

보건환경연구원보

The Report of Gyeonggi-do Institute of Health and Environment



경기도보건환경연구원

경기도 상징물

브랜드(국문 표기용)



브랜드(영문 표기용)



경기도의 슬로건

- “Global Inspiration, 세계속의 경기도(Gyeonggi-Do)”는 세계 각국의 창의적인 아이디어와 영감들이 끊임없이 교차하는 글로벌시대에 경기도가 첨단 지식과 기술, 창조적인 생각과 행동으로 동북아 시대의 중심이 되고, ‘세계속의 경기도’가 된다는 의미를 함축

경기도의 마크

- 경기도의 강력한 네트워크와 팀워크를 상징하는 동시에 21세기 글로벌 시대의 네트워크를 상징
- 무한한 가능성과 기회를 찾아, 세계를 향해 뻗어 나가는 역동적인 모습을 표현
- 또한 지역간 · 계층간의 갈등을 극복하고 모두가 한마음이 되어 세계를 향해 힘차게 나아가는 경기도의 상생의 리더십을 반영

경기도의 컬러

- 주 색상인 ‘경기 블루(Blue)’는 첨단 지식과 기술, 창조적인 생각과 혁신적인 행동을 상징
- ‘스카이 블루톤’은 경기도를 향해 열려있는 무한한 가능성과 기회를 의미
- 보조색상인 ‘경기 오렌지(Orange)’는 경기도민의 따사로운 마음과 화합의 정신을 의미
- ‘경기 그린(green)’은 지구 사랑과 환경 사랑의 푸른 마음을 표현

도 나무(은행나무)

- 역경에 강인하고 수령이 많은 은행나무의 웅대한 모습은 큰 번영을 뜻하며 양질의 목질과 가실을 맺고 신록과 단풍은 관상수로 손꼽힙니다.



도 새(비둘기)

- 인류의 영원한 평화를 상징하는 비둘기는 도민평화를 통한 조국 평화통일로의 염원을 담고 있습니다.



도 꽃(개나리)

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



발 간 사



경기도는 대한민국의 정치, 경제, 사회 및 문화 중심지로서 개방과 변화의 시대에 세계화의 중심에 있습니다. 우리연구원은 이에 발맞추어 선진화된 보건·환경 서비스를 1,100만 경기도민에게 제공하기 위해 보건분야에서는 안전한 식품 제공을 위한 안전 급식기동팀을 운영하고, 전염병, 식중독 등 각종 유행성 질병의 사전예방과 확산방지를 위해 유행예측조사 사업을 수행하고 있으며, 환경분야에서는 수질오염총량제 구축운영, 대기측정망 운영으로 오존예·경보제 실시, 다이옥신 등 위해환경을 감시하는 등 체계적인 인프라를 구축, 상시운영하고 있습니다.

오늘날의 지구환경은 기상이변과 같은 자연재해와 세계화에 따른 인적, 물적 교류의 확대로 신종전염병의 해외로부터의 유입, 대단위 풍토병의 발생 및 황사, 오존층의 파괴, 풍수해 등 자연재난이 인류를 위협하고 있습니다.

이와같은 문제들은 이제 어느 한 국가만의 문제를 넘어서 지구촌 공동체의 문제로 능동적인 대처가 필요한 절박한 현실에 우리는 살고가고 있습니다.

경기도보건환경연구원은 이같은 난제를 해결하기 위해 보건·환경 분야의 위해요인과 현안사항 등을 해결하기 위해 세계 유수의 연구기관과 학술연구교류와 ISO 등 국제기준에 의한 적합성제도 도입으로 국가 간 상호인정체제를 확립하으로써 글로벌 역량을 강화하여 “쾌적한 환경과 건강한 삶을 위한 선진연구기관 구현”을 목표로 경기도정 및 국가발전에 기여해 나아갈 것입니다.

2009년 한 해 동안 노력해온 우리의 자취를 보건환경연구원보로 발간하게 되었습니다. 본 자료의 기초과학과 원천기술에 대한 연구내용이 보건·환경관련 제반분야에 널리 활용되어 쾌적하고 건강한 삶을 조성하는 기반이 되길 바라며, 물심양면으로 지원해 주신 김문수 지사님과 안양호 부지사님께 진심으로 감사드리며, 경기도의회 의원님 및 관련 실·국장·원장님과 본부장님 그리고, 관계자 여러분들께도 감사드리며 땀과 정성이 가득한 연구를 위해 수고하여 주신 보건환경연구원 전직원들의 노고에 감사드립니다.

2010년 3월

경기도보건환경연구원장 이 정 복

목 차

2009년 조사연구 보고

1. 경 기도내 설사환자에서 분리한 황색포도상구균의 특성연구	3
2. 한약 및 한약제제의 안전성 평가	17
3. 식품 기구 ·용기 중 멜라민 용출에 관한 연구	27
4. 경기떡 “모닝메이트” 에 함유된 폴리페놀 성분 및 총 함량 분석	35
5. 경기인삼 진세노사이드 특성 연구	43
6. 경기인삼 진세노사이드 특성 연구	53
7. 가스상 오염물질이 PM2.5 농도에 미치는 영향	63
8. 도내 생활폐기물 소각시설에서 온실가스 배출 특성	69
9. 악취체감도를 이용한 시화공단의 악취관리방안에 관한 연구	77
10. 토양 중 불소 시험방법 개선에 관한 연구	89
11. Passive air sampler를 이용한 다이옥신과 dl-PCBs의 대기 모니터링 적용가능성 연구	101
12. 광고지 남조류 발생과 독소 유전자의 정량	117
13. 업종별 생태독성 배출특성 조사연구	125
14. 하수처리수 재이용을 위한 여과공정 특성 연구	133
15. 경기도내 먹는물공동시설(약수터) 수질 실태 조사연구	145
16. 경안천유역 비점오염 유출특성 연구	153
17. 경기북부지역 말라리아 매개모기의 지역별 특성에 관한 역학적 연구	163
18. 유통 침출차의 유해물질에 관한 조사 연구	169
19. 악취물질의 시설별 배출특성에 관한 조사연구	175
20. 경기북부지역 토지이용 형태에 따른 하천의 오염특성 평가	183
21. 경기북부지역 정수장에서의 퍼클로레이트 분포특성 연구	191

2009년 조사연구 보고



경기도내 설사환자에서 분리한 황색포도상구균의 특성연구

임영식 · 용금찬 · 홍해근 · 김양희 · 김경아 · 이소현 · 김운호 · 조한길 · 이예은 · 윤미혜 · 이정복
미생물팀

Characterization of *Staphylococcus aureus* Isolated from Diarrhea Patients in Gyeonggi-do

Youngsik-Lim, Kumchan-Yong, Haegeoun-Hong, Yanghee-Kim, Kyunga-Kim, Sohyun-Lee, Woonho-Kim,
Hangil-Cho, Yeun-Lee, Mihye-Yoon and Jongbok-Lee

Microbiology Team

Abstract : The opportunistic pathogen as vancomycin resistant *S. aureus*(VRSA), methicillin resistant *S. aureus* (MRSA) have emerged as a major clinical problems worldwide. Also, Staphylococcal Pathogenic Islands(SaPIs) and enterotoxin gene cluster(egc) have been studied fundamental factor as a pathogenic messenger. Molecular epidemiological characteristics of MRSA and VRSA isolated from stools of diarrheal patients in Gyeonggi-do were investigated. Various virulence genes included enterotoxin and Staphylococcal Pathogenic Islands(SaPIs) were analyzed. Out of 191 strains of *S. aureus*, 128 strains were detected to be positive for MRSA, but VRSA couldn't be detected. Among the 191 strains, 96 isolates(50.2%), 93 isolates(48.7%), 86 isolates(45.0%), 84 isolates,(44.0%), 79 isolates(41.4%), were classified to have enterotoxin *sei*, *selo*, *seg*, *selm*, *seh*, respectively. Other enterotoxins were detected to low rates. Also, 24 isolates(12.6%), 6 isolates(3.1%), 2 isolates(1%), 32 isolates(16.8%), 103 isolates (53.9%) were classified to have SaPI n1/m1, SaPI 5, SaPI 2, tsst-1, egc, respectively. In the antibiotic susceptibility test, all of MRSA were resistant to β -lactams. Only 4 isolates(2.1%) harbored exfoliative toxin A. In the study of multi-drug resistant rates about MRSA, 49 isolates(38.2%) were resistant to more 10 antibiotics. From the result of PFGE analysis, we classified 62 isolates of MRSA to 25 subtypes. Type B1 was revealed as a major type (24 strains detected) in Gyeonggi-do

Key Words : *Staphylococcus aureus*, MRSA, SaPIs, Enterotoxin, Antibiotic resistance

요약 : 본 연구는 경기도내 세 지역 종합병원의 설사 환자들에게서 분리된 황색포도상구균에 대하여 enterotoxin 유전자와 Staphylococcal Pathogenic Islands(SaPIs)의 유형 및 특성을 파악하고, PFGE에 의한 유전형 분석 및 항생제감수성시험을 통한 MRSA와 VRSA의 분포도를 조사하여 내성세균의 확산을 방지하는데 필요한 정보를 제공하고자 한다. 2007~2009년 수집된 설사환자검체로부터 분리된 191개의 황색포도상구균에 대하여 MRSA, VRSA 검출을 위한 항생제 감수성 시험과 oxacillin E-test, vancomycin E-test를 실시한 결과 oxacillin E-test 256 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 과 β -lactams 항생제에 내성을 보이는 MRSA가 128균주 분리되었고, Vancomycin E-test에 내성인 균주는 없었다. 황색포도상구균 191균주에 대하여 PCR과 sequencing을 통하여 enterotoxin과 SaPIs, egc의 종류별 분포도를 알아본 결과 enterotoxin은 *sei*, *selo*, *seg*, *selm*, *seh* 순으로 빈도가 높았고, SaPIs는 SaPI n1/m1형이 대표형이었으며, enterotoxin gene cluster(egc)는 103균주에서 검출되었다. MRSA 128균주에 대한 항생제 감수성 시험결과 oxacillin과 penicillin에 대해서는 모두 내성을 보였고, vancomycin에 대해서는 모두 감수성을 보였다. 다약제 내성율은 9가지 이상의 항생제에 내성인 균주가 62주(48.4%)였다. 9가지 이상의 항생제에 내성인 62주에 대한 PFGE를 시행한 결과 80% 상동성을 기준으로 25가지 유전자형으로 분류되었다. 그중 대표형은 24균주(38.71%)가 81% 상동성을 보인 B1형으로 egc를 보유한 유전자형이었으며, PFGE 분석에 의해 egc 및 SaPIs의 존재유무를 확인할 수 있었다.

주제어 : 황색포도상구균, MRSA, SaPIs, 장독소, 항생제 감수성 시험

1. 서 론

Staphylococcus aureus(황색포도상구균)는 화농성 감염증의 원인균으로서 인체의 부스럼, 종창 등 경한 피부 연조직감염으로부터 식중독, 패혈증, 골수염, 급성 화농성 관절염, 피부 열상 및 독소 쇼크증후군 등 다양한 감염을 일으키는 그람양성 구균이다. 숙주의 면역작용을 방해하며 동정의 중요한 지표가 되는 coagulase, exotoxin인 hemolysin, 식중독의 원인이 되는 enterotoxin, toxic shock syndrome을 일으키는 toxic shock syndrome toxin (tsst), 백혈구를 파괴하는 leukocidin 및 피부박탈효소인 Exfoliative toxin등을 독소인자로 지니고 있는 것으로 알려져 있다¹⁾. Exfoliative toxin에 의해 발생하는 포도상구균성 열상 피부 증후군은 영아나 5세 이하의 소아에게 주로 발생하며 합병증이 동반되면 성인의 경우 60% 이상의 사망률을 보인다²⁾.

황색포도상구균 식중독은 1884년에 최초로 보고되었고, 이후 학자들이 enterotoxin에 의해 식중독이 일어나는 것임을 입증하였다³⁾. 1980년도 초에는 황색포도상구균에 오염된 탐폰을 사용한 여성들이 toxin shock syndrome toxin 1에 의한 toxic shock syndrome을 일으킨 사례가 보고되었다^{4,5)}. 최근의 연구에서는 enterotoxin과 상응하거나 유사한 것들이 밝혀져서 staphylococcal enterotoxins (SE) 또는 enterotoxin like (SEL)라고 불리우는 18종이 밝혀졌다. 그리고 enterotoxin 중에 seg, sei, selm, seln, selo가 하나의 오페론으로 연결되어 있음을 알게 되었고⁶⁾, 이를 enterotoxin gene cluster (egc)라고 명명하였다. 또한 Staphylococcal Pathogenic Islands (SaPIs)에서 enterotoxin과 enterotoxin유사 유전자가 많이 발견되었는데 SaPI 1 (tsst-1, selk, selq), SaPI 2 (tsst-1), SaPI 3 (seb, sell, selk), SaPI 5 (selk, selq), SaPI n1/m1 (sec, sell, tsst-1), SaPI bov(sell, selk, tsst-1)들이 각 SaPIs에 포함되어 있는 enterotoxin 유전자들로 보고되었다⁷⁾.

tsst-1과 enterotoxins는 미생물 유래의

superantigens으로서 그 중 tsst-1은 MHC class II에 T cell receptor의 β -chain에 특이적으로 작용하여 하나의 antigen이 10,000개의 T cell을 과다 발현 시키는데, 이는 몸 전체 T cell의 20% 정도를 과다 발현시킨다고 알려져 있으며 이러한 방식으로 면역체계를 혼란시켜 많은 질환의 원인으로 주목받고 있다^{8,9)}.

1960년대 이후 발생한 methicillin내성 황색포도상구균 (Methicillin resistant *Staphylococcus aureus* : MRSA)은 병원내 감염과 지역사회감염을 일으키고 대부분의 항생제에는 내성을 보이지만 vancomycin과 linezolid 등에는 감수성이다¹⁰⁾.

국내에서는 1960년대에 MRSA가 거의 분리되지 않았지만, 1970년대부터 임상검체에서 미미하게 분리되기 시작했으며 1980년대에 급격히 상승하여 23~48%, 1998년에는 60~70%로 보고되었다^{11,12,13)}.

Vancomycin 내성 황색포도상구균 (Vancomycin resistant *Staphylococcus aureus*: VRSA)은 2002년 미국에서 최초 발생한 이후, 임상치료에 사용되는 항생제 선택의 어려움과 감염환자들로 인해 심각한 문제가 되고 있다¹⁴⁾.

MRSA는 주로 mecA 유전자에 의해 생성된 변형된 페니실린 결합 단백질 (penicillin binding protein, PBP2a)로 인해 penicillin, cephalosporin, cabarpenem등 모든 β -lactam계 항생제에 내성을 보이며, macrolode, clindamycin, tetracycline, aminoglycoside등 다른 계열의 항균제에도 내성을 보이는 다약제 내성균으로 치료가 어렵고, 입원기간을 연장시키며, 의료비용을 증가시키는 등 심각한 역학적 문제를 야기하고 있다¹⁵⁾.

본 연구에서는 2007~2009년 경기도내 설사 환자에서 분리한 황색포도상구균을 대상으로 multiplex PCR을 이용한 enterotoxin유전자 검사와 SaPIs 및 egc를 파악하여 병원적 특성을 알아보고, MRSA, VRSA를 검출하여 경기도내 내성세균의 추이를 확인하며, PFGE에 의한 유전자형을 분석하여 유전적 특성을 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구대상

2007년도부터 2009년도까지 수집된 경기도 내 중부, 서부, 동부 세 지역에 위치한 종합병원 내원 설사환자 대변검체 3,900건(2007년도 2,270건, 2008년도 530건, 2009년도 1,100건)에서 분리된 황색포도상구균을 실험에 사용하였다.

2.2. 황색포도상구균 분리 및 확인

설사환자 대변검체로부터 황색포도상구균의 분리 및 확인동정을 간략히 서술하면, 수집해 온 대변검체를 5 ml의 0.85% saline 에 현탁한 뒤 일회용 loop로 Chromagar (Staph aureus, CHROMagar, France)에 4차 도말하여 항온기에 37℃, 24시간 배양하였다. 배양 후 Plate에 자란 분홍색 단일집락을 취하여 MSA (Mannitol salt agar, Oxoid, England) 배지에 접종하여 항온기에 37℃, 24시간 배양하였다. 배양된 균이 황색임을 확인하고, coagulase test (Staphylase test, Oxoid, England)와 motility test (Motility test medium, Bect on & Dickinson, France)를 시행하여 coagulase 양성, motility 음성 결과를 확인하였다. API Staph (Biomérieux, France) 또는 Vitek2 system (Vitek2 GP, Biomérieux, France)을 사용하여 황색포도상구균과 일치함을 확인하였다.

2.3. 다중 PCR을 이용한 독소유전자 검출

본 실험에 사용된 모든 균주는 enterotoxin A~Q와 Tsst-1 toxin, exfoliative toxin에 대하여 multiplex PCR을 수행하여 검출했다. *Staphylococcus aureus* ATCC 13565 (*sea*, *sed*), ATCC 14458

(*seb*), ATCC 19095 (*sec*), ATCC 23235 (*sed*), ATCC 27664 (*see*), GRE 010 (*tsst-1*), GRE 011 (exfoliative toxin)의 7가지 균주를 reference로 사용하였고, Multiplex PCR을 세가지 group으로 나누어 시행하였다. 첫 번째 group은 *see*, *sed*, *seg*, *sei*, *selq* 유전자의 primers로 반응시켰고, 두 번째 group은 *sea*, *seb*, *sec*, *seh*, *selj*, *selp* 유전자의 primers로, 세 번째 group은 *sell*, *selm*, *seln*, *selo*, *selk* 유전자의 primers로 반응시켰다. Exfoliative toxin과 *tsst-1* toxin은 각각 PCR 하였다. MagExtractor-Genome kit (TOYOBO Co. Ltd, Osaka, Japan)를 사용하여 균주의 DNA를 추출한 후 PCR의 주형으로 사용하였다.

유전자 증폭을 위해 Thermcycler (GeneAmp PCR system 9700, Applied Biosystems, USA)를 사용하여 처음 변성에 94℃로 5분간 반응시킨 후, 94℃에서 35초간 변성과 55℃에서 60초간 풀림과 72℃에서 60초간 신장을 35번 반복한 후 마지막 신장을 72℃에서 5분간 반응하였다. PCR 결과물 중 6 µl를 0.5x TBE buffer와 Seakem LE Agarose (Cambrex Co. Ltd, Rockland, U.S.A)를 사용하여 2.5% agarose gel에 주입하고 전기영동기 (DaKaRa Co. Ltd, Mupid-ex, Japan)를 사용하여 100V의 전압으로 45분간 전기영동 하였다. 전기영동이 끝나고 gel을 EtBr 용액에 10분간 담귀 염색 한 후에 증류수에 20분간 담귀 탈색한 후 자외선 등으로 DNA를 관찰하였다. 확인결과 찾고자 하는 DNA band가 양성인 경우 mono PCR을 시행하여 다시 band를 확인하였다. 증폭된 PCR 산물은 전기영동 하여 확인한 뒤, DNA gel절편을 절단한 후, AccuPrep Gel Purification kit (Bioner, Korea)를 사용하여 정제하였다. 실험에 사용된 PCR primer의 DNA 염기서열은 Table 1과 같다.

Table 1. Enterotoxin gene, *tsst-1*, *eta*, *etb*, *etd* primers

se/sel gene	Multiplex PCR Group	primer	Oligonucleotide sequence(5'-3')	Product size(bp)	Annealing temp.(°C)
<i>sea</i>	set 2	sea-F	CCT TTG GAA ACG GTT AAA ACG	127	55
		sea-R	TCT GAA CCT TCC CAT CAA AAA C		
<i>seb</i>	set 2	seb-F	TCG CAT CAA ACT GAC AAA CG	477	55
		seb-R	GCA GGT ACT CTA TAA GTG CCT GC		
<i>sec</i>	set 2	sec-F	CTC AAG AAC TAG ACA TAA AAG CTA GG	271	55
		sec-R	TCA AAA TCG GAT TAA CAT TAT CC		
<i>sed</i>	set 1	sed-F	CTA GTT TGG TAA TAT CTC CTT TAA ACG	319	55
		sed-R	TTA ATG CTA TAT CTT ATA GGG TAA ACA TC		
<i>see</i>	set 1	see-F	CAG TAC CTA TAG ATA AAG TTA AAA CAA GC	178	55
		see-R	TAA CTT ACC GTG GAC CCT TC		
<i>seg</i>	set 1	seg-F	CGT CTC CAC CTG TTG AAG G	327	54
		seg-R	CCA AGT GAT TGT CTA TTG TCG		
<i>seh</i>	set 2	seh-F	CAA CTG CTG ATT TAG CTC AG	360	54
		seh-R	GTC GAA TGA GTA ATC TCT AGG		
<i>sei</i>	set 1	sei-F	CAA CTC GAA TTT TCA ACA GGT AC	465	54
		sei-R	CAG GCA GTC CAT CTC CTG		
<i>selj</i>	set 2	selj-F	CAT CAG AAC TGT TGT TCC GCT AG	142	54
		selj-R	CTG AAT TTT ACC ATC AAA GGT AC		
<i>selk</i>	set 3	selk-F	ATG GCG GAG TCA CAG CTA CT	197	54
		selk-R	TGC CGT TAT GTC CAT AAA TGT T		
<i>sell</i>	set 3	sell-F	CAC CAG AAT CAC ACC GCT TA	410	54
		sell-R	TCC CCT TAT CAA AAC CGC TAT		
<i>selm</i>	set 3	selm-F	CTA TTA ATC TTT GGG TTA ATG GAG AAC	325	54
		selm-R	TTC AGT TTC GAC AGT TTT GTT GTC AT		
<i>seln</i>	set 3	seln-F	ACG TGG CAA TTA GAC GAG TC	475	54
		seln-R	GAT TGA TCT TGA TGA TTA TGA G		
<i>selo</i>	set 3	selo-F	GTC AAG TGT AGA CCC TA	288	54
		selo-R	TGT ACA GGC AGT ATC CA		
<i>selp</i>	set 2	selp-F	CTG AAT TGC AGG GAA CTG CT	187	54
		selp-R	ATT GGC GGT GTC TTT TGA AC		
<i>selq</i>	set 1	selq-F	GAA CCT GAA AAG CTT CAA GGA	209	54
		selq-R	ATT CGC CAA CGT AAT TCC AC		
<i>tsst-1</i>	mono	tsst-F	CTG TGA TAG TAG TGG GTC TG	177	55
		tsst-R	TTT TTA GTT CTT TTT GTG TTT A		
exfoli ative toxinA,B, D	Multiplex	eta-F	CTA GTG CAT TTG TA TTC AAG ACG	119	55
		eta-R	TGC ATT GAC ACC ATA GTA CTT ATT C		
		etb-F	ACG GCT ATA TAC ATT CAA TTC AAT G	262	55
		etb-R	AAA GTT ATT CAT TTA ATG CAC TGT CTC		
		etd-F	AAC TAT CAT GTA TCA AGC	374	55
		etd-R	CAG AAT TTC CCG ACT CAG		

2.4. DNA Sequencing

DNA gel을 멸균된 튜브에 넣고 3배 부피의 gel 용해용 완충용액 (Buffer GB)을 첨가하고 50℃에서 gel을 용해시킨 뒤, Bioneer spin column 으로 옮겨 4℃에서 14,000 rpm으로 1분간 원심한 후, 세척용 완충용액 750 μ l를 첨가하고 14,000 rpm에서 1분간 원심한 후, 상층액을 취하여 잔여 세척용 완충용액을 제거하고, 30~50 μ l의 증류수로 DNA를 회수하였다. 정제된 PCR product에 대하여 양쪽 방향으로 dideoxy nucleotide chain termination 기법을 사용하는 Bigdye sequencing kit (ABI prism Applied Biosystems, Perkin Elmer, Boston USA)로 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 염기서열을 분석 하였다. Sequencing 된 염기서열은 MegAlign 5.03(DNASTar, Madison, Wis) 프로그램을 사용해서 염기서열을 결정하여 Genebank 에서 비교분석을 수행하였다.

2.5. MRSA와 VRSA 균주 검출

실험에 사용된 균주들로부터 MRSA를 검출하기 위하여 oxacillin (sigma, U.S.A)의 최종농도가 4 μ g/ml로 첨가된 MSA에 loop를 사용하여 4분 도말한 후 항온기에 37℃, 24시간 배양하였다. 배지에 자라난 황색 집락들에 대하여 16가지의 항생제 디스크 (BD, U.S.A) 시험과 oxacillin E-test (Biomérieux, Sweden)를 시행하였고 16S-rDNA, Nuc, MecA 유전자를 검출하기 위한 multiplex PCR을 수행하였다. VRSA를 검출하기 위하여 모든 실험균주에 대하여 vancomycin농도가 2 μ g/ml로 포함된 BHA (Brain Heart infusion agar, Oxoid, England)에 4분 도말하여 항온기에 37℃, 24시간 배양시킨 후 자라난 집락들에 대하여 vancomycin E-test를 시행

하였다. E-test의 MIC가 4 μ g/ml 이상인 균주에 대하여 vancomycin 내성유전자인 *vanA*, *vanH*, *vanX*, *vanHAX*를 검출하기 위한 Multiplex PCR을 수행하였다. 처음 변성에 98℃로 2분간 반응시킨 후, 98℃에서 10초간 변성과 50℃에서 1분간 풀림과 72℃에서 90초간 신장을 35번 반복한 후 마지막 신장을 72℃에서 5분간 반응하였다¹⁶⁾. 실험에 사용된 PCR primer의 DNA 염기서열은 Table 2와 같다.

2.6 항생제 감수성 시험 및 MIC

항생제 감수성 시험에 사용된 항생제 디스크의 종류는 Ampicillin (AM, 10 μ g), Rifamfin (RA, 5 μ g), Penicillin (P, 10 μ g), Oxacillin (OX, 1 μ g), Erythromycin (E, 15 μ g), Cloramphenicol (C, 30 μ g), Ciprofloxacin (CIP, 5 μ g), Clindamycin (CC, 2 μ g), Vancomycin (VA, 30 μ g), Gentamicin (GM, 10 μ g), Trimethoprim/ sulfamethoxazole (SXT, 1.25/23.75 μ g), Tetracycline (Te, 30 μ g), Amoxicillin/clavulanic acid (AMC, 20/10 μ g), Cefepime(FEP, 30 μ g), Cefotetan (CTT, 30 μ g), Imipenem (IMP, 10 μ g) 등 16종의 항생제 디스크를 사용했다. 표준균주는 *Staphylococcus aureus* ATCC 29213를 사용하여 CLSI¹⁷⁾가 규정한 방법을 토대로 시험을 진행하였다. 실험방법은 24시간 배양한 신선한 균주를 MHB (Mueller hinton broth, Oxoid, England)에 McFarland 0.5 탁도로 현탁하여 면봉으로 MHA (Mueller hinton agar, Oxoid, England)에 빈틈없이 도말한 뒤 그 위에 항생제 디스크를 올려놓아 완전히 밀착시켰다. Plate를 항온기에 37℃, 24시간 배양시킨 뒤, 균의 억제대 지름을 재고 CLSI guideline을 참고하여 감수성을 측정하였다. Oxacillin과 vancomycin의 MIC (Minimal inhibitory concentration)를 알아보기 위하여 각각의 항생제에 대하여 E-test를 시행하였다. 24시간 배양된 신선한 균주를 MHB에 McFarland 0.5 탁도로 현탁하여 면봉으로 MHA 배지에 빈틈없이 도말한 뒤 그 위에 E-test strip을 올려놓아 완전히 밀착시켰다. Plate를 항온기에 37℃, 24h 배양시킨 뒤 plate를

확인하여 균이 억제된 가장자리의 MIC 수치를 측정하였다.

2.7. PFGE

황색포도상구균의 유전적 연관성을 알아보기 위하여 PFGE (Pulsed-field gel electro phoresis) 를 시행하였다. 전날 배양한 실험균주의 집락을 채취하여 cell suspension TE buffer (0.1 mol Tris - 0.1 mol EDTA, 100 ml D.W, pH 7.5)에 현탁하여 McFarland 5 (1.5×10^9 /ml)의 탁도로 맞추었다. 균주에 lysostaphin 20 μ l (4 μ g/ml)와 lysozyme 10 μ l (200 μ g/ml)를 가하여 항온수조에 37°C 10 분간 놓아둔 뒤 proteinase K를 10 μ l 첨가하고 1.2% Seakem Gold Agarose 와 동량으로 섞어 plug를 만들었다. 잘 굳어진 plug를 proteinase K를 포함한 ES buffer (0.5 mol EDTA, pH 9.0, 1% sodium lauroyl sarcosine)로 항온수조에서 55°C, 150rpm으로 1.5h 정도 lysis 시켰다. Lysis 된 plug는 plug wash TE buffer (0.1 mol Tris pH 7.5, 0.1 mol EDTA)로 항온수조에서 55°C, 150 rpm으로 20분간 세척을 하고 이를 5회 반복한 뒤 40U *Sma*-I (Roche, Germany)을 첨가하여 항온수조에서 25°C, 4h동안 반응시켰다. 제한효소로 처리된 Plug를 1% agarose gel에 삽입하고 충분히 굳힌 뒤 CHEF mapper (Bio-rad, U.S.A)로

14°C, 0.5x Tris-borate-EDTA buffer에서 17시간 동안 5.16-40.17s linear switching time, 6 V/cm로 PFGE를 행했다. PFGE band pattern 분석은 BioNumerix로 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경기도내 설사환자 검체로부터 황색포도상구균의 분리

2007~2009년 동안 수집된 설사환자 가검물은 2007년도 2,270건, 2008년도 530건, 2009년도 1,100건으로 총 3,900건의 환자 대변으로부터 분리된 황색포도상구균은 2007년도 41건, 2008년 35건, 2009년 115건 이며 총 191균주의 황색포도상구균을 분리하였다. 황색포도상구균이 분리된 설사환자들에 대하여 연령별, 지역별, 성별 분포도는 Table 3과 같다. 연령별 분포는 2세 미만 145명(76%), 2~9세 9명(4.7%), 10~49세 16명(8.4%), 50세 이상 21명(11%) 으로 나타났다. 지역별 분포는 중부 53명(27.7%), 서부 132명(69%), 동부 6명(3%) 을 보였으며, 성별 분포는 남자가 118명(62%), 여자가 73명(38%) 이었다. 대부분의 환자가 2세 미만의 유아였으며 서부지역의 환자들이 가장 많았다.

Table 2. Primers used for detection of MRSA and VRSA

Specific gene for amplification	primer	Oligonucleotide sequence(5'-3')	Product size(bp)	Annealing temp.(°C)
16S rDNA	16s-F	GTA GGT GGC AAG CGT TAT CC	228	55
	16s-R	CGC ACA TCA GCG TCA G		
<i>nuc</i>	nuc-F	GCG ATT GAT GGT GAT ACG GTT	279	55
	nuc-R	AGC CAA GCC TTG ACG AAC TAA AGC		
<i>mecA</i>	mecA-F	CTC AGG TAC TGC TAT CCA CC	449	55
	mecA-R	CAC TTG GTA TAT CTT CAC C		
<i>vanHAX</i>	vanHAX-F	ATG AAT AAC ATC GGC ATT AC	2600	50
	vanHAX-R	TTA TTT AAC GGG GAA ATC		
<i>vanH</i>	vanH-F	ATG AAT AAC ATC GGC ATT AC	969	50
	vanH-R	CTA TTC ATG CTC CTG TCT CC		
<i>vanA</i>	vanA-F	ATG AAT AGA ATA AAA GTT GC	1032	50
	vanA-R	TCA CCC CTT TAA CGC TAA TA		
<i>vanX</i>	vanX-F	ATG GAA ATA GGA TTT ACT TT	609	50
	vanX-R	TTA TTT AAC GGG GAA ATC-		

Table 3. Characteristics of patients with *Staphylococcus aureus*

(Unit: person)

Age	Under 2		2~9		10~49		Over 50		Total
Regions	M*	F**	M	F	M	F	M	F	
Middle	30	16	1	2	0	1	0	3	53
South	64	35	1	4	9	3	10	6	132
East	0	0	0	1	2	1	1	1	6
Total	94	51	2	7	11	5	11	10	191

* Male, ** Female

3.2 Enterotoxin 의 다양성 및 분포도

분리된 황색포도상구균 191균주에 대하여 Multiplex PCR을 이용하여 enterotoxin 유전자를 조사한 결과 Fig 1, 2 와 같이 나타났다. Enterotoxin을 생성하는 toxin 유전자들 중에 가장 많이 검출된 유전자는 *sei* 로서 총 96개의 균주에서 검출되었고, *selo*(93), *seg*(86), *selm*(84), *seh*(79)순으로 검출되었으며 *seb*, *sed*, *see*, *selj* 는 검출되지 않았다. Toxic shock syndrome을 일으키는 *tsst-1* (Toxin shock syndrome toxin 1) 은 32균주에서 검출되었다. 또한 영아, 유아들에게 열상피부증후군을 일으키는 *exfoliative toxin A*는 4균주에서 검출되었다. *seg*, *sei*, *selm*, *selo* 의 toxin 유전자가 상당수 실험균주에서 검출되었으며 enterotoxin gene cluster (*egc*)를 가진 균주들이 많은 분포(103균주)를 보이는 것을 알 수 있었다. *egc*는 *seg*, *sei*, *selm*, *seln*, *selo*의 다섯 toxin 유전자가 하나의 오페론으로 연결되어있는 형태의 유전자이며 병원성을 일으키는 superantigen의 집합체로서 병원성의 주요한 요소로 작용한다고 보고되었다¹⁸⁾. *egc* operon의 toxin 유전자인 *seg*, *sei*, *sem*, *sen*, *seo*를 모두 갖고 있는 균주는 26균주(20.3%) 였고, 5개의

toxin 유전자중 일부분만 검출된 균주는 77균주(60.15%)였다. 이와 같이 *egc*가 일부분의 toxin 유전자만 양성을 보이는 이유는 Van Belkum등¹⁹⁾의 보고와 같이 primer 결합부위의 돌연변이가 원인일 수 있으며, 또한 Letertre 등²⁰⁾과 Thomas 등²¹⁾의 보고와 같이 cluster 전체의 돌연변이가 원인일 수도 있다.

Staphylococcal Pathogenic Islands (SaPIs)의 종류 및 분포도를 조사한 결과 Table 4에서 나타난 바와 같이, 가장 빈도가 높은 형태는 SaPI n1/m1 형으로 24균주에 나타났으며, SaPI 5형은 6균주, SaPI 2형은 2균주에서 보유하고 있음을 알 수 있었다. SaPI 1형, 3형, bov형은 확인할 수 없었다. 특징적인 것은 SaPI를 보유한 대부분의 균주들이 *egc*도 보유하고 있었다는 것이며 SaPIs를 보유한 32균주 중에 3균주만을 제외한 29균주가 모두 *egc*를 갖고 있었다.

Kuroda 등²²⁾에 의해 보고된 병원성 높은 균주인 mu50과 Morgan등²³⁾에 의해서 임상에서 검출된 균주도 *egc*와 SaPIs가 함께 존재했다는 것을 참고해 볼때 SaPI와 *egc*를 모두 갖는 균주들은 toxin의 발현능력이나 독성요인을 다른 개체로의 전파시킬 확률이 더욱 높을 것이라고 추정할 수 있었다.

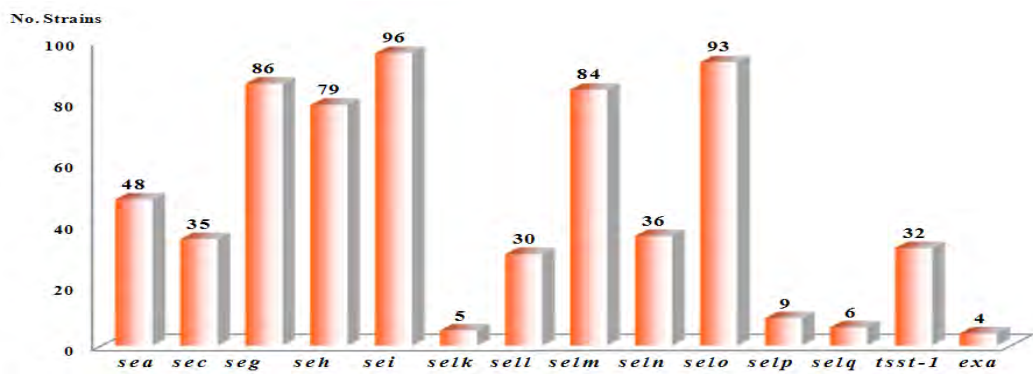


Fig. 1. Detected enterotoxins of *Staphylococcus aureus*.

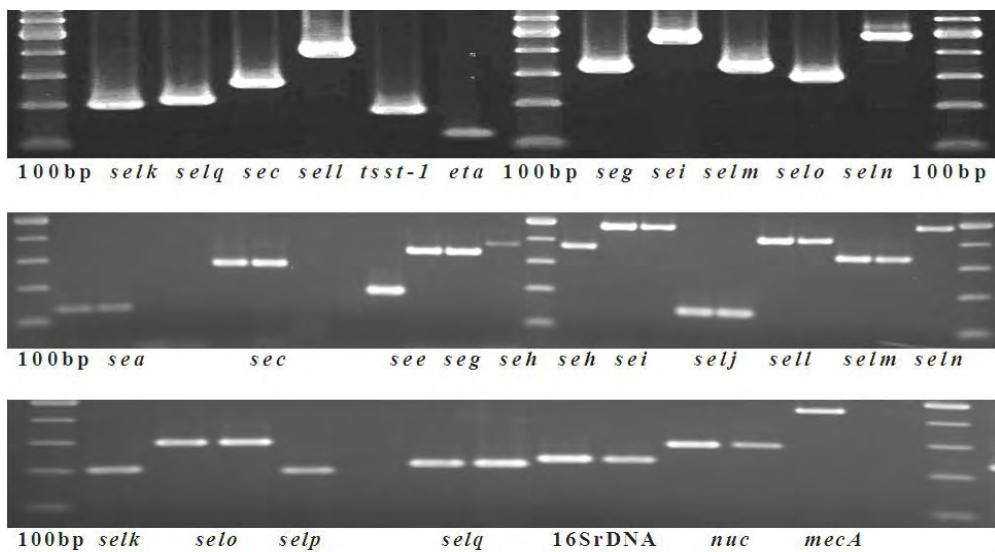


Fig. 2. Positive band of Multiplex PCR of *Staphylococcus aureus*.

Table 4. SaPIs and egc type of *Staphylococcus aureus*

Huge pathogenic gene clusters	Harboring enterotoxins genes	SaPIs(%)	egc(%)
SaPI 1	tsst-1, selk, selq	0	0
SaPI 2	tsst-1	2(1.56)	2(1.56)
SaPI 3	seb, selk, sell	0	0
SaPI 5	selk, selq	6(4.68)	3(2.34)
SaPI n1/m1	tsst-1, sec, sell	24(18.75)	24(18.75)
SaPI bov	tsst-1, selk, sell	0	0
egc	seg, sei, sem, sen, seo	7(5.46)	26(20.3)
egc	partial	22(17.18)	77(60.15)

3.3 MRSA 와 VRSA 검출

분리된 황색포도상구균 191 균주를 대상으로 oxacillin 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 농도로 첨가된 MSA와 vancomycin 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 농도로 첨가된 BHA (Brain-Heart infusion agar)에 배양시켰다. Oxacillin이 첨가된 배지에서 자라난 128균주에 대하여 16SrDNA, *nuc*, *mecA* 유전자를 Multiplex PCR 반응시킨 결과 모든 균주에서 16S-rDNA, *nuc*, *mecA* 유전자가 검출되었다. 검출된 유전자들은 sequencing을 통하여 염기서열을 분석하고 기존의 유전자와 일치함을 확인하였다. 또한 Vancomycin 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 농도로 첨가된 배지에서 자란 135균주에 대하여 vancomycin E-test를 시행하였으나 MIC 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이상에서 자라는 균주는 없었으며, PCR 확인결과 vancomycin 내성유전자를 확인할 수 없었다. 실험군 중에서 vancomycin에 중등도 내성 및 완전내성을 보이는 균주는 없었으므로 VISA 및 VRSA는 없었지만, 도내 항생제의 노출이 심한 병원의 중환자실 또는 응급실 등에 VISA, VRSA의 존재 가능성이 높다고 예상된다. 16S-rDNA, *nuc*, *mecA* 유전자 모두를 갖고 있는 황색포도상구균 128균주에 대하여 oxacillin E-test를 한 결과, 모두 MIC가 256 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 보다 높았으며, 16가지 항생제에 대

하여 디스크 확산법을 시행하여 Fig 3과 같은 결과를 얻었다.

Oxacillin과 penicillin에 대해서는 128균주 모두 내성을 보였으며 같은 β -lactam계 항생제인 ampicillin, cefepime, cefotetan등에 대해서도 높은 내성율을 보여 MRSA의 전형적인 특징을 확인할 수 있었다. 반면에 다른 계열 항생제인 chloramphenicol, rifamfin, vancomycin, SXT, ciprofloxacin등에 대해서는 높은 감수성을 보였다. 분리된 MRSA에 대하여 연령별, 지역별, 성별 분리율을 알아본 결과 Table 5에서와 같이 서부지역의 2세 미만 남자환자에서 가장 높은 분리율을 보였다.

MRSA에 대하여 다약제 내성양상을 알아본 결과 Table 6과 같이 최대 13가지 항생제에 내성인 균주가 4균주로 확인되었으며, 10가지 이상의 항생제에 내성을 보이는 균주는 49균주 (38.2%)였다. 이것은 황색포도상구균의 치료제로 사용되고 있는 oxacillin, penicillin 항생제가 제한적으로 사용되는 현실과, 그 외의 항생제 역시 치료제로 사용하기 어려운 상황을 잘 반영해주는 결과라고 생각된다. 그러므로 지속적인 모니터링을 통해 항생제 사용에 주의를 요하고 내성세균의 전파 및 확산을 방지해야 한다.

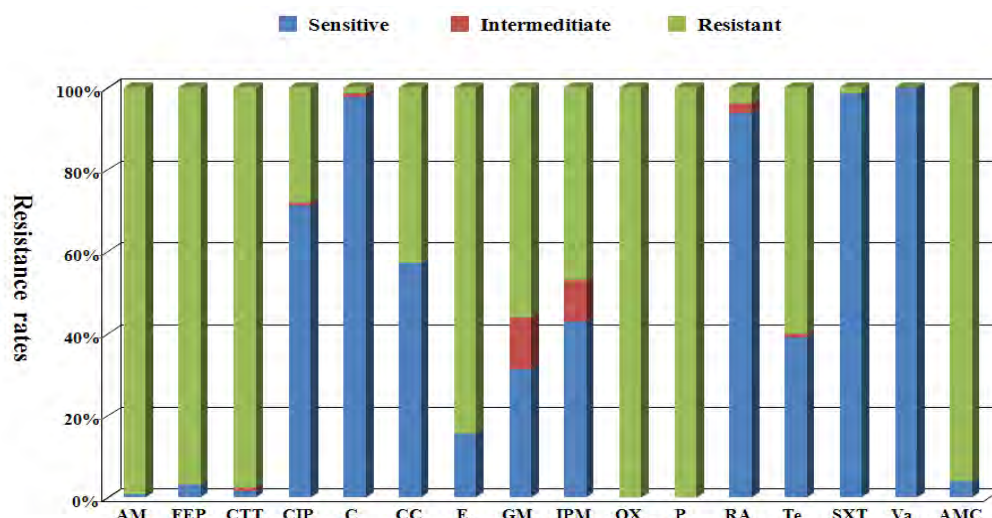


Fig. 3. Antibiotics resistance rates of MRSA.

Table 5. Characteristics of patients with MRSA

(Unit: person)

Age	Under 2		2~9		10~49		Over 50		Total
Regions	M*	F**	M	F	M	F	M	F	
Middle	20	11	1	2	0	1	0	3	38
South	37	24	0	1	6	1	9	6	84
East	0	0	0	1	2	1	1	1	6
Total	57	35	1	4	8	3	10	10	128

* Male , ** Female

Table 6. Multidrug resistance rates of MRSA

Multi drug resistance	Resistant Antibiotics	Strains	Total
13 Antibiotics	AM, FEP, ,CTT, CIP, CC, E, GM, IPM, OX, P, TE, SXT, AMC	2	4
	AM, FEP, CTT, CIP, CC, E, GM, IPM, OX, P, RA, TE, AMC	1	
	AM, FEP, CTT, CIP, C, CC, E, GM, IPM, OX, P, TE, AMC	1	
12 Antibiotics	AM, FEP, CTT, CIP, CC, E, GM, IPM, OX, P, TE, AMC	24	24
11 Antibiotics	AM, FEP, CTT, CIP, CC, E, GM, IPM, OX, P, AMC	4	8
	AM, FEP, CTT, CC, E, GM, IPM, OX, P, TE, AMC	2	
	AM, FEP, CTT, CIP, CC, E, IPM, OX, P, TE, AMC	1	
	AM, FEP, CTT, CIP, CC, E, GM, IPM, OX, P, TE	1	
10 Antibiotics	AM, FEP, CTT, E, GM, IPM, OX, P, TE, AMC	6	13
	AM, FEP, CTT, CC, E, GM, OX, P, TE, AMC	5	
	AM, FEP, CTT, CC, E, GM, OX, P, RA, AMC	1	
	AM, FEP, CTT, CIP, E, IPM, OX, P, TE, AMC	1	
9 Antibiotics	AM, FEP, CTT, E, IPM, OX, P, TE, AMC	2	13
	AM, FEP, CTT, E, GM, OX, P, TE, AMC	7	
	AM, CTT, CC, E, GM, OX, P, RA, AMC	1	
	AM, FEP, CTT, CC, E, OX, P, TE, AMC	1	
	AM, FEP, C, CC, E, OX, P, TE, AMC	2	
8 Antibiotics	AM, FEP, CTT, E, GM, OX, P, AMC	11	32
	AM, FEP, CTT, CC, E, OX, P, AMC	8	
	AM, FEP, CTT, E, OX, P, TE, AMC	13	
7 Antibiotics	AM, FEP, CTT, IPM, OX, P, AMC	15	19
	AM, FEP, CTT, E, OX, P, AMC	4	

3.4 PFGE에 의한 유전적 연관성 분석

항생제 디스크 감수성 결과 9가지 이상의 항생제에 내성인 MRSA 62균주에 대하여 PFGE를 시행하였다. 그 결과 Fig 4와 같이 24균주가 81.3% 이상의 상동성을 보였고, 80%의 상동성 기준으로 25가지 유전형으로 분류되어 매우 다양한 유전형이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 2007~2009년 동안의 시간적, 지역적 특성의 영향이라고 추측된다. Table 7과 같이 본 연구에서 가장 높은 빈도(38.71%)를 나타냈던 형은 B1형이며 *egc*를 보유한 형태로서 주요 유형으로 확인되었다. 흥미로웠던 점은 PFGE 결과가 전체적으로 크게 A, B, C의 3가지의 형으로 분류가 되었으며 A형에 속하는 균주들은 거대 병원성 유전자인 *SaPIs*와 *egc*를 보유하지 않았고, B형에 속하는 균주들은 *egc*를 보유하고 있었으며 C형에 속하는 균주들은 *SaPIs*와 *egc* 모두 갖고 있었다.

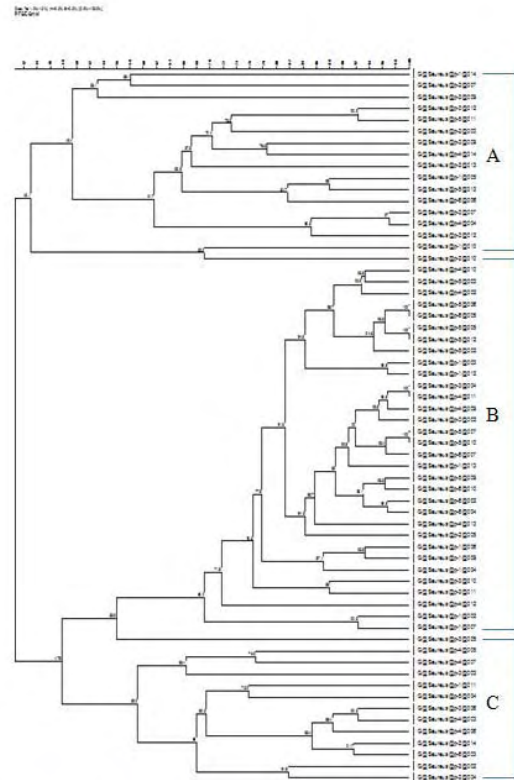


Fig. 4. Dendrogram of *Sma*-I digested PFGE patterns for MRSA

Table 7. PFGE patterns using restriction enzyme *Sma*-I of MRSA

PFGE patterns*	Subtype(No. of isolations)	Total isolates no. (%)
A	A1(1), A2(1), A3(1), A4(2), A5(1), A6(1), A7(1), A8(1), A9(2), A10(1), A11(3), A12(1), A13(1)	17(27.4)
B	B1(24), B2(3), B3(2), B4(1), B5(2)	32(51.6)
C	C1(1), C2(1), C3(1), C4(1), C5(1), C6(1), C7(5), C8(2)	13(21)

* A to C are PFGE profiles and A1 to C8 are subtype profiles.

4. 결 론

2007~2009년도에 수집한 경기도내 설사환자의 대변검체로부터 분리한 황색포도상구균 191 균주 중 MRSA의 분리율이 67% (128주)였으며, VISA와 VRSA는 검출되지 않았다.

분리된 MRSA에 대한 항생제 감수성 시험 결과 β -lactam계 항생제에는 거의 모든 균주가 내성을 나타냈으며, glycopeptide, aminoglycoside, quinolin등 다른 계열의 항생제에는 감수성을 나타냈다. 다약제 내성 양상은 4주가 13가지 항생제에 내성을 보였으며 10개 이상의 항생제에 내성을 보인 균주는 49주로서 38.2%를 나타냈다.

실험균주로부터 Staphylococcal enterotoxin과 SaPIs, egc의 multiplex PCR을 시행하여 종류 및 분포도를 알아본 결과 검출된 enterotoxin 유전자는 sea, sec, seg, seh, sei, selk, sell, selm, seln, selo, selp, selq, tsst-1 이었고, exfoliative toxin A 유전자를 보유하고 있는 균주는 4주로 확인되었다. 가장 많은 빈도로 검출된 toxin 유전자는 sei 였다.

SaPIs 와 egc 유전자를 조사한 결과 SaPIs를 보유한 균주는 191주중 32주(16.75%)였고, 그 형은 SaPI 2, SaPI 5, SaPI n1/m1의 세가지 형이었다. 그중 검출빈도가 가장 높은 형은 SaPI n1/m1으로 24주(18.75%)에서 관찰되었다.

egc는 103주에서 검출되었으며 egc operon의 toxin 유전자인 seg, sei, sem, sen, seo를 모두 갖고 있는 균주는 26주(20.3%) 였고, 5개의 toxin 유전자중 일부분만 검출된 균주는 77주(60.15%)였다. SaPIs를 보유한 32주 중에 3주를 제외한 29주가 모두 egc를 갖고 있었다.

9가지 이상의 항생제에 내성인 MRSA 62주에 대하여 PFGE를 통한 유전적 상동성을 알아본 결과 80%의 상동성 기준으로 25가지 유전자형으로 분류되어 매우 다양한 유전형을 볼 수 있었으며 가장 높은 빈도를 보였던 형은 B1형이었다. 또한 PFGE 유전형이 크게 A, B, C의 3가지의 형으로 분류가 되었으며, A형은 SaPIs와 egc를 보유하고 있지 않았고, B형은

egc를 보유하고 있었으며 C형은 SaPIs 와 egc 모두 갖고 있었다. 앞으로 장기간에 걸쳐 시간적, 공간적 특성에 따른 PFGE 유전형을 비교할 필요성이 있으며, 경기도내 질병발생시 역학조사의 기초자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 정혜진, 조준일, 송은섭, 김진주, 김근성 (2005). Methicillin 내성 *S. aureus* 임상분리균주의 Coagulase와 주요 독소 유전자의 PCR 검출. *한국미생물·생명공학회지* **33**, 207-214.
2. 이성훈, 최우경, 정창현, 정철주, 이동진 (2004). 포도상 구균성 열상 피부 증후군의 임상적 고찰, Methicillin 내성과 감수성 *Staphylococcus aureus*에의 비교. *소아감염* **11**, 183-191
3. Deck, G.M, W. E. Cary, O. Woolpert (1930). An outbreak of food poisoning proved to be due to a yellow hemolytic staphylococcus. *J. Prev. Med.* **4**, 167-175
4. Davis JP, Chesney PJ, Wand PJ, LaVenture M. (1980). Toxic-shock syndrome: epidemiologic features, recurrence, risk factors, and prevention. *N. Engl. J. Med.* **303**, 1429- 1435.
5. Shands KN, Schmid GP, Dan BB, Blum D, Guidotti RJ, Hargrett NT, Anderson RL, Hill DL, Broome CV, Band JD, Fraser DW (1980). Toxic-shock syndrome in menstruating women: association with tampon use *staphylococcus aureus* and clinical features in 52 cases. *N. Engl. J. Med.* **25**,1436-1442.
6. Jarraud S, Peyrat MA, Lim A, Tristan A, Bes M, Mougél C, Etienne J, Vandenesch F, Bonneville M, Lina G (2001). egc, a highly prevalent operon of enterotoxin gene, forms a putative nursery of superantigens in *Staphylococcus aureus*. *J. Immunol.* **166**, 669-677.
7. Novick RP, Subedi A. (2007). The SaPIs: mobile pathogenicity islands of *Staphylococcus*. *Chem. Immunol. Allergy* **93**, 42-57.

8. Dinges MM, Orwin PM, Schlievert PM (2000). Exotoxins of *Staphylococcus aureus*. *Clin. Microbiol. Rev.* **13**, 16-34.
9. Holtfreter S, Broker BM. (2005). Staphylococcal superantigens: do they play a role in sepsis? *Arch. Immunol. Ther. Exp.* **53**, 13-27.
10. Mulligan ME, Murray-Leisure KA, and Ribner BS. (1993). Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*: a consensus review of the microbiology, pathogenesis, and epidemiology with implications for prevention and management. *Am J Med.* **94**, 313-28.
11. 박숙자, 정윤섭, 이삼열 (1977). 임상검사에서 분리된 균주의 항생제 감수성. *대한병리학회지* **11**, 119-125.
12. 이미경, 최영숙, 정윤섭, 이삼열 (1987). Methicillin 내성 포도상 구균의 분리율과 그 검출을 위한 감수성 검사방법의 비교. *대한임상병리학회지* **7**, 265-273.
13. 이해경, 이은정, 박연준, 김병기, 강문원, 심상인 (1998). 포도구균의 메티실린 내성 정도와 내성관련 유전자 *mecA*, *mecI*, *mecR1*, *femA*와의 연관성. *대한감염학회지* **30**, 36-44.
14. Hiromi Nishi, Hitoshi Komatsu zawa, Sakuo Yamada, Tamaki Fujiwara, and Masaru Ohara (2003). Moenomycin-resistance is associated with vancomycin intermediate susceptibility in *Staphylococcus aureus*. *Micorbiol. Immunol.* **47**, 927-935.
15. 박은희, 민상기, 이주현, 박연경, 정구영, 빈채훈 (2005). 설사환자에서 분리된 *Staphylococcus aureus*의 특성. *생명과학회지* **15**, 647-651.
16. Biswajit saha, Anil K.Singh, Abhra jyoti Ghosh, and Manjusri Bal (2008). Identification and characterization of a vancomycin resistant *Staphylococcus aureus* isolated from Kolkata (South Asia). *J. MedI. Microbiol.* **57**, 72-79.
17. Clinical and Laboratory Standards Institute (2007). Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing, CLSI, Pennsylvania, Seventeenth Informational Supplement, **27(1)**, pp. 44-51.
18. McCormick JK, Yarwood JM, Schlievert PM. (2001). Toxic shock syndrome and bacterial superantigens: an update. *Annu. Rev. Microbiol.* **55**, 77-104.
19. Van Belkum A, Melles DC, Snijders SV, van Leeuwen WB, Wertheim HF, Nouwen JL. (2006). Clonal distribution and differential occurrence of the enterotoxin gene cluster, *egc*, in carriage-versus bacteremia- associated isolates of *Staphylococcus aureus*. *J. Clin. Microbiol.* **44**, 1555-1557.
20. Letertre C, Perelle S, Dilasser F, Fach P, (2003). Identification of a new putative enterotoxin SEU encoded by the *egc* cluster of *Staphylococcus aureus*. *J. Appl. Microbiol.* **95**, 38-43.
21. Thomas DY, Jarraud S, Lemercier B, Cozon G, Echasserieau K, Etienne J, Gougeon ML, Lina G, Vandenesch F. (2007). Staphylococcal enterotoxin-like toxins U2 and V, two new staphylococcal superantigens arising from recombination within the enterotoxin gene cluster. *Infect. Immun.* **74**, 4724-4734.
22. Kuroda M, Ohta T, Uchiyama I, Baba T, Yuzawa H, Kobayashi I, Cui L. (2001). Whole genome sequencing of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Lancet* **357**, 1225-1240.
23. Morgan WR, Caldwell MD, Brady JM, Stemper ME, Reed KD, Shukla SK. (2007). Necrotizing fasciitis due to a methicillin-sensitive *Staphylococcus aureus* isolate harboring an enterotoxin gene cluster. *J. Clin. Microbiol.* **45**, 668-671.

여 백

한약 및 한약제제의 안전성 평가

정일형 · 김영숙 · 김종화 · 전종섭 · 조상훈 · 박신희 · 조현례 · 윤미혜 · 이정복
약품화학팀

Safety Assessment of Oriental Medicines & Their Preparations

Il-Hyung Jeong, Young-Sug Kim, Jong-Hwa Kim, Jong-Sup Jeon, Sang-Hun Cho, Sin-Hee park,
Hyun-Ye Jo, Mi-Hye Yoon and Jong-Bok Lee
Pharmaceutical Chemistry Team

Abstract : This study was carried out to evaluate the safety of circulated oriental medicines and their related preparations in Gyeonggi-do. Total 366 samples (165 species) were analyzed about heavy metals, residual contents of sulfur dioxide (SO₂) and 68 samples were analyzed about preservatives. 17 samples (13 species, 4.6%) were exceeded the legal limit of heavy metal. The concentration over the legal limit for Pb, Cd, As and Hg were 6.1~19.2 mg/kg, 0.4~0.7 mg/kg, 6.9 mg/kg and 0.7 mg/kg, respectively. In particular, the exceeding ratio (5.9%) of the legal limit of heavy metals in foreign products was 3.3 times more than domestic products (1.8%). 13 samples (10 species, 3.6%) exceeded the limit of residual sulfur dioxide and the concentration ranges were 105 to 428 mg/kg in domestic products, on the other hand foreign products were from 114 to 2,468 mg/kg. The mean concentration over the limit of residual sulfur dioxide of foreign products (804 mg/kg) was 2.4 times more than domestic products (338 mg/kg). In studying of the preservatives in oriental preparation, the contents of dehydroacetic acid (48.9~64.1%) in 3 samples of labeled solutions were under the labeled preservative contents and the contents of benzoic acid (139.9%) in 1 sample of labeled pill product was exceeded the labeled preservative contents. The numbers of the detected preservatives in unlabeled solutions, pills and granules were 4, 11 and 7, respectively.

Key word : oriental medicines, oriental medicine preparations, heavy metals, sulfur dioxide residue, preservatives.

요약 : 본 연구는 경기도내 유통되고 있는 한약 및 한약제제에 대한 안전성을 평가하고자 한약 165종 366건에 대한 중금속 및 잔류이산화황 오염 실태와 한약제제 68건에 대한 보존제 사용 실태를 조사하였다. 한약 중 중금속 검사결과 13종 17건(4.6%)이 기준을 초과하였으며, 기준이 초과된 검출농도는 Pb 6.1~19.2 mg/kg, Cd 0.4~0.7 mg/kg, As 6.9 mg/kg, Hg 0.7 mg/kg 이었으며, 국산 한약은 110건 중 2건(1.8%), 수입산 한약은 256건 중 15건(5.9%)이 기준을 초과하여 국산보다 수입산이 3.3배나 많았다. 잔류이산화황 검사결과는 10종 13건(3.6%)이 기준을 초과하였으며, 그 중 국산 한약은 4건에서 105~428 mg/kg이 검출되어 평균 338 mg/kg이었으며, 수입산 한약은 9건에서 114~2,468 mg/kg이 검출되어 평균 804 mg/kg으로 기준 초과 평균검출농도는 수입산이 국산 한약 보다 2.4배 높았다. 한약제제에 대한 보존제 검사결과 보존제가 표시된 17건(액제 14건, 환제 3건) 중 액제 3건에서 dehydroacetic acid가 표시량의 48.9~64.1% 검출되어 표시량 미만이었으며, 환제 1건에서는 benzoic acid가 139.9% 검출되어 표시량을 초과하였다. 보존제가 미표시된 51건(액제 6건, 과립제 28건, 환제 17건) 중 액제에서 benzoic acid 3건, dehydroacetic acid 1건이 검출되었으며, 과립제 11건과 환제 7건에서 benzoic acid가 검출되었다.

주제어 : 한약, 한약제제, 중금속, 잔류이산화황, 보존제

1. 서 론

한약은 질병을 치료하고 예방하는 목적은 물론 건강기능식품, 천연감미료 및 신약개발의 자원, 한약제제 등으로 그 사용범위가 넓어지면서 수요가 점점 증가하고 있다. 이러한 수요의 증가는 국산 한약만으로는 충당이 어려워 수입산 한약의 수요가 늘고 있으며 수입국도 중국 뿐 아니라 베트남, 인도네시아 등 여러 국가로 다양한 품종과 품질의 한약들이 유통되고 있는 실정이다. 한약의 대부분은 수확, 수집, 가공, 유통 상의 문제 등으로 품질관리가 어렵고 산업발달 및 환경오염으로 중금속 오염의 우려도 심각한 실정이므로 의약품의 원료가 되는 한약의 안전성이 우려된다. 이에 유통 한약에 대한 품질관리의 필요성이 절실히 요구되고 있다. FAO/WHO에서는 중금속 중 Pb, Cd, As, Hg의 주간섭취허용량(PTWI)을 Pb 25 $\mu\text{g/kg/week}$, Cd 7 $\mu\text{g/kg/week}$, As 15 $\mu\text{g/kg/week}$, Hg 5 $\mu\text{g/kg/week}$ 로 제안하여 관리하고 있다¹⁾.

한약의 가공과정에서 박피 하거나 세단하여 건조할 때 polyphenol oxidase에 의해 갈변화 현상이 일어나고 이는 외관적인 품질을 저하시키게 되는데²⁾ 이러한 현상을 방지하고 충해 방지, 유통기간 연장을 위해 연탄건조, 유향훈증 등의 방법을 사용하고 그 결과 아황산염이 잔류되고 있다. 아황산염은 생체 내에서 산화되어 황산염이 되고 아황산을 유리하여 위장을 자극하므로 allergy 유발과 복부의 불쾌감을 줄 수 있다³⁾. FAO/WHO는 아황산염류의 1일 섭취 허용량을 이산화황(SO_2)으로서 0.7 mg/kg · bw/day로 설정하고 있다⁴⁾.

보존제는 미생물에 의한 식품, 의약품, 화장품의 변질을 방지하기 위하여 사용되는데, 일부 화학적으로 합성된 보존제가 사회문제를 야기하면서 대부분의 소비자들은 안전성에 대하여 부정적인 견해를 가지고 있으며, 광범위하게 사용되는 합성보존제의 섭취는 건강에 잠재적 위해를 끼칠 수 있다. 많은 연구에서 sorbic acid는 두드러기나 pseudo-allergy를 일으킬

수 있고⁵⁾ benzoic acid는 독성은 약하지만 두드러기, 천식, 비염, 과민성 쇼크를 일으킬 수 있으며⁶⁾, methylparaben, ethylparaben, propylparaben, butylparaben 등은 남성의 생식기능에 악영향을 끼친다는 보고가 있다⁷⁻⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 경기도내 유통되고 있는 한약에 대한 중금속과 잔류이산화황의 오염 실태와 한약제제의 보존제 사용 실태를 조사하여 한약 및 한약제제의 안전성 평가의 기초자료로 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

경기도내 한약 도매 및 판매상에서 유통되고 있는 한약 165종 366건을 중금속과 잔류이산화황 시료로 사용하였고 원산지별 분포는 Fig. 1과 같다. 경기도내 약국에서 구입한 한약제제 68건을 보존제 시료로 사용하였고 보존제가 표시된 제제와 미표시된 제제는 Fig. 2와 같다.

2.2. 시약

2.2.1. 중금속 분석용 시약

- Standard(Pb, Cd, As, Hg) solution 1,000 mg/kg (Wako Co., Japan)
- Nitric acid (Wako Co., Japan)
- Hydrogen peroxide (Wako Co., Japan)
- (Nippon Instrument Co., Japan)
- HG-MHT & HG-BHT

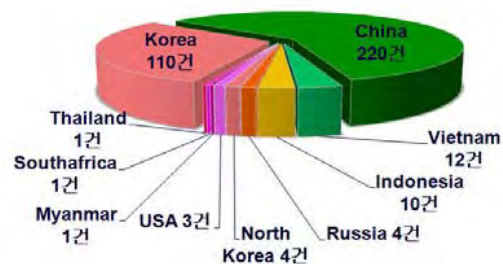


Fig. 1. Distribution of country on oriental medicines.

2.2.2. 잔류이산화황 분석용 시약

- Ethanol (Burdick & Jacson, USA)
- Hydrochloric acid (Wako Co., Japan)
- Hydrogen peroxide (Wako Co., Japan)
- 0.01N Sodium hydroxide (Wako Co., Japan)

2.2.3. 보존제 분석용 시약

- Sorbic acid 99.0%, benzoic acid 99.5%, dehydroacetic acid 98.0%, methylparaben 99.0%, ethylparaben 99.0%, propylparaben 99.0%, butylparaben 99.0% (Sigma Aldrich, USA)
- Isopropylparaben 95.0%, isobutylparaben 98.0% (Wako Co., Japan)
- Methanol (HPLC Grade, Burdick & Jacson, USA)
- Acetonitrile (HPLC Grade, Burdick & Jacson, USA)

2.3. 장비

- Microwave Digestion System (ETHOS 1, Milestone Inc., Italy)
- ICP-OES (Optima 5300 DV, PerkinElmer, USA)
- Mercury Analyzer (NIE-20, Nippon Instrument Co., Japan)
- HPLC-PDA (Waters, USA)

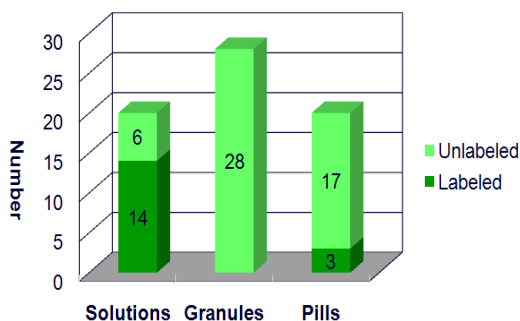


Fig. 2. Labeled/unlabeled condition of preservatives in oriental medicine preparations.

- Waters 2695 separations module alliance
- Waters 2996 photodiode array

2.4. 실험방법

2.4.1. 한약의 중금속 측정방법

Pb 및 As 표준용액은 50 $\mu\text{g/kg}$, 100 $\mu\text{g/kg}$, 200 $\mu\text{g/kg}$, Cd 표준용액은 10 $\mu\text{g/kg}$, 30 $\mu\text{g/kg}$, 50 $\mu\text{g/kg}$ 이 되도록 14% 질산용액으로 조제하여 시험에 사용하였다. 시료는 분쇄하여 분말화한 후 약 0.5g을 정밀히 달아 Microwave용 Omni vessel에 넣고 질산 6 mL와 30% 과산화수소 2 mL를 가한 후, Microwave Digestion System으로 1,200 W Power에서 15분간 200℃까지 상승시킨 후 20분간 유지하며 분해하였다. 이를 실온까지 방냉하고 초순수로 vessel을 씻은 액을 합쳐 여과한 후 25 mL로 정용하여 ICP-OES로 분석하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다.

Hg 표준용액은 0.001% 시스테인용액으로 50 $\mu\text{g/kg}$, 100 $\mu\text{g/kg}$, 200 $\mu\text{g/kg}$ 이 되도록 조제하였고, 분말 상태의 시료 약 50 mg을 정밀히 달아 가열기화금아말감법(Combustion gold amalgamation method)을 이용한 Mercury Analyzer를 사용하여 측정하였다.

2.4.2. 한약의 잔류이산화황 측정방법

분말 상태의 시료 약 50 g을 정밀히 달아 식품의약품안전청 고시 제2009-104호(생약 등의 잔류이산화황 시험방법)와 동일하게 Monnier - Williams변법에 의하여 시험하였다.

Table 1. Analysis condition of ICP-OES

Parameter	Condition
RF power	1,500 W
	Plasma : 15.0 L/min
Gas flow	Auxiliary : 0.2 L/min
	Nebulizer : 0.65 L/min
Pump flow rate	1.5 L/min
	Pb : 220.353 nm
Wavelength	As : 188.979 nm
	Cd : 228.802 nm

2.4.3. 한약제제의 보존제 측정방법

대한약전의 일반시험법 중 보존제시험의 기준 및 시험방법⁹⁾에서는 파라옥시벤조산에스테르 및 그 염류, 벤조산 및 그 염류, 데히드로아세테이트 및 그 염류, 소르빈산 및 그 염류, 벤질알코올, 클로로부탄올, 페놀, 벤잘코늄염화물 등이 고시되어 있다. 그 중에서 소르빈산, 벤조산, 파라옥시벤조산에스테르, 데히드로아세테이트 등은 식품, 의약품, 화장품 등의 미생물 오염을 예방하는데 주로 사용된다¹⁰⁾. 본 연구에서는 한약제제에 사용빈도가 높은 소르빈산·벤조산·데히드로아세테이트·파라옥시벤조산에스테르 및 그 염류를 보존제 함량 평가 대상 항목으로 선정하였다. 그 중에서 소르빈산 및 그 염류는 sorbic acid로서, 벤조산 및 그 염류는 benzoic acid로서, 데히드로아세테이트 및 그 염류는 dehydroacetic acid로서 함량을 분석하였다.

각 보존제 표준품 약 100 mg을 정밀히 달아 메탄올에 녹여 100 mL씩으로 한 액을 각 표준원액으로 하고 각 표준원액을 5 mL씩 취하여 메탄올에 녹여 100 mL이 되도록 혼합표준용액을 조제하였다. 시험용액은 시료가 액제인 경우 5 mL를 취하여 메탄올에 녹여 50 mL가 되도록 하였고, 과립제 및 환제인 경우 유발에서 균질하게 분쇄한 후 약 5.0 g을 취하여 메탄올 50 mL에 용해하고 초음파로 추출한 후 원심분리하였다. 표준용액과 시험용액을 0.45 μ m 멤브레인 필터로 여과하여 Table 2와 같은 조건에서 HPLC-PDA로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 한약의 중금속 측정결과

한약 165종 366건(국산 110건, 수입산 256건)에 대한 중금속 검사결과를 생약 등의 중금속 기준¹¹⁾인 Pb 5 mg/kg이하, Cd 0.3 mg/kg이하, As 3 mg/kg이하, Hg 0.2 mg/kg이하를 적용하였을 때 13종 17건(4.6%)이 기준을 초과하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다. 기준이 초과된 중금속은 Pb 9건, Cd 9건, As 1건, Hg 1건이었는데, 창출에서 Pb, Cd이 마발에서 Pb, As,

Hg이 동시에 검출되었다. 기준 초과 검출농도는 Pb이 6.1~19.2 mg/kg, 평균 8.9 mg/kg로 기준의 1.8배가 검출되었고 특히 후박은 기준의 3.8배인 19.2 mg/kg의 높은 오염도를 나타내었다. Cd은 0.4~0.7 mg/kg, 평균 0.5 mg/kg로 기준의 1.7배가 검출되었으며, As 6.9 mg/kg, Hg 0.7 mg/kg이 검출되었다. 원산지별로는 국산은 110건 중 2건(감국, 우슬)으로 부적합률이 1.8%이었으나 수입산은 256건 중 11종(계지, 마발, 백출, 석곡, 속단, 오약, 저령, 창출, 파극천, 황련, 후박) 15건으로 5.9%의 부적합률을 보여 국산에 비해 3.3배나 많았다. 검출된 중금속도 국산 2건은 모두 Cd이 검출되었으나 수입산은 Pb 9건, Cd 7건, Hg 및 As가 각 1건씩 검출되어 국산에서 검출되지 않은 Pb, Hg, As가 검출되었고 특히 Pb이 많이 검출되는 결과를 보여 수입산의 중금속에 대한 오염도가 높게 나타났다. 유¹²⁾의 연구에서도 원산지별 비교 시 국산보다 수입산 한약의 중금속 함량이 대부분 높은 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 산업화에 따른 토양 오염이 원인으로 추정되므로 소비자들이 안심하고 복용할 수 있도록 한약에 대한 지속적 품질관리가 요구된다.

Table 2. Analysis condition of HPLC-PDA

Parameter	Condition		
Column	XTerra RP18 4.6 × 150 mm, 5 μ m		
Detector	Waters 2996 photodiode array (Range from 200 nm to 400 nm)		
Detection wavelength	235 nm		
Mobile phase	A : 0.1 M (NH ₄) ₂ HPO ₄ (pH 3.0 with H ₃ PO ₄)		
	B : Acetonitrile		
Gradient table	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.0	75	25
	10.0	75	25
	15.0	50	50
	16.0	75	25
	19.0	75	25
	22.0	50	50
Flow rate	30.0	75	25
	0.8 mL/min		
Injection volume	20 μ l		

3.2. 한약의 잔류이산화황 측정결과

Table 3. Heavy metal contents in oriental medicines exceeded the KFDA regulatory criteria

Korean name	Latin name	No. of samples	Origin	Violated heavy metal	Contents ¹⁾ (mg/kg)
감 국	Chrysanthemi Flos	1	Korea	Cd	0.4
계 지	Cinnamoni Ramulus	2	China Vietnam	Pb	6.1
				Pb	6.8
				Pb	7.9
마 발	Lashiosphaera	1	China	As	6.9
				Hg	0.7
				Cd	0.6
백 출	Atractylodis Rhizoma Alba	2	China	Cd	0.5
석 곡	Dendrobii herba	1	Vietnam	Pb	11.1
속 단	Dipsaci Radix	1	China	Cd	0.7
오 약	Linderae Radix	1	China	Cd	0.5
우 슬	Achyranthis Radix	1	Korea	Cd	0.4
저 령	Polyporus	1	China	Cd	0.5
창 출	Atractylodis Rhizoma	1	China	Pb	8.4
				Cd	0.7
				Cd	6.5
파 극 천	Morindae Radix	2	China	Pb	6.9
				Pb	6.9
황 런	Coptidis Rhizoma	1	China	Cd	0.4
후 박	Magnoliae Cortex	2	China	Pb	7.2
				Pb	19.2

¹⁾ Mean values obtained from three measurements

한약 165종 366건(국산 110건, 수입산 256건)을 대상으로 생약 등의 잔류이산화황 기준¹³⁾인 30 mg/kg이하를 적용하여 검사한 결과 10종 13건이 기준을 초과하여 3.6%의 부적합률을 보였으며, 그 결과는 Table 4와 같다. 국산의 경우 3종(구기자, 독활, 산약) 4건에서 105~428 mg/kg 범위로 기준을 초과하였다. 수입산의 경우 8종(건강, 구기자, 금은화, 목단피, 부자, 용안육, 지실, 현호색) 9건에서 114~2,468 mg/kg 범위로 기준을 초과하였으며, 특히 중국산 구기자는 2,468 mg/kg이 검출되어 기준의 82.3배를 초과하였다. 국산의 기준 초과 평균검출농도는 338 mg/kg이고 수입산의 기준 초과 평균검출농도는 804 mg/kg으로 국산보다 2.4배 높은 농도로 검출되었다. 신 등¹⁴⁾의 연구에 따르

면 잔류이산화황 함유량이 국산은 평균 340 mg/kg이었으며, 수입산은 평균 603 mg/kg으로 나타나 수입산이 국산보다 약 2배 가량 높게 나타났으며, 박 등¹⁵⁾의 연구에 의하면 유통 한약 중 식품의약품안전청고시의 잔류이산화황 기준을 초과한 한약은 2,343건 중 88건으로 부적합률이 3.8%이었다. 동 시험의 결과가 신 등, 박 등의 연구와 유사한 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 수입산의 경우 전체적으로 높은 농도를 나타내었고 특히 일부 한약에서 심각한 오염도를 보였으며, 국산도 부적합률이 중금속에 비해 높게 나타나고 있어 한약의 잔류이산화황검사에 대한 지속적인 모니터링 및 품질관리가 필요할 것으로 사료된다.

Table 4. Sulfur dioxide contents in oriental medicines exceeded the KFDA regulatory criteria

Korean name	Latin name	No. of samples	Origin	SO ₂ contents ¹⁾ (mg/kg)
건 강	Zingiberis Rhizoma	2	China	288
				328
구 기 자	Lycii Fructus	2	Korea	401
			China	2,468
금 은 화	Lonicerae Flos	1	China	1,957
독 활	Araliae Continentalis Radix	1	Korea	105
목 단 피	Moutan Cortex Radicis	1	China	746
부 자	Aconiti Lateralis Radix Preparata	1	China	240
산 약	Dioscoreae Rhizoma	2	Korea	409
				428
용 안 육	Longanae Arillus	1	Vietnam	114
지 실	Ponciri Fructus	1	China	912
현 호 색	Corydalis Tuber	1	China	188

¹⁾ Mean values obtained from three measurements

3.3. 한약제제의 보존제 측정결과

9종의 보존제 혼합표준용액으로 HPLC-PDA의 분석조건(Table 2)에 따라 동시분석법으로 검사한 결과 크로마토그램은 Fig. 3과 같다. 보존제별 머무름 시간 및 순서는 sorbic acid(6.9분), benzoic acid(7.7분), dehydroacetic acid(8.5분), methylparaben(9.7분), methylparaben (15.6분), isopropylparaben(17.9분), propylparaben (18.3분), isobutylparaben(25.0분), butylparaben (25.4분)이었다. 보존제는 고유의 흡수패턴 스펙트럼을 가지므로 Photodiode array 검출기를 사용하여 각 보존제별 흡광도 패턴과 머무름 시간을 이용한 정성분석과 최대 흡수파장에서의 흡광도를 이용한 정량분석을 실시하였다. 9종 보존제의 HPLC-PDA 스펙트럼은 Fig. 4와 같다. 각 보존제의 최대 흡수파장은 sorbic acid 260.3

nm, benzoic acid 228.5와 272.2 nm, dehydroacetic acid 222.7와 306.5 nm, methylparaben 등 6종의 paraben류는 254.4 nm에서 나타났으며, 9종 보존제의 동시분석은 최상의 분리능과 감도를 가지는 235 nm에서 실시하였다.

보존제는 대한약전의 일반시험법 보존제의 기준에 따르면 표시량에 대하여 80.0~120.0%를 사용할 수 있고 약사법 제56조 제10호 및 시행규칙 제75조 제1항 제4호에 따르면 의약품에 보존제를 사용하는 경우 그 명칭 및 함량을 표시 및 기재토록 되어 있다. 또한 FAO/WHO는 식품첨가물 중 보존제의 1일 섭취 허용량을 소르빈산 및 그 염류 25 mg/kg · bw/day, 벤조산 및 그 염류 5 mg/kg · bw/day, 파라옥시벤조산에스테르 및 그 염류 10 mg/kg · bw/day로 제시하고 있다¹⁶⁾.

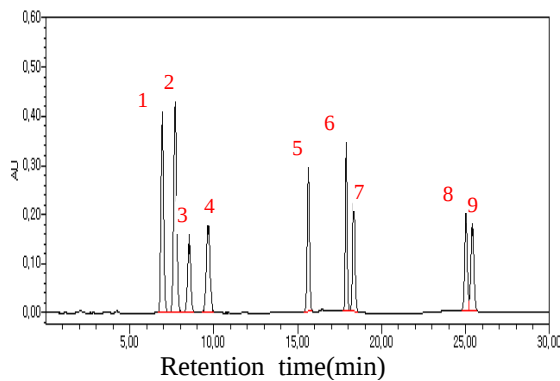


Fig. 3. Chromatogram of preservatives by HPLC-PDA.

1:Sorbic acid 2:Benzoic acid 3:Dehydroacetic acid
4:Methylparaben 5:Ethylparaben 6:Isopropylparaben
7:Propylparaben 8:Isobutylparaben 9:Butylparaben

한약제제에서 검출된 보존제의 종류 및 분포는 Fig. 5와 같이 5종으로 54건에서 검출되었으며, benzoic acid가 36건(67%)으로 가장 높은 검출률을 보였으며, propylparaben 7건(13%), methylparaben 5건(9%), dehydroacetic acid 4건(7%), ethylparaben 2건(4%) 순으로 나타났다.

한약제제 68건에 대한 보존제 검사결과는 Table 5와 같다. 보존제가 표시된 제제 중 액제 14건은 표시된 보존제가 검출되었으나 그 중 3건에서 dehydroacetic acid가 표시량의 48.9~64.1%가 검출되어 표시량 기준에 미달하였고 환제 1건에서 benzoic acid가 표시량의 139.9%가 검출되어 표시량을 초과하였다. 보존제가 미표시된 51건 중 보존제가 검출된 제제는 22건으로 43%에 해당되었다. 액제 중 3건에서 benzoic acid 46~197 ppm, 1건에서 dehydroacetic acid 99 ppm 검출되었고 과립제의 경우 모두 미표시된 제품이었으나 11건에서 benzoic acid 70~1,101 ppm이 검출되었으며, 환제 7건에서 benzoic acid 89~3,802 ppm이 검출되었다. 과립제, 환제에서 benzoic acid로 각각 1,101 ppm(0.11%), 3,802 ppm(0.38%) 검출된 농도는 의약품에서의 보존제 사용범위인 0.1%이하를 초과 사용한 경우이며¹⁷⁾, 보존제가 미표시된 제제 22건(43%)에서의 보존제 검출은 표시기준 위반사항이다. 그러나 박 등¹⁸⁾의 가공식품 중 천연유래 보존료 함량에 대한 조사에 따르면 benzoic acid 등과 같은 보존료는 천연에서

도 유래되고 benzoic acid는 계피, 자두, 크랜베리 등의 식물류에서 자연적으로 존재하며, 제품별 차이는 있지만 자두, 크랜베리에서 각각 0.5~5.7 ppm, 4.1~478.4 ppm이 검출되었다고 보고하고 있으므로 보존제가 미표시된 한약제제 중 benzoic acid 등이 검출된 제품에 대하여 보존제의 천연유래에 대한 연구 검토가 필요할 것으로 사료된다.

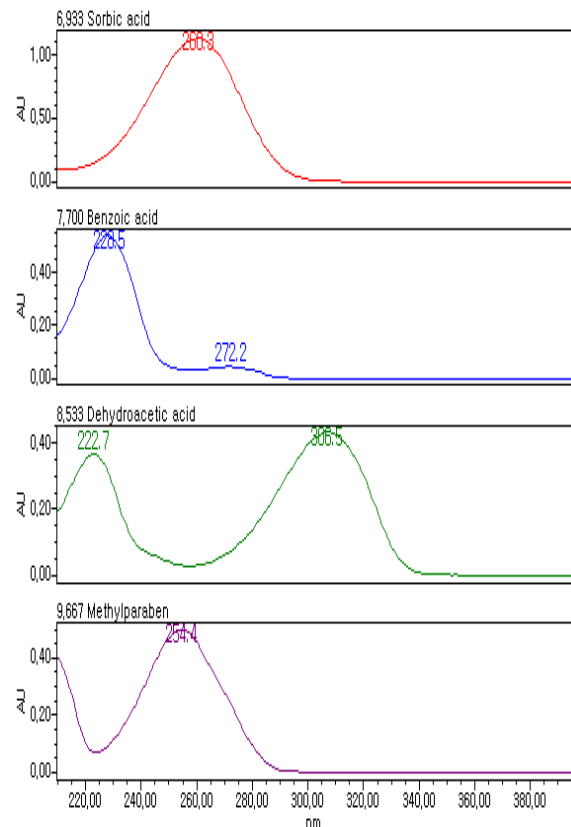


Fig. 4. Spectra of preservatives by HPLC-PDA

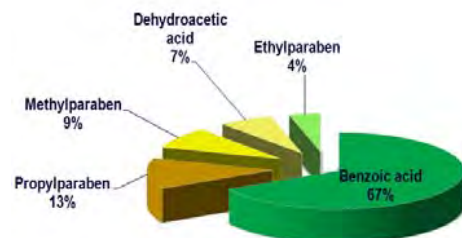


Fig. 5. Percentage of preservatives in oriental medicine preparations.

Table 5. Concentration of preservatives in oriental medicine preparations by HPLC-PDA

Sample type	Labeled preservatives			Unlabeled preservatives		
	Number of samples		Compound	Number of samples		Range Conc. ²⁾ (ppm)
	Tested	Detected		Tested	Detected	
Liquids	14	14	Benzoic acid	6	3	46~197
		3	Dehydroacetic acid			
		4	Methylparaben			
		2	Ethylparaben			
		6	Propylparaben			
Granules	-	-	-	28	11	70~1,101
Pills	3	1	Benzoic acid	17	7	89~3,802
		1	Methylparaben			
		1	Propylparaben			

¹⁾ Detected quantity of preservatives / Labeled quantity of preservatives × 100

²⁾ Concentration of preservative in sample

4. 결론

경기도내 유통되고 있는 한약 165종 366건 (국산 110건, 수입산 256건)을 대상으로 생약 등의 중금속 기준 및 잔류이산화황 기준을 적용하여 중금속과 잔류이산화황에 대한 오염 실태와 한약제제 68건을 대한약전의 일반시험법 보존제의 기준을 적용하여 보존제의 사용 실태를 조사하여 안전성을 평가하였다.

1. 한약 13종 17건(4.6%)이 중금속 기준을 초과하였다. 기준 초과 검출농도는 Pb 6.1~19.2 mg/kg, Cd 0.4~0.7 mg/kg, As 6.9 mg/kg, Hg 0.7 mg/kg 이었으며, 그 중 국산 한약은 110건 중 2건(1.8%), 수입산 한약은 256건 중 15건 (5.9%)으로 국산 한약 보다 3.3배나 많았다.
2. 한약 10종 13건(3.6%)이 잔류이산화황 기준을 초과하였다. 기준 초과 평균검출농도는 국산 338 mg/kg, 수입산 804 mg/kg으로 수입산이 국산보다 2.4배 높은 농도로 검출되었다. 특히, 중국산 구기자는 2,468 mg/kg이 검출되

어 기준의 82.3배를 초과하는 오염도를 나타내는 등 수입산의 오염도가 심각하였다.

3. 한약제제에 대한 보존제 검사결과 보존제가 표시된 17건(액제 14건, 환제 3건) 중 액제에서 3건이 dehydroacetic acid가 표시량의 48.9~ 64.1%가 검출되어 표시량 미만이었으며, 환제는 1건이 benzoic acid가 139.9%가 검출되어 표시량을 초과하였다. 보존제가 미표시된 51건(액제 6건, 과립제 28건, 환제 17건) 중 액제에서 benzoic acid 3건, dehydroacetic acid 1건이 검출되었으며, 과립제 11건과 환제 7건에서 benzoic acid가 검출되는 등 총 22건에서 보존제가 검출되어 의약품 표시사항을 위반하였다.
4. 한약에 대한 품질기준이 강화되고 있지만 그 부적합률이 높고 일부 한약의 경우 오염수준이 심각하며, 한약제제의 경우 보존제에 대한 표시사항을 위반한 제제가 많아 지속적인 모니터링과 한약제제의 보존제 적정사용에 대한 철저한 제조 및 품질 지도관리가 필요하다.

참고문헌

1. Codex Alimentarius Commission. Codex General Standard For Contaminants And Toxins In Food and Feed (codex stan 193-1995). Available from : http://www.codexalimentarius.net/download/standards/17/CXS_193e.pdf. Accessed Dec. 02, 2007.
2. Vumous-Vigyazo, L. (1981). Polyphenol oxidase and peroxidase in fruits and vegetables. *CRC Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* **15** : 49-56.
3. Kang K.J., Oh G.S., Kim H.I., Choi Y.H., Kim Y.J. and Chung Y.C. (2001). Naturally occurring of sulfur dioxide in medicinal herbs (crude drug materials) and its origin. *Korean J. Food Sci. Technol.* **33**(5) : 514-520.
4. IPCS INCHEM. Summary of Evaluation Performed by the Joint FAO/WHO Expert Commottee on Food Additives. Available from : http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_c_2215.htm. Accessed Dec. 02, 2007.
5. Walker R. (1990). Toxicology of sorbic acid and sorbates. *Food Addit. Contam.* **7** : 671-676.
6. WHO (2000). Benzoic acid and sodium benzoate. Concise International Chemical Assessment Document 26. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
7. Oishi S. (2002). Effects of propylparaben on the male reproductive system. *Food Chemical Toxicol.* **40** : 1807-1813.
8. Routledge EJ, Rarker J, Odum J, Ashby J, Sumpter JP. (1998). Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (Parabens) are estrogenic. *Toxicol. Appl. Pharm.* **153** : 12-19.
9. KFDA (2008). Notice No. 2008-76. Specification and test method for preservatives.
10. Lee MR, Lin CY, Li ZG, Tsai TF. (2006). Simultaneous analysis of antioxidants and preservatives in cosmetics by supercritical fluid extraction combined with liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* **1120** : 244-251.
11. KFDA (2009). Notice No. 2009-104. Specification and test method for heavy metals in herbal medicines.
12. Yu I.S., Kim E.H., Kim N.H., Ko S.K., Park W.H. (2004). Contents of heavy metals in commercial herbal medicines. *The Report of Seoul Metropolitan Government Research Institute of Health and Environment.* **40** : 208-223.
13. KFDA (2009). Notice No. 2009-104. Specification and test method for residual sulfur dioxide in herbal medicines.
14. Sin Y.M., Cho T.Y., Lee K.S., Kim S.H., Park H.J., Leem D.G., Lee C.H., Kim W.S., Chae K.R., Lee Y.J., Choi S.Y. (2004). Studies on the contents of occurring sulfur dioxide in herbal medicines distributed at market. *Korean J. of the Environmental Sciences.* **13**(12) : 1109-1115.
15. Park A.S., Han E.J., Park W.H., Kim E.J., Kwak J.E., Shin Y. Hong Y.J., Hwang Y.S., Lee J.M., Kim B.S., Choi B.S. (2006). Monitoring of sulfur dioxide residues in medicinal herbs. *The Report of Seoul Metropolitan Government Research Institute of Health and Environment.* **42** : 255-268.
16. IPCS INCHEM. JECFA(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) monographs. Available from : <http://inchem.org/pages/jecfa.html>. Accessed Oct. 01, 2007.
17. KFDA (2008). Notice No. 2008-56. Kind of medical preservatives and its using scopes.
18. Park E.R., Lee S.K., Hwang H.S., Mun C.S., Gwak I.S., Kim O.H., Lee K.H. (2008). Monitoring of Natural Preservative Levels in Food Products. *Korean J. Soc. Food Sci. Nutr.* **37**(12) : 1640-1646.

여 백

식품 기구·용기 중 멜라민 용출에 관한 연구

권혜정 · 최옥경 · 황선일 · 정진아 · 김윤성 · 김현주 · 이병훈 · 윤미혜 · 이정복
식품분석팀

Study on Elution of Melamine Resin Food Containers

Hye-Jung Kwon, Ok-Kyung Choi, Sun-Il Hwang, Jin-A Jeong, Yun-Sung Kim, Hyun-Ju Kim,
Byoung-Hoon Lee, Mi-Hye Yoon and Jong-Bok Lee
Food Analysis Team

Abstract : In this study, melamine was eluted on melamine resin in various conditions like elution temperature, time and solution, and migrated from melamine resin into food. When containers for children and commercial food containers was tested in the condition standing for 60 minutes after filled with water of 60℃, melamine was not detected except one sample. When it was treated in 4% acetic acid of 60℃ for 60 min, melamine was found 0.029 mg/L and 0.040 mg/L in two containers for children, on the other hand, 0.122 mg/L, 0.292 mg/L, 0.176 mg/L and 0.297 mg/L in four commercial containers. As it was stimulated in high temperature solution like water and 4% acetic acid of 95℃ for 30 min, melamine was eluted 0.230 mg/L~0.504 mg/L from seven commercial containers in water, on the other hand, 0.149 mg/L~2.601 mg/L from nine samples in 4% acetic acid. But it wasn't detected from commercial containers treated n-heptane of 25℃ for 1 hour. When commercial containers was treated microwave for 7 min, it was detected max. 3.143 mg/L in water whereas max. 5.429 mg/L in 4% acetic acid. Also there was not found melamine migrated from melamine resin into food.

Key words : Melamine, food container, acetic acid , microwave

요약 : 시중에 유통 중인 멜라민수지로 만든 어린이용 및 업소용 식품용기에서 용출온도, 용출시간, 용출용액에 따른 멜라민의 용출량을 분석하고, 용기에서 식품으로 멜라민의 이행량을 모니터링 하였다. 먼저 60℃의 물로 60분간 용출시 한 제품을 제외하고 모든 제품에서 멜라민이 검출되지 않았다. 그리고 어린이용 식기를 60℃의 4% 초산으로 30분간 용출시 두가지 제품에서 0.029 mg/L, 0.040 mg/L 수준의 멜라민이 검출되었고, 업소용 식기에서는 0.122 mg/L, 0.292 mg/L, 0.176 mg/L, 0.297 mg/L의 멜라민이 검출되었다. 그리고 업소용 식기를 95℃의 물로 30분간 용출 시 7품목에서 0.230 mg/L~0.504 mg/L이 검출되었고, 95℃의 4% 초산을 침출용액으로 용출하였을 때 9품목에서 0.149 mg/L~2.601 mg/L의 멜라민이 검출되었다. 그러나 25℃의 n-헵탄을 침출용액으로 용출하였을 때 모든 제품에서 멜라민이 검출되지 않았다. 또한 물을 침출용액으로 하여 microwave를 7분간 처리하였을 때 최고 3.143 mg/L가 검출되었고, 4% 초산으로 하였을 때에는 최고 5.429 mg/L가 검출되었다. 마지막으로 조리된 우동, 짬뽕, 자장면을 멜라민수지 용기에 담아 30분간 방치 후 microwave를 3분까지 처리하였을 때 멜라민은 식품으로 이행되지 않았다.

주제어 : 멜라민, 식품용기, 초산, 전자레인지

1. 서 론

멜라민(Melamine)은 백색의 염기성 유기화합물로 분자식은 $C_3H_6N_6$ 이며, IUPAC 명명법에

따른 정식 명칭은 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine이다¹⁾. 또한 멜라민은 시안아미드처럼 질량의 66%가 질소로 구성되어 있어 연소할 경우 질소를 다량으로 배출하기 때문에 소화기의 레진

성분으로 사용되는 것으로 알려져 있다^{2,4)}.

멜라민은 과량의 포름알데히드를 축합시켜 멜라민 포말과 Formica에 사용되는 열경화성 수지인 멜라민 수지를 만든다. 멜라민을 이용한 제품 중에는 주방조리대, 화이트보드, 옷감, 아교, 가정용품 그리고 소화기 등이 있다⁵⁾. 멜라민은 1958년 Colby와 Mesler에 의해 비단백 질성 질소원 사료로서 특허를 취득하기도 했으나, 기타 단백질원보다 가축내 가수분해가 느리고 불완전하여 1978년에 사료로서 사용이 금지되었다. 현재는 식품에 멜라민의 사용을 국제적으로 허용하고 있지 않으나⁶⁾, 2008년 중국 본토 및 홍콩 등의 일부 비도덕적인 낙농가 또는 우유 집유업자들이 우유에 포함된 단백질 농도를 질소 함량으로 하는 것을 악용하여 멜라민을 유제품에 섞어 유통하였고, 이로 인해 50,000명 이상의 소아 신장질환 환자가 발생하였다. 이들 중 이환된 12,892명의 소아들이 입원치료를 받았으며, 그 중 4명은 신장결석과 신부전으로 사망하였다⁷⁻¹⁰⁾. 이 사건으로 인하여 국민들의 멜라민에 대한 관심이 급증하면서 일상생활에서 밀접하게 사용되고 있는 멜라민 수지로 만든 가정용품에 대한 유해성 논란이 부각되고 있다. 그러나 현행 식품공전상 멜라민 수지에 대한 용출규격은 60℃의 물로 30분간 침출하였을 때 30 mg/L 이하로 규정되어 있다.

따라서 본 연구는 시중에 유통되고 있는 멜라민 수지로 만든 용기에서 용출온도, 용출시간, 용출용액에 따른 멜라민의 용출량을 측정하고, 용기에서 식품에 멜라민이 이행되는지에 대한 실태 조사를 함으로써 소비자에게 멜라민 수지 용기의 올바른 사용을 유도하는데 그 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

경기지역 대형마트에서 멜라민 수지로 만든 어린이용 식기를 6개씩 5종과 업소용으로 많이 쓰이는 중국산 멜라민 식기를 각각 27씩 10종을 구입하여 시료로 사용하였다. 또한 멜라민

용기에서 식품으로 이행되는 멜라민의 정도를 측정하기 위해 우동, 짬뽕, 자장 등 반조리식품을 각각 30인분씩 구입하여 사용하였다.

2.2. 표준품 및 시약

멜라민(2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine) 표준품은 sigma사에서 구입하여 사용하였고, 용출용액으로 물(3차 증류수), 초산(Acetic acid glacial, Merck Co., U.S.A.), n-Heptane(Wako Co., U.S.A.)을 사용하였으며 그 외 시약은 특급을 사용하였다.

2.3. 멜라민 용기의 용출조건

2.3.1. 용출용액 및 용출시간에 따른 시험용액 전처리

식품공전상 기구 및 용기·포장의 시험법 중 멜라민 수지의 용출 시험법에 준하여 60℃의 물로 30분간 용출한 시험용액과¹¹⁾, 멜라민 수지의 용출용액으로 적용되지는 않지만 60℃의 4% 초산으로 30분간 용출한 것을 시험용액으로 사용하였다. 또한 용출시간에 따른 멜라민의 용출량을 측정하기 위하여 40, 50분, 60분씩 방치한 후 시험용액으로 이용하였다. 물과 4% 초산용액으로 용출한 시험용액의 분석조건은 Table 1.과 같다.

또한 침출용액으로 n-헵탄을 용기에 가득 채워 25℃에서 1시간 방치한 후 10 mL를 취하여 감압·농축한 다음 1 N 수산화나트륨용액 200 μ L에 녹인 후 50% 아세트니트릴을 가하여 10 mL로 정용한 것을 시험용액으로 이용하였다.

Table 1. Analytical conditions of HPLC/PDA for solution eluted from water and 4% acetic acid

HPLC	HPLC/PDA, Model waters 2695/2998
Column	XTerra C18 (4.6×250 mm, 5 μ m)
Column temperature	40℃
Mobile phase	0.1M phosphoric acid (pH 3.0)
Flow rate	0.8 mL/min
Wavelength	235 nm

n-헵탄으로 용출한 시험용액의 분석조건은 Table 2.와 같다.

Table 2. Analytical conditions of HPLC/PDA for solution eluted from n-heptane

HPLC	HPLC/PDA, Model waters 2695/2998
Column	XTerra C18 (4.6×250 mm, 5 μ m)
Column temperature	40℃
Mobile phase	A : 95% Acetonitrile + Phosphoric acid 2.5 mL B : 0.25% Phosphoric acid
Gradient condition	Time(min) A(%) B(%)
	0:00 100 0
	3:00 80 20
	7:00 60 40
	10:00 40 60
	15:00 20 80
	20:00 0 100
Flow rate	1.0 mL/min
Wavelength	230 nm

2.3.2. 고온의 용출용액 및 microwave 처리에 따른 시험용액 전처리

식품공전상 기구 및 용기·포장의 용출 시험법 중 사용온도가 100℃ 이상인 검체의 경우에 적용되는 95℃의 물과 4% 초산용액을 침출용액으로 하여 각각 30분간 방치한 후 시험용액으로 사용하였다.

또한 침출용액으로 물과 4% 초산용액을 용기에 가득 채운 후 microwave(model RE-C20DV, 삼성전자)를 3분, 5분, 7분, 10분간 처리한 것을 시험용액으로 이용하였다. 시험용액의 분석조건은 Table 1.과 같다.

2.3.3. 용기에서 식품으로의 멜라민 이행량 측정

반조리식품으로 시판중인 우동, 짬뽕, 자장면을 각 제품의 레시피대로 조리하여 멜라민 수지 용기에 담은 후 30분간 방치, 30분간 방치 후 1분간 microwave 처리, 30분간 방치 후 3분간 microwave를 처리하여 식품 전량을 비이커에 옮긴 후 분쇄하여 식품공전상 불검출 기준 적용

대상 이외 식품의 시험법에 준하여 실험하였다¹²⁾. 분쇄한 시료 1 g을 정밀히 취한 후 5 mL 물과 5 mL 아세토니트릴을 넣어 잘 혼합한 후 30분간 초음파 진탕한 다음 원심분리(2600 ×G, 10분)하였다. 상등액을 취하여 0.45 μ m 멤브레인 필터로 여과한 추출액 2 mL를 미리 아세토니트릴 5 mL, 4% 개미산용액 5 mL를 차례로 흘려 활성화시킨 정제용 카트리지에 4% 개미산용액 3 mL와 함께 주입하고 이를 중력을 이용하여 유출시킨다. 이어서 아세토니트릴 5 mL, 0.2 % 디에틸아민 함유 아세토니트릴용액 5 mL를 차례로 흘린 후 2% 디에틸아민 함유 아세토니트릴용액 4 mL로 용출하였다. 용출액 2 mL를 50℃에서 질소로 건조한 후 잔류물에 물 1 mL를 가하여 녹인 것을 Table 3.의 조건으로 분석 하였다.

Table 3. Analytical conditions of HPLC/PDA for migration test of melamine resin containers

Column	XTerra C18 (4.6×250 mm, 5 μ m)
Mobile phase	D.W. add citric acid 1.92 g and octanesulfonic acid 2.16 g : Acetonitrile = 85:15
Wavelength	240 nm
Flow rate	0.8 mL/min
Inj. volume	10 μ L

3. 결과 및 고찰

3.1. 용출용액 및 용출시간에 따른 멜라민 용출량

어린이용 식기를 60℃의 물을 침출용액으로 하여 30분간 침출하였을 때 Table 4.와 같이 한 제품을 제외하고 멜라민은 검출되지 않았으며, 60℃의 4% 초산으로 30분간 침출하였을 때 두 제품에서 0.029 mg/L, 0.040 mg/L의 멜라민이 검출되었다. 업소용으로 쓰이는 멜라민 식기에서는 60℃의 물을 침출용액으로 30분간 용출하였을

때 Table 5.와 같이 모든 제품에서 멜라민이 검출되지 않았으며, 60℃의 4% 초산을 침출용액으로 하여 30분간 용출시 3개의 제품에서 0.135 mg/L~0.377 mg/L 수준의 멜라민이 용출되었다. 본 연구에서 물을 침출용액으로 연구

에서 물을 침출용액으로 하는 것보다 4% 초산을 침출용액으로 하였을 때 더 많은 양의 멜라민이 용출되는 것을 확인할 수 있었다. 한편 25℃의 n-헵탄을 침출용액 하였을 때에는 모든 제품에서 멜라민이 검출되지 않았다.

Table 4. The quantitative analysis of melamine eluted from containers for children

Unit : mg/L

Conditions (Solution / time / temp.)	Sample No.				
	1	2	3	4	5
water / 30 min / 60℃	ND ¹⁾	0.005	ND	ND	ND
water / 60 min / 60℃	0.027	ND	ND	ND	ND
4% acetic acid / 30 min / 60℃	0.040	ND	ND	0.029	ND

¹⁾Not detected

Table 5. The quantitative analysis of melamine eluted from commercial containers

Unit : mg/L

Conditions (Solution / time / temp.)	Sample No.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
water / 30 min / 60℃	ND ¹⁾	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
water / 40 min / 60℃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
water / 50 min / 60℃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
water / 60 min / 60℃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4% acetic acid / 30 min / 60℃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.377	0.135	0.264	ND
4% acetic acid / 40 min / 60℃	ND	0.151	ND	0.124	ND	0.185	0.301	0.135	0.419	0.220
4% acetic acid / 50 min / 60℃	ND	0.129	ND	0.131	ND	0.579	0.401	ND	0.489	ND
4% acetic acid / 60 min / 60℃	ND	0.122	ND	ND	ND	ND	0.292	0.176	0.297	ND
n-heptane / 60 min / 25℃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

¹⁾Not detected

물을 침출용액으로 하여 용출시간에 따른 멜라민의 용출량을 분석하였을 때 모든 제품에서 불검출로 변화를 보이지 않았다. 그러나 60℃의 4% 초산을 침출용액으로 하여 40분, 50분, 60분간 용출시 40분에서는 불검출~0.419 mg/L, 50분에서는 불검출~0.579 mg/L, 60분에서는 불검출~0.297 mg/L의 멜라민이 용출되었다. 그러나 용출시간을 30분에서 60분으로 증가하였을 때 뚜렷한 증가추세는 보이지 않았다. 그러나 모든 제품에서 현행 멜라민 용출규격인 30 mg/L 보다 훨씬 낮은 수준으로 검출되었다.

3.2. 고온의 용출용액에 따른 멜라민 용출량

어린이용 및 업소용 식기를 95℃의 물로 30분간 용출하였을 때 Fig. 1.과 같은 결과를 보였다. 어린이용 식기에서는 0.052 mg/L~0.241 mg/L이었고, 업소용 식기에서는 10종 중 7종에서 0.230 mg/L~ 0.504 mg/L 수준의 멜라민이 용출되었다.

한편 95℃의 4% 초산으로 30분간 용출하였을 때 물을 용출용액으로 하였을 때보다 더 많은 9종의 제품에서 0.149 mg/L~2.601 mg/L의

멜라민이 용출되었다. 이는 멜라민 수지의 용출규격인 30 mg/L 보다는 낮은 수준이지만 한개의 제품에서 영유아용 제품을 제외한 모든 식품 및 식품첨가물 기준인 2.5 mg/kg 보다 높게 검출되었다. 그러므로 고온의 산성식품은 멜라민 수지로 만든 식기를 사용하지 않는 것이 좋을 것으로 사료된다.

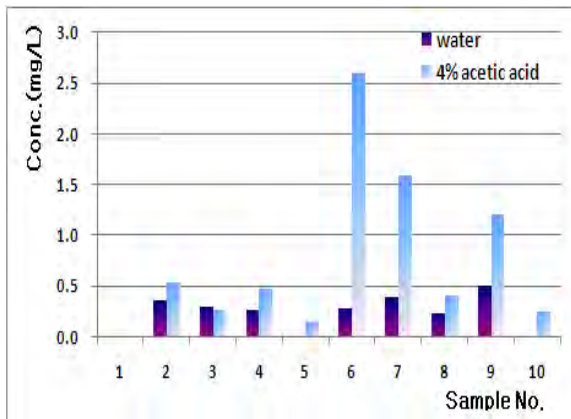


Fig. 1. Melamine comparison eluted from water and 4% acetic acid of 95°C for 30 min.

3.3. Microwave 처리에 따른 멜라민 용출량

물을 침출용액으로 사용하여 용기에 가득 채운 후 microwave에 3분, 5분, 7분, 10분간 각각 처리하였을 때 Table 6.과 같은 결과를 얻었다. 3분 처리시 4종류의 제품에서 0.042 mg/L~0.119 mg/L, 5분 처리시 5종류에서 0.109 mg/L~1.312 mg/L, 7분 처리시 7종류에서 0.056 mg/L~2.510 mg/L,

10분 처리시 9종류에서 0.071 mg/L~3.143 mg/L의 멜라민이 용출되었다. 이에 비하여 4% 초산용액을 침출용액으로 사용하였을 때 3분간 처리 4종류에서 0.020 mg/L~ 0.102 mg/L, 5분 처리시 7종류에서 0.027 mg/L~2.032 mg/L, 7분 처리시 9종류에서 0.029 mg/L~5.429 mg/L의 멜라민이 용출되었다. Microwave로 처리하였을 때에도 물을 침출용액으로 하였을 때보다 4% 초산을 침출용액으로 하였을 때 더 많은 양의 멜라민이 용출되었다. 또한 용출되는 멜라민의 양은 microwave의 처리시간이 길어질수록 증가하는 추세를 보였다. Microwave의 처리시 멜라민 수지에서 용출되는 멜라민의 수준은 용출규격인 30 mg/L 보다는 낮은 수준이나 식품의 기준을 적용하였을 때 무시할 수준이 아니라 사료된다. 따라서 멜라민 수지 사용시 microwave의 사용을 자제하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

3.4. 식품으로의 멜라민 이행량

반 조리식품으로 시판중인 우동, 짬뽕, 자장면을 제품의 레시피대로 조리하여 멜라민 용기에 담은 후 30분간 방치, 30분간 방치 후 1분간 microwave 처리, 30분간 방치 후 3분간 microwave 처리하여 식품으로의 이행량을 측정 한 결과 90건의 모든 제품에서 멜라민이 검출되지 않았다.

Table 6. The quantitative analysis of melamine for containers treated microwave

Conditions (Solution / time)	Sample No.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
water / 3 min.	ND ¹⁾	ND	ND	0,042	ND	0,044	0,058	ND	0,119	ND
water / 5 min.	ND	ND	0,109	0,294	ND	0,829	0,101	ND	1,312	ND
water / 7 min.	ND	0,223	0,412	0,562	ND	2,510	0,563	ND	2,142	0,056
water / 10 min.	ND	0,303	0,505	0,775	0,080	1,196	1,823	0,071	3,143	0,242
4% acetic acid / 3 min.	ND	ND	ND	0,034	ND	0,02	0,102	ND	0,057	ND
4% acetic acid / 5 min.	ND	0,042	0,100	0,619	ND	0,479	0,480	ND	2,032	0,027
4% acetic acid / 7 min.	ND	0,288	0,71	0,636	0,802	3,927	1,870	0,029	5,429	0,202

¹⁾Not detected

4. 결 론

어린이용 식기 5종과 업소용으로 쓰이는 멜라민 식기 10종을 구입하여 용출온도, 용출시간, 용출용액에 따른 멜라민의 용출량을 분석하고, 멜라민 용기에서 조리식품으로의 멜라민 이행량을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 어린이용 및 업소용 식기를 60℃의 물을 침출용액으로 하여 30분간 용출시 한 제품을 제외하고 멜라민은 검출되지 않았다. 한편 60℃의 4% 초산을 침출용액으로 하였을 때 어린이용 식기에서는 두 제품에서 0.029 mg/L~0.040 mg/L 수준의 멜라민이 용출되었고, 업소용 식기에서는 세가지 제품에서 0.135 mg/L~0.377 mg/L의 멜라민이 용출되었다. 또한 n-헵탄을 침출용액으로 하여 용출시 모든 제품에서 멜라민은 검출되지 않았다. 물을 침출용액으로 하여 용출시간에 따른 멜라민의 용출량은 불검출로 변화를 보이지 않았으며, 4% 초산으로 침출시 용출시간을 30분에서 60분으로 증가하였을 때 물을 침출용액으로 하였을 때와 비교하여 높은 수준의 멜라민이 검출되었으나 뚜렷한 차이는 보이지 않았다.

2. 업소용 식기를 95℃의 물을 침출용액으로 하여 30분간 용출하였을 때 7종류에서 0.230 mg/L ~0.504 mg/L의 멜라민이 용출되었고, 95℃의 4% 초산을 침출용액으로 사용하였을 때 9종에서 0.271 mg/L~2.601 mg/L의 멜라민이 용출되었다.

3. 물과 4% 초산을 침출용액으로 3분 5분, 7분, 10분간 microwave를 처리하였을 때 물을 침출용액으로 하였을 때보다 4% 초산을 침출용액을 하였을 때 더 많은 양의 멜라민이 검출되었으며, microwave의 처리 시간이 증가할수록 용출되는 멜라민 양은 증가하는 추세를 보였다.

4. 우동, 짬뽕, 자장면을 조리하여 멜라민 용기에 담은 후 30분간 방치, 30분간 방치 후 1분간 microwave 처리, 30분간 방치 후 3분간 microwave 처리하여 식품으로의 멜라민 이행량을

측정한 결과 식품으로 멜라민이 이행되지 않았다.

본 연구결과를 종합하여 볼 때 고온의 산성 식품을 멜라민 수지로 만든 용기에 담지 않는 것이 좋으며, 멜라민 용기에 담은 음식을 데우기 위하여 microwave를 처리하지 않는 것이 좋을 것으로 사료된다. 소비자들이 앞의 두가지 주의사항만 준수한다면 멜라민 식기 사용은 크게 우려할 수준은 아니라고 사료된다.

참고문헌

1. ChemIDplus Lite. Melamine. RN:108-78-1. United States National Library of Medicine.
2. Committee for veterinary medicinal products. Cyromazine. The European Agency for the Evaluation Medical Products-Veterinary medicines and Inspections, EMEA / MRL / 770 / 00 - FINAL, January 2001. <http://www.emea.europa.eu/pdfs/vet/mrls/077000en.pdf>
3. FAO reprot. cyromazine(169). FAO. <http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/Download/92/Cyromazi.PDF>
4. Lori, O., Lim, Susan, J.S., Kenneth, D.S. and John, P.T(2006). Disposition of cyromazine in plants under environmental conditions. *J Agric Food Chem*, 38, pp. 860-864
5. 이후장 (2009). 멜라민의 독성 및 공중보건상의 위해. *한국수의공중보건학회*, 33(2), pp. 123-130.
6. 오창환 (2009). WHO 내용일일섭취량을 고려한 우리나라 영유아 어린이의 식품을 통한 멜라민 노출 및 위해 평가, *한국유가공기술과학회지* 27(1), pp.1-12.
7. Xin H. and Stone R. (2008). Tainted milk scandal:Chinese probe unmasks high-tech adulteration with melamine. *Science*. 322 :1310-1.
8. Parry J (2008). Contaminated infant formula sickens 6200 babies in China. *BMJ*. 337:a1738
9. Parry J(2008). China's tainted infant formula sickens nearly 13,000 babies. *BMJ*. 337:a1802

10. Burns K(2007). Researchers examine contaminants in food, deaths of pets. *J Am Vet Med Assoc.* 231:1636-8
11. 식품의약품안전청(2008).식품공전, 제7. 기구 및 용기·포장의 기준규격, pp 7-2-3 ~7-3-3-1.
12. 식품의약품안전청(2009).식품의약품안전청 고시 제 2009-7호. 식품의 기준 및 규격 일부개정고시.

여 백

경기떡 “모닝메이트”에 함유된 폴리페놀 성분 및 총 함량 분석

김대환 · 박용배 · 김기철 · 정홍래 · 김중범 · 강석호 · 윤미혜 · 이정복
보건연구기획팀

Quantitative analysis of Total Polyphenol in Gyeonggi-Tteok “Morning Mate”

Dae-Hwan Kim, Yong-Bae Park, Ki-Cheol Kim, Hong-Rae Jung, Jung-Beom Kim, Suk-Ho Kang,
Mi-Hye Yoon, Jong-Bok Lee
Health Research and Planning Team

Abstract : The "Morning Mate" for a tteok industrial activation and rice consuming promotion is the premium rice cake brand which Gyeonggi-Do made. This study was conducted to analyze contents of total polyphenol of 19 Gyeonggi-tteok. Polyphenol compounds represent a secondary metabolites widely in nature with a variety of functions in human health. Also, polyphenol can counteract cancer cell growth, as well as promote antioxidant, anti-inflammatory, and vascular activities. One of the general most important of those function is the anti-oxidants. The polyphenol contents of tteok were ranged from 19 mg to 61 mg per 100 g. Duteob-sulki contained the highest total polyphenol content (61 mg, naringenin eq./100 g) and youngyang-chaltteok contained the second highest polyphenol content(59 mg, naringenin eq./100 g) among these Gyeonggi-tteok “Morning Mate”. and tteok contains various polyphenol including coumarin, cyanidin, epicatechin, ferulic acid, genistein, kaempferol, luteolin, myricetin, pelargonidin, quercetin. Therefore, traditional tteok could be good sources for functional foods due to their strong anti-oxidants.

Key Words : Traditional Food, Tteok, Morning mate, Polyphenol, Anti-oxidants

요약 : “모닝메이트”는 경기도가 떡 산업 활성화와 쌀 소비촉진을 위해 만든 프리미엄 떡 브랜드로, 본 연구에서는 대표적인 19종의 떡을 선정하여 폴리페놀 분석을 수행하였다. 폴리페놀은 식물의 이차대사산물로 자연계에 널리 분포하며, 여러 생리 활성을 갖는 성분으로 암세포의 생장억제, 항산화, 항염 그리고 심혈관 질환을 개선하는 기능과 활성산소를 억제하여 노화 등을 방지하는 항산화 효과 등이 알려져 있다. 19종의 떡에 들어있는 폴리페놀 함량은 19 ~ 61 mg, naringenin eq./100 g 의 범위를 보였으며, 폴리페놀 함량이 높은 떡은 두툼설기와 영양찰떡이며, 각각 61, 59 mg, naringenin eq./100 g 로 확인 되었다. 떡에 들어있는 개별 폴리페놀의 분석 결과 쿠마린, 시아니딘, 에피카테킨, 페루릭산, 제니스테인, 캄페롤, 루테올린, 마이리세틴, 펠라고니딘, 퀘르세틴 등이 함유되어 있었다. 그러므로, 전통식품 떡은 폴리페놀을 함유하여, 항산화(항노화) 효과를 갖는 기능성 식품이었다.

주제어 : 전통식품, 떡, 모닝메이트, 폴리페놀, 항산화

1. 서 론

전통식품은 그 나라의 문화와 정서가 녹아

있는 고유의 음식이다. 그 중 떡은 한국의 대표적인 전통식품 중 하나로 그 유래는 청동기 시대로 거슬러 올라가며, 농경이 전개된 시기부터

떡을 만들어 섭취하였음을 추측할 수 있는 유물들이 출토되었다¹⁾. 이렇게 우리 역사와 함께 한 떡은 전통 행사와도 많은 관련이 있다. 정월 초하루에는 흰떡으로 떡국을 끓이고, 이월 초하루 중화절에는 노비송편을, 삼월삼짇날에는 두견화전, 사월초파일에는 느티떡, 오월단오에는 수리취절편, 유월유두에는 떡수단, 추석에는 송편, 구월구일 중구절에는 구화전, 음력 시월에는 시루떡을 하여 고사를 드리고 동네 이웃과 나눠 먹었으며, 10살이 되는 해까지 매년 수수떡을 만들어 먹으며 액운을 물리치는 등의 풍습이 있었다¹⁾. 또한 어른의 생신, 회갑, 아기의 백일, 첫돌, 생일, 관례, 혼례, 제사 등에도 빠지지 않고 만들어 먹는 등 하나의 문화로 자리 잡았다. 우리 생활에 밀접하게 자리 잡은 떡은 천연 재료의 조화를 통해 맛과 멋을 내기 때문에 많은 영양소를 지니고 있다. 떡을 구성하는 주재료인 쌀과 함께 부재료로 다양한 야채, 과일, 견과류 등의 농산물을 사용하기 때문에 풍부한 영양소를 함유하고 있다. 필수 영양소의 함량을 살펴보면 주재료인 쌀에는 탄수화물이, 부재료 중 밤·대추·호두·잣·땅콩·호박씨 등의 견과류에서는 지방이, 사과·감·유자·딸기·호박·비트·시금치·당근 등 채소류와 과일류에서는 비타민과 무기질이, 콩·팥·녹두·완두콩 등의 두류에서는 단백질 등이 다량 함유되어 있다²⁾. 또한 모든 재료에는 필수 영양소 외에 antocyanin이나 flavonoid 등의 polyphenol 성분도 함유하고 있다.

Polyphenol은 식물의 이차대사산물 중 하나로, 지금까지 약 10,000여종 이상이 알려져 있으며, 식물에서 다양한 기능이 밝혀져 있다³⁾. 대표적인 종류인 antocyanin이나 flavonoid는 주로 식물의 색을 내는 색소성분에 관여하지만, UV와 같은 외부 스트레스로부터 식물조직을 보호하기도 하며⁴⁾ 식물과 미생물, 식물과 곤충의 신호전달 물질로도 이용된다⁵⁾. 식물에게 유용한 성분인 polyphenol은 인체에도 유용한 생리활성을 갖는다. 그 효과는 항산화, 항염, 항암, 항알러지, 면역력 증강과 같은 다양한

기능들이 밝혀졌으며, 그에 따른 지속적인 연구가 진행 중이다⁶⁾.

Polyphenol의 구조는 하이드록시기(OH-)를 2개 이상 갖고 있는 다가 phenol 구조로 phenol ring을 갖고 있다. 이로 인하여 phenol 화합물의 인체 유해성 때문에 polyphenol도 유해 화합물이라 오해할 수 있지만, 전체적인 구조를 보면 단분자인 phenol ring과는 전혀 다른 구조를 갖기 때문에 인체에 미치는 영향은 크게 다르다. Polyphenol의 유효 생리활성 중 가장 보편적이며, 주목을 받는 것이 항산화 활성이다⁷⁾. 항산화 활성이란 생체내 해로운 활성산소를 억제하는 작용으로, 활성산소는 섭취한 음식을 소화시켜 에너지를 만들거나, 내부에 침입한 세균이나 바이러스를 없애는 과정, 격렬한 운동, 스트레스 등에 의해서 생긴다. 이렇게 만들어진 활성산소는 우리몸의 세포와 DNA를 파괴하며, 노화의 진행이나 성인병의 발생과 관계가 있다. 최근의 질병양상을 보면 영양결핍보다는 항산화능력과 관련된 만성질환이 주를 이루기 때문에 항산화제인 polyphenol에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 polyphenol을 함유한 전통 식품에 관한 연구는 미흡하기 때문에, 천연 농산물만을 이용해 만드는 전통식품 떡에 대한 연구가 필요하다. 떡의 맛과 멋을 내기위한 재료 중에는 약으로도 쓰이는 재료들이 있으며, 약리활성 중 일부는 고유의 polyphenol 성분에 기인한다. 떡의 색을 내는데 사용하는 재료들을 살펴보면 붉은 색은 오미자·딸기·백년초·비트 등을, 보라색은 포도·적채·팥을, 노란색은 단호박·치자르, 초록색은 녹차·쑥·시금치·뽕잎을, 검정색은 흑임자·흑미·서리태 등을 사용한다⁸⁾. 이와 같이 떡은 다양한 농산물을 이용해 만드는 식품인 만큼 떡의 소비 증가는, 농산물의 소비증가로 이어지고, 농촌경제 및 지역경제 활성화로 우리 농촌에 활력을 줄 것이다. 식품의 부가가치는 농산물과 비교하면 상당히 높은 편으로, 쌀 10 kg은 약 2만원이지만, 이 쌀로 밥을 지어 팔면 10만원이 되고, 떡을 만들어 팔면 13만원이 넘는 가격으로 팔

수 있으므로⁹⁾, 부가가치가 높게 창출 될 수 있다. 현재 정부에서는 부가가치가 높은 전통식품산업 육성의 필요성을 인식하고, 많은 지원책을 만들고 있으며, 경기도에서도 전통산업육성을 위한 많은 지원방안을 마련하고 있으며, 그 일환으로 국내 쌀 산업의 위기에 대한 불안을 해소하여, 쌀 소비 촉진을 통한 농촌경제를 살리기 위해 G마크 경기미로 만든 우리떡 브랜드 ‘모닝메이트’를 만들어, 2008년 11월에 브랜드 선포식을 갖고 공식 판매를 시작하였다.

따라서 본 연구는 경기도가 만든 프리미엄 떡 브랜드 “모닝메이트”에 함유된 polyphenol 연구를 통하여 전통식품 떡의 우수성에 대한 정보를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 검체구입 및 표준재료확인

모닝메이트 사업단의 협조를 통해 19종의 떡을 공급받아 실험하였으며, 실험의 오차를 최소화하기 위해 같은 검체를 3곳에서 구입하여 실험하였다. 떡의 표준재료함량은 구입처를 통하여 재확인하였으며, 표준재료의 함량은 table 1에 나타내었다.

2.2. 폴리페놀 분석

2.2.1. 검체 전처리

검체는 시료건조기(loofen lf-H1, Korea)를 이용하여, 42℃상에서 16시간 건조 후 곱게 분쇄하였고, 즉시 -20℃상에서 보관하며 실험하였다. 추출을 위해서 분쇄된 시료 1g을 취하여 80% methanol 20 mL과 2N HCl 20μL를 넣어 혼합 후 40℃의 incubator에서 10분간 정치하였다. 이 후 세포벽을 파괴하기 위해 ultrasonicator(Branson2510, USA)를 사용하여 40℃에서 5분간 sonication 후 빛을 차단한 상태로 상온에서 200 rpm의 속도로 4시간동안 교반하였다¹⁰⁾. 교반 한 시료는 0.2 μm pore size의

syringe filter(Whatman, USA)를 이용하여 filtering 후 즉시 -4℃상에서 보관하였으며, 2시간 이내에 함량 분석실험을 완료하였다.

2.2.2. 폴리페놀 함량 분석

폴리페놀 함량 분석을 위해서는 Folin-Denis 법을 응용하여 사용하였다¹¹⁾. 추출용액 50 μL와 Folin- Ciocalteu(Sigma, USA) 용액 25 μL 및 물 500 μL를 넣어 조심스럽게 섞은 후 빛을 차단한 상태로 5분간 정치 후, 20% sodium carbonate 용액(Bio Basic, USA)을 75 μL 첨가 후 약 2초간 vortexing 하여 상온에 1시간 동안 정치하였다. 검량선은 naringenin(Sigma, USA)를 사용하여 작성하였으며, 최종농도가 0, 25, 50, 100, 200 μg/mL이 되도록 하였다. 함량 측정에 사용한 기기는 Spectramax M2 (Spectramax, USA)를 사용하였으며, 700 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다.

2.2.3. 제조 과정 중 Polyphenol 이행율

떡 제조 과정 중의 파괴되는 polyphenol 함량을 알아보기 위하여 생물 단호박과 떡 제조 공정과 동일하게 썬 단호박에 대하여 polyphenol 함량 비교 분석을 실시하였다.

2.3. 폴리페놀 개별성분의 정성 분석

전처리 과정이 끝난 추출 용액을 centrifuge vacuum concentrator(Biotron, USA)를 이용하여 농축 후 methanol로 용해 시켜 HPLC분석을 실시하였다. HPLC(Agilent, USA)에 사용된 detector는 photo diode array(PDA)이며, antocyanin은 520 nm, flavonoid는 320 nm의 파장으로 흡광도를 측정하였다. Column은 Phenomenex Luna C18 (5 μm particle size, 4.6 mm X 15.0 cm ; phenomenex, USA)를 이용하였으며, 이동상은 0.2% TFA가 들어간 acetonitrile을 사용하였다. 유속은 분당 0.5 mL이었으며, 분석조건은 10% acetonitrile 0분, 15%, acetonitrile 20분, 18% acetonitrile 30분, 35% acetonitrile 50분, 90% acetonitrile 60분이었다. Antocyanin 표준용액은

Table 1. Contents and source ratio of Gyeonggi-Tteok “Morning Mate”

Dividing of Tteok	name	Contents
SulKi	Dangeun-Sulki	Rice(80%), Carrot(20%)
	Duteob-Sulki	Rice(75%), Citron(10%), Jujube(5%), Cinamon(1%), Honey(2%), Chest nut(2%), Pinenut(2%), Walnut(3%)
	Ddalki-Sulki	Rice(80%), Strawberry(20%)
	Hobak-Sulki	Rice(80%), Sweet Pumpkin(20%)
Songpyun	Ssook-Songpyun	Rice(85%), Mugwort(10%), Sesame(5%)
	Hobak-Songpyun	Rice(85%), Sweet Pumpkin(10%), Sesame(5%)
	Heugmi-Songpyun	Rice(85%), Black Rice(10%), Sesame(5%)
Jeungpyun	Sagua-Jeungpyun	Rice(80%), Apple(10%), Rice Wine(5%)
	Ssook-Jeungpyun	Rice(80%), Mugwort(10%), Rice Wine(5%)
	Odi-Jeungpyun	Rice(80%), Mulberry(10%), Rice Wine(5%)
	Hobak-Jeungpyun	Rice(80%), Sweet Pumpkin(10%), Rice Wine(5%)
	Heugmi-Jeungpyun	Rice(80%), Black Rice(10%), Rice Wine(5%)
Garaetteok	Dangeun-Garaetteok	Rice(90%), Carrot(10%)
	Ssook-Garaetteok	Rice(90%), Mugwort(10%)
	Hobak-Garaetteok	Rice(90%), Sweet Pumpkin(10%)
	Heugmi-Garaetteok	Rice(80%), Black Rice(20%)
Chaltteok	Youngyang-chaltteok	Glutinous Rice(80%), Chestnut(2%), Jujube(2%), Black Bean(5%), Sweet Pumpkin(5%), Red Bean(2%), Black Sesame(1%), Green Bean(3%)
	Jagguri-danja	Glutinous Rice(80%), Mugwort(5%), Red Bean(5%) Pine Nut(4%), Walnut(4%), Honey(2%)
Rice Cake	sweet potato-rice cake	Rice(75%), Sweet Potato(20%), Sweet Pumpkin(5%)

cyanidin, pelargonidin (Fluka, USA)을, flavonoid 표준용액은 coumarin epicatechin, ferulic acid, genistein, kaempferol, luteolin, myricetin, quercetin (Sigma, USA)을 구입하여 methanol에 녹여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 떡의 종류별 폴리페놀 함량

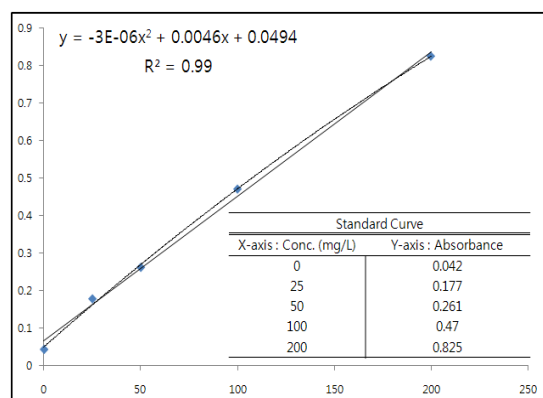


Fig. 1. Standard curve using naringenin

Table 1은 19종의 실험에 사용한 떡의 표준재료함량을 나타낸 것이다. 떡은 기본적으로 쌀을 주재료로 사용하지만, 부재료로 다양한 농산물들이 첨가된다. 떡은 표준조리법 확립이 어렵기 때문에, 조리자 별, 시기 별로 첨가되는 부재료의 함량이 상이할 수 있지만, 실험에 사

용한 떡은 규격화하여 생산하였으므로, 재료의 종류 및 함량에는 큰 차이가 없었다. 전체적인 함량비를 보면 쌀을 제외한 떡의 부재료는 전체 재료의 30%이하로 사용되었으며, 설기류의 경우 찰떡류인 가래떡보다 부재료의 함량이 2배 이상 높았다. 이는 찌는 과정만 있는 제조과정 때문에 더 많은 부재료가 첨가되어야 원하는 색을 낼 수 있기 때문이다. 송편의 경우는 색을 내는 부재료외에 고물이 추가되며 실험에는 깨고물을 사용한 송편을 사용하였다. 증편은 다른 떡과는 다르게 막걸리를 넣어 수 시간 발효시켜 만드는 떡으로 독특한 향미와 식감을 갖고 있으나 일반적인 떡의 재료 및 함량과는 큰 차이가 없었다. 가래떡은 쌀의 함량이 90%이상으로 다른 떡에 비하여 주재료의 함량이 높았다.

떡의 주재료는 쌀이지만, 폴리페놀 함량 중 쌀의 주 polyphenol 성분인 ferulic acid가 차지하는 비중은 많지 않다. 이는 쌀겨부분에 많은 ferulic acid가 도정과정에서 제거되기 때문이다¹²⁾. 그래서, 쌀겨가 남아있는 현미는 polyphenol 함량이 백미의 2배 이상이기 때문에 현미를 이용한 떡의 경우에는 쌀에서 유래한 polyphenol의 함량비가 높다. 또한 antocyanin이 많이 들어있는 흑미를 사용하는 떡의 경우도 쌀에서 유래하는

polyphenol 함량이 높다. 그러나 일반적인 떡의 polyphenol 함량은 부재료에서 유래하기 때문에, 부재료의 함량비가 높은 떡에서 높은 polyphenol 함량을 보였다. Polyphenol 함량분석을 위한 검량선은 naringenin을 이용하여 작성하였으며, R^2 값은 0.99를 나타냈다(Fig. 1.). Fig. 2는 실험결과에 따른 19종 떡의 폴리페놀 함량을 나타낸 것이다.

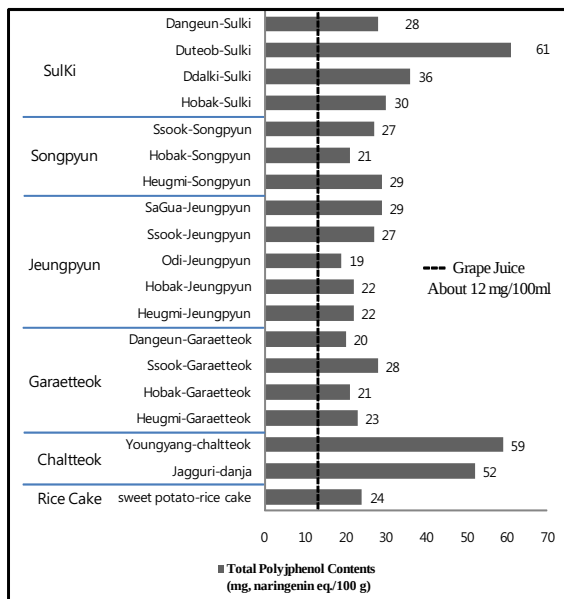


Fig. 2. Contents of total polyphenol in Gyeonggi-Tteok "Morning Mate"

각 떡의 polyphenol 함량은 앞서 설명한 바와 같이 찌서 만드는 떡의 일종인 설기류에서 평균 39 mg/100g 으로 비교적 높은 함량을 보였으며, 이 중 부재료의 함량비가 높은 두텁설기와 모듬영양찰떡이 각각 61 mg, 59 mg / 100 g 으로 가장 높은 함량을 보였다. 이는 유자, 대추, 팔랑금 등의 부재료가 많이 들어있기 때문으로 사료된다. Polyphenol 함량 비교는 건강음료라 널리 알려진 포도주스를 사용하였으며, 포도주스의 polyphenol 함량은 평균 12 mg/100 mL 이었다¹³⁾. 유색 가래떡의 경우에는 포도주스의 2배 이상인 20 ~ 28 mg/100 g의 polyphenol 함량을 나타내었다.

떡 제조과정 중의 폴리페놀 이행율을 알아보기 위한 실험은 부재료로 많이 사용하는 호박을 이용하여 실시하였다. 실험결과 찌는 과정 중의 polyphenol 유실은 7% 내외로 대부분의 polyphenol은 떡을 만드는 과정에서 그대로 이행됨을 확인하였다.

3.2. 떡에 들어있는 개별 폴리페놀

떡은 다양한 농산물이 99% 이상 첨가 되어 만들어지며, 부재료로 사용되는 농산물에 따라 다종, 다량의 polyphenol이 함유되어 있다. Table 2에 나타낸 바와 같이 모든 떡에서는 쌀에서 유래된 ferulic acid가 들어 있었으며, 부재료에서 유래하는 다양한 polyphenol을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 확인한 polyphenol은 식물에 존재하는 대표적인 성분으로 antocyanin 2종, flavonoid 8종, 총 10종이었으며, 실험을 통해 쌀 등의 부재료에서 유래하는 polyphenol이 제조과정에서 파괴되지 않고 떡에 이행됨을 알 수 있었다. 그러나 분석하지 못한 미량의 다른 polyphenol 성분들도 있을 것으로 예상 되므로 떡을 섭취하여 얻을 수 있는 polyphenol은 table 2보다 훨씬 다양 할 것으로 사료된다. Polyphenol은 많은 종류가 있는 만큼 사람에게 미치는 생리활성 효과도 다양하다. 예로부터 치료 및 예방 등에 사용되었던 약초들의 효능 중 상당수가 polyphenol에 의한 것으로, 10종의 polyphenol도 table 3에 나타 낸 바와 같이 다양한 인체생리활성들을 갖고 있었다¹⁴⁻¹⁹⁾. 실험을 통해 분리된 polyphenol은 모두 활성산소를 억제하는 효과를 가지고 있었으며, 대부분이 암세포의 성장을 억제하는 기능을 보였고, 심혈관질 환, 비만 등의 성인병에도 효과가 확인되었다. 이 중 genistein은 여성호르몬 대체효과가 있어, 갱년기 여성에게는 phytoestrogen으로써 효과가 클 것으로 사료된다. 최근의 연구에 따르면 과일 등의 polyphenol 함유량은 분해추정이 어려운 세포벽에 들어있는 것까지 합치면 더욱 많다고 한다.²⁰⁾ 즉, 떡에는 실험을 통해 밝혀진 polyphenol 함량보다 훨씬 많고 다양한 polyphenol이 함유되어 있을 것이다.

미국 정부에서는 건강을 위해 하루에 노랑, 빨강, 초록, 흰색, 검정의 5가지 색의 음식을 섭취하자는 5 a day운동을 전개해 큰 호응을 얻고 있다. 이는 polyphenol을 골고루 섭취하는 것이 얼마나 건강에 중요한가를 보여주는 예이지만, 현실적으로 바쁜 현대인들이 하루에 다섯가지 색의 과일이나 야채를 챙겨먹기란 쉽지 않다. 하지만 전통식품인 떡을 이용한다

Table 2. Polyphenol compounds in Gyeonggi-Tteok "Morning Mate"

Dividing of Tteok	name	Respective Polyphenol
SulKi	Dangeun-Sulki	Ferulic acid, Kaempferol, Luteolin,, Quercetin
	Duteob-Sulki	Ferulic acid, Genistein
	Ddalki-Sulki	Cyanidin, Ferulic acid, Pelargonidin, Quercetin
	Hobak-Sulki	Ferulic acid, Luteolin
Songpyun	Ssook-Songpyun	Coumarin, Ferulic acid
	Hobak-Songpyun	Ferulic acid, Luteolin
	Heugmi-Songpyun	Cyanidin, Ferulic acid
Jeungpyun	SaGua-Jeungpyun	Cyanidin, Epicatechin, Ferulic acid, Quercetin
	Ssook-Jeungpyun	Coumarin, Ferulic acid
	Odi-Jeungpyun	Cyanidin, Ferulic acid
	Hobak-Jeungpyun	Ferulic acid, Luteolin
	Heugmi-Jeungpyun	Cyanidin, Ferulic acid
Garaetteok	Dangeun-Garaetteok	Ferulic acid, Kaempferol, Luteolin,, Quercetin
	Ssook-Garaetteok	Coumarin, Ferulic acid
	Hobak-Garaetteok	Ferulic acid, Luteolin
	Heugmi-Garaetteok	Cyanidin, Ferulic acid
Chaltteok	Youngyang-chaltteok	Ferulic acid, Genistein, Luteolin
	Jagguri-danja	Coumarin, Ferulic acid, Genistein
Rice Cake	sweet potato-rice cake	Ferulic acid, Luteolin, Myricetin

면 이를 해결 할 수 있다. 떡은 다양한 농산물을 이용하여 만들 수 있고, 간편하게 즐길 수 있기 때문이다. 이미 떡에 들어가는 재료들의 색은 5가지 이상이다. 한국에서는 전통식품인 떡의 섭취를 장려하는 것으로도, 5 a day 운동

이상의 효과를 얻을 수 있는 것이다. 인스턴트에 길들여진 현대인들에게 떡의 섭취는 다양한 맛과 함께 많은 영양소를 제공하여 건강에 큰 도움을 줄 것이다.

Table 3. Polyphenol compounds and their effects on human health.

Polyphenol compounds	Effects On Human Health
Coumarin	Antioxidant, Anti-inflammatory activity , Anti-Bacterial
Cyanidin	Antioxidant, Reduce risk of cardiovascular diseases, Inhibition development of obesity and diabetes
Epicatechin	Antioxidant, Reduce risk of stroke, heart failure, cancer and diabetes
Ferulic Acid	Antioxidant, Antitumor activity against cancer, Reduce lipid levels of serum in blood
Genistein	Antioxidant, Prevention of cancer, Effect like estrogen
Kaempferol	Antioxidant, Reduce risk of cardiovascular diseases, Antidepressant properties
Luteolin	Antioxidant, Anti-Inflammation, Prevention of cancer , Inhibition of Bronchitis
Myricetin	Antioxidant, Prevention of cancer, Anti-Virus, DNA protection
Pelargonidin	Antioxidant, Prevention of cancer, Release of histamine, allergy
Quercetin	Antioxidant, prevention of cancer, Anti-inflammatory activity, Mast cell inhibitor

4. 결 론

전통식품인 떡에는 필수영양소뿐 아니라 다양하고 많은 polyphenol이 함유되어 있음을 확인하였다. 가장 많이 들어있는 두릅설기와 영양찰떡의 경우에는 포도주스의 5배 이상되는 59, 61 mg, naringenin eq./100 g 이 나타났으며, 가장 낮은 오디증편도 19 mg, naringenin eq./100 g 의 polyphenol 함량을 보였다. 대부분의 떡에서 포도주스의 2배이상 함유량을 나타내어 떡은 polyphenol 함량이 높은 식품임을 확인하였다. 또한 떡에 함유한 개별 polyphenol의 분석을 통해 1종류의 떡에서 최소 2종 이상의 개별성분도 확인하여, 다양한 종류의 polyphenol을 함유함을 밝혔다. 분석된 10종의 polyphenol은 항노화, 항염, 항암 효과 등의 공통활성이 있으며, 특히 영양찰떡에 함유한 genistein은 여성호르몬 대체효과가, 딸기설기에 함유한 pelargonidin은 알러지를 억제하는 효과가 있으며, 모든 떡에 들어있던 ferulic acid는 혈중 지질농도를 개선하여 심장병 등의 위험을 낮추는 효과가 있다. 따라서 떡은 필수 영양소뿐 아니라 여러 가지 생리활성 효과를 갖는 다종 · 다량의 polyphenol이 함유된 건강식품이다.

참고문헌

1. 윤숙자. (2002). 떡이 있는 풍경. *질서*, 10-12.
2. Yoon SJ. (1996). A literature review about characteristics of Korean rice cake by ingredients and preparation methods. *Korean J. Dietary Culture* **11**, no.1.
3. Tahara S. (2007). A journey of twenty-five years through the ecological biochemistry of flavonoids. *Biosci Biotechnol Biochem* **71**, 1387-1404.
4. Harborne JB and Williams C (2000). Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*. **55**, 481-504.
5. Schijlen EG, de Vos RCH, van Tunen AJ, Bovy AG (2004). Modification of flavonoid biosynthesis in crop plants. *Phytochemistry*. **65**, 2631-2648.
6. Havsteen B. (2003). Flavonoids, a class of natural products of high pharmacological potency. *Biochem Pharmacol*. **32**, 1141-1148.
7. Wilfred V. and Ralph NS. (2009). Phenolic compound biochemistry. *Springer*, 237-246.
8. 윤숙자 (2001). 한국의 떡 · 환과 · 음청류. *지구문화사*, 10-42.
9. Kim JJ. (2009). 누구를 위한 식품가공 진흥인가. *Nongmim ilbo leading article*. 6.Feb.
10. Kim BG, Kim Jh, Min SY, Shin KH, Kim JH, Kim HY, Ryu SN, Ahn JH. (2007). Anthocyanin content in rice is related to expression levels of anthocyanin biosynthetic genes. *Journal of Plant Biology*. **50**, 156-160.
11. Singleton, V.L., Orthofer, R., Lamuela, R.M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent. *A Method and Enzymology*. **299**, 152-178.
12. Kim SR, Ahn JY, Lee HY, Hah TY. (2004). Various properties and phenolic acid contents of rices and rice brans with different milling fractions. *KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL*. **36**, 930-936.
13. Lee HR, Jung BR, Park JY, Hwang IO, Kim SK, ChoiS JO, Lee SH, Jung SK. (2008). Antioxidant Activity and Total Phenolic Contents of Grape Juice Products in the Korean Market. *Journal of Food Preservation*. **15**, 445-449.
14. Paliwal S. (2005). Induction of cancer-specific cytotoxicity towards human prostate and skin cells using quercetin and ultrasound. *British J. Cancer*. **92**, 499-502.
15. Davis JM, Murphy EA, Carmichael MD, Davis B. (2009). Quercetin increases brain and muscle mitochondrial biogenesis and exercise tolerance. *Am J Physiol Regul Integr Comp Physiol*. **42**, 2988-2995.
16. Chen PN, Chu SC, Chiou HL, Kuo WH, Chiang CL, Hsieh YS. (2006). Mulberry anthocyanins,

- cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-glucoside, exhibited an inhibitory effect on the migration and invasion of a human lung cancer cell line. *Cancer Lett.* **235**, 248-259.
17. Tulio AZ Jr, Reese RN, Wyzgoski FJ, Rinaldi PL, Fu R, Scheerens JC, Miller AR (2008). Cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-xylosylrutinoside as primary phenolic antioxidants in black raspberry. *J. Agric Food Chem.* **26**, 1880-1888.
 18. Chyu KY, Babbidge, SM, Zhao X, Dandillaya R, Rietveld AG, Yano J, Dimayuga P, Cercek B et al. (2004). Differential effects of green tea-derived catechin on developing versus established atherosclerosis in apolipoprotein E-null mice. *Circulation.* **109**, 2448-2453.
 19. Murase T, Haramizu S, Ota N, Hase T. (2008). Tea catechin ingestion combined with habitual exercise suppresses the aging-associated decline in physical performance in senescence-accelerated mice. *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* 295, 281-289.
 20. Sara Arranz, Fulgencio Saura-Calixto, Shika Shaha and Paul A. Kroon .(2009). High Contents of Nonextractable Polyphenols in Fruits Suggest That Polyphenol Contents of Plant Foods Have Been Underestimated. *J. Agric. Food Chem.*, 57(16), 7298-7303.

경기인삼 진세노사이드 특성 연구

엄미나 · 조영선 · 도영숙 · 문수경 · 허정원 · 박은미 · 문선애 · 이미진 · 김상태
· 강흥규 · 이미경 · 조유종 · 장진호 · 남수정
수원농산물검사소

Research on ginsenoside Characteristics of Gyeonggi Ginseng

Mi-Na Eom, Young-Sun Cho, Young-Suk Do, Su-Gyeong Moon, Jeong-Weon Huh,
Eun-Mi Park, Sun-Ae Moon, Mi-jin Lee, Sang-Tae Kim, Mi-Kyoung Lee,
Yu-Jong Cho, Jin-Ho Jang and Soo -Jung Nam
Suwon Agricultural Products Inspection Team

Abstract : This study was conducted to investigate the difference of fresh ginseng circulating in the market, including those from 4 major Gyeonggi ginseng cooperatives - Gaeseong, Gimpo-Paju, Eastern Gyeonggi, and Anseong Ginseng Cooperative. According to the study, total amount of ginsenoside that each ginseng bears is increasing as they are aging: 3.92 mg of ginsenoside per gram in a 4-year-old ginseng, 4.34 mg in 5-year-old, and 4.94 in 6-year-old on average. The ratio of PD to PT is 1.12, 1.34 and 1.40 respectively, meaning that the more matured ginseng is, the more PD family ginsenoside it contains. Comparing Gyeonggi fresh ginseng with its competitors in the market, others are lower in ginsenoside with the amount of 3.39 mg/g, 3.65 mg/g, and 2.89 mg/g. Measuring ginsenoside contents of Gyeonggi produce by size among the same age, they did not demonstrate big difference in that a big fresh ginseng holds 5.19 mg/g while small one was 4.69 mg/g. Studying the amount of ginsenoside by body part within a 6-year-old, however, the main root retains 3.70 mg/g of ginsenoside whereas rootlets was 6.37 mg/g on average, 1.72 times higher. Dividing ginsenoside into sub-categories, rootlets bear more Rb₂, Rb₃, Rc, and Rd elements of PD family, and more Re and Rg₂ of PT family. Plus, the ratio of PD to PT were 1.08 and 2.06 in main and fine roots respectively, showing fine parts was twice more PD content.

Key Words : Gyeonggi ginseng, ginsenoside

요약 : 경기인삼 특성을 조사하기 위해 경기도내 4대 인삼조합 인삼과 시중 유통 중인 인삼의 진세노사이드 함량을 측정하였다. 경기지역 재배인삼 4, 5, 6년근의 총진세노사이드는 3.92 mg/g, 4.34 mg/g 및 4.94 mg/g으로 재배기간이 증가할수록 함량이 증가하였다. PD/PT 비율은 1.12, 1.34 및 1.40으로 년근 수가 증가할수록 PD계열 함량이 증가 하였다. 경기지역 인삼보다 시중 유통 중인 인삼의 진세노사이드 함량이 3.39 mg/g, 3.65 mg/g 및 2.89 mg/g으로 훨씬 낮은 것으로 나타났다. 6년근 인삼의 크기별 함량을 측정한 결과 큰인삼 함량은 5.19 mg/g, 작은인삼은 4.69 mg/g으로 같은 년근 수에서는 인삼의 크기에 따라 함량의 차이가 크게 나타나지 않는 반면, 6년근 부위별 함량은 주근이 3.70 mg/g이며 세근은 6.37 mg/g으로서 주근보다 세근에서 1.72배 함량이 높은 것으로 나타났다. 진세노사이드 개별 함량은 PD계인 진세노사이드 Rb₂, Rb₃, Rc, Rd와 PT계인 Re, Rg₂가 주근보다 세근에서 높았고, PD/PT 비율은 1.08과 2.06으로 세근의 PD계열 함량이 2배 이상 높은 것으로 나타났다.

주제어 : 경기인삼, 진세노사이드

1. 서 론

경기인삼은 재배면적 3,913 ha로 전국의 22%를 차지하고 있으며, 특히 홍삼용 6년근 재배는 562 ha로 전국 재배면적의 34%로 1위를 차지하고 있다. 또한 재배면적이 매년 10% 이상씩 증가하고 있는 추세¹⁾로 전국 최대 산지이며 최대소비여건의 입지를 가지고 있으나, 6년근 재배농가 대부분이 생산한 인삼을 전매하기 때문에 도내에서 생산되는 원료삼에 대한 특성 조사가 미미한 실정이다.

또한 6년근 인삼은 장기간 한 지역에서 재배함에 따라 재배기술과 안전성을 확보 하여야 하는 한계가 있고, 년근을 판별하는 방법이 뇌두판별법^{2,3)}, 근중 및 지근발달형태 판별법^{3,4)}, 나이테 판별법^{4,5)}, ginsenosides 함량법⁶⁾, 분비도관의 판별법⁷⁾ 등이 시도되고 있으나 현장에서 년근을 판별하는 간단하고 정확한 방법이 없어 시중 유통현장에서 4, 5년근이 6년근으로 둔갑하는 경우가 발생하여도 쉽게 구별하기 어렵기 때문에 이에 대한 대책을 마련하기 위해서는 각 지역별 인삼특성의 기초조사가 필요하다.

인삼의 주요 생리활성물질인 사포닌인 진세노사이드는 항당뇨활성⁸⁾을 비롯하여, 항암작용⁹⁾, 항산화작용¹⁰⁾, 동맥경화 및 고혈압 예방¹¹⁾, 간 기능 촉진 및 숙취제거¹²⁾, 항 피로 및 항스트레스작용^{13,14)} 등이 보고되고 있는데, 인삼의 성분 중 진세노사이드 함량과 성분별 패턴은 품종, 산지, 재배년수, 생육환경에 따라 상이하다^{15~19)}. 따라서 본 연구는 경기지역 재배 인삼의 특성을 파악하기 위해 경기도내 4대 인삼조합에서 생산하는 인삼과 시중 유통되는 인삼의 사포닌인 진세노사이드 특성을 조사 연구 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

실험에 사용한 인삼은 2009년도 경기도 4대

인삼조합(김포·파주, 개성, 경기동부, 안성)에서 생산되는 4년근, 5년근, 6년근 인삼(수삼)을 인삼농가에서 채집하거나 채굴당시 현장에서 채집하여 년근별로 각각 10건씩 총 120건을 시료로 하였으며, 유통인삼은 도내 대형유통마트 및 재래시장에서 년근별로 각각 10건씩 총 30건을 구입하여 시료로 하였다. 시료는 깨끗이 세척하여 물기를 뺀 후 뇌두만 제거하고 주근과 세근을 분리하지 않고 전체 뿌리를 통째로 분쇄하거나, 지근과 세근을 분리하여 각각 선별하여 분쇄한 시료를 사용하였다.

2.2 표준품 및 시약

인삼의 ginsenoside 성분은 Chromadex사(Santa Anna, USA) ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₁, Rg₂를 구입하여 사용하였다. HPLC 분석용 MeOH은 Merck사(Darmstadt, Germany) 제품을 사용하였고 그 외 인삼시료의 추출에는 GR급 용매를 사용하였다. SPE(Solid-Phase Extraction) 처리용 카트리지는 OASIS HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance, Waters, Ireland) cartridge를 사용하였다.

2.3 시료전처리

시료전처리는 김²⁵⁾ 등의 방법을 변형하여 Fig. 1과 같이 세척한 인삼시료 5.0 g을 농축용 플라스크에 평량하고 100 mL MeOH을 첨가한 후 80℃의 환류냉각추출기에서 2시간 추출하였다. 방냉 후 추출액을 여지로 여과하고, 잔사에 다시 100 mL MeOH을 첨가한 후 80℃의 환류냉각추출기에서 2시간 추출한 후 추출액을 여과하여 1차 추출물과 합하였다. 합한 추출액을 60℃의 감압농축기로 농축 후 잔류물은 10 mL H₂O 에 녹여 시료를 준비하였다. 이 시료액 10 mL를 SPE 전처리하였다. 즉, OASIS HLB cartridge를 먼저 4 mL MeOH로 서서히 용출시켜 conditioning을 하고 다시 4 mL dd-H₂O로 2차 conditioning 시켰다.

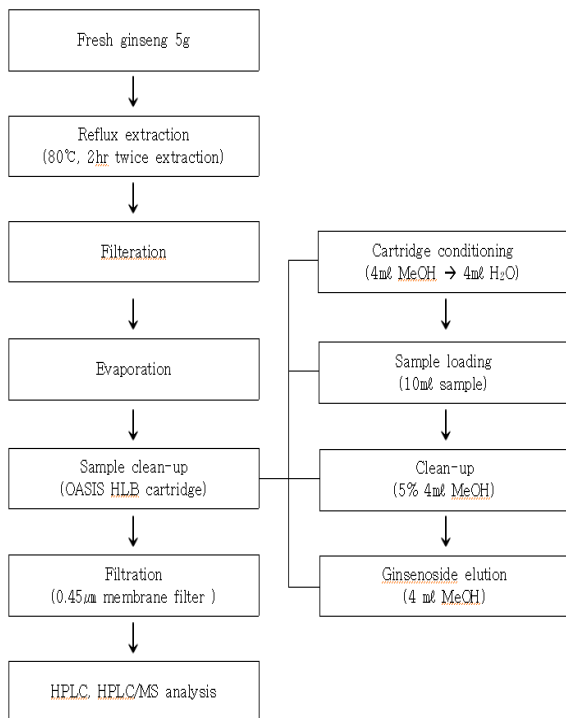


Fig. 1. Procedures of reflux extraction and SPE using OASIS HLB cartridge

추출시료액 10 mL를 cartridge에 loading하고 5% MeOH 4 mL로 서서히 용출하여 당류 등을 제거하였다. 이 cartridge에 4 mL MeOH를 처리하여 서서히 ginsenoside 성분을 용출시켰다. 정확히 부피를 4 mL로 조절한 후 시료액은 0.2 µm membranefilter로 여과하였다.

2.4 HPLC, HPLC/MS 분석

인삼 진세노사이드 표준품은 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₁, Rg₂로 총 9종을 사용하였으며 분석방법은 고성능액체크로마토그래피/질량분석기(Waters UPLC system/ UPLC ACQUITY Quattro Micro API) 와 ACQUITY PDA Detector, 컬럼은 ACQUITY UPLC BEH C₁₈(2.1 mm × 100 mm, 1.7 µm, USA)을 사용하였다. 분석조건은 UV 203 nm, 유속 0.4 mL/min, 칼럼온도 30°C, 주입용량 2 µL이었다. 이동상 용매는 물과 아세트나이트릴 사용하였으며, 농도구배 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Solvent gradient program of HPLC analysis.

Time(min)	Water (%)	ACN (%)	Curve
initial	85	15	1
0.5	85	15	6
18.0	70	30	6
24.0	65	35	6
38.0	45	55	6
39.0	10	90	6
39.5	10	90	1
40.0	85	15	1

3. 결과 및 고찰

3.1 수삼 년근별 특성 비교

경기인삼 특성을 조사하기 위해 도내 4대 인삼조합에서 생산되는 4년근, 5년근, 6년근 인삼과 경기 이외지역 인삼은 도내 대형유통마트 및 재래시장에서 인삼시료를 구입하여 진세노사이드 총 9종에 대해 분석한 결과 크로마토그램은 Fig. 2, 3과 같다.

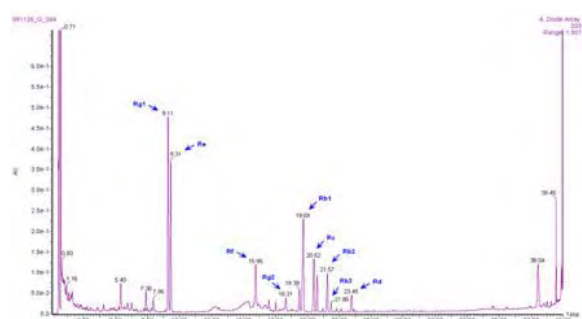


Fig. 2. HPLC chromatogram of ginsenoside

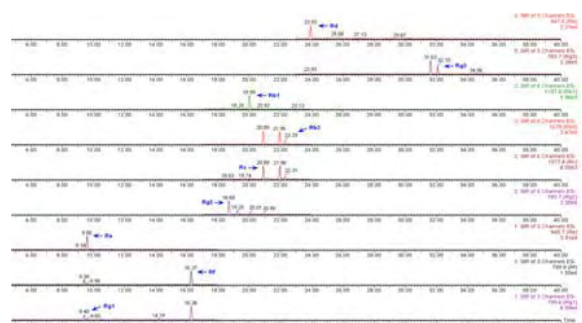


Fig. 3. HPLC/MS chromatogram of ginsenoside

경기지역에서 재배 생산한 년근별 인삼의 진세노사이드 함량은 Table 2와 Fig. 4~6과 같다. 4년근, 5년근, 6년근 인삼의 함량은 3.92 mg/g, 4.34 mg/g 및 4.94 mg/g으로 재배년수가 클수록 함량이 높아짐을 알 수 있었다. Namba²⁰⁾ 등에 의해 보고된 일본 나가노(長野)산 피부백삼 연근별 총사포닌의 경우 3년근 2.0%, 4년근 3.5%, 5년근 2.5%, 6년근 2.5%로서 4년근 함량이 가장 높으며 5,6년근으로 갈수록 함량이 적어진다고 보고 하였고, 조²²⁾ 등은 년근수가 증가할수록 함량이 증가하고 5년근과 6년근은 비슷하다고 보고한 반면 본 연구 결과는 경기인삼의 경우 년근수가 증가함에 따라 지속적으로 함량이 대체적으로 증가되는 것으로 나타났다. 경기인삼과 경기 이외지역 인삼을 비교해 보면 경기지역 이외의 인삼의 경우 4년근, 5년근, 6년근이 3.39 mg/g, 3.65 mg/g 및 2.89 mg/g으로 각각 나타내어 경기이외 지역인삼의 진세노사이드 함량이 낮았으며, 특히 6년근의 경우 2.86 mg/g으로 매우 낮은 함량을 나타내 경기지역인삼과 진세노사이드 함량에 현저한 차이를 보였다. 진세노사이드 성분별로 비교해 보면 년근 수가 증가 할수록 Rb₁, Rb₂, Rf 및 Rg₁ 함량이 증가하는 반면 Re와 Rg₂가 감소하였으며, 특히 Rg₂는 6년근에서 현저한 감소를 보였다.

경기인삼의 protopanaxatriol(PT)계와 protopanaxdiol(PD)계의 함량비(PD/PT) 비율을 보면 Table 2와 Fig. 7, 8과 같이 년근년수에 따른 비율을 비교해 볼 때 4년근이 가장 낮았고, 년근수가 많을수록 증가 되는 일관된 현상을 나타내는 반면, Rb₁ /Rg₁의 비율은 년근수에 따라 각각 다른 것으로 나타났는데, 이는 PD계의 성분인 Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd 성분과 PT계의 성분인 Re, Rf, Rg₂ 성분이 년근수가 증가 됨에 따라 각 성분별 조성변화가 일어났기 때문에 PD/PT 비율과 Rb₁ /Rg₁ 비율이 일치 하지 않았다. 4년근과 6년근의 개별성분별로 비교해보면 Rb₁의 경우 4년근 보다 6년근에서 약 2배 정도 증가하였으나, Rg₂는 0.3배 정도 증가하였다.

즉, 년근수에 따라 개별성분별 증가 및 감소 폭이 서로 각각 달라서, PD/PT 비율과 Rb₁ /Rg₁ 비율이 꼭 일치 하지 않았다. 경기지역 이외의 인삼과 비교했을 경우 시중유통인삼 6년근의 경우 PD/PT 비율이 0.93으로 PD계열성분이 현저히 적게 나타나 경기인삼 6년근 비율과는 아주 상이한 결과로서, 시중유통인삼 6년근에 대한 진세노사이드 함량과 PD/PT 비율의 현저한 차이를 나타내었다.

이와 같은 인삼의 진세노사이드 함량을 지역별, 연근별로 비교 하였는데, 진세노사이드 함량이 대체적으로 4년근에서 가장 높은 것으로 보고하였는데, 본 연구결과는 4년근보다는 5년근과 6년근에서 더 많은 함량을 갖고 있는 것으로 나타나 다소 상이한 결과를 나타냈다. 지리적 관점에서 볼 때 남부지역인 금산, 음성, 진안, 홍천, 풍기 보다 중부지역인 강화 인삼에서 진세노사이드함량이 높은 것으로 보고한 결과로 미루어 볼 때, 경기도는 지리적으로 한반도 중부에 위치하므로 본 연구결과와도 매우 유사한 경향을 나타내었다.

경기인삼과 시중유통인삼의 진세노사이드 함량의 차이는 첫째, 각 지역적 특성과 품종, 재배위치 등에 따라 진세노사이드 함량이 다르고 둘째, 같은 년근수라 하여도 수삼의 크기가 매우 다양하여 크기별로 분류하여 년근수를 다르게 표시하여 판매할 경우 년근수를 구분하기 어렵기 때문으로 여겨진다.

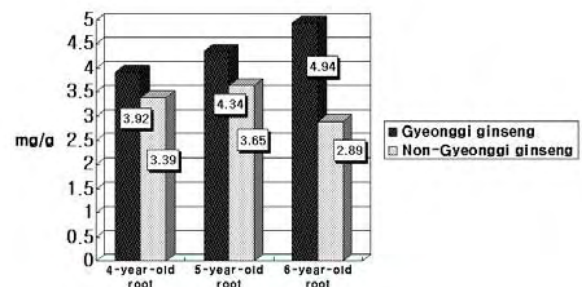


Fig. 4. Content comparison of total ginsenoside among Gyeonggi ginseng by age

Table 2. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by age

	Rb ₁	Rb ₂	Rb ₃	Rc	Rd	Re	Rf	Rg ₁	Rg ₂	¹⁾ Total saponin	²⁾ PD	³⁾ PT	PD/PT	Rb ₁ /Rg ₁
4-year-old root	0.66	0.73	0.08	0.42	0.15	0.81	0.24	0.63	0.18	3.92	2.05	1.86	1.12	1.07
5-year-old root	0.89	0.81	0.11	0.52	0.14	0.79	0.23	0.63	0.21	4.34	2.48	1.86	1.34	1.58
6-year-old root	1.11	0.87	0.11	0.59	0.20	0.71	0.34	0.92	0.08	4.93	2.88	2.05	1.40	1.26

¹⁾Total saponin : Rb₁+Rb₂+Rb₃+Rc+Rd+Re+Rf+Rg₁+Rg₂²⁾PD : Rb₁+Rb₂+Rb₃+Rc+Rd³⁾PT : Re+Rf+Rg₁+Rg₂

Table 3. Content comparison of total ginsenoside among non-Gyeonggi ginseng by age

	Rb ₁	Rb ₂	Rb ₃	Rc	Rd	Re	Rf	Rg ₁	Rg ₂	¹⁾ Total saponin	²⁾ PD	³⁾ PT	PD/PT	Rb ₁ /Rg ₁
4-year-old root	0.72	0.56	0.07	0.37	0.08	0.78	0.18	0.50	0.14	3.39	1.80	1.59	1.11	1.58
5-year-old root	0.75	0.64	0.07	0.39	0.10	0.68	0.20	0.65	0.17	3.65	1.96	1.70	1.12	1.18
6-year-old root	0.65	0.35	0.05	0.30	0.09	0.52	0.25	0.59	0.09	2.89	1.44	1.45	0.93	1.09

Table 4. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by size

	Rb ₁	Rb ₂	Rb ₃	Rc	Rd	Re	Rf	Rg ₁	Rg ₂	¹⁾ Total saponin	²⁾ PD	³⁾ PT	PD/PT	Rb ₁ /Rg ₁
large	1.17	0.95	0.12	0.65	0.22	0.71	0.34	0.94	0.08	5.19	3.11	2.08	1.48	1.27
small	1.07	0.78	0.10	0.55	0.20	0.70	0.32	0.89	0.09	4.69	2.69	1.99	1.35	1.25

Table 5. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by part

	Rb ₁	Rb ₂	Rb ₃	Rc	Rd	Re	Rf	Rg ₁	Rg ₂	¹⁾ Total saponin	²⁾ PD	³⁾ PT	PD/PT	Rb ₁ /Rg ₁
main root	0.84	0.57	0.07	0.38	0.08	0.52	0.27	0.94	0.04	3.70	1.94	1.76	1.08	0.88
fine root	1.33	1.41	0.18	0.97	0.40	0.96	0.42	0.49	0.22	6.37	4.28	2.08	2.06	2.97

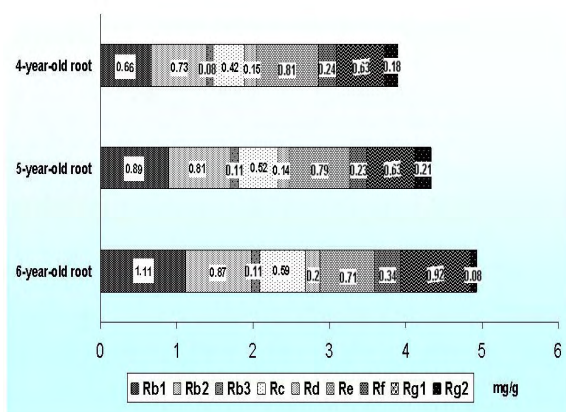


Fig. 5. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by age

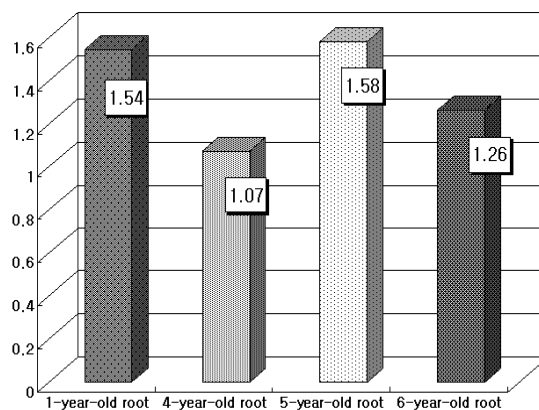


Fig. 8. Ratio comparison of PD to PT among non-Gyeonggi ginseng by age

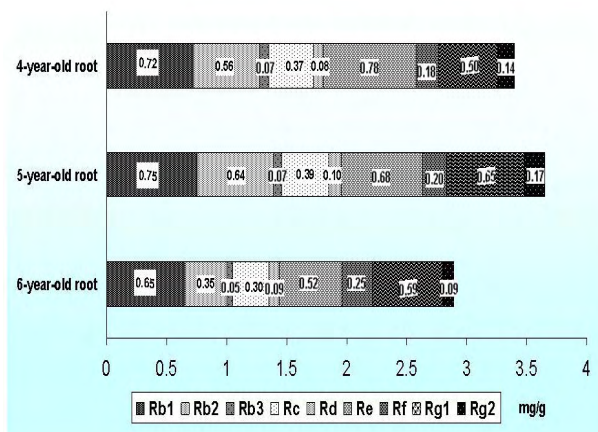


Fig. 6. Content comparison of total ginsenoside among non-Gyeonggi ginseng by age

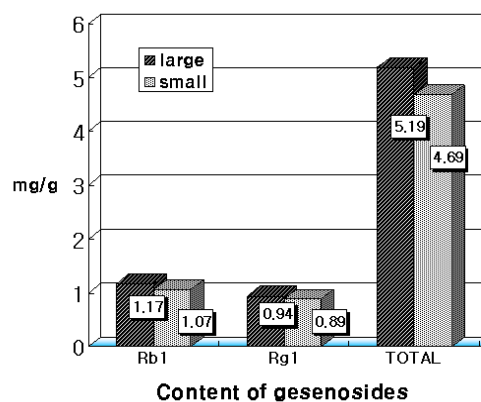


Fig. 9. Content comparison of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by size

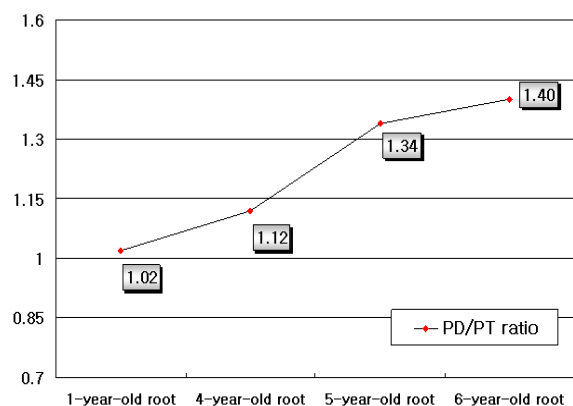


Fig. 7. Ratio comparison of PD to PT among Gyeonggi ginseng by age

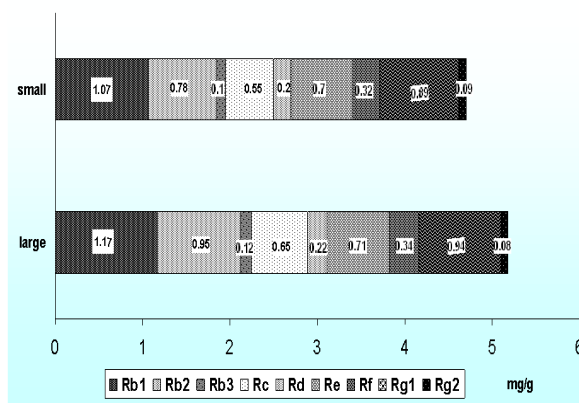


Fig. 10. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by size

3.2 6년근 크기별 진세노사이드

경기인삼 6년근 크기에 따른 진세노사이드 함량은 중량에 따라 약 120~200 g의 1등급에 해당하는 큰 인삼(大)과 20~30 g의 작은 인삼(小)으로 분류하여 진세노사이드 함량을 측정한 결과 Table 4와 Fig. 9, 10과 같다. 큰인삼은 총 진세노사이드 함량 5.19 mg/g이었으며 작은 인삼은 4.69 mg/g으로 큰인삼이 작은인삼보다 함량이 약간 높았다. 조²²⁾ 등은 6년근 인삼의 등급별 진세노사이드 함량을 비교 하였을 경우 높은 등급의 인삼이 진세노사이드 함량이 높았다 하였는데, 본 연구도 유사한 결과를 나타냈으나, 인삼의 년근수에 따른 진세노사이드 함량은 큰 차이는 없는 것으로 나타났다.

3.3 6년근 부위별 진세노사이드

경기인삼 6년근 인삼을 주근과 세근으로 분리하여 진세노사이드를 측정한 결과 Table 5와 Fig. 11, 12와 같다. 주근의 총 진세노사이드 함량은 3.70 mg/g으로 세근의 6.37 mg/g 보다 1.72배의 많은 함량을 가지고 있는 것으로 나타났다. 주근이 세근은 진세노사이드 종류 중 Rg₁의 함량은 0.94 mg/g로서 세근의 0.49 mg/g으로 약 2배의 함량을 가지고 있었으며, 그 이외의 진세노사이드 Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₂는 세근이 훨씬 많은 양의 함량을 가지고 있었다. 특히 현저한 차이를 보인 성분은 Rb₂는 약 3배, Rd는 5배, Re는 약 2배정도 높았다. 그리고 4, 5년근 보다 6년근에서 현저히 낮은 함량을 보이는 성분인 Rg₂의 경우 주근 보다 세근에서 5배 이상의 함량을 가지고 있는 특징을 나타내었다. PD/PT 비율은 주근은 1.08 이고, 세근은 2.08으로서 세근에는 주근보다 총 진세노사이드 함량이 많을 뿐만 아니라 Rb₂ 등 PD계 진세노사이드 함량비율이 높은 것으로 나타났다. Rb₁/Rg₁의 비율은 주근은 0.88에 비해 세근은 2.97로 나타나 PD계열 진세노사이드 함량이 높은비율로 차지하고 있음을 알 수 있었다. 남^{23,24)}은 홍삼제조과정 열처리에 의한 가

수분해반응에 의해 Rg₁ 등의 PD계 사포닌으로부터 Rg₃로, Re는 Rg₂ 혹은 Rh₁로 변환된다고 하였는데, 그러한 측면에서는 Rg₁과 Re의 함량은 홍삼제조시 매우 의미가 있는 성분으로 볼 수 있다.

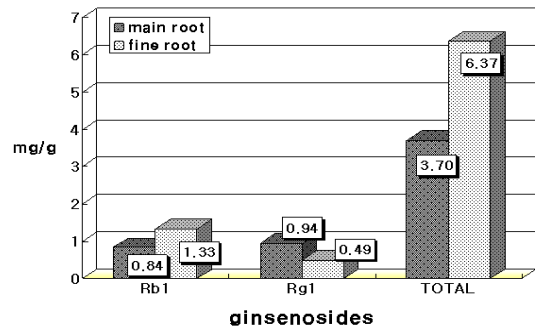


Fig. 11. Content comparison of total ginsenoside among Gyeonggi ginseng by part

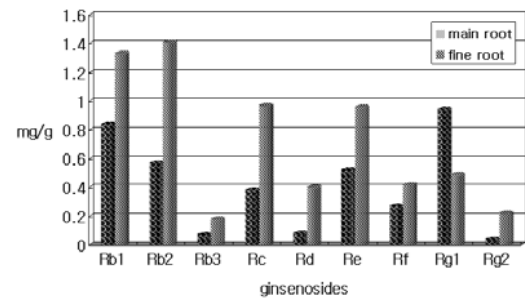


Fig. 12. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by part

4. 결 론

경기인삼 특성을 조사하기위해 경기도내 4대 인삼조합(개성, 김포·파주, 경기동부, 안성) 수삼과 시중 유통 중인 인삼에 대해 진세노사이드 함량을 측정한 결과는 다음과 같다.

1. 경기인삼 4, 5, 6년근의 총진세노사이드는 3.92 mg/g, 4.34 mg/g 및 4.94 mg/g으로 각각 나타나 재배년수가 증가할수록 함량이 높아짐을 알 수 있었다. PD/PT 비율은 1.12, 1.34 및 1.40으로 년근 수가 증가할수록 PD계열 진세노사이드함량이 증가 하였다.

2. 경기지역 인삼과 시중 유통 중인 경기 이외지역 인삼과 비교해 볼 때, 시중 유통 중인 인삼의 진세노사이드 함량은 3.39 mg/g, 3.65 mg/g 및 2.89 mg/g으로 경기지역 인삼보다 훨씬 낮았다.

3. 경기인삼 6년근 크기별 진세노사이드함량을 측정한 결과 큰인삼(大)의 총 진세노사이드 함량은 5.19 mg/g, 작은인삼은 4.69 mg/g으로 같은 년근 수에서는 인삼의 크기에 따라 진세노사이드함량 차이는 크게 나타나지 않았다.

4. 6년근 부위별 총진세노사이드 함량은 주근이 3.70 mg/g이며 세근은 6.37 mg/g으로서 주근보다 세근에서 1.72배 함량이 높은 것으로 나타났다. 진세노사이드 각각 함량별로 비교해 볼 때 PD계인 진세노사이드 Rb₂, Rb₃, Rc, Rd와 PT계인 Re, Rg₂가 주근보다 세근에서 높은 함량을 나타내어, PD/PT 비율이 1.08과 2.06으로 세근은 주근보다 PD계열 함량이 2배 이상 높은것 것으로 나타났다.

of ginsenosides of American ginseng(*Panax quinquefolium*). *Can. J. Plant Sci.* **76**, pp. 853-856

7. 이경환, 이성식, 이명구, 김은수(2001). 인삼 분비도관의 조직화학적 염색에 의한 연근판별. *J. Ginseng Res.* **25**(2), pp. 101-105.

8. Yokozawa T, Kobayashi T, Oura H, Kawashima Y.(1985). Studies on the mechanism of the hypoglycemic activity of ginsenoside-Rb₂ in streptozotocin-diabetic rats. *Chem. Pharm. Bull.* **33**, pp. 869-872

9. Mochizuki M, Yoo YC, Matsuzawa K, Sato K, Saiki I, Tonooka S, Samukawa K, Azumal. (1995). Inhibitory effect of tumor metastasis in mice by saponins, ginsenoside-Rb₂, 20(R)- and 20(S)-ginsenoside-Rg₃, of red ginseng. *Biol. Pharm. Bull.* **18**, pp. 1197-1202.

10. Jeong CS, Hyun JE, Kim YS.(2002). Antioxidative effect of ginsenoside Rb₁ on the HCl ethanol-induced gastric tissue in rats. *Korean J. Pharmacogn.* **33**, pp. 252-256.

11. Jung IS, Cho YD.(1985). Effect of ginseng saponin fraction on absorption of cholesterol and serum lipid components. *Korean J. Ginseng Sci.* **9**, pp. 232-239.

12. Yoon SH, Joo CN.(1993). Study on the preventive effect of ginsenosides against hypercholesterolemia and its mechanism. *Korean J. Ginseng Sci.* **17**, pp. 1-12.

13. Matsuda H, Samukawa K, and Kubo M. (1991). Anti-hepatitic activity of ginsenoside Ro. *Planta Med.* **57**, pp. 523-526.

14. Wang BX, Cui JC, Liu AJ, Wu SK(1983). Studies on the anti-fatigue effect or the saponins of stems and leaves of *Panax ginseng* (SSLG). *J. Tradit. Chin. Med.* **3**, pp. 89-94.

15. 안인옥, 이성식, 이장호, 이미자, 조병구(2008). 인삼 신품종의 뿌리부위별 진세노사이드 함량 및 패턴비교. *J. Ginseng Res.* **32**(1) pp. 15-18.

참고문헌

1. 경기도 인삼 명품화사업 추진 계획(2009). 경기농협지역본부(인삼연합사업단).
2. 이성식, 이장호, 안인옥, 김영창, 방경환, 현동윤(2007). 경흔적 수에 의한 수삼의 연근판별. *J. Ginseng Res.* **31**(3), pp. 142-146.
3. 이장호, 이명구, 최광태, 이성식(1996). 경(줄기)흔을 중심으로 한 재배인삼의 연근판별. *Korean J. Ginseng Sci.* **20**(1), pp.72-77.
4. 이종철, 안대진, 변정수(1988). 육묘 및 백삼 건조 방법 개선 연구. 인삼연구보고서(재배분야, 재배편), 한국인삼연초연구소, 대전, pp. 89-202.
5. 이종철, 안대진, 변정수(1987). 육묘 및 백삼 건조 방법 개선 연구. 인삼연구보고서(재배분야, 재배편), 한국인삼연초연구소, 대전, pp. 215-344.
6. William, A. C., Reynolds, L. B. and John, G. H. (1996). Influence of root age on the concentration

16. 이성우 등 7인(2008). 배수등급이 다른 논 토양에서 2년생 인삼의 품종별 생육 및 진세노사이드함량 차이. *Korean J. Crop Sci*, **53**(4), pp. 401-406.
17. 이성우, 김금숙, 박충현, James E. Simon, 김관수(2008). 청색과 적색 하가림 재배에 따른 인삼의 진세노사이드 함량 차이. *Korean J. Crop Sci*, **53**(S), pp. 103-107.
18. 이성우, 강승원, 김도용, 성낙술, 박희운(2004). 논·밭재배에 따른 인삼의 생육 및 성분 특성 비교. *Korean J. Mdeical Crop Sci.*, **12**(1), pp. 10-16.
19. 이성우, 김금숙, 이민정(2007). 청색과 황색 해가림이 인삼의 생육 및 진세노사이드 함량에 미치는 영향. *Korean J. Mdeical Crop Sci.*, **15**(3), pp. 194-198.
20. Namba T, Yoshizaki M, Tomimori T, Kobashi K, Mitsui K.(1974). Chamilical and biochemical evaluation of ginseng and related crud drugs. *Yakugaku Zasshi*. **94**, pp. 252-260.
21. 이충렬 등 7인(2004). 수삼의 지역별 연근별 인삼사포닌 함량 비교. *Korean J. Food Sci. Technol.* **36**(5), pp. 847-850
22. 조재선, 조현경, 박소희, 정청송(2001). 6年根人蔘의 等級別 品位 및 ginsenoside 함량. *Koeran J. Dietry Culture*. **16**(5) pp. 478-782.
23. 남기열(2005). 홍삼과 백삼의 비교 고찰. *J. Ginseng Res.* **29**(1), pp. 1-18.
24. 남기열(2002). 고려인삼의 주요 효능과 그 임상적 응용. *J. Ginseng Res.* **26**(3), pp. 111-131.
25. 김금숙 등 11인(2008). 인삼의 진세노사이드 분석을 위한 추출 및 전처리법. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* **16**(6), 446-454.

여 백

경기인삼 진세노사이드 특성 연구

엄미나 · 조영선 · 도영숙 · 문수경 · 허정원 · 박은미 · 문선애 · 이미진 · 김상태
· 강흥규 · 이미경 · 조유종 · 장진호 · 남수정 · 윤미혜 · 이정복
수원농산물검사소

Research on Ginsenoside Characteristics of Gyeonggi Ginseng

Mi-Na Eom, Young-Sun Cho, Young-Suk Do, Su-Gyeong Moon, Jeong-Weon Huh,
Eun-Mi Park, Sun-Ae Moon, Mi-jin Lee, Sang-Tae Kim, Mi-Kyoung Lee,
Yu-Jong Cho, Jin-Ho Jang, Soo -Jung Nam, Mi-Hye Yoon and Jong-Bok Lee
Suwon Agricultural Products Inspection Team

Abstract : This study was conducted to investigate the difference of fresh ginseng circulating in the market, including those from 4 major Gyeonggi ginseng cooperatives - Gaeseong, Gimpo-Paju, Eastern Gyeonggi, and Anseong Ginseng Cooperative. According to the study, total amount of ginsenoside that each ginseng bears is increasing as they are aging: 3.92mg of ginsenoside per gram in a 4-year-old ginseng, 4.34mg in 5-year-old, and 4.94mg in 6-year-old on average. The ratio of PD to PT is 1.12, 1.34 and 1.40 respectively, meaning that the more matured ginseng is, the more PD family ginsenoside it contains. Comparing Gyeonggi fresh ginseng with its competitors in the market, others are lower in ginsenoside with the amount of 3.39mg/g, 3.65mg/g, and 2.89 mg/g. Measuring ginsenoside contents of Gyeonggi produce by size among the same age, they did not demonstrate big difference in that a big fresh ginseng holds 5.19mg/g while small one was 4.69mg/g. Studying the amount of ginsenoside by body part within a 6-year-old, however, the main root retains 3.70mg/g of ginsenoside whereas rootlets was 6.37mg/g on average, 1.72 times higher. Dividing ginsenoside into sub-categories, rootlets bear more Rb₂, Rb₃, Rc, and Rd elements of PD family, and more Re and Rg₂ of PT family. Plus, the ratio of PD to PT were 1.08 and 2.06 in main and fine roots respectively, showing fine parts was twice more PD content.

Key Words : Gyeonggi ginseng, ginsenoside

요약 : 경기인삼 특성을 조사하기 위해 경기도내 4대 인삼조합 인삼과 시중 유통 중인 인삼의 진세노사이드 함량을 측정하였다. 경기지역 재배인삼 4, 5, 6년근의 총 진세노사이드는 3.92mg/g, 4.34 mg/g 및 4.94mg/g으로 재배기간이 증가할수록 함량이 증가하였다. PD/PT 비율은 1.12, 1.34 및 1.40으로 년근 수가 증가할수록 PD계열 함량이 증가 하였다. 경기지역 인삼보다 시중 유통 중인 인삼의 진세노사이드 함량이 3.39mg/g, 3.65mg/g 및 2.89mg/g으로 훨씬 낮은 것으로 나타났다. 6년근 인삼의 크기별 함량을 측정한 결과 큰 인삼 함량은 5.19mg/g, 작은 인삼은 4.69mg/g으로 같은 년근 수에서는 인삼의 크기에 따라 함량의 차이가 크게 나타나지 않는 반면, 6년근 부위별 함량은 주근이 3.70mg/g이며 세근은 6.37mg/g으로서 주근보다 세근에서 1.72배 함량이 높은 것으로 나타났다. 진세노사이드 개별 함량은 PD계인 진세노사이드 Rb₂, Rb₃, Rc, Rd와 PT계인 Re, Rg₂가 주근보다 세근에서 높았고, PD/PT 비율은 1.08과 2.06으로 세근의 PD계열 함량이 2배 이상 높은 것으로 나타났다.

주제어 : 경기인삼, 진세노사이드

1. 서론

경기인삼은 재배면적 3,913 ha로 전국의 22%를 차지하고 있으며, 특히 홍삼용 6년근 재배는 562 ha로 전국 재배면적의 34%로 1위를 차지하고 있다. 또한 재배면적이 매년 10% 이상씩 증가하고 있는 추세¹⁾로 전국 최대 산지이며 최대소비여건의 입지를 가지고 있으나, 6년근 재배농가 대부분이 생산한 인삼을 전매하기 때문에 도내에서 생산되는 원료삼에 대한 특성조사가 미미한 실정이다.

또한 6년근 인삼은 장기간 한 지역에서 재배함에 따라 재배기술과 안전성을 확보 하여야 하는 한계가 있고, 년근을 판별하는 방법이 뇌두판별법^{2,3)}, 근중 및 지근발달형태 판별법^{3,4)}, 나이테 판별^{4,5)}, ginsenosides 함량법⁶⁾, 분비도관의 판별법⁷⁾ 등이 시도 되고 있으나 현장에서 년근을 판별하는 간단하고 정확한 방법이 없어 시중 유통현장에서 4, 5년근이 6년근으로 둔갑하는 경우가 발생하여도 쉽게 구별하기 어렵기 때문에 이에 대한 대책을 마련하기 위해서는 각 지역별 인삼특성의 기초조사가 필요하다.

인삼의 주요 생리활성물질인 사포닌인 진세노사이드는 항당뇨활성⁸⁾을 비롯하여, 항암작용⁹⁾, 항산화작용¹⁰⁾, 동맥경화 및 고혈압 예방¹¹⁾, 간기능 촉진 및 숙취제거¹²⁾, 항 피로 및 항스트레스작용^{13,14)} 등이 보고되고 있는데, 인삼의 성분 중 진세노사이드 함량과 성분별 패턴은 품종, 산지, 재배년수, 생육환경에 따라 상이하다^{15~19)}. 따라서 본 연구는 경기지역 재배 인삼의 특성을 파악하기 위해 경기도내 4대 인삼조합에서 생산하는 인삼과 시중 유통되는 인삼의 사포닌인 진세노사이드 특성을 조사 연구 하였다.

2. 재료 및 방법

1.2 실험재료

실험에 사용한 인삼은 2009년도 경기도 4대 인삼조합(김포·파주, 개성, 경기동부, 안성)에서

생산되는 4년근, 5년근, 6년근 인삼(수삼)을 인삼농가에서 채집하거나 채굴당시 현장에서 채집하여 년근별로 각각 10건씩 총 120건을 시료로 하였으며, 유통인삼은 도내 대형유통마트 및 재래시장에서 년근별로 각각 10건씩 총 30건을 구입하여 시료로 하였다. 시료는 깨끗이 세척하여 물기를 뺀 후 뇌두만 제거하고 주근과 세근을 분리하지 않고 전체 뿌리를 통째로 분쇄하거나, 지근과 세근을 분리하여 각각 선별하여 분쇄한 시료를 사용하였다.

2.2 표준품 및 시약

인삼의 ginsenoside 성분은 Chromadex사(Santa Anna, USA) ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₁, Rg₂를 구입하여 사용하였다. HPLC 분석용 MeOH은 Merck사(Darmstadt, Germany) 제품을 사용하였고 그 외 인삼시료의 추출에는 GR급 용매를 사용하였다. SPE(Solid-Phase Extraction) 처리용 카트리지는 OASIS HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance, Waters, Ireland) cartridge를 사용하였다.

2.3 시료전처리

시료전처리는 김²⁵⁾ 등의 방법을 변형하여 Fig. 1과 같이 세척한 인삼시료 5.0 g을 농축용 플라스크에 평량하고 100 ml MeOH을 첨가한 후 80℃의 환류냉각추출기에서 2시간 추출하였다. 방냉 후 추출액을 여지로 여과하고, 잔사에 다시 100 ml MeOH을 첨가한 후 80℃의 환류냉각추출기에서 2시간 추출한 후 추출액을 여과하여 1차 추출물과 합하였다. 합한 추출액을 60℃의 감압농축기로 농축 후 잔류물은 10 ml H₂O에 녹여 시료를 준비하였다. 이 시료액 10 ml를 SPE 전처리하였다. 즉, OASIS HLB cartridge를 먼저 4 ml MeOH로 서서히 용출시켜 conditioning을 하고 다시 4 ml dd-H₂O로 2차 conditioning 시켰다.

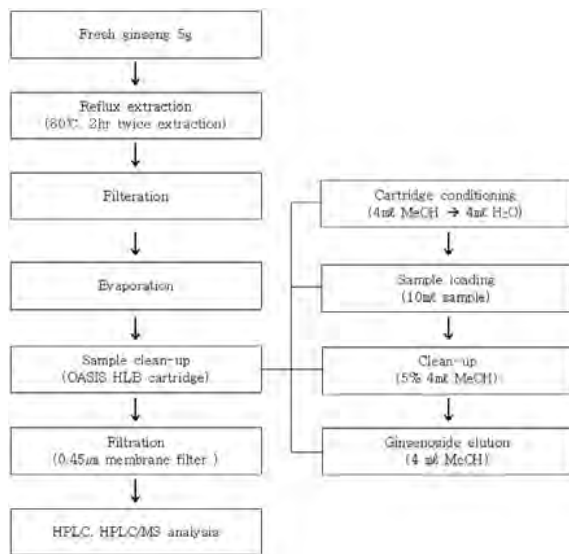


Fig. 1. Procedures of reflux extraction and SPE using OASIS HLB cartridge

추출시료액 10 ml를 cartridge에 loading하고 5% MeOH 4 ml로 서서히 용출하여 당류 등을 제거하였다. 이 cartridge에 4 ml MeOH를 처리하여 서서히 ginsenoside 성분을 용출시켰다. 정확히 부피를 4 ml로 조절한 후 시료액은 0.2 µm membranefilter로 여과하였다.

2.4 HPLC, HPLC/MS 분석

인삼 진세노사이드 표준품은 ginsenoside Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₁, Rg₂로 총 9종을 사용하였으며 분석방법은 고성능액체크로마토그래피/질량분석기(Waters UPLC system/UPLC ACQUITY Quattro Micro API) 와 ACQUITY PDA Detector, 컬럼은 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm × 100 mm, 1.7 µm, USA)을 사용하였다. 분석조건은 UV 203 nm, 유속 0.4 ml/min, 칼럼온도 30°C, 주입용량 2 µl이었다. 이동상 용매는 물과 아세트나이트릴을 사용하였으며, 농도구배 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Solvent gradient program of HPLC analysis.

Time(min)	Water (%)	ACN (%)	Curve
initial	85	15	1
0.5	85	15	6
18.0	70	30	6
24.0	65	35	6
38.0	45	55	6
39.0	10	90	6
39.5	10	90	1
40.0	85	15	1

3. 결과 및 고찰

3.1 수삼 년근별 특성 비교

경기인삼 특성을 조사하기 위해 도내 4대 인삼조합에서 생산되는 4년근, 5년근, 6년근 인삼과 경기 이외지역 인삼은 도내 대형유통마트 및 재래시장에서 인삼시료를 구입하여 진세노사이드 총 9종에 대해 분석한 결과 크로마토그램은 Fig. 2, 3과 같다.

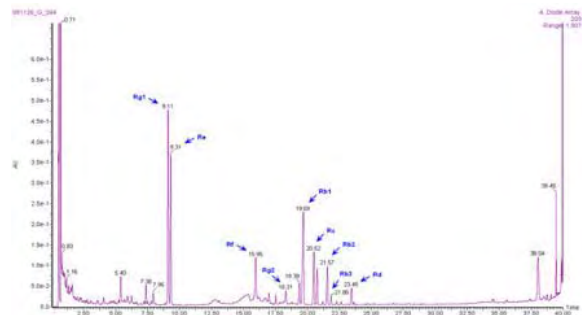


Fig 2. HPLC chromatogram of ginsenoside

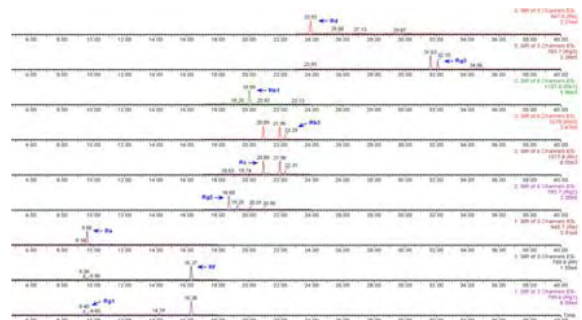


Fig 3. HPLC/MS chromatogram of ginsenoside

경기지역에서 재배 생산한 년근별 인삼의 진세노사이드 함량은 Table 2와 Fig. 4~6과 같다. 4년근, 5년근, 6년근 인삼의 함량은 3.92mg/g, 4.34mg/g 및 4.94mg/g으로 재배년수가 클수록 함량이 높아짐을 알 수 있었다. Namba²⁰⁾ 등에 의해 보고된 일본 나가노(長野)산 피부백삼 연근별 총사포닌의 경우 3년근 2.0%, 4년근 3.5%, 5년근 2.5%, 6년근 2.5%로서 4년근 함량이 가장 높으며 5,6년근으로 갈수록 함량이 적어진다고 보고 하였고, 조²¹⁾ 등은 년근수가 증가할수록 함량이 증가하고 5년근과 6년근은 비슷하다고 보고한 반면 본 연구 결과는 경기인삼의 경우 년근수가 증가함에 따라 지속적으로 함량이 대체적으로 증가되는 것으로 나타났다. 경기인삼과 경기 이외지역 인삼을 비교해 보면 경기지역 이외의 인삼의 경우 4년근, 5년근, 6년근이 3.39mg/g, 3.65mg/g 및 2.89mg/g으로 각각 나타내어 경기이외의 지역 인삼의 진세노사이드 함량이 낮았으며, 특히 6년근의 경우 2.86mg/g으로 매우 낮은 함량을 나타내 경기지역 인삼과 진세노사이드 함량에 현저한 차이를 보였다. 진세노사이드 성분별로 비교해 보면 년근수가 증가 할수록 Rb₁, Rb₂, Rf 및 Rg₁ 함량이 증가하는 반면 Re와 Rg₂ 가 감소하였으며, 특히 Rg₂ 는 6년근에서 현저한 감소를 보였다.

경기인삼의 protopanaxatriol(PT)계와 protopanaxdiol(PD)계의 함량비(PD/PT) 비율을 보면 Table 2와 Fig. 7, 8과 같이 년근수에 따른 비율을 비교해 볼 때 4년근이 가장 낮았고, 년근수가 많을수록 증가 되는 일관된 현상을 나타내는 반면, Rb₁ /Rg₁ 의 비율은 년근수에 따라 각각 다른 것으로 나타났는데, 이는 PD계의 성분인 Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd 성분과 PT계의 성분인 Re, Rf, Rg₂ 성분이 년근 수가 증가 됨에 따라 각 성분별 조성변화가 일어났기 때문에 PD/PT 비율과 Rb₁ /Rg₁ 비율이 일치 하지 않았다. 4년근과 6년근의 개별성분별로 비교해보면 Rb₁ 의 경우 4년근 보다 6년근에서 약 2배 정도 증가하였으나, Rg₂는 0.3배 정도 증가하였다.

즉, 년근수에 따라 개별성분별 증가 및 감소 폭이 서로 각각 달라서, PD/PT 비율과 Rb₁ /Rg₁ 비율이 꼭 일치 하지 않았다. 경기지역 이외의 인삼과 비교했을 경우 시중유통인삼 6년근의 경우 PD/PT 비율이 0.93으로 PD계열성분이 현저히 적게 나타나 경기인삼 6년근 비율과는 아주 상이한 결과로서, 시중유통인삼 6년근에 대한 진세노사이드 함량과 PD/PT 비율의 현저한 차이를 나타내었다.

이²²⁾ 등은 인삼의 진세노사이드 함량을 지역별, 연근별로 비교 하였는데, 진세노사이드함량이 대체적으로 4년근에서 가장 높은 것으로 보고하였는데, 본 연구결과는 4년근보다는 5년근과 6년근에서 더 많은 함량을 갖고 있는 것으로 나타나 다소 상이한 결과를 나타냈다. 지리적 관점에서 볼 때 남부지역인 금산, 음성, 진안, 홍천, 풍기 보다 중부지역인 강화 인삼에서 진세노사이드함량이 높은 것으로 보고 한 결과로 미루어 볼 때, 경기도는 지리적으로 한반도 중부에 위치하므로 본 연구결과와도 매우 유사한 경향을 나타내었다.

경기인삼과 시중유통인삼의 진세노사이드 함량의 차이는 첫째, 각 지역적 특성과 품종, 재배위치 등에 따라 진세노사이드 함량이 다르고 둘째, 같은 년근수라 하여도 수삼의 크기가 매우 다양하여 크기별로 분류하여 년근수를 다르게 표시하여 판매할 경우 년근수를 구분하기 어렵기 때문으로 여겨진다.

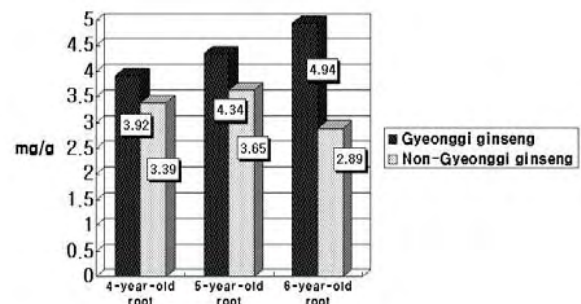


Fig. 4. Content comparison of total ginsenoside among Gyeonggi ginseng by age

Table 2. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by age

	Rb ₁	Rb ₂	Rb ₃	Rc	Rd	Re	Rf	Rg ₁	Rg ₂	¹⁾ Total saponin	²⁾ PD	³⁾ PT	PD/PT	Rb ₁ /Rg ₁
4-year-old root	0.66	0.73	0.08	0.42	0.15	0.81	0.24	0.63	0.18	3.92	2.05	1.86	1.12	1.07
5-year-old root	0.89	0.81	0.11	0.52	0.14	0.79	0.23	0.63	0.21	4.34	2.48	1.86	1.34	1.58
6-year-old root	1.11	0.87	0.11	0.59	0.20	0.71	0.34	0.92	0.08	4.93	2.88	2.05	1.40	1.26

¹⁾Total saponin : Rb₁+Rb₂+Rb₃+Rc+Rd+Re+Rf+Rg₁+Rg₂²⁾PD : Rb₁+Rb₂+Rb₃+Rc+Rd³⁾PT : Re+Rf+Rg₁+Rg₂

Table 3. Content comparison of total ginsenoside among non-Gyeonggi ginseng by age

	Rb ₁	Rb ₂	Rb ₃	Rc	Rd	Re	Rf	Rg ₁	Rg ₂	¹⁾ Total saponin	²⁾ PD	³⁾ PT	PD/PT	Rb ₁ /Rg ₁
4-year-old root	0.72	0.56	0.07	0.37	0.08	0.78	0.18	0.50	0.14	3.39	1.80	1.59	1.11	1.58
5-year-old root	0.75	0.64	0.07	0.39	0.10	0.68	0.20	0.65	0.17	3.65	1.96	1.70	1.12	1.18
6-year-old root	0.65	0.35	0.05	0.30	0.09	0.52	0.25	0.59	0.09	2.89	1.44	1.45	0.93	1.09

Table 4. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by size

	Rb ₁	Rb ₂	Rb ₃	Rc	Rd	Re	Rf	Rg ₁	Rg ₂	¹⁾ Total saponin	²⁾ PD	³⁾ PT	PD/PT	Rb ₁ /Rg ₁
large	1.17	0.95	0.12	0.65	0.22	0.71	0.34	0.94	0.08	5.19	3.11	2.08	1.48	1.27
small	1.07	0.78	0.10	0.55	0.20	0.70	0.32	0.89	0.09	4.69	2.69	1.99	1.35	1.25

Table 5. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by part

	Rb ₁	Rb ₂	Rb ₃	Rc	Rd	Re	Rf	Rg ₁	Rg ₂	¹⁾ Total saponin	²⁾ PD	³⁾ PT	PD/PT	Rb ₁ /Rg ₁
main root	0.84	0.57	0.07	0.38	0.08	0.52	0.27	0.94	0.04	3.70	1.94	1.76	1.08	0.88
fine root	1.33	1.41	0.18	0.97	0.40	0.96	0.42	0.49	0.22	6.37	4.28	2.08	2.06	2.97

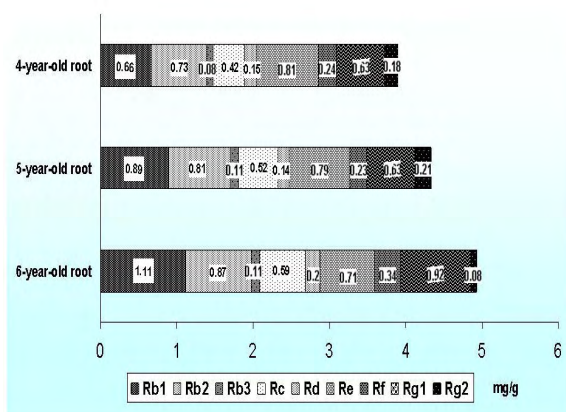


Fig. 5. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by age

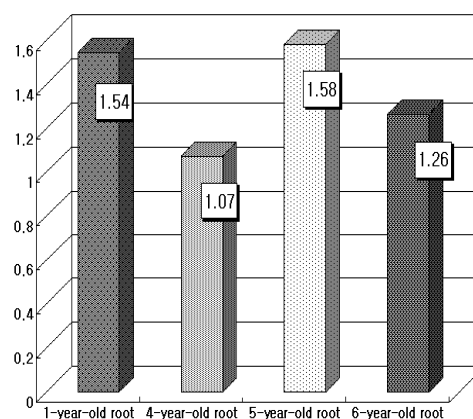


Fig. 8. Ratio comparison of PD to PT among non-Gyeonggi ginseng by age

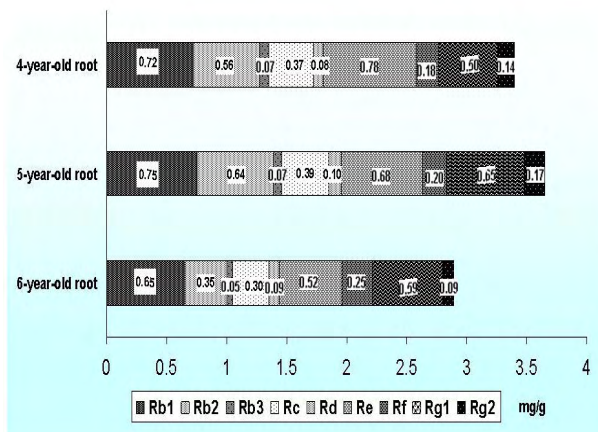


Fig. 6. Content comparison of total ginsenoside among non-Gyeonggi ginseng by age

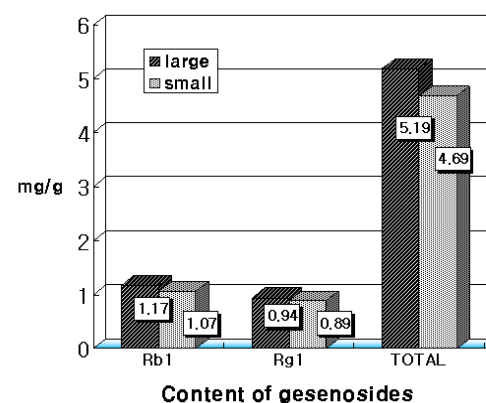


Fig. 9. Content comparison of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by size

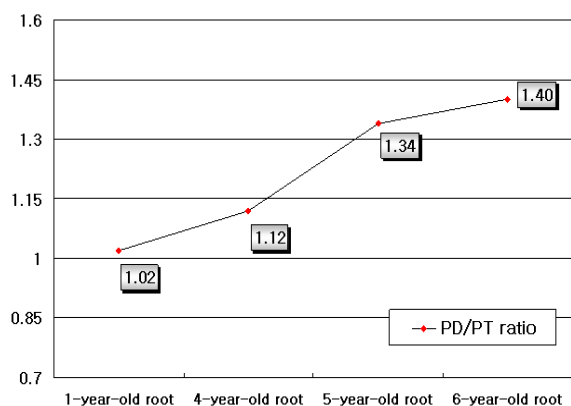


Fig. 7. Ratio comparison of PD to PT among Gyeonggi ginseng by age

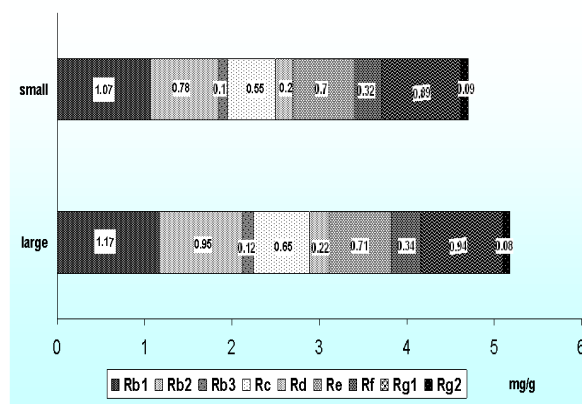


Fig. 10. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by size

3.2 6년근 크기별 진세노사이드

경기인삼 6년근 크기에 따른 진세노사이드 함량은 중량에 따라 약 120~200 g의 1등급에 해당하는 큰 인삼(大)과 20~30 g의 작은 인삼(小)으로 분류하여 진세노사이드 함량을 측정한 결과 Table 4와 Fig. 9, 10과 같다. 큰인삼은 총 진세노사이드 함량 5.19mg/g이었으며 작은 인삼은 4.69mg/g으로 큰 인삼이 작은 인삼보다 함량이 약간 높았다. 조²²⁾ 등은 6년근 인삼의 등급별 진세노사이드 함량을 비교 하였을 경우 높은 등급의 인삼이 진세노사이드 함량이 높았다 하였는데, 본 연구도 유사한 결과를 나타냈으나, 인삼의 년근수에 따른 진세노사이드 함량은 큰 차이는 없는 것으로 나타났다.

3.3 6년근 부위별 진세노사이드

경기인삼 6년근 인삼을 주근과 세근으로 분리하여 진세노사이드를 측정한 결과 Table 5와 Fig. 11, 12와 같다. 주근의 총 진세노사이드 함량은 3.70mg/g으로 세근의 6.37mg/g 보다 1.72배의 많은 함량을 가지고 있는 것으로 나타났다. 주근이 세근은 진세노사이드 종류 중 Rg₁의 함량은 0.94mg/g로서 세근의 0.49mg/g으로 약 2배의 함량을 가지고 있었으며, 그 이외의 진세노사이드 Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc, Rd, Re, Rf, Rg₂는 세근이 훨씬 많은 양의 함량을 가지고 있었다. 특히 현저한 차이를 보인 성분은 Rb₂는 약 3배, Rd는 5배, Re는 약 2배정도 높았다. 그리고 4, 5년근 보다 6년근에서 현저히 낮은 함량을 보이는 성분인 Rg₂의 경우 주근 보다 세근에서 5배 이상의 함량을 가지고 있는 특징을 나타내었다. PD/PT 비율은 주근은 1.08이고, 세근은 2.08으로서 세근에는 주근보다 총 진세노사이드 함량이 많을 뿐만 아니라 Rb₂ 등 PD계 진세노사이드 함량비율이 높은 것으로 나타났다. Rb₁/Rg₁의 비율은 주근은 0.88에 비해 세근은 2.97로 나타나 PD계열 진세노사이드 함량이 높은비율로 차지하고 있음을 알 수 있었다. 남^{23,24)}은 홍삼제조과정 열처리에 의한 가

수분해반응에 의해 Rg₁ 등의 PD계 사포닌으로부터 Rg₃로, Re는 Rg₂ 혹은 Rh₁로 변환된다고 하였는데, 그러한 측면에서는 Rg₁과 Re의 함량은 홍삼제조시 매우 의미가 있는 성분으로 볼 수 있다.

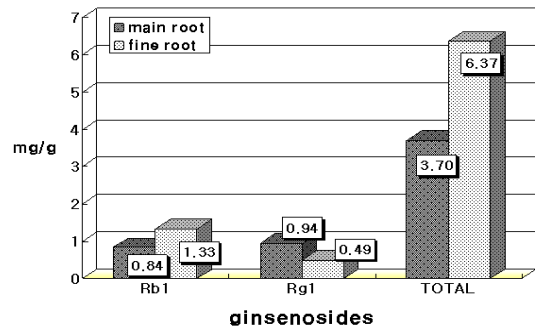


Fig. 11. Content comparison of total ginsenoside among Gyeonggi ginseng by part

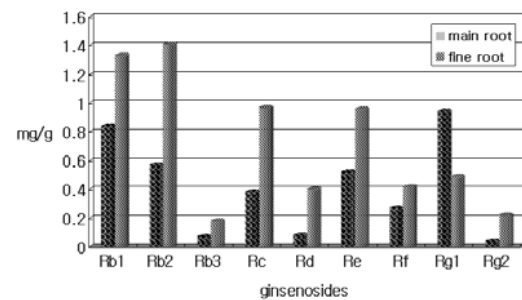


Fig. 12. Content comparison of each element of ginsenoside among Gyeonggi ginseng by part

4. 결론

경기인삼 특성을 조사하기위해 경기도내 4대 인삼조합(개성, 김포·파주, 경기동부, 안성) 수삼과 시중 유통 중인 인삼에 대해 진세노사이드 함량을 측정한 결과는 다음과 같다.

1. 경기인삼 4, 5, 6년근의 총진세노사이드는 3.92mg/g, 4.34mg/g 및 4.94mg/g으로 각각 나타나 재배년수가 증가할수록 함량이 높아짐을 알 수 있었다. PD/PT 비율은 1.12, 1.34 및 1.40으로 년근 수가 증가할수록 PD계열 진세노사이드 함량이 증가 하였다.

2. 경기지역 인삼과 시중 유통 중인 경기 이외지역 인삼과 비교해 볼 때, 시중 유통 중인 인삼의 진세노사이드 함량은 3.39mg/g, 3.65mg/g 및 2.89mg/g으로 경기지역 인삼보다 훨씬 낮았다.

3. 경기인삼 6년근 크기별 진세노사이드함량을 측정한 결과 큰인삼(大)의 총 진세노사이드 함량은 5.19mg/g, 작은인삼은 4.69mg/g으로 같은 년근 수에서는 인삼의 크기에 따라 진세노사이드함량 차이는 크게 나타나지 않았다.

4. 6년근 부위별 총진세노사이드 함량은 주근이 3.70mg/g이며 세근은 6.37mg/g으로서 주근보다 세근에서 1.72배 함량이 높은 것으로 나타났다. 진세노사이드 각각 함량별로 비교해 볼 때 PD계인 진세노사이드 Rb₂, Rb₃, Rc, Rd와 PT계인 Re, Rg₂가 주근보다 세근에서 높은 함량을 나타내어, PD/PT 비율이 1.08과 2.06으로 세근은 주근보다 PD계열 함량이 2배 이상 높은것 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 경기도 인삼 명품화사업 추진 계획(2009). 경기농협지역본부(인삼연합사업단).
2. 이성식, 이장호, 안인옥, 김영창, 방경환, 현동운(2007). 경흔적 수에 의한 수삼의 연근판별. *J. Ginseng Res.* **31**(3), pp. 142-146.
3. 이장호, 이명구, 최광태, 이성식(1996). 경(줄기)흔을 중심으로 한 재배인삼의 연근판별. *Korean J. Ginseng Sci.* **20**(1), pp.72-77.
4. 이종철, 안대진, 변정수(1988). 육묘 및 백삼 건조 방법 개선 연구. 인삼연구보고서(재배분야, 재배편), 한국인삼연초연구소, 대전, pp. 89-202.
5. 이종철, 안대진, 변정수(1987). 육묘 및 백삼 건조 방법 개선 연구. 인삼연구보고서(재배분야, 재배편), 한국인삼연초연구소, 대전, pp. 215-344.
6. William, A. C., Reynolds, L. B. and John, G. H.(1996). Influence of root age on the concentration of ginsenosides of American ginseng(*Panax quinquefolium*). *Can. J. Plant Sci.* **76**, pp. 853-856

7. 이경환, 이성식, 이명구, 김은수(2001). 인삼 분비도관의 조직화학적 염색에 의한 연근판별. *J. Ginseng Res.* **25**(2), pp. 101-105.
8. Yokozawa T, Kobayashi T, Oura H, Kawashima Y.(1985). Studies on the mechanism of the hypoglycemic activity of ginsenoside-Rb₂ in streptozotocin-diabetic rats. *Chem. Pharm. Bull.* **33**, pp. 869-872
9. Mochizuki M, Yoo YC, Matsuzawa K, Sato K, Saiki I, Tonooka S, Samukawa K, Azumal. (1995). Inhibitory effect of tumor metastasis in mice by saponins, ginsenoside-Rb₂, 20(R)- and 20(S)-ginsenoside-Rg₃, of red ginseng. *Biol. Pharm. Bull.* **18**, pp. 1197-1202.
10. Jeong CS, Hyun JE, Kim YS.(2002). Anti-oxidative effect of ginsenoside Rb₁ on the HCl ethanol-induced gastric tissue in rats. *Korean J. Pharmacogn.* **33**, pp. 252-256.
11. Jung IS, Cho YD.(1985). Effect of ginseng saponin fraction on absorption of cholesterol and serum lipid components. *Korean J. Ginseng Sci.* **9**, pp. 232-239.
12. Yoon SH, Joo CN.(1993). Study on the preventive effect of ginsenosides against hyper cholesterolemia and its mechanism. *Korean J. Ginseng Sci.* **17**, pp. 1-12.
13. Matsuda H, Samukawa K, and Kubo M.(1991). Anti-hepatitic activity of ginsenoside Ro. *Planta Med.* **57**, pp. 523-526.
14. Wang BX, Cui JC, Liu AJ, Wu SK(1983). Studies on the anti-fatigue effect or the saponins of stems and leaves of *Panax ginseng* (SSLG). *J. Tradit. Chin. Med.* **3**, pp. 89-94.
15. 안인옥, 이성식, 이장호, 이미자, 조병구(2008). 인삼 신품종의 뿌리부위별 진세노사이드 함량 및 패턴비교. *J. Ginseng Res.* **32**(1) pp. 15-18.
16. 이성우 등 7인(2008). 배수등급이 다른 논 토양에서 2년생 인삼의 품종별 생육 및 진세노사이드함량 차이. *Korean J. Crop Sci.* **53**(4), pp. 401-406.

17. 이성우, 김금숙, 박충현, James E. Simon, 김관수(2008). 청색과 적색 하가림 재배에 따른 인삼의 진세노사이드 함량 차이. *Korean J. Crop Sci*, **53**(S), pp. 103-107.
18. 이성우, 강승원, 김도용, 성낙술, 박희운(2004). 논·밭재배에 따른 인삼의 생육 및 성분 특성 비교. *Korean J. Mdeical Crop Sci.*, **12**(1), pp. 10-16.
19. 이성우, 김금숙, 이민정(2007). 청색과 황색 해가림이 인삼의 생육 및 진세노사이드 함량에 미치는 영향. *Korean J. Mdeical Crop Sci.*, **15**(3), pp. 194-198.
20. Namba T, Yoshizaki M, Tomimori T, Kobashi K, Mitsui K.(1974). Chamical and biochemical evaluation of ginseng and related crud drugs. *Yakugaku Zasshi*. **94**, pp. 252-260.
21. 이충렬 등 7인(2004). 수삼의 지역별 연근별 인삼사포닌 함량 비교. *Korean J. Food Sci. Technol.* **36**(5), pp. 847-850
22. 조재선, 조현경, 박소희, 정청송(2001). 6年根 人蔘의 等級別 品位 및 ginsenoside 함량. *Koeran J. Dietry Culture*. **16**(5) pp. 478-782.
23. 남기열(2005). 홍삼과 백삼의 비교 고찰. *J. Ginseng Res.* **29**(1), pp. 1-18.
24. 남기열(2002). 고려인삼의 주요 효능과 그 임상적 응용. *J. Ginseng Res.* **26**(3), pp. 111-131.
25. 김금숙 등 11인(2008). 인삼의 진세노사이드 분석을 위한 추출 및 전처리법. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* **16**(6), 446-454.

여 백

가스상 오염물질이 PM2.5 농도에 미치는 영향

이용기 · 이수문 · 신종현 · 이성숙 · 김인구 · 이기종 · 이재성
대기조사팀

The influence of gaseous pollutants on PM2.5 Concentration in the ambient air of Gyeonggi-do Area, South Korea

Yong-Ki Lee, Soo-Moon Lee, Jong-Hyun Shin, Sung-suk Lee, In-Goo Kim

Ki-Jong Lee and Jae-sung Lee

Ambient Research Team

Abstract : The PM2.5 which is the particle size less than $2.5\mu\text{m}$ has higher impacts on the human health than coarse particles. The major composition of fine particle is the gaseous compound such as sulfate, nitrate and non-volatile organic compound produced by the interactions among NOx, SOx, VOCs ammonia etc. To evaluate the relationship between the gaseous pollutants and PM2.5, we do not only carry out to characterize the distribution and concentration of PM2.5 in ambient air, but also find the major gaseous pollutants affecting the PM2.5 concentration. All air pollutants data (CO, NOx, PM10, SOx) and meteorological parameters (wind speed, wind direction, temperature) were obtained from the five simultaneous monitoring stations installed in Gyeonggi-do area during the year 2008. The concentration range of PM2.5 was $4\sim 132\mu\text{g}/\text{m}^3$ and the average of PM2.5 was $30\mu\text{g}/\text{m}^3$. The gaseous pollutants and PM2.5 showed the linear relationship($p<0.001$). The average ratio of PM2.5 to PM10 was 0.52 with the range 0.1 to 0.92. The ratio of PM2.5 to PM10 was lower in spring.

Key word : ambient air, gaseous pollutants, PM2.5, ratio of PM2.5 to PM10

요약 : 대기 중에 부유하는 먼지의 입경은 작을수록 인체 유해성이 더욱 커지기 때문에 PM2.5 생성에 영향을 미치는 가스상 오염물질을 파악하는 것은 미세먼지 저감대책을 수립하는데 매우 중요하다. 이 연구에서는 가스상 오염물질이 PM2.5(fine particle) 농도에 미치는 영향을 파악하기 위해 (1) 대기 중 PM2.5 농도수준과 분포 특성을 분석하고 (2) PM2.5 농도에 영향을 미치는 주요 가스상 오염물질의 기여도를 검토하였으며 (3) PM10 중에 포함되어 있는 PM2.5 점유율을 계절별로 분석한 결과는 다음과 같다. 연구기간동안 대상지역에서 PM2.5 농도의 최고빈도를 나타낸 구간은 $21\sim 30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 99percentile 값은 $92\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타냈다. 가스상 오염물질에 의해 생성되는 2차 먼지의 점유율은 PM2.5 전체 질량농도에 대해 56.2%로 나타났으며, SO₂가 26.5% NO₂가 18.5% CO가 11.2% 기여하는 것으로 나타났다. 가스상 오염물질의 농도 증가에 따라 PM2.5의 질량농도가 증가하였으며, SO₂, NO₂, CO 농도가 각각 1ppb 증가했을 때 PM2.5는 각각 $1.252\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.163\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.005\mu\text{g}/\text{m}^3$ 증가하는 것으로 나타났다. 연구대상기간 PM10 중에 PM2.5의 점유율은 분석한 결과 평균점유율은 0.52이며 범위는 0.1~0.92를 나타냈다

주제어 : 미세먼지, 가스상 오염물질, PM2.5, PM2.5 점유율

1. 서 론

먼지는 여러 대기오염물질 중에서 인체 유해성이 높고 스모그, 시정장애, 생태계 등 여러 영향을 미치므로 중요한 저감대상 물질이다. 특히 미세먼지(Fine Particle, particulate matter $\leq 2.5\mu\text{m}$ PM2.5)는 호흡을 통해 폐의 깊은 곳까지 침투하여 인체에 악영향을 미치게 되며, 농도 증가는 사망률을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 미세먼지의 조성은 대기 중에 배출된 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx), 암모니아, 휘발성유기화합물(VOCs)이 화학반응에 의해 2차 물질로 생성된 황산염, 질산염, 비휘발성유기화합물이 주요 성분으로 알려져 있다. 미세먼지는 배출원에서 직접 배출되는 1차 먼지와 대기 중 반응에 의해서 생성되는 2차 먼지로 구분되어 오존과 함께 관리가 매우 어려운 물질로 알려져 있다. 특히 최근에는 1차 먼지보다는 2차 먼지가 수도권대기질을 더욱 악화시키는 요인으로 주목받고 있다. 2차 먼지는 PM2.5와 밀접한 연관이 있으며 인체 및 시정에 직접적인 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 따라서 우리나라의 대기정책도 PM2.5 중심으로 시급히 전환해 나갈 필요가 있다. 미세먼지는 다양한 대기오염물질 중에서 인체건강에 가장 직접적으로 영향을 미치는 물질이다. 미세먼지 오염의 인과관계분석이나 그에 따른 효율적인 저감은 시민 건강보호에 직접적으로 기여할 수 있다.

대기 중에 부유하는 먼지의 입경은 작을수록 인체 유해성이 더욱 커지기 때문에 PM2.5 생성에 영향을 미치는 가스상 오염물질을 파악하는 것은 미세먼지 저감대책을 수립하는데 매우 중요하다. 이 연구에서는 가스상 오염물질이 PM2.5(fine particle) 농도에 미치는 영향을 파악하기 위해 (1) 대기 중 PM2.5 농도수준과 분포 특성을 분석하고 (2) PM2.5 농도에 영향을 미치는 주요 가스상 오염물질의 기여도를 검토하였으며 (3) PM10 중에 포함되어 있는 PM2.5 점유율을 계절별로 분석하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 경기도 지역에 설치된 대기오염자동측정소 중에서 PM10과 PM2.5가 동시에 측정되고 있는 5개 측정지점의 대기오염자료를 사용하였다. 대기오염 자동측정소에서는 아황산가스(SO₂) 등 환경기준 대기오염물질 5항목과 기상요소 등을 24시간 연속 측정하고 있다. PM2.5는 PM10 분립장치를 통과한 공기가 다시 PM2.5 분립장치를 통과하는 방식으로 채취된다. 일정 유속(16.7LPM)으로 채취되는 시료는 여지 위를 통과하게 되어 먼지가 포집된다. 일정시간이 지나면 시료흡입을 끝내고 베타선을 조사하여 먼지에 의하여 흡수되는 베타선 양을 측정하고 먼지 농도를 계산하게 된다. PM10과 PM2.5는 1시간 간격으로 24시간 연속 측정하고 있다. 이 연구에서 Fine Particle Matter(FPM)은 자동 측정된 PM2.5의 24시간 평균농도이며 Coarse particle Matter(CPM)은 PM10-PM2.5 그리고 Total particle Matter(TPM)은 PM10의 자료를 이용하였다. 또 가스상 오염물질에 의해 생성되는 2차 먼지의 점유율을 계산하기 위한 자료는 24시간 평균 WHO 잠정목표 기준 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 자료를 사용하였다. 또 각각의 가스상 오염물질에 의해 생성되는 2차 먼지가 PM2.5에서 차지하는 점유율은 회귀 분석에 의한 결정계수에 의하여 통계적으로 계산하였다. 대조군으로 사용한 PM10도 마찬가지로 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하의 자료를 사용하여 생성되는 2차 먼지의 점유율은 PM2.5와 동일한 방법을 사용하여 계산하였다. 대상기간은 2008년 3월부터 2009년 2월까지 1년으로 하였으며 통계분석에 사용된 모든 자료는 자동측정기에서 측정된 24시간 평균자료를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM2.5 농도분포 및 수준

경기도지역의 PM2.5 농도 실태를 파악하기

위해 2008년 연구대상 지역에서 측정한 농도 구간별 빈도와 percentile을 분석하였다. 그림1은 검출빈도를 나타낸 것으로 최고 빈도를 나타낸 구간은 $21\sim30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위이며, $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하가 95%이상 차지하였다. 그림 2는 측정한 PM2.5농도의 percentile을 나타낸 것으로 99percentile값은 $92\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내 US. EPA. 환경기준($35\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 초과했다. 2008년 연구대상지역의 PM2.5 평균농도는 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 범위는 $4\sim132\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다.

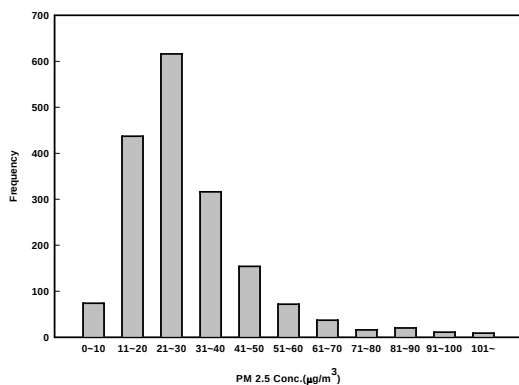


Fig. 1. The distribution chart of fine particle (PM2.5)

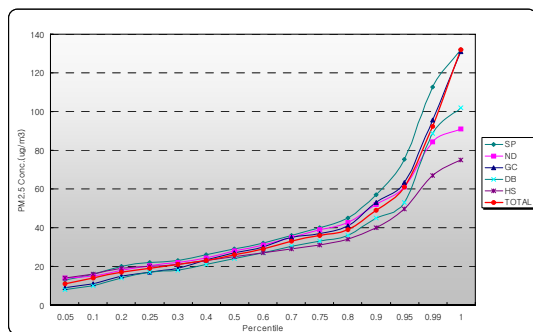


Fig. 2. The distribution of fine particle(PM2.5) concentration percentile.

가스상 오염물질의 농도 증가에 따른 PM2.5의 농도분포를 알아보기 위해 가스상 오염물질 농도구간별 PM2.5의 농도분포를 그림 3에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 가스상 오염물질의 농도가 높아질수록 PM2.5의 농도가 높아지는 경향을 나타내고 있다. 이는 먼지와 가스상 오염물질이 동일한 1차 오염물질이기

때문에 나타나는 현상이기도 하다. 그러나 가스상 오염물질의 농도가 낮으면 PM2.5 농도변화 폭이 작아지고 평균농도와 중앙값의 차이가 없는 반면에 농도가 높아질수록 PM2.5 농도변화 폭이 급격히 증가하면서 평균값이 중앙값보다 훨씬 크게 나타나는 경향을 파악하였다. 대조군으로 PM10을 같은 방법으로 분석하여 그림 4에 나타냈다. PM2.5에 비하여 PM10은 가스상 오염물질의 농도가 증가 함에도 질량농도의 변화폭이 작았고 평균농도와 중앙값의 차이가 현저하게 줄어들었음을 알 수 있었다. 이는 가스상 오염물질이 대기 중에서 광화학 반응 등과 같은 과정을 통해 2차 먼지인 황산염, 질산염 등으로 변화하여 PM2.5농도에 영향을 주고 있음을 나타내고 있는 것이다. 또한 가스상 오염물질의 종류에 따라서도 농도증가에 따른 PM2.5 농도 변화폭이 다르게 나타남을 알 수 있다. 즉 SO₂의 경우 대기 중의 농도는 수 ppb 수준임에도 PM2.5의 최대농도는 다른 가스상 오염물질과 같이 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상을 나타냄으로서 2차 먼지의 생성율이 가장 높은 오염물질임을 알 수 있다.

3.2 가스상 오염물질에 의한 영향

PM2.5 농도는 화석연료의 연소 등으로 발생되는 1차 먼지와 가스상 오염물질이 대기 중에서 화학반응으로 생성되는 2차 먼지 그리고 외부로부터 유입에 의해서 결정된다.

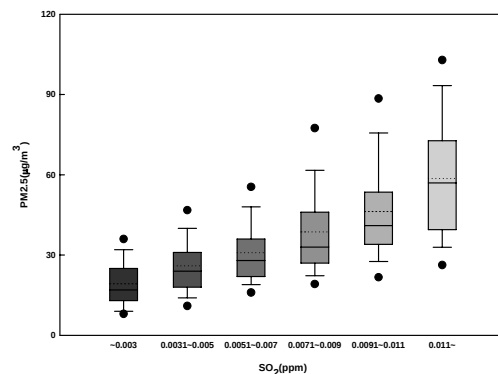


Fig. 3. PM2.5 concentration distribution of SO₂ sectional concentrations.

가스상 오염물질이 PM2.5 농도에 미치는 영향

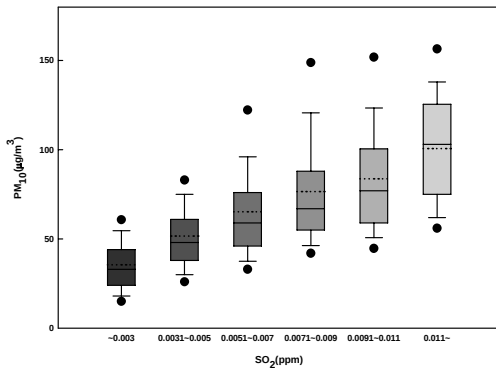


Fig. 4. PM10 concentration distribution of SO₂ sectional concentrations.

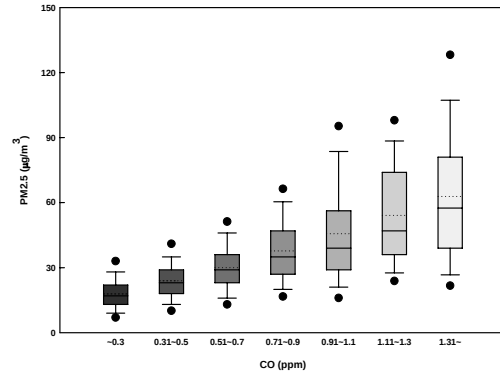


Fig. 7. PM2.5 concentration distribution of CO sectional concentrations.

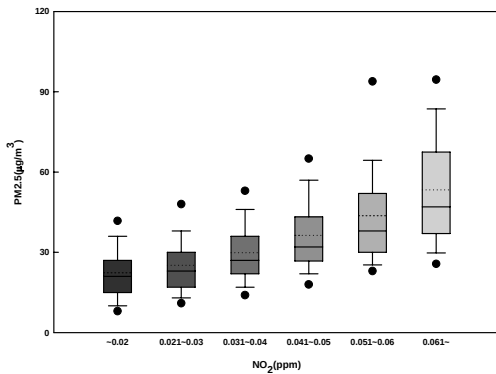


Fig. 5. PM2.5 concentration distribution of NO₂ sectional concentrations.

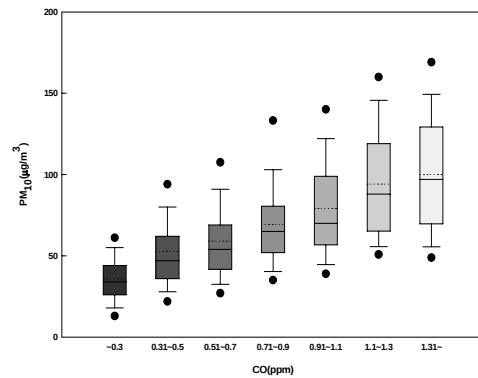


Fig. 8. PM10 concentration distribution of CO sectional concentrations.

그림 3~8에서와 같이 2008년 연구대상 지역에서 측정된 가스상 오염물질의 농도구간별 PM2.5 농도를 분석한 결과 SO₂, NO₂, CO 모두 오염도가 증가하면 PM2.5

농도가 증가하는 양의 상관관계를 나타냈다. 이것은 가스상 오염물질이 대기 중에 체류하면서 화학반응에 의해 이차먼지 성분인 질산염 및 황산염으로 변환되어 먼지농도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 가스상 오염물질의 농도 구간별 평균농도와 PM2.5 농도의 유의성을 검증하기 위하여 t-test를 실시한 결과 p<0.001 수준에서 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다.

PM2.5 생성에 영향을 미치는 가스상 오염물질의 점유율을 분석하기 위해 PM2.5와 가스상 오염물질은 각각 종속변수와 독립변수로 하여 회귀분석을 통해 결정계수를 구하였다. 구해진 결정계수에 의해 생성 예측되는 2차 먼지의 농도를 산출하여 PM2.5의 평균 질량농도에서 가스상 오염물질에 의해 생성되는 농도의 점

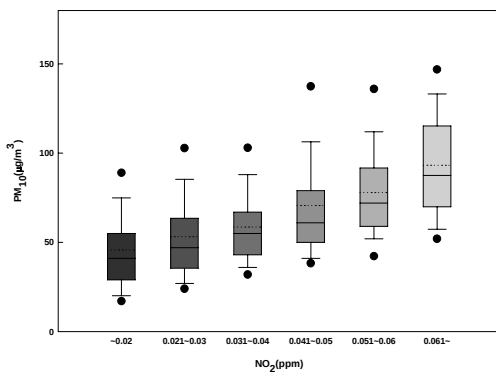


Fig. 6. PM10 concentration distribution of NO₂ sectional concentrations.

유율을 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{X항목 기여율(\%)} = [\text{X항목 평균농도(ppb)} \times \text{결정계수} / \text{PM}_{2.5} \text{ 평균농도}(\mu\text{g}/\text{m}^3)]$$

Table 1. Multiple Regression equation

dependent variables ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	regression equation
PM _{2.5}	$11.341 + 1.252\text{SO}_2 + 0.163\text{NO}_2 + 0.005\text{CO}$
PM ₁₀	$22.646 + 1.847\text{SO}_2 + 0.196\text{NO}_2 + 0.0018\text{CO}$

그림 3~8에 나타난바와 같이 가스상 오염물질에 의해 생성되는 2차 먼지의 점유율은 PM_{2.5} 평균 질량농도에 대해 56.2%로 나타났으며, SO₂가 26.5% NO₂가 18.5% CO가 11.2% 기여하는 것으로 나타났다. 그림 9는 동일한 방법으로 분석한 PM₁₀에서 가스상 오염물질이 차지하는 점유율을 나타낸 것으로 전체 점유율은 37.3%이며 SO₂가 22.2% NO₂가 12.6% CO가 2.5% 기여하는 것으로 나타났다.

또 가스상 오염물질의 농도 증가에 따라 PM_{2.5}의 질량농도가 증가하였다. 즉 SO₂, NO₂, CO 농도가 각각 1ppb 증가했을 때 PM_{2.5}는 각각 $1.252\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.163\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.005\mu\text{g}/\text{m}^3$ 증가하였으며, PM₁₀은 $1.847\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.196\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.002\mu\text{g}/\text{m}^3$ 증가하는 것으로 나타나 가스상 오염물질의 농도가 증가함에 따라 PM_{2.5}와 PM₁₀의 질량농도 증가는 비슷한 것으로 나타났다.

SO₂나 NO₂는 화석연료의 연소과정에서 가장 많이 배출되는 오염물질이며 대기 중에서 산화하거나 광화학 반응에 의하여 황산염이나 질산염으로 변화하여 PM_{2.5}의 주요성분이 되는 것으로 알려져 있다.

CO는 자신이 직접적으로 2차 먼지 생성에 관여하기보다는 대기 중에서 환원제로 작용하면서 EC와 금속원소의 생성 또 금속산화물의 환원에 의해 생성되는 이산화탄소와 탄산염의 생성 등이 2차 먼지의 생성에 기여하는 것으로 예측된다.

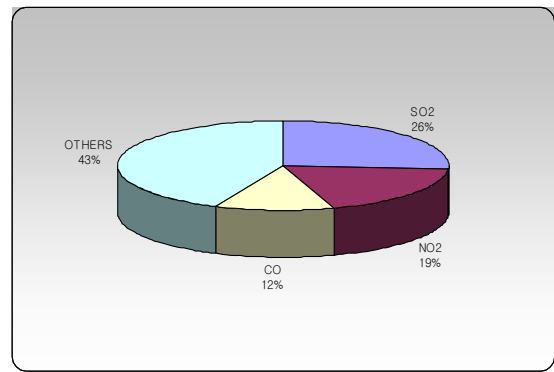


Fig. 9. The influence of gaseous pollutants on PM_{2.5} Concentration in the ambient air.

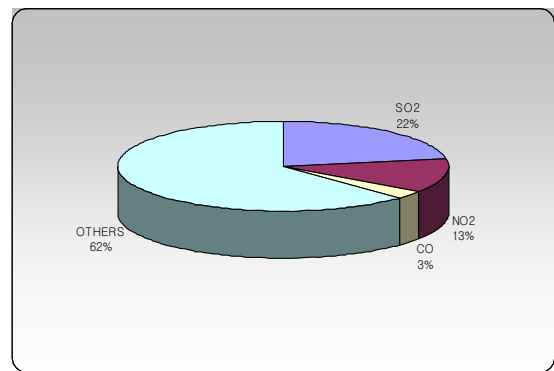


Fig. 10. The influence of gaseous pollutants on PM₁₀ Concentration in the ambient air.

3.3 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도 비율

연구대상기간 PM₁₀ 중에 PM_{2.5}의 점유율은 분석한 결과 평균점유율은 0.52이며 범위는 0.1~0.92를 나타냈다. 계절별로는 봄이 가장 낮았으며 나머지 계절은 비슷한 양상을 나타냈다.

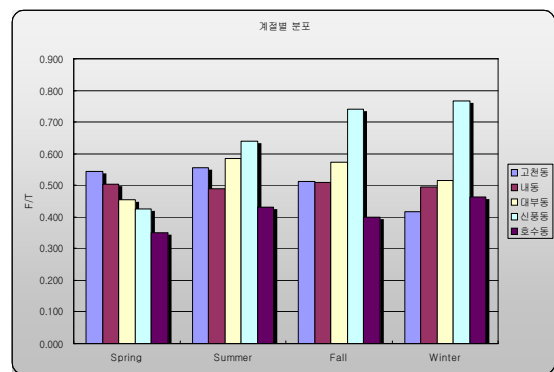


Fig. 11. PM_{2.5}/PM₁₀ seasonal concentration ratios.

4. 결 론

가스상 오염물질이 PM2.5(fine particle) 농도에 미치는 영향을 파악하기 위해 대기 중 PM2.5 농도수준과 분포 특성을 분석하고 주요 가스상 오염물질의 기여도와 PM2.5/PM10 ratio를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연구기간동안 대상지역 지역의 PM2.5 농도의 최고빈도를 나타낸 구간은 $21\sim30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 99percentile값은 $92\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내 US. EPA. 환경기준($35\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 초과했다. 2008년 연구대상지역의 PM2.5 연평균농도는 $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 범위는 $4\sim132\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다.

2. 가스상 오염물질에 의해 생성되는 2차 먼지의 점유율은 PM2.5 전체 질량농도에 대해 56.2%로 나타났으며, SO_2 가 26.5% NO_2 가 18.5% CO가 11.2% 기여하는 것으로 나타났다.

3. 가스상 오염물질의 농도 증가에 따라 PM2.5의 질량농도가 증가하였으며, SO_2 , NO_2 , CO 농도가 각각 1ppb 증가했을 때 PM2.5는 각각 $1.252\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.163\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.005\mu\text{g}/\text{m}^3$ 증가하는 것으로 나타났다.

4. 연구대상기간 PM10 중에 PM2.5의 점유율은 분석한 결과 평균점유율은 0.52이며 범위는 0.1~0.92를 나타냈다. 계절별로는 봄이 가장 낮았으며 나머지 계절은 비슷한 양상을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. 박지연, 임호진 (2006). 대구지역 겨울철과 봄철 미세먼지의 수용성 이온성분 특성. 한국 대기환경학회지 제22권 제5호. pp. 627-641.
2. 김용표 (2006). 서울의 미세먼지에 의한 대기오염. 한국대기환경학회지 제22권 제5호 pp. 535~ 553.
3. 이종철, 이정주 (1998). 환경대기중 기상인자와 미세먼지(PM2.5)의 상관관계. 한국대기 환경학회 학술대회논문집 제2권 pp 301~303.
4. 김계선, 허종배, 김승희, 최보라, 이승묵 (2007). 서울지역 미세먼지에 영향을 미치는 외부요인의 기여도 평가. 환경공동학술대회 논문집 pp. 214.
5. U.S. EPA (2003). Guidline for Developing an air quality(ozone and PM2.5)forecasting program.

도내 생활폐기물 소각시설에서 온실가스 배출 특성

이종길 · 임한수 · 유재인 · 홍순모 · 임채국 · 송일석 · 이재성
대기화학팀

A Study on Green House Gas Emissions from MSW Incinerators

Jong-Gil Yi, Han-Su Lim, Jae-In Yoo, Soon-Mo Hong, Chae-kook Lim, Il-Seok Song and Jae-Sung Lee
Atmospheric Chemistry Team

Abstract : In order to prepare the climatic exchange master plans, the emission factor in which it is high with reliability has to be made. Because the waste disposal ratio by Incineration is gradually high, in order that the greenhouse gas emission characteristics were studied, the greenhouse gas was measured in 14 places selected of the incineration facilities in Gyeonggi-do.

The characteristics of the carbon dioxide(CO₂), Nitrous oxide(N₂O) and other flue gas emitted from the incineration facilities were studied and the emission factors were calculated.

The average CO₂ emissions from stacks were 9.5%, and showed the variation in which they are low among facilities. The emission factors were estimated to 0.86~2.21, and an average 1.41(ton-CO₂/ton-waste).

The average N₂O emissions from stacks were 13.2 ppm. The emission factors were estimated to 0.001~0.772, and an average 0.204(kg-N₂O/ton-waste). The N₂O emission factor for each facility was variously. Therefore, for the continuous monitoring of N₂O, and in the creation and reduction in the incinerator for the study will be continued.

Key Words : Green House Gas, Incineration facilities, Emission Factors

요약 : 기후변화 대응계획을 마련하고 실행하기 위해서는 먼저 신뢰성 높은 배출계수를 통하여 정확한 온실가스 배출량 자료를 축적하여야 한다. 매립, 소각등 폐기물처리 방법 중 비중이 높아지고 있는 소각분야에 대한 온실가스의 배출자료를 제공하기 위하여 경기도 내의 생활폐기물 소각시설 중 14개 시설에 대하여 굴뚝에서 배출되는 온실가스를 실측하여 배출특성을 조사하였다. 소각시설에서 배출되는 대표적인 온실가스 물질인 이산화탄소(CO₂)와 아산화질소(N₂O)의 배출특성, 기타 배출가스와의 상관관계를 살펴보고 배출계수를 산정하여 보았다. 조사결과, CO₂ 배출농도는 평균 9.5% 로 시설별로 큰 차이가 없었으며 배출계수는 0.86~2.21, 평균 1.41(ton-CO₂/ton-waste)로 산정되었다. N₂O의 배출농도는 평균 13.2 ppm 이 배출되는 것으로 조사되었으며, 배출계수는 0.001~0.772, 평균 0.204 (kg-N₂O/ton-waste)로 산정되었다. N₂O의 경우 시설별로 배출계수 값의 편차가 커서 지속적인 모니터링과 함께 발생특성과 제어방안 대한 연구가 계속 되어야 할 것이다.

주제어 : 온실가스, 소각시설, 배출계수

1. 서 론

1.1 연구배경 및 목적

자연적인 온실효과 이외에 인간활동에 의한

온실가스로 인해 기후변화가 발생함에 따라 기후변화를 방지하기 위한 노력이 유엔을 중심으로 이루어지게 되면서 1988년 과학자들의 모임인 기후변화에 관한 정부간패널(IPCC)이 설치되어 기후변화에 관한 연구가 활발히 진행되었다.

우리나라는 유엔기후변화협약의 비준(1993)과 교토의정서 비준(2002)을 통해 대응체제를 갖추며 1999년부터 3개년 단위로 기후변화협약 대응 종합계획을 수립하였고 현재 제 4차(2008~2012년) 기후변화종합대책을 수행하고 있다. 이와 같이 대응책을 수립하고 효과적인 방안을 마련하기 위해서는 기본적으로 온실가스 배출량에 대한 정확한 자료가 갖추어져야 한다. IPCC에서는 각 국가별 특성에 맞는 고유 배출계수 사용을 권장하고 있으며 환경부분에서는 환경관리공단에서 매립장, 폐수처리시설, 소각시설등을 대상으로 실제 온실가스 배출량을 산정하고 있다.¹⁾ 현재 우리나라 폐기물 부분에서 매립이 가장 큰 비중을 차지하고 있으나 점차 소각 비율이 증가하는 추세로 앞으로 온실가스 배출통계에 있어 소각분야의 중요성이 커질 것이다.²⁾

본 연구에서는 경기도내 생활폐기물 소각시설을 대상으로 실측을 통하여 온실가스 배출특성을 조사하고 배출계수를 산정함으로써 향후 지자체의 온실가스 배출량 감축 정책에 도움이 되고자 하였다.

1.2 온실가스 종류 및 특성

대류권내에 존재하는 CO₂, CH₄, N₂O, O₃ 등의 온실가스는 지표면에서 반사되는 복사열을 흡수함으로써 대기의 온도를 유지시킨다. 그러나 대기 중 이들 온실가스 양이 상대적으로 높아지면서 지구의 평균기온을 상승시켜 기후변화를 일으키는 원인이 되고 있다.³⁾

<Table 1>은 교토의정서에 규정된 온난화에 직접적인 영향을 주는 6가지 물질로 GWP는 온난화지수로 특정시간 동안 CO₂의 단위 질량당 보유하는 열량을 기준으로 다른 가스물질이

상대적으로 얼마나 열량을 보유할 수 있는지를 나타내는 지수이다. CO₂는 발생량이 가장 많기 때문에 온실효과 기여율이 전체 중 약 55%를 차지함으로써 다른 물질보다 온난화에 크게 기여하고 있다. 또한 인위적 배출원인 화석연료의 사용은 산업과 직접적으로 연관되어 있어 저감대책을 세우는데 어려움이 있다.

폐기물 소각시설에서는 CO₂, N₂O, CH₄가 배출되며 CO₂배출량이 절대적으로 많다. 소각시설에서 CO₂는 대부분 폐기물 소각시 발생하며 성분분석을 통하여 배출량을 예상할 수 있다. N₂O, CH₄는 상대적으로 배출량은 적지만 온난화지수가 높아 무시할 수 없다. 특히, N₂O는 CO₂다음으로 기여도가 높은 물질로 N₂O의 생성은 폐기물 구성 성분에도 영향을 받지만 연소조건, 후처리시설등의 영향도 무시할 수 없다.⁴⁾

2. 연구방법

2.1 대상시설 선정

본 연구를 위한 연구대상 소각시설로는 경기도내 위치한 20여개 생활폐기물 소각시설 중 14개소에 대하여 측정을 실시하였다. <Table 2>에는 조사대상시설의 소각방식, 폐기물소각처리량을 나타내었다. 모든 시설이 스토키퍼방식의 연속식 소각로이며 소각배출가스 처리하기 위해 황산화물제거, 미세먼지제거, 질소산화물제거 반응을 하는 공정이 추가 되어 있다.

대상 소각시설은 TMS에 의해 배출가스량, 오염물질배출농도, 굴뚝 온도등이 기록되므로 측정하는 동안 자체 측정값과 소각시설에서의 각 배출가스 농도를 비교하며 측정할 수 있었다.

Table 1. Characteristics of greenhouse gases

Gases	GWP	Contributions	Residual periods , yr	Sources
CO ₂	1	55	100~250	연료사용/산업공정
CH ₄	21	15	12	폐기물/농업/축산
N ₂ O	310	6	120	산업공정/비료사용/폐기물
HFC ₅	140			냉매/용제/발포제
PFC ₅	140~11,700	24	70~550	냉동기/소화기/세정제
SF ₆	23,900			충전기절연/반도체 식각용가스

Table 2. Characteristics of incineration facilities

Facilities	Started	Incinerator type	Incineration capacity (ton/day)	De-NO _x system
GC	99.11.	Stoker	80	SCR
GR	01.10.	Stoker	100	SCR
GP	01.06.	Stoker	200	SCR
YK	05.10.	Stoker	100	SCR
SM	98.10.	Stoker	300	SCR
YT	99.10.	Stoker	300	SCR
IC	08.07.	Stoker	150	SCR
PJ	03.05.	Stoker	100	SCR
BC	00.10.	Stoker	200	SCR
GM	99.02.	Stoker	150	SNCR
AS	01.04.	Stoker	200	SNCR
ASU	05.06	Stoker	50	SNCR
IS	95.11.	Stoker	300	SNCR
PC	94.04	Stoker	200	SNCR

2.2 측정

측정은 2회에 나누어 진행하였으며 주요 측정대상물질은 온실가스인 CO₂와 N₂O를 대상으로 하였다. 또한 소각로 운전상태를 알아보기 위하여 O₂, CO 그리고 NO를 추가로 측정하였다. 측정은 <Fig. 1>과 같이 굴뚝에서 배출가스를 채취하여 전처리기에서 먼지와 수분을 제거한 후 측정기에서 측정하게 된다.

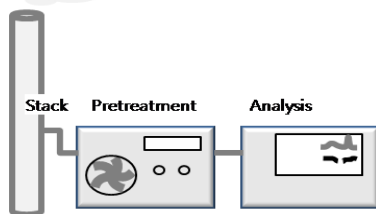


Fig. 1. Schematic of analysis

배출가스 측정은 비분산적외선법에 의한 IR 측정기(PhotonII, madur)를 사용하였다. 측정항목과 각 항목별 측정범위를 <Table 3>에 나타내었다. 각 시설별로 매 측정시 1시간동안 측정하였으며 각 항목은 2초 간격으로 저장된다.

Table 4. Methods for emission quantities of green house gas

Methods	Methodology	Description
Top-down Tier1	• 일반적으로 에너지 공급, 통계, 제품 생산량을 기초로 기술형태에 관계없이 배출량 산정	• 가장 간단한 배출량 산정 방법, • 오차가 타 방법에 비해 큼
Bottom-up Tier2	• 탄소 물질수지와 저위발열량 등의 현장 자료 이용하여 배출량 산정	• Tier1 보다 각 국가의 업종별, 공정별 물질성분, 사용량을 포함한 산정 방법
Tier3	• 시설별 배출 자료 활용	• Tier2보다 더욱 자세한 자료를 적용하는 방법으로 시설별 제조특성과 모든 배출가능성을 포함한 배출량 산정 방법 • 측정을 비롯한 상세한 물질수지 등이 사용

배출계수산정에 필요한 폐기물 소각량과 배출가스량은 측정 종료 후 소각시설의 협조를 통하여 소각시설에서 자체적으로 기록하고 있는 자료를 이용하였다.

Table 3. Specifications for gas analyzer

Parameter	Method	Range	Resolution
O ₂	electrochemical	0~25%	0.01%
CO	NDIR	0~2000ppm	1ppm
CO ₂	NDIR	0~100%	0.01%
NO	NDIR	0~5000ppm	1ppm
NO ₂	NDIR	0~1000ppm	1ppm
N ₂ O	NDIR	0~1000ppm	1ppm

2.3 배출계수산정

온실가스 배출량 산정방법은 접근법에 따라 하향식(Top-down)과 상향식(Bottom-up)으로 구분할 수 있다.(온실가스배출량 산정방법) 하향식은 정부 또는 총괄관리기관에서 온실가스 산정방법과 산정에 필요한 주요 변수와 값을 결정하고, 단위 배출원별 온실가스 배출에 직접 영향을 미치는 활동도 자료를 취합하여 국가 전체 활동도 자료를 확보하고, 이를 산정방법에 적용하여 국가 전체 배출량을 결정한다. 이에 반해 상향식은 단위 배출원에서 온실가스 배출특성에 적합한 방법과 변수값을 결정하고 이를 활용하여 단위 배출원별 온실가스 배출량을 산정하고, 이 결과를 총괄관리기관에 보고하여 국가 전체 배출량을 결정하는 방법이다.⁵⁾

2006 IPCC Guideline에서는 <Table 4>와 같이 배출량 산정방법론을 세분화하여 제시하고 있으며 각 나라의 배출특성 값을 이용하는 Tier 2와 Tier 3 방법을 Tier 1 방법보다 우선하여 적용하고 있다.⁴⁾

최근 환경부에서는 Tier 1 방법에 의하여 시도별 배출량을 평가하고 있으며 현재는 관련기관과 대학에서 측정을 통한 배출량 산정을 수행하고 있다. Tier 1 방법은 간편하긴 하지만 배출량에 큰 오차가 발생할 수 있으므로 꾸준한 연구를 통하여 Tier 2, 3에 의한 배출량 산정이 이루어 져야 한다.

본 연구에서 측정한 각 온실가스 농도는 아래와 같은 식에 의해 굴뚝에서 배출되는 온실가스의 배출계수를 산정하였다.

$$\text{배출계수(ton-GHG/ton-MSW)} \\ = \text{실측에 의한 농도} \times \text{가스배출량} \div \text{폐기물 소각량}$$

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.

3. 결과

3.1 온실가스 배출 농도

배출계수를 산정하는데 필요한 각 소각시설의 시간당 배출가스량과 폐기물 소각량은 <Table 5> 와 같이 조사되었다. 측정시간 동안 소각장 기준 소각량 대비 50~100%, 평균 80% 정도의 가동률을 보였다.

Table 5. State of operation for incinerator

Facilities	Flow gas volume (Sm ³ /hr)	Amount of waste incinerated (ton/hr)
GC	76.9	22,626
GR	67.0	20,542
GP	102.4	36,083
YK	76.8	18,582
SM	221.4	76,747
YT	302.7	65,725
IC	145.6	43,552
PJ	48.0	24,096
BC	179.1	56,526
GM	111.0	42,809
AS	191.8	64,912
ASU	36.4	13,210
IS	233.7	65,283
PC	160.7	34,964

<Fig. 2~6> 는 각 소각시설별 항목별 배출가스발생 농도를 나타내었다. 온실가스인 CO₂, N₂O 외에 O₂, CO, NO, NO₂는 소각로 전반적인 운전 상태를 알아보기 위해 함께 측정하였다.

측정결과 O₂농도는 6.8~13.5%, 평균 9.8% 농도를 보였다. 소각로에서 배출되는 O₂는 대부분 연소반응을 일으키기 위해 연소실로 주입하는 공기 중 O₂가 대부분이며 충분한 반응을 위해 과잉으로 공급하기 때문에 반응하지 않은 O₂가 배출되게 된다. 생활폐기물 소각시설에 적용되는 표준산소 농도는 12%로 소각시설마다 폐기물 성상이나 소각상태에 따라 적절하게 조절하고 있다. 때문에 불완전 연소나 후처리시설에 의한 농도 변화는 크지 않고 측정 결과에서도 다른 배출가스보다 농도 편차가 적음을 알 수 있다.

폐기물의 성상이 바뀌거나 폐기물 투입 시 호퍼내로 공기가 유입되면 CO 농도가 증가하게 된다. CO농도는 모든 소각시설에서는 30 ppm 이하의 낮은 농도로 배출되었고 변화 주기 또한 대부분 일정한 경향을 나타냈다. 그러나 비교적 농도가 높은 GM, ASU, IS 소각시설은 다른 시설에 비해 측정시간 동안 농도 편차가 컸으며 측정 초기와 종료 시점에서의 농도도 차이를 보였다. 불안정한 소각은 다이옥신 등과 같은 대기오염물질의 생성을 유발하고 회분 중 가연분의 성분이 많아져 재이용, 최종처리 시 효율성을 떨어뜨린다.

NO_x는 폐기물 중 질소성분 또는 공기 중 질소가 반응하여 발생하는데 대부분의 소각시설에서는 SNCR(Selective non-catalytic reduction) 또는 SCR(Selective catalytic reduction)에 의해 N₂로 전화하여 배출하게 된다. 그러나 반응이 충분히 이루어지 않은 상태에서 N₂O로 전화되는 경우도 있다.⁶⁾ 측정결과 평균 47ppm 정도로 일반적인 소각로에서의 발생하는 수준을 보였고 일부 소각에서 130 ppm 이상의 높은 농도를 보였다.

CO₂는 평균 9.5%로 일반적인 소각로에서 배출농도와 유사한 농도를 보였다. 정상적인 운전상태에서 폐기물성상과 유입 공기량이 일정하게 조절될 경우 CO₂ 농도는 큰 변화가 없기

때문에 배출계수 산정시 기존의 배출계수를 이용하여도 신뢰성 높은 자료를 얻을 수 있다. 반면 N_2O 는 평균 13.2 ppm으로 발생농도는 낮았지만 발생과정이 복잡하고 소각시설마다 편차가 커서 지속적인 모니터링을 통한 신뢰성 높은 배출계수를 산정할 필요가 있을 것이다.

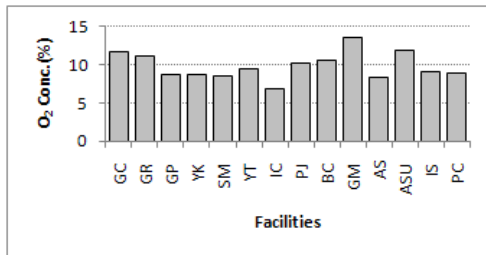


Fig. 2. Concentration of O_2 from incineration facilities.

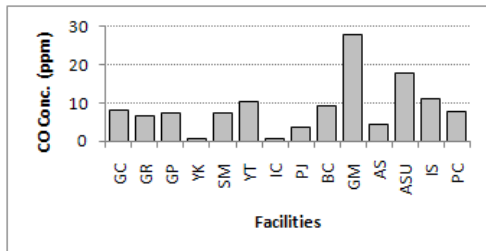


Fig. 3. Concentration of CO from incineration facilities.

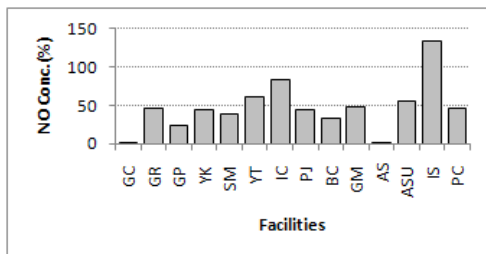


Fig. 4. Concentration of NO from incineration facilities.

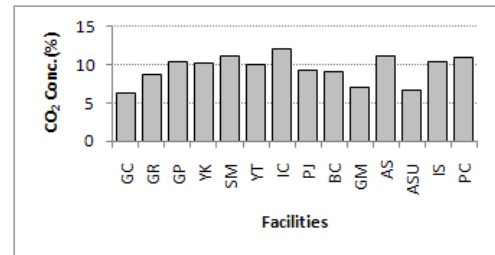


Fig. 5. Concentration of CO_2 from incineration facilities.

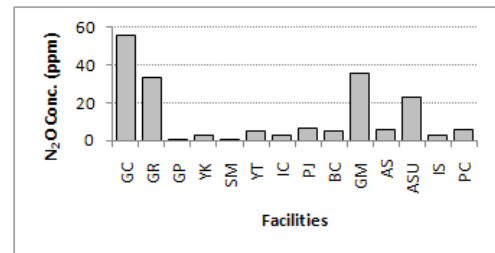


Fig. 6. Concentration of N_2O from incineration facilities.

<Table 6>은 CO_2 와 N_2O 의 발생농도를 나타낸 것으로 CO_2 는 한 시설에서도 최대농도와 최소농도 차가 적고 각 소각시설별 농도 편차도 적은 반면, N_2O 는 한 소각로 내에서도 변화가 심하고 소각시설별 농도 편차도 CO_2 에 비하여 큰 것을 알 수 있다. 이는 NO_x 이 발생농도가 낮아지면서도 발생경로가 다양하고 후처리 시설에 영향을 많이 받기 때문인 것으로 NO의 발생과 저감에 대한 연구는 많이 이루어져 왔으나 N_2O 에 대한 연구는 부족한 실정이므로 차후 N_2O 발생과 처리에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 보인다.

Table 6. Emission concentration of GHG from incineration facilities

Facilities		CO_2 (%)			N_2O (ppm)		
		Max.	Min.	Ave.	Max.	Min.	Ave.
SCR	GC	6.93	5.50	6.23	69.00	48.00	55.69
	GR	10.10	7.92	8.70	46.00	24.00	33.73
	GP	11.20	9.90	10.44	2.00	0.00	0.04
	YK	10.90	9.50	10.21	11.00	0.00	2.66
	SM	13.40	9.70	11.22	3.00	0.00	0.05
	YT	12.10	7.94	9.94	33.00	0.00	4.93
	IC	14.00	9.00	12.00	39.00	0.00	2.90
	PJ	9.90	8.90	9.33	13.00	0.00	6.79
	BC	10.40	7.98	9.04	14.00	0.00	5.26
SNCR	GM	9.20	5.50	6.99	51.00	9.00	35.96
	AS	13.20	9.20	11.17	29.00	0.00	5.62
	ASU	7.80	9.30	6.66	30.00	13.00	22.71
	IS	11.80	8.70	10.42	18.00	0.00	2.60
	PC	12.80	9.00	10.96	26.00	0.00	6.12

3.2 온실가스 배출 특성

CO₂와 N₂O의 배출농도는 소각시설 운전상태에 따라 달라진다. 이론적으로 아래와 같은 계산식에 의한 이론공기량을 주입하는 경우 완전연소가 이루어진다.

$$(CO_2)_{\max} = \frac{21(CO_2)}{21 - (O_2)}$$

이 값을 이용하여 소각로 운전시 실제 CO₂ 농도와 비교하여 과잉공기율을 조절하여 이상적인 연소를 하게 된다. 때문에 대부분의 소각시설에서는 CO₂는 O₂와 높은 상관관계를 갖게 된다. 이처럼 다른 배출가스 농도와의 상관관계를 살펴봄으로써 온실가스 배출량을 예측하고 소각로 운전시 적절한 대응을 할 수 있을 것으로 판단된다.

<Fig. 7~12>는 CO₂, N₂O와 O₂, CO, NO 각 배출가스와의 상관관계를 나타낸 것으로 CO₂의 경우 앞서 언급한 것처럼 O₂와 매우 높은 음의 상관관계를 보인다. CO와는 같은 탄소원을 갖기 때문에 음의 상관관계를 보일 것으로 예상되었고 측정결과 R²=0.37(R=0.61)정도로 어느정도 반비례 관계에 있으며 NO와는 상관관계가 거의 없는 것으로 조사되었다.

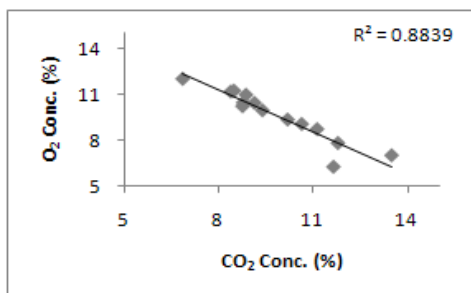


Fig. 7. Correlation between CO₂ and O₂.

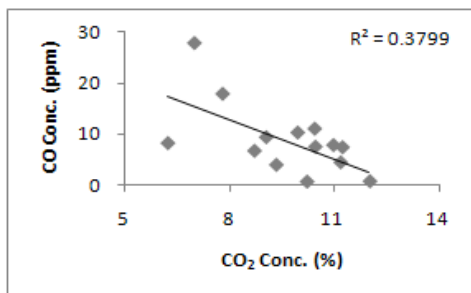


Fig. 8. Correlation between CO₂ and CO.

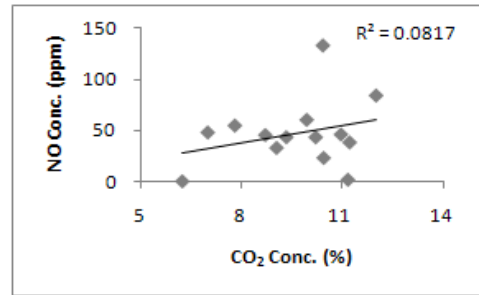


Fig. 9. Correlation between CO₂ and NO.

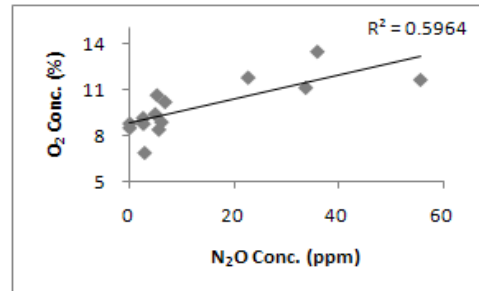


Fig. 10. Correlation between N₂O and O₂.

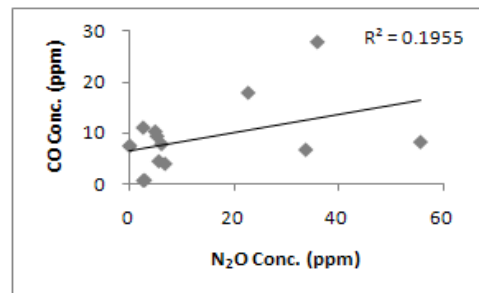


Fig. 11. Correlation between N₂O and CO.

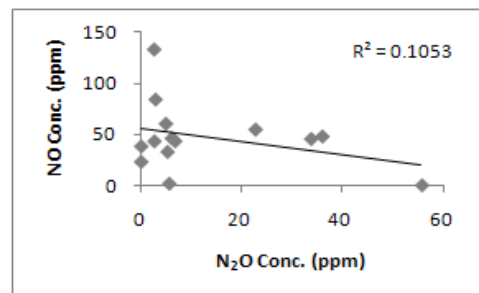


Fig. 12. Correlation between N₂O and NO.

N₂O와 O₂의 경우 R²=0.59(R=0.76)으로 어느 정도 양의 상관관계에 있으며 CO, NO와는 상관관계가 거의 없는 것으로 나타났다. 특히 NO와는 발생과정이나 저감반응시 질소원을 공유하므로 음의 상관관계가 있을 것으로 예상되었으나 가장 낮은 값을 보였다. NO_x 저감반응시 N₂와 N₂O로의 전환율이 온도, 촉매특성, 약품주입량에 따라 다양한 변수가 발생하기 때문인 것으로 판단된다.

3.3 온실가스 배출계수산정

Table 7. Emission factors of GHG from MSW incineration facilities

Facilities	Amount of waste incinerated (ton/day)	Flow gas volume (Nm ³ /day)	CO ₂		N ₂ O	
			Emission (ton-CO ₂ /day)	Emission Factor (ton-CO ₂ /ton-waste)	Emission (kg-N ₂ O/ton-waste)	Emission Factor (kg-N ₂ O/ton-waste)
GC	77.0	543,024	66.50	0.86	59.41	0.772
GR	67.0	493,008	84.30	1.26	32.66	0.487
GP	102.4	865,992	177.62	1.73	0.07	0.001
YK	76.8	445,968	89.40	1.16	2.33	0.030
SM	221.4	1,841,928	405.84	1.83	0.17	0.001
YT	302.7	1,577,390	307.93	1.02	15.28	0.050
IC	145.6	1,045,248	246.43	1.69	5.95	0.041
PJ	48.0	578,304	105.98	2.21	7.71	0.161
BC	179.1	1,356,624	240.90	1.35	14.02	0.078
GM	111.0	1,027,416	141.07	1.27	72.57	0.654
AS	191.8	1,557,888	341.82	1.78	17.20	0.090
ASU	36.4	317,040	41.48	1.14	14.14	0.389
IS	233.7	1,566,787	320.69	1.37	8.00	0.034
PC	160.7	839,136	180.65	1.12	10.09	0.063
Average				1.41		0.204

측정 당시 폐기물 소각량, 배출가스량과 실측한 온실가스농도를 이용하여 CO₂와 N₂O의 배출계수를 산정하여 보았다.<Table 7>

배출계수 산정결과 CO₂는 소각폐기물 1 ton 당 0.86~2.2 ton이 배출되는 것으로 조사되었고 평균 1.41의 값을 보였다.

2007년 환경관리공단에서 조사한 값인 1.16에 비하여 다소 높게 나왔지만 각 측정결과에는 측정시설 개소 및 측정기간에 의한 차이가 존재하므로 상호간에 계속적인 조사를 통해 신뢰성을 높여가야 할 것이다.

N₂O는 측정결과 폐기물 1 ton당 0.001~0.772 kg으로 평균 0.204 kg로 조사되었다. 이 역시 환경관리공단에서 조사한 값인 0.131 kg보다 높게 산정되었다.

CO₂에 비해 N₂O의 배출량이 적어 배출계수 값이 낮게 산정되었으나 N₂O의 온난화지수를 고려하였을 경우 가장 큰 배출계수가 폐기물 1 ton 당 239 kg까지 산정되었다. 또한 하수슬러리 소각시설의 경우 생활폐기물 소각시설에 비해 수십~수백배 높은 농도로 N₂O가 배출되기 때문에 폐기물 소각시설에서 온실가스 배출계수 산정시 CO₂와 더불어 N₂O도 고려되어야 한다.

4. 결론

본 연구에서는 경기도내 생활폐기물 소각시설에서의 굴뚝에서 배출되는 온실가스를 측정하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 굴뚝에서 배출되는 가스 중 O₂, CO₂는 측정시간 동안 안정적인 농도값을 보였으며 CO, NO, N₂O는 각 시설별로 농도차이가 컸으며 동일 시설내에서도 시간별로 많은 차이를 보였다.
2. 배출계수 산정결과 CO₂, N₂O에 대해 각각 1.41(ton/ton-waste), 0.204 (kg/ton-waste)로 산정되었으며, 기존연구결과에 비해 다소 높은 값을 보였다.
3. 온실가스 중 N₂O는 소각형태, 온도 등의 소각로내 운전조건, NOx저감 시설의 종류, 운전조건 등에 따라 발생형태가 다양할 수 있기 때문에 향후 연구에서는 N₂O의 발생과 저감에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료되며 더불어 온실가스

배출계수 산정시 발생량이 많은 하수슬러지소각시설에 대한 실측 조사가 있어야 할 것이다.

참고문헌

1. 김홍록, 진병복, 윤완우, 권영성, 이민영, 윤영봉, 신원근 (2007). 연소시설의 온실가스 (CO₂) 배출량 산정 및 배출계수개발. 환경영향평가 16(4), 277~283
2. 방천희, 진병복, 이준기, 윤완우, 최은화, 전웅렬, 고재윤, 김성환 (2008). 소각시설의 연속
- 측정에 의한 온실가스 배출특성 조사. 한국 대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 263~265.
3. 김건엽 (2009). 경작지에서 온실가스 배출특성. 석사학위논문. pp 4
4. 환경부 (2008). 환경부문 온실가스 배출량 inventory 작성 및 배출계수 개발
5. 환경부 (2002). 환경부문의 온실가스 배출량 조사 및 통계 구축
6. K. Svoboda et al. (2006). Nitrous Oxide from Waste Incineration. Chemical Papers 60(1), 78~90

악취체감도를 이용한 시화공단의 악취관리방안에 관한 연구

김종보 · 김태화 · 류형열 · 김상훈 · 오천환 · 김현자
생활환경팀

A study on the the counterplan of odor management
in the Sihwa industrial complex by a sensory odor

Jong-Bo Kim, Tae-Hwa Kim, Hyoung-Yul Ryu, Sang-Hoon Kim.
Cheon-Hwan Oh, Hyeon-Ja Kim
Living Environment Team

Abstract : This study was conducted to induce the effective counterplan of odor management in the Sihwa industrial complex(SIC) utilizing to CALPUFF model with sensory odor. The CALPUFF model was applied to simulate a sensory odor, and was evaluated for odor applicability and the distribution status of odor in SIC was predicted.

The simulated concentration showed lower than observed concentration but the prediction of odor was so excellent. The simulation result of CALPUFF model for SIC showed that annual mean odor unit was 5 ~ 7 OU/m³ (min. 3 OU/m³, max. 25 OU/m³). The annual mean odor unit in residential area was not high as 1 ~ 3 OU/m³ but was predicted to be affected by the weather status in the industrial complex. The odor emission sources of high concentration were distributed in the seashore. Therefore the management of the high concentration sources will be further demanded.

Key Words : Sihwa industrial complex, sensory odor, CALPUFF model

요약 : 본 연구는 시화공단에서 발생하는 악취의 현황을 체감악취를 통해 평가하여 이를 관리하는 체계적인 방안을 제시함으로써 효율적이고 현실적인 악취저감이 이루어지도록 하고자 하였다. 이를 위해 개별악취물질이 아닌 실제 체감악취인 복합악취를 배출량자료로 이용하여 대기확산 모델인 CALPUFF모델의 악취에서의 적용성을 평가하고 전반적인 악취분포 현황을 파악하였다. 모델링 결과 시뮬레이션 농도가 실제 악취보다 조금 낮은 경향을 보였으나 악취현황 예측을 위한 CALPUFF모델의 적용성은 매우 양호한 것으로 조사되었다. 모델링을 통한 시화공단의 연중 평균 악취농도는 최저 3 OU/m³에서 최고 25 OU/m³로 공단 내 평균 농도는 5 ~ 7 OU/m³인 것으로 나타났다. 배후 주거지역에서는 연평균 농도로 볼 때 비교적 낮은 1 ~ 3 OU/m³로 과거와 같은 극심한 악취에 노출되지 않는 것으로 나타났다. 시화공단은 해안을 주변으로 고농도의 악취 배출원들이 분포하고 있어 향후 악취 감소를 위해서는 이들 고농도 배출원에 대한 관리가 강화되어야 될 것으로 보여 진다.

주제어 : 시화공단, 체감악취, CALPUFF 모델

1. 서론

악취가 대기오염의 한 부분에서 생활환경의

주요한 오염원으로 인식되고 대단위 지구로 형성되는 주거생활권역과 산업단지가 인접하게 되면 악취 민원의 발생은 필연적이라 할 수 있다¹⁾. 근래 산재되었던 각종 산업시설들을 업종

별로 집단화하여 조성되고 있는 산업단지는 산업 활동의 효율성이나 관리측면에서 많은 장점들을 가지고 있다. 그러나 개별의 점오염원이 대형화하고 이로 인해 피 영향권이 확대됨으로써 대규모 환경오염 발생원이 되고 있다. 더욱이 산업단지 내 산업시설들은 일반지역보다 완화된 규제기준을 적용받고 있는데(악취방지법) 그 이유로는 산업단지가 주거지역에 영향을 미치지 않는 곳에 위치한다는 전제이다. 그러나 현실적으로는 산업단지에 인접하여 배후 주거지역을 조성함으로써 악취 민원의 원인이 되고 있다.

악취는 주요 악취오염물질만도 1000여종에 이르며 악취물질이 생성되는 과정도 아주 다양하다. 물질 자체가 고유의 악취를 가지지 않더라도 다른 물질과의 반응에서 중간 또는 부수적으로 혹은 최종 생성물의 형태로 악취를 발생하기도 한다²⁾.

산업단지에서 발생하는 악취는 개별 악취물질들이 다양한 공정에서 화학 반응을 통해 생성 변환되기 때문에 업종별 악취특성이 다르며 이동 확산과정에서 복합적인 물질들이 혼합된 형태의 악취로 나타난다. 이러한 산업단지의 악취는 악취의 특성상 순간적으로 형성되며 복합적인 악취로 변화하여 바람에 의해 배후 주거지역으로 이동된다. 특히 산업단지가 해안에 위치하면 해륙풍의 영향으로 악취의 이동과 확산은 풍하의 배후 주거지역으로 집중된다.

악취방지법 제정 이후 발생현황을 중심으로 산업단지의 악취에 대한 활발한 연구가 진행되었고 최근에는 악취가 일반대기오염물질과는 달리 감각적 오염물질이며 단기간의 풍향, 풍속, 기압 등의 기상인자와 밀접한 관련이 있어 모델링을 통한 악취의 거동에 대한 연구가 이루어지고 있다.

대기확산 모델들을 이용한 악취모델링에 대한 최근의 연구로는 산업오염원과 주거단지 사이 이격거리에 관한 연구³⁾, ISCST3와 CALPUFF모델을 이용한 첨두농도(peak concentration)의 예측⁴⁾, 3차원 바람장을 이용한 악취확산 모델링 연구⁵⁾, 도시악취평가를 위한

대기확산모델의 활용⁶⁾ 등 다수의 선행 연구가 있다. 그러나 자료로 사용된 배출원이 일부 지정악취물질이거나 이를 다시 복합악취로 환산한 것으로 단일물질이 아닌 여러 악취물질로 체감 악취의 특성을 반영하지 못하였다. 즉 민원 발생은 주로 체감 악취(복합악취)로 평가할 수 있으며 체감 악취를 감소하기 위해서는 복합악취의 이동과 확산에 대한 대책이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 현장에서 측정된 복합악취(Odor Unit)를 이용한 CALPUFF모델의 시뮬레이션을 통하여 배출량을 산정하고 산정된 배출량 자료를 이용하여 악취농도 자료를 생산하여 시화공단의 악취관리 방안에 대해 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 CALPUFF 모델 이론

대기확산모델은 오염물질의 확산 방정식을 이용하여 수용지점에서의 오염물질 농도를 계산하는 방법으로 적용되는 확산에 따라 대기오염 확산 평가의 정확도 및 특성이 결정된다. 따라서 대기확산모델을 적용하고자 하는 대상지역의 규모 및 특성, 대상물질의 조건 등에 맞는 확산 방정식을 이용하는 대기확산 모델을 선정하는 것이 중요하다.

산업 배출원과 관련한 대기확산 모델링에서 고층 및 지표기상 자료를 입력하여 단기간 대기오염물질의 확산농도를 정상상태로 가정하여 시뮬레이션하는 ISCST3 모델이 주로 사용되고 있으나 정상상태를 가정한 Gaussian plume 확산 방정식을 사용하여 시간별 풍향에 따른 오염물질의 확산을 정확히 예측하기 어렵다. 이에 반해 CALPUFF 모델은 비정상상태 모델로서 오염물질이 작은 덩어리인 puff의 형태로 배출된다고 가정하는 Gaussian puff 확산방정식을 사용하며 복잡지형에서의 장거리 오염물질의 이동시 시간을 고려하여 계산할 수 있는 MESOPUFF II(Mesoscale Puff model)를 단거리

이동 오염물질도 계산이 가능하도록 만든 지형이 오염물질의 확산에 미치는 영향을 정확히 계산할 수 있는 모델이다.

CALPUFF 모델은 시·공간에 따른 바람장의 변화를 puff의 이동으로 나타낼 수 있기 때문에 비정상상태(unsteady state)를 구현할 수 있으며 유체의 흐름을 정상상태로 가정하여 수행하는 ISCST3 모델보다 시간에 따른 풍향 및 풍속의 변화를 보다 정확히 확산에 반영할 수 있는 장점이 있다. 따라서 복잡지형에서의 산곡풍이나 해안가에서의 해륙풍 순환과 같은 급

격한 바람장 변화를 나타내는 지역에 유용하게 적용될 수 있다. 즉 기존의 Gaussian 모델이 반영하지 못하는 해안가에서의 fumigation 현상 등을 고려할 수 있어 해안지역에 위치하고 해륙풍 순환에 영향을 받는 공업단지의 풍하측 악취농도 예측에 적합한 모델이다.

CALPUFF modeling system은 Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 기상을 처리하는 CALMET 모델, 대기확산 모델인 CALPUFF 모델 그리고 시뮬레이션된 결과를 정리하기 위한 CALPOST로 구성된다.

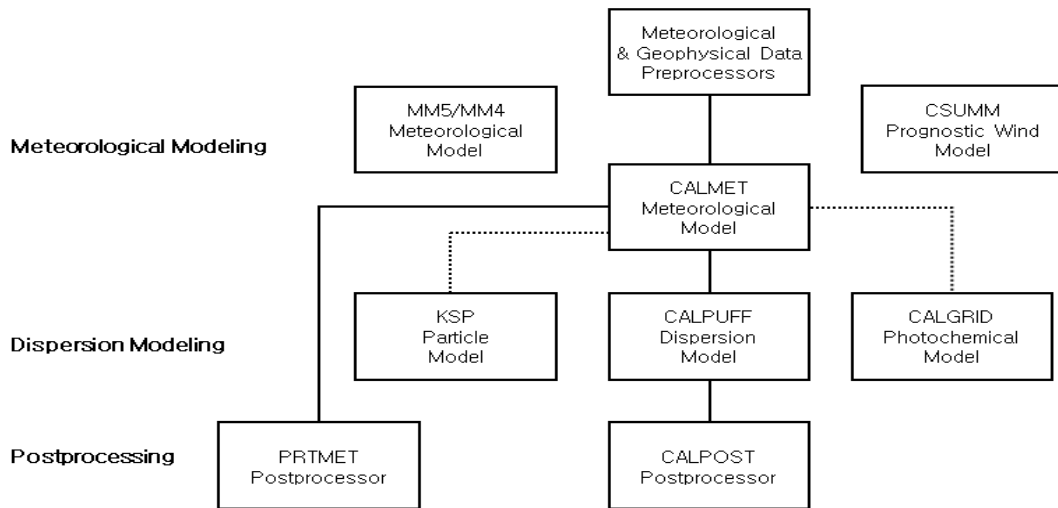


Fig. 1 Overview of program elements in the CALMET/CALPUFF modelling system⁷⁾.

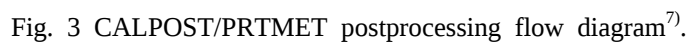
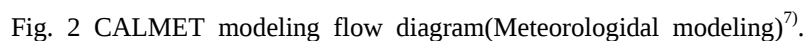
CALMET 모델은 지표기상 관측자료와 고층 기상 관측자료를 공간적으로 내삽하고 격자점에서의 풍향, 풍속을 구하는 진단적 방법(diagnostic method)을 사용하여 시간단위의 바람과 온도를 3차원 격자 기상장을 만드는 프로그램으로 고층기상 관측자료, 지표기상 관측자료, 강수량 자료, 수표면 특성자료, 지표이용도 및 지형자료가 입력된다(Fig. 2).

CALMET 모델의 결과는 KSP(Kinematic Simulation Particle) 모델이나 CALGRID (California Photochemical Grid) 모델에 사용되어질 수 있으며, CALPUFF 모델은 CALMET 모델로 계산

되어진 기상자료에 국한하지 않고 ISCST3 모델이나 AUSPLUME(Australian Gaussian Plume dispersion model)모델, CTDMPUS (Complex Terrain dispersion model) 모델에서 사용하는 단일 기상대의 자료를 기상자료로 입력할 수도 있다.

CALPOST는 CALPUFF나 CALMET 모델에서 예측된 결과 자료를 최고값 또는 3순위 내의 결과값을 요약 정리하여 보여주는 후처리 프로그램으로 특징은 Fig. 3과 같다.

CALPUFF 모델은 배출원에서 배출되는 오염물질이 연속적으로 배출되는 plume으로 확산된다고



가정하며 수용체에서의 농도 계산은 (식 1)과 (식 2)를 기본으로 한다.

$$C = \frac{Q}{2\pi \sigma_x \sigma_y} g \exp\left[-\frac{d_a^2}{2\sigma_x^2}\right] \exp\left[-\frac{d_c^2}{2\sigma_y^2}\right] \quad (\text{식 1})$$

$$g = \frac{2}{(2\pi)^{1/2} \sigma_z} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(H_e + 2nh)^2}{2\sigma_z^2}\right] \quad (\text{식 2})$$

C : 지표부근농도(g/m^3)

σ_x : 풍향방향 정규분포 표준편차(m)

σ_z : 수직방향 정규분포 표준편차(m)

d_c : 횡방향 puff 중심과 리셉터 사이 거리(m)

H : 지표에서 puff 중심까지 유효높이(m)

Q : puff 내의 오염물의 질량(g)

σ_y : 횡방향 정규분포 표준편차(m)

d_a : 풍향방향 puff 중심과 리셉터 사이 거리(m)

g : 정규방정식에서 수직항(m)

h : 혼합고도(m)

2.2 모델 입력자료

2.2.1 지형 및 기상자료

모델링 대상지역은 경기도 시흥시 소재 시화공단을 중심으로 7 km × 9 km 영역으로 하였으며 계산영역을 100 m 간격으로 6300개(70 × 90) 영역으로 나누었다(Fig. 4).

CALPUFF 모델 실행을 위한 CALMET 모델에 입력되는 기상자료는 풍향, 풍속, 온도, 기

압, 대기안정도, 혼합층고도가 사용되었다. 풍향, 풍속, 온도, 기압의 경우 대상지역인 시화공단 내 설치되어 운영중인 악취측정소(경기도 보건환경연구원 운영)의 자료를 이용하였고 대기안정도와 혼합층고도 자료는 인천기상대 및 오산관측소의 기상자료를 사용하였으며 ISCST 옵션을 사용하여 CALPUFF 모델을 시뮬레이션 하였다.

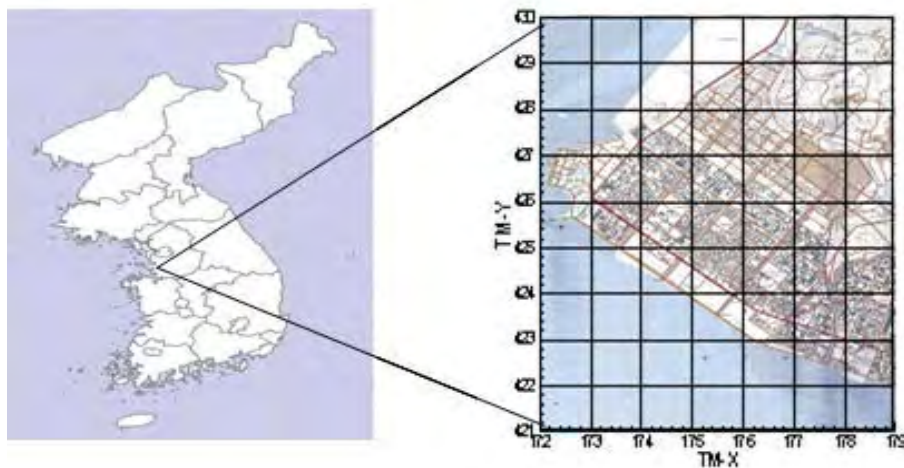


Fig. 4 Map showing the study area.

2.2.2 배출량자료

악취 모델링에서의 배출량 산정은 두 가지 방법을 고려해 볼 수 있다. 주요 악취물질 중 한

성분의 농도를 조사한 후 배출속도를 곱하여 배출량을 산정하는 방법과 현행 악취방지법상 주 시험법인 공기회석관능법⁸⁾에 의해 산정된

복합악취를 활용하는 방법이다. 전자는 단일 성분만으로 복합물질의 감각오염인 악취를 객관적으로 평가할 수 없으나 후자의 복합악취는 수용체에서 느낄 수 있는 피해감과 동일한 냄새의 강도를 나타낼 수 있다. 따라서 악취 모델링에서 결과 표현에 보다 합리적이라 여겨진다.

본 연구에서는 배출량 산정을 위해 2006년 실시된 시화공단의 악취실태조사 자료(2, 4, 6, 8, 10월)를 이용하였다. 악취실태조사는 악취관리지역으로 지정된 지역의 다수 지점에 대한 주기적인 주요 악취오염물질의 농도를 측정하는 것으로 모델링 배출량 산정에 매우 적합한 것으로 생각된다.

측정은 주·야간 동시에 이루어졌고 현행 악취방지법상 주 시험법으로 간주되고 있는 복합악취자료만을 대상으로 하여 5개 면오염원에 대한 배출량을 산정하여 입력하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기상 현황

악취는 일반 대기오염물질과 마찬가지로 다양한 기상인자들의 영향을 받지만 특히 바람에 의해 악취의 지속시간, 이동, 확산 그리고 소멸이 결정된다고 할 수 있다. 풍향은 발생원과 수용체가 바람의 이동 경로상에 있을 경우 그 영향이 직접적이고 풍속은 악취의 이동과 확산(악취 강도의 저하)에 관계하여 악취의 거동에 이중적으로 작용한다. 시화공단은 다른 여러 산업단지와 마찬가지로 지리적으로 해안에 위치하여 해륙풍의 영향을 주로 받으며 공단에 인접하여 형성된 대단위 주거지역까지 영향 범위 내에 있다.

Fig. 5는 시화공단의 2006년 계절별 풍향과 풍속을 나타낸 것으로 공단과 주거지역이 바람의 이동 경로 상에 놓이게 되는 서풍계열의 바람이 주요 풍향이 되고 있다. 아울러 겨울에는 북서풍이, 가을에는 남동풍이 주 풍향으로 나타나고 있으나 시화공단이 해안에 위치하여 해륙풍에 의한 일변화의 영향이 악취의 거동에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. 평균 풍속은 1.52 m/sec이며 봄의 풍속이 1.97 m/sec로 평균보다 높은 풍속을 보였고 나머지 계절은 유사하였다.

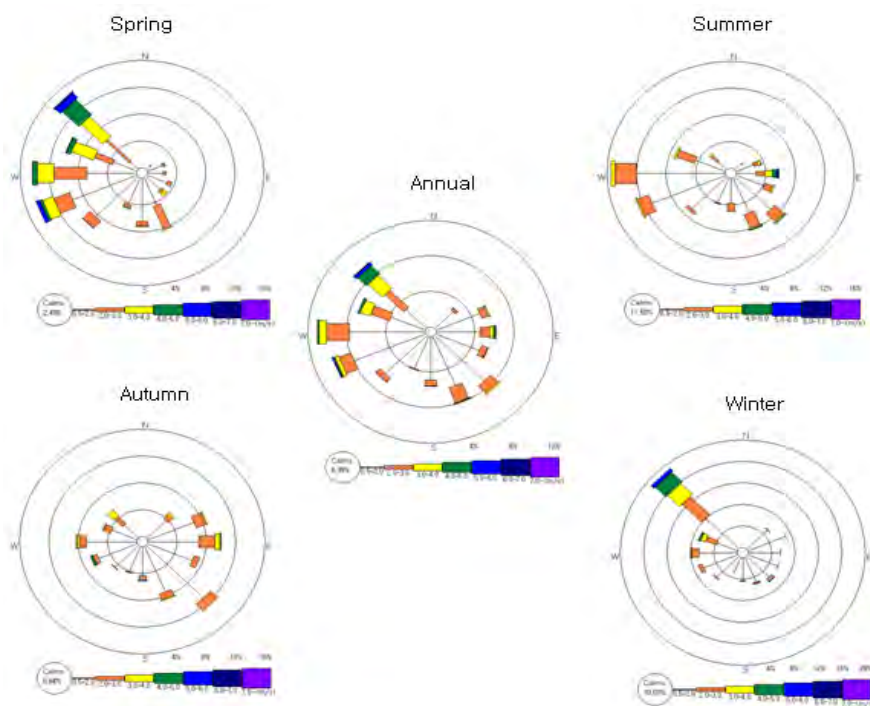


Fig. 5 Seasonal wind roses at the SIC.

3.2 모델링 평가

본 연구에서는 일반적으로 대기확산 모델로 사용되어져 온 CALPUFF 모델의 악취를 대상으로 한 시뮬레이션을 통해 활용 가능성을 알아보고자 하였다. 그에 앞서 모델의 수행으로 얻어진 결과들을 통해 모델링이 적절히 이행되었는지를 검증하였다.

모델의 검증은 관측치와 예측치간의 차이를 정량적으로 평가하는 방법과 관측치와 예측치간의 상관성을 통계적으로 알아보는 방법이 있다⁹⁾.

Willmott¹⁰⁾는 관측치와 예측치 자료들의 비교와 관련 다양한 통계적 변수들의 응용에 대해 언급하였으며 본 연구에서는 Table 1.에서 제시된 방법을 통해 모델을 검증하였다.

Table 1. Definition of the statistical measurement parameters

Correlation Coefficient(r)	$r = \frac{(\overline{C_o} - \overline{C_p})(\overline{C_p} - \overline{C_o})}{\sigma C_o \sigma C_p}$
Fractional Bias(FB)	$FB = \frac{\overline{C_p} - \overline{C_o}}{0.5(\overline{C_p} + \overline{C_o})}$
Normalized Mean Square Error(NMSE)	$NMSE = \frac{(\overline{C_o} - \overline{C_p})^2}{\overline{C_o} \overline{C_p}}$
Geometric Mean Bias(MG)	$MG = \exp[(\ln \overline{C_o}) - (\ln \overline{C_p})]$
Geometric Mean Variance(VG)	$VG = \exp[(\ln \overline{C_o} - \ln \overline{C_p})^2]$
Factor of Two(Fa2)	$Fa2 = \text{Fraction of data which } 0.5 \leq C_p/C_o \leq 2$

C_o : observed concentration, C_p : predicted concentration

Kumar *et al.*⁹⁾에 의하면 이상적인 완벽한 모델은 FB와 NMSE가 0이어야 하며 MG와 VG의 이상적인 수치는 1이라고 하였으며 Kumar¹¹⁾, 그리고 Ahuja and Kumar¹²⁾는 모델링 결과자료의 신뢰를 위해 (식 3)과 (식 4)를 제시하였다

$$NMSE \leq 0.5, -0.5 \leq FB \leq +0.5, Fa2 \geq 0.80 \text{ (식 3)}$$

$$0.75 \leq MG \leq 1.25, 0.75 \leq VG \leq 1.25 \text{ (식 4)}$$

Table 2.에서는 관측치 농도와 예측치 농도 자료를 이용하여 계산한 모델의 적용성 평가 결과로 Table 1.에 언급된 통계를 정리한 것이다.

Table 2. Results of model performance evaluation

	Parameter	Value(Error)
Summary measures	Observed mean(O)	7.20
	Predicted mean(P)	6.55
	Observed deviation(σ_o)	2.55
	Predicted deviation(σ_p)	1.93
Linear regression	Intercept(a)	0.09
	Slope(b)	1.08
	Correlation coefficient(r)	0.68
	Fractional Bias(FB)	0.10
Difference measures	Normalized Mean Square Error(NMSE)	0.01
	Geometric Mean Bias(MG)	1.08
	Geometric Mean Variance(VG)	1.01
	Factor of Two(Fa2)	1.00

Table 2.의 비교에 사용한 관측치 자료는 2006년 시화공단 악취 측정자료 126개를 사용하였으며 예측 배출량 자료는 Wang *et al.*⁴⁾이 제시한 (식 5)를 사용하여 연구하였다.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{(식 5)}$$

Q_1 : 모델 배출량

Q_2 : 역추정 계산 배출량

C_1 : 예측 농도

C_2 : 현장 관측 농도

즉 (식 5)에서 계산된 배출량 자료를 이용하여 예측 농도를 계산하였으며 그 결과를 Table 3.에 나타내었다. Table 2.에 나타난 바와 같이 시화공단의 악취는 Wang *et al.*⁴⁾의 방법에 따라 계산된 배출량 자료를 사용하면 Kumar¹¹⁾, 그리고

Table 3. Back-calculating odor emission rates and modeled odor concentrations by area sources

Area source	Modeled odor concentration(OU/m ³)				Odor unit(OU/m ³)			
	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	C ₁	C ₂	Q ₁	Q ₂
S1	4.3	3.9	3.7	3.3	3.3	6.0	7.0	12.7
	6.7	7.2	7.6	7.7	6.0	7.0	7.0	8.2
	5.6	7.4	5.3	7.1	6.4	7.0	7.0	7.7
	9.0	9.0	9.1	9.1	6.5	10.0	7.0	10.8
	7.3	7.4	7.6	7.6	5.0	7.0	7.0	9.8
S2	4.5	4.9	3.6	3.5	6.6	5.0	5.0	3.8
	4.1	4.1	3.9	3.9	4.2	4.0	5.0	4.8
	5.4	6.5	5.1	6.3	4.4	6.0	5.0	5.7
	6.5	6.5	6.4	6.3	5.4	6.0	5.0	5.6
	3.7	3.0	3.4	3.1	3.5	3.0	5.0	4.3
S3	6.3	7.4	5.0	5.9	7.8	6.0	6.0	4.6
	4.9	4.9	4.8	4.8	5.2	6.0	6.0	6.9
	6.6	6.1	5.9	7.0	4.8	4.0	6.0	5.0
	4.6	4.7	5.0	4.6	5.3	3.0	6.0	3.4
	8.2	8.1	8.1	8.9	6.8	10.0	6.0	8.8
S4	5.4	5.7	9.3	9.8	8.1	8.0	9.0	8.9
	7.6	7.5	7.2	7.1	7.1	7.0	9.0	8.9
	7.8	6.5	6.4	8.0	4.0	8.0	9.0	18.0
	9.0	9.4	9.6	9.6	7.5	10.0	9.0	12.0
	8.2	9.3	8.2	9.9	3.5	10.0	9.0	25.7
S5	5.3	3.1	4.1	9.0	1.7	8.0	9.0	42.3
	2.6	2.8	3.0	2.7	0.0	8.0	9.0	-
	8.6	8.6	8.5	8.9	5.7	14.0	9.0	22.1
	8.0	8.2	9.4	7.6	6.3	10.0	9.0	14.3
	7.3	7.7	7.5	7.2	7.2	7.0	9.0	8.8

Ahuja and Kumar¹²⁾이 제시한 조건을 만족하는 것으로 나타났다.

CALPUFF 모델은 1시간 평균농도를 사용하여 예측되는 모델로 악취의 특성인 단기간(5분)의 악취농도를 파악하고자 다음의 식을 이용하였다¹³⁾.

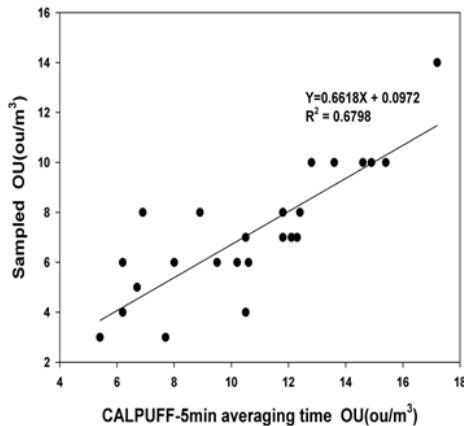
$$C_x/C_p = (t_p/t_x)^n \quad (\text{식 6})$$

t_p , t_x : 각 평균시간

C_x , C_p : 각 시간대의 평균농도
 n : 0.2(0.16 ~ 0.25)

(식 6)에서 CALPUFF 모델에 의한 5분 평균 악취농도는 1시간 평균농도의 1.6배로 나타났으며 그 결과를 현장 측정 악취농도와 비교하여 Fig. 6에 나타내었다.

상관관계 곡선에서 Krishna *et al.*¹⁴⁾이 합리적인 선형관계로 언급한 기준($R^2=0.6$)을 만족하는 유효한 선형성($R^2=0.68$)을 보였다.



<Fig. 6> Relationship of sampled odor concentrations and modeled odor concentrations in odor unit(OU).

Fig. 7은 CALPUFF모델링 결과치가 현장측정치와의 차이를 보기 위하여 나타낸 그림이다.

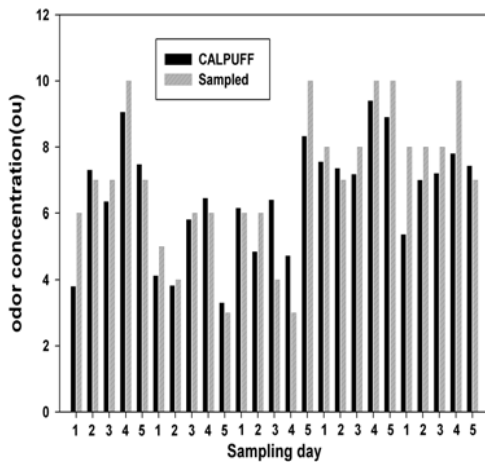


Fig. 7 Comparison of sampled odor concentrations and CALPUFF odor concentrations in OU.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 예측치는 실측농도보다 낮게 나타나는 경향을 보였다. 이는 배출량자료의 정확성(본 연구에서는 오염원을 5개 블록으로 나눔)과 관계된 것으로 보여지며 배출량자료의 정확도를 증가시키기 위해서는 더 많은 실측자료의 축적과 오염원 자료를 세분화할 필요가 있는 것으로 생각된다.

CALPUFF모델을 이용한 악취현황 예측에서

시뮬레이션 결과가 현장 실측농도와 매우 유사하게 나타났으며 대상항목이 개별 악취물질이 아닌 복합악취를 이용한 시뮬레이션으로 단순 악취물질농도만이 아닌 감각 농도의 예측에도 적용성이 양호한 것으로 조사되었다.

3.3 모델링 결과

Fig. 8은 CALPUFF 모델의 시뮬레이션 결과로 시화공단을 중심으로 배후 주거지역을 포함한 영역 내의 6300개의 계산점에서 계산된 연평균 농도자료를 이용하여 구한 악취의 연중 평균 분포를 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 시화공단의 연중 평균 악취농도는 최저 3 OU/m³에서 최고 25 OU/m³로 나타났고 공단 내 평균 농도는 5 ~ 7 OU/m³인 것으로 조사되었다. 최고 농도를 나타내는 지점은 대형 폐기물 소각업체, 화학업체 및 비교적 소규모의 금속가공업체가 밀집된 지역으로 공단 내 다른 지역에 비해 농도의 차가 뚜렷하여 가장 큰 악취 배출원으로 추정된다. 아울러 이들 지역 주변 해양으로도 이들의 영향으로 높은 농도가 나타나고 있다. 반면 배후 주거지역에서는 연평균 농도로 볼 때 비교적 낮은 1 ~ 3 OU/m³로 극심한 악취에 노출되지 않는 것으로 생각된다.

지역적으로는 공단 남단을 중심으로 해안가에 위치한 사업장, 특히 이 지역의 대형 폐기물 소각업체에 대해서는 소각물 및 소각재 보관장의 밀폐와 굴뚝을 통한 소각 배기가스의 장거리 이동이 이루어질 수 있는 기상 조건하에서는 조업시간의 조정이 필요한 것으로 생각된다. 또한 이 지역에 밀집되어 있는 소규모의 금속가공 및 화학업체들은 노후되고 비효율적인 방지시설을 갖고 있어 동일업종에 대한 일정 규모의 공동악취방지시설의 설치나 공공기금의 지원을 통한 방지시설의 교체를 고려해야 될 것이다. 아울러 기존의 방지시설들은 악취를 고려하지 않은 대기오염방지시설이 설치되어 있어 향후 교체시 악취제거효율이 높은 시스템으로 교체되도록 유도되어야 할 것이다

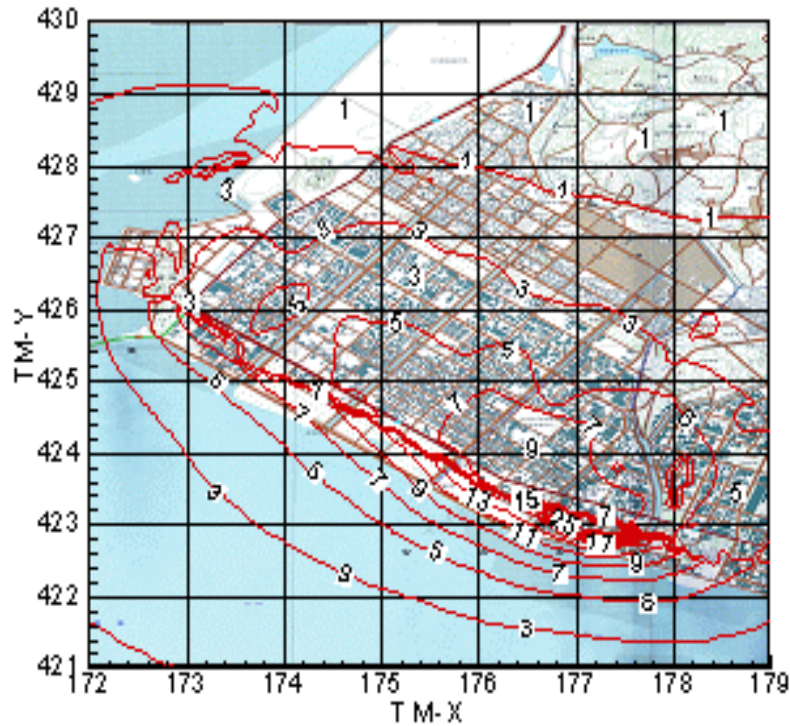


Fig. 8 The distribution diagram of the predicted year-mean odor unit(OU/m^3) in modeling region.

4. 결론

본 연구는 시화공단에서 발생하는 악취현황을 체감악취를 통해 평가하여 효율적이고 현실적인 악취저감이 이루어지도록 하고자 하였다. 이를 위해 개별악취물질이 아닌 실제 체감악취인 복합악취를 배출량자료로 이용하여 대기확산 모델을 시뮬레이션하였으며 대기확산 모델의 악취에서의 적용성을 평가하고 전반적인 악취분포 현황을 파악하였다. 즉 시화공단을 5개의 악취 면오염원 블록으로 나누고 CALPUFF 모델과 현장 관측 농도자료를 사용하여 배출량을 산정하고 모델의 적용성을 평가하였다. 그 결과, Wang et al.⁴⁾이 제시한 배출량 산정 자료를 이용한 예측농도는 관측농도와 유사하게 나타났고 산정된 배출량과 계산한 공단 내 농도 자료를 이용한 모델링 자료를 분석한 결과 다

음의 결론을 얻었다.

1. 모델링 결과 시뮬레이션 농도가 현장 측정 악취보다 조금 낮은 경향을 보였으나 CALPUFF 모델의 시화공단 악취농도 예측 적용성은 매우 양호하였고 향후 보다 정확한 예측을 위해 장기간의 현황자료가 필요한 것으로 보인다.

2. 모델링에 의해 예측된 시화공단의 연중 평균 악취농도는 $5\sim7 \text{ OU}/\text{m}^3$ 이며 지역별로 최저 $3 \text{ OU}/\text{m}^3$ 에서 최고 $25 \text{ OU}/\text{m}^3$ 로 악취배출 정도가 구분되어 차별화된 관리가 필요한 것으로 생각된다.

3. 주거지역에서의 연평균농도는 $1\sim3 \text{ OU}/\text{m}^3$ 로 높게 나타나지는 않았으나 기상 상황에 의한 공단 악취의 영향이 높을 것으로 예측되어 기상상황에 따른 악취경보 제도가 필요한 것으로 생각된다.

4. 시화공단 내 대형 폐기물 소각업체, 화학업체 및 비교적 소규모의 금속가공업체가 밀집된 지역은 최고의 악취농도를 나타내어 이들 지역에 대해서는 기존 방지시설의 점검과 고효율의 악취방지시설로의 교체가 이루어져야 할 것으로 나타났다.

5. 시화공단은 해안을 주변으로 고농도의 악취 농도가 분포하고 있고 내부 주거지역으로 근접할수록 비교적 이보다 강도가 약한 농도가 나타났다. 향후 악취 저감을 위해서는 이들 고농도의 원인에 대한 규명이 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

1. 김종보, 정상진, 송일석 (2007). 반월·시화공단 주변 주거지역의 악취현황 및 황화합물의 체감도. *한국대기환경학회지* **23**(2), 147-157.
2. 환경부 (2007). 악취관리편람
3. 정상진 (2002). AUSPLUME 모델을 이용한 악취를 피하기 위한 산업오염원과 주거단지 사이 이격거리에 관한 연구. *한국대기환경학회지* **18**(5), 393-400.
4. Wang, L., Parker, D. B., and Parnell, C.B. (2006). Comparison of CALPUFF and ISCST3 models for predicting downwind odor and source emission rates. *Atmospheric Environment*, **40**, pp. 4663-4669.
5. 구윤서, 김용규, 김성태 (2004). 3차원 바람장을 이용한 악취확산 모델링 연구. *한국냄새환경학회지*, **3**(1), 12-17.
6. 김성근, 김학민, 김선태 (2000). 도시악취평가를 위한 대기확산모델의 활용. *한국대기환경학회 추계학술대회 논문집*, pp. 181-182.
7. Joseph, S. S., David, G. S., Robert, J. Y. (2000). *A user's guide for the CALPUFF dispersion model*, Earth Tech. Inc.
8. 환경부 (2005). 악취방지법
9. Kumar, A., Bellam, N. K., and Sud, A. (1999). Performance of an industrial source complex model: Predicting long-term concentrations in an urban area. *Environmental Progress*, **18**(2), pp. 93-100.
10. Willmott, C. J. (1982). Some comments on the evaluation of model performance. *Bulletin of the American Meteorological Society*, **63**(11), pp. 1309-1313.
11. Kumar, A. (1993). Statistical evaluation of lower flammability distance(LFD) using four hazardous release models. *Process Safety Progress*, **12**(1), pp. 1-11.
12. Ahuja, S. and Kumar, A. (1996). Evaluation of MESOPUFFII to study sox deposition in the great lakes region. *AWMA Specialty Conference on Atmospheric Deposition to the Great Lakes*, **72**, pp. 283-299.
13. Beychok, M. R. (1994). *Fundamentals of stack gas dispersion*. Beychok, M. R. Inc.,
14. Krishna, R. T. V. B. P. S., Reddy, M. K., Reddy, R. C., and Singh, R.N. (2005). Impact of an industrial complex on the ambient air quality: Case study using a dispersion model. *Atmospheric Environment*, **39**, pp. 5395-5407.

여 백

토양 중 불소 시험방법 개선에 관한 연구

나경호 · 배용수 · 최필권 · 김태현 · 서인숙 · 이진영 · 허평
토양분석팀

A Study on the improvement of an analytical method for fluorine of soil

Kyung-Ho Na · Yong-Soo Bae · Phil-Kweon Choi ·
Tae-Hyun Kim · In-Suk Seo · Jin-Young Lee · Pyeung Heo
Soil Analysis Team

Abstract : The purpose of this research is to check the validation of an auto-analysis method compared with a distillation method has used as a fluorine test of soil. MDL of a distillation method and an auto analysis method showed 0.056mg/L and 0.024mg/L respectively, and precision and accuracy showed 8.0% and 95.8% respectively by a distillation method, 2.3% and 98.2% respectively by an auto analysis method, and thus, auto-analysis method was excellent more than distillation method in the QA/QC criteria. The value of blank test for distillation and auto analysis method were 0.210mg/L and 0.125mg/L respectively, so, experimental error of auto analysis method was less than that of distillation method. Also, digestion method by nitrohydrochloric acid was confirmed a substitutable method for distillation operation. The analysis result of the same samples indicated that distillation and auto-analysis method were 134.5mg/kg and 161.7mg/kg respectively and their CV were 25.6% and 6.1% respectively. and so Auto-analysis method was more excellent than distillation method in the confidence rate.

Key words : Fluorine of soil, Distillation method, Automatic analysis method, Validation, Uncertainty.

요약 : 본 연구는 토양 중 불소 시험방법으로 사용되는 증류법에 대한 개선의 일환으로 자동분석법의 적용성 검토를 위해 실시하였다. 유효성 검증결과 증류법과 자동분석법간의 방법검출한계는 각각 0.056mg/L와 0.024mg/L로 나타났으며 정밀도와 정확도면에서는 증류법이 각각 7.9%와 95.8%를, 자동분석법은 2.0%와 98.4%를 나타내 모두 정도관리기준을 달성하였으나 자동분석법이 보다 우수하였다. 바탕시료 검사결과는 각각 0.210mg/L와 0.125mg/L로 자동분석방법이 실험오차의 유발정도가 적은 것으로 나타났다. 증류조작을 대체할 만한 방법으로는 왕수에 의한 분해법이 적절한 것으로 파악되었다. 동일시료에 대한 분석결과에서는 증류법과 자동분석법이 각각 134.5mg/kg과 161.7mg/kg으로 나타났으며 CV 또한 각각 25.6%와 6.1%로 나타나 자동분석법이 보다 우수한 것으로 확인되었다.

주제어 : 토양 중 불소, 증류법, 자동분석법, 유효성, 불확도.

1. 서론

토양 중 불소는 화산이나 해염으로부터 배출

되는 무기염의 풍화나 용해를 통해 자연적으로 생성되기도 하며 석탄연소나 각종 산업폐수-철강, 알루미늄, 구리, 니켈, 인광석, 인산비료 등

으로부터 발생되기도 한다.¹⁾ 불소는 음용수에 주입하여 치아를 보호하는데 사용하기도 하지만 불소에 과다하게 노출된 작업자에게서 폐암과 방광암이 증가되었다는 여러 연구가 있다.²⁾

토양환경보전법에서는 불소를 토양오염물질로 규정하고 있다. 토양오염공정시험기준³⁾에 의하면 토양 중 불소분석방법은 흡광광도법과 이온전극법으로 명시되어 있다. 이 중 흡광광도법은 주 시험법으로 되어 있어 분석에 주로 이용되고 있다. 분석을 위해서는 전처리와 분석의 두 과정을 거치게 되는데 전처리과정에서 가장 많은 시간이 소요되며 주의가 요망된다. 예컨대 시료를 도가니에 넣고 산화칼슘을 넣은 다음 500℃에서 5시간 회화하고 2시간동안 800℃까지 온도를 높인 후 방냉하도록 하고 있는데 이 과정에서 16시간 정도의 시간이 소요된다. 또한 회화된 시료를 불소증류장치에 옮기고 시약을 첨가한 후 135±2℃를 유지한 채 약 500ml의 증류액을 받는 증류과정을 거치게 되는데 이 과정에서 약 4시간이 소요된다. 이렇게 하나의 시료를 분석하는데 20시간이라는 오랜 시간이 걸리는 점이 분석자들에게는 부담스러운 점이라 할 수 있다. 또한 사용하는 시약 중 시료를 회화하는데 사용하는 CaO과 증류전 CaO를 용해하기 위해 첨가하는 HClO₄ 중에 불순물로 존재하는 불소에 대한 고려가 반드시 검토되어야 한다는 점이다. 이는 본 시험방법의 유효정량범위가 0.2~1.4mg/L인 한계점을 가지고 있어 시약에 불소가 불순물로 다량 함유되어 있을 경우 실험에 종종 실패하는 일이 발생하기 때문이다.

그리고 불소 분석에 있어 간과할 수 없는 중요한 또 하나의 요소는 증류조작이라고 할 수 있다. 증류할 때 삼구플라스크 안의 내부액의 온도가 135±2℃를 유지하도록 매우 주의를 기울여야 한다는 점이다. 즉, 삼구플라스크 내부액의 온도를 유지하기 위해서는 수증기 발생장치에서 전해져오는 냉각수의 공급속도와 삼구플라스크를 가열하여 주는 히팅멘틀의 가열정

도를 잘 조절해야 하는데 냉각수의 양이 변동하거나 히팅멘틀의 온도가 다소 변동하기만 해도 온도균형이 쉽게 무너지는 특징이 있어 규정 온도조건을 유지하기가 무척 까다롭다. 이는 삼구플라스크의 내부액온도가 135±2℃ 이하가 되면 불화수소산의 증발이 억제되고 135±2℃ 이상이 되면 과염소산이 기화되어 검액에 포함되는 현상이 발생해 측정오차를 유발하는 요인이 되기 때문이다. 따라서 3~4시간 동안 온도를 예의주시하면서 히팅멘틀의 온도밸브를 수시로 조절해 주어야 하는 주의가 요구된다.

이처럼 분석에 많은 시간과 주의를 요하는 흡광광도법은 오차의 요인이 다양해 정도관리를 수행하기가 간단치 않은 문제점을 가지고 있다.⁴⁾ 본 연구에서는 이러한 현행 분석방법의 문제를 요인별로 검토해 보고 개선방안을 찾고자 하였다. 이를 위해 증류과정을 자동화한 미국 Standard methods⁵⁾를 응용한 토양 중 불소분석을 시도하였다. 본 연구에서는 이 방법을 자동분석방법으로 명명하고자 한다. 자동분석방법은 수질에 적용하는 분석방법이므로 토양에 적용하기 위해서는 토양 중의 불소를 용해하여 액체로 전환하는 과정을 거쳐야 한다. 본 연구에서는 두 분석방법 간의 유효성 검증을 통해 두 방법의 차이를 검토해 보고 이를 통해 새로운 분석방법을 제시해 보고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험방법

본 연구를 위해 증류법과 자동분석방법을 실험대상으로 선정하였다. 증류법은 Fig. 1에 도시한 것처럼 회화 및 증류과정과 기기분석으로 구성되어 있다. 이 중 회화는 회화로를 통해, 증류조작은 Fig. 2와 같이 증류장치를 통해 이루어지며 기기분석은 흡광광도계를 이용하여 분석하게 된다.

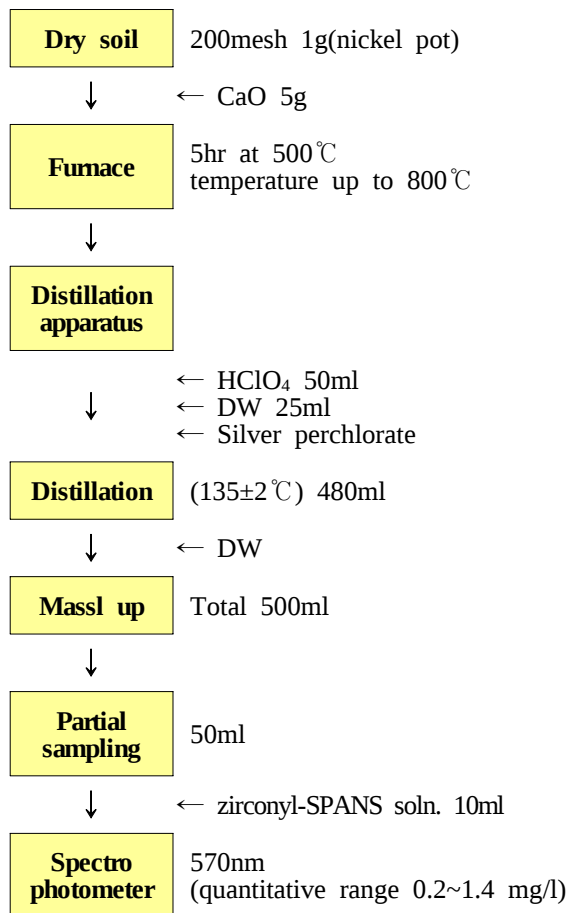
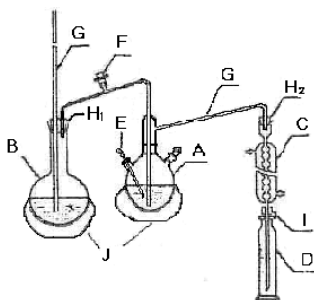


Fig. 1. A flowchart of Fluorine analysis.



- A: 300ml Three hole flask
B: 1L Vapor distillation flask
C: Cooler
D: 500mL Volumetric flask
E: Thermometer
F: Stop cock
G: Glass tube
H₁-H₂: Rubber stopper
I: Rubber tube
J: Heating mantle

Fig. 2. Fluorine distillation apparatus.

증류법과 비교하기 위해 사용한 자동분석방법

은 본 연구를 위해 채택한 방법으로 Fig. 3에 도시한 것과 같다. 분석과정은 왕수를 이용한 분해과정과 증류 및 분석이 동시에 이루어지는 자동분석과정으로 구성되어 있다. 왕수 분해에 사용된 분석장치는 Gerhardt사의 미량금속 분해장치(SMA 20A)를 이용하였는데 이 장치는 토양 중 중금속 전량분석을 위해 실시하는 전처리과정을 반 자동화한 것이다. 또한 자동 분석기는 BLTEC사의 불소 자동분석기(ACS_V)를 사용하였으며 Fig. 4와 같다. 동 분석기는 오토 샘플러를 통해 순차적으로 시료가 주입되면서 분석기내에서 불소의 증류과정과 발색 및 측정이 순차적으로 이루어지도록 되어 있다. 본 자동화방식은 미국 Standard methods에 수질 중 불소방법으로 수록되어 있으며 일본공업규격에서 지정한 토양 중 불소시험방법인 란탄 알리자인 콤프렉손법을 자동화한 것⁶⁾이기도 하다.

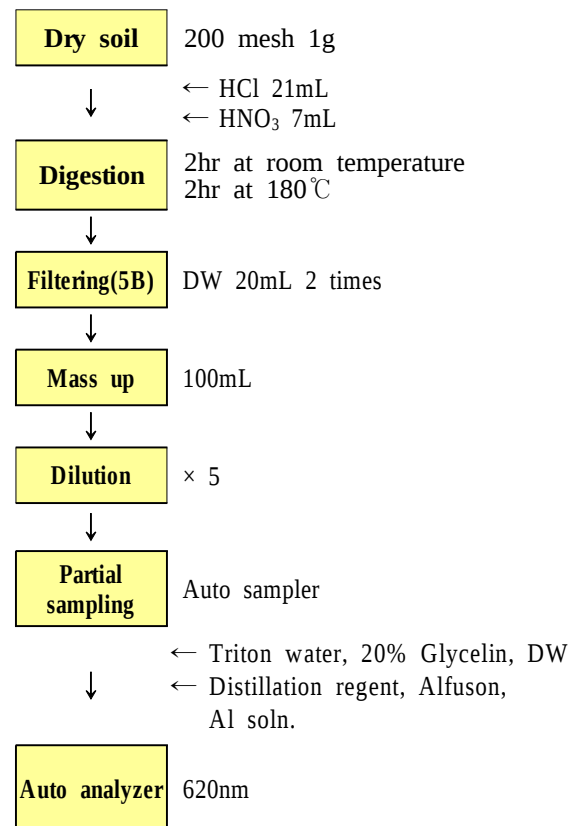


Fig. 3. A flowchart of the auto-analysis method.



a) Trace metal digestion apparatus



b) Auto analyzer

Fig. 4. Apparatuses for auto analysis.

2.2. 유효성확인

증류법과 자동분석법간의 일치여부를 확인하기 위해서는 두 시험법간의 유효성 확인과정이 필요하다.⁵⁾ 유효성확인방법은 2009년에 새롭게 개정된 토양오염공정시험기준의 정도관리 규정을 따라 수행하였다. 그 기준은 Tabl 1과 같다.

Table 1. QA/QC for Fluorine analysis of soil

Division	Calculation Method	Criteria
MDL	$t_{(n-1)} \times s$	-
LOQ	$10 \times \text{MDL}$	-
Precision	RSD	30%
Accuracy	standard	70~130%
calibration curve	R^2	over 0.98

또한 증류법에서는 여러 가지 시약이 사용되

는데 본 연구에서는 CaO 및 HClO₄ 등으로 인한 바탕실험을 실시하였다. 자동분석방법에서는 액체상태의 시료를 주입하여야 하는 특성 때문에 토양시료 중 불소성분을 용해시키는 과정을 거쳐야만 한다. 이를 위해 용출조건실험을 실시하여 그 차이를 검토하였다. 또한 증류법과 자동분석법의 가장 큰 차이는 전처리 및 증류과정의 자동화여부에 있다. 이로 인한 분석소요시간 등 효율성 측면에서의 차이를 검토하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 국내외 불소 시험방법 검토

국내외 불소시험방법은 Table 2에 나타난 것처럼 매질에 따라 전처리 및 기기분석방법이 약간 상이한 것으로 파악되었는데, 토양 중 불소시험방법은 한국과 미국은 동일한 전량시험방법을 일본⁶⁾은 용출처리방법을 적용하는 것으로 확인되었다.

Tale 2. Fluorine test methods of domestic and foreign.

a) Domestic

Medium	Preliminary treatment	Instrumental analysis
Water	Steam & direct distillation	Complexome method Ion electrode method
Soil	Furnace + Steam distillation	SPANS method Ion electrode method

b) Foreign

Medium	Preliminary treatment	Instrumental analysis
Water (美, 日)	direct distillation Steam distillation	SPANS method Complexome method Ion electrode method
Soil (日)	Leaching treatment	Complexone method
Soil (美)	Furnace + Steam distillation	SPANS method Ion electrode method

3.2 토양액화실험

토양에 대한 분석은 시료의 액화를 기본적으로 요구한다. 현행 토양 중 불소의 측정방법인 증류법에서는 토양시료에 약 50%의 HClO_4 50mL를 주입하고 수증기 증류를 통해 불소 성분만을 전량 수집하게 된다. 이러한 원리를 자동분석법에 적용하기 위해서는 충분한 용출조건을 만들어야할 필요가 있다. 이 실험을 위해 불소가 포함된 시료₁을 풍건하고 200mesh로 체걸음한 후 충분히 섞어 시료의 균일성을 최대한 확보한 다음 1g씩 채취하였다. 다음 HClO_4 : DW의 단위로 10:1에서 점점 농도를 낮추어 1:10까지 조제하고 각 농도별로 50ml를 준비하여 100mL 삼각플라스크안에서 200rpm 조건에서 30분간 교반하였다. 다음, 5B 여지로 여과하고 10배 희석하여 자동분석법으로 분석하였다. 별도로 일본 시험법에서 용출시약으로 사용하는 1N-HCl을 비교실험대상으로 하였다. 분석결과를 Table 2와 Fig 5로 나타내었다. 그 결과 HClO_4 는 고농도에서 저농도로 갈수록 용출율이 증가하였으며 HClO_4 :DW=1:10에서 가장 높은 용출율을 나타내었다. 그러나 1N-HCl을 사용한 경우 보다는 낮은 용출율을 나타내었다. 대안으로 전량분해장치인 미량금속 분해장치를 이용하여 보완실험을 추가하였다.

Table 2. Leaching test of soil by acid

Division	Dilution ratio	Conversion value (mg/kg)
HClO_4 : DW	10 : 1	16.65
HClO_4 : DW	5 : 1	18.38
HClO_4 : DW	2 : 1	24.43
HClO_4 : DW	1 : 1	40.38
HClO_4 : DW	1 : 2	51.20
HClO_4 : DW	1 : 5	56.48
HClO_4 : DW	1 : 10	57.03
0.1N-HCl	1 : 26	71.33

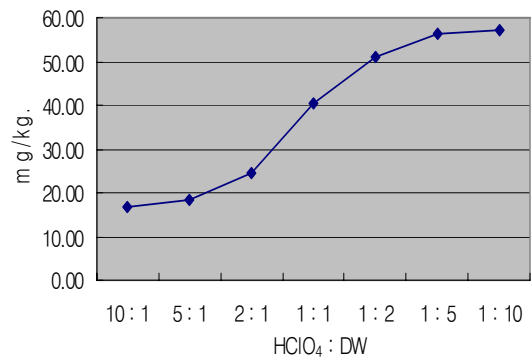


Fig. 5. Leaching test of soil by HClO_4

3.3 동일 시료에 의한 분석결과

용출조건은 전량실험과 동일한 결과를 나타내야 한다는 전제가 따른다. 용출시험에 대한 대안의 실험조건으로 왕수에 의한 분해법(자동분석법)을 선정하였으며 증류법을 통한 결과와 비료를 시도하였다. 시료₂의 조제는 다음과 같이 실시하였다. 토양 일정량을 풍건 및 분쇄하여 200mesh로 체걸음한 다음 50g을 취하고 DW 50mL를 섞어 1 분간 혼합하였다. 그 후 건조조기(105℃)에서 건조시키고 분쇄하여 실험용 시료로 하였다.

분석결과는 Table 3과 같으며 증류법에 의한 실험결과는 134.5mg/kg였으며 증류법의 증류액을 자동분석법으로 분석한 결과는 130.4mg/kg으로 유사하게 나타났다. 그러나 (1+10) HClO_4 에 의한 용출결과는 33.07 mg/kg으로 매우 낮은 결과를 나타내 적절치 않은 방법으로 파악되었다. 한편 왕수분해법은 161.67mg/kg으로 증류법 결과보다 16.8% 높게 나타났다. 이결과는 왕수분해법이 증류법의 결과보다 우수한 회수율을 나타낸 것으로 파악된다. 정밀도를 나타내는 변동계수(coefficient of variation : CV) 또한 6.1%로 증류법의 25.6%보다 우수한 것으로 나타났으며 측정값의 변동을 나타내는 표준편차(standard deviation : STDEV)도 9.80mg/kg으로 증류법의 34.49mg/kg을 상당히 상회하는 것으로 나타나 전처리과정이 보다 안정적인 경향을 나타내었다.

Table 3. Analysis result of three methods by same soil. (unit : mg/kg)

Method Sample.	SPANS method	Auto analysis		
	Distillation	Distillation	Leaching test	Aqua regia digestion
1	113.0	83.75	30.67	146.7
2	127.0	139.25	29.67	160.7
3	192.0	176.25	33.17	160.2
4	136.5	153.25	36.67	169.2
5	104.0	99.25	35.17	171.7
Average	134.5	130.4	33.07	161.7
STDEV	34.49	38.24	2.95	9.80
CV	25.6%	29.3%	8.9%	6.1%

이로써 왕수에 의한 분해방법은 증류법의 전처리방법을 대체가능한 것으로 파악되었다. 왕수에 의한 분해방법은 증류법과 동일한 전량시험법으로 현행 공정시험기준에서 중금속분해에 사용하고 있는 방법이기도 하다. 또한 본 연구과정을 통해 부가적으로 파악이 되었던 부분은 1N-HCl을 이용한 용출시험법을 실시하는 일본 시험법과 본 공정시험법의 측정결과가 상당한 차이가 있는 것으로 나타나 두 나라간의 토양 중 불소자료를 비교하고자 할 경우 이를 유념하여야 할 것으로 보인다.

3.4 바탕시료검사

바탕시료검사는 시료를 사용하지 않고 추출, 농축, 정제 및 분석 과정에 따라 모든 시약과 용매를 처리하여 측정된 것을 말한다. 이때 실험절차, 시약 및 측정 장비 등으로부터 발생하는 오염물질을 존재하게 된다⁷⁾. 본 조항에서는 사용하는 시약 중 F함량이 의심되는 CaO, HClO₄, 기타 시약 등에 대한 증류수법에 의한 실험을 실시하였으며 두 시험법간의 바탕시료검사를 수행하였다.

3.4.1 CaO

CaO는 제품과 성상에 따라 불소(F) 함량이

어떠한지를 증류법으로 조사하였다. 조사방법은 4개의 제품에 대해 제품별로 CaO 5g을 2개씩 취하여 HClO₄ 50ml에 용해한 다음 증류장치를 통해 증류(500mL)하여 농도를 측정하였다. 그 결과는 Table 4에 나타내었다. 제품의 함량간 차이에서 23.9~1012.8 mg/kg의 편차를 나타내었으며 이를 실험에 맞추어 환산한 결과 Junsei (EP) 제품이 119.5 mg/kg의 불소를 함유한 것으로 나타났으며 Sigma(GR) 445.0mg/kg<Wako (GR) 929.5mg/kg<Daejung(EP) 5064.0mg/kg의 순으로 차이를 나타내었다. 이는 토양오염우려기준인 400mg/kg을 대부분 상회하는 것으로 CaO가 측정값에 매우 큰 영향을 끼치는 것으로 나타나 불소 분석시 CaO 선택에 매우 주의할 필요가 있는 것으로 파악되었다.

Table 4. Fluorine effect of CaO.

Products (grade)	n	Analysis value (mg/L)	Content (mg/kg)	Conversion (mg/kg)
Junsei(EP)	2	0.239	23.9	119.5
Sigma(GR)	2	0.890	89.0	445.0
Wako(GR)	2	1.859	185.9	929.5
Daejung(EP)	2	10.128	1012.8	5064.0

3.4.2 HClO₄

HClO₄(70%)는 국내 1개사, 국외 1개사 제품을 선택하였으며 제품별로 50ml씩 8개를 취하여 증류법(총액량 500mL)으로 분석한 결과 Table 5과 같이 나타났다. 표의 결과를 보면 두 값은 CaO의 불소함량에 비해 무시할 수 있을 정도의 작은 값으로 각각 40.1mg/kg과 55.7mg/kg으로 나타났다.

Table 5. Fluorine effect of HClO₄

Product	n	Average (mg/L)	Content (mg/L)	Conversion (mg/kg)	CV (%)
Junsei	5	0.080	0.80	40.1	47.3
Daejung	5	0.111	1.11	55.7	60.6

3.4.3 기타 시약

CaO와 HClO₄ 외의 시약은 증류수를 이용하여 증류법에 의한 기타 시약에 대하여 바탕시료검사를 수행하였다. 동 검사에서는 CaO와 HClO₄를 제외하고 희석수로 사용하는 2차 초순수만을 이용하여 분석을 실시하였으나 불소는 검출되지 않았다.

3.4.4 두 시험법간의 바탕시료 검사결과

바탕시료 검사를 통해 두 시험법 간의 시약으로 인한 영향을 검토하였다. 시험을 위해 사용된 CaO과 HClO₄는 불소함량이 가장 낮은 것으로 평가된 Junsei(EP)사 제품을 사용하였으며 자동분석법의 왕수로 사용되는 질산과 염산은 국내제품인 D사(EP-S)를 사용하였다. 다만, 바탕시험결과를 경감시키기 위해 CaO은 2g만을 취하였다. 그 결과를 Table 6에 나타내었으며 증류법과 자동분석법이 각각 105mg/kg과 62.5 mg/kg으로 증류법의 값이 큰 것으로 나타났다.

Table 6. Fluorine of the other factors.

Methods	n	Analysis value (mg/L)	Conversion value (mg/kg)	CV (%)
Distillation	3	0.210	105	17.4
Auto-analysis	3	0.125	62.5	2.5

3.5. 유효성 확인 결과

3.5.1 방법검출한계 및 정량한계

방법검출한계(Method Detection Limit ; MDL)란 검출할 수 있는 최소한의 농도로서, 정량한계 부근의 n개의 시료를 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차(s)에 99 % 신뢰도에서의 t-분포값을 곱한 것이다.

$$MDL = t_{(n-1, \alpha=0.01)} \times s$$

이를 위해 0.2 mg/L의 표준시료 5개를 취하여 두 방법으로 분석하였으며 결과를 Table 7에 나타냈다. 자유도 4에서의 t-분포값은 3.75였다. 결과는 증류법이 0.056 mg/L였으며 자동분석법

은 0.024mg/L로 모두 시험기준을 만족하는 것으로 나타났으나 자동분석법이 보다 우수한 것으로 나타났다. 정량한계(Limit Of Quantification ; LOQ)는 시험분석 대상을 정량화할 수 있는 측정값으로서, 정량한계 부근의 시료를 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차(s)에 10 배한 값을 사용한다. 표에 의하면 증류법과 자동분석법은 각각 0.150mg/L과 0.063mg/L로 자동분석법이 보다 낮은 농도까지 분석이 가능한 것으로 파악되었다.

Table 7. MDL & LOQ between two methods

(unit : mg/L)

Method	n	Analysis value	STDEV	MDL	LOQ
Distillation	5	0.187	0.015	0.056	0.150
Auto- analysis	5	0.202	0.006	0.024	0.063

3.5.2 정밀도

정밀도(Precision)는 산포의 정도를 나타낸 것으로 반복 시험하여 얻은 결과를 변동계수로 나타내며 연속적으로 n회 측정한 결과의 평균값($\bar{x}$)과 표준편차(s)로부터 구한다. 정밀도를 측정하기 위해 1mg/L의 표준물질을 대상으로 8회 측정하였으며 그 결과는 Table 8과 같이 나타났다. 표에 의하면 정밀도는 증류법과 자동분석법이 각각 7.9%와 2.0%로 모두 기준인 30%를 만족하였으나 자동분석법의 정밀도가 보다 우수하였다. 정확도(Accuracy)란 시험결과가 참값에 얼마나 근접하는가를 나타내는 것으로 동일한 매질의 인증시료를 분석한 결과값과 인증값과의 상대백분율로 구한다. 동 분석에서는 인증시료를 확보하지 않은 경우를 상정하여 바탕시료를 제외한 값을 측정값에서 뺀 값의 상대백분율을 사용하였다. 정밀도에 사용한 동일 시료를 대상으로 적용한 결과 정확도는 증류법은 95.8 %였으며 자동분석법은 98.2 %로 양쪽 다 70~130 %를 만족하였으나 자동분석법이 다소 우수한 결과를 나타내었다.

Table 8. Precision & Accuracy between two methods.

STD	n	Analysis value (mg/L)	STDEV (mg/L)	Precision (%)	Accuracy (%)
Distillation	8	0.958	0.076	7.9	95.8
Auto analysis	8	0.982	0.022	2.0	98.4

3.4.3 검량선

검량선(Calibration curve)은 직선성이 유지되는 농도범위 내에서 제조농도 3~5 개를 사용한다. 검량선의 결정계수(R^2) 또는 감응계수 (RF, response factor)의 상대표준편차가 일정 수준 이내이어야 한다. 두 방법에 대한 실험 결과 Table 9와 같이 R^2 값이 모두 0.999로 기준인 0.98을 만족하였다. 실험범위는 증류법과 자동 분석법에서 각각 0.1~1.4mg/L와 0.1~2.0mg/L를 사용하였다.

Table 9. Calibration curve between two methods (unit : mg/L)

Standard value	0.1	0.2	0.5	1	1.4/2.0	R^2
Analysis result	0.106	0.190	0.520	1.050	1.358	0.999
Analysis result	0.102	0.190	0.497	1.016	1.993	0.999

3.5 불확도 평가

불확도는 측정결과와 관련하여 측정량을 합리적으로 추정한 값들의 산포특성을 나타내는 인자로 정의할 수 있다.⁹⁾ 즉, 불확도를 통해 분석자가 분석한 실험결과가 참값으로부터 얼마의 범위내에 있는 지를 파악할 수 있게 된다. 이 불확도를 두 실험방법에 적용할 경우 시험법이 가지는 특성을 보다 정확하게 설명할 수 있는 이점이 있다.

본 실험에 대한 불확도의 측정모델식은 아래와 같이 표현할 수 있으며 불확도의 기여결정 인자는 Table 10로 나타내었다. 동일시료₂와 동일조건에서 불확도를 측정한 결과 Table 11과 같은 값을 얻었다.

$$C = C_0 \times (V / M) \times f_{rep}$$

C : 토양 중 F의 최종농도(mg/kg)

M : 시험에 사용된 시료의 무게(1g)

V : 최종 검액의 부피(500mL)

C_0 : 측정농도 (mg/L)

f_{rep} : 시료의 반복측정에 의한 편차

Table 10. Contribution factors of uncertainty for Fluorine analysis of soil.

Uncertainty factor	Components of uncertainty	Calculation methods	Evaluation method
U(M)	Balance	Calibration data sheet	B type
	Expertise of analyzer	repetition test	A type
U(V)	Volumetric flask	Maximum allowable error	A type
	Expertise of analyzer	repetition test	A type
	Environmental condition	Calibration data sheet	B type
U(C_0)	calibration curve	regression analysis	A type
	Preparation of standard solution	Certificate	B type
	Drift by standard	repetition test	A type
U(f_{rep})	repetition test of pretreatment	repetition test	A type

Table 11에 의하면 불확도 측정결과 증류법과 자동분석법의 불확도는 각각 125.48 mg/kg $\pm$ 36.62mg/kg과 166.94mg/kg $\pm$ 21.20 mg/kg으로 나타났다. 여기서 시료₂의 값이 3.2항의 값과 다른 이유는 사용한 시료개수(3.2항은 5개, 불확도 측정에는 3개)가 다르기 때문이다. 동 결과를 보면 불확도 편차는 증류법과 자동분석법이 각각 29.18%와 12.7%로 나타났는데 이는 동일 조건 동일시료에 있어 그만큼 증류법의 실험 편차가 더 크다고 할 수 있다.

Table 11. Uncertainty assessment result by distillation and auto analysis method.

(Confidence Level : about 95%, k=2)

Uncertainty factor	Measurement value	Components of uncertainty	Distillation method	Auto analysis
U(M)	0.001 kg	Synthesis uncertainty	0.09%	0.16%
		Balance	0.01%	0.02%
		Expertise of analyzer	0.08%	0.16%
U(V)	0.005 L	Synthesis uncertainty	0.74%	1.41%
		Volumetric flask	0.17%	0.33%
		Expertise of analyzer	0.06%	0.11%
		Environmental condition	0.72%	1.37%
U(C ₀)	0.251 mg/L	Synthesis uncertainty	31.54%	54.67%
		Calibration curve	8.40%	29.44%
		Preparation of standard solution	23.86%	45.65%
		Drift by standard	18.84%	6.20%
U(f _{rep})	mg/L	Repetition test of pretreatment	67.64%	43.76%
C	mg/kg		125.48	166.94
Synthesis uncertainty	%		12.66	6.21
Extension uncertainty	%		29.18	12.70
	mg/kg		36.62	21.20

보다 중요한 것은 기기분석법의 불확도 값이 증류법에 비해 2.3배 낮다는 점인데 이점을 고려할 경우 두 시험법 불확도 요인간의 비교가 가능해진다. 비교 결과 실제 값은 증류법의 농도측정과 반복측정 불확도가 각각 67.7%와 31.5%인데 자동분석법의 불확도비는 각각 43.8%/2.3=19.0%와 54.7% /2.3=23.8%에 해당되어 증류법에 비해 3.6배와 1.3배의 불확도 값이 낮다는 것을 알 수 있다. 이로써 자동분석법의 유효성이 증류법보다 더 우수한 것으로 파악되었다.

3.6 효율성 평가

시험방법의 효율성으로 분석시간과 수작업 비중, 소요비용 등을 효율성을 들 수 있다. 이 평가 결과를 Table 12에 나타내었다. 표에 의하면 분석소요시간은 8건 기준으로 증류법과 자동분석법이 각각 24.7hr과 7.5hr으로 3.3배 정도 차이가 나는 것으로 나타났으며 실제 수작업 소요시간에 있어서도 증류법은 4.2hr 인데 비해 자동분석법은 1.9hr 으로 2.2배 차이가 나는 것으로 나타났다. 이외에 하루에 측정할 수 있는 최대시료수는 증류법이 16건인데 비해 자동 분석법은 40개였으며 100건의 시료에 걸리는 소요시간 또한 증류법은 52.5hr(6.6day)으로 기기분석법의 11.3hr(1.4day)와는 더욱 차이를 나타내었다. 결국 시료수가 증가할수록 자동분석법의 효율성이 증가하는 것으로 파악되었다. 다만, 장비구입비용은 증류법이 약50백만원으로 자동 분석법의 약 120백만원보다 많이 소요되는 것으로 조사되었으나 미량금속분해장치가 토양의 중금속 분석시 사용되는 기본장비 임을 고려할 때 그 차이는 줄어 들 수 있을 것으로 보인다. 이외에 자동분석기는 숙련도면에서 증류법보다 좀더 주의가 요구되는 것으로 파악되었다.

Table 12. Coefficient comparison of distillation & auto analysis.

a) Requirement time for Analysis

Division	Distillation	Auto analysis
Total	24.7hr	7.5hr
Removal of organics	16	6hr
Distillation	4hr	-
Reagent preparation	0.2hr	0.5hr
Instrumental analysis	0.5hr	1hr
No of samples	8	8

b) Real time for handling operation.

Division	Distillation	Auto analysis
Total	4.2hr	1.9hr
Sampling	0.3hr	0.2hr
Preparation time	0.4hr	0.2hr
Pre-treatment	3hr	0.5hr
Instrumental analysis	0.5hr	1.0hr
No of samples	8	8

c) the other factors

Division	Distillation	Auto analysis
Testable number	16ea	40ea
Handling time per 100samples	52.5hr (6.6day)	11.3hr (1.4day)

d) Cost

Division	Distillation	Auto analysis
A sort of apparatus	Muffle furnace Distillation apparatus Spectrophotometer	Trace metal digestion system Auto analyzer
Cost(won)	50million	120million

4. 결론

토양 중 불소 시험방법으로 이용되는 증류법을 대체할 만한 시험방법으로 일본 및 미국시험방법을 응용한 자동분석법에 대한 유효성 검증결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 토양시료를 액상으로 전환시키기 위한 전처리 방법으로 동일 시료에 대해 현행 증류법, (1+10)HClO₄, 왕수분해방식을 이용하여 분석한 결과 왕수분해방식이 161.67mg/kg로 증류법의

134.5mg/kg보다 더 높게 나타났으며 변동계수 또한 각각 25.6%와 6.1%로 왕수분해법이 증류법에 의한 결과보다 불소의 진함량을 더욱 정확하게 표현하는 것으로 나타나 본 연구를 위한 전처리 방법으로 선정되었다.

2. 증류법에 대한 바탕시료검사에서 CaO와 HClO₄는 제조사별로 불소 함량의 차이가 커서 선택에 매우 주의해야 할 것으로 파악되었다. 특히 CaO는 시험법에 의한 환산결과 Junsei사 제품만이 119.5mg/kg이 검출된 반면 나머지 3개사 제품은 445.0~5064 mg/kg으로 모두 토양 우려기준인 400mg/kg을 초과하는 것으로 나타나 시약 선택시 매우 주의가 요구되는 것으로 나타났다. 자동분석법의 바탕시료 검사결과는 62.5mg/kg으로 바탕시료로 인한 오차가 상대적으로 적은 것으로 나타났으며 시료간의 변동계수 또한 2.5%로 매우 적었다.

3. 두 시험법간의 유효성 확인 결과 방법검출한계 및 정량한계는 현행 증류법은 0.056 mg/L와 0.150mg/L였으며 자동 분석법은 0.021mg/L와 0.056mg/L로 나타나 자동분석법이 다소 우수했다. 정밀도와 정확도면에서는 증류법은 8.0%와 95.8%를, 자동분석법은 2.3%와 98.2%를 나타내 모두 정도관리기준을 달성하였으나 자동분석법이 다소 우수하였다.

4. 동일시료 동일조건하에서의 두 시험법간의 불확도 평가결과 증류법과 자동분석법이 134.5mg/kg±29.18%와 166.94mg/kg±12.7%로 나타나 자동분석법의 분석결과가 보다 우수한 것으로 평가되었다.

5. 본 연구를 통해 토양 중 불소분석방법으로 왕수분해법에 의한 자동분석법이 현재 사용중인 증류법보다 분석의 유효성과 효율성 면에서 보다 우수한 방법으로 파악되었으며 향후 분석법을 더욱 보완하여 새로운 분석방법으로의 개정을 제안하고자 한다.

참고문헌

- 1) <http://www.greenfacts.org/en/fluoride/fluorides-3/02-environment.htm>.
- 2) <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc227.htm>.
- 3) 환경부, 2009, 토양오염공정시험기준, pp. 126~129.
- 4) Lenore S. Clescert, Arnold E. Greenberg, Andrew D. Eaton, 1998, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition, pp. 4-79~4-84.
- 5) ISO/IEC 17025, 1999. General requirement for the competence of testing and calibration laboratories, First edition 3, pp. 1~33.
- 6) 日本水道協會, 昭和60, 上水試験方法, pp. 337~338.
- 7) D.L. Sparks, ed. 1996, Methods of soil analysis Part 3 chemical methods, pp. 845~863.
- 8) 한국건자재시험연구원, 2008, 통계 및 불확도 개념, pp. 4.
- 9) 환경부, 2008, 수질오염공정시험기준, pp. 36~38.

여 백

Passive air sampler를 이용한 다이옥신과 dl-PCBs의 대기 모니터링 적용가능성 연구

허종원 · 송일석 · 최양희 · 김동기 · 최시림 · 박익범 · 문희천
환경연구기획팀

A feasibility study of monitoring of PCDDs/Fs and dl-PCBs by PUF passive air samplers

Jong-Won Heo, Il-Seok Song, Yang-Hee Choi, Dong-Gi Kim, Si-Lim Choi, Ik-Beom Park and
Hee-Cheon Moon
Environmental Research and Planning Team

Abstract : Passive air sampler has been used in various locations from a local to global scale for long term on site. We investigated the polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDDs/Fs), dioxin-like PCBs(dl-PCBs) of level in the ambient from passive air sampler and deployed the PAS along with a high volume air sampler in the site A to derive the sampling rate of PAS.

The accumulated amounts in the PAS varied from 1.2 to 3.2pg/day for individual PCDDs/Fs and from 3.8 to 7.9pg/day for dl-PCBs. These values are similar to reference. The sampling rates showed from 0.3 to 1.3m³/day for individual PCDDs/Fs and from 0.9 to 3.1 m³/day for dl-PCBs. These values showed lower than those reported for PUF disk samplers because of under the difference of experimental conditions which are related to air velocity over the PUF disk, sampler design and environmental condition. Comparing active with passive air sampler for two compounds, the coefficient of correlation was shown high with R²>0.8, we can estimate that PAS have a feasibility of complementary tool as PCDDs/Fs and PCBs monitoring.

Key Words : passive air sampler, dioxin, PCBs, POPs monitoring

요약 : PAS는 긴 시간동안 다양한 지역에서 샘플링을 수행할 수 있으며, 기존 샘플링에 비해 값싸고 손쉽게 설치할 수 있다. 또한 설치 기간 동안의 시간의 가중치를 두어서 농도를 평균적으로 나타낼 수 있어, 합리적인 데이터값을 산정하는데 큰 도움이 된다. 본 논문에서는 다이옥신 및 dl-PCBs 항목을 중점으로 샘플링 rate 산출 및 적용성을 평가하였다.

다이옥신 및 dl-PCBs의 샘플링 rate은 각각 0.3~1.3 m³/day와 0.9~3.1 m³/day 범위로 조사되었으며 이는 샘플러의 디자인, 분석 환경조건의 차이로 인해 기존 연구에 비해 낮은 값을 보여주고 있다. 두 항목에 대한 Hi-Vol. Sampler와 PAS 샘플러의 농도 비교 및 재현성 평가시에도 높은 상관성(R²>0.8)을 나타나 PAS가 기존 모니터링 방법을 대체 가능성을 보여주고 있다.

주제어 : 수동식 공기 샘플러, 다이옥신, PCBs, 잔류성유기오염물질 모니터링

1. 서론

잔류성유기오염물질(Persistent organic pollutants

: POPs)은 비교적 화학적으로 안정한 화학물질이며, 상당히 오랜시간 동안 환경중에 잔류하며, 먹이사슬에 의한 생물학적인 농축 및 독성이 높은 특성을 지님과 동시에 휘발과 침적을

반복하여 전 지구적으로 분포하는 특성을 지니고 있다(long lived in the environment, Toxic, bioaccumulation, long range transport, Wania, F. and D Mackay, 1996)

전 세계적으로 잠재적으로 인류에서 영향을 미치는 잔류성유기오염물질을 효율적으로 감소하기 위해서 UNEP 주도하에 스톡홀름 협약(Stockholm Convention)이 채택되었다.

스톡홀름협약에서는 우선 규제 대상물질로 12종을 선정하였으며, Fig.1과 같이 유기염소계의 농약과 산업용<절연체 등>으로 사용된 PCBs, 비의도적으로 생산되는 다이옥신 및 HCB 등 크게 세 가지로 분류로 나뉜다.

이 협약서 서명한 나라들은 POPs 물질에 대한 발생원 inventory 작성(Source Inventory) 뿐만 아니라 및 POPs에 대한 의무책임을 수행하기 위해서 저감 실행계획서를 작성 제출해야 한다.

또한 POPs 물질에 대한 감소를 평가하기 위해서 일반적으로 일반 대기중의 POPs 감소추세를 증명하기 위해서는 모니터링이 필수적이다.

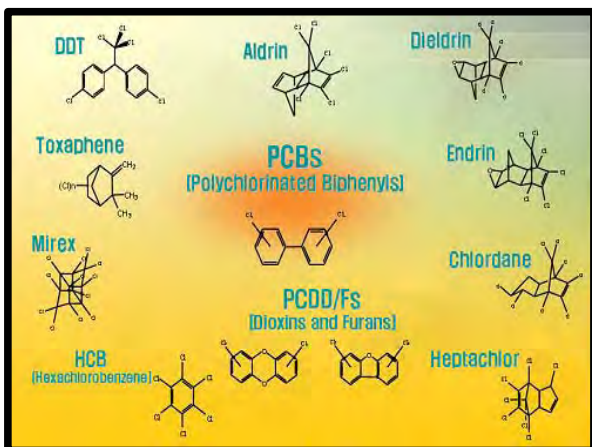


Fig. 1 Chemicals listed in Stockholm convention

스톡홀름 협약에서 effectiveness evaluation chapter에서, 전 지구적으로 POPs 물질의 경향을 평가하기위해서 핵심 매체(Core Media)인 인간의 혈액 및 모유와 일반대기를 기초로 하여 모니터링 프로그램 실시하였다. 경향 파악을 위해서는 이런 목적에 부합하기 위해서 대기의 샘플링은 발생원 농도 변화에 빠르게 반

응하는 것으로 기대되어진다.

또한 전지구적으로 대기는 상대적으로 일정하며 풍부하기 때문에, 공간적인 경향(spatial trend) 및 POPs 물질의 지역-지구적인 이동경향을 조사하는데 적합하다.

대기 모니터링을 위한 가이드라인은 이전에 계속사용 했던 High Volume air sampler와 함께 추가적으로 Passive air sampler(PAS) 사용을 권고하고 있으며, 고용량공기샘플러(High Volume air Sampler)를 이용하여 다량의 공기를 흡입 측정하는 방법은 다양한 지점 및 장기간 모니터링이 원활하지 않는 단점을 지니고 있는 동시에 단시간의 샘플링으로 지역 대표농도로 나타내는 것은 부적절하다. PAS의 가장 큰 장점은 Fig.2와 같이 전체 설치된 기간동안의 시간의 가중치를 두어서 농도를 평균적으로 나타낼 수 있어, 합리적인 데이터값을 산정하는데 큰 도움이 된다. 임의시료 채취법(Grab sampling)은 어느 특정시간에 임의로 시료 채취하는 방법으로 단지 시료 채취할때의 대기 농도 특성만을 나타 낼 수 있으며, 오염원의 유입량이 일정한 경우를 제외하고는 신뢰도가 낮으므로 PAS는 이런 단점을 보완 할 수가 있다.

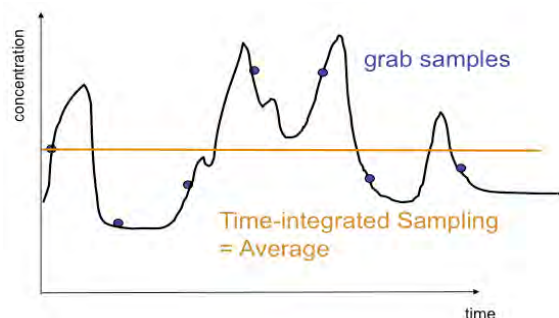


Fig. 2 Time weighted average(TWA) concentration

장기간 시료를 채취 분석하여 계절별 혹은 연도별 대표농도로 표현할 수 있는 새로운 모니터링 기법 개발 필요로 인해 최근 몇 년간 PAS 샘플러에 대한 많은 연구가 진행 되고 있으며, 다양한 디자인을 지니고 있는 PAS에 대한 연구는 주로 상온에서 가스상으로 존재하는 POPs 중심으로 진행되고 있다.

본 연구에서는 PAS에 대한 이론적인 고찰 및 주로 많이 사용하고 있는 PUF 기반을 둔 PAS 샘플러의 연구동향을 소개하고 현재 진행한 모니터링 결과를 가지고 적용가능성을 평가하고자 한다.

2. PAS에 대한 이론적 고찰

2.1 이론적 고찰

PAS는 강압적으로 펌프를 이용 없이 POPs를 포함하여 SVOC(Semi-Volatile Organic Carbon)의 분자확산 현상을 이용하여 샘플링이 이뤄진다. 특히 본 연구에서는 상대적으로 간단한 수식 Fick's First law¹⁾ 이용하였으며, 특히 Whiman의 Two resistance mass transfer coefficient에 의해 두 개의 확산식(air and sampler sides)를 사용하여 PAS의 원리를 설명하고자 한다.

2.2 물질전달 계수 (Mass transfer coefficients)

현장에 적용된 PAS 샘플러는 전형적으로 보호 Chamber 안에 장착되어 있기 때문에, 일반 대기에서부터 샘플러 내부까지의 물질전달 (Mass transfer)은 세가지 단계로 나타낼 수 있다. Fig.3에서 보여주듯이 다음과 같이 물질전달을 세가지단계로 나타낼 수 있다.

- 1 번째 단계는 일반대기에서 Chamber내 공기의 이동
[transport from bulk air to the air volume inside the chamber]
- 2 번째 단계, Chamber내 공기에서 샘플-공기계면으로의 이동
[from the air inside the chamber to the sampler - air interface]
- 3번째 단계, 계면에서 샘플상으로의 이동

[from the interface into the sampler phase] (Fig. 3).

샘플-공기 계면가까이에 갈수록, 난류 혼합 (turbulent mixing)에 의한 물질 전달은 분자확산보다 점차 상대적으로 비중이 떨어지게 된다.

계면과 샘플러 내부에서, 분자 확산은 가장 주요한 물질전달 mechanism 이다.

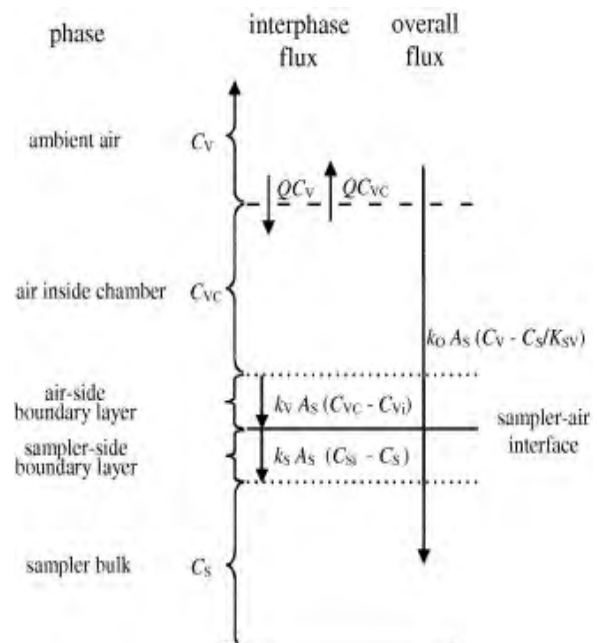


Fig. 3. Schematic of mass fluxes between ambient air and passive samplers

$$(1) F = DA \frac{dC}{dx} \quad [M.T^{-1}]$$

F : Flux $[M.T^{-1}]$

D : 확산 계수 $[L^2.T^{-1}]$

A : 단면적 $[L^2]$

dC/dx : concentration gradient $[M.L^{-4}]$

Table 1과 같이 Fick's First Law은 열 전도 (Conduction of heat)와 전기전도도(Electric conductivity) 전달 법칙과 비슷한 함수를 보여 준다.

- 1) 용액이나 가열한 고체 등에서 용질이 확산하는 방향으로 수직한 단위 면적을 통해 단위 시간에 확산하는 양은 그 장소에서의 용질의 농도의 농도 사면에 비례한다고 하는 법칙을 말한다. 비례정수를 확산계수라고 한다.

Table 1. Physical processes that obey the gradient-flux law

	Law	Equation	Variables
molecular diffusion	Fick	$F = -D \frac{dC}{dx}$	F : Mass flux C : Concentration D : Diffusion coefficient
Conduction of heat	Fourier	$J_h = -k \frac{dT}{dz}$	J _h : Heat flux T : Temperature k : Thermal conductivity
Electric conductivity	Ohm	$J_E = -k \frac{dV}{dz}$	J _E : Electrical current flux V : Voltage k : Electric conductivity

확산계수는 차원적으로 생성물질의 속도[L.T⁻¹]와 속도에 적용된 거리[dx [L]] 에 곱으로 표현된다. 확산속도는 상내부(intraphase)에서의 전달계수 나타내어지며, 수식 (2)와 같이 더욱 직관적인 방법으로 나타낼 수 있다. (Mackay, 1991)

$$(2) F_i = k_i A \Delta C$$

Flux : [M.T-1]

k_i : 물질전달계수 [LT-1] mass transfer coefficient

A : 단면적 [L²]

ΔC : bulk phase i 지점과 계면에서의 농도 차이 [M.L-3]

(3)식은 Chamber 내 공기가 샘플러-공기 계면에 이동하는 Flux 양으로 표현되는 수식이다. 동일하다.

$$(3) F_v = k_v A_s (C_{VC} - C_{vi})$$

k_v : air-side boundary layer의 물질전달계수 [LT⁻¹]

A_s : 샘플러의 면적 [L²]

C_{VC} : Chamber 내의 농도

C_{vi} : air-side 계면(interface)의 농도

유사하게 샘플과 공기 계면에서 샘플러의 bulk로 이동된 flux와 동일하다.(4)

$$(4) F_s = k_s A_s (C_{Si} - C_s)$$

k_s : sample-side boundary layer의 물질전달계수 [LT⁻¹]

C_{Si} : sample-side 계면(interface)의 농도

C_s : Sampler bulk 내의 농도

Flux가 연속상태(continuity)라는 가정하에서는 계면에서의 농도(C_{vi}, C_{Si})가 없어진다.

$$(5) F_v = F_s (\equiv F)$$

계면에서의 수착 평형(sorption equilibrium)시 다음과 같은 수식으로 나타낼 수 있다.

$$(6) C_{Si} = K_{SV} C_{Vi}$$

이런 수식 절차는 처음에 Whitman Two-Film Theory (Whitman, 1923)를 이용하여 최초로 사용되었으며, 후에 polydimethylsiloxane membranes 에 유기화학물이 침투하는 모델로 사용되었으며(Flynn and Yalkowsky, 1972), 또한 수중에서 유기오염물질 생물 농축 모델링으로 발전사용되어졌다(Bruggeman et al., 1981 and Gobas et al., 1986)

Chamber 내부의 기준으로 물질수지(mass balance)를 (7)식으로 수식으로 나타낼 수 있다.

$$(7) QC_V - QC_{VC} - F_v = 0$$

Q : chamber 내로 유입된 공기량

C_v : 대기중 농도

C_{VC} : chamber 내 농도

F_v : Chamber 내 공기가 샘플러-공기 계면에 이동하는 Flux 양

Fig.3에 계면에서의 flux의 흐름은 나타내었으며, (3)~(7) equation을 이용하여 Flux 및 샘플러 내의 농도 및 일반대기 농도의 관계를 (8)식과 같이 얻을 수 있다.

$$(8) F = k_o A_s (C_v - \frac{C_s}{K_{SV}})$$

k_o : 총 물질전달계수 (9)식을 통해 구 할 수 있다.

$$(9) \frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_v} + \frac{1}{k_s K_{SV}} + \frac{1}{(Q/A_s)}$$

총 저항($1/k_0$)은 Resistance of the air boundary layer($1/k_v$)+the sampler boundary layer($k_s K_{SV}$)+protective chamber(Q/A_s)의 저항 합으로 나타낼 있다.

작은 표면적 지닌 샘플러에 함께 높은 공기 공급율은 Chamber 내부와 외부의 농도가 동일할 것으로 판단되어 지기 때문에 protective chamber에 의한 이동 저항(transport resistance)의 표현은 쉽게 이해할 수 있다.

반대로, 낮은 공기 공급율과 넓은 표면적일 때는 샘플러로의 Flux 감소로 인해서, 일반대기 농도에 비해 chamber 내부의 농도가 쉽게 고갈된다.

샘플러의 평형에 도달 되었을때 농도로 표현되는 C_s/K_{SV} Ratio 때문에 수식(8)은 Vapor-based (가스상 기준) Flux 표현으로 불러진다.

대안적으로, Sampler-based(샘플러 기준) Flux 표현은 수식(8) 괄호에 샘플/공기 분배계수(sampler/air partition coefficient)를 C_s 항에서 밖으로 빼내면서 수식(10) 같은 수식으로 나타낼 수 있다.

$$(10) F = k_{OS} A_s (K_{SV} C_v - C_s)$$

$$(11) k_{OS} \text{ 는 } k_{OS} = \frac{k_O}{K_{SV}} \text{로 정의 된다.}$$

유사하게 PAS에 오염물질 축적에 좌우되는 미분방정식은 샘플러 농도에 의한 유효 농도차이로 표현된다 [수식(12), 수식(13)].

$$(12) V_s \frac{dC_s}{dt} = k_{OS} A_s (C_v K_{SV} - C_s)$$

$$(13) V_s \frac{dC_s}{dt} = k_{OS} A_s (C_v K_{SV} - C_s)$$

(가스상 농도 기준)

(12), (13) 방정식은 PAS 문헌에 보고 되었으며, Net Flux의 양을 표현할 때, Muller et al., (2000), Shoeib and Harner(2002) 및 Bartkow et al. (2004) 등은 (13)수식을 이용해서 표현하였다.

2.3 샘플링 rate과 샘플러 특성에 따른 물질전달계수의 정의

(13) 수식을 확장을 통해, Net Flux는 uptake flux와 elimination flux 차이로 분명하게 수식(14)로 나타낼수 있다.

$$(14) \frac{dC_s}{dt} = (k_u \frac{A_s}{V_s}) C_v - (k_e \frac{A_s}{K_{SV} V_s}) C_s$$

물질 전달 계수를 속도상수(rate constant)로 상관 짓기 위해서 흡수율(uptake rate)과 제거율(elimination rate) 차이로 인한 시간에 따른 샘플러 C_s 농도의 변화로 표현 하였다 (수식 15 참조).

$$(15) \frac{dC_s}{dt} = k_u C_v - k_e C_s$$

k_u : 1차 흡수율 상수(uptake rate constant)

k_e : 1차 제거율 상수(elimination rate constant)

흡수율 상수와 물질전달계수와 관계는 수식(14), (15)비교를 통해 알 수 있다.

물질교환은 (1)air-side 계면, (2)sample-side 계면, (3) 샘플러 chamber의 공기공급율을 통해서만 물질전달이 이뤄진다는 가정하에서 총 물질전달계수(수식(9))은 간단히 나타낼수 있다. 물질 교환인자 중에 어느 속도제한단계 (the limiting step)로 결정된다면, 다른 물질 교환인자들은 배제되어지며 쉽게 계산 된다.

가정 1. air-side boundary가 속도제한 단계 일때 $k_0 = k_v$

$$(18) k_u = k_v \frac{A_s}{V_s}$$

$$(19) k_e = k_v \frac{A_s}{V_s K_{SV}}$$

air-side boundary가 속도제한 단계 일때 흡수율 상수(uptake rate constant)는 분배계수와 관련이 없으나 제거율상수는 분배계수가 증가할수록 감소할 것이다. 화학물질 교환의 air-side

boundary가 주요인자인 PCBs(Shoeib and Harner (2002))와 PAHs(Muller et al. (2000), Bartkow et al. (2004))에서 관찰 되었다.

가정 2. sampler-side boundary가 속도제한 단계 일때 $kO = kSKSV$

$$(16) \quad k_u = k_S K_{SV} \frac{A_S}{V_S}$$

$$k_u = k_O \frac{A_S}{V_S} = k_S K_{SV} \frac{A_S}{V_S}$$

$$(17) \quad k_e = k_S \frac{A_S}{V_S}$$

$$k_e = k_O \frac{A_S}{K_{SV} V_S} = k_S K_{SV} \frac{A_S}{K_{SV} V_S} = k_S \frac{A_S}{V_S}$$

특정 화합물에 대한 흡수율 상수는 Sample/Air 분배계수와 함께 증가하는 반면 제거율 상수는 분배계수와는 관련 없으며, 특히 PCBs경우 샘플링 Rate이 옥탄올-공기 분배계수가 증가함에 따라 높아지는 특성 관찰되었다 [Ockenden et al. (1998b)].

가정 3. 마지막으로 protective chamber 벽면을 통한 Flux가 제한인자일때 ($kO = Q/AS$)

$$(20) \quad k_u = \frac{Q}{V_S}$$

$$(21) \quad k_e = \frac{Q}{K_{SV} V_S}$$

이런 공기공급율에 의한 제한인자는 오직 극한 상황에서만 나타날 수 있다. 전형적인 SPMD시료 샘플링 rate 범위는 ($RS = k_u V_S$) 1~10 m3/day(Ockenden et al., 1998b and Shoeib and Harner, 2002) 조사되었으며 나타났다.

심지어 풍속 1cm/sec 정도로 작을때에도, 0.3m×0.3m×0.3m 지닌 Stevenson screen(일반적인 SPMD chamber)에서는 샘플링 rate이 약 80m3/day로 조사되었으며 이수치는 일반적으로 관찰된 값보다 높은 특성을 보여주고 있다.

결과적으로 이런 인자는 공기공급이 많이 제한될때, 제한인자로 작용되어진다.(예: 작은 배기구를 가진 샘플러 이용 설치시) 그러나 이런 경우 심지어, sampler-air 계면에서의 낮은 유량

은 boundary -layer에 향한 오염물질의 흡수가 제어되기 때문에, air boundary 층의 이동저항을 증가하기 시킬 수 있다. 결과적으로 개별적인 저항은 추가적으로 고려할 수 있기 때문에 air-side 및 sampler side 뿐만 아니라 chamber에 유입된 공기공급율 등은 어떤 특정 화합물의 화학적 교환은 중요하다는것을 인지해야만 한다. 이론적으로 어떤 화합물 및 chamber대해 간단한 수식접근은 쉽지 않으며, 위에서 언급한 인자들을 고려해야만 한다.

상대적으로 높은 KSV를 지닌 화합물(SVOC, PCBs, PCDDs/Fs)인 경우, KSV 분배계수가 상당히 높아 $kV \ll kSKSV$ 로 나타낼수 있기 때문에 air-side 저항이 화합물질 교환에 중요한 결정인자가 될 것이며(수식 (9)참조), 수식 (18)~(19)은 샘플러의 물리적인 특성 및 특정 화합물에 대한 물리-화학적 특성을 이해하는데, 유용할 것이다.

2.4 PAS 이론 및 샘플러의 성능

Fig.4와 같이 PAS의 화학교환은 세가지의 단계로 표현되며, 시료채취 단계에는 선형흡수단계(linear uptake stage), 곡선형 흡수단계(curvilinear stage)로 진행되며 점점 평형상태(equilibrium)로 진행된다.

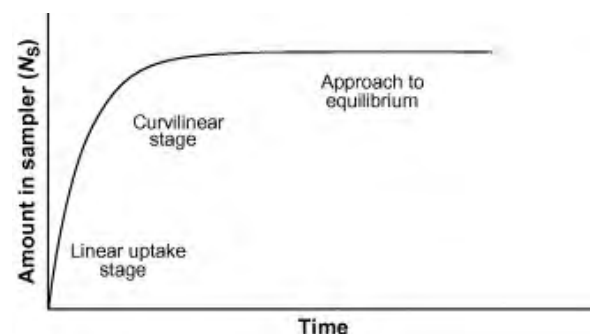


Fig. 4 Theoretical uptake curve for passive air sampler showing the linear, curvilinear and approach to equilibrium stages of uptake.

2.4.1. 선형흡수 단계(Linear uptake)

: POPs 물질의 시료채취 기간은 일반적인 선형 흡수 기간보다 짧다.

초기 흡수단계에서 CS는 매우작기 때문에 탈착율은 무시 할 수 있으며,(assuming CS=0로 가정) 샘플러내의 농도변화는 오직 흡착율만 고려할 수 있으며 수식(22)로 나타낼 수 있다.

$$(22) \frac{dC_S}{dt} \approx k_u C_V$$

만약 주위대기의 농도가 일정하다면 (22)식을 적분시 (23)식으로 나타낼 수 있다.

$$(23) C_S = k_u C_V$$

이 방정식은 샘플러를 설치하는 기간동안에도 선형상태로 화합물이 선형흡수 할때 나타낼수 있다. 샘플링 rate[RS]은 하루당 공기가 샘플링 된 양으로 표현되며, 수식(24)과 같이 나타낼수 있다.

$$(24) C_V = \frac{N_S}{R_S t}$$

N_S = 분석하고자하는 오염물질의 축적된 양 [M amount accumulated in PAS]

2.4.2 Rs (Sampling Rate)

: 공기 채취율 ←일반적인 하이볼륨 샘플러의 유량과 같은 의미임

샘플러의 물리적 특성인 샘플링 rate과 관련짓기 위해서, R_S 를 흡수율 상수를 사용해서 수식(25)으로 정의 할 수 있다.

$$(25) R_S = k_u V_S$$

Air-Side boundary가 제한인자로 가정하면, (18)

$$k_u = k_V \frac{A_S}{V_S} \text{ 이용해서}$$

$$(26) R_S = k_u V_S = k_V A_S \text{ 으로 나타낼수 있다.}$$

Air-side가 제한 결정인자 일때는 KSV분배계수가 중요하지 않으나, Sample-side이 제한 인자 일때는 샘플링 rate은 KSV분배계수 증가할수록 증가된다. 또한, 샘플링 rate은 air-side 물질 전달계수와 샘플러 계면 표면적으로 나타낼 수 있으며, 샘플러의 표면적이 크면, 샘플링 rate은

더욱 증가하게 된다. 특히, 다이옥신과 같은 일반대기에서 매우낮은 농도를 지닌 화학물질일 경우에 샘플링 rate 증가는 중요하다.

2.4.3 다른 fundamental parameters

개별상의 질량전달계수를 더욱 기초적인 인자로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$(27) k_v \text{ or } k_s = \frac{D}{\delta}$$

D : 개별 boundary layer의 확산 계수 [L²T⁻¹]

δ : 개별 boundary layer의 유효두께 [L]

만약, PAS가 높은 풍속에 노출된다면 Air-side boundary layer의 두께는 줄어들어, 결과적으로 Sampling rate은 증가하게 될 것이다. Harner (2003)등은 다른 유속에 PAS를 설치하여 유속의 영향성을 평가하였다.

Protective Chamber 내부에 샘플러 설치한 PAS의 성능은 풍속의 영향 한계성을 지니고 있으나, 샘플러의 표면과 일반대기의 충분한 교환도 일어나야만 오염물질 샘플링을 할 수 있다.

2.5 평형도달 시간 [Time to equilibrium]

샘플러의 오염물질의 축적이 증가함에 따라 탈착률[제거율]은 중요 하게되며, 수식(15) 적분하게 되면 다음과 같은 수식으로 나타낼수 있다.

$$(28) C_s = \frac{k_u}{k_e} C_V [1 - \exp(-k_e t)]$$

시료 채취는 점점 곡선형 흡수 상태로 움직이며, 평형상태로 도달하는 시간은 샘플러와 분석하고자 항목의 특성에 따라 달라지게 된다. 평형에 99%에 도달할때의 시간을 구하기 위해서 수식(28)을 이용해서 수식(29)로 나타낼수 있다.

$$0.99 C_{s0} = K_{SV} C_V [1 - \exp(-k_e t)] = C_{s0} [1 - \exp(-k_e t)]$$

$$0.99 = [1 - \exp(-k_e t_{eq})] \rightarrow -\ln(0.01) = k_e t_{eq}$$

$$(29) t_{eq} = \frac{4.605}{k_e}$$

Table 2. List of symbols and meanings

Symbol	Name	Units e.g.
D	Diffusion coefficient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
F	Flux	ng s^{-1}
k_O	Overall mass transfer coefficient	m s^{-1}
k_V	Mass transfer coefficient for the air-side boundary layer	m s^{-1}
k_S	Mass transfer coefficient for the sampler-side boundary layer	m s^{-1}
K_{SV}	Sampler/air partition coefficient	—
A_S	Area of sampler	m^2
V_S	Volume of sampler	m^3
δ	Thickness of boundary layer	m
C_S	Concentration of analyte in sampler	ng m^{-3}
C_V	Concentration of analyte in vapour phase	ng m^{-3}
k_u	Uptake rate constant	$\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
k_e	Elimination rate constant	s^{-1}
N_S	Amount of analyte in sampler	ng
Q	Air supply rate to the sampler chamber	$\text{m}^3 \text{d}^{-1}$
R_S	Analyte specific sampling rate	$\text{m}^3 \text{d}^{-1}$
t_{eq}	Time to equilibrium	d

$K_{SV} = \frac{k_u}{k_e}$ 를 사용해서 (30) 수식으로 나타낼수 있다.

$$(30) \quad t_{eq} = \frac{4.605}{k_u} K_{SV}$$

Air-Side boundary가 제한인자라고 가정할 때 수식(18)~(19)을 사용해서, 물질전달계수를 이용해서 평형도달시간에 미치는 샘플러의 물리적 특성을 이해할 수 있다.

예로 수식(29)과 (19)를 다음과 같은 수식으로 표현할수 있다.

$$(31) \quad t_{eq} = \frac{4.605 V_S}{A_S k_V} K_{SV}$$

이 수식을 통해 $\frac{A_S}{V_S}$ 비가 증가할수록 평형에 도달하는 시간은 더욱 짧아진다.

Sample-side에서 주요 화학적인 교환이 일어나며 매우 얇은 샘플러 매체를 지닌 POGs 샘플러 같이 평형 도달이 쉬운 샘플러를 디자인할

때는 $\frac{A_S}{V_S}$ 비가 증가가 된다.

R_S 와 표면적(A_S)의 관계는 직관적이며, 같은 표면적을 지닐때의 평형도달 시간은 샘플러의 부피에 감소시켜 줄일 수 있다. $R_S = k_u V_S$

2.6 추가 논의가 필요한 사항

지금까지 논의된 모델은 실제 가스상 물질과 샘플러의 관계를 나타내는데 주로 설명하였다. 추후, 샘플러 표면의 입자상의 강하에 따른 샘플러와의 화학적 교환에 대한 모델이 더욱 추가적으로 논의가 필요하다.

3. PAS의 POPs 물질에 대한 연구 동향

대기 중에 사용 중인 PAS는 PUF(polyurethane foam), POG(Polymer-coated glass), SPMD

(semi-permeable membrane devices), XAD 수지 등을 주로 사용하고 있다.

이 중 PUF기반을 둔 PAS는 POPs 물질의 시료채취 기간이 길며, 또한 설치 및 핸들링이 쉬운 현장에서 용이하게 사용이 가능하다.

캐나다의 Harner가 개발을 하였으며, Protective chamber내부에는 충분한 공간이 있어 PUF 및 다른 media를 동시에 설치 할 수 있다.

국내에서는 최근에서야 PUF를 기반을 둔 PAS이용하여 POPs 모니터링 연구가 최초로(백송이 등 2008 EST) 실시하였으며, 대부분 가스상으로 존재하는 PCBs, PBDEs 등을 주로 연구하고 있다.

외국에서도 불과 2003년도부터 모니터링 결과들이 보고되고 있으며, 최성득(2005) 등은 관련 논문 자료들을 정리하여 시료채취 지점, 논문 제목, 분석항목, PAS 종류, 시료채취 기간, 연구기관 등을 명시하였다. SPMD의 경우, 빠른 시일 내에 평형에 도달할 수 있으며, (Ockenden et al., 1998a, b), 수착제가 폴리에틸렌 막과 트리올레인으로 구성되어 있기 때문에 흡수속도 산정이 복잡하며, 폴리에틸렌은 온도에 민감하고 영하 이하의 온도에서 흡수특성이 충분히 규명되지 않았다. 마지막으로, 전처리 과정에서 폴리머 조각들을 제거하기 위해 크기 배제 (size-exclusion) 크로마토그래피를 추가로 거쳐야 하는 단점이 있다(Wania et al., 2003).

반면 PUF 기반을 둔 PAS는 SPMD에 비해 쉬운 전처리과정 및 PUF는 오염물질을 잡아주는 능력이 높아 sampling medium으로 적절하므로, 본 연구에서는 PUF 기반으로한 POPs 모니터링에 중점을 두어 국외 논문 동향을 파악하고자 한다.

3.1 PUF 기반 PAS 샘플러 연구

PAS샘플러로 부터의 정확한 오염물질의 농도를 산출하기 위해서는 Sampling rate과 Calibration data 필수적이다. 특히, Sampling rate 산출은 실제 보편적으로 사용하는 Hi-Volume 샘플러를

이용하여 데이터 비교를 통해 산출하는데 많은 노력을 하였다. 분석 대상 화합물은 PCBs, PBDE(난연제) 등 주로 일반대기 중에 주로 가스상으로 존재하는 항목을 주 대상으로 하여 연구가 이뤄졌다.

본 연구에서는 현존 보고된 PUF 기반 PAS 샘플러를 통해 산출된 Sampling rate을 중점으로 논의하고자 한다.

3.1.1 Sampling Rate(R) 산출

3.1.1.1 High Vol. Sampler를 이용 산출

캐나다 기상청(Meteorological service of Canada)의 Harner(2002)의 연구그룹에서는 실내에서 PUF, SPMD, Soil의 PCBs 및 PCN 동족체에 대한 sampling rate과 물질전달계수를(MTC : Mass Transfer Coefficient)를 산출하였다. 특히, PUF 기반의 PAS의 PCBs 샘플링 rate은 2.3~8.3 m³/day 범위로 조사되었으며, 대부분의 PCBs 흡수단계는 선형관계를 지니고 있으며, PCBs와 같이 Koa값이 높은 화합물은 Air-Side boundary가 제한인자로 작용하므로, Air side boundary의 MTC 값은 0.11cm/sec으로 조사되었다.

Hazrati와 Harrad(2007)는 Low Volume sampler를 이용하여 실외에서의 PCBs R값을 산출하였으며(0.57~1.55m³/day) 이전에 보고된 값보다 낮은 값을 보여주고 있어, 외부적인 환경 요인 큰 실외에서는 더 낮은 샘플링 rate을 보여주었다.

백송이(2008) 국내 연구에서는 샘플링 rate 산출을 이전연구(Harner et al., (2006); Gouin et al., 2005, Shoeib 2002)의 평균값인 3m³/day 사용해서 울산지역의 PAS 모니터링에서 구한 PCBs, PCNs, PBDEs값을 비교 하였다. 비용 및 제반환경요인으로 인해 현재까지 국내에서는 Sampling rate을 직접 구하지 않고 외국 문헌에 의존하고 있는 실정이다.

3.1.1.2 Labelled compound 주입해서 산출

실제 Hi-Volume sampler를 이용하여 R값을 산출하기 위해서 매주 PUF 및 Filter을 교체 해야만 하며, 또한 많은 양의 시료를 분석해야 하며 R값을 산출 할 수 있어 경제적인 비용이 많이 드는 단점이 있다.

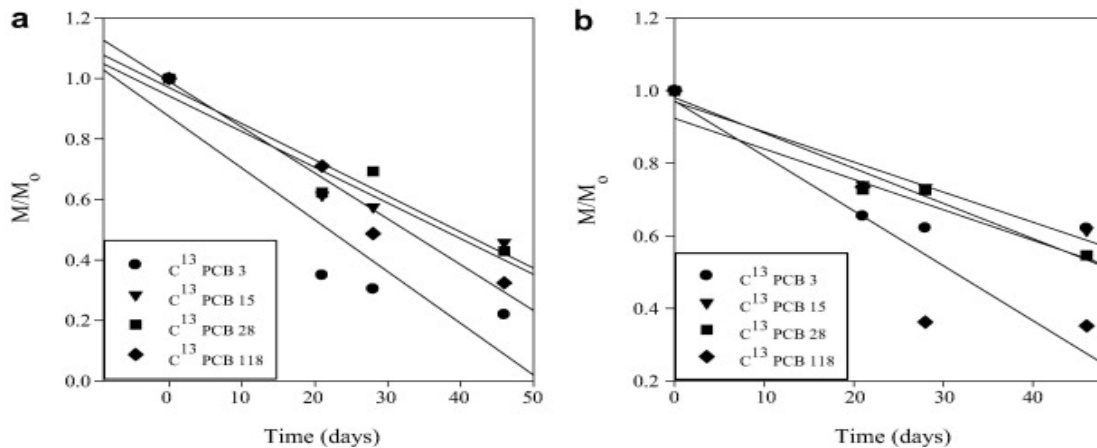


Fig.5 Example Graph : Loss of depuration compounds for indoor site 1 (a) and site 2 (b) onto PUF disks for 0, 21, 28, and 46 days.

이런 단점을 보완하기 위해서 기지의 표준품을 PUF 상에 주입하여 R 값을 구하는 방법을 강구하기 시작했다.

(1) 실험방법 : Depuration compound(or Labelled compound) PUF 내에 주입하여, 이 Depuration compound가 평형 조건(equilibrium stages)이라는 가정 하에서, depuration compound의 손실량과 PUF상에 흡착되는 native compound의 양이 같다고 보고 샘플링 rate 산출하는 방법이다. 샘플링이 끝난후 초기의 기지의 표준품의 손실된 양으로 sampling rate을 산출할 수 있다.

(2) 샘플링 rate 산출 방법

PCBs 및 다이옥신과 같은 화합물은 상당히 높은 Koa값을 지니고 있어 air-side boundary가 속도제한 이며 총 전달계수는 $k_o = k_v$ 로 나타낼 수 있다.

(18), (19) 수식을 사용하여

$$(18) \quad k_u = k_v \frac{A_s}{V_s} \quad \text{uptake rate constant [T}^{-1}\text{]}$$

$$(19) \quad k_e = k_v \frac{A_s}{V_s K_{SV}} \quad \text{Elimination rate constant [T}^{-1}\text{]}$$

$$\frac{k_u}{k_e} = K_{SV} \rightarrow k_u = k_e K_{SV} \rightarrow (18) \text{ 수식에 대입}$$

$$k_e K_{SV} = k_v \frac{A_s}{V_s} \rightarrow k_v = k_e K_{SV} \frac{V_s}{A_s} = k_e K_{SV} \delta$$

$$(32) \quad \therefore k_v = k_e K_{SV} \delta \quad \text{나타낼 수 있으며,}$$

$$(33) \quad k_e = \frac{\ln\left(\frac{m_t}{m_o}\right)}{t}$$

m_t : t 시간후의 남아 있는 농도

m_o : 표준물질 초기 농도

k_e 는 first order elimination rate constant 함수

수식 (33)과 Fig.5와 같이 기울기 산출을 통해서 elimination rate constant를 산출하게 된다. 이때 수식 (32)에서 K_{SV} 값 산출은 Harner(2002) 보고된 다음과 같은 수식을 활용해서 계산할 수 있다.

$$(34) \quad \log K_{SV} = 0.6366 \log K_{oa} - 3.1774 \quad (r^2=0.87)$$

수식(26) $R_s = k_v A_s$ 를 통해서 샘플링 rate을 산출할 수 있으며, 수식(32)~(34)를 이용해서 다음과 같은 수식으로 표현이 가능하다.

$$(35) \quad R_s = k_v A_s \rightarrow R_s = k_e K_{SV} \delta A_s$$

$$\rightarrow R_s = k_e \delta A_s \times [0.6366 \log K_{oa} - 3.1774]$$

Persoon과 Hornbuckle(2009) 연구결과에서는 ^{13}C Labelled compound PCBs(4종 3, 15, 28, 118) 이용해서 실내와 실외의 샘플링을 비교하였으며, 실제 실외의 샘플링 rate이 높은 특성을 보여주고 있다(Table 3). Labelled compound (depuration compounds 혹은 performance reference compounds(PRC)라고도 함)주입해서 샘플링 rate을 산출하는 방법은 최근 3년동안 꾸준히 진행 연구 중에 있으며, 개별 이성질체의 평형조건이 서로 다르기 때문에 Total 샘플링

Table 3. Calculated sampling rate form depuration loss for indoor and outdoor sites

Compounds	Indoor(m ³ /day)		Outdoor(m ³ /day)
	site 1	site2	site 1
¹³ C PCB 3	2.2	2.1	8.4
¹³ C PCB 15	2.1	2.3	4.4
¹³ C PCB 28	2.7	2.2	4.8
¹³ C PCB 118	2.4	2.6	6.2

rate을 대표할 수 있는 화합물 선택부터 고려해야 하기 때문에 많은 연구가 필요하다.

4. 연구결과

4.1 연구대상 지역

안산시는 국가산업단지가 입지하고 단지내 다이옥신, Co-PCBs 등 오염물질의 잠재적 배출원인 폐기물소각시설, 구리·알루미늄·아연 등을 재생하는 비금속 산업, 발전 및 난방 등을 포함한 열 공정, 염소사용 표백공정의 펄프생산시설, 염화페놀의 염소화 화학물질의 제조공정 등의 시설이 밀집되어 있으며, 또한 도시계획에 따른 신 주거지역이 빠르게 성장하고 있다. 또한 안산시는 시화국가산업단지가 바로 인접하여 있으며, 이들 산업 단지내 대기배출사업장이 2,435개소가 입주하고 주요 다이옥신 배출목록(Dioxin inventory) 시설들이 조업 중으로 다이옥신 등 잔류성유기오염물질의 대기배출이 높은 지역이다.

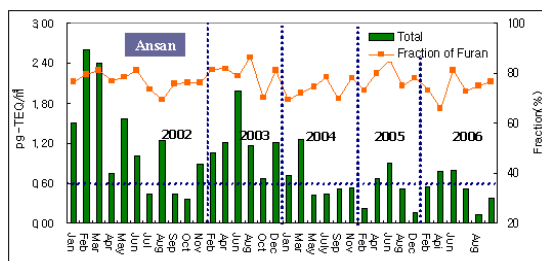


Fig.6 Trend of PCDDs/Fs of the Ambient in Ansan

이전 연구 Fig.6에서도 산업단지내 배출원 중심에서 다양한 농도 범위에서 모니터링 결과를 확인할수 있어 PAS와 Hivol 샘플러와의 적용성 평가를 위해서는 적합한 샘플링 사이트라고 할 수 있다.

4.2 시료채취

공단지역(원시동) 및 주거지역(원곡, 고잔동)을 선정하여 PUF 기반 PAS (PUF diameter = 14cm, thickness= 1.2cm, density =0.021gcm⁻³ Supplied by Tisch Environment) 샘플러를 3개월 간 설치하였으며, 기간은 09. 01. 31부터 04.24 까지 설치 운영하였다.

Hi Vol sampler(Sibata, 700F)는 일반적으로 입자상 물질과 가스상 물질을 동시에 채취할 수 있도록 카트리지부분, 펌프부분, 유량측정 및 교정 부분으로 구성되어 있는 형태의 고용량 공기 포집기를 사용하였으며 Hi Vol sampler 이용 시료채취는 EPA-Method To-9A에 준하여 수행하였으며, 일반적으로 대기시료는 흡입유량 100~110 L/min으로 포집하였으며, 세척한 여지(Quartz-Fiber Filter)와 Polyurethane Foam Plug(PUF)를 1주일 마다 장착하여 시료 채취/회수 하였다.

Fig. 7같이 안산지역의 공단지역(1지역:원시동(A)) 선정하여 PAS 및 HiVol 샘플러의 적용성 파악 하였으며, 주거지역(2지역 B:원곡, C:고잔)에서 PAS 샘플러의 재현성을 평가하였다.

Fig.7 Sampling Sites



4.3 분석항목 및 기기분석

분석항목은 dl-PCBs 12 종과 (PCB-17, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189) 다이옥신 2,3,7,8 치환이성질체 17종을 분석하였으며, dl-PCBs 경우 EPA method 1668a 와 다이옥신의 경우 EPA method 1613 준해서 전처리 및 분석을 하였다.

기기분석은 고분해능 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석계를 사용하여 전자충격이온화원리로 분석을 실시하였다. 정성분석은 각 동질체의 2개 이온을 선택한 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)과 선택이온의 머무름 시간을 통해 수행하였고, 정량분석은 그 선택이온의 면적비를 계산한 상대감도계수(Relative response factors, RRF)법으로 하였다.

4.4 결과

4.4.1 Hi-Vol sampler를 이용한 원시동 대기 농도

약 3개월간의 Hi-Vol sampler를 이용하여 다이옥신 및 dl-PCBs 이성질체 농도 분포결과를 Fig.8~9에 나타내었으며, 다이옥신 및 dl-PCBs의 TEQ 평균 농도는 각각 0.297 pg-TEQ/m³, 0.023 pg-TEQ/m³로 조사되었다. 이는 잔류성유기오염물질 관리법에서 제시한 대기환경기준 0.6 pg-TEQ/m³에 비해 약50% 수준으로 나타났다. Fig.8~9에서, 다이옥신의 가스상 분포비율은 저염화물(4,5염화물)을 제외한 대부분에서 10%미만만 차지하는 특성을 보여주고 있는 반면, dl-PCBs 고염물화물 제외한 대부분에서 가스상에 차지하는 특성을 알 수 있다.

4.4.2 PAS를 이용한 다이옥신 및 dl-PCBs 농도

(1) 다이옥신 농도

A, B, C 세지역의 농도분포를 타 연구결과 Mari et al.(2008) 연구결과 비교하여 Fig. 10에 나타내었다. 농도 범위는 1.2~3.2pg/day/sampler 조사되었으며 이는 조사항헌과 비교시 유사한 결과를 보여주고 있다.

특히, 다이옥신 관련된 PAS를 이용한 데이터

가 PCB 및 PBDE에 비해 상당히 연구가 진행되지 않았으며, 입자상 특성과 관련된 화합물(PCDDs/Fs 및 PAHs 등)은 새로운 이론적 접근이 필요하므로 연구가 미흡하다.

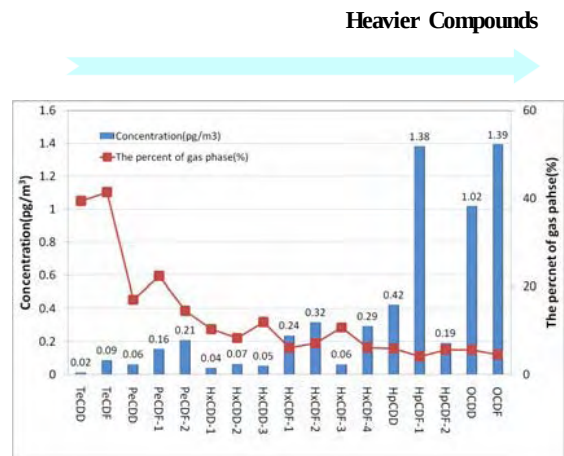


Fig.8 The concentration(in pg m⁻³) of PCDDs/DFs in active air sampler at Site A (WonSi-Dong)

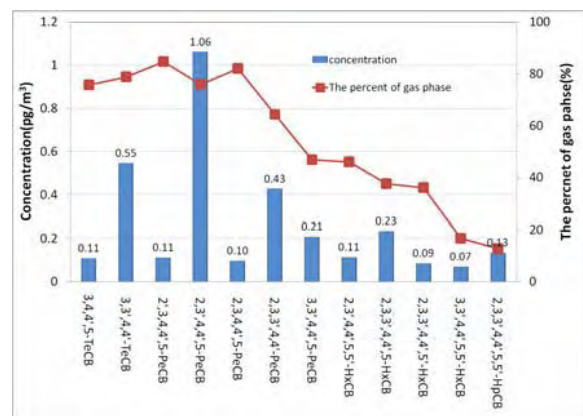


Fig.9 The concentration(in pg m⁻³) of dl-PCBs in active air sampler at Site B(WonSi-Dong)

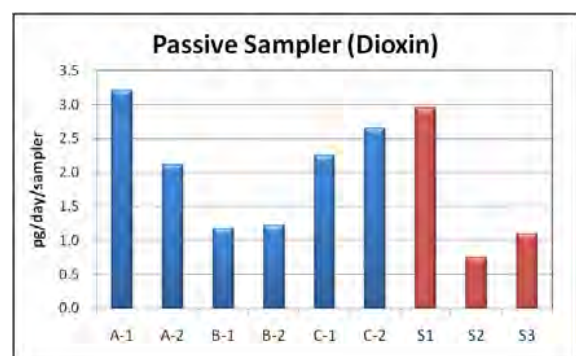


Fig.10 PCDDs/DFs concentration (pg/day/sampler) from PAS (A, B, C)

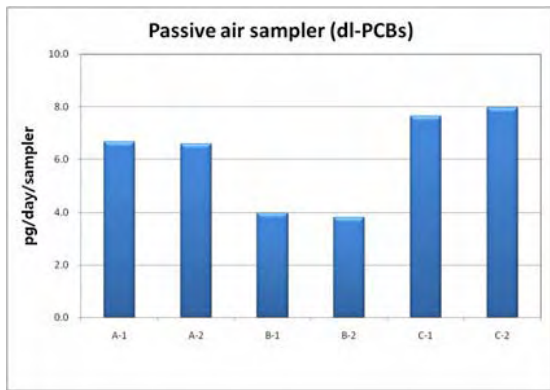


Fig.11 dl-PCBs concentration (pg/day/ sampler) from PAS (A, B, C)

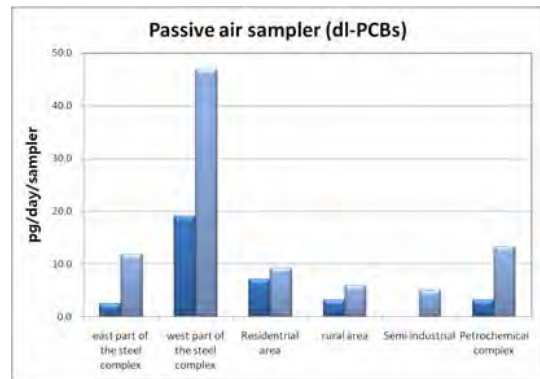


Fig.12 dl-PCBs concentration (pg/day/ sampler) from reference

또한 다이옥신은 PCBs에 비해 약 100배 이상 낮은 농도를 보여주고 있어, 청정국가인 캐나다 및 선진국에서 주도하고 있는 PAS 연구에서는 다이옥신의 위해성 보다 난연제가 더 높은 위해성을 가지고 있다고 판단해 PBDE 및 PCBs에 많은 관심을 가지고 연구가 진행되고 있다.

(2) dl-PCBs 농도

국내에서는 POPs 모니터링을 하기 위해 PAS 샘플러 사용하여 수행하기 시작한 것이 2006년도 부터이며, 샘플링 rate 등 다른 인자들은 외국문헌을 인용하여 사용하기 시작되었다.

A, B, C 세지역의 농도분포를 백송이 등 (2008) 연구결과 비교하여 Fig. 11~12에 나타내었으며, 농도 범위는 8pg/day/sampler 이하로 조사되었다. 울산지역을 조사한 reference에서 철강산업지역을 제외한 모든 주거 지역에서는 비슷한 농도를 보여주고 있다.

4.4.3 샘플링 Rate 산출

PAS에 의해 채취된 POPs 농도(pg/sampler)는 반정량적(semi-quantitative)이므로 대기 중 농도(pg/m³)로 표현하기 위해서는 PAS 샘플러의 샘플링 rate 산출이 매우 중요하며, 현재까지 많은 연구가 진행되고 있으나 PAS 종류별 여러 환경조건별 데이터 축적이 필요한 상황이다.

본 연구에서 측정된 샘플링 Rate 산출은

Fig.11-12에 다이옥신 및 dl-PCBs의 샘플링 rate 을 나타내었으며, 17종 치환이성질체의 총 다이옥신 농도의 샘플링 rate은 평균 약 0.5m³/day 이며, 개별 이성질체별 범위는 0.295-1.326 m³/day (AVE 0.720 m³/day)로 조사되었다.



Fig.13 Sampling Rate of the PCDDs/DFs

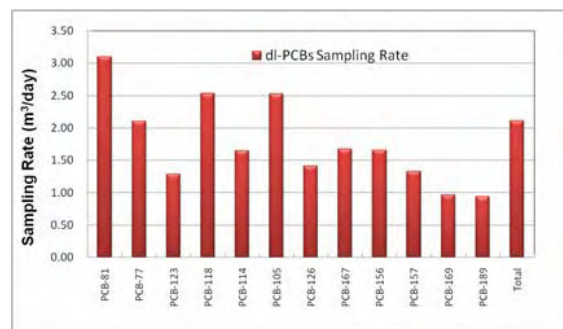


Fig.14 Sampling Rate of the dl-PCBs

12종 총 dl-PCBs 샘플링 rate은 평균 약 2.1m³/day 이며, 개별 이성질체별 범위는

Fig.15 Comparison between active and passive air sampler concentration for PCDDs/DFs

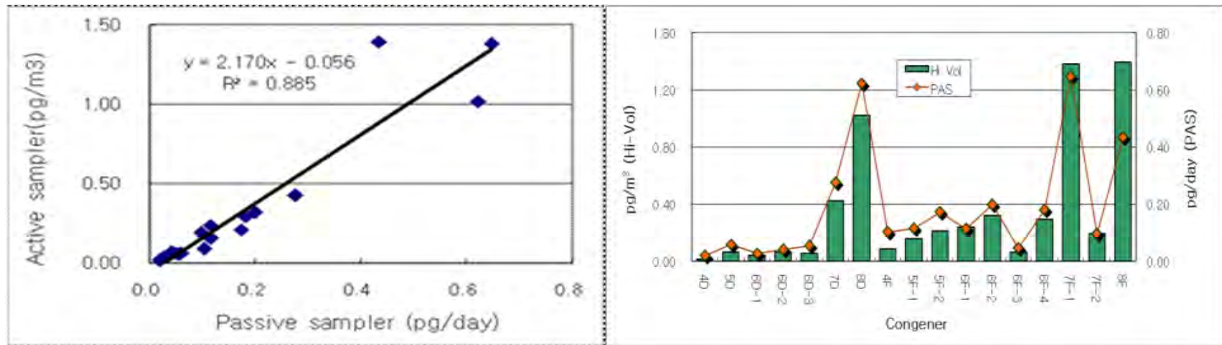
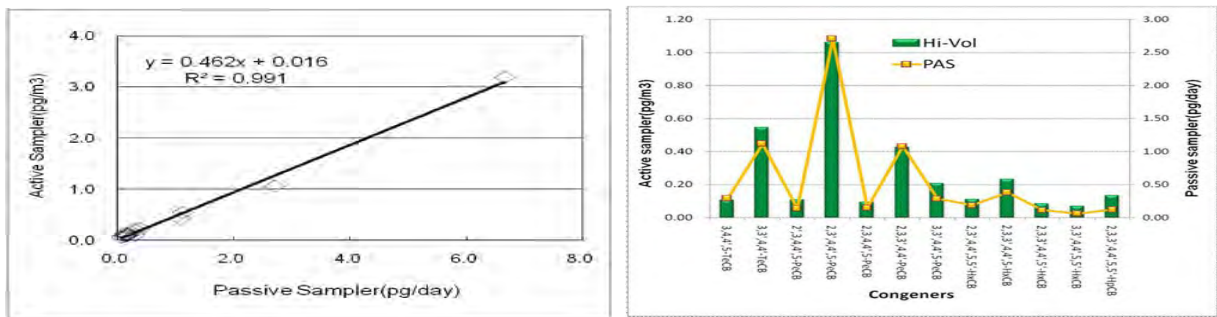


Fig.16 Comparison between active and passive air sampler concentration for dl-PCBs



0.94-3.1m3/day (Total 2.109m3/day)로 다이옥신에 비해 약 4배이상 높은 값을 보여주고 있다. 이는 일반 대기의 농도(기체+입자상 농도의 합)로 직접적으로 비교하기 때문에 입자상에 많이 존재하는 다이옥신 경우에는 낮은 샘플링 rate을 보여주고 있는 것으로 판단된다.

Hazrati와 Harrad(2007)는 Low Volume sampler를 이용하여 실외에서의 PCBs R값을 산출하였으며(0.57~1.55m3/day) 이때 보고된 값보다 높은 값을 보여주며 있으며, Harner et al.(2006), Gouin et al.(2005), Shoeib and Harner(2002)의 평균값인 3m3/day 보다는 낮은 값을 보여주고 있다.

4.4.4 Hi Vol. sampler와 PAS결과 비교

PAS 결과(pg/day[=exposure day])와 Hi-Vol. sampler(pg/m3) 이용한 결과를 비교를 통해 PAS의 sampling rate 없이 실제 농도를 유추할 수 가능성을 평가하고자 Fig.15-16와 같이 비교하였다. 다이옥신의 경우 실농도 중심으로 비교시 높은 상관성($R^2=0.885$)을 보여주고 있어,

이전연구에서 대부분 입자상에 존재하는 다이옥신은 PAS 적용성이 떨어진다고 하였으나, 본 연구에서는 충분한 Hi-Vol. Sampler를 대체할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

특히, dl-PBCs는 다이옥신 보다 높은 상관성($R^2=0.885$)을 보여주고 있으며, 입자상에 많이 존재하는 고염화 다이옥신류의 경우에는 PAS 모니터링 어렵기 때문에, PCBs이 더 좋은 적용성을 보여주고 있다.

또한 다이옥신 및 dl-PBCs는 여름철에 비해 겨울철이 입자상에 존재비율이 높은 특성을 지니고 있어 특히 날씨 따뜻한 가을, 봄, 여름철에는 더 높은 상관성을 보일 것으로 예상된다.

4.4.5 PAS의 재현성 평가

PAS 샘플러의 재현성을 평가하기 위해서 동시에 주거지역에 동시에 두 개의 PAS 샘플러를 설치하여 조사였다. Fig. 17에 나타났듯이, Fine particle의 PAS에 유입에도 불구하고 dl-PBCs 및 다이옥신 PAS 재현성을 평가한 R^2 (상관도)

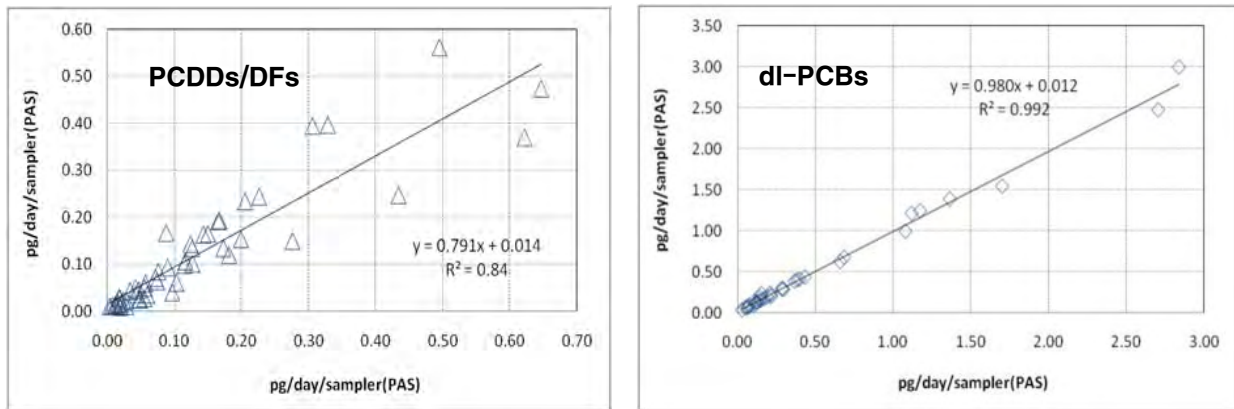


Fig.17 Comparison of Reproducibility for PCDDs/Fs and dl-PCBs

값이 각각 0.992, 0.84로 보여주고 있어 두가지 화합물 모두 높은 재현성을 보여주고 있다.

5. 결론

PUF 기반 PAS에서 얻어진 농도(pg/day/sampler)는 문헌에서 보고된 값과 비슷한 결과를 보여주었다. 다이옥신의 샘플링은 Rate은 dl-PCBs (=Ave 2.1m³/day)에 비해 낮은 특성을 보여주고 있어, 이는 주로 입자상에 존재하는 화합물의 특성을 반영하는 것으로 판단된다.

Hi-Vol. Sampler와 PAS 샘플러의 농도 비교 및 재현성 평가시에도 높은 상관성을 나타내 PAS가 기존 모니터링 방법을 대체 가능성을 보여주고 있으며, 특히, 가스상 존재 비율이 높은 PCBs 등이 더 좋은 상관성 및 재현성을 나타냈다. 추후 계절별 변화 및 환경요인 변화에 따른 샘플링 rate 및 적용성 평가를 계속 할 예정이다.

참고문헌

1. 최성득, 장윤석(2005), Passive Air Sampler를 이용한 잔류성 유기오염물질의 대기 모니터링, 한국대기환경공학회지, 21, 481-494
2. Guidance on the Global Monitoring Plan for POPs; Secretariat of the Stockholm Convention

on POPs ; United National Environmental Programme : Nairobi, Kenya, 2007

3. Stockholm convention on persistent organic pollutant, United National Environmental Programme : Nairobi, Kenya, 2001
4. Wania, F. and D Mackay(1996) Tracking the distribution of Persistent organic pollutants, Environmental Science and Technology, 30, 390A-397A
5. Carolyn Persoona and Keri C. Hornbuckle (2009), Calculation of passive sampling rates from both native PCBs and depuration compounds in indoor and outdoor environments, Chemosphere, 74, 917-923
6. Gouin, T., T.Harner, P.Blanchard, and D. Mackay (2005), Passive and active air sampler as complementary methods for investing persistent organic pollutants in the Great Lakes Basin, Environmental Science and Technology, 39, 9115-9122
7. Harner, T., M. Shoeib, T. Gouin, and P.B lanchard (2006), Polychlorinated Naphthalenes in Great Lakes air : Assessing spatial trends and combustion inputs using PUF disk

passive air samplers, Environmental Science and Technology, 40, 5333-5339

8 Mahiba Shoemb and Tom Harner(2002), Characterization and comparison of three passive air sampler for persistent organic pollutants, Enviro.Sci.Technol., 36. 4142-4151

9. Michael E. Bartkova, Kees Booijb, Karen E. Kennedy, Jochen F. Mullera and Darryl W. Hawker(2005), Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds, Chemosphere, 60, 170-176

10. Montse Mari, Marta Schumacher, Joan Feliubadalo, Jose L. Domingo(2008), Air concentration of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers, Chemosphere, 70, 1637-1643

11. Sadegh Hazrati, Stuart Harrad(2007), Calibration

of polyurethan foam(PUF)disk Passive air samplers for quantitative measurement of PCBs and PBDEs : Factors influencing sampling rate, Chemosphere, 67, 448-455

12. Song-Yee Baik, Sung-Deuk Choi, Se-Jin Lee, Yoon-Seok Chang(2008), Assessment of the spatial distribution of coplanar PCBs, PCNs and PBDEs in Multi-Industry Region of South Korea using Passive air sampler, Enviro.Sci.Technol., 42, 7336-7340

13. Tom Harner a, Michael Bartkow b, Ivan Holoubek c, Jana Klanova c, Frank Wania d, Rosalinda Gioia e, Claudia Moeckel e, Andrew J. Sweetman e, Kevin C. Jones (2006), Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue, Environmental Pollution, 144, 361-364

광교지 남조류 발생과 독소 유전자의 정량

정주용 · 이경희 · 김미정 · 김웅수 · 원종무 · 조덕희 · 송진호 · 심규승 · 최일우 · 오조교 · 최승석
환경생태팀

Occurrence of *Cyanobacteria* and Quantification of Toxic genes

Ju-Yong Jeong, Kyong-Hee Lee, Mi-Jung Kim, Woong-Su Kim, Jong-Moo Won, Deok-Hee, Cho
Jin-Ho Song, Kyu-Seung Shim, Il-Woo Choi, Jo-Gyo Oh and Seung-Seok Choi.

Environmental Ecosystems Team

Abstract : When algae alert system was in operation, chlorophyll-a concentration trend was similar to that of COD but not to those of nutrients, N and P. These patterns were a little different from the results of 2008 in which chlorophyll-a, COD, SS, PO₄-P and *cyanobacteria* showed relatively high correlations. The detection rates of 16S rDNA of *cyanobacteria* and *Microcystis* were about 87%. While both *mcyD* and *mcyB* genes were detected, *mcyB* gene was detected less frequently than *mcyD*. Real-time assay showed that MIC/*mcyD* indicating the ratio of toxic *Microcystis* to total *Microcystis* were 20 in 2008 and 570 in 2009, respectively.

Key Words : Microcystins, *Microcystis*, *mcyB*, *mcyD*, Real-time PCR

요약 : 조류예보제가 실시되는 기간 동안 광교저수지의 수질은 클로로필-a 와 COD의 농도변화는 같은 분포를 보였으나 영양염류의 변화와 상관도가 낮았다. 클로로필-a, COD, SS, PO₄-P, 남조류 분포가 유사한 경향을 나타냈던 2008년과 약간 달랐다. 남조류의 16S rDNA, *Microcystis*의 16S rDNA는 87%의 검출율을 보였고, 대상 남조류 독소유전자인 *mcyD*와 *mcyB* 유전자가 모두 검출되었으나 *mcyB* 유전자의 검출 빈도는 낮았다. 실시간 PCR을 이용한 결과 전체 *Microcystis*에서 독성 *Microcystis*의 비율을 나타내는 MIC/*mcyD*의 비는 2008년에는 평균 20배, 2009년에는 평균 570배로 2009년에 독성유전자가 차지하는 비율이 훨씬 낮게 나타났다.

주제어 : Microcystins, *Microcystis*, *mcyB*, *mcyD*, 실시간 PCR

1. 서론

녹조현상은 부영양화를 일으키는 질소, 인 등의 영양염류가 수계에 유입됨에 따라 1차 생산자인 조류가 과다 증식하여 물의 색을 변화시키고 수질을 악화시키는 현상이다. 녹조현상이 일어난 대부분의 호소에서는 *Microcystis* 속의 종들이 우점한다고 알려져 있다¹⁾. 여러 종류의 *Microcystis*가 microcystin (Fig. 1) 이라는

독소를 생성하며 인간의 건강에 심각한 위협을 줄 수 있다고 한다²⁾. Microcystins는 polypeptide synthetase와 polyketide synthase를 포함하는 multi-functional enzyme (Fig. 2)에 의해 생성되며 질량분석, ELISA, phosphate inhibition assay를 통해서 분석이 가능하나 방법에 따라 민감도 및 특이도가 다르다³⁾. 그러나 형태적으로 독성 및 비 독성을 구별할 수 없어 현미경을 통한 육안관찰로는 구별해 내기가 어려울 뿐

아니라, 어떤 속(genus)은 독성 및 비 독성 종을 함께 포함하고 있다. 또한 몇몇 남조류는 유전학적으로 독소를 생성할 수 있어 독성으로 분류되지만 항상 독소를 생성하지는 않는다.

마이크로시스틴을 생성하는 *Microcystis* strain은 효소 합성에 관여하는 서로 다른 유전자 염기서열을 갖고 있다⁴⁾. Dittmann 등은 microcystin 생합성에 필요한 다기능성 펩티드 합성효소의 유전자가 서로 다르다는 것을 증명하였고, 그 유전자를 microcystin synthetase (mcy) gene이라고 이름을 붙였다⁵⁾.

독조현상을 규명하는 방법이 다양화 되면서 마이크로시스틴과 그 유전자에 대한 관심이 증가되고 있고 microcystin 생성과 수온, 영양물질, pH, 광도 등 환경적 요인들과의 관계를 알아내기 위해 많은 연구들이 수행되어지고 있다^{6,7)}.

최근에는 real-time PCR 방법을 이용하여 microcystin을 생성하는 시아노박테리아를 관찰하기 위해 mcy 유전자 농도를 측정하고 있다^{8,9)}.

이번 연구에서는 광교지를 대상으로 조류 예보제 기간 동안 수질변화와 조류 발생과의 연관성을 파악하고 *Microcystis* 및 남조류 독소 유전자를 정량하는 방법을 확립하고자 하였다.

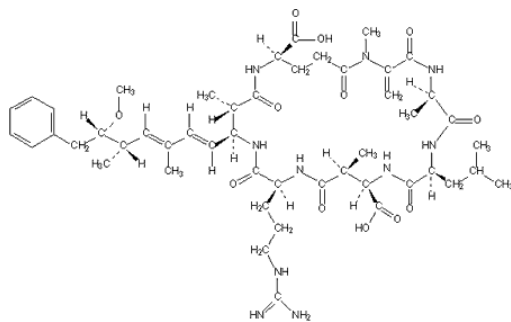


Fig. 1. The structure of microcystin-LR.



Fig. 2. Microcystin synthetase gene clusters mcyABC and mcyDEFGHIJ.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료

대상 시료는 광교저수지 표층수이며 조류 예보제 기간인 4월~11월까지 매주 1회 채수하였다. 채수한 시료는 현장에서 수온, pH, DO, 전기전도도를 측정하고 조류관찰용 시료에는 루골용액을 첨가하였다. 분자생물학적 분석을 위한 시료는 실험실로 옮긴 후 0.22 μ m 여과지(Durapore membrane filter, Millipore)와 여과장치를 이용하여 0.2~0.3 L 정도 여과하였다.

2.2. 분석 방법

2.2.1. 수질분석

광교저수지 취수탑에서 채수한 표층수는 수질오염공정시험기준에 따라 수온, pH, DO, 전기전도도, BOD, COD, SS, 클로로필-a, T-N, T-P, NO₃-N, NO₂-N, NH₃-N, PO₄-P 항목 분석하였다.

2.2.2. 조류검사

루골용액을 첨가한 시료 1 mL를 조류관찰용 chamber에 넣고 현미경 (Carl Zeiss Axioskop2, German)을 이용하여 시료에 존재하는 조류의 종류와 수를 측정하였다.

2.2.3. DNA extraction

여과지를 튜브에 넣고 실험이 진행될 때까지 -20 $^{\circ}$ C로 보관하였다. DNA 추출을 위해 xanthogenate-sodium dodecyl sulfate buffer (1% potassium ethyl xanthogenate 100 mM Tris-HCl [pH 7.4], 20 mM EDTA [pH 8], 1% sodium dodecyl sulfate, 800 mM ammonium acetate) 2.0 mL를 넣고 70 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 교반하면서 incubation 하고, 다시 얼음위에서 30분간 incubation 한 후 15,000 rpm으로 15분간 원심 분리 하였다. 상등액을 튜브에 옮기고 동일 부피의 isopropanol을 가하여 혼합한 후, 실온에서

10분간 incubation 한 후 15,000 rpm으로 20분간 원심분리 하였다. 최종적으로 70% ethanol로 씻어주고 건조한 후 증류수 50 μ L를 가하였다.

2.2.4. PCR

추출된 DNA로부터 남조류, *Microcystis*의 16S rDNA와 microcystins gene 중 *mcyB*와 *mcyD* 부분을 검출하기 위해 Table 1.과 같은 primer를 이용하여 PCR을 실시하였다. PCR은 남조류 16S rDNA를 대상으로 먼저 실시하고, 양성인 시료를 대상으로 *Microcystis* 및 독소 유전자(*mcyB*, *mcyD*)에 대해 multiplex PCR를 수행하였다.

남조류 16S rDNA를 대상으로 한 PCR은 20 μ L 부피로 DNA 2 μ L, primer (CYA 108F, CYA 16SCYR) 각각 0.5 μ L와 PCR premix (Solgent, Daejeon)를 사용하였고, initial denaturation, 95 $^{\circ}$ C에서 3분, denaturation, 94 $^{\circ}$ C에서 30초, annealing, 55 $^{\circ}$ C에서 30초, extension, 72 $^{\circ}$ C에서 1분30초 35 cycle과 final extension, 72 $^{\circ}$ C에서 6분의 조건에서 수행하였다. Multiplex PCR은 50 μ L 부피로 DNA 5 μ L, primer 각각 0.2 μ L와 PCR premix를 사용하였고, initial denaturation, 95 $^{\circ}$ C에서 5분, denaturation, 94 $^{\circ}$ C에서 30초, annealing, 56 $^{\circ}$ C에서 1분, extension, 72 $^{\circ}$ C에서 30초 50 cycle과 final extension, 72 $^{\circ}$ C에서 15분으로 진행하였다. PCR 산물은 1.5% agarose gel에서 확인하였다.

Table 1. Primers used for PCR detection of cyanobacteria (CYA), *Microcystis* (MIC), and microcystin biosynthesis genes, *mcyB* and *mcyD*

Target	Primer name	Sequence
Cyanobacterial 16S rDNA ⁽¹⁰⁾	CYA 108F CYA 16SCYR	ACGGGTGAGTAACRCGTRA CTTCAYGYAGGCGAGTTGCAGC
<i>Microcystis</i> 16S rDNA ^(11,12)	MIC 184F MIC 431R	GCCGCRAGGTGAAAMCTAA AATCCAAARACCTTCCTCCC
<i>Microcystis mcyB</i> ⁽¹³⁾	TOX2P TOX2F	GGAACAAGTTGCACAGAATCCGC CCAATCCCTATCTAAACACAGTAACTCGG
<i>Microcystis mcyD</i> ⁽¹⁴⁾	<i>mcyD</i> F2 <i>mcyD</i> R2	GGTTCGCGCTGGTCAAAGTAA CCTCGCTAAAGAAGGGTTGA

2.2.5. 실시간 PCR

Microcystis 16S rRNA 유전자와 microcystin 유전자 클러스터 중 *mcyD* 유전자 부분을 정량하기 위해 SYBR Green을 기반으로 한 실시간 PCR을 실시하였다. 각 반응 부피는 20 μ L이며 그 중에는 Lightcycler 480 SYBR Green master mix (Roche, Mannheim, Germany) 10 μ L, forward와 reverse primer 각 150nM와 5 μ L의 DNA가 포함되어 있다. 각 반응에는 DNA를 포함하지 않은 negative control을 포함하였으며, 모든 반응은 Lightcycler 480 multiwell과 Lightcycler 480을 이용하여 진행하였다. 반응 조건은 다음과 같다; initial denaturation 95 $^{\circ}$ C 5min, 50cycle의 initial denaturation (90 $^{\circ}$ C, 10s), annealing (62 $^{\circ}$ C, 30s), extension (72 $^{\circ}$ C, 30s).

각 반응에서는 비 특이적 PCR 산물을 확인하기 위해 melting curve 분석이 실시되었다.

표준시료는 *Microcystis* 16S rDNA와 *mcyD*의 PCR 산물을 cloning 한 후 이 산물을 포함하고 있는 플라스미드를 Accuprep plasmid extraction kit(Bioneer)를 이용하여 추출하였다. 추출된 플라스미드의 농도는 Biophotometer (Eppendorf, Hamburg, Germany)를 이용하여 농도를 측정하여 각 유전자의 copy 수를 계산한 후 연속적으로 희석하여 조제하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수질분석

광교저수지 대상 지점에 대해 4~11월까지 주 1회 수질검사결과를 그림 3, 4에 나타냈다. 수위는 평균 11.6 m, 8월에는 평균 14.8 m, 수온은 평균 20 $^{\circ}$ C 이었으며 일반적으로 남조류가 최적 증식하는 20 $^{\circ}$ C 이상 수온은 6월부터 10월 초까지 지속되었다. DO는 6.8~15.3 mg/L, 평균 농도는 9.7 mg/L이었다. pH는 평균 7.9이며 6월 중순부터 9월까지 8.0 이상을 나타내는 등 광교지의 수질은 2008년과 비교할 때 거의 변화가 없었으나 pH, 클로로필-a가 약간 낮게 분포된 것으로 조사되었다.

식물플랑크톤의 현존량 지표인 클로로필-a 농도는 2008년에는 평균 15.4 mg/m³에서 2009년 15.0 mg/m³로 약간 낮아졌으나 지난해와 달리 4월 평균 농도가 24.6 mg/m³로 매우 높게 나타났다. 클로로필-a 농도가 가장 높았던 달은 8월로 평균 32.5 mg/m³, 그 뒤를 이어 9월 23.7 mg/m³을 기록하였다. pH 역시 8.7에서 8.1로 감소하여 2009년에 조류발생이 약간 감소한 것을 간접적으로도 알 수 있었다. COD는 평균 6.2 mg/L로 호소생활환경기준으로 약간나쁨의 등급을 나타냈고 그림 5와같이 클로로필-a와 유사한 경향을 보였다. 농도 분포는 8월 8.4 mg/L, 9월 7.7 mg/L, 4월 6.2 mg/L 순으로 나타났다. 질산성질소, 아질산성질소 및 암모니아성질소의 합(N의 합)의 평균 농도는 1.026 mg/L, PO₄-P는 평균 0.013 mg/L로 지난해와 비교하여 약간씩 감소하였으며, 7월에 가장 높은 농도를 나타냈다.

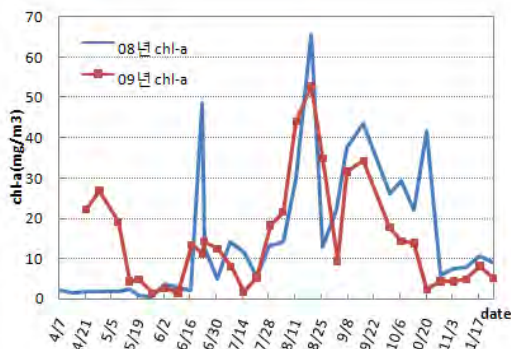


Fig. 3. chlorophyll-a changes in the reservoir water in 2008~2009.

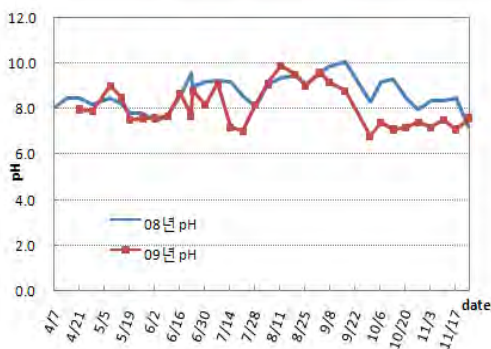


Fig. 4. pH changes in the reservoir water in 2008~2009.

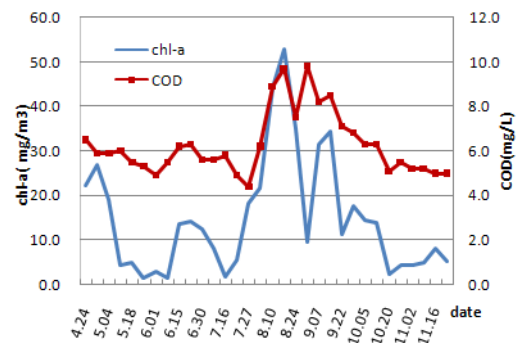


Fig. 5. Changes in water quality in 2009 (COD and chl-a in the reservoir water).

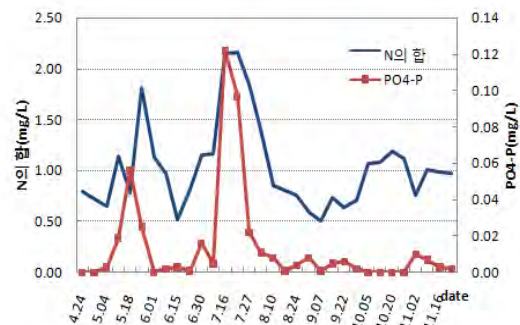


Fig. 6. Changes in water quality in 2009 (Nitrogen and PO₄-P).

3.2. 조류분석

현미경 관찰 결과 광교저수지에서 남조류는 6월 초부터 10월 초순까지 관찰되었다. 봄철에는 규조류인 *Asterionella*가 주류를 이루었고, 6월에 *Microcystis*가 출현하기 시작하였으나 7월에는 거의 관찰되지 않다가 8월 중순부터 남조류의 개체수가 다시 증가하기 시작하였다. 조류는 군체를 이루기 때문에 계수 시에 편차가 심한 편이지만 9월 중순부터 하순까지 가장 많은 개체수가 관찰되었고 10월 초순까지 나타났다. 또한 남조류의 종류도 *Oscillatoria*가 주류를 이루었으며 간혹 *Microcystis*와 *Anabaena*가 출현하였다. 그 이후 규조류인 *Aulacoseira*가 나타났으며 11월부터 개체수 및 종이 현저히 감소하였다.

광교저수지에서 관찰된 출현종은 *Microcystis*

wesenbergii, *Microcystis aeruginosa*, *Oscillatoria limnetica*, *Anabaena* 등이었고 9월 중순 이후에는 *Anabaena* 및 *Oscillatoria*가 우점하는 양상을 보였다.

3.3. 분자생물학적 분석

남조류의 16S rRNA gene 검출을 위해 CYA 108F, CYA 16SCYR primer를 이용하여 1200 bp의 특이적인 PCR 산물을 얻었다. 남조류의 16S rDNA는 31개 중 27개 시료에서 검출되어 87%의 검출율을 보였다. 남조류의 16S rDNA가 검출된 시료에서 multiplex PCR에 의한 *Microcystis*의 16S rRNA(230 bp), *mcyD* (298 bp) gene, *mcyB* (355 bp) gene이 그림 7과 같이 예상대로 검출되었다. 그러나 microcystins의 *mcyB* gene은 16개만 검출되어 *mcyD*와 *mcyB* gene이 다른 양상을 가진 것으로 나타났다.

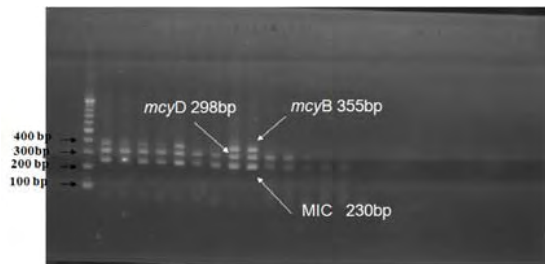


Fig. 7 Multiplex PCR result for detection of toxic *Microcystis* and microcystins biosynthesis genes in reservoir Gwanggyo.

3.4. 실시간 PCR

실시간 PCR을 통해 2008~2009년 46개 시료에 대해 *Microcystis* 16S rDNA와 *mcyD* 유전자를 정량분석 하였다. 그림 8과 같이 Standard curve는 (2~8) $\log_{10}$ copies의 범위에서 직선성을 갖고 $R^2=0.99$ 이상이었다. 또한 melting curve 분석결과 비 특이적 산물이 생성되지 않음을 확인하였다.

전체 마이크로시스티스에서 독성 유전자의 비율을 나타내는 MIC/*mcyD*의 비는 2008년에는 평균 20배 (25 ~ 66배 범위), 2009년에는 평

균 570배 (40 ~ 3,000배 범위)로 전년도보다 전체 *Microcystis*에서 독성 유전자가 차지하는 비율이 훨씬 낮게 나타났다.

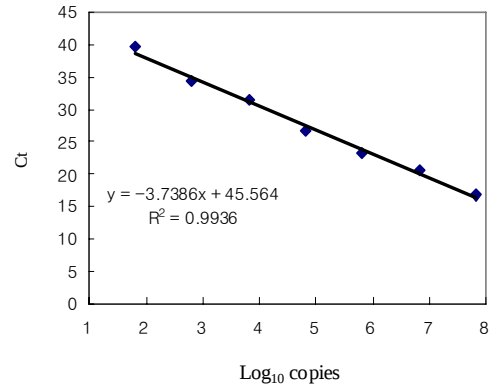


Fig. 8 Real-time PCR Standard curve.

4. 결 론

광교저수지에 대한 이번 연구는 조류예보제 기간인 4월부터 11월까지 주1회 수질분석, 현미경에 의한 남조류 관찰, PCR 방법에 의한 남조류, *Microcystis*, 남조류 독소유전자인 *mcyB*와 *mcyD*의 상관관계 및 실시간 PCR 방법에 의한 정량적 분석을 수행하였다.

수질분석결과 클로로필-a와 COD의 분포가 유사하였고 남조류의 분포와도 연관성을 나타냈다. 또한 N의 합과 $PO_4\text{-P}$ 가 유사한 경향을 가진 것으로 나타났다.

남조류의 성장률에 중요한 영향인자로 알려진 인은¹⁵⁾ 2008년 결과와 달리 올해는 큰 연관성을 갖지 않아 영양염류와 조류성장과의 관계를 좀 더 면밀히 조사할 필요성이 제시되었다.

*Microcystis*와 독소 유전자를 검출하기 위한 multiplex PCR 결과 남조류의 16S rDNA는 31개 중 27개 시료에서 검출되어 87%의 검출율을 보였다. 그러나 microcystins의 *mcyD* gene 27개, *mcyB* gene은 16개만 검출되어 *mcyD*와 *mcyB* gene의 검출율이 서로 다르게 나타나 두 유전자의 관계를 밝히는 것 또한 과제로 남았다.

실시간 PCR을 통해 전체 *Microcystis*에서 독성 유전자가 차지하는 비율이 다르게 나타나는

것을 확인 하였다.

국내에서도 남조류에 대한 분자생물학적 방법에 의한 연구가 활발히 진행되고 있는 상황에서^{16~18)} 상수원에서 조류 발생으로 인한 독성에 대한 본 연구는 독소 유전자와 물속에 존재하는 실제 독소의 양의 관계를 조금 더 명확하게 규명하는데 기초가 될 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 김범철, 김호섭, 박호동, 최광순, 박종근, (1999). 국내 호소에서 발생한 남조류의 microcystin 함량과 독성평가, *한국육수학회지*, 32, pp. 288~294.
2. Falomer IR and AR Humpage, (1996). Tumor promotion by cyanobacterial toxins, *physiologia*, 35: 74~75.
3. Chorus J., Batram J (1999). Toxic bacteria to water; A guide to their public health consequences, monitoring and management. E & FN spon, London pp 416.
4. Meiner, K.; Dittmann, E.; Borner, T. (1996). Toxic and non-toxic strains of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* contain sequences homologous to peptide synthetase genes. *FEMS Microbiol. Lett.* 135, pp. 295~03.
5. Dittmann, E.; Neilan, B.; Erhard, M.; Do'hren, H. V.; Bo'rner, T. (1997). Insertional mutagenesis of a peptide synthetase gene that is responsible for hepatotoxin production in the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC 7806. *Mol. Microbiol.* 26(4), pp. 779~87
6. Rapala, J. al. (1993) Anatoxin-a concentration in *Anabaena* and *Aphanizomenon* under different environmental conditions and comparison of growth by toxic and non-toxic *Anabaena* strains - a laboratory study. *J. Appl. Phycol.* 5, pp. 581~591.
7. Ame', M. V.; Di'az, M. P.; Wunderlin, D. A. (2003). Occurrence of toxic cyanobacterial

- blooms in San Roque Reservoir (Cordoba, Argentina): A field and chemometric study. *Environ. Toxicol.* 18, pp. 192~201.
8. Kurmayer, R.; Kutzenberger, T. (2003). Application of real-time PCR for quantification of microcystin genotypes in a population of the toxic cyanobacterium *Microcystis* sp. *Appl. Environ. Microbiol.* 69(11), pp. 6723~6730.
9. Furukawa, K.; Noda, N.; Tsuneda, S.; Saito, T.; Itayama, T.; Inamori, Y. (2006). Highly sensitive real-time PCR assay for quantification of toxic cyanobacteria based on microcystin synthetase A gene. *J. Biosci. Bioeng.* 102(2), pp. 90~96.
10. Urbach, E, Vergin, KL, Young, L, Morse, A, Larson, GL, Giovannoni, SJ. (2001). Unusual bacterioplankton community structure in the ultra-oligotrophic Crater Lake, *Limnol Oceanogr.* 46, pp. 5557~5572.
11. Neilan, BA, Dittman, E, Rouhiainen, L, Bass, RA, Schaub, V, Sivonen, K, Borner, T. (1999). Nonribosomal peptide synthesis and toxigenicity of cyanobacteria. *J Bacteriol.* 181(13), pp. 4089~4097.
12. Anthony J.A. Ouellette, Sara M. Handy and Steven W. Wilhelm (2006). Toxic *Microcystis* is Widespread in Lake Erie: PCR Detection of Toxin Genes and Molecular Characterization of Associated Cyanobacterial Communities. *Microb Ecol.* 51(2). pp. 154-65.
13. Dittmann, E B.A. Neilan and T. Borner, (1999). Peptide synthetase genes occur in various species of cyanobacteria. pp. 615~621, New York.
14. Kaebernick, M, Neilan, BA, Borner, T, Dittmann, E (2000) Light and the transcriptional response of the microcystin biosynthesis gene cluster. *Appl. Environ. Microbiol.* 66(8), 3387~3392
15. 김호섭, 황순진, 공동수, 부영양 저수지에서 남조류의 발달과 천이 및 영향 요인 (2007). *Korean J. Limnol.* 40(1), pp. 121~129

16. 정원화, 이우성, 박혜경, 임연택, 정현미, 국내 담수에서 분리된 남조류와 Microcystins 생성특성 (2004). *한국물환경학회 공동춘계 학술발표회 논문집*, pp. 157~160.
17. 이경락, 정원화, 김종인, 김한순, 분자생물학적 방법에 의한 남조류의 독성 생성능의 확인 (2007). *Korean J. Limnol.* **40(1)**, pp. 149~154.
18. 이현경 등 6인 (2003). 독소 생성 *Microcystis* 검출을 위한 PCR primer의 평가, *한국미생물학회지*, **39(3)**, pp. 166~174.

여 백

업종별 생태독성 배출특성 조사연구

황선민 · 우정식 · 김복준 · 황찬원 · 박현구 · 김은아 · 한송희 · 남우경 · 최승석
수질보전팀

Characteristics of Ecological Toxicity in the Industrial Wastewater Effluent

Sun-Min Hwang, Jung-Sik Woo, Bok-Jun Kim, Chan-Won Hwang,
Hyun-Gu Park, Eun-Ah Kim, Song-Hee Han, Woo-Kyong Nam and Seung-Seok Choi
Water Quality Conservation Team

Abstract : In this study, acute 24h toxicity tests with wastewater of 7 industrial facilities were investigated using *Daphnia magna*. The facilities belong to 3 industrial classifications(i.e. wood pulp·paper and paper products(WPP), semiconductor and electronic components(SEC) and public sewage and wastewater treatment plant(PSW)) among 35 industrial classifications to be regulated ecological toxicity management system in Korea from 2011. Toxicities were shown 0 TU in most case of 2 facilities of WPP and 3 of SEC. The results were satisfied with Permissible Wastewater Discharge Standards of Korea concerning ecological toxicity well. 1 of PSW met with satisfaction to standard but another one didn't meet. Excess values were 1.8 and 4.9 TU higher than 1 TU of standard. It was a result of using of sodium hypochlorite to disinfect the wastewater. Disinfection was caused by total coliform because it was included in Standards of Korea. Disinfectant should be reduced as part of an effort to improve the flea toxicity and satisfy the disinfection of coliform.

Key Words : Ecological toxicity, *Daphnia magna*, Permissible Wastewater Discharge Standards

요약 : 산업폐수 방류수 또는 그 방류수 내에 포함된 미지의 수많은 유해물질이 생물체에 미치는 독성 영향을 분석하여, 그 영향 정도에 따라 산업폐수 배출원을 관리하기 위해 2011년부터 생태독성 배출관리제도가 시행된다. 본 연구에서는 제도 시행에 따라 생태독성 배출허용기준을 준수해야 되는 경기도내 대상 시설 중 2011년 규제가 시작되는 폐수배출량 2,000 m³/일 이상인 사업장 7개소를 펄프·종이 및 종이제품 제조, 반도체 및 기타 전자부품 제조, 공공하수처리시설로 나누어 수질오염공정시험기준에 따른 물벼룩을 이용한 급성 독성시험법으로 각 업종 폐수의 배출허용기준 준수 여부 및 일반항목별 검사 특이치를 비교하고, 부적합시 개선을 위한 자료로 활용토록 하며, 별도로 물벼룩 배양 및 분석 기술력 확보에 노력 하였다. 펄프·종이 및 종이제품 제조업소 2개소와 반도체 및 기타 전자부품 제조업소 3개소는 각각 3회의 독성시험에서 대부분 0 TU로 생태독성 기준을 만족 하였으며 높은 경우도 0.7 TU로 생태독성관리제도에 대비하고 있는 것으로 조사되었다. 공공하수처리시설 2개소 중 1개소는 기준을 만족한 반면 나머지 1개소는 총 3회의 시험 중 2회에 걸쳐 생태독성 기준 1 TU를 초과한 1.8과 4.9 TU로 나타났다. 이는 또 다른 배출허용기준인 총대장균군을 만족하기 위하여 액상 차아염소산 다량 투입에 기인한 것으로 보이며 개선을 위해선 총대장균군의 기준과 생태독성 기준을 만족하는 수준으로 소독량을 줄여야 할 것으로 사료된다.

주제어 : 생태독성, 다프니아 마그나, 배출허용기준

1. 서 론

산업발전에 따라 유해화학물질의 사용량과 종류가 크게 증가하고 있으나 많은 화학물질들을 모두 개별적으로 규제하기는 현실적으로 어렵다. 이에 따라 선진국에서는 화학물질별 관리 및 독성을 근거로 한 통합독성 관리 뿐 만 아니라 이들 화학물질이 수생태계로 배출 되었을 때 미량 화학물질 및 화학물질간의 상호작용 그리고 생물 이용성 등의 총괄적 영향을 평가할 수 있는 생태독성관리가 이루어져 규제화 단계까지 진행되었다. 박테리아, 조류, 물벼룩, 어류(알) 등의 시험생물종을 미국 등 26개국에서는 1970년대부터 도입하여 운영 중이며, 국가에 따라 단일종을 사용하거나 먹이사슬을 고려하여 두 가지 이상의 생물종을 급성 및 만성 독성시험에 이용하고 있다. 이들 중 규제를 하는 국가는 미국 등 10개국이며, 제도 시행 전 모니터링 등 미 규제 국가는 영국 등 16개국이다¹⁾.

우리나라에서는 유해화학물질관리법 및 화학물질 유해성시험연구기관의 지정 등에 관한 규정에서 개별 화학물질의 관리와 생태독성시험을 포함한 화학물질유해성시험방법을 명시하고 있다. 또한 수계로 배출되는 미지의 유해화학물질의 독성을 통합적으로 관리하고 수생태계에 서식하는 생물체 중심의 수질관리체계 구축을 위해 수질오염공정시험기준에 폐수를 대상으로 한 별도의 독성시험방법이 고시(환경부고시 제 2007-147호) 되었고, 생태독성 배출허용기준 설정을 위한 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙을 개정·공포('07. 12. 28) 하였다. 이 법에 따르면 생태독성 배출허용기준은 2011년에 폐수종말처리장 및 1·2종 사업장을 시작으로 2012년 3·4·5종 전 사업장으로 확대 적용된다. 행정처분기준으로서는 기본 또는 초과배출부과금을 배제하고 위반횟수 산정시 다른 수질오염물질과 합산하지 않으며, 처분기준을 적용할 때 위반횟수가 2회차 이상인 경우에는 1단계 낮은 차수의 기준을 적용 하고 있다. 이는 제도 시행초기 생태독성 대상 업체의 충격을 최소화하기 위한 것으로 보인다²⁾.

생태독성은 화학물질 등이 생물의 신진대사, 번식의 감소, 생체기능의 상실이나 치사 등에 미치는 영향을 조사 분석함으로써 오염물질의 유해성을 결정하는 방법이다. 이 시험에는 일반적으로 발광박테리아, 조류, 물벼룩, 어류, 수서 곤충 등의 수생생물이 많이 이용되는데 그 중에서도 물벼룩은 높은 번식력, 짧은 생활사, 시험의 용이성, 독성물질에 대한 민감성, 결과의 중복성이 크기 때문에 오랜 기간 여러 가지 독성물질을 평가하는데 유용하게 사용되어져 왔다³⁾. 현재 우리나라에서 채택한 독성시험은 물벼룩을 이용한 급성독성 시험이며 어류·조류는 장기 도입 예정이다.

환경부는 화학물질 4만 1천여 종을 제조·사용하고 있고 매년 400여종의 신규물질이 수입 또는 제조되고 있는 우리나라의 현실에 맞추어 2002년부터 생태독성 제도 도입을 위한 사전 연구사업, 심포지엄 및 주요 선진국 사례조사 등을 실시하였고 이를 바탕으로 생태독성 관리제도 도입기반 구축을 위한 5개년 종합계획을 수립하였다⁴⁾. 이 계획에 따르면 환경부는 제도 운영 총괄, 국립환경과학원은 생태독성시험 관련 총괄, 유역환경청 및 지자체·보건환경연구원은 지도·점검 및 독성시험으로 기존의 배출시설관리 위임 범위에 따른 업무가 분담되어 있다. 이에 따라 각 지자체의 보건환경연구원은 환경오염물질배출시설 등에 관한 통합지도·점검규정에 의거 대상시설을 연평균 1회 이상 독성 시험을 실시하여야 하며, 대상시설은 경기도 398, 전라북도 346, 경상북도 304개소에 달한다.

이에 본 연구에서는 경기도내 생태독성 배출허용기준 대상 시설 중 2011년 규제가 시작되는 폐수배출량 2,000 m³/일 이상 사업장 7개소를 펄프·종이 및 종이제품 제조, 반도체 및 기타 전자부품 제조 그리고 공공하수처리시설로 나누어 수질오염공정시험기준에 따른 물벼룩을 이용한 급성 독성시험법으로 각 업종 폐수의 배출허용기준 준수 여부 및 일반항목별 검사 특이치를 비교하여 개선을 위한 자료로 활용토록 하며, 별도로 물벼룩 배양 및 분석 기술력 확보에 노력 하였다.

2. 실험방법

2.1. 조사대상 및 이화학적 분석

생태독성 관리제도 시행 후 가장 먼저 규제 대상이 되는 경기도내 1종 사업장 중 펄프·종이 및 종이제품 제조, 반도체 및 기타 전자부품 제조 각각 2개소, 3개소와 하수도법에 의해 규제 대상이 되는 공공하수처리시설 2개소를 대상으로 폐수배출시설에서 한 달 간격으로 각 3회, 총 21회의 방류수를 채취하여 일반 이화학적 분석 항목 및 물벼룩 급성독성 시험을 수행하였다.

Table 1. Sample name and industrial classification of this investigation

Sample Name	Industrial Classification	Toxicity Standard(TU)
WPP1	Wood Pulp, Paper and Paper Products	2
WPP2		2
SEC1	Semiconductor and Electronic Components	1
SEC2		1
SEC3		2
PSW1	Public Sewage and Waste Water Treatment Plant	1
PSW2		1

시료는 냉장상태로 운반하고 분석 때 까지 냉장보관(4℃이하)하였으며 시료채취 후 36시간 이내에 독성시험을 실시하였다. 이화학적 분석 중 pH, DO, EC, BOD, COD, SS, T-P, T-N, Cd, Cr, Cr⁺⁶, As, Hg, Cu, Mn, Zn, Cr 및 Fe는 수질오염공정시험기준(환경부, 2008), 경도는 먹는물수질오염공정시험기준(환경부, 2007), 알칼리도는 표준 시험법(Standard method)⁶⁾을 따랐다.

2.2. 물벼룩 배양 및 급성독성시험

시험에 사용한 물벼룩은 *Daphnia magna*로

국립환경과학원과 국립농업과학원으로부터 분양받았다. 배양온도는 (20±2)℃이고 낮과 밤을 타이머가 설치된 조명을 통해 각 16시간, 8시간을 맞추었으며, 배양용기 관리 및 배양액 조성 등은 모두 수질오염공정시험기준을 준수하였다. 물벼룩의 먹이는 녹조류인 *Pseudo-kirchneriella subcapitata*를 (6~10)×10⁷ cells/mL로 농축시킨 제품을 구입하여 물벼룩의 성장단계에 맞추어 1 L당 2~6 mL/day를 공급하였으며 따로 보조 먹이인 YCT⁵⁾를 1 L당 0.4~1.2 mL/day로 공급하였다. 녹조류는 냉장(4℃) 보관하며 10일 이내로 보관 사용하였고 YCT는 50 mL씩 나누어 냉동 보관하였으며 사용 시 해동하여 냉장 보관하며 10일 이내 사용하였다.

*Daphnia magna*는 한 해 대부분 암컷이었다가 봄·가을에만 새끼의 56%까지 수컷으로 태어나며 수컷은 작은 크기, 큰 촉각, 복부 및 앞다리의 차이로 암컷과 구분된다⁵⁾. 암컷은 수컷과의 수정으로 내구란(eggs)을 생산하게 되는데 이는 낮은 온도, 높은 개체밀도, 배설물의 축적 그리고 영양분의 결핍 등이 있을 때이다. 독성시험은 생후 2주 이상의 암컷 성체에서 태어난 24시간미만의 어린 개체를 사용하므로 수컷의 생산은 독성시험을 위한 물벼룩의 계대 배양에 치명적이다. 이를 위해 배양액은 주 3회 교환하여 주고 어미 암컷의 개체밀도는 1L당 10마리 전 후로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 펄프·종이 및 종이제품 제조업종 독성 결과(WPP)

WPP업종의 수질결과는 Fig. 1 및 Table 1과 같다. WPP1의 경우 COD가 28.9, 73.3 그리고 43.1 mg/L로 측정되었으며, 생태독성은 1회차에서 0.7 그리고 나머지 2, 3회차에서 0 TU로 서로의 상관성은 보이지 않았다. 또한 경도가 735.0,

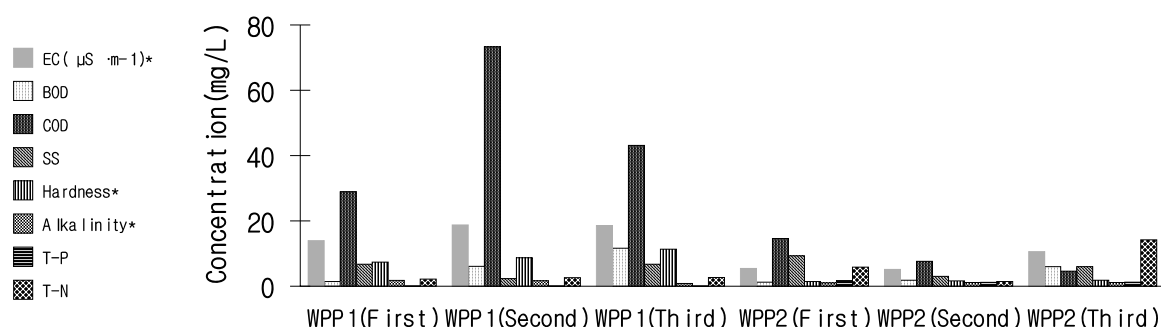


Fig. 1. Water quality of wood pulp, paper and paper products(WPP) concerning physicochemical analysis.

*EC, Hardness and Alkalinity were reduced by 100 times for easier viewing.

Table 1. Water quality of wood pulp, paper and paper products(WPP) concerning heavy metals and toxicity

Sampling	WPP1			WPP2		
	First	Second	Third	First	Second	Third
Cd(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cr ⁺⁶ (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
As(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hg(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cu(mg/L)	ND	0.052	0.030	ND	ND	0.023
Mn(mg/L)	0.093	0.466	0.204	0.086	0.056	0.125
Zn(mg/L)	0.121	0.103	0.128	0.057	0.128	0.118
Cr(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe(mg/L)	0.333	0.229	0.668	0.060	0.065	0.137
EC ₅₀ (%)	>100	>100	>100	>100	>100	>100
TU	0.7	0	0.2	0	0	0

869.0 및 1,132.0 mg CaCO₃/L로 수질오염공정시험기준에서 제시한 160~180 mg CaCO₃/L를 약 4~6배 초과하였으나 물벼룩을 이용한 생태독성에 미치는 영향은 없었다. 중금속은 Cu, Mn, Zn 및 Fe이 µg/L 단위로 검출되었고 나머지는 검출되지 않았다. WPP2는 T-N과 T-P를 제외하곤 중금속을 포함하여 모두 WPP1에 비해 낮은 값을 나타내었고 생태독성 값 또한 0 TU (EC₅₀ > 100%)로 모두 생태독성 기준치를 만족하였다.

환경부에서 수행한 업종별 생태독성 조사결과에 따르면 펄프·종이 및 종이제품 제조시설은 평균독성이 1 TU이다⁷⁾. 반면 본 연구에서는 2개 업소 6회차에 걸친 평균독성이 0.1 TU로 배출허용기준에 만족하며 수생태계에 미치는 영향은 없는 것으로 조사되었다. 이는 연구 대

상 업소가 폐수배출량 2,000 m³/일 이상인 대규모 업체로 평소 강화된 배출허용기준이 적용되어져 왔고 또한 생태독성 관리제도 시행에 대비하고 있는 것으로 사료된다.

3.2. 반도체 및 기타 전자부품 제조업종 독성 결과(SEC)

SEC업종의 유기계 폐수는 생물학적 고도처리와 물리화학적 응집침전과정이 주요 프로세스가 되고 기타 성상의 폐수는 그 성상에 적합하도록 물리·화학적 단위 프로세스가 추가되어 있는 형태이다⁸⁾. 연구결과는 Fig. 2 및 Table 2와 같으며 일반 항목 중 특이할 점은 유기물의 농도가 상당히 낮아 BOD는 0.4~2.5 mg/L이고

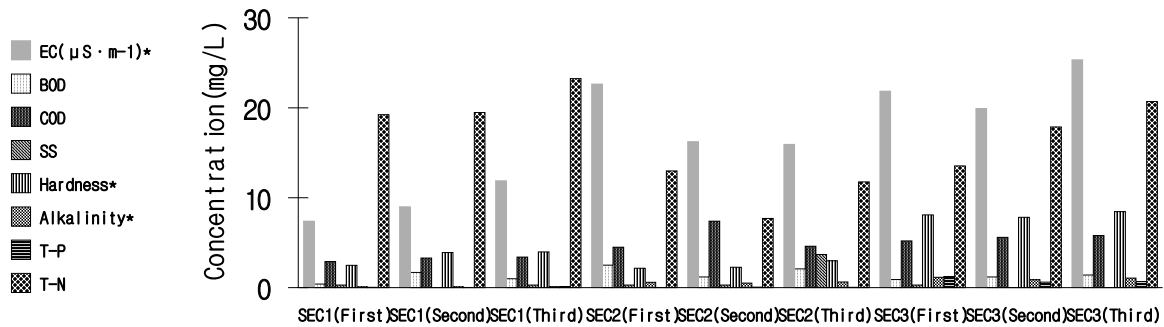


Fig. 2. Water quality of semiconductor and electronic components(SEC) concerning physicochemical analysis.

*EC, Hardness and Alkalinity were reduced by 100 times for easier viewing.

Table 2. Water quality of semiconductor and electronic components(SEC) concerning heavy metals and toxicity

Sampling	SEC1			SEC2			SEC3		
	First	Second	Third	First	Second	Third	First	Second	Third
Cd(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cr ⁺⁶ (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
As(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hg(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cu(mg/L)	ND	0.010	ND	ND	0.008	ND	0.075	0.093	0.085
Mn(mg/L)	0.262	0.037	0.032	ND	0.005	0.006	0.139	0.138	0.096
Zn(mg/L)	0.078	0.141	0.091	0.123	0.128	0.095	0.129	0.139	0.079
Cr(mg/L)	0.012	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe(mg/L)	0.062	0.155	0.066	0.052	0.103	0.048	0.061	0.083	0.055
EC ₅₀ (%)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
TU	0	0	0	0	0	0	0.3	0.2	0

COD는 2.9~7.4 mg/L로 조사 되었다. 다른 항목으로는 EC와 T-N이 비교적 높게 검출 되었으나 생태독성은 대상업소 3개소 각 3회로 총 9회 중 1개 업소에서 1회에 한해 0.3 TU, 나머지 8회는 0 TU로 측정되어 생태독성에 대한 영향은 없는 것으로 나타났다. 중금속 검사결과는 SEC3가 Cu 항목이 다른 업체에 비해 높게 (0.075~0.093 mg/L) 측정 되었으나 농도별 생태독성 상관관계가 없는 것으로 보아 독성은 없는 농도로 보인다. 문헌³⁾에 따르면 Cu의 48시간 EC₅₀값이 최저 0.021에서 최대 0.146 mg/L로 물벼룩 독성에 영향이 있을 만한 농도이지만 본 실험에서는 24시간 EC₅₀임에도 불구하고 영향을 미치지 못했다. 이것은 Cu의 화합물 형태나 회

석수 조성 등 실험 조건의 차이에 기인하는 것으로 보인다.

반도체 및 기타 전자부품 제조업종 3개소의 물벼룩 생태독성 측정결과는 펄프·종이 및 종이제품 제조업종과 마찬가지로 3개소 모두 생태독성 배출허용 기준을 만족하며 실험구 9회 차중 8회차에 걸쳐 100% 원수에서도 독성이 전혀 없었으며 1회에 한해 0.3 TU로 조사 되었다.

3.3. 공공하수처리시설 독성결과(PSW)

공공하수처리시설은 2개소를 조사하였으며 일반항목 분석결과는 Fig. 3과 같다.

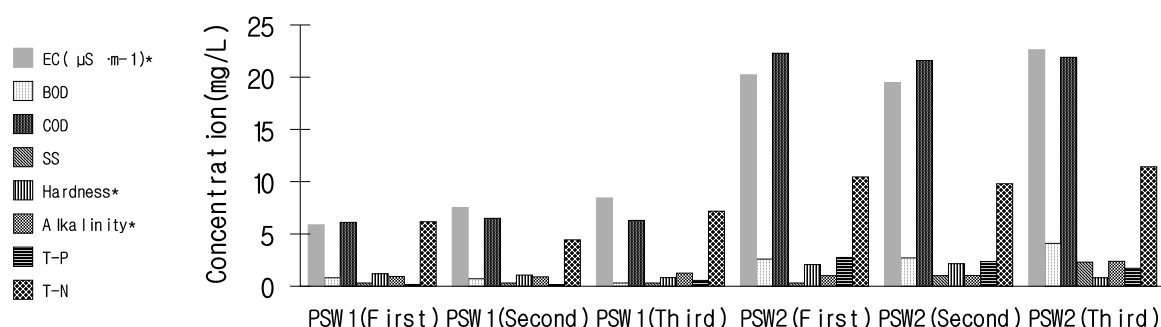


Fig. 3. Water quality of public sewage and waste water treatment plant(PSW) concerning physicochemical analysis.

*EC, Hardness and Alkalinity were reduced by 100 times for easier viewing.

Table 3. Water quality of public sewage and waste water treatment plant(PSW) concerning heavy metals and toxicity

Sampling	PST1			PST2		
	First	Second	Third	First	Second	Third
Cd(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cr ⁺⁶ (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
As(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hg(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cu(mg/L)	ND	ND	0.017	0.018	0.017	0.042
Mn(mg/L)	0.034	0.034	0.103	0.251	0.240	0.231
Zn(mg/L)	0.170	0.115	0.123	0.182	0.193	0.247
Cr(mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe(mg/L)	ND	0.084	0.090	0.148	0.110	0.160
EC ₅₀ (%)	>100	55.7	20.3	>100	>100	>100
TU	0	1.8	4.9	0	0	0

대부분의 항목이 PSW2가 PSW1보다 비슷하거나 상당히 높게 나타났다. 특히 EC, BOD 그리고 COD는 3회 평균으로 보았을 때 약 3배 정도 PSW2의 수치가 높아 전도성 물질과 유기물에 더 많이 오염되어 있음을 알 수 있었다. 중금속 중에는 Cu, Mn, Zn 및 Fe이 검출되었는데 이 또한 PSW2가 PSW1에 비해 다소 높게 검출되었다. 반면 생태독성 값은 PSW2는 3회 모두 0 TU이고 PSW1은 각각 0, 1.8, 4.9 TU로 조사 되었으며, 이는 일반항목 및 중금속 모두 생태독성과는 상관성이 없는 결과이다.

자료⁹⁾에 따르면 폐수배출허용기준 중 총대장균군을 만족해야 하는 병원 및 공공하수처리시설은 수처리공정 중 소독공정이 필요하며 소독

에는 주로 차아염소산을 사용하고 있다. 조사결과 PSW1, 2 모두 공정 마지막에 차아염소산으로 소독하는 소독조를 운영하고 있었다. PSW1은 액상 차아염소산(0.8%)으로 최종 3.5 mg/L가 되게 소독하며 농도 계산 시 희석되는 부분은 유입유량을 가지고 방류시점에 맞추어 투입하게 되는데 실시간 실제 방류량과는 차이가 있을 것이며, 이로 인해 생태독성이 적합(0 TU)과 부적합(1.8, 4.9 TU)에 걸쳐 조사되었을 것이다. PSW1의 소독공정에서와 같은 농도로 차아염소산을 희석 조제한 실험구에서 1시간 내에 모든 물벼룩이 사망했으며, 부적합시료를 이용한 산화제테스트¹⁰⁾에서 모든 물벼룩이 생존(EC₅₀ > 100%)한 것으로 보아 생태독성의 원인은 차아

염소산의 소독에 의한 것으로 볼 수 있다. PSW2의 경우도 마찬가지로 액상 차아염소산(12%)으로 소독하는 소독공정을 가지고 있었으며 소독 방식은 방류수로 총대장균군을 실험하여 대장균군이 0이 되는 차아염소산 농도를 구하여 실제 방류수량 대비 투입하는 방식이다. 차아염소산의 투입은 계절적 영향도 있는 관계로 자동제어 되는 것은 아니며 공정 운전자의 경험에 의존한다. PSW2의 생태독성은 모두 0 TU로 3회 모두 배출허용기준 1 TU를 만족하는 것으로 조사 되었다.

4. 결론

2011년 시행되는 생태독성관리제도 대상업체 중 폐수배출량 2,000 m³/일 이상인 경기도내 사업장의 물벼룩 급성독성시험을 수행한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 펄프·종이 및 종이제품 제조업종 2개소, 반도체 및 기타 전자부품 제조업종 3개소 모두 생태독성 배출허용기준을 만족하여 생태독성관리제도 시행에 잘 대비하고 있는 것으로 조사되었다.
2. 공공하수처리시설 2개소 중 1개소는 기준 1 TU를 만족하였으나 나머지 1개소는 3회차의 시험 중 2회에 걸쳐 기준을 넘어 부적합한 것으로 나타났다.
3. 부적합 시험은 산화제테스트 결과 독성이 감소하여 원인물질은 산화제(차아염소산)로 판단된다.
4. 총대장균군의 배출허용기준을 준수해야 하는

공공하수처리시설은 차아염소산 투입량 조절 및 소독 방식 변경(방사선, 오존, 자외선소독)등으로 생태독성관리제도의 시행에 대비해야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 환경관리공단 (2009), 생태독성저감 기술지원 사례집(I), pp. 4~5.
2. 환경부 (2009), 생태독성관리제도 업무편람, pp. 16~18
3. 윤나나 등 6인 (2009), 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 부산시 도심하천 및 수로의 독성평가, 부산시보건환경연구원보, pp. 137~150.
4. 환경부(2008), 생태독성 배출관리제도 시행 및 정착을 위한 5개년 종합계획, p. 2.
5. US EPA (2002), Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms, 5th ed., USA, pp. 146~150.
6. APHA-AWWA-WPCF (1992), Standard Methods: For the examination of water and wastewater, 18th ed., USA, pp. 2-26~2-28.
7. 환경부 (2009), 생태독성관리제도 업무편람, p. 143.
8. 환경부 (2009), 폐수 배출시설 생태독성 탐색 및 저감방법 기술안내서(II), p. 182.
9. 환경부 (2009), 생태독성저감 기술지원 사례집(I), pp. 32~40.
10. 환경부 (2008), 생태독성 원인확인 및 저감평가 기술안내서, pp. 4~13.

여 백

하수처리수 재이용을 위한 여과공정 특성 연구

김극태 · 강동한 · 김종수 · 권보연 · 장영호
수질화학팀

The Study on Filtering Process used for 2nd advanced treatment of sewage

Tai-keuk Kim, Dong-Han Kang, Jong-Su Kim, Bo-Youn Kweon, Young-Ho Jang
Water Chemistry Team

Abstract : Among the several kinds of process which is used to additional treatment of biologically oxidized water Physical filter and biological filter system is generally adapted to sewage reuse field. This study was fulfilled to evaluate the applicability of treated sewage to river maintenance water. Physical and Biological Filter's pollutants removing characteristics were analyzed in full scale plant. We focused on nonbiodegradable material removing characteristics and to find out alternative process to remove within water conservation zone. Biological Filter's removing efficiency is higher than Physical Filter at BOD₅ 26.6%, CBOD 51.8% and shows more stable effluent concentration when inflow fluctuation is hourly varied. Whereas, indirect criteria of organic material such as TOC, DOC, SUVA254 is not significantly different Physical and Biological filter. In case of SUVA254, difference between two type Filter is very small. SUVA254 of biological filter is 2.2m⁻¹/mg/L and Physical Filter is 2.1m⁻¹/mg/L. We find out that SUVA254 is lower than 3m⁻¹/mg/L, and this imply that nonbiodegradable material is nonhumic, hydrophilic, nonaromatic and lower molecular substance. In case, large plant is located within water conservation zone, we should adopt additional treatment process like AOP(Advanced Oxidation Process). Because filter process cannot remove DOC which is assumed to disinfection byproduct's cause material

Key Word : SUVA254, River maintenance water, AOP, DOC

요약 : 생물학적 산화 후 고액 분리된 하수를 재이용 목적으로 2차 고도 처리하는 다양한 공정 중에서 Physical Filter와 Biological Filter 시스템이 보편적으로 적용되고 있다. 본 연구에서는 실제로 운전 중인 하수 처리장에서 Filter 형태에 따른 오염물질 제거 특성을 비교하여 하천 유지용수로의 활용도를 평가하고자 하였다. 특히, 환경보건상 중요한 난분해성 물질에 대한 Filter 시스템의 효과를 분석하여 상수원 상류지역에 위치한 하수처리장의 처리 공정에 대한 방향성을 모색하고자 하였다.

연구 결과 Biological Filter가 Physical Filter에 비해 BOD₅, CBOD 제거 효율이 각각 26.6%와 51.8%로 높게 나타났으며 시간 단위 유량 변동에서도 상대적으로 안정적 수질을 나타내었다. 반면 난분해성 유기물의 간접 지표인 TOC, DOC, SUVA254 제거 효율은 Biological Filter와 Physical Filter에서 유의할 만한 수준의 차이는 나타나지 않았다. 특히, SUVA254는 Physical Filter에서 2.1m⁻¹/mg/L, Biological Filter에서 2.2m⁻¹/mg/L로서 유의할 만한 차이는 없었다. SUVA254가 3m⁻¹/mg/L 이하로서 Nonhumic 물질, 친수성 물질, 비방향족물질, 저분자량이 주성분일 것으로 추정된다. 또한 Filter 공정으로는 소독부산물의 전구물질인 DOC 등을 제거하기 어려운 점을 감안하면 대용량의 하수처리수가 상수원 상류에 방류될 경우에는 AOP 공정 등을 추가해야 할 것으로 판단된다.

주제어 : SUVA254, 유지용수, AOP, DOC

1. 서 론

도시화에 따른 불투수면의 증가는 강우의 유출 특성, 지하수 함양, 증발산 등과 같은 물 순환 시스템에 변화를 초래하고 있다. 특히, 하수배제 시스템(우수, 하수관거)의 보급과 정비 사업에 의한 강우의 신속한 유출은 토양 침투율 감소, 지하수위 저하, 홍수 피해 증가, 하천 기저유량 저하를 초래한다. 이러한 물 순환 체계의 변화로 인해 하천유량은 강우의 유무에 따라 큰 변동 폭을 보이며 갈수기 뿐만 아니라 비강우시 도심 하천의 건천화를 가속화시키고 있다.

우리나라 도시 내의 중소하천은 수질오염, 수량감소 및 건천화 등으로 인해 수생태계 기능 저하, 친수 공간 상실의 문제를 안고 있으며 2006년 기준 경안천 등 482개 하천이 건천화 현상을 겪고 있는 것으로 조사되었다¹⁾.

건천화된 도시하천의 기능을 회복하기 위해서는 생태적으로 건강하고 안전하며 수량이 풍부한 유지용수를 확보하는 것이 선결 요건이다. 현재 하천 유지용수원으로는 하수처리장 방류수, 지하수(지하철), 인근에 위치한 하천수 등이 이용되고 있다. 특히, 하수처리장 방류수는 공급 비용 절감, 수량 확보의 용이성, 정책적 지원 등에 힘입어 보편적으로 이용되고 있으며 앞으로도 지속적으로 증가할 것으로 예측된다. 하수 방류수가 재이용되기 위해서는 재이용 용도별 수질권고 기준을 충족하는 것이 바람직하다. 일반적으로 재래식 고도처리 공정의 생물학적 분해 공정의 안정성을 확보하고자 전처리 공정과 후 처리 공정으로 물리·화학적 공정을 채택하고 있다. 생물학적 공정으로는 난분해성 유기물의 제어에는 한계가 있어 상수원 상류에 대규모 하수처리장이 위치할 경우는 정수처리 과정에 소독부산물이 생성될 가능성을 고려해야 한다. 대부분 하수처리수에는 상당량의 유기물이 포함되어 있으며 이것은 상수원에서 난분해성 물질 외부유입원이 된다²⁾. 본 연구에서는 생물학적으로 처리된 하수를 3차 처리하는 공정을 갖춘 하수처리장에서 난분

해성유기물질의 제거 효율을 평가하여 처리 방향을 제시하려 하였다. 또한 실시간 변동되는 방류수질 변동 패턴을 파악하여 재이용 목적으로 공급하는 하수의 경시적 안정성을 평가하고자 하였다.

2. 문헌연구

2.1. 하수처리장 처리수 재이용 현황

2.1.1 우리나라 이용 현황

하수처리수는 물 순환 및 가용 수자원 확보를 위해 매년 재이용율이 꾸준히 증가하는 추세이며 2000년 2.9%에서 2006년 7.7%를 재이용하였으며 수량으로는 4.9억톤에 해당한다.

용도별로는 하천유지용수가 30.2%로 가장 많고 처리장내 세척수가 23.6%로 두 번째로 많이 이용되고 있다. 환경부에서는 오산하수처리장 등 6개 하수처리장에서 하수처리수 재이용 시범사업을(2006~2008년) 통해 168,000톤/일의 하수를 재이용하도록 하였다.

Table. 2.1 Status of water reuse in Korea

(unit : 1,000 m³/d)

contents		2007		2006	
		Reuse	ratio	Reuse	ratio
total		641,914	100	49,866	100
inside plant	subtotal	371,980	57.9	244,880	49.9
	washing	151,712	23.6	115,230	23.5
	cooling	54,568	8.5	32,566	6.6
	cleaning	32,614	5.1	18,642	3.8
	dilution	9,131	1.4	8,139	1.7
	etc	123,955	19.3	70,303	14.3
outside plant	subtotal	269,934	42.1	245,986	50.1
	river	193,623	30.2	196,816	40.1
	agriculture	40,383	6.3	29,347	6.0
	industry	9,899	1.5	6,919	1.4
	etc	26,029	4.1	12,904	2.6

2.1.2 외국의 재이용 현황

미국 EPA(Environment Protection Agency)는 하수처리수의 지하수 인공함양과 간접적 활용, 하천 및 저수지로의 방류와 같은 직접 활용을 통한 새로운 상수원으로서의 역할을 홍보함과 동시에 재이용을 통한 하수방류량 저감을 통한 수질개선 및 희귀종의 서식처 복원, 생태계의 복원 및 건전성 유지에 필요한 수량 확보, 농업용수에의 활용을 통한 합성비료 사용량의 절감, 방류수를 이용한 습지조성을 통한 생태 서식처 제공 등의 친환경성을 강조하고 있다¹⁾.

이스라엘과 쿠웨이트와 같이 수자원이 절대적으로 부족한 국가 또는 물 이용과 관련하여 국가 간에 마찰소지가 있는 경우는 물 안보차원에서 재이용을 추진하고 있다. 특히 싱가포르의 상수원수의 75%를 말레이시아에서 수입함에 따라 국가 생존 차원에서 재이용사업(NEW-WATER Project)을 추진하여 공업용수 및 간접음용수로 이용하고 있다.

Table 2.2 Status of foreign country water reuse (unit : %)

Japan	USA. Florida	Singapore	Israel	Kuwait
1.5	52	6.7	10	15

2.2. 하수처리수 재이용 기술

재이용 시설은 재이용수를 생산하는 시설과 공급하는 시설로 구분할 수 있다. 재이용 목적에 적합한 상태로 재이용수를 생산하기 위해서는 처리대상 물질을 분해 할 수 있는 단위 공정을 설치해야 한다. 최근 주요 상수원에서 어류의 암수 전환율이 급증하는 등 수생태계의 안정성이 파괴되는 현상이 나타나면서 하수내 처리 대상 물질은 table 2.3에 나타난 것과 같이 환경호르몬, 의약품 분야로 확대되고 있다³⁾.

난분해성 유기물질의 종류는 매우 다양하고 단일 물질을 개별적으로 측정하는 것은 현실적으로 불가능하다. 따라서 간접적 지표인 TOC, UV₂₅₄, SUVA₂₅₄ 등을 측정하여 난분해성 유기

물질의 특징을 파악하는 방법이 일반적으로 이용된다. 특히, SUVA₂₅₄ 값은 유기물의 개략적인 특성을 나타내준다⁴⁾. SUVA가 4-5 m²/mg/L DOC일 때 DOC 성분은 humic 물질과 소수성이 많으며 방향족물질과 고분자량 성분을 많이 함유한다. 반면 SUVA가 3m²/mg/L DOC 이하인 경우는 상대적으로 nonhumic 물질과 친수성, 비방향족물질, 저분자량 성분이 많은 특징을 보인다.

Table 2.3 The changes of target pollutants

general interest	newly interest
BOD, COD, SS, T-N, T-P, E. Coli, NO ₃ ⁻ -N	VOC, antibiotics, endocrine disrupter

처리대상 물질별 필요한 단위공정 조합은 table 2.4와 같이 조사되었으며, 전통적 관심대상 오염물질인 SS, BOD는 모래여과, 흡착, 응집 등의 공정을 통해 원하는 수준으로 분해할 수 있다. 그러나 난분해성 유기물, 의약품, 환경호르몬 등 환경보건상 관심 대상물질은 오존, 분리막과 같은 단위 공정이 추가되거나 단위 공정을 조합하는 기술이 요구된다⁵⁾.

Table 2.4 Pollutant removing process

	pollutants	type	process
general interest	SS	filtration	sand filter
	BOD, COD, TOC	adsorption, oxidation, filtration	carbon, O ₃ , UV, membrane
	nutrients	bio-chemical filtration	denitrification, coagulation, reverse osmosis
	bacteria	disinfection, filtration	Chlorine, UV, Membrane
newly interest	VOC, antibiotics, endocrine-disrupter	adsorption, oxidation, filtration	carbon, O ₃ , UV, reverse osmosis
	dissolved-material	filtration	membrane

3. 재료 및 방법

3.1. 연구대상 시설 선정

경기도에는 99개소(마을하수도 미포함, 2009년)의 공공하수처리장이 운영 중에 있으며 89% (88개소)는 생물학적 고도처리공법으로 운전 중이다. 2차 고도처리 공정은 물리적 여과·흡착, 화학적 응집·침전, 생물학적 산화 공정으로 나눌 수 있으며, 여과 공정은 물리적 여과와 생물학적 여과로 구분되어 진다. 경기도내에 가동 중인 2차 고도처리 공정의 80% 이상은 물리적 여과공정으로 운전되고 있다. 물리적 여과공정과 생물학적 여과 공정의 특징은 table 3.1과 같이 조사되었으며, 물리적 여과 공정의 주요 제거 기작이 체거름 현상이나 생물학적 여과 공정은 체거름 현상, 흡착, 생물학적 산화 작용 등이 복합적으로 진행되는 것으로 보고되고 있다.

Table 3.1 Comparison of filter process type

Filter type	Characteristics
Physical	• pollutants removing process is sieving work • effective land use • rapid stabilization after operation • cost-reduction • low effectivity(except SS)
Biological	• additional removing of nitrogen (nitrification and denitrification) • need large land • slow stabilization after operation • installation cost is expensive • stable removing of particle

본 연구에서는 여과공정의 특성을 파악하고자 경기도내에 소재한 하수처리장 중에서 생물 여과 공정으로 운전 중인 광주시 A 처리장과 physical filter으로 운전 중인 용인시 B 처리장을 대상 시설로 선정하였으며, 각각의 여과 공정 전과 후의 처리수질 변동을 일간 및 시간 단위로 파악하여 여과 공정간 오염물질 제거특성을 비교하였다.

3.1.1. 생물 여과막 공정

경안천 중류에 위치한 A 하수처리장은 주처리 공정은 산화구(Oxidation ditch) 공법으로 운영 중에 있으며, 수질오염총량관리제 도입과 더불어 삭감 방안 마련을 위해 biological filter을 추가로 설치하였다. Biological filter의 제원은 table 3.2와 같이 조사되었으며, 공정모식도는 Fig. 3.1에 보여 지는 바와 같이 최종침전지상등수를 압송 펌프를 이용하여 생물여과조로 이송시키는 구조로 설치되었다.

Table 2.6 Design parameter of biological filter

Item	Pumping Basin	Denitrification Basin	Oxidation Basin
HRT	15~30 (min)	0.6~1.5 (hour)	0.4~0.8 (hour)

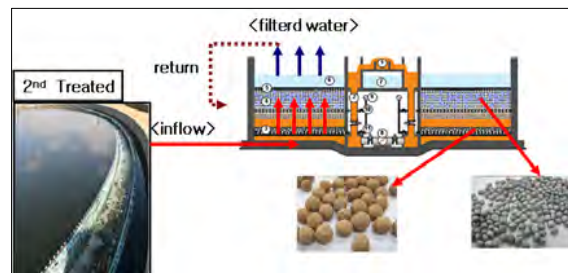


Fig. 3.1 schematic diagram of biological process

3.1.2 물리 여과막 공정

안성천 수계 상류에 위치한 B 하수처리장은 A2/O 공정의 변법인 B3(Bio-Best Bacillus system) 공법으로 운영 중에 있으며, 최종 방류수질의 안정성 향상을 위해 physical filter을 설치하였다. 물리적 공정의 제원은 table 3.3과 같으며, 공정모식도는 Fig. 3.2와 같이 조사되었다.

Table 3.3 Design parameter of physical filter

pore size	material	head loss	back washing
10 μ m	P.E.	15~25mmH	1~3% of influent water

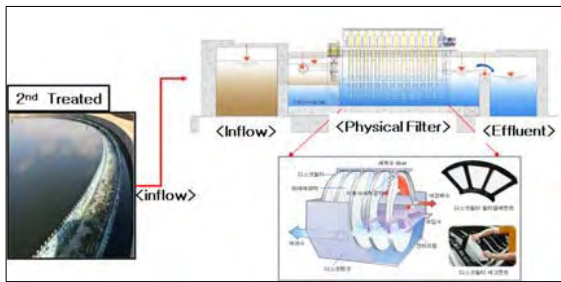


Fig. 3.2 Schematic diagram of Physical process

분리막(pore size 18 μ m)을 이용한 physical filter는 수두손실이 크지 않기 때문에 자연유하 방식으로 운전되며, 막오염 방지를 위해 자동 역세척 시스템과 정기적인 화학 세정을 병행하는 것으로 조사되었다.

3.2. 분석방법

여과 공정별 대상물질의 제거효율을 비교 평가하고 처리 특성을 조사하고자 A, B 하수처리장 여과공정 전·후단에서 1주일 동안 매일 한번씩 동일한 시간에 하수를 채수하여 BOD₅, SS, T-N, T-P, SUVA₂₅₄ 등을 분석하였다.

또한 1일 중 시간 단위의 수질 변동을 관찰하기 위해 자동채수기를 여과 공정 전·후단에 각각 설치하여 매 시간 샘플링을 실시하여 처리장별 48개의 시료를 채취하였으며 SS, T-N, T-P를 분석하여 시간별로 변동되는 방류수질의 변동을 파악하였다.

본 연구에서는 CBOD, NBOD를 제외한 항목에 대해 수질오염공정시험기준(2008.11.01)에 따라 시험·분석을 하였으며 분석 방법과 기기는 Table 3.1과 같다. DOC 측정은 GF/C 여지를 통과한 시료를 TOC 분석방법에 따라 하였으며 BOD₅와 NBOD를 측정하기 위해 BOD₅ 실험군에는 질산화억제제를 주입하지 않고 NBOD 실험군에는 질산화 억제제인 aroyl thiourea를 1 mg/L 농도로 주입하여 비교실험을 하였으며, CBOD는 BOD₅에서 NBOD를 차감한 값으로 정의하였다. T-N은 카드뮴-구리환원 칼럼으로 산화분해된 질산성질소를 아질산성질소로 환원한 다음 550 nm에서 파장을 측정하였다.

T-P는 유기화합물 형태의 인을 산화 분해하여 인산염 형태로 산화시킨 다음 몰리브덴산암모늄과 반응하여 생성된 몰리브덴산암모늄을 아스코르빈산으로 환원하여 생성된 몰리브덴산 등을 800 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 정량하였다.

Table 3.1 Analysis method

Items	unit	analytical method and instruments
T-N	mg/L	TN-continuous monitoring method, BLTEC(AACS_V)
T-P	mg/L	TP-Continuous monitoring Method, BLTEC(AACS_V)
TOC (DOC)	mg/L	Combustion/non-dispersive infrared gas analysis method (TOC analyzer, model TOC-5000, SHIMADZU)
uV ₂₅₄	cm ⁻¹	UV-spectrophotometer
BOD	mg/L	Standard Method 20th, biochemical oxygen demand

4. 결과 및 고찰

4.1. 여과막 형태별 처리수질 특성

4.1.1 유기성 물질

본 연구에서는 유기성 물질의 평가대상으로 BOD₅, CBOD, NBOD, SS 항목으로 결정하였다.

여과공정 별 유기성 물질의 제거 특성은 table 4.1과 같이 조사되었으며, BOD₅ 제거효율은 biological filter 공정이 physical filter 공정에 비해 26.6% 높게 나타났다. 특히, 생분해가 가능한 CBOD 제거효율은 biological filter가 51.8% 높게 나타났다. 이러한 연구결과는 biological filter 공정에 충전된 접촉여재에 부착 서식하는 미생물의 산화 작용이 활발히 진행된 것으로 판단된다.

반면 NBOD 제거 효율은 physical filter 공정이 2.2% 높게 나타났다. 이는 질산화 박테리아 플록이 physical filter의 체거름 작용으로 대부

분 역류되어 BOD₅ 시험 기간 동안 공정수 내 NH₃-N가 존재하나 질산화 반응이 억제되는 것으로 판단된다. 우리나라의 BOD₅ 방류수 수질기준이 CBOD와 NBOD를 모두 포함하는 현실에서 physical filter 공정은 NBOD를 제거하는 유효한 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

여과 공정별 SS 항목에 대한 제거효율은 physical filter, biological filter 공정 모두에서 매우 높은 제거 효율을 나타내었다. 여과 공정 후 최종방류수의 SS 농도는 physical filter, biological filter 공정 각각 0.46 mg/L, 0.16 mg/L

로 조사되었으며, Biological filter 공정의 SS 역류 효과가 높은 것으로 조사되었다.

유기성 물질에 대한 제거특성을 일주일간 연속시험을 수행한 결과 Fig. 4.1과 같이 조사되었으며, 두 종류 모두 SS와 NBOD 항목이 매우 안정적인 Pattern을 보여주고 있다. 반면, physical filter공정에서는 CBOD 항목에서 공정방류수가 오히려 농도가 증가하는 현상을 나타내었다. 이러한 원인은 physical filter 공정의 역세척 과정에서 탈리되거나 분리막의 오염에 의한 것으로 추정된다.

Table 4.1 Analysis data of organic type pollutants in physical filter & biological filter process

(unit : mg/L)

Items		BOD ₅			CBOD			NBOD			SS		
		in	out	(%)	in	out	(%)	in	out	(%)	in	out	(%)
Physical	ave	3.7	2.1	43.8	2.0	1.7	16.3	1.7	0.4	77.2	1.98	0.46	76.8
	STDEV	0.12	0.32	-	0.47	0.43	-	0.49	0.26	-	0.51	0.28	-
Biological	ave	1.42	0.42	70.4	0.94	0.3	68.1	0.48	0.12	75.0	1.62	0.16	90.1
	STDEV	0.4	0.1	-	0.33	0.12	-	0.22	0.04	-	0.56	0.05	-

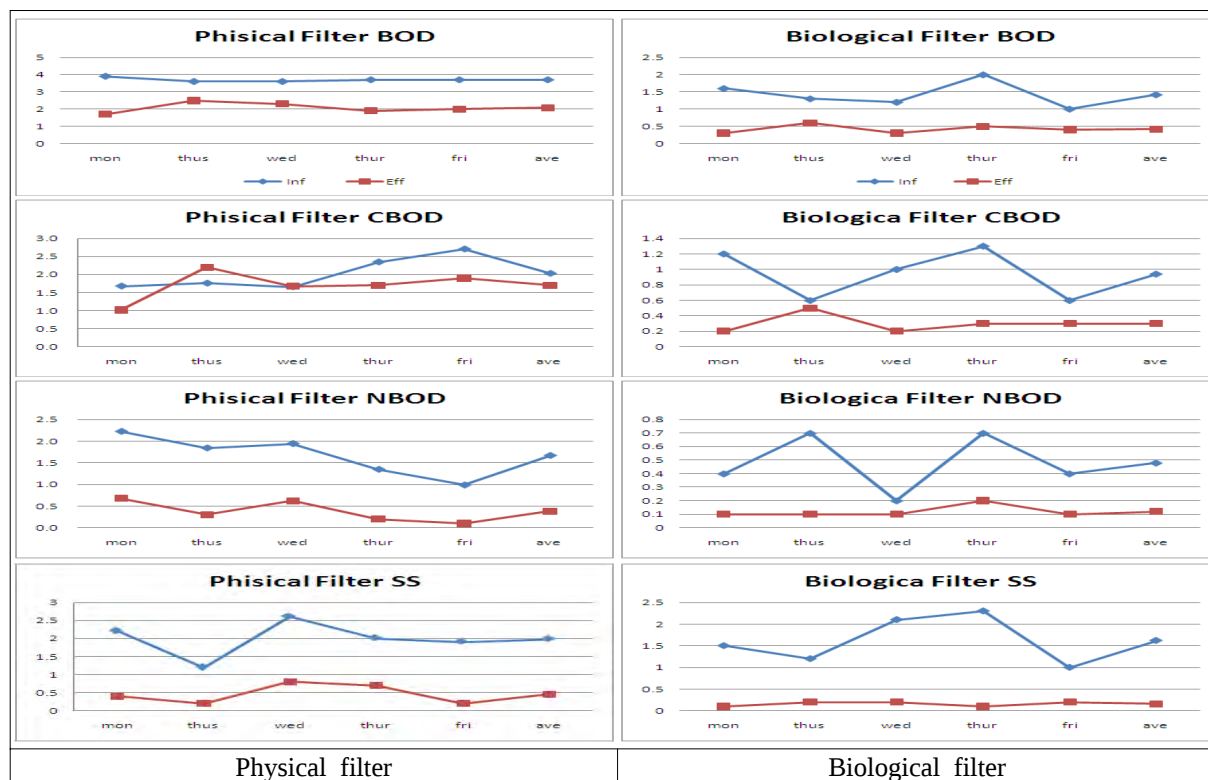


Fig. 4.1. Removal characteristics of organic type pollutants in physical filter & biological filter process.

4.1.2 난분해성 물질

본 연구에서는 난분해성 물질의 간접 지표로서 TOC, DOC, SUVA₂₅₄를 측정하였다. 여과 공정별 난분해성 물질에 대한 제거효율은 table 4.2에 나타난 것과 같이 유의할 만한 수준은 아닌 것으로 판단된다. 다만, biological filter 공정은 physical filter 공정의 TOC 제거효율이 (-)인 것에 비해 3.1% 정도 제거되는 것으로 나타났다. DOC, UV254, SUVA₂₅₄ 항목에서도 안정적 pattern을 보이고 있는 것으로 조사되었다.

난분해성 물질에 대한 제거특성을 일주일간 연속시험을 수행한 결과 Fig. 4.2와 같이 조사되었으며, 두 종류 모두 제거효율이 미미한 수준인 것으로 조사되었다. 이러한 실험 결과는 여과공정을 이용한 하수 내 난분해성 물질 제거는 현실적으로 어려운 것으로 판단되며, 난분해성 물질을 제거하기 위해서는 biological filter 공정의 경우 체류시간을 20일 이상 확보하거나 고도산화 공정 도입 등 대책이 필요한 것으로 판단된다.

Table 4.2 Analysis data of non-biodegradable in physical filter & biological filter process

(unit : mg/L)

Items		TOC			DOC			uV ₂₅₄			SUVA ₂₅₄		
		in	out	(%)	in	out	(%)	in	out	(%)	in	out	(%)
Physical	ave	4.1	4.2	(-)2.7	4.045	3.962	2.1	0.086	0.085	0.9	2.118	2.148	76.8
	STDEV	0.20	0.24	-	0.14	0.20	-	0.00	0.003	-	0.038	0.048	-
Biological	ave	3.18	3.08	3.1	3.11	3.03	2.7	0.073	0.069	5.1	2.338	2.286	90.1
	STDEV	0.13	0.14	-	0.10	0.11	-	0.002	0.001	-	0.02	0.05	-

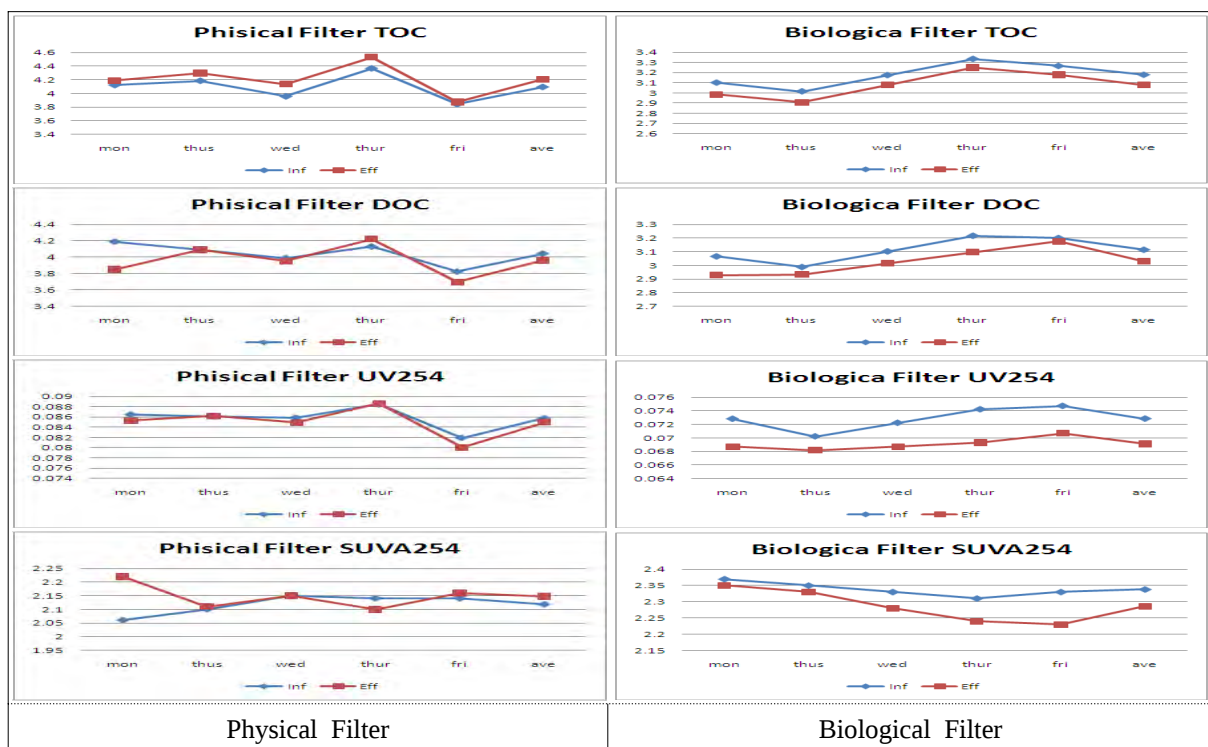


Fig. 4.2 Removal characteristic of non-biodegradable type pollutants in physical filter & biological filter process.

4.1.3 영양 물질

일주일간 연속시험 동안 여과공정별 영양염류에 대한 제거 특성은 Fig. 4.3과 같이 조사되었다. 두 종류 모두 미미한 수준의 제거효율을 보여주고 있으며, 이러한 원인은 최종침전지상등수 내에 SS 농도가 높지 않기 때문에 biomass로 제거되는 N, P 량이 많지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 한편, biological filter 공정은 무산소 및 호기성 구역이 존재하므로 탄소원이 존재할 경우 무산소 조건에서 탈질 반응이 진행될 수 있다. 그러나 A 하수처리장의 경우 산화구 공정을 거치면서 생분해 가능한 탄소원이 대부분 소모되므로 biological filter 공정에서는 탈질 반응에 필요한 탄소원이 부족하기 때문에 질산화 반응은 기대할 수 있으나

탈질반응은 기대할 수 없는 것으로 조사되었다.

Table 4.3 Analysis results of nutrients in physical filter & biological filter process
(unit : mg/L)

Items		T-N			T-P		
		in	out	(%)	in	out	(%)
Physical	ave.	7.6	7.6	0.5	0.555	0.532	4.1
	STDV	1.31	1.30		0.12	0.15	
Biological	ave.	4.56	4.40	3.4	0.73	0.70	4.5
	STDV	1.39	1.41		0.07	0.08	

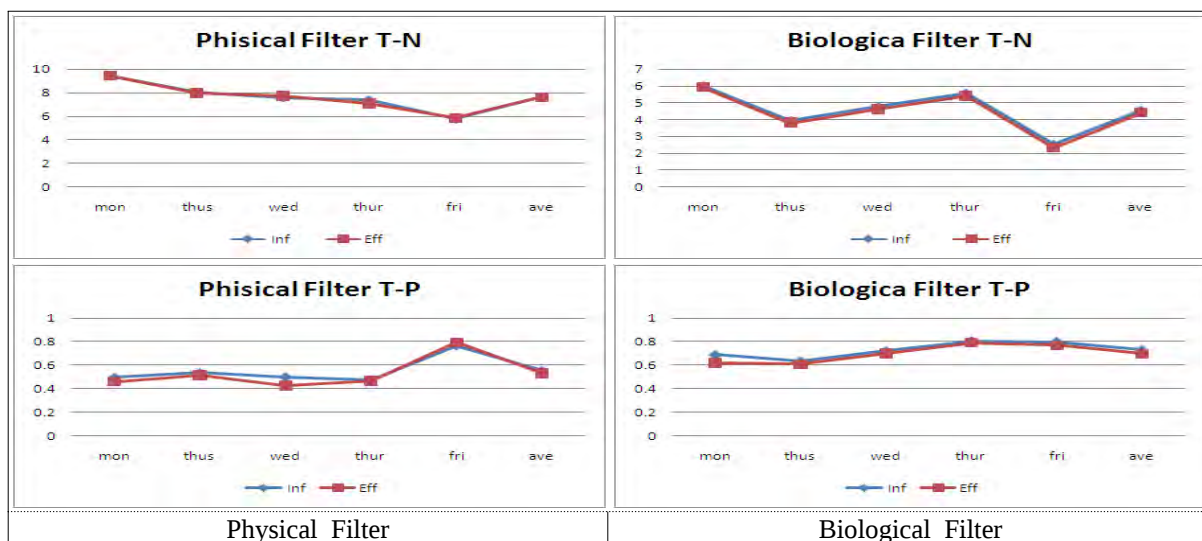


Fig. 4.3 Removal characteristics of nutrients in physical filter & biological filter process.

4.2. 하수처리수의 24시간 경시적 변동

4.2.1 유량 변동

대부분의 도시형 하수처리장의 배수구역에 오염원이 밀집되어 있어 peak fact가 1.5이하고 지체현상이 없기 때문에 유량조정조를 설치하지 않는다. 그러므로 유입량 변화는 수 처리공정의 체류시간과 밀접한 관계가 있고 유량변동은 처리효율과 직결되기 때문에 유입 및 방류 유량의 시간 변동 pattern을 파악하기 위해

침사지와 최종 방류구에 설치된 전자식 유량계의 측정 자료를 분석하였다.

Biological filter 공정이 설치된 A 처리장과 physical filter 공정이 설치된 B 처리장 모두 새벽 1시~2를 기점으로 유량이 급격하게 감소하고 있다. B 하수처리장은 유량조정 시설이 없음에도 불구하고 새벽 시간을 제외하면 매우

균등한 유량 패턴을 보이고 있으며, A 하수처리장은 아침과 저녁 시간대에 평균유량을 상회하고 있는 것으로 조사되었다. A 하수처리장의 이러한 특징은 전형적인 생활하수의 특징을 나타내는 것으로 판단된다.

유입 유량과 방류 유량은 하수처리장 단위

공정별 체류시간에 상관없이 동일한 패턴을 보이고 있다. 이는 하수처리장이 연속류 흐름이기 때문이며, 하루 중에도 유입 유량의 대, 소에 따라 단위 공정에서의 수리학적 체류시간이 상이함을 보여주는 것이라 판단된다.

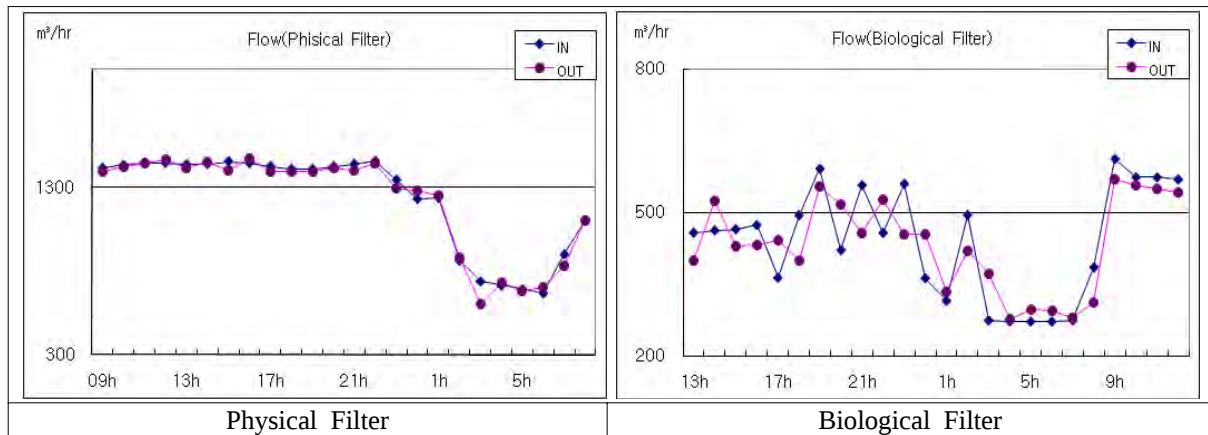


Fig. 4.4 Fluctuation characteristics of Flow.

4.2.2 수질 변동

유입 유량 증감에 따른 여과공정별 대상물질의 처리 특성을 조사하고자 24hr 동안 1hr 주기로 샘플링한 시료를 분석한 결과 table 4.4와 같이 조사되었다.

Physical filter 공정의 24hr 샘플을 분석한 결과 SS 항목은 유입수의 표준편차가 0.55이었으나 유출수는 0.30으로 감소하여 여과 공정을 통과한 물의 안정성이 다소 높게 나타났다.

Biological filter 공정의 경우 SS의 유입수 표준편차는 0.90이지만 유출수는 0.20으로 나타나 physical filter 공정 보다 월등히 안정적인 수질 패턴을 보이고 있다. 반면, 영양염류인 T-N, T-P의 경우는 physical filter, biological filter 공정 모두에서 유입수와 유출수의 표준편차 차이가 거의 없게 나타났다.

Physical filter 공정의 경우는 오히려 유출수의 T-N, T-P 표준편차가 증가하였으며, 여과 공정을 통과할 경우 수질 변동이 커지는 것으로 조사되었다. Biological filter 공정의 경우에도 T-N, T-P의 표준편차에 있어 physical filter

공정과 유사한 경향을 보이고 있다. SS와 영양염류 항목이 상이한 결과를 보이는 것은 생물학적 수 처리 공정을 거친 T-N, T-P의 경우 입자 상태로 존재하기보다 용존 상태로 존재하는 특성 때문인 것으로 추정된다.

Fig. 4.5는 24hr 동안의 SS, T-N, T-P의 수질 변동 흐름을 나타낸 것이다.

SS 항목의 경우 physical filter, biological filter 공정 모두에서 시간대별 유량과 유입수질 변동에 무관하게 안정적으로 처리되었다.

T-N의 경우 physical filter 공정에서는 T-N이 유입수 농도보다 방류수농도가 높게 나타나 여과 공정이 T-N제거 측면에서 역효과를 나타낸 것으로 나타났다. 반면 biological filter 공정은 유출수의 수질이 유입수보다 낮아서 T-N 제거 효과가 있는 것으로 판단된다.

T-P의 경우는 physical filter, biological filter 공정 간 유의할 만한 차이를 보이지 않으며, 유입수 농도 pattern이 유출수 농도 pattern으로 연결됨을 알 수 있었다.

Table 4.4 Fluctuation test results of SS, T-N and T-P

(unit : mg/L)

Items	Physical filter						Biological filter					
	SS		T-N		T-P		SS		T-N		T-P	
	in	out	in	out	in	out	in	out	in	out	in	out
Ave.	3.1	0.8	6.939	7.583	0.809	0.781	2.1	0.4	6.728	6.215	0.537	0.503
Max.	4.1	1.3	7.566	8.694	0.912	0.858	4.3	1.0	7.311	6.588	0.636	0.549
Min.	1.7	0.3	5.457	6.063	0.681	0.651	1.0	0.2	6.243	5.256	0.462	0.429
Variance	0.30	0.09	0.495	0.635	0.003	0.004	0.8	0.0	6.243	5.256	0.462	0.429
STDEV	0.55	0.30	0.703	0.797	0.058	0.063	0.9	0.2	1.200	1.300	1.400	1.300

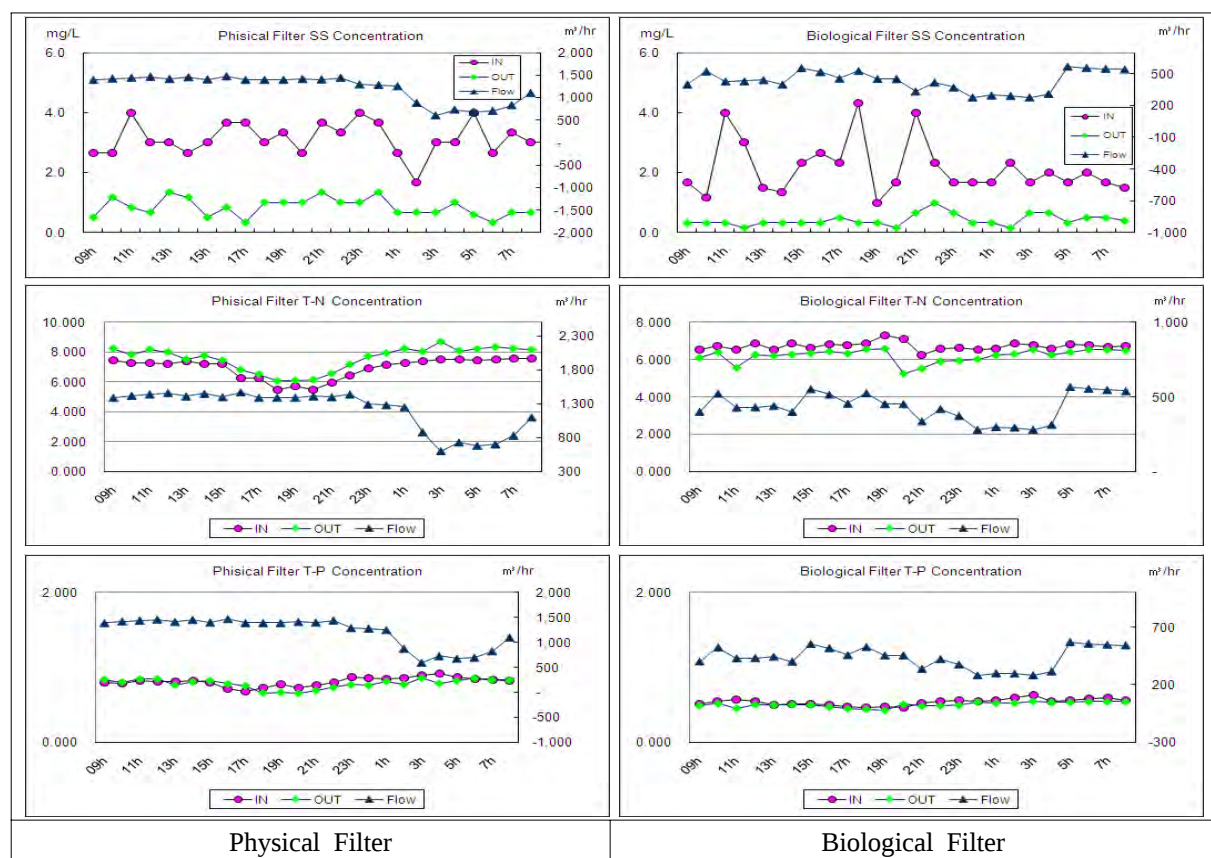


Fig. 4.5. Fluctuation characteristics of pollutants concentration.

실험 결과 여과공정의 종류에 상관없이 유량 변동과 SS, T-N, T-P 농도와는 유의할 만한 상관성이 나타나지 않았다. SS의 경우 최종침전조 유출수의 시간대별 농도는 변동 폭이 컸으나 여과공정을 통과한 수질은 physical filter, biological filter 공정 각각 1.3 mg/L, 1.0 mg/L 이하로 안정적으로 유지되었다. 그러나 최대 농도와 최소 농도의 비는 physical filter, biological filter 공정 각각 4.3배와 5.0배로 시간대별로 크

게 차이가 발생하였으며 시간대별 큰 폭의 농도 변동은 채수의 시간차에 따라 방류수질의 대표 값이 달라질 수 있다는 것을 의미하는 것으로서 grab sampling의 수질 대표성의 한계를 나타낸다고 판단된다. 반면 T-N, T-P는 여과공정의 종류와 무관하게 주 처리 공정의 처리 수준에 영향을 받는 것으로 나타나 일 중 채수 시점에 따른 영향이 크지 않는 것으로 판단된다.

5. 결론

기존 고도처리 공정의 2차 고도처리 공정으로 운영 중인 여과 공정에 대한 연구 과제를 수행한 결과 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. 하천 유지용수로 이용하는 용도 중에서 친수용수에 적합한 수준으로 physical filter, biological filter 공정 처리수의 수질은 양호한 상태로 판단된다.
2. Biological filter 공정이 physical filter 공정에 비해 SS, BOD₅, CBOD 제거효율이 높고, 시간대별 유량 변동에 대한 충격부하에 상대적으로 안정성을 나타내었다.
3. 난분해성 유기물의 간접 지표인 TOC, DOC, SUVA₂₅₄ 제거 효율은 biological filter, physical filter 공정 모두에서 유의할 만한 수준의 차이는 나타나지 않았다.
4. 정수장 소독부산물을 유발할 수 있는 DOC는 physical filter 공정에서 3.9 mg/L, biological filter 공정에서 3.0 mg/L로서 상수원 상류에 대량으로 방류 시 소독부산물의 전구물질이 될 수 있으므로 고도산화공정의 추가 처리가 필요할 것으로 판단된다.
5. SUVA₂₅₄는 physical filter 공정에서 2.1m¹/mg/L, biological filter 공정에서 2.2m¹/mg/L로서 유

의할 만한 차이는 없었으며, 3.0m¹/mg/L이므로 nonhumic 물질, 친수성 물질, 비방향족물질, 저분자량이 주성분일 것으로 추정된다. 또한 2차 고도처리 공정으로 화학 응집 처리 보다는 고도산화 후 생물학적 처리 공정이 유리할 것으로 판단된다.

6. 참고문헌

1. 한국수도경영 연구소(2006). 물순환 이용체계 개선에 관한 연구, 한국물환경학회지, pp 23~28.
2. 박민혜, 이보미, 이태환, 허진, 양희정(2009). 생분해 과정 중 용존 유기물 특성 변화에 미치는 휴믹물질의 영향, 물환경학회지 25(3), pp. 419-424.
3. 손정기(2006), 하수처리장 방류수의 재이용을 위한 한외여과막 공정의 적용, 부경대학교 박사학위 논문.
4. 이기철(2005), 하수처리수의 하천유지용수 이용을 위한 마이크로디스크필터 적용에 관한 연구, 서울시립대학교 학위논문.
5. 엄경흠(2005), 하수재이용을 위한 2차 처리수의 유기물제거 특성, 부경대학교 학위논문.

여 백

경기도내 먹는물공동시설(약수터) 수질 실태 조사연구

이진경, 김문정, 최양희, 김세광, 경지영, 장은아, 김균희
먹는물검사팀

Water quality status of public drinking water facilities in Gyeonggi-do

Jin-Kyoung Lee, Moon-Jeong Kim, Yang-Hee Choi, Se-Kyang Kim,
Ji-Young Kyung, Eun-Ah Jang, Gyun-Hee Kim
Drinking water analysis team

Abstract : In this study, a investigation on water quality status including looking over the causes of disqualification, water quality variation over the seasons, qualification rate with items and mineral contents was performed on 22 public drinking water facilities in the southern Gyeonggi-do. 9 out of 22 facilities had no disqualification, while 13 facilities had more than one disqualification. The disqualification by microbiological items occupied 80.5 % of the total, which meant sanitation was the priority in maintaining the facility. 51.2 % of total disqualification occurred in the rainy season, July, which indicated special management was needed in that season and a disinfection device was required to prevent microbial contamination. Organic matter, VOCs, pesticides and heavy metal were not detected or trace. It seemed to be unnecessary to discuss the mineral contents in the natural water fountain because mineral intake from the drinking water was thought to be relatively small compared to food. In conclusion, it was necessary to develop a testing method to discriminate harmful or harmless microorganisms for the alternative measure.

Key words : Public drinking water facility, Water quality management for natural water fountain, Mineral, Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium

요약 : 본 연구는 경기도 남부지역 22개 먹는물공동시설에 관한 수질실태를 파악하기 위하여 부적합 원인에 대한 재조명, 갈수기 및 우수기의 수질변화, 항목별 먹는물기준 적합여부, 미네랄 함량 분석 등 수질실태 조사사업을 시행하였다. 22개 약수터 중 부적합이 발생하지 않은 약수터는 9개소이며, 13개 약수터에선 한번 이상 부적합이 발생하였고, 부적합 항목 중 80.5 %가 미생물에 의한 부적합으로 나타나 청결유지가 최우선이라는 점을 확인 할 수 있었다. 우수기인 7월에 전체 부적합의 51.2 %가 발생하여 우수기 특별 관리가 필요하며, 약수터의 일시적 미생물 오염을 방지하기 위한 소독구 설치가 필요한 것으로 나타났다. 유기물, 휘발성 유기물질, 농약, 중금속 등 기타 항목의 경우 불검출이거나 낮은 수치를 나타냈다. 미네랄은 음식에서 섭취하는 양이 많고, 음용수에서 차지하는 미네랄 함량은 상대적으로 작아 약수에서의 미네랄 함량에 대한 논의는 불필요한 것으로 나타났다. 미생물 부적합이 빈번하게 발생하는 것에 대한 대안으로 인체 유·무해 미생물 판별방법 개발이 필요한 것으로 판단되었다.

주제어 : 먹는물공동시설, 약수터 수질관리, 미네랄, Na, K, Mg, Ca

1. 서론

약수란 오염되지 않은 자연 그대로의 물로 특정 미네랄 성분이나 탄산가스, 산소 등이 풍부하여 일부 질병에 효과가 있는 것으로 알려지면서 약수로 불리고 있다. 전국적으로는 충북 청원군의 초정약수, 강원도 양양군의 오색약수, 경북 청송군의 신촌약수 등이 유명한 약수로 알려져 있다.¹⁻²⁾

지역의 약수는 빗물이 골짜기나 바위틈에 스며들어 나오는 깨끗하고 시원한 용천수로서 대부분 석간수로 불리는 약수이다.³⁾ 도시근교의 약수는 약수가 건강에 좋다는 생각과 수도물의 불신에서 지역민들에 의해 인위적으로 약수터가 만들어 지고, 여러 사람들이 이용하면서 점점 약수터가 유명하게 되는 경우가 많다. 또한 최근에는 약수를 찾는 수요층이 증가하면서 지역민의 요구로 지하수를 개발하여 공원 등에 약수터를 인공적으로 만드는 경우도 증가하고 있는 실정으로 약수를 찾는 수요는 점점 더 증가할 것으로 예상하고 있다.

약수는 일반적으로 깨끗하고 이물질과 이취가 없는 자연 상태의 물을 생각하고 이용을 하고 있으나, 약수터마다 지역의 토질, 암석분포, 강우 등 제 여건에 따라 약수의 수질과 성분, 맛 등이 각각 다르고 주변 환경의 청결문제와 관리방법에 따라 음용부적합 판정을 받는 경우가 많아 청결유지, 관리의 문제가 약수터마다 현안사항이 되었다.

약수터마다 이용객수는 증가하는 추세에 있으나 좋은 약수로 유명하더라도 음용 부적합을 받는 경우가 빈번하여 지역의 시장, 군수, 구청장이 먹는물공동시설을 관리하는 주체로서 청결유지 등 적정관리를 위하여 노력을 다하고 있으나, 지속적으로 문제가 제기되고 있는 실정이다.⁴⁾

본 연구는 경기도 남부지역 20개 시군을 대상으로 시군 당 1~2개, 약수터 22개를 선정, 직접 채수를 통한 수질검사를 실시하여 먹는물 공동시설의 수질 실태 파악, 부적합 원인, 적정 관리방법 및 대책을 마련하고자 실시하였다.

2. 연구방법

2.1 대상시설 및 시료채취

경기도 남부지역의 시군의 협조를 통하여 일일 100인 이상 주민이 이용하는 약수 및 부적합이 발생했던 약수터를 중심으로 Table.1과 같이 22개소를 선정하여 연구대상 시설로 하였다.

Table. 1 Targeted public drinking water facilities

Location	Facility name	Location	Facility name
Gwacheon	A	Icheon	R
Gimpo	E		S
	F	Hanam	U
Gwangju	C	Yeoju	M
Ansan	J	Bucheon	G
Seongnam	H	Anyang	K
Hwaseong	V	Yongin	O
Pyeongtaek	T		P
Yangpyeong	L	Suwon	I
Osan	N	Uiwang	Q
Gwangmyeong	B	Gunpo	D

시료채수 횟수는 우기와 건기를 구분하여 3월, 5월, 7월, 9월로 나누어 4회, 현지를 직접 방문하여 시료를 채수하였고, 보존용기를 이용하여 운반 즉시 분석을 실시하였다.

2.2 분석 항목 및 분석방법

먹는물공동시설 음용적부 분석항목 46개 항목과 미네랄 중 Ca, Na, K, Mg 4개 항목을 추가하여 50개 항목에 대하여 수질검사를 실시하였다.

수질분석은 GC/7890A(Agilent)를 이용하여 유기인 및 휘발성유기화합물질(VOCs) 분석,

GC-ECD/ 6890A(Agilent)를 이용하여 염소계 유기화합물질 분석, ICP/MASS(Agilent 7500)질량 분석기를 이용하여 중금속 분석, Dx-600 (DIONEX, USA)를 이용하여 미네랄 4개 항목 분석, ICS-3000(DIONEX)를 이용하여 음이온 항목을 분석하였고 기타 항목은 먹는물수질공정시험기준에 의하여 수질검사를 실시하였다.⁵

3. 결과 및 고찰

3.1 부적합 항목

3.1.1 부적합 항목 비교

Table. 2는 부적합 항목을 나타내고 있는데 22개 약수터 중 13개 약수터에서 1번 이상 부적합이 되었고, 총 부적합 항목 41개 중 일반세균 4개, 총대장균군 17개, 분원성대장균군 12개, 탁도 6개, 알루미늄 2개로 나타났다.

Table. 2 Disqualified items

Section	March	May	July	September
J	TCGB, TCG			
V	Tb		TCG, FC	
T		TCGB		
L			TCG, FC	
N		Tb	Tb	
R			TCG, FC, Tb, AL	
U			TCG, FC	TCG, FC
F	TCGB, TCG	TCG	TCG, FC	
G	TCG	TCG, FC, Tb, AL	TCG, FC, Tb	TCG, FC
K			TCG	TCGB, FC
P			TCG, FC	
B			TCG, FC	
S	TCG			

※ TCGB : Total Colonies General Bacteria,
TCG : Total Coliform Group,
FC : Fecal Colifoms,
Tb : Turbidity AL : Aluminum

Fig.1은 부적합 횟수를 나타내고 있는데 4회 모두 적합 약수터는 A, D, Q, H, O, E, M, I, C 약수터 9곳이었고 한번 부적합은 J, T, L, R, P, B, S 약수터 7곳, 두번 부적합은 V, N, U, K 약수터 4곳, 세 번 부적합은 F 약수터 1곳, 네 번 모두 부적합은 G약수터로 나타나 부적합 빈도가 높음을 잘 보여주고 있다.

일반세균, 총대장균군, 분원성대장균군 등 미생물에 의한 부적합은 41개 항목 중 33개로 80.5 %를 나타내고 있는 실정으로 미생물 오염에 의한 부적합이 대부분을 차지하고 있다는 것을 쉽게 알 수 있다. 이는 약수터 수질이 주변 토양 및 환경오염에 민감하다는 것을 나타내는 것으로 지표수와 가까운 층의 약수를 그대로 사용하고 있다는 것을 나타내기도 한다.

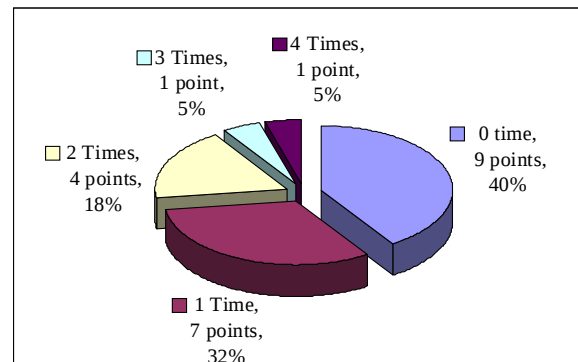


Fig. 1. Number of disqualification.

3.1.2 갈수기 및 우수기 비교

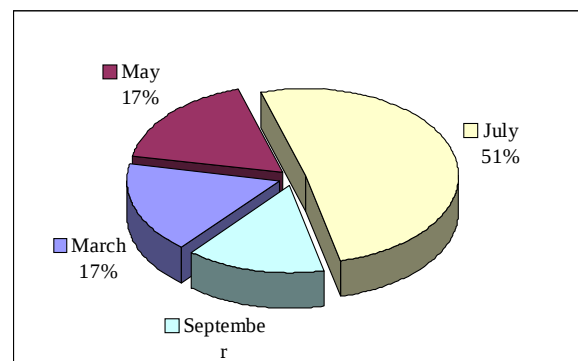


Fig. 2. Disqualification rate with month

Fig. 2는 월별 부적합을 나타내고 있는데, 갈수기인 3월, 5월, 9월에 비하여 우수기인 7월에

전체 부적합의 50 %이상을 차지하는 것으로 나타나 우수기의 영향을 크게 받고 있음을 보여주고 있다. 이것은 앞에서 언급한 것과 같이 토양의 지표수가 그대로 약수에 유입된 것을 반증하는 것으로, 우수기 약수터 관리를 더욱 강화하여야 한다는 것을 의미한다.

우수기에는 약수가 과량으로 분출되어 토사 유입과 함께 탁도가 부적합 되거나 토양에 함유되어 있는 알루미늄이 검출되어 지표수 영향을 보여주고 있다.

따라서 우수기 부적합 항목의 증가에 따라 약수터를 소독하는 방법을 강구하는 것이 관리 차원에서 필요할 것으로 판단된다. 현재의 약수터 구조는 소독을 실시하기 어려운 구조로 약수터 웅덩이를 막거나 저수조를 만들어 파이프를 연결하여 사용하는 방식이 대부분으로 소독구가 설치되어 있지 않아 소독을 실시하기에는 어려움이 예상되고 있으나 우수기 소독 강화는 꼭 필요한 것으로 판단된다.

3.2 항목별 고찰

3.2.1 미생물 항목

일반세균은 먹는물 중 유기영양물질이 많을수록 높은 농도로 존재하며, 하수 폐수, 축산업, 수산업 등에서 주로 배출된다. 총대장균군이나 분원성대장균군은 사람이나 동물의 배설물에 의하여 배출되거나 영양이 풍부한 물에서 존재하며 위장염을 일으키거나 병원균이 존재할 수 있다는 가정 하에 기준이 설정되었다.⁶⁾

연구원에서 2009년 9월까지 검사한 의뢰시료와 실태조사에서 나타난 미생물부적합 비율은 조사시료 80.5 %, 의뢰시료 92.9 %로 미생물부적합이 대부분을 차지하고 있음을 잘 보여주고 있다. 실적대비 부적합율은 조사시료에서 25.0 %, 의뢰시료 15.4 %로 나타났는데 조사시료는 7월의 우수기 수질검사에 따른 것으로 보인다.

우수기의 수질에 대하여 문제점이 있을 것이라 예상은 하였으나 금번조사에서 미생물 부적합이 2배 많은 것으로 나타나 예상과 같았다.

3.2.2 무기물질 항목

Table. 3 Average contents with facility

Section	unit : mg/L								
	TH (300)	Pm (10)	Zn (3)	Al (0.2)	Cl ⁻ (250)	TS (500)	NO ₃ -N (10)	Tb (1NTU)	SO ₄ ⁻ (200)
A	31.45		0.005		2.75	49.9	1.4	0.170	5.00
D	25.48	0.600	0.214	0.08	2.25	39.0	0.1	0.361	8.75
E	20.60		0.286		3.75	32.9	2.025	0.069	7.33
C	48.60	0.350	0.006	0.03	5.75	65.6	2.625	0.130	6.25
J	100.40		0.135	0.03	4.00	123.0	1.4	0.165	17.5
H	22.65	0.385	0.011	0.05	2.75	37.8	0.375	0.103	5.25
V	23.78	1.410	0.179	0.07	4.25	44.6	2.25	0.612	3.75
T	26.65	1.130	0.143		3.25	45.5	2.525	0.126	3.25
L	7.45		0.281		1.00	10.5	0.775	0.109	
N	84.40	1.155	0.06		7.25	122.0	0.45	1.270	12.5
R	28.25	3.690	0.005	0.89	2.00	49.9	2.225	1.659	6.00
O	32.60		0.021	0.03	4.50	52.0	2.35	0.284	4.50
U	10.50	0.425	0.004	0.02	1.67	14.1	0.4	0.165	
M	17.10	0.320	0.008	0.11	1.00	34.1	1.275	0.201	3.75
F	26.03		0.009	0.05	4.25	52.9	1.85	0.288	9.66
G	32.05	0.680	0.103	0.12	4.75	55.6	3.075	1.282	14.00
K	56.48	1.015	0.012	0.02	17.5	108.0	4.65	0.089	13.25
P	15.50	0.370	0.006	0.03	5.75	32.6	0.425	0.242	3.33
B	129.30	0.530	0.003		4.50	139.0	4.525	0.103	17.00
I	35.03		0.143		4.75	67.4	2.375	0.086	2.50
S	28.73	0.925	0.004	0.17	2.00	51.7	4.65	0.308	6.25
Q	61.60	0.640	0.207		5.00	90.7	2.475	0.077	15.67

※TH : Total Hardness,

Pm : Permanganate Consumptoin value,

TS : Total Solids, Tb : Turbidity

1 mg/L이하에서 총치감소를 보인다고 알려진 불소 기준은 1.5 mg/L 이하이나 불검출 되었거나 대부분 인체유해가 없는 미미한 수치로 나타났다. 무기비료 사용, 부패한 동식물, 생활하수 공장폐수 등의 질소배출에서 유인되는 질산성질소는 기준이 10 mg/L이하로 Table. 3에서 보는 것과 같이 0.10~4.65 mg/L으로 나타나 질소성분에 의한 오염은 적은 것으로 나타났으며 부적합 사례도 발견되지 않았다. 기타 특정유해물질인 납, 비소, 수은, 시안, 크롬, 카드뮴은 불검출 되었고 질소순환에서 유인되는 암모니아성질소, 금속제련소나 금속광산 세레늄 제조업에서 유인되는 셀레늄, 기타 자연계 및 해안에 주로 분포하는 보론, 브론산염, 스토론튬 등도 불검출되었다.

3.2.3 유기물질 항목

발암물질로 알려지거나, 신경계, 소화계, 유전자변이 등 계속 논란의 대상이 되어오고 있는 페놀, 유기인계농약, 휘발성유기화합물질을 포함한 유기물질 17개 항목은 모두 불검출되었다.

3.2.4 심미적 영향물질 항목

Table. 3은 주요항목의 평균함유량을 나타내고 있는데 냄새나 물의 맛을 나타내는 심미적 영향물질 항목 중 경도는 기준 300 mg/L보다 훨씬 낮은 수치인 7.45 mg/L~129.3 mg/L로 나타나 경도의 영향은 적은 것으로 나타났다. 과망간산칼륨소비량의 기준은 10 mg/L을 이하인데 0.32 mg/L~1.41 mg/L으로 나타나 유기물질에 의한 오염은 안전한 상태로 나타났다.

아연은 기준이 3.0 mg/L인데 0.003 mg/L~0.286 mg/L, 알루미늄은 기준 0.2 mg/L으로 0.03 mg/L~0.89 mg/L로 우수기 지표수 유입으로 인한 일시적 부적합이 발생되기도 하였다.

염소이온은 기준 250 mg/L보다 낮은 1.0 mg/L~17.5 mg/L로 미약한 수준을 보였다. 증발잔류물질은 기준이 500 mg/L을 넘지 말아야 하는데 10.5 mg/L~139.0 mg/L정도로 기준에 1/4이하 수준으로 부적합 발생은 없었다.

황산이온은 기준 200 mg/L이하보다 낮은 2.50 mg/L~17.00 mg/L로 나타나 황성분에 의한 오염은 미약한 수준으로 나타났다. 탁도는 1도 이하로 대부분 기준 이내로 나타났으나 비온 후 채수하거나 우수기에 6건의 부적합이 발생하여 우수의 영향이 약수터에 바로 전달되는 것을 알 수 있었다. 기타 망간, 철, 수소이온농도, 맛, 냄새, 모두 기준에 적합한 수치로 나타났다.

3.3 미네랄 성분

본 조사에서 분석한 미네랄 항목은 Ca, Na, K, Mg 4가지로 미네랄 성분은 물의 맛과 관계가 있을 뿐만 아니라 성분의 많고 적음에 따라 장수와 단명의 관계가 있다는 것이 일반적으로

알려져 있다. 특정한 암석 성분의 용출로 특별한 맛을 내는 약수터를 특정한 병에 효험이 있다하여 전국적으로 유명하게 된 약수터가 산재되어 있다. 그러나 이들 유명약수터는 특정한 병에는 효험 있다고 하더라도 먹는물기준에 부적합 되는 경우가 많아 약수의 성분 규명이 우선 이루어지고 어느 병에 좋다는 기준 설정이 되어 있지 않아 아쉬운 점이 많다.

인체에 필요한 미네랄 성분의 대부분은 음식에서 섭취하고 있으며 물에서 섭취하는 양은 음식량에 비해 극히 적은 양으로 물맛을 나타내는 함량으로 많이 논의되고 있다. 물의 맛을 좋게 하는 성분으로 Ca, Na, K을 들 수 있고 맛을 나쁘게 하는 성분으로 Mg을 들 수 있는데 각 항목별 특성 및 결과에 대해 고찰해 보고자 한다.

3.3.1 Na(나트륨)

나트륨의 공급원은 주로 소금이며 음식이나 물을 통하여 인체에 공급된다. 나트륨은 세포액의 침투압을 조절하여 인체의 평형을 유지하고 체액의 알칼리성을 유지하는데 관여한다. 성인 1일 나트륨 필요량은 75~230 mg 정도로 극히 적은 양이 필요한 것으로 보고되어 있으며 정상생활을 하는 사람에게는 결핍이 거의 나타나지 않는다. 심한 운동 등 땀을 많이 흘리는 경우 소금을 섭취하여 나트륨을 우선 공급하는 사례가 있다.⁷⁾

Fig 4. 약수터별 Na 함유량을 나타내고 있는데 L 1.71 mg/L~N 12.62 mg/L로 하루 성인 필요량과 비교하면 낮은 수치임을 알 수 있다.

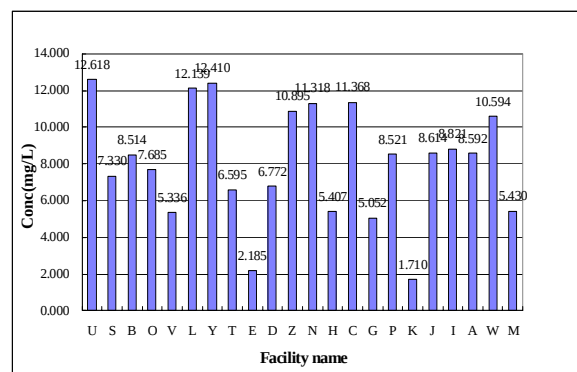


Fig 4. Na contents with facility.

3.3.2 Ca(칼슘)

칼슘은 인체에 가장 많은 무기질로서 성인 체중의 1.5~2 %정도를 차지하며 그중 99 %는 뼈와 치아에 존재한다. 나머지 1 %는 혈액, 세포외액, 근육과 기타조직에 존재하여 혈액응고, 근육 수축이완, 심장박동, 신경의 흥분과 자극 전달, 효소의 활성화 등 중요한 생리작용을 한다.

칼슘의 결핍은 어린이 성장지연, 구루병, 골연화증, 골다공증 등 뼈 질환 발병위험이 높고 고혈압 등 성인병에 관여하는 것으로 계속 연구되어지고 있다.

Table. 4는 미네랄 하루소요량⁸⁾을 나타내고 있는데 칼슘의 하루 소요량은 600~700 mg으로 대부분 음식에서 섭취하며 음용하는 물에서의 영향은 함유량이 적어 인체의 영향은 미미하다.

Table. 4 Daily allowance of minerals (adult)

Mineral	Daily allowance	Maximum permissible daily dose
Ca	600~700 mg	2,500 mg
Mg	240~320 mg	650~700 mg
K	2,000 mg	-

칼슘을 과량 섭취할 경우 신장결석, 고칼슘혈증, 신장 기능 부전 등의 결핍증이 나타나므로 주의하여야 한다.

Fig 5는 약수터별 칼슘 함유량을 나타내고 있는데 칼슘량으로 보면 하루 1리터 이상의 약수를 마신다고 하더라도 각 약수터 평균량이 L 2.33~B 46.488 mg/L로 나타나 칼슘량으로는 낮은 함유량을 보여주고 있다.

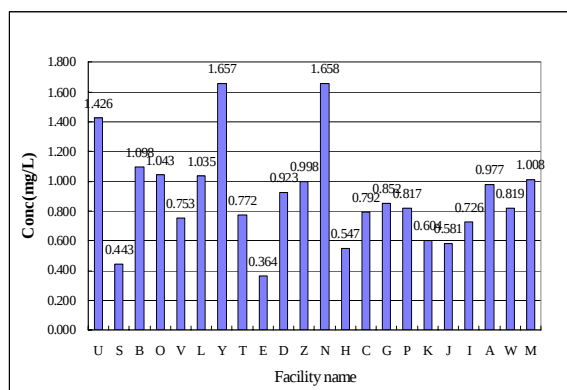


Fig 5. Ca contents with facility.

3.3.3 Mg(마그네슘)

마그네슘은 인체에 함유된 무기물질 중 4번째로 풍부하며 70 Kg 성인 기준 24~25 g 정도로 60 %가 뼈에 존재하고 있다. 마그네슘은 300종 이상의 효소작용을 활성화시키며, 칼슘과 함께 근육의 수축에도 관여한다. 칼슘과는 상관관계가 많아 칼슘과다 섭취로 마그네슘이 결핍되면 부정맥, 동맥경화, 심근경색, 혈중 칼슘농도 저하, 신경계 과다흥분, 발작증 등으로 이어질 수 있다.

Table. 4에서 성인 1일 240~320 mg의 소요량을 보여주고 있는데 Fig 6에서 살펴보면 L 0.508~J 6.173 mg/L로 나타나 약수터 전체적으로는 마그네슘 함유량이 극히 낮은 것으로 나타났다.

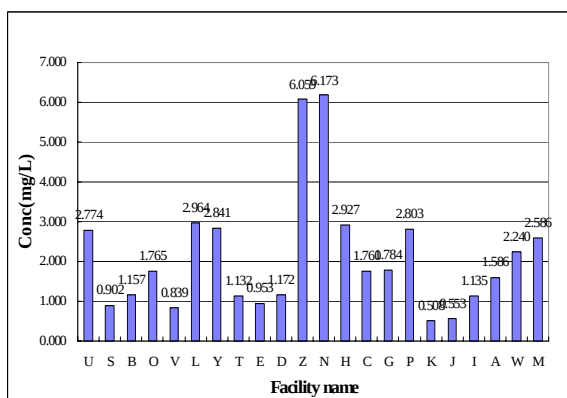


Fig 6. Mg contents with facility.

3.3.4 K(칼륨)

칼륨은 인체에서 세포내외의 이온강도를 조절하는 기능으로 에너지 대사, 세포막의 운반 작용, 나트륨과 상호작용을 통한 신경계의 자극 전도, 골격근의 수축 이완, 혈압의 유지, 산알카리 평형 등 생리적 중요 기능을 담당한다.

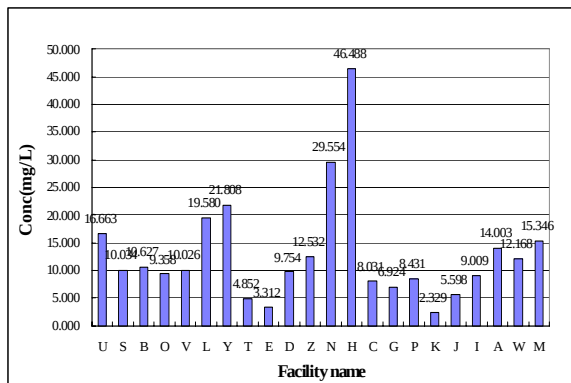


Fig 7. K contents with facility.

정상적인 상황에서의 결핍증은 문제가 되지 않고 만성설사, 이노제 과용에 의한 결핍증세로 무력감, 식욕결핍 등이 올수 있다. Fig 7에서 U 0.364~J 1.658 mg/L 나타나 일일 성인 필요량 2,000 mg에는 크게 미치지 못하는 결과를 나타냈다.

Table. 5는 약수터와 먹는샘물⁹⁾ 미네랄 평균을 나타내고 있는데 Mg(마그네슘)은 비슷한 수치를, 기타 항목은 약수터가 약간씩 낮게 나타나 지하수가 원료인 먹는샘물과 차이를 보였다. 결과적으로 약수터의 미네랄 성분은 음식에 함유된 미네랄 성분에 비하면 극히 낮은 함유량을 보여주고 있다.

Table. 5 Average mineral contents of natural water fountain and portable groundwater
Unit : mg/L

Section	Na	K	Mg	Ca
natural water fountain	8.087	0.904	2.14	13.019
portable groundwater	10.87	0.960	2.14	20.720

4. 결론

경기도 남부지역 22개 먹는물공동시설에 관한 수질실태 조사 연구의 결론은 다음과 같다.

1) 먹는물공동시설은 청결유지가 가장 중요한 관리방법이라는 것을 다시 확인 할 수 있었으며 유명한 약수터라도 언제든지 부적합이 발생할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

2) 22개 약수터 중 부적합이 발생하지 않은 약수터는 9개소이며, 13개 약수터에선 한번이상 부적합이 발생하였고, 일시적 현상의 부적합 빈도가 높다는 것을 보여 주었으며 부적합 항목 중 80. 5 %가 미생물에 의한 부적합으로 나타났다.

3) 우수기인 7월에 전체 부적합의 51.2 %가 발생하여 우수기의 특별 관리가 필요한 것으로 나타났고 우수기 약수터 위생관리 차원의 소독구를 설치하여 일시적 미생물 오염에 관한 대책이 필요한 것으로 나타났다.

4) 탁도 등 이화학적 항목의 부적합이 발생한 것은 우수에 의한 지표수 유입으로 약수에 직접 영향을 주고 있음을 보여 주었으며 우수기의 일시적 현상으로 판단되었다.

5) 유기물, 휘발성유기물질, 농약, 중금속 등 기타 항목의 경우 불검출이거나 낮은 수치를 나타냈다.

6) 미네랄은 음식에서 섭취하는 양이 대부분이고, 음용수에서 차지하는 미네랄 함량은 상대적으로 낮아 약수 미네랄 함량에 대한 논의는 불필요한 것으로 나타났다.

7) 미생물 부적합이 빈번하게 발생하는 것에 대한 대안으로 인체 유·무해 판별방법 개발이 필요한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 한정상, 지하수학 개론, 전영사, 14-31, 1983.
2. 김경애 등. 대한위생학회지, 제 22권 3호. 인천지역 약수터의 오염에 대한연구 35-55(2007)
3. 김인수 등, 한국환경위생학회지, 24권 제1호. 전남지역을 중심으로 약수 수질특성에 관한 연구 87-97(1998)
4. 먹는물공동시설 관리요령. 환경부훈령 제 800호(2008.9.25)
5. 먹는물수질공정시험기준. 환경부고시 제2008-41호('08.2. 27 개정)
6. 환경부. 먹는물 수질기준 관리항목 참고자료 (2004. 12)
7. 한국인 영양권장량(제7차개정판). 한국영양학회 172-177
8. 혈액을 맑게하는 식품영양 사전(2007). 구라사와 다다히로. 92. 중앙생활사
9. 김세광 외. 먹는샘물 중 미네랄 성분 조사연구. 141-149. 경기도보건환경연구원보 21호 (2008)

경안천유역 비점오염 유출특성 연구

민윤기, 김요용, 성연국, 김종성, 신형순
총량조사팀

Characteristics of Non-point pollutant loading from Gyeongan watershed by SWAT

Yoon-Ki Min, Yo-Yong Kim, Yeon-Gook Sung, Jong-sung Kim, Hyung-Soon Shin
Watershed Research Team

Abstract : A modelling program called SWAT(Soil and Water Assessment Tool) developed by USDA was applied to Gyeongan watershed. It was calibrated and validated using Gyeongan water level station data and Korea TMDL water quality monitoring data(2005~2009). The model efficiency of flow ranged good in comparison between observed and simulated data. It ranged very good to fair in water quality data. The results of non-point pollutant loads estimation as 3 case storm events. The major sub-basin in terms of T-N and T-P yield were sub-basin 36, 65 and 70.

Keywords : SWAT, Gyeongan, non-point pollutant

요약 : 현재의 유역관리는 필요수량 확보가 아닌 점 및 비점오염원의 정확한 관리방안이 중점과제이다. 이 중 비점오염원 관리는 점오염원 관리에 비하여 불확실성이 높다. 비점오염 관리를 위해 유역모델을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 본 연구에서는 SWAT 모델을 이용하여 경안천 유역의 비점오염 유출특성을 파악하고자 하였다. SWAT 모델의 검보정자료는 경안수위표의 일유량 자료와 경안B 총량단위유역의 수질 측정자료를 활용하였으며, 유량은 “Good”, SS 및 T-N은 “Very good” 그리고 T-P는 “fair”의 범위에서 검보정을 수행하였다. 2008~2009년의 강우일 중 저갈수기 10 mm/일 이하 및 이상 강우일과 우기시 강우일을 선정하여 경안천 유역의 T-N 및 T-P 유출량을 해석하였다. 이 중 오염총량관리의 기준이 되는 10 mm/일 강우조건에서의 비점오염물질 유출량 분석결과 소유역 36, 65 및 소유역 70지역이 T-N 및 T-P 유출량 및 단위면적당 오염물질 발생량이 많은 유역으로 나타났다.

주제어 : SWAT, 경안천, 비점오염물질

1. 서론

대부분의 도농복합도시는 짧은 기간 동안 집중개발을 통해 도시화를 이루었다. 개발을 통해 택지개발, 산업단지 조성 등 기존에 존재하지 않던 오염원이 많이 증가하여 유역관리를 위해 정확한 오염원관리가 필요하다.

현재는 필요수량 확보가 아닌 점 및 비점오염원의 정확한 산정을 포함한 유역관리방안이

중점과제이다. 점오염원 관리는 비교적 정확하게 이루어지고 있으나 비점오염원 관리는 현재 환경부에서 사용하는 원단위 방법만으로는 정확하게 파악하기 힘든 실정이며, 비점오염 관리를 위해 유역모델을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1,2)}.

유역모델은 적용지역과 모델의 복잡성, 계산시간에 따라 다양하게 구분할 수 있다. 대표적인 모델로는 AGNPS, GWLF, ANSWERS,

SWRRB, SWMM, HSPF, 그리고 SWAT 등이 있다. 위 모델 중 유역의 최적관리기법 및 오염총량관리 등의 목적을 위해 HSPF, BASINS와 SWAT을 많이 사용하고 있다^{1,3)}.

경안천은 남한강과 북한강에 비해 작은 유량으로 팔당호로 유입되거나 유입오염부하가 팔당호 수질에 미치는 영향이 큰 하천이다. 경안천 유역은 주거지, 도로, 공사장 등 불특정장소에서 다양한 경로로 배출되는 비점오염원에 의한 오염부하량이 매년 증가하고 있다. 팔당호의 경우 전체 BOD 배출량의 44.5%가 비점오염원에서 배출되며, 2020년에는 54.3%까지 증가할 것으로 예측하고 있다^{3,4)}.

비점오염원은 유역의 기상, 수문, 지형특성 등에 따라 시기별 변화가 매우 크다. 정량적인 평가를 위해서는 강우 및 비강우시 다양한 유역조건에 따른 유량·수질관측이 필요하나 여러 가지 여건(예산, 소요인력 등)상 실제관측이 많이 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 경안천 유역을 대상으로 SWAT 모델을 구축하고 이를 이용하여 다양한 강우조건에 따라 비점오염물질 배출량을 예측하였다. 소유역별로 배출되는 비점오염물질 유출특성을 파악하고 향후 비점오염 관리를 위한 정책의 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 대상유역

SWAT 모델을 이용한 비점오염 유출특성을 연구하기 위하여 한강제1지류이면서 강우량 및 수질자료가 충분한 경안천 유역을 연구대상지역으로 선정하였다. 경안천유역은 청미천 유역, 진위천 유역 및 탄천유역과 각각 경계를 이루고 있는 유역으로 유역면적이 561.0 km², 유로연장은 49.3 km이다.

경안천 유역은 환경부(2007)에서 제공하는 1:25,000 중분류 토지피복자료에 따르면 산림이 65.0%, 농경지 16.5% 및 시가화지역이 11.3%로 나타났다.(Table 1)

2.2. SWAT 모형

Table 1. Landuse characteristics of this study area

Land use	Urban area	Farm area	Forest	Grass field	Wet land	Etc.	Water
Area (km ²)	63.2	92.8	364.9	16.6	1.6	11.1	11.0
% area	11.3	16.5	65.0	3.0	0.3	2.0	2.0

SWAT(Soil & Water Assessment Tool) 모형은 대단위 유역에서 장기간에 걸친 다양한 종류의 토양과 토지이용, 토지관리 상태의 변화에 따른 물과 유사 및 농업화학물질의 거동을 예측하기 위하여 미국 농무성 농업연구소(USDA Agricultural Research Service)에서 개발하였다. SWAT은 준분포형 장기 강우-유출 모형으로 총 8개의 부 모형(수문, 기상, 토양침식, 토지피복과 식물성장, 영양염류 및 살충제, 토지관리, 하도추적, 수계모의)으로 구성되어 있다(Fig.1). 이 중 수문부분은 Fig. 2와 같은 원리를 이용하여 일유출량을 산정한다^{3,5,6)}.

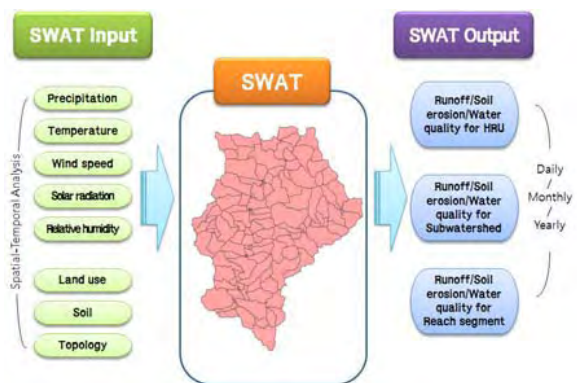


Fig. 1. Overview of the SWAT model⁵⁾.

SWAT 모형의 입력자료는 GIS를 통해 자동으로 구성되는 유역의 일반자료와 토양자료, 작물자료가 있고 수동입력을 통해 작성하는 기상, 하도추적, 농업관리, 지하수 등의 자료, 그리고 GIS와 수동입력을 병행하여 작성하는 소유역 자료로 이루어져 있다. 또한 출력자료는 토양도와 토지이용도를 중첩시켜 만든 수문단위별 출력자료와 유역경계에 의해 구분된 소유

역별 자료, 각 하도추적 구간별 결과 값이 있다.

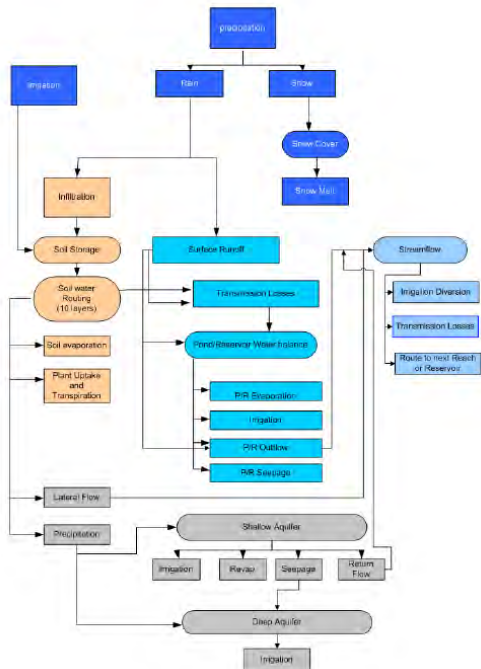


Fig. 2. Schematic of pathway available for water movement in SWAT^{7,8)}.

2.3. SWAT 모형 입력자료

2.3.1. 지형자료(GIS 입력자료)

SWAT 모형을 적용하기 위해 필요한 입력자료는 기상자료와 지형자료로 구분할 수 있다. 먼저 지형자료는 1:5,000 수치지도에서 주곡선, 계곡선 및 표고점을 추출하고 GIS 프로그램을 이용하여 공간해상도 30m×30m의 DEM을 작성하였다(Fig. 3). 하천망은 동일한 수치지도에서 하천중심선을 추출하여 구축하였다.

본 연구에서는 SWAT 모형의 자동경계추출(Automatic Delineation) 모듈을 이용하여 지형전처리과정을 수행하였다. 유역경계 추출은 국가공통표준유역도, 총량단위유역설정(안) 및 용인 및 광주시 총량관리기본계획의 세유역도를 기반으로 기존 하천을 최적으로 표현하는 임계면적을 설정하여 127개 소유역으로 구분하였다(Fig. 3).

토지이용자료는 환경부에서 제공하는 중대분류 토지피복분류도(1:25,000)와 농촌진흥청의

정밀토양도(1:25,000)를 SWAT에서 요구하는 형식의 토양속성값으로 변환하여 사용하였다(Fig. 4).

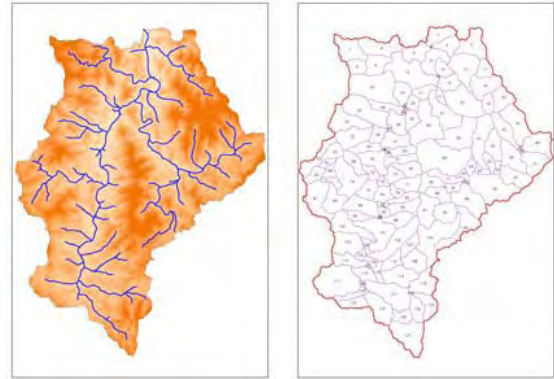
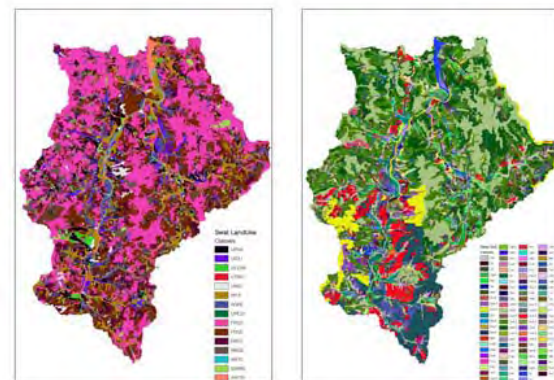


Fig. 3. Gyeongang-cheon watershed divided into 127 sub-basin.



(a) Landuse

(b) Soil

Fig. 4. Landuse and Soil distribution map at Gyeongang-cheon watershed.

2.3.2. 기상자료

본 연구에서는 기상청 수원기상대 관측자료를 이용하여 2005~2009년 동안의 일별 강우자료와 증발산량 산정을 위한 일별 최대 및 최소 기온, 풍속, 일사량 및 상대습도 자료를 dbf 파일형태로 작성하여 모델에 입력하였다.

2.3.3. 점오염원 자료

수질모의를 위한 점오염원 자료는 대상유역에서 운영중인 공공하수처리시설에 대한 방류량 자료를 이용하였다(Table 2). 각 하수처리시설별 방류량과 BOD, T-N 및 T-P의 수질자료를 SWAT 모형에서 요구하는 자료형태(Flow, OrgN,

OrgP, NH₃, NO₂, NO₃, MinP)로 변환하여 일 단위 배출부하량을 산정하였다.

Table 2. Public sewage treatment plant at Gyeongan basin

STP	Position	Capacity(m ³ /d)
Yongin	Sub-basin 101	48,000
Opo	Sub-basin 70	16,000
Maesan	Sub-basin 57	500
Docheok	Sub-basin 81	4,000
Gonjiam	Sub-basin 38	23,000
Gwangju	Sub-basin 21	25,000
Gyeongan	Sub-basin 15	40,000
Gwangdong	Sub-basin 4	2,250

2.4. 검 · 보정방법

모의결과의 안정화를 위해 2005~2007년을 준비기간으로, 2008년을 보정기간, 2009년을 검정기간으로 설정하였다. 유량검보정은 국토해양부에서 운영중인 경안수위표의 일유량자료를 이용하였으며, 수질측정항목은 국립환경과학원 한강물환경연구소에서 측정하는 경안B 지점의 8일간격 분석자료를 사용하였다.

SWAT 모형은 8개의 부모형 운영에 필요한 많은 매개변수를 조정해 주어야 한다. 본 연구에서는 많은 매개변수 중 하천 일유량 및 수질 예측에 필요한 변수를 선택하여 검 · 보정을 실시하였다. 먼저 민감도 분석을 통해 유량 및 수질 검 · 보정에 필요한 주요 매개변수를 먼저 선정하고, 선정한 매개변수를 대상으로 SWAT 모형에서 제공하는 자동보정기능을 사용하였다.

모텔 검 · 보정은 R_{eff}(Nash & Sutcliffe), % difference 와 실측값과 모의값의 단순비(O/S ratio)를 산정하여 검토하였다. Nash-Sutcliffe의 R_{eff}는 실측값과 모의값이 1:1라인을 얼마나 모사하는지를 나타낸다. 이 값이 1에 가까울수록 모델의 적합도가 높다는 것을 나타낸다⁹⁾. % difference는 실측값과 모의값을 수학적으로 비교하기 위한 통계값으로서 동일한 결과가 예상되는 반복되는 측정에 대한 신뢰성을 나타내는 지표이다. 모든 실측값과 모의값이 일치한다면 % difference는 0이 된다¹⁰⁾.

$$R_{eff} = 1 - \frac{\sum_i^n (Q_{obs,i} - Q_{pred,i})^2}{\sum_i^n (Q_{obs,i} - \overline{Q_{obs,i}})^2} \quad (1)$$

$$\% diff. = \frac{\left| \sum_i^n Q_{obs,i} - \sum_i^n Q_{pred,i} \right|}{\sum_i^n Q_{obs,i}} \times 100 \quad (2)$$

여기서, Q_{obs,i}는 i일에 관찰된 유량의 값, Q_{pred}은 i일에 예측된 모형 유량값, $\overline{Q_{obs}}$ 은 평균 관측값, n은 관측기간을 의미한다.

과거 10년 이상의 모델연구자료를 바탕으로 Donigian(2000)은 일반적인 모델효율의 범위와 신뢰구간을 Table 3과 같이 제시하였다¹¹⁾. 이범위를 참고로 하여 Fair 이상의 모의결과를 얻을 때까지 보정을 실시하였다.

Table 3. General simulation targets or tolerances for model application(daily time step)

	Very good	Good	Fair	Poor
% difference				
Water flow	<10	10~15	15~25	
Sediment	<20	20~30	30~45	
Nutrient	<15	15~25	25~35	
R _{eff}				
Water flow	0.90~0.80	0.80~0.70	0.70~0.60	0.60~0.50

3. 결과 및 고찰

3.1. 모델 검 · 보정

3.1.1 유량

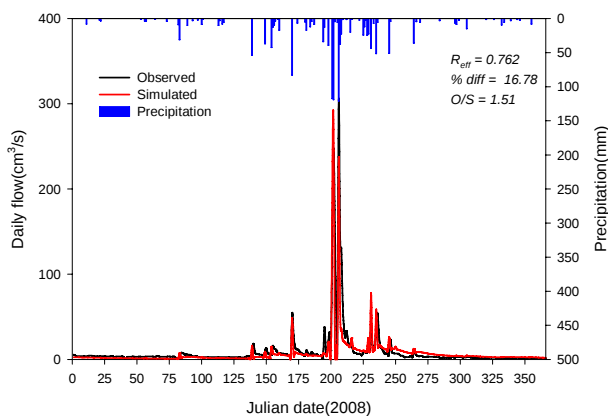
유량보정은 2008년 국토해양부에서 운영중인 경안수위표의 일유량자료를 사용하여 모델보정을 수행하였다.

먼저 유량보정을 위한 변수선정을 위해 SWAT 모형에서 제공하는 민감도분석을 실시하여 모델보정에 필요한 변수를 선정하였다. 민감도 분석결과 선정된 변수들은 Table 4에 나타내었다.

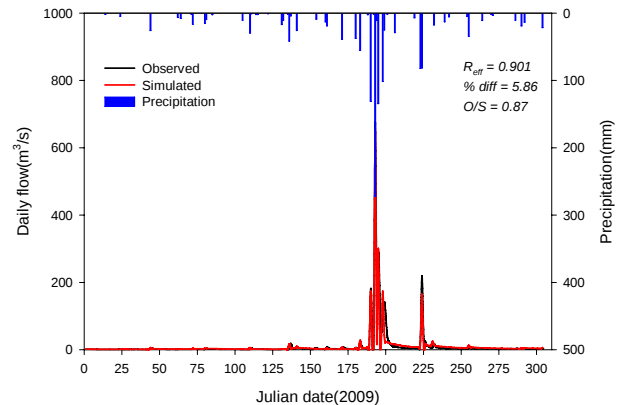
Table 4. List of parameters of water flow calibration of SWAT model^{7,8,12,13}

Variable name	Definition	Input file
ALPHA_BF	Baseflow Alpha factor	*.gw
CANMX	Maximum canopy storage	*.hru
CH-K(2)	Effective hydraulic conductivity in main channel alluvium	*.rte
CH-N(2)	Manning's "n" value for the main channel	*.rte
CN2	SCS Curve Number	*.mgt
EPCO	Plant uptake compensation factor	*.hru
ESCO	Soil evaporation compendation factor	*.hru
GW_DELAY	Groundwater delay time	*.gw
GW_REVAP	Groundwater "revap" coefficient	*.gw
GWQMN	Threshold depth of water in the shallow aquifer required for return flow to occur	*.gw
REVAPMN	Threshold depth of water in the shallow aquifer for "revap" to occur	*.gw
SOL_AWC	Available water capacity do	*.sol
SOL_K	Saturated hydraulic conductivity	*.sol

경안수위표 지점의 유량 검·보정결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모델적합성 평가를 위한 R_{eff} , % diff. 및 O/S ratio 산정결과, 보정기간(2008)은 R_{eff} 0.762, % difference 16.78, 그리고 O/S ratio는 1.51이었다. 검정기간(2009)에서는 R_{eff} 0.901, % difference 5.86, 그리고 O/S ratio는 0.87을 나타내었다. 유량 검·보정 결과 특정기간 과대모의 또는 과소모의 구간이 있기는 하였지만 전반적으로 실측값과 유사한 결과를 얻을 수 있었다.



(a) calibration



(b) validation

Fig. 5. Calibration and validation of SWAT hydrologic component.

3.1.2 수질

수질검·보정은 유량검보정 지점인 경안수위표 지점의 수질측정자료가 없어 경안B 총량단위유역의 2008~2009년 8일간격 측정자료를 이용하였다. 유량보정방법과 마찬가지로 민감도 분석을 실시하여 사용할 변수들을 미리 선정하였다(Table 5).

경안B 총량단위유역의 수질검·보정은 먼저 SS에 대한 검보정을 실시하고 그 후 T-N, T-P의 순서로 진행하였다. SWAT 모형에서의 영양물질 모의는 유사량에 의한 영양물질의 이동과 유출에 의한 기작으로 이루어져 있다. 따라서 T-N 및 T-P 보정전에 유사량에 대한 보정이 이루어져야 보다 정확한 영양물질에 대한 모의가 가능하다^{12,13}.

Fig. 6은 SS에 대한 모델 검·보정 결과이다. 보정기간(2008년)은 % difference 3.59, O/S ratio 1.18 이었으며 검정기간(2009년)의 % difference 16.81, O/S ratio 1.59로 검·보정기간 모두 “Very Good”의 범위에 있었다.

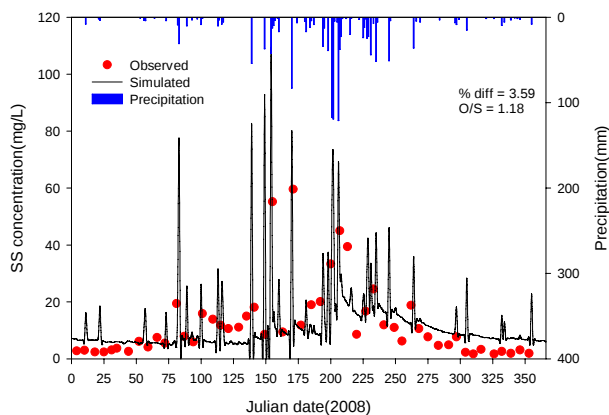
T-N에 대한 모델 검·보정 결과는 Fig. 7에 나타내었다. T-N의 경우 보정기간 % difference 및 O/S ratio는 10.65, 1.18 이었으며, 검정기간의 % difference와 O/S ratio는 5.51, 0.98로 “Very Good” 범위에 있었다.

T-P의 경우, 보정기간 % difference 32.04, 검

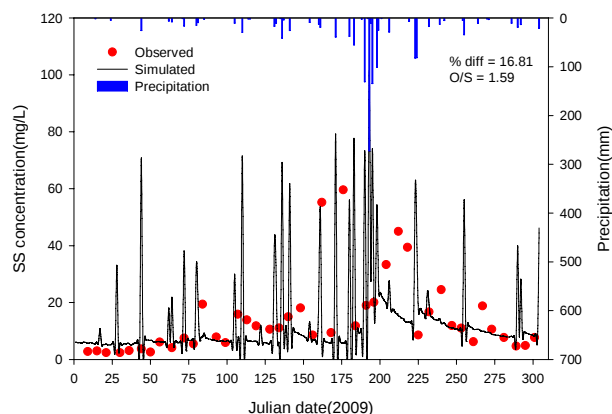
정기간 % difference 33.71로 “Fair”범위에 있었으나 O/S ratio가 각 0.94, 0.98로 실측값과 모의값이 거의 일치하는 경향을 얻을 수 있었다 (Fig. 8).

Table 5. List of parameters for water quality calibration of SWAT model^{7,8,12,13)}

Variable name	Definition	Input file
SPCON	Linear parameter for calculating the maximum amount of sediment that can be reentrained during channel sediment routing	*.bsn
SPEXP	Exponent parameter for calculating sediment reentrained in channel sediment routing	*.bsn
USLE_P	USLE equation support practice factor	*.mgt
CH_EROD	Channel erodability factor	*.rte
CH_COV	Channel cover factor	*.rte
PRF	Peak rate adjustment factor for sediment routing in the main channel	*.bsn
RS1	Local algalsettling rate in the reach at 20℃	*.swq
RS2	Benthic(sediment) source rate for dissolved phosphorous in the reach at 20℃	*.swq
RS3	Benthic source rate for NH ₄ -N in the reach at 20℃	*.swq
RS4	Rate coefficient for organic N settling in the reach at 20℃	*.swq
RS5	Organic phosphorous settling rate in the reach at 20℃	*.swq
BC1	Rate constant for biological oxidation of NH ₄ to NO ₂ in the reach at 20℃	*.swq
BC2	Rate constant for biological oxidation of NO ₂ to NO ₃ in the reach at 20℃	*.swq
BC3	Rate constant for hydrolysis of organic N to NH ₄ in the reach at 20℃	*.swq
BC4	Rate constant for mineralization of organic P to dissolved P in the reach at 20℃	*.swq

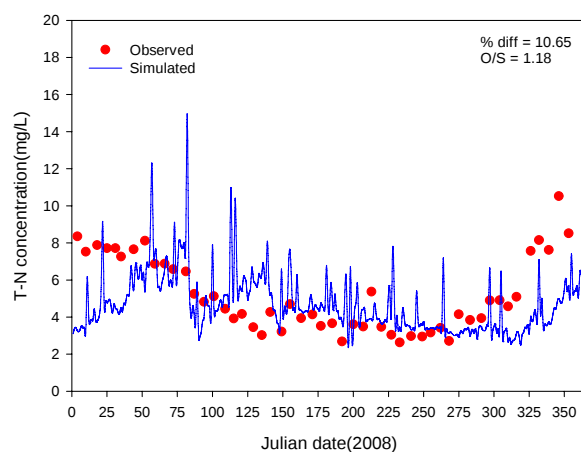


(a) calibration

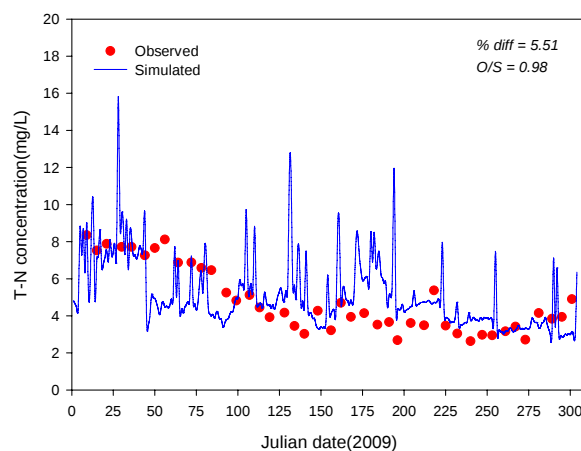


(b) validation

Fig. 6. Calibration and validation results for SS.

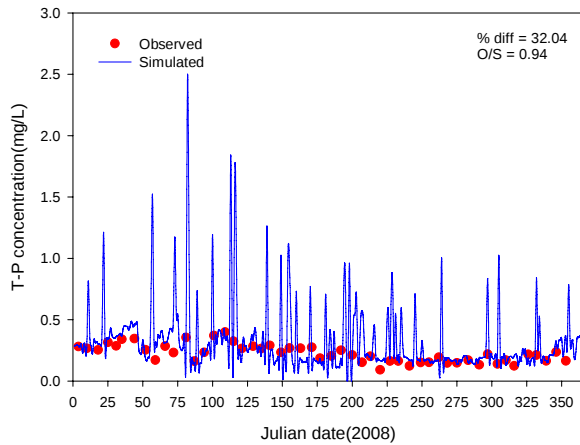


(a) calibration

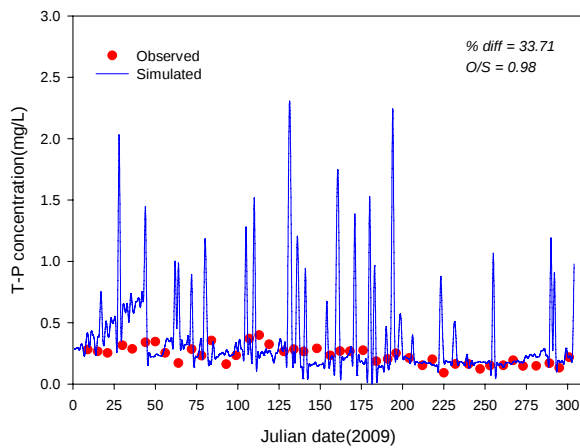


(b) validation

Fig. 7. Calibration and validation results for T-N.



(a) calibration



(b) validation

Fig. 8. Calibration and validation results for T-P.

3.3. 강우사상별 유출량 분석

3.3.1 강우량 분석

2005~2009.10월까지 수원기상대의 강우측정 자료를 정리하여 Table 6에 나타내었다. 년중 0.1 mm/일 이상의 강우일수는 년중 100~140일 이내이며, 오염총량관리제 중 토지계 비점오염 관리의 기준이 되는 10 mm/일 이상의 강우일수는 30~40일 정도이다.

본 연구에서는 2008~2009년 중 저갈수기에 해당하는 강우일(1st and 2nd event)과 여름 우기 시 강우일(3rd event)을 선정(Table 7)하여 경안천 유역에서 유출되는 비점오염물질량(T-N 및 T-P)을 산정하였다.

Table 6. Annual precipitation data

Year	Number of days				Annual total(mm)
	≥ 0.1mm	≥ 1mm	≥ 5mm	≥ 10mm	
2005	103	73	46	38	1427.6
2006	107	75	39	31	1362.7
2007	138	94	52	36	1325.0
2008	108	76	47	29	1342.9
2009 ¹⁾	69	53	38	31	1454.3

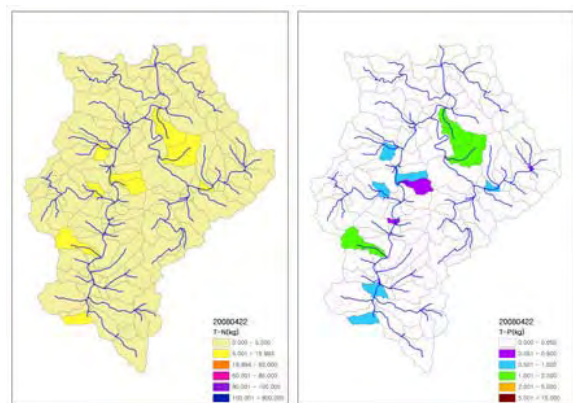
1)2009.10월말 현재자료임

Table 7. Description of runoff events

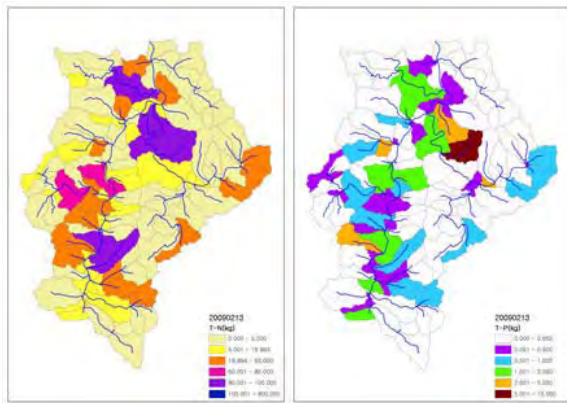
Storm event	Period	Antecedent rainfall(day)	Rainfall(mm)
1 st	2008.04.22	8	10.0
2 nd	2009.02.13	17	26.0
3 rd	2009.07.02	2	55.0

3.3.2 강우일별 비점오염물질 유출특성 분석

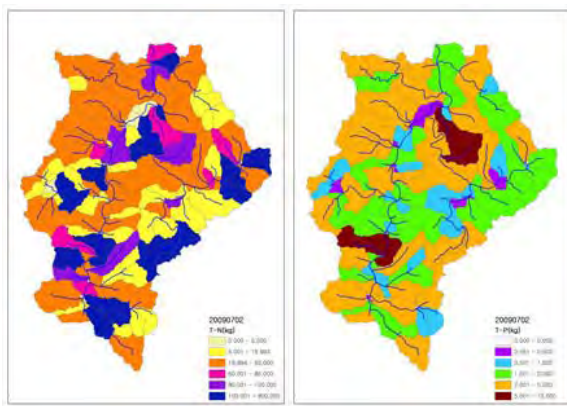
강우이벤트에 따른 소유역별 T-N 및 T-P 유출량을 Fig. 9에 나타내었다. 1st 이벤트의 경우 T-N 유출량은 135.3 kg/일, T-P 발생량은 10.0 kg/일이였다. 2nd 이벤트에서는 T-N 1,908.5 kg/일, T-P 50.6 kg/일이며 3rd 이벤트의 경우 T-N 6,359.9 kg/일, T-P 230.2 kg/일로 모의되었다.



(a) 1st storm event



(b) 2nd storm event



(c) 3rd storm event

Fig. 9. T-N and T-P daily load for storm events.

1st 이벤트의 경우 127개 소유역 중 T-N은 56개, T-P는 19개 소유역에서 오염물질이 발생하고 나머지 유역은 강우에 의한 유출이 일어나지 않았다. 2nd 및 3rd 이벤트의 T-N 발생은 거의 전유역에 걸쳐 일어났으며, T-P는 2nd 이벤트에서 68개 소유역, 3rd 이벤트에서는 전유역에 걸쳐 발생하였다.

선행강우일수가 충분히 길고 강우량이 10mm/일 이하이면 일부유역에서만 비점오염물질 유출이 발생하므로 이런 소유역을 대상으로 비점오염물질 관리지역을 선정하는 것이 비용 대비 효과가 높을 것으로 예상할 수 있다.

3.3.3 비점오염 관리대상 유역분석

경안천 유역 중 비점오염 관리대상 유역은 오염총량관리의 기준 강우량인 10 mm/일 강우 조건에서 오염물질(T-N, T-P) 발생량이 많은

유역과 단위면적당 유출량이 많은 유역이 서로 중첩되는 소유역으로 선정하였다.

강우 이벤트에 따른 소유역 T-N 및 T-P 유출량을 분석하여 유출량이 많은 소유역을 10개를 선정하여 Table 8~9에 나타내었다.

Table 8. Rank of sub-basin T-N yield for storm events

Rank	1 st (2008.04.22)		2 nd (2009.02.13)		3 rd (2009.07.02)	
	Sub basin	Yield (kg/day)	Sub basin	Yield (kg/day)	Sub basin	Yield (kg/day)
1	39	14.488	106	98.883	74	830.991
2	31	13.525	38	96.248	121	256.666
3	100	10.333	39	95.622	48	253.740
4	36	9.305	15	89.222	101	226.604
5	57	6.904	31	87.915	56	217.930
6	70	6.535	101	84.318	104	172.860
7	58	5.260	75	70.132	50	157.644
8	65	5.232	50	69.581	4	154.176
9	123	5.031	74	64.777	38	153.776
10	89	4.481	114	55.883	102	147.140

Table 9. Rank of sub-basin T-P yield for storm events

Rank	1 st (2008.04.22)		2 nd (2009.02.13)		3 rd (2009.07.02)	
	Sub basin	Yield (kg/day)	Sub basin	Yield (kg/day)	Sub basin	Yield (kg/day)
1	39	1.932	39	5.795	31	12.556
2	31	1.503	100	4.822	100	9.644
3	100	1.378	31	4.508	31	9.017
4	115	0.928	36	2.127	101	5.270
5	36	0.798	65	2.069	36	4.785
6	123	0.671	57	1.973	57	4.603
7	57	0.658	115	1.857	38	4.425
8	70	0.613	101	1.757	23	4.271
9	65	0.608	70	1.634	115	4.022
10	58	0.405	58	1.619	65	4.015

Table 10 및 11은 강우이벤트별 오염물질 부하량(kg/ha)을 나타낸 것이다. Table 8~9의 발생량과 비교하여 보면 기준강우량 10 mm/일 강우조건에서 소유역 36, 70 및 65가 유역별 유출량 및 단위면적당 오염물질 부하량이 높은 유역임을 알 수 있었다.

소유역 36은 직리천 말단유역으로 유역면적 2.659 km²이며, 소유역 65는 곤지암천유역 중

상열미천 하류 ~ 신촌천 유입전 구간으로 유역 면적은 1.217 km²이다. 그리고 소유역 70은 오산천 유역 중하류지역으로 유역면적은 2.042 km²이다.

Table 10. Rank of sub-basin T-N load for strom events

Rank	1 st (2008.04.22)		2 nd (2009.02.13)		3 rd (2009.07.02)	
	Sub basin	Load (kg/ha)	Sub basin	Load (kg/ha)	Sub basin	Load (kg/ha)
1	111	0.151	45	0.337	17	1.101
2	49	0.092	111	0.305	49	0.970
3	89	0.073	49	0.276	74	0.898
4	29	0.068	89	0.257	111	0.784
5	73	0.057	75	0.253	81	0.581
6	65	0.043	84	0.180	89	0.578
7	36	0.035	93	0.156	27	0.503
8	70	0.032	73	0.145	93	0.433
9	116	0.026	113	0.141	73	0.426
10	57	0.021	29	0.141	34	0.421

Table 11. Rank of sub-basin T-P load for strom events

Rank	1 st (2008.04.22)		2 nd (2009.02.13)		3 rd (2009.07.02)	
	Sub basin	Load (kg/ha)	Sub basin	Load (kg/ha)	Sub basin	Load (kg/ha)
1	111	0.008	111	0.022	111	0.043
2	65	0.005	65	0.017	65	0.033
3	49	0.004	49	0.012	49	0.025
4	89	0.004	89	0.012	89	0.025
5	29	0.003	29	0.009	73	0.019
6	73	0.003	73	0.008	36	0.018
7	36	0.003	70	0.008	29	0.017
8	70	0.003	36	0.008	70	0.015
9	115	0.003	100	0.007	57	0.014
10	116	0.02	31	0.006	100	0.014

각 소유역별 주요 토지이용형태는 Table 12에 표시하였다. 소유역 36의 주요 토지이용형태는 산림, 시가화지역이며, 소유역 65는 시가화지역과 산림지역 순이었다. 소유역 70은 산림지역 비율이 가장 높으며 농업 및 시가화지역이 거의 비슷하게 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 경안천 유역에 대한 SWAT 모형을 구축하고 이를 이용하여 다양한 강우조건에 따른 비점오염물질 배출특성을 연구하고자 하였다.

Table 10. Landuse characteristics of each sub basin

Sub basin 36 : Jikri stream(2.66km²)

Land use	Urban area	Farm area	Forest	Grass field	Wet land	Water	Etc.
Area (km ²)	0.80	0.53	0.94	-	-	0.07	0.32
% area	30.11	19.99	35.23	-	-	2.62	12.05

Sub basin 65 : Gonjiam stream(1.22km²)

Land use	Urban area	Farm area	Forest	Grass field	Wet land	Water	Etc.
Area (km ²)	0.70	0.10	0.29	0.03	-	0.05	0.05
% area	57.26	8.52	24.11	2.15	-	3.79	4.16

Sub basin 70 : Osan stream(2.04km²)

Land use	Urban area	Farm area	Forest	Grass field	Wet land	Water	Etc.
Area (km ²)	0.42	0.44	0.98	0.10	-	0.06	0.04
% area	20.35	21.55	48.02	5.00	-	2.99	2.08

SWAT 모형은 2005~2007년 기간은 모델안정화 기간으로, 2008년은 보정 그리고 2009년은 검정기간으로 설정하여 수립하였다. 모델 검 · 보정 결과는 다음과 같다.

1. 유량 검보정은 경안수위표의 일유량자료를 이용하였으며 검 · 보정기간 모두 “Good” 범위를 나타내었다.
2. 수질 검보정은 SS, T-N 및 T-P에 대하여 경안B 총량단위유역의 8일간격 측정자료를 이용하여 실시하였다. 검 · 보정결과 SS 및 T-N은 “Very good”, 그리고 T-P는 “Fair”의 범위에서 검 · 보정이 이루어졌다.

강우조건별 비점오염 유출특성을 분석하기 위해 2008~2009년 저강수기 일강우 10 mm 이하 및 이상, 그리고 우기시 강우일을 선정하였다.

1st 강우조건(선행강우일수 8일, 강우량 10 mm/일)의 T-N 및 T-P 유출량은 135.3 kg/일, 10.0 kg/일 이었다.

2nd 강우조건(선행강우일 17일, 강우량 16.0 mm/일)에서는 T-N 유출량 1,908.5 kg/일, T-P 유출량 50.6 kg/일로 나타났다.

3rd 강우조건(선행강우일 2일, 강우량 55.0 mm/일)의 T-N 및 T-P 유출량은 6,359.9 kg/일, 230.2 kg/일 이었다.

오염총량관리의 기준이 되는 10 mm/일 강우 조건에서 T-N 및 T-P 유출량이 많은 소유역은 36(직리천유역), 65(곤지암천유역) 및 70(오산천유역) 소유역임을 알 수 있었다. 소유역별 주요 토지이용형태는 소유역 36은 산림지역(35.23 %) 및 시가화지역(30.11 %), 소유역 65는 시가화지역(57.26 %) 그리고 소유역 70은 산림지역(48.02 %), 농업지역(21.55 %) 및 시가화지역(20.35 %) 이었다.

참고문헌

1. 서동일, 김종성, 유경미 (2005). 토지피복지도를 이용한 비점오염물질 부하량 산정을 위한 SWAT 모형의 적용. 춘계학술연구발표회, 대한환경공학회, pp. 423-428.
2. 이용준, 박종윤, 박민지, 김성준 (2008). SWAT 모형을 이용한 미래 기후변화 및 토지이용 변화에 따른 안성천 유역 수문-수질 변화분석(1). 대한토목학회논문집 28(6B), pp. 653-663.
3. 장재호, 윤준경, 정광욱, 이새봄 (2009). BASINS/SWAT 모델을 이용한 경안천 유역의 오염 부하 배출 특성. 한국하천호수학회지 42(2), pp. 200-211.
4. 환경부 (2000). 팔당상수원 비점오염원 최적 관리방안 타당성 조사 및 기본계획 용역보

고서

5. 허성구, 전만식, 박상현, 김기성, 강성근, 옥용식, 임경재 (2008). 고랭지 농업의 작물별 객토량 변화에 따른 토양유실 저감 분석. 한국물환경학회지 24(2), pp. 185-194.
6. 김정곤, 손경호, 이상욱 (2006). 용담유역의 SWAT 모형을 이용한 수질 예측을 위한 민감도 분석. 춘계학술연구발표회, 대한환경공학회, pp. 465-471.
7. M. Winchell, R. Srinivasan, M. Di Luzio, J. Arnold (2008). ArcSWAT 2.1 Interface for SWAT 2005 User's Guide.
8. S.L. Neitsch, J.G. Arnold, J.R. Kiniry, R. Srinivasan, J.R. Williams (2004). Soil and Water Assessment Tool Input/Output File Documentation.
9. Nash, J.E. and J.V. Sutcliffe (1970). River flow forecasting through conceptual model, Journal of Hydrology 10(3), pp. 282-290.
10. ASCE (1993). ASCE task committee on definition of criteria for evaluation of watershed models, Criteria for Evaluation of Watershed Models, Irrigation Drainage Engineering 119(3), pp. 429-442.
11. Donigan Jr. A.S (2000). HSPF training workshop handbook and CD. Lecture #19. Calibration and validation Issues, Slide #L19-22, EPA Headquarters, Washington Information Center, 10-14 January 2000, Presented and prepared for U.S EPA, Office of Water, Office of Science and Technology, Washington D.C.
12. 김재휘 (2007). SWAT 모형을 이용한 수변 구역 구성에 따른 오염물질 유출특성, 청주대학교 석사학위논문.
13. 유혜은 (2007). SWAT 모형을 이용한 대청호 유역의 오염물질 유달을 산정, 청주대학교 석사학위논문.

경기북부지역 말라리아 매개모기의 지역별 특성에 관한 역학적 연구

박명기 · 박광희 · 방선재 · 권연옥 · 유경신 · 박성희 · 남수정 · 이정복
북부지원 미생물검사팀

Epidemiological Study of Regional Distribution of Anopheles Species in the North Branch of Gyeonggi-Do

Myung-Ki Park, Kwang-Hee Park, Seon-Jae Bang, Yeon-Ok Kwon,
Kyong-Shin Ryu, Sung-Hee Park, Soo-Jung Nam
Microbiological Inspection Team in North Branch

Abstract : Malaria is caused by infection with protozoan parasites belonging to the genus Plasmodium transmitted by female Anopheles species mosquitoes. A detailed knowledge of the distribution of the main Anopheles malaria vectors in Gyeonggibuk province should guide vector control strategies. In this study, female Anopheles species mosquitoes were collected to investigate Anopheles species population density, infection rate of *Plasmodium vivax* in Anopheles, and classification of Anopheles species. The high Anopheles densities were 40-77% in Paju and Yeoncheon on June-September. The infections of *Plasmodium vivax* in Anopheles were detected once a month on May-July in Paju. Anopheles species classified in Gyeonggibuk province were *An. lesteri*, *An. pullus*, *An. sinensis*, *An. kleini* and *An. belenrae*. Specially main Anopheles species in China and North Korea, *An. lesteri* was detected in the border DMZ. It revealed high possibility that the transmission of Malaria in Gyeonggibuk province correlates with the Anopheles species in North Korea.

Key Words : *Anopheles lesteri*, *Anopheles Pullus*, *Anopheles sinensis*, *Anopheles kleini*, *Anopheles belenrae*

요약 : 본 연구는 경기북부지역에서 모기를 채집하여, 얼룩날개모기 점유율, 얼룩날개모기 원충감염률, 얼룩날개모기종을 조사하였다. 얼룩날개모기 점유율은 파주, 연천 지역에서 6~9월에 40 ~ 77%의 높은 점유율을 나타냈으며, 원충 감염은 파주지역에서 3회 나타났다. 그리고 경기북부지역에서 서식하는 얼룩날개모기 5종(레스터얼룩날개모기, 잿빛얼룩날개모기, 중국얼룩날개모기, 클레인얼룩날개모기, 벨렌얼룩날개모기)을 분류하였으며, 특히 주목할 사항은 북한과 중국지역에서 주로 발생하는 레스터얼룩날개모기가 휴전선 접경 지역에서 발견되었는데 이는 우리나라의 말라리아 전파가 북한에 영향이 있음을 나타내는 지표라 할 수 있다.

주제어 : 점유율, 원충감염, 레스터얼룩날개모기, 잿빛얼룩날개모기, 중국얼룩날개모기, 클레인얼룩날개모기, 벨렌얼룩날개모기

1. 서 론

말라리아는 *Plasmodium* 속 원충이 적혈구와

간 세포내에 기생함으로써 발병되는 급성 열성 감염증으로 인체의 적혈구내에 기생하면서 적혈구가 파괴되어 주기적인 열발작, 빈혈, 비종대

등의 전형적인 증상을 나타내게 된다. 세계인구의 약 40%에 달하는 24억 인구가 말라리아 유행지역에 살고 있으며, 매년 약 3~5억의 말라리아 환자가 발생 그 중 100만 명 이상이 사망하고 있는 중요한 기생충 감염으로 세계보건기구(WHO)가 선정한 6대 열대병 중에서도 가장 중요한 질환으로 인정되고 있다.

사람의 말라리아는 5종이 있다. 전 세계적으로는 삼일열원충과 열대열원충이 95% 이상을 차지하고 있으며, 우리나라의 말라리아는 삼일열 원충(*Plasmodium vivax*) 감염에 의한¹⁾.

우리나라의 토착형 말라리아는 *P. vivax*에 의한 삼일열 말라리아로 유행률이 1950년대에는 발열 환자의 약 15% 정도였으며, 1960년대에는 유행 지역의 경우 41.5%에 달하였다. 이후 정부와 세계보건기구의 말라리아 박멸 프로그램으로 인하여 말라리아 감염은 지속적으로 감소하여 세계보건기구에서는 1979년 한국을 말라리아 발생지역에서 제외하였다⁽²⁾. 이후 해외 여행에 의한 유입형 말라리아 발생이 보고되고 있었다. 그러나 1993년 파주에서 해외 여행 경력이 없는 현역군인에서 삼일열 말라리아 감염이 보고된 이후⁽³⁾⁽⁴⁾ 중심으로 삼일열 말라리아에 감염된 군인 및 민간인의 환자의 발생수가 증가하였으나⁽⁵⁻⁸⁾, 2001년부터 적극적인 말라리아 예방활동으로 인하여 환자 발생은 지속적으로 감소하고 있다⁽⁹⁾.

환경적응력이 뛰어난 모기는 지구의 온난화와 산업화에 따른 기온상승과 환경변화로 인하여 모기 서식지가 다양해지면서 여름철은 물론 겨울철에도 모기의 발생과 흡혈활동으로 모기로 인한 피해가 계속 늘어나고 있어, 모기로 인한 질병들이 문제를 유발하는 빈도가 늘어날 것으로 예상된다.

이에 본 연구는 경기북부 지역을 중심으로 말라리아 매개모기인 얼룩날개모기 점유율, 얼룩날개모기 원충 감염률, 얼룩날개모기 종분류를 실시하여 말라리아의 역학적 특성을 파악하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 조사대상

2.1.1 기간

2009년 4월부터 10월까지 모기가 발생하는 시기에 성충 모기 채집하였다.

2.1.2 지역

경기북부 8개 시·군 중 위험지역인(2009 말라리아관리지침 기준) 파주시 4개 지점(교하, 탄현, 문산, 군내), 연천군 2개 지점(신서, 군남), 잠재위험지역인(2009 말라리아관리지침 기준) 고양시(덕양구), 의정부시(산곡), 양주시(백석), 포천시(신북), 동두천시(상패), 가평군(하) 각 1개 지점에서 총 12개 지점에 유문등을 설치하였다.

2.2 조사방법

2.2.1 유문등 설치

모기를 유인하여 흡입하기에 알맞도록 제작된 Nozawa형 유문등을 채집망을 제외한 유문 등 하단이 지상에서 약 1.5m되는 높이에 설치

주변에 논이 있고, 축사가 있는 경우 축사로부터 50m 이상 떨어진 가옥에 설치하고 적어도 2방향 이상이 개방된 장소의 처마나 적당한 장소의 비를 피할 수 있는 위치에 설치하였다.

2.2.2 얼룩날개모기 점유율

조사시작일인 4월 1일부터 10월 31일까지 기간 동안, 일몰 직전부터 일출 직후까지 매주 2회 채집하였으며, 채집된 모기를 클로로포름으로 마취하여 실체현미경하에서 분류, 동정하였다.

2.2.3 얼룩날개모기 원충감염률

채집된 모기 중 얼룩날개 암컷 모기를 대상으로 10마리씩 pooling하고, DNAzol을 이용하여 Et-OH precipitation을 통해 DNA 추출 후 PCR method로 삼일열말라리아 원충 유전자의 증폭을 통하여 진단하였다. Primer는 삼일열말

라리아원충의 MSP(Merozoite Surface Protein)-1 gene의 polymorphism을 나타내는 부위를 조사할 수 있는 것을 사용하였다.

Table 1. PCR condition for detecting *P. vivax*

1 step
Pre-denature : 95℃ - 5 min
denature : 94℃ - 30sec
: 60℃ - 1min
: 72℃ - 1min = 30 cycle
Final extension : 72℃ - 5min
2 step
Pre-denature : 95℃ - 5 min
denature : 92℃ - 20sec
: 58℃ - 20sec
: 72℃ - 20sec = 30 cycle
Final extension : 72℃ - 5min

2.2.4 얼룩날개모기 종분류

채집된 성충 모기 중 모기다리를 검체로 하여 DNA 추출 후 PCR methods로 유전자를 증폭하여 얼룩날개모기종을 분류하였다.

Table 2. PCR condition for classifying female mosquitoes

species	PCR product size	amplifying cycle	reaction temp.	reaction time
<i>Sinensis</i> <i>Lesteri</i> <i>Pullus</i> <i>Belenrae</i>	500 400 240 150	1 cycle	94 ℃	10 min
		35 cycle	94 ℃	30 sec
			60 ℃	1 min
			72 ℃	1 min
		1 cycle	72 ℃ 4 ℃	5 min holding
<i>Kleini</i>	200	1 cycle	94 ℃	10 min
		35 cycle	92 ℃	30 sec
			50 ℃	1 min
			72 ℃	1 min
		1 cycle	72 ℃ 4 ℃	5 min holding

3. 결과 및 고찰

3.1 얼룩날개모기 점유율

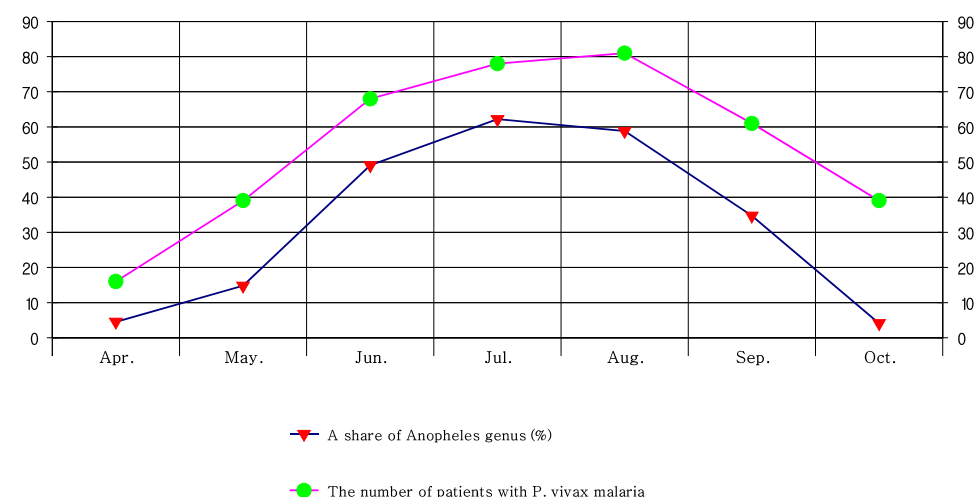
경기북부지역 12개 지점에서 채집한 모기 중 말라리아의 감염원인 얼룩날개모기 암컷의 밀도를 조사하였다. 그 결과 4월 4주에 파주시 지역에서 처음 얼룩날개모기가 채집된 이후 지역별 점유율은 5월 0% ~ 22.8%, 6월 7.2% ~ 74.1%, 7월 10.4% ~ 77.2%, 8월 16.4% ~ 66.0%, 9월 4.5% ~ 57.8%, 10월 0% ~ 5.5%로 나타났다. 이는 모기가 서식하기 적절한 온도에 접어드는 5월부터 전체 모기 개체수의 상승과 더불어 얼룩날개모기의 점유율도 동반상승하는 양상으로 나타났고, 특히 6월부터 9월까지 매개모기 점유율이 급격히 상승하였다. 그리고 온도 하강기인 10월에는 모기개체수의 하락과 함께 점유율 또한 하락 양상을 나타내었다. 또한 얼룩날개모기의 발생 밀도가 높아지는 하절기에 말라리아 환자의 발생도 상승하는 양상을 나타내고 있어, 얼룩날개모기 점유율이 환자 발생에 영향을 미치고 있음을 확인하였다.(Table 3)(fig 1.)

3.2 얼룩날개모기 원충감염률

말라리아는 단순히 얼룩날개모기의 암컷에 의해 감염되는 것이 아니라 말라리아원충에 감염된 얼룩날개모기의 암컷에 의해 전염되는 질병이다. 따라서 얼룩날개모기에 대한 말라리아 원충 감염 확인은 감염위험 시점 확인과 감염지역의 확인을 위한 필수 조사로써 효율적인 방역을 위해 꼭 필요한 과정이다. 이에 채집된 모기에서 말라리아 원충 감염률을 조사한 결과 파주시 지역, 특히 휴전선 인접지역에서 5월, 6월, 7월에 각 1회씩 검출 되었다. 이는 이 지역에서 말라리아 감염 확률이 높은 원인으로 추정되며, 우리나라의 말라리아 퇴치를 위해서는 이지역과 휴전선 접경지역에 대한 방역 강화 등이 선행되어야 할 것으로 생각된다.

Table 3. Total population and ratio of female mosquitoes collected from light traps

Site	April		May		June		July		August		September		October	
	number	ratio (%)	number	ratio (%)	number	ratio (%)	number	ratio (%)	number	ratio (%)	number	ratio (%)	number	ratio (%)
Paju	17	5.9	381	22.8	3,015	54.1	3,848	68.4	2,146	61.0	1,065	35.0	192	5.2
Yeoncheon	2	-	66	3.0	162	33.3	413	41.6	447	66.0	382	35.3	36	5.5
Goyang	17	-	23	4.3	429	8.9	57	77.2	89	60.7	83	57.8	18	5.5
Uijeongbu	4	-	22	9.1	69	7.2	96	10.4	56	26.8	57	49.1	2	-
Yangju	12	-	51	-	135	22.2	191	57.6	88	70.5	105	48.6	10	-
Pocheon	5	-	58	-	101	11.9	86	24.0	29	31.0	79	19.0	52	1.9
Dongducheon	25	-	8	-	69	20.1	161	38.5	218	40.8	487	31.6	44	2.3
Gapyeong	6	1.7	20	-	158	48.1	71	12.7	61	16.4	67	4.5	21	-


Fig. 1. Relationship between Anopheles genus and the number of patient with *P. vivax* malaria

3.3 얼룩날개모기 종분류

말라리아를 매개하는 모기는 통상 중국얼룩날개모기(*Anopheles sinensis*)로 통용되고 있으나 경기북부지역에서 서식하는 얼룩날개모기의 종을 확인하여 방역 등의 자료로 활용하고자 종분류를 실시하였다. 국내에 발견된 얼룩날개 모기 종은 현재 8종으로 한국얼룩날개모기(*Anopheles koreicus*), 레스터얼룩날개모기(*Anopheles lesteri*), 일본얼룩날개모기(*Anopheles*

lindesayi japonicus), 잿빛얼룩날개모기(*Anopheles pullus*), 중국얼룩날개모기(*Anopheles sinensis*), 가중국얼룩날개모기(*Anopheles sineroides*), 클레인얼룩날개모기(*Anopheles kleini*), 벨렌얼룩날개모기(*Anopheles belenrae*)이며, 이 중 중국얼룩날개모기(*Anopheles sinensis*), 레스터얼룩날개모기(*An. lesteri*), 잿빛얼룩날개모기(*An. pullus*), 클레인얼룩날개모기(*An. kleini*), 벨렌얼룩날개모기(*An. belenrae*) 총 5종을 확인하였다. 특이사항으로는 중국에서 강력한 전파모기이고, 북한에

서도 말라리아를 전파하는 주요 모기인 레스테 얼룩날개모기(*An. lesteri*)가 일부지역에서 나타난 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구는 2009년 4월부터 10월까지 경기북부지역에서 서식하는 말라리아 매개모기인 얼룩날개모기를 대상으로 채집된 모기에 대한 점유율, 원충감염률, 종에 대해 조사하였으며, 결과는 다음과 같다.

1. 경기북부지역의 파주, 연천, 고양, 의정부, 동두천, 양주, 포천, 가평에서 채집한 성충 모기 중 말라리아를 매개하는 얼룩날개모기의 지역별 점유율은 5월 0% ~ 22.8%, 6월 7.2% ~ 74.1%, 7월 10.4% ~ 77.2%, 8월 16.4% ~ 66.0%, 9월 4.5% ~ 57.8%, 10월 0% ~ 5.5%로 나타났다.
2. 얼룩날개모기 중 말라리아 원충 감염률은 파주 지역에서 5월, 6월, 7월에 각 1회씩 나타났다.
3. 경기북부지역에 서식하는 얼룩날개모기 종은 중국얼룩날개모기(*An. sinensis*), 레스테얼룩날개모기(*An. lesteri*), 잿빛얼룩날개모기(*An. pullus*), 클레인얼룩날개모기(*An. kleini*), 벨렌얼룩날개모기(*An. belenrrae*) 총 5종을 확인하였다.

참고문헌

1. 보건복지가족부. 2009 말라리아 관리지침(1), 보건복지가족부, 2009
2. Park JW, Klein TA, Lee HC, Pacha LA, Ryu

SH, Yeom JS, Moon SH, Kim TS, Chai JY, Oh MD, Choe KW. *Vivax malaria : a continuing health threat to the Republic of Korea Am J Trop Med Hg* 69:159-167, 2003

3. 채인호, 임건일, 윤성노, 오원일, 김선주, 채종일. 외국여행 경력이 없는 남자 환자에서 발병한 삼일열 말라리아 1예. 기생충학잡지 32:195-200, 1994
4. 고동훈, 김신수, 최병섭, 석웅, 김창훈, 조영기, 소병조, 김창수. 군내 삼일열 말라리아 반복 입원 환자 분석. 대한내과학회지 68:611-618, 2005
5. Chai, I.H., G.I. Lim, S.N. Yoon, W.I. Oh, S.J. Kim, J.Y. Chai. 1994. Occurrence of tertian malaria in a male patient who has never been abroad. *Kor J Parasitol* 32:195-200.
6. Kho, W.G, J.Y. JANG, S.T. Hong, H.W. Lee, W.J. Lee, and J.S. Lee. 1999. Border malaria character of reemerging vivax malaria in the Republic of Korea. *Kor J Parasitol* 37:71-76.
7. 송훈호, 오순옥, 김수호, 문상호, 김진봉, 윤종우, 구자룡, 홍경순, 이명구, 김동준, 신동훈, 강성하, 최문기, 이광학. 삼일열 말라리아 환자의 임상적 특징. 대한내과학회지 63:546-551, 2002
8. 이종수, 김동수, 이형우, 조신형, 인태숙, 김정환, 김미아, 김선미, 조해월. 국내 삼일열 말라리아 *circumsporozoite protein gene*의 지리적 다형성연구 : Pv210 type에 대한 진단용 단클론항체의 생산. 국립보건원보 38:116-124, 2001
9. 고동훈, 김신수, 최병섭, 석웅, 김창훈, 조영기, 소병조, 김창수. 군내 삼일열 말라리아 반복 입원 환자 분석. 대한내과학회지 68:611-618, 2005

여 백

유통 침출차의 유해물질에 관한 조사 연구

윤수정, 강정복, 조태석, 이인숙, 박민정, 이현호, 박정화, 김구환, 윤미혜
북부지원 식품분석팀

Safety assessment of heavy metals and benzo[a]pyrene in steeping tea

Su-Jung Yun, Jeung-Bok Kang, Tae-Suk Joe, In-Sook Lee, Min-Jung Park, Hyun-Ho Lee,
Jeong-Hwa Park, Gu-Hwan Kim, Mi-Hye Yoon
Food Analysis Team in North Branch

Abstract : Lead, cadmium and benzo[a]pyrene levels were measured in 82 steeping tea samples collected in Gyeonggi-do. The detection ranges of Pb, Cd and BaP were N.D.~0.32 mg/kg, N.D.~0.12 mg/kg, N.D.~15.42 µg/kg, respectively. Lead and cadmium levels were slightly high in teas made of roots. And as for BaP levels, teas made of roots and leaves were higher than the others. Measured by the countries of origin, heavy metal levels didn't show big differences between domestic and imported products. For BaP levels, imported products were all higher than domestic ones.

Key words : steeping tea, heavy metal, benzo[a]pyrene

요약 : 본 연구에서는 경기도 내 유통되고 있는 침출차의 안전성을 조사하기 위하여 82건의 침출차를 수거하여, 납, 카드뮴 및 벤조피렌의 오염실태를 조사하였다. 그 결과 납 N.D.~0.32 mg/kg, 카드뮴 N.D.~0.12 mg/kg, 벤조피렌 N.D.~15.42 µg/kg으로 나타났다. 중금속의 경우 국내 식품기준규격과 비교해 볼 때 비교적 안전한 것으로 나타났다(침출차 납 기준 5.0 mg/kg 이하, 액상차 카드뮴 기준 0.1 mg/kg 이하). 침출차에서 벤조피렌 검출량은 국내 건지황 및 숙지황의 벤조피렌 기준인 5.0 µg/kg과 비교해 볼 때 비교적 높은 수준이었다. 차의 원재료별로 살펴보면 중금속은 뿌리차에서 납 0.14 mg/kg, 카드뮴 0.04 mg/kg으로 비교적 높게 나타났다. 또한 벤조피렌에서는 잎차와 뿌리차에서 각각 3.39 µg/kg, 3.33 µg/kg으로 높은 수준으로 검출되었다. 식물에 존재하는 벤조피렌은 주위 환경에서 침착 등을 통해 오염된 것으로 추정된다. 침출차의 원산지별로 살펴보면 중금속은 국내산과 수입산에서 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 벤조피렌은 대부분 수입산에서 2.64 µg/kg의 벤조피렌이 검출되어, 국내산에서 0.47 µg/kg 농도로 검출된 것보다 높은 것으로 나타났다. 잎차와 뿌리차에서 그러한 특성이 두드러지게 나타났으며, 특히 중국산 잎차와 뿌리차에서 국내산에 비해 각각 29배, 6배 이상 높게 검출되어 벤조피렌 오염이 심각하였다. 이러한 결과는 중국 토양 및 대기의 벤조피렌 오염도가 높기 때문으로 추정된다. 향후 침출차의 안전성에 대한 더 많은 연구가 필요하며, 이러한 연구결과를 바탕으로 수입산 차에 대한 검사체계 구축 및 국내외 기준강화가 필요할 것으로 보인다.

주제어 : 침출차, 중금속, 벤조피렌

1. 서 론

차는 오랫동안 인류가 음용해 온 기호식품

중 하나이다. 식품공전¹⁾ 상에서는 차를 좁은 의미로는 동백나무과(Theaceae) 카멜리아 시넨시스(*Camellia sinensis*)의 잎을 가공한 것을 말

하며, 넓은 의미에서는 식물성 원료를 주원료로 하여 제조·가공한 것을 뜻하고 있다. 또한 넓은 의미에서의 차를 다시 침출차, 액상차, 고품차로 나누고 있다.

최근 웰빙 바람을 타고 건강에 좋은 침출차 소비량이 급격히 늘고 있으며, 이에 따라 차의 안전성에 대한 여러 연구가 진행되고 있다²⁻⁴⁾. 그러나 산업화에 따른 환경오염물질의 오염이 심각해지면서, 중금속 및 PAHs 등에 대한 노출위험성이 증가하고 있다. 이러한 물질들은 자연 환경 중에 잔류성이 높고 인체에 위험성이 커서, 전 세계적으로 지속적인 관심을 나타내고 있다⁵⁻⁷⁾. 그 중 납은 조혈계, 신경계, 신장, 소화기계 등에 독성을 나타내며, 카드뮴은 이파이이파이병, 신장장애, 암 발생 등을 일으킨다. 또한 벤조피렌은 다환방향족탄화수소(PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons)의 화합물 중 대표적인 독성물질로서 국제암연구소(IARC, International Agency for Research on Cancer)에서 Group 1으로 분류한 인체발암물질이다⁸⁾.

현재 우리나라에서는 침출차에서 타르색소, 납 및 32개의 잔류농약(잎차만 해당)에 대한 기준규격이 설정되어 있다¹⁾. 이러한 규제는 앞으로 더욱 엄격해질 것으로 보이며, 이에 따라 침출차의 유해물질에 대한 지속적인 모니터링이 필요하다. 본 연구에서는 경기도 내에 유통되고 있는 침출차에 대하여 납, 카드뮴, 벤조피렌 등의 오염도를 조사하여 식품의 기준·규격 설정에 필요한 자료를 축적하고, 소비자에게 구매에 필요한 정보를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석시료

2009년 2월부터 11월까지 경기도에서 유통되고 있는 침출차 82건을 분석하였다. 이중 국내산은 34건(41%), 중국산 40건(49%), 그 외 수입산 8건(10%)이었다. 이를 원료가 된 식물의

부위별로 분류해보았을 때 뿌리 9건(국내산 2, 수입산 7), 열매 25건(국내산 7, 수입산 18), 잎 23건(국내산 11, 수입산 12), 기타 25건(국내산 14, 수입산 11)이었다.

2.2. 시약 및 기기

중금속 시험에 사용된 납, 카드뮴 시약은 wako사 표준용액(1000 mg/kg)을 사용하였으며, 질산은 wako사 유해금속 측정용 시약을 사용하였다. Benzo[a]pyrene과 3-methylcholanthrene은 Sigma-Aldrich사 시약을 사용하였다. Acetonitrile, water, N,N-dimethylformamide, hexane은 HPLC 용을 사용하였다. 그 외 시약들은 특급시약을 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 납, 카드뮴 측정

납, 카드뮴 측정은 식품공전¹⁾에 준하여 시험하였다. 시료 10.0 g을 정밀히 달아 도가니에 취해 건조하여 탄화시킨 다음 450℃에서 10시간동안 회화시킨다. 회화가 끝나면 회분을 물로 적시고 염산 3 mL를 가하여 건조한 후, 0.5 N 질산을 가하여 가온해서 녹이고 여과한 다음 최종부피를 50 mL으로 한 액을 시험용액으로 하여 AAS-GF(Atomic Absorption Spectrophotometer with graphite furnace, Analytikjena, novAA400)를 이용하여 분석하였다. 분석조건은 Table 1.과 같다.

Table 1. Analytical conditions of the AAS-GF

Metal	Wavelength (nm)	Working range(μg/kg)	Correlation coefficient(r)
Pb	283.3	0-50	0.995
Cd	228.8	0-10	0.995

2.3.2. 벤조피렌 측정

Ledicia Rey-Salgueiro 등⁹⁾의 방법을 본 연구에 맞게 최적화하여 사용하였다. 시료 5.0 g을 정밀히 달아 10 μg/kg 농도의 내부표준물질

Table 2. Analytical conditions of HPLC/FLD

Model	DE/1200
Column	LC-PAH column (4.6 × 250 mm, 5 μm)
Solvent	80% acetonitrile
Flow rate	1.0 mL/min
Wavelength(Ex/Em)	294 nm / 404 nm
Oven temp.	35℃
Working range	1-10 μg/kg
Correlation coefficient(r)	0.999

(3-methylcholanthrene) 1 mL을 넣고, Hexane 20 mL에 20분간 초음파 추출한 후 여과한다. 이 여과액을 Hexane 10 mL을 이용하여 활성화시킨 sep-pak silica plus cartridge(Waters, U.S.A.)를 통과시켜 정제시킨다. Hexane 10 mL을 추가하여 소실을 막는다. 이 용출액을 진공농축(40℃)하여 1 mL의 acetonitrile로 용해 후 membrane filter(0.2 μm)로 여과하여 HPLC/FLD (Agilent, DE/1200)로 분석하였다. 분석조건은 Table 2.와 같다. 회수율 시험은 시료에 10 μg/kg 농도의 벤조피렌 표준용액과 내부표준물질을 1 mL spike한 후, 24시간동안 냉장 보관하여 시료 매질과 평형상태를 이루도록 한 후, 공시험과 함께 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 납 및 카드뮴

침출차 82건에 대하여 납을 분석한 결과, Fig. 1.과 같이 뿌리차에서 가장 높은 것으로 나타났다. 특히 수입산 뿌리차에서는 N.D.~0.32 mg Pb/kg의 농도로 검출되었으며, 나머지 시료

에서는 0.19 mg Pb/kg 이하만이 검출되었다.

수입된 뿌리차의 원산지는 모두 중국이었다. 식물의 중금속 오염은 대기오염, 토양오염, 농약 등 여러 가지 요인의 영향을 받는다. 그 중 뿌리식물의 경우는 특히 토양오염의 영향을 많이 받게 된다²⁾. 중국 토양의 중금속 오염으로 인하여 중국산 차에서 비교적 중금속이 높게 나온 것으로 추정된다(Table 3.). 중국은 납이 함유된 휘발유를 쓰고 있으며, 베이징의 경우 2000년부터 납이 들어있는 가솔린의 사용이 금지되었으므로 현재까지도 토양에 많은 양의 중금속이 잔류하고 있는 것으로 보인다¹⁰⁾. 그러나 모든 시료에서 식품공전상의 침출차의 납 기준인 5.0 mg/kg을 초과한 제품은 없어 대체로 안전한 것으로 판단된다.

카드뮴을 분석한 결과는 Fig. 2.와 같으며, 납과 마찬가지로 뿌리차에서 높은 것으로 나타났다. 뿌리차에서 N.D~0.12 mg/kg의 카드뮴이 검출되었으며 국내산과 수입산의 차이는 크게 보이지 않았다. 현재 우리나라에서는 침출차의 카드뮴 기준이 설정되어 있지 않다. 액상차의 카드뮴 기준인 0.1 mg/kg과 비교해 볼 때 1건을 제외하고는 기준을 벗어나지 않았다.

Table 3. Contents of Pb, Cd, BaP according to the origins of steeping tea

	Number of samples	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	BaP (μg/kg)
Korea	34	0.05	0.01	0.47
China	40	0.09	0.02	3.05
The other countries	8	0.03	0.01	0.55
Average		0.07	0.02	1.73

3.2. 벤조피렌

벤조피렌 검출 결과는 Fig. 3.과 같다. 벤조피렌은 수입산 제품 중 뿌리차와 잎차에서 1.36~10.56 $\mu\text{g/kg}$ 와 0.19~15.42 $\mu\text{g/kg}$ 의 농도로 각각 검출되었다. 원산지에 따라 중금속과 벤조피렌의 오염도를 보았을 때, 중국산 차가 다른 나라에서 생산된 차보다 오염도가 높았다 (Table 3.). 특히 오염도가 높은 잎차와 뿌리차에서 원산지별로 비교해 볼 때, 중국산에서 국내산에 비해 잎차에서는 최고 29배, 뿌리차에서는 최고 6배의 벤조피렌이 검출되었다(Table 4.).

벤조피렌은 주변 환경의 영향을 많이 받는 물질로, 고농도의 벤조피렌 검출은 차 생산지의 토양오염과 대기오염으로부터 비롯된 것으로 보인다. 대기를 통해 유입되는 벤조피렌은 주로 입자상 물질에 흡착되어 식물을 오염시키게 되며, 이러한 대기오염에 의해 2차적으로 수계 및 토양이 오염되게 된다^{11,12)}. 2002년 국립환경과학원에서 국내 35개 지점의 토양을 조사한 바에 따르면 벤조피렌이 N.D.~7.8 $\mu\text{g/kg}$ 이 검출되었다. 반면, 중국 내 토양에서는 Quan- Ying Cai 등¹³⁾에 따르면 N.D.~370 $\mu\text{g BaP/kg}$ 이 검출되었으며, Hao Rong 등¹⁴⁾에 따르면 N.D.~511.9 $\mu\text{g BaP/kg}$ 이 검출되었다. 이는 중국의 토양이 우리나라의 토양에 비해 벤조피렌 오염도가 심각하다는 증거로 본 연구의 결과와도 일치한다.

침출차에서는 벤조피렌 오염도를 조사한 연구가 전무한 실정이며, 국내외 기준도 설정되어 있지 않다. 현재 식품공전¹⁾에서는 식용유지류(2.0 $\mu\text{g/kg}$ 이하)와 숙지황 및 건지황(5.0 $\mu\text{g/kg}$ 이하)의 벤조피렌 기준이 설정되어 있으며, 현재 수산물에 대한 벤조피렌 기준 설정을 검토 중에 있다. 앞으로 벤조피렌에 대한 규제는 지속적으로 엄격해질 예정이다. 숙지황 및 건지황의 벤조피렌 기준인 5.0 $\mu\text{g/kg}$ 과 비교할 때 총 10건의 시료가 기준을 초과한 것으로 나타나 비교적 높은 수준의 벤조피렌이 검출되었다.

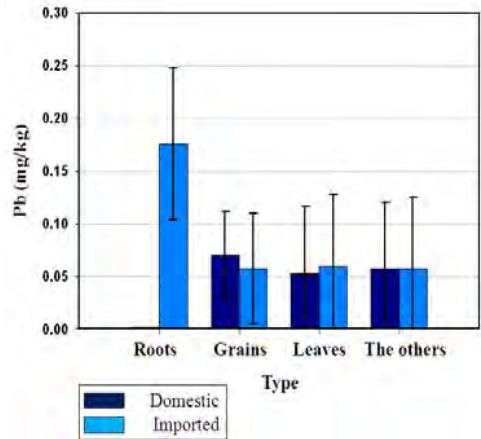


Fig. 1. Contents of Pb according to the types of steeping tea.

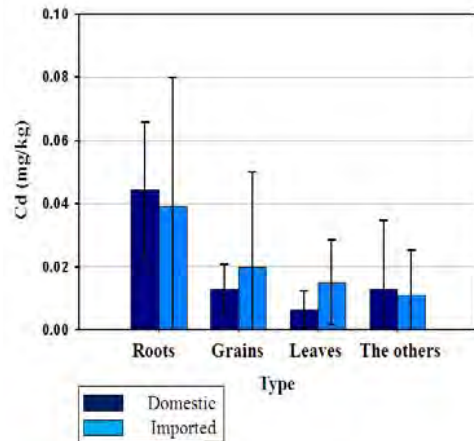


Fig. 2. Contents of Cd according to the types of steeping tea.

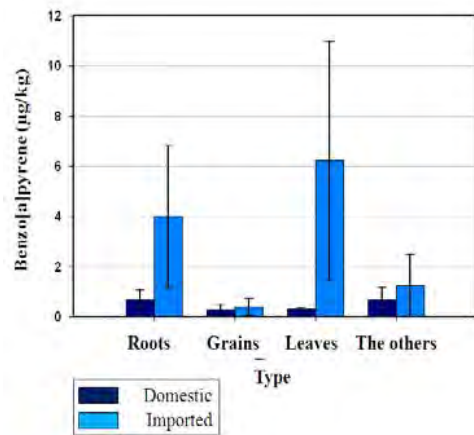


Fig. 3. Contents of Benzo[a]pyrene according to the types of steeping tea.

Table 4. Contents of BaP according to base materials

	Origin	Conc.(µg/kg)
Leaves	Korea	0.31
	China	8.98
	The other countries	0.70
Roots	Korea	0.68
	China	3.99

향후 침출차를 음용 시, 침출액으로 이행되는 벤조피렌에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

4. 결 론

1. 납은 N.D.~0.32 mg/kg의 농도로 검출되었으며, 카드뮴은 N.D.~0.12 mg/kg의 농도로 검출되었다. 중금속의 경우 국내 식품기준규격과 비교해 볼 때 비교적 안전한 것으로 나타났다(침출차 납 기준 5.0 mg/kg 이하, 액상차 카드뮴 기준 0.1 mg/kg 이하). 그러나 중국산 뿌리차에서 비교적 높은 농도로 나와 지속적인 관심이 요구된다.

2. 벤조피렌은 잎차와 뿌리차에서 고농도로 검출되었다. 특히 중국산 제품에서 높은 농도로 검출되어 주의가 요구된다. 이는 중국의 대기, 토양오염과 유관한 것으로 추정된다. 향후 침출차의 안전성에 대한 더 많은 연구가 필요할 것으로 보이며, 이러한 연구결과를 바탕으로 수입산 다류에 대한 검사체계 구축 및 국내의 기준강화가 필요할 것이다.

참고문헌

1. 식품의약품안전청 (2009). 식품공전.
2. Subbiah Seenivasan, Natarajan Manikandan, Narayanan Nair Muraleedharan and Rajagopal Selvasundaram (2008). Heavy metal content of black teas from south India. *Food control* **19**, pp. 746-749.
3. Guo Wang, Miao-Yu Su, Yan-Hui Chen, Fen-Fang Lin, Dan Luo and Shu-Fang Gao (2006). Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environment Pollution* **144**, pp. 127-135.
4. Wen-Yan Han, Fang-Jie Zhao, Yuan-Zhi Shi, Li-Feng Ma and Jian-Yun Ruan (2006). Scale and causes of lead contamination in Chinese tea. *Environmental Pollution* **139**, pp. 125-132.
5. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (1993). Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. WHO Technical Report Series 837, World Health Organization, Geneva.
6. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (2000). Safety Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. WHO Food Additives Series 44, World Health Organization, Geneva.
7. Y. F. Song, B.-M. Wilke, X. Y. song, P. Gong, Q.X. Zhou and G. F. Yang (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs), polychlorinated biphenyls(PCBs) and heavy metals(HMs) as well as their genotoxicity in soil after long-term wastewater irrigation. *Chemosphere* **65**, pp. 1859-1868.
8. 유승흠 외 105명 (2008). *예방의학*. 3판, 계축문화사, 서울.
9. Leticia Rey-Salgueiro, Elena Martínez -Carballo, Mercedes Sonia García -Falco'n and Jesu's Simal-Gándara (2008). Effects of a chemical

- company fire on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in plant foods. *Food Chemistry* **108**, pp. 347 - 353.
10. Yan-Ju Liu, Yong-Guan Zhu and Hui Ding (2007). Lead and cadmium in leaves of deciduous trees in Beijing, China: Development of a metal accumulation index (MAI). *Environmental Pollution* **145**, pp. 387-390.
 11. 김윤희, 윤은경, 이효민, 박경아, 전은아, 이철호, 최상윤, 임승택, 제금련, 최광식 (2004). 한국인의 모델식이에 대한 다환방향족탄화수소류(PAHs)의 인체노출량평가. *J. Fd Hyg. Safety* **19(4)**, pp. 176-184.
 12. I-Fang Mao, Chien-Nan Chen, Yi-Chang Lin and Mei-Lien Chen (2007). Airborne particle PM2.5/PM10 mass distribution and particle-bound PAH concentrations near a medical waste incinerator. *Atmospheric Environment* **41**, pp. 2467-2475.
 13. Quan-Ying Cai, Ce-Hui Mo, Yun-Hui Li, Qiao-Yun Zeng, Athanasios Katsoyiannis, Qi-Tang Wi and Jean-Francois Ferard (2007). Occurrence and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from vegetable fields of the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere* **68**, pp. 159-168.
 14. Hao Rong, Wan Hong-Fu, Song Yan-Tun, Jiang Hong and Peng Shao-Lin (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the southern subtropics, China. *Pedosphere* **17(5)**, pp. 673-680.

악취물질의 시설별 배출특성에 관한 조사연구

김창규 · 김병록 · 김진길 · 송희일 · 정병환 · 권경안 · 김구환 · 이정복
북부지원 대기화학팀

A Study on Emission Characteristics of Odor from Various Facilities

Chang-Gyu Kim, Byeong-Lok Kim, Jin-Guil Kim, Hee-Il Song, Byeong-Hwan Jeong, Gyung-Ahn Kwon,
Gu-Hwan Kim

Atmospheric Chemical Team of the north branch

Abstract : In this study, various facilities in north of Gyeonggi province were investigated in order to understand the emission characteristics and the contribution degree of odor was evaluated from the results. The analysis was conducted for 17 compounds including ammonia, sulfur compounds, TMA, aldehydes, VOCs.

In the result of the emission characteristics, the concentration of VOCs was quite high in the treating raw hides and skins facilities, the car-painting shop, and the dyeing & finishing textile facilities. Aldehydes were regarded as the key materials from the printing office and the asphalt mixing facilities. The emission concentration of odorous materials was very low in the washing facilities and sulfur compounds were detected in the RPF(Refuse Plastic Fuel) incinerations.

Generally the more the emission concentration was high, the more the level of contribution was large. Despite the high concentration of VOCs from some facilities, aldehydes was the most great contribution compounds. It was caused by the difference of the detection threshold.

The result of this study showed that VOCs and aldehydes were the major odorous compounds in most facilities.

Key Words : emission characteristics, contribution degree, detection threshold

요약 : 본 조사에서는 경기북부 지역에 소재하는 악취유발 사업장을 대상으로 다양한 악취물질의 배출특성을 파악하고자 하였다. 또한 그 결과를 토대로 개별악취물질의 기여도를 평가하였다.

악취물질의 배출특성을 조사한 결과 피혁가공시설, 자동차 도장시설 및 섬유가공시설에서는 VOCs의 배출농도가 높았으며, 인쇄 및 출판시설, 아스콘 제조시설에서는 알데하이드가 주요한 악취물질로 조사되었다. 또한 세탁시설에서는 대부분의 악취물질이 검출되지 않았으며, 일부 RPF 소각시설에서는 미량의 황화합물이 검출되었다.

개별악취물질의 기여도 평가에서는 배출농도가 높은 성분이 기여도가 큰 것으로 조사되었다. 그러나 피혁가공시설 및 섬유가공시설에서는 VOCs의 배출농도가 높았으나, 최소감지농도가 낮은 알데하이드 물질의 악취기여도가 큰 것으로 평가되었다.

연구결과 악취를 유발하는 주요 물질은 VOCs와 알데하이드 물질로 조사되었다.

주제어 : 악취배출특성, 악취기여도, 최소감지농도

1. 서론

악취는 자극성 있는 기체상태의 물질이 인간의 감각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로, 여러 가지 성분이 혼합된 상태로 존재하면서 쾌적한 정서생활과 나아가 건강에 피해를 줄 수 있는 물질이라 할 수 있다. 냄새를 유발하는 물질의 종류는 매우 다양하며, 과거 일본에서 조사한 바에 따르면 주요 악취물질만도 1,000여종에 이른다고 한다¹⁾. 일정한 냄새를 악취로 인식하는 데에는 사회·문화적인 특성과 개인적인 특성이 중요하게 작용하여 동일물질에 대해 개인별로 쾌·불쾌를 느끼는 정도에 차이가 있으며, 동일인의 경우에도 냄새를 맡는 빈도에 따라 차이가 있어 단기적으로는 좋은 냄새로 인식되더라도 장기적으로 노출되는 경우에는 악취로 여길 수도 있다. 즉, 악취물질은 인체에 직접적인 피해보다는 심리적 또는 정신적인 피해를 끼치기 때문에 소음·진동과 유사한 감각공해 물질이라고 할 수 있다. 사람에게 심리적·정신적 피해와 건강상의 피해를 감각오염의 한 형태라고 할 수 있다²⁾.

악취물질은 그 화학적인 구조의 차이로 인하여 고유한 특성을 띠게 되며, 악취물질의 생성과 그것이 미치는 영향은 매우 복잡하고 다양한 연관 관계가 있기에 아직도 악취에 대한 인과관계가 명확하게 밝혀지지 않는 상태이다. 또한 대기오염과 달리 악취는 계절적 변화에 따라 나타나는 피해정도가 다르며, 다양한 형태의 오염원에서 발생되기에 이를 관리하는 것이 쉽지 않다.

최근 생활수준의 향상으로 삶의 질에 대한 인식이 새롭게 부각되면서 과거에는 당연하게 받아들이던 생활 악취에도 민감하게 되면서 산업단지를 중심으로 악취 민원이 지속적으로 증가하는 것으로 조사되고 있다³⁻⁵⁾. 이에 따라 정부에서는 악취방지법을 제정하여 악취문제를 해결하고자 노력하고 있다.

특히 경기도에는 대규모 산업단지가 많은 한강 이남에 반월 및 시화국가산업단지 등 4곳이 관리지역으로 지정되어 지속적으로 악취문제를

관리하고 있다. 그러나 경기 북부지역은 축산시설, 섬유염색 및 가공시설, 음식물자원화시설 등 악취를 유발시키는 사업장이 곳곳에 산재되어 있어 이로 인한 악취 민원이 지속적으로 발생하고 있으나, 아직은 체계적인 관리가 어려운 현실이다⁶⁾. 때문에 이러한 악취문제를 해결하기 위한 관리대책의 마련이 시급하다고 할 수 있다.

현행 악취관리법에서는 악취의 규제는 복합악취를 원칙으로 하고 있다. 그러나 악취를 유발하는 원인물질은 매우 다양하며 순간적으로 발생하였다가도 이내 사라지는 특성을 가지기 때문에, 복합악취만으로는 악취발생의 원인 및 그 인과관계를 파악하기에는 한계가 있다. 최근 이러한 사회적인 필요에 따라 다양한 시설에서의 악취의 발생 원인과 그 인과관계를 파악하기 위한 연구가 진행되어 왔으나, 이와 관련한 기초 자료들이 아직까지는 부족한 실정이다⁷⁻⁸⁾.

따라서 악취발생의 원인물질을 좀 더 명확히 규명하고자 악취를 유발하는 다양한 시설에서 악취물질의 배출특성을 조사하고자 하였다. 그러나 수많은 악취 유발물질을 규명하기에는 많은 노력과 시간을 필요로 하기 때문에, 본 조사연구에서는 2008년도에 추가로 지정된 5종의 악취물질을 포함하여 현행 악취방지법에서 규제하고 있는 17종의 지정악취물질과 복합악취에 대해서 분석을 수행하였다. 그리고 그 결과를 토대로 각 시설별로 배출물질의 악취기여도를 평가하여 향후 다양한 시설의 효율적인 악취관리에 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 대상 시설의 선정 및 시료채취

본 조사에서는 경기 북부지역에 소재하고 있는 사업장을 대상으로 하였으며, 과거에 악취 민원이 발생하였거나 향후 악취 민원이 예상되는 사업장을 선정하였다. 또한 가능한 기존의 연구들에서 조사되었던 업종과의 중복을 피하

고자 하였으며, 2008년 추가로 지정된 VOCs의 배출이 예상되는 시설을 위주로 선정하였다. 대상시설을 시설별로 살펴보면 섬유가공시설, 출판 및 인쇄시설, 세탁시설, 자동차 도장시설, 폐혁가공시설, 기타 제조시설 등으로 구분할 수 있다.

특히 경기북부지역의 경우 섬유산업과 관련하여 많은 사업장이 곳곳에 산재해 있으며 이와 관련한 다양한 시설들이 끊임없이 민원의 대상이 되고 있는 실정이다. 따라서 섬유관련 업종에서는 다양한 섬유가공시설 중에서 대표적인 시설이라 할 수 있는 텐타(Tenter)시설과 소각시설로 나누어 조사하였고, 그 외에 기타 섬유가공시설을 추가로 선정하였다.

시료채취는 2009년 5월부터 9월까지 비교적

악취가 많이 발생하는 시기에 수행하였으며, 각 배출시설의 최종배출구 및 악취가 가장 심할 것으로 예상되는 부지경계선에서 채취를 병행하였다.

2.2. 분석방법

다양한 시설에서 배출되는 많은 악취물질을 모두 규명하기에는 많은 제약이 따르기 때문에, 본 조사에서는 현행 악취방지법에서 규제하고 있는 Ammonia, TMA, 황화합물(H_2S , MM, DMS, DMDS), 알데하이드(Acet-, Propion-, Butyr-, n-valer-, i-valer-), VOCs(MEK, MIBK, Toluene, i-Butyl acetate, Xylene, Styrene) 등 총 17종의 지정악취물질을 분석하였다.

Table 1. The information of target compounds

Category	Compound	Standard
Ammonia	Ammonia	
TMA	Trimethylamine(TMA)	Mixture solution (Wako, Japan)
Sulfur compounds	Hydrogen Sulfide, Methyl Mercaptan Dimethyl Sulfide, Dimethyl Disulfide	Gas mixture (KRISS, Korea)
Aldehyde	Acetaldehyde, Propionaldehyde n-butyraldehyde, n-valeraldehyde i-valeraldehyde	Mixture solution (Wako, Japan)
VOCs	Methyl Ethyl Ketone(MEK) Methyl Iso Butyl Ketone(MIBK), Toluene n-butylacetate, Xylene, Styrene	Gas mixture (KRISS, Korea)

Tabel 2. Experimental conditions for the sampling and analysis

Category	Sampling	Analysis
Ammonia	Boric acid solution Absorption(10 L/min, 5 min)	UV/VIS Spectrophotometer (Beckman, DU650)
TMA (Trimethylamine)	Sulfuric acid solution Absorption(10 L/min, 5 min)	SPME(Solid Phase Micro Extraction) GC/NPD (Varian CP3800)
Sulfur compound	AL+PE bag(10 L)	TD(Thermal Desorber) GC/PFPD (Varian CP3800)
Aldehyde	AL+PE bag(10 L) 2,4-DNPH cartridge	HPLC (Agilent 1100)
VOCs	AL+PE bag(10 L) Tenax tube Adsorption	TD(Thermal Desorber) GC/FID (Agilent 6890)

각 조사항목에 대한 분석방법은 악취공정시험방법을 기초로 하였으며⁹⁾, Table 2에 정리하였다. 분석시료는 암모니아, 황화합물, 알데하이드 그리고 VOCs 항목으로 나누어 분석을 수행하였다.

암모니아는 대상시료를 boric acid 용액에 흡수시킨 후 spectrophotometer를 사용하여 640 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 분석하였다. TMA는 sulfuric acid 용액에 흡수시킨 시료를 일정한 두께로 코팅된 SPME(고체상미량추출) fiber에 흡착시킨 후 GC로 주입하여 분석하였으며, 이 때 검출기는 NPD를 사용하였다. 황화합물은 (AL+PE) 시료채취주머니(10 L)에 최종 배출구에서 시료를 직접 포집하였다. 포집된 시료는 TD (Thermal Desorber)에 연결하여 저온(-15℃)농축 시킨 후, 이를 다시 고온(300℃)에서 열탈착하여 GC로 주입하였다. 검출기는 PFPD로 검출하였다. 알데하이드 분석에는 HPLC를 사용하였다. 시료채취주머니에 포집된 시료를 Ozone Scrubber & DNPH Cartridge에 통과시켜 이 때 생성된 DNPH 유도체를 Acetonitrile로 추출 후 HPLC를 이용하여 자외선 검출기(360 nm)로 분석하였다. 마지막으로 VOCs 항목은 Tenax로 채워진 고체흡착튜브를 사용하여 대상 시료를 채취하였으며, 흡착된 튜브를 TD에 연결하여 2단으로 열 탈착 시킨 후 이를 GC로 주입하여 FID로 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시설별 악취물질의 배출특성

섬유가공시설은 텐타시설, 소각시설, 기타 섬유가공시설로 나누어 조사를 수행하였다. 먼저 텐타시설을 살펴보면 악취물질의 배출농도는 다른 시설들에 비해 상대적으로 낮은 편이었으나 알데하이드, 암모니아, VOCs 등의 다양한 악취물질이 검출됨을 알 수 있었다(Fig. 1). 전체 악취물질 중에서 알데하이드 물질은 49.4%를 차지하고 있으며, 이 중 Acetaldehyde의 배출농도가 가장 높은 것으로 조사되었다. 그 외

VOCs 항목 중에서는 MEK, Toluene 그리고 Xylene 등이 검출되었다.

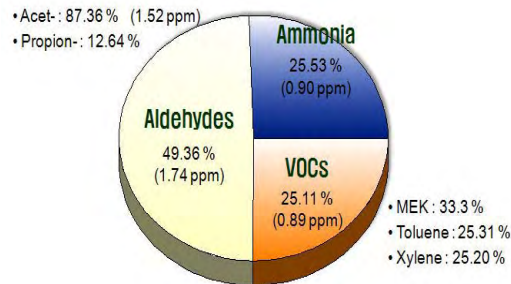


Fig. 1. The emission characteristic of tenter facilities.

온수 및 스팀 공급 등으로 주로 사용되는 소각시설은 실제 사용되는 소각원료의 성상에 따라 폐섬유와 폐목재 등을 사용하는 일반소각시설과 폐플라스틱고형원료 (Refuse Plastic Fuel, RPF)를 사용하는 RPF 소각시설로 나누어 조사하였다(Fig. 2). 분석 결과 암모니아 성분은 서로 비슷한 결과를 보이고 있으며, VOCs 물질은 100 ppb 미만으로 소량 검출되어 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 알데하이드 항목에서는 RPF 소각시설에 비해 일반소각시설의 배출농도가 상대적으로 높게 조사되었으며, 반면 황화합물은 일반소각시설에서는 불검출인 반면 RPF 소각시설에서는 일부 검출되는 결과를 보였다.

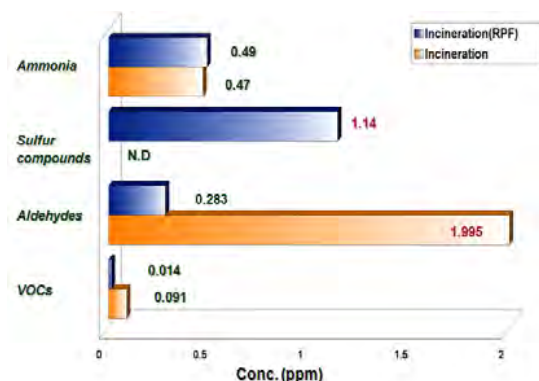


Fig. 2. A comparison between incinerations.

기타 섬유가공시설에서는 VOCs의 배출농도가 매우 높은 것으로 조사되었으며, 그 외 일

부 알데하이드 물질이 검출되었다. VOCs는 전체 악취물질의 94.6%를 차지하고 있으며, 이 중에는 특히 MEK (155 ppm) 및 Toluene (50 ppm)의 배출농도가 높은 것으로 조사되었는데, 이는 원단을 코팅하는 공정에서 사용되는 경화제 등의 약품에서 기인한 것으로 보인다. 또한 부지경계 지점의 결과에서도 MEK의 농도가 주변보다 상대적으로 높은 수치를 나타냈다. 알데하이드 물질 중에는 Butyraldehyde의 배출농도가 높은 것으로 조사되었다(Fig. 3).

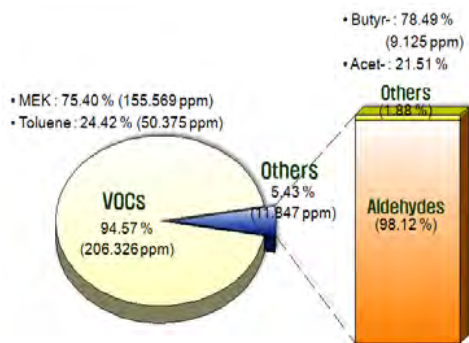


Fig. 3. The emission characteristic of a textile facility.

피혁가공시설에서는 배출되는 전체 악취물질의 87.6%가 VOCs 성분인 것으로 조사되었다(Fig. 4). 특히 Butyl acetate와 Toluene의 배출농도가 높은 것으로 확인되었는데, 이는 피혁가공시설의 도장작업에서 사용되는 염료 및 유기용제 등에서 기인한 것으로 판단된다. 그 밖에 알데하이드 성분 중에는 i-valer aldehyde가 일부 검출되었다.

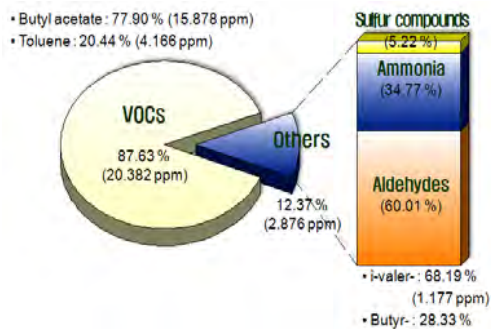


Fig. 4. The emission characteristic of treating raw hides facilities.

인쇄 및 출판시설에서는 알데하이드가 전체 배출물질의 89.5%를 차지하는 것으로 조사되었으며, 그 대부분은 Acetaldehyde인 것으로 확인되었다(Fig. 5). 그 외 VOCs 중에는 MEK, Toluene 그리고 Xylene 등이 일부 검출되었다.

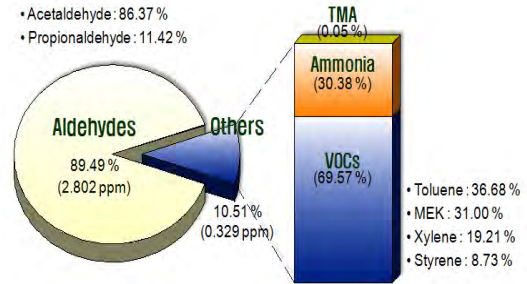


Fig. 5. The emission characteristic of a printing facilities.

자동차 도장시설에서는 악취물질의 대부분이 VOCs로 확인되었다(Fig. 6). VOCs의 주요 구성 성분은 Xylene, Butyl acetate인 것으로 조사되었으며, 이 또한 판금도장 공정에서 사용되는 경화제 및 유연제 등에서 기인한 것으로 볼 수 있다¹⁰⁾. 이 외에 Ammonia 및 알데하이드 물질이 일부 검출되었다.

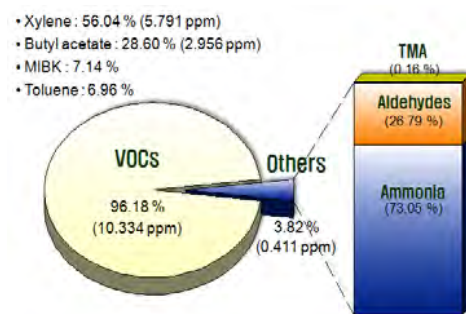


Fig. 6. The emission characteristic of a car-printing facilities.

아스콘 제조시설에서는 알데하이드가 주요 악취 성분이었으며, 그 외 VOCs 물질이 일부 검출되었다(Fig. 7). 알데하이드 성분 중에는 Acetaldehyde가 전체의 55.8%를 차지하고 있었으며, 그

다음으로는 Propionaldehyde 및 Butyraldehyde 등이 검출되었다. VOCs 중에는 Xylene, MEK 등이 검출되었다.

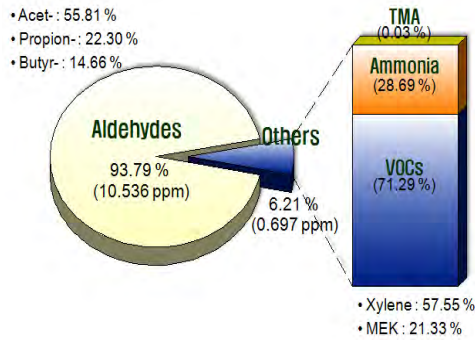


Fig. 7. The emission characteristic of a asphalt product facilities.

세탁시설의 경우 유기용제의 사용으로 인하여 VOCs의 배출이 예상되었다. 그러나 분석 결과 Toluene(14 ppb)만이 미량 검출되었으며, 대부분의 악취물질은 검출되지 않았다. 이는 세탁설비에 설치되어 있는 증기회수장치에 의해 휘발성 유기용제 성분이 회수되었기 때문인 것으로 조사되었다. 그 외 기타제조시설에서는 Toluene(570.3 ppm)이 다량 검출되었으며, Xylene (0.8 ppm), Styrene(0.3 ppm) 등이 검출되었다.

3.2. 배출구와 부지경계선의 악취물질의 비교

각 시설별 부지경계 지점의 분석결과에서는 모두 배출허용기준을 만족하는 수준의 조사결과를 보였다. 그러나 앞선 결과에서 알 수 있듯이 일부 시설에서는 특정 VOCs 성분의 배출농도가 상당히 높은 것으로 조사되었다. 특히 섬유가공시설에서는 MEK, 기타제조시설에서는 Toluene의 배출농도가 상당히 높은 것을 알 수

있는데, 부지경계 지점의 결과에서도 MEK는 0.18 ppm, Toluene은 0.4 ppm으로 다른 악취물질에 비해 현저히 높은 것으로 조사되었다.

3.3. 악취물질의 기여도 평가

악취물질의 배출특성 결과를 바탕으로 각 배출시설에서의 악취물질의 기여도를 조사하였다. 악취기여도는 이미 알려진 성분별 악취물질의 최소감지농도를 이용하였다²⁾. 악취예상농도는 악취물질의 농도로부터 악취농도(희석배율)을 예측한 값으로 측정된 악취물질의 농도를 해당물질의 최소감지농도로 나눈값을 말하며, 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$OC_{predict,i} = \frac{C_i}{THR_i}$$

C_i : 개별악취물질의 농도

THR_i : 개별악취물질의 최소감지농도

$OC_{predict,i}$: 개별악취물질의 악취예상농도

또한 결과에서 분석된 악취물질들이 전체 악취성분을 대표한다는 가정 하에 각 물질의 악취예상농도를 종합하여 개별악취물질이 전체 악취물질 중에서 차지하는 비율을 계산하여 악취기여도를 평가하였다^{6,11,12)}.

$$OC_i(\%) = \frac{OC_{predict,i}}{\sum_{i=1}^{17} OC_{predict,i}} \times 100$$

$OC_i(\%)$: 악취기여도

Tabel 3. The contribution degree of odor materials in sample gas

(Unit : %)

	Painting	Manufacture	Printing	Asphalt	Leather	Incineration	Textile	Tenter
Acet-aldehyde	2.77	0.00	75.85	22.48	0.30	92.31	3.89	85.30
Propion-aldehyde	0.69	0.00	10.03	8.98	0.00	5.40	0.00	12.35
Butyr-aldehyde	13.38	0.00	11.28	39.37	16.54	1.64	94.54	0.00
i-valer-aldehyde	21.45	0.00	2.51	29.09	59.71	0.00	0.00	0.00
MEK	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.08	1.10	0.08
Toluene	0.11	97.43	0.01	0.00	0.05	0.01	0.17	0.03
Butyl acetate	51.14	0.00	0.08	0.01	20.14	0.00	0.06	0.28
Xylene	8.02	1.24	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.25
Styrene	0.60	1.17	0.04	0.01	0.11	0.01	0.00	0.37
Others	1.84	0.15	0.17	0.03	3.15	0.56	0.24	1.34

Table 4. Major odorous materials in various facilities

	Emission materials	Contributonal materials
Tenter	Acetaldehyde, MEK	Acetaldehyde, Propionaldehyde
Incineration	Acetaldehyde, Propionaldehyde	Acetaldehyde, Propionaldehyde
Textile	MEK, Toluene	Butyraldehyde
Leather	Butyl acetate, Toluene	i-valeraldehyde, Butyraldehyde, Butyl acetate
Printing	Acetaldehyde, Propionaldehyde	Acetaldehyde
Car-Painting	Xylene, Butyl acetate	Butyl acetate, i-valeraldehyde
Asphalt	Acetaldehyde, Propionaldehyde	Butyraldehyde, i-valeraldehyde, Acetaldehyde
Manufacture	Toluene	Toluene

Table 3은 각 시설별 악취물질의 기여도를 정리한 것이다. 배출시설마다 서로 상이한 결과를 보이고 있으나, 대부분 알데하이드 및 VOCs의 악취기여도가 큰 것으로 조사되었다.

Table 4에는 각 배출시설의 주요 배출물질과 악취기여도가 높은 물질을 비교하여 정리하였다. 전반적으로 배출농도가 높은 물질의 악취기여도가 높은 것으로 조사되었다. 그러나 피혁가공시설과 기타섬유시설에서는 MEK, Toluene, Butyl acetate 등의 VOCs 배출농도가

현저히 높았음에도 불구하고, Butyr-aldehyde, i-valeraldehyde와 같은 알데하이드 성분의 악취에 관여하는 기여도가 더 큰 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 개별물질의 최소감지농도의 차이에서 기인한 것으로, 알데하이드 성분의 최소감지농도는 수 ppb 수준인데 반해, Toluene (0.9 ppm)과 MEK(0.44 ppm)의 최소감지농도는 알데하이드에 비해 상대적으로 월등히 높은 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 조사에서는 경기북부 지역에 소재하고 있는 사업장을 대상으로 악취발생의 원인을 파악하고자, 악취를 유발시키는 다양한 시설에서 배출특성을 조사하였다. 또한 그 결과를 토대로 배출시설별 주요 악취물질의 기여도를 평가하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 시설별 배출특성 조사결과 대부분의 시설에서 VOCs 및 알데하이드 물질이 주요 배출물질인 것으로 조사되었고, TMA 및 황화합물은 일부시설만 검출되는 것으로 확인되었다. 또한 특정 배출시설에서는 공정에서 사용되는 원료 및 약품으로 인하여 개별 VOC의 배출농도가 상대적으로 높은 결과를 보이기도 하였다.

2. 개별악취물질에 대한 기여도 평가에서는 VOCs 및 알데하이드가 악취기여도가 큰 원인 물질로 조사되었다. 전반적으로 알데하이드 물질은 낮은 배출농도에 비해 악취기여도가 큰 것으로 조사되었는데, 이는 알데하이드 물질의 낮은 최소감지농도에서 기인한 결과임을 알 수 있다.

3. 일부 제조시설에서는 특정 VOCs 물질이 다량으로 검출되었으며, 이로 인해 주변 부지경계 지점에서 이들 물질의 농도가 상대적으로 높은 것을 확인 할 수 있었다. 비록 조사에서는 배출허용기준(부지경계선)에 모두 만족하는 결과를 보여주었으나, 기상상태에 따라 농도가 일시적으로 증가할 경우에는 최소감지농도를 초과할 가능성은 높을 것으로 판단되었다.

4. 섬유가공시설, 텐타시설, 피혁가공시설 등의 복합악취 분석결과에서는 회석배수 3000배의 높은 수치를 보였으며, 분석 악취물질 중에서는 알데하이드와 VOCs의 기여도가 높은 것으로 평가되었다.

5. 참고문헌

1. 김기은·이혜경 공역(2004), 악취측정 및 제거, 아카데미서적.
2. 환경부(2007), 악취관리 업무편람.
3. 박강호, 김학웅, 조현선, 이갑상, 송기봉 (2005), 안산지역 악취물질특성(황계열 및 탄화수소류)과 인접지역 악취민원의 특성조사, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, pp. 143~145.
4. 오일환, 서정윤, 김태형(2008), 창원공단 주요 악취 민원 발생지역 주변 악취발생 현황조사 및 저감방안에 관한 연구, 한국환경과학회지, 17(5), pp. 525~535.
5. 조병렬, 조영민(2008), 충주시 악취발생원으로부터 배출되는 악취원인물질 특성 분석, 대한환경공학회지, 30(4), pp. 415~422.
6. 송희일, 변주형, 이강혁, 김진길, 임홍빈, 김종찬, 정연훈, 이수구(2006), 업종별 악취오염물질 분포특성 조사 연구(II), 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, pp. 302~304.
7. 이용기, 이기종, 우정식, 손진석(2003), 악취오염물질의 업종별 배출특성에 관한 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, pp. 413~414.
8. 안상영, 최성우(2005), 산업단지에서 배출되는 악취원인 물질의 규명, 한국환경과학회지, 14(1), pp. 81~89.
9. 국립환경과학원(2007), 악취공정시험방법.
10. 환경부(2005), 자동차 정비 도장시설 VOC 환경관리지침.
11. 유미선, 양성봉, 안정수(2002), 흡착열탈착장치와 GC/MS를 이용한 휘발성유기화합물의 분석과 악취원인성분의 예측, Analytical Science & Technology, 15(1), pp. 80~86.
12. 송복주, 정재은, 정승열, 지기원(2004), 음식물쓰레기처리설비의 악취성분에 관한 연구, 한국폐기물학회지, 21(2), p. 116.

경기북부지역 토지이용 형태에 따른 하천의 오염특성 평가

권상조 · 임흥빈 · 이강혁 · 박경수 · 정종필 · 김태열 · 이현진 · 정연훈 · 이정복
북부지원 수질화학팀

An Evaluation on Characteristics of Stream Water Quality on Land Use in the Northern
Geonggi Province

Sang-jo Kwon, Heung-Bin Im, Kang-Hyuck Lee, Keong-Su Park, Jong-Pil Jung, Tae-Yeul Kim,
Hyun-Jin Lee and Yeon-Hoon Jung
Water Chemistry Team in North Branch

Abstract : To evaluate the effect of land use on stream water quality, we investigated the type of land use for buffer zone that is 1km away from the study watershed using GIS and monitored the stream water quality based on data surveyed from March to September in 2009, and we examined correlation between land use and water quality indicators including BOD, COD, SS, TN and TP.

The results of analysing the type of land use show that the north Geonggi prov. has high rate of forest, wet paddy fields and dry paddy fields, and the ratio on industrial area, highway and the residential area varies depending on urbanization. The stream water quality was negatively correlated with occupation rate of forest which means tha higher percentage of forest is related to lower concentration. And the stream water quality was positively correlated with the occupational area of highway , residential and industrial area, especially, in the case of industrial area, Pearson correlations was more than 0.8. In this regard, lower occupational area of developed land including highway, industrial and residential area might be the major pollution sources there. This study also examined the characteristics of stream water quality as variation of the flow(CMS) using Z-score, standardized value.

Key word : Land use, Geonggi , stream, water quality, correlation

요약 : 경기 북부 지역의 11개 하천을 대상으로 토지이용형태가 하천 수질에 미치는 영향을 평가하기 위하여 유역으로부터 1km 떨어진 buffer zone에 대하여 토지이용형태를 GIS(Geographic Information System)를 이용하여 파악하였고 연구기간동안 대상하천의 수질조사를 통하여 토지이용형태와 하천 오염도의 상관관계를 분석하였다. 토지이용형태를 분석한 결과 산림, 논, 밭의 비율이 높게 나타났고 공장용지, 도로, 주거용지의 비율은 도시화 진행에 따라 다양하였다. 각 하천 유역의 토지이용형태와 수질 오염도와의 상관관계 분석 결과 산림의 토지점유율과 하천수질은 높은 음의 상관관계를 보임으로써 수질개선 요인은 점유율과 상관관계가 크게 나타났다. 반면 수질 오염 요인인 공장용지, 도로, 주거용지의 점유면적은 높은 양의 상관관계를 보였는데 특히 공장의 경우 0.8이상의 강한 양의 상관관계를 보였다. 또한 본 연구에서 유량과 수질항목에 표준화 방법을 적용하여 하천별 유량 변화에 따른 수질 변화 경향을 용이하게 볼 수 있었다.

주제어 : 토지이용, 경기북부, 하천, 수질, 상관관계

1. 서 론

하천유역에서 오염원은 크게 점오염원과 비점오염원으로 구분할 수 있다. 점오염원은 비교적 일정한 지점에서 일정한 양이 지속적으로 발생되면서 배출 기능만을 수행하나 강우시나 비강우시 배출량에 큰 변동이 없는 특성이 있다. 비점오염원은 배출기능과 정화능력의 양면성¹⁾을 지니고 있으나 도시, 농지, 산지 등 불명확한 배출지점에서 강수, 바람 등의 지표유출수를 통해 오염물질이 희석 확산되어 넓은 지역으로 유출되거나 직접 수계로 유입되는 특성을 지닌다.²⁾ 특히 비점오염원은 강우시 주로 유출되기 때문에 기상조건, 수리조건, 지리조건과 토지 이용특성에 따라 영향을 받고 수계에 미치는 영향이 크므로 총량관리를 위해 많은 연구자에 의해 연구되고 있으나 예측과 정량화가 매우 어려운 실정이다.³⁾

지금까지 연구된 주요 비점오염원을 살펴보면 농촌유역에서는 축산폐수, 농경지배수, 생활하수 등으로 시가와 근접할수록 상대적으로 많은 오염물질이 유입되는 것으로 나타났고⁴⁾ 도시지역에서는 불투수층 면적비율이 높아 표면유출이 증가되면서 오염물질이 강우초기에 배출되는 초기 유출현상이 두드러지는 것으로 보고되고 있다^{5,6)}. 한편 도시화가 진행되는 지역에서는 집수유역이 불투수성 표면으로 포장되어 자연하천이 직선형화 되고 또 해당유역 강수 외에 외부에서 공급되는 상수의 배출로 수량과 수질에 영향을 주는 것으로 보고되었다.

한편 자연계에서 오염부하는 자연현상과 맞물리면서 오염원별로 발생 및 배출 현상에 따라 서로 크게 다르게 나타나며 특히 비가 오는 날은 점오염원 부하에 추가로 유역의 면적 구성으로부터 흘러나오는 비점오염의 부하량이 더해지는데 우리나라에서 수질관리를 위해 시행되고 있는 오염총량관리계획의 총량 산정 체계는 유역의 실제 배출 특성을 왜곡시킬 수 있으며 소요된 노력과 비용에 비해 결과가 합리적이지 않을 수 있다는 우려가 제기 되고 있다.

수도권 녹지의 축으로 자리잡고 있는 경기

북부 지역은 높은 산림면적과 종다양성 등으로 청정한 수환경으로 보고되고^{6,7)} 있는 가평천 유역을 포함하고 있는 반면 북부지역의 산업계 오염원 시설은 90% 이상이 5종 규모의 영세, 소규모 시설이 운영되고 있어 산업계 부하량 산정에 제한이 되고 있다.⁸⁾ 이러한 다양한 토지이용형태를 바탕으로 본 연구에서는 하천에 미치는 영향력이 큰 하천으로부터 1km 떨어진 buffer zone을 대상으로 토지이용형태를 GIS(Geographic Information System)를 이용하여 파악하였고 그에 따른 하천 오염도와 상관관계를 분석함으로써 대상 하천유역의 오염특성을 평가하고자 하였다. 이를 바탕으로 한 유역의 배출특성은 총량관리 방안에 반영토록 하여 수질보호 및 관리를 위한 토지이용계획 수립에 기초를 제공하고자 한다.

2. 실험 및 방법

2.1. 연구대상유역

연구대상지역은 경기 북부지역에 위치한 11개 주요하천으로 가평천, 곡릉천, 문산천, 신천,



Fig. 1. Study areas and water quality monitoring sites

영평천, 왕숙천, 조종천, 중랑천, 포천천, 묵천천, 창릉천이다. 대상유역의 토지이용형태는 경기도에서 제공하는 2009년 5월에 제작 및 완성된 경기북부지역 연속지적도 database를 이용하

였고 GIS 프로그램인 Geomedia 6.1버전을 이용하여 하천주변 1km 떨어진 구역의 지목별 현황을 분석하였다.

2.2. 수질조사 및 분석

대상하천의 수질은 2009년 3월~9월의 연구기간동안 Fig. 1 과 같이 하천 하류유역 말단지점에서 채수하여 8일 간격으로 BOD, COD, SS, T-N, T-P, 유량을 모니터링 하였다. 이러한 수질조사는 본 팀에서 공정시험방법에 따라 직접 분석하거나 물환경연구소에서 분석된 자료를 경기도 물 정보 관리시스템인 경기물망을 통해 이용하였다.

수집된 자료는 통계용 프로그램인 SPSS (ver.12)를 이용하여 상관분석을 하였다. 상관분석은 두 변수 사이의 상관관계 정도를 수치적으로 표현하여 판단하는 분석이다. 상관계수(r)은 두 변수간의 상관관계의 강도를 나타내는 지표이며, -1에서 +1사이의 값을 갖는다. 음의 값의 경우는 둘 사이의 관계가 반대로 변하는 특성이 있음을 의미하며 양의 값은 비례하여 증가하는 경향을 나타낸다. p값은 유의 확률로서 ‘토지이용과 하천수의 오염도는 상관관계가 없음’을 나타내는 귀무가설의 기각치를 나타내

는 값이다. 이 값이 유의 수준 1% 내에 있으면 상관관계의 높은 신뢰성을 나타내는 것을 의미하고, 유의수준 5%내에 있으면 상관관계가 신뢰성 있음을 인정하는 수준이며, 5%보다 클 경우는 상관관계의 신뢰도가 낮은 것으로 판단하였다. 또 하천 수질의 특성 분석을 위해 단순 비교를 가능하게 하는 표준화 값을 이용하였다. 표준화값 Z는 변량 X에서 평균을 빼고 이것을 표준편차로 나누어 준 값으로 평균보다 클 때는 양(+)의 값으로, 평균보다 작을 때는 음(-)의 값으로 나타난다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토지이용현황

김 등⁹⁾ 기존의 많은 연구들이 토지이용의 점유면적과 점유율을 크게 차이를 두지 않고 분석하였으나 본 연구에서는 의미하는 바가 다른 것으로 판단되어 GIS를 이용하여 토지이용현황을 점유면적과 점유율로 구분하여 분석하였다. 이는 기존의 연구결과를 바탕으로 영향력이 강하다고 평가되는 하천 1km 반경 내의 토지이용을 대상으로 하였고 그 결과는 Table 1 과 같이 나타났다.

Table 1. The occupational areas (ha) and occupation rates of land use indicators (%) for the buffer zone

	Forest		Dry paddy fields		wet paddy fields		Industrial areas		Highways		Residential		total area
	Area	%	Area	%	Area	%	Area	%	Area	%	Area	%	Area
Gapyung chun	3700.3	66.5	447.4	8.0	458.9	8.3	0	0	99.1	1.8	161.4	2.9	5560.8
Gokrung chun	2122.4	46.1	584.4	12.7	721.0	15.7	0.157	0.003	159.1	3.5	201.5	4.4	4605.8
Munsan chun	2427.0	65.4	272.2	7.3	432.2	11.6	0	0	68.1	1.8	122.3	3.30	3712.4
Shinchun	2609.1	36.5	1021.1	14.3	1027.9	14.4	26.5	0.370	299.4	4.2	511.3	7.2	7146.7
Yeongpyung chun	2884.5	56.7	606.0	11.9	533.3	10.5	0	0	137.1	2.7	144.2	2.8	5088.3
Wangsuk chun	3243.2	44.9	867.7	12.0	940.9	13.0	13.8	0.190	341.8	4.7	481.6	6.7	7217.7
Jojung chun	4534.4	63.6	648.7	9.1	439.7	6.2	0	0	140.6	2.0	245.0	3.4	7132.7
Jungrang chun	955.2	35.3	210.1	7.8	240.6	8.9	12.7	0.470	244.9	9.0	550.8	20.3	2708.4
Pochun chun	2341.3	35.9	1155.0	17.7	1178.3	18.1	7.9	0.121	247.6	3.8	465.2	7.1	6525.2
Mukhyun chun	1042.0	53.2	149.5	7.6	172.8	8.8	13.2	0.671	75.9	3.9	131.0	6.7	1959.4
Changrung chun	1691.0	44.8	578.9	15.3	505.8	13.4	0	0	132.2	3.5	165.6	4.4	3772.5

3.2. 조사대상 유역 강우량 분포

조사대상 유역의 강우량 분포는 Fig. 2. 와 같이 7~8월 사이에 가장 높은 값을 나타내었고 조사 시기에 따른 하천유역별 차이는 크지 않았다.

3.3. 토지이용형태와 수질과의 상관관계

하천변 1km이내 유역의 토지이용이 하천수질과 관계가 크므로^{4,10)} 하천 수질과의 표와 같이 토지점유율 및 점유면적과 하천 수질과의 상관관계를 분석하기 위해 Pearson 상관계수를 구하였다. 그 결과 Table 1,2 와 같이 나타났는데 기존 연구에서 정화요인으로 알려져 있는 산림⁹⁾은 점유면적과 큰 상관관계를 보이지 않았으나 점유율과는 높은 음의 상관관계를 보였다. 반면 오염요인으로 알려져 있는¹¹⁾ 도로, 공장, 주거용지의 경우 점유율보다는 점유면적과 높은 양의 상관관계를 보였다. 특히 공장 점유면적의 경우 유의수준 1%이하로 Pearson 상관계수가 0.8 이상의 강한 상관관계를 보였다.

3.4 표준화 적용을 통한 하천유역별 특성파악

하천 유역별 특성을 파악하기 위해 유량변화에 따른 하천별 수질변화를 표준화를 적용하였고 Fig.3.과 같은 결과는 하천별로 경향을 파악

함에 있어 용이하였다. 공장이 없고 높은 산림비율을 보인 가평천의 경우 유량이 평균이상으로 높아질수록 오염도를 나타내는 수질 항목들도 높은 값을 보였다. 이것은 기존 연구들이 보여주듯이⁹⁾ 산림지역이 주변의 오염물질에 대하여 높은 흡착력을 지니고 있지만 하천변으로 직강하는 오염물질의 정화에는 실질적인 영향을 미치지 못하기 때문인 것으로 판단되었다. 반면 공장의 점유면적 및 점유율이 가장 높았던 신천의 경우 유량이 평균이상으로 증가할수록 수질오염도는 평균이하로 낮아졌다. 총질소의 경우 조사 대상하천 11개 모두 봄철에 높은 값을 보이다가 가을철에 낮은 값을 보였다. 이것은 논, 밭의 점유율이 높은 북부지역에서 이루어진 봄철 시비활동으로 인한 것으로 추측되었다. 주거용지 면적이 높은 중랑천과 왕숙천의 경우 유량이 증가할수록 총질소, 총인은 농도가 감소하였고 BOD, COD, SS는 증가하는 경향을 보임으로써 비강우시에 총질소와 총인의 관리가 강우시에는 유기물질의 관리의 필요성을 알 수 있었다. 도로 면적이 큰 곡릉천의 경우도 유량의 증가와 함께 BOD, SS는 증가하였고 총질소는 낮아지는 경향을 보이며 강우시와 비강우시 중점을 두어야 할 관리 항목을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 각 하천 특성에 맞게 저감계획을 세운다면 경제적, 효율적인 관리가 이루어질 것으로 판단된다.

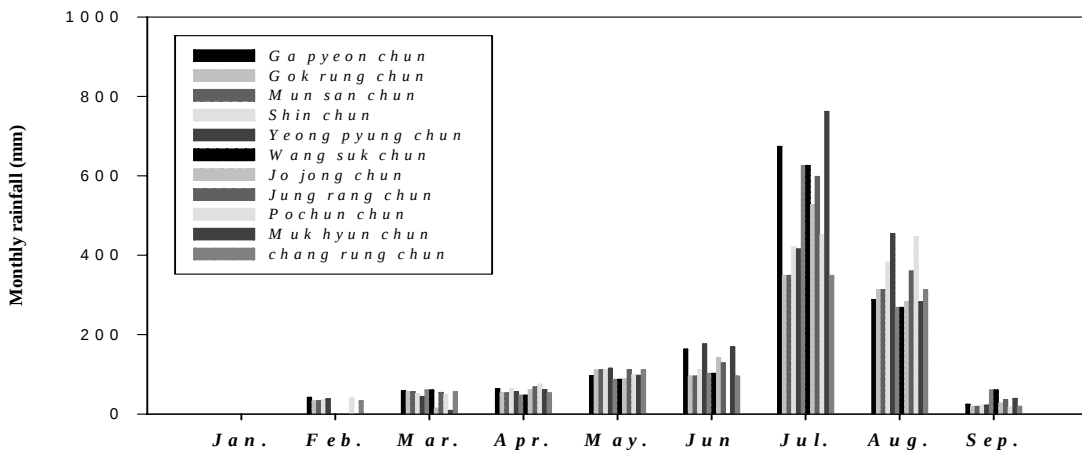


Fig. 2. Monthly rainfall data in the watershed during the study period

Table 2. Pearson correlation analysis between water quality and the occupation rates of land use indicators for buffer zone

	Forest	Dry paddy fields	wet paddy fields	Industrial areas	Highways	Residential
	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)
BOD ₅	- 0.634** (0.036)	0.280 (0.404)	0.317 (0.343)	0.478 (0.137)	0.372 (0.260)	0.239 (0.478)
COD _{mn}	- 0.724** (0.012)	0.432 (0.185)	0.417 (0.202)	0.338 (0.309)	0.344 (0.301)	0.224 (0.507)
SS	- 0.166 (0.625)	- 0.124 (0.717)	0.478 (0.137)	- 0.167 (0.624)	- 0.510 (0.881)	- 0.800 (0.815)
T-N	- 0.684** (0.020)	0.210 (0.535)	0.282 (0.401)	0.618** (0.043)	0.554* (0.077)	0.386 (0.240)
T-P	- 0.552* (0.078)	0.127 (0.710)	0.753*** (0.007)	0.142 (0.677)	0.255 (0.450)	0.079** (0.020)

Table 3. Pearson correlation analysis between water quality and the occupational areas of land use indicators for buffer zone

	Forest	Dry paddy fields	wet paddy fields	Industrial areas	Highways	Residential
	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)	correlation coeff. (p)
BOD ₅	- 0.282 (0.401)	0.332 (0.318)	0.330 (0.321)	0.905*** (0.000)	0.653** (0.029)	0.614** (0.045)
COD _{mn}	- 0.297 (0.376)	0.425 (0.193)	0.394 (0.230)	0.808*** (0.003)	0.624** (0.040)	0.603** (0.050)
SS	- 0.830 (0.807)	- 0.131 (0.702)	0.303 (0.365)	- 0.890 (0.749)	- 0.290 (0.932)	- 0.080 (0.815)
T-N	- 0.399 (0.224)	0.245 (0.468)	0.289 (0.388)	0.882*** (0.000)	0.719** (0.013)	0.662** (0.026)
T-P	- 0.127 (0.709)	0.126 (0.711)	0.798*** (0.003)	0.469 (0.146)	0.648** (0.031)	0.414 (0.206)

*** p<0.01, ** p<0.05, * p<0.1

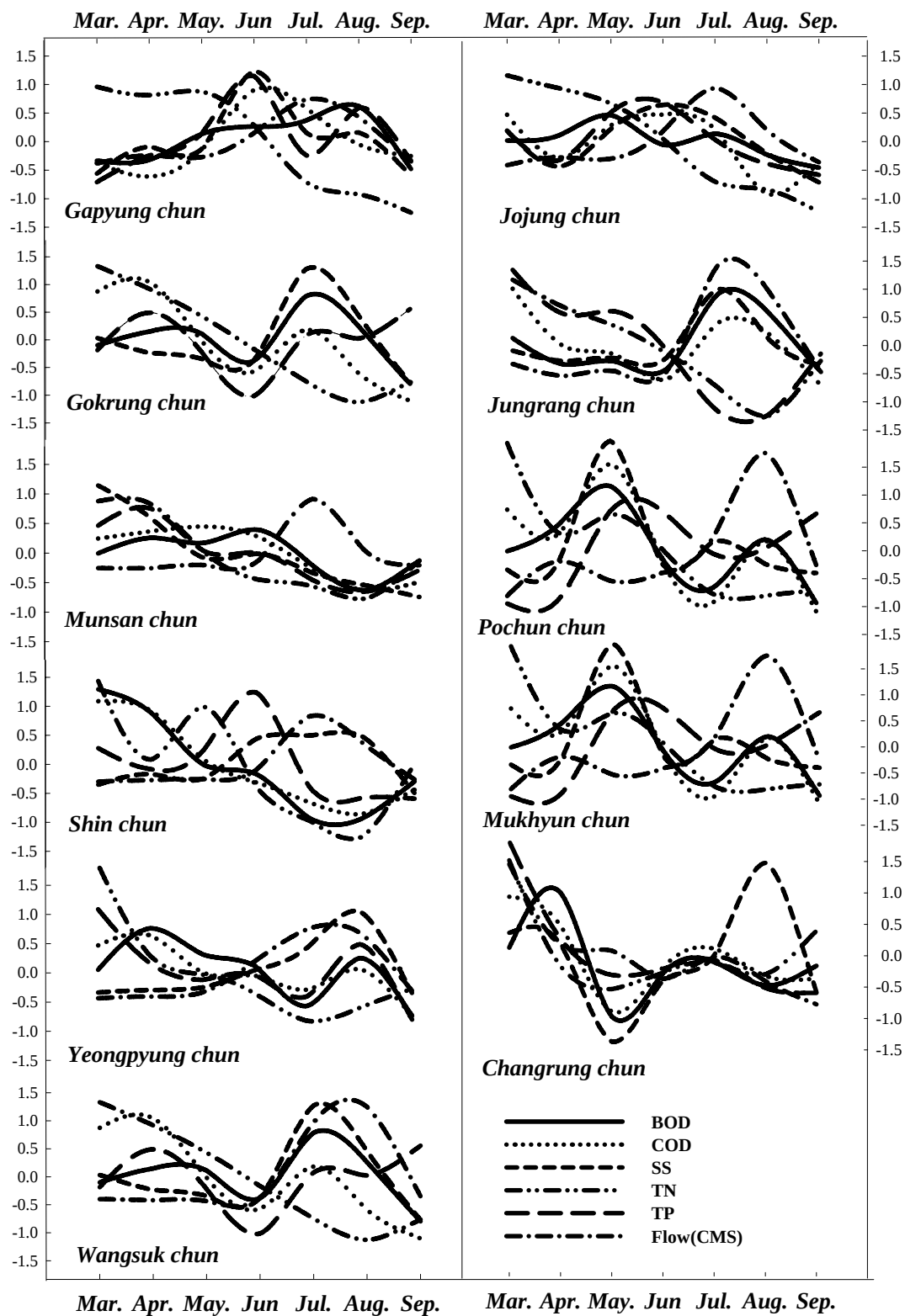


Fig.3. The validation of Z-score (standardized value) on study stream

4. 결 론

경기 북부 지역의 11개 하천을 대상으로 토지이용형태가 하천 수질에 미치는 영향을 평가하기 위하여 유역으로부터 1km 떨어진 buffer zone에 대하여 토지이용형태를 파악하였고 대상하천의 수질조사를 통하여 토지이용형태와 하천 오염도의 상관관계를 분석한 결과는 다음과 같았다.

1) 조사대상하천 유역은 산림, 논, 밭의 비율이 높게 나타났고 공장용지, 도로, 주거용지의 비율은 도시화 진행에 따라 다양하였다.

2) 각 하천 유역의 토지이용형태와 수질 오염도와의 상관관계 분석 결과 산림의 토지점유율과 하천수질은 높은 음의 상관관계를 보임으로써 수질개선 요인은 점유율과 상관관계가 크게 나타났다. 반면 수질 오염 요인인 공장용지, 도로, 주거용지의 점유면적은 높은 양의 상관관계를 보였는데 특히 공장의 경우 0.8이상의 강한 양의 상관관계를 보였다.

3) 대상 하천 유역에 유량변화와 하천의 수질항목에 표준화 방법을 적용한 결과 각 하천별 오염 변화 경향을 용이하게 볼 수 있어 광의적 해석이 가능하였다. 이것은 향후 이행될 연구들과 연계되어 유역의 경제적, 효율적 관리가 가능할 것으로 기대되었다.

참고문헌

1. 김광임, 문현주, 황석준, 김창길, 최혁재 (2005), 농촌토지이용구조 변화와 환경영향, 한국환경정책평가연구원 연구보고서

2. 환경부 (2006), 비점오염원관리 업무편람
3. 정동환, 신동석, 류덕희, 정동일 (2007), 도시지역 토지이용에 따른 비점원 오염물질 유출특성, 환경영향평가 제16권 제16호, pp.525~532
4. 정광욱, 이승재, 이상우, 한정윤 (2007), 유역에서 토지이용과 오염원 자료의 공간적 변화가 하천수질에 미치는 영향 분석, Korean J. Limnol.40(1), pp. 40~49
5. 신창민, 최지용, 박철휘 (2004), 도시지역에서의 토지이용별 비점오염물질 유출특성, 대한환경공학회지 제26권 7호, pp.729~735
6. 최지용, 신은성 (1997), 도시지역 비점오염원 관리방안 연구, 한국환경기술개발원 연구보고서
7. 강대성, 백원기 (2007), 경기도 북부지역의 식물분포, Korean J. Pl. Taxon. Vol.37 No.1, pp.41~59
8. 배경석, 유승성, 원두희, 김민영, 신재영 (2002), 한강 상류수계(가평)의 저서성 대형무척추동물 군집분석 및 생물학적 수질평가, 한국환경위생학회지 제 28권 제2호, pp.149~160
9. 김진호 외 5인 (2007), 낙동강수계 농촌유역의 토지이용 및 수질 특성, 한국환경농학회지 제26권 제2호, pp.99~106
10. 이상우, 황순진 (2007), 공간성, 호소유형 및 형태복잡도 지수를 이용한 토지이용과 호소수질의 관계 연구, 한국조경학회지 제34권 제6호, pp.1~9
11. 이진희, 이행렬, 이재근, 이동근, 김훈희 (1998), 하천에 있어서 자연성의 보전, 정비, 창출에 관한 연구(1) 농촌지역에서의 토지이용과 하천수질과의 상관성-, 한국환경복원녹화기술학회 제1권 제1호, pp.84~94

여 백

경기북부지역 정수장에서의 퍼클로레이트 분포특성 연구

박진호 · 변주형 · 정은희 · 김재광 · 임윤정 · 한현수 · 이정복
북부지원 먹는물검사팀

A Study on the Perchlorate of Drinking Water in the North Area of Gyeonggi-do

Jin-Ho Park, Joo-Hyeong Byun, Eun-Hee Jung,
Jae-Kwang Kim, Yun-Jung Lim and Hyun-Soo Han
Drinking Water Team in North Branch

Abstract : Recently, a perchlorate has been detected from some water purification plants in the Nakdong River districts, and thus the investigation of perchlorate was required for the water purification plants in the north area of Gyeonggi-do. This study was carried out to investigate and evaluate the perchlorate contents in raw water and tap water from the water purification plants in the north area of Gyeonggi-do during the eight months by sampling the water per month. The target waters were raw water and tap water from Han River, Bukhan River, Imjin River, Hantan River, and groundwater-use purification plant. The results showed that the target waters didn't contain any perchlorates except a water purification plant of HTR2 located at the downstream of Hantan River district. The water from the HTR2 plant had the concentrations of 0.288, 0.368 and 0.618 $\mu\text{g/L}$ for the raw water, and 0.251, 0.325 and 0.466 $\mu\text{g/L}$ for the tap water respectively, and thus the levels showed 1.7 ~ 3.1% of 15 $\mu\text{g/L}$, the threshold recommended by US EPA.

Key words : Perchlorate, raw water, Tap water

요약 : 최근 우리나라에서 낙동강수계 일부 정수장에서 퍼클로레이트가 고농도로 검출됨에 따라 경기북부지역의 정수장에서 퍼클로레이트에 대한 조사가 필요하다. 따라서 경기북부지역의 한강, 북한강, 임진강, 한탄강수계 및 지하수사용 정수장의 상수원수 와 수돗물에 대하여 월 1회 8차에 걸쳐 퍼클로레이트에 대하여 조사하였다. 경기북부지역의 한강, 북한강, 임진강, 한탄강수계 및 지하수사용 정수장의 상수원수 및 수돗물은 조사기간 동안에 한차례도 검출되지 않았다. 한탄강수계의 하류에 있는 HTR2정수장의 상수원수는 0.288, 0.368, 0.618 $\mu\text{g/L}$ 과 수돗물에서는 0.251, 0.325, 0.466 $\mu\text{g/L}$ 로 3회에 걸쳐 미량으로 검출되었으며, 미국 환경보호청 (US EPA)이 수돗물에서 권고 기준인 15 $\mu\text{g/L}$ 의 (1.7 ~ 3.1)% 정도로 낮은 농도 검출되었다.

주제어 : 퍼클로레이트, 상수원수, 수돗물

1. 서론

산업활동의 고도화는 상수원인 하천과 호수에 미규제 유해화학물질의 유입을 초래하고 있으며, 이로 인해 수돗물에는 먹는 수질기준 이외의 미량유해물질이 존재할 가능성이 있어

정기적인 모니터링이 확대 요구되고 있다.

국민의 생활수준 향상으로 먹는물의 안전성과 깨끗하고 맛있는 물에 대한 욕구가 증대되고 있어 우리나라도 수질기준 이외의 항목인 수질감시항목, 선진국 규제항목, 선진국 감시항목 및 미규제 대상물질 등을 매년 조사하고

있다. 그러나 최근 우리나라에서는 미량유해 물질인 퍼클로레이트(ClO_4^-)가 낙동강수계 일부 정수장에서 고농도로 검출됨에 따라 조사의 필요성이 제기되어, 낙동강 수계를 중심으로 한강, 금강 및 영산강 수계의 원수 및 수돗물을 중심으로 조사되었으나¹⁾, 퍼클로레이트에 대한 국내 연구는 초기단계에 머무르고 있는 실정이다. 보고된 연구에서와 같이 유해화학물질인 퍼클로레이트가 먹는물에서 검출되고 있어 국민의 건강을 위협하고 있으나, 국내·외적으로 먹는 수질기준이나 배출허용 기준 등이 설정되어 있지 않고 있다.

퍼클로레이트(ClO_4^-)는 염소원자를 중심으로 4개의 산소원자가 결합한 사면체의 구조이며, 물에 용해성이 높고, 화학적으로 안정하여 쉽게 분해되지 않는 안정된 물질로서²⁾ 이 화합물은 주로 Ammonium perchlorate(NH_4ClO_4), Sodium perchlorate(NaClO_4), Potassium perchlorate(KClO_4) 및 perchloric acid(HClO_4) 등과 같이 염의 형태로 존재하고 있다.

퍼클로레이트 염(perchlorate salts)은 미국에서 1940년대 중반에 처음 생산되기 시작하였으며, 미국에서는 주로 군사용 미사일이나 로켓트의 추진제에 주로 사용되었다. 또한 불꽃놀이용 폭발물, 기폭제, 성냥, 윤활유, 에어백, 그리고 특정 비료에도 사용되어 왔다.³⁻⁸⁾

국내에서는 폭약제조 공정이나 LCD 제조공장에서 제품의 세척공정에 세정제, 살균제로 사용이 perchlorate의 주요 배출원으로 조사되었다. 자연에서의 유래는 칠레의 Atacama 사막에서 사용된 퇴비인 질소산화물에서도 유래되고 있는 것으로 보고되고 있으며⁹⁾, 대기중에서도 자연적인 반응에 의해 형성되는 것으로 밝혀져 있다¹⁰⁾.

퍼클로레이트는 미국 EPA, 유럽연합(EU), 세계보건기구(WHO) 등에서 발암물질로는 분류하고 있지 않으나, 자극성이 있는 물질로서 호흡기, 피부 등에 자극을 줄 수 있으며 과다 장기 노출시에는 갑상선 기능의 저하를 유발할 수 있는 물질로 알려져 있다¹¹⁾.

저농도인 0.01~1.0 mg/kg/day 에서도 갑상선에

요오드화합물이 결합하는 것을 막아 호르몬 생성을 방해하고, 물질대사를 교란하며, 이러한 교란으로 인해 요오드의 결핍을 초래하여 유아나 어린이들에서 신경발달 결핍(neurodevelopment deficit)의 주요 원인으로 작용하고 있는 것으로 보고되고 있다¹²⁾. 체중 70 kg의 어른이 하루 0.40 mg/kg 이상의 농도를 섭취하면 갑상선 기능 저하증을, 임산부나 유아들에서는 더 낮은 농도에서 기능 저하증을 일으키며, 고농도에서는 신경반사(neurobehavioral)에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 따라서, 미국 환경보호청(US EPA)은 가장 민감한 사람에게도 영향이 없는 퍼클로레이트의 RfD(reference dose)값을 0.7 $\mu\text{g/kg/day}$ 로 설정하였고, 또한 NAS(National Academy Science)의 보고서를 근거로 수돗물에서의 권고기준값으로 24.5 $\mu\text{g/L}$ 이하로 정하였다¹³⁾.

미국과 세계보건기구(WHO)는 퍼클로레이트에 대한 MCL(maximum contaminant level)값과 먹는물수질기준을 설정하고 있지 않지만 주(state) 단위로 그 기준을 1~18 $\mu\text{g/L}$ 로 설정하여 관리하고 있다¹⁴⁾. 미국에서는 메사츄세츠주가 2006년 퍼클로레이트의 기준을 2 $\mu\text{g/L}$, 캘리포니아주 보건국이 2006년 MCL값으로 6 $\mu\text{g/L}$ 로 설정하여 관리하고 있다.

미국의 캘리포니아 보건국에서는 1997년 최초로 이온크로마토그래피법을 이용한 퍼클로레이트의 분석방법으로 캘리포니아에서 먹는물(지하수) 및 콜로라도 강 원수에서 퍼클로레이트를 조사하였다¹⁵⁾. 이 조사가 있는 후 미국의 여러 주에서도 환경시료 및 먹는물에서의 퍼클로레이트 조사결과가 보고되었다¹⁶⁾. 지금까지 퍼클로레이트에 대한 조사연구는 대부분 미국을 중심으로 이루어졌고, 일본에서도 소수의 조사결과가 보고되고 되었으며, 파주 LCD LG필립스의 원수는 21 ~ 396 $\mu\text{g/L}$, 방류수는 5 ~ 70 $\mu\text{g/L}$ (협약기준 543 $\mu\text{g/L}$) 검출되었으며, 방류수 합류 700 m 지점인 만우천에서는 ND ~ 40 $\mu\text{g/L}$ (미국 아리조나주 건강 위해성기준 14 $\mu\text{g/L}$) 검출되었다.

국내에서도 퍼클로레이트에 대한 조사 및 연구가

시급히 요구되고 있는 실정이며, 먹는물 수질 감시항목으로 퍼클로레이트가 지정되었으며, 적용대상은 특·광역시 정수장, 한국수자원공사에서 운영중인 광역상수도 정수장과 일반수도사업자가 운영하는 50,000톤/일 이상인 정수장이며 분기 1회 이상 검사하며 미국의 EPA의 먹는물 권고기준은 15 $\mu\text{g/L}$ 이다¹⁷⁾.

본 연구에서는 산업활동에 따른 부산물인 유해화학물질 퍼클로레이트에 대한 국내 연구조사는 초기단계에 머무르고 있는 실정이며, 한강수계를 중심으로 북한강, 임진강, 한탄강수계 및 지하수사용 정수장의 경기북부지역 상수원수 및 수돗물을 중심으로 퍼클로레이트의 검출 현황 조사하여 적절한 퍼클로레이트 관리방안 마련하여 먹는물의 안전성 확보에 있다.

2. 연구 방법

2.1 샘플링

본 연구는 경기북부지역의 퍼클로레이트 검출 현황 및 분포특성을 조사하기 위해 한강, 북한강, 임진강, 한탄강수계 및 지하수사용 정수장의 수돗물, 상수 원수 시료를 채취하였다.

시료채취 기간은 2009년 3월부터 2009년10월까지 월 1회씩 8차에 걸쳐 채취하였으며, 총 9개 시·군의 정수장 수돗물, 상수 원수 각각 16곳으로 총 32곳을 대상으로 하였으며, 정수장 수돗물은 정수장, 상수 원수는 정수장의 취수구에서 각각 채취하였다

2.2 분석방법

퍼클로레이트 분석에 사용된 표준시약은 1000 $\mu\text{g/mL}$ Perchlorate (IC-용, KClO_4 , AccuStandard), 용리액은 12 mM p-cyanophenol 과 5.0 mM LiOH였고, 증류수는 18.2 Mohm이상에서 증류된 물로 입자는 0.2 μm 이하의 것을 사용하였다.

퍼클로레이트의 분석은 이온크로마토그래피 (Metrohm, 850 Professional IC)를 사용하였고,

사용된 칼럼은 Metrohm사의 Metrosep Dual 4와 Metrosep RP Guard를 연결하여 분석하였다. 분석시료는 시료 약 10 mL를 공극이 0.2 μm 인 여지를 사용하여 여과한 후, 이온크로마토그래피를 이용하여 USEPA, enhanced Method 314.0에 따라 크로마토그램의 피크면적과 농도와와의 관계로 퍼클로레이트를 분석하였으며, 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Analytical condition of perchlorate by Ion chromatography

Parameter	Analytical condition
Equipment	850 Professional IC
Injection volumn	1000 μl
Eluent	12 mM p-cyanophenol +5.0 mM LiOH
Flow rate	1.5 mL/min
Column	Metrosep Dual 4
Guard column	Metrosep RP Guard
Suppressor	MSM II (packed bed방식)
Detector	Chemically Suppressed Conductivity
Retention time	20~25 minutes

3. 결과 및 고찰

3.1 퍼클로레이트의 검출한계 및 정량한계

퍼클로레이트 분석을 위해 사용한 이동상의 용리액은 MPAK A Perchlorate(12 mM p-cyanophenol + 5.0 mM LiOH)을 사용하여 분석하였고, 퍼클로레이트의 검출한계는 미국 EPA Method 314.0의 시험방법을 근거로 표준용액 2 $\mu\text{g/L}$ 와 4 $\mu\text{g/L}$ 를 조제하여 각각 7회 분석한 결과 Table 2과 같이 나타났으며, 검출한계는 2 $\mu\text{g/L}$ 에서 0.297 $\mu\text{g/L}$, 4 $\mu\text{g/L}$ 에서 0.292 $\mu\text{g/L}$ 였으며, 정량한계는 각각 0.946 $\mu\text{g/L}$ 와 0.930 $\mu\text{g/L}$ 로 조사되었다.

또한 퍼클로레이트의 재현성 및 편차를 측정하기 위하여 표준용액 5, 10, 20 $\mu\text{g/L}$ 를 수돗물에 첨가하여 각각 5회 측정한 결과 Table 3에서와 같이 재현성을 나타내는 상대표준편차인

정밀도는 각각 1.5%, 0.4%, 1.8%로 우수한 정밀도를 보였으며, 정확도는 각각 97.9%, 99.5%, 99.4%로 참값에 대하여 낮은 편차를 나타냈다.

3.2 상수원수중 퍼클로레이트 조사 결과

경기북부지역에서 퍼클로레이트의 검출현황을 조사하기 위해 한강, 북한강, 임진강, 한탄강수계 및 지하수사용 정수장의 상수 원수 시료를 월 1회씩 8차에 걸쳐 채취하여, 총 9개 시·군 정수장의 상수 원수 각각 16곳에 연속 조사한 결과의 퍼클로레이트 농도는 Table 4과 같이 나타났다.

상수 원수의 퍼클로레이트는 경기북부지역의 한강, 북한강, 임진강, 한탄강수계 및 지하수사용 정수장의 상수 원수는 조사기간 동안에 한차례도 검출되지 않았지만, 한탄강수계의 하류에 있는 HTR2정수장의 상수 원수에서는 0.288, 0.368, 0.618 $\mu\text{g/L}$ 로 3회에 걸쳐 미량으로 조사되었다

3.3 수돗물중 퍼클로레이트 조사 결과

경기북부지역에서 퍼클로레이트의 검출현황을 조사하기 위해 한강, 북한강, 임진강, 한탄

강수계 및 지하수사용 정수장의 수돗물에서 월 1회씩 8차에 걸쳐 채수하여, 총 9개 시·군 정수장의 수돗물을 각각 16곳에 연속 조사한 결과의 퍼클로레이트 농도는 Table 5과 같이 나타났다.

수돗물에서의 퍼클로레이트는 경기북부지역의 한강, 북한강, 임진강, 한탄강수계 및 지하수사용 정수장의 수돗물은 조사기간 동안에 한차례도 검출되지 않았지만, 한탄강수계의 하류에 있는 HTR2정수장의 수돗물에서는 0.251, 0.325, 0.466 $\mu\text{g/L}$ 로 3회에 걸쳐 미량으로 조사되었다.

경기북부지역의 수돗물에서 퍼클로레이트가 조사된 HTR2정수장은 미국 환경보호청 (US EPA)이 수돗물에서 권고 기준값으로 정한 15 $\mu\text{g/L}$ 보다 월등히 낮은 농도를 보이고 있으며, 미국 및 일본에서 보고된 연구결과와 비교해 보면, 경기북부지역의 모든 수계에서의 퍼클로레이트 검출 농도는 미국 환경보호청 (US EPA, 2004)에서 발표한 먹는물 중 최고 농도 811 $\mu\text{g/L}$ 및 일본 토네강 원수를 사용하는 27건의 수돗물에서의 조사결과 중 8건이 20~40 $\mu\text{g/L}$, 5건이 10~20 $\mu\text{g/L}$, 3건이 5~10 $\mu\text{g/L}$ 의 농도 분포인 것과 비교할 때 매우 낮은 농도임을 알 수 있었다¹⁸⁾.

Table 2. LOD and LOQ of perchlorate($\mu\text{g/L}$)

STDS	1	2	3	4	5	6	7	Aver.	S.D	LOD	LOQ
2	2.093	1.904	1.970	1.978	1.938	1.945	2.166	1.999	0.095	0.297	0.946
4	3.971	4.151	4.010	4.094	3.908	3.992	4.146	4.039	0.093	0.292	0.930

Table 3. Precision and Accuracy of perchlorate($\mu\text{g/L}$)

Target value($\mu\text{g/L}$)	Measured value($\mu\text{g/L}$)					Precision (%)	Accuracy (%)
	1	2	3	4	5		
5	5.123	4.982	5.121	5.111	5.190	1.5	97.9
10	10.110	10.031	10.020	10.041	10.053	0.4	99.5
20	20.062	19.762	20.552	20.457	19.821	1.8	99.4

Table 4. Perchlorate concentrations of raw water for drinking

River	Sampling site	Sampling date($\mu\text{g/L}$)							
		3Mon	4Mon	5Mon	6Mon	7Mon	8Mon	9Mon	10Mon
Han river	HR1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HR2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HR3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HR4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HR5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BukHan river	BR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ImJin river	IR1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	IR2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HanTan river	HTR1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HTR2	ND	ND	ND	ND	ND	0.288	0.368	0.618
Ground water	GW1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Table 5. Perchlorate concentrations of tap water

River	Sampling site	Sampling date($\mu\text{g/L}$)							
		3Mon	4Mon	5Mon	6Mon	7Mon	8Mon	9Mon	10Mon
Han river	HR1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HR2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HR3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HR4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HR5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BukHan river	BR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ImJin river	IR1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	IR2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
HanTan river	HTR1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	HTR2	ND	ND	ND	ND	ND	0.251	0.325	0.466
Ground water	GW1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	GW6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

그러나, 퍼클로레이트에 장기간 노출되면 갑상선에 요오드화합물이 결합하는 것을 막아 요오드의 결핍을 초래하여 유아나 어린이들에서 신경발달 결핍을 일으킬 수 있어 수돗물에서의 그 농도는 매우 중요한 의미를 지니고 있다¹¹⁾.

경기도에서 지하수를 먹는물로 사용하고 있는 인구가 7%를 상회하고 있어 퍼클로레이트를 경기북부 지역의 지하수를 지속적으로 조사할 필요성이 있음을 보여주고 있다¹⁹⁾

4. 결 론

본 연구는 경기북부지역에서 퍼클로레이트의 검출현황을 조사하기 위하여 한강, 북한강, 임진강, 한탄강수계 및 지하수사용하는 정수장의 상수 원수 및 수돗물에 대하여 9개 시·군의 정수장 수돗물, 상수 원수 각각 16곳으로 총 32곳을 대상으로 2009년 3월부터 2009년10월까지 월 1회씩 8차에 걸쳐 연속 조사한 결과는 다음과 같다

1. 경기북부지역의 한강, 북한강, 임진강, 한탄강수계 및 지하수사용 정수장의 상수원수 및 수돗물은 조사기간 동안에 한차례도 검출되지 않았다.

2. 한탄강수계의 하류에 있는 HTR2정수장의 상수원수는 0.288, 0.368, 0.618 $\mu\text{g/L}$ 과 수돗물에서는 0.251, 0.325, 0.466 $\mu\text{g/L}$ 로 3회에 걸쳐 미량으로 검출되었으며, 미국 환경보호청(US EPA)이 수돗물에서 권고 기준인 15 $\mu\text{g/L}$ 의 (1.7 ~ 3.1)% 정도로 낮은 농도 검출되었다.

3. 본 조사결과 경기북부지역 정수장에서의 Perchlorate에 의한 오염은 거의 없는 것으로 나타났으나, 향후에 먹는물 수질감시항목 미량 유해물질인 퍼클로레이트의 안전성과 신뢰성 확보를 위해 지속적인 모니터링 필요합니다.

참고 문헌

1. 김현구, 김정화, 이연희(2007). 국내 주요 정수장 수돗물의 퍼클로레이트 검출현황. 한국물환경학회지, 23(6), pp.812-818
2. Philip, N.S., Lu, Y., Scott T.M., and Todd, A.A., "Perchlorate in water, soil, vegetation and redents collected from the las Vegas Wash, Nevada, USA," Environ. Pollut., 132(1), 121~127(2004).
3. Espenson, J. H., The problem and perversity of perchlorate, In perchlorate in the Environment, Urbansky,E.T.(ed), New York, Kluwer Academic/Plenum, pp. 1~8(2000)
4. Logan, B. E., "Assessing the outlook for perchlorate remediation," Environ. Sci. Technol., A-Pages, 35, 482A~487A(2001)
5. Moore, A. M., De Leon, C. H., And Young, M., "Rate and extent of aqueous perchlorate removal by iron surfaces," Environ. Sci. Technol., 37(14), 3189~3198(2003).
6. Sellers, K., Alsop, W., Clough, S., Hoyt, M., Pugh, B., Robb, J., Weeks, K., Perchlorate: Environmental problems and solutions, CRC perss, p. 15(2006).
7. Urbansky, E. T., "Perchlorate chemistry : Implications for analysis and remediations," Remediation J., 2(2), 81~95(1998).
8. Xu, J., Song, Y., Min, B., Steinberg, L., and Logan, B. E., "Microbial degradation of perchlorate: principles and applications,," Environ Eng. Sci., 20(5), 405~422(2003)
9. Massachusetts Department of Environmental Protection, The occurrence and sources of perchlorate in Massachusetts, Draft Report (2005).
10. Dasgupta, P. K., Martinelango, P, K., jackson W, A., Anderson, T, A., Tian, K., Tock, R. W., and Rajagopalan, S., The origin of naturally occurring perchlorate: the role of atmospheric processes, Environ. Sci, Technol., 39, pp. 1569 - 1575 (2005).

11. Greer, M. A., Goodman, G., Pleuss, R. C. and Greer, S. E., Health effect assessment for environmental perchlorate contamination: the dose response for inhibition of thyroidal radioiodide uptake in humans, Environ, Health Perspect, 110, pp. 927-937 (2002).
12. National Research Council, Health Implications of Perchlorate Ingestion. National Academies Press (2005).
13. US EPA,
<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/blab9f485b098972852562e7004dc686/c4a57d2077c4bfda85256fac005b8b32!opendocument> (2005a).
14. US EPA,
<http://www.epa.gov/fedfac/pdf/stateadvisorylevels.pdf> (2005b).
15. California Department of Health Services,
[Http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/earlyfindings/default.htm](http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/earlyfindings/default.htm)(2006)
16. Environmental Working Group, National tap water quality database,
<http://www.ewg.org/tapwater/contaminants/contaminant.php?contamcode=A031> (2005).
17. 환경부, 먹는물 수질감시항목 운영지침(2009)
18. Koji Kosaka, Mari Asami, Yukiko Matsuoka, Masahiro Kamoshita, and Shoichi Kunikane, Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in japan, WATER RESEARCH, 41, pp. 3474-3482 (2007).
19. 경기도정주요통계, (2009).

여 백

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, %, °C(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 김등¹⁾의 연구 결과와 일치되는 것으로
 2. 본문에 인용된 참고문헌이 2개 이상인 경우는 아래의 예와 같이 표기한다.
(예 1) 이 실험결과는 김등^{1,2)}의 연구 결과와 일치되는 것으로(2개인 경우)
(예 2) 이 실험결과는 김등¹⁻³⁾의 연구 결과와 일치되는 것으로(3개 이상인 경우)
(예 3) 이 실험결과는 김등^{1-3, 6-8)}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 것임.

- 이하의 모든 사항은 hwp2005 program을 기준으로 하였음.
- 이하의 지침은 대부분 IAWQ기준지침(Water Research / Water science & technology)을 사용하였으며 다른 표현이 없을 경우 투고규정을 준수하기 바람.

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 있다¹¹⁾. / ~인 실험들이 주류를 이룬다⁵⁻¹²⁾.

- 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 ³	5KgCOD/d · m ³
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 157. Effects of temperature on kinetic constant, k on the basis of experimental condition

Temp. °C*	k, day ⁻¹	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 Tab키를 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 그사이의 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 Apllied 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 뗀다.
- 동일 저자가 같은 연도에 2개 이상의 문헌을 발표하였고 이를 인용하고자 한다면 연도다음에 ‘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. Wukasch(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

여 백

부서별 전화번호

부	서	전	화	번	호	부	서	전	화	번	호					
원	장	031	250	-2501		토	양	분	석	팀	250-2585					
총	무	과	장	250	-2505	환	경	연	구	기	획	팀	250-2580			
총	무	팀	장	250	-2507	수	질	연	구	부	장	250-2680				
보	건	연	구	부	장	250	-2520	환	경	생	태	팀	250-2552			
미	생	물	팀	250	-2530	수	질	보	전	팀	250-2565					
약	품	화	학	팀	250-2535	수	질	화	학	팀	250-2595					
식	품	분	석	팀	250-2540	먹	는	물	검	사	팀	250-2570				
보	건	연	구	기	획	팀	250	-2524	총	량	조	사	팀	250-2690		
수	원	농	산	물	검	사	소	236	-9413	북	부	지	원	장	852-7800	
구	리	농	산	물	검	사	소	569	-0211	서	무	담	당	852-7801		
안	양	농	산	물	검	사	소	8008	-5011	미	생	물	검	사	팀	852-7813
안	산	농	산	물	검	사	소	438	-5868	식	품	분	석	팀	852-7815	
대	기	연	구	부	장	250	-2550	대	기	화	학	팀	852-7817			
대	기	조	사	팀	250	-2556	수	질	화	학	팀	852-7819				
대	기	화	학	팀	250	-2560	먹	는	물	검	사	팀	852-7821			
생	활	환	경	팀	250	-2590										

■ 본 원

주 소 : 경기도 수원시 장안구 파장동 324-1번지

대표전화 : (031)250-2500

F A X : (031)250-2610

■ 북부지원

주 소 : 경기도 의정부시 신곡동 800번지

대표전화 : (031)852-7811

F A X : (031)852-7823

● 연구원 홈페이지 주소 : <http://gihe.gg.go.kr>