄강 수질개선대책 보도자료, 산업수질관리과
4. 조영무(2013), 팔당특별대책지역내 특정수질유해물질 관리제도 개선방안, 경기개발연구원
5. 환경부(2005), 임진강유역 특정수질유해물질 배출시설설치제한 (환경부고시 제2005-2호)

여 백

## 먹는 물 중 포름알데히드 함유실태 조사 및 위해성 평가연구

김태열 · 임흥빈 · 김병록 · 박경수 · 박현구 · 이현진 · 김구환  
먹는물검사팀

### Analysis and risk assessment of formaldehyde in water from water purification plants in northern Gyeonggi

Kim Tae-Yeul, Im Heung-Bin, Kim Byeong-Lok, Park Gyoung-Su, Park Hyun-Ku,  
Lee Hyun-Jin and Kim Gu-Hwan  
*Drinking Water Analysis Team in North Branch*

**Abstract :** Formaldehyde is mainly known as indoor air pollutants, but it also contains in drinking water. It is a by-product of ozonization or chlorination process in water purification plant. The formaldehyde standard of Korea drinking water quality criteria will be to add from 2014. The formaldehyde standard is below 0.5 mg/L. And the change of lifestyle leads increasing consumption of bottled mineral water. According to Korean regulation, bottled mineral water can not be treated with chemical disinfectants like chlorine, so UV and ozone disinfection is applied. Therefore we investigated level of formaldehyde in purified water and raw water of water purification plants in northern Gyeonggi. Also formaldehyde concentration were analyzed in 17 kinds of bottled mineral water. According to the monitoring, 31% of purified water samples was detected above 0.02mg/L(written limit value of Korea drinking water quality standard). The maximum concentration is 0.13mg/L in these samples. Raw water were detected 14% above written limit value, 0.02mg/L is the most highest in these samples. The max concentration of HCHO is 0.04mg/L in seventeen kind of natural mineral water but most is not detected. In this study, all water samples were satisfied with the Korea drinking water standard. So we can conclude that target samples are appropriate for drinking in terms of formaldehyde.

**Key Words :** Formaldehyde, water purification plants, purified water, raw water, bottled mineral water

**요약 :** 포름알데히드는 주로 실내공기 오염물질로 알려졌으나, 음용수에도 포함되어 있다. 정수장에서 오존이나 염소 처리 시에 생성된다, 2014년부터 적용되는 포름알데히드의 먹는 물 수질기준은 0.5mg/L이다. 한편, 생활의 행태변화로 먹는샘물의 소비는 증가하고 있으며, 우리나라 먹는샘물에는 염소소독은 할 수 없고, 오존이나 자외선 처리는 가능하다. 이에 경기도 북부지역 소재 정수장의 정수와 원수 및 경기북부에서 병입되어 생산·유통되는 17종 먹는샘물의 포름알데히드 분포를 조사했다. 정수장에서 처리된 정수의 경우 표시한계 0.02mg/L이상 검출된 것은 31%이고, 최대 0.13 mg/L까지 조사되었다. 원수는 검출빈도 14%로 최대농도 0.02mg/L로 조사되었다. 먹는샘물의 경우는 대부분 불검출 되었고 최대검출농도 0.04mg/L로 미미한 수준이었다. 이를 수질기준과 기존 보고된 연구문헌으로 비교하였을 경우, 이번 조사대상인 정수, 원수, 먹는샘물의 포름알데히드 농도수준은 마시는 물로 위해성이 없는 것으로 판정된다.

**주제어 :** 포름알데히드, 정수장, 정수, 원수, 먹는샘물

## 1. 서 론

인간은 공기와 물 그리고 식품에 의한 기초대사활동을 통하여 생명을 영위한다. 그런데 현대 산업화 과정에서 배출된 막대한 환경오염물질로 반드시 호흡해야 할 지구상의 공기와 많은 생명체가 마셔야 할 지하수, 하천 등의 음용수 그리고 매일 먹어야 할 1차 및 가공식품들에 건강에 직간접적으로 해로운 오염물질로 오염되고 있다. 이에 우리의 공동체는 공기와 먹는물 등의 오염방지 노력을 기울이고 있다. 이 과정에서 새로운 환경오염물질이 관리물질로 추가되거나, 기존 환경오염물질을 더 잘 이해하거나, 제어가능한 기술 및 분석능력이 향상되어, 사회적 비용을 감안할 때 관리될 수 있는 오염물질로 되어, 관리대상으로 추가되고 있다. 여기에, 환경오염물질의 특성상 공기, 물, 토양, 폐기물의 매체에 따라 관리 및 제어대상의 우선순위가 정하여져 있지만, 환경순환의 원리에 따라 기본적으로 환경오염물질은 모든 매체에서 관리되어지고, 제어되어야 한다.

사람의 경우 음식을 통해 섭취되어 구강 내 목구멍, 장내에서 염증을 유발 시킬 수 있으며, 공기를 통해 흡입시 폐에 부종을 일으킬 수<sup>1)</sup> 있는 포름알데히드는 주로 실내공기 오염물질로 관리되어져 왔고, 먹는물에서는 그 동안 감시항목으로 모니터링만 되어왔던 것이 2014년부터 정수장 수돗물의 규제 항목으로 관리된다. 일반적으로 포름알데히드는 공기 중의 메탄이나 다른 유기물이 햇빛에 반응하여 산화되어 발생하거나, 미생물에 의해 대사되어 환경 내에 자연적으로도 존재하게 된다.<sup>2)3)4)</sup> 음용수 중에서 알데히드류는 오존이나 염소소독 시, 수중에 용존되어 있는 휴믹물질이 소독제와 반응하여 생성된다고 알려져 있다.<sup>5)</sup>

따라서 2014년 정수장의 관리항목으로 규제받은 음용수 중의 포름알데히드의 양의 분포특성과 위해성 평가를 실시하는 것은 매우 시의적절할 것이다. 이에 경기북부 소재 주요 정수장의 수돗물의 포름알데히드와 경기북부에서 생산·판매되고 있는 주요 먹는샘물의 포름알데히

드의 농도 분포특성을 파악하고자 한다. 이를 통해 위해성 여부를 판단하여 정수장 및 먹는샘물의 안정성 관리에 기여하여, 경기도민이 안심하고 마실 수 있는 먹는 물 공급정책에 일조하고자 한다.

## 2. 연구대상 및 방법

### 2.1. 연구대상 및 분석방법

본 연구는 경기북부지역 소재 정수장 16곳과 경기북부에서 생산·판매되고 있는 2L 병입 먹는샘물 17종의 포름알데히드를 분석하였다. 조사대상 경기북부 소재 정수장은 Table 1.과 같다. 분석방법은 일본 JIS 시험방법 중 포름알데히드 발색 분광광도법으로 분석하였다. Fig. 1.과 같이 포름알데히드가 암모니아염 공존하에서 아세틸아세톤과 반응하여 생성되는 노란색 화합물의 흡광도를 측정한다. 위해성평가는 기존 자료와의 비교하여 고찰하여 평가하였다.

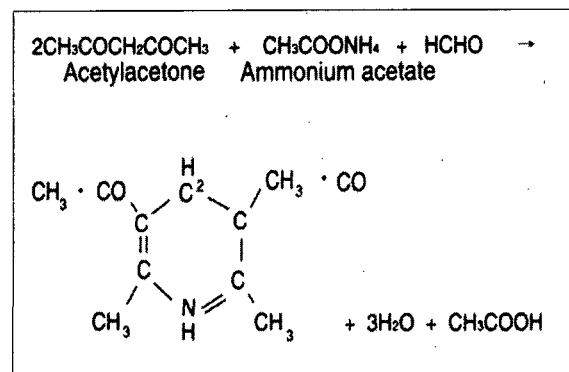


Fig. 1. The reaction of formaldehyde and acetylacetone produce a yellow compound.

### 2.2. 시료채취

시료채취는 광구유리병에 불화수소(테프론)로 코팅된 뚜껑을 사용하여, 경기북부 소재 16개 정수장의 정수를 2회 이상 시료 채취하였다. 원수는 14개 정수장에서 시료를 채취하여 분석하였다. 더불어 먹는샘물은 우리 연구원에 의뢰된 먹는샘물 시료를 사용하여 분석하였다.

Table 1. Target water purification plants in Gyeonggi<sup>5)</sup>

|    | Facility Name | Capacity (m <sup>3</sup> /day) | Treatment method    |
|----|---------------|--------------------------------|---------------------|
| 1  | GaNeung       | 10,000                         | Free chlorine       |
| 2  | GoYang        | 350,000                        | Free chlorine+Ozone |
| 3  | Ilsan         | 250,00                         | Free chlorine       |
| 4  | Deokso        | 450,000                        | Free chlorine       |
| 5  | DoGok         | 16,000                         | Free chlorine       |
| 6  | Wabu          | 215,00                         | Free chlorine       |
| 7  | Hwado         | 55,000                         | Free chlorine       |
| 8  | Topyeong      | 30,000                         | Free chlorine       |
| 9  | Munsan        | 96,000                         | Free chlorine+Ozone |
| 10 | Dongducheon   | 40,000                         | Free chlorine       |
| 11 | Gwanin        | 1,700                          | Free chlorine       |
| 12 | Idong         | 1,650                          | Free chlorine       |
| 13 | Gapyeong      | 19,000                         | Free chlorine       |
| 14 | Seolak        | 2,000                          | Free chlorine       |
| 15 | Hyeonri       | 7,000                          | Free chlorine       |
| 16 | Yeoncheon     | 33,000                         | Free chlorine       |

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 정수장의 포름알데히드 농도분포 특성

Fig.2,3은 경기북부 소재 정수장에서의 포름알데히드의 평균 농도결과와 먹는물 수질기준과의 비율을 나타냈다. 정수장의 정수된 수돗물에서의 포름알데히드는 불검출에서 최고 0.13 mg/L까지 검출되었다. 검출빈도는 69%(환경부 먹는물 수질기준 표시한계 0.02mg/L 의하면 31%)이고, 평균값은 0.02 mg/L로 나왔다. 2014년부터 시행되는 포름알데히드의 먹는물 수질기준은 0.5 mg/L이다. 본 조사결과 먹는물중의 포름알데히드 최대농도가 기준의 26%로, 경기북부소재 정수장의 포름알데히드 관리상태는 양호한 것으로 판단된다.

한편, 1998년부터 2007년까지 전국 34개 정수장의 대규모 포름알데히드 분석자료에 의하면 검출빈도가 48.8%이고, 검출농도 범위는 5.2 $\mu$ g/L~101.9 $\mu$ g/L로 나타난 결과가 있다.<sup>2)</sup> 이번

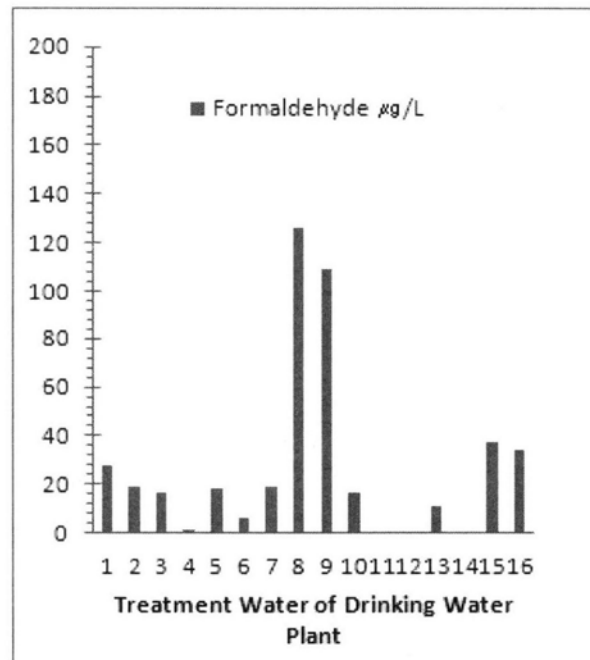


Fig. 2. Concentrations of Formaldehyde in drinking water plants.

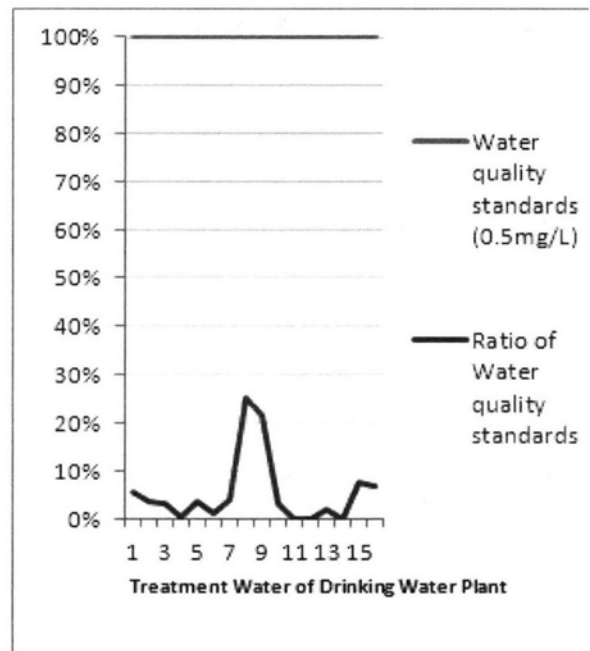


Fig. 3. Ratio of Formaldehyde water quality standards.

조사결과와 최대값 0.13 mg/L와 비슷하였고, 검출빈도는 이번 경기북부소재 정수장이 좀 더

높았다.

정수장에서 처리되기 전 원수의 포름알데히드는 대부분 불검출 되었으나, 일부 정수장에서 낮은 농도로 검출되었다. 검출빈도는 29%(환경부 먹는물 수질기준 표시한계에 의하면 14%)이고, 최대농도는 0.02mg/L로 나왔다. 일부 소규모 정수장의 경우 채취 가능한 원수에는 전염소 처리가 되어있어, 염소소독에 의해서 검출된 것으로 판단된다.

한편, 전국 정수장을 조사한 원수의 검출빈도가 9.3%, 검출농도 범위 6.7 $\mu$ g/L~59.8 $\mu$ g/L로 나온 기존 보고가 있었다. 이번 조사결과보다 최대검출농도값이 높게 나왔다. 더불어 일부 정수장의 경우 정수에서는 포름알데히드가 불검출되었으나, 원수에서는 검출되는 경우도 있었다.<sup>2)</sup> 이는 먹는물에서의 포름알데히드 생성기전이 염소소독과 오존처리 이외의 여러 가지 알려지지 않은 기전에 의해서 미량 생성됨을 추측할 수 있다.

### 3.2. 먹는샘물의 포름알데히드 농도분포 특성

Fig.4.는 경기북부 지역에서 페트병으로 병입 생산·판매되는 먹는샘물의 포름알데히드 농도 결과를 나타냈다. 총 17종의 병입 먹는샘물에는 두 종류의 수입된 먹는샘물이 포함되었다. 먹는샘물에서의 포름알데히드 농도는 불검출에서 최대 0.04 mg/L이고, 평균값은 0.01 mg/L로 나왔다. 한편, 기존 연구자료에 의하면 국내의 제품 79개의 먹는샘물의 포름알데히드 평균농도는 3 $\mu$ g/L, 농도 범위는 0~29 $\mu$ g/L로 보고되었다.<sup>6)</sup> 이번 조사에서 기존 조사보다 최대 농도값이 높게 나타났지만, 대체로 큰 차이를 보이지 않았다. 먹는샘물의 경우 염소처리를 하지 못하고, 일부 오존 처리하는 것으로 알려져 있다. 현재 먹는샘물의 경우 오존처리 과정을 거치는 경우는 일부에서 브롬산염이 검출되고 있다. 이번에 포름알데히드가 검출된 먹는 샘물의 경우 브롬산염이 검출된 경우가 대부분이어서, 오존처리로 인해서 포름알데히드와 브롬산염이 발생되고 있음을 알 수 있다.

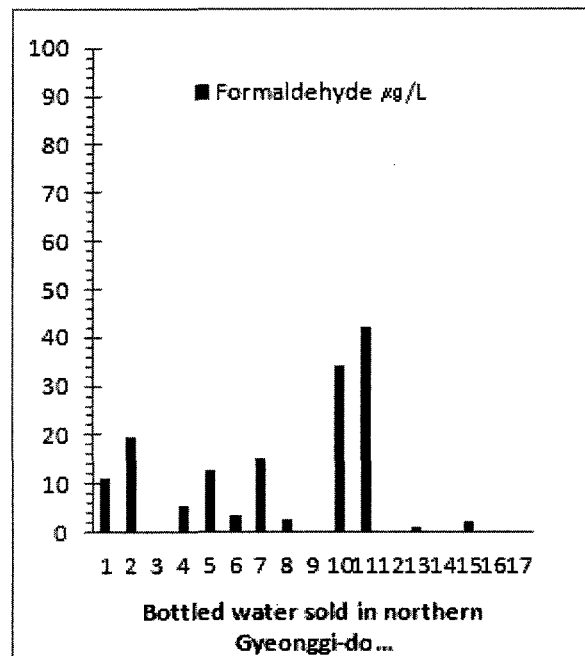


Fig. 4. Concentrations of Formaldehyde in bottled waters.

먹는물관리법으로 먹는샘물 염소처리를 금지하지만, 오존처리는 가능하여 일부 먹는샘물에 오존처리로 인한 오존부산물 발생으로 알려진 다른 문헌에서도 이를 확인할 수 있다.<sup>7)</sup>

더불어 생수를 담은 페트병에서도 포름알데히드가 생성되는 것으로 알려져 있으며, 이에따른 포름알데히드 발생의 경우도 조사되고 있다. PET(polyethylene terephthalate)병에 보관되는 물의 오염인자 생성원인은 페트병 가공시에 들어가는 가소제, 특별히 병을 유연하게 하기 위한 프탈산의 에스테르가 물로 전달되기 때문으로 알려졌다.<sup>7,8)</sup> 페트병은 사용이 편리하고, 가격이 저렴하지만, 여러 가지 문제점을 야기하므로, 조금 불편하고 초기 비용이 증가하여도, 유리병을 재활용하여 먹는샘물을 판매하도록 적극 유도 할 필요성이 있겠다.

### 3.3. 분광광도법의 정량한계

본 조사에 사용된 분석방법의 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계

(minimum quantitation limit)<sup>9)</sup>는 각각  $4\mu\text{g/L}$  및  $13\mu\text{g/L}$ 와 나왔다. 이는 내년부터 적용되는 포름알데히드의 정량한계  $20\mu\text{g/L}$ 를 만족한다. 한편, 이를 자동화시킨 연속흐름 흡광광도법으로 포름알데히드를 분석하여 MDL  $0.27\mu\text{g/L}$ 와 LOQ  $0.85\mu\text{g/L}$ 의 양호한 결과를 보여주는 자료가 있다.<sup>10)</sup> 더불어 흡광광도법에 의한 먹는물 포름알데히드 분석방법의 장점을 소개하는 자료<sup>11)</sup>로 보고되었다. 이에 먹는물수질공정시험기준으로 액체크로마토그래피와 기체크로마토그래피 두 가지 방법만 고시하였으나, 까다로운 전처리 시간을 줄일 수 있는 흡광광도법을 추가하는 것도 타당한 것으로 보인다.

### 3.4. 정수장 포름알데히드의 위해성 자료 고찰

우리나라 정수장의 정수에 포함되는 포름알데히드량을 조사하고 이를 바탕으로 위해성 평가를 한 기존보고 자료<sup>2)</sup>에 의하면, 정수의 포름알데히드로 인한 위험지수(Hazard Quotient)가  $3.69 \times 10^{-3} \sim 4.62 \times 10^{-3}$ 로 조사되어, 안전성을 평가하는 기준 위험지수 1보다 모두 낮아 안전성에 문제가 없는 것으로 나왔다. 이번 조사에서도 당시의 농도분포 범위와 큰 차이를 보이지 않고, 인체노출평가 등의 다른 인자는 같은 것으로 판단할 때, 경기북부 음용수 안전에 문제가 없는 것으로 평가된다. 다만, 포름알데히드는 주로 염소와 오존처리에 의하여 생성되기 때문에, 일시적으로 원수가 평소 수질보다 오염되는 경우 과량으로 염소와 오존처리를 할 개연성이 있고, 이 경우에는 포름알데히드 농도도 일시적으로 올라갈 것으로 추정되므로 지속적인 모니터링과 이를 통한 위해성 평가를 수행할 필요는 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 경기북부지역 소재 정수장의 정수와 원수 그리고 경기북부지역에서 유통되는 먹는샘물의 포름알데히드를 분석하였다. 이를 통하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 경기북부소재 정수장 정수의 포름알데히드 분포는 불검출에서 최대  $0.13\text{mg/L}$ 로 조사되었다. 환경부 수질기준 표시한계  $0.02\text{mg/L}$ 에 의한 검출빈도는 31%로 나왔다. 모든 정수는 먹는물 포름알데히드 수질기준  $0.5\text{mg/L}$ 를 모두 만족했다.
2. 정수장 원수의 포름알데히드는 대부분 불검출되었고, 최대  $0.02\text{mg/L}$ 로 조사되었다. 검출빈도(수질기준 표시한계  $0.02\text{mg/L}$ )는 14%이었다.
3. 경기북부지역에서 생산되거나 유통되는 먹는샘물의 포름알데히드는 불검출에서 최대  $0.04\text{mg/L}$ 로 조사되었다. 브롬산염이 검출되는 생수에서 주로 검출되어, 오존소독이 포름알데히드 생성의 주요 원인인 것으로 생각된다.
4. 조사된 정수장의 정수 및 원수 그리고 먹는샘물의 포름알데히드 농도분포 수준은 먹는물 안전에 위해성이 없는 것으로 판단된다.
5. 포름알데히드가 암모니아염 공존하에서 아세틸아세톤과 반응하여 생성되는 노란색 화합물의 흡광도로 포름알데히드를 정량하는 분광광도법은 기존 고시된 시험방법보다 전처리가 상대적으로 간단하여 분석오차 요인이 적다. 또한 이를 자동화한 장비의 경우는 낮은 정량한계 등의 장점이 많은 것으로 파악되었다. 이에 서로 상이한 여러 분석기관의 실정에 맞게 다양한 공정시험기준이 고시될 수 있도록 검토되었으면 한다.

## 참고문헌

1. 국립환경과학원(2012), 수돗물 중 미규제 미량유해물질 관리방안 연구(I), pp. 322.
2. 채효진, 표희수 외 3인 (2009) 국내 정수장 먹는 물 중 폼알데히드 함유실태 조사 및 위해성 평가 연구, 한국분석과학회지 Vol. 22, No. 5, pp 386, 390, 392, 393



3. T. E. Graedel(1978), Chemical compounds in the Atmosphere, Academic Press Inc, New York, U.S.A. pp 161.
4. J.F Kitchens, R. E. Casner 외 3인(1976), Investigation of selected potential environmental contaminants: formaldehyde, Environmental Protection Agency, Washington, U.S.A., EPA 560/2-76-009
5. 이준호, 김상은 외 3인(2010) : 서울시 상수도계통에서 알데히드류 분석 및 분포연구, 한국분석과학회 춘계학술대회, pp. 156.
6. 국가상수도정보시스템(2013), <http://www.waternow.go.kr/>
7. 이연희, 이준배 외 7인(2011) 먹는샘물의 보관 기간에 따른 formaldehyde 및 acetaldehyde의 농도 변화, 한국환경농학회지, pp. 281, 283
8. Montuori et al.(2008), Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles, Food Addit. Contam. 25, pp 511~518
9. 환경부(2013), 먹는물수질공정시험기준 제 2013-136호(2013.11.6.) ES 05001.a
10. Geon-Ho Yi et al.,(2013) Comparison of DNPH-LC method and ACFAS method for formaldehyde determination, The 6<sup>th</sup> CESE conference
11. 배선주 외 4인(2013), 연속흐름-흡광광도법을 이용한 먹는물 중 포름알데히드 분석시 방해물질로서 아세트알데히드의 영향분석, 한국분석과학회 추계학술대회

## 부 록

- 경기도보건환경연구원보 투고요령
- 투고논문 작성지침

## 경기도보건환경연구원보 투고요령

1. 목적 이 규정은 경기도보건환경연구원에 투고된 논문이 동일한 체제로 발간될 수 있도록 원고 작성기준을 정하는 데 그 목적이 있다.

2. 원고심사 본 원보에 게재되는 원고는 논문심사위원회의 심사를 통과하여야 하며 필요할 경우 원고의 내용이 크게 변경되지 않는 범위 내에서 수정할 수 있다.

### 3. 논문의 작성언어 및 분량

1. 논문은 국문 또는 영문으로 간결하게 적어 내용을 충분히 표현할 수 있는 최소한도의 길이로 제한할 것이며 내용의 중복을 피한다. 영문요약과 국문요약을 각각 첨부하며 다섯 단어 이내의 주제어(key word)를 요약 하단에 첨부한다.
2. 논문은 가로쓰기로 하고 워드프로세서(한글 2002이상)를 이용하여 A4용지에 25mm의 왼쪽 및 오른쪽 여백을 두고 글자크기 10, 행간 160%, 2단 편집(너비 75mm, 간격 10mm)으로 작성한다. 분량은 표와 그림을 제외하고 10면을 초과하지 않는다.

### 4. 논문의 구성

1. 원고의 표지(제1면)에는 제목, 소속부서, 저자명을 본문에 사용된 언어에 상관없이 국문과 영문으로 표기하여야 한다.  
제목은 간결하게 논문의 내용을 표현한 것으로 한다. 저자명은 국문의 경우 2인 이상일 때 (·)으로 연결하고 영문의 경우에는 이름((-)로 연결하고)과 성의 첫 글자는 대문자, 나머지는 소문자로 표기하며 2인 이상일 경우 (,)로 연결한 후 마지막 저자의 이름은 (and)로 연결한다.
2. 논문의 형식은 표지, Abstract(영문요약 및 국문요약), 서론, 실험방법(또는 재료 및 방법), 결과, 고찰(혹은 결과 및 고찰), 결론(Conclusion), 참고문헌, 부록(표, 그림)의 순서로 함을 표준으로 한다.
3. 영문 및 국문 요약은 논문의 목적과 주요성과를 구체적으로 알 수 있는 동시에 분리하여도 의미가 통할 수 있어야 한다.
4. 본문(서론에서 참고문헌까지)은 2단 편집하고 각 단원별 제목은 아래에 예시한 바와 같이 아라비아 숫자로 표현하여 내용이 간단·명료하게 구분될 수 있도록 한다.

(예) 2.(times new roman) 재료 및 방법(신명태고딕) ----- 가운데 정렬

2.1.(times new roman) 시료전처리(신명태고딕) ----- 왼쪽 정렬

2.1.1(times new roman) 표준용액의 조제(신명태고딕) ----- 왼쪽 정렬

5. 원고 본문중의 표현은 가능한 한 학술용어를 영문의 경우 Chemical Abstract에서 채택하고 있는 규칙을 따르도록 권장하며 수량은 아라비아 숫자를 사용하여야 한다. 단위는 SI단위계 사용을 원칙적으로 한다.
6. 모든 단위는 수치와 띄워 씀을 원칙으로 하나, %, ℃(K)등은 예외로 한다.

## 5. 표와 그림의 표기방법

1. 표(Table)와 그림(Fig.)의 제목과 설명은 영문으로 하되 본문을 참고하지 않아도 그 내용을 알 수 있어야 하며 아라비아 숫자로 일련번호를 붙여야 한다.  
(Table 1., Table 2.,...../ Fig. 1., Fig. 2., ....)  
모든 표와 그림(사진)은 본문의 적절한 위치에 편집·작성하며 그 크기는 65 mm 또는 130 mm로 한다.
2. 표(Table)의 경우 제목의 첫 글자만 대문자로 한다.  
예) Table 1. Effect of temperature on the BOD removal efficiency
3. 그림(Fig. 1.)의 경우 제목의 첫 글자만 대문자로 하며 제목 끝에 마침표를 붙인다.  
예) Fig. 1. Schematic diagram of experiment set-up used for the biological wastewater treatment.

## 6. 참고문헌 표기방법

1. 본문에 인용된 참고문헌을 표시하기 위해서는 해당되는 단어의 오른쪽 어깨에 아라비아 숫자와 반괄호로 표기한다.  
(예)이 실험결과는 김등<sup>1)</sup>의 연구 결과와 일치되는 것으로
  2. 본문에 인용된 참고문헌이 2개 이상인 경우는 아래의 예와 같이 표기한다.  
(예 1) 이 실험결과는 김등<sup>1,2)</sup>의 연구 결과와 일치되는 것으로(2개인 경우)  
(예 2) 이 실험결과는 김등<sup>1-3)</sup>의 연구 결과와 일치되는 것으로(3개 이상인 경우)  
(예 3) 이 실험결과는 김등<sup>1-3, 6-8)</sup>의 연구 결과와 일치되는 것으로(여러개가 복합적으로 나열된 경우)
  3. 인용된 문헌들은 본문에 인용된 순서대로 일련번호를 붙여서 참고 문헌에 표시한다.
  4. 참고문헌이 학술잡지인 경우 저자명, 출판년도, 논문명, 학술지명, 권, 호, 페이지 범위의 순으로 한다.
  5. 참고문헌이 단행본인 경우 저자명, 출판년도, 서명, 출판판수, 권(2권 이상일 경우) 페이지 범위, 편집자명, 출판사명, 출판국명, 페이지 범위의 순으로 한다.
- ※ 참고문헌의 표기 때는 공동저자의 경우 5인이하는 “김창규 등 2인”과 같이 쓰지 않고 모두 표기하며 6인 이상시 “김창규 등 6인”과 같이 표기한다.

# 투고논문 작성지침

## 1. 기본 사항

이 지침은 경기도보건환경연구원보에 투고하는 논문이 동일한 체계로 작성되는 것을 돕기 위해 작성요령을 상세하게 서술한 것입니다.

- 이하의 모든 사항은 hwp2005 program을 기준으로 하였습니다.
- 이하의 지침은 대부분 IAWQ기준지침(*Water Research / Water science & technology*)을 사용하였으며 다른 표현이 없을 경우 투고규정을 준수하기 바랍니다.

## 2. 원고 작성 서체

- 한글의 경우는 신명조체, 영문의 경우는 Times New Roman체 사용(IAWQ기준).
- 일문, 한자의 경우 신명조체 사용.
- 문단 배정, 즉 본문의 경우 10 point 크기를 사용하며 줄간격은 160으로 한다.  
단 제목은 12 point, 진하게 표현하며 이름, 소속, 본문형식(서론, 재료 및 방법, 결론 등등)은 11 point, 진하게 표현한다.

## 3. 출력지면

- 인쇄 용지종류는 A4 용지이며 여백설정은 위 20, 머리말 15, 좌우 25, 아래 15, 꼬리 15로 설정.
- 단행본 연구간행물의 경우에도 이를 준용한다.

## 4. 논문의 구성 / 본문작성 일반원칙

- 논문의 본문 형식(큰제목)은 아래의 양식과 동일하게 함. 글자는 크기 11 point, 진하게, 문단은 가운데로 수정
  1. 서론
  2. 실험방법(또는 재료 및 방법)
  3. 결과 및 고찰
  4. 결론
  5. 감사의 말씀(생략해도 됨)참고문헌  
부록
- 이후의 작은 제목은 1, 2, 3, → 1.1, 2.1, 3.1 → 1.1.1, 2.1.1, 3.1.1 → (1), (2), (3) 순으로 글자크기 10 point, 진하게 표현.
- 영어로 시작되는 문장의 맨 첫 글자는 대문자.
- 한글 문장 중에 삽입되는 영어 단어의 첫 글자는 고유명사가 아닌 경우에는 무조건 소문자로 시작.
- 괄호로 끝나는 문장은 괄호를 닫고 마침표(.)를 찍는다.  
이는 참고문헌의 첨자에도 적용/참고문헌이 3개 이상 연속된 것일 경우 첨자에 이음줄(-) 이용(식품과학과 산업誌, 한국식품위생안전성학회誌 참조).

ex) ~인 주장이 있었다(Zinder, 1986).

~로 알려져 있다<sup>11)</sup>. / ~인 실험들이 주류를 이룬다<sup>5-12)</sup>.

- 영어 및 한글은 공의 문장(sentence)사이에는 한칸을 띄운다.
- 문장에 포함되는 단위를 포함한 숫자와 단위 사이에는 한 칸을 띄운다. 단위는 될 수 있는 한 문자표를 이용한다. 단 예외적으로 % 및 °는 숫자와 붙인다.

| ○       | ×       | ○                         | ×                       |
|---------|---------|---------------------------|-------------------------|
| 3 mg/L  | 3mg/l   | 5 kg COD/d·m <sup>3</sup> | 5KgCOD/d·m <sup>3</sup> |
| 15.7 °C | 15.7 °C | 30,000 m                  | 30000m                  |
| 30%     | 30 %    | t = 235 day               | t=235day                |

## 5. 표 작성

- 모든 내용은 영어 표기를 원칙으로 하며, 한글 작성표는 특수한 경우에 한한다.
- 표는 본문에 언급된 다음 paragraph 또는 page에 순서대로 필히 나타나야 한다.
- 표 작성시 작성 예
  - ① Table 숫자다음에는 점을 찍는다(예; Table 1.).
  - ② 표 제목은 첫 자만 대문자로 사용하고 나머지는 소문자로 한다
  - ③ 제목 끝에는 마침표(.)를 찍지 않는다.
  - ④ 제목이 길어질 경우에는 표 제목의 첫 자와 동일한 위치에 오도록 조정한다.  
(제목 첫 자 바로 앞에서 Shift키와 Tap키를 함께 눌러주면 된다).
  - ⑤ 표제목의 경우 캡션기능을 사용하고, 표 자체를 고치기에서 일반글자처럼 취급으로 하는 것도 좋은 방법임. 제목은 표의 위쪽으로 왼쪽정렬을 한다.
  - ⑥ 표는 지면에서 가운데 맞춤을 사용한다.
  - ⑦ 표의 각주(예외규정표시)는 표의 전체 폭을 넘어가지 않도록 하고 글자크기는 약간 작아도 무방하다.
  - ⑧ 표 내부의 선은 원칙적으로 실선을 사용하고 옆줄(세로 선)은 사용하지 않는다.  
표의 맨 윗줄은 제목과의 분별을 위해서 진한 선을 사용한다.
  - ⑨ 표의 내용은 셀모양의 가운데 맞춤을 사용하고 숫자의 경우 보기에 좋도록 우측맞춤을 사용할 수 있다.

예.)

Table 5. Effects of temperature on kinetic constant, k on the basis of experimental condition

| Temp. °C* | k, day <sup>-1</sup> | Remarks           |
|-----------|----------------------|-------------------|
| 5         | 0.50                 | No sludge discard |
| 10        | 0.75                 | -                 |
| 15        | 0.99                 | -                 |

\* Operation temperature of lab plant installed in the Department of Environmental Engineering, Korea University.

## 6. 그림 작성 요령

- 그림은 plot일 경우에 사용된 기호(legend)가 다른 plot에서도 동일한 data로 표현됨을 원칙으로 한다.
- 기호는 될 수 있는 한 plot안에 있어야 하며 나갈 수도 있다.
- 그림은 될 수 있는 한 문서에 포함시키며 그림 전체를 선택후 오른쪽 마우스키를 누르고 고치기에 가서 "일반글자처럼" 취급을 선택한다.
- 그림의 제목은 다음과 같이 한다.
  - ① Fig. 숫자 다음에 점을 찍는다(ex; Fig. 1.)
  - ② 제목 문장 맨끝에 마침표(.)를 찍는다.
  - ③ 제목이 길어질 경우에는 표 제목의 첫 자와 동일한 위치에 오도록 조정한다.  
(제목 첫 자 바로 앞에서 Shift키와 Tap키를 함께 눌러주면 된다).
- 실험자료를 plotting할 경우
  - ① y축의 경우 설명 혹은 축제목은 y축과 평행하게 한다.
  - ② x/y축 tick(축내 단위간격)은 일반적으로 그림 안쪽으로 가야한다.
  - ③ 그림에 사용되는 선의 굵기는 복사시를 대비하여 너무 가는 선을 사용하지 않는다.  
tick 간격은 너무 조밀하거나 넓지 않도록 하고 숫자는 소수점으로 표시할 경우 소수점 자리가 될 수 있으면 적게 한다.
  - ④ 모든 plot에는 단위가 필히 사용되어야 하며 단위가 없는 것은 일단 'dimensionless'를 기입하여 단위문제를 명확히 한다. 예를 들어 absorbance를 기입할 경우 @660 nm라는 부가적인 측정단위를 필히 기입할 것(pH의 경우도 다른 것과 함께 plot에 사용할 경우 각주를 주어 단위가 없는 것을 알려야 할 것으로 사료됨).

그림의 외곽선은 큰 문제 않됨

Fig. 7. The influent and effluent COD data of the second ASP system operated in the Korea University.

## 7. 참고문헌 작성 요령

- 본문에 인용된 참고문헌은 해당되는 단어의 오른쪽 어깨에 아라비아 숫자와 반괄호로 표기하며 인용된 순서대로 일련번호를 붙여서 참고문헌에 표시한다.

### ① 학위논문인 경우

Alphennar, P. A. (1994), Anaerobic granular sludge: chraterization and factors affection its function. PhD. Dissertation. Department of Environmental Technology, Agriculture University, Wageningen, The Nedelands.

- first name과 middle initial은 “.” 을 찍고 그사이는 한 칸씩 띄운다. 자세히 볼 것.
- 연도는 last name 다음에 괄호속에 넣고 “,” 을 찍는다. 제목 중 “:” 은 앞 단어와는 붙이지만 다음 단어와는 단지 한 칸만 띄운다.
- 제목이 끝나면 “,” 을 찍는다.

- 학위논문은 학과, 대학, 소재지를 필히 기입하여야 한다.
- 그리고 마지막에 “.” 을 찍는다.

## ② 학술지 인용시

Meiberg, J. B. M., Bruinenberg, P. M., and Harber, W. (1980), Effects of dissolved oxygen tension on the metabolism of metylated amines in *Hyphomicrobium* X in the absence and presence of nitrate: evidence for aerobic denitrification, *J. Gen. Microbiol.* **120**(5), pp. 453-463.

- 위 원칙과 유사하다. 공동집필의 경우 모든 집필자를 쓴다. Co-author사이에는 “,” 를 찍으며 마지막 co-author 앞에 “and” 를 쓴다.
- 잡지명은 학술지명 세계공통약어집에 EK라 약어로 된 italic체로 쓴다.
- Volume(권수) 숫자는 진하게 쓰고 issue number(발행호수)가 있으면 ( )안에 쓰고 다음에 “,” 한다.
- Page수 다음에 “.” 찍는다.
- 미생물 학명은 이탤릭체로 쓴다.

## ③ 단행본 내 article 인용시

Zinder, S. H. (1986b), Thermophilic wastewater treatment systems. In: *Thermophilies: General, Molcular and Applied Biology*, T. D. Brock and E. R. Halls(Eds), Wiley-Interscience, New York, pp. 257-277.

- 단행본 중 article을 인용하는 경우는 다소 상이하다. 위 보기는 Wiley-Interscience출판사의 뉴욕판 Thermohiles란 책이름의 단행본 내 Zinder가 집필한 “Thermophilic wastewater treatment systems” 란 논문을 인용한 예이다.
- 단행본 제목은 위 보기와 같이 italic체로 쓴다.
- 단행본 편집자(editor)들은 first name initial을 먼저 쓴다. 그리고 editor들을 의미하는(Eds) 를 쓴다. 만약editor가 한명이면 “(Ed)” 이다.
- 출판사명과 출판지는 필히 기입하여야 한다.
- 단행본에서 citation한 부분의 page 범위는 “pp.” 로 꼭 나타내고 page 수 사이는 “-” 로 표시하고 “pp.” 과 page수 사이는 한칸 땀다.
- 동일 저자가 같은 연도에 2개 이상의 문헌을 발표하였고 이를 인용하고자 한다면 연도 다음에 ‘a,b,c...’으로 구분한다.

## ④ 학술발표지(proceeding)인 경우

El-Mamouni, R., Rouleau, D., Meyer, G., Guuiot, S. R. and Samson, R. (1992), Comparison of novel multiplicate anaerobic reactor with UASB. In: *Proc. of 46th Industrial Waste Conference*, C. S. Dalton and R. F. Wukasz(Eds), Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, pp. 681-687.

- 위 요령과 유사하다.
- Proceeding은 약어로 이탤릭체로 쓰며 편집자를 필히 쓴다.

## ⑤ 보고서 인용의 경우

STOWA (1992), Treatment of nitrogen-rich return flows of sewage treatment plants, STOWA report 96-01(in Dutch).

- 출판한 위원회나 단체명이 앞부분에 약어 또는 full-name으로 기재한다.
- Rrport number등 참고 가능한 data를 기재한다. ISBN number를 사용하는 것도 좋다.



⑥ 단행본의 경우

Metcalf & Eddy (1991), *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3rd edition, McGraw Hill Inc., New York.

- 책명은 이탤릭체로 쓴다.
- 판수(edition)가 있으면 필히 기입하여야 한다.
- 출판사 및 출판사 명을 필히 기입한다.

※ 다음은 한글과 일본 그리고 영문중 법안이나 규정인 또는 EPA같은 공공기관 문서 및 학술 발표 논문집인 경우 투고규정이나 예시문에 잘 표현이 안된 부분이 많아 아래의 예를 제안함.

- ① 물론 인용시 원문의 제목의 해당 국가의 원어를 사용한다. 물론 영문부제목을 사용하여도 무방 참고문헌 마지막에 일본문헌인 경우“ ‘(in Japan)’ 과 같은 표현을 넣어준다.

예) 大野吉雄, 小川秀興岡, 吉川公彦. (1983), *新しい皮膚の生理と安全性-接觸化學物質の毒性評價*. 第1版, 清室書院, pp. 1-272, 日本.

- ② 학위논문인 경우

예) 임정현 (1999), 원유 및 유제품에 *Bacillus cereus*의 분포 및 특성에 관한 연구, 서울대학교 석사학위논문.

- ③ 학술지 인용시

박춘호, 김용기, 오평수 (1991), 방향족 화합물이 함유된 폐수의 생물학 처리, *산업생물학회지* **19**, 631-639.

- ④ 학술발표지인 경우

김권일 (1996), R/O막을 이용한 먹는 물 처리. *제3회 춘계 한국 막 학회 심포지움*, pp. 23-27.

- ⑤ 한글/영문의 공공기관 발행문서의 경우

환경부 (1998), 환경오염공정시험법, 3판, 동화기술, 서울, pp. 187-195.

WHO (1992), Review of the safty and nutrititional adequacy of irradiated food, WHO/HP

## 부서별 전화번호

| 부 | 서           | 전 화 번 호      | 부 | 서           | 전 화 번 호   |
|---|-------------|--------------|---|-------------|-----------|
| 원 | 장           | 031)250-2501 | 생 | 활 환 경 팀     | 250-2621  |
| 총 | 무 과 장       | 250-2505     | 토 | 양 분 석 팀     | 250-2631  |
| 총 | 무 팀         | 250-2507     | 환 | 경 연 구 기 획 팀 | 250-2641  |
| 경 | 리 팀         | 250-2516     | 수 | 질 연 구 부 장   | 250-2650  |
| 보 | 건 연 구 부 장   | 250-2540     | 유 | 역 환 경 조 사 팀 | 250-2652  |
| 미 | 생 물 팀       | 250-2542     | 수 | 질 보 전 팀     | 250-2661  |
| 바 | 이 러 스 팀     | 250-2551     | 수 | 질 화 학 팀     | 250-2671  |
| 약 | 품 화 학 팀     | 250-2561     | 먹 | 는 물 검 사 팀   | 250-2681  |
| 식 | 품 분 석 팀     | 250-2571     | 환 | 경 생 태 팀     | 250-2691  |
| 첨 | 가 물 분 석 팀   | 250-2576     | 북 | 부 지 원 장     | 8030-5910 |
| 보 | 건 연 구 기 획 팀 | 250-2581     | 서 | 무 팀         | 8030-5912 |
| 수 | 원농산물검사소장    | 236-9413     | 미 | 생 물 팀       | 8030-5922 |
| 수 | 원농산물검사소     | 236-5063     | 식 | 품 분 석 팀     | 8030-5932 |
| 구 | 리농산물검사소     | 569-0041     | 대 | 기 화 학 팀     | 8030-5942 |
| 안 | 양농산물검사소     | 8008-5012    | 수 | 질 화 학 팀     | 8030-5972 |
| 안 | 산농산물검사소     | 438-5828     | 토 | 양 분 석 팀     | 8030-5952 |
| 대 | 기 연 구 부 장   | 250-2590     | 먹 | 는 물 검 사 팀   | 8030-5962 |
| 대 | 기 조 사 팀     | 250-2592     | 북 | 부 지 원 민 원 실 | 8030-5916 |
| 대 | 기 화 학 팀     | 250-2612     | 본 | 원 민 원 실     | 250-2600  |

### ■ 본 원

주 소 : 경기도 수원시 장안구 파장천로 95

대표전화 : (031)250-2500

F A X : (031)250-2610

### ■ 북부지원

주 소 : 경기도 의정부시 청사로 1번지

대표전화 : (031)8030-5912

F A X : (031)8030-5919

● 연구원 홈페이지 주소 : <http://gihe.gg.go.kr>



## 2013년도 경기도보건환경연구원보



Global Inspiration

**경기도보건환경연구원**

우.440-290 경기도 수원시 장안구 파장천로 95 TEL : (031) 250-2500 <http://gihe.gg.go.kr>