발 간 등 록 번 호
71-64010578-000015-10

2011
제24호

경기도보건환경연구원보

The Report of Gyeonggi-do Institute of Health and Environment

Global Inspiration
세계속의 경기도

경기도보건환경연구원

경기도 상징물

브랜드(국문 표기용)

Global Inspiration
세계속의 경기도

브랜드(영문 표기용)

Global Inspiration
GyeongGi-Do

경기도의 슬로건

– "Global Inspiration, 세계속의 경기도(GyeongGi-Do)"는 세계 각국의 창의적인 아이디어와 영감들이 끊임없이 교차하는 글로벌 시대에 경기도가 첨단 지식과 기술, 창조적인 생각과 행동으로 동북아 경제 시대의 중심이 되고 '세계속의 경기도'가 된다는 의미를 함축

경기도의 마크

– 경기도의 강력한 네트워크와 팀워크를 상징하는 동시에 21세기 글로벌 시대의 네트워크를 상징

– 무한한 성장 가능성과 기회를 찾아 세계를 향해 힘차게 뻗어 나가는 역동적인 모습을 표현

– 또한 지역간, 계층간의 갈등을 극복하고 모두가 한마음이 되어 세계를 향해 힘차게 나아가는 경기도의 상생의 리더쉽을 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

– 보조 색상인 '경기 오렌지(Orange)'는 경기도민의 따사로운 마음과 화합의 정신을, '경기 그린(Green)'은 지구 사랑과 환경 사랑의 푸른 마음을 표현

■ 도 나무(은행나무)

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

■ 도 새(비둘기)

• 인류의 영원한 평화를 상징하는 비둘기는 도민평화를 통한 조국 평화통일에의 염원을 담고 있습니다.

■ 도 꽃(개나리)

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

발 간 사

안녕하십니까? 경기도 보건환경연구원장 이정복입니다.

경기도민의 건강과 쾌적한 환경을 책임지고 있는 우리 연구원에서 연구원보를 발간하게 된 것을 기쁘게 생각합니다.

오늘날 우리 주변 환경은 기후변화, 생물 다양성 감소, 오존층파괴 토양·해양의 오염, 어족자원 고갈, 환경과 인체를 위협하는 독성물질 증가 등으로 건강과 환경에 대한 관심이 증가하고 있으며, 이에 대처하기 위한 보건·환경분야 행정수요는 날로 확대되고 있습니다.

우리 연구원은 이 같은 상황 속에서 도민의 보건·환경에 대한 기본권 충족을 위해서 유행성 질병의 유행예측 조사사업, 미생물 바이러스 검사, 대기측정망 운영으로 오존 및 미세먼지 예·경보제 실시, 수질오염 총량제 구축운영 등으로 실생활에 미치는 전영역에서 다양한 사업을 수행하고 있습니다.

앞으로도 사회적 이슈가 된 구제역 매몰지 사후처리를 위한 정확한 자료를 제시하고, 생물안전실험실(BL3) 리모델링으로 신종인플루엔자 등 감염병 발병에 대한 대응능력을 높여 확산방지에 주력하겠습니다.

아울러 2011년 한 해 동안 각종 검사업무 속에서도 우리의 연구성과를 27편의 논문에 담아 연구원보로 발간함으로써 도민에게는 유용한 정보를 제공해 드리고 관련기관에는 보건·환경 기초자료로 활용되어 도정발전에 도움이 되고자 합니다.

바쁜 검사업무 속에서도 주목할 만한 연구성과를 이루어 낸 연구원 가족들과 물심양면으로 지원해 주신 김문수 지사님께 감사를 드리며, 여러분 가정과 직장에 건강과 행복이 충만하기를 기원드립니다.

2012년 3월

경기도보건환경연구원장 이 정 복

목 차

1. 경기도 내에서 분리한 캠필로박터 제주니균의 유전적특성 및 항생제내성 연구
2. 경기도 내에서 분리된 호흡기 아데노바이러스의 분자생물학적 연구
3. 천연물질 사용 화장품의 안전성 조사 연구
4. HPLC/MS/MS를 이용한 다성분 인공감미료 동시분석에 관한 연구
5. 어린이 집 유아 휴대 수저 및 미생물학적 위해 분석 및 저감화
6. 전통식품(떡, 술, 차)의 총 폴리페놀 함량 및 황산화 활성의 상승작용 연구
7. 국내 외식업체 식품의 필수 다량무기질 함량 실태조사 및 연구
8. 경기도 내 유통 수입과실류의 잔류농약 실태조사
9. 경기도 내 유통 고춧가루 중 잔류농약 실태조사
10. 한방차 원료의 잔류농약 조사연구
11. 식용유지 중 유기염소계 잔류농약 조사
12. 시화산업단지 유해대기오염물질 오염특성
13. 중소규모 RPF 소각시설 대기오염물질 배출계수 산정 및 오염물질 저감방안 연구
14. 매몰지 발생 악취 제어를 위한 활성탄 주머니의 적용
15. 어린이놀이터 바닥재 오염도 평가 연구
16. 환경매체 중 유기염소계 농약류 잔류실태 조사
17. 국내 환경매체별 다이옥신류의 농도 및 인체 노출량 평가
18. 왕송저수지 수질 및 녹조현상 조사연구
19. 물벼룩을 이용한 하천 및 공단배수의 생태독성 조사 연구
20. 분사배출 고도 응집·생물여과 공정을 이용한 하수처리수 중의 T-P 및 NOM 제거
21. 경기도 내 미지정 먹는물공동시설(약수터) 수질실태 조사연구
22. 진위천 유역의 수생태계 위해물질 오염실태 조사
23. 급성설사질환 유발 바이러스에 대한 역학적 연구
    -경기북부지역 4년 간 노로바이러스를 대상으로-
24. 웰빙주(막걸리, 와인 등)에 대한 영양성분 비교조사
25. 유용미생물(EM)을 이용한 음식물쓰레기 악취저감 효과 연구
26. 경기북부 사업장 폐수의 생태독성 특성
27. 수영장 소독부산물 발생특성에 관한 연구

경기도내에서 분리한 캠필로박터 제주니균의 유전적특성 및 항생제내성 연구

허은선 · 박포현 · 김종화 · 손종성 · 윤희정 · 이예은 · 최연숙 · 윤미혜 · 이정복
미생물팀

Genetic Properties and Antimicrobial Resistance of *Campylobacter jejuni* Isolates from Diarrhea Patients in Gyeonggi - do

Eun-Seon Hur, Po-Hyeon Park, Jong-Hwa Kim, Jong-Sung Son, Hee-Jeong Yun, Yea-Eun Lee, Yun-Sook Choi, Mi-Hye Yoon, Jong-Bok Lee

Team of Microbiology

Abstract : *Campylobacter jejuni* is an important food-borne pathogene causing gastroenteritis in human. We isolated 42 strains of *Campylobacter jejuni* from diarrhea patients and 4 food-poisoning outbreaks in 2010, Gyeonggi-do. In this study, 42 strains were tested for genetic characteristics, the serotype distribution and antimicrobial resistant rate. The presence of *hipO*(100%), *cdtB*(100%) and mutated *gyrA*(95.2%) genes was detected in *C. jejuni* by polymerase chain reaction (PCR). Detection of mutated *gyrA* gene correlated with ciprofloxacin resistance. 40 isolates had mutated *gyrA* gene and were actually resistance to ciprofloxacin. Furthermore, comparing the *gyrA* DNA sequence data, ciprofloxacin-resistant isolates had a mutation of the DNA sequence from ACA(threonine) to ATA(isoleucine). But 41 strains(97.6%) of patient isolates were susceptible to erythromycin and azithromycin. A total of 35.7% among 42 *C. jejuni* isolates were identified into 4 different serotypes. The serotype distribution of *C. jejuni* strains were shown to be HS2(B), HS3(C), HS4(D), HS19(O). To investigate the genotypes of *C. jejuni* isolated in Gyeonggi province, repetitive sequence polymerase chain reaction (rep-PCR) analysis and *SmaI*-digested pulsed-filed gel electrophoresis (PFGE) profile analysis were performed. From the PFGE analysis of 42 *C. jejuni* strains, 12 clusters of PFGE profile were obtained. On the other hand, 11 clusters of rep-PCR profile were obtained from 42 strains of *C. jejuni.*

Key word : *Campylobacter jejuni*, mutated gyrA, antimicrobial susceptibility, PFGE, rep-PCR

요약 : *Campylobacter jejuni*는 사람에서 매우 중요한 식중독 원인균으로, 2010년 경기도내 병원을 내원한 설사 환자와 4번의 식중독 outbreak에서 42균주가 분리되었다. 본 연구에서는 분리된 *Campylobacter jejuni* 42균주의 유전적 특성과 혈청형, 항균제 내성율을 분석하였다. *hipO* 종특이 유전자(100%), *cdtB* 독소 유전자(100%)가 검출되었고, *gyrA* 돌연변이 유전자(95.2%)가 PCR 실험결과 검출되었다. *gyrA* 돌연변이 유전자는 ciprofloxacin 내성과 연관이 깊으며, 디스크 확산법에 의해 실험한 결과 *gyrA* 돌연변이 유전자가 검출된 40균주(95.2%)에서 실제 ciprofloxacin에 대해 내성을 보였다. 분리된 42균주 *C. jejuni*에 대한 *gyrA* 유전자의 염기서열을 분석한 결과 ciprofloxacin에 내성을 가진 40균주에서 아미노산 서열이 ACA(트레오닌)에서 ATA(이소루신)으로 돌연변이 되어있음을 확인하였다. 하지만 대체 치료제인 erythromycin과 azithromycin에 대해서는 97.6%(41균주) 감수성을 보였다. 또한 *C. jejuni*의 혈청형을 분석한 결과 4가지 타입으로 분류되었는데, HS2(B), HS3(C), HS4(D), HS19(O)로 확인되었다. 도내에서 분리한 *C. jejuni* 42균주의 유전형을 rep-PCR과 PFGE로 확인한 결과 PFGE에 의해서는 12 cluster, rep-PCR에 의해서는 11 cluster의 유전형으로 구분되었다.

주제어 : 캠필로박터 제주니균, gyrA 돌연변이, 항균제 감수성, PFGE, rep-PCR

1. 서론

*Campylobacter jejuni*는 설사, 복통 등의 증상을 일으키는 식품매개 장염의 중요한 원인균으로 이미 외국에서는 살모넬라, 병원성 대장균에 의한 식중독보다 *C. jejuni*에 의한 식중독이 더 많이 발생하는 것으로 보고되고 있다[1]. *C. jejuni*는 양쪽 끝에 하나씩 극성 편모를 가지고 있는 그람음성의 나선형 간균이며, 5~10% 산소에서 주로 증식하는 미호기성균으로 대부분 42℃에서 잘 증식하기 때문에 thermophilic *Campylobacter*로 분류된다. 또한 공기 중 노출이나, 건조, 가열, pH등에 감수성이 있고 500~800개의 소량의 균으로도 식중독을 일으킬 수 있으며, 성인보다는 유아, 어린이 및 면역력이 낮은 사람에게 감염률이 높다[1]. *C. jejuni*는 주로 가금류, 소 돼지 등에 많이 분포하고, 특히 닭 등의 가금류의 경우 보균율이 50~100% 정도로 매우 높다. *C. jejuni*에 의한 식중독은 여름철에 가장 빈번하게 발생하며 원인으로는 조리가 덜 되거나, 오염된 닭고기 섭취와 관련된 경우가 많다.

임상증상은 대부분 심하지 않으나 주로 설사, 구토, 메스꺼움 등이 3~5일간 지속된다. 증상의 지속시간이 짧고 특별한 항생제 치료가 필요하지 않는 것으로 알려져 국내에서는 설사 환자를 대상으로 한 연구가 거의 없는 실정이다. 1978년 벨기에서 *C. jejuni*의 quinolone 내성율이 6.3%임이 처음 보고된[2,3] 이후 현재 캠필로박터균 치료제로 fluoroquinolone계 항생제가 많이 사용되고 있다. 그러나 fluroquinolone계 항생제 사용이 증가함에 따라 이 항생제에 내성을 가진 *Campylobacter*균주가 증가하고 있다[4]. Gaunt와 Poddock가 분리된 *Campylobacter*균주 가운데 fluoroquinolone계 항생제인 ciprofloxacin에 의한 내성균주가 4.1%임을 보고한 이후[5] 몇몇 나라에서는 *Campylobacter*균의 fluoroquinolone계 내성이 빠르게 증가하여 이 세균에 의한 위중한 감염의 치료에 문제점이 제기되고 있다. Fluoroquinolone이 개발된 초기에는 여러 균종에 대한 항균력이 대단히 강하여 장염 치료에 널리 사용되었다. 그러나 현재는 내성균주의 증가로 erythromycin, azithromycin등의 마크로라이드제가 대신 사용되고 있다.[6] Fluoroquinolone계 항생제는 *Campylobacter* 등의 그람음성균의 DNA gyrase와 topoquinolone 합성을 억제하여 항균작용을 나타내는데 *gyrA* 유전자의 돌연변이 여부로 fluoroquinolone계 항생제인 ciprofloxacin에 내성을 확인할 수도 있다.

또한 *Campylobacter* 균종에는 *C. jejuni, C. coli, C. lari, C. fetus*등 다양한 종류가 존재하고 이중 식중독 원인균으로 많이 동정되고 있는 균은 *C. jejuni*이다. *C. jejuni*를 확인하기 위해서 hippurate 가수분해와 항균제 감수성 시험 등을 이용하지만 그 구분이 명확하지 않아 PCR에 의한 *hipO* 유전자 검출이 사용되고 있다[7]. *C. jejuni*균의 장염을 유발하는 독력인자는 명확하게 밝혀지지 않았지만 최근의 연구에 의하면 상피세포에 부착, 침입하는 능력, cytolethal distending toxin(CDT) 생성이 관여한다는 보고가 있다[8]. CDT 독소는 *cdtA*, *cdtB*, *cdtC*로 이루어져 있고, *C. jejuni*에 의한 독성에 *cdtB*가 중요한 역할을 하며 Bangladesh지역에서 분리한 *C. jejuni*의 97.5%에서 *cdtB* 유전자가 검출되었고, 김 등에 의하면 우리나라 전북지역에서 분리한 균의 경우 *cdtB* 유전자가 100% 검출되었다[8,9,10].

집단 발병 시 *C. jejuni*를 typing 하는 방법에는 혈청형, 파지형등의 표현형을 분석하는 방법과 PFGE(pulsed-field gel electrophoresis), ribotyping, MLST(multilocus sequence typing), rep-PCR(repetitive extragenic palindromic polymerase chain reaction(rep-PCR)등의 유전형을 분석하는 방법이 있다

본 연구에서는 경기도내 병원을 내원한 설사 환자와 식중독 outbreak에서 분리된 *C. jejuni* 균주를 대상으로 *C. jejuni*에 특이적인 *hipO* 유전자, 독력인자인 *cdtB* 유전자, ciprofloxacin에 내성 여부를 확인하기 위한 *gyrA* 돌연변이 유전자를 PCR로 확인하였다. *gyrA* 유전자의 돌연변이 여부를 염기서열 분석법으로 확인하고, 항생제 내성 실험을 실시하였다. 또한 *C. jejuni*의 heat-stable 항원을 이용해 혈청형을 분석하였다. 더불어 PFGE와 rep-PCR을 통해 분리된 *C. jejuni* 균의 유전형을 분석하여 이들 사이에

유전적 상관성을 규명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. *Campylobacter jejuni*의 분리 및 동정

2010년 경기도지역 병원(고대안산 병원, 동수원 병원, 성빈센트 병원, 분당차병원)을 내원한 설사환자 검체(엔터넷 감시사업)에서 분리된 10균주와 4건의 식중독 outbreak에서 분리된 32균주 등 전체 42균주를 연구에 사용하였다. *C. jejuni*의 분리를 위해 modified CCDA preston (Oxoid, UK) 평판배지에 검체를 도말한 후 Campygen (Oxoid, UK)를 첨가하여 42℃에서 48시간 미호기 배양한 다음 원형 또는 불규칙한 형태의 회백색 집락을 순수 분리하였다. 분리된 집락은 campylobacter triplex PCR kit (Kogene, Korea), catalase, API campy (Biomeriux, France)를 사용해 최종 동정하였다. 분리된 균주는 0.2% yeast extract, 20% glycerol, 5% FBS를 첨가한 BHI (Oxoid, UK)배지에 넣어 -70℃ deep freezer에 보관하였다가 실험에 사용하였다.

2.2. DNA 추출 및 *hipO*, *cdtB*, *gyrA* 유전자 검출

분리 동정된 *C. jejuni*균을 혈액 한천 배지에 도말한 후 42℃에서 미호기성으로 48시간 배양하였다. 순수 배양한 집락을 200 uL 멸균 증류수에 부유시켜 100℃에서 10분간 끓인 다음 12,000 rpm에서 5분간 원심 분리하여 상층액을 PCR 주형으로 사용하였다. *hipO*, *cdtB*, *gyrA* 유전자에 대한 primer 염기서열은 Table. 1과 같으며, BioNeer (Daegeon, Korea)에 의해 합성되었다. 유전자의 PCR 반응은 추출한 주형 DNA 2 uL, forward와 reverse primer(20 pmole/ uL) 각각 1 uL, PCR mastermix (Bioneer, Korea)를 사용하여 최종 20 uL가 되게 하였다. *hipO*와 *cdtB* 유전자의 PCR 조건은 94℃에서 5분간 pre-denaturation한 후 94℃에서 30초간 denaturation, 57℃에서 30초간 annealing, 72℃에서 1분간 extension 조건으로 30 cycle 반복한 다음 72℃에서 5분간 post-extension하였다. mutated *gyrA*와 positive *gyrA* 유전자의 경우 94℃에서 3분간 pre-denaturation한 후 94℃에서 30초간 denaturation, 50℃에서 30초간 annealing, 72℃에서 20초간 extension 조건으로 30 cycle 반복한 다음 72℃에서 5분간 post-extension하였다. PCR 반응 후 생성물은 cyber green 염색시약이 포함된 2% agasose gel상에서 전기 영동하여 결과를 확인하였다.

Table 1. Sequence of Primers used in this study

Target	PCR product size (bp)	Sequence (5'to 3')
hipO	323	Forward 5'-ACT TCT TTA TTG CTT GCT GC-3' Reverse 5'-GCC ACA ACA AGT AAA GAA GC-3'
cdtB	623	Forward 5'-ATC CGC AGC CAC AGA AAG CAA ATG-3' Reverse 5'-GCG GTG GAG TAT AGG TTT GTT GTC-3'
mutated *gyrA*	265	Forward 5'-TTT TTA GCA AAG ATT CTG AT-3' Reverse 5'-CAA AGC ATC ATA AAC TGC AA-3'
positive *gyrA*	368	Forward 5'-TTT TTA GCA AAG ATT CTG AT-3' Reverse 5'-CAG TAT AAC GCA TCG CAG CG-3'
sequencing primer(*gyrA*)		Forward 5'-TTA TTA TAG GTC GTG CTT TG-3' Reverse 5'-TAG AAG GTA AAA CAT CAG GTT-3'

2.3. Genomic DNA 추출과 mutated *gyrA* 유전자 염기서열 분석

*C. jejuni*균을 혈액 한천 배지에 도말한 후, 42℃에서 미호기성으로 48시간 배양한 균의 genomic DNA를 QiAmp DNA mini kit (Qiagen, Germany)를 사용해 추출하였다. Ciprofloxacin 내성과 관련된 *gyrA* 유전자의 돌연변이 여부를 확인하기 위해 Table 1의 *gyrA* sequencing primer를 사용하여 염기서열 분석을 의뢰하였다 (Solgent, Korea).

2.4. 항생제 감수성 시험

항생제 감수성 시험은 표준 디스크 확산법으로 실험하였다. 5% sheep blood를 포함한 MHA (Oxoid, UK)를 사용하였다. 혈액 배지에서 42℃, 48시간 동안 순수 배양한 균을 TSB (Oxoid, UK)에 부유하여 MacFarland 0.5로 맞추고 배지에 고르게 도말하였다. 37℃에서 미호기 상태로 48시간동안 배양 후 억제환의 크기를 측정하여 내성유무를 판독하였다. 정도관리를 위하여 *E. coli* ATCC 25922 균주를 함께 실험하였다. 사용된 항생제 디스크는 Nalidixic acid (30 ㎍), Ciprofloxacin (5 ㎍), Erythromycin (15 ㎍), azithromycin (15 ㎍), Cephalothin (30 ㎍), Imipenem (10 ㎍), Chloramphenicol (30 ㎍), Tetracycline (30 ㎍)을 사용하였다 (Oxoid, UK).

2.5. 혈청형 시험

*C. jejuni*에 대한 혈청형은 *Campylobacter* antisera (Denka seiken, Japan)를 사용하여 passive hemagglutination (PHA)법으로 실시하였으며 제조사의 실험법을 따랐다. 혈액 한천배지에서 42℃, 48시간 순수 분리한 *C. jejuni*의 heat-stable antigen을 추출하여 항원액을 준비하고 fixed chick red blood cells과 혼합한 후 37℃에서 30분간 반응시켜 감작세포를 제조하였다. Microplate well(V bottom) plate에 각각의 항혈청 1방울씩 첨가하고, 각 well에 감작세포를 25 uL를 넣어 잘 혼합한 후 습윤상자에 넣어 30분간 반응시킨 후 응집유무를 판독하였다.

2.6. PFGE (Plused-field gel electrophoresis)

*C. jejuni*의 PFGE 분석은 표준화된 국가 실험실망인 PulseNet 방법으로 실험하였다. 순수 분리된 균을 면봉으로 묻혀낸 다음, 2 mL의 cell suspension TE (100 mM Tris pH 7.5 and 100 mM EDTA, pH 8.0)에 넣어 20%의 투명도로 현탁시켰다. 현탁액 200 uL를 1.5 mL tube에 넣고 1.2% plug용 seakem gold agarose 200 uL를 넣어 가볍게 섞은 후 바로 plug mold에 넣어 굳혔다. 2 mL tube에 ES buffer(0.5 M EDTA, pH 8.0, 1% sodium-lauroyl-sarcosine)와 proteinase K (20 ㎎/mL) 40 uL가 첨가된 lysis solution 1.5 mL에 잘 굳은 plug를 넣고 55℃ 진탕 항온수조에서 1시간 동안 반응시킨다.

Plug wash TE buffer (10 mM Tris pH 7.5 and 1 mM EDTA, pH 8.0)를 밀폐된 용기나 PVC tube에 넣고 55℃ 진탕 항온수조(150-175 rpm)에서 20분 동안 plug를 세척한다. 위의 과정을 5회 실시한 후 세척이 끝난 plug를 1 mm 두께로 잘라 40 U/uL *SmaI* 제한효소 (Roche, USA)를 이용하여 37℃에서 2시간 30분 동안 반응시킨다. 제한효소를 처리한 plug gel을 전기영동 장치 (CHEF DR3, Bio Rad)를 사용해 initial time 6.76 s, final time 38.35 s, 전압 6 v/cm, 120℃, 18시간 동안 전기 영동하였다. 전기영동이 완료되면 cyber gold 염색시약 (Invitogen, USA)에 gel을 넣어 30분간 염색을 한다. 염색이 끝나면 증류수를 이용하여 1시간 동안 탈색을 시킨 후 UV로 확인하였다. 확인된 사진은 Bionumerics 프로그램을 이용하여 분석하였다.

2.7. Repetitive sequence polymerase chain reaction (rep-PCR)

순수 배양한 *C. jejuni*의 genomic DNA를 MoBio Ultra clean Microbial DNA isolation kit (MoBio Laboratories, CA)를 사용하여 추출하였

다. 추출한 DNA 2 uL, rep-PCR MM1 18 uL, GenAmp 10x PCR buffer 2.5 uL, primer mix 2.0 uL, ampliTaq DNA Polymerase 0.5 uL를 혼합해 rep-PCR (Campylobacter kit, bioMerieux)을 실시하였다. PCR 증폭은 validation된 personal thermal cycler (Biometra, Germany) 로 수행되었고, PCR 반응 조건은 Table. 2와 같다. 증폭된 PCR 산물을 micro-fluidic chips에 주입하여 전기영동한 후 Caliper Labchip Agilent 2100 Bioanalyzer(Agilent technologies, CA)로 분석하였다. Diversilab Web interface software를 사용해 *C. jejuni*의 rep-PCR profiles을 98% cutoff로 하여 유전적 연관성을 확인하였다.

Table 2. Rep-PCR condition

Rep-PCR protocol		
Initial denaturation		94℃ 2 min
Repeat cycle:		35 cycles
	Denaturation	94℃ 30 s
	Annealing	50℃ 30 s
	Extension	70℃ 90 s
Final extension		70℃ 3 min

3. 결과 및 고찰

3.1. 경기도내 *Campylobacter jejuni*의 분리 경향

2010년 경기도내에서 분리된 *C. jejuni*의 균주는 총 42주로 도내 4개의 종합병원 설사환자(EnterNet)를 대상으로 한 감시사업에서 10균주, 4건의 식중독 outbreak를 통해 분리된 균주가 32균주였다 (Table. 3). mCCDA 선택배지상에서 원형 또는 불규칙한 형태의 회색 집락을 종특이 유전자 PCR, catalase양성, API campy 실험을 통해 분리 동정하였다. 월별로 살펴보면 8월에 가장 높은 분리율 (40.4%)을 보였고 6~9월까지 66%가 분리되어 주로 여름철에 집중적으로 분리됨을 알 수 있었다 (Fig. 1).

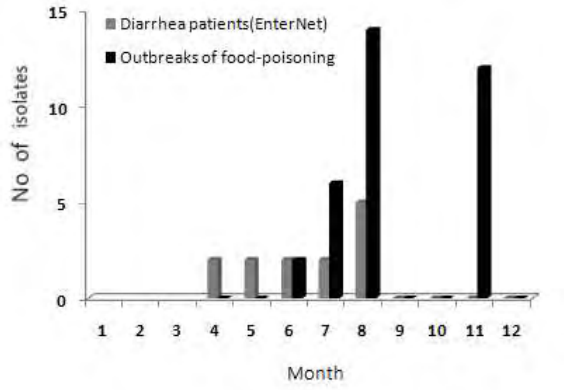


Fig. 1. Prevalence of *Campylobacter jejuni* in stool sample from diarrhea patients by month.

질병관리본부(CDC) 자료를 살펴보면 매년 *C. jejuni*의 분리율이 높아지고 있다. 실제 2007~2009년 평균치보다 2009년과 2010년에 분리율이 더 높게 나타나 식중독 원인균으로 *C. jejuni*가 점점 더 중요해지고 있다. 또한 6~8월 사이 온도가 높은 여름철에 분리율이 높았으며, 이는 서울지역[11], 부산지역[12]설사환자로부터 분리한 *C. jejuni*의 분리 경향과 동일하였다.

*C. jejuni*에 의한 식중독 발생 시 원인 식품을 살펴보면 치킨, 삼계탕, 닭 육회등 닭고기 음식이 대부분 이였다. 국내에서 닭의 *C. jejuni* 균 분리율은 김 등이[8] 52%로 보고하였고, 일반적으로 *C. jejuni*균의 보균율이 50~100%로 매우 높다고 알려진바, 덜 익히거나 오염된 닭고기가 이 균에 의한 감염원으로 매우 중요함을 알 수 있다. 따라서 이들 식육 제품의 위생적 처리가 무엇보다 중요하다고 하겠다.

3.2. 설사환자에서 분리된 균주의 *hipO, cdtB* 유전자 검출

Campylobacter 균에는 *C. jejuni, C. coli, C. fetus*등 다양한 종류가 존재하고, 식중독 원인균으로 중요한 *C. jejuni*의 경우 *hipO* 유전자의 존재 여부로 다른 *Campylobacter*균과 독특하게

Table 3. Outbreak cases of food-borne gastroenteritis by *Campylobacter jejuni*.

Outbreak cases	Region	No. of *C. jejuni*	Month
EnterNet	Gyeonggi - do	10 (23.8%)	4~8
Case 1	Gimpo	12 (28.6%)	11
Case 2	Siheung	6 (14.3%)	7
Case 3	Suwon	2 (4.8%)	8
Case 4	Gwangmyeong	12 (28.6%)	8

구별된다. 설사 환자로부터 분리 동정한 42균주 모두 선택 배지 상에서 전형적인 집락이였으며 생화학 테스트 결과 *C. jejuni*로 확인하였으나, *hipO* 종특이 유전자 검출 여부를 통해 최종적으로 확인, 동정하였다. *C. jejuni*는 다른 *Campylobacter*균과는 다르게 hippurate 가수분해 양성으로 구분하는데 Dassanayake 등은[13] hippurate 음성균도 있다고 보고한 바 Wang등이[14] 보고한 hipO 유전자 검출로 *C. jejuni*를 확인하였다.

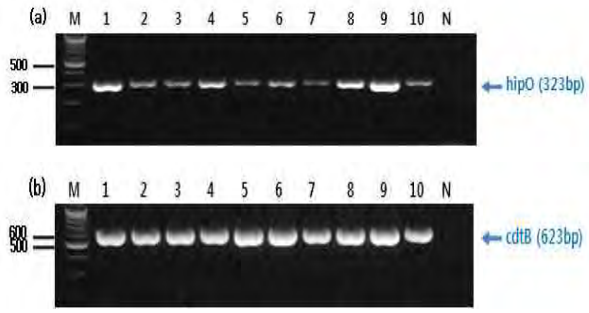


Fig. 2. Electrophoresis of PCR products for the *hipO* (a) and *cdtB* gene(b). Lane 1 to 10, *Campylobacter jejuni*, M, size marker, N, negative control.

또한 *C. jejuni*의 독성 여부를 확인하기 위해 세포를 비정상적으로 팽창시키는 CDT (cytolethal distending toxin)의 독소 유전자인 *cdtB*의 존재 여부를 PCR로 확인하였다. CDT는 1988년경 *Shigella, E. coli, C. jejuni*에서 처음으로 확인되었다[15]. 대부분의 미생물에서 CDT는 *cdtA* (30kDa), *CdtB* (29kDa), *cdtC* (21kDa)로 구성되며 그 중 *cdtB* 유전자는 *C. jejuni*와 *C. coli* 모두에서 발견되었으나, CDT활성은 *C. jejuni*에서만 나타난다고 하였다[13].

실험결과 설사질환 감시사업과 식중독 outbreak에서 분리한 42균주 모두에서 *C. jejuni*에 특이적인 *hipO* 유전자와 독소 유전자인 *cdtB*가 검출되었다 (Fig. 2, Table 5).

3.3. *C. jejuni*의 fluroquinolone계 항생제 내성과 연관된 *gyrA* 유전자 돌연변이 검출 및 *gyrA* 유전자 염기서열 분석

*C. jejuni*의 치료제로 쓰이는 fluroquinolone계 항생제인 ciprofloxacin 내성은 Ruiz[16]등에 의하면 스페인 장염환자에서 분리한 *C. jejuni*의 경우 1990년 47.5%에서 1994년 88%로 두 배 가까이 증가하였고, 국내의 경우 박 등[12]은 2005년 환자 검체에서 분리한 균주에서 37%, Kim 등[8]에 의하면 2007년 환자에서 분리한 균주 모두 (100%)에서 내성을 보였다고 보고하였다. 이러한 *C. jejuni*의 ciprofloxacin에 대한 높은 내성율은 *gyrA* 유전자 변이 때문이라고 알려졌다[17]. 따라서 ciprofloxacin내성과 관련 있는 *gyrA* 유전자의 돌연변이를 PCR로 확인하였다. 그 결과 42균 주 중 40균주 (95.2%)에서 *gyrA* 돌연변이 유전자가 검출되었다. 반면 positive *gyrA* 유전자는 42균주 모두에서 정상적으로 확인되었다 (Fig. 3, Table 5).

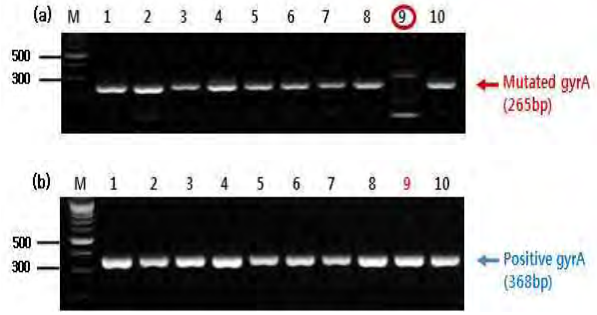


Fig. 3. Electrophoresis of PCR products for the mutated *gyrA* gene (a) and wild-type *gyrA* gene (b). Lane 1 to 10, *Campylobacter jejuni*, M, size marker.

또한 ciprofloxacin에 내성을 나타내는 균주에서 *C. jejuni*의 QRDR (quinolone resistance determining region)부위의 아미노산 서열이 트레오닌에서 이소루신으로 변이 되어있다고 보고한[17] 바 PCR 결과 검출된 *gyrA* 유전자의 돌연변이 여부를 실제로 확인하기 위해 염기서열을 분석하였다.

그 결과 fluoroquinolone계 항생제인 ciprofloxacin 내성과 관련 있는 *C. jejuni*의 *gyrA* QRDR 단백질의 86번 아미노산 코돈 부위가 ACA(트레오닌)에서 ATA(이소루신)로 변이되어 있음을 확인하였다(Fig. 4). *gyrA* 돌연변이 PCR 결과와 마찬가지로 설사질환 감시사업 분리균주 9번과 수원시 식중독(case 3) 분리균주 29번만 wild type *C. jejuni*와 염기서열이 같았고, 나머지 40균주(95.2%)에서 돌연변이가 확인되었다(Fig. 4, Table 5).

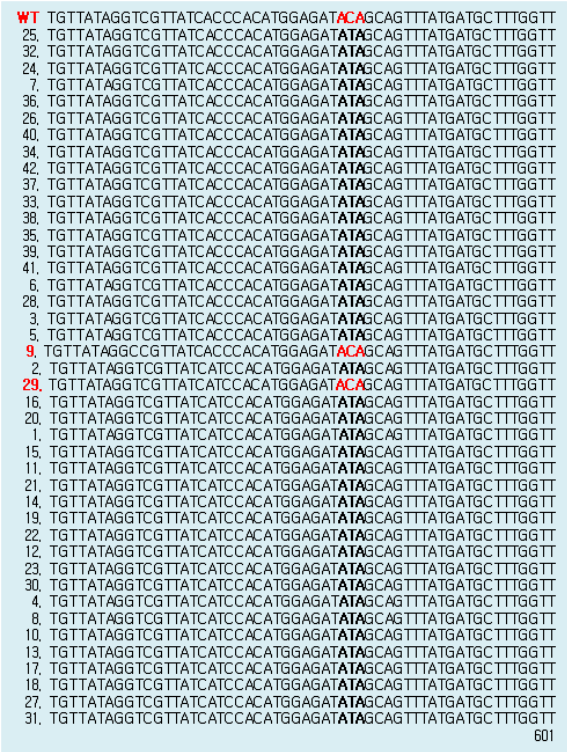


Fig. 4. Comparison of *C. jejuni gyrA* QRDR DNA sequences. Sequence WT is a portion of the *gyrA* QRDR of *Campylobacter jejuni* UA580(GenBank no. L04566).

3.3. 항균제 감수성 특성

설사질환 감시사업(EnterNet)과 식중독 outbreak에서 분리한 42균주의 *C. jejuni*에 대해 항균제 내성정도를 확인하였다. *C. jejuni*의 치료제로 쓰이는 nalidixic acid, ciprofloxacin, erythromycin, azithromycin과 그밖에 cephalothin, imipenem, chloramphenicol, tetracycline등 8종류의 항균제를 사용하여 디스크 확산법으로 실험하였다.

Table 4. Frequency of drugs resistance in 42 *Campylobacter jejuni* isolated from patients with diarrhea

Antimicrobial drugs	Conc. (ug/mL)	No. of resistance strains (N=42)
Nalidixic acid	30	40 (95.2%)
Ciprofloxacin	5	40 (95.2%)
Erythromycin	15	1 (2.4%)
azithromycin	15	1 (2.4%)
Cephalothin	30	42 (100%)
Imipenem	10	1 (2.4%)
Chloramphenicol	30	0 (0.0%)
Tetracycline	30	29 (69%)

Quinolone계 항생제인 nalidixic acid와 fluoroquinolone계 항생제인 ciprofloxacin의 경우 전체 42균주 중 40균주(95.2%)가 내성을 보였다(Table 4). 분리된 *C. jejuni* 대부분이 이들 항생제에 높은 내성율을 보였고, 감수성을 나타내는 균주는 설사질환 감시 사업 분리 균주 9번과 수원시 식중독(case 3) 분리 균주 29번이었다(Table 5). 이 2균주는 *gyrA* 돌연변이 유전자 PCR 결과 돌연변이 유전자가 검출되지 않았고, *gyrA* DNA 염기서열 분석결과 정상 유전자를 가진 균주와 일치하였다(Table 5).

따라서 *C. jejuni*의 *gyrA* 유전자가 ACA(트레오닌)에서 ATA(이소루신)로 돌연변이 되면 nalidixic acid와 ciprofloxacin 항균제에 내성을 보임을 알 수 있다. 이는 다른 그람 음성균과는 달리 nalidixic acid에 내성인 *C. jejuni* 균주의 경우 ciprofloxacin에 교차 내성을 보이기 때문이다[18].

Table 5. Biochemical and genetic characteristics of *Campylobacter jejuni* from patients with diarrhea

Number of isolation	Outbreak cases	*hipO* gene	*cdtB* gene	mutated *gyrA* gene	GyrA QRDR DNA sequence	Susceptibility	
						+	Cirpfloxacin
1	EnterNet	+	+	+	ATA	R	R
2	"	+	+	+	ATA	R	R
3	"	+	+	+	ATA	R	R
4	"	+	+	+	ATA	R	R
5	"	+	+	+	ATA	R	R
6	"	+	+	+	ATA	R	R
7	"	+	+	+	ATA	R	R
8	"	+	+	+	ATA	R	R
9	"	+	+	-	ACA	S	S
10	"	+	+	+	ATA	R	R
11	case 1	+	+	+	ATA	R	R
12	"	+	+	+	ATA	R	R
13	"	+	+	+	ATA	R	R
14	"	+	+	+	ATA	R	R
15	"	+	+	+	ATA	R	R
16	"	+	+	+	ATA	R	R
17	"	+	+	+	ATA	R	R
18	"	+	+	+	ATA	R	R
19	"	+	+	+	ATA	R	R
20	"	+	+	+	ATA	R	R
21	"	+	+	+	ATA	R	R
22	"	+	+	+	ATA	R	R
23	case 2	+	+	+	ATA	R	R
24	"	+	+	+	ATA	R	R
25	"	+	+	+	ATA	R	R
26	"	+	+	+	ATA	R	R
27	"	+	+	+	ATA	R	R
28	"	+	+	+	ATA	R	R
29	case 3	+	+	-	ACA	S	S
30	"	+	+	+	ATA	R	R
31	case 4	+	+	+	ATA	R	R
32	"	+	+	+	ATA	R	R
33	"	+	+	+	ATA	R	R
34	"	+	+	+	ATA	R	R
35	"	+	+	+	ATA	R	R
36	"	+	+	+	ATA	R	R
37	"	+	+	+	ATA	R	R
38	"	+	+	+	ATA	R	R
39	"	+	+	+	ATA	R	R
40	"	+	+	+	ATA	R	R
41	"	+	+	+	ATA	R	R
42	"		+	+	ATA	R	R

그러나 이외에 *C. jejuni*에 치료제로 쓰이는 macrolide계 항균제인 erythromycin, azithromycin에는 41균주(97.6%)가 감수성을 보였다 (Table 4). 아직까지 erythromycin과 azithromycin이 치료제로 유효함을 알 수 있었으나, 내성균주가 1균주 발견되어 *C. jejuni* 감염 치료 시 이들 항균제에 대한 내성 여부도 확인이 필요할 것으로 생각된다.

그밖에 cephalothin에는 100%, tetracycline에는 69%가 내성이였고, 반면 imipenem에는 97.6%, chloramphenicol에는 100% 감수성이었다 (Table 4).

3.4. 혈청형 분포

분리된 *C. jejuni* 균주의 heat-stable(HS) antigen을 추출한 다음 PHA법으로 실험한 결과 42균주 중 15균주(37.5%)에서 4종의 혈청형이 확인되었으며 그 분포는 Table 6과 같다. 확인된 혈청형은 HS2(B), HS3(C), HS4(D), HS19(O)형이며, 이 중 가장 많이 분포된 혈청형은 HS19(O)형으로 14.3% 였다. 그러나 전체 42균주 중 27균주(64.3%)에서는 혈청형이 확인되지 않았다.

Table 6. Serotype distribution of *Campylobacter jejuni* isolates from diarrhea patients

Serotype (Penner's No)	No. of strains (N=42)
HS2 (B)	3 (7.1%)
HS3 (C)	1 (2.4%)
HS4 (D) complex(4/13/16/43/50)	5 (11.9%)
HS19 (O)	6 (14.3%)
Untypable	27 (64.3%)
Total	42 (100%)

우리나라의 경우 박 등[12]에 의하면 부산지역 설사환자에서 분리한 *C. jejuni*의 경우 HS1/44(A), HS2(B), HS4(D), HS19(O), HS21(P)형이 분리된다고 보고하였고, Takahashi 등은[19] 일본의 경우 Guillain,-Barre syndrome 환자에서 주로 HS19(O)형이 분리된다고 보고하였다. *C. jejuni*의 혈청형은 분리지역에 따라 다양한 종류가 보고되고 있으나, 본 연구에서 분리된 균주의 경우 기존에 우리나라에서 보고되는 혈청형과 유사하였다.

3.5. PFGE(pulsed-field gel electrophoresis)에 의한 *C. jejuni* 유전형 분석

전체 분리된 42균주의 *C. jejuni* DNA를 *SmaI* 제한효소로 처리한 후 PFGE 실험법으로 유전형을 분석한 결과 12개의 cluster로 분류되었다 (Fig. 5). 설사질환 감시사업을 통해 분리된 10균주는 전체 6개의 cluster로 분류되어 다양한 유전형을 가진 균이 발견되었다. 4개의 식중독 outbreak에서 분리된 균주의 유전형을 살펴보면 김포시 식중독(case 1)에서 분리된 12균주는 cluster 5로 모두 같은 유전형이었고, 시흥시 식중독(case 2)에서 분리된 6균주는 cluster 1, 8, 12로 3가지 다른 유전형이 확인되었다.

또한 수원시 식중독(case 3)은 2균주가 각각 다른 유전형(cluster 10, 11)을 가지고 있었고, 광명시 식중독(case 4)은 cluster 3, 9로 2가지 유전형을 가진 균이 확인되었다. 즉 두 가지 이상의 유전형을 가진 *C. jejuni*에 의해 식중독이 발생하였음을 알 수 있다.

3.6. Rep-PCR (repetitive extragenic palindromic polymerase chain reaction)에 의한 *C. jejuni*의 유전형 분석

분리된 *C. jejuni* 42균주의 유전형을 rep-PCR을 통해 확인해 보았다. Rep-PCR은 증폭된 product의 size와 density 둘 다 고려하므로 98% 이상 유사도가 있을 때 같은 유전형을 가진 균으로 판단하였는데, 그 결과 11개의 cluster로 분류되

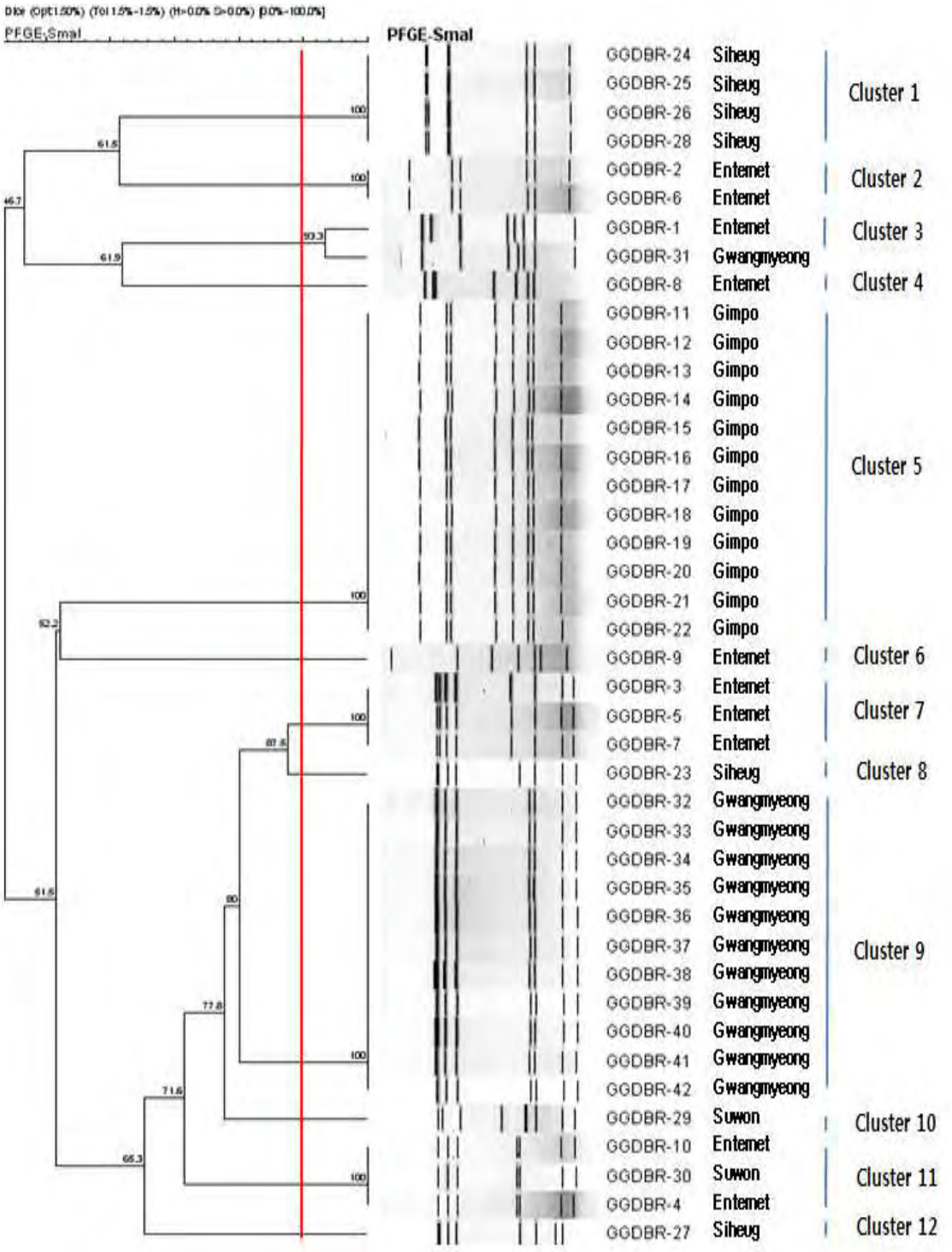


Fig. 5. UPGMA dendrogram of *SmaI* PFGE patterns from 42 *Campylobacter jejuni* isolates from diarrhea patients.

었다 (Fig. 6).

김포시 식중독(case 1)의 경우 PFGE 결과와 마찬가지로 분리된 12균주가 모두 동일한 유전형(cluster 10)으로 확인되었고, 광명시 식중독(case 4)의 경우도 분리된 12균주가 cluster 7, 9의 두 가지의 유전형으로 확인되었다. 그에 반해 시흥시(case 2)와 수원시(case 3) 식중독의 경우는 PFGE와는 다르게 각각 2가지(cluster1, 4)와 1가지(cluster 1)로 확인되었다.

즉 rep-PCR을 통한 *C. jejuni*의 유전형 분석은 PFGE와 완전히 일치하지 않았으며 차이점이 있음이 기존의 보고처럼 확인되었다[20]. 그러나 rep-PCR 역시 분리된 균주의 유전형을 확인하고 이들의 유전적 연관성을 살펴보는데 유용하며, scatterplot (Fig. 7) 형태를 통해서도 연관성을 한눈에 확인할 수 있는 장점이 있다.

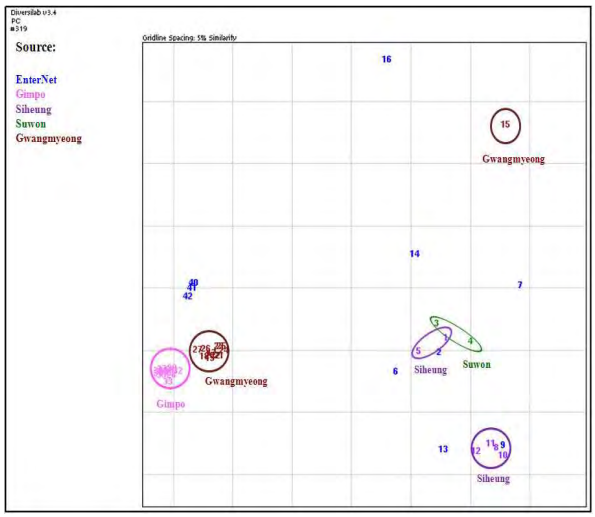


Fig. 7. Scatterplot of *Campylobacter jejuni* isolates analyzed by rep-PCR.

4. 결론

경기도내에서 분리된 *Campylobacter jejuni*의 유전적 특성 (*hipO* 종특이유전자, *cdtB* 독소유전자, *gyrA* 돌연변이 유전자)과 혈청형, 항균제 감수성을 확인하고, PFGE와 rep-PCR을 통해 이들의 유전적 연관성을 연구함으로서 *C. jejuni*에 의한 질환 발생 시 역학조사 기초자료로 활용하고자 본 연구를 수행하였다.

1. 2010년 경기도내에서 분리된 *C. jejuni*균은 전체 42균주로 도내 4개 병원을 내원한 설사질환 환자 검체(EnterNet)에서 10균주가 분리되었고, 4번의 식중독 outbreak (김포시, 시흥시, 수원시, 광명시)를 통해 32균주가 분리되었다.

2. *C. jejuni*의 분리율을 월별로 살펴보면 8월에 40%로 가장 높았고, 6~9월까지 66%가 분리되어 주로 여름철에 집중적으로 분리되었다. 원인 식품으로는 치킨, 삼계탕, 닭 육회등 닭고기 음식이 대부분으로 이들의 위생적 조리와 취급이 매우 중요함을 알 수 있다.

3. *C. jejuni*의 종특이 유전자 *hipO*와 독소 유전자 *cdtB*를 PCR로 확인한 결과 42균주 모두(100%)에서 검출되었다.

4. *C. jejuni*의 ciprofloxacin에 대한 내성과 연관된 *gyrA* 돌연변이 유전자를 확인한 결과 전체 42균주 중 40균주(95.2%)에서 *gyrA* 돌연변이 유전자가 검출되었고, 이들은 실제 항균제 내성 실험결과 ciprofloxacin에 내성을 보였다. 반면 설사 질환 감시사업에서 분리된 균주 9번과 수원시 식중독에서 분리된 균주 29번에서는 *gyrA* 돌연변이 유전자가 확인되지 않았고, 이들은 ciprofloxacin에 감수성을 보였다.

5. *gyrA* 유전자의 염기 서열을 분석한 결과 *gyrA* QRDR (quinolone resistance determining region) 단백질의 86번 아미노산코돈 부위가 ACA(트레오닌)에서 ATA(이소루신)로 변이되어 있음이 확인되었다. 그러나 PCR결과 돌연변이 유전자가 검출되지 않았던 설사질환 감시사업 균주 9번과 수원시 식중독 29번의 경우는 wild-type *C. jejuni*와 같은 ACA로 확인되었다. GyrA 돌연변이 PCR 결과와 염기서열 분석 결과가 일치하였다.

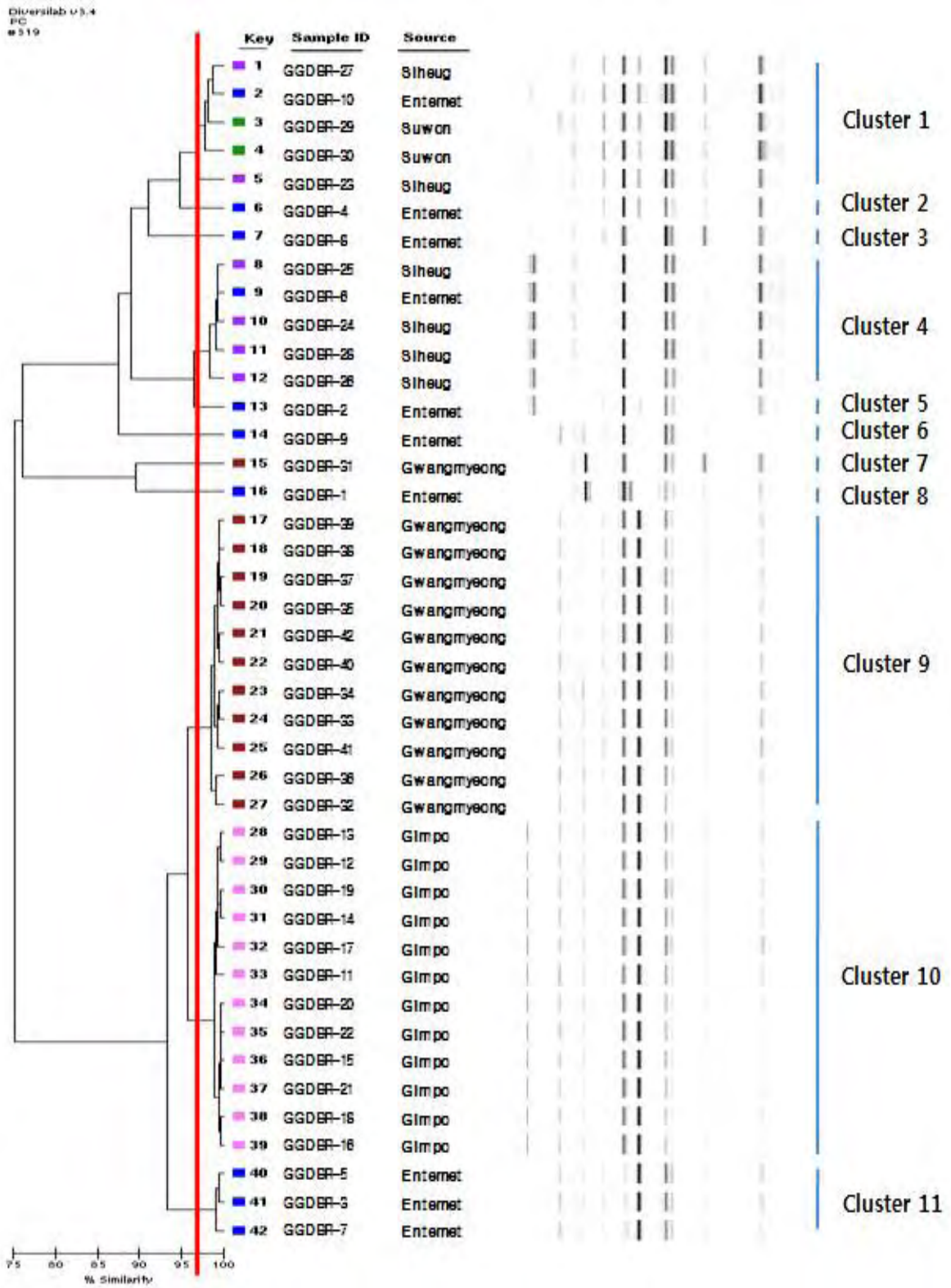


Fig. 6. Rep-PCR result of 42 *Campylobacter jejuni* isolates from diarrhea patients.

6. *C. jejuni*균의 치료제인 nalidixic acid와 ciprofloxacin에 대한 내성을 확인한 결과 전체 42균주 중 40균주(95.2%)에서 내성을 보였다. 그러나 대체 치료제인 macrolide계 항생제 erythromycin, azithromycin에는 1균주(2.4%)만이 내성을 나타내 대부분 감수성이었다. 그 밖에 cephalothin (100%,) tetracycline (69%) 내성이였고, 반면 imipenem(97.6%), chloramphenicol(100%) 감수성이었다.

7. 전체 42균주의 *C. jejuni* 혈청형을 분류한 결과 42균주 중 15균주(37.5%)에서 혈청형이 확인되었다. HS2(B), HS3(C), HS4(D), HS19(O)형의 4종류 혈청형이 확인되었으며, 이 중 가장 많이 분포된 혈청형은 HS19(O)형으로 14.3%였다. 그러나 전체 42균주 중 64.3%인 27균주는 혈청형이 확인되지 않았다.

8. 설사질환 감시사업(EnterNet)과 4건의 식중독 outbreak에서 분리한 *C. jejuni* 42균주들 사이의 유전적 연관성을 알아보기 위해 PFGE 와 rep-PCR을 실시하였다. PFGE 실험을 통해서는 12개의 cluster, rep-PCR을 통해서는 11개 cluster로 구분되었다. 식중독에서 분리한 균을 PFGE와 rep-PCR로 유전형을 분류한 결과 김포시(1개의 cluster), 광명시(2개의 cluster), 시흥시(3개 cluster) 모두 동일하게 구분되었다. 그러나 수원시 식중독의 경우 PFGE는 2개의 cluster로, rep-PCR에 의해서는 1개의 cluster로 확인되었다. 동일한 균의 유전적 연관성을 확인한 결과 PFGE와 rep-PCR 사이에 다소 차이가 있었으나, rep-PCR의 경우 역시 분리된 균들의 유전적 연관성을 확인하는데 유용하였다.

참고문헌

1. Altekruse, S.F., Stern, N.J., Fields, P.I., and Swerdlow, D.L. (1999). *Campylobacter jejuni*-an emerging foodborne pathogen. *Emerg Infect Dis* **5**, pp. 28-35.

2. Endtz, H.P., Ruijs, G.J., van Klingeren, B., Jansen, W.H., van der Reyden, T., and Mouton, R.P. (1991). Quinolone resistance in *Campylobacter* isolated from man and poultry following the introduction of fluoroquinolones in veterinary medicine. *J Antimicrob Chemother* **27**, pp. 199-208.

3. Piddock, L.J. (1995). Quinolone resistance and *Campylobacter* spp. *J Antimicrob Chemother* **36**, pp. 891-898.

4. Zaman, R. (1992). *Campylobacter enteritis* in Saudi Arabia. *Epidemiol Infect* **108**, pp. 51-58.

5. Gaunt, P.N., and Piddock, L.J. (1996). Ciprofloxacin resistant *Campylobacter* spp. in humans: an epidemiological and laboratory study. *J Antimicrob Chemother* **37**, pp. 747-757.

6. Aarestrup, F.M., and Wegener, H.C. (1999). The effects of antibiotic usage in food animals on the development of antimicrobial resistance of importance for humans in *Campylobacte*r and *Escherichia coli*. *Microbes Infect* **1**, pp. 639-644.

7. Walder, M. (1979). Susceptibility of Campylobacter fetus subsp. jejuni to twenty antimicrobiol agents. *Antimicrob Agents Chemother* **16**, pp. 37-39.

8. Kim, S.M., Kim, E.C., Choi, M.R., So, H.A., Shim, E.S., Kim, E.S., Park, S.C., Seong, C.N., and Chong, Y. (2008). Cytolethal distending toxin production, genotypes and antimicrobial susceptibility of *Campylobacter jejuni* isolates from diarrhea patients and chickens. *Journal of Bacteriology and Virology* **38**, pp. 207-219.

9. Lindmark, B., Rompikuntal, P.K., Vaitkevicius, K., Song, T., Mizunoe,Y., Uhlin, B.E., Guerry, P., and Wai, S.N. (2009). Outer membrane vesicle-mediated release of cytolethal distending toxin (CDT) from

Campylobacter jejuni. *BMC Microbiol* **9**, pp. 220.

10. Talukder, K.A., Aslam, M., Islam, Z., Azmi, I.J., Dutta, D.K., Hossain, S., Nur, E.K.A., Nair, G.B., Cravioto, A., Sack, D.A. (2008). Prevalence of virulence genes and cytolethal distending toxin production in *Campylobacter jejuni* isolates from diarrheal patients in Bangladesh. *J Clin Microbiol* **46**, pp. 1485-1488.

11. 이재규, 김광엽, 구명숙, 용동은, 김의종. 2002. Multiplex PCR을 이용한 *Campylobacter Jejuni*의 검출 및 분리균주의 pulsed-field gel electrophoresis 양상. *대한임상미생물학회지* **5**, pp. 35-41.

12. 박은희, 김정아, 최성화, 빈재훈, 최홍식, 석동희, 이수철, 김영희. 2007. 설사환 *Campylobacter Jejuni*의 분리 및 항생제 감수성 특성. *Journal of Life Science* **17**, pp. 811-815.

13. Dassanayake, R.P., Zhou, Y., Hinkley, S., Stryker, C.J., Plauche, G., Borda, J.T., Sestak, K., and Duhamel, G.E. (2005). Characterization of cytolethal distending toxin of *Campylobacter* species isolated from captive macaque monkeys. *J Clin Microbiol* **43**, pp. 641-649.

14. Wang, G., Clark, C.G., Taylor, T.M., Pucknell, C., Barton, C., Price, L., Woodward, D.L., and Rodgers, F.G. (2002). Colony multiplex PCR assay for identification and differentiation of *Campylobacter jejuni*, *Campylobacter coli*, *Campylobacter* lari, *Campylobacter* upsaliensis, and *Campylobacter* fetus subsp. fetus. *J Clin Microbiol* **40**, pp. 4744-4747.

15. Johnson, W.M., and Lior, H. (1988). A new heat-labile cytolethal distending toxin (CLDT) produced by *Campylobacter* spp. *Microb Pathog* 4, pp. 115-126.

16. Ruiz, J., Goni, P., Marco, F., Gallardo, F., Mirelis, B., Jimenez De Anta, T., and Vila, J. (1998). Increased resistance to quinolones *Campylobacter jejuni*: a genetic analysis of *gyrA* gene mutations in quinolone-resistant clinical isolates. *Microbiol Immunol* **42**, pp. 223-226.

17. Zirnstein, G., Li, Y., Swaminathan, B., and Angulo, F. (1999). Ciprofloxacin resistance in *Campylobacter jejuni* isolates: detection of gyrA resistance mutations by mismatch amplification mutation assay PCR and DNA sequence analysis. *J Clin Microbiol* **37**, pp. 3276-3280.

18. Gootz, T.D., and Martin, B.A. (1991). Characterization of high-level quinolone resistance in *Campylobacter jejuni*. *Antimicrob Agents Chemother* **35**, pp. 840-845.

19. Takahashi, M., Koga, M., Yokoyama, K., and Yuki, N. (2005). Epidemiology of Campylobacter jejuni isolated from patients with Guillain-Barre and Fisher syndromes in Japan. *J Clin Microbiol* **43**, pp. 335-339.

20. Wilson, M.K., Lane, A.B., Law, B.F., Miller, W.G., Joens, L.A., Konkel, M.E., and White, B.A. (2009). Analysis of the pan genome of Campylobacter jejuni isolates recovered from poultry by pulsed-field gel electrophoresis, multilocus sequence typing (MLST), and repetitive sequence polymerase chain reaction (rep-PCR) reveals different discriminatory capabilities. *Microb Ecol* **58**, pp. 843-855.

경기도내에서 분리된 호흡기아데노바이러스의 분자생물학적 연구

이현경 · 이명진 · 문수경 · 김운호 · 조한길 · 윤미혜 · 이정복
바이러스팀

Molecular Characterization of the Respiratory Adenoviruses in Gyeonggi-Do

Hyun-Kyung Lee, Myung-Jin Lee, Su-Kyoung Mun, Woon-Ho Kim, Han-Gil Cho, Mi-Hye Yoon, and Jong-Bok Lee
Team of Virology

Abstract : Adenoviruses (Ads) are an important cause of respiratory tract infections, particularly in infants, young children, and immuno-compromised patients. In this study, we investigated the characteristics of adenoviruses isolated from outpatients with acute respiratory illness in Gyeonggi province during 2009-2011. Adenoviruses were detected in 102 of 1,622 (6.3%) specimens using PCR or real-time PCR with viral specific primers. 76 isolates were obtained from 102 specimens using the A549 cells. Serotypic distributions and genetic diversities of isolated adenovirus were analyzed by sequencing of hexon and fiber genes. The distribution of Ads serotypes was 40 (52.6%) Ad3 strains, 15 (19.7%) Ad2 strains, 10 (13.2%) Ad5 strains, 6 (7.9%) Ad1 strains, 3 (3.9%) Ad4 strains, and 2 (2.6%) Ad6 strains. The predominant serotype was Ad3. Ad1, Ad2, Ad4, Ad5, and Ad6 were detected sporadically throughout the study period. Ad3 was present both during outbreaks and in sporadic cases. The sequences of hexon and fiber genes of isolated Ads were showed small-scale nucleotide variations.

Key Words : Acute respiratory infection, Adenoviruses, Fiber, Hexon, Serotyping,

요약 : 아데노바이러스는 다양한 급성호흡기감염증을 유발하며, 대부분 영유아나 어린이, 면역기능이 저하된 환자에게서 주로 나타나는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 2009년부터 2011년까지 경기지역 소아청소년과 및 내과에 내원한 급성호흡기 감염증 의심환자를 대상으로 호흡기아데노바이러스의 유행양상 및 혈청형 분포양상을 분석하였다. 총 1,622명의 급성상기도 감염증이 의심되는 환자의 검체를 분석한 결과 102건(6.3%)에서 아데노바이러스를 검출하였다. 102건의 아데노바이러스 양성 검체에서 세포배양법으로 76주의 아데노바이러스를 분리하였고, 혈청형별 특이유전자인 헥손과 화이버 유전자의 염기서열 분석을 통하여 혈청형의 확인 및 유전자변이를 분석하였다. 최근 3년간 경기도내에서 아데노바이러스 1형(7.9%), 2형(19.7%), 3형(52.6%), 4형(3.9%), 5형(13.2%), 6형(2.6%)을 분리할 수 있었으며, 이 중 3형이 가장 주류를 이루었다. 1, 2, 4, 5, 6형은 연중 산발적으로 확인되었으나, 3형은 산발적으로 발생하면서 2010년에는 큰 유행을 일으킨 것을 확인할 수 있었다. 헥손 및 화이버 유전자 부위의 유전자 변이 분석결과, 경기도내 분리주들이 동일 혈청형내에서 유전적 변이가 거의 없었음을 확인할 수 있었다.

주제어 : 급성호흡기감염증, 아데노바이러스, 혈청형 분석, 헥손, 화이버

1. 서 론

아데노바이러스(Adenovirus)는 1953년 외과적으로 적출된 한 소아의 편도와 adenoid 조직에서 최초로 분리되었으며 이로부터 아데노바이러스라고 명명되었다[1]. 아데노바이러스는 Adenoviridae 과에 속하는 DNA 바이러스로서 지름이 약 80~110 nm이고, 피막은 252개의 캡소머(capsomer)로 구성되었으며 정 20면체 구조로 되어있다[2]. 캡소머는 240개의 헥손(hexon)과 12개의 펜톤(pentone)으로 구성되어 캡시드(capsid)를 형성하고, 펜톤은 정 20면체의 각 꼭지점이며 바이러스 입자 내부에 펜톤 기저와 외부에 돌출된 화이버(fiber)를 가지고 있다. 일반적으로 펜톤은 아데노바이러스의 공통항원으로 보체결합항체를 유도하고, 화이버는 숙주의 수용체와 결합하여 감염에 중요한 역할을 하며, 주로 혈청형에 특이적인 중화항체를 유도한다.

아데노바이러스는 DNA의 상동성에 따라 A~G까지 7종으로 분류되며[3,4], 생화학적 및 생물학적 기준에 의해 현재 55개 이상의 혈청형이 알려져 있다[5,6]. 아데노바이러스는 혈청형에 따라 급성호흡기질환, 위장관염, 유행성결막염, 뇌막염, 출혈성 방광염 등 다양한 질환을 일으키는 것으로 알려져 있다[7]. 아데노바이러스에 의해 야기되는 급성호흡기질환에는 발열성 급성인두염, 급성호흡기질환 및 폐렴 등이 있으며, subgenus B(혈청형 3, 7, 14, 16, 21, 34, 35)와 subgenus C(혈청형 1, 2, 5, 6), 그리고 subgenus E(혈청형 4)는 소아나 영유아 혹은 군대 신병들의 급성호흡기감염증과 관계가 높은 것으로 알려져 있다. 혈청형 8, 19, 37형은 유행성결막염을 야기하며, 혈청형 40, 41형은 위장관염과 관련이 있는 것으로 알려져 있다.

아데노바이러스 감염에 의한 사망은 드물지만, 특정한 혈청형에 의한 감염이나 면역기능이 저하된 환자에서는 사망까지 초래할 수도 있는 것으로 알려져 있다[2, 8-10]. 혈청형에 따른 환자의 증상이나 전염력 그리고 환자 개인의 예후에 차이가 있어 혈청형 분석이 중요한 부분으로 알려져 있다. 혈청형을 분석하기 위해 바이러스 분리에 의한 중화항체시험이나 염기서열 분석을 통한 혈청형 분석이 일반적으로 이용되고 있는데, 염기서열 분석은 바이러스의 특성인 변이를 파악할 수 있다는 점에서 최근 많이 사용되고 있는 방법이다.

국내에서는 1995년부터 1998년까지 아데노바이러스 3형과 7형에 의한 심한 소아 폐렴이 대유행한 이후로 아데노바이러스의 호흡기 감염에 관한 연구에 관심을 갖게 되었다[11,12]. 그 후 아데노바이러스성 호흡기질환에 대한 연구가 매년 지속적으로 있었으며[13-15], Lee 등[16]은 1991년 1월부터 2007년 12월까지 17년 동안 서울과 경기지역에서 급성 하기도 감염(acute lower respiratory tract infection) 증세를 나타낸 어린이 환자로부터 분리한 아데노바이러스의 혈청형분석을 수행한 결과 13개의 혈청형을 동정하였고, 이 중 3형과 7형이 가장 빈번하게 발견되었다고 보고하였다. 이러한 보고는 국내에서 아데노바이러스에 의한 호흡기감염이 지속적으로 나타남을 암시한다. 그럼에도 불구하고 경기도내 호흡기아데노바이러스의 유행양상 및 혈청형 분석에 대한 연구가 보고된 바가 없고, 아데노바이러스에 의한 급성 상기도 감염(acute upper respiratory tract infection)에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

바이러스팀에서는 경기도내 인플루엔자바이러스를 비롯한 급성 호흡기감염증의 원인바이러스에 대한 발생양상을 파악하고 관리방안을 모색하여 국민건강증진에 기여하고자 질병관리본부 인플루엔자바이러스과, 호흡기바이러스과 및 도내 협력병원들과 공동으로 인플루엔자 및 호흡기바이러스 실험실 감시사업(Korea Influenza and Respiratory viruses Surveillance Sheme; KINRESS)을 운영하고 있다. 본 연구에서는 2009년 1월부터 2011년 10월까지 경기도내 감시사업 협력병원(소아청소년과 및 내과)에 내원한 급성호흡기 감염증 의심환자를 대상으로 호흡기아데노바이러스의 유행양상 및 혈청형 분포양상을 연구하였다. 본 연구 자료는 지역사회에서의 아데노바이러스의 감염 및

예방 대책 수립을 위한 기초역학 자료로 활용될 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 검체수집

2009년 1월부터 2011년 10월까지 경기도내 감시사업 협력병원(소아청소년과 및 내과)에 내원한 환자 중 인플루엔자의심환자를 포함한 급성상기도 감염증이 의심되는 환자들로부터 채취한 총 1,622건의 인후 도찰물을 대상으로 연구를 실시하였다. 환자들로부터 채취된 인후 도찰물은 바이러스 수송용배지(Viral transport medium; VTM; BD, USA)에 넣고 냉장 상태를 유지하면서 실험실로 운반하여 바이러스 분리를 위한 검체로 사용하였다.

2.2. 핵산 추출 및 유전자 진단

검체에서 QIAamp Viral RNA Mini kit (QIAGEN, Germany)를 사용하여 제조사의 방법에 따라 아데노바이러스의 DNA를 추출하였다.

아데노바이러스를 검출하기 위해 PCR Pre-mix Kit for Virus Detection (Adeno & Human Boca Virus; Solgent, Korea) 또는 Power Check™ Human Adenovirus & Bocavirus Real-time PCR kit (Kogenebiotech, Korea)를 사용하여 제조사의 방법에 따라 추출된 DNA를 첨가한 후, 유전자 증폭기(Verti 96 well Thermal Cycler; Applied Biosystems, USA) 또는 실시간 유전자 증폭기(7500 Fast Real-Time PCR System; Applied Biosystems)를 사용하여 분석하였다. PCR 반응조건은 95℃에서 15분간 변성시킨 후, 95℃에서 20초, 54℃에서 40초, 72℃에서 1분씩 35회 반복하고, 마지막에는 72℃에서 5분간 처리한 후 반응을 중단시켰다. PCR 산물은 1.5% agarose gel (0.5× TBE buffer)에서 전기영동하여 확인하였다. Real-time PCR 조건은 95℃에서 15분간 Taq. inhibitor를 변성시킨 후, 95℃에서 15초, 60℃에서 1분씩 40회 반복하여 반응시켰다.

2.3. 아데노바이러스의 혈청형 확인

2.3.1. 분석대상

2009년 1월부터 2011년 10월까지 검사된 검체 중 PCR 또는 real-time PCR에서 아데노바이러스로 확인된 102건에 대하여 세포배양법으로 바이러스를 분리하고 유전자를 분석하여 혈청형을 확인하였다.

2.3.2. 세포배양 및 아데노바이러스 분리

검체의 전처리를 위하여 검체에 penicillin (1,000 units/mL)/streptomycin (1,000 ㎍/mL) (Gibco, USA) 및 nystatin (1,000 units/mL) (Sigma, USA)을 첨가한 후 4℃에서 15분 간격으로 흔들어주면서 1시간 동안 방치하였다. 이를 원심분리(1,000×g, 20분, 4℃)하여 얻어진 상층액을 바이러스 접종용 검체로 사용하였다.

아데노바이러스의 분리를 위해 감수성을 갖는 세포주인 A549 세포를 질병관리본부 호흡기바이러스과로부터 분양받아 사용하였다. 세포는 10% FBS (Fetal bovine serum; Gibco)가 첨가된 DMEM (Dulbecco's modified eagle's medium; Welgen, Korea)배지를 사용하여 배양하였으며, 세포를 24 well 배양용기에 단층 배양한 후, 세포의 밀도가 약 70% 정도 되었을 때 세포배양액을 제거하고, phosphate buffered saline (PBS)을 이용하여 2회 세척한 다음 전처리된 각 검체를 200 μL씩 접종하고, 2% FBS가 포함된 배양액을 첨가하여 37℃, 5% CO_2 조건에서 7일간 배양하며 세포병변효과(cytopathic effect; CPE)를 관찰하였다. 70~80% 정도의 세포병변이 관찰되었을 때, 배양용기 내의 세포 및 배양액을 수거한 후 원심분리(10,620×g, 10분, 4℃)하여 상층액을 분리하였다. 분리된 상층액은 QIAamp Viral RNA Mini kit (QIAGEN)를 사용하여 제조사의 방법에 따라 DNA를 추출하는데 사용되었고, 남은 상층액은 -70℃에 보관하였다.

Table 1. Primer list for amplification and sequencing of hexon and fiber genes

Adenovirus Subgenus	Primer	Sequence (5'-3')	Target gene	Polarity	Product size (bp)[a]	Reference[17-19]
A-G	ADV-5L	CGGTGGTGITTIAAIGGITTIACITTGTCCAT	Hexon	+	458	Seo, 2008
	ADV-3R	ATGTGGAAICAGGCIGTIGACAG	Hexon	-		
B	AdB1	TSTACCCYTATGAAGATGAAAGC	Fiber	+	670-772	Wanhong *et. al.*, 2000
	AdB2	GGATAAGCTGTAGTRCTKGGCAT	Fiber	-		
C	CFwd	GGCATGCTTGCGCTGAAAATGGGCA	Fiber	+	1,045	McCarthy *et. al.*, 2009
	CRev	GATGGRKCWGGDGTKGTCCA	Fiber	-		
E	AdE1	TCCCTACGATGCAGACAACG	Fiber	+	967	Wanhong *et. al.*, 2000
	AdE2	AGTGCCATCTATGCTATCTCC	Fiber	-		

[a] Predicted amplicon size range based on previously published nucleotide sequences of representative adenovirus serotypes for each species.

2.3.3. 헥손(Hexon) 유전자 염기서열분석

혈청형별 특이유전자인 헥손 유전자의 염기서열을 분석하기 위해, 헥손 부위에 특이적인 primer인 ADV-5L과 ADV-3R primer (Table 1)를 사용하여 PCR을 실시하였다. PCR 반응조건은 95℃에서 15분간 변성시킨 후, 95℃에서 20초, 54℃에서 40초, 72℃에서 1분씩 35회 반복하고, 마지막에는 72℃에서 5분간 처리한 후 반응을 중단시켰다. PCR 산물은 4% agarose gel (0.5× TBE buffer)에서 전기영동하여 확인하였고, QIAquick PCR purification kit 및 Gel extraction kit (QIAGEN)를 이용하여 제조사의 방법에 따라 정제하였다. 얻어진 PCR 산물을 이용하여 ABI Prism BigDye Terminator Cycle Sequencing Ready Reaction Kit와 ABI Prism 3100 Genetic Analyzer (Perkin-Elmer Cetus, USA)를 이용하여 염기서열 분석을 실시하였다.

분석된 경기도내 분리주의 헥손부위 염기서열은 BLAST(Basic Local Alignment Search Tool, http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi)을 이용하여 GenBank (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/) database에 등록되어 있는 기존의 표준주 염기서열과 비교분석을 통해 가장 높은 상동성을 나타낸 혈청형을 확인하였다. 서열들은 ClustalW 프로그램을 이용하여 정렬하였으며, MEGA v 5.05 (Molecular Evolutionary Genetics Analysis version 5.05) software[20]을 이용하여 maximum composite likelihood model과 neighbor-joining method에 의해 염기서열간의 유전적 거리와 phylogenetic tree를 추론하였다. 또한, fowl adenovirus A(accession no. AC_000014)의 헥손유전자를 outgroup으로 사용하였고, bootstrap 값은 1,000회의 resampled data로부터 추론하였다.

2.3.4. 화이버(Fiber) 유전자 염기서열분석

혈청형별 특이유전자인 화이버 유전자는 헥손 유전자에 비해 형간에 많은 차이를 나타내기 때문에 각 subgenera에 특이적으로 제작된 primer (Table 1)를 사용하였다. 헥손 유전자 부위 염기서열분석을 실시하여 일차적으로 아데노바이러스의 혈청형을 결정한 후, 해당형에 상응하는 화이버 유전자 primer를 이용하여 PCR을 수행하였다.

AdB1과 AdB2 primer 쌍의 PCR 반응조건은 95℃에서 3분간 변성시킨 후, 95℃에서 20초, 50℃에서 40초, 72℃에서 1분씩 30회 반복하고, 마지막에는 72℃에서 3분간 처리한 후 반응을 중단시켰다. CFwd와 CRev primer 쌍의 PCR 반응조건은 95℃에서 3분간 변성시킨 후, 95℃에서 20초, 56℃에서 40초, 72℃에서 1분씩 29회 반복하고, 마지막에는 72℃에서 3분간 처리한 후 반응을 중단시켰다. AdE1과 AdE2

primer 쌍의 PCR 반응조건은 95℃에서 3분간 변성시킨 후, 95℃에서 20초, 57℃에서 40초, 72℃에서 1분씩 30회 반복하고, 마지막에는 72℃에서 3분간 처리한 후 반응을 중단시켰다. 각 PCR 산물들은 4% agarose gel (0.5× TBE buffer)에서 전기영동하여 확인하였고, QIAquick PCR purification kit 및 Gel extraction kit (QIAGEN)를 이용하여 제조사의 방법에 따라 정제하였다. 얻어진 PCR 산물을 이용하여 ABI Prism BigDye Terminator Cycle Sequencing Ready Reaction Kit와 ABI Prism 3100 Genetic Analyzer (Perkin-Elmer Cetus, USA)를 이용하여 염기서열 분석을 실시하였다.

분석된 경기도내 분리주의 화이버 부위 염기서열은 BLAST(Basic Local Alignment Search Tool, http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi)을 이용하여 GenBank (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/) database에 등록되어 있는 기존의 표준주 염기서열과 비교분석을 통해 가장 높은 상동성을 나타낸 혈청형을 확인하였다. 서열들은 ClustalW 프로그램을 이용하여 정렬하였으며, MEGA v 5.05 software을 이용하여 maximum composite likelihood model과 neighbor-joining method에 의해 염기서열간의 유전적 거리와 phylogenetic tree를 추론하였다. 또한, fowl adenovirus A(accession no. AC_000014)의 화이버 유전자를 outgroup으로 사용하였고, bootstrap 값은 1,000회의 resampled data로부터 추론하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경기도내 아데노바이러스의 유행양상

2009년 1월부터 2011년 10월까지 2년 10개월간 경기도내 소아청소년과 및 내과에 내원한 환자 중 급성호흡기 감염증이 의심되는 환자로부터 총 1,622건의 인후도찰물을 채취하여 핵산을 추출한 후, 아데노바이러스에 대하여 PCR 및 real-time PCR 검사를 수행한 결과 102건(6.3%)에서 아데노바이러스를 검출하였다(Table 2).

연도별로는 2009년에는 총 411건을 검사하여 6건(1.5%)이 검출되었으며, 2010년에는 총 666건을 검사하여 53건(8.0%), 2011년에는 총 545건을 검사하여 43건(7.9%)이 아데노바이러스 양성으로 나타났다. 2009년에 비해 2010년에 아데노바이러스의 검출율이 5배 이상 증가한 것을 확인 할 수 있었으며, 2010년과 2011년의 검출율은 차이가 거의 없었다. 하지만, 2011년에 검출율이 높게 나타난 것은 7월부터 아데노바이러스의 검출방법이 기존에 방법에 비해 더욱 민감한 real-time PCR 검사로 변경되었기 때문으로, 2010년에 아데노바이러스가 다른 년도에 비해 크게 유행하였다는 것을 본 연구를 통해 확인할 수 있었다.

Table 2. The incidence of adenovirus infections in Gyeonggi-Do during 2009-2011

Period (year)	Total specimens	No. positive (%)
2009	411	6 (1.5)
2010	666	53 (8.0)
2011	545	43 (7.9)
Total	1,622	102 (6.3)

아데노바이러스의 월별 분포현황을 살펴보면, 연중 산발적으로 발생되나, 주로 7월 이후에 검출율이 증가하였으며, 특히, 2010년 8월과 9월은 검출율이 33.3%로 2010년 연 검출율(8.0%)보다 4배 이상 높게 나타나서, 2010년 여름과 가을에 아데노바이러스에 의한 급성호흡기감염증이 크게 유행하였음을 알 수 있었다(Fig. 1).

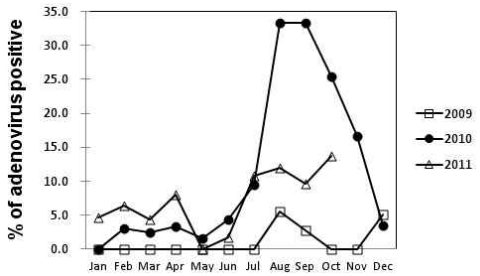


Fig. 1. Temporal distribution of adenovirus infection in Gyeonggi-Do during 2009-2011.

의뢰된 1,622건의 검체에 대한 연령별 분포를 살펴보면, 0~2세의 환자가 401건, 3~6세의 환자가 491건, 7~19세의 환자가 398건, 20~49세의 환자가 193건, 50~64세의 환자가 79건, 65세 이상의 환자가 39건, 연령정보를 얻을 수 없던 검체가 21건으로, 19세 이하 연령군에서 의뢰된 검체가 80%를 차지하였다. 20세 이상 연령군에서의 검체의뢰는 311건(19.2%)으로 19세 이하 연령군에 비해 월등히 낮았는데, 실험실 감시사업에 참여하는 협력병원이 호흡기감염환자가 많은 소아과를 위주로 구성되었기 때문으로 생각된다. 연령별 아데노바이러스의 검출현황을 보면, 0세 4건, 1세 18건, 2세 22건, 3세 19건, 4세 14건, 5세 9건, 6세 3건, 7세 1건, 8세 4건, 9세 5건, 14세 1건, 64세 1건, 연령정보를 얻을 수 없었던 검체 1건으로, 검출된 아데노바이러스의 87.3% (89건)가 6세 이하의 영유아에서 분리되었으며(Fig. 2), 아데노바이러스 감염이 주로 6개월에서 5세 미만의 유소아에서 가장 발병률이 높다는 기존의 보고와도 일치하였다[15].

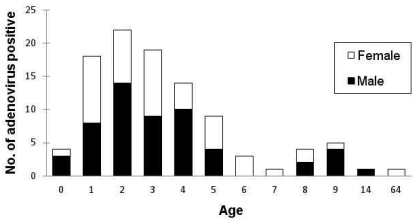


Fig. 2. Age and gender distribution of adenovirus infection in Gyeonggi-Do during 2009-2011.

성별 검체접수 현황을 보면, 남자 774명, 여자 806명, 성별을 알 수 없었던 검체 42건으로 여자의 검체가 조금 더 많았던 반면, 아데노바이러스에 양성을 보인 환자는 남자 55명(7.1%), 여자 46명(5.7%), 성별을 알 수 없었던 검체 1건으로 남자가 여자보다 아데노바이러스에 의한 호흡기질환에 더 취약한 것으로 나타났다(Fig. 2). 광주지역에서도 역시 남녀비가 4.2:1로 대부분이 남아에서 발생한다는 보고가 있었다[17].

아데노바이러스가 검출된 환자의 증상정보를 살펴본 결과, 83건(81.4%)에서 증상정보를 확인할 수 있었고, 발열(94.0%), 기침(53.0%), 콧물(53.0%), 코막힘(43.4%), 오한(30.1%), 인후통(26.5%), 두통(24.1%), 식욕감퇴(16.9%), 가래(16.9%), 근육통(10.8%), 쉰목소리(8.4%), 구토(7.2%), 청명음(4.8%), 설사(3.6%)의 증상을 나타냈으며, 과거 천식(1.2%)을 앓았던 환자도 있었다.

3.2. 아데노바이러스의 혈청형 분포양상

2009년 1월부터 2011년 10월까지 검사된 검체 중 PCR 및 real-time PCR에서 아데노바이러스로 확인된 102건에 대하여 세포배양법으로 바이러스를 분리하고, 혈청형별 유전적 변이가 가장 많은 헥손 유전자 부위를 분석하여 혈청형을 확인하였다. 세포배양법으로 아데노바이러스를 분리한 결과, 102건의 아데노바이러스 양성 검체 중 76건만이 전형적인 아데노바이러스의 세포병변을 나타내었고, 헥손 유전자 부위의 유전자 증폭이 가능했다. 세포배양이 불가능했던 26건은 대부분 2011년 7월 이후에 양성으로 판정된 검체로 이 시기에 도입된 real-time PCR 방법은 적은 수의 바이러스도 검출할 수 있는 매우 민감한 방법인 반면, 세포배양법은 낮은 민감도를 가진 방법이기 때문에 이러한 결과가 나타났다고 사료된다.

76주의 경기도내 아데노바이러스 분리주로부터 핵산을 추출하고 헥손 유전자를 증폭, 염기서열 분석 및 BLAST 프로그램으로 가장 높은 상동성을 나타낸 혈청형을 확인하였다(Table 3). 그 결과, 아데노바이러스 1형, 2형, 3형, 4형, 5형, 6형이 확인되었으며, 그 중 3형이 40주(52.6%)로 가장 많이 확인되었고, 2형이 15주(19.7%), 5형이 10주(13.2%), 1형이 6주(7.9%), 4형이 3주(3.9%), 6형이 2주(2.6%) 순으로 분리되었다. 외국의 경우 4형과 7형이 아데노바이러스에 의한 호흡기 감염의 주류를 구성하는 것으로 보고되고 있으나, 국내의 경우 2형, 3형, 및 5형이 주류를 이룬다는 기존의 보고와도 일치하는 결과였다[21].

Table 3. Serotype distribution of adenovirus isolated in Gyeonggi-Do during 2009-2011

Serotype	No. of isolated adenovirus (%)			
	2009	2010	2011	Total
adenovirus 1	2 (33.3)	1 (2.0)	3 (15.8)	6 (7.9)
adenovirus 2	1 (16.7)	9 (17.6)	5 (26.3)	15 (19.7)
adenovirus 3	2 (33.3)	36 (70.6)	2 (10.5)	40 (52.6)
adenovirus 4	1 (16.7)	2 (3.9)	0 (0.0)	3 (3.9)
adenovirus 5	0 (0.0)	2 (3.9)	8 (42.1)	10 (13.2)
adenovirus 6	0 (0.0)	1 (2.0)	1 (5.3)	2 (2.6)

Table 4. Serotype distribution of adenovirus isolated in Gyeonggi-Do by season, January 2009 through October 2011

Serotype	No. of isolated adenovirus (%)			
	Spring (Mar-May)	Summer (Jun-Aug)	Autumn (Sep-Nov)	Winter (Dec-Feb)
adenovirus 1	1 (11.1)	2 (12.5)	1 (2.7)	2 (14.3)
adenovirus 2	5 (55.6)	3 (18.8)	2 (5.4)	5 (35.7)
adenovirus 3	0 (0.0)	8 (50.0)	28 (75.7)	4 (28.6)
adenovirus 4	0 (0.0)	1 (6.3)	2 (5.4)	0 (0.0)
adenovirus 5	2 (22.2)	2 (12.5)	4 (10.8)	2 (14.3)
adenovirus 6	1 (11.1)	0 (0.0)	0 (0.0)	1 (7.1)

연도별 혈청형 확인결과를 보면, 2009년에는 아데노바이러스 1형, 2형, 3형, 4형이 연중 산발적으로 확인되었으며, 2010년에는 1형부터 6형까지 다양하게 검출되었지만, 이중 3형이 36주(70.6%), 2형이 9주(17.6%)로 가장 많이 검출되었다. 2011년에는 4형을 제외한 1형부터 6형까지 확인되었고, 이중 5형이 8주(42.1%), 2형이 5주(26.3%)로 우점하였다. 조 등[22]은 부산지역에서 호흡기 감염증 환아로부터 분리한 아데노바이러스의 혈청형을 분석한 결과, 해마다 다른 혈청형의 유행 가능성을 제시하였고, 본 연구의 결과도 이러한 가능성을 보여주었다.

계절별 혈청형 확인결과를 보면, 봄(3월~5월)에는 아데노바이러스 1형, 2형, 5형, 6형이 확인되었고, 2형이 5주(55.6%)로 많이 분리되었다(Table 4). 여름(6월~8월)에는 아데노바이러스 1형부터 5형까지 다양하게 나타났고, 3형이 8주(50%)로 가장 많이 분리되었다. 가을(9월~11월)에도 역시 1형부터 5형까지 다양하게 나타났지만, 3형이 28주(75.7%)로 매우 높게 검출되었다. 겨울(12월~2월)에는 4형을 제외한 1형부터 6형까지 유행하였고, 2형이 5주(35.7%), 3형이 4주(28.6%)로 조금 높게 검출되었다.

경기도내 분리주의 혈청형 확인 결과, 1형부터 6형까지 다양하게 분리할 수 있었고, 2010년 8월과 9월에 크게 유행한 혈청형은 아데노바이러스 3형에 의한 것임을 확인할 수 있었다. Lee 등[16]은 1991년부터 2007년까지 17년 동안 국내 호흡기감염증 어린이로부터 분리한 아데노바이러스의 혈청형 분석결과, 13개의 혈청형(1형부터 8형, 11형, 19형, 34형, 37형, 41형)을 동정하였으며, 3형은 산발적인 감염과 outbreak에 모두 관여함을 보고하였고, 미국과 중국에서도 아데노바이러스 3형에 의한 outbreak가 다수 보고된 바 있다[23-26].

3.3. 경기도내 아데노바이러스 분리주의 유전자 변이 및 계통분류학적 분석

경기도내에서 분리된 아데노바이러스의 공통 항원부위이며 형특이 항원인 헥손 유전자 부위와 화이버 유전자 부위의 염기서열을 분석함으로써 경기도내 분리주의 유전적 변이양상 및 계통분류학적 분석을 수행하였다.

헥손 유전자의 계통분류학적 분석 결과, subgenus B에 속하는 40주는 분석한 염기서열 부위가 100% 서열이 일치하였으며, 기존에 보고된 아데노바이러스 3형의 국내 분리주(accession no. AF542123, AF542126, AF542129)와도 100% 서열의 유사성을 보여 유전자 변이가 없었음을 확인할 수 있었다(Fig. 3). Subgenus C에 속하는 분리주의 계통분류학적 분석결과, 2형과 유사성이 높은 15주 중 14주는 100% 염기서열이 일치하였고, 2011년에 분리된 분리주 1건만 99.7%의 유사성을 보였으며, 기존에 보고된 아데노바이러스 2형의 국내 분리주(accession no. AF542118, AF542120, AY224391)와도 99.7-100% 서열의 유사성을 보였다. 2010년에 분리된 10-205와 2011년에 분리된 11-140은 100% 서열의 일치를 보였으며, 기존에 보고된 아데노바이러스 6형의 오스트리아 분리주(accession no. DQ149613)와도 99.7%의 유사성을 보였다. 1형과 유사성이 높은 6주는 일본의 분리주(accession no. AB433309, AB433327)와 100%의 유사성을 보이는 2주, 독일의 분리주와 99.4-100%의 유사성을 보이는 4주로 그룹이 나누어졌고, 서열간의 일치도는 98-100%였다. 5형과 유사성이 높은 10주는 국내 분리주(accession no. AF542121)와 100% 유사성을 보였던 3주와 국내 분리주(accession no. AF542124, AF542128, AF54130)와 99.7-100%의 유사성을 보였던 7주로 나누어졌고, 서열간의 일치도는 95-100%로 혈청형 1-6형 중에 유전자 변이가 가장 높았다. Subgenus E에 속하는 경기도내 분리주 3건은 100% 서열이 일치하여 유전자 변이가 없었음을 확인하였으며, 기존에 분리된 아데노바이러스 4형의 국내 분리주(accessin no. AF542122)와도 99.3%의 유사성을 보였다. 헥손 유전자의 유전자 변이를 분석한 결과, 최소 95% 이상의 높은 상동성을 나타내어 경기도내 분리주가 헥손 유전자 부위에 심한 유전적 변이를 나타내지 않음을 확인할 수 있었고, 이는 기존의 보고와도 일치하였다[21]. 또한, 아데노바이러스 혈청형 중 C형에 속하는 1, 2, 5, 6형과 같은 혈청형들이 B형에 속하는 혈청형 3, 7, 21형들에 비해 훨씬 더 다양한 변이를 나타낸다는 이전 연구결과들과도 부합하였다[27].

Lee 등[28]은 2005년부터 2006년까지 국내에서 분리된 아데노바이러스 7형의 헥손, 화이버, E4 ORF 6/7 34.7 kDa 단백질 유전자의 계통분류학적 분석결과와 RFLP patterns를 비교한 결과, 헥손 유전자에서는 같은 group이었으나, 화이버, E4 ORF 6/7 34.7 kDa protein 유전자 분석결과와 RFLP patterns에서는 다른 pattern을 보여 헥손 유전자에 기초한 혈청형 분류는 충분하지 않기 때문에 화이버나 E4 ORF 6/7 유전자의 분석이 필요하다고 보고한바 있다. 이에 본 연구에서는 화이버 유전자 부위의 계통분류학적 분석을 수행하였다.

화이버 유전자는 헥손 유전자에 비해 형간에 많은 차이를 나타내기 때문에 각 subgenera에 특이적인 primer를 사용하여 유전자 증폭 및 염기서열분석을 수행하였다. Subgenus B에 속하는 분리주는 모두 기존에 보고된 아데노바이러스 3형의 분리주들과 유사성이 높았으며, 분리주의 94.7%(36주)가 100% 서열의 일치를 보였고, 2009년과 2010년에 분리된 2건의 분리주는 99.3% 서열의 유사성을 보여 화이버 유전자에서도 변이를 거의 관찰할 수 없었지만, 모든 분리주가 100% 일치하였던 헥손 유전자 보다는 유전자 변이를 관찰할 수 있었다. Subgenus C에 속하는 분리주 중 13주는 기존에 보고된 아데노바이러스 2형의 국내 분리주(accession no. AY224410, AY224420)와 99.7-100% 서열의 유사성을 보였다. 아데노바이러스 5형과 유사성이 높은 8주는 99.7-100%의 서열의 유사성을 보였으며, 1형과 유사성이 높은 6주는 97.9-100%의 서열의 유사성을 보여,

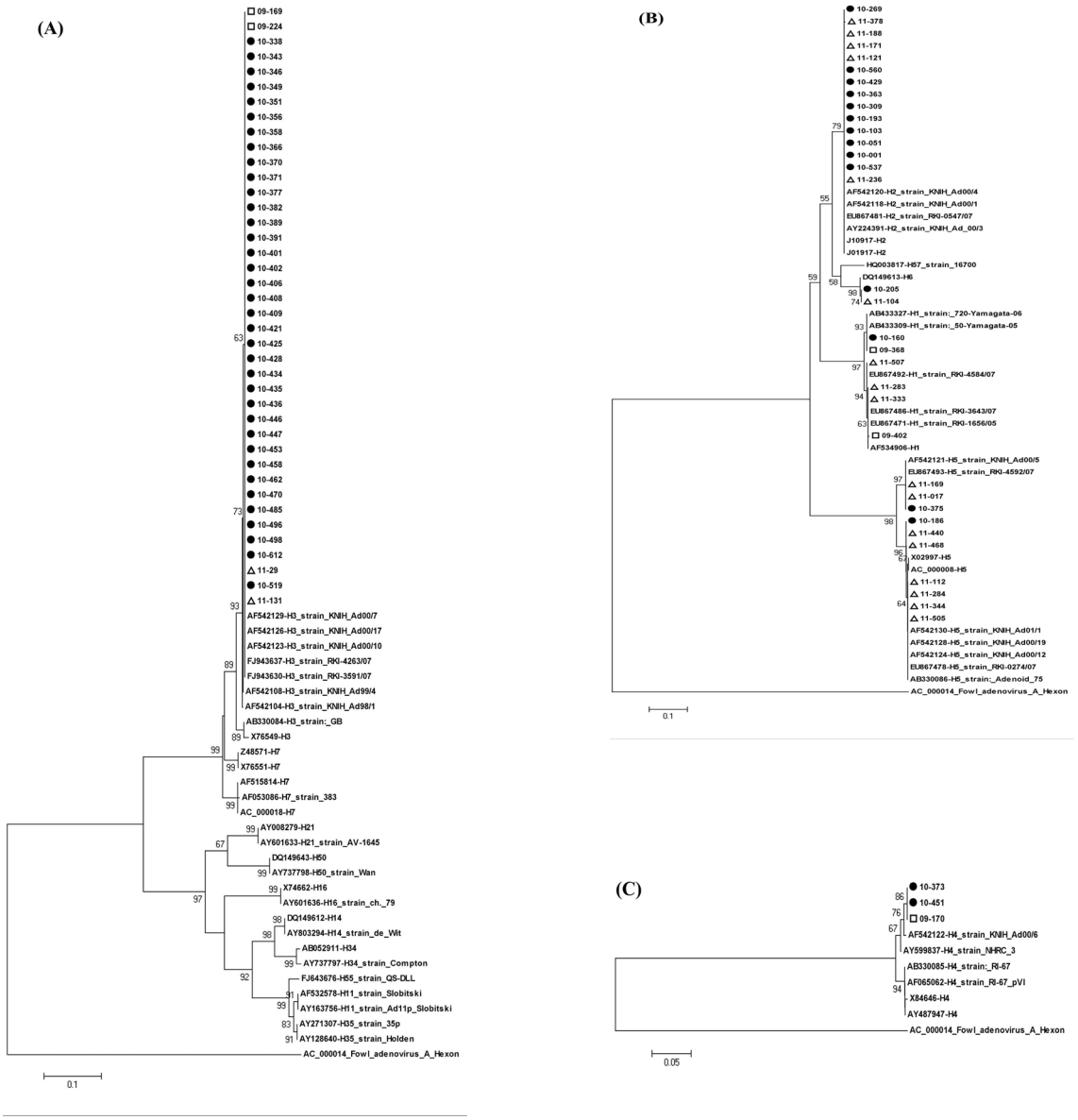


Fig. 3. Phylogenetic tree based on the partial sequences of the hexon gene. (A) subgenus B, (B) subgenus C, (C) subgenus E. The tree was constructed from partial nucleotide sequences of the hexon gene of adenovirus isolated in Gyeonggi-Do. Reference strains of human adenovirus (H) were selected from GenBank under the accession number indicated in the text. Open squares (□), closed circles (●), and open triangles (△) represent the sequences isolated in 2009, 2010, and 2011, respectively. Branch lengths are proportional to the number of nucleotide substitutes and bootstrap probabilities ≤50 are shown at each adjacent node. The sequence of fowl adenovirus A(AC_000014) was defied as an outgroup.

헥손 유전자와 달리 화이버 유전자에서는 subgenus C에 속하는 혈청형 중 1형에서 유전자 변이가 가장 높았다. 또한, 헥손 유전자에서는 기존에 보고된 아데노바이러스 6형과 99.7%, 57형과 88.7%의 유사성을 보였던 경기도내 분리주 2건이 화이버 유전자에서는 아데

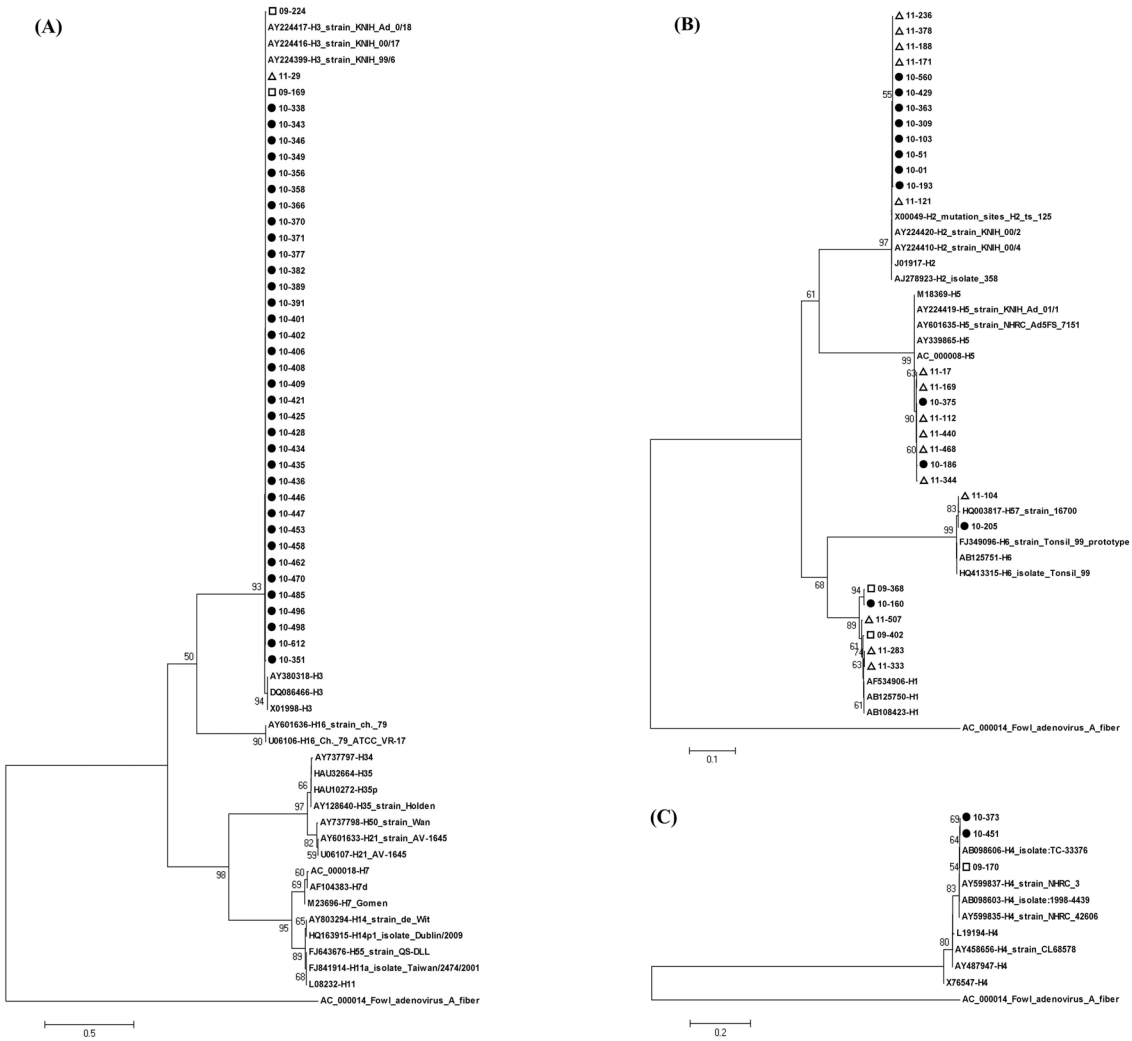


Fig. 4. Phylogenetic tree based on the partial sequences of the fiber gene. (A) subgenus B, (B) subgenus C, (C) subgenus E. The tree was constructed from partial nucleotide sequences of the fiber gene of adenovirus isolated in Gyeonggi-Do. Reference strains of human adenovirus (H) were selected from GenBank under the accession number indicated in the text. Open squares (□), closed circles (●), and open triangles (△) represent the sequences isolated in 2009, 2010, and 2011, respectively. Branch lengths are proportional to the number of nucleotide substitutes and bootstrap probabilities ≤50 are shown at each adjacent node. The sequence of fowl adenovirus A(AC_000014) was defied as an outgroup.

노바이러스 6형과 99.4%, 57형과 99.7%로 57형과 유사성이 더 높았다. 아데노바이러스 57형은 화이버 유전자 부위는 6형과 거의 동일하지만, 헥손 유전자 부위는 loop 2 motif에 의해 구별되는 고유의 헥손 단백질을 갖는 재조합 바이러스로 알려져 있다[29]. 그렇기 때문에 경기도내에서 분리된 2 분리주의 경우 화이버 유전자 부위가 57형과 유사성이 조금 더 높은 6형의 아데노바이러스일 수도 있고, 헥손과 화이버 유전자 부위에서 재조합이 일어난 새로운 혈청형의 아데노바이러스(strain 6/57(hexon/fiber))일 가능성도 있다. 이미 많은 연구들에서 서로

다른 혈청형으로부터 유래된 헥손과 화이버 유전자를 지니는 새로운 혈청형들을 보고한 바 있다[30,31]. Subgenus E에 속하는 아데노바이러스 4형과 유사성이 높은 3개의 분리주는 99.9-100%의 서열의 유사성을 보여 유전자 변이가 거의 없었음을 확인할 수 있었다. 화이버 유전자의 유전자 변이를 분석한 결과, 최소 97.9% 이상의 높은 상동성을 나타내어 경기도내 분리주가 화이버 유전자 부위에 심한 유전적 변이를 나타내지 않음을 확인할 수 있었고, 아데노바이러스 5형을 제외하고는 전체적으로 헥손 유전자 보다는 화이버 유전자 부위에서 변이가 더 일어났음을 확인할 수 있었다. 또한, 헥손 유전자와 화이버 유전자의 계통분류학적 분석결과 아데노바이러스 6형을 제외하고는 헥손 유전자 분석결과와 화이버 유전자 분석결과가 일치하여 헥손과 화이버 유전자 부위에서 혈청형 간에 재조합이 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

아데노바이러스는 55개 이상의 혈청형이 알려져 있고, 호흡기질환을 유발시키는 아데노바이러스는 subgeneus B, C, E에 속하며, 각 혈청형에 따라 그 임상증상도 다양한 것으로 알려져 있다. 아데노바이러스 감염은 감염된 사람의 분비물이 비말, 오염된 물건과의 접촉 등에 의해 전파되며, 아데노바이러스 감염에 의한 사망은 드물지만, 특정한 혈청형에 의한 감염이나 면역기능이 저하된 환자에서는 사망까지 초래할 수도 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 2009년 1월부터 2011년 10월까지 경기지역 소아청소년과 및 내과에 내원한 급성호흡기 감염증 의심환자로부터 채취한 총 1,622건의 검체를 분석한 결과 102건(6.3%)에서 아데노바이러스를 검출하였다. 연령별로는 아데노바이러스 감염에 취약하다고 알려진 영유아기에 검출율이 매우 높았으며, 성별로는 남자가 여자보다 아데노바이러스 감염에 취약한 것으로 나타났다. 아데노바이러스가 검출된 102건 중 53건(52.0%)은 2010년에 검출된 검체로 2010년에 아데노바이러스에 의한 급성상기도 감염증이 다른 연도에 비해 더 유행하였음을 알 수 있었고, 전체적으로 연중 산발적으로 아데노바이러스가 검출되었으나, 2010년 8월과 9월에는 아데노바이러스 감염이 크게 유행하였음을 알 수 있었다.

아데노바이러스의 혈청형별 특이유전자인 헥손 유전자의 염기서열 분석을 통한 혈청형 확인 결과, 2009년 1월부터 2011년 10월까지 경기도내에서 아데노바이러스 1형(7.9%), 2형(19.7%), 3형(52.6%), 4형(3.9%), 5형(13.2%), 6형(2.6%)을 분리할 수 있었으며, 이 중 3형이 가장 주류를 이루었다. 특히, 2010년 8월과 9월에 높은 비율로 유행하였던 혈청형은 아데노바이러스 3형이었음을 확인할 수 있었고, 본 연구결과 해마다 다른 혈청형의 유행 가능성을 제시하여 앞으로도 지속적인 아데노바이러스의 유행양상 및 혈청형 분포양상을 살펴볼 필요가 있겠다.

경기도내 분리주의 유전적 변이양상 및 계통분류학적 분석 결과, 최소 95% 이상의 높은 상동성을 나타내어 경기도내 분리주들이 동일 혈청형내에서 헥손이나 화이버 유전자 부위에 유전적 변이가 거의 없었음을 확인할 수 있었다.

본 연구결과 경기도내에서 최근 3년 동안 아데노바이러스 3형에 의한 호흡기 감염이 매년 산발적으로 발생하면서 2010년에는 큰 유행을 일으킨 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 3년 동안 분리된 아데노바이러스들의 항원성을 결정하는 부위인 헥손 및 화이버 유전자 부위에 변이는 거의 없었음을 확인하였다. 이는 바이러스 항원성의 변이가 큰 유행의 원인이 아닌 다른 요인의 변화(예를 들면 면역조절 유전자의 변이나 숙주의 감수성과 면역의 변화, 혹은 주변 환경 등의 변화)에 의해 기인한 것으로 추측되며, 향후 이에 대한 연구도 필요하다고 생각된다.

본 연구를 바탕으로 아데노바이러스에 의한 호흡기 감염증의 중요성을 좀 더 인식하고 더욱 많은 지역적 연구와 전국적인 연구가 이루

어져야 할 것으로 사료되며, 본 연구 결과는 호흡기 질환으로 인한 사망률 감소와 사회 경제적 손실을 줄일 수 있는 질병예방을 위한 교육프로그램의 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Rowe, W. P., Huebner, R. J., Gilmore, L. K., Parrott, R. H., and Ward, T. G. (1953). Isolation of a cytopathogenic agent from human adenoids undergoing spontaneous degeneration in tissue culture. *Proc. Soc. Exp. Biolo. Med.* **84(3)**, pp. 570-573.

2. 질병관리본부 국립보건연구원 (2005). *감염병실험실진단 질환별시험법*. 3판, pp. 913-920.

3. De Jong, J. C., Wermenbol, A. G., Verweij-Uijterwaal, M. W., Slaterus, K. W., Wertheim-Van Dillen, P., Van Doornum, G. J., Khoo, S. H., and Hierholzer, J. C. (1999). Adenoviruses from human immunodeficiency virus-infected individuals, including two strains that represent new candidate serotypes Ad50 and Ad51 of species B1 and D, respectively. *J. Clin. Microbiol.* **37**, pp. 3940-3945.

4. Jones, M. S. II, Harrach, B., Ganac, R. D., Gozum, M. M., Dela Cruz, W. P., Riedel, B., Pan, C., Delwart, E. L., and Schnurr, D. P. (2007). New adenovirus species found in patient presenting with gastroenteritis. *J. Virol.* **81**, pp. 5978-5984.

5. Walsh, M. P., Chintakuntlawar, A., Robinson, C. M., Madish, I., Harrach, B., Hudson, N. R., Schnurr, D., Heim, A., Chodosh, J., Seto, D., and Jones, M. S. (2009). Evidence of molecular evolution driven by recombination events influencing tropism in a novel human adenovirus that causes epidemic keratoconjunctivitis. *PLos One* **4**, p. 5635.

6. Walsh, M. P., Seto, J., Jones, M. S., Chodosh, J., Xu, W., and Seto, D. (2010). Computational analysis identifies human adenovirus type 55 as a re-emergent acute respiratory disease pathogen. *J. Clin. Microbiol.* **48(3)**, pp. 991-993.

7. Flomenberg, P. (2009). Adenovirus infetions. *Medicine* **37(12)**, pp. 676-678.

8. Wadell, G. (1984). Molecular epidemiology of human adenoviruses. *Curr. Top. Microbiol. Immunol.* **110**, pp. 191-220.

9. Ross, R. T. (1989). Aenovirus. *In Handbook of clinical neurology*, Elsevier Biomedical press, Amsterdam. pp. 281-293.

10. 표진원, 이환종 (1996). 소아의 adenovirus 호흡기 감염증. *감염* **28**, pp. 493-450.

11. Kim, C. K., Chung, C. Y., Kim, J. S. (1996). A Study of adenovirus pneumonia : Early summer outbreak in 1996. *Korean J. Pediatr. Infect. Dis.* **3**, pp. 145-153.

12. Hong, J. Y., Lee, H. J., Piedra, P. A., Choi, E. H., Park, K. H., and Koh, Y. Y. et. al. (2001). Lower respiratory tract infections due to adenovirus in hospitalized Korean children : epidemiology, clinical features, and prognosis. *Clin. Infect. Dis.* **32**, pp. 1423-1429

13. 홍정연, 이환종 (2000). 소아의 Adenovirus 하기도 감염증에 관한 연구. *소아감염*

7(1), pp. 94-106.

14. 신선희, 이환종, 윤혜선 (2002). 소아의 아데노바이러스 하기도 감염증 : 혈청형 및 임상상. *소아감염* **9(2)**, pp. 182-192.

15. 박기원, 최은화, 정지태, 이환종, 박기호 (2005). 하기도 감염 환아에서 분리된 adenovirus 1, 2, 5 혈청형의 유전체형 분석. *소아감염* **12(2)**, pp. 166-177.

16. Lee, J., Choi, E. H., and Lee, H. J. (2010). Comprehensive serotyping and epidemiology of human adenovirus isolated from the respiratory tract of korean children over 17 consecutive years (1991-2007). *J. Med Virol.* **82**, pp. 624-631.

17. 서진종 (2008). 광주지역 소아에서 유행한 호흡기바이러스 역학조사 및 human bocavirus의 유전자형 분석에 관한 연구. 조선대학교 박사학위논문.

18. Wanhong, X. U., McDonough, M. C., and Erdman, D. D. (2000). Species-specific identification of human adenoviruses by a multiplex PCR assay. *J. Clin. Microbiol.* **38(11)**, pp. 4114-4120.

19. McCarthy, T., Lebeck, M. G., Capuano, A. W., Schnurr, D. P., and Gray, G. C. (2009). Molecular typing of clinical adenovirus specimens by an algorithm which permits detection of adenovirus coinfections and intermediate adenovirus strains. *J. Clin. Virol.* **46(1)**, pp. 80-84.

20. Tamura, K., Peterson, D., Peterson, N., Stecher, G., Nei, M., and Kumar, S. (2011). MEGA5: Molecular Evolutionary Genetics Analysis using Maximum Likelihood, Evolutionary Distance, and Maximum Parsimony Methods. *Molecular Biology and Evolution* **28,** pp. 2731-2739.

21. 정윤석, 나병국, 이주연, 신구철, 김윤영, 김민경, 황지훈, 박미선, 강춘 (2002). 아데노바이러스성 호흡기질환의 분자생물학적 및 혈청학적 조기 진단법 구축에 관한 연구. *국립보건원보* **39**, PP. 70-92.

22. 조경순, 나병국, 이주연, 강춘, 임채원, 빈재훈, 이상훈, 김우주 (2002). 부산지역에서 호흡기 감염증 환아로부터 분리한 아데노바이러스의 특성 분석. *부산광역시 보건환경연구원보* **12**, PP. 5-16.

23. Jiang, R., Chen, Y., Jiang, Q., Shen, J., Wang, H., Ni, D., Shi, Z., Bao, C., Cai, J., Ju, L., and Xu, H. (2005). Epidemiological study on the outbreak of respiratory infection due to adenovirus. *Zhongguo Gong Gong Wei Sheng* **21(8)**, pp. 925-927.

24. Liu, X., Zhang, Y., Bo, F., Li, Z., Wang, D., Song, Y., Wang, H., Zhou, B., Yun, Z., Ren, X., Xu, R., Xu, X., and Gou, S. (2007). An outbreak of pharyngoconjunctival fever caused by adenovirus. *Ji Bing Jian Ce* **22(6)**, pp. 381-383.

25. Landry, M. L., Lebeck, M. G., Capuano, A. W., McCarthy, T., and Gray, G. C. (2009). Adenovirus type 3 outbreak in connecticut associated with a novel variant. *J. Med. Virol.* **81**, pp. 1380-1384.

26. Lebeck, M. G., McCarthy, T. A., Capuano, A. W., Schnurr, D. P., Landry, M. L., Setterquist, S. F., Heil, G. L., Kilic, S., and Gray, G. C. (2009). Emergent US adenovirus 3 strains associated with an

epidemic and serious disease. *J. Clin. Virol.* **46**, pp. 331-336.

27. Adrian, T., Becker, M., Hierholzer, J. C., Wignad, R. (1989). Molecular epidemiology and restriction site mapping of adenovirus 3 genome types. *J. Clin. Microbiol.* **27**, pp. 2329-2334.

28. Lee, W. J., Kang, C., Chung, Y. S., and Kim, K. (2010). Molecular classification of human adenovirus type 7 isolated from acute respiratory disease outbreak (ARD) in Korea, 2005-2006. *Osong Pub. Hlth. & Rsrch. Perspectives* **1(1)**, pp. 10-16.

29. Walsh, M. P., Seto, J., Liu, E. B., Dehghan, S., Hudson, N. R., Lukashev, A. N., Ivanova, O., Chodosh, J., Dyer, D. W., Jones, M. S., and Seto, D. (2011). Computational analysis of two species C human adenovirus provides evidence of a novel virus. *J. Clin. Microbiol.* **49(10)**, pp. 3482-3490.

30. Mahadevan, P., Seto, J., Tibbetts, C., and Seto, D. (2010). Natural variants of human adenovirus type 3 provide evidence for relative genome stability across time and geographic space. *Virol*. **397**, pp. 113-118.

31. Robinson, C. M., Singh, G., Henquell, C., Walsh, M. P., Peigue-Lafeuille, H., Seto, D., Jones, M. S., Dyer, D. W., and Chodosh, J. (2011). Computational analysis and identification of an emergent human adenovirus pathogen implicated in a respiratory fatality. *Virol.* **409**, pp. 141-147.

천연물질 사용 화장품의 안전성 조사 연구

박은미 · 엄미나 · 김범호 · 조상훈 · 박신희 · 조현례 · 윤미혜 · 이정복
경기도보건환경연구원 약품화학팀

The Safety of Cosmetics using natural materials

Eun-mi Park, Mi-Na Um, Beom-Ho Kim, Sang-Hun Cho,
Sin-Hee Park, Hyun-Ye Jo, Mi-Hye Yoon and Jong-Bok Lee
Pharmaceutical Chemistry Team, Gyeonggi-do Institute of Health and Environment

---

Abstract : Cosmetics using natural materials which was purchased in retail stores, distributed in Gyeonggi province(32 samples) and online through internet(24 samples) were analyzed by pesticide residues and target preservatives for assessing the safety of it. Natural or organic certifications was identified in 22 samples and most of them were Ecocert. Pesticide residues was detected 3 samples in total samples and each compound and concentration was permethrin(0.6 mg/kg), tricyclazole(11.7 mg/kg) and malathion(0.05 mg/kg). All of it was purchased through internet. Target preservatives was detected in 13 samples and three of them were over the maximum allowed concentration and the rest of them were within the maximum allowed concentration of the respective preservatives. All compound which were over the maximum allowed concentration is benzoic acid and compounds which were within the maximum allowed concentration were sorbic acid, benzoic acid and methylparaben. They were all identified substances in products and the number of detected preservatives in retail stores were higher than online samples purchased through internet. As a result of this study, The method of analyzing pesticide residues and limit in cosmetics using natural materials should be set up as soon as possible and the monitoring about preservatives in cosmetics using natural materials should be conducted on continuously.

Key word : cosmetics using natural materials, natural · organic certification, pesticide residues, preservatives

요약 : 경기도내 유통매장에서 판매되고 있는 천연 물질 사용 화장품 32건과 인터넷 쇼핑몰에서 구입한 24건을 대상으로 잔류농약과 보존제 등 유해물질을 분석하였다. 조사대상 총 56건 중 22건에서 천연 및 유기농 인증을 확인하였고, 3건에서 잔류농약이 검출되었다. 각각의 성분과 농도는 permethrin이 0.6 mg/kg, tricyclazole 11.7 mg/kg, malathion이 0.05 mg/kg이었으며, 모두 인터넷을 통해 구입한 제품이었다. 보존제의 경우 검출된 13건 중 배합한도를 초과한 것은 3건이었고, 이내 검출은 10건이었다. 배합한도를 초과한 성분은 모두 benzoic acid였으며, 배합한도 이내에서 검출된 성분은 sorbic acid, benzoic acid, methylparaben 등이며 methylparaben이 5건으로 가장 많았다. 모두 제품에 표시된 성분이었으며, 온라인을 통해 구입한 제품보다 유통매장을 통해 구입한 제품에서 보존제의 검출 건수가 높았다. 이러한 결과들을 바탕으로 현재 정립되어있지 않은 천연물질 사용 화장품에 대한 잔류농약 분석 방법과 기준이 조속히 마련되어야하고, 천연물질 사용 화장품에 대한 보존제 관리 또한 지속적으로 이루어져야겠다.

주제어 : 천연물질사용 화장품, 천연 · 유기농 인증, 잔류농약, 보존제

---

1. 서 론

인류화장의 기원은 인간의 근본적인 욕구중의 하나인 미적욕구에서 발생되었으며, 인간생활의 시작과 함께 고대로부터 꾸준히 개발되어 왔다. 2000년대 이후 웰빙붐과 함께 환경 친화적이고 인체에 무해한 천연원료를 이용한 제품들이 새롭게 주목받게 되었고 현대에 이르면서 사람들은 “자연주의”를 표방하고 있다. 자연주의나 천연물에 대한 선호가 높아짐에 따라 식물 추출물 등의 천연물을 화장품의 원료로 많이 사용하게 되면서 이러한 천연원료에 대한 유효성과 안전성에 대한 검토가 활발히 이루어지고 있다[1-5].

또 현재 화장품 산업은 고령화, 여성소득 증대, 웰빙 등에 힘입어 수요가 증가하고 있다. 지구 온난화 등 환경문제에 관심이 커지면서 친환경적인 제품에 대한 중요성이 증대되고 소비자들의 화장품에 대한 안전성 요구가 커지고 있다. 이에 따라 유기농·천연 성분을 함유한 화장품이 각광을 받고 있으며 향후 이에 대한 수요가 크게 증가할 것으로 전망된다. 유통채널 별로도 다양한 브랜드의 로드샵 들이 꾸준히 확장하고 있고, 인터넷의 급속한 확산에 따라 온라인 판매가 급증하였고, 여성들 위주로 형성되던 화장품 시장은 남성들에게까지 확장되고 있다. 이러한 경향의 일환으로 “그린슈머(Greensumer)″라고 지칭되는 녹색 소비자들을 중심으로 유기농, 에코, 오가닉, 그린 등으로 상징되는 ‘친환경’에 대한 관심이 지속적으로 증폭되고 있다. 친환경적인 소재를 확보하고, 이들 소재를 친환경적으로 가공하여 제품을 개발할 수 있는 기술을 획득하는 기업이 소비자로부터 좋은 호응을 얻을 수 있고, 무역 규제를 벗어나 지속적인 경쟁력을 가질 수 있게 되었다[6].

천연화장품의 정의에 대해서는 화장품법상에 분명한 규정이 없어 업체들은 천연화장품을 100% 천연 자연산 유기 재배된 먹을 수 있는 원료로 만든 화장품이라고 광고하여 상품의 부가가치를 높이는데 활용하고 있으나, 천연이 순수하고 깨끗한 것을 의미하진 않는다. 모든 식물은 세균이나 농약, 화학비료에 심하게 오염되어 있을 수 있고 미국 FDA에 따르면 화장품의 Natural이란 표시는 합성된 것과 반대되는 의미로 식물이나 동물로부터 만들어졌다는 말이지만 All natural 또는 Organic이라고 표시된 제품이 피부에 더 좋다는 증거는 없으며 이들 제품도 알레르기를 일으키고 여러 가지 자극을 일으킬 수 있다고 발표되고 있다[7-10]. 천연물질 사용 화장품의 경우, 그 원료가 천연물이므로 살균·살충제 등 농약이 제품에 잔존할 가능성이 높다. 환경보건학에서 그동안 주로 연구되어온 농약은 유기합성농약으로서의 살충제, 살균제, 제초제 등을 의미하며 의도적으로 생명체를 죽이기 위해 만들어진 화학물질로서 인간에 대한 잠재적인 독성이 존재 한다[11]. 그러나 현재 식품의약품안전청의 화장품 기준 및 시험방법에는 천연물질 사용 화장품에 대한 농약의 시험방법이 지정되어있지 않으며, 기준 또한 명문화된 것이 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 최근 웰빙(Wellbeing)에 대한 개념이 자리를 잡으면서 천연, 유기농 화장품에 대한 소비자들의 관심과 소비가 크게 증가하고 있고 화장품은 매일 사용하는 생활필수품이지만, 천연원료 사용 화장품은 유통기한이 짧아 변질되거나 잘못 사용 시 피부에 문제를 일으킬 수 있으며, 인터넷쇼핑몰 등에서 유통되고 있는 화장품의 경우 규제 없이 판매되고 있어 일반매장 유통화장품 보다 안전성 문제가 자주 제기되는 등 여러 가지 현 상황을 감안하여 인터넷 쇼핑몰 및 유통매장에서 판매되고 있는 천연 및 유기농 원료사용 화장품에 대하여 보존제, 잔류농약 등 유해물질을 분석하여 향후 이러한 제품의 기준 설정에 기초자료가 되고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

경기도내 유통매장에서 판매되고 있는 천연

및 유기농 원료사용 화장품 32건과 인터넷 쇼핑몰에서 구입한 24건을 시료로 사용하였다.

2.2. 표준품 및 시약

잔류농약 분석을 위한 cypermethrin 등 218종 표준액은 Dr.Ehrenstorfer GmbH(Germany), Sigma (USA)제품을 사용하였다. 보존제 분석을 위한 sorbic acid, benzoic acid, methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isobutylparaben, butylparaben 은 모두 Sigma (USA)제품을 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 잔류농약

시료는 식품공전 중 다종농약다성분분석법(Multi class pesticide multiresidue methods-제 2법: 식품의약품안전청, 2009)으로 실험하였다. GC의 경우 TOFMS(Time-of-flight mass spectrometry : Leco, USA)로 분석 후 검출되면 GC/ECD(Gas chromatography/micro electron capture detector 6890N, Agilent, USA)와 GC/NPD(Gas chromatography/nitrogen phosphorus detector 6890N, Agilent, USA)로 정량하였다. LC의 경우 UPLC-PDA(Ultra Performance Liquid Chromatography-Photo Diode Array: Alliance 2695, Waters, USA)와 HPLC-FLD(High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detector: Alliance 2695, Waters, USA)로 분석 후 검출되면 LC/MS/MS(Liquid Chromatography-mass spectrometry, Waters, USA)로 정성하였다. 회수율 및 검출한계는 검출된 잔류농약 성분에 한하여 잔류농약이 검출되지 않은 크림제형에 0.5 mg/kg ~ 1.0 mg/kg을 첨가한 뒤, 20분 정도 방치 후, 상기 분석법에 따라 3회 반복하여 실험하였다. 분석조건은 Table 1,2와 같다.

Table 1. Analysis condition of TOFMS

Parameter	Condition
Column	Rtx-5MS(30 m × 0.25 ㎜, 0.25 ㎛), flow rate 1.5 ml/min
Oven temp.	70℃(1.5 min)→20 ℃/min→180 ℃(1min)→10℃/min→265 ℃(1 min)→5 ℃/min→300℃(4.5 min)
Inlets	splitless, purge flow 20.0 ml/min, heater 250℃, 1 ㎕ inject
Detector temp.	260℃

Table 2. Analysis condition of LC/MS/MS

Parameter	Condition		
Column	HSS C18 (2.1 × 100 ㎜, 1.7 ㎛)		
Flow rate	0.3 mL/min, 2 ㎕ inject		
Mobil phase	Time	A(%)	B(%)
		90	10
	0.25	90	10
	8	10	90
	9	10	90
	10	90	10
	12	90	10
	*A=0.1% formic acid/water		
	*B=0.1% formic acid/MeOH		

2.3.2. 보존제

Sorbic acid, benzoic acid, methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isobutylparaben, butylparaben 표준품을 약 100 mg씩 정밀히 달아 각각 메탄올에 녹여 100 mL씩으로 한 액을 표준원액으로 하고 각 표준원액을 5 mL씩 취하고 합한 후 메탄올에 녹여 100 mL이 되도록 혼합표준용액을 조제하였다. 시험용액은 시료 약 1 g을 취하여 메탄올에 녹여 50 mL가 되도록 한 후 초음파로 추출하였다. 표준용액과 시험용액을 0.45 ㎛ 멤브레인 필터로 여과한 후 식품공전보존제 분석방법에 따라 HPLC-PDA (High Performance Liquid Chromatography-Photo Diode Array: Alliance 2695, Waters, USA)로 분석 후, LC/MS/MS (Liquid Chromatography-mass spectrometry, SPLC, USA)를 사용하여 최종확인 하였다. 회수율 및 검출한계는 검출된 보존제 성분에 한하여 보존제가 검출되지 않은 크림제

Table 3. Analytical condition for preservatives by HPLC-PDA

Parameter	Condition		
Column	Capcellpak MF C8 (4.6 × 150 ㎜, 5 ㎛)		
Detector	Photo Diode Array 218 nm		
Mobile phase	Time	A(%)	B(%)
	0	75	25
	2.5	75	25
	7.0	65	35
	12.0	60	40
	15.0	70	30
	*A=0.1% TBA-OH(0.1% phosphoric acid)		
	*B=acetonitrile		
Flow rate	1.0 mL/min		
Injection volume	10 ㎕		

Table 4. Analytical condition for preservatives by SPLC/MS/MS

Parameter	Condition
Column	Hypersil Gold C18 (2.1 × 100 ㎜, 3 ㎛)
Detector	SPLC, Photo Diode Array (Range from 200 nm to 400 nm)
Mobile phase	30% ACN
Flow rate	1.0 mL/min
Injection volume	10 ㎕

형을 2.0 g 정밀하게 달아 용량플라스크에 넣고, 각각의 보존제 표준원액 0.63 ml, 5.0 ml을 넣고 메탄올로 희석하여 초음파 진탕하여 충분히 분산시킨 다음 최종농도가 각각 25.2, 200 mg/L가 되도록 하였다. 각각의 시료에 대하여 3회 반복하여 실시하였다. 분석조건은 Table 3,4와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 천연화장품과 유기농 화장품

유기농 화장품은 천연 화장품에 속하지만 천연 화장품을 유기농으로 보기에는 어렵다. 천연화장품은 약간의 식물 추출물이나 식물 오일을 함유한 것이고 유기농 화장품은 유기농 인증기관에서 유기농법으로 철저히 관리, 재배한 원료들을 사용해 무공해 가공 제조한 화장품을 말한다[12-17]. 현재 우리나라에서 유기농 화장품 표시·광고가이드라인[18] 중 유기농화장품 표시·광고 기준에서 유기농 화장품이란 전체 구성성분 중 95% 이상이 천연유래원료(유기농 포함)이고, 10% 이상은 유기농 원료로 구성되어있거나, 물과 소금을 제외한 전체 구성성분 중 70% 이상이 유기농 원료로 구성된 것으로 정하고 있다. 현재 국내에는 유기농 인증기관이 전무하기 때문에 국내기업은 외국에서 막대한 시간과 비용을 투자해 원정인증을 받고 있는데 여기에는 Ecocert, Cosmebio, IFAOM BDIH, USDA, ACO, OFC, BFA Bio-gro, JAS 등이 있다. 기업에서는 비교적 인증 받기 쉬운 Ecocert를 받아 홍보에 활용하고 있다[19]. 조사대상 시료 56건 중 천연·유기농 인증현황은 Table 5과 같다. Table 5에서 보면 인터넷을 통해 구입한 제품보다 일반 유통매장을 통해 구입한 제품에서 천연·유기농 인증률이 높았는데, 이는 주로 유통매장에서 구입한 것이 인터넷을 통해 구입한 것보다 제품의 가격과 질적인 면에서 우위이고 특히, 백화점의 경우 대부분이 유명 수입브랜드이기 때문에 국내의 제품보다 인증이 활성화되고 다양하기 때문인 것으로 보인다. 또한 수집된 제품들에서 천연·유기농 인증마크를 살펴보면 같은 기관에서 받은 것임에도 불구하고 마크를 표기한 것과 마크의 설명을 표기하는 등 통일화되어있지 않아 인증을 받은 것인지 아닌지 명확히 구분하기 어려웠다. 그리고 하나의 인증마크를 받은 것임에도 불구하고 다른 인증마크와 유사한 마크를 표기해 마치 다수의 인증마크를 받은 것처럼 보이게 해 소비자의 구매를 유도하게 하는 경우도 많아 보였다.

현재 국내에서는 외국에 존재하는 유기농 인증기관이 전무하다. 또한 유기농 화장품 표시·광고 기준[18]에만 부합하면 화장품 회사가 개별적으로 원정인증을 통해 획득한 마크에 대한 표기에도 정확한 기준이나 지침이 없는 실정이다. 서론에서 언급했듯이 현재의 트렌드에

Table 5. Type of Accredited certification in samples

Purchase type	Total	Number of samples		Certification type	Number of samlpes
		Not certified	Certified		
Online	24	18	6 (33.3%)	Ecocert(All)[1)]	1
				Ecocert, Cosmebio	2
				Ecocert(in material)[2)]	1
				Natural certification	2
Offline	32	16	16 (50%)	Ecocert(All)[1)]	5
				Ecocert, Cosmebio	5
				Ecocert, USDA organic	1
				Ecocert(in material)[2)]	4
				Natural certification	1

1) product has an Ecocert certification

2) material in product has an Ecocert certification

맞추어 화장품 시장이 친환경적인 제품에 초점을 맞추어 급격히 성장하듯이 이에 수반되는 제도설정이나 기준도 빠르게 정립되어야 한다. 그럼으로써 다양한 유통채널을 통해 무분별하게 광고 판매되는 천연·유기농 화장품을 좀 더 효율적으로 관리 판매하여 소비자로 하여금 안전하게 구입하여 사용 가능하게 하여야 한다.

3.2. 잔류농약

경기도 내 백화점을 포함한 유통매장에서 수집된 32건과 온라인상에서 판매되는 천연화장품 24건 중 잔류농약이 검출된 결과는 Table 6과 같다. 검출된 성분은 각각 permethrin이 0.6 mg/kg, tricyclazole이 11.7 mg/kg, malathion이 0.05 mg/kg이고 모두 온라인을 통해 구입한 제품이었다. 전체적인 회수율은 98.4~108.0%, 상대표준편차(RSD%)는 1.3~3.2이었고, 검출한계는 0.003~0.007 mg/kg 이었다. 보통 회수율의 경우, 70~120% 이면 그 분석법은 타당하다고 봄으로 식품공전의 다종농약 분석법이 천연물질 사용 화장품의 잔류농약을 분석하는 방법으로도 적용가능하다고 판단된다[21)]. 제형별로는 스킨, 분말(원료), 오일이었다.

Permethrin이 검출된 스킨에는 로즈마리추출물 등 16가지 성분이 들어 있다. Permethrin은 pyrethroid계 살충제로써 유기인계와 유기염소계 등 기존의 살충제에 비하여 살충효과는 크고 포유동물에게는 독성이 적어 전 세계적으로 그 사용이 증가추세에 있어 환경은 물론, 인간에게도 노출 가능성이 증가하고 있다[22)].

Tricyclazole은 천연화장품 원료를 파는 온라인 판매처의 페퍼민트 분말에서 검출되었는데 화장품 배합전의 원료라서 그런지 농도가 높았다. Tricyclazole은 Triazole계 살균제에 해당되는데 병원균의 침입을 저해하고 포자의 형성을 억제하는 비교적 약효지속기간이 긴 약제로서 수화제, 액상수화제, 분제 및 입제 등의 다양한 제형으로 국내에서 널리 사용되고 있는 약제중의 하나이다[23,24)]. Malathion은 100% 아르간 오일로 Ecocert와 Cosmebio 등의 유기농 인증을 받은 제품에서 검출되었는데 현재 홈쇼핑 등에서 절찬리에 판매되고 있다. Malathion은 유기인계 살충제로 주요한 신경전달물질인 아세틸콜린을 가수분해하는 효소 아세틸콜린에스터라제(acetylcholinesterase, AchE)활동을 억제시킨다. 그리하여 아세틸콜린이 신경전달 역할을

Table 6. Detected pesticide residues in samples

Sample type	Number of samples		Compound	Concentration[1]. (mg/kg)	Recovery ± RSD(%)	Detection limit (mg/kg)	Cosmetic type
	Tested	Detected					
online	24	1	Permethrin	0.6	104 ± 3.2	0.003	skin
		1	Tricyclazole	11.7	98.4 ± 2.7	0.007	powder(material)
		1	Malathion	0.05	108 ± 1.3	0.004	oil
offline	32	0	-	-	-	-	-

1) concentration of pesticide residues in sample

수행하고 나서 분해되지 못하면 계속 축적되어 신경전달 수용체를 과잉 자극하게 되며 중추 및 말초신경계 이상을 나타나게 하므로 생물을 죽이거나 건강에 악영향을 미치게 된다[25-29]. 조사대상인 천연물질 사용 화장품에서 제품의 용기에 표시된 원료를 보면 대부분 추출물, 오일, 잎즙 이었다. 이러한 모든 성분들은 주로 식물에서 기원하였는데 본 실험결과 3건에서 잔류농약이 검출 된 것을 어느 정도 예측 가능하게 한다. 서론에서 말했듯이 식물은 재배과정에서 여러 가지 유해물질에 노출될 가능성이 있고 특히, 재배하는 과정에서 필수불가결한 농약의 사용은 천연물질 사용 화장품의 경우 그 원료로 사용되기 때문에 완제품이나 원료인 경우 여전히 농약이 잔류할 수 있다. 그러나 현재까지 천연물질 사용 화장품의 잔류농약 분석법에 대한 어떠한 연구도 이루어지고 있지 않다. 그러므로, 천연물질 사용 화장품의 원료가 대부분 식물이라는 특성을 감안하여 정부차원에서의 잔류농약 분석 방법과 기준이 조속히 마련되어야한다.

3.3. 보존제

일반적으로 보존제라 하면 식품・화장품・의약품의 변질을 막고 그것을 사용하거나 보존하는 동안에 그 순도를 유지시키기 위해서 첨가하는 것이므로 인체에 해가 적어야 하는 것은 필수이고, 또 그 첨가로 인해 품질 또한 손상되지 않아야한다[4,30]. 하지만 현재 사용 중인 대부분의 보존제는 세포독성 및 피부 알레르기 등의 원인의 되는 것으로 알려져 있는데 미국 피부과학회(North American contact Dermatitis Group)의 연구에 따르면 보존제는 화장품 중에서 피부 알레르기 및 자극반응을 일으키는 2번째로 가장 일반적인 원인이라고 하였다[31,32].

화장품에 사용할 수 있는 보존제는 각 나라마다 차이가 있으며, 우리나라의 경우 약 69종으로 화장품법[20]에서는 각각의 보존제에 대한 배합한도를 정하여 과량의 방부제가 함유되지 않도록 관리하고 있다. 현재 식품의약품안전청의 화장품 중 배합한도성분 분석법 가이드라인[33]에는 화장품에 가장 많이 사용되고 있는 살균・보존제 약 20종에 대한 분석방법과 배합한도를 지정하고 있다. 최근 보존제를 사용하지 않았다는 식물추출물을 이용한 화장품, 파라벤프리, 무방부제 광고제품이 급증하고 있어 이들 제품에서의 보존제 함유여부 실태조사가 필요한 것으로 판단된다[34].

온라인과 오프라인을 통해 수집된 천연화장품 56건의 보존제 검사결과는 Table 7과 같다. Table 7을 보면 오프라인을 통해 수집된 세 가지 제품이 배합한도를 초과하였다. 이 제품 모두 동일한 회사의 제품이며, 외국에서 수입한

Table 7. Specification of detected preservatives in samples by HPLC-PDA

Purchase type	Total			compound	Maximum allowed conc. (%)	Range conc.[1] (%)	Recovery (%)	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
	Tested	Detected	Cosmetic type						
Online	24	1	cream	Methyl paraben	0.4	0.1～0.2	99.3	0.230	0.136
Offline	32	2	skin, serum	Sorbic acid	0.6	0.2～0.3	96.4	0.047	0.188
		2	shower gel, skin	Benzoic acid	0.5	0.2～0.3	98.2	0.055	0.158
		1	shower gel			0.3～0.4			
		1	shower gel			0.5~0.6[2]			
		2	cleansing lotion, lotion			0.6~0.7[2]			
		2	skin	Methyl paraben	0.4	0.1～0.2	99.3	0.041	0.136
		2	skin			0.2～0.3			

1) if the result is within 0.1%, regard it as N.D(not detected) and calculate in duplicate if detected two compounds in one sample
2) over maximum allowed concentration

제품이었다. 이 연구 결과는 Choi등[35]과 Hwang등[34]의 연구에서 일부 국산 및 수입화장품에서 표시와는 다른 표시기재를 확인 하였하였으나, 배합한도를 초과한 경우는 없다고 보고한 결과와 상이하다. 배합한도를 초과한 성분은 모두 benzoic acid 였으며, 배합한도 이내에서 검출된 성분은 sorbic acid, benzoic acid, methylparaben 등이며 methylparaben이 5건으로 가장 많았다. 배합한도를 초과한 세 건은 각각 바디샤워젤, 폼클렌징, 바디로션이었고, 배한한도 이내에서 검출된 10건은 각각 샤워젤이 2건, 스킨류가 6건, 세럼이 1건, 크림이 1건 이었다. 정량한계는 methylparaben이 0.136 mg/L로 나타났으며 전체적으로 0.136 mg/L~0.188 mg/L이었고 회수율은 96.4% ~ 99.3 % 으로, 96% 이상으로 전반적으로 양호하였다. 제품에 표시되지 않은 성분 중 LC/MS/MS를 통해 확인된 경우가 있었는데, 이 농도는 비위도적으로 판단되는 0.1% 이하였다. 온라인을 통해 구입한 제품보다 유통매장을 통해 구입한 제품에서 보존제의 검출 건수가 높았는데, 보존제는 인체에 위해가 없는 수준에서 적절히 제품을 보존하기 위해서 필요한 것[19]이고, 제품에 표시된 성분만 확인되었기 때문에 어떤 면에서는 유통매장을 통해 구입한 제품이 적절히 관리되고 있다고 볼 수 있다.

Fig. 1과 2는 구매형태에 따른 보존제의 검출건수와 인증여부에 따른 잔류농약과 보존제의 결과를 도표화 한 것이다. 인증 받은 22건의 샘플 중 1건(4.5%)에서 잔류농약이 검출되었고 10건(45.5%)에서 보존제가 검출되었다. 인증받지 않은 34건의 샘플 중 2건(5.9%)에서 잔류농약이 검출되었고 3건(8.8%)에서 보존제가 검출되었다. 인증받은 제품이 가격과 질적인 면에서 높기 때문에 잔류농약이 적게 나오고, 보존제는 제품에 표시되어 있는 성분에 한에서 검출되었기 때문에 제품의 상태를 적절히 보존한다고 볼 수 있다. 단, 각각의 보존제의 배합한도 이내에서 나와야 한다.

현행 화장품법[20] 제10조제1항제5호의 규정에서는 소비자가 화장품이 제조된 날부터 적절한 보관조건에서 성상, 품질의 변화 없이 최적의 품질로 이를 사용할 수 있는 최소한의 기한을 화장품의 사용기한으로 정의하고 있다. 사용기한의 표시대상은 식품의약품안전청이 지정한 특별히 쉽게 변질될 수 있는 성분(아스코르빈산, 비타민C, 비타민E, 과산화화합물, 효소, 토코페롤, 레티놀, 비타민A)을 0.5% 이상 함유한 제품에 한해서만 반드시 표기해야 한다. 이러한 사용기한에 대한 애매한 설정으로 소비자가

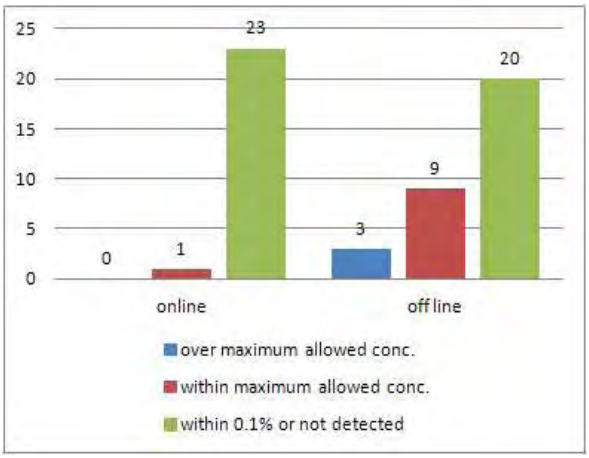


Fig. 1. Number of detected preservatives in samples by purchase type.

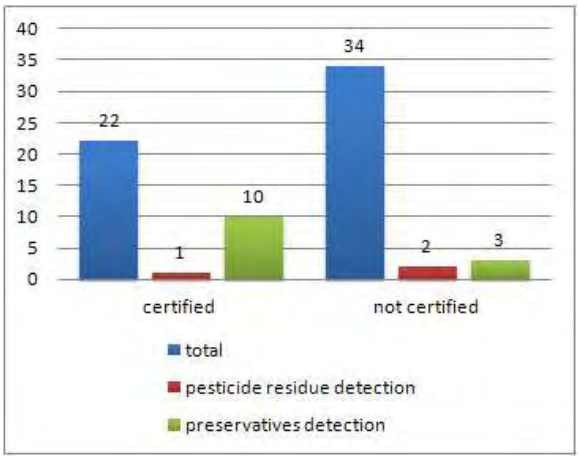


Fig. 2. Number of detected preservatives and pesticide residues in samples by certification.

안전하게 구매하여 사용하는 데는 많은 어려움이 있다. 천연화장품의 경우 온라인을 통해 재료를 손쉽게 구해 가정에서 만들 수 있는 방법이 제시되어 유통되고 있기 때문에 사용기한에 대한 문제가 더욱 커질 수 있다. 이에 따라 화장품법[20] 시행령 및 시행규칙개정령(안)입법예고(보건복지부공고제2011-609호, 2012.2.5.시행)에서는 2012월 2월 5일부터 모든 화장품에 대하여 사용기한을 표시하도록 하고 있다.

미생물의 오염을 통해 화장품이 변질되거나 분해되는 것을 방지하여 소비자를 보호하기 위해 화장품에 보존제가 사용 된다[36]. 그러므로, 사용기한과 보존제의 사용은 매우 밀접하다고 볼 수 있다. 그러므로 화장품법[20]에서 지정한 배합한도 이내에서의 보존제의 적절한 사용은 소비자로 하여금 적절한 사용기한 동안 화장품을 안전하게 사용 가능하도록 할 수 있다. 그러므로, 유통화장품에 대한 보존제 검사를 지속적으로 수행하여 화장품 안전성에 대한 관리가 이루어져야 한다.

4. 결 론

경기도내 유통매장에서 판매되고 있는 천연물질 사용 화장품 32건과 인터넷 쇼핑몰에서 구입한 24건을 대상으로 잔류농약과 보존제 등 유해물질을 분석하여 이러한 제품의 안전성을 평가하고 향후 기준 설정에 기초자료가 되고자 본 연구를 수행하였다. 조사대상 총 56건 중 22건에서 천연 및 유기농 인증을 확인하였고, 3건에서 잔류농약이 검출되었다. 각각의 성분과 농도는 permethrin이 0.6 mg/kg, tricyclazole 11.7 mg/kg, malathion이 0.05 mg/kg이었으며, 모두 인터넷을 통해 구입한 제품이었다. 보존제의 경우 검출된 13건 중 배합한도를 초과한 것은 3건이었고, 이내 검출은 10건이었다. 배합한도를 초과한 성분은 모두 benzoic acid였으며, 배합한도 이내에서 검출된 성분은 sorbic acid, benzoic acid, methylparaben 등이며 methylparaben이 5건으로 가장 많았다. 배합한도를 초과한 세 건은 각각 바디샤워젤, 폼클렌징, 바디로션이었고, 배한한도 이내에서 검출된 10건은 각각 샤워젤이 2건, 스킨류가 6건, 세럼이 1건, 크림이 1건 이었다. 모두 제품에 표시된 성분이었으며, 온라인을 통해 구입한 제품보다 유통매장을 통해 구입한 제품에서 보존제의 검출 건수가 높았다. 이러한 결과들을 바탕으로 현재 정립되어있지 않은 천연물질 사용 화장품에 대한 잔류농약 분석 방법과 기준이 조속히 마련되어야하고, 천연물질 사용 화장품에 대한 보존제 관리 또한 지속적으로 이루어져야겠다.

참고문헌

1. S. Y. Kim. and J. A. Cho.: A study based on natural dyes usage shown with shade makeup. *J. Kor. Oil chemists's Soc.* 27, 482-486 (2010)
2. H. R. Park, G. J. Kim, and S. Kim, K. Y. Kim.: A screening of effective natural cosmetical materials for scalp care. *J. Investigative cosmetology* **7**, 115-122 (2011)
3. M. J. Jang, S. J. Cheon, and H. Y. Kim.: The anti-wrinkle effect of extracts of Castanea crenata inner shell. *J. life. Science* **21**, 734-738 (2011)
4. W. G. Cho.: Transdermal delivery system of effective ingredients for cosmeceuticals. *J. Soc. Cosmet. Science* **37**, 97-119 (2011)
5. M. J. Kim, H. G. Yang, and S. N. Park.: Antioxidative Activities and antiaging effects of Geum aleppicum Jacq. Ectracts. *J. Soc. Cosmet. Science* **37**, 191-198(2011)
6. H. H. Jang.: Tendency cosmetics in korea. *J. Kor. Biotech, Bioen,* 3**3**, 263-267 (2007)
7. Y. C. Kim.: Synthesis of2-(Nitroimino)imidazoline. *J. Kor. Oil chemists's Soc.* 27, 482-486 (2010)
8. I. C. Lee, B. H. Kim, C. H. Kim, Y. J. Kim, J. H. Hwang, S. H. Lee, and J. Y. Lee, "Cosmetics", 1st Edition, p36, Jung Moon-Gak, Seoul(2010)
9. Y. J. Kim, G. Y. Kim, "Cosmetics Science", 1st Edition, p44, Chung-Gu Moonwhasa, Seoul(2003)
10. Y. J. Kim, H. M. Guen, G. J. Kim, G. Y. Kim, S. H. Kim, S. N. Lee, and E. S. Lee, "Cosmetics Science", 3th Edition, p42, Chung-Gu Moonwhasa, Seoul(2009)
11. W. J. Lee.: Pesticide exposure and health. *J. Environ Health Sci.* **37**, 81-93 (2011).
12. M. L. Kim, G. Y. Je, and K. H. Lee.: Formative characteristics of megazine advertisement in Eco-friendly cosmetics. *J. costume. culture* **19**, 150-162 (2011)
13. Cosmetic Organic Standard, The Monthly technology & standards, pp.24-25 (2010)
14. W. A. Joe, E. Y. Choi, and S. H. Jeong.: Studies on the application for cosmetics natural materials of Folium Perillae. *Kor. J. Herbology* **20**, 1-7(2005)
15. H. J. Kim, M. Y. Kang.: The study of natural dyes cosmetics preference research. *J. Kor. Soc. Cosm* **15**, 213-220(2009)
16. S. E. Kim, M. S. Chung.: The effect of emotional experience with Korea's low-price cosmetic brands on brand relationship. *J. costume culture.* **19**, 565-578(2011)
17. S. J. Choi, S. Y. Kim, and Y. J. Jeong.: Stability evaluation of the cosmetics containing Lotus Leaf Extract. *Kor. Soci. Biotech. Bioengin.* **26**, 83-86(2011)
18. Guideline for organic cosmetics(KFDA, 2010)
19. H. Y. Gu and E. J. Lee.:Secret of cosemtics in korea, Gureum, 2009
20. Cosmetic Act, Korea Ministry of Government Legislation
21. M. R. Jang, H. K. Moon, and T. R. Kim.: The Survey on Pesticide Residues in Vegetables Collected in Seoul. *Korean J. Pesticide Science* **15(2),** 114-124 (2011)
22. Garey, J. and Wolff, M. S.: Estrogenic and antiprogestagenic activities of pyrethroid insecticides. *Biochem. Bioph. Res. Co.* **251,** 855 -859(1998)
23. Y. J. Kim, Y. R. Nam, and Y. E. Kim.: Improvement of analytical method of tricyclazole and IBP-combined dust. *Korean J. Environ. Agric* **13(1),** 36-47(1994)
24. I. Y. Hwang, E. J. Choi, and J. K. Roh.: Evaluation for safety of Tricyclazole. *Korean J. Environ. Agric* **3(2),** 1-5(1984)
25. J. Y. Choi, D. B. Yang, and S. G. Lee.: Organophosphorus Pesticide distribution in seawater from Asan bay, Korea in 2008 **32(3),** 203-212 (2010)
26. J. S. Rhee, J. M. Jung, and H. S. Yeom.: Simultaneous analysis of 17 organophosphorous pesticides in blood by automated head

space-SPME GC/MS. *Yakhak Hoeji* **54(6),** 429-440 (2010)

27. H. J. Sung,.: Difference of age-related sensitivity to organophosphates. *J. Toxicol. Pub. Health* **17(4),** 303-308(2001)
28. Bavcon, M., P. Trebse and L. Zupancic-Krailj, Investigations of the determination and transformations of Diazinon and malathion under environmental conditions using gas chromatography coupled with a flame ionisation detector, Chemosphere, **50(6),** 595-601(2003)
29. G. H. Hong, K. Y. Lee, and C. S. Chung.: Contemporary organic contamination levels in digested sewege sludge from treatment plants in Korea:(3) Organophosphorus Insecticides. *J. Environ. Sci* **15(3),** 229-236(2006)
30. H. S. Ahn, and W. H. Nah.: Toxicity and Endocrine Disruption Effect of parabens. *Kor. J. Env. Biol.* **27**, 323-333 (2009)
31. G. B. Park, S. G. Lee, Simultaneous determination of parabens in cosmetics by LC/MS. Analytical Sicen & Tech. **23**, 54-59 (2010)
32. S. H. Lee,, S. J. Kim, and J. R. Park.: Oestrogenic Activity of parabens in vitro estrogen Assays. *J. Fd Hyg. Safety* **21**, 100-106 (2006)
33. Guideline for analytical method of Preservatives and sunscreen ingredients in cosmetics(KFDA, 2010)
34. I. S. Hwang, H. J. Jung,.: Examination of preservatives in Cosmetics Products. *Seoul health and environmental institute* (2010)
35. KFDA, Monitoring of cosmetic preservatives in commercial skin creams, The Annual Report of KFDA, Vol.6, 607(2002)
36. J. E. Park, S. M. Lee, and I. S. Chang.: Simultaneous Determination of 8 Preservatives in Cosmetics by UPLC™. *J. Soc, Cosmet, Scien, Kor.* **18(1)**, 16-19 (2011)

HPLC/MS/MS를 이용한 다성분 인공감미료 동시분석에 관한 연구

이성봉 . 용금찬 . 황선일 . 김영수 . 정유정 . 서미영 . 이창희 . 성진희
식품분석팀

A study on the analysis of five artificial sweetners in beverages and alcoholic beverages by HPLC/MS/MS

Seong-Bong Lee, Kum-Chan Yong, Sun-Il Hwang, Young-Su Kim,
You-Jung Jung, Mi -Young Seo, Chang-Hee Lee, Jin-Hee Sung
Food Analysis Team

Abstract : A method for analysis of five artificial sweetners(acesulfame K, sodium saccharin, cyclamate, sucralose, aspartame) in beverage and alcoholic beverage samples was developed using high performance liquid chromatography/triple quadrupole mass spectrometry system with electrospray ionization source in postive and negative ion mode. The method uses a single-step dilution for sample preperation. Seperation was achieved on a C_{18} column with 0.1% acetic acid and 0.5 mM ammonium acetate in water and methanol as mobile phase with gradient mode. The quantification of target compounds was performed by external calibration in SRM mode. The correlation coefficient of the calibration curve were better than 0.996 in the range of 0.1-2.0 mg/kg. The instrumental LODs were below 0.02 mg/kg and the average recoveries ranged from 81.1 to 112.6% for 2 kinds of sample types. The method has applied to the determination of the five sweetners in 69 beverage samples and 67 alcoholic beverage samples. Three artificial sweetners-acesulfame K, sucralose, aspartame were detected from 31 samples. Sodium saccharin and cyalamate were not detected in all samples.

Key Words : HPLC/MS/MS, artificial sweetners, acesulfame K, sucralose, aspartame

요약 : HPLC/MS/MS를 이용하여 주류 및 음료류의 고감미도 인공감미료(아세설팜칼륨, 삭카린나트륨, 싸이클라메이트, 수크랄로스 및 아스파탐) 사용실태를 조사하기 위한 동시분석 조건을 검토한 결과 column은 C_{18} column(Hypersil GOLD, 2.1x100mm, 3 μm), 이동상은 0.1% acetic acid, 0.5 mM ammonium acetate가 함유된 물과 메탄올을 사용하여 농도구배 조건으로 각 성분을 분리하였다. 정량분석은 SRM mode로 수행하였으며 표준용액을 이용하여 0.1～2.0 mg/kg 농도범위에서 작성한 검량선의 직선상관계수(R^2)는 0.9994～0.9999, 기기 검출한계는 0.02 mg/kg 이하, 분석조건에서의 회수율을 측정한 결과 81.1～112.6%로 양호한 결과를 확인하였으며 retention time은 2.5～9.8분이었다. 시중 유통중인 음료류 69건, 주류 67건에 대한 분석결과 136건 중 31건에서 아스파탐 18건, 수크랄로스 13건, 아세설팜칼륨 10건 검출되었으며 아세설팜칼륨은 아스파탐 또는 수크랄로스와 동시에 검출되었다. 식품유형별 검출율은 탁주 65%, 약주 42%, 혼합음료 32%, 과채음료 24%, 탄산음료 7%의 순으로 나타났고 검출된 인공감미료별 농도는 아스파탐 25.7～158.8 mg/kg, 아세설팜칼륨 26.2～155.1 mg/kg, 수크랄로스 13.2～116.4 mg/kg이었다. 검출된 인공감미료는 사용기준에 적합하였으며 주류에 사용할 수 없는 인공감미료인 삭카린나트륨과 우리나라에서 사용이 허용되지 않는 싸이클라메이트는 검출되지 않았다.

주제어 : HPLC/MS/MS, 인공감미료, 아세설팜칼륨, 수크랄로스, 아스파탐

1. 서 론

인공감미료는 적은 양으로도 단맛을 낼 수 있고 칼로리원이 되지 않기 때문에 당뇨병 환자를 위한 식품첨가물로 사용될 뿐 아니라 비만, 충치 등 건강 문제에 대한 관심의 증가로 설탕, 과당 등의 당질계 감미료를 대체하기 위해 사용이 증가하고 있으며 설탕을 사용하는 것에 비해 저렴한 생산비용과 식품에서의 안정성도 뛰어나서 식품산업 전반에 다양하게 사용되고 있다.[1,2] 많은 수의 인공감미료가 개발되었지만 현재 식품산업에서 사용되어지는 수는 매우 적고 각 나라별로 사용이 허용된 감미료의 종류도 상이하다. 가장 일반적으로 사용되어지는 고감미도 인공감미료는 아세설팜칼륨, 삭카린나트륨, 싸이클라메이트, 수크랄로스, 아스파탐 등이 있으며 가장 오랜기간 사용된 삭카린나트륨을 포함한 인공감미료는 유해성에 대한 논란 또한 지속되고 있다. 현재 우리나라에서 사용이 허용된 인공감미료는 삭카린나트륨, 아세설팜칼륨, 아스파탐, 수크랄로스 등이 있으며 현행 식품첨가물공전에서 사용 대상식품과 사용량을 규정하고 있다.[3] 식품의 안전성 확보를 위해 일반 가공식품 , 어린이 기호식품을 대상으로 한 인공감미료 사용실태 조사가 수행되어지고 있으나 주류 및 음료류의 인공감미료 함유현황에 대한 조사는 부족한 실정이다.[4-6] 음료는 2010년 생산량 기준으로 상위 5개 품목 중 탄산음료, 혼합음료, 과・채음료 3품목이 포함되고, 품목군별 생산량 기준으로 4번째로 많은 양을 생산하고 있으며[7-8] 최근 웰빙 식품으로 주목 받으며 수출이 증대되고 있는 탁주를 비롯한 주류에서도 안전성 확보를 위한 인공감미료 함유현황 조사가 필요하다. 인공감미료는 서로 다른 종류의 감미료를 혼합하여 사용하면 각각의 감미도를 합한 것보다 더 강한 단맛을 내기도 하고 쓴맛 등의 단점을 상호 보완하거나 원가절감, 제품의 안전성 증진의 이유로 병용 사용하는 경우가 많다[9]. 최근 들어 가공식품의 국제교류는 매우 활발해지고 있지만 첨가물의 사용규제 방법이 나라마다 다른 실정이다. 예를 들어 싸이클라메이트는 중국, 호주 및 유럽에서는 사용되고 있지만 국내에서는 사용이 금지되어 있기 때문에 이에 대한 조사도 필요하다. 이에 본 연구에서는 HPLC/MS/MS를 이용하여 주류 및 음료류의 인공감미료 중 아세설팜칼륨, 삭카린나트륨, 싸이클라메이트, 수크랄로스 및 아스파탐의 함유현황을 파악하기 위한 동시분석법을 확립하고 시중 유통 중인 주류 및 음료류를 대상으로 사용실태 조사를 하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 및 시약

시료는 2011년 1월부터 10월까지 경기도내 대형 할인마트 및 일반 슈퍼마켓에서 유통중인 주류 67건(탁주 20건, 약주 12건, 청주 2건, 과실주 25건, 소주 5건), 음료류 69건(과채주스 6건, 과채음료 21건, 탄산음료 14건, 혼합음료 21건, 홍삼음료 7건)을 수집하여 시료로 하였다. 인공감미료 표준품 sodium saccharin(SAC), aspartame(ASP)은 Sigma사(St. Louis, MO, USA), acesulfame K(ACS-K), sodium cyclamate(CYC), sucralose(SCL)는 Wako사(Osaka, Japan) 제품을 사용하였으며, 이동상 제조를 위한 methanol, ammomium acetate, acetic acid는 Wako사(Osaka, Japan)에서 구입하여 사용하였다. 물은 ThermoScientific사(Dubuque, Iowa, USA)의 초순수 제조장치(Barnstead Nanopure)로 제조한 3차 증류수(>18.2 MΩ cm resisitivity)를 사용하였다.

2.2. 표준용액 조제

감미료 표준품을 물에 녹여 표준원액(1000 mg/kg)을 제조한 후, 각각의 최종농도가 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mg/kg으로 희석하여 표준 검량선 작성용 표준용액으로 사용하였다.

2.3. 시료 전처리

Table 1. Gradient condition of HPLC system

Time(min)	0	3	5	6	13	15	16
Mobile phase A(%)	90	90	80	80	10	10	90
Mobile phase B(%)	10	10	20	20	90	90	10

A : 0.1% acetic acid, 0.5 mM ammonium acetate in water
B : 0.1% acetic acid, 0.5 mM ammonium acetate in methanol

주류 및 음료류의 전처리는 식품 중 식품첨가물 분석법[10]에 따라 시료 약 5 g을 취하고 물을 가해 50 mL로 정용한 후 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한 액을 시험용액으로 하였다. 탄산가스가 있는 경우에는 10분간 초음파 처리하여 탄산가스를 제거 후 전처리하였으며 시험용액이 농도 범위를 초과한 경우 희석하여 분석을 수행하였다.

2.4. 분석 장비

감미료의 LC/MS/MS 분석은 Shiseido사(Tokyo, Japan)의 SP LC(5100 Autosampler NASCA, 3301 Dual pump MS1, 3014 Oven)와 ThermoScientific사(San Jose, CA, USA)의 triple quadrupole Mass spectrometry TSQ Quantum Ultra를 사용하였으며 컬럼은 Hypersil GOLD C_{18}(100x2.1 mm, 3 μm), 샘플 주입량은 10 μL씩 주입하여 분석하였다. 컬럼 오븐의 온도는 40℃로 유지하였으며 0.1% acetic acid, 0.5 mM ammonium acetate 가 함유된 물(A)과 메탄올(B)을 이동상으로 사용하였고 유량은 250 μL/min, 분석 시간은 20분, 이동상의 농도 구배 조건은 Table 1과 같다. Selected reaction monitoring(SRM)을 위한 이온화는 electrospray ionization(ESI) 방식으로 이온화하였으며 각 성분의 정량분석을 위한 product ion 및 collision energy(CE)는 표준용액을 질량분석기에 직접 주입하여 선정하였으며 이동상과 함께 표준용액을 주입하면서 MS parameter의 조건을 최적화 하였다.

2.5. 회수율 검토, 검출한계 및 정량한계

인공감미료가 함유되어 있지 않은 시료에 혼합 표준용액을 첨가하여 각 표준물질의 농도가 2.0 mg/kg, 10.0 mg/kg이 되도록 한 시료를 전처리하여 표준용액과 시험용액을 LC/MS/MS로 3회 반복 분석한 결과를 비교하여 회수율을 확인하였다. 검출한계(limit of detection)는 signal/noise (S/N)비가 3 이상, 정량한계(limit of quantification)는 signal/noise(S/N)비가 10 이상되는 농도로 단계적으로 희석한 표준용액을 3회 반복 분석하여 작성한 검량선을 이용하여 구하고 해당 농도에서의 S/N비 및 재현성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MS/MS 조건 검토

MS/MS 조건을 확립하기 위해 각 성분의 표준용액(1 mg/kg)을 개별적으로 질량분석기에 직접 주입하여 ESI positive & negative mode에서의 이온화 조건을 검토하였다. 아세설팜칼륨, 삭카린나트륨, 싸이클라메이트는 negative ion mode, 수크랄로스, 아스파탐은 positive ion mode에서 좋은 감도를 나타내어 아세설팜칼륨, 삭카린나트륨, 싸이클라메이트는 아세설팜, 삭카린, 싸이클람산에서 proton이 해리된 $[M-H]^-$, 수크랄로스와 아스파탐은 $[M+Na]^+$, $[M+H]^+$의 adduct 이온을 parent ion으로 선정하였다. 김 등[6], Loos 등[12]의 연구결과에서는 수크랄로스를 negative ion mode에서 이온화하였고 Ferrer 등[2]은 positive ion mode에서 이온화하였다. 이는 수크랄로스의 경우 positive ion mode 뿐만 아니라 negative ion mode에서도 분석이 가능하지만 negative ion mode에서는 다양한 fragment ion이 발생하지 않기[2] 때문이며 본 연구에서는 수크랄로스의 fragment ion 정보를 다양하게 검토할 수 있는 positive ion mode로 이온화하였다. 각 감미료의 이온화된 parent ion과 product ion으로의 이행조건(transition condition)을 검토하여 product ion에 대한 최적의 collision energy(CE)를 선정하였으며 Table 2와 같다. 각 감미료의 최적 collision energy는 아세설팜칼륨 42, 16 V, 삭카린나트륨 21, 29 V, 싸이클라메이트 36, 26 V, 수크랄로스 20,22 V, 아스파탐 26, 13 V이며 정량분석을 위한 SRM parent

Table 2. SRM parameters for 5 artificial sweetners

Sweetner	Parent ion(m/z)		Product ion(m/z)	CE(V)	Polarity
ACS-K	161.87	[M-H]-	77.93[a)]	42	negative
			81.99[b)]	16	
SAC	181.88	[M-H]-	105.94	21	negative
			42.04	29	
CYC	177.96	[M-H]-	79.95	36	negative
			95.96	26	
SCL	418.87	[M+Na]+	238.93	20	positive
			221.00	22	
ASP	295.00	[M+H]+	120.01	26	positive
			180.06	13	

[a)] Quantification ion, [b)] Confirm ion

ion → product ion의 transition은 아세설팜칼륨 161.87 → 77.93, 81.99, 삭카린나트륨 181.88 → 105.94, 42.04, 싸이클라메이트 177.96 → 79.95, 95.96, 수크랄로스 418.87 → 238.93, 221.00, 아스파탐 295.00 → 120.01, 180.06으로 product ion은 2개씩 선택하여 감도가 좋은 이온을 정량분석을 위한 quantification ion으로 나머지 이온은 정성확인을 위한 confirm ion으로 선택하였다. Parent ion 및 product ion의 선택은 아세설팜칼륨, 삭카린나트륨, 싸이클라메이트는 김 등[6)]의 연구결과와 동일하였으며 수크랄로스와 아스파탐의 경우 LC/TOF-MS를 이용한 연구결과[2)]의 fragment ion 정보와 동일함을 확인할 수 있었다. MS/MS parameter 조건은 flow injection analysis (FIA) 방식으로 최적화하였다. 즉 이동상(A:B = 50:50)을 유속 250 μL/min의 조건으로 흘려주고 인공감미료 혼합 표준용액(1 mg/kg)을 소량씩 질량분석기에 주입하면서 각 parameter의 변화에 따른 반응강도를 확인하여 최적의 조건을 검색하였으며 spray voltage는 positive mode 4000 V, negative mode 3000 V, sheath gas pressure 40, auxiliary gas pressure 10, ion transfer capillary temperature 330℃, collision gas pressure 1.5 mTorr, vaporizer temperatre 250℃로 설정하였다.

3.2. 이동상 조건 검토

인공감미료의 동시분석을 위한 이동상을 결정하기 위하여 물과 메탄올 및 아세토니트릴의 혼합용매를 이용하여 SRM 모드에서 감도를 검토한 결과 메탄올 사용시 더 좋은 감도를 나타내어 물과 메탄올을 이동상으로 선택하였다.

싸이클라메이트는 C_8, C_{18} 등의 역상계 컬럼 사용시 머무름(retention)이 극히 어려우며 100% 물을 용매로 사용하여도 retention time이 3분으로 이러한 결과는 -CN, -NH_2 컬럼에서도 동일하다는 연구결과[11)]와 같이 본 연구의 용매 검토 과정에서도 물과 메탄올의 혼합 비율이 95:5에서 5:95가 되도록 linear gradient로 분석할때 싸이클라메이트, 아세설팜칼륨, 삭카린나트륨이 머무름 시간 없이 용출되었다. 분석대상 물질의 분리를 위해 tris(hydroxymethyl) aminomethane, triethylamine, dibutylamine 등의 ion-pair reagent를 사용한 연구결과[11)]도 있으나 ionization source의 오염을 유발할 수 있기 때문에 formic acid, acetic acid와 같은 pH modifier를 이용하여 pH를 조절함으로써 아세설팜칼륨, 삭카린나트륨, 싸이클라메이트의 분리 조건을 검토하였다.

아세설팜칼륨, 삭카린나트륨은 pH의 변화에 따른 머무름 시간의 변화가 크지 않았으나 acid를 첨가함으로써 머무름 시간이 발생하였고 싸이클라메이트는 pH의 변화에 따른 retention time의 변화가 크게 나타났으며 pH가 높을수록 retention time이 증가함을 확인하였다. 그러나 수크랄로스와 아스파탐은 pH의 증감에 따른 retention time의 변화는 없는 것으로 확인되어

이동상의 농도 구배 조건에 따라 분리하였다. Formic acid 또는 acetic acid를 농도별로 첨가하며 pH를 확인하였을때 pH 3.8～4.5에서는 싸이클라메이트와 수크랄로스의 분리가 원활하게 이루어지지 않았으나 formic acid 또는 acetic acid를 0.1%(v/v)의 비율로 첨가 pH 3.2에서 피크의 모양이나 분리가 가장 원활하게 이루어졌다. Formic acid, acetic acid를 0.1%의 비율로 첨가한 물과 메탄올을 이동상으로 사용하여 SRM mode에서 각 성분의 감도를 확인하였으며 acetic acid를 사용하였을때 더 좋은 감도를 보여 pH modifier로 acetic acid를 사용하였다. 0.1% acetic acid를 첨가한 물과 메탄올을 이동상으로 하여 분석시 수크랄로스의 baseline noise가 높게 발생하여 이를 감소시키기 위해 ammonium acetate를 첨가하였다. Ammonium acetate의 농도가 높아짐에 따라 감도가 낮아지는 현상이 발생하였으며 특히 삭카린나트륨에서 심하게 나타났다. 적정 농도를 검토하기 위해 순차적으로 농도를 변화시키면서 확인한 결과 0.5 mM이 가장 적합한 것으로 판단되어 주류 및 음료류의 인공감미료의 분석을 위한 이동상은 0.1% acetic acid, 0.5 mM ammonium acetate를 첨가한 물과 메탄올로 결정하고 이동상의 농도구배 조건을 설정하였다. 5종의 인공감미료의 retention time는 2.5～9.8분이였으며 분석조건의 정밀성(precision)을 확인하기 위해 2.0 mg/kg 농도의 혼합표준용액을 6회 분석한 peak area와 retention time에 대한 percent relative standard deviations(% RSD) 확인 결과는 Table 4와 같이 peak area는 0.72～3.35%, retention time은 0.04～0.85%로 정밀성이 양호하였다.

Table 3. Precision of standard solution[a] (n=6)

Sweetner	Area		Retention time	
	Mean	% RSD[b]	Mean	% RSD
ACS-K	3331599	2.44	2.48	0.23
SAC	558574	2.89	3.55	0.12
CYC	4824451	0.85	5.66	0.10
SCL	1048883	3.35	8.28	0.07
ASP	37963109	0.72	9.81	0.04

[a]Concentration of standard solution : 2.0 mg/kg
[b]Relative standard deviations

3.3. 직선성

인공감미료 5종의 표준용액을 0.1～2.0 mg/kg 농도로 조제 후 LC/MS/MS로 분석하여 검량선을 작성한 결과 Table 4와 같이 각 감미료의 상관계수(R^2)는 0.9994～0.9999로 양호한 직선성을 확인할 수 있었다.

Table 4. Linearity of 5 artificial sweetners

Sweetner	Equation	R^2
ACS-K	Y=1734.32x + 89757.6	0.9994
SAC	Y=310.268x + 1254.67	0.9996
CYC	Y=2404.44x - 5427.34	0.9998
SCL	Y=486.623x - 502.159	0.9998
ASP	Y=20020.2x - 1302470	0.9999

3.3. 회수율, 검출한계 및 정량한계

주류(alcoholic beverages)와 음료류(beverages)에서의 회수율은 주류에서는 알콜함량에 따른 영향을 알아보기 위해 소주를 사용하였으며 음료류는 여러 재료가 사용된 혼합음료를 이용하였다. 인공감미료가 함유되어 있지 않은 시료에 혼합 표준용액을 첨가하여 각 표준물질의 농도가 2.0 mg/kg, 10.0 mg/kg이 되도록 한 시료를 전처리하여 표준용액과 시험용액을 LC/MS/MS로 3회 반복 분석한 결과를 비교하여 회수율을 확인하였으며 Table 5에 나타내었다. 각 감미료의 회수율은 아세설팜칼륨 98.6～112.6%, 삭카린나트륨 94.9～106.3%, 싸이클라메이트 93.6～101.6%, 수크랄로스 88.3～99.5%, 아스파탐 81.1～95.6%로 양호한 회수율을 보였으나 아스파탐의 경우 다른 감미료에 비해 회수율이 조금 낮게 나타났으며 이는 김 등[6]의 주류 및 soft drinks에서의 회수율과 유사하였다. 인공감미료 5종의 표준용액을 단계적으로 희석하여 작성한 검량선에 적용하여 기기적 검출한계를 구한 결과 아세설팜칼륨, 싸이클라메이트, 아스파탐은 5 μg/kg, 삭카린나트륨, 수크랄로스는 20 μg/kg이었으며, 정량한계(LOQ)는 아세설팜칼륨, 싸이클라메이트, 아스파탐은 15 μg/kg, 삭카린나트륨, 수크랄로스는 60 μg/kg이었다. Fig. 1에 각 인공감미료의

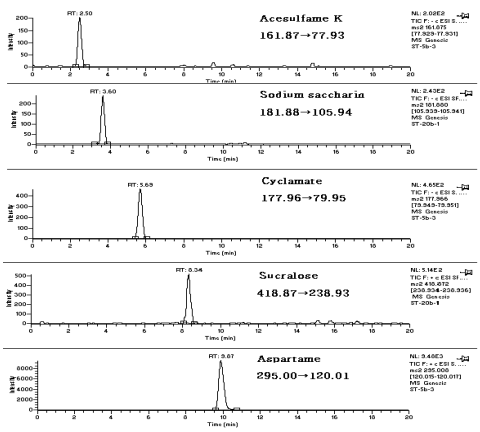


Fig. 1. SRM chromatogram of 5 artificial sweetners standard solution.

Acesulfame K, cyclamate, aspartame : 5 ug/kg
Sodium saccharin, sucralose : 20 ug/kg

검출한계 농도의 표준액에 대한 SRM chromatogram을 표시하였다.

3.4. 시료 분석결과

시중 유통중인 주류 67건(탁주 20건, 약주 12건, 청주 2건, 과실주 25건, 소주 5건), 음료류 69건(과채주스 6건, 과채음료 21건, 탄산음료 14건, 혼합음료 21건, 홍삼음료 7건)을 대상으로 확립된 분석방법을 적용하여 인공감미료 5종에 대한 함량을 조사한 결과는 Table 6, Table 7과 같으며 주류의 경우 탁주 및 약주에서, 음료류의 경우 과채음료, 혼합음료, 탄산음료에서 아세설팜칼륨, 수크랄로스, 아스파탐이 검출되었으며, 삭카린나트륨, 싸이클라메이트는 검출되지 않았다. 총 136건 중 아스파탐은 18건, 수크랄로스는 13건, 아세설팜칼륨은 10건 검출되었으며 아세설팜칼륨은 아스파탐 또는 수크랄로스와 동시에 사용되었고 각각 5건씩 검출되었다. 인공감미료 2종의 혼합사용은 한 등[5]의 연구 결과에서도 아스파탐과 아세설팜칼륨, 삭카린나트륨과 싸이클라메이트의 동시검출된 시료가 다수 있었다. 인공감미료의 혼합사용은 식품의 기호성 향상, 제품의 안정성 증진을 위한 연구가 이루어지고 있으며 천연감미료인 효소처리스테비아에 대한 연구도 수행되었다[13-14]. 이에 인공감미료와 함께 효소처리스테비아의 분석법에 대한 연구도 수행되어야 할 것으로 판단된다. 인공감미료의 검출율은 136건 중 31건 검출되어 23%의 검출율을 나타내었으며 유형별 검출율은 탁주 65%, 약주 42%, 혼합음료 32%, 과채음료 24%, 탄산음료 7%의 순으로 나타났으며 탁주에서는 50% 이상의 높은 검출율을 보였다. 주류인 탁주와 약주에서는 아스파탐의 사용빈도가 높았고 과채음료, 혼합음료, 탄산음료와 같은 음료류에서는 수크랄로스가 많이 사용되는 것으로 나타났다. 검출농도는 아세설팜칼륨 26.2～155.1 mg/kg (평균 72.8 mg/kg), 수크랄로스 13.2～116.4 mg/kg(평균 62.3 mg/kg), 아스파탐 25.7～158.8 mg/kg(평균 84.5 mg/kg)이었다. 이상의 결과에서 검출된 인공감미료는 식품첨가물공전[3]의 사용 대상식품 및 사용량의 기준에 적합하였다.

4. 결 론

HPL/MS/MS를 이용하여 주류 및 음료류의 인공감미료의 사용현황을 조사하기 위한 동시분석 조건을 검토하였으며 0.1% acetic acid,

Table 5. Recovery of 5 artificial sweetners (n=3)

Sample type	Conc.(mg/kg)	Recovery(%)[a]				
		ACS-K	SAC	CYC	SCL	ASP
Beverages	2.0	98.6 ± 4.9	102.7 ± 4.4	96.2 ± 4.3	99.5 ± 4.8	86.7 ± 2.8
	10.0	112.6 ± 0.6	106.3 ± 4.1	100.5 ± 2.6	97.1 ± 2.8	92.9 ± 2.1
Alcoholic beverages	2.0	99.1 ± 4.2	94.9 ± 7.2	93.6 ± 8.6	88.3 ± 6.2	81.1 ± 3.1
	10.0	105.2 ± 1.4	101.2 ± 3.3	101.6 ± 0.2	97.5 ± 2.4	95.6 ± 1.9

[a] Means ± SD

Table 6. Analytical results of 5 artificial sweetners in Alcoholic beverages and Beverages

Samples	No. of sample	No. of detected sample	Rate (%)	Sweetner (No. of detected sample)	
				SCL (ACS-K & SCL)	ASP (ACS-K & ASP)
Takju	20	13	65	1	12 (3)
Yakju	12	5	42	-	5 (1)
Sake	2	-	-	-	-
Fruit Wine	25	-	-	-	-
Soju	8	-	-	-	-
Fruit/Vegetable Juice	6	-	-	-	-
Fruit/Vegetable Beverage	21	5	24	5 (1)	-
Carbonated Beverage	14	1	7	-	1 (1)
Mixed Beverage	21	7	32	7 (4)	-
Red Gingseng Beverage	7	-	-	-	-
Total	136	31	23	13 (5)	18 (5)

Table 7. Concentrations of 5 artificial sweetners in Alcoholic beverages and Beverages

Samples	Sweetner				
	ACS-K	SAC	CYC	SCL	ASP
Takju	84.0[a] (78.1～93.0)[b]	ND[c]	ND	13.2	96.9 (58.8～151.8)
Yakju	37.8	ND	ND	ND	39.7 (25.7～53.1)
Sake	ND	ND	ND	ND	ND
Fruit Wine	ND	ND	ND	ND	ND
Soju	ND	ND	ND	ND	ND
Fruit/Vegetable Juice	ND	ND	ND	ND	ND
Fruit/Vegetable Beverage	26.2	ND	ND	52.9 (26.4～111.8)	ND
Carbonated Beverage	155.1	ND	ND	ND	158.8
Mixed Beverage	64.2 (50.2～82.4)	ND	ND	76.0 (39.8～116.4)	ND
Red Gingseng Beverage	ND	ND	ND	ND	ND
Total	72.8 (26.2～155.1)	ND	ND	62.3 (13.2～116.4)	84.5 (25.7～158.8)

[a] Mean(mg/kg), [b] Range(mg/kg), [c] Not detedted

0.5 mM ammonium acetate가 함유된 물과 메탄올을 이동상으로 사용하여 SRM 방식으로 분석하였다. Retention time은 2.5～9.8분이었으며 각 인공감미료의 표준검량선의 직선상관계수는 0.9994～0.9999, 회수율은 81.1～112.6%로 양호하였다. 기기적 검출한계는 아세설팜칼륨, 싸이클라메이트, 아스파탐은 5 μg/kg, 삭카린나트륨, 수크랄로스는 20 μg/kg이었으며 표준용액을 이용하여 SRM 모드에서의 각 인공감미료의 peak area와 retention time에 대한 % RSD를 확인한 결과 peak area는 0.72～3.35%, retention time은 0.04～0.23%로 peak area, retention time에 대한 정밀성(precision)도 양호하였다. 시중에서 유통되고 있는 주류 및 음료류 시료 136건을 수거하여 5종의 인공감미료(아세설팜칼륨, 삭카린나트륨, 싸이클라메이트, 수크랄로스, 아스파탐) 분석에 적용하였으며 136건의 분석결과 31건에서 인공감미료가 검출되어 23%의 검출율

을 보였으며 아스파탐 18건, 수크랄로스 13건, 아세설팜칼륨 10건이 검출되었다. 유형별 검출율은 탁주 65%, 약주 42%, 혼합음료 32%, 과채음료 24%, 탄산음료 7%의 순으로 나타났고 검출된 인공감미료별 농도는 아스파탐 25.7～158.8 mg/kg, 아세설팜칼륨 26.2～155.1 mg/kg, 수크랄로스 13.2～116.4 mg/kg이었다. 검출된 인공감미료는 식품첨가물공전의 사용 대상식품 및 사용량의 기준에 적합하였으며 주류에 사용할 수 없는 인공감미인 삭카린나트륨과 우리나라에서 사용이 허용되지 않는 싸이클라메이트는 검출되지 않았다.

참고문헌

1. Zhu, Y., Guo, Y., Ye, M., and James F. (2005). Seration and simultaneous determination of four artificial sweetners in food and beverages by ion chromatography. *J. chromatogr*., A 1085, pp. 143-146.
2. Ferrer, I., and Thurman, E. M. (2010). Analysis of sucralose and other sweetners in water and beverage samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *j. chromatogr*., A 1217, pp. 4127-4134.
3. 식품의약품안전청 (2010). 식품첨가물공전.
4. 김희연 등 10인 (2004). 식품 중 인공감미료의 분석법에 관한 연구. *한국식품과학회지* 36(1), pp. 14-18.
5. 한윤정 등 6인 (2010). 어린이 기호식품의 인공감미료 함량 모니터링. *한국식품위생안전성학회지* 25(2), pp. 185-191.
6. 김일영 등 7인 (2010). HPLC-MS/MS를 이용한 어린이 기호식품중의 감미료 분석. *한국식품위생안전성학회지* 25(2), pp. 118-121.
7. 식품의약품안전청 (2011). 2010년도 식품 및 식품첨가물 생산실적 통계집.
8. 식품의약품안전청 (2011). 2011년도 식품의약품통계연보.
9. Zygler, A., Wasik, A., Namiesnik, J. (2009). Analytical methodologies for determination of artificial sweetners in foodstuffs. *Trends in Analytical Chemistry* 28(9), pp. 1082-1102.
10. 식품의약품안전청 (2011). 식품 중 식품첨가물 분석법.
11. Huang, Z., Ma, J., Chen, B., Zhang, Y., Yao, S. (2006). Determination of cyclamate in foods by high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 555, pp. 233-237.
12. Loos, R., Gawlik, B., Boettcher, K., Locoro, G., Contini, S., Bidoglio, G. (2009). Sucralose screening in European surface waters using a solid-phase extraction-liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method. *J. chromatogr. A* 1216, pp. 1126-1131.
13. 백숙은, 지옥화 (2008). 쌍화음료의 저열량화를 위한 감미료의 관능적 특성(Ⅱ)-쌍화음료에서 효소처리 스테비아, 아세로설팜칼륨, 아스파탐의 병용에 따른 관능적 특성. *한국식품영양학회지* 21(2), pp. 197-203.
14. 최선영, 장은경, 황인경 (2005). 청량음료용 고강도 감미료의 혼용비율에 따른 관능적 특성 및 저장기간 산정. *한국조리과학회지* 21(2), pp. 235-242.

어린이집 유아 휴대 수저 및 수저집의 미생물학적 위해 분석 및 저감화

김중범 · 박용배 · 김기철 · 김대환 · 강석호 · 임영식 · 박포현 · 윤미혜 · 이정복
경기도보건환경연구원 보건연구부 보건연구기획팀

Evaluation and Reduction of Microbiological Hazard of Spoon and Spoon Case Carried by Nursery School Children

Jung-Beom Kim, Yong-Bae Park, Ki-Cheol Kim, Dae-Hwan Kim, Suk-Ho Kang, Young-Sik Lim, Po-Hyun Park, Mi-Hye Yoon, and Jong-Bok Lee
Health Research & Planing Team, Health Research Department

Abstract : This study was conducted to investigate the microbiological hazard of spoons and their cases carried by nursery school children and to evaluate the reduction effects of washing methods and ultraviolet (UV) treatments against *Escherichia coli* on the spoon and spoon case. A total of 78 spoons and their cases were sampled to test about total aerobic bacteria, coliform bacteria, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* and *Salmonella* spp. Total aerobic bacteria were detected over 2.7 log CFU/100 cm^2 in 20 out of 36 spoons (55.6%), 9 out of 20 zipper-type spoon cases (45.0%) and 13 out of 22 plastic-type spoon cases (59.1%). Coliform bacteria were also detected in 19 out of 36 spoons (52.8%), 14 out of 20 zipper-type spoon cases (70.0%) and 14 out of 22 plastic-type spoon cases (63.6%). The pathogens tested in this study were not found in all samples except for the zipper-type spoon cases which were contaminated with *Staph. aureus* (2 samples) and *B. cereus* (3 samples). The results indicated that the sanitary conditions of spoons and their cases should be improved promptly. To evaluate the reduction effects of washing methods and UV treatments against *E. coli*, the spoons and their cases were treated at different cleaning times with and without soap, and different UV exposure times, respectively. *E. coli* with initial cell number of 4 log CFU on the spoons and their cases was not detected when they were cleaned at running water for 30 sec after dish sponging with soap for 30 sec. In UV treatments, *E. coli* with the same level of washing method was not detected after UV exposure for 15 minute in the spoons and their cases. From the results, the washing and UV treatment should be used to control the microbial contamination of spoons and their cases for more than 1 and 15 minutes, respectively.

Key words : Nursery school, Spoon, Spoon case, Microbiological hazard, Reduction

---

상기 논문은 한국식품영양과학회 40권 1호 (2011) 116-122 page에 게재되었던 논문으로 한국식품영양과학회의 저작권 동의를 득하여 2011년 경기도보건환경연구원보에 재 게재 합니다.

J Korean Soc Food Sci Nutr
40(1), 116~122(2011)

한국식품영양과학회지
DOI: 10.3746/jkfn.2011.40.1.116

어린이집 유아 휴대 수저 및 수저집의 미생물학적 위해 분석 및 저감화

김중범† · 박용배 · 김기철 · 김대환 · 강석호 · 임영식 · 박포현 · 윤미혜 · 이정복

경기도보건환경연구원 보건연구부

Evaluation and Reduction of Microbiological Hazard of Spoon and Spoon Case Carried by Nursery School Children

Jung-Beom Kim†, Yong-Bae Park, Ki-Cheol Kim, Dae-Hwan Kim, Suk-Ho Kang, Young-Sik Lim, Po-Hyun Park, Mi-Hye Yoon, and Jong-Bok Lee

Health Research Department, Gyeonggi-do Institute of Health & Environment, Gyeonggi 440-851, Korea

Abstract

This study was conducted to investigate the microbiological hazard of spoons and their cases carried by nursery school children and to evaluate the reduction effects of washing methods and ultraviolet (UV) treatments against *Escherichia coli* on the spoon and spoon case. A total of 78 spoons and their cases were sampled to test about total aerobic bacteria, coliform bacteria, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* and *Salmonella* spp. Total aerobic bacteria were detected over 2.7 log CFU/100 cm^2 in 20 out of 36 spoons (55.6%), 9 out of 20 zipper-type spoon cases (45.0%) and 13 out of 22 plastic-type spoon cases (59.1%). Coliform bacteria were also detected in 19 out of 36 spoons (52.8%), 14 out of 20 zipper-type spoon cases (70.0%) and 14 out of 22 plastic-type spoon cases (63.6%). The pathogens tested in this study were not found in all samples except for the zipper-type spoon cases which were contaminated with *Staph. aureus* (2 samples) and *B. cereus* (3 samples). The results indicated that the sanitary conditions of spoons and their cases should be improved promptly. To evaluate the reduction effects of washing methods and UV treatments against *E. coli*, the spoons and their cases were treated at different cleaning times with and without soap, and different UV exposure times, respectively. *E. coli* with initial cell number of 4 log CFU on the spoons and their cases was not detected when they were cleaned at running water for 30 sec after dish sponging with soap for 30 sec. In UV treatments, *E. coli* with the same level of washing method was not detected after UV exposure for 15 minute in the spoons and their cases. From the results, the washing and UV treatment should be used to control the microbial contamination of spoons and their cases for more than 1 and 15 minutes, respectively.

Key words: nursery school, spoon, spoon case, microbiological hazard, reduction

서 론

최근 우리나라는 육아와 교육에 대한 부담으로 저출산 현상이 고착화되어 세계적으로 가장 낮은 출산율을 나타내고 있다. 자녀 양육과 교육에 대한 부담으로 나타난 저출산 현상을 극복하고자 국가에서는 보육시설의 확충과 보육 서비스 향상을 위해 노력하고 있다. 이러한 국가적 노력으로 보육시설은 2006년 12월 현재 29,233개소에서 2009년 12월 현재 34,550개소로 1.18배 증가하였고 보육 아동은 1,175,049명에 이르고 있다(1). 보육 서비스의 질적 향상을 위해 어린이집 등 보육시설에서는 종일제 학급을 운영하고 있으며, 대부분의 보육시설에서는 단체급식을 제공하고 있다(2). 보육시설은 만 1세부터 초등학교 입학 전까지 면역체계가 완전하게 발달하지 않은 유아를 보육 대상으로 하기 때문에 보육시설의 단체급식 및 조리시설에 대한 위생 안전성에 각별한 주의가 필요하며(3,4), 컵과 수저 등 급식도구의 위생적 보관이 필요하다. 그러나 한정된 보육인력과 정부지원으로 대부분의 보육시설에서는 유아가 사용하는 수저를 가정에서 세척한 후 수저집에 넣어 유아가 휴대하여 급식에 사용하도록 하고 있다.

식품위생 및 안전에 관한 소비자 인식이 강화되고 있음에도 불구하고 국내 식중독 발생건수와 환자수는 2002년 77건 2,939명에서 2009년 228건 5,999명으로 증가하는 추세에 있으며, 식품의약품안전청의 2009년 식중독발생 보고를 원인시설별로 분석해 보면 집단급식소가 25.9%, 음식점이 43.0%, 가정집이 4.8%로 음식점과 집단급식시설이 주요 식중독 발생 장소로 분석되고 있다(5). 집단급식시설의 식중독 발생 원인은 식재료 및 조리음식의 안전성 확보 미흡과 시설·설비의 부족이 원인으로 보고되고 있으며(6), 급식 기구·용기 등의 세척과 살균소독이 불충분하여 집단식중독이 발

†Corresponding author. E-mail: okjbhy@gg.go.kr
Phone: 82-31-250-2582, Fax: 82-31-250-2617

생하는 것으로 보고되고 있다(7). 또한, 손, 스펀지, 행주, 조리기구 등에 의한 교차오염이 집단식중독 발생의 주요한 원인으로 보고되고(8-10) 있다. 따라서 어린이집 유아가 가정에서부터 휴대하여 식사에 사용하는 수저와 수저집의 세척이 불충분하면 미생물에 오염된 수저와 수저집을 통한 교차오염으로 식중독 발생 가능성이 상존한다 하겠다. 그러나 현재까지의 연구 동향을 살펴보면 음식점 설비와 조리기구의 미생물 오염 실태 보고(11,12), 초등학교 등 단체급식시설의 급식설비에 대한 미생물 오염도 평가(13,14), 살균소독제를 이용한 조리기구 등에 대한 소독 효과 연구(15,16) 등 음식점과 학교급식의 식품과 환경에 대한 미생물학적 위해분석에 국한되어 있다. 어린이집 등 보육시설에 관한 연구는 보육시설과 유치원 급식의 미생물 오염도 평가만이 연구되어(17) 있을 뿐 어린이가 가정으로부터 휴대하여 식사에 항상 사용하는 수저와 수저집의 미생물 오염도에 관한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 어린이집 유아 휴대 수저 및 수저집의 미생물 오염도를 분석하고, 가정과 어린이집에서 수저 및 수저집의 위생 안전성을 확보할 수 있는 세척 방법과 자외선 살균소독 시간을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

실험 대상

수원시 및 의정부시 소재 원아수 50명 이상인 어린이집 2곳을 선정하여 식사 시간 전 각각의 어린이집 유아가 휴대하는 수저 36건 및 수저집 42건 총 78건을 실험대상으로 하였다. 미생물 위해도 실험을 위하여 수저는 식사 시 음식물이 접촉하는 부분을 멸균 면봉으로 swab 하였으며, 수저집은 지퍼형(20건)과 플라스틱형(22건)을 구분하여 각각의 내면을 멸균면봉으로 swab 하였다. Swab한 멸균 면봉을 10 mL 멸균 인산완충희석액에 무균적으로 넣어 5분간 균질화한 후 시험용액으로 사용하였다.

미생물 위해도 실험

일반세균수, 대장균군수 및 진균수: 시험용액을 10 단계 희석법에 따라 희석하여 각 희석액과 시험용액을 멸균 Petri dish 2매에 각각 1 mL씩 분주한 후 일반세균수는 plate count agar(Difco, Detroit, MI, USA), 진균수는 potato dextrose agar(Difco)를 무균적으로 분주하여 냉각 응고시킨 후 35°C에서 48시간 배양하였다. 대장균군수는 desoxycholate lactose agar(Difco)를 무균적으로 분주하여 냉각시킨 후 35°C에서 24시간 배양하였다. 1개 평판 당 30~300개의 집락을 형성하는 평판을 선택하여 수저 및 수저집 당 집락수를 계산하였으며, 검출한계는 수저 또는 수저집 당 1 log CFU이었다.

식중독 미생물 분리 동정: *Staphylococcus aureus*는 10% NaCl을 첨가한 9 mL tryptic soy broth(TSB; Oxoid, Cambridge, England)에 시험용액 1 mL를 가하여 35°C에서 24시간 증균배양 한 후 난황첨가 Baird-Parker agar(Oxoid)에 도말하여 35°C에서 24시간 배양하였다. 배양결과 검은색 집락과 주변에 혼탁한 백색환을 나타내는 집락을 선별하여 tryptic soy agar(TSA; Oxoid)에 도말하여 35°C에서 24시간 배양하였다. 배양된 집락에 대하여 coagulase test(Staphylase, Oxoid)를 실시하여 응고가 일어나면 API Staph test kit(bioMèrieix Inc., Marcy l'Etoile, France)를 이용 생화학시험을 하여 *Staph. aureus*를 동정하였다.

*Bacillus cereus*는 시험용액 100 µL를 mannitol-egg york-polymyxin agar(MYP; Oxoid)에 도말하여 35°C에서 24시간 배양한 후 혼탁한 환을 갖는 분홍색 집락을 선별하여 TSA(Oxoid)와 blood agar(Komed, Seongnam, Korea)에 도말하였으며, β-heamolysis를 나타내는 균주에 대하여 Gram stain, Catalase test를 실시한 후 API 50CHB와 API 20E test kit(bioMerieux)를 이용 생화학시험을 하여 *B. cereus*를 동정하였다. *Salmonella* spp.는 식품공전(18)에 따라 실험하였다.

식중독 미생물의 독소 생산능: *Staph. aureus*의 enterotoxin 생성능은 *Staphylococcus aureus* enterotoxin-reversed passive latex agglutination kit(SET-RPLA; Denka Seiken, Gosen, Japan)를 이용하였으며, *B. cereus*의 enterotoxin 중 heamolysin BL enterotoxin(HBL) 생성능은 *B. cereus* enterotoxin-reversed passive latex agglutination kit(BCET-RPLA; Oxoid)를 사용하였고, non-heamolytic enterotoxin(NHE)은 *Bacillus* diarrheal enterotoxin visual immunoassay kit(BDE-VIA; Tecra international pty Ltd., Frenchs Forest, Australia)를 사용하였다. Enterotoxin 생산능은 각각의 제조회사가 제시하는 방법에 따라 실험하였으며, 각각 균주의 Enterotoxin 생성능을 확인하기 위하여 분리균주를 Brain Heart Infusion broth(Difco)에 접종하여 35°C에서 18시간 배양한 후 상등액을 취하여 enterotoxin 생성능 실험에 사용하였다.

식중독 미생물의 항생제 내성: 생화학적 실험에서 *Staph. aureus*와 *B. cereus*로 동정된 균주의 항생제 감수성 실험은 National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS)(19)에서 추천하는 disk diffusion susceptibility test로 실시하였으며, *B. cereus*에 관한 항생제 내성기준이 설정되어 있지 않아 *Staph. aureus* 균의 항생제 감수성 검사기준을 적용 판단하였다.

미생물 저감화 실험

표준균주: 미생물 저감화 실험을 위하여 실험실에 보관중인 *Escherichia coli* ATCC 25922 표준균주를 사용하였으며, 표준균주는 TSB(Oxoid)에 접종하여 35°C에서 24시간 2회 계대 배양하여 접종균액으로 사용하였다.

수저와 수저집 준비: 세척방법과 자외선 살균소독에 따른 미생물 저감화 실험에 사용된 수저, 지퍼형 수저집 및

플라스틱형 수저집은 깨끗이 세척한 후 45°C 배양기(MIR-162, Sanyo, Tokyo, Japan)에서 2시간 건조하여 UV lamp가 켜진 Clean bench(C1300 series A2, Thermo Fisher Scientific, Marieta, USA)에 하룻밤 방치, 살균하여 실험에 사용하였다.

세척 방법에 따른 저감화: 준비된 수저의 음식물 접촉 윗면과 수저집 내면에 초기균수가 4~5 log CFU/수저 · 수저집이 되도록 접종균액 300~400 μL를 분주한 후 멸균 면봉으로 고르게 도말하여 45°C 배양기(MIR-162, Sanyo)에서 2시간 건조하였다. 건조된 수저와 수저집은 각각 무세척, 흐르는 수돗물에 30초간 세척, 수세미를 이용하여 흐르는 수돗물에 30초간 세척, 주방세제를 수세미에 첨가하여 30초간 세척한 후 흐르는 수돗물에 30초간 세척 등 4가지 세척방법으로 구분하여 처리하였다. 처리된 수저와 수저집은 45°C 배양기(MIR-162, Sanyo)에서 2시간 건조하여 각각의 균수를 측정하였다.

자외선 살균소독에 따른 저감화: 세척방법에 따른 저감화 실험과 동일하게 준비된 수저와 수저집을 15 W의 자외선 램프가 설치된 자외선 살균소독기(DHS-1350, Donghwa, Incheon, Korea)의 중간 선반에 방치하며 무살균, 3, 6, 9, 12, 15분 살균 등 6가지 살균 방법으로 구분 처리하여 각각의 균수를 측정하였다. 방치된 수저는 손잡이 부분을 받침대에 올려 대장균이 접종된 수저 윗면이 자외선램프를 향하도록 고정하였으며, 지퍼형 수저집은 대장균이 접종된 내면이 자외선램프를 향하도록 수저집을 열어 자외선 살균소독기의 중간 선반에 집게로 고정하였다. 또한, 플라스틱형 수저집은 대장균이 접종된 내면이 자외선램프를 향하도록 열린 상태로 방치하며 자외선 살균소독을 실시하였다. 자외선 살균소독 시 자외선램프와 수저 및 수저집 간의 거리는 22 cm로 측정되었다.

균수의 측정: 멸균 면봉을 이용하여 세척 방법과 자외선 살균소독 시간을 달리한 각각의 수저 윗면과 지퍼형 및 플라스틱형 수저집 내면을 swab 하였으며, 균수의 측정은 미생물 위해도 실험의 대장균군수 측정과 동일한 방법으로 실험하였다. 수저의 swab은 대장균이 접종된 윗면에 2×5 cm(10 cm^2)의 멸균된 가스켓을 이용하여 채취하였으며, 각각의 실험 단계별로 10개(100 cm^2)를 실험하여 산술평균하였다. 지퍼형 수저집의 경우는 10×10 cm(100 cm^2) 멸균된 가스켓을 이용하여 swab 하였으며, 플라스틱형의 경우는 4×12.5 cm 멸균된 가스켓을 대장균이 접종된 내면의 위쪽과 아래쪽에 각각 1개씩 총 2개를(100 cm^2) 이용하여 swab 하였다. 무세척, 비살균한 수저와 수저집의 대장균수를 각각의 초기균수로 하였으며, 미생물 저감화 실험은 각기 다른 날에 3회 반복 실험하였다.

통계처리

세척방법과 자외선 살균소독에 따른 미생물 저감화 효과의 유의성을 판단하기 위하여 SPSS package program(Ver. 17.0)을 사용하여 평균과 표준편차를 구하였고, 평균치 분석은 one-way ANOVA 방법에 따라 실시하였으며 평균들 간의 유의성 차이($p<0.05$)를 Duncan's multiple comparison test로 검정하였다.

결과 및 고찰

수저 및 수저집 미생물 오염도

어린이집 유아 휴대 수저 및 수저집의 미생물 오염도를 분석하고자 일반세균수, 대장균군수 및 진균수를 실험하였으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 일반세균수의 경우 수저 36건 중 29건(80.5%), 지퍼형 수저집 20건 중 20건(100%) 및 플라스틱형 수저집 22건 중 21건(95.5%)에서 검출되었으며, 수저 평균 2.84±1.96 log CFU, 지퍼형 수저집 평균 4.06±1.66 log CFU 및 플라스틱형 수저집 평균 4.08±2.12 log CFU를 나타내어 수저보다 수저집이 일반세균 오염도가 높게 나타났다. 진균수의 경우 수저 36건 중 28건(77.8%), 지퍼형 수저집 20건 중 19건(95.0%) 및 플라스틱형 수저집 22건 중 20건(90.9%)에서 검출되었으며, 수저 평균 2.41±1.96 log CFU, 지퍼형 수저집 평균 3.83±1.85 log CFU 및 플라스틱형 수저집 평균 3.83±2.11 log CFU를 나타내어 수저보다 수저집의 진균 오염도가 높게 나타났다. 위생지표 미생물인 대장균군수의 경우 수저 36건 중 19건(52.8%), 지퍼형 수저집 20건 중 16건(80.0%) 및 플라스틱형 수저집 22건 중 16건(72.7%)에서 검출되었으며, 수저 평균 1.68±1.96 log CFU, 지퍼형 수저집 평균 2.54±1.85 log CFU 및 플라스틱형 수저집 평균 2.82±2.25 log CFU를 나타내었다. 대장균군 오염도는 일반세균과 진균에 비하여 낮은 오염도를 나타내었으며, 대장균군 오염도가 불검출에서 3.21 log CFU를

Table 1. Microbiological evaluation of spoon and spoon case carried by nursery school children

Type	Total aerobic bacteria		Coliform bacteria		Fungi	
	Range[1)]	Mean±SD[2)]	Range	Mean±SD	Range	Mean±SD
Spoon (n=36)	ND[3)]~6.54	2.84±1.96	ND~5.57	1.68±1.91	ND~6.65	2.41±1.96
Spoon case						
Zipper (n=20)	1.7~6.98	4.06±1.66	ND~5.52	2.54±1.85	ND~6.57	3.83±1.85
Plastic (n=22)	ND~6.93	4.08±2.12	ND~5.68	2.82±2.25	ND~6.65	3.83±2.11

[1)]Unit: log CFU/spoon (16 cm^2), zipper (250 cm^2) or plastic spoon case (330 cm^2).
[2)]SD: standard deviation.
[3)]ND: not detected (detection limit: <1.0 log CFU).

나타낸 보육시설과 유치원의 행주, 고무장갑(17)과 비교할 때 유사한 오염도를 나타내었다.

Harrigan과 McCance(20)는 식품가공공장의 기구 설비 및 작업장 표면에 대한 일반세균수 위해 수준을 100 cm^2당 2.7 log CFU 미만은 만족한 수준, 2.7~3.4 log CFU는 시정이 필요한 수준, 3.4 log CFU 이상은 즉각적인 위생조치를 강구하여야하는 수준으로 보고하였다. 실험에 사용한 수저 및 수저집의 평균 표면적인 수저 16 cm^2, 지퍼형 수저집 250 cm^2 및 플라스틱형 수저집 330 cm^2를 기준으로 위해수준을 분석하면, 수저 36건 중 20건(55.6%), 지퍼형 수저집 20건 중 9건(45.0%) 및 플라스틱형 수저집 22건 중 13건(59.1%)이 즉각적인 위생조치를 강구하여야하는 수준으로 분석되어, 어린이집 유아 휴대 수저 및 수저집의 위생 안전성 확보를 위한 시정조치가 필요한 것으로 판단되었다. Harrigan과 McCance(20)는 식품 기구 및 용기 표면에 대한 대장균군수 위해 수준을 100 cm^2당 1.0 log CFU 미만이어야 하고 검출되지 않아야 양호한 수준이라고 보고하였다. 수저 및 수저집의 평균 표면적을 기준으로 대장균군수 위해수준을 분석하면, 수저 36건 중 19건(52.8%), 지퍼형 수저집 20건 중 14건(70.0%) 및 플라스틱형 수저집 22건 중 14건(63.6%)이 위생수준을 충족하지 못하였다. 대장균군은 식품 및 용기·포장의 위생상태와 청결상태를 나타내는 위생 지표세균으로 대장균군이 검출될 경우 식중독 미생물 등 병원성 미생물이 검출될 확률이 높아 어린이집 유아 휴대 수저 및 수저집의 위생 안전성 확보를 위한 시정조치가 필요하며, 가장 높은 위해수준을 나타낸 지퍼형 수저집에 대한 각별한 주의가 필요한 것으로 판단되었다.

수저 및 수저집 식중독 미생물 위해도

어린이집 유아 휴대 수저 및 수저집의 식중독 미생물 위해도를 분석하고자 *Staph. aureus*, *B. cereus*, *Salmonella* spp.를 실험하였으며, 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 수저와 플라스틱형 수저집에서는 실험한 모든 식중독 미생물이 검출되지 않았으나, 지퍼형 수저집 20건 중 2건(10.0%)에서 *Staph. aureus*가 검출되었고, 3건(15.0%)에서 *B. cereus*가 검출되어 지퍼형 수저집이 식중독 미생물 오염에 가장 취약한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 가정 내 행주와 도마에서 각각 16.0%, 12.0%의 *Staph. aureus*가 검출되었다는 보고(21)와 유사한 결과이며, 조리기구 등에 의한 교차오염이 식중독 발생의 주요한 원인이라는 보고(8,9)로 보아, 지퍼형 수저집에서 검출된 *Staph. aureus*가 어린이집 단체급식에 교차오염 되어 집단 식중독을 발생시킬 수 있는 위험성이 상존하는 것으로 판단되었다. 특히, 미래 집단급식 식중독 발생 예측 조사 결과 *Staph. aureus*, *Escherichia coli*(EPEC, ETEC), *Salmonella* spp. 등이 향후 집단급식소의 주요 식중독 원인 미생물이라는 보고(22)를 참조하여 지퍼형 수저집의 위생 상태에 각별한 주의를 기울여야 할 것으로 판단되었다. 초등학교의 미생물 오염도 평가(13)에서 *B. cereus* 검출 보고가 전무한 것은 *B. cereus*가 기존 보고에서 실험 대상 균주로 선정되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 미래 집단 식중독의 주요 원인 미생물로 보고된 *Staph. aureus*와 *B. cereus*가 지퍼형 수저집에서 검출된 것은 두 균주 모두 그람양성 포자 형성균(23,24)으로 수저 및 플라스틱형 수저집에 비하여 곡선이 많은 지퍼형 수저집 모서리 부분에 오염되어 세척 시 제거되지 않고 포자를 형성 건조 환경에서 생존한 것으로 판단된다.

분리 동정된 *Staph. aureus*와 *B. cereus* 식중독 미생물의 특성을 분석하고자 독소 생산능과 항생제 내성 실험을 실시하였다. 각각 균주의 독소 생산능은 Table 3, 4에 나타내었고, 항생제 내성은 Table 5에 나타내었다. *Staph. aureus* 장독소(Staphylococcal enterotoxin; SE)는 현재까지 SEA, SEB, SEC 및 SED 등 총 4 종류만이 상업적 kit로 검출 가능

Table 2. Foodborne pathogen evaluation of spoon and spoon case carried by nursery school children

Type	No. of foodborne pathogens (%)[1]		
	Staphylococcus aureus	*Bacillus cereus*	*Salmonella* spp.
Spoon (n=36)	ND[2]	ND	ND
Spoon case			
Zipper (n=20)	2 (10.0)	3 (15.0)	ND
Plastic (n=22)	ND	ND	ND

[1]The swab area on the spoon, zipper and plastic spoon case is 16 cm^2, 250 cm^2 and 330 cm^2, respectively.
[2]ND: not detected.

Table 3. Toxin production of *Staphylococcus aureus* isolated from spoon case carried by nursery school children

Toxin[1]	*Staphylococcus aureus*	
	Zipper-8	Zipper-20
Enterotoxin A	−[2]	−
Enterotoxin B	−	−
Enterotoxin C	−	−
Enterotoxin D	−	−

[1]*Staphylococcus aureus* enterotoxin reversed passive latex agglutination (SET-RPLA) was used to detect enterotoxin of *Staphylococcus aureus*.
[2]−: not detected.

Table 4. Toxin production of *Bacillus cereus* isolated from spoon case carried by nursery school children

Toxin	*Bacillus cereus*		
	Zipper-6	Zipper-13	Zipper-14
HBL[1]	−[3]	+	+
NHE[2]	+[4]	+	−

[1]*Bacillus cereus* enterotoxin reversed passive latex agglutination (BCET-RPLA) was used to detect heamolysin BL enterotoxin of *Bacillus cereus*.
[2]*Bacillus* diarrheal enterotoxin visual immunoassay (BDE-VIA) kit was used to detect non-heamolytic enterotoxin of *Bacillus cereus*.
[3]−: not detected.
[4]+: detected.

Table 5. Antibiotic resistance of *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus* isolated from spoon case carried by nursery school children

Antimicrobial agent	*Staphylococcus aureus*		*Bacillus cereus*		
	Zipper-8	Zipper-20	Zipper-6	Zipper-13	Zipper-14
Ampicillin (10 μg)	R[1)]	S	R	R	R
Gentamicin (10 μg)	S[2)]	S	S	S	S
Cefepime (30 μg)	S	S	R	R	R
Cefotetan (30 μg)	S	S	S	S	S
Ciprofloxacin (5 μg)	S	S	S	S	S
Imipenem (10 μg)	S	S	S	S	S
Trimethoprim /sulfamethoxazole (1.255 μg/23.75 μg)	S	S	S	S	S
Chloramphenicol (30 μg)	S	S	S	S	S
Tetracycline (30 μg)	S	S	S	S	S
Oxacillin (1 μg)	S	S	R	R	R
Penicillin (10 U)	S	S	R	R	R
Rifampin (5 μg)	S	S	R	R	R
Erythromycin (15 μg)	I[3)]	S	S	S	I
Clindamycin (2 μg)	S	S	I	I	I
Vancomycin (30 μg)	S	S	S	S	S

[1)]R: resistance. [2)]S: susceptibility. [3)]I: intermediate.

하여, *Staph. aureus* Ziper-8과 Ziper-20 균주의 장독소를 상업적 kit를 이용 실험한 결과 SEA~SED 4 종류의 장독소는 검출되지 않았다. 그러나 *Staph. aureus*의 장독소는 SEA~SEQ 등 총 18종이 보고(23)되는 등 독소형 식중독을 일으키는 대표적 식중독균으로 본 실험에서 확인되지 않은 장독소에 의한 식중독 발생 가능성은 상존하는 것으로 판단된다. *B. cereus* 장독소 실험결과 HBL(Heamolysin BL) 장독소는 *B. cereus* Ziper-13과 Ziper-14 균주에서 검출되었으며, NHE(Non-heamolytic enterotoxin) 장독소는 *B. cereus* Ziper-6과 Ziper-13 균주에서 검출되었다. 이러한 결과는 국내 식품 및 식중독 사건에서 분리된 대부분의 *B. cereus* 균주가 HBL, NHE 등 한 가지 이상의 장독소를 생산한다는 보고(24)와 일치하는 결과로서 대장균 등 식품위생 지표미생물이 검출된 급식시설에 대해서는 *B. cereus* 등 식중독 미생물에 대한 위해분석도 추가적으로 고려하여야할 것으로 판단된다. *Staph. aureus* 항생제 내성에 가장 중요한 항생제는 vancomycin으로 2002년 미국에서 최초 보고(25)된 이후 감염환자가 세계적으로 발생 심각한 사회문제로 대두되고 있으나, 실험결과 *Staph. aureus*는 ampicillin에 완전내성, erythromycin에 중등도의 내성을 나타내었으며, 기타 항생제에는 모두 감수성을 나타내어 vancomycin에 대해서는 안전한 것으로 판단되었다. *B. cereus*의 경우 gentamycin, cefotetan tetracycline, vancomycin에 감수성을 나타내었으며, penicillin, cefepime, ampicillin 등 β-lactam계 항생제에 내성을 나타내었다. 이러한 결과는 *B. cereus*가 β-lactamase를 생산, β-lactam계 항생제에 내성을 나타낸다는 보고(26)와 일치하는 결과였다.

세척 방법 및 살균 시간에 따른 미생물 저감화 효과

가정에서 수저 및 수저집의 위생 안전성을 확보할 수 있도록 세척 방법에 따른 미생물 저감화 효과를 실험하였으며, 그 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 수저 및 수저집을 30초간 흐르는 수돗물로 세척했을 경우 수저는 4.82±0.19 log CFU에서 2.57±0.22 log CFU, 지퍼형 수저집은 4.93±0.16 log CFU에서 2.39±0.20 log CFU, 플라스틱형 수저집은 4.33±0.33 log CFU에서 2.40±0.08 log CFU로 2 log 수준의 대장균수 감소가 나타났고, 수세미와 함께 30초간 흐르는 수돗물로 세척했을 경우 수저는 1.10±0.17 log CFU, 지퍼형 수저집은 1.64±0.19 log CFU, 플라스틱형 수저집은 1.26±0.24 log CFU로 3 log 수준의 대장균수 감소가 나타났다. 수세미에 주방세제를 첨가하여 30초간 세척한 후 30초간 흐르는 수돗물로 세척했을 경우 수저, 지퍼형 및 플라스틱형 수저집 모두 대장균이 검출되지 않았다. 스테인리스스틸 쿠폰에 *E. coli* O157:H7을 접종하여 멸균증류수에 5분간 침지하였을 때 병원성 세균이 액체 용액으로 분리되어 2 log 수준의 감소를 나타내었다는 보고(27)를 기초로 판단할 때, 수저 및 수저

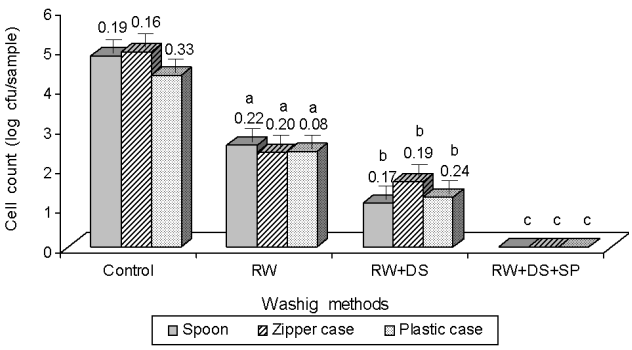


Fig. 1. Effect of washing methods on the reduction of *Escherichia coli* in spoon and spoon case. All values are expressed as mean±SD, n=3. Different superscripts on the bars are significantly different ($p<0.05$). RW: running water (30 sec). RW+DS: running water with dish sponge (30 sec). RW+DS+SP: running water (30 sec) after dish sponging with soap (30 sec).

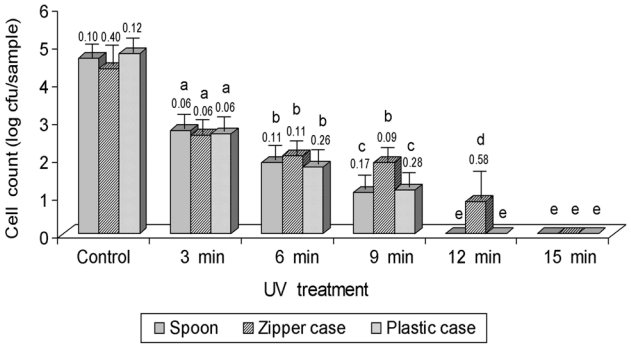


Fig. 2. Inactivation effect of *Escherichia coli* in spoon and spoon case by ultraviolet (UV) treatment at 15 W output. The distance between sample and UV lamp was 22 cm. All values are expressed as mean±SD, n=3. Different superscripts on the bars are significantly different ($p<0.05$).

집 표면의 대장균은 흐르는 수돗물과 수세미의 표면마찰에 의해 분리제거된 것으로서 판단되며, 세척시간이 증가함에 따라 대장균 제거 효과가 증대되었다. 따라서 가정에서 수저 및 수저집을 1분 이상 깨끗이 세척, 건조하면 위생안전성을 확보할 수 있을 것으로 판단되었다.

어린이집 필수 보유 장비로 규정되어 있는 자외선 살균소독기는 컵, 주방기구 등의 살균을 위하여 사용되고 있어(28), 어린이집에서 수저 및 수저집의 위생 안전성을 확보할 수 있도록 자외선 살균소독 시간에 따른 미생물 저감화 효과를 실험하였다(Fig. 2). 수저, 지퍼형 및 플라스틱형 수저집을 3, 6, 9, 12, 15분간 자외선 살균 소독하였을 경우 수저는 초기 4.66±0.10 log CFU에서 2.73±0.06 log CFU, 1.89±0.11 log CFU, 1.10±0.17 log CFU로 감소하였으며 12분 이상에서는 대장균이 검출되지 않았다. 지퍼형 수저집은 초기 4.39±0.40 log CFU에서 2.62±0.06 log CFU, 2.06±0.11 log CFU, 1.88±0.09 log CFU로 감소하였으며, 12분에서 총 3회 반복 실험 중 2회에서 1 log CFU가 검출되어 완전히 제어되지 않았으나 15분에서는 대장균이 검출되지 않았다. 플라스틱형 수저집은 초기 4.76±0.12 log CFU에서 2.66±0.06 log CFU, 1.78±0.26 log CFU, 1.16±0.18 log CFU로 감소하였으며 12분 이상에서는 대장균이 검출되지 않았다. 실험결과 지퍼형 수저집에서 12분까지 대장균이 검출되어 수저 및 플라스틱형 수저집에 비하여 살균효과가 낮았다. 이러한 원인은 살균초기 수저 및 수저집 표면에 존재하는 대장균이 사멸하고 난 후 지퍼형 수저집 굴곡 부분에 잔존하는 대장균에 회절 투사된 자외선 양이 적었기 때문인 것으로 판단된다. Mok과 Lee(29)가 10 W 램프가 설치된 자외선 살균소독기에 대장균이 접종된 스테인리스스틸 컵을 램프로부터 30 cm 떨어진 위치에 놓고 살균하였을 때 3분경과 시 1.79 log, 5분경과 시 2.06 log, 10분경과 시 2.60 log, 20분경과 시 3.83 log 저감화 되었다는 보고에 비하여 높은 살균력을 나타내었다. 이러한 결과는 자외선 살균소독기의 살균력은 자외선램프의 출력 및 수량, 살균소독기의 내부 재질에 따라 상이하며, 동일한 살균소독기라도 램프로부터의 거리, 자외선 입사각도 및 살균대상의 양 및 종류에 따라 달라진다는 보고(29)에 기안하는 것으로, 본 실험에서는 15 W 자외선램프를 이용 22 cm 거리에서 살균하였기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과를 종합하여 볼 때, 어린이집에서는 수저 및 수저집을 15분 이상 자외선 살균소독기로 살균 소독하여 어린이에게 제공하여야 할 것으로 판단되며, 가정에서는 1분 이상 수저와 수저집을 깨끗이 반복 세척한 후 완전히 건조하여 어린이에게 제공하여야할 것으로 판단된다.

요 약

어린이집 유아 휴대 수저 및 수저집의 미생물 오염도를 분석하고, 가정과 어린이집에서 수저 및 수저집의 위생 안전성을 확보할 수 있는 세척 방법과 자외선 살균소독 시간을 제시하고자 유아 휴대 수저 36건 및 수저집 42건 등 총 78건을 실험하였다. 수저 36건 중 20건(55.6%), 지퍼형 수저집 20건 중 9건(45.0%), 플라스틱형 수저집 22건 중 13건(59.1%)에서 2.7 log CFU/100 cm^2 이상의 일반세균수가 검출되어 즉각적인 위생조치를 강구해야 하는 수준으로 조사되었다. 또한, 수저 36건 중 19건(52.8%), 지퍼형 수저집 20건 중 14건(70.0%), 플라스틱형 수저집 22건 중 14건(63.6%)에서 대장균군이 검출되어 어린이집 유아 휴대 수저 및 수저집에 대한 위생조치가 요구되며, 가장 높은 위해수준을 나타낸 지퍼형 수저집에 대한 각별한 주의가 필요한 것으로 판단되었다. 수저와 플라스틱형 수저집에서는 실험한 모든 식중독 미생물이 검출되지 않았으나, 지퍼형 수저집 20건 중 2건(10.0%)에서 *Staph. aureus*가 검출되었고, 3건(13.6%)에서 *B. cereus*가 검출되어 지퍼형 수저집이 식중독 미생물 오염에 가장 취약한 것으로 나타났다. 세척 방법에 따른 미생물 저감화 효과를 실험한 결과 수세미에 주방세제를 첨가하여 30초간 세척한 후 30초간 흐르는 수돗물로 세척했을 경우 수저, 지퍼형 및 플라스틱형 수저집 모두 대장균이 검출되지 않았다. 따라서 가정에서 수저 및 수저집을 1분 이상 깨끗이 세척, 건조시켜야 될 것으로 판단되었다. 자외선 살균소독 시간에 따른 미생물 저감화 효과를 실험한 결과 15분 살균 시 대장균이 검출되지 않아 어린이집에서 수저 및 수저집을 15분 이상 자외선 살균소독기로 살균할 경우 대장균을 제어할 수 있을 것으로 판단되나, 각 어린이집의 자외선 살균소독기의 램프 출력량과 살균대상 수저집의 수량을 고려하여 각각의 제조사가 제시하는 자외선 살균소독기 권장살균시간 이상 수저 및 수저집을 살균하여 제공하여야할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 경기도보건환경연구원 연구개발사업으로 수행된 결과로서 지원에 감사드립니다.

문 헌

1. Ministry of Health and Welfare. 2010. 2009 Statistics on Child Care Service. Available at: http://library.mw.go.kr/skyblueopen/users/bogun/PdfViewer.aspx?mastid=64771&pdf_url=K0032248.pdf.
2. Jang ML, Kim YB. 2003. A study of the actual conditions of kindergarten meals program. *J Korean Soc Early Childhood Education* 23: 261-284.
3. Min JH, Lee YK. 2004. Microbiological quality evaluation for implementation of HACCP system in day-care center foodservice operation. Ⅰ. Focus on heating process and after-heating process. *Korean J Nutr* 37: 712-721.
4. Min JH, Lee YK. 2004. Microbiological quality evaluation for implementation of HACCP system in day-care center foodservice operation. Ⅱ. Focus on non-heating process. *Korean J Nutr* 37: 722-731.
5. KFDA. 2010. Information of Food Poison. Available at: http://e-stat.kfda.go.kr/sub4/sub4_3.jsp
6. Kim JH, Kim YS, Han JS. 2004. Disinfection state and effective factors of facilities and utilities of elementary school in Busan-based in the characteristics of dietitian, employee and foodservice. *J Korean Diet Assoc* 10: 34-46.
7. Kim YS, Jeon YS, Han JS. 2001. Disinfection state and effective factors of utensils and equipments used to foodservice of elementary school in Pusan. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 30: 969-977.
8. Bryan FL. 1996. Hazard analysis: the link between epidemiology and microbiology. *J Food Prot* 59: 102-107.
9. Stauffer LD. 1971. Sanitation and the human ingredient. *Hospital* 45: 62-67.
10. Zhao P, Zhao T, Dolyle MP, Rubino JR, Meng J. 1998. Development of a model for evaluation of microbial cross-contamination in the kitchen. *J Food Prot* 61: 960-963.
11. Jeong DK. 2005. Microbiological evaluation on the facilities and utilities of Korean restaurants. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34: 1611-1618.
12. Kim GY, Park GY, Chae MH. 2009. An analysis microbiological contamination on the facilities and utilities of Japanese restaurants. *Korean J Culinary Res* 15: 9-17.
13. Jeong DK, Lyu ES. 2002. The microbiological evaluation of environments and facilities at food service operations in elementary school. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 261-220.
14. Kim HJ, Kim YS, Han JS. 2004. Seasonal changes of microbiological counts and sanitation state on the surface of foodservice facilities and utilities. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 33: 1653-1660.
15. Kim SY, Jeon YS, Kim JS. 2002. Inhibition effect of sanitizer against *E. coli* and a hygienic condition on the surface of utensils and equipments used to food service. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 31: 965-970.
16. Kim YJ, Choi KD, Shin IS. 2010. Bactericidal activity of strongly acidic electrolyzed water on various vegetables and kitchen apparatus. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39: 776-781.
17. Seol HR, Park HS, Park KH, Park AK, Ryu K. 2009. Microbiological evaluation of foods and kitchen environments in childcare center and kindergarten foodservice operations. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38: 252-260.
18. KFDA. 2005. *Food Codes*. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea. Vol Ⅱ, p 97-117.
19. NCCLS. 2004. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing: Fourteenth informational supplement.
20. Harrigan WF, McCance ME. 1976. The examination of food processing plant. In *Laboratory Methods in Food and Dairy Microbiology*. Academic Press, London, UK. p 231-236.
21. Kang MS, Chang YH. 2008. Sanitation assessment and microbiological analysis of the domestic kitchen utensils. *Korean J Food Cookery Sci* 24: 706-712.
22. Jo SH, Kim CI, Ha SD. 2009. Outbreak pattern forecasting of food-borne disease in group food services in Korea. *J Fd Hyg Safety* 24: 19-26.
23. Dinges MM, Orwin PM, Schlievert PM. 2000. Exotoxins of *Staphylococcus aureus*. *Clin Microbiol Rev* 13: 16-34.
24. Kim JB, Kim JM, Kim SY, Kim JH, Park YB, Choi NJ, Oh DH. 2010. Comparison of enterotoxin production and phenotypic characteristics between emetic and enterotoxic *Bacillus cereus*. *J Food Prot* 73: 1219-1224.
25. Nishi H, Komatsuzawa H, Yamada S, Fujiwara T, Ohara M, Ohta K, Sugiyama M, Ishikawa T, Sugai M. 2003. Moenomycin-resistance is associated with vancomycin-intermediate susceptibility in *Staphylococcus aureus*. *Microbiol Immunol* 47: 927-935.
26. Kim JB, Jeong HR, Park YB, Kim JM, Oh DH. 2010. Food poisoning associated with emetic-type of *Bacillus cereus* in Korea. *Foodborne Pathog Dis* 7: 555-563.
27. Bae YM, Heu SG, Lee SY. 2009. Inhibition effect of dry-heat treatment and chemical sanitizers against foodborne pathogens contaminated on the surface of materials. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 38: 1265-1270.
28. Mok CK, Lee NH. 2008. Distribution of ultraviolet intensity and UV leaking of commercial UV sterilizers used in restaurants. *Korean J Food Sci Technol* 40: 228-233.
29. Mok CK, Lee NH. 2009. Ultraviolet inactivation of *Escherichia coli* in stainless steel cups. *Food Eng Prog* 13: 122-129.

(2010년 9월 24일 접수; 2010년 10월 21일 채택)

경기도보건환경연구원보, pp.-, 2011

전통식품(떡, 술, 차)의 총 폴리페놀 함량 및 항산화 활성의 상승작용 연구

김대환 · 박용배 · 도영숙 · 김중범 · 강석호 · 윤미혜 · 이정복
보건연구기획팀

Quantitative Analysis of Total Polyphenol Contents and Synergistic Antioxidation Activities in Traditional Food(Tteok, Alcoholic drink, Tea)

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

Abstract : The objectives of this study were to determine the contents of polyphenolic compounds in 19 tteok, 37 alcoholic drinks, 20 tea and to investigate interaction of antioxidant activities between 12 tteok and 6 tea. Polyphenolic compounds represent a secondary metabolites widely in nature which have a variety of functions in human health. Such as, polyphenol can counteract cancer, inflammatory and as well as promote antioxidation. The highest polyphenol contents of each foods were Modeum kong sulki(287.9±19.7 mg GAE/100 g), Meorudeseo in Meoru wine(689.5±53.8 mg GAE/L) and Green tea(452.0±22.1 mg GAE/L). Especially, Meorudseo is higher than French wine(662.5±32.9 mg GAE/L). The majority of DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) scavenging activities in tteok and tea combinations promoted synergistic effects, exept for some antagonistic effects. Traditional foods could be good sources for functional foods due to their strong anti-oxidants. The present results may also assist in the development of functional traditional food and combination in diet menu based on their antioxidation activity.

Key Words : tradtional food, tteok, alcohlic drink, tea, polyphenol, anti-oxidation, DPPH

요약 : 전통식품의 우수성 확인을 위해 19종의 떡과 37종의 술 그리고 20종의 차에 대한 폴리페놀 함량을 확인하였으며, 12종의 떡과 6종의 차를 조합하여 폴리페놀간의 항산화활성 상호작용을 조사하였다. 폴리페놀은 자연계에 널리 분포하며 다양한 인체 생리활성을 갖는 성분으로 항암, 항염, 활성산소를 억제하여 노화를 억제하는 항산화 효과 등이 알려져 있다. 전통식품 중 최고의 폴리페놀 함량을 나타 낸 것은 각 식품별로 떡은 모듬콩설기(287.9±19.7 mg GAE/100 g), 술은 머루와인인 머루드서(689.5±53.8 mg GAE/L), 전통차는 녹차(452.0±22.1 mg GAE/L)로 나타났다. 대부분의 전통식품에서 높은 폴리페놀 함량을 보였으며 특히, 머루드서의 경우 프랑스에서 생산된 와인(662.5±32.99 mg GAE/L)보다 폴리페놀 함량이 높았으며, 전통과실주 대부분이 동등이상의 함량을 보였다. 떡과 차의 조합에 의한 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) 라디컬 소거활성 측정 결과는 모과차와 흑미송편에서 41.2%로 가장 높은 항산화활성 상승효과를 보였으며, 일부를 제외하고는 대부분이 항산화활성 상승효과를 나타냈다. 따라서 전통식품은 폴리페놀 함량이 높고, 항산화(항노화) 효과를 갖는 기능성 식품이 될 수 있으며, 향 후 기능성 전통식품의 개발이나 항산화활성을 고려한 식단 연구에도 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 전통식품, 떡, 술, 차, 폴리페놀, 항산화, DPPH

1. 서 론

현대인들의 식생활 소비가 시간절약을 위한 간단한 서양식단과 즉석조리식품 위주로 변하며 성인병 등의 만성병 유병율이 점차 높아지고 있다. 따라서, 건강한 먹거리에 대한 관심이 고조되며 전통 한식에 대한 선호도가 높아졌다. 세계 각국에서도 새로운 건강식으로 한식을 주목하며 한국 전통식품에 찬사를 보내고 있다. 한식의 우수성은 식물성 원재료 사용과 조리과정의 최소화에 기인하는 것으로, 그 뿌리는 전통식품에서 찾을 수 있을 것이다. 전통식품은 식품산업진흥법상 국산 농수산물을 주원료 또는 주재료로 하여 예로부터 전승되어 오는 원리에 따라 제조·가공·조리되어 우리 고유의 맛·향 및 색을 내는 식품으로 정의되며 현재 다양한 전통식품이 등록되어있다. 특히, 전통식품 중 현재까지 즐기고 있고 대중성이 높으며 우리 생활과 가장 밀접한 관계가 있는 것은 전통떡과 전통술 그리고 전통차로 우리의 오랜 역사와 전통을 같이한 하나의 문화다. 그 중 떡은 그 기원이 청동기시대로 추측하고 있다[1]. 전통생활속에서 떡은 명절과 의례의 대표적 음식으로 정월 초하루에는 흰떡으로 떡국을, 삼월 섬짓 날에는 두견화전, 사월초파일에는 느티떡, 오월단오에는 수리취절편, 추석에는 송편, 음력 시월에는 시루떡으로 고사를 드리는 등 많은 종류가 전해진다[2].

전통술 역시 다양한 제조방법이 전래되었으며 제례나 의례마다 고유의 술을 만들어 사용하였다[3]. 그러나 일제강점기에 민족말살정책과 경제수탈정책의 일환으로 주세령이 공표되고 민가에서의 술빚기가 사실상 금지되며 명맥히 끊겼다[4]. 최근에서야 우리술에 대한 관심이 높아지며 우리술이 재조명되고 전통술이 복원되고 있다.

차는 세계적으로 가장 대중적인 음료이다. 한국에서는 통일신라시대 선덕여왕 때부터 차를 마셨다는 기록이 남아있으며[5] 차를 기호음료뿐 아니라 약으로도 이용하였다. 이는 차가 생체의 복잡한 생명활동을 조절하는 생체리듬조절, 면역력 증진, 질병 예방과 회복, 노화억제 등의 생리조절기능을 갖고 있기 때문이다[6]. 차의 우수한 효능은 주로 폴리페놀성분에 기인한 것으로 중숙식품인 떡과 발효식품인 술도 식물성원재료를 이용하기 때문에 폴리페놀이 함유되어 다양한 인체생리활성을 갖는다.

폴리페놀은 하이드록시기(OH-)를 2개 이상 갖고 있는 다가 phenol 구조의 phenol ring을 갖고 있는 화합물로[7] 여러 인체생리활성이 알려져 있다. 폴리페놀은 많은 종류의 화합물로 재분류되지만 가장 많이 알려진 것은 플라보노이드이다[8]. 현재 약 10,000종이 밝혀진 플라보노이드에 대한 연구는 Noble foundation(USA)의 R. Dixon에 의해 본격적으로 시작되었다. 식물의 2차대사산물인 플라보노이드는 식물의 색을 나타내는 색소성분으로, UV 등과 같은 외부 스트레스로부터 식물조직을 보호하며[9] 식물과 미생물, 식물과 곤충의 신호전달 물질로도 이용된다[10]. 플라보노이드의 인체생리활성으로는 에스트로겐 유사효과로 인한 폐경기 여성의 골다공증과 심혈관질환 예방, 항암효과, 알츠하이머병에 의한 뇌손상 억제 등이 알려져 있다[11]. 그러나 보편적으로 주목 받는 효과는 항산화활성으로 활성산소를 제거하는 작용을 한다. 활성산소는 섭취한 음식물을 소화시켜 에너지를 만들거나 내부에 침입한 세균이나 바이러스를 없애는 과정, 격렬한 운동, 스트레스 등에 의해서 생기며 우리 몸의 세포와 DNA를 파괴하고 노화의 진행이나 성인병의 발생을 촉진시키기 때문에 활성산소의 제거는 건강과 직결된다[11]. 현대인들의 질병양상은 영양결핍보다는 항산화능력과 관련된 노화와 만성질환이 주류를 이루기 때문에, 항산화제인 폴리페놀에 대한 관심이 높아지고 있다.

여기에 폴리페놀은 다양한 조합에 따라 항산화활성이 상승 한다고 하므로[12] 다종·다량의 폴리페놀이 들어있는 한국의 전통식품은 서로간의 항산화활성 상승효과를 기대할 수 있다. 본 연구에서는 전통식품의 우수성 입증을 위하여 19종의 떡과 37종의 술 그리고 20종의 차에 함유한 폴리페놀함량을 조사하였고, 기호

도가 높은 12종의 떡과 6종의 차에 대한 조합별 항산화활성 변화를 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용한 검체는 떡 19종, 술 37종, 차 20종으로 수원지역의 떡 체인점과 대형할인점에서 2011년 4월부터 7월에 걸쳐 구입 후 떡은 즉시 건조하여 deepfreezer에, 술과 차는 상온의 암소에 보관하였다. 폴리페놀 함량 측정에 사용한 folin-ciocalteau reagent와 , Gallic acid, potasium chorolide, sodium carbonate와 항산화활성 측정에 사용된 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl), L-ascorbic acid는 모두 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였다. 그 외에 사용된 추출용매 등의 시약 등은 HPLC 등급을 이용하였다.

2.2. 폴리페놀 분석

2.2.1. 검체 전처리

떡은 구입 즉시 시료건조기(loofen lf-H1, Korea)를 이용하여 42℃에서 24시간 동안 건조 후 분쇄하여 deepfreezer에 보관하였다. 폴리페놀 추출은 분쇄된 시료 1.5 g을 취하여 70% methanol 30 mL를 혼합하여 40℃의 incubator에서 5분간 정치 후 ultra sonicator(Branson2510, USA) 를 사용하여 40℃에서 5분간 sonication 하였다. 이 후 6℃의 암소에서 200 rpm의 속도로 5일동안 교반추출하였다[13]. 추출 한 시료는 0.45 ㎛ pore size의 syringe filter(Whatman, USA)를 이용하여 필터링 후 즉시 -20℃상에서 보관하며 5일 이내에 실험에 사용하였다. 술은 구입 후 상온의 암소에 보관하였으며, 실험시마다 꺼내 이용하였다. 차는 모든 검체가 티백형태로 되어있는 것을 사용하였다. 차를 우려내기 위해서는 티백당 70℃의 물 100 mL을 넣었으며, 3분후 티백을 건져냈다. 물 온도와 차를 우리는 시간은 엄격한 기준을 정하여 반복실험 하였다. 우린 차는 0.45 ㎛ pore size의 syringe filter(Whatman, USA)를 이용하여 필터링 후 -4℃에 보관 하였으며 3일 이내 실험에 이용하였다.

2.2.2. 총 폴리페놀 함량 분석

폴리페놀 함량 분석은 Folin-Denis법을 응용하여 사용하였다[14]. 떡 추출용액 20 ㎕와 2N Folin-Ciocalteau(Sigma, USA) 용액 60 ㎕를 넣어 조심스럽게 섞은 후 빛을 차단한 상태로 5분간 정치하였다. 이후 20% sodium carbonate 용액 60 ㎕를 첨가 후 암소의 상온에 1시간 동안 보관 후 분석하였다. 술과 차 는 시료와 시약의 비율을 시료 20 ㎕, 2N Folin-Ciocalteau(Sigma, USA) 용액 50 ㎕, 물 80 ㎕, 20% sodium carbonate 용액 50 ㎕ 로 하였으며 실험방법은 떡과 같았다[12]. 함량확인을 위한 검량선은 gallic acid(Sigma, USA)를 사용하였으며, 농도범위는 0 ~ 500 ㎍/mL 를 이용하였다. 측정은 Spectramax M2(Spectramax, USA) 를 사용하였고 765nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 분석한 총 폴리페놀함량은 떡의 경우 100 g을 기준으로 술과 차는 1L를 기준으로 mg gallic acid로 나타내었다.

2.2.3. 전처리 중 Polyphenol 회수율

떡의 전처리 과정 중 소실되는 polyphenol 함량을 알아보기 위하여 전처리전 0.1 mg/mL naringenin을 떡에 넣어 전처리하여 소실된 naringenin함량을 계산하고 회수율을 구하였다.

2.3. DPPH 자유라디칼에 대한 전자공여활성 측정

전자공여능의 측정은 Choi[15]의 방법을 변형하여 측정하였다. 시료는 떡 추출액 12종과 차 중 전통차로 분류한 6종을 이용하였고, 떡의 추출물과 차를 동량 섞어 만든 72종의 혼합물과 단일 시료를 비교하였다. 항산화 활성 측정은 에탄올에 녹인 150 ㎛M DPPH용액에 추출

액 20 ㎕를 가하여, 30℃에서 정확히 1시간 동안 방치 후 517 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 L-ascorbic acid를 동량 이용하였다. DPPH의 라디칼 제거능 계산식은 다음과 같으며 AEAC(ascorbic acid equivalents antioxidant capacity) 값으로 항산화 활성을 계산하여 비교하였다.

AEAC (mg/L) = ⊿A / ⊿Aaa x Caa x 1,000 x DF

⊿A: 추출물을 넣었을 때의 흡광도 변화
⊿Aaa: 추출물을 대신한 동량의 ascorbic acid를 넣었을 때의 흡광도 변화
Caa: L-ascorbic acid 표준용액의 농도 (mg/mL)
DF: 시료의 희석배수

떡의 추출물과 차의 혼합에 의한 항산화 활성의 변화는 M. Hidalgo[12)]가 제시한 계산식을 이용하였다. 두 추출물을 10 ㎕ 씩 혼합하여 얻은 AEAC (mg/L) 값을 2배로 계산하고, 개별 성분을 20 ㎕ 씩 이용하여 얻은 AEAC (mg/L) 값을 서로 합 한 값과 비교하여 항산화 활성의 변화율을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 총 폴리페놀 함량

떡과 술 그리고 차의 총 폴리페놀 함량(mg gallic acid equivalents(GAE)/L)은 Table 1, 2, 3과 같이 나타났다. Table 1에 나타낸 떡의 폴리페놀 함량은 구입 당시의 무게를 환산 후 전처리 과정 중의 폴리페놀 회수율 86%와 건조 전과 건조 후의 무게비를 감안하여 최종함량을 계산하였다. 떡의 종류별 폴리페놀 함량은 Table 1과 같이 설기떡류에서 190.7±15.8 ~ 287.9±19.7 mg GAE/100 g 으로 가장 높았으며 찰떡류 127.2±6.4 ~ 150.6±10.4 mg GAE/100 g, 송편류 101.5±7.7 ~ 113.7±6.8 mg GAE/100 g,

Table 1. The polyphenol contents in the variety of tteok

Classfication of tteok	Name	Polyphenolics (mg GAE/100 g)[1)]
Sulki	Modeum kong sulki	287.9 ± 19.7
	Danhobak sulki	190.7 ± 15.8
Chal tteok	Youngyang chal tteok	150.6 ± 10.4
	Gumjungkae injulmi	146.1 ± 19.2
	Daechudanja	144.4 ± 9.1
	Ddalki danja	137.3 ± 12.1
	Ssukguri danja	127.8 ± 8.9
	Mepat siru tteok	127.2 ± 6.4
Songpyun	Ssuk songpyun	113.7 ± 6.8
	Heugmi songpyun	105.4 ± 10.2
	Hobak songpyun	101.5 ± 7.7
Garae tteok	Heugmi garae tteok	98.9 ± 5.7
	Ssuk garae tteok	98.3 ± 6.2
	Hobak garae tteok	85.1 ± 9.3
	Jasaek goguma garae tteok	77.3 ± 8.9
	Danggeun garae tteok	76.3 ± 7.2
Etc.	Yaksik	38.5 ± 5.4

[1)] Mean of triplicate determinations ±SD expressed as mg gallic acid equivalents per 100 g

약식 38.5±5.4 mg GAE/100 g 순으로 떡의 종류별 폴리페놀 함량은 유사하게 나왔다. 이는 제조 방법과 부재료의 함량비가 일정하기 때문으로 판단된다. 떡 중에서 폴리페놀 함량이 가장 높았던 모듬콩설기는 함량이 287.9±19.7 mg GAE/100 g 로 부재료인 콩을 많이 사용하여 제조한다. 콩은 폴리페놀 중 아이소플라본인 daidzein과 genistein이 다량 들어 있으며[7] 이로 인하여 모듬콩설기가 가장 높은 폴리페놀 함량을 보인 것으로 사료된다. 찰떡 중 150.6±10.4 mg GAE/100 g로 높은 함량을 보인 영양찰떡은 대추나 밤, 콩, 견과류 등의 함량이 높기 때문에 찰떡류에서 가장 높은 함량을 보였다. 가장 많이 섭취하는 떡인 시루떡의 경우에는 127.2±6.4 mg GAE/100 g 로 부재료가 많이 들어간 찰떡류에서는 가장 낮았지만, 비교적 높은 함량을 보였다. 이는 팥에 의한 것으로 팥의 붉은성분인 antocyanin에 의한 것으로 판단된다. 송편의 폴리페놀 함량은 흑미송편, 쑥송편, 호박송편 3종류에서 큰 차이를 보이지 않았는데, 이는 색을 내기위한 첨가한 쑥, 호박 등의 부재료의 차이보다는 떡의 고물로 들어간 검정깨의 양이 일정하였기 때문으로 생각된다. 반면 함량이 가장 낮았던 약식은 색을 내기위해 흑설탕이나 카라멜시럽을 첨가하기 때문에 상대적으로 부재료의 함량이 낮아 폴리페놀 함량이 낮았던 것으로 판단된다. 떡의 주재료인 쌀에는 폴리페놀 성분인 ferulic acid가 있지만 대분분 쌀겨부분에 함유하기 때문에 도정과정에서 제거되어 폴리페놀이 제한적으로 함유되게 된다[16]. 즉 떡의 폴리페놀 함량은 떡을 장식하거나 색을 나타내는 부재료에 기인하므로 부재료를 많이 사용한 떡에서 상대적으로 폴리페놀 함량이 높게 나타난다.

술의 색도 및 맛에 영향을 주는 폴리페놀 함량은 Table 2에서 나타낸 바와 같이 3.8±3.4 ~ 689.5±53.8 mg GAE/L 의 범위로 시료 간에 큰 차이를 보였다. 폴리페놀 함량이 높은 술의 종류는 머루주와 복분자주로 각각 457.9±51.8 ~ 689.5±53.8 mg GAE/100L, 665.9±39.8 ~ 290.9±10.2 mg GAE/100L 의 범위를 나타냈다. 폴리페놀 함량이 가장 높았던 머루주인 머루드서로써 689.5±53.8 mg의 함량을 나타냈다. 머루드서는 2010 전국 전통주 품평회의 과실주 부문 대상을 차지한 술로 폴리페놀 함량이 술의 맛에 일부분 관여함을 예상 할 수 있다. 복분자주와 오디주에서 높은 함량을 보인 것은 보해 복분자주(665.9±39.8 GAE/L), 나애 오디주(550.6±49.8 mg GAE/L)로 각 종류별 최저 함량을 나타낸 선운산복분자주, 부안참뽕주와는 각각 375.5 mg GAE/L, 286.5 mg GAE/L 로 비교적 큰 차이를 보였다. 같은 종류의 술에서 함량 차이를 보이는 것은 주정과 원액의 혼합비율, 술의 원료인 과실의 질과 양에 의한 것으로 판단된다. 과실주인 복분자주, 머루주, 오디주는 같은 과실주인 프랑스산 와인의 폴리페놀 함량(662.5±32.9 mg GAE/L)과 비교하여 동등하거나 그 이상의 함량을 보였다. 와인은 폴리페놀인 resveratrol 에의해 심장병 완화 등의 여러 건강증진효과가 알려져 있기 때문에[18] 우리의 전통과실주 역시 건강증진효과가 높다는 것을 유추할 수 있다. 쌀과 밀을 주원료로 만드는 막걸리도 부재료에 의하여 폴리페놀 함량이 결정된다. 막걸리 중 가장 높은 함량을 보인 녹차막걸리는 257.2±18.9 mg GAE/L 으로, 일반 막걸리 146.3±15.0 mg GAE/L 보다 높았다. 이는 폴리페놀 함량이 높다 알려진 녹차에 의한 것으로 판단되며[19] 부재료에 의해서 폴리페놀 함량이 결정되는 것을 확인 할 수 있었다. 과실주와 막걸리를 제외한 술 중에서는 흑미주와 노미청주가 각각 479.1±39.7 mg GAE/L, 434.3±42.8 mgGAE/L로 높은 함량을 보였으며, 이는 흑미에 많이 함유된 antocyanin 때문으로 판단된다. 약초를 이용한 침출주는 인삼주(9.7±5.8 mg ± GAE/L), 감홍로주(66.8±9.8 mg GAE/L), 영월더덕주(72.8±10.2 mg GAE/L), 한주인삼코냑(106.6±21.2 mg GAE/L), 산삼가득주(235.2±21.5

Table 2. The polyphenol contents in the variety of alcoholic drink

Classfication of drinks	Name	Polyphenolics (mg GAE/L)[1)]
Meoru ju	Meorudeseo	689.5 ±53.8
	Gamaksan Meoru ju	672.8 ±62.8
	Hongchunsan Meoru ju	457.9 ±51.8
Odi ju	Naae Odi ju	550.6 ±49.8
	Buan Champpong	264.1 ±13.6
Bokbunja ju	Bohae Bokbunja ju	665.9 ±39.8
	Gochang Bokbunja ju	661.6 ±51.4
	Lotte Bokbunja ju	516.1 ±61.3
	Yeureumdeul Bokbunja ju	515.7 ±36.9
	Myungawon Bokbunja ju	513.4 ±45.8
	Bongsungul Bokbunja ju	441.9 ±36.6
	Nabyunsan Bokbunja ju	348.0 ±23.7
	Seobangsan Bokbunja ju	343.8 ±46.8
	Sununsan Bokbunja ju	290.9 ±10.2
Makgeolli	Green tea Makgeolli	257.2 ±18.9
	Omija Makgeolli	256.3 ±12.8
	Heukmi Makgeolli	243.8 ±23.9
	Heohgae Makgeolli	243.1 ±21.8
	Daechu Makgeolli	198.1 ±21.7
	Jasaekgoguma Makgeolli	196.2 ±17.6
	Sansamgadeuk Makgeolli	191.3 ±12.8
	Chunnyuncho Makgeolli	162.1 ±13.9
	Bori Makgeolli	159.6 ±12.7
	Bokbunja Makgeolli	154.0 ±12.2
	Insam Makgeolli	143.0 ±18.1
	Champpong Makgeolli	146.3 ±15.0
Etc.	Heugmi ju	479.1 ±39.7
	Nomi chungju	434.3 ±42.8
	Sansamgadeuk ju	235.2 ±21.5
	Heeungjin songi ju	168.0 ±13.1
	Bulhwi	133.2 ±10.8
	Hanju insam cognac	106.6 ±21.2
	Youngwol duduk ju	72.8 ±10.2
	Gamhongro ju	66.8 ±9.8
	Insam ju	9.7 ±5.8
	Hanju soju	6.1 ±5.4
	Hwayo soju	3.8 ±3.4
Wine (comparison)	Wine from France	662.5 ±32.9

[1)] Mean of triplicate determinations ±SD expressed as mg gallic acid equivalents per L

mg GAE/L) 순으로 높게 나타났다. 이는 침출주에 첨가되는 약재 내 폴리페놀 성분 때문으로 판단되며 인삼이 원료인 술들의 차이는 원액의 함량이나 추출방법에 따라 다른 것으로 사료된다. 감홍로주에서의 폴리페놀 함량이 작았던 이유는 계피, 방풍, 정향, 생강, 자초, 감초, 진피, 용안육 등의 많은 약초를 사용하지만 약리성분이 폴리페놀이 아닌 알칼로이드 등의 다른 화합물이었기 때문으로 판단된다. 폴리페놀 함량이 가작 작았던 소주는 함량이 3.8±3.4 ~ 6.1±5.4 mg GAE/L로 폴리페놀 함량이 거의 없었다. 이는 부재료를 넣지 않는 전통소주제조 방식인 증류방식을 이용하기 때문인 것으로 사료된다. 차는 대표적으로 폴리페놀이 높은 음료로 알려져 있으며 이로 인해 항산화 활성 등의 건강증진효과가 있다는 연구가 많이 보고되었다[20]. Table 3과 같이 차의 폴리페놀 함량의 범위는 19.5±3.3 ~ 493.7±10.8 mg GAE/L 이었으며, 카모마일이 함량이 제일 작고 마테차가 가장 높은 함량을 보였다. 마테차는 남미가 원산지로 예바마테의 잎을 말린 것이다. 국내에는 자생하지 않기 때문에 국내 연구자료는 없지만 폴리페놀 함량이 높아 해외에서는 구강암 등의 예방효과를 가진다고 알려져 있다[21]. 국외의 차 중 마테차 다음으로 함량을 보인것은 루이보스차(321.4±9.7 mg GAE/L), 페퍼민트차(160.4±3.5 mg GAE/L), 카모마일차(19.5±3.3 mg GAE/L) 순이었다. 페퍼

Table 3. The polyphenol contents in the variety of Tea

Name	Weight of tea bag (g)	Polyphenolics (mg GAE/L)[1)]
GamIp tea	1.0	87.5 ± 3.6
Gumeukong tea	1.5	35.8 ± 0.3
Gyulmyung tea	1.2	50.9 ± 3.3
Green tea	1.2	452.0 ± 22.1
Daenamuip tea	0.7	58.4 ± 4.4
Dunggulre tea	1.2	57.8 ± 11.2
Rosemary tea	1.5	58.9 ± 3.3
Rooibos tea	1.5	321.4 ± 9.7
Chamomile tea	0.8	19.5 ± 3.3
Peppermint tea	0.8	160.4 ± 3.5
mate tea	1.1	493.7 ± 10.8
Memil tea	1.5	57.6 ± 5.3
Sujunggwa	Liquid product	125.0 ± 7.5
Pponglip tea	1.0	79.3 ± 5.5
Gukhwa tea	0.5	44.7 ± 1.3
Black tea	2.5	463.9 ± 24.3
Oksususuyum tea	1.5	42.8 ± 3.5
Gyulpi tea	1.2	55.9 ± 6.0
Danggwi tea	1.2	33.2 ± 3.1
Mogwa tea	1.2	172.6 ± 0.9

[1)] Mean of triplicate determinations ±SD expressed as mg gallic acid equivalents per L

민트와 카모마일의 경우는 향이 강하기 때문에 티백 포장 단위가 0.8 g 이므로 비교적 폴리페놀 함량이 적게 나온 것으로 사료된다. 세계적으로 많이 섭취하는 녹차와 홍차의 함량은 452.0±22.1 mg GAE/L, 463.9±24.3 mg GAE/L 으로 녹차의 폴리페놀 함량을 발표한 Jung의[19] 연구결과와는 약간의 차이를 보였다. 이는 녹차의 종류, 질, 우리는 양에 의한 것으로 보인다. 녹차와 홍차를 비교한 결과는 홍차에서 더 높은 함량을 보였으나 티백에 들어있는 건조 잎의 양이 1.2 g 과 2.5 g임을 감안하면 녹차가 더욱 폴리페놀 함량이 높은 것을 알 수 있다. 녹차의 경우 발효가 되면 폴리페놀 함량이 낮아진다는 보고가 있으므로[22] 발효차인 홍차에는 폴리페놀 함량이 상대적으로 적음을 알 수 있다. 녹차를 제외하고 국내에서 많이 마시는 차의 폴리페놀 함량은 모과차(172.6±0.9 mg GAE/L), 수정과(125.0±7.5 mg GAE/L), 감입차(87.5±3.6 mg GAE/L), 뽕입차(79.3±5.5 mg GAE/L), 대나무잎차(58.4±4.4 mg GAE/L), 메밀차(57.6±5.3 mg GAE/L), 귤피차(55.9±6.0 mg GAE/L), 검은콩차(35.8±0.3 mg GAE/L), 당귀차(33.2±3.1 mg GAE/L) 순 이었다. 모과차가 비교적 높게 나온 이유는 모과에 폴리페놀 성분이 많았기 때문으로 판단되며, 수정과는 완제품의 형태로 구입한 것을 사용하였으므로 장시간 농축·제조하였기 때문으로 생각된다. 폴리페놀이 다량 함유된 검은콩을 이용하여 만든 검은콩차는 폴리페놀 함량이 상대적으로 낮게 나왔다. 이는 검은콩 제외한 옥수수, 메밀, 현미, 결명자의 함량이 높고 검은콩의 껍질이 일부 제거되고 들어 있기 때문인 것으로 사료된다. 약리활성이 알려진 당귀차에서 비교적 적은 함량을 보인 이유는 3분간의 열수 추출로는 폴리페놀의 용해가 제한적이기 때문이었을 것으로 판단된다.

3.2. 항산화 활성의 상승 및 길항작용

전통식품에는 자유 라디컬을 소거하는 항산화활성을 갖는 폴리페놀이 함유되어 있다. 폴리페놀의 종류인 플라보노이드나 안토시아닌 등이 DPPH 라디컬 소거활성을 하는 중요한 인자이기 때문이다[15]. 최근 발표된 M. Hidalgo의[12] 연구에 의하면 폴리페놀의 대표성분인 플라보노이드는 서로간의 상호작용에 의하여 항산화 활성에 영향을 미친다고 한다. 여러 성분의 폴리페놀이 혼합될 경우 화학적, 구조적 차에 의하여 항산화 활성이 높아지거나, 낮아질 수 있는 것이다. 본 실험에서는 국산 고유의 차 6종과 기호도가 높은 떡 12종의 혼합에 의한 항산화활성 변화의 상관관계를 알아보았다. 개별항산화활성과 혼합 후의 항산화 활성의 변화는 M. Hidalgo의[12] 방법을 이용하여 백분율(%)로 표기하였다. Table 4와 같이 가장 높은 상승효과를 나타낸 것은 흑미송편과 수정과로 항산화활성이 41.2% 상승하였고, 수정과는 모든 떡과의 조합에서 19 ~ 41.2%의 상승작용을 보였다. 모과차도 12종의 떡에서 모두 20.8% ~ 35.6%의 상승효과를 보였으며, 쑥가래떡과는 35.6% 이상의 높은 항산화활성 상승효과를 나타내었다. 따라서, 떡을 섭취 할 때는 항산화활성 상승작용이 보편적으로 높았던 수정과와 모과차를 선택하는 것이 건강에 도움이 될 것 이라 판단된다. 녹차는 쑥송편과 쑥가래떡을 제외한 떡에서 항산화 효과가 감소함을 알 수 있었다. 이는 녹차의 폴리페놀이 쑥의 폴리페놀 성분과는 구조적, 화학적으로 항산화활성 효과를 높일 수 있을 것으로 예상된다. 메밀차의 경우 모든 떡과의 조합에서 10 ~ 29.1%의 상승작용을 확인하였지만 Table 3과 같이 메밀차의 폴리페놀 함량(57.6±5.3 mg GAE/L)이 작은 만큼 항산화 활성도 작기 때문에 전체적인 항산화활성의 변화는 크지 않았다. 감잎차는 모듬콩설기와 17.0%, 쑥송편과는 17.5%의 감소효과를 보였으며 뽕입차는 흑미가래떡과 1.9%의 항산화활성 감소를 보였다..

이번 결과는 전통식품에서의 폴리페놀 상호작용이 구조적, 화학적인 작용에 의하여 항산화 활성 상승작용 및 길항작용을 나타낸다는 최초의 연구이며, 기존의 폴리페놀 개별 성분의 상호작용을 실제 식품에 적용한 사례이다.

Table 4. Difference ratio of antioxidation activity of in combination measured by DPPH

(Unit: %)

Tteok \ Tea	GamIp tea	Memil tea	Pponglip tea	Mogwa tea	Sujunggwa	Green tea
Ssuk garae tteok	27.6	10.0	10.3	35.6	32.1	7.6
Youngyang chal tteok	17.2	16.0	4.4	21.4	19.0	-13.8
Jasaekgoguma garae tteok	27.4	31.2	11.5	27.3	21.4	-7.9
Hobak garae tteok	10.7	19.2	17.8	29.1	30.7	-29.0
Heugmi garae tteok	26.9	11.0	-1.9	27.3	22.3	-19.2
Gumjungkae injulmi	11.8	24.1	17.0	33.4	31.1	-9.2
Mepat siru tteok	13.0	24.3	24.6	30.8	31.5	-9.8
Danhobak sulki	11.6	20.9	18.7	20.8	30.6	-21.6
Modeum kong sulki	-17.0	25.9	8.8	23.9	28.6	-15.4
Hobak songpyun	0.3	13.1	20.3	27.1	33.4	-5.4
Ssuk songpyun	-17.5	29.1	3.1	32.3	31.2	4.3
Heugmi songpyun	29.3	23.7	2.4	26.1	41.2	-19.2

Result expressed: Difference in DPPH antioxidant activity = 100 - [Mixture AEAC x 200/(Tteok AEAC + Tea AEAC)]

향 후 다양한 항산화 활성 검증방법을 적용하고 더 많은 식품간의 조합을 연구한다면 식생활에서의 폴리페놀 상호작용 이해를 통해 항산화활성이 높은 건강식단 개발 등에 도움이 될 것이다.

4. 결 론

전통식품은 풍습과 고유한 식물화를 발전시켜 온 한국의 유산으로 식물성 원재료를 사용한 건강식품이다. 식물성 재료에는 식물성영양성분(Phytonutrient)인 폴리페놀이 다량 함유되어 있어 인간의 건강에 이로운 항암, 항염, 항산화 등의 다양한 인체생리활성을 갖는다. 대표적인 기능으로 주목받는 항산화 활성은 생체내외의 여러 요인에 의하여 생성되는 유리산소 라디컬을 제거하여 인체내의 산화를 방지를 통한 당뇨, 동맥경화 등의 성인병을 예방한다.

본 연구에서는 전통식품의 우수성 규명을 위한 기초자료를 마련하고자 떡과 술 그리고 차의 총 폴리페놀 함량과 떡과 차의 혼합음용에 의한 항산화 활성의 변화를 알아보았다.

떡의 폴리페놀 함량은 부재료가 많이 들어있는 모듬콩설기가 287.9±19.7 mg GAE/100 g로 가장 높게 나타났으며, 설기떡류에서 190.7±15.8 ~ 287.9±19.7 mg GAE/100 g, 찰떡류 127.2±6.4 ~ 150.6±10.4 mg GAE/100 g, 송편류 101.5±7.7 ~ 113.7±6.8 mg GAE/100 g, 약식 38.5±5.4 mg GAE/100 g로 대부분의 떡에서 비교적 높은 함량을 보였다. 술은 과실주인 머루주, 복분자주, 오디주에서 각각 최고 689.5±53.8 mg GAE/L, 665.9±39.8 mg GAE/L, 550.6±49.8 mg GAE/L의 함량을 보여 프랑스의 와인 함량인 662.5±32.9 mg GAE/L과 동등하거나 그 이상의 함량을 보였다. 차의 경우 세계각국에서 보편적으로 음용하는 녹차, 홍차 등에서 452.0±22.1 mg GAE/L, 463.9±24.3 mg GAE/L의 높은 함량을 보였고 고유의 수정과나 모과차에서도 125.0±7.5 GAE/L, 172.6±0.9 GAE/L로 높은 폴리페놀 함량을 보였다.

떡과 차의 항산화활성 상호작용 연구에서는 수정과와 흑미송편에서 14.2%의 항산화활성 상승효과를 보였으며 각각의 조합별로 모과차

와 쑥가래떡 35.6%, 수정과 호박송편 33.4%, 수정과 쑥가래떡 32.1%, 메밀차와 자색고구마 가래떡 31.2% 순으로 상승효과를 나타냈다. 이는 항산화활성을 갖는 식품간의 궁합이 존재한다는 것을 증면한 것으로 이를 발전시킨다면 맞춤형 전통식품의 개발도 가능 할 것이다. 여러 선진국 정부에서는 만성병 증가로 인한 사회적비용 증가로 예방에 초점을 맞추고 다양한 색의 식물성 식품 섭취를 권하고 있다. 이는 폴리페놀의 건강기능효과에 주목하는 것으로 한국의 전통식품은 다양한 색을 갖는 식물성 원재료를 최소의 조리과정을 통해 제조된다. 따라서 여러 색의 과일이나 야채를 섭취하기가 쉽지 않을 경우 다양한 떡을 간식으로 즐기고 술자리에서는 전통 과실주를 음용하며 차 마시기를 습관화 하는 등 전통식품 섭취를 생활화 한다면 건강증진에 효과적 일 것이다.

참고문헌

1. Yoon SJ. (1996). A literature riview about charicteristics of Korean rice cake by ingredients and preparation methods. *Korean J. Dietary Culture* **11,** no.1.
2. 윤숙자. (2002). 떡이 있는 풍경. *질시루*, 10-12.
3. Kim JH., Lee DH., Choi SY., Lee JS. (2002). Characterization of physiological functionalities in Korean traditional liquors, *Korean J. Food Sci. Technol*, 34(1), 118-122.
4. 박록담. (2003). 전통주. 대원사, 17-18
5. Jeong CH, kang ST, Joo OS, Lee SC, Shin YH, Cho SH, Choi SG and H대 HJ. (2009) Phenolic content, antioxidantt effect and acetylcholinesterase inhibitory activity of Korean commercial green, puer, oolong, and black teas. *Korean J. Food Preserv.* Vol.16, No.2, 230-237.
6. Yeo SG, Ahn CW, Lee YW, Lee TG, Park YH, Kim SB. (1995). Antioxidative effect of tea extracts from green tea, oolong tea and black tea. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 24(22), 299-304..
7. Cieslik E., Greda A., Adamus W. (2006). Contenttss of polyphenols in fruit and vegetables. *Food Chemistry,* 94, 135-142.
8. Tahara S. (2007). A journey of twenty-five years through the ecological biochemistry of flavonoids. *Biosci Bidtechnol Biochem* **71,** 1387-1404.
9. Harborne JB and Williams C (2000). Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*. **55,** 481-504.
10. Schijlen EG, de Vos RCH, van Tunen AJ, Bovy AG (2004). Modification of flavonoid bio synthesis in crop plants. *Phytochemistry.* **65,** 2631-2648.
11. Havsteen B. (2003). Flavonoids, a class of natural products of high pharmacological potency. *Biochem Pharmaco*. **32,** 1141-1148.
12. Hidalgo M., Sanchez-Moreno C., Pascual -Teresa S. (2010). Flavonoid-flavonoid interaction and its effect on their antioxidant activity. *Food Chemistry*, 121, 691-696.
13. 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.
14. Singleton, V.L., Orthofer, R., Lamuela, R.M. (1999). Analysis of tatal phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu Reagent. *A Method and Enzymology*. **299,** 152-178.
15. Choi Y., Yu KW., Han NS., Koh JH., Lee J. (2006). Antioxidant activities and antioxidant compounds of commercial red wines. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., 35(9), 1286-1290.
16. 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.

17. Ross JA., Kasum CM.(2002). Dietary flavonoids: bioavailability, metabolic effects, and safety, *Annu. Rev.Nutr*., 22, 19-34.
18. Xia J, Allenbrand B., Sun GY.(1998). Deitary supplementation of grape polyphenols and chronic ethanol administration of LDL oxidation and platelet function. *Life Sci.*, 68, 383-390.
19. Oh JH., Kim EH., Kim JL., Moon YI., Kang YH., Kang JS. (2004). Study on antioxidant potency of green tea by DPPH method. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.,* 33(7), 1079-1084.
20. 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.
21. Turkmen N., Sari F., Sedat Velioglu Y. (2006). Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin‐Ciocalteu methods. *Food Chemistry*, 99(4), 835-841
22. Shon MY., Kim SH., Nam SH., Park SK., Sung NJ. (20047). Antiioxidant activity of Korean freen and fermented tea extracts. J. *Life Science*, 14, 920-924.

국내 외식업체식품의 필수 다량 무기질 함량 실태조사 및 연구

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

보건연구기획팀

Survey on the Essential Major Mineral Contents of Restaurant Foods

Yong-Bae Park, Ki-Cheol Kim, Hong-Rae Jung, Jung-Boem Kim,
Dae-Hwan Kim, Suk-Ho Kang, Mi-Hye Yoon and Jong-Bok Lee

Health Research Planning Team

Abstract : The dietary lifestyle has been influenced by globalization and industrialization in Korea. According to the korean national health and nutrition examination survey, the consumption of restaurant foods has also increased. Nevertheless there has been minimal research regarding nutritive components in restaurant foods. In this study, 780 restaurant food samples were collected from six different local livelihoods in South Korea. The collected food samples were classified into 16 foods class depending on the recipe. The 4 mineral (Na, K, Ca, P) contents of restaurant foods were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometers (ICP-OES) after nitric acid digestion by microwave. Using the SPSS statistical package for statistics and analysis of variance was performed. Overall mineral contents of restaurant foods were not difference in the region. In restaurant foods, salted foods (2240.01 ± 599.26 mg/100 g) and braised foods (430.46 ± 333.01 mg/100 g) showed relatively high sodium and potassium contents. Highly detected calcium and phosphorus contents were 328.13 ± 498.81 mg/100 g and 264.71 ± 244.76 mg/100 g respectively in stir-fried foods. Cooked gruels presented the lowest sodium and phosphorus contents respectively (162.35 ± 17.09 mg/100 g and 28.19 ± 12.06 mg/100 g). Potassium and calcium were the lowest in the broth (54.16 ± 17.59 mg/100 g) and rice cake (12.66 ± 6.05 mg/100 g) respectively. Overall mineral contents of the side dishes were the best. However, when considering the intake of foods in the main-dishes that is absorbed into the body is more than the amount of side-dish. Thus the reducing policy of sodium will be needed in main dishes such as noodles, cooked rices and broth.

Key Words : restaurant food, mineral, sodium, potassium, calcium, phosphorus

요약 : 우리나라는 산업화에 따른 국민소득의 증가와 세계화로 인해 식생활 양식이 빠르게 변하고 있다. 국민건강영양조사 자료에 따르면 가계 외식 비율과 가공식품의 소비는 꾸준히 늘고 있다. 그러나 외식업체식품의 영양성이 중요하게 부각되고 있음에도 불구하고 아직까지 신뢰할 수 있는 분석방법에 의한 실제적인 영양조사는 이루어지지 않았다. 본 연구는 식품영양성분 DB망 구축을 위한 무기질 함량분석 구축사업으로 전국을 지리적, 문화적으로 유사한 6개의 광역생활권으로 분류한 후 지역별 외식업체 식품 780개의 샘플을 수거하여 분석하였다. 시료의 특성에 따라 주식, 부식, 간식으로 세분화하여 총 16개의 식품군으로 표시하였고 필수 다량 무기질 성분 중 나트륨, 칼륨, 칼슘, 인 4가지 성분을 분석하였다. SPSS 통계패키지를 활용하여 기술통계값과 one-way ANOVA분석을 수행하였다. 식품별 무기질 함량 분석 결과 떡류와 만두류, 삼각김밥이 통계적으로 유의한 차이를 보였으나 전체적인 외식업체식품의 무기질 함량(Na, K, Ca, P)은 지역별 차이는 없는 것으로 나타났다. 나트륨이 가장 높은 식품군은 절임류로 평균 2240.01 ± 599.26 mg./100 g, 칼륨은 조림류가 430.46 ± 333.01 mg/100 g, 칼슘과 인은 볶음류가 각각 328.13 ± 498.81 mg/100 g 및 264.71 ± 244.76 mg/100 g으로 나타났다. 나트륨이 가장 낮은 식품군은 죽류로 평균 162.35 ± 17.09 mg/100 g, 칼륨은 국류가 54.16 ± 17.59 mg/100 g, 칼슘은 떡류가 12.66 ± 6.05 mg/100 g, 인은 죽류가 28.19 ± 12.06 mg/100 g으로 함량이 낮았다. 식단에 따른 무기질 함량은 부식>간식>주식의 순이었으나 섭취량을 고려하면 주식으로 가장 많은 섭취가 일어나는 것으로 판단되고, 특히 주식 중 면류와 밥류, 국류를 통하여 나트륨을 많이 섭취하는 것으로 나타났다.

주제어 : 외식업체 식품, 무기질, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 인

1. 서 론

무기질은(mineral) 건강과 생명을 유지하는데 필수적인 영양성분으로 체액의 산염기 평형에 관여하고, 뼈와 치아의 주요 구성성분이며 신경자극 전달물질과 호르몬의 전구물질로(precursor) 사용되는 중요한 영양성분이다. 단일 원소자체가 영양성분으로 구성되어 있고 인체의 구성성분에 4%밖에 되지 않지만 생체 내에서 합성되지 못하기에 반드시 섭취를 통해 보충해야 하는 필수영양성분이며, 하루 100 mg이상 필요한 다량 무기질과(major mineral) 그 이하로 필요한 미량 무기질로(trace mineral) 구분된다[1]. 나트륨은(Sodium, Na) 체내 삼투압의 유지와 체액의 산과 알칼리 유지에 관여하는 필수 영양성분으로 소금의 형태로 섭취하게 된다. 그러나 필요량 이상으로 섭취하게 되면 세포 주위 수분이 증가하여 부종(edema)이 일어나고 순환혈액의 양이 증가하여 혈압이 상승되므로 고혈압(hypertension)을 유발시킨다[2,3]. 칼륨(Potassium, K)도 Na와 같이 체내 삼투압의 유지와 수분조절에 관여하며 Na와 K의 비율을 1에 가깝게 섭취하는 것이 세포 내 균형을 유지하여 건강에 유익하다고 보고되고 있다[4-7]. 칼슘은(calcium, Ca) 뼈와 치아를 형성하는 역할을 담당하며 결핍 시 골다공증(osteoporosis)과 발육장애를 일으킬 수 있고, 신부전환자는 다량으로 섭취 시 치명적인 위험을 초래할 수 있다. 인은 Vitamin D의 활성을 돕고 신경자극전도에 관여하고 부족 시 구루병(rickets)이나 골연화증을 일으키며 과잉섭취 시에도 특별한 부작용을 나타내지 않지만 Ca의 섭취를 방해하는 것으로 보고되고 있다. 따라서 무기질을 과잉되거나 부족하지 않도록 섭취 하는 것이 현대인의 건강에 매우 중요하다[1].

과거 생존을 위해 음식을 섭취하였지만 국민소득의 증가와 세계화로 인해 우리나라의 식생활 양식은 맛을 즐기고 건강을 증진하는 방향으로 변화하고 있다[8]. 이러한 사회적 변화에 따라 조리가 쉽고 간편한 가공식품들을 선호하며 식사시간을 단축할 수 있는 패스트푸드의 종류도 늘어나고 있다. 또한, 해외여행을 통한 외국 음식의 경험도 증가하여 이를 제공하는 국내 외식업체도 증가하고 있다[9]. 통계청과 2007년 국민건강영양조사 자료에 따르면 전체 식품산업 중 외식산업이 차지하는 비율은 꾸준히 증가하고 있으며, 월평균소득에서 외식이 차지하는 비율이 과거에 비해 매우 높은 것으로 조사되고 있어 외식산업과 외식업체 식품이 우리나라 식생활에 중요 부분을 차지하고 있다고 할 수 있다[10]. 따라서 건강한 식생활을 유지하고 질병을 예방하기 위하여 현대인에게 균형 잡힌 영양소를 섭취할 수 있도록 외식업체 식품의 정확한 영양정보가 매우 필요하다. 그러나 현재까지의 연구를 살펴보면 대부분의 외식업체 식품의 영양정보는 식품성분표를 기초로 추정한 산출 값을 표시하고 있으며[11-15], 실측조사는 Kwon 등[16] 외식업체 식품의 일부 영양소 분석에 국한되는 등 필수 다량 무기질 성분에 관한 실측조사[17] 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구는 우리나라 최초로 전국 외식업체 식품의 필수 다량 무기질 성분을 실측분석하여 소비자에게 식품선택에 대한 올바른 정보를 제공하고 국가영양정책 자료로 활용되어 국민 건강 증진에 기여하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 대상시료

본 연구에 사용한 실험재료는 2009년 2월부터 2010년 12월까지 전국의 외식업체에서 식품시료를 수거하여 분석하였다. 시료는 국민다소비 식품 130개를 조사하여 선정하였고 전국을 인구와 권역별 기준으로 강원도, 경기도, 경상도, 서울, 전라도, 충청도의 6개 권역으로 나누어 총 780개의 시료를 대상으로 하였다. 하나의 권역은 그 지역의 대표성을 확보하기 위해 12곳의 서로 다른 외식업체식품을 수거하여 동일량을 취해 하나의 시료로 섞어 균질

화(homoginization) 작업을 하였다. 분석의 연속성을 확보하기 위해 같은 제품번호가 동일한 분유를 구입하여 품질관리시료로 사용하였다.

2.2 시료의 전처리

시료의 전처리는 Fig. 1과 같이 질산을 이용한 습식 산분해 방법을 이용하였다. 시료 1 g을 취하여 분해를 촉진하기 위해 질산과 과산화수소의 비율을 5:3으로 섞어 마이크로웨이브(ETHO PLUS, Milestone, Bergamo, Italy) 장치에서 Table 1의 조건으로 분해를 하였다. 시료의 희석은 1차로 500배 희석하여 사용하였고 분석 후 검량선의 범위에서 벗어나거나 미량으로 검출이 되지 않을 경우 각각의 성분별로 다시 희석하여 분석하였다.

Table 1. Instrumental condition for microwave digestion

Time (min)	Power (%)	Temp. (℃)
5	500	100
10	0	80
20	500	180
30	500	180

2.3 시약 및 표준용액

습식분해에 사용된 시약은 질산(Dongwoo Fine Chem., Seoul, Korea)과 과산화수소(Wako, Osaka, Japan)를 사용하였으며 물은 초순수제조기(Nanopure Diamond, Barnstead, Ihoa, USA)로 3차 증류수를 제조하여 사용하였다.

분석에 사용한 표준용액은 AccuTrace™ Reference Standard(AccuStandard Inc., New haven, Connecticut, USA)를 사용하였다. 1000 μg/mL의 표준원액을 취하여 0.5N 질산으로 희석하였다. 나트륨, 칼륨, 칼슘, 인의 표준용액

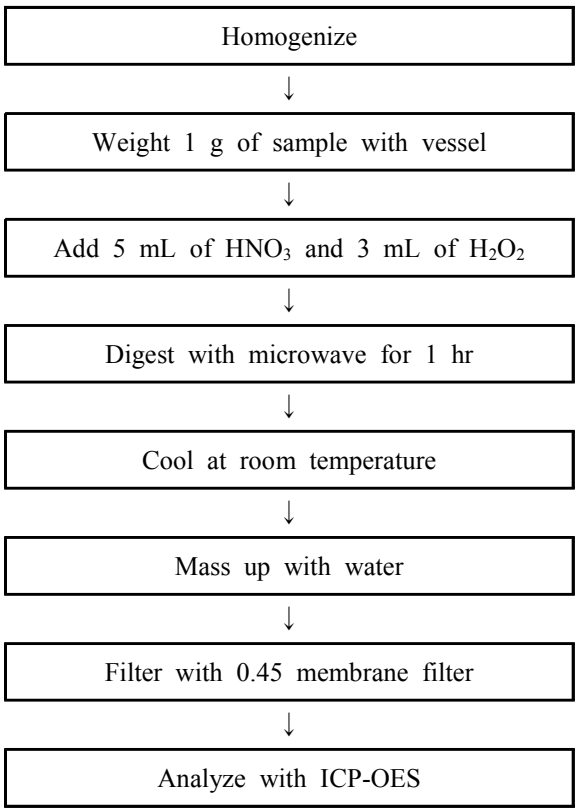


Fig. 1. The procedure of preparation to measuring mineral contents for ICP-OES.

희석시 최종농도가 20 μg/mL, 10 μg/mL, 5 μg/mL, 2 μg/mL, 1 μg/mL가 되도록 하였다. 공시료(Blank)는 0.5N 질산 희석액을 제조하여 사용하였고 실험에 사용한 모든 표준용액은 갈색Polypropylene병에 보관하고 실험 시 분주하여 사용하였다.

2.4 시료의 분석

시료는 ICP-OES(Optima 5300DV, Perkin Elmer, Waltham, USA)를 사용하여 Table 2의 조건으로 분석하였다. 칼륨을 제외한 나트륨, 칼슘, 인은 분석 시 두 개의 파장을 이용하여 분석하였고, 각각의 파장에서 분석한 결과값을 비교하여 편차가 10%이상 차이가 날 경우 재분석하였다. 공시료부터 낮은 농도에서 높은 농도로 검량선을 작성하였고 시료 25건 마다

표준용액과 품질관리시료를 이용하여 농도의 차가 10%이상 나거나 검량선의 r^2값이 0.999미만이면 재분석하였다. 품질관리시료를 일반시료와 동일하게 전처리와 분석을 수행하여 결과값이 10%이상 차이를 보이면 함께 처리하였던 시료의 전처리와 분석을 다시 수행하였다.

Table 2. Analysis condition for ICP-OES

Instrument	Perkin Elmer optima 5300DV			
RF Power	1400 Watt			
Aux. gas	1.5 L/min as Argon			
Neb. gas	0.65 L/min as Argon			
Wavelength (nm)	Na	K	Ca	P
	589.59	766.49	317.93	213.61
	330.23	-	396.84	214.91

2.5 식품군의 분류

식품군의 분류는 영양평가프로그램인 Can Pro 3.0의 음식군 분류표를 참고하여 16개의 항목으로 분류하였고, 다시 주식과 부식, 간식으로 나눠 Table 4와 같이 총 19개의 항목으로 분류하였다.

2.6 통계처리

본 연구에 사용한 모든 통계자료는 SPSS package program 17.0을 사용하였다. 집단 간 평균치 분석은 95% 신뢰수준에서 one-way ANOVA방법으로 실시하였다. 평균값들 간의 유의성 차이는($p<0.05$) Duncan's multiple comparison test로 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조사대상의 일반사항

본 연구에서 조사한 외식업체 식품은 총 780개로 국민건강영양조사 자료를 기초로 하여 130개의 다소비 식품을 선정하였고 전국을 지리적, 문화적으로 유사한 6개의 광역생활권으로(강원도, 경기도, 경상도, 서울, 전라도, 충청도) 분류하여 시료을 수거하였으며 각 지역은 시료의 대표성을 확보하기 위해 Table 3과 같이 세 개의 시(또는 구)를 선정하여 한 개의 시(또는 구)마다 네 개의 시료를 수거, 균질화한 다음 서로 섞은 후 다른 시(또는 구)에서 동일하게 처리한 균질화 시료들과 섞어 최종한 지역의 대표 시료로 선정하였다.

Table 3. Restaurant foods collected by region and city

Region	City - 1	City - 2	City - 3
Gangwon	Chuncheon-si	Gangneung-si	Wonju-si
Gyeonggi	Uijeongbu-si	Incheon-si	Suwon-si
Gyeongsang	Daegu-si	Pohang-si, Ulsan-si	Busan-si
Seoul	Jongno-gu	Yeongdeungpo-gu	Gangnam-gu
Jeolla	Jeonju-si	Gwangju-si	Mokpo-si
Chungcheong	Cheonan-si	Chungju-si	Daejeon-si

시료의 특성과 제공되는 식사의 형태에 따라 다시 주식(main dishes)과 부식(side dishes), 간식(dessert)으로 세분화하여 총 19개의 식품군으로 표시하였다. 주식으로 분류한 시료는 한 끼 식사에서 주로 섭취하는 식품을 주식으로 정하였고, 주식 섭취 시 부수적으로 섭취하는 음식을 부식으로 정하였다. 간식은 끼니와 끼니 사이에 섭취하는 식품으로 주식과 부식으로 섭취하지 않는 단독 식품으로 정하였다.

주식은 국류, 죽류, 밥류, 면류로 분류하였고 Table 4와 같이 지역별로 동일한 개수를 수거하여 300개의 식품으로 하였다. 부식은 조림류, 국 및 탕류, 튀김류, 김치류, 구이류, 절임류, 무침류, 찌개류, 볶음류에 속한 324개의 식품을, 간식은 빵류, 만두류, 떡류, 구이류, 찜류, 볶음류에 속한 156개의 식품을 수거하여 분류하였다. 지역별로는 주식 50건, 부식 54건, 간식 26건씩 수거하여 총 130개의 시료를 수거하여 분석하였다.

Table 4. Classification of restaurant foods collected from national wide

	Food class	Gangwon	Gyeonggi	Gyeongsang	Seoul	Jeolla	Chungcheong
Main dishes (300)	Broth(18)[1)]	3	3	3	3	3	3
	Cooked gruels(36)	6	6	6	6	6	6
	Cooked rices(156)	26	26	26	26	26	26
	Noodles(90)	15	15	15	15	15	15
Side dishes (324)	Braised foods(12)	2	2	2	2	2	2
	Broth and hot soup(78)	13	13	13	13	13	13
	Fried foods(42)	7	7	7	7	7	7
	Kimchies(48)	8	8	8	8	8	8
	Roasted foods(6)	1	1	1	1	1	1
	Salted foods(24)	4	4	4	4	4	4
	Seasonsed vegetables(30)	5	5	5	5	5	5
	Stews(30)	5	5	5	5	5	5
	Stir-fried foods(54)	9	9	9	9	9	9
Desserts (156)	Breads(48)	8	8	8	8	8	8
	Dumplings(18)	3	3	3	3	3	3
	Rice cakes(66)	11	11	11	11	11	11
	Roasted foods(6)	1	1	1	1	1	1
	Steamed foods(12)	2	2	2	2	2	2
	Stir-fried foods(6)	1	1	1	1	1	1
Total(780)		130	130	130	130	130	130

[1)] The number of samples.

3.2 외식업체 식품의 지역별 무기질 함량

외식업체에서 수거한 식품 시료는 필수 다량 무기질 성분 중 Na, K, Ca, P 4가지 성분을 분석하였으며, 100 g 당 들어있는 mg 양으로 환산하여 Table 5와 같이 나타내었다. 나트륨의 평균 함량은 주식 296.94 ± 90.37 mg/100 g, 부식 655.55 ± 597.47 mg/100 g, 간식 347.43 ± 86.81 mg/100 g으로 각 지역별 평균값과 크게 차이가 나지는 않았다(p<0.05). 칼륨의 평균 함량은 주식 90.55 ± 38.84 mg/100 g, 부식 187.53 ± 135.84 mg/100 g, 간식 110.32 ± 63.85 mg/100 g이었고 칼슘의 평균 함량은 주식 19.45 ± 10.36 mg/100 g, 부식 92.84 ± 231.62 mg/100 g, 간식 24.16 ± 13.67 mg/100 g 이었다. 인의 평균 함량은 주식 48.37 ± 21.05

Table 5. The mineral contents of restaurant foods divided by region

(unit : mg/100g)

Dishes	Region	Sodium(Na)	Potassium(K)	Calcium(Ca)	Phosphorus(P)
Main dishes (300)	Gangwon(50)[1)]	292.09±87.26[2)]	92.78±41.93	18.84±10.33	50.15±22.98
	Gyeonggi(50)	296.62±87.93	88.84±38.25	21.08±11.93	48.36±20.42
	Gyeongsang(50)	300.37±88.67	91.28±38.33	19.93±8.45	48.17±20.53
	Seoul(50)	287.95±89.58	91.34±43.22	18.96±10.76	48.22±21.80
	Jeolla(50)	291.59±87.30	86.88±34.56	17.79±10.39	46.83±19.18
	Chungcheong(50)	312.99±98.72	92.16±35.70	20.08±9.65	48.50±21.04
Side dishes (324)	Gangwon(54)	661.78±591.21	188.33±137.80	95.01±242.12	108.11±143.88
	Gyeonggi(54)	642.32±569.68	179.64±131.76	90.97±227.70	102.90±131.47
	Gyeongsang(54)	644.33±540.82	187.37±136.43	90.73±230.55	101.71±133.02
	Seoul(54)	680.38±648.32	189.47±142.95	95.30±236.55	110.72±146.78
	Jeolla(54)	632.28±589.09	187.80±132.76	95.19±245.39	107.04±134.54
	Chungcheong(54)	672.19±637.28	192.58±132.63	89.82±205.06	101.25±120.28
Desserts (156)	Gangwon(26)	339.32±86.94	112.53±63.30	21.71±12.76	77.91±39.82
	Gyeonggi(26)	351.64±99.91	110.54±66.65	24.46±12.29	77.54±39.58
	Gyeongsang(26)	357.64±74.88	108.22±64.70	23.85±11.87	76.03±37.02
	Seoul(26)	335.14±80.95	112.42±63.42	25.89±15.40	75.79±37.47
	Jeolla(26)	341.56±85.87	104.27±56.23	22.85±12.62	76.52±35.60
	Chungcheong(26)	359.31±87.34	113.94±67.69	26.19±15.98	79.04±42.94

[1)] The number of samples.

[2)] The values are Mean±SD.

mg/100 g, 부식 105.29 ± 135.32 mg/100 g, 간식 77.14 ± 38.83 mg/100 g으로 지역별 평균값과 차이를 나타내지는 않았다(p<0.05). 무기질 함량의 지역별 차이를 통계적으로 분석하기 위해 분석값이 정규분포를(normal distribution) 따르는지 아닌지를 p-p도표를 통해 먼저 확인하였다. 분석한 무기질 성분 모두 Fig. 2와 같이 정규분포를 따르므로 지역별 비교를 위해 one-way ANOVA 방법을 수행하였다. 통계적 분석결과 역시 주식, 부식, 간식에서 각 무기질 함량의 차이를 발견할 수 없었다. 이는 일반적으로 생각하는 지역별 음식문화의 차이가 외식업체식품의 무기영양성분에서는 크게 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 다만 음식의 세부종류별, 지역별 분석을 수행하였을 경우 Table 6과 같이 떡과 만두, 삼각김밥의 나트륨 함량은 지역별로 차이를 보였다. 떡은 강원도 지역이 257.66 ± 28.55 mg/100 g을 나타냈고

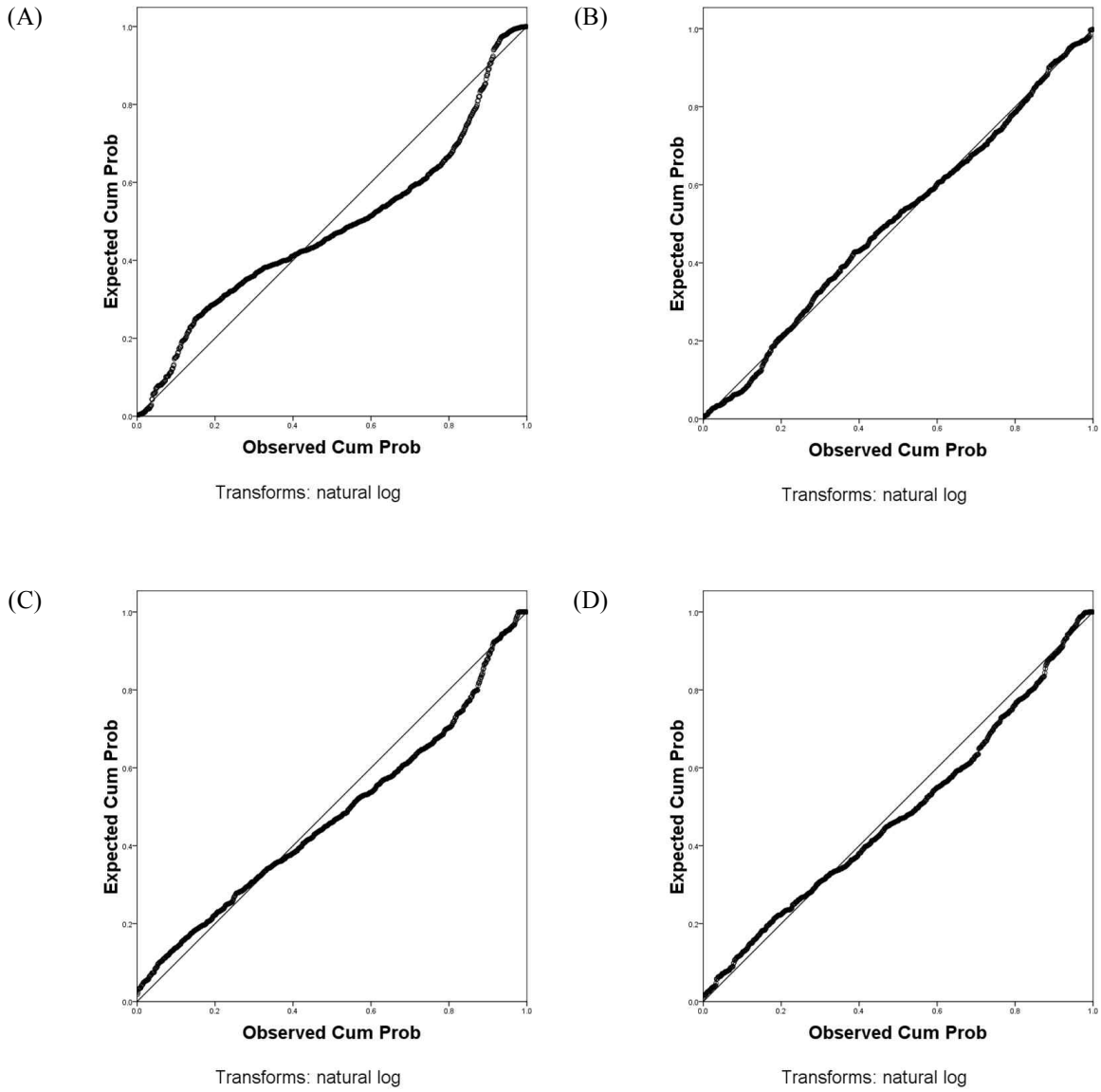


Fig. 2. Normal P-P Plot of mineral contents. (A)Sodium (B)Potassium (C)Calcium (D)Phosphorus.

경상도는 293.96 ± 32.11 mg/100 g을 나타내서 지역간 통계적으로 유의한 차이를 보였다 (p<0.05). 만두의 경우에도 전라도는 317.54 ± 29.39 mg/100 g을 나타냈고 경기도는 402.15 ± 43.57 mg/100 g을 나타내 지역간 통계적 차이를 보였다(p<0.05). 삼각김밥의 경우 경상도 지역이 403.06 ± 30.38 mg/100 g으로 평균값보다 매우 높게 나타나 지역간 차이가 있음을 나타냈다(p<0.05). 칼륨과 칼슘, 인의 경우는 세부 종류별 분석에서도 지역별 차이가 없었다. 이는 외식업체 식품에서 무기질성분의 차이는 원재료(raw material)에서 기인한 것 보다는 각 지역의 식문화에 따른 기호와 관련이 깊고, 나트륨의 첨가로 인한 영향이 큰 것으로 판단된다. 주식과 부식, 간식의 비교에서 나타나지 않았던 차이가 식품종류별 세부분석에서 나타나는 것으로 보아 일부식품에서는 지역별 식문화가(dietary life) 반영되는 것으로 보이나 전체적인 외식업체식품의 무기질 함량은 지역별 큰 차이는 없는 것으로 판단된다.

Table 6. The regional differences of sodium contents in restaurant foods

(unit : mg/100g)

Region	Rice cake(66)[1]		Dumpling(18)		Triangle gimbap(18)	
	Mean±SD	F-value	Mean±SD	F-value	Mean±SD	F-value
Gangwon	257.66±28.55[2)a3)]		372.40±21.02^{cd}		296.55±25.78^{e}	
Gyeonggi	260.48±34.89^{ab}		402.15±43.57^{d}		326.57±34.48^{ef}	
Gyeongsang	293.96±32.11^{b}		339.70±13.43^{cd}		403.06±30.38^{f}	
		1.596		2.139		2.811
Seoul	260.03±40.08^{ab}		376.52±10.44^{cd}		319.53±32.33^{e}	
Jeolla	272.09±38.73^{ab}		317.54±29.39^{c}		283.43±30.79^{e}	
Chungcheong	278.31±35.54^{ab}		385.92±44.70^{cd}		337.64±52.18^{ef}	
Total	270.42±37.46		365.71±41.60		327.80±52.07	

[1)] The number of samples.

[2)] The values are Mean±SD.

[3)] Different character on the shoulder means statistically different group by Duncan's multiple range test(p<0.05).

3.3 외식업체 식품의 음식군별 무기질 함량

전국 외식업체에서 수거한 시료의 식품군별 무기질 함량 결과는 Table 7과 같다. 나트륨의 함량이 가장 높은 식품군은 부식의 절임류로 평균 2240.01 ± 599.26 mg/100 g으로 나타났으며, 조림류 867.40 ± 214.39 mg/100 g, 볶음류 825.61 ± 537.03 mg/100 g순으로 높게 나타났다. 반면 나트륨이 가장 낮은 식품군은 죽류로 162.35 ± 17.09 mg/100 g으로 나타났고 국 및 탕류, 떡류순으로 나타났다. 그러나 일반적인 섭취량을 고려해본다면 외식업체 식품의 주식에서 나타나는 나트륨의 함량도 높은 수준임을 알 수 있다. 가장 낮은 죽류의 경우 600 g만 섭취하여도 우리나라 성인 1일 섭취권장량(Dietary Reference Intakes, DRI) 2000 mg/day의 절반 가량을 섭취하게 된다. 따라서 외식업체 식품의 나트륨 함량을 전반적으로 저감화 하여야 할 것으로 판단된다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 절임류와 무침류, 볶음류의 상자와 막대가 길게 늘어진 것으로 범위와(range) 편차가(deviation) 넓은 것을 알 수 있다. 오히려 지역별 차이가 있는 떡류와 만두류, 밥류에서는 편차 없이 평균에 근접한 모습을 보이고 있다. 지역별 차이가 없는 다른 분류에서 다양한 함량과 편차를 보이는 것은 같은 식품군에서도 조리법에 따른 양념의 첨가와 농도에 따라 다른 결과를 보이는 것으로 생각된다. 절임류의

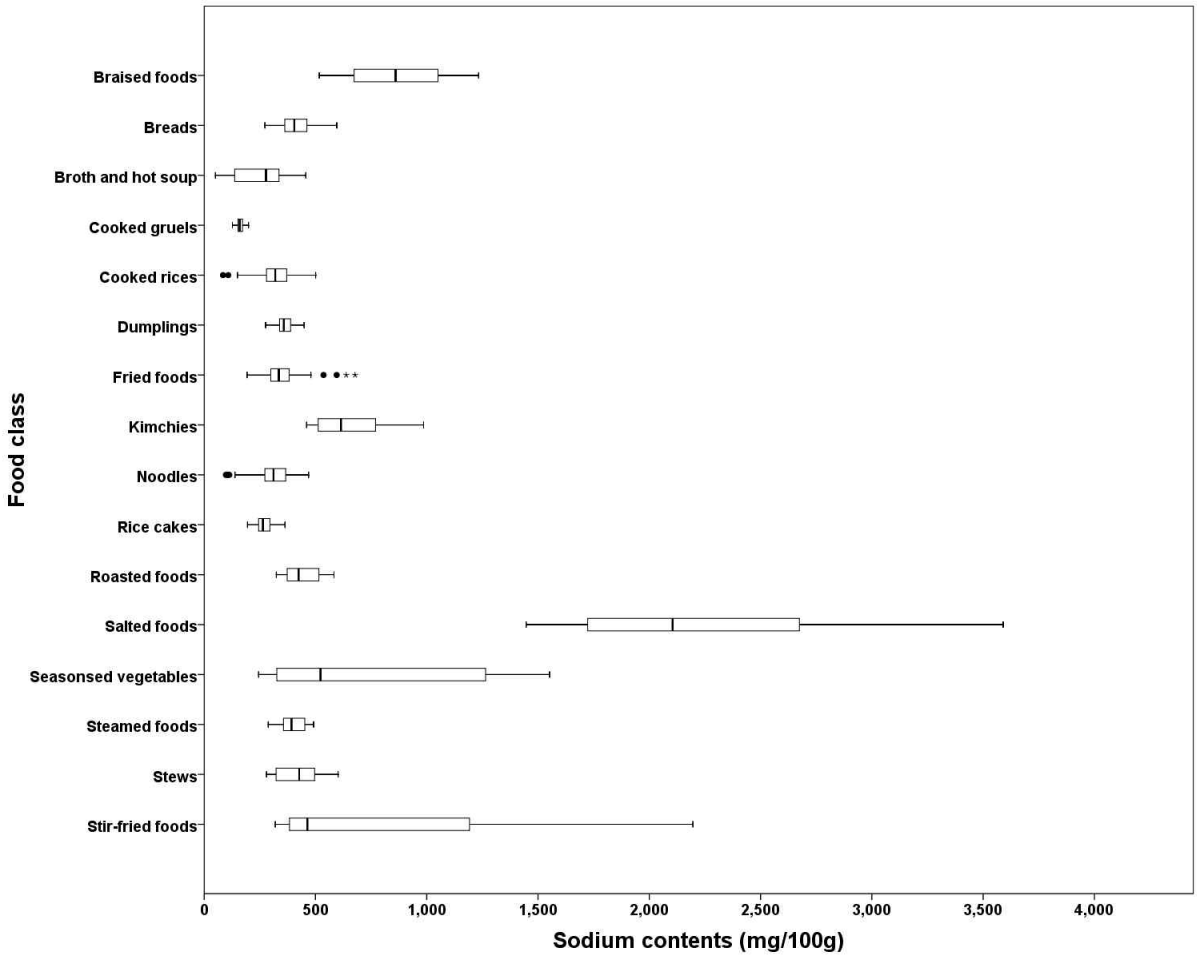


Fig. 3. Box plot of sodium contents in restaurant foods.

경우 나트륨 이외의 다른 무기질 함량은 편차가 적은 것으로 보아 염장(salt) 시 소금의 사용이 지나치게 많았던 것으로 의심된다. 나트륨의 경우 식품군에 따라 분류하는 것이 일부 식품군의 경우 적합하지 않아 좀 더 세분화한 분류로 나누는 것이 필요하다고 판단된다.

Table 7에서 나타낸 바와 같이 칼륨의 함량이 가장 높게 나타난 식품군은 조림류로 430.46 ± 333.01 mg/100 g으로 나타났고, 김치류 288.84 ± 104.09 mg/100 g, 구이류 277.32 ± 11.82 mg/100 g순으로 높게 나타났다. 반면 칼륨이 가장 낮은 식품군은 국류로 54.16 ± 17.59 mg/100 g, 죽류 74.28 ± 50.44 mg/100 g, 떡류 74.80 ± 63.27 mg/100 g순으로 나타났다. 절임류는 칼륨의 함량이 170.15 ± 38.12 mg/100 g으로 Na/K 비율을 환산할 경우 13.52로 식품군 중 가장 높았다. 이는 Na/K의 섭취비율을 1에 가깝게 섭취하는 것이 좋다는 연구결과로[4-7] 미뤄보면 상당히 높은 수치이다. 따라서 절임류의 섭취는 줄이고 나트륨의 함량은 낮출 수 있는 저염식 절임방법을 도입하여야 할 것으로 판단된다. Fig. 4를 보면 칼륨은 조림류와 김치류, 볶음류가 다양한 함량을 보이고 있고, 다른 식품군은 비교적 적은 편차를 보이고 있다. 상자도표상에서 나트륨 함량과 다른 양상을 보이고 있지만 칼륨 역시 좀 더 세분화한 분류로 나눈다면 함량의 차이와 편차를 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

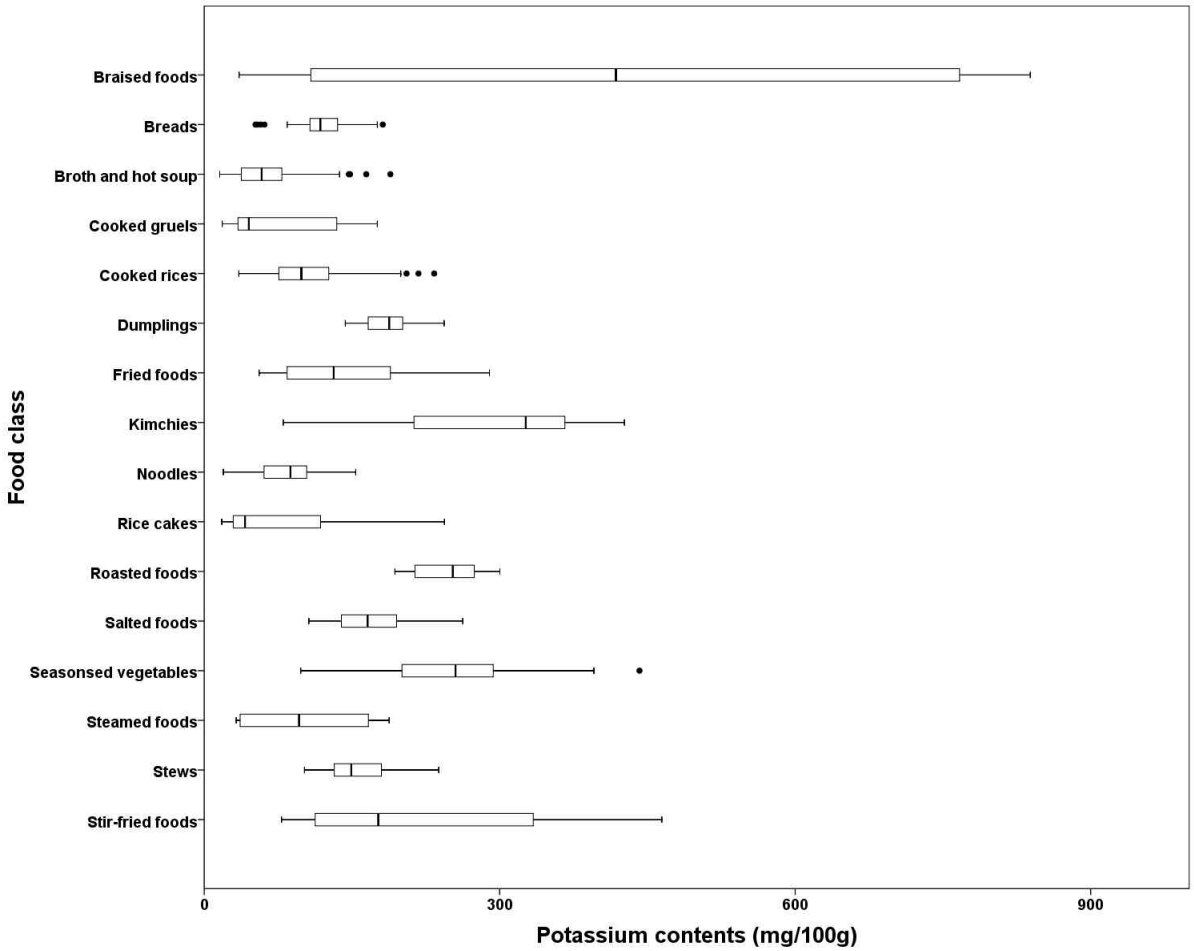


Fig. 4. Box plot of potassium contents in restaurant foods.

Table 7에 나타난 바와 같이 칼슘의 평균 함량은 볶음류에서 328.13 ± 498.81 mg/100 g으로 가장 높게 나타났다. 그 다음으로 부식의 구이류와 조림류, 김치류가 높게 나타났다. 그러나 같은 볶음류에서도 멸치와 건새우 볶음은 칼슘 함량이 900 mg/100 g이 넘고, 고기 볶음은 20 mg/100 g이하의 함량을 나타내는 등 다양한 편차를 보였다(Fig. 5). 김치의 경우, 칼슘 함량이 4번째로 높은 식품군으로 분류되었는데, 이는 김치에 첨가된 젓갈의 영향으로 파악된다. 나트륨과 칼륨은 소금과 같이 정제된 형태로 첨가되어지는 경우가 많으나, 칼슘의 함량은 대체로 원재료(raw material)에서 기인하는 것으로 보인다. 특히 건새우나 멸치가 포함된 음식은 칼슘의 함량이 높았고 쌀과 고기로만 구성된 식품은 칼슘의 함량이 낮게 나타났다. 골다공증이나 칼슘의 결핍이 우려되는 경우 건새우와 멸치가 포함된 식품군을 섭취하는 것이 도움이 될 것이라 생각된다. 칼슘의 함량이 가장 낮게 나타난 것은 떡류로 평균 12.66 ± 6.05 mg/100 g이었다. 주재료인 쌀에 칼슘이 많이 포함되지 않아 떡류와 죽류, 밥류에서 칼슘 함량이 낮게 나타났다.

Table 7에 나타난 것처럼 인의 함량 역시 칼슘의 결과와 동일하게 볶음류에서 264.71 ± 244.76 mg/100 g으로 가장 높았고, 부식의 구이류가 254.22 ± 31.13 mg/100 g, 간식의 구이류가 175.43 ± 11.74 mg/100 g, 조림류가

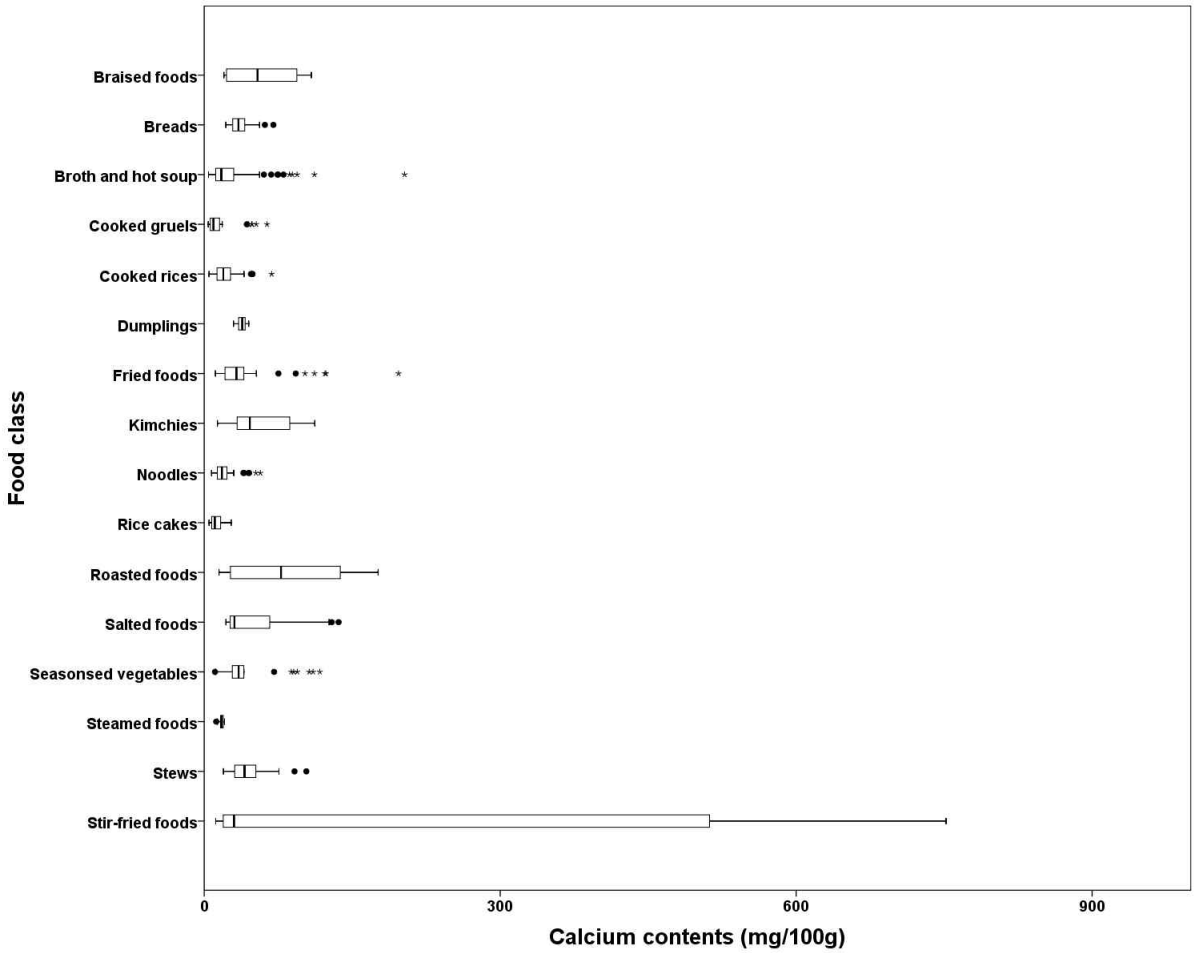


Fig. 5. Box plot of calcium contents in restaurant foods.

161.38 ± 135.59 mg/100 g순으로 높게 나타났다. 인의 함량이 낮은 식품군은 죽류가 28.19 ± 12.06 mg/100 g으로 가장 낮게 나타났고 국류와 절임류의 순으로 나타났다. 과량의 인이 칼슘의 섭취를 방해한다는 연구결과로 볼때[1] 주식, 부식, 간식으로 나눈 19개의 식품군 중 평균 함량이 칼슘보다 낮은 볶음류, 김치류, 절임류가 인의 섭취와 칼슘의 섭취를 동시에 할 수 있는 식품군으로 판단되고 그 중에서도 볶음류가 칼슘과 인의 평균 함량이 높아 효율적인 섭취를 할 수 있을 것으로 기대된다. Fig. 6을 보면 인의 편차는 볶음류와 조림류에서 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 조림류의 경우 콩자반조림이나 연근조림에서 인 함량의 차이가 나타났는데, 칼슘과 같이 원재료에 따른 차이로 판단된다. 조리법별 분류와 원재료에 따른 구분으로 세분화 한다면 편차를 줄여 평균값에 대한 신뢰도를 높일 수 있을 것으로 사료된다.

100 g 당 들어있는 무기질 함량 비율(Fig. 7)을 보면, 구이류와 조림류의 구성 비율이 가장 잘 균형을 이루고 있었고, 절임류에서 가장 불균형한 것으로 나타났다. 절임류가 소금을 많이 첨가하여 저장성을 높여 오래 보관할 수 있지만 상대적으로 다른 영양성분이 낮아 제철음식에 비해 무기영양성분이 떨어짐을 알 수 있다. Fig. 7에 나타난 비율을 보면 주식과 부식, 간식의 차이 없이 식품군별 나트륨 함량

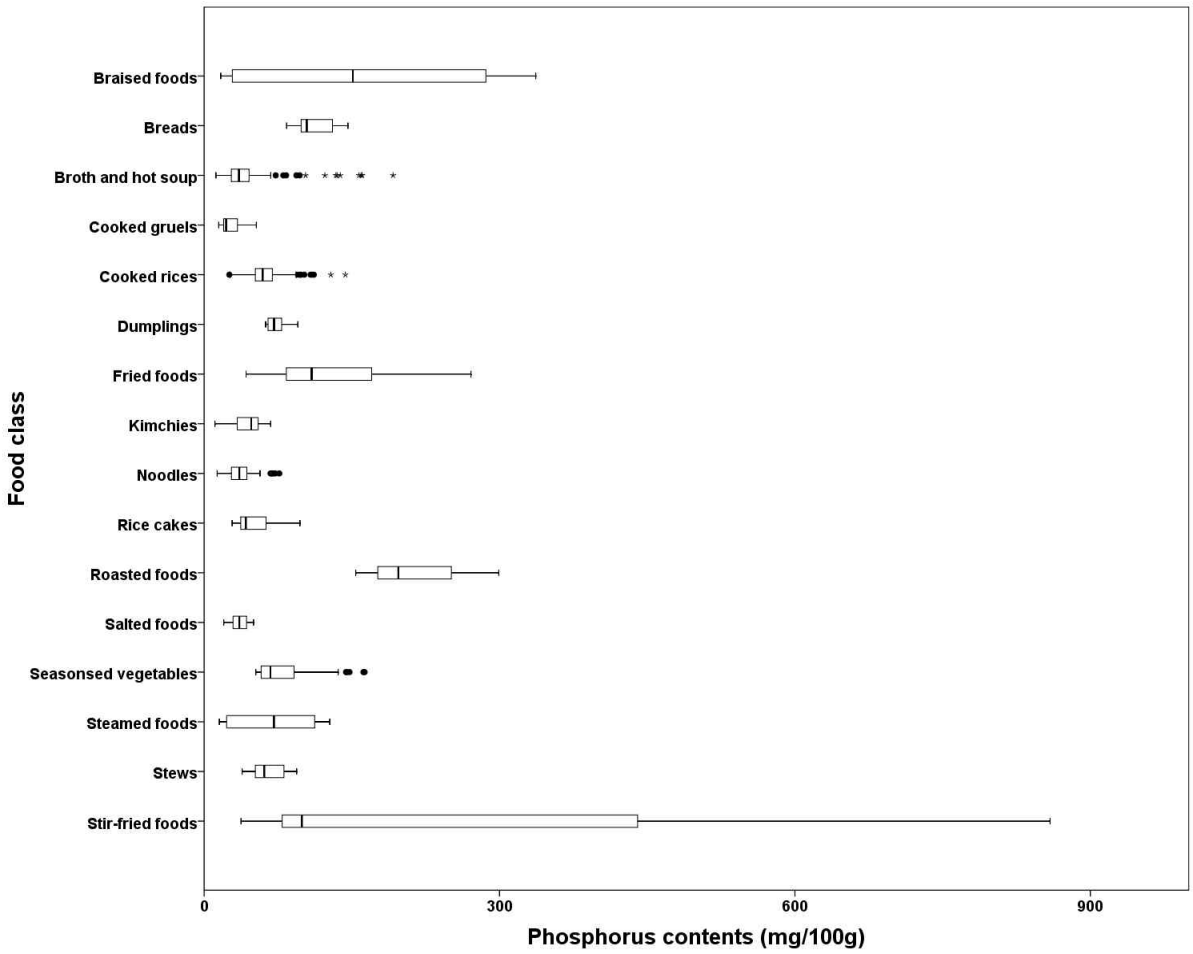


Fig. 6. Box plot of phosphorus contents in restaurant foods.

비가 높은 것을 알 수 있다. 평균 나트륨 함량은 부식과 간식에서 높게 나타났으나 일반인의 실제 섭취량을 고려해보면 주식에서 더 많은 나트륨을 섭취함을 알 수 있다.

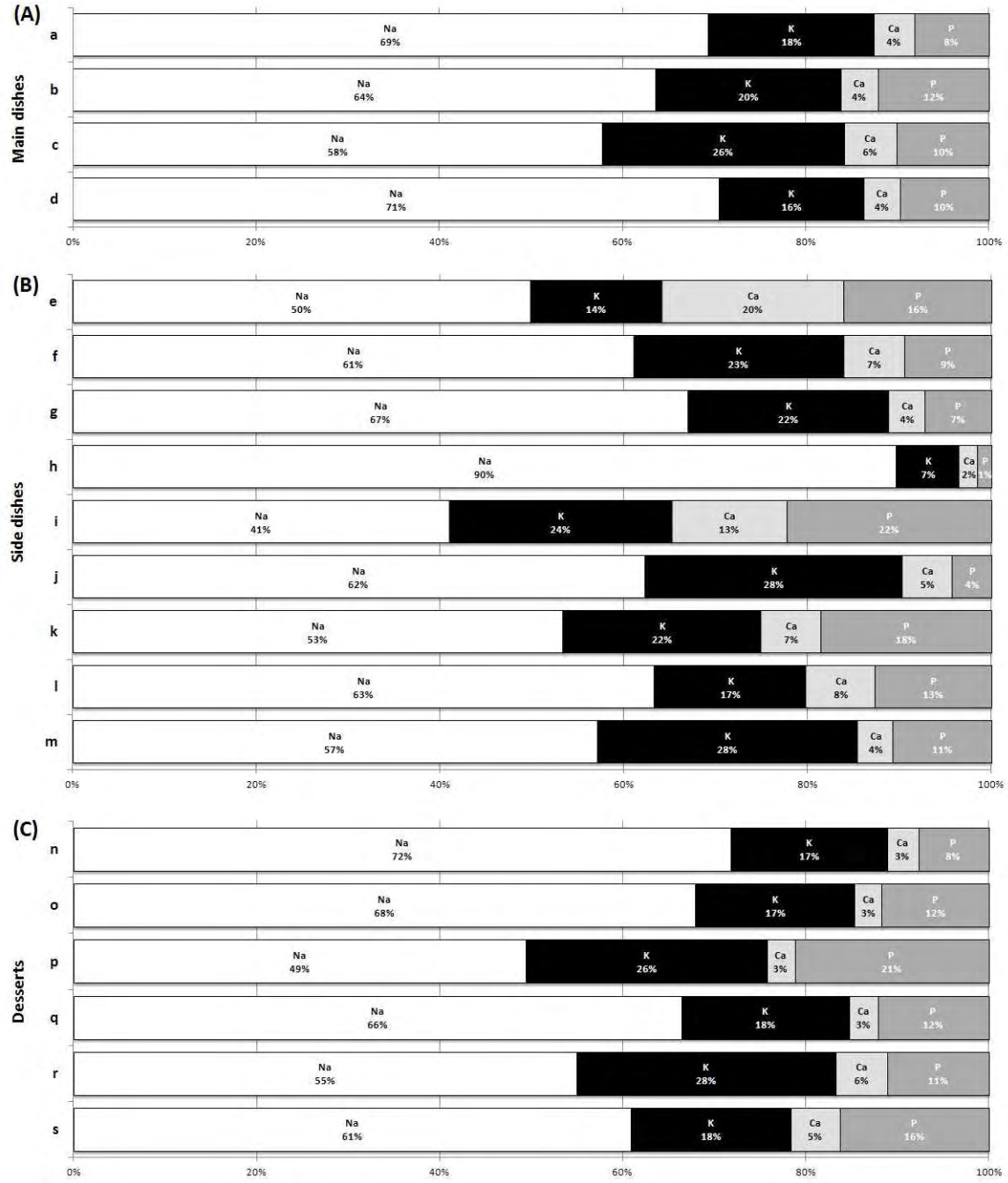


Fig. 7. Comparison of mineral contents ratio based on food classification. (A) a: Noodles, b: Cooked rices, c: Cooked gruels and d: Broth. (B) e: Stir-fried foods, f: Stews, g: Seasonsed vegetables, h: Salted foods, i: Roasted foods, j: Kimchies, k: Fried foods, l: Broth and hot soup and m: Braised foods. (C) n: Stir-fried foods, o: Steamed foods, p: Roasted foods, q: Rice cakes, r: Dumplings and s: Breads.

Table 7. The mineral contents of restaurant foods divided by food class

(unit : mg/100g)

Food class	Sodium(Na)	Potassium(K)	Calcium(Ca)	Phosphorus(P)
Main dishes(300)[1)]	296.94±90.37[2)]	90.55±38.84	19.45±10.36	48.37±21.05
Broth(18)	241.36±102.66[ab3)]	54.16±17.59[h]	13.54±4.28[r]	33.09±5.25[tu]
Cooked gruels(36)	162.35±17.09[a]	74.28±50.44[h]	16.04±15.91[r]	28.19±12.06[t]
Cooked rices(156)	325.13±71.72[bcd]	103.58±37.02[hij]	20.74±9.44[r]	61.61±18.51[tu]
Noodles(90)	313.02±81.14[bcd]	81.74±28.84[hi]	19.75±9.16[r]	36.57±12.91[t]
Side dishes(324)	655.55±597.47	187.53±135.84	92.84±231.62	105.29±135.32
Braised foods(12)	867.40±214.39[f]	430.46±333.01[q]	59.06±36.47[r]	161.38±135.59[x]
Broth and hot soup(78)	251.06±117.78[ab]	65.50±34.84[h]	29.94±30.33[r]	49.77±38.96[tu]
Fried foods(42)	351.72±107.63[bcd]	141.97±64.23[jkl]	43.08±37.78[r]	121.76±56.43[w]
Kimchies(48)	642.94±142.39[e]	288.84±104.09[p]	56.06±30.40[r]	43.55±15.77[tu]
Roasted foods(6)	469.76±96.26[d]	277.32±11.82[o]	143.60±21.12[r]	254.22±31.13[y]
Salted foods(24)	2240.01±599.26[g]	170.15±38.24[lm]	51.56±40.48[r]	35.69±9.01[t]
Seasonsed vegetables(30)	766.18±477.44[f]	249.11±91.37[o]	45.04±30.33[r]	82.23±35.46[uvw]
Stews(30)	420.84±91.55[d]	157.58±34.54[klm]	45.54±19.50[r]	64.88±16.80[tu]
Stir-fried foods(54)	825.61±537.03[f]	235.38±119.26[no]	328.13±498.81[s]	264.71±244.76[y]
Desserts(156)	347.43±86.81	110.32±63.85	24.16±13.67	77.14±38.83
Breads(48)	415.63±75.82[d]	119.52±27.92[ijk]	36.80±10.65[r]	110.77±18.18[vw]
Dumplings(18)	365.71±41.60[bcd]	188.26±27.03[mn]	37.99±4.39[r]	73.28±9.43[tuv]
Rice cakes(66)	270.42±37.46[abc]	74.80±63.27[h]	12.66±6.05[r]	49.20±18.26[tu]
Roasted foods(6)	409.87±52.74[d]	218.09±15.57[o]	25.25±7.58[r]	175.43±11.74[y]
Steamed foods(12)	400.05±57.81[cd]	102.59±65.49[hij]	17.41±2.45[r]	68.68±44.58[tuv]
Stir-fried foods(6)	426.54±26.55[f]	101.30±11.62[no]	20.33±3.12[s]	45.58±5.47[y]
Total	456.00±426.09	134.79±105.30	50.87±153.68	77.77±93.41

[1)] The number of samples.

[2)] The values are Mean±SD.

[3)] Different character on the shoulder means statistically different group by Duncan's multiple range test(p<0.05).

4. 결 론

본 연구는 2009년 2월부터 2010년 12월까지 인구와 권역별 기준으로 전국을 강원도, 경기도, 경상도, 서울, 전라도, 충청도의 6개로 나누고 각 지역별로 시료를 수거하여 총 780개의 시료를 분석한 결과이다. 하나의 권역은 그 지역의 대표성을 확보하기 위해 12곳의 서로 다른 외식업체식품을 수거하여 동일량을 취해 하나의 시료로 섞어 균질화(homoginization) 작업을 수행하여 시료의 대표성을 확보하였다.

시료의 전처리와 분석은 질산으로 습식분해 후 ICP-OES를 사용하여 분석하였고 직선성, 회수율, 품질관리시료 등을 사용하여 분석의 신뢰성을 확보하였다.

Na 평균 함량은 주식 296.94 ± 90.37 mg/100 g, 부식 655.55 ± 597.47 mg/100 g, 간식 347.43 ± 86.81 mg/100 g이고, K 평균 함량은 주식 90.55 ± 38.84 mg/100 g, 부식 187.53 ± 135.84 mg/100 g, 간식 110.32 ± 63.85 mg/100 g이었다. Ca 평균 함량은 주식 19.45 ± 10.36 mg/100 g, 부식 92.84 ± 231.62 mg/100 g, 간식 24.16 ± 13.67 mg/100 g, P 평균 함량은 주식 48.37 ± 21.05 mg/100 g, 부식 105.29 ± 135.32 mg/100 g, 간식 77.14 ± 38.83 mg/100 g이었다. 식품종류별 분석에서 떡류와 만두류, 삼각김밥에서 통계적으로 유의한 차이를(p<0.05) 보였으나 외식업체식품 전체에서 미네랄 함량의 지역별 차이는 없는 것으로 나타났다(p<0.05).

식품군별 비교를 보면 나트륨이 높은 식품군은 절임류로 평균 2240.01 ± 599.26 mg/100 g으로 나타났고, 칼륨은 조림류가 430.46 ± 333.01 mg/100 g, 칼슘과 인은 볶음류가 각각 328.13 ± 498.81 mg/100 g 및 264.71 ± 244.76 mg/100 g으로 나타났다. 나트륨 함량이 낮은 식품군은 죽류로 평균 162.35 ± 17.09 mg/100 g으로 나타났고, 칼륨은 국류가 54.16 ± 17.59 mg/100 g, 칼슘은 떡류가 12.66 ± 6.05 mg/100 g, 인은 죽류가 28.19 ± 12.06 mg/100 g으로 낮은 함량을 보였다.

식품군별 100 g 당 함유된 무기질 함량 비는 구이류와 조림류에서 가장 균형있게 나타났고 절임류가 가장 불균형하게 나타났다. 전체적인 무기질 함량은 부식>간식>주식의 순이었으나 섭취량을 고려하면 주식에서 가장 많은 섭취가 일어나는 것으로 유추되고, 특히 주식 중 면류와 밥류(일품식), 국류에서 나트륨의 섭취가 많은 것으로 나타났다. 따라서 나트륨 함량이 높은 면류와 밥류(일품식), 국류의 저염식단을 개발하고 칼륨의 함량이 높은 식품군을 함께 섭취할 필요가 있다고 판단된다. 칼슘섭취의 경우 대부분 원재료에서 기인하는 것으로 보이고 볶음류의 멸치볶음과 건새우볶음을 통해 주로 섭취할 수 있다. 인의 섭취는 칼슘의 섭취를 방해하지 않으며 인의 함량도 높은 볶음류가 효율적인 식품으로 판단된다.

본 연구는 우리나라 최초로 전국에 있는 외식업체 식품을 실측 조사한 결과이며 검증된 분석법과 통계처리를 통해 외식 섭취시 개개인에게 필요한 맞춤형 자료로 제공될 수 있고, 대표성과 신뢰성이 확보된 식품영양성분 데이터베이스의 구축으로 국민의 건강증진 및 영양정책의 실효성 있는 추진을 위한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. McGuire M, Beerman KA. 2007. Nutritional sciences : from fundamentals to food. Thomson Learning Academic Resource Center, Belmont, CA, USA. p 514-531.
2. Haddy FJ. 2006. Role of dietary salt in hypertension. Life Sciences 79: 1585-1592.
3. Choe M, Kim JD, Kim SS. 1996. A study on correlation between blood pressure and Na, K intakes pattern in the family members of normal and hypertension patients. J Korean Soc Food Sci Nutr 25(6): 1045-1049.

4. Kim EY, Choi MK. 2010. Sodium and potassium balance and their relation to nutrient intakes in young adult men and women. J Food Sci Nutr 15: 24-29.
5. Cho KH, Park MA, Kim ES. 1996. Differences between estimated and analyzed contentes of sodium and potassium in the salt-restricted diet. J Korean Soc Food Sci Nutr 25(3): 406-414.
6. Meneely GR, Battarbee HD. 1976. Sodium and potassium. Nutr. Rev. 34: 225.
7. Choi YS, Kim YO, Suh I. 1995. Association of blood pressure with sodium and potassium intake for adolescents. J Korean Soc Food Nutr 24(4): 493-501.
8. Mo SM, Goo JO, Park YJ, Park YS, Son SM, Suh JS. 2007. Community nutrition. 2th ed. Kyomunsa, Paju, Gyeonggi-Do, Korea. p 43-49.
9. Kim YS, Chun SS. 2005. Effect of educational attainment of household head on eating-out demand. J Korean Soc Food Sci Nutr 34(9): 1407-1413.
10. Kim BH, Lee JW, Lee Y, Lee HS, Jang YA, Kim CI. 2005. Food and nutrient consumption patterns of the korean adult population by income level - 2001 national health and nutrition survey. Korean J community Nutrition 10(6): 952-962.
11. Choi MK. 2008. An analysis of groups with diet problems associated with dining out. Korean J. Food & Nutr 21(4): 536-544.
12. Son SM, Park YS, Lim HJ, Kium SB, Jeong YS. 2007. Sodium intakes of korean adults with 24-hour urine analysis and dish frequency questionnaire and comparison of sodium intakes according to the regional area and dish group. Korean J community Nutrition 12(5): 545-558.
13. Kang H, Jung HJ, Paik HY. 2009. Analysis of foods and nutrients intake obtained at the final probing step in 24-hour recall method. Korean J Nutr 42(2): 158-170.
14. Chung SJ, Kang SH, Song SM, Ryu SH, Yoon JH. 2006. Nutritional quality of korean adults consumption of lunch prepared at home, commercial places, and institutions: analysis of the data from the 2001 national health and nutrition survey. Korean J Nutrition 39(8): 841-849.
15. Son SM, Huh GY, Lee HS. 2005. Development and evaluation of validity of dish frequency questionnaire (DFQ) and short DFQ using Na index for estimation of habitual sodium intake. Korean J community Nutrition 10(5): 677-692.
16. Kwon YJ, Rhee MY, Kim JY, Kwon KI, Kim SJ, Shin HJ, Park SS, Lee EJ, Park HK, Park YS. 2010. Differences between analyzed and estimated sodium contents of food composition table or food exchange list. J Korean Soc Food Sci Nutr 39(4): 535-541.
17. Jung HR, Lee MJ, Kim KC, Kim JB, Kim DH, Kang SH, Park JS, Kwon KI, Kim MH, Park YB. 2010. Survey on the sodium contents of nursery school meals in Gyeonggi-Do. J Korean Soc Food Sci Nutr 39(4): 526-534.
18. Yang IS, Bai YH, Hu WD. 1997. Defining one serving size of korean processed food for nutrition labeling. Korean J Dietary Culture 12(5): 573-582.

경기도내 유통 수입과실류의 잔류농약 실태조사

조윤식* · 강정복 · 김양희 · 정진아 · 허정원 · 이소현 · 임영식·
배호정 · 강흥규 · 이정희 · 정은숙 · 이병훈 · 박용복 · 이정복
수원농산물검사소

A Survey on Pesticide Residues of Imported Fruits Circulated in Gyeonggido

Yun-Sik Cho, Jeong-Bok Kang, Yang-Hee Kim, Jin-A Jeong, Jeong-Weon Huh, So-Hyun Lee,
Young-Sik Lim, Ho-Jeong Bae, Heung-Gyu Kang, Jeong-Hee Lee
Eun-Sook Jung, Byoung-Hoon Lee, Yong-Bok Park and Jong-Bok Lee
Suwon Agricultural Products Inspection Team

Abstract : We tested for pesticide residues in 124 samples of 22 different types of imported fruits circulated in Gyeonggi-do. Total 218 pesticides were analyzed by multi-residue method using gas chromatography/nitrogen phosphorus detector-electron capture detector (GC/NPD-ECD), time of flight/mass spectrometer (TOF/MS), ultra performance liquid chromatography/photo diode array (UPLC/PDA), high performance liquid chromatography/fluorescence detector (HPLC/FLD) and mass spectrometer (LC/MS/MS). The pesticides were detected in 18 fruits samples, ranging 0.003～0.3 ㎎/㎏ and no samples had violative residue. The separation test to 14 sample pesticides detected was conducted to monitor the current status of pesticide residues according to the partial characteristic. The pesticides were detected in 14 peels ranging 0.03～1.5 ㎎/㎏ and 2 fleshes in less than detection limits. These results indicate that imported fruits are safe when the human takes normally but even the small amount of pesticides is harmful when the human takes it in a prolonged period. Therefore, the concentration of them of imported friuts should be constantly monitored for food safety.

Key Words : pesticide residues, imported fruits, peel, flesh, separation test

요약 : 본 연구는 도내에서 유통 중인 수입과실류에 대한 잔류농약 분석을 수행하였다. 총 22품목 124건의 시료를 구입하여 GC/NPD-ECD, TOF/MS, UPLC/PDA 및 HPLC/FLD, LC/MS/MS를 이용하여 218종 잔류농약을 분석한 결과 18건의 과실에서 잔류농약이 0.003～0.3 ㎎/㎏ 범위로 검출되어 14.5%의 검출률을 보였다. 과실의 부위별 특성에 따른 잔류농약정도를 알아보기 위해 농약이 검출된 과실류 중 14건에 대하여 분리실험을 실시하였으며, 그 결과 과피 14건에서 0.03～1.5 ㎎/㎏, 과육의 경우 2건에서 검출한계 미만으로 나타났다. 실험결과 모두 잔류농약허용기준 이내에서 검출되어 정상적인 방법으로 섭취할 경우 위해도는 매우 낮은 수준이었다. 그러나 미량이라도 장기간 섭취시 인체에 유해할 수 있으며, 검출빈도가 높은 성분들이 검출되므로 수입과실에 대한 지속적이고 체계적인 모니터링이 필요하겠다.

주제어 : 잔류농약, 수입과실, 과육, 과피, 분리실험

1. 서론

최근 소득증대에 따른 생활수준 향상에 의해 과실소비가 고급화, 다양화 되어가고 있으며, 시장개방에 따라 수입과실류의 소비가 급격히

증가하고 있다.[1,2] 가장 많이 수입되는 3대 과실류는 바나나, 오렌지, 포도 순으로 전년대비 각각 17.7 %, 31.7%, 33.8 % 증가하였으며, 최근 소비 트렌드의 변화에 따른 새로운 열대과실의 수요가 급증하여 체리, 망고, 아보카도의 수입이 증가하고 있다.[3] 수입과실은 직접 생식하는 경우가 많으며 수입국의 다변화로 위생상 위해가능성이 높아짐에 따라 잔류농약 등의 안전성에 대한 우려도 커지고 있는 실정이다.

또한, 수입과실의 경우 대량장기저장, 장거리, 장시간 수송이 요구되므로 농산물의 방충, 방미, 발아방지를 위하여 농산물에 직접 처리하는 수확 후 농약이 사용되어지고 있다.

농산물의 잔류농약은 햇빛에 의한 광분해로 제거되어지는 부분도 있으나 대부분의 수입과실은 창고저장 상태로 이동되기 때문에 햇빛에 노출될 기회가 적어 저장 후 사용되어지는 수확 후 농약의 경우 광분해에 의한 감소효과가 낮다고 할 수 있다. 따라서 수확 전 사용되는 농약에 비해 잔류량이 높을 것으로 생각되며 이러한 점에서 과실류 수입이 급증하고 있는 이때에 농약의 잔류 모니터링의 실시와 농약에 대한 실태파악이 우선적으로 요구되고 있다.[4,5]

수확 후 농산물에 직접처리가 허용되고 있는 농약은 methyl bromide, 인화수소, 청산 등의 훈증제이고 분제, 액제의 직접처리는 허용되고 있지 않지만 o-phenylphenol(OPP), thiabendazole(TBZ) 등은 식품첨가물로 인가한 나라가 많다. 미국에서는 살충제로서 훈증제 이외에 chlorpyrifos, primiphos-methyl이 사용되어지고 살균제로서 captan, TBZ, OPP, benomyl 등의 직접처리가 허가되어 있다.[6]

따라서 본 연구에서는 경기도내 지역에서 유통되는 수입과실류를 대상으로 식품공전의 동시다성분 분석법을 이용하여 218종의 농약에 대하여 수확 전 농약과 수확 후 농약이 수입과실에 잔류하는 정도를 살펴보고 과피와 과육의 분리실험을 통하여 과실의 부위별 특성에 따른 잔류농약정도를 관찰하여 수입과실에 대한 안전성 확보를 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

2011년 1월부터 10월까지 시중에 유통되는 수입과실류 중 필리핀, 미국, 칠레, 태국 등에서 수입된 망고, 바나나, 파인애플 등 22품목에 대하여 124건을 구입하였다. 시료는 구입 즉시 신속하게 운반하여 24시간 이내에 전처리 과정을 수행하였으며, 시료의 구입 내역은 Table 1과 같다.

2.2. 시약 및 표준용액

잔류 농약의 분석에 이용한 시약으로 acetonitrile, dichloromethane (Honeywell Burdick&Jacson, USA), acetone, hexane (Wako Co, Japan), methanol(Wako Co, Japan), NaCl(Junsei Chem Co, Japan) 등을 사용하였고, 그 외의 시약들은 모두 잔류농약 분석용 및 GR급을 사용하였으며, 시료의 정제과정에서는 GC용으로 SPE-Florisil(1000 mg, 6 mL tube, Applied Separations, USA)이 LC용으로 SPE-NH2(1000 mg, 6 mL tube, Phenomenex, USA)를 사용하였다.

잔류농약의 분석은 218종을 대상으로 하였으며 표준품은 Dr. Ehrenstorfer(Germany) 제품을 사용하였다. 표준용액은 각각의 농약 표준품을 GC의 경우 20% acetone 함유 hexane, LC의 경우 100% methanol에 녹여 사용하였다.

2.3. 시료의 전처리

시료의 전처리는 식품공전의 동시다성분 분석방법에 따라 실험하였다[7]. 검체 처리법에 따라 과실의 씨를 제거하거나 꼭지를 제거한 후 껍질 채 분쇄하였으며, 분리실험 대상 과실류의 경우 과피와 과육을 분리하여 각각 분쇄하였다. 분쇄된 시료 약 50 g에 acetonitrile 100 mL를 가하여 균질기(OMNI Corp, USA)를 이용하여 2800 rpm으로 3분간 혼합 · 추출하고 부흐너 깔때기로 감압 여과한 후 이 여액에 sodium chloride 15 g을 넣고 1분간 진탕한 후 1시간 정도 정치하였다. Acetonitrile층 20 mL를 취하여 40℃ 수욕중에서 농축기(Caliper Corp, USA)를 이용하여

Table 1. The list of sample collected and analyzed

Origin	Imported fruits
Phillippines(28)	Banana(12), Pineapple(12), Mango(4)
U.S.A(54)	Berry(14), Plum(3), Cherry(5), Grape(5), Orange(5), Avocado(5), Lemon(7), Lime(1), Bnana(1), Pineapple(1), Grapefruits(6), Date palm(1)
Chile(13)	Grape(8), Cherry(1), Berry(3), Kiwi(1)
Thailand(13)	Mango(10), Papaya(1), Pineapple(1), Grape(1)
New Zealand(8)	Kiwi(8)
Vietnam(2)	Durian(1), Dragonfruit(1)
Peru(2)	Mango(2)
Turkey(1)	Apricot(1)
Iran(1)	Ficus(1)
Costa Rica(1)	Pineapple(1)
Taiwan(1)	Mango(1)
Total	**124**

( ) Number of sample

Table 2. Analysis condition of GC/NPD

Parameter	Condition			
Inlets	splitless, Inj. Vol. : 1 μL heater 300℃			
Column	front HP-35 back HP-5 flow rate 1.0 mL/min			
Oven temp.		℃/min	next	hold
	initial		130	1
	ramp1	8	180	1
	ramp2	4	210	3
	ramp3	10	295	5
Detector temp.	heater 320℃			

Table 3. Analysis condition of GC/ECD

Parameter	Condition			
Inlets	split(4:1, 2:1), Inj. Vol. : 1 μL heater 270℃			
Column	front HP-1701 back HP-5 flow rate 1.0 mL/min			
Oven temp.		℃/min	next	hold
	initial		160	1
	ramp1	4.7	240	4
	ramp2	13	275	19
Detector temp.	heater 300℃			

nitrogen gas 하에서 1차 농축하였다. 1차 농축된 잔류물에 GC 분석은 20% acetone 함유 hexane 총 9 mL를 가하여 용해한 후 hexane 5 mL 및 20% acetone 함유 hexane 5 mL로 활성화시킨 florisil 카트리지 상단에 넣어 용출액을 모아 2차 농축하였으며, 2차 농축 잔류물에 20% acetone 함유 hexane 2 mL로 용해 및 여과(0.2㎛, nylon syringe filter)한 후 GC 분석용 시료로 사용하였으며, 기기분석 조건은 Table 2, 3과 같다. 검출된 시료에 대해서는 TOF/MS(Leco Pegasus, USA)를 이용하여 확인하였으며 분석조건은 Table 4와 같다.

LC분석의 경우 acetonitrile층 20 mL를 nitrogen gas 하에서 1차 농축한 시험관에 1% methanol 함유 dichloromethane 11 mL로 용해한 후 dichloromethane 5 mL로 활성화시킨 SPE-NH_2 카트리지 상단에 넣어 용출하였으며, 위 용출액을 2차 농축한 후 100% methanol 2 mL로 용해 및 여과(0.2㎛, nylon syringe filter)하여 LC분석용 시료로 사용하였고, 기기분석 조건은 Table 5, 6과 같다. 검출된 시료에 대해서는 LC/MS/MS(Waters, USA)를 이용하여 확인하였으며, 분석조건은 Table 7과 같다.

Table 4. Analysis condition of TOF/MS

Parameter	Condition			
Inlets	splitless, Inj. Vol. : 1 μL purge flow 20.0 mL/min heater 250℃			
Column	Rtx-5MS flow rate 1.5 mL/min			
Oven temp.		℃/min	next	hold
	initial		70	1.5
	ramp1	20	180	1.0
	ramp2	10	265	1.0
	ramp3	5	300	4.5
Detector temp.	heater 260℃			

3. 결과 및 고찰

3.1. 회수율 및 검출한계

각 농약성분의 회수율은 Table 10에 나타난 수입

Table 5. Analysis condition of UPLC/PDA

Parameter	Condition		
Column	HSS C_{18} (2.1 × 50 ㎜, 1.7 ㎛)		
Flow rate	0.4mL/min, Inj. Vol. : 3 μL		
Mobile phase	Time	20%MeOH	100%MeOH
		100	0
	1	60	40
	2	55	45
	4	55	45
	5	45	55
	6	40	60
	7	35	35
	8	30	70
	10	25	75
	13	20	80
Detector	254 ㎚		

Table 6. Analysis condition of HPLC/FLD

Parameter	Condition		
Column	Carbamate (3.9 × 150 ㎜, 5.0 ㎛)		
Flow rate	1.0 mL/min, Inj. Vol. : 5 μL		
Mobile phase	Time	A(%)	B(%)
		20	80
	3	50	50
	12	70	30
	13	20	80
	A=Water:MeOH:ACN = 2:4:4 B=12%MeOH		
Detector	Xλ : 330 ㎚, Eλ : 460㎚		

Table 7. Analysis condition of LC//MS/MS

Parameter	Condition		
Column	HSS C_{18} (2.1 × 100 ㎜, 1.7 ㎛)		
Flow rate	0.3 mL/min, Inj. Vol. : 2 μL		
Mobile phase	Time	A(%)	B(%)
		90	10
	0.25	90	10
	8	10	90
	9	10	90
	10	90	10
	12	90	10
	A=0.1% formic acid/water B=0.1% formic acid/MeOH		

과실에서 검출된 잔류농약 항목에 준하였으며 농약표준용액을 조제하여 잔류농약이 검출되지 않은 수입과실류 중 검출률이 높은 바나나, 파인애플에 시료의 함유량 기준 약 0.6~11.2 ㎎/㎏를 첨가한 뒤 60분 정도 방치 후, 상기 분석법에 따라 3회 반복하여 회수율 시험을 한 결과는 Table 8과 같다.농약에 대한 전체적인 회수율은 84.4~120.0%, 상대표준편차(RSD%)는 0.6~4.5%를 나타내었으며, 검출한계는 0.003~0.05 mg/kg이었다. 일반적으로 회수율은 70% 이상이면 그 분석법은 타당하다고 인정되어지며, 농촌진흥청고시에서도 회수율 70% 이상, 상대표준편차 10% 이내, 검출한계 0.05 mg/kg 이하이면 바람직하다고 보고 있다.[8] 따라서 본 실험방법은 실험을 수행하는데 적합하다고 판단된다.

Table 8. Recovery and detection limit of pesticides detected in banana and pineapple

Compound	Pesticide residues (mg/kg)	Recovery ± RSD (%)	Detection limit (㎎/㎏)
Prochloraz	0.02~0.3	84.4 ± 3.5	0.007
Phenthoate	0.05	103.5 ± 2.3	0.004
Chlorpyrifos	0.008~0.25	120.0 ± 4.1	0.003
β-endosulfan	0.1	107.7 ± 1.5	0.01
Endosulfan-sulfate		86.8 ± 0.6	0.05
Tebuconazole	0.1	105.4 ± 1.9	0.03
Methomyl	0.1	88.1 ± 0.8	0.006
Carbaryl	0.04	92.8 ± 0.7	0.007

3.2. 수입과실류별 잔류농약 분석결과

도내 유통 중인 수입과실류 124건에 대하여 잔류농약을 검사하였으며 결과는 Table 10과 같으며 18건의 시료에서 잔류농약이 검출되어 14.5%의 검출률을 나타내었다. 품목별 검출건수를 보면 바나나가 5건으로 가장 많았으며, 파인애플 2건, 망고 4건, 포도 2건, 오렌지 2건, 자몽 1건, 체리 1건, 레몬 1건에서 농약이 검출되었고 검체별 검출율은 Fig. 1과 같다.

과실별 검출농약을 살펴보면 바나나 3건, 망고2건, 오렌지 2건, 레몬 1건에서 chlorpyrifos가 0.02~0.25 mg/kg이 검출되었으며, prochloraz가 바나나 3건에서 0.2 mg/kg, 파인애플 2건에서 0.07~0.1 mg/kg, 망고 1건에서 0.02 mg/kg 검출되었다.

Phenthoate 0.05 mg/kg, endosulfan 0.1 mg/kg이 망고에서 검출되었으며, 포도 1건에서 methomyl 0.1 mg/kg, 자몽 1건에서 carbaryl 0.04 mg/kg, 포도 1건, 체리 1건에서 tebuconazole이 각각 0.07 mg/kg, 0.1 mg/kg검출되었다. 실험결과 잔류허용기준(MRL)을 초과한 검체는 없었으나 수입량이 가장 많은 3대 과실인 바나나, 오렌지, 포도를 비롯하여 최근 수요가 급증하고 있는 체리, 망고 등의 과실에서 농약이 검출되었으며 국가별로 살펴보면 태국, 필리핀, 미국, 칠레에서 수입된 과실류에서 농약이 검출되었다(table 9). 성분별로도 chlorpyrifos와 같은 수확 후 농약 뿐 만 아니라[6] phenthoate, prochloraz, tebuconazole 등과 같은 수확 전 농약성분들도 검출된 것으로 볼 때, 다양한 나라에서 수입과실에 대한 농약사용이 광범위하게 이루어지고 있는 것으로 보여진다. 특히 미국의 경우 재배 시 농약살포는 우리나라보다 적지만 수출용에 한하여 수확 후 농약살포가 법적으로 허용되어 있으므로[4,16] 수확 후 농약에 대한 주의가 필요할 것이다.

Table 9. No. of sample detection on origin

Origin	No. of sample detected	sample(No)
Phillippines	8	Banana(5), Pineapple(2), Mango(1)
Chile	2	Grape(2)
U.S.A	5	Grapefruit(1), Orange(2), Cherry(1), Lemon(1)
Thailand	3	Mango(3)

3.3. 농약성분별 잔류농약 분석결과

수입과실류에서 검출된 잔류농약은 18건의 시료에서 7종의 성분이 검출되었다. 성분 조성에 따른 분포는 유기염소계 4건, 유기인계 2건, 카바마이트계 2건으로 나타났으며. 각 성분에 따라 살펴보면 chlorpyrifos가 8건으로 가장 많았고, prochloraz 6건, tebuconazole이 2건, phenthoate, methomyl, carbaryl, endosulfan이 1건씩 검출되었으며 성분별 검출률은 Fig. 2와 같다.

검출건수가 8건으로 가장 많은 chlorpyrifos는 수확 후 농약으로 사용되어지는 성분 중 하나로 다양한 제품에서 검출되었고, 그 빈도도 가장 높은 것으로 보면 수입과실 전반에 걸쳐서 수확 후 살충제로서 많이 사용되고 있는 것으로 생각되어지며, 윤 등(2005)의 보고에서도 최근 수입과실류에서 가장 빈도 높게 검출되고 있는 것으로 보고하고 있다.[9)]

또한 chlorpyrifos는 EPA(Environment Protection Agency)에 의해 보고된 바에 의하면 뇌에 손상을 주는 것으로 알려져 있으며, 살충제로서 적용범위가 넓어 각종 해충방제에 효과적이며 국내에서도 1976년부터 시판되어 사용되고 있다. 2002년 EU의 조사 자료에 의하면 잔류농약 기준을 초과한 농약 중에서 11.5%를 차지할 정도로 유럽 각국에서도 많이 사용되는 농약이다.[10)] 우리나라의 경우 농촌진흥청에서 2004년 잔류농약 검사 시 허용기준치 초과가 빈번한 chlorpyrifos 성분을 함유하는 농약에 대해 배추와 양배추에 사용을 금지한 바 있다.[11)] 그러나 각종 과실류에는 사용이 허용되고 있으므로 이번 수입과실류 검사에서 기준을 초과한 검체는 없었지만 우리 농산물에서도 주의를 기울여야 할 것이다.

그 외의 성분으로는 prochloraz, tebuconazole, phenthoate, carbaryl, methomyl, endosulfan 성분이 검출되었는데, 6성분 모두 수확 전 농약으로 사용되어지고 있는 것들로, 성분별 특성을 살펴보면 먼저 바나나와 망고, 파인애플에서 검출된 prochloraz는 과실류의 탄저병 방제에 쓰여지는 성분으로 급성독성은 매우 낮은 농약에 속하고 향균범위가 넓으며 침투 이행성이 강하여 병해에 대한 예방과 치료효과가 있는

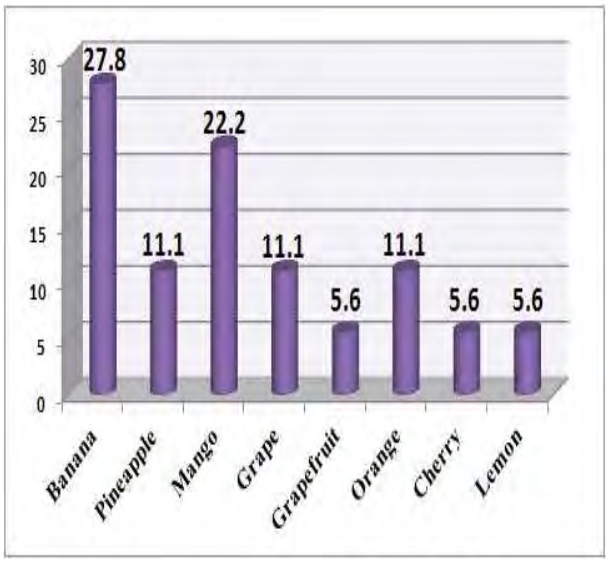


Fig. 1. Detection rate of pesticide residues by sample

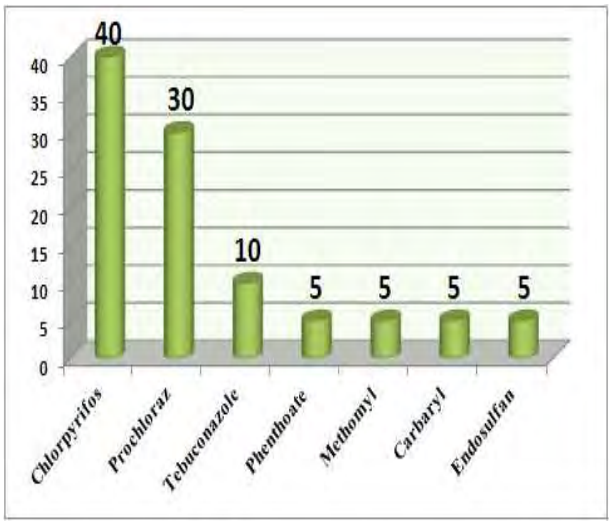


Fig. 2. Detection rate of pesticide residues detected in sample

것으로 알려져 있다.[12)] 포도에서 검출된 tebuconazole은 살균제로서 강한 침투이행 특성으로 다양한 작물에 적용되고 있는데 국내에서는 과실류를 비롯하여 채소류 및 화훼류 외에 땅콩, 잔디, 당귀 등에도 널리 사용되고 있다. 특히 과실류에 있어서는 각종 잎무늬병과 곰팡이류에 대한 방제효과가 좋아 사용빈도가 매우 높다.[13)] 또한 망고에서 검출된 Phenthoate는 살충제로서 세계적으로 사용량이 증가하고 있는 성분으로 벼, 채소, 과수 등에 광범위하게 사용되어지며 특히 감귤류 재배

Table 10. Concentration of residual pesticides from detected samples

Products	Pesticides	Residual(mg/kg)	MRLs(mg/kg)
Bnana(5)	Chlorpyrifos	0.04~0.25	0.25
	Prochloraz	0.2~0.3	0.5
Pineapple(2)	Prochloraz	0.1	0.5
Grapefriut(1)	Cabaryl	0.04	0.5
Orange(2)	Chlorpyrifos	0.03~0.2	0.3
Lemon(1)	Chlorpyrifos	0.1	0.3
Cherry(1)	Tebuconazole	0.1	0.5
Grape(2)	Methomyl	0.1	1.0
	Tebuconazole	0.1	
Mango(4)	Prochloraz	0.02	0.5
	Endosulfan	0.1	
	Phentoate	0.05	0.2
	Chlorpyrifos	0.008~0.03	0.5

( ) : Number of sample detected

Table 11. Concentration of residual pesticides from peel and flesh

Products	Pesticides	Residual (mg/kg)	peel (mg/kg)	flesh (mg/kg)
Banana	Prochloraz	0.2	0.5	0
		0.2	0.4	0
		0.3	1.1	0
	Chlorpyrifos	0.04	0.4	0
		0.06	1.5	0
		0.25	1.0	0
Pineapple	Prochloraz	0.1	0.3	0
		0.1	0.3	0
Grapefruit	Cabaryl	0.04	0.1	0
Mango	Phenthoate	0.05	0.1	0
	Prochloraz	0.02	0.1	0
	Endosulfan	0.1	0.3	0
	Chlorpyrifos	0.008	0.03	0
Orange	Chlorpyrifos	0.03	0.05	*
		0.2	1.1	*
Lemon	Chlorpyrifos	0.1	0.5	0

* Under detection limit

시 병해충방제를 위하여 사용되어지고 있다. Carbaryl은 다양한 과수와 작물에 해충제거용 살충제, methomyl은 광범위한 살충효과를 지니고 담배나방 방제용으로 사용되어지는데 본 실험에서는 자몽과 포도에서 각각 검출되었다.[16] 망고에서 검출된 endosulfan은 세계야생보호기금(WWF)과 환경부에서 지정한 내분비계 장애물질로 규제되고 있는 농약이며 국내 농산물에서도 많이 검출되는 고독성(2급) 농약으로 살충제로 사용되어지며 비교적 신속하게 분해되고 증기압이 높아 잔류성은 낮은 편이다.[14,15]

이와 같이 본 실험에서 검출되어진 수확 전 농약들은 과수에 광범위하게 사용되어지는 성분들로 잔류농약허용기준치를 초과하지는 않은 것으로 조사되었으나 검출빈도가 높으며 농약에 따라 미량이라도 장기간 섭취 시 발암 가능한 것도 있으므로 과실 섭취 시 주의가 필요하다.

또한 포도와 감귤류 등에 수확 전 농약 살포시 살포 농도에 따라 차이는 있지만 일반적으로 안전휴약기간이 최소 7일에서 최대 30일로 설정되어 있는데 수입과실의 경우 수확하여 저장, 보관 및 수송을 거쳐 국내에서 유통되기까지 2-4주가 소요되는 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 수확 전 농약들은 국내 유통 시 일정부분 분해된다고 할 수 있으며 본 실험에서 수확 후 농약으로 사용되어지는 chlorpyrifos가 가장 많이 검출되었고 다양한 과실에서 검출된 것으로도 미루어 볼 때 수확 후 농약처리가 수확 전 처리에 비해 잔류량이 높다고 할 수 있다.

3.3 부위별 실험 잔류농약 분석결과

잔류농약의 인체 안전성에 대한 탐색으로 잔류농약이 검출된 과실류 중 껍질을 제거하고 섭취하는 과실류 14건을 대상으로 가식부와 비가식부 즉 과피와 과육에 대한 분리실험을 실시하여 과실의 부위별 특성에 따른 잔류농약 정도를 살펴보았으며, 실험대상 및 결과는 Table 11과 같다.

실험결과 비가식부인 과피의 경우 잔류농약이 0.03~1.5 mg/kg으로 분리실험 전 결과 0.008~0.25 mg/kg와 비교해 볼 때 현저히 증가하여 잔류량 대부분이 과피에 잔존하고 있었다. 가식부인 과육의 경우는 오렌지 2건에서 chlorpyrifos가 검출한계 미만으로 나타났으며 나머지 성분은 검출되지 않았다. 따라서 과실에 농약을 처리했다 하더라도 허용기준 내에서 관리가 된다면 실제로 먹는 부위는 상대적으로 매우 안전하다고 할 수 있다.

또한 바나나, 파인애플 등과 같이 껍질이 두껍고 과피와 과육의 분리가 비교적 쉬운 경우는 과육에서 농약이 검출되지 않으나 키위와 같이 껍질이 얇아 농약의 침투가 쉽거나 표면의 섬유가 많은 과실의 경우 농약이 쉽게 잔류한다는 보고도 있으므로[1] 과실 섭취시 껍질을 제거하거나 껍질 채 섭취하는 경우 세척에 주의를 해야 하겠으며, 농약의 잔류성을 줄이기 위한 꾸준한 모니터링과 품질관리 등 체계적인 관리가 요구된다.

4. 결론

1. 도내 유통 수입과실류 22품목 124건에 대한 잔류농약검사 결과 18건(14.5%)에서 잔류농약이 0.003~0.3 mg/kg 범위로 검출되었으며, 잔류농약허용기준치를 초과한 과실은 없었다.

2. 수입과실별 검출률은 오렌지, 바나나, 망고, 자몽, 파인애플, 포도, 레몬순이며, 농약성분별 검출건수는 chlorpyrifos, prochloraz, tebuconazole, phenthoate, methomyl, carbaryl, endosulfan순으로 나타났다.

3. 부위별 특성에 따른 잔류농약정도를 살펴보고자 농약이 검출된 과실류 14건에 대하여 비가식부인 과피와 가식부인 과육의 분리실험을 실시하였으며, 실험결과 과피의 경우 14건 모두 분리실험 전과 비교하여 잔류농약이 증가하였으며, 과육은 오렌지 2건에서만 검출한계 미만으로 나타났다.

참고문헌

1. 황래홍, 조태희, 조인순, 엄정훈, 최부철, 박영혜, 김현정, 김정헌 (2010), 수입과실에 살포된 수확 후 처리농약(Post-harvest pesticide)의 경시적 변화, *한국식품위생안전성학회지* **23(3)**, 245-250.
2. 한국식품공업협회 : 수입식품의 문제점과 대책. 식품공업, **112**, 42-28 (1991).
3. 관세청 (2011), 주요 과실 수입 동향.
4. 양용식, 서정미, 김종필, 오무술, 정재근, 김은선 (2006), 광주지역에서 유통되고 있는 수입 농산물의 잔류농약 실태조사, *한국식품위생안전성학회지* **21(2)**, 52-59
5. 장원석, 허승욱 (1997), 수입농산물의 위해성과 대응방안, *한국제농지*, **10(2)**, 40-49
6. Available at http://terms.naver.com/entry.nhn?docId=294682
7. 식품의약품 안전청 (2011) 식품공전
8. 농촌진흥청고시 (2005), 농약의 등록시험 기준과 방법, 제 2005-7호
9. Yun, E.S., Lee, M.S., Hong, M.S., Jung, S.Y., Lee, Y.Z., Kim, K.S., Chae, Y.Z., and Park S.G (2005), Pesticide residue in some imported friuts. *Report of S.I.HE.*, **41**, 117-121
10. European Commission: Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein 2002 Report, SAN CO/17/04 final(2004).
11. 농촌진흥청 고시: 농약의 안전사용기준, 제 2004-20호 (2004).
12. 이은미, 이혜리, 류명주, 박희원, 나예림, 송혁환, 금영수, Zhu Youngzhe, 김정한 (2009), GC-ECD를 이용한 배추, 사과, 감귤, 고추, 현미 중 살균제 Prochloraz의 분석법 확립, *한국환경농학회지* **28(4)**, 427-434
13. 한성수, 노석초, 마상용 (2004), 포도 중 Tebuconazole의 잔류성에 미치는 몇 가지 변동요인의 영향, *한국환경농학회지* **23(3)**, 142-147
14. 농약공업협회: 농약사용지침서 (2004)
15. Jejunews Available at http://www.jejunews.com/news (2009)
16. 유주,박정규,이시우,최병렬(2001), Cypermethrin과 Methomyl저항성 집파리의 교차저항성과 Cypermethrin저항성에 대한 연관군 분석, Korean J. Appl. Entomol 40(4), 337-344
17. Mehmet, F.C., Muharrem, C., Huseyin, G. : Residue contents of DDVP (Dichlorvos) and diazinon applied on cucumbers grown in greenhours and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications. *J. Food. Chemistry*, 98, 127-135 (2006).

경기도내 유통 고춧가루 중 잔류농약 실태조사

홍해근*, 신상운, 김기철, 정일형, 김경아, 오상헌, 윤수정,
김철영, 장진호, 윤미혜, 이정복
구리농산물검사소

Survey on the Pesticide Residues in Commercial red pepper powder in Gyeonggido

Haegeun-Hong*, Sangwoon-Shin, Kicheol-Kim, Ilhyung-Jeong, Kyunga-Kim,
Sanghun-Oh, Sujung-Yun, Cheolyeong-Kim, Jinho-Jang, Mihye-Yoon and Jongbok-Lee
Guri Agricultural Products Inspection Center

Abstract : 105 samples of the red pepper powders which were distributed in Gyeonggi-Do in 2010~2011 were analyzed for 218 pesticides as a part of safety survey. All the samples were dried powder form, of which 70 were from Korea and 35, imported from foreign countries. Nine of pesticides were detected at 41(39.0%) samples, and 31 samples of them were detected more than 2 pesticides simultaneously. Endosulfan (sum of α-, β- and sulfate), soil insecticide, was the most frequently detected pesticide and the levels were at concentrations of 0.028~0.499 $mg.kg^{-1}$ in 18 of 105. Chlorpyrifos was detected at the range of 0.038~0.599 $mg.kg^{-1}$ in 16 as a secondary frequently detected pesticide. Dicloran was detected at the range of 0.0716~0.9878$mg.kg^{-1}$ in 10 samples. The rest of pesticides were detected as follows: Cypermethrin(6), Profenofos(3), Fenitrothion(2), Hexaconazole(2), Diazinon(1) and Procymidone(1), and the levels were at concentrations of 0.3406~4.9527 mg. kg^{-1}, 0.0751~0.8581 $mg.kg^{-1}$, 0.163~0.167 $mg.kg^{-1}$, 0.026~0.111 $mg.kg^{-1}$, 0.094 $mg.kg^{-1}$ and 3.018 $mg.kg^{-1}$, respectively. In case of Cypermethrin, 3 samples were exceeded the MRLs 1.0 $mg.kg^{-1}$ and the concentrations were 1.694, 1.745 and 4.953 $mg.kg^{-1}$, respectively.

Key Words : Red Pepper powder, Pesticide, Endosulfan, Cypermethrin

요약 : 2010년도 및 2011년도에 경기도지역에 분포되어있는 고춧가루 105건을 대상으로 농약성분 218항목에 대하여 안전성 조사를 하였다. 41건에서 9종의 농약성분이 검출돼 39.0%의 검출률을 나타내었으며, 그중 31건에서 두 종류 이상의 농약성분이 검출되었다. Endosulfan이 검출빈도가 가장 높았으며, 18건에서 0.020～0.499 $mg.kg^{-1}$의 농도를 나타내었다. Chlorpyrifos는 두번째로 검출빈도가 높았으며, 16건에서 0.038 $mg.kg^{-1}$～0.598 $mg.kg^{-1}$의 농도로 검출되었다. Dicloran은 10건에서 0.071～0.987 $mg.kg^{-1}$의 농도로 검출되었고, Cypermethrin 6건, Profenofos 3건, Fenitrothion 2건, Hexaconazole 2건, Diazinon 1건, Procymidone 1건의 검출 순을 보였다. Cypermethrin은 3건에서 MRLs 1.0 mg/kg을 초과하여 검출 되었다.

주제어 : 고춧가루, 농약, 엔도설판, 싸이퍼메쓰린

Ⅰ. 서 론

21세기에 인류가 극복해야 할 식량, 환경, 에너지 등 3대 위기 중 가장 먼저 도래할 것으로 예측되는 위기가 바로 식량위기이다. 농작물은 생장하면서 다양한 병원균과 해충 등의 유해생물들로 인해 30% 내지 100%의 수확량이 감소된다. 이를 극복하기 위해서는 농약을 통한 생산능력의 극대화가 반드시 필요하다[1,2].

농약이란 농작물 재배를 위한 농경지의 토양 및 종자를 소독하거나, 작물 재배기간 중 발생하는 병해충으로부터 농작물을 보호하거나, 저장 농산물의 병해충을 방제하기 위한 목적으로 사용하는 모든 약제를 말한다. 또한 농작물의 생육을 촉진 또는 억제하고 낙과를 방지하거나 착색 등을 좋게 하여 농산물의 품질을 향상시키는 약제와 이들 약제의 효과를 증진시키기 위하여 사용되는 전착제 등 약효증진제도 농약으로 규정하고 있다[3].

그러나 농작물에 사용되는 대부분의 농약이 합성농약이며 이는 환경・생태오염, 잔류독성, 저항성 병원균・해충・잡초의 증가 등의 문제를 일으킨다. 또한 일부 합성농약의 경우 생식호르몬, 갑상선 호르몬 등 체내 생리 작용을 조절하는 각종 호르몬 및 그 분비계동을 변화시켜 어떤 생물체 자체는 물론 그 후대나 집단에 영향을 주는 외인성 화학물질인 내분비계장애 추정 물질로 분류되어 있다[4]. 특히, 두 종류 이상의 농약을 혼합하여 사용 시 독성이 증가될 수 있다고 보고되고 있다[5].

고추는(*Capsicum annum L.*)는 가지과(Solanancea)에 속하는 다년생 초본식물로 세계적으로 가장 높은 소비량을 보이고 있으며, 한국인의 식생활에서도 없어서는 안 될 조미식품으로 광범위하게 이용되고 있다[6,7]. 고추는 일반적으로 8-10월 사이에 수확되며 수분함량이 많아 저장성이 약하므로 건조한 다음 건조고추로 저장했다가 필요시 가루로 분쇄하여 사용하거나, 건조 후 분쇄하여 사용한다[8].

고추는 생육 초기에 필요에 따라 우선 풋고추로 수확되고, 그 후 남겨진 것들은 건조용으로 수확하는 연속 수확 작물이어서 건고추 및 고춧가루에서 잔류되는 농약의 종류가 다양하고 검출률이 높다고 보고되어 있다[9]. 이에 본 연구는 경기도 내에서 유통 중인 고춧가루의 잔류농약 실태를 조사하여 농산물의 안정성 확보와 농약의 안전하고 효과적인 사용을 위한 기초자료로 사용하고자 수행하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

2.1. 조사대상 시료

경기도내 대형유통매장 및 재래시장 가공업소 등에서 2010～2011년도에 수거한 고춧가루 105건을 대상으로 잔류농약을 분석하였다.

2.2. 조사대상 농약

식품공전에 규정되어 있는 농산물의 다종농약 다성분 분석법-제2법[10]이 가능한 유기염소계 79항목, 유기인계 77항목, UV계 50항목 및 카바메이트계 농약 12항목으로 총 218항목을 조사대상 농약으로 선정하였다.

2.3. 시약 및 기구

농약성분의 표준품은 Dr.Ehrenstorfer사(Augsburg, Germany), Wako사(Osaka, Japan)의 제품을 사용하였다.

추출용매와 정제용매로 사용된 Acetonitrile (Burdick & Jackson, USA), Acetone, n-Hexane(Wako, Japan), NaCl(Wako, Japan)은 잔류농약 분석용을 사용하였다. 여과지는 Toyoroshikaisha (Japan), 0.2 μm PVDF syringe filter(13 mm)는 Waters (USA)제품을 사용하였고, 정제용 Florisil SPE catridge(500 mg/6 mL)은 Applied Separations사 (USA) 및 Aminopropyl SPE catridge(500 mg/ 6 mL)은 Phenomenex사 (USA) 제품을 사용하였다.

2.4. 분석방법 및 조건

2.4.1. 시료의 전처리

균질화된 고춧가루 10 g에 증류수 40 mL을 첨가하여 2시간 정치 후 식품공전의 4.1.2.2 다종농약다성분 분석법-제2법[10]에 따라 실험하였다. 검출된 Cypermethrin 성분에 대해서는 식품공전의 4.1.3.5 싸이퍼메쓰린(Cypermethrin) 방법에 따라 실험하였다.

2.4.2. 분석기기 및 조건

유기인계 및 유기염소계 잔류농약검사는 GC-ECD 7890A(Agilent, U.S.A), GC-NPD 7890A(Agilent, U.S.A) system을 사용하였고, GC/MS는 Claus 600(PerkinElmer, U.S.A)를 사용하였다.

UV계 잔류농약 검사는HPLC-UVD는 SQ Detector가 포함된 AcQuity™ Ultra performance LC(UPLC, Waters U.S.A) system을 사용하였고, 카바메이트계 잔류농약 검사는 HPLC -FLD는 Waters e2695 Separations Module, M2475 postcolumn reaction moudle, reagent manager로 구성된 system을 사용하였다. 기기분석조건은 **Table 1～Table 4**와 같다.

2.5. 검출・정량한계 및 회수율

검출 농약에 대한 검출한계(limits of detection, LOD)와 정량한계(limits of quantification, LOQ)는 ICH에서 제시한 아래 산출방법에 따라 구하였다.

Table 1. GC-μECD and GC-NPD analytical condition

Instrument	Agilent 7890A GC	
Detector	μElectron capture detector	Nitrogen-Phosphorus detector
Column	DB-1701 (30 m x 0.25 mm, 0.25 μm)	DB-35 (30 m x 0.25 mm, 0.25 μm)
	DB-5 (30 m x 0.25 mm, 0.25 μm)	DB-5 (30 m x 0.25 mm, 0.25 μm)
Oven temp.	160℃(1 min) → 4.7℃/min	130℃(1 min) → 8℃/min
	→ 240℃(4 min) → 13℃/min	→ 180℃(1 min) → 4℃/min
	→ 275℃(5 min) → 280℃(3min)	→ 210℃(3 min) → 10℃/min
		→ 295℃(5 min)
Injection temp.	270℃	300℃
Detector temp.	300℃	320℃
Gas flow	N_2 (60 mL/min)	N_2 (5.0 mL/min)
		H_2 (3.5 mL/min)
		Air (60 mL/min)

Table 2. HPLC-UV and HPLC-FLD analytical condition

Instrument	Acquity Ultra Performance LC	Waters 2695 Seperations module
Column	BEH C18 (2.1 x 50 mm, 1.7 μm)	C18 (4.6 x 75 mm, 3.5 μm)
Detector	PDA 254 nm (210-490 nm)	2475 multi λ Fluorescence detector
		* Excitation λ : 330 nm
		* Emission λ : 466 nm
Postcolumn reaction		O-Phthaldialdehyde, NaOH
Flow rate	0.4 mL/min	1.0 mL/min
Column oven	40℃	42℃
Injection volumn	2 μL	5 μL
Mobile Phase	A = 15% ACN, B = 100% ACN	A=Water:MeOH:ACN(2:4:4), B=12% MeOH
	A : B = 85 : 15	A : B = 40 : 60

Table 4. GC-MS analytical condition

Instrument	PerkinElmer®Claus 600T

Table 3. LC-MS/MS analytical condition

Instrument	Acquity Ultra Performance LC
Detector	TQ Detector
Capillary voltage	4.0 kV
Extractor voltage	1.0 V
Source temp.	120℃
Desolvation temp.	380℃
Cone gas flow	50 L/h (argon gas)
Desolvation gas flow	850 L/h (nitrogen gas)

Column	Elite-5MS (30 m x 0.25 mm, 0.25 μm)
Oven temp.	160℃(1 min) → 4.7℃/min → 240℃(4 min) → 13℃/min → 275℃(5 min) → 280℃(3 min)
Injection temp.	270℃
Carrier gas	He(splitless, 1.0 mL/min)
Ionization method	Electron impact at 70 eV
Ion source temp.	250℃
Scan range	10-700 m/z(0.25 scan/sec)

LOD = 3.3δ / s

LOQ = 10δ / s

δ = the standard deviation of the response

S = the slope of the calibration curve

회수율은 식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서에 따라 실험하였으며 그 결과는 **Table 5**와 같다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

2010년도 및 2011년도에 제조되어 경기도지역에서 유통중인 고춧가루 105건을 대상으로 동시분석이 가능한 농약 218종을 분석한 결과 41건에서 9종의 농약성분이 검출돼 39.0%의 검출률을 나타내었으며(**Fig. 1**), 이중 잔류농약 기준치를 초과하여 부적합인 고춧가루는 3건으로 부적합률은 2.9%로 나타났다.

검출된 성분별로는 Endosulfan 이 18건에서 검출되어 가장 높은 검출률을 보였고, Chlorpyrifos가 16건, Dicloran 10건, Cypermethrin 6건, Profenofos 3건, Fenitrothion과 Hexaconazole 이 각각 2건, 그리고 Diazinon과 Procymidone이 각각 1건에서 검출되었다.

Table 5. Recoveries and LOD/LOQ of pesticides in the red pepper powder

Pesticide	Instrument	Recovery[1)] (%)	LOD[2)] (mg/kg)	LOQ[3)] (mg/kg)
α-Endosulfan	GC-ECD	90.07±1.01	0.0016	0.0049
β-Endosulfan	GC-ECD	95.05±0.78	0.0052	0.0156
Endosulfan sulfate	GC-ECD	121.39±1.53	0.0259	0.0784
Chlorpyrifos	GC-ECD	105.05±1.58	0.0079	0.0240
Dicloran	GC-ECD	100.67±4.68	0.0071	0.0214
Cypermethrin	GC-ECD	111.28±1.87	0.0404	0.1223
Fenitrothion	GC-NPD	102.48±1.69	0.0076	0.0230
Hexaconazole	GC-ECD	85.98±1.92	0.0066	0.0201
Profenofos	GC-ECD	112.52±4.55	0.0343	0.1041
Procymidone	GC-ECD	90.36±1.88	0.0127	0.0379
Diazinon	GC-NPD	82.07±1.95	0.0095	0.00287

[1)] Means ± S.D (n=3), [2)] Limit of detection [3)] Limit of quantfication

Table 7. res
and the nati

Uses
Insecticide
Insecticide
Fungicide
Insecticide
Insecticide

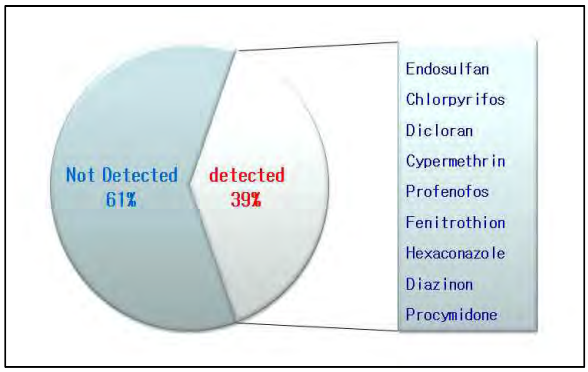


Fig. 1. Ratio of pesticide residues detected in samples.

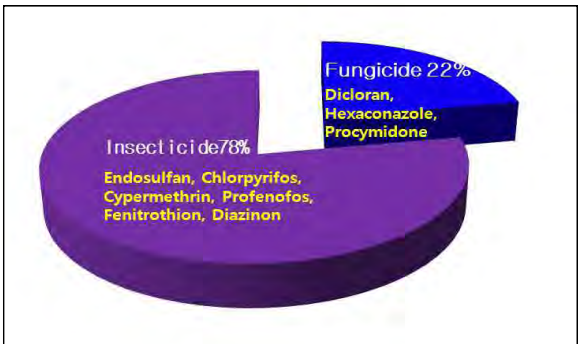
Cypermethrin이 3건에서 MRLs 1.0 mg/kg을 초과하는 검출 농도를 나타내었고, 그 외 다른 성분들은 MRLs 범위이내였다. Cypermethrin은 피레스로이드계 살충제의 한 종류로서 곤충에 대한 독성이 큰 반면에 조류와 포유류에 대한 독성은 상대적으로 약하면서 공기와 빛에 대하여 안정하여 농작물에 사용하기에 이상적이나 가격이 고가이다. Endosulfan은 11개 시료에서 각각 단독으로 검출되었고, 2종이상 혼합으로 검출된 농약성분 중에서도 7개 시료에서 검출되어 Chlorpyrifos의 10건 다음으로 높은 검출빈도를 나타냈다(**Table 6**).

고춧가루에서 검출된 성분 중 44%로 가장 높은 검출률을 보인 Endosulfan은 1956년 독일에서 개발된 유기염소계 살충제로서 한국, 미국, 일본, 세계 야생생물보호기금 등에서 내분비계장애 추정물질[13,14]로 분류되어 있으며(**Table 7**), 티오딘(Thiodin), 시클로단(Cyclodan), 말릭스(Malix), 지오릭스(Thiolix) 등 여러 상품명으로 알려져 있다. Endosulfan은 유기염소계에 속하는 토양살충제로서 토양에 살포하는것이 일반

Table 6. Pesticides residues in red pepper powders

pesticide	No. of sample detected	No. of sample over MRLs	Detection range(mg/kg)	MRLs(mg/kg)
Endosulfan	18(7)*	-	0.028 - 0.499	0.7
Chlorpyrifos	16(10)	-	0.038 - 0.599	1.0
Dicloran	10(4)	-	0.072 - 0.988	3.5
Cypermethrin	6(4)	3	0.341 - 4.953	1.0
Profenofos	3(3)	-	0.075 - 0.858	14.0
Fenitrothion	2(1)	-	0.163 - 0.167	2.1
Hexaconazole	2(2)	-	0.026 - 0.111	2.1
Diazinon	1(0)	-	0.094	3.0
Procymidone	1(0)	-	3.018	15.0

()*: The number of sample detected more than two pesticides.



Insecticide
Fungicide
Insecticide
Fungicide

[1)]Ministry o
[2)]Environmer
[3)]World wild
and Welfare

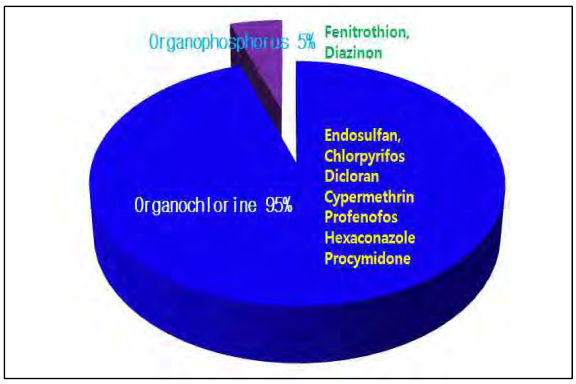
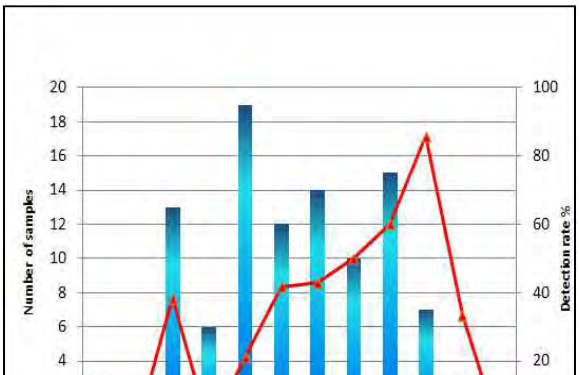


Fig. 3. Classification by chemical group for pesticide detected in samples.

적이라 토양 및 주변 하천의 퇴적물에 상당량이 분포되고, 광분해가 되지 않으며 토양에서의 반감기가 최소 9개월에서 6년까지 되는 성분으로 보고되고 있다. 2004년 12월 농약관리법상 식용작물에 전면 사용이 금지되었으며, 환경부의 유해화학물질 관리법에 의해 제조, 수입 또는 사용금지 물질로 지정 관리하고 있다. 하지만 여전히 전국적인 모니터링 결과 아직까지 엔도설판은 검출되고 있다[10]. 또한, 경기도보건환경연구원 2010 경기도 농산물잔류농약 통계연보의 경기도 농산물의 검출현황 중 가장 높은 검출률을 보여[12], 토양중에 잔류하는 Endosulfan이 많은 것으로 조사되었다.

농약 용도별로는 살충제가 78%, 살균제가 22%로 검출 되었고, 구조별로는 유기염소계가 95%, 유기인계가 5%의 검출률을 나타내었다. 살충제 뿐만 아니라 살균제 중에서도 유기염소



계 농약이 대부분을 차지하였는데(**Fig. 2**, **Fig. 3**) 이는 유기염소계 농약이 유기인계 농약에 비해 저렴하고 또한 지속성이 높기 때문인 것으로 사료된다.

고춧가루 생산월별 검출률은 10월에 제조된 고춧가루에서 85.7%로 가장 높은 검출률을 보였고 9월에 제조된 고춧가루에서는 60.0%, 8월 50.0%, 7월 42.9%, 그리고 6월에 제조된 고춧가루에서는 41.7%의 검출률을 나타내었다(**Fig.4**). 고추의 수확철과 맞물리는 9~10월에 제조된 고춧가루에서 높은 검출률이 나타난 것은 고추 수확철 병충해 방지로 좋은 품질의 고추를 수확을 위해 농약 사용량이 늘어난 시기라고 생각된다. 또한 여름철 장마를 거치면서 고온 다습해진 기후 때문에 고추에 탄저병, 역병 등이 많이 발생하는 시기로 이를 방지하기 위해 농약사용량이 늘어났을 가능성이 있다.

2가지 이상 농약성분이 동시에 검출된 고춧가루는 31건으로 총 검출건수 중 75.6%를 차지하였다. 동일 시료에서 2종류 이상의 농약이 동시에 검출되는 경우는 혼합제의 농약이 사용되거나 토양으로부터 기인되었을 가능성, 주변의 다른 농작물에 살포된 농약에의 오염, 농작물간의 교차오염, 저장기간 중에의 오염 등의 원인으로 판단된다[15].

Ⅳ. 결론

2010년도 및 2011년도에 제조되어 경기도지역에서 유통중인 고춧가루 105건을 대상으로 유기염소계 등 농약 218종을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 총 105건의 고춧가루 중 41건에서 살충제 7종, 살균제 3종 등 총 9종의 농약성분이 검출돼 39.0%의 검출률을 나타내었으며, 이중 잔류농약 기준치를 초과한 고춧가루는 3건으로 부적합률은 2.9 %로 나타났다.

2. 검출된 성분별로는 Endosulfan이 18건에서 검출되어 가장 높은 검출률을 보였고, Chlorpyrifos 16건, Dicloran 10건, Cypermethrin 6건, Profenofos 3건, Fenitrothion 2건, Hexaconazole 2건, Diazinon 1건, Procymidone 1건 등의 순으로 검출되었다.

3. 유기염소계 농약인 Cypermethrin은 총 검출건수 6건중 3건이 MRLs 1.0 mg/kg을 초과하는 것으로 조사되었으며, 그 외 다른 성분들은 MRLs 범위 이내였다.

4. 고춧가루 생산월별 검출률은 10월에 제조된 고춧가루에서 85.7%로 가장 높은 검출률을 보였으며 9월에 제조된 고춧가루에서는 60.0%, 8월 50.0%, 7월 42.9%, 그리고 6월에 제조된 고춧가루에서는 41.7% 의 검출률을 보였다.

5. 두가지 이상 농약성분이 검출된 고춧가루는 31건으로 검출건수 대비 52.5%를 차지하였다.

이상의 연구결과 경기도내에 유통중인 고춧가루에서 일부 농약 성분들이 검출되고 있는 것으로 조사되었다. 이번 조사에서 잔류농약이 검출된 고춧가루의 검출률은 총 검사건수 대비 39%로 2010년 경기도내 농산물중 잔류농약 평균 검출률 14.5%에 비해 두배 이상 높은 것으로 조사되었다. 그러나 검출되어진 잔류농약 농도대비 인체 노출량 환산시 인체에 미치는 정도는 미미할 것으로 추정된다. 또한 검출농약 중 MRLs를 초과한 Cypermethrin의 경우, 흰나방 등 해충에는 광범위하게 살충효과가 있는 반면, 포유류에 대한 독성은 다른 농약성분에 비해 비교적 낮은 저독성 농약으로 보고되어 있다.

고추에 자주 발생하는 병해는 잘록병, 역병,탄저 병, 무름 병, 풋무름 병, 잿빛 곰팡이 병, 흰가루 병 등이 있으며, 고추에 발생하는 해충에는 달팽이 류, 응애 류, 총채벌레 류, 진딧물 류, 노린재 류, 나방 류, 기타 근이십팔점 무당벌레 등이 있다. 고추가 성장하는 동안 많은 병충해를 방지하기 위해 농약방제는 필요하다.

따라서 향후 고춧가루에 대한 안전성을 강화하기 위해서는 일선 농가에서 고추 재배 시 농약의 안전사용기준 준수 등 지도・교육과 홍보가 요구된다. 또한 잔류농약 모니터링과 더불어 잔류농약을 저감하기 위한 노력으로 관련제도 정비 및 제조・공정상의 관리 등 지속적 관리가 필요할 것으로 판단된다.

Ⅴ. 참고문헌

1. 생명공학정책연구센터 : 생물농약의 연구개발동향, Bioin스페셜Zine (2009).

2. 오보균, 농약산업의 현재와 미래, *korea investors service - special report2,*. 11-26 (2000).

3. 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현: 최신 농약학, 시그마프레스, 1. (2006).

4. David, C., Emily, W. and James, K. S., Endocrine disruptors: Present issues future direction. *The quarterly revies of bilogy*, **75,** 243-260 (2000).

5. 양광록, 심재한, 서용택 : 농약 상호간의 협력작용에 의한 잉어의 독성과 해독효소 활성의 비교. 한국농화학회지, **35(5)**, 367-374 (1992).

6. Kwon, J. H., Lee, G. D., Byun, M. W., Choi , K. J., Changes in water activity and fatty acid composition of dried red pepper during post irradiation period, *Korean J. Food Sci.Technol.*,

30, 1058-10631(1988).
7. Park, J. B., Lee, S. M., Kim, S., *Korean J. Capsicum Res. Coop*, **6**, 51-62 (2000).
8. Kwon, D. J, Kim, J. H, Kim, H. K, Park , M. H. Establishment of long-term storage condition of fresh red pepper paste. *Korean J. Food Sci. Technol*. **22**, 415-420(1990).
9. 김성단, 김복순, 박성규, 김미선, 조태희, 한창호, 조한빈, 최병현 : 서울시 유통 건조농산물 중의 농약잔류 실태 연구, *Korean J. Food SCI. Technol*, **39(2)**, 114-121 (2007).
10. 식품의약품안전청 : 식품공전 (2010).
11. 식품중 엔도설판.식품의약품안전청 위해예방정책관 위해예방정책과(2008).
12. 2010 경기도 농산물 잔류농약 통계연보 , 경기도보건환경연구원 (2011).
13. 신효선 : 내분비계 장애물질(환경호르몬)의 이해, 범양사 (1999).
14. 이집호, 강희곤, 김복순, 홍인석, 신재영, 유통 농산물 중내분비계 장애 추정농약에 대한 Monitoring, 서울시보건환경연구원보, **36**, 174-180 (2000).
15. 이주영, 최원로, 이희정, 신용운, 도정아, 김우성, 최동미, 채갑용, 강찬순, 2009년 유통농산물 중 잔류농약실태조사, 한국식품위생안전성학회지 **25(2)**:192~202.

한방차 원료의 잔류농약 조사연구

김난영 · 김영숙 · 김명길 · 정홍래 · 김윤성 · 김한택 · 이선우 · 채경석 · 윤미혜
안양농산물검사소

Study on Multi-Residual Pesticides in Korean Traditional Herbal Tea Materials

Nan -Young Kim, Young -Sug Kim, Myung -Gil Kim, Hong -Rae Jung, Yun -Sung Kim, Han -Taek Kim, Sun -Woo Lee, Kyeng -Suk Chae, and Mi-Hye Yoon
Anyang Agricultural Products Inspection Team

Abstract : We analysed 149 samples of Korean traditional herbal tea materials. Samples were purchased various methods (21 samples at major supermarkets, 27 samples at Internet shopping malls, 31 samples at traditional markets and 70 samples at herbal medicine pharmacies). The 156 pesticides were analyzed by GC/ECD and NPD, detection pesticides were confirmed by GC-TOF/MS. Sample preparation was performed bv multi-residue analysis method of multiclass pesticides of the Korea Food Code. The residual pesticides were detected in 22 samples(14.8%), the 5 samples were detected pesticides below MRLs, 2 samples were detected pesticides unnotificated MRLs. The highest detection frequency samples are jujube and lycium. Detected pesticides in Korean traditional herbal tea materials were chlorpyrifos (5 samples), chlorothalonil (3 samples), Cypermethrin (3 samples), Hexaconazol (3 samples), Cyhalothrin(3 samples). The pesticide types detected in Korean traditional herbal tea materials were organophosphorus(29.2%), Pyrethroid(16.7%), Organochlorine(12.5%) and Triazole(12.5%).

Key Words : herbal medicine, pesticides, GC-ECD, GC-NPD

요약 : 본 연구는 경기도와 인터넷에 유통 중인 한방차 원료의 잔류농약 오염실태를 조사하고자, 도내 대형마트 21건, 인터넷 27건, 재래시장 31건 한약국 70건 등 총149건을 검사하였다. GC-ECD 와 GC-NPD를 이용하여 잔류농약을 검사한 결과 22건에서 24종의 농약성분이 검출되었으며, 농산물에서 검출률은 20.3%, 한약재에서 검출률은 8.6%로 의약품 관리대상인 한약재보다 식품공전 규제대상인 농산물에서 검출률이 높았다. 주요 검출 품목은 구기자와 대추로, Chlorpyrifos, Chlorothalonil, Hexaconazole 등 다양한 성분의 농약이 검출되었으며, 그밖에 천궁, 길경, 산수유, 감국, 황기 등에서 농약이 검출되었다. 검출 농약의 대부분은 유기인계(29.2%)였으며, 피레스로이드계(16.7%), 유기염소계(12.5%) 순으로 높게 나타났다. 구기자, 대추, 감국, 길경, 황기에서 검출된 농약의 농도는 모두 기준이하였으며, 식품공전 및 생약등의 잔류오염물질 기준 적용이 가능하였다. 반면, 산수유에서 Triazophos 0.3 mg/kg, 천궁에서 Chlorfenapyr, Tebufenpyrad, Tebuconazole, Ethoprophos, EPN, Hexaconazole 등 다수의 농약이 다량 검출되었으나 천궁의 Chlorfenapyr만이 0.05 mg/kg 기준이 설정되어있고 나머지 성분은 가공계수적용 등의 문제로 기준 책정이 어려웠다.

주제어 : 한방차, 한약재, 잔류농약, 유기인계, 다종농약다성분

1. 서 론

우리나라는 경제발전과 함께 고령사회에 접어들어 건강에 대한 관심이 높아진 가운데 식생활 문화에도 일반식품의 원료에서 첨가물까지 영양소뿐 만 아니라 기능성 및 안전성을 중시하는 등 소비자의 인식이 높아지고 있다.

그 중 한방차는 당귀, 도라지, 황기, 구기자, 오미자, 갈근 등 다양한 원료를 사용하여 일

상에서 기호품은 물론 음용수대용으로 가정에서도 빈번히 섭취하고 있으며 한방차 원료는 쌍화차, 십전대보차 등 다류 및 장기복용 처방에도 많이 쓰이는 한약으로 소비가 많다[1].

한방차가 보편화되어 누구나 쉽게 복용하며, 한방차의 안전성은 기본적으로 지켜져야 할 사항이 다양하게 요구되지만, 소비자들이 가장 우려하는 농약의 잔류성 문제는 건강을 지키려는 소비자들에게 중요한 문제이다[2].

토양을 환경으로 자생하거나 재배되는 원료의 경우 환경오염에 많은 영향을 받으므로 안전성에 문제가 발생할 수 있다. 특히 식물원료에 있어서 농약은 품질향상과 그 생산성을 증대시키기 위하여 농업경영에 없어서는 안될 요소이지만, 일부는 장기 저장 및 유통을 위하여 건조를 거치면서 수분이 감소됨에 따라 잔류농약성분이 농축될 우려가 있고 이를 통해 인체 내에 축적됨으로써 인간의 건강에 위해를 초래할 수 있어 관심의 대상이 되고 있다[3].

그러나 재배 및 가공단계에서는 농산물 품질관리법으로, 한의원 및 한약국 등에서 유통될 때에는 약사법으로 관리되고 일반 마트 등의 유통단계에서는 식품위생법에 의하여 관리되는 등 유통관리체계가 다양하다.

식약청은 '생약 등의 잔류오염물질 기준 및 시험방법'에 잔류농약의 기준 및 시험방법을 고시하고 있는데 갈근 등 43종의 한약재에 대해 개별기준을 제시하고 있고, 광물 및 동물성 생약을 제외한 기타생약 및 추출물에 대하여는 총DDT 등 5항목이 설정되어있으며, 구기자 인삼 등 31종에 대해서는 '식품의 기준 및 규격 중 농산물의 농약 잔류허용기준'을 따르도록 하고 있다. 1996년부터 전 농산물에 대하여 203종의 잔류농약 허용기준을 설정하여 시행하였으며 현재 415종이 시행되고 있으나, 일부는 한약재의 기준을 따르는 등 식품과 의약품의 가이드라인이 통일되어 있지 않다[4-6].

따라서 본 연구는 일반마트, 시장 및 인터넷에서 판매되는 식품 원료와 의약품관리대상으로 판매되는 한약원료에 대하여 각각 잔류농약 실태를 평가하여 농약 잔류허용기준 설정을 위한 기초자료를 제시하고 도민건강을 위한 올바른 원료선택에 대한 정보를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2010년 12월부터 2011년 8월까지 경기도와 인터넷에서 유통되고 있는 한약재 79건, 농산물 70건으로 총 39종 149건을 수거 검사하였으며 수거 장소 및 유형은 Table 1과 같다. 조사대상 농약성분은 GC분석이 가능한 항목으로 Chlorpyrifos등 156종으로 하였다.

2.2 시약 및 기기

추출 및 유출 용매로 사용한 Acetonitrile, Hexane, Acetone은 잔류농약 분석용(Wako, Japan)을 사용하였고, Florisil catridge는 Applied Separation사(USA), Sodium chloride는 Daejung(Korea)사 제품이며, 농약 표준품은 Dr. Ehrenstofer(Germany) 제품을 사용하였다.

GC분석 가능한 잔류농약을 정량 분석하기 위한 기기는 CG/ECD 및 GC/NPD(Agilent 7890, USA)를 사용하였고 정성분석은 TOF/MSD(Leco Pegasus HT, Singapore)가 사용되었으며 분석조건은 Table 2와 같다.

2.3 실험방법

시료는 생약의 잔류농약 허용기준 및 시험방법(식품의약품안전청 고시 제2010-43호)의 전처리 과정이 시간과 용매의 소모가 많은 것을 보완하고자 CDFA(California Department of Food and Agriculture)에서 사용하는 다종농약

Table 1. Distribution of samples surveyed according to buying place.

Buying place (Total No. of sample)	Type	Commodity(Total No. of samples)
Major Supermaket (21)	Leave	Houttuynia(1)
	Woods	Licorice(2), Cinnamon(1), Oriental Raisin Tree(3)
	Roots	Arrowroot(1), Sealwort(1), Milk vetch root(2)
	Fruits	Jujube(1), Cornus fruit(1), Schizandra Chinensis Fruit(2), Lycium(2), Rubus Coreanus fruit(1), Fruits of Oriental Raisin Tree(1)
	Seeds	Cassia seed(1)
	Others	Chrysanthemum(1)
Inertet Shopping Mall (27)	Leave	-
	Woods	Licorice(1), Cinnamon(1),
	Roots	Arrowroot(2), Ginger(1), Balloon-flower(2), Cnidium(2), Milk vetch root(1), Peony(2). Korean angelica root(1), Atractylodes ovata(2), Wilfordi root(1), Multiflorus(1), Foxglove(1)
	Fruits	Lycium(1), Jujube(2), Rubus coreanus fruit(1), Cornus fruit(1), Schizandra Chinensis Fruit(1)
	Seeds	Odlay(2),
	Others	Chrysanthemum(1), Pachyma(1),
Traditional Market (31)	Leave	-
	Woods	Licorice(1), Cinnamon(2),
	Roots	Arrowroot(1), Ginger(1), Balloon-flower(2), Milk vetch root(2), Cnidium(2), Peony(2), Korean angelica root(1), Japanese Atracty-lodes(2)
	Fruits	Lycium(1), Jujube(1) Rubus coreanus fruit(2), Cornus frui(3), Schizandra Chinensis Fruit(2)
	Seeds	Odlay(1)
	Others	Chrysanthemum(2), Pachyma(3),
Herbal Medicine Pharmacy (70)	Leave	Siberian chrysanthemum(1), Mint(1), Mulberry leaves(1), Artemisia(1)
	Woods	Licorice(3), Cinnamon(3), Eucommia bark(1)
	Roots	Arrowroot(3), Ginger(1), balloon-flower(3), Sealwort(2), Cnidium(3), Milk vetch root(2), peony(3), Korean angelica root(3), Japanese Atracty-lodes(3), Foxglove(1), Snaked beard(1)
	Fruits	Castanea(1), Lycium(3), Jujube(3), Rubus coreanus fruit(3), Fruits of hawthorn(1), Cornus frui(3), Schizandra Chinensis Fruit(3), Poncirus(1), Quince(1), Gerdenia fruit(1)
	Seeds	Cassia seed(1), Odlay(3)
	Others	Chrysanthemum(3), Orange peel(1), Wall germander(1), Pachyma(3), Houttuynia cordata(2)

다성분 분석법을 수정하여 추출 정제하였다[7].

약 100 g의 시료를 분쇄하여 약 20 g을 정밀히 달아 증류수 80 mL를 첨가하여 2시간 정치 한 후 Acetonitrile 100 mL를 넣고 균질기 (Omni honogenizer, USA)로 3000 rpm에서 1분 동안 추출하였다. 약 10 g의 NaCl이 들어있는 유리병에 Filter paper를 통과한 여액을 격렬히 흔든 뒤 상온에서 30분간 정치하여 분획한 다음 Acetonitrile 층을 10 mL 취하여 40℃의 물중탕에서 농축하였다. 농축액은 Hexane 5 mL와 20% Acetone 함유 Hexane 5 mL를 유출시켜 활성화 시킨 Florisil catridge에 농축액을 넣고 서서히 용출시켜 시험관에 받은 후 20% Acetone 함유 Hexane 4 mL로 다시 용출하여 수조에서 용출액의 용매를 날려 보내고 20% Acetone 함유 Hexane 2 mL에 녹여 시험용액으로 하였다.

2.4 회수율 및 검출한계

각 농약성분의 회수율은 Table 3의 원료에서 검출된 잔류농약 항목에 대하여 잔류농약이 검출되지 않은 균질화 된 시료에 농약표준용액을 조제하여 4 mg/kg 첨가 한 뒤 시료와 같은 방법으로 처리하여 측정하였다. 검출한계(Limits of detection, LOD)와 정량한계(Limits of quantification, LOQ)는 회수율 시험에 사용

Table 2. Analysis condition of GC-ECD, GC-NPC and TOF/MS

Instruments	Agilent 7890		Leco Pegasus HT
Detector type	ECD	NPD	TOF/MS
Inlets	split(5:1) 1ul inject	splitless, 1 ul inject	splitless, 2 ul inject
Injector Temp.	270℃,	300℃,	250℃,
Column	DB-1701(30 m x 0.25 mm, 0.25 ㎛) DB-5(30 m x 0.25 mm, 0.25 ㎛)	DB-35(30 m x 0.25 mm, 0.25 ㎛) DB-5(30 m x 0.25 mm, 0.25 ㎛)	Rtx-5MS(30 m x 0.25 mm, 0.25 ㎛)
Gas	N2(1.0 ml/min)	N2(1.0 ml/min)	He(1.0 ml/min)
Oven temp.	160℃(1min)→4.7℃/min→ 240℃(4min)→13℃/min→ 275℃(17min)	130℃(1min)→8℃/min →180℃(1min)→4℃/min →210℃(3min) →10℃/min→295(5min)	70℃(3min)→20℃/min →180℃(0min)→5℃/min →300℃(7.5min)
Detector temp.	300℃	320℃	Ion source 220℃

한 각 농도의 표준용액을 분석하여 얻은 자료로 ICH(International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use)에서 제시한 산출방법에 따랐다.

$$LOD=3.3\delta/S$$

$$LOQ=10\delta/S$$

δ = the standard deviation of the response

S = the slope of the calibration curve

3. 결과 및 고찰

3.1 회수율 및 검출·정량한계

농약이 검출되지 않은 검체에 농약 표준품 혼액을 넣고 연구방법에 따라 실험하여 회수율을 측정한 결과는 Table 4와 같다. 유기인계 농약의 회수율은 54.9~125.5%, 피레스로이드계 농약의 회수율은 70.0~118.6%이고, 유기염소계 농약의 회수율은 93.1~121.6%로 나타났으며, 검출 및 정량한계는 Table 5와 같고 검출한계 범위는 0.001~0.057 mg/kg이었다.

3.2 수거장소별 잔류농약 검출결과

도내 유통 한방차 원료의 수거장소별 잔류농약 검사결과는 Table 3과 같다. 마트, 인터넷 및 재래시장에서 판매하는 원료는 식품공전의 농산물 기준을 따르며 한약국에서 판매하는 원료는 생약의 기준을 적용받는다.

한약재는 70건 중 6(8.6%)건이 검출되었으며, 농산물은 79건 중 16건(20.3%)으로 농산물의 검출빈도가 한약재에 비해 매우 높게 나타났다.

이와 같은 결과는 의약품관리대상으로 잔류농약은 물론 이산화황, 벤조피렌, 함량 등 체계화된 품질기준으로 관리되고 있는 한약재에 비하여 농산물이 위생적으로 취약하다는 것을 알 수 있다[4].

3.3 품목별 잔류농약 검출결과

유통 한방차 원료 149건 중 잔류농약이 검출된 7품목 22건의 잔류농약 검출결과는 Table 4와 같다.

Table 3. Distribution of samples surveyed according to buying place.

Buying place		Detected (Total No. of sample)	Commodity(No. of samples detected pesticide)
Agricultural	Mart	5(21)	Lycium(2), Jujube(1), Chrysanthemum(1), Milk vetch root(1)
	Internet	5(27)	Chrysanthemum(1), Balloon-flower(1) Lycium(1), Jujube(1), Cnidium(1)
	Traditional market	6(31)	Lycium(1), Balloon-flower(1) Jujube(1), Cornus fruit(1), Cnidium(2)
Herbal	Herbal Medicine Pharmacy	6(70)	Balloon-flower(1), Lycium(3), Jujube(2)

과실류인 구기자와 대추에서 농약검출이 가장 높았다. 구기자의 경우 저독성 유기염소계 살균제인 Chlorothalonil이 빈번하게 검출되었는데 이 결과는 조 등의 연구에서와 마찬가지로 본연구에서 같은 경향을 나타냈으며, Chlorothalonil등 다양한 농약이 검출된 것은 탄저, 응애 흰가루병 등 병충이 많기 때문인 것으로 생각된다[8-9]. 대추의 경우 다류로 이용되는 것은 물론 보양식과 전통식품에서 흔히 사용되며 기능성 식품 재료로 인기가 많은 원료인데 이 등의 연구에서와 같이 다양한 성분이 검출되었다[10-11]. 대추는 검은무늬병, 탄저, 잎마름 방제를 위하여 Hexaconazole을 사용하고 나방방제에는 Chlorpyrifos가 사용되고 있으나, 개별기준이 설정된 바 없으므로 실제 사용농약에 대하여는 사용기준이 마련되어야 하며, 이에 대해서는 검출농약의 종류, 수확 및 저장시기의 병해충 발생 등을 과학적으로 접근할 필요가 있는 것으로 생각되었다[12].

또한 황기, 산수유 및 천궁의 경우에도 EPN 등 다양한 성분이 검출되었는데, 그 중 천궁의 Chlorfenapyr(0.6 mg/kg검출)만이 생약의 잔류농약 기준에 0.05 mg/kg으로 설정되어 적부판정이 가능하였다. 하지만 그밖에 검출성분들은 생약 등의 기준 미설정 잔류농약 적부판정 가이드라인에 따라 기준적용시 EPN, Ethoprophos, Hexaconazole, Tebufenpyrad 등이 허용기준 이상으로 비교적 많은 양이 검출되었다는 것을 알 수 있으나 농산물로 식품공전 적용 시 가공계수 산출이 어렵거나 농산물과

Table 4. Concentration of residual pesticides in Korean Traditional Herbal Tea Materials.

Commodity	Detected (total No. of sample)	Pesticide	No. of sample detected	Residual level (mg/kg)	Applied MRLs(mg/kg)	Recovery(%)
Chrysanthemum	2(7)	Tebuconazole	F(1)	0.32	0.53	77.5
		Triflumuron	F(1)	0.26	0.53	96.0
Lycium	7(7)	Chlorothalonil	F(3)	0.2-4.1	4.9	121.6
		Chlorpyrifos	F(3)	0.08-0.1	2.4	70.6
		Cyhalothrin	F(1), H(1)	0.002-0.02	2.0	96.9
		Cypermethrin	F(1), H(1)	0.002-0.4	5.0	70.0
		Endosulfan	F(1)	0.05	1.0	93.1
		EPN	F(1)	0.03	1.0	92.7
		Profenofos	F(1)	0.09	9.7	110.1
		Pyridalyl	H(2)	0.4-1.1	20	113.1
		Triflumuron	F(1)	0.2	2.4	75.2
Jujube	5(7)	Chlorpyrifos	F(2)	0.05-0.2	1.6	125.5
		Cypermethrin	H(1)	0.2	6.3	109.2
		Diazinon	H(1)	0.09	0.3	78.3
		Fenazaquin	H(1)	0.08	0.3	102.6
		Fenitrothion	H(1)	0.2	0.3	66.2
		Fenpropathrin	F(1)	0.1	1.6	118.6
		Hexaconazol	H(2)	0.06-0.1	1.6	114.6
		Myclobutanil	H(1)	0.3	2.0	91.3
Balloon-flower	3(7)	4-4 DDE	F(1), H(1)	0.01-0.02	0.03	100.4
		Permethrin	F(1)	0.1	8.2	104.6
Cnidium	3(7)	Chlorfenapyr	F(1)	0.6	0.05	73.0
		EPN	F(1)	0.1	-	71.4
		Ethoprophos	F(2)	0.53-1.3	-	69.3
		Hexaconazole	F(1)	1.4	-	96.8
		Pendimethalin	F(1)	1.0	-	82.0
		Tebuconazole	F(1)	0.1	-	70.5
		Tebufenpyrad	F(2)	0.16-0.4	0.05	84.9
Cornus fruit	1(8)	Triazophos	F(1)	0.34	0.07	54.9
Milk vetch root	1(7)	Pirimiphos-Ethyl	F(1)	0.01	0.02	71.3

F: Food, H: Herbal

한약재의 기준이 달라 기준적용이 어려웠다. 또한 산수유에서 Triazophos가 0.3 mg/kg검출되었는데 생약 등의 기준 미설정 잔류농약 적부판정 가이드라인에 따를 경우 기준은 0.1 mg/kg이고, 이 등의 연구에 의한 건조전후 가공계수를 고려하여 식품공전에 따라 설정할 경우 기준 0.07 mg/kg인 것을 비교하였을 때 적용방법에 따라 기준의 차이가 컸다[13].

3.4 성분별 잔류농약 검출결과

한방차 원료 중 22건에서 24종의 농약이 검출되었으며, 주성분 조성에 따른 분포를 보면 유기인계 29.2%, 피레스로이드계 16.7%, 유기염소계 12.5%, 트리아졸계 12.5% 순으로 나타나 유기인계와 피레스로이드계 살충제가 높은 비율을 보였다(Fig.1).

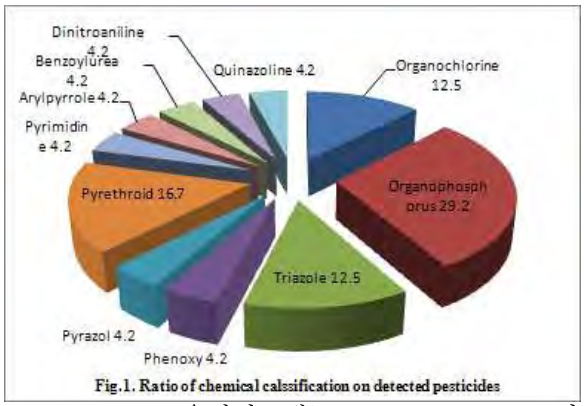


Fig.1. Ratio of chemical calssification on detected pesticides

가장 높은 빈도로 검출된 성분은 유기인계 는 Chlorpyrifos이며, 피레스로이드계는 Cyhalothrin, Cypermethrin, 유기염소계는 Chlorothalonil, 트리아졸계는 Hexaconazole이었다. 유기인계 성분은 주로 살충제로 이용되며, 수확률을 증가시키기 위하여 과일, 채소는 물론 곡류까지 광범위하게 사용되는데 수확 후에도다수의 농산물에서 검출되기 때문에 동시노출이 가능한 성분이다. 대표적인 독성은 AChE(Acetylcholinesterase) 억제작용으로 Chlolinergic receptor와 작용하여 Acetylcholine 작용을 억제시키는 역할을 한다. 이렇게 신경독성 물질에 노출된 경험이 있는 사람에게 기억력감퇴가 나

Table 5. Level of residual pesticides in Korean Traditional Herbal Tea Materials.

Class	Pesticides	No. of detection	Range(mg/kg)	LOD(mg/kg)	LOQ(mg/kg)
Arylpyrrole	Chlorfenapyr	F(1)	0.06	0.019	0.058
Benzoylurea	Triflumuron	H(1)	0.2-0.3	0.057	0.171
Dinitroaniline	Pendimethalin	F(1)	1.0	0.010	0.003
	Chlorothalonil	F(3)	0.2-4.1	0.006	0.019
Organochlorine	Endosulfan	F(1)	0.05	0.003	0.010
	4-4 DDE	F(1), H(1)	0.01-0.02	0.001	0.003
	Chlorpyrifos	F(5)	0.01-0.15	0.002	0.007
	Diazinon	H(1)	0.09	0.002	0.005
	EPN	F(2)	0.03-0.1	0.003	0.010
Organophosphorus	Ethoprophos	F(2)	0.5-1.3	0.003	0.009
	Fenitrothion	H(1)	0.12-0.2	0.010	0.030
	Profenofos	F(1)	0.09	0.014	0.043
	Triazophos	F(1)	0.3	0.015	0.046
Phenoxy	Pyridalyl	H(2)	0.4-1.1	0.007	0.021
Pyrazol	Tebufenpyrad	F(2)	0.2-0.4	0.028	0.086
	Cyhalothrin	F(1), H(1)	0.002-0.02	0.002	0.007
Pyrethroid	Cypermethrin	F(1), H(2)	0.12-0.4	0.013	0.040
	Fenpropathrin	F(1)	0.2	0.005	0.016
	Permethrin	F(1)	0.1	0.017	0.052
Pyrimidine	Pirimiphos-Ethyl	F(1)	0.01	0.003	0.008
Quinazoline	Fenazaquin	H(1)	0.08	0.005	0.015
	Hexaconazol	F(1), H(2)	0.06-1.4	0.003	0.009
Triazole	Myclobutanil	H(1)	0.3	0.029	0.088
	Tebuconazole	F(2)	0.1-0.3	0.040	0.121

F: Food, H: Herbal

타나는 것이 관찰되었고, 일부 유기인계 농약들은 안구독성 증세가 나타나는 것으로 밝혀졌다[14].

또한 가장 많이 검출된 성분은 Chlorpyrifos, Chlorothalonil, Cyhalothrin, Cypermethrin, Hexaconazole 순이며 그 중 가장 많이 검출된 Chlorpyrifos는 각종 해충방제에 효과적이어서 적용범위가 넓으며 우리나라에서는 1976년부터 사용되어왔으나 내분비계 기능을 방해하는 물질로 환경호르몬으로 분류되므로 대체 할 수 있는 농약개발 등 대책마련이 요구된다[15-16].

본 연구에서 잔류농약이 검출된 품목들은 다류로서 뿐만 아니라 한약재, 건강음료로 많이 사용되는 품목이므로 지속적인 연구로 기준 설정시 우선 되어야할 것으로 생각된다.

4. 결 론

경기도와 인터넷에 유통 중인 한방차 원료 149건 중 잔류농약 오염 실태를 조사한 결과 다음과 같다

1. 도내 유통 한방차 원료 149건에 대한 잔류농약 검사 결과 22건(14.8%)의 시료에서 잔류농약이 검출되었으며 기준을 초과한 시료는 천궁 1건(0.7%)으로 나타났다.

2. 구입처별로는 대형유통점 5건, 인터넷 5건, 재래시장 6건, 한약국 6건이 검출되어 농산물이 한약재보다 검출이 많았다.

3. 품목별로는 구기자와 대추에서 가장 많은 농약성분이 검출되었으며 구기자의 검출률이 가장 높았고, 검출농도는 모두 기준 이하였다.

4. 주성분 분포에 따른 검출농약은 유기인계(29.2%), 피레스로이드계(16.7%), 유기염소계(12.5%)와 트리아졸계(12.5%)순이었으며, 가장 높은 빈도로 검출된 농약은 Chlorpyrifos, Chlorothalonil, Cyhalothrin, Cypermethrin, Hexaconazole 순으로 나타났다.

5. 천궁과 산수유에서 다양한 농약성분이 다량 검출되었으나, 개별기준이 없는 경우 식품, 의약품에 대한 기준적용이 다르므로 이에 대한 개별 기준설정이나 통일된 기준적용이 요구된다.

참고문헌

1. 보건산업진흥원 (2001.5), 다빈도 한약재 소비형태 및 가격구조 실태조사연구 (행정간행물 A0063-65610-57-0109)
2. 김성숙 (2007), 소비자의 식품안전에 대한 태도와 친환경농산물 구매행동에 관한 연구, 25:15~32.
3. 황인숙, 이명숙, 조해전, 한선영, 최병현, 김유경, 김명희 (1999), 한약재 혼용 농산물의 유해물질 조사 연구, 서울특별시 보건환경연구논문집 35:68~73.
4. 식품의약품안전청 식품의약품안전청고시 제2011-42호
5. 노연홍 (2011), 식품의 농약 잔류허용기준. 식품의약품안전청
6. 대한약전외한약(생약) 규격집 (2007), 식품의약품안전청
7. Lee, S.M. (1991), Multipesticide residue method for fruit and vegetables, Fresenius J. Anal. 339: 376~383.
8. 박인현, 이상래, 안상득, 김원섭 (1995), 약용식물재배, 선진문화사 pp. 117~118.
9. 권상호, 조경열, 김소연, 김미정 (1993), 식생활에서의 대추의 활용, 식품과학회지 5:1~14.
10. 이명진, 김명길, 정홍래, 윤희정, 김난영, 김한택, 김철영, 이운형, 윤미혜 (2011), 경기도내 유통 건조농산물의 잔류농약실태, 한국농약학회지 15:238~245.
11. 조해전, 황인숙, 최병헌, 배청호, 김명희

(2001), 한약재중의 잔류농약 분석, 생약학회지 32:200~211.
12. 염병만, Chairman. (2005), Pesticide Handbook 한국작물보호협회 pp. 36, pp. 88
13. 김용두, 김황곤, 김경제 (2003), 산수유의 영양성분 분석, 한국식품영양과학회지 32:785~789.
14. 이효민, 한지연, 윤은경, 김효미, 황인균, 최동미, 이강봉, 원경품, 송인상, 박성은, 신동천 (2001), 식품을 통한 유기인계농약류의 동시노출위해성평가 한국식품위생안전성학회지 16(1):21-26.
15. Environment research foundation: Rachel's environment & health news #752, (2002)
16. 양환승, 이두행, 이병찬 (1998), 삼정 신농약. 향문사 pp.286.

식용유지 중 유기염소계 잔류농약 조사

김재관.오문석.김기유.손미희.김현주.임경숙.이운형.류재영.이고은
안산농산물검사소

The Safety Assessment of Residual Organochlorine Pesticides in Edible Oils

Jae-Kwan Kim, Moon-Seog Oh, Ki-Yu Kim, Mi-Hui Son, Hyun-Ju Kim, Kyung-Suk Lim, Woon-Hyung Lee and Jae-Young Ryu and Go-Eun, Lee
Ansan Agricultural Products Inspection Team

Abstract : The investigation of 93 residual pesticides for 9 types of oils (red pepper seed oil, soybean oil, corn oil, olive oil, canola oil, grape seed oil, brown rice oil, sunflower oil and flavored oil) obtained from the markets and department stores in Ansan, Anyang and Suwon cities was carried out to do a safety assessment for residual organochlorine pesticides in edible oils. The detection rate was 5.6% (4 samples of total 71 oils) and the detected pesticides were 3 pesticides of chlorpyrifos, cypermethrin and procymidone. The range of concentrations for the detected residual pesticides was 0.0036 ㎎/㎏～0.5816 ㎎/㎏. The concentrations of procymidone detected in red pepper seed oil and grape seed oil were 0.07 ㎎/㎏ and 0.0036～0.5816 ㎎/㎏ respectively, and cypermethrin and chlorpyrifos were detected in olive oil (0.4562 ㎎/㎏) and grape seed oil(0.3828 ㎎/㎏) and the recovery rate was 38.0～109.4%. The results of risk assessment of residual pesticides for the detected 3 samples showed in the safe range of 0.0013～0.0074% of EDI(estimated daily intake)/ADI(acceptable daily intake).

Key words : edible oils, residual pesticides, EDI, ADI

요약 : 안산, 안양, 수원 할인마트 및 백화점에서 유통 중인 식용유 9품목(고추씨기름, 콩기름, 옥수수기름, 올리브유, 카놀라유, 포도씨유, 현미유, 해바라기씨유, 향미유)을 대상으로 93종의 유기염소계 농약에 대한 잔류실태를 조사하였다. 조사대상 71건 중 4건(고추씨 기름, 포도씨유 2건, 올리브유)에서 3종(chlorpyrifos, cypermethrin, procymidone)의 농약이 검출돼 5.6%의 검출률을 나타냈다. 검출된 농약의 잔류량은 0.0036 ㎎/㎏～0.5816 ㎎/㎏(고추씨기름 procymidone 0.07 ㎎/㎏, 포도씨유 chlorpyrifos 0.3828 ㎎/㎏, procymidone 0.0036～0.5816 ㎎/㎏, 올리브유 cypermethrin 0.4562 ㎎/㎏)으로 나타났으며 회수율은 38.0%～109.4%로 나타났다. 검출된 농약 3종에 대한 식이 노출량을 평가한 결과 EDI/ADI 값은 0.0013%～0.0074%로 나타나 식용유에 존재하는 잔류농약의 위해도는 안전한 수준인 것으로 판단되었다.

주제어 : 식용유, 잔류농약, EDI, ADI

1. 서 론

식용유지는 필수 지방산과 지용성 비타민 및 기타 영양성분의 운반체로서 높은 영양학적 가치를 가질 뿐만 아니라 각종 식품에 다양한 맛과 향미를 부여하여 미각을 증진시키기 때문에 음식의 조리 또는 식품 가공시 다양하게 사용되고 있다. 그러나 취급 부주의 등으로 인해 변질될 경우 오히려 인체에 해를 끼칠 수 있기 때문에 유지의 품질관리는 매우 중요한 과제중 하나로 인식되어 있으며 주로 산가, 과산화물가, 벤조피렌 등이 유지품질을 평가하는 잣대로 주요 검사항목으로 설정되어 왔다. 그러나 식용유에 잔류하는 농약은 유지품질평가의 사각지대로서 농약분석을 위한 전처리시 지방을 제거해야 하는 번거로움과 관심부족 등으로 인해 그 실태조사에 관한 연구는 상대적으로 매우 미흡한 편이다.

유지 종실류와 같은 농산물 재배시 살포되는 유기염소계 농약은 분자내에 하나 이상의 염소화된 carboxylic기를 가지고 있고 화학적으로 반응성이 낮은 C-C, C-H, C-Cl 결합 등으로 인해 화학적 안정성이 상당히 높다. 또한 유기염소계 농약은 생산원가가 저렴하고 광범위한 살충효과를 나타내며 지용성이기[1] 때문에 식용유 제조과정에서 많은 양이 제거된다고[2] 하더라도 최종제품에 잔류되어 지속적으로 인체로 섭취 이행됨으로써 만성독성을 일으킬 가능성이 있다. 2009년 우리나라 유지류의 연간 자급률은 3.1 %로서[3] 소비량의 대부분을 수입에 의존할 수밖에 없기 때문에 잔류농약에 대한 안정성이 미 검증된 원료 및 완제품을 수입할 여지가 있어 이에 대한 모티터링이 필요한데 식용유에서 농약을 추출하거나 제거하는 방법에 관한 연구가 우선적으로 이루어져야 할 것이다.

유지종실류 및 식용유에서 잔류농약을 추출정제하는 방법으로는 low-temperature extraction,[4] dispersive solid-phase extraction[5] MSPD(matrix solid-phase dispersion)-sonication,[6-7] SPE(solid-phase extraction),[8] LLE(liquid-liquid extraction),[9] QuEChERS,[10-11] GPC(gel permeation chromato graphy),[12] SCD(sweep co-distillation)법[13-17] 등이 연구 보고되고 있다. 이 중 SCD법은 질소가 흐르고 있는 고온의 유리관에 시료를 주입시켜 휘발되는 농약 성분을 활성화 된 florisil이 들어있는 흡착 trap에 통과시킨 후 적절한 유기용매로 용출시키는 방법으로 1960년대 후반 Storherr 등[13]의 보고가 있었으나 glass wool을 사용해야 하는 불편함 등으로 인해 지속적인 후속연구가 이루어 지지 않았다. 그러나 1990년대에 동물성 지방이나 유지검체에서 유기염소계와 유기인계 농약 및 산화방지제 [14-17] 등의 분석에 이용되었으며 식품공전엔 동물성 식품(지방조직, 근육조직 등)에서 일부 농약의 전처리 법으로 등재되어 있다.

현재 식품공전에는 유지가 100%인 식용유에 대한 잔류농약 시험법은 등재되어 있지 않고 있으며 함량이 낮은 지방성시료 시험법은 전처리시 지방을 제거하기 위해서 번거로운 과정을 거쳐야 하기 때문에 분석에 많은 시간이 소요될 뿐만 아니라 지방이 완전히 제거되지 않을 경우 크로마토그램에서 noise나 ghost peak 등과 같은 장애요인으로 작용하게 된다. 따라서 본 연구에서는 기 보고된 방법을 수정 보완하고 정성 및 정량이 동시에 가능한 GC/TOF-MS (time of flight mass spectrometry) 및 GC/ECD를 이용하여 다양한 종류의 유기염소계 농약을 분석할 수 있는 최적의 분석 조건을 제시하고 시중 유통 중인 식용유지의 농약 잔류실태를 조사함으로써 안전성 확보를 위한 기초자료를 마련하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

안산, 안양, 수원 등지의 대형할인마트 및 백화점에서 유통되고 있는 식용유지 9품목 71건을 구입하여 검체로 사용하였다. Table 1에서와 같이 고추씨기름 1건, 콩기름 10건, 옥수수기름 8건, 올리브유 15건, 카놀라유 8건, 포도씨

Table 1. List of vegetable oil samples for experiment

Area / Vegetable oils	Korea	Australia	Canada	China	France	Italy	Spain	Thailand	Imported	Subtotal
Red pepper seed oil	1									1
Soybean oil									10	10
Corn oil									8	8
Olive oil						5	10			15
Canola oil		2	3			1			2	8
Grape Seed oil					2	5	5		3	15
Brown rice oil	1			4				3		8
Sunflower oil					1	3	1			5
Flavored oil				1						1
Subtotal	2	2	3	5	3	14	16	3	23	71

Table 2. Operating conditions of GC/ECD

Column	DB-5 and DB-1701(30 m x 0.25 mm, 0.25 ㎛)		
Injector temp.		270℃	
Detector temp.		300℃	
Injection volume		1 μL, split (4:1)	
Flow rate		1.0 mL/min	
Oven temp.	Rate (℃/min)	Temp. (℃)	Hold time (min)
Initial		160	1
Ramp1	4.5	250	3
Ramp2	13	275	17

Table 3. Operating conditions of GC/TOF/MS

Column	Rtx-5MS(30 m × 0.25 mm, 0.25 ㎛)		
Injector temp.		250℃	
Injection volume		1 μL, splitless	
Carrier gas		He	
Flow rate		1.5 mL/min	
Transfer line temp.		220℃	
Oven temp.	Rate (℃/min)	Temp. (℃)	Hold time (min)
Initial		80	2
Ramp1	10	260	2
Ramp2	15	300	5
MS method (mass spectrometer)			
Start mass (u)		50	
End mass (u)		600	
Acquisition delay time		5 min	
Ion source temp.		220℃	
Acquisition rate		10 (spectra/second)	
Detecter voltage		1850	
DP method (data processing)			
sample scan	peak width 1.5		
	maxium number of unkwan peaks to find 3000		
	molecular weight 50～600		
	mass threshold 15		
	minium similarity 700		

15건, 현미유 8건, 해바라기씨유 5건, 향미유(고추맛기름) 1건이었다. 이 중 국산품은 고추씨 기름과 현미유 각 1건이었고 대부분이 수입산이거나 수입산 원재료를 사용한 제품이었다. 수입산은 호주산 2건, 캐나다산 3건, 중국산 5건, 프랑스산 3건, 이탈리아산 14건, 스페인산 16건, 태국산 3건 이었다. 제품별로 보면 버진급 이상의 제품을 사용한 올리브유는 이탈리아와 스페인, 카놀라유는 호주, 캐나다, 이탈리아 포도씨유와 해바라기씨유는 프랑스, 이탈리아, 스페인 현미유는 중국과 태국에서 수입된 제품이었다. 수입산으로 표시된 제품이 23건이었는데 콩기름 및 옥수수기름 전 제품과 카놀라유 2건과 포도씨유 3건이 수입산으로 표시되어 있어 원산지를 알 수 없었다. 향미유는 고추맛 기름으로 수입산 대두유에 국산 고춧가루와 중국산 고추씨를 사용한 제품이었다.

2.2. 시약

유기염소계 농약 93성분의 표준품은 Dr. Ehrenstorfer(Germany), Wako(U.S.A)제품으로 순도 91.0~99.5%의 제품을 사용하였으며, florisil (activated magnesium silicate, 60~100 mesh)과 sodium sulfate anhydrous는 sigma (U.S.A), 그 외의 시약은 잔류농약 분석용 및 특급시약 (Burdick & Jacson, JT & Bakers U.S.A)을 사용하였다.

유기염소계 농약의 표준품은 약 1000 ㎎/L 되도록 아세톤에 녹여 표준원액으로 사용하였고 다시 각 농약을 1 ㎎/L~10 ㎎/L 이 되도록 20% 아세톤/헥산에 희석하여 혼합 표준용액으로 하여 냉동 보관하면서 사용하였다, 표준용액은 실험결과의 정확성과 재현성을 위하여 2주일마다 표준원액으로부터 다시 만들어 사용하였다.

2.3. 분석기기 및 조건

시료에서의 잔류농약을 추출을 위한 sweep co-distillation 장치는 unixersal trace residue extractor(UNITREX, SGE, Australia)로 Fig. 1과 같은 장치이며 시료농축은 압축기(JUN-AIR DK/ 2000-40M, U. K.)가 포함된 Turbovap$^{ⓐ}$ LV(Caliper Life Sciences, U.S.A)를 사용하였다. GC-ECD는 7683B serise injector가 장착된 HP 7890A(Agilent technologies, U.S.A) system을 사용하였으며, GC-TOF/MS는 GC-ECD와 같은 sys tem에 검출기로는 Pegasus® HT(LE CO, U.S.A) 소프트웨어는 Chroma TOFⓇ(ver. 4.32, LECO, U.S.A)를 사용하였다. 각 기기를 사용한 분석조건은 Table 2 및 3과 같다.

2.3. 실험방법

2.3.1. Florisil 및 sodium sulfate anhydrous 처리

Florisil은 염류 등을 제거하기 위해 3차 증류수로 여러 번 씻은 후 오븐에서 건조시키고 다시 600 ℃에서 2시간 회화시킨 후 3차 증류수를 1% 수준으로 첨가하여 탈 활성화(deactivation)시켜 사용하였다. sodium sulfate anhydrous는 dichloromethane을 이용하여 2시간 동안 soxhlet 추출하고 풍건한 뒤 130℃에서 2시간 건조시킨 후 두 가지 시약 모두 일주일 이내에 사용하였다.

2.3.2. 시료의 전처리

Trap에 3차 증류수 1%를 함유한 florisil과 sodium sulfate anhydrous를 9:1로 충진한 후 trap의 양쪽을 실란처리된 glass wool로 막은 후 UNITREX에 장착하였다. Fraction tube에 시료 1 g(약 1.14 mL)을 주입하고 230℃에서 질소를 600 mL/min로 흘리면서 30분간 추출한 후 trap을 분리하였다. Acetonitrile과 aceton: dichlo romethane(50: 50) 각 10 mL을 이용하여 flori sil에 흡착된 농약을 용출시킨 후 40℃에서 농축하고 20% 아세톤/헥산 1 mL에 용해시켜 GC-ECD와 GC-TOF/MS로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GC/TOF-MS 검량선 작성

GC/TOF-MS에 의한 정성 및 정량을 위해 검량선을 작성하였다. 표준품의 농도는 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 ㎎/㎏으로 6가지 농도를

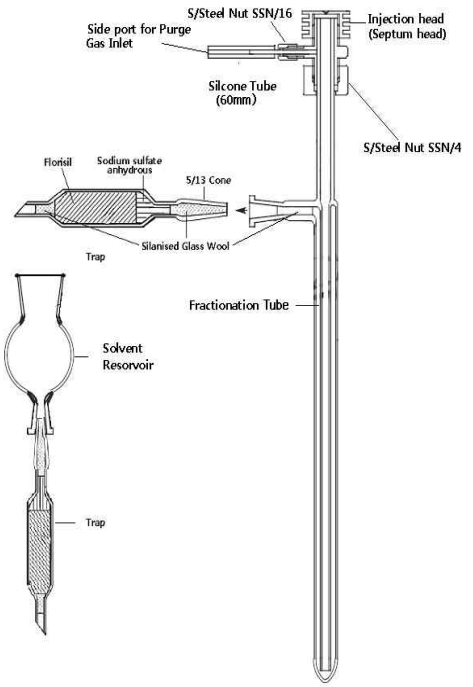


Fig. 1 Unixersal Trace Residue Extractor

사용하였다. 93종을 한 번에 작성하였을 경우 QI(quantitation ions)와 RT가 겹치는 농약에서 R^2 값이 낮게 나타나는 등 정성 및 정량성에 영향을 줄 수 있어 2 group으로 나누어 table 4의 조건으로 검량선을 작성하였다.

Table 4. Conditions for calibration

R.T deviation	2 sec.
Match threshold	600
S/N threshold	3
Curve order	1

작성된 검량선의 R^2 값은 aldrin 0.9873, captapol 0.9944, teflubenzuron 0.9891, indoxa carb 0.9939, fluazinam 0.9939, chlorfenvinphos 0.9975, profenofos 0.9964, folpet 0.9964로 나타났으며 그 외는 0.998 이상으로 나타났다. 검출한계는 0.15~19.5 ㎍/㎏, 정량한계는 0.50~57.8 ㎍/㎏ 수준으로 나타났다.

3.1. 회수율 측정

각 농약 마다 화학구조의 차이로 인해 유기용매에 대한 용해도에 다소 차이가 있는데 본 실험에서는 검출된 농약을 중심으로 디클로로메탄, 아세톤, 아세토니트릴, 에틸에테르, 헥산 등 각 용매의 배합 비율을 상이하게 하여 극성의 차이를 이용하여 회수율 측정하였다.

예비시험을 통하여 잔류농약이 검출되지 않은 유기농 올리브유에 93성분의 농약을 각각 1.0 ㎎/㎏되게 첨가한 후 SCD(Sweep co distillation)법으로 추출하여 회수율을 측정하였다.

Trap에 흡착된 유기염소계 농약은 아세토니트릴, 아세톤:디클로로메탄(50:50), 에틸에테르:디클로로메탄(50:50) 각 20ml, 에틸에테르 함유 헥산(5%, 15%, 50%)과 에테르:디클로로메탄(50:50) 각 5ml 등 4가지 용매를 이용하여 용출시키고 3회 반복하여 측정였다. 그 결과 나타난 회수율과 상대표준편차는 table 5에서와 같다. Chlorpyrifos와 cypermethrin은 아세토니트릴을 사용했을 때, procymidone은 에틸에테르 : 디클로로메탄(50:50)을 사용했을 때 가장 높은 회수율을 나타냈다. Cypermethrin의 회수율은 4가지 용매에서 모두 낮게 나타났는데 지속적인 후속연구를 통하여 최적의 용출용매를 선정해야 하는 것으로 나타났다.

각 농약의 평균회수율이 추출용매에 따라 chlorpyrifos는 최고 32.1 % cypermethrin은 8.1 %, procymidone 28 %등 많은 차이가 나기 때문에 농약이 검출될 경우 최적의 용매를 선정하여 반복실험을 하여야 하는 것으로 나타났다. Cypermethrin과 cyfluthrin의 경우 GC분석시 peak이 4개가 나타나는데 시료 고유의 peak와 겹쳐져서 표준품과의 RT가 틀리게 나타나 주의를 요하는 것으로 나타났다. Acetonitrile의 경우 단일용매를 사용함에도 불구하고 대부분의

Table 5. Comparison of recovery rate by solvent

Pesticide	Recovery±S.D* (a)**	Recovery±S.D (b)***	Recovery±S.D (c)****	Recovery±S.D (d)****
Chlorpyrifos	55.3±2.1	87.4±9.0	71.7±8.8	77.1±5.5
Cypermethrin	36.6±4.7	38.0±6.2	29.9±5.7	33.0±8.7
Procymidone	81.4±4.6	95.6±9.9	109.4±4.0	97.9±11.5

S.D. : Standard Deviation
(a) : 5%, 15%, 50% hexane with ethylether and aceton : dichloromethane(50: 50)
(b) : acetonitrile
(c) : aceton : dichloromethane
(d) : ethyl ether : dichloromethane

농약이 검출됐으나 불필요한 peak가 많이 검출돼 정량에 방해요소로 작용하는 경우가 발생하였으며 농축시 장시간이 소요되는 단점이 있었다. 이상의 결과 두 종류 이상 혼합한 유기용매를 두 가지 이상 사용하는 것이 효과적인 것으로 판단되며 앞으로 더 높은 회수율을 얻을 수 있는 추출용매의 선정과 배합 비율조절, 질소가스의 유량 조절, 시료의 추출시간 조절, glass wool을 대체할 수 있는 초자개발 등 지속적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

3.2. 식용유의 잔류농약 검출결과

시중 유통 중인 식용유 71건을 대상으로 잔류농약을 분석한 결과 4건에서 3종의 농약이 검출돼 5.6%의 검출률을 나타냈다.

각 제품별로 검출된 농약의 종류와 검출률을 살펴보면 table 6 및 7에서와 같이 procymidone이 고추씨기름 1건과 포도씨유 2건 등 총 3건에서 검출돼 4.2%의 검출률을 나타냈고 cypermethrin이 올리브유 1건 그리고 chlorpyrifos가 포도씨유 1건에서 검출돼 각각 1.4%의 검출률을 나타냈다. 포도씨유는 15건 중 이탈리아산 2건에서 검출돼 포도씨유 중 13.3%의 검출률을 나타냈고 올리브유는 15건 중 스페인산 1건에서 검출돼 올리브유 중 6.7%의 검출률을 나타냈다. 각 농약성분별 검출량은 고추씨 기름에서 procymidone 0.07 ㎎/㎏, 포도씨유에서 chlorpyrifos 0.3828 ㎎/㎏, procymidone 0.0036～0.5816 ㎎/㎏이 검출되었고 올리브유는 cypermethrin이 0.4562 ㎎/㎏ 검출되었다. 그리고 콩기름, 옥수수기름, 카놀라유, 해바라기유, 현미유는 검출되지 않은 것으로 나타났다.

한편 식용유의 국내 잔류농약 기준은 없으며 codex에서 약 50여종의 농약에 대한 기준이 설정되어 있는데 올리브유에서 cypermethrin의 기준은 0.5 ㎎/㎏인데 비해 chlorpyrifos가 면실유에서 0.05 ㎎/㎏, procymidone은 해바라기씨유에서 0.5 ㎎/㎏, triazophos는 면실유에서 1.0

Table 6. Pesticide lists detected in oil samples

Sample	Pesticide
Red pepper seed oil	Procymidone
Olive oil	Cypermethrin
Grape Seed oil	Chlorpyrifos, Procymidone

㎎/㎏으로 가장 높게 설정되어 있고 본 연구에서 검출된 것으로 나타난 포도씨유와 고추씨기름에서는 설정된 기준이 없어 모니터링 검사를 통해 검출되는 모든 농약성분의 기준설정이 필요한 것으로 판단된다.

3.3. 검출 농약의 식이노출량 평가

본 연구결과 검출된 농약 3종의 안전성을 알아보기 위해 국민평균체중과 식용유의 일일섭취량 그리고 검출된 각 농약의 평균 잔류량 등을 고려한 후 1일 섭취허용량(ADI, Acceptable daily intake)과 추정섭취량(EDI, estimated dai ly intake)을 이용하여 1인 1일 섭취허용량(ADE, average dietary exposure) 및 추정섭취량을 산출하여 식이노출량을 평가하였다. 식용유의 섭취량은 2009년 국민건강영양조사 식품군별 1일

Table 6. Number of samples and range of concentration for pesticides detected in oil

Pesticide	No. of sample detected	Range of conc. (㎎/㎏)
Chlorpyrifos	1	0.3828
Cypermethrin	1	0.4562
Procymidone	3	0.0036 ~ 0.5816

Table 7. Exposure assessment of residual pesticides in oil

Pesticide	ADE (㎎/person/day)*	EDI (㎎/person/day)**	EDI/ADI (%)***
Chlorpyrifos	0.550	4.04E-05	0.0074
Cypermethrin	1.100	4.82E-05	0.0044
Procymidone	5.500	6.95E-05	0.0013

* Average dietary exposure, ADI×55 ㎏
** Estimated daily intake
*** Acceptable daily intake

섭취량 추이 중 유지류(식물성)의 일일섭취량인 7.5 g/person/day를 적용하였다.

검출빈도가 높고 많은 양을 섭취하는 것으로 나타난 chlorpyrifos, cypermethrin, procymidone의 1인 1일 섭취허용량이 각각 0.550 ㎎/person/day, 1.100 ㎎/person/day, 5.500 ㎎/person/day인데 비해 1인 1일 추정섭취량은 각각 4.04E-05 ㎎/person/day와 4.82E-05 ㎎/erson/day, 6.95E-05 ㎎/person/day로 나타나 본 연구에서 검출된 것으로 나타난 농약 3종의 식이노출량에 따른 위해도는 지극히 안전한 수준인 것으로 평가되었다. 그러나 잔류농약은 비록 미량이라고 할지라도 지속적으로 섭취할 경우 인체에 유해한 영향을 끼칠 수 있으며 특히 식용유는 농산물과 달리 세척을 통한 잔류농약 감소효과를 기대 할 수 없기 때문에 품질관리시 잔류농약항목을 추가하여 유지종실류 재배시부터 과도한 농약의 살포방지 및 유지 생산공정개선을 유도하고 지속적인 후속 연구를 통해서 잔류농약을 줄이는 방안 등 세심한 관리가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

안산, 안양, 수원시의 할인마트 및 백화점에서 유통 중인 식용유 9품목 71건을 대상으로 유기염소계 농약의 잔류실태를 조사한 결과 다음과 같이 나타났다.

1. 식용유 71건 중 4건에서 chlorpyrifos 등 3종의 농약이 검출돼 5.6%의 검출률을 나타냈으며 잔류량은 0.0036 ㎎/㎏~0.5816 ㎎/㎏으로 나타났다.

2. 각 농약성분별 검출률은 chlorpyrifos, cypermethrin이 각각 1.4% procymidone은 4.2%로 나타났다.

3. 각 식용유별 검출된 농약은 고추씨 기름에서 procymidone 0.07 ㎎/㎏, 포도씨유 2건에서 chlorpyrifos 0.3828 ㎎/㎏, procymidone 0.0036~0.5816 ㎎/㎏, 올리브유 1건에서 cypermethrin이 0.4562 ㎎/㎏ 검출됐으며 콩기름, 옥수수기름, 카놀라유, 해바라기유, 현미유는 검출되지 않았다.

4. 검출된 3종의 유기염소계 농약에 대한 회수율은 38.0%~109.4%로 나타났다

5. 검출된 3종에 대한 식이노출량을 평가한 결과 EDI/ADI 값은 0.0013%~0.0074%로 나타나 식용유에 잔류하는 농약은 안전한 수준인 것으로 평가되었다.

6. 국내에서 식용유에 허용된 잔류농약 기준은 없으며 검출된 농약 중 일부는 codex에도 기준이 없어 모니터링 검사를 통해 검출되는 모든 농약성분의 기준설정이 필요한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 김운성, 문재진, 박선오, 이주돈, 이지연, 조영주, 최성희. (1999), 알기쉬운 잔류농약 분석법. 도서출판홍익기술.
2. 이철원, 신효선. (1996). 미강유의 정제과정 중 잔류농약의 감소, *한국식품위생안전성학회지*, **11**(2) pp. 89-97
3. 식품수급표, 한국농촌경제연구원. http://www.krei.re.kr/kor/issue/report_view.php?reportid=E05-2010&reportclass=x, 2009.
4. Li Li, Zhiqiang Zhou, Canping Pan, Chuanfan Qian, Shuren Jiang, Fengmao Liu. (2007). Determination of Organophosphorus Pesticides in Soybean Oil, Peanut Oil and Sesame Oil by Low-Temperature Extraction and GC-FPD. *Chromatographia,* 66(7-8), pp. 625-629.
5. Li Li, Yanjun, Canping Pan, Zhiqiang Zhou, Shuren Jiang, and Fengmao Liu. (2007). Simplified Pesticides Multiresidue Analysis of Soybean Oil by Low-Temperature Cleanup and Dispersive Solid-Phase Extraction Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *JOURNAL OF AOAC INTERNATION AL,* 90(5), pp. 1387-1394.
6. Elham Sobhanzadeh, Nor Kartini Abu Bakar, Mhd Radzi Bin Abas, Keivan Nemati. (2011). Low temperature followed by matrix solid-phase dispersion-sonication procedure for the determination of multiclass pesticides in palm oil using LC-TOF-MS. *Journal of hazardousmaterials,* 186(2-3), pp. 1308-1313.
7. Carmen Ferrer, M. Jose Gomez, Juan F. Garcia-Reyes, Imma Ferrer, E. Michael Thurman, Amadeo R. Fernadez-Alba. (2005). Determination of pesticides residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A*, 1069, pp 183-194.
8. Li Li, Hongyan Zhang, Canping Pan, Zhiqiang Zhou, Shuren Jiang, Fengmao Liu. (2007). Multiresidue analytical method of pesticides in peanut oil using low-temperature cleanup and dispersive solid phase extraction by GC-MS. *JOUR NAL OF SEPARATION SCIENCE,* 30 (13), pp. 2097-2104.
9. Thanh Dong Nguyen, Myoung Hee Lee, Gae Ho Lee. (2010). Rapid determination of 95 pesticides in soybean oil using liquid-liquid extraction followed by centrifugation, freezing and dispersive solid phase extraction as cleanup steps and gas chromatography with mass spectrometric detection. *Microchemical journal,* 95(1), pp. 113-119.
10. Bienvenida Gilbert-Lopez, Juan F. Garcia-Reyes, Ana Lozano, Amadeo R. Fernan dez- Alba, Antonio Molina-Diaz. (2010). Large-scale pesticide testing in olives by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry using two sample preparation methods based on matrix solid-phase dispersion and QuEChERS, *Journal of chromatography*, **1217**(39), pp, 6022-6035.
11. Abd EI-Moneim M. R. Afify, Mahmoud A. Mohamed, Hassan A. El-Gammal and Emad R. Attallah. (2010). Multiresidue method of analysis for determination of 150 pesticides in grapes using quick and easy method (QuEChERS) and LC-MS/MS determination. *JOURN AL OF FOOD AGRICULTURE AND ENVIRONMENT,* 8(2), pp. 602-606.
12. Andres Garcia Sanchez, Natividad Ramos Martos, Evaristo Ballesteros. (2006). Multiresidue analysis of pesticides in olive oil by gel permeation chromatography followed by gas chromato graphy-tandem mass-spectrometric determination. *Analytica chimica acta*, 558(1-2), pp. 53-61.
13. Storherr, R. W. Murray, Edward J. Klein, I. Rosen Berg, Lynn A. (1967). Sweep co-distill

ation cleanup of fortified edible oils for deter mination of organo phosphate and chlorinated hydrocarbon pesticides, *Journal of the Assoc iation of Official* , 50(3), pp. 605-615.

14. Armishaw, P. , Millar, R. G. (1993). Com parison of Gel Permeation Chromatography, Sweep Co distillation, and Florisil Column Adsorption Chromatography as Sample Clean up Techniques for the Determination of Org ano chlorine Pesticide Residues in Animal Fats, Journal of AOAC International, 76(6) pp. 1317-1325

15. 박준조, 김정임, 김양희, 이규춘, 김국주, 조재선. (1996). 식육중 잔류농약 추출방버버과 잔류량에 관한연구 Ⅰ. 유기염소계농약, *한국수의공중보건학회지,* 20(3), pp. 231-240.

16. 문수경, 박준조, 김정임, 김재관, 김양희, 이규춘. (1996). 식육중 잔류농약 추출방법과 잔류량에 관한연구 Ⅱ. 유기인계농약, *한국수의공중보건학회지,* 20(3), pp. 241-248.

17. 김재관, 황혜정, 오문헌, 도영숙, 윤미혜. (1999). Sweep Co-Distillation법에 의한 산화방지제의 추출법, 한국식품영양학회지, 12(4), pp. 358-363.

18. http://kostat.go.kr/wnsearch/search.jsp

시화산업단지 유해대기오염물질 오염특성

오천환· 이용기 · 이수문 · 임한수 · 박관서 · 권경안 · 이재성
대기조사팀

The characteristics of hazardous air pollutants in the Sihwa industrial complex

Cheon-Hwan Oh, Yong-Ki Lee, Soo-Moon Lee, Han-Su Lim, Kwan-Seo Park, Kyung-Ahn Kwon and Jae-Sung Lee
Ambient Air Research Team

Abstract : This study was conducted to evaluate the characteristics of hazardous air pollutants of 33 VOCs from the odor monitoring facility installed in Korea Polytechnic University in the Sihwa industrial complex from July 2010 to June 2011. The health risk assessment was also studied for the exposure of the hazardous air pollutants. The mean concentration of benzene during the investigation period was 1.0 ppb which showed lower and higher concentration comparing to the atmospheric environment standards of EU(1.5 ppb(5 $\mu g/m^3$) and Japan(0.92 ppb) respectively.
The mean concentration of toluene was 8.2 ppb but the detected frequency in more than 50 ppb was very high comparing with the other air pollutants. Xylene and methylethylketone showed a similar trend to toluene. The carcinogenic risk caused by the exposure of benzene was 1.06E-05 at 90th percentile, which showed above the strict acceptable risk of 10^{-6} in US EPA. The non-carcinogenic risk for non-carcinogenic pollutants such as toluene, ethulbenzene, styrene, xylene and methylethylketone was evaluated as a safe level less than 1. Therefore, the contamination improvement measure will be required to reduce the carcinogenic risk by the comprehensive risk management model in the viewpoint of effective and low cost.

Key Words : air quality, VOCs, risk assessment

요약 : 본 연구에서는 시화공단 산업기술대학교 악취자동측정소의 2010년 7월부터 2011년 6월까지 24시간 연속측정 자료 중 VOCs 33개 항목을 대상으로 하여 시간별, 요일별, 월별 오염특성을 조사하고 시화지역의 유해대기오염물질 폭로로 인한 공단지역의 인체 건강 위해성을 고찰하였다. 벤젠의 경우 조사기간 동안 평균농도는 1.0 ppb로 일본(0.92 ppb) 대기환경연평균기준치를 약간 상회하며, WHO 권고기준과 EU 기준인 1.5 ppb(5 $\mu g/m^3$)에 비하여는 낮게 나타났다. 톨루엔의 경우는 평균농도는 8.2 ppb이지만 50 ppb이상으로 검출된 횟수가 다른 물질에 비하여 월등히 높게 나타났으며, 자일렌, 메틸에틸케톤의 경우도 톨루엔과 유사한 경향을 보이고 있다. 벤젠노출로 인한 발암위해도는 90 Percentiles에서 1.06E-05로 산출 되어 U.S EPA에서 제시하는 허용 위해도 10^{-6} 위해수준을 초과한 것으로 나타났다.
비발암성물질인 톨루엔, 에틸벤젠, 스티렌, 자일렌, 메틸에틸케톤의 비발암위해도는 모두 1이하의 안전한 수준으로 평가되었다. 발암성 물질인 벤젠의 발암위해도 평가 결과 EPA 기준인 10^{-6} 허용위해도를 초과하였다. 발암위해도를 효과적이고 낮은 비용으로 감소시키기 위한 포괄적인 위해도 관리 모형을 제시하여 오염도 개선대책을 적극 시행하여야 할 것으로 판단된다.

주제어 : 대기질, VOCs, 위해성평가

1. 서론

경기도 시화 산업단지는 수도권에 인구와 산업이 과밀하게 집중되는 것을 막고 화학, 폐기물 소각, 기계단지 등의 집적을 위해 1986년부터 2002년까지 조성한 산업단지로 1989년부터 입주가 시작되었으며, 인접 반월산업단지는 수도권 인구 분산 정책의 일환으로 서울과 경기도 각지에 산재한 중소기업과 도금, 피혁, 섬유 등 공해업체의 집적화를 위하여 1977년부터 1987년까지 조성한 산업단지로 1981년부터 입주가 시작되었다.

이와 같은 목적으로 조성된 반월·시화 산업단지는 총 11,259개소의 업체가 입주해 있으며, 그중 3,076개소가 대기, 수질, 유독물 등 환경오염물질 배출업소이다. 수도권 폐기물의 80%이상을 처리할 수 있는 폐기물 소각처리업체 7개소와 각종 화학업체, 조립금속 제조업체 등 다양한 업종이 모여 형성된 대규모 산업단지는 각종 생산 활동 과정에서 발생하는 유해대기오염물질이 인근 주거지역으로 유입되어 민원을 발생시키는 태생적인 문제점을 갖고 있다.

특히 공단지역에서 발생한 오염물질들이 인근 주거지역으로 이동하면서 주민들에게 많은 악영향을 미칠 수 있으며, 공단지역에서의 과다한 유기용제 사용, 화학업종 및 폐기물 소각 등에 의해 유기화합물 및 중금속 물질이 다량으로 배출되고 있다. 대기 중의 유해대기오염물질은 환경에서 미량으로 존재하지만 직접적이고 장기적인 노출로 인하여 인체에 암을 유발하거나, 기형아 출산 등 심각한 질병을 유발하는 것으로 알려져 있다.

VOCs중에서 대표적인 벤젠은 인간이 호흡할 때 보유량의 약 절반 정도가 몸속으로 즉시 흡수되며 지방조직으로 이동하여 골수의 혈액형성에 영향을 미쳐 백혈병 등을 초래하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 악취 민원저감 대책의 일환으로 2005년에 설치한 시화공단 산업기술대학교 악취자동측정소의 2010년 7월부터 2011년 6월까지 24시간 연속측정 자료 중 VOCs 항목을 대상으로 하여 시간별, 요일별, 월별 농도특성을 평가하고, 유해대기오염물질의 폭로로 인한 시화공단 산업기술대학 주변 거주지역 주민의 인체노출수준과 건강위해성 수준을 분석 평가하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 연구자료

2005년 경기도에서는 시화·반월공단 악취개선 종합대책으로 시화국가산업단지 산업기술대학 종합교육관 옥상(시흥시 산기대학로 217)에 악취측정소를 설치하였다.

시화공단 악취측정소는 Fig. 1과 같이 산업단지와 주거지역의 경계지점에 위치하고 있어 주거지역으로 이동하는 오염물질을 측정하고 있다.

연구대상 자료는 시화공단 측정소의 24시간 연속측정 자료 중 2010. 7. 1 ~ 2011. 6.30 까지 24시간 연속측정 자료 중 VOCs 33 항목을 대상으로 하였다.

Fig. 1. Monitoring stations for this study

Table 1. Target compounds in this study

Group	Compounds
VOCs	Isobutyl alcohol, isobutyl aldehyde, butyl aldehyde, isovaleraldehyde, benzene, toluene, butyl acetate, ethylbenzene, m,p-xylene, isopropylbenzene, orthoxylene, n-propylbenzene, orthoethyltoluene, 1,3,5-trimethylbenzene, styrene, 1,2,3-trimethylbenzene, m-diethyl benzene, p-diethyl benzene, hexane, cyclohexane, 2-methylhexane, 3-methylhexane, 2,3-dimethyl pentane, n-heptane, 2,2,4-trimethylpentane, 2-methyl heptane, methyl cyclohexane, 2,3,4-trimethylpentane, 3-methylpentane, n-octane, n-nonane, n-undecane and n-dodecane

2.2 시료채취 및 분석방법

시화공단 측정소의 분석시스템은 시료공기 도입장치로 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축관에서 농축한 후, 2단 열탈착하여 고분리능

모세관칼럼을 이용한 기체크로마토그래피에 의해 분석대상물질을 분리하여 검출기(FID 등)로 24시간 연속 분석한다. 시화공단측정소의 VOCs 측정은 Fig. 2 나타낸 것처럼 대기 중의 공기를 직접 채취하여 저온농축과 농도 분석을 1시간 주기로 ppb 수준으로 연속 측정하는 시스템이다. 또한 각 분석방법에 대한 기기분석 조건은 Table 2와 같으며, 분석항목의 정도관리 결과는 Table 3에 제시한 바와 같다.

Fig. 2. Schematic diagram of GC in the monitoring stations

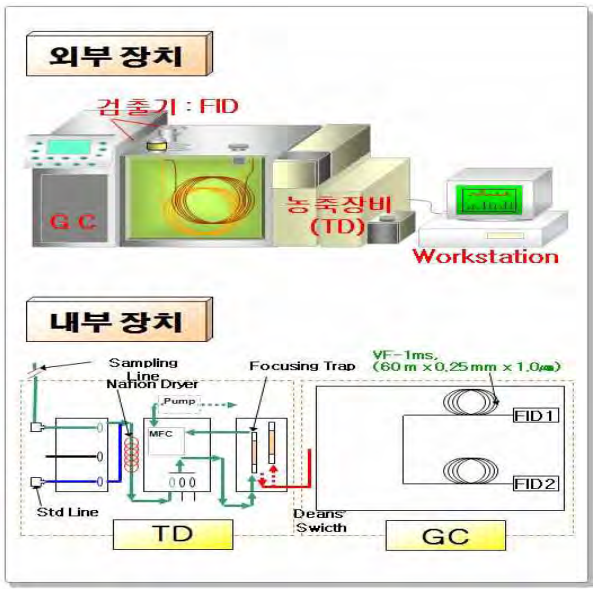


Table 2. Analytical conditions of GC/FID and TD

Instrument	Analytical conditions
GC/FID (Varian, CP-3800)	Column : VF - 1ms (60 m × 0.25 mm, 1.0 ㎛) Oven Temp : 45 ℃(15 min), 5 ℃/min 170℃ → 15 ℃/min 200 ℃(12 min) Total 54 min FID : 250 ℃(Range = 12, AZ = Yes) Make up = 29 ml/min, H_2 = 30 ml/min Air = 300 ml/min
TD	Unity air server Cold trap :Hydrophobic Concentration Temp:-10℃ DesorbTemp:300℃, Desorb time: 5min Samping flow : 25 ml/min × 40 min Carrier pressure : 20 psi

2.3 정도관리

본 연구에 사용한 분석시스템은 악취 및 유해물질을 연속 측정하는 분석시스템으로 월간 점검 및 총 분해점검 또한, 내부정도관리 (QA/QC)를 실시하여 분석결과의 신뢰성을 높이고 있다.

내부정도관리 항목으로는 직선성, 재현성, 검출한계 등 3가지 항목을 평가하고 있다. 이들 평가항목은 악취공정시험방법의 내부정도관리 평가기준을 토대로 관리하고 있다. 먼저 직선성은 약 1 ~ 100 ppb의 농도범위에서 3단계 작업용 표준시료를 제조 한 후 검량선을 작성하였다. 이들 결과를 살펴보면 모든 성분에 대하여 R^2 값이 0.98 이상으로 악취공정시험방법에서 제시하고 있는 평가기준을 모두 만족하는 결과로 나타났다. 또한, 재현성 (RSD)은 모든 성분에 대하여 1 ~ 3% 의 결과를 확인할 수 있었다. 검출한계 (MDL)의 경우, 약 0.5 ~ 1.5 ppb 수준으로 나타났으며, 분석결과는 Table 3에 자세하게 기술하였다.

Table 3. Results of QA/QC

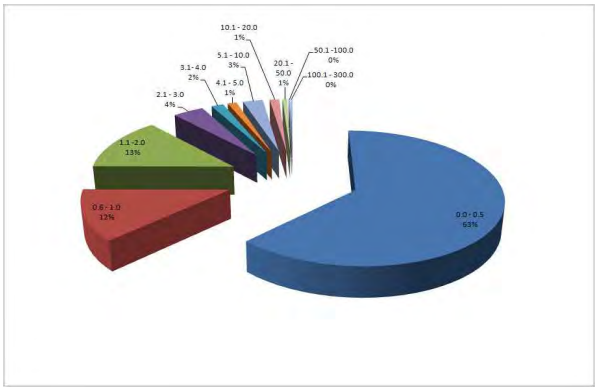
Compounds		linearity(3 points (1~100 ppb)	Precision (10 ppb, 3 times)	Minimum Detection Limit (7 times)
Methyl ethyl ketone	Standard	0.98 and over	10 % and below	10 ppb and below
	Result	0.9850	1.98	0.82
Methyl isobutyl ketone	Standard	0.98 and over	10 % 이내	10 ppb and below
	Result	0.9820	2.27	0.81
Toluene	Standard	0.98 and over	10 % and below	10 ppb and below
	Result	0.9920	1.29	0.69
Butyl acetate	Standard	0.98 and over	10 % and below	10 ppb and below
	Result	0.9880	2.32	0.86
mp-Xylene	Standard	0.98 and over	10 % and below	10 ppb and below
	Result	0.9870	2.38	1.65
Styrene	Standard	0.98 and over	10 % and below	1 ppb and below
	Result	0.9860	2.48	0.94
o-Xylene	Standard	0.98 and over	10 % and below	10 ppb and below
	Result	0.9820	2.25	0.86

3. 결과 및 고찰

VOC중 국내·외 환경기준이 있는 물질의 경우 대부분이 기준이내의 농도 수준이었다. 24시간 연속 측정된 자료를 1시간 측정치를 대상으로 하여 측정항목의 검출빈도를 살펴보면 0.5 ppb이하의

농도가 62.7% 를 나타내었고 0.6 ppb ~ 1.0 ppb가 12.4%, 1.1 ppb ~ 2.0 ppb는 13.2%로 나타나 대부분의 항목이 극히 저농도로 검출됨을 알수있다

Fig. 3. Detection concentration percentage of target compounds



대상항목 중 검출빈도가 다수이고 환경부에서 정한 특정대기유해물질 우선순위 48종에 해당되는 VOCs중 벤젠, 톨루엔, 부틸아세테이트, 에틸벤젠, 자일렌, 스티렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤의 물질별 검출빈도 분포를 Table 4, 5 및 Fig. 4에 나타내었다. 벤젠의 경우 조사기간 동안 평균농도는 1.0 ppb로 일본(0.92 ppb) 대기환경연평균 기준치를 약간 상회하며, WHO 권고기준과 EU 기준인 1.5 ppb(5 $\mu g/m^3$)에 비하여는 낮게 나타났다. 톨루엔의 경우는 평균농도는 8.2 ppb이지만 50 ppb이상으로 검출된 횟수가 타물질에 비하여 월등히 높게 나타났으며, 자일렌, 메틸에틸케톤의 경우도 톨루엔과 유사한 경향을 보이고 있다. 따라서 시화공단지역에서 검출빈도, 농도, 유해성을 종합적으로 고려할 때 중요한 관리대상은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족화합물과 캐나다 정부화학물질관리계획(CMP Chemiacls Manigement Plan)에 따라 인체에 유해한 물질로 규정한 알콜산화물인 메틸에틸케톤, 악취방지법에서 지정악취물질로 정한 메틸이소뷰틸케톤, 뷰틸아세테이트, 파라핀계지방족포화탄화수소인 헥산 등으로 압축된다. 조사 대상기간 중의 주요물질 평균농도와 최고농도는 Table 5에 나타냈다.

Table 4. Detection frequency of target compounds by concentration

Concentration (ppb)	Benzene	Toluene	Butyl acetate	Ethyl benzene
0.0 ~ 0.5	1420	1819	2896	1514
0.6 ~ 1.0	2771	609	1914	1444
1.1 ~ 2.0	3266	794	2492	2361
2.1 ~ 3.0	463	456	535	1356
3.1 ~ 4.0	76	404	113	562
4.1 ~ 5.0	14	390	28	262
5.1 ~ 10.0	9	1397	29	401
10.1 ~ 20.0	0	1243	9	90
20.1 ~ 50.0	0	781	3	28
50.1 ~ 100.0	0	115	0	1
100.1 ~ 300.0	0	12	0	0

Concentration (ppb)	Xylene	Styrene	Methyl ethyl ketone	Methyl isobutyl ketone
0.0 ~ 0.5	2003	1437	2521	4638
0.6 ~ 1.0	1353	1204	386	1664
1.1 ~ 2.0	1297	2801	759	1229
2.1 ~ 3.0	634	1566	437	279
3.1 ~ 4.0	501	533	404	94
4.1 ~ 5.0	500	239	416	45
5.1 ~ 10.0	1390	187	1527	61
10.1 ~ 20.0	280	42	1015	7
20.1 ~ 50.0	52	10	488	1
50.1 ~ 100.0	9	0	63	1
100.1 ~ 300.0	0	0	3	0

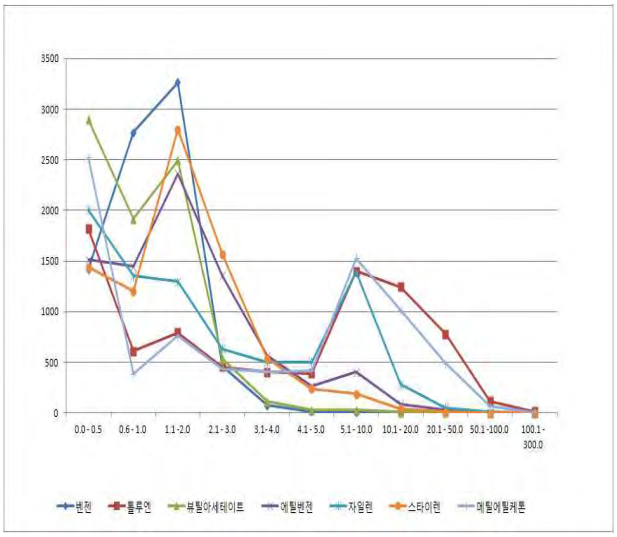


Fig. 4. Distribution of detection frequency of target compounds by concentration

시화공단에서 2010년 7월 부터 2011년 6월 까지 측정된 주요물질의 평균농도는 톨루엔이 8.2 ppb

로 가장 높으며 메틸에틸케톤이 6.1 ppb로 나타났다. 2005년 시화, 반월지역에서 조사된 자료와 (Table 6) 최고농도를 비교하면 벤젠은 4 ppb 수준에서 6 ppb로, 톨루엔은 40 ppb ~ 70 ppb 수준에서 258 ppb로 증가하였다. 부틸아세테이트는 5 ppb ~ 12 ppb에서 24 ppb로 에틸벤젠은 8 ppb에서 64 ppb, 스티렌은 8 ppb ~ 12 ppb 수준에서 42 ppb, 메틸에틸케톤은 25 ppb ~ 42 ppb에서 139 ppb로 모든 항목의 최고농도가 증가하는 양상을 보이고 있다.

Table 5. Annual average concentration of VOCs at Shihwa monitoring station

Compounds (ppb)	Shihwa Monitoring Station (n=8019)	
	Average	Maximum
Benzene	1.03	6.27
Toluene	8.22	258.41
Butyl acetate	0.92	24.81
Ethylbenzene	1.99	64.14
Xylene	2.93	85.06
Styrene	1.74	42.16
Methyl ethyl ketone	6.16	139.01

Table 6. Annual average concentration of VOCs at Shihwa area(2005)

Compounds (ppb)	Shiheung City			
	Jungwang2-dong (n=96)		Jungwangbon-dong (n=96)	
	Average	Maximum	Average	Maximum
Benzene	0.73	4.08	0.63	4.75
Toluene	15.40	72.75	7.68	44.40
Butyl acetate	1.01	5.17	0.51	5.26
Ethylbenzene	1.79	8.59	0.82	8.06
m,p-Xylene	3.52	23.18	1.52	12.84
Styrene	0.39	13.13	0.67	52.44
Methyl ethyl ketone	4.34	26.70	5.12	42.90
o-Xylene	0.99	5.94	0.64	21.52

3.1.1 시간대별 농도분포

벤젠, 톨루엔 등 유해대기오염물질의 조사기간 동안 시간대별 농도분포는 Fig. 5와 같고 시간대별 평균농도는 Table 7과 같다. 벤젠은 모든 시간대에서 0.8 ppb ~ 1.0 ppb, 뷰틸아세테이트는 0.7 ppb ~ 1.0 ppb, 스티렌은 2.2 ppb ~ 2.1 ppb, 에틸벤젠은 1.3 ppb ~ 2.2 ppb, 자일렌은 2.0 ppb ~ 3.1 ppb수준으로 시간대별로 변화의 폭이 없는 것으로 나타났다. 톨루엔은 9시에 서서히 증가하여 12시에 9.8 ppb의 최고치를 나타내고 이후 감소와 증가의 양상을 반복하다가 새벽 1시부터 서서히 감소하는 경향을 보였다. 메틸에틸케톤은 오전 9시부터 서서히 증가하고 오후 15시에 감소하였다가 다시 농도가 증가하여 야간 20시에 7.0 ppb로 최고치를 보이고 야간 23시에 감소하여 새벽 6시까지 감소하는 형태를 보이고 있다. 시간대별 유해대기오염물질의 분포 양상 특징은 주로 오전 10시부터 오후 15시에 높게 나타나고 있으며 야간 23시 이후 부터 오전 9시까지는 감소되는 특징을 보였다.

톨루엔은 주간 농도가 야간 농도에 비해 높게 나타나 주간시간대의 이동배출원의 영향과 지역 산업체에서 조업시간대별 배출되는 VOCs의 영향을 반영하고 있는 것으로 사료된다. 메틸에틸케톤은 조업시작 시간 이후부터 증가하여 야간 20시에 최고농도로 나타났다. 벤젠과 뷰틸아세테이트, 스티렌, 에틸벤젠, 자일렌은 농도가 대체로 2 ppb 이하의 저농도로 매우 낮아 부분적인 변동양상을 근거로 특징적인 경향을 나타내기는 어려운 것으로 판단된다.

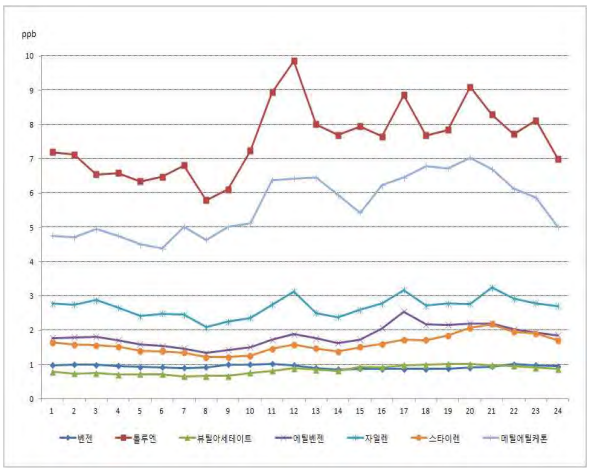


Fig. 5. Concentration distribution of VOCs by time

Table 7. Concentration of VOCs by time

Time	Benzene	Toluene	Butylacetate	Ethylbenzene	Xylene	Styrene	Methylethyl ketone
1	0.98	7.20	0.79	1.77	2.78	1.65	4.76
2	1.00	7.13	0.74	1.79	2.75	1.58	4.71
3	0.99	6.54	0.75	1.81	2.88	1.56	4.95
4	0.96	6.58	0.71	1.71	2.65	1.52	4.76
5	0.93	6.34	0.72	1.59	2.41	1.40	4.51
6	0.92	6.48	0.72	1.54	2.48	1.39	4.38
7	0.91	6.81	0.66	1.47	2.46	1.35	5.01
8	0.92	5.80	0.67	1.34	2.09	1.21	4.64
9	1.00	6.11	0.67	1.43	2.25	1.21	5.02
10	1.00	7.24	0.75	1.51	2.36	1.26	5.12
11	1.02	8.94	0.82	1.72	2.75	1.45	6.39
12	0.98	9.86	0.89	1.89	3.13	1.58	6.43
13	0.90	8.01	0.85	1.76	2.51	1.47	6.46
14	0.86	7.69	0.82	1.64	2.39	1.38	5.94
15	0.88	7.94	0.94	1.73	2.60	1.51	5.43
16	0.87	7.66	0.92	2.06	2.78	1.60	6.24
17	0.87	8.86	0.98	2.54	3.18	1.72	6.45
18	0.87	7.68	0.99	2.17	2.72	1.71	6.79
19	0.88	7.84	1.02	2.16	2.78	1.85	6.72
20	0.91	9.10	1.02	2.20	2.77	2.07	7.03
21	0.94	8.30	0.98	2.20	3.25	2.18	6.70
22	1.01	7.73	0.96	2.03	2.92	1.96	6.13
23	0.98	8.12	0.91	1.94	2.79	1.91	5.87
24	0.96	7.01	0.87	1.86	2.71	1.70	5.02

3.1.2 요일별 농도분포

벤젠, 톨루엔 등 유해대기오염물질의 조사기간 동안의 요일별 농도분포는 Fig. 6과 같고 요일별 평균농도는 Table 8과 같다. 벤젠은 0.8 ppb ~ 1.0 ppb, 부틸아세테이트는 0.6 ppb ~ 0.9 ppb의 수준으로 큰 변화가 없는 일정한 경향으로 나타났다. 에틸벤젠은 1.5 ppb ~ 2.1 ppb, 스타이렌은 1.3 ppb ~ 1.8 ppb의 수준으로 요일별로 큰 차이를 보이지 않고 있다. 자이렌은 이보다는 조금 높은 2.2 ppb ~ 3.3 ppb의 농도로 주간내내 큰 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다. 톨루엔과 메틸에틸케톤의 경우는 월요일과 화요일에 높아져서 수요일에 감소하고 금요일에 증가하고 다시 토요일 일요일에 감소하는 양상을 나타냈다. 이는 시화공단내 배출업소의 주간별 생산공정에 따른 유해대기오염물질 배출량에 영향을 받은 것으로 사료되며 VOCs의 주된 오염원으로서 자동차 배출가스 이외에 산업체 기여분이 상당하는 것을 알수 있다.

톨루엔은 5.2 ppb ~ 9.1 ppb의 수준이며 메틸에틸케톤은 3.2 ppb ~ 7.4 ppb로 나타났다.

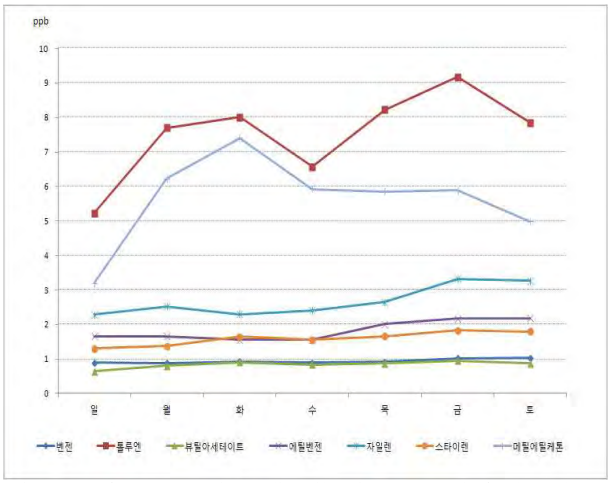


Fig. 6. Concentration distribution of VOCs by day

Table 8. Concentration of VOCs by day

Compounds (ppb)	Sun	Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat
Benzene	0.90	0.88	0.93	0.89	0.92	1.02	1.03
Toluene	5.23	7.70	8.01	6.57	8.23	9.17	7.85
Butyl acetate	0.64	0.81	0.91	0.83	0.88	0.95	0.87
Ethylbenzene	1.66	1.66	1.55	1.55	2.01	2.17	2.18
Xylene	2.29	2.53	2.29	2.41	2.66	3.33	3.27
Styrene	1.30	1.37	1.64	1.56	1.66	1.83	1.79
Methyl ethyl ketone	3.20	6.23	7.41	5.93	5.86	5.88	4.99

3.1.3 계절별 농도분포

유해대기오염물질의 계절별 출현 농도 분포를 살펴보면 봄과 여름철에는 톨루엔과 메틸에틸케톤이 높은 경향이며 가을에는 톨루엔과 자일렌이 높게 나타났다. 겨울에는 메틸에틸케톤과 톨루엔이 고농도 양상을 보였다. 요일별 분포특성에서는 톨루엔과 메틸에틸케톤이 거의 비슷한 양상을 보였으나 계절별 차이는 물질마다 다른 양상을 보여 전체적으로 일관된 뚜렷한 유형을 보이지 않

고 있다. 벤젠, 뷰틸아세테이트, 에틸벤젠, 스타이렌은 2 ppb 이하의 저농도로 계절별로 뚜렸한 변화 양상을 보이지 않았다. 유해대기오염물질의 조사기간 동안 계절별 농도분포는 Fig. 7과 같고 시간대별 평균농도는 Table 9와 같다.

톨루엔은 여름철에 9.5 ppb로 가장 고농도를 보였으며 자일렌은 가을철에 4.6 ppb로 높게 조사되었다. 메틸에틸케톤은 겨울철에 9.9 ppb로 톨루엔이나 자일렌에 비하여 가장 고농도를 나타내었다. 전반적으로 볼 때 상위 농도 순위는 큰 변화가 없는 것으로 나타났으며 계절별로 나타난 변동 원인은 풍향과 풍속 등 기상요인에 의하여 시화공단 측정소에 측정되는 유해대기오염물질의 농도 크기와 분포 양상이 영향을 받은 것으로 판단된다.

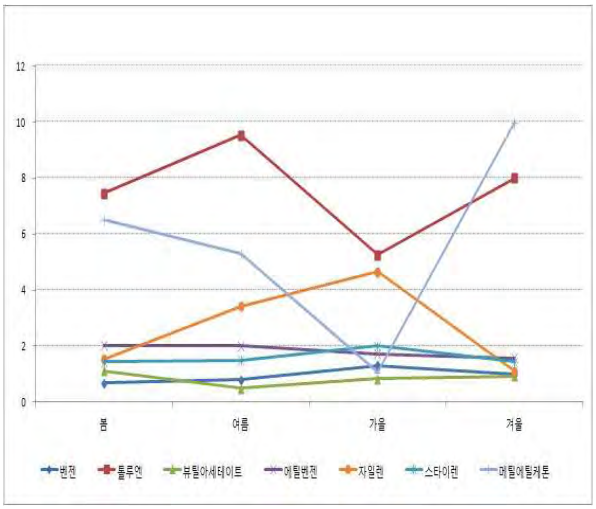


Fig. 7. Concentration distribution of VOCs by season

Table 9. Concentration of VOCs by season

Compounds (ppb)	봄	여름	가을	겨울
Benzene	0.68	0.80	1.32	0.98
Toluene	7.46	9.53	5.27	8.00
Butyl acetate	1.11	0.49	0.84	0.94
Ethylbenzene	2.03	2.00	1.71	1.57
Xylene	1.44	1.50	2.01	1.43
Styrene	1.53	3.42	4.65	1.09
Methyl ethyl ketone	6.51	5.29	1.05	9.98

3.2.1 인체노출수준 및 위해성 평가

유해대기오염물질은 저농도로 존재하여도 인간의 건강에 심각한 영향을 미칠 수 있다 대기환경보전법에서는 사람의 건강, 재산이나 동·식물의 생육에 직접 또는 간접으로 위해를 줄 우려가 있는 대기오염물질을 특정대기유해물질로 정의하고 있다. 이러한 대기 중의 오염물질로부터 국민의 건강을 보호하기 위하여 위해도를 정량적으로 평가하는 것은 매우 중요하다.

인체노출수준 및 위해성평가를 위하여 본 연구에서는 발암물질인 벤젠과 비발암성물질인 톨루엔, 에틸벤젠, 스티렌, 자일렌, 메틸에틸케톤을 대상으로 하여 2010. 6. 1 ~ 2011. 7. 30까지 시화공단 악취측정소의 데이터 총 7930개를 대수정규분포로 Fitting시켜 나온 분포형을 이용하여 농도분포를 산출하였다.

위해성 평가 방법은 알려진 독성 자료를 이용하여 인체위해도를 추정하는 과정으로 위험성확인(Hszard Identificastion), 노출평가(Exposure Assessment), 용량-반응평가(Dose-response assessment), 위해도 결정(Risk caracterization)의 4단계로 구성된다. 위해도 평가방법에는 단일평가치를 결정하는 방법과 확률론적 위해도 평가방법이 있다.

확률론적 분석에서 널리 이용되는 Monte Carlo's simullation에서 입력변수들은 변수값들의 범위와 변수들이 그 범위의 어떤 세부 범위내에 값을 가질 가능성을 정의하는 확률분포들을 갖는다. 확률론적 분석은 단일평가가 분석방법에 최대 약점인 위해성 단일평가치 대신 위해성의 범위와 발생확률을 나타낸다. 더욱이 이 분석 방법에서는 위해성이 미치는 영향이 큰 인자들이 쉽게 확인될 수 있다.

본 연구에서는 확률론적 위해도 평가방법에서 일반적으로 쓰이는 Crystal Ball을 이용하여 10,000번 반복하여 인체노출 확률분포와 위해도의 범위 발생확률을 구하여 위해도를 평가하였다.

가 위해성 확인

본 연구에 주요 대상물질인 VOCs, 카보닐화합물에 개한 발암등급과 건강영향에 대하여 Table 10 에 나타내었다.

Table 10. Carcinogenic grade and health impact

VOCs	Carcinogenic grade	Main symptom	Dose and reaction data	
			Tumor type	Exposure Path
Benzene	A	Lymphocyte cell reduction, and immune thrombocytopenia	Leukemia	Inhalation
Toluene	D	Central nervous system disorder, growth inactivity, growth retardation, and kidney weight increase	–	–
Ethylbenzene	D	Central nerve suppression and growth toxicity	–	–
Styrene	2B IRAC	Central nervous system disorde		
Methylethyl ketone	–	Growth toxicity (bone change)	–	–

나. 노출평가

노출평가는 사람이 다양한 매체(공기, 음용수, 식품, 통양 등)를 통해 위험성이 확인된 유해물질에 얼마나 노출되는가 결정하는 단계로서 대상물질의 환경 매체 중 농도를 이용하여 추정한다. 즉 환경 매체별 오염도를 바탕으로 노출의 강도, 빈도, 기간, 노출경로에 관한 요소들을 고려하여 수행한다. 임의의 농도로 대기에 평생 노출되어 생활할 경우 인체 노출양은 오염농도, 일일호흡율, 체중, 노출빈도, 노출기간, 기대수명을 등을 고려하여 산출하며 체중과 기대수명은 우리나라통계수치이며 일일호흡율과 노출빈도, 평균노출시간은 EPA에서 제시한값을 사용하였다

인체모수(체중, 수명)와 관련된 노출인자, 호흡율 등 위해도 평가에 사용된 변수는 Table 11에 나타내었으며 인체노출량인 LADD(Lifetime average dasily dose)를 평균수명 70세 체중 60 kg를 적용하여 분석하였다.

$$\text{인체 노출량 (LADD ; mg/kg/day)} = \frac{\text{오염도}(\mu g/m^3) \times \text{단위환산계수}(0.001mg/\mu g) \times \text{일일 호흡률}(m^3/day) \times \text{노출빈도}(day/year) \times \text{노출기간}(year)}{\text{체중}(kg) \times \text{기대수명}(year) \times \text{평균노출시간}(day/year)}$$

Table 11. Exposure factors for the risk assessment

Factor	Distribution Type and contents
Pollutant Concentration	Lognormal measurement data
Daily Respiration Rate	20 m3/day EPA
Average Exposure Frequency	Min= 180, max 365 likeliest 345 EPA
Exposure Period	70 year (Korea National Statistical Office)
Body Weight	60 kg (Korea National Statistical Office)
Average Exposure Time	25,550 day (70 × 365day)

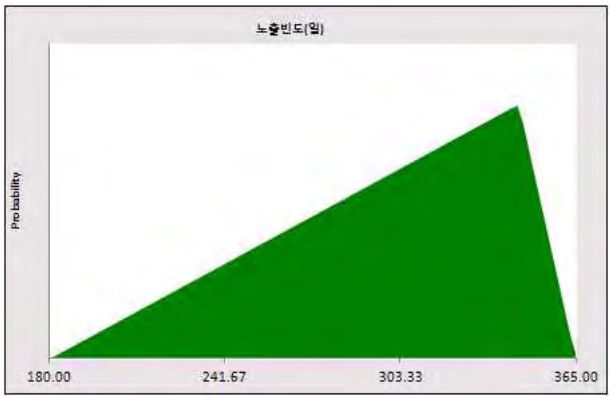


Fig. 8. Distribution of the exposure frequency

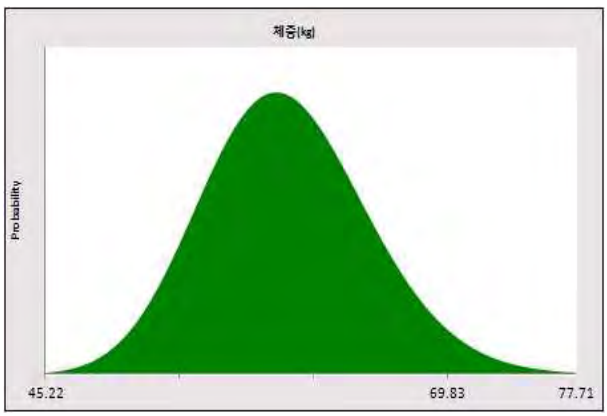


Fig. 9. Distribution of the body weight

다. 용량-반응 평가

용량-반응 평가란 사람이 유해물질에 특정용량에 노출되었을 경우, 과연 유해한 영향을 발생할

확률이 얼마인가를 결정하는 단계로서, 인간에 대한 노출을 알수있는 역학연구와 제한된 인체실험 연구, in vivo생물검정, 단기독성실험, 비발암 영향에 대한 in vitro연구등 광범위한 자료가 이용된다. 미국환경보호청에서는 벤젠의 호흡 노출 단위 위해도는 $2.23 \times 10^{-6} \sim 7.75 \times 10^{-6}$ per (ug/m^3)의 구간으로 제시하고 있다. 미국 폴리필름 근로자 화학생산 근로자 중국 화학생산 근로자의 역학 연구자에 의해 산출된 호흡단위 위해도의 평균값, 2.52×10^{-6}per (ug/m^3)를 벤젠의 발암위해도로 결정하였다. 벤젠 노출로 인한 비발암 독성영향을 최소화하기 위한 호흡노출 참고 농도(Reference concentration; RfC)는 $0.06mg/m^3$ 으로 하였다. 위해성평가를 수행하기위하여 발암물질과 비발암물질에 대한 용량-반응 평가 자료를 수집한 결과 각 물질에 대한 Air unit risk와 Inhalation RfC는 Table 12와 같다.

Table 12. Air unit risk and inhalation RfC for VOCs

VOCs	Carcinogenic grade	Air unit risk	inhalation RfC
		ug/m^3	mg/m^3
Benzene	A	2.2 ~7.8 × 10^{-6} per	0.06
Toluene	D	-	5.0
Ethylbenzene	D	-	1.0
Styrene	2B IRAC	-	0.1
Xylenes		-	0.1
Methyl ethyl ketone		-	5.0

다. 위해도 결정

위해도 결정은 노출평가와 용량- 반응평가에서의 산출된 정보를 종합하여 유해대기오염물질에 특정농도로 유해되었을 경우 개인이나 인구집단에 발생하는 개인 초과 발암 위해도와 위험지수를 산정하는 과정이다.

발암물질의 경우, 용량-반응 자료를 바탕으로 수학적 외삽 모델을 통해 산출된 가장보수적인 발암 위해도, q_1^* 또는 호흡노출로 인한 위해도평가를 위한 독성값(Toxicity Values)인 단위 위해도(Unit risk)를 이용하여 현 노출수준에서 발암위해도를 산출하였고 비발암물질은 용량반응평가를 통해 산출된 흡입참고치와 노출평가를 통해 산출된 인체노출량의 비를 이용함으로서 위험값을 산출한다.

$$\text{개인 초과 발암위해도} = \text{현 오염도 수준}(\mu g/m^3) \times \text{단위 위해도 추계치}[(\mu g/m^3)^{-1}]$$

$$\text{위험값} = \frac{\text{인체 노출량 (mg/kg/day)}}{\text{호흡참고치}(mg/m^3) \times \text{체중}(kg) \,/\, \text{일일호흡율}(m^3/day)}$$

라. 위해도 평가

위해성 평가는 크게 발암물질과 비발암 물질이 독성기전이 다르므로 평가방법도 다르게 적용되어진다. 발암물질은 시뮬레이션하여 나온 발암위해도를 EPA에서 위해성평가에 사용되는 허용위해도(acceptable) 수준인 1.0×10^{-6}과 비교하여 이 보다 높은 수준이면 위해성이 높음을 뜻하고 낮은 수준이면 낮음을 뜻한다. 비발암물질은 현 오염수준을 평생동안에 일일 허용 가능량(참고치)과 비교함으로서 현 오염수준이 1을 초과하면 유해영향(독성)이 발생할 가능성이 있음을 제시해주며 1이하일 경우에는 발생할 가능성이 없음을 제시한다.

3.2.2 인체노출수준 및 위해성 평가 결과

시화공단의 2010년 7월부터 2011년 6월까지 24시간 연속측정 자료를 이용하여 노출평가에서 설명한 인체노출량 산정에 대한 각 물질에 대한 인체노출량을 시뮬레이션한 후 시화공단 악취측정소에서 24시간 연속측정한 자료를 이용하여 발암물질인 벤젠의 위해성 평가를 수행하였다. 공단지역의 벤젠 노출로 인한 발암위해도(Cancer Risk)는 평균 8.37E-06, 중앙값 8.20E-06로 나타났으며 90 Percentiles 값에서 1.06E-05로 산출 되어 U.S EPA에서 제시하는 허용 위해도 10^{-6} 위해수준을 초과한 것으로 나타났다.

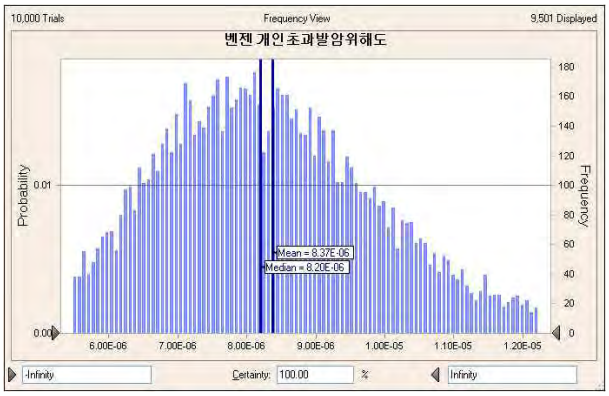


Fig. 10. Distribution of carcinogenic risk of benzene

Table 13. Carcinogenic risk of benzene

Statistics:		발암위해도
Percentiles	Trials	10,000
	Mean	8.39E-06
	Median	8.22E-06
	Standard Deviation	1.71E-06
	5%	5.84E-06
	50%	8.20E-06
	75%	9.42E-06
	90%	1.06E-05
	95%	1.15E-05
	97.5%	1.22E-05

톨루엔 노출로 인한 비발암 위해도(Hazard Quotient)는 평균 1.95E-06, 중앙값 1.80E-06로 나타났으며 95 Percentiles 값이 3.54E-06로 산출되어 '1' 이하의 안전한 수준으로 나타났다.

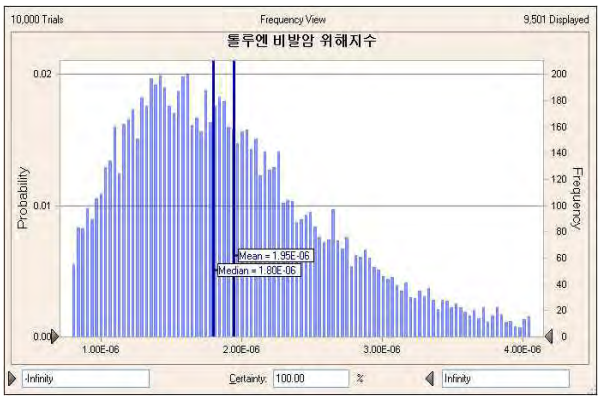


Fig. 11. Non-carcinogenic risk of toluene

에틸벤젠의 노출로 인한 비발암위해도는 평균 2.73E-06, 중앙값은 2.57E-06로 나타났으며 95 Percentiles 값이 4.51E-06로 산출되었다.

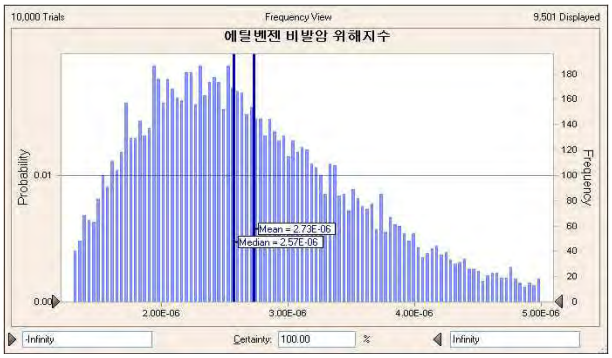


Fig. 12. Non-carcinogenic risk of ethylbenzene

스티렌의 노출로 인한 비발암위해도는 평균 2.35E-05, 중앙값은 2.25E-05, 95 Percentiles 3.70E-05로 나타났다.

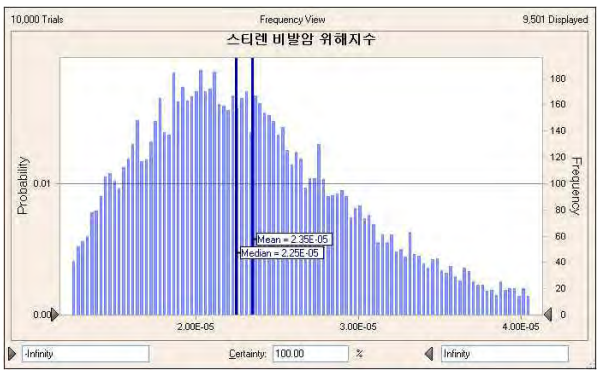


Fig. 13. Non-carcinogenic risk of styrene

자일렌은 평균 4.01E-05, 중앙값은 3.77E-05 95 Percentiles 6.81E-05로 나타났다.

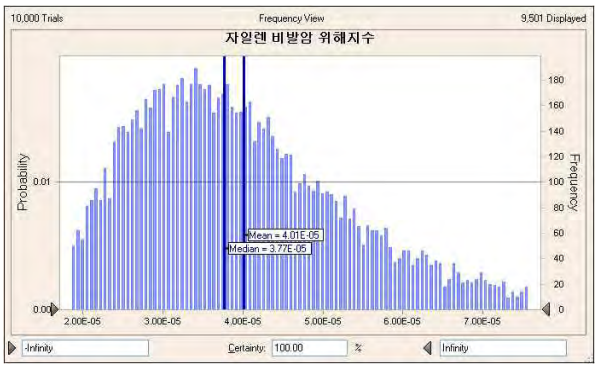


Fig. 14. Non-carcinogenic risk of xylene

메틸에틸케톤의 평균은 1.14E-06, 중앙값은 9.95E-07이며 95 Percentiles 2.37E-06으로 나타났다.

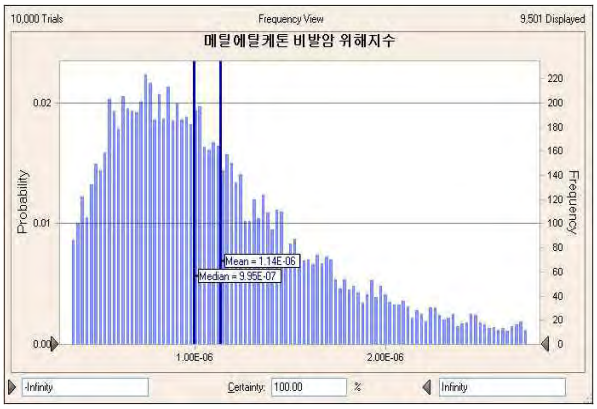


Fig. 15. Non-carcinogenic risk of methylethylketone

비발암성물질인 톨루엔, 에틸벤젠, 스티렌, 자일렌, 메틸에틸케톤의 비발암위해도는 5개 대상항목 모두 '1'이하의 안전한 수준으로 평가되었다.

Table 9. Non-carcinogenic risk of VOCs

Percentiles	Toluene	Ethylbenzene	Styrene	Xylene	Methylethlyketone
5%	8.98E-07	1.45E-06	1.35E-05	2.08E-05	4.12E-07
10%	1.04E-06	1.65E-06	1.50E-05	2.37E-05	5.03E-07
25%	1.35E-06	2.03E-06	1.83E-05	2.94E-05	6.95E-07
50%	1.79E-06	2.57E-06	2.24E-05	3.76E-05	9.95E-07
75%	2.36E-06	3.25E-06	2.75E-05	4.80E-05	1.41E-06
90%	3.03E-06	3.99E-06	3.32E-05	5.99E-05	1.96E-06
95%	3.53E-06	4.50E-06	3.69E-05	6.80E-05	2.37E-06
97.5%	4.05E-06	5.00E-06	4.05E-05	7.57E-05	2.74E-06

4. 결론

시화공단에 설치한 악취측정소의 2010. 7. 1 ~ 2011. 6.30 까지 24시간 연속측정 자료를 VOCs 33 항목을 대상으로 하여 대기오염유해물질의 특성을 시간대별, 요일별, 계절별로 분석하고 인체건강 위해성평가를 크리스탈볼 소프트웨어를 이용하여 몬테카를로 시뮤레이션한 결과 발암위해도와 비발암 위해도 지수에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 악취측정소의 연속측정자료중 VOCs 33개 대상항목은 모두 국내·외 환경기준이 있는 경우 기준이내의 농도이며 전체 대상항목의의 1시간 측정치를 대상으로 농도별 검출빈도를 살펴보면 0.5 ppb이하가 62.7%를 보였고 0.6 ppb ~ 1.0 ppb가 12.4%, 1.1 ppb ~ 2.0 ppb는 13.2%로 모든항목이 극히 저농도로 검출되었다.

2. 벤젠의 경우 조사기간 동안 평균농도는 WHO 권고기준과 EU 기준인 1.5 ppb(5 $\mu g/m^3$)에 비하여 낮지만 일본(0.92 ppb) 대기환경연평균기준치를 약간 상회하는 것으로 나타났다.

3. 환경부에서 정한 특정대기유해물질 우선순위 48종 중 검출빈도 및 농도 유해성을 종합적으로 고려할 때 중요한 관리대상은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 메틸에틸케톤 등 방향족화합물과 알콜산화물인 메틸에틸케톤 악취방지법에서 지정 악취물질로 정한 메틸이소뷰틸케톤, 뷰틸아세테이트 등으로 판단된다..

4. 시간대별 농도분포는 톨루엔이 주간 12시에 농도가 9.8 ppb로 야간 농도에 비하여 높게 나타났으며 메틸에틸케톤은 주간에 서서히 상승하여 야간 20시에 7.0 ppb로 최고농도를 보였다. 벤젠, 스티렌, 에틸벤젠, 자일렌은 전시간대에서 2 ppb 이하의 낮은 변동으로 시간대별 특징이 적은 것으로 나타났다.

5. 요일별 농도분포는 톨루엔과 메틸에틸케톤이 화요일(8.0 ppb)과 금요일(9.1 ppb)에 증가하고 다른 요일은 감소하는 경향을 보였다. 벤젠, 에틸벤젠, 스타이렌 자이렌, 뷰틸아세테이드는 요일별로 농도 변화 경향을 보이지 않는 것으로 나타났다.

6. 계절별 농도 분포는 봄과 여름에 톨루엔과 메틸에틸케톤이 높게 나타났으며, 가을에는 톨루엔과 자일렌, 겨울에는 메틸에틸케톤이 높게 나타났다. 벤젠, 뷰틸아세테이트, 에틸벤젠, 스타이렌 등은 계절별 변화 경향을 보이지 않았다.

7. 시화공단지역의 벤젠 노출로 인한 발암위해도는 90 Percentiles에서 1.06E-05로 산출되어 U.S. EPA

에서 제시하는 허용 위해도 10^{-6} 위해수준을 초과한 것으로 나타났다. 비발암성물질인 톨루엔, 에틸벤젠, 스티렌, 자일렌, 메틸에틸케톤의 비발암위해도는 모두 1이하의 안전한 수준으로 평가되었다.

공단지역은 다른 지역과 달리 유해대기 오염에 대한 오염원을 비교적 명확하게 알 수 있는 지역이다. 본 연구에서 벤젠의 발암위해도 평가 결과 EPA 기준인 10^{-6} 허용위해도를 초과하였다. 따라서 발암위해도를 효과적이고 낮은 비용으로 감소시키기 위한 포괄적인 위해도관리 모형을 제시하여 오염도 개선대책을 적극 시행하여야 할 것으로 판단된다. 특정유해물질은 극미량으로도 인체에 치명적인 영향을 줄 수 있으므로 오염예방의 원칙에 기초하여 관리대책 수립하여야 한다. 다음에 건강위해도가 큰 물질과 대형배출원에 대한 관리대책이 필요하며 현재 이용 가능한 최고의 방지기술을 적용하여 배출원을 관리하는 것이 필요한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 환경부(2005). 수도권 대기환경관리 기본계획
2. 한진석 (2006). 수도권 지역에서 환경대기 중 유해물질 농도분포 특성 연구, 한국대기환경학회 제22권 제5호 pp574-589
3. 임영욱 안산환경기술개발센터(2007). 안산시 대기중 유해대기오염물질 조사 분석, 위해성평가, 배출원 관리체계 구축, pp1-165
4. 송일석 경기도보건환경연구원(2008). 안산지역 대기 중 다이옥신 및 Co- PCBs 오염특성 조사 및 위해성 평가, pp1~96.
5. Kim J.Y., Y.S. Ghim, S.B.Lee, and K.C.Moon(2003) Estimation of nitrogen and sulfur deposition over the yellow sea region, Korean J. of atmos. Environ., Vol. 19, NO. 2, pp217-229
6. 김미현 (2000). 도시지역 도로변 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도분포특성에 관한 연구, 영남대학교 석사학위논문, pp1~106.
7. 김덕현 (2001). 시화반월공단 대기오염조사를 통한 DB구축, 시흥환경기술개발센터 보고서
8. 국립환경연구원(2004) 환경대기중 유해대기오염물질(HAPs) 모니터링(1), pp112

중소규모 RPF 소각시설 대기오염물질 배출계수 산정 및 오염물질 저감방안 연구

나경호, 송일석, 최시림, 유재인, 박익범, 김진길
경기도보건환경연구원 대기화학팀

Calculation of Air Pollutants Emission Factors and Reduction Measures of Pollutants from the Middle and Small Scale RPF Incinerators

Kyung-Ho Na, Il-Seok Song, Si-Lim Choi, Jae-In Yoo, Ik-Beom Park, Jin-Gil Kim
Gyeonggi-do Institute of Health and Environment / Atmospheric Chemistry Team

Abstract

This study was carried out to develop the air pollutants emission factors and suggest the reduction measures of pollutants from middle and small scale incinerators using RPF(Refuse Plastic Fuel) which has emerged as a renewable energy. Uncontrolled and controlled emission factors of PM(Particulate Matter) from RPF incinerators were 23.6062 kg/ton and 0.1192 kg/ton **respectively, which** represented a various deviation depending on the operating conditions of the incinerators. The controlled concentrations of CO also showed a various deviation by the operating conditions, and the controlled concentrations of HCl from a incinerator with a dry absorber often exceeded the legal emission standard. A rotation grate showed below the legal emission standard, and a cascade grate and a fixed bed showed different results depending on the operating conditions. A exhaust gas satisfied the legal emission standard when an operator injected RPF less than 50kg per input times through the incinerator hopper and maintain the residence time of more than 10 minutes on the first grate. Also, the combination of cyclone - muticyclone - semidry absorber - bag filter for the control facilities satisfied the legal emission standard. It was more effective in removing HCl in case of scattering some calcium oxide before injecting RPF in the incinerator.

Key words : RPF incinerator, emission factors, operating conditions, control facilities

요약문

본 연구는 신재생에너지로 각광받고 있는 RPF를 사용하는 소각시설에 대한 배출계수 산정 및 대기오염물질 개선방안을 제시하기 위해 실시하였다. 본 연구결과 RPF 소각로의 방지시설 배출계수는 먼지의 경우 방지시설 전단과 후단에서 각각 23.6206 kg/ton과 0.1192 kg/ton 이었으나 운전조건에 따라 큰 편차를 나타냈다. CO의 후단부 농도도 또한 소각로 운전조건에 따라 편차가 크게 존재하였으며, HCl의 후단부 농도는 건식 세정탑을 채택한 경우 배출허용기준을 초과하였다. 대상시설의 소각로 중 회전로상 화격자방식은 배출허용기준을 충분히 만족하였으며 계단식 화격자방식과 고정상방식은 운전조건의 상황에 따라 결과가 다르게 나타났다. 두 시설의 운전조건 최적화결과 RPF 투입량을 회당 50kg 넘지 않도록 하고 소각로 1단에서 체류시간을 10분 이상 유지한 결과 배출허용기준을 만족하였다. 대기방지시설의 경우 싸이클론-멀티싸이클론-반건식세정탑-백필터를 채용한 경우가 배출허용기준을 만족하는 것으로 나타났다. 건식세정탑을 설치한 경우 소각물을 호퍼에 투입시 생석회를 함께 뿌려 주는 것이 HCl을 두 번 제거하여 기준을 만족시키는 효과가 있을 것으로 파악된다.

주제어 : RPF 소각시설, 배출계수, 운전조건, 방지시설

Ⅰ. 서론

정부는 2008년 제1차 국가에너지기본계획[1]에 의해 미래 국가 에너지수요의 안정적인 확보를 명시한 바 있으며 이를 위해 2010년에 저탄소 녹색성장 기본법과 신에너지 및 재생에너지 개발이용보급 촉진법(이하 이용촉진법)을 제정하였다. 국가기본계획에 의하면 신재생에너지는 2009년 현재 1차 에너지 대비 2.2%에 불과하지만 2030년에는 보급목표를 세계적 추세인 11%로 정하고 있어 향후 그 사용이 증가될 전망이다. 이용촉진법에서 규정하고 있는 11개의 신재생에너지 분야 중에서 폐기물에너지는 연간 400만 TOE(tonnage of oil equivalent)로 전체 신재생에너지 생산량의 76%를 차지하는 것으로 보고되고 있는데[2] 이러한 에너지의 주원료로 활용되고 있는 것이 고형연료이다. 고형연료 중 RPF(Refuse Plastic Fuel)는 폐플라스틱을 고형화한 연료로 RDF(Refuse Derived Fuel)보다 발열량이 높고 제조공정이 복잡하지 않으며 설치비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있다.[2,] RPF를 사용하는 소각시설 또한 RPF의 발열량이 높고 비용이 다른 에너지에 비해 저렴하다는 이유로 인해 수요가 증가하는 추세이다.[3] 2010년 기준으로 볼 때 국내 고형연료제조업체는 102개소에 이르며 이중 RPF 제조시설이 71개소에 이르고 있으며 이는 계속 증가될 전망이다. 그 중 경기도내에는 RDF 제조시설 1개소와 RPF 제조시설 19개소, WCF(Wood Chip Fuel) 제조시설 8개소가 있어 RPF에 대한 관심이 높음을 반증하고 있는 상황이다.

RPF는 제지, 염색, 시멘트 시설 등에 사용되고 있으며 계속 그 수요 및 용도는 증가할 것으로 예상된다.[2] 그러나 RPF 소각시설은 신재생에너지 촉진이라는 명제에 묻혀 폐플라스틱의 소각에 따른 대기영향에 대한 관심은 적은 상황이다. 폐플라스틱을 고형연료로 이용하는 만큼 소각과정에서 많은 대기오염물질이 발생할 것으로 예상되고 있으며 적절한 대기방지시설 설치와 소각로에 대한 올바른 유지관리가 요구되고 있는 것이 사실이다. 이러한 상황에 대한 정확한 인식과 대비를 병행하는 것이 향후 발생할 수 있는 사회적 비용을 저감할 수 있는 방법이라고 사료된다. 더우기 RPF 소각시설에 대해서는 오염물질 배출량 산정 근거가 되는 배출계수가 계발이 되어 있지 않은 상태이며 또한 적절한 운전기법에 대한 연구도 매우 부족한 실정이다. 이는 주로 소규모 시설에서 사용된다는 이유로 우선순위에서 배제된 것으로 추정되지만 현재 다수가 설치 운영되고 있으며 향후 증가가 예상되는 만큼 국가적 차원의 연구가 필요한 상황이다. 따라서 본 연구는 이러한 RPF 소각시설에 대한 대기오염물질 조사를 통해 RPF 소각시 발생하는 오염물질의 발생량과 배출계수를 산정하고 오염물질 저감을 위한 적절한 방지시설 설치 및 운전기법을 제시함으로써 관련업체와 행정관청에서 참고자료로 활용하도록 하고 국가의 대기오염물질 관리정책에 일조함을 목적으로 실시하였다.

Ⅱ. 연구 방법

2.1 연구 기간 및 대상 시설

본 연구를 위해 선정한 시설은 경기도내 포천에 위치한 9톤/일~22톤/일을 사용하는 중소규모 RPF 소각시설 5개소로 모두 염색가공을 주업으로 하고 있으며 이들 소각시설은 모두 폐열보일러를 설치하여 공정에 필요한 스팀을 생산하고 있다. 연구기간은 2010년 8월 ~ 2011년 11월까지로 하였다. 대상업체에 대한 일반현황은 Table 1과 같다.

Table 1. RPF incineration facilities selected for this study.

Company	Incineration capackty (ton/d)	Grate typer	Injection type	Control facility (m^3/min)
D	21.60	Rotation grate	Continuous injection	Cyclone → Multi Cyclone → DA→ Bag filter(420)
J	14.40	Cascade grate	Continuous injection	Cyclone → Multi Cyclone → SDA→ Bag filter(550)
S	9.12	Fixed bed	Continuous injection	Cyclone → Multi Cyclone → DA→ Bag filter(300)
H	9.48	Fixed bed	Continuous injection	Cyclone → Multi Cyclone → SDA→ Bag filter(300)
T	16.80	Cascade grate	Continuous injection	Mulyi Cyclone → Cyclone→ SDA→ Bag filter(380)

2.2 실험방법 및 장비

본 연구를 위해 사용한 실험방법 및 장비는 Table 2와 같으며 방지시설 전단부와 후단부에서 동시에 측정을 진행하였다. 측정위치는 대기방지시설 전단과 후단의 측정공에서 실시하였으며 전단에 측정공이

없는 현실을 반영하여 해당업체의 협조를 구해 측정공을 설치한 연후 시행하였다. 연구를 위해 측정한 항목은 대기오염물질 6종으로 먼지(particulate matter ; PM), 이산화황(SO_2), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 일산화탄소(CO), 염화수소(HCl)로 하였으며 측정횟수는 소각시설 당 5회 ~ 10회를 실시하였다. 조사대상 사업장들의 RPF 소각로에 대한 방지시설은 대부분이 1, 2차 원심력시설(cyclone)과 건식(반건식)세정탑 및 여과집진시설(bag filter)을 채용하고 있다. 본 연구대상시설 중의 하나인 염색가공시설에 대한 제품생산 공정 및 방지시설 계통도는 Fig 1과 같으며 언급한 대로 생산공정 중 RPF 소각시설에 대한 부분만을 대상으로 조사하였다. 한편, 본 연구조사에서는 중금속에 대한 실험은 생략하였는데 이는 최종 배출구에서 발생하는 먼지의 농도가 매우 낮아 중금속의 대기 중 배출은 미미한 것으로 파악한 결과이다.

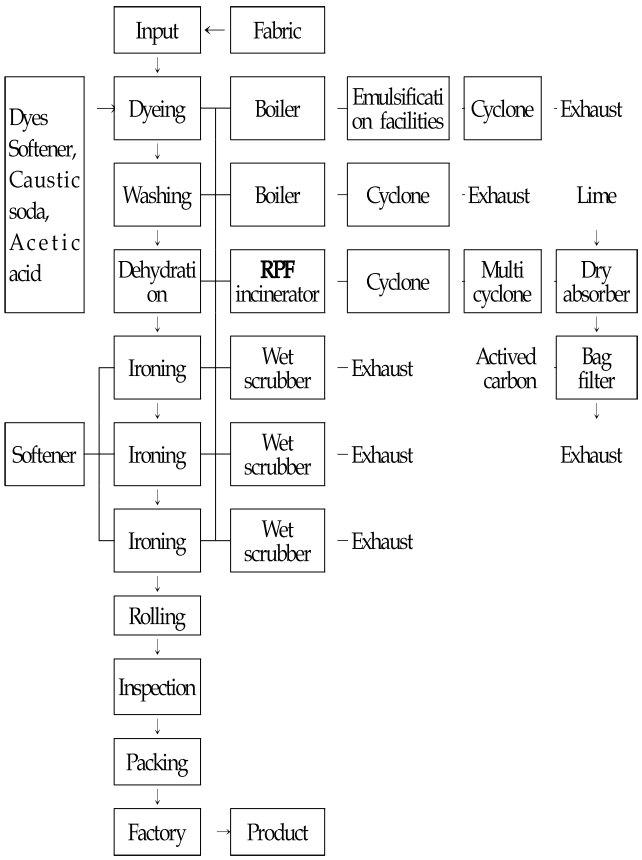


Fig. 1. Flowsheet on the dye products and prevention facilities of D company.

Table 2. Analysis method and analyzer on the air pollutants.

Components	Analysis method	Analyzer	Number of experiments
Dust	Half automatic	Half auto-dust sampler (USA, CAE M-5)	5~10
SO_2, O_2, CO, NO, NO_2	Electrochemical sensor/ NDIR	Continuous gas analyzer (US, Madur Photon II)	more than 10
HCl	Absorption solution+ Ion chromatography	Ion chromatography (US, Dionex, ICS-3000)	5~10

2.3 대기오염물질 배출계수 산정방법

대기오염물질 배출계수 산정은 두가지 관점에서 서로 다른 접근을 필요로 한다. 하나는 대기환경보전법에서 종산정에 필요한 대기오염물질 발생량으로 방지시설을 통과하기 전의 오염물질 발생량을 말하며 다른 하나는 총량관리제에서 정하는 배출량 산정방법으로 이는 방지시설을 통과한 후의 오염물질 발생량을 말한다. 따라서 본 연구에서는 방지시설 전단과 후단에서 실측조사결과를 토대로 오염물질농도 및 가스배출량을 구하고 각각의 배출계수를 산정하였다. 배출계수는 입자상 물질과 가스상 물질을 구분하여 단위 RPF 사용량(ton) 당 오염물질 배출량(kg)을 중심으로 산정하였다. 배출계수 및 오염물질 배출량산정을 위한 각각의 식은 다음과 같다.[4), 5), 6)]

Emission factors of PM(kg-PM/ton-RPF) =
$Q(m^3/h) \times C(mg/m^3) \times 10^{-6}/W(ton/h)$

Emission factors of Gaseous pollutants (kg-gas/ton-RPF) = $Q(m^3/h) \times C(mg/m^3) \times 1kg\text{-}mol/22.4m^3 \times 10^{-6}/W(ton/h)$

Uncontrolled emissions(kg/day) =
Uncontrolled EF(kg-RPF/ton) × Activity(ton/d)

Controlled emissions(kg/day)
$= Q(m^3/h) \times C(mg/m^3)$
= Uncontrolled EF(kg-RPF/ton) × Activity(ton/d) × (1-CE)

EF : Emission factors(kg/ton)
Q : Exhaust gas volume(m^3/h)
C : Pollutant concentrations(mg/m^3)
Activity : Incineration volume of RPF(ton/d)
CE : Control efficiency

2.4 이상치 선별방법

측정자료가 너무 크거나 작은 경우 데이터 특성에 영향을 끼칠 수 있으므로 자료의 신뢰성 확보를 위해서 통계적으로 이상값을 제거하는 방법을 사용하게 된다. 이상값 산정방법에는 사분위수에 의한 방법, 정규분포에 의한 방법 등 여러 방법이 있으나 본 연구에서는 이상값의 변동폭이 가장 작으며 범용적으로 사용되는 사분위수에 의한 방법을 사용하였다. 여기서 1사분위는 25%번째 값을 말하며 3사분위수는 75%번째 값을 말한다.[7)]

이상치 하한 = Q1 - 1.5 × IQR
이상치 상한 = Q3 + 1.5 × IQR
IQR(사분위수 범위) : Q3 - Q1

Ⅲ. 결과 및 고찰

3.1. 방지시설 전단부 대기오염물질 배출계수

3.1.1 방지시설 전단부의 대기오염물질 농도

우리나라 대기환경보전법에서 종산정에 따른 대기오염물질발생량은 방지시설 전단의 오염물질을 기준으로 하고 있다.[4)] 방지시설 전단에 설치된 측정공을 통해 측정한 조사대상 오염물질 농도를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 따르면 조사대상시설에 따라 상당한 편차를 나타내었는데 연소조건이나 방지시설의 종류 및 상태 등에 따라 차이가 발생하는 것으로 추정된다. 동 자료를 방지시설 전단 배출계수 산정에 활용하였다.

Table 3. Uncontrolled pollutant concentrations from RPF incinerators.

Company	PM (mg/m^3)	CO (%)	NO (ml/m^3)	NO_2 (ml/m^3)	SO_2 (ml/m^3)	HCl (ml/m^3)
D	305.6	2.20	80.18	0.41	0.96	51.21
J	220.3	36.48	41.08	0.35	1.45	4.07
S	164.6	9.22	46.08	3.43	2.56	107.24
H	3,374.3	756.22	-	0.00	20.26	176.82
T	1,471.7	192.66	56.93	0.00	5.60	248.39
Average	1,107	60.14	56.07	0.84	6.17	117.54
STDEV	1,377.5	320.82	17.38	1.46	8.08	97.49
CV(%)	124.4	533.46	31.00	174.08	131.07	82.94

- : data error

3.1.2 방지시설 전단부의 입자상물질 배출계수

RPF 소각로의 방지시설 전단에서의 먼지 배출계수를 조사하기 위해 배출가스량 및 농도를 측정하였으며 이를 이용하여 산정한 단위배출량 및 배출계수를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Uncontrolled PM emissions and emission factors from RPF incinerators.

Company	Q (m^3/h)	C (mg/m^3)	Amount of incineration (ton/d)	Uncontrolled	
				Emissions (kg/d)	Emission factors (kg/ton)
D	11,820	305.6	13.146	86.70	6.5954
J	14,742	220.3	14.826	77.96	5.2582
S	7,698	164.6	8.152	30.40	3.7295
H	7,652	3,374.3	7.680	619.69	80.6894
T	12,843	1,471.7	17.800	453.62	25.4840
Average	10,951	1,107.0	12.321	291.03	23.6206
STDEV	3,169	1,377.5	4.356	265.78	32.7121
CV(%)	28.9	124.4	35.4	91.3	138.5

Table 4에 의하면 조사대상 5개사의 먼지배출계수 평균은 23.6206 kg/ton ± 32.7121 kg/ton으로 나타났으며 조사대상별로 다소의 편차가 있었다. 구체적으로 살펴보면 D, J, S 등 3개사의 배출계수는 각각 6.5954, 5.2582, 3.7295 kg/ton를 나타낸 반면, H와 T사는 각각 80.6894와 25.4840 kg/ton를 나타내 두 그룹간 매우 큰 차이가 있었다. 그 원인을 파악해 보기 위해 Fig. 2에 소각로 형식별 배출계수를 도시하였다. Fig. 2에 의하면 대상시설 중 회전로상 화격자

방식(D사)의 방지시설 전단 먼지 배출계수가 6.5954 kg/ton으로 세 방식 중 가장 낮은 값을 나타내었다. 한편, 계단식 화격자 방식은 J, T사로 각각 5.2582 kg/ton와 25.4840 kg/ton였으며 고정상 방식은 S사와 H사로 각각 3.7295 kg/ton과 80.6894 kg/ton이었다. 동 결과는 두 방식 모두 매우 큰 편차가 있음을 나타내고 있다. 이는 두방식의 경우 소각로 형식보다는 운전조건에 따른 연관성이 더 크지 않나 추정된다. 이에 따라 두 형식의 운전방식에 대한 연구를 수행하였으며 논문 후단에서 별도로 다루었다.

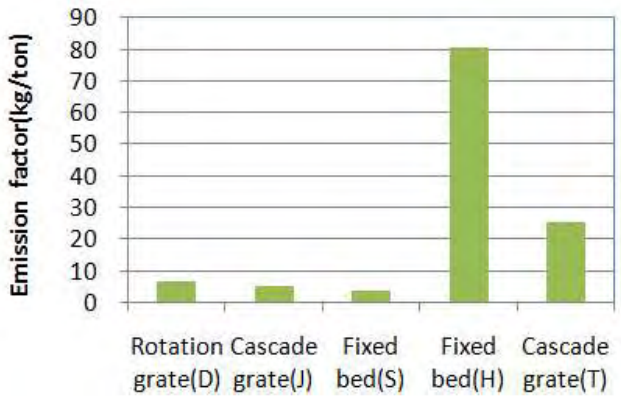


Fig. 2. Uncontrolled emission factors of PM by the incinerator type.

이번 연구결과에서 나타난 방지시설 전단의 먼지 배출계수값은 EMEP/EEA[8]와 US EPA[9]에서 발표한 도시쓰레기 소각에 따른 방지시설 전단 먼지배출계수 18.30 kg/ton과 12.60 kg/ton을 상회한 것으로 나타났으며 국내[4]에서 발표한 도시쓰레기 배출계수 31.94 kg/ton 보다는 낮게 나타났다. 또한, 국내 사업장폐기물[8]과 폐플라스틱[4]의 배출계수 인 2.3 kg/ton과 5.53 kg/ton 보다는 높은 값을 나타내었다. 다만, 동 값이 본 연구에서 낮은 배출계수를 나타낸 D, J, S사의 배출계수 값(평균 5.19 kg/ton)과 상당부분 일치한 것은 의미를 부여할 수 있는 부분이다. 한편 RPF 소각시설의 대기방지시설 허가증에 사용하는 배출계수는 대기환경보전법에서 RPF 소각시설의 대기오염물질 배출계수로 고시[4]한 기타 고형연료 배출계수 값(무연탄 배출계수 값과 동일)을 준용한 것으로 본 연구결과와 비교하기 위해 연구대상업체의 대기방지시설 허가증에 제시된 배출계수 산출값을 Table 5에 도시하였다.

Table 5. PM emission factors of RPF using at the local government.

Company	PM Emission factors of solids (kg/ton)	Ash content (%)	Calculated PM emission factors (kg/ton)
D	5.0A	4.0	20.10
J	5.0A	4.9	24.55
S	5.0A	2.6	13.05
H	5.0A	2.8	13.75
T	5.0A	6.0	29.90
Average	5.0A	0.41	20.27

※ A : Ash content(%)

Table 5에 의하면 대상시설 방지시설 허가증의 먼지 평균 배출계수 값은 20.27 kg/ton으로 본 연구결과와 유사한 값을 나타내었다. 다만, 본 연구결과는 소각로 형식이나 운전조건에 따른 배출계수 차이를 반영하지 못한 측면이 있음을 상기할 필요는 있다.

3.1.3 방지시설 전단부의 가스상 오염물질 배출계수

방지시설 전단에서 측정하여 산정한 가스상 오염물질의 배출계수는 Table 6과 같다.

Table 6. Uncontrolled emission factors of gaseous pollutants from RPF incinerators.

(unit : kg-gas/ton-RPF)

Company	CO	NO	NO_2	SO_2	HCl
D	0.0586	2.2931	0.0182	0.0585	1.8352
J	0.9907	1.1952	0.0156	0.0900	0.1483
S	0.3917	2.0985	0.2392*	0.2488	3.8618
H	26.1324*	-	0.0000	1.6000*	7.9652
T	3.0875	0.9775	0.0000	0.2052	6.1750
Average	1.1322	1.6411	0.0085	0.1506	4.9593
STDEV	1.3594	0.6515	0.0098	0.0909	2.6757
CV(%)	120.1	39.7	116.1	60.3	54.0

- : No data, * : Outlier

Table 6에 의하면 RPF 소각시설 방지시설전단에서

의 가스상 오염물질의 배출계수는 CO의 경우 1.1322 ± 1.3594 kg/ton으로 나타났으며 NO는 1.6411 ± 0.6515 kg/ton으로 나타났다. 반면 NO_2는 0.0085 ± 0.0095 kg/ton으로 상대적으로 낮게 나타났다. SO_2는 0.1506 ± 0.0909 kg/ton이었으며 HCl은 4.9593 ± 2.6757 kg/ton으로 나타났다. 가스상 오염물질의 배출계수는 먼지와는 달리 대상시설간 큰 편차를 나타내지는 않았다. 동 배출계수를 EMEP/EEA, US EPA 및 국내에서 도시폐기물이나 사업장폐기물, RDF 등과 비교한 결과를 Table 7에 도시하였다. Table 7에 의하면 가스상 물질의 방지시설 전단 배출계수는 국내 RDF 값과 상당부분 일치하는 것을 알 수 있었다.

한편, RPF 소각시설의 대기방지시설 허가시 준용하고 있는 대기환경보전법에서 제시한 대기오염물질 배출계수 값[4]인 기타 고형연료 배출계수 계산식을 이용하여 계산한 결과를 Table 8에 도시하고 본 연구결과와 비교하였다. Table 8에 의하면 허가증에 나타난 SO_2 배출계수는 2.38 kg/ron으로 본 연구결과보다 15.9배 높은 것으로 확인되었으며 NOx 배출계수는 5.83 kg/ton으로 본 연구결과보다 3.5배 높은 것으로 나타났다. 이는 대기방지시설에서 제시하고 있는 동 배출계수는 무연탄을 기준으로 산정한 것으로 RPF와 성분의 조성이 서로 다른데서 기인하는 것으로 파악된다. 동 연구결과를 상고할 때 중소형 RPF 소각시설의 가스상물질 배출가스량 산정할 경우 국내 RDF 배출계수를 활용하는 것이 더욱 실제에 가까운 방법이 될 것으로 보인다.

Table 7. Comparison of uncontrolled emission factors from waste incineration.

(unit : kg-RPF/ton-waste)

Wastes	PM	CO	NO_X	SO_2	HCl
Municipal waste[8]	18.3	0.7	1.8	1.7	-
Industial waste[8]	2.3	0.13	2.5	0.07	-
Municipal refuse[9]	12.6	-	-	1.73	3.2
RDF[4]	34.8	0.96	2.51	1.95	3.49
Municipal waste[4]	31.943	-	1.3290	0.4450	-
Industial waste[4]	5.5300	-	3.3220	4.6086	-
Waste plastics[4]	2.8980	-	1.8170	4.6086	-
Solid fuels[4]	20.27	-	5.83	2.38	-
This study	23.62	1.13	1.15	0.15	4.96

- : No data

Table 8. SO_2 and NOx Emission factors of RPF using at the local government.

Company	SO_2 emission factors (kg/ton)	Sulfur content (%)	Calculated SO_2 emission factors (kg/ton)	Emission factors of NOx (kg/ton)
D	19.5S	0.44	8.58	5.83
J	19.5S	0.06	1.17	5.83
S	19.5S	0.04	0.78	5.83
H	19.5S	0.00	0.00	5.83
T	19.5S	0.07	1.37	5.83
Average	19.5S	0.12	2.38	5.83

※ S : Sulfur content(%)

3.2. 방지시설 후단부 오염물질 배출계수

3.2.1 방지시설 후단부의 대기오염물질 농도

대기방지시설 후단의 측정자료는 배출허용기준 준수 여부 및 총량관리제 적용을 위한 배출계수 산정에 사용된다. 이를 위해 방지시설 후단에서 표준산소농도를 고려한 조사대상 오염물질의 농도를 측정하여 Table 9에 나타내었다. Table 9에 의하면 먼지의 경우 대상시설 간 대체로 유사한 특징을 보인 반면 가스상 물질들은 대상 시설 소각로 및 대기방지시설 상태에 따라 다른 결과를 나타내었다.

Table 9. Controlled pollutant concentrations from RPF incinerators.

Company	PM (mg/m^3)	CO (%)	NO (ml/m^3)	NO_2 (ml/m^3)	SO_2 (ml/m^3)	HCl (ml/m^3)
D	8.1	0.58	61.67	0.16	0.60	25.15
J	7.3	34.70	45.53	0.00	0.73	2.29
S	5.8	15.33	59.13	12.30	3.17	33.95
H	5.7	210.53	170.30	0.00	21.48	3.28
T	0.4	91.76	60.84	0.00	11.30	2.38

Average	5.4	70.58	79.50	2.49	7.45	13.41
STDEV	3.0	85.55	51.18	5.48	8.97	15.06
CV(%)	55.3	121.21	64.38	219.94	120.33	112.35

3.2.2 입자상물질의 방지시설 후단부의 배출계수

측정자료를 이용하여 먼지의 방지시설 후단 배출계수를 산정하였으며 이를 Table 10에 나타내었다. Table 10에 의하면 방지시설 후단 먼지 배출계수는 0.1192 ± 0.073 kg/ton으로 나타났다. 방지시설 후단의 배출계수는 방지시설 전단의 먼지 배출계수와는 달리 대체로 고른 경향을 나타내었다. 이는 먼지제거를 위해 설치한 여과집진시설(백필터)이 가진 처리효율의 결과로 파악된다.

Table 10. Controlled emissions and emission factors of PM from RPF incinerators.

Company	Q (m^3/h)	C (mg/m^3)	Amount of incineration (ton/d)	Controlled	
				Emissions (kg/d)	Emission factors (kg/ton)
D	11,226	8.1	13.146	2.188	0.1664
J	14,710	7.3	14.826	2.560	0.1726
S	2,898	5.8	8.152	0.402	0.0493
H	3,111	5.7	7.680	0.424	0.0552
T	24,281	0.4	17.800	0.221	0.0124
Average	11,245	5.4	12.321	1.469	0.1192
STDEV	8,913	3.010	4.356	1.119	0.073
CV(%)	79.3	55.3	35.4	76.2	61.6

이번 연구결과의 비교를 위해 인용한 국내 방지지설 후단 배출계수는 수특법에서 최적방지시설을 위한 최종할당계수로 제시한 값을 사용하였다. 본 연구결과 나타난 방지시설 후단의 먼지 배출계수값은 EEA[8], US EPA[9]와 국내[11]에서 발표한 도시쓰레기 소각에 따른 방지시설 후단 먼지배출계수 0.3 kg/ton, 0.03 kg/ton과 0.02 kg/ton을 상회한 것으로 나타났다. 또한 국내[11] RDF의 후단 배출계수 0.066 kg/ton 보다 역시 높았으며 기타 고형 연료 배출계수 0.18 kg/ton보다는 다소 낮았다.(Table 12)

3.2.3. 가스상물질의 방지시설 후단부의 배출계수

대상시설 방지시설 후단에서 발생하는 가스상 오염물질 배출계수를 측정자료를 이용하여 산출하였으며 그 결과를 Table 11에 나타내었다.

Table 11. Controlled emission factors of gaseous pollutants from RPF incinerators.

(unit : kg/ton-RPF)

Company	CO	NO	NO_2	NO_X	SO_2	HCl
D	0.0149	1.6929	0.0069	1.6998	0.0353	0.8397
J	0.9565	1.3448	0.0000	1.3448	0.0460	0.0821
S	0.1931	0.7981	0.2546	1.0528	0.0912	0.5575
H	2.3688	2.0529	0.0000	2.0529	0.5523	0.0480
T	2.7231	1.9344	0.0000	1.9344	0.7663	0.0922
Average	1.2513	1.5646	0.0523	1.6169	0.2982	0.3239
STDEV	1.2400	0.5068	0.1131	0.4154	0.3388	0.3567
CV(%)	99.1	32.4	216.3	25.7	113.6	110.1

Table 11에 의하면 RPF 소각시설 방지시설후단에서의 가스상 오염물질의 배출계수는 CO의 경우 1.2513 ± 1.2400 kg/ton으로 나타났으며 NOx는 1.6169 ± 0.4154 kg/ton으로 나타났다. 반면 SO_2는 0.2982 ± 0.3388 kg/ton이었으며 HCl은 0.3239 ± 0.3567 kg/ton으로 나타났다.

동 배출계수를 EMEP/EEA, US EPA 및 국내에서 도시폐기물이나 사업장폐기물, RDF 등과 비교한 결과를 Table 12에 도시하였다. Table 12에 의하면 CO의 경우 EMEP/EEA의 도시폐기물 배출계수 0.7 kg/ton과 사업장 폐기물 배출계수 0.07 kg/ton 보다 약 2배 이상 높았는데 이는 본 대상시설의 소각 불안정 요인이 다소 존재하는 연유로 추정된다. NOx 역시 EMEP/EEA의 도시폐기물 배출계수 1.8 kg/ton 보다 다소 낮았으나 국내 도시폐기물 최종 할당계수 0.5232 kg/ton 보다 높았으며 국내 기타 고형연료 최종할당계수 2.5041 kg/ton 보다는 낮았다. SO_2는 EMEP/EEA 및 US EPA의 도시폐기물 배출계수 0.4 kg/ton 및 0.28 kg/ton 보다 다소 낮거나 유사하였으며 국내 RDF 최종할당계수 0.22 kg/ton 과도 유사하였는데 이는 RDF의 황함량이 그리 높지

않은 연유와 관련성이 있을 것으로 추정된다. HCl의 경우는 US EPA의 도시폐기물 배출계수 0.11 kg/ton과 국내 RDF 최종할당계수 0.026 kg/ton보다 매우 높게 나타났는데 이는 RPF 소각시설에서 건식세정탑 dmk 효율 저하와 관련이 있는 것으로 추정된다.

Table 12. Comparison of controlled emission factors from waste incineration.

(unit : kg/ton-RPF)

Company	PM	CO	NO_X	SO_2	HCl
Municipal waste[a]	0.3	0.7	1.8	0.4	-
Industrial waste[b]	0.01	0.07	0.87	0.047	-
Municipal waste[c]	0.03	-	-	0.28	0.11
RDF[d]	0.066	ND	ND	0.22	0.026
Municipal waste[e]	0.0205	-	0.5232	-	-
Industrial waste[f]	0.1507	-	1.6909	0.5947	-
B-C[g]	0.6534	-	3.2474	2.8472	-
Other Solid fuels[h]	0.1828	-	2.5041	0.1809	-
This study	0.1192	1.2513	1.6169	0.2982	0.3239

- : No data

a EMEP Acid gas and particle abatement[8)]

b EMEP Particle emission abatement[8)]

c AP-42 Spray Dryer and Fabric filter[9)]

d AP-42 Spray Dryer and Fabric filter[9)]

e Scale more than 2 ton/h[11)]

f Scale less than 2 ton/h[11)]

g Scale less than 2 ton/h[11)]

h Scale less than 40 ton-evaporation/h[11)]

3.3 방지시설 처리효율 및 배출허용기준 준수여부

3.3.1 방지시설 처리효율

방지시설 전후단의 측정결과를 통해 표준산소농도를 적용한 농도기준으로 처리효율을 산정하였으며 그 결과를 Table 13에 나타내었다. 표에 의하면 먼지의 경우 평균 98.1%로 높은 처리효율을 나타내 백필터의 기능이 정상적으로 유지되는 것을 알 수 있었다. CO, NO의 경우는 방지효율이 각각 50.7%와 5.8%로 다소 낮게 나타났으며 NO_2의 경우는 검출이 안되거나 낮은 농도를 나타내 특별한 의미를 부여할 수 없었다. 한편, 산성가스로 알려져 있는 SO_2와 HCl의 경우는 방지효율이 각각 17.3%와 72.1%로 비교적 낮은 효율을 가지는 것으로 나타났으나 사업장마다의 방지효율 편차는 존재하였다. 이상의 결과를 볼 때 먼지를 제외하고는 방지효율에 대한 일관성을 가지고 있다고 보기는 어려우며 개별 사업장의 방지시설 상태에 따라 일정한 편차가 존재하는 것을 알 수 있었다.

Table 13. Control efficiency of RPF incinerators from this study. (unit : %)

Company	PM	CO	NO	NO_2	SO_2	HCl
D	97.3	73.5	23.1	60.4	37.1	50.9
J	96.7	4.9	0.0	ND	49.6	43.8
S	96.5	-	0.0	0.0	0.0	68.3
H	99.8	72.2	-	ND	0.0	98.1
T	100	52.4	0.0	ND	0.0	99.0
Average	98.1	50.7	5.8	30.2	17.3	72.1
STDEV	1.7	32.1	11.5	42.7	24.2	25.8
CV(%)	1.7	63.2	200.0	141.4	139.3	35.8

- : No data

3.3.2 배출허용기준 준수여부

배출허용기준은 방지시설 후단의 측정결과를 적용하게 된다. 동 측정결과를 배출허용기준이 있는 항목을 위주로 Table 14에 표기하였다. 표에 의하면 배출허용기준을 초과한 경우는 CO와 NOx는 5개 중 1개사(H), HCl는 2개사(D, S)로 나타났으며 먼지와 SO_2는 기준을 만족하였다. 동 결과를 볼 때 RPF 소각시설의 경우 소각로의 형식 및 운전조건에 따라 배출허용기준을 초과할 가능성이 있는 것으로 파악되었다. 본 연구에서는 이 결과를 이러한 원인이 어디에 있는 지 살펴보고 그 해결방안을 연구하였다.

Table 14. Controlled emission concentration of this study and legal emission standards.

Company	PM (mg/m^3)	CO (ml/m3)	NOx (ml/m3)	SO_2 (ml/m3)	HCl (ml/m3)
D	8.1	0.58	61.84	0.60	25.15
J	7.3	34.70	45.53	0.73	2.29
S	5.8	15.33	71.43	3.17	33.95
H	5.7	210.53	170.30	21.48	3.28
T	0.4	91.76	60.84	11.30	2.38
Legal emission standards	40(12)	200(12)	100(12)	50(12)	20(12)

3.4 소각시설 운전조건 및 대기오염 개선방안 고찰

3.4.1 소각로 운전조건 고찰

RPF는 폐플라스틱이 60%이상 함유된 물질로 연소 시 다량의 공기를 필요로 하고 불완전연소로 인한 일산화탄소의 발생이 우려되는 측면이 있다. 조사결과 대상시설 중 1개소에서 CO와 NOx가 배출허용기준을 초과하였다. 소각로의 종류는 크게 화격자방식과 유동상, 고정상, 로타리킬른 등의 방식이 있는데 플라스틱 소각에 적합한 소각로는 고정상, 로타리킬른 등으로 알려져 있다.[10] 연구대상시설의 RPF 소각로 종류는 Table 1에 제시한 대로 회전로상 화격자(1개소), 계단식화격자(2개소), 고정상방식(2개소)가 설치된 것으로 파악되었다. 소각로 종류별로 CO와 NOx 두 항목에 대해 측정결과를 Fig. 3에 도시하였다.

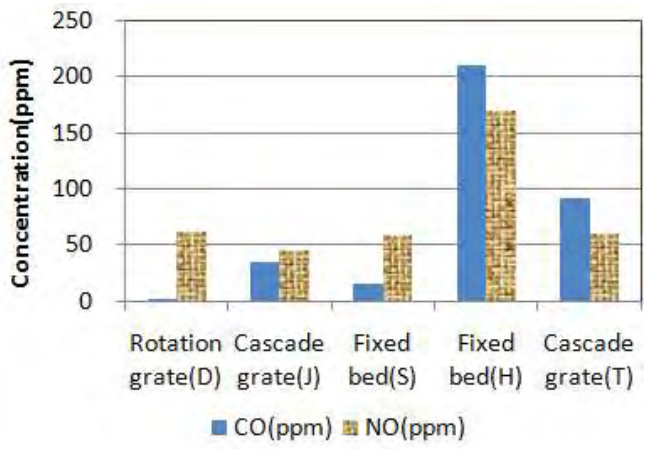


Fig. 3. Controlled concentration of CO and NO by the type of incinerator.

Fig. 3에 의하면 화전로상 화격자 방식의 경우 배출허용기준을 충분히 만족한 것으로 나타났으며 고정상 화격자는 2개사 중 1개사는 기준을 초과하였다. 반면, 계단식 화격자 방식은 2개사 모두 기준을 만족하였으나 그중 1개사는 CO가 기준의 절반에 육박해 기준을 초과할 가능성이 상존하는 것으로 나타났다.

소각방식은 호퍼에 일정량의 RPF를 일정간격으로 소각로에 투입한 후 1차 소각을 시키고 이어서 소각로 내부에 연결된 별도의 푸셔를 이용하여 일정간격으로 소각된 RPF를 밀어내어 혼합하거나 소각재 피트로 떨어뜨리게 된다. 연속으로 측정된 산소농도 자료를 살펴본 결과 소각재가 재 피트나 다음 단으로 떨어질 때 CO가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.(Fig. 4) 이는 비산에 의한 미연분의 급격한 연소로 불완전연소가 일어나 CO와 NO가 증가할 수 있음을 시사하는 것이다.

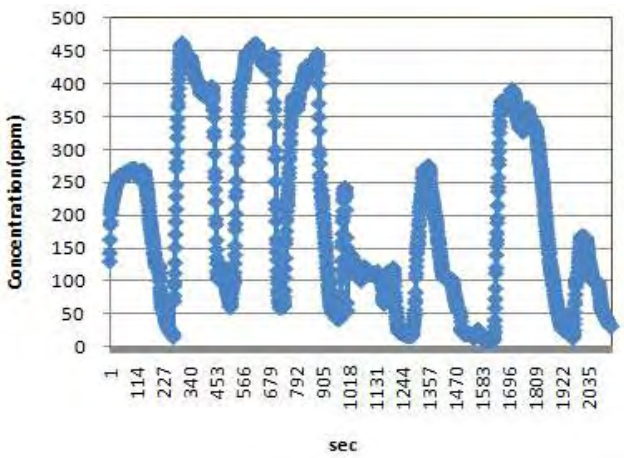


Fig. 4. Concentration variation of carbon monoxide by time lapse in the incinerator of H company.

이러한 원인을 파악하기 위해 소각로 형식별 소각 운전조건을 살펴보았다. 먼저, 고정상 방식의 경우, S사는 소각로 바닥의 길이가 3m로 소각로에 5분 간격으로 약50kg의 소각물을 넣은 후 푸셔를 이용하여 로 출구방향으로 5분 간격으로 1m 씩 밀어내는 방식을 사용하고 있다. 이때 재는 피트에 순차적으로 떨어지는데 총 체류시간이 15분이었다. 동 사의 최종 배출구 CO 농도는 15.3 ml/m^3로 기준을 충분히 만

족하였다. 반면, 동일한 방식의 H사는 소각로 바닥의 길이가 2m 이며 5분 간격으로 100kg의 소각물을 넣고 소각시키는데 내부 퓨셔를 이용하여 2.5분 간격으로 한번은 1m, 한번은 2m를 밀어 소각재를 피트로 떨어뜨리는 방식을 사용하였으며 고정상에서의 총 체류시간은 5분이었다. 동 사의 최종 배출구 CO 농도는 210.5 ml/m^3로 기준을 초과하였다.

계단식 화격자방식의 경우, J사 소각로는 3단의 계단식으로 되어 있으며 각단의 길이가 1.5m 이다. 5분 간격으로 40kg의 소각물을 투입 후 소각하고 소각바닥에서 푸셔를 이용하여 5분 간격으로 1m씩 밀어 넣어 순차적으로 재가 40cm 하단의 다음 단에 떨어지게 하고 2번째 단에서도 역시 1m씩 밀어내는 방식을 사용하였다. 동 소각로에 투입된 소각물의 1단 체류시간은 10분이었으며 총 체류시간은 30분이었다. D사의 최종 배출구 CO 농도는 34.7 ml/m^3 기준을 충분히 만족하였다.

한편, 동일한 계단식화격자인 T사의 소각로는 4단의 계단식으로 되어 있는데 각단의 길이가 1.2m ~ 2.5m 였으며 각단의 높이는 60cm 이다. 8분 간격으로 100kg의 연료를 투입 후 소각하고 1단은 8분 후에, 2단은 15분 후에 소각물을 다음 단으로 한번에 밀어내는 방식을 취하고 3, 4단에 이르러 1m 씩 순차적으로 밀어내는 방식을 사용하고 있었다. 1단 체류시간은 8분이었으며 총 체류시간은 약 150 분이었다. T사의 최종 배출구 CO 농도는 91.8 ml/m^3로 기준을 만족하였으나 연소상태가 다소 미흡한 것으로 추정되었다. 이상의 결과로 볼 때 1단에서 연소를 위한 충분한 체류시간을 가진 다음 재 피트로 밀어내거나 2단으로 밀어내는 방식이 완전연소를 유도하여 미연분을 적게 발생시키고 결국에는 CO의 발생을 줄이는데 효과적인 방법인 것을 알 수 있었다.

3.4.2 방지시설 운전조건 고찰

이번 연구대상시설에서 사용하였던 RPF에 함유된 Cl과 S성분은 각각 0.2% ~ 0.3%, ND ~ 0.1%에 이르는 것으로 조사되었다. 이 성분들은 RPF 소각시 HCl과 SO_2와 같은 산성가스를 발생시키는 원인물질이다. 조사대상 RPF 소각시설에서는 산성가스 방지시설로 건식세정장치나 반건식세정장치를 사용하고 있다. 최종 배출가스 조사결과 HCl의 농도가 5개사 중 2개사에서 25.2ml/m^3와 34.0 ml/m^3로 배출허용기준인 20ml/m^3를 초과한 것으로 나타났다(Fig. 5). 이들 업체는 건식세정장치를 채택하고 있는 것으로 확인되었는데 건식세정장치의 HCl에 대한 제거효율이 기대에 미치지 못하는 것을 알 수 있었다. 따라서 건식 세정장치를 보다 효율이 좋은 반건식 세정장치로 교체하거나 부가적인 방법을 사용하는 방안에 대한 검토가 필요한 것으로 보인다.

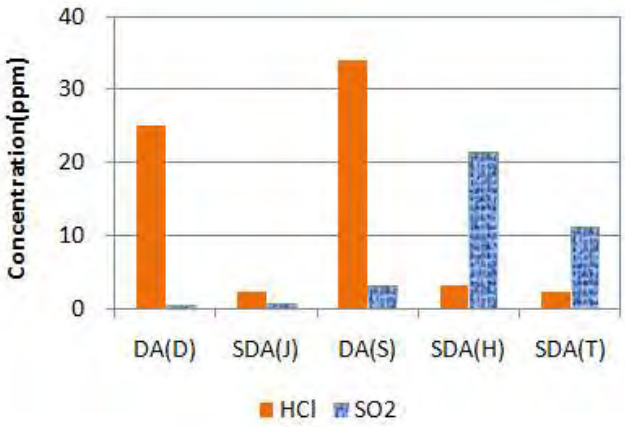


Fig. 5. Controlled concentration of HCl and SO_2 by the dry absorber/semi-dry absorber.

3.4.3. 대기오염개선 방안 고찰

본 연구에서 배출계수와 별도로 주안점을 두었던 부분은 RPF 소각시설의 대기오염물질 배출에 대한 저감방안이었다. 여기에는 두가지 관점에 대한 접근이 필요한 것으로 보인다. 하나는 적정한 소각로의 선택과 최적방지시설을 이용하는 것이다. 이는 비용이 많이 소요 될 수 있으나 가장 객관적이고 효율적인 방법이다. 또 하나는 운전조건을 최적화하는 방법이다. 이는 시설을 당장 교체하기 어려운 경우에도 추천할 수 있는 방법이며 비용 효과적인 측면도 있다.

첫 번째로 최적의 소각로와 방지시설에 관한 부분이다. 본 연구 대상 소각로 중 회전로상방식의 경우 연료공급방식에서 타 방식들은 인력에 의한 주입방식을 사용하였으나 스크류에 의한 자동 주입방식을 채택한 점과 소각로에서 회전로를 타고 소각물이 계속 이동하며 연소한다는 점에서 완전연소에 가장 좋은 조건의 소각로로 파악되었다.

방지시설의 경우는 염색공정에 사용되는 RPF 소각시설 대부분이 방지시설로 싸이클론 → 멀티 싸이클론 → 반건식 세정탑 → 백필터방식을 조합하여 채용하는 것이 추천할 만한 방법으로 파악된다. 반건식 세정탑을 대신 건식 세정탑을 사용하는 경우가 있는

데 효율이 배출허용기준을 만족할 만한 정도는 아닌 것으로 보인다.

두 번째 방법은 운전조건을 최적화시키는 방법이다. 운전조건 최적화에는 투입량과 투입간격, 그리고 푸쉬사용 시간 등에 대한 고려가 중요하다고 본다. 원칙적으로는 소각로 설계용량 범위내에서 사용하는 것이 바람직할 것으로 보인다. 다만, 업체에서 확인한 바에 의하면 소각로의 크기에 따라 1회 투입시 RPF 40 ~ 100 kg을 사용하며 투입간격은 5~8분이었다. 여기서 사용하는 투입간격은 폐열보일러의 증기압이 일정수치(5bar)로 떨어질 때를 기준점으로 사용하고 있었다. RPF 소각에 대한 기존연구사례를 보면 임성진 등[12]은 RPF 소각 연구에서 RPF의 열분해 소요시간은 600℃에서 7분으로 보고하였으며 이동규 등[13]은 RDF의 경우 800 ℃에서 10분 경과 할 경우 CO의 농도가 거의 검출되지 않은 것으로 보고하였다. 하상안[14]에 의하면 RDF를 800 ℃와 공기비 2.0에서 연소한 결과 9분이 경과할 때 가장 낮은 유해물질발생이 발생한 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 운전조건을 최적화하기위한 방안을 강구하였다. H사에서는 5분에 100kg 씩 주입하던 것을 50kg로 낮추는 대신 3분으로 주기를 단축하여 소각 총량에는 변화가 없도록 하고 3분에 1단씩 밀어내던 것을 멈추고 순차적으로만 소각물이 들어가도록 하였으며 그결과를 Fig 6에 도시하였다.

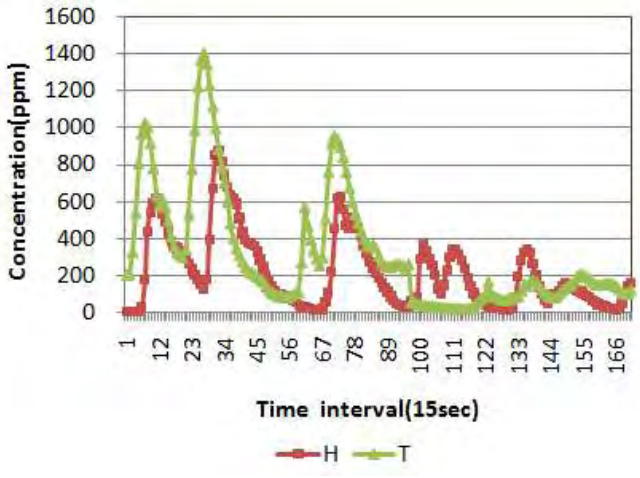


Fig. 6. Controlled concentrations of CO according to the improvement of operating conditions in the incinerators of H and T companies.

Fig 6에 의하면 같이 운전개선한 이후 CO 농도가 기준(200ppm) 이하로 낮아진 것을 알 수 있었다. T사에서는 8분에 100kg 씩 주입하던 것을 4분에 50kg으로 줄이고 2단과 3, 4단의 체류시간을 각각 18분과 60분 씩으로 한 결과 Fig. 6과 같이 CO를 기준이하로 낮출 수 있었다. 기존 연구사례와 본 연구결과를 고려할 때 RPF 주입시 1회 투입량은 50kg을 넘지 않도록 하고 소각로 1단에서의 소각 체류시간은 최소한 10분은 유지하는 것이 최적의 운전조건으로 파악된다.

대기방지시설에서는 산성가스의 배출허용기준을 초과한 건식 세정탑의 경우 운전조건을 보완하는 방법을 검토하였다. 보완이라 함은 건식세정장치를 사용하면서 별도의 보조적인 방법을 사용하는 것인데 기존연구사례에 의하면 배달회 등[15]이 순환유동층 연소방식에 대한 연구에서 (반)건식세정탑과 병행하여 석회석을 연료와 함께 연소로에 투입한 결과 석회석이 먼저 HCl을 흡수하면서 효과적인 염소제거효과를 보였다고 보고한 바 있으며 Wang et al[16] 또한 연소로내의 석회석에 의한 탈염소와 반건식 흡수장치, 백필터를 거치는 동안 염소의 배출농도가 6ml/m^3이하로 감소하였다고 보고한 사례를 참고할 수 있다고 본다. 또한 Guilin Piao[17]의 연구에 의하면 CaO가 첨가된 RDF를 연소하여 800℃ 이상에서 70%의 HCl 제거효과를 나타냈다고 보고하였다. 다만, 소각온도가 너무 높아지면 생성된 $CaCl_2$가 재분해될 가능성이 있음도 유념해야 한다.[18] 따라서 RPF 제조시 소석회를 포함시키거나 소각로에 RPF를 투입하기전에 생석회를 일정량 도포하여 소각시 HCl을 한번 더 제거하는 조치를 통해서 HCl에 1차적인 제거효과를 도모 할 수 있을 것으로 파악된다. SO_2에 대해서는 두 방식 모두 50%이하의 비록 낮은 처리효율을 보이고 있으나 RPF 자체의 황 함량이 낮아 기준초과사례는 없었다. 따라서 호퍼에 RPF를 투입시 적정량의 소석회를 함께 뿌려 소각로에서 1차 제거하는 방법을 혼용하여 사용할 것을 추천한다.

이번 연구결과를 통해 RPF 소각로 선정시 연소조건이 좋은 소각로와 적정효율을 가진 방지시설을 선택하는 것이 선결요건이라고 할 수 있으나 운전조건을 최적화하는 것도 매우 중요한 인자임을 확인할 수 있었다. 최적 방지시설의 경우 또한 대안적인 방법을 부차적으로 고려하는 방안이 있다는 것도 확인할 수 있었다. 이번 연구결과를 국내 여타 RPF 소각시설에 적용할 경우 대기질 개선은 물론, 사업장 근

로자 및 주변 주민들의 건강에 도움이 될 것으로 기대가 되며 최근 신재생대체 에너지로 대두되고 있는 RPF 연료에 대한 새로운 인식전환의 기회가 될 수 있을 것으로 판단이 된다.

Ⅳ. 결 론

RPF 소각시설의 대기오염물질 배출계수 산정 및 대기오염 개선방안을 위한 조사 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구결과 RPF 소각로의 방지시설 전단부 배출계수는 먼지의 경우 전체평균은 23.6206 ± 32.7121 kg/ton로 운전조건에 따라 작게는 3.7295 kg/ton을 많게는 80.6894 kg/ton로 시설별로 큰 편차를 나타냈다. 가스상 물질의 방지시설 전단부 배출계수는 CO, NO, NO_2, SO_2, HCl 순으로 각각 1.1322 kg/ton, 1.6411 kg/ton, 0.0085 kg/ton, 0.1506 kg/ton, 4.9593 kg/ton으로 나타났으며 시설간 편차는 다소 존재하는 것으로 확인되었다.

2. 방지시설 후단부 배출계수는 먼지의 경우 0.1192 ± 0.0730 kg/ton 으로 시설별 차이는 크지 않았다. 이는 모두 먼지 방지시설로 백필터를 사용한 영향으로 파악된다. 가스의 방지시설 후단부 배출계수는 CO, NO, NO_2, SO_2, HCl 순으로 각각 1.2513 kg/ton, 1.5646 kg/ton, 0.0523 kg/ton, 0.2982 kg/ton, 0.3239 kg/ton으로 나타났다. 한편, CO의 후단부 농도는 소각로 운전조건에 따라 편차가 크게 존재하였으며 HCl의 후단부 농도는 산성가스 제거시설 선택여부에 따라 즉, 건식 세정탑 또한 반건식 세정탑 채택여부에 따라 편차를 나타내었다.

3. 방지시설 효율에 대한 조사결과 동일한 백필터를 사용한 먼지의 경우 98.1 ± 1.7 %로 배출가스 농도가 배출허용기준의 15 %에 해당하는 만족할만한 결과를 나타내었으나 가스상물질의 방지효율은 SO_2, HCl가 각각 17.3 ± 24.2 %, 72.1 ± 25.8 %를 나타내었다.

4. 대상시설의 소각로 형식 중 완전연소에 적합한 소각로는 회전로상 화격자방식이었으며 나머지 두 방식은 운전조건의 상황에 따라 결과가 다르게 나타났다. 배출허용기준 초과 사례가 있었던 두 업체에서 RPF를 투입시 회당 50kg를 초과하지 않도록 하고 소각로 1단에서 체류시간을 10분 이상으로 한 결과 배출허용기준 이내로 저감할 수 있었다.

5. 대기방지시설의 경우 싸이클론-멀티싸이클론-반건식세정탑-백필터를 채용한 경우가 배출허용기준을 만족하는 것으로 나타났으며 건식세정탑을 설치한 경우 보완적인 방법으로 소각물을 호퍼에 투입시 생석회를 뿌려 주는 것이 HCl을 두 번 제거하는 효과가 있을 것으로 판단된다.

6. 이번 연구결과가 국내 여타 RPF 소각시설에 적용되어 대기질 개선은 물론, 사업장 근로자 및 주변 주민들의 건강에 기여하고 최근 신재생에너지로 인식되고 있는 RPF에 대한 새로운 인식전환의 기회가 되기를 기대해본다.

참고문헌

1. 국무총리실, 기획재정부, 교육과학기술부, 외교통상부, 지식경제부, 환경부, 국토해양부 (2008), 제1차 국가 에너지 기본계획(2008~2030)
2. 환경부 (2010), 고형연료 에너지화 관계기관 워크숍, 5, 96
3. 김유석 (2004), 실린더 형태 RPF의 효율적인 유동층 연소를 위한 층 내부 매질혼합에 관한 연구, 한국폐기물학회지 제21권 제3호, 234-242
4. 국립환경과학원 (2009), 배출시설의 대기오염물질 배출계수 고시
5. 국립환경과학원 (2010), 국가대기오염물질 배출량 산정방법 편람(Ⅱ), 73
6. 환경부 (2005), 대기오염물질 배출량 산정 및 시범사업 실시, 243
7. 국립환경과학원, 시도보건환경연구원 (2009), 종규모 산정을 위한 배출계수 개발 공동조사
8. Guidebook (2006), EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook, version 4 (2006 edition), published by the European Environmental Agency, Technical report No. 11/2006, available via http://report.eea.europa.eu/EMEPCORINAIR4/en/page002.html.
9. U.S.EPA (1995), AP 42, Vol. I, Fifth Edition, Chap.

2 Solid Waste Disposal
10. 정재춘, 강동수, 김영재, 김 철, 김형석, 노기환, 장성호, 허 관, 이남훈, 조진규 (1998), 폐기물처리, 동화기술, 227~231
11. 환경부 (2011), 수도권대기환경개선에 관한 특별법, 별표 3 연도별 배출허용총량산정방법
12. 임성진, 강필선, 유승관, Dou Binlin, 윤균덕, 송순호, 박진원, 황정호 (2007), thermo-gravimetric Analyzer를 이용한 RPF 열분해 특성, 한국폐기물학회지 제24권 제6호 510~515
13. 이동규, 이종석, 곽현, 배성렬 (2005), 폐기물 고형연료의 연소특성, 한국산업폐기물학회지 제22권, 제1호, 101-112
14. 하상안 (2009), 배연가스분석에 의한 가연성과 유기성폐기물을 혼합한 고형화연료 연소 특성평가, 유기물자원화학회 제‘7권 제3호
15. 배달회, 선도원 (2005), 순환유동층에서 RPF 연소특성과 열이용 기술개발, 제30회 KOSCO SYMPOSIUM 논문집
16. Wang, K, S., Chiang, K, Y., Tsai, C, C., Sun, C, J. (1999), "Effect of Chlorides on Emissions of Hydrogen Chloride Formation in Waste Incineration," Chemosphere, 38(7), 1571-1582
17. G. Piao, Shigeru Aono, Mtohoro Kindoh, Ryohei Yamazaki, Shigekatsu Mori (2000), " Combustion Test of Refuse Derived Fuel in al Fluidized Bed"’ Waste management 20, 443
18. 박효남 (2006), 폐기물 고형연료 연소시 HCl 발생 및 저감특성연구, 대한환경공학회 2006 추계학술연구발표회 논문집, 566-569

매몰지 발생 악취 제어를 위한 활성탄 주머니의 적용

류형열 · 김상훈 · 홍순모 · 김동기 · 정주용 · 이진영 · 최양희

생활환경팀

Application of an activated carbon bag to control odor from the carcass mass burial site

Hyeong-Yeol Ryu, Sang-Hun Kim, Soon-Mo Hong, Dong-Ki Kim, Ju-Yong-Jeong Jin-Young Lee and Yang-Hee Choi

Living Environment Team

Abstract : National-wide outbreak of foot and mouth disease(FMD) in 2011 resulted in more than 2,000 of mass burial sites in Gyeonggi-do. Carcass mass burial can potentially cause a variety of environmental concerns and odor is the one of them. In this study, we suggested an activated carbon bag as one of the most effective and economical ways to control odor from the carcass mass burial site. The result showed that the activated carbon bag was able to consistently remove about 90% of odor, ammonia and sulfur compounds except of trimethylamines(TMA). Therefore, the activated carbon bag can be used to control odor efficiently and economically not only in carcass mass burial site but also in similar cases.

Key words : Activated carbon, Ammonia, Mass burial site, Odor

요약 : 2011년에 전국적으로 발생한 구제역으로 경기도에 2,000여 곳 이상의 가축 매몰지가 조성되었다. 가축의 대량 매몰은 여러 가지 환경문제를 일으킬 가능성이 있으며 악취도 그 중 하나이다. 이번 연구에서는 활성탄 주머니를 적용하여 매몰지에서 발생되는 악취를 효과적이고 경제적으로 제어할 수 있는 방안을 제시하고자 하였다. 활성탄을 가축 매몰지 악취 제어에 사용한 결과, 트라이메틸아민(TMA)을 제외한 복합악취, 암모니아, 황화합물을 지속적으로 거의 90% 이상 제거할 수 있음을 확인하였다. 따라서 활성탄을 이용하면 가축 매몰지는 물론 유사한 상황에서도 효과적이고 경제적으로 악취를 제어할 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 활성탄, 암모니아, 매몰지, 악취

1. 서 론

구제역(Foot and mouth disease, FMD)은 소, 돼지, 양, 염소, 사슴 등 발굽이 둘로 갈라진 동물(우제류)에 감염되는 질병으로 전염성이 매우 강하고 입술, 혀, 잇몸, 코, 발굽 사이에 물집이 생기며 심하게 앓거나 죽게 되는 질병으로 국제수역사무국(OIE)에서 전파력이 빠르고 경제적으로 피해가 매우 커서 A급 질병으로 분류하며 우리나라에서는 제1종 가축전염병으로 지정되어 있다.

2010년 11월 경북 안동에서 처음 발생한 구제역이 전국적으로 확산되어 경기도의 경우에도 19개 시·군에서 발생하여 2,273개소의 가축 매몰지(Carcass mass burial site)가 조성되었다. 구제역은 경제적으로도 많은 피해를 주지만 가축을 집단적으로 매몰함에 따라 침출수에 의한 지하수와 지표수 오염 등의 다양한 환경

문제가 존재하며, 가축이 부패하면서 발생되는 악취도 그 중 하나이다. 매몰지에서 발생하는 악취 유발 물질은 황화수소, 메틸메르캅탄, 암모니아, 유기산류로 알려져 있다. 가축 매몰지의 악취는 대체로 매몰지 상부 균열과 가스 배출관을 통해서 배출된다. 즉, 매몰지 상부가 침하되어 생성된 균열을 통해 가스가 유출되거나 상부에 복토를 충분히 하지 않아 오염물이 밖으로 노출되는 경우로 이때는 상부에 성토와 복토를 함으로써 악취발생을 차단할 수 있을 것이다. 하지만 부패과정에서 발생되는 악취가 가스 및 침출수 배출관을 통해서 밖으로 배출되는 경우에는 배출관에 악취제거 장치를 설치하지 않는 한 악취배출을 제어하기가 어려울 것으로 예상할 수 있다.

일반적인 악취제거 방법으로는 오존 산화(Ozone oxidation), 연소(Flame combustion), 이온교환 수지법(Ion exchange), 전극법(Electrode method), 습식 세정법(Wet scrubber), 활성탄 흡착법(Activated carbon adsorption)이 있으며 이 중에서 활성탄 흡착법을 제외한 다른 방법은 별도의 동력 장치가 필요하여 유지비용이 많이 소요되는 단점이 있다.

활성탄은 목재를 포함한 다양한 재료로부터 제조되는 미세세공이 잘 발달된 무정형 탄소의 집합체로 1g 당 800~1,200 ㎡ 정도의 큰 내부 표면적을 가진다. 이 내부표면에 존재하는 탄소원자의 관능기가 주위의 액체 또는 기체에 인력을 가하여 피흡착질의 분자를 흡착하는 성질이 있다. 활성탄 흡착법은 활성탄의 흡착력을 이용한 방법으로 가정, 정수처리장, 산업시설에 이르기까지 다양한 분야에서 기체 혹은 액체 중에 포함된 오염물질을 제거하기 위해 폭넓게 사용되고 있다.

본 연구에서는 활성탄을 이용하여 가축 매몰지의 가스 배출관으로 배출되는 악취의 제거 가능성을 평가하여 효과적이고 경제적인 매몰지 악취 제어 방법으로 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 대상지점

활성탄 흡착법을 가축 매몰지 악취제어에 적용하기 위해 여주군 가남면 상활 리에 위치한 매몰지를 선정하였다. 대상 매몰지는 2011년 2월 7일에 돼지 724두를 매몰한 곳으로 유공관 2개, 가스 배출관 6개가 설치되어 있고 상부 복토 상태가 양호하고 비닐로 덮여있으며 가스 배출관으로 악취가 배출되고 있었다.

2.2 분석방법

사용된 활성탄(신기화학공업주식회사)은 입자상으로 약 1 리터를 주머니에 담아 2011년 2월 18일 오후에 가스 배출관에 설치하였다. 악취 분석 시료는 설치 전, 설치 후 30분, 1시간, 4일 후, 6일 후, 8일 후 10일 후, 12일 후, 14일 후와 33일 후인 3월 22일에 마지막으로 총 12회 채취하였다. 조사대상 항목은 복합악취와 지정악취물질인 암모니아, 황화합물(메틸머캅탄, 황화수소, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드), 트라이메틸아민 6종으로 시료는 부지경계 대신 가스배출관에서 직접 채취하여 악취공정시험방법[1)]에 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 활성탄 주머니 설치

활성탄 흡착장치는 공극폐쇄를 방지하기 위해 입자상 활성탄(Granular activated carbon)을 이용하였다. 활성탄 약 1 리터를 주머니 형태로 만들어 가스 배출관에 삽입하고 떨어지지 않게 고정한 후 U 자관을 상부에 연결하였다. 처리효율을 높이기 위해서는 가스 배출관 내부에 입자상 활성탄이 골고루 퍼질 수 있도록 채워 악취원인물질과 활성탄과의 접촉이 고르게 해야 한다. 그림1과 같이 가장자리에 활성탄이 조금 분포하게 되거나 주머니 형태로 만들어 가스관에 삽입하면 주머니와 가스배출관 사이 틈새로 악취원인물질이 빠져나갈 수 있어 제거효율이 떨어지기 때문에 틈이 생기지 않도록 조밀하게 활성탄을 채워 넣는 것이 중요하다.

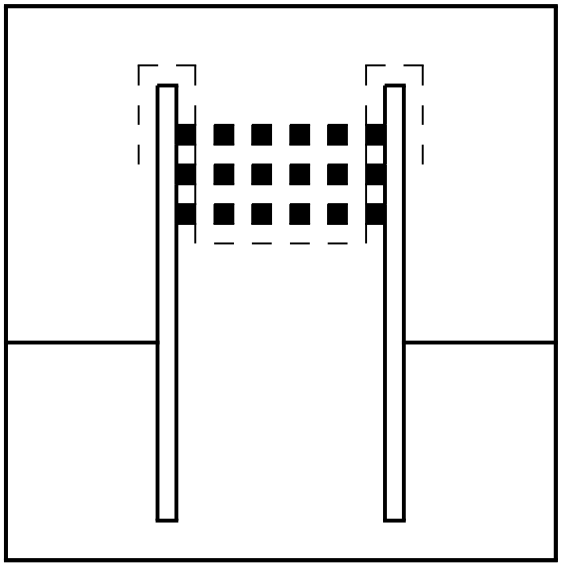


Fig. 1 Schematic diagram of an installed activated carbon bag in a gas discharge pipe.

3.2 악취제거 효율 평가

매몰지의 가축이 분해됨에 따라 가스가 발생하게 되는데 대부분은 이산화탄소(45%), 메탄(35%), 질소(10%)가 차지하고 나머지는 황화수소를 포함하여 악취를 유발하는 다양한 미량기체가 포함된다.[4] 또한 매몰지의 악취는 침출수에 의한 지하수, 토양오염과는 달리 그 지속기간이 비교적 짧기 때문에 초기에 효과적으로 대응하는 것이 중요하다고 판단된다.[2]

일상생활에서 경험하는 악취는 다양한 성분으로 이루어진 경우가 많으며 이러한 악취를 복합악취라고 한다. 복합악취는 한두 가지 악취성분 농도로 악취의 세기나 특성을 나타낼 수 없다. 따라서 악취원인이 되는 성분을 규명하여 원인성분의 농도만으로 악취의 세기를 해석하기 보다는 악취농도, 즉 희석배수(Dilution ratio)로 세기를 나타낸다.

매몰지 발생 복합악취의 경우 활성탄 주머니 설치 전에는 44.8배였으며 설치 직후에는 감지가 어려웠고 2일 후부터 냄새를 감지할 수 있었으나 8일 경과 후부터 희석배수 3배로 종료시점까지 거의 냄새를 감지 할 수 없었다(그림 2).

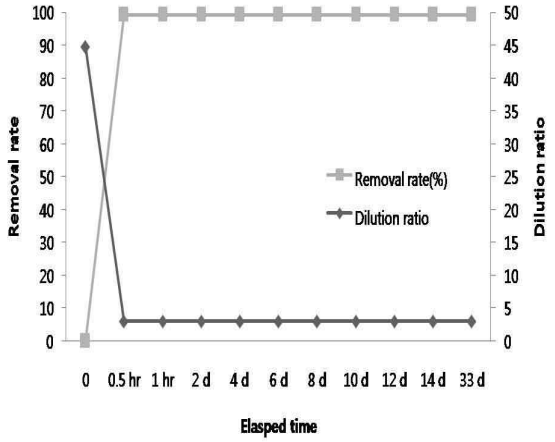


Fig. 2 Dilution ratio change and removal rate of odor with elapsed time

일반적으로 암모니아는 활성탄으로 흡착하기 어려우며 파과점(Breakthrough point)에도 매우 빨리 도달하기 때문에 산 처리된 활성탄(Acid impregnated carbon)으로 제거가 가능하다고 알려져 있으나 비용적인 측면에서 적용하기 어렵다. 하지만 대상 매몰지에서 암모니아 농도는 설치 전 345.8 ppb에서 65.0 ppb 까지 지속적인 감소를 보여 약 81%의 제거효율을 보였다(그림 3). 이는 매몰지의 가스 발생량이 많지 않고 암모니아의 농도 또한 비교적 낮아서 외부에 비해 상대적으로 따뜻한 매몰지 발생 공기에 의해 활성탄 표면에 미생물 막이 생성되면서 암모니아가 제거되었다고 추측할 수 있다(환경부 자문교수단).

트라이메일아민(TMA)의 설치 전 농도는 최소감지 취기농도(0.1 ppb)를 약간 상회하는 0.144 ppb이었고 시간 경과에 따른 변화에 일관성이 없어 활성탄에 의한 제거라고 보기 어려웠다.

황화합물의 경우 황화수소의 설치 전 농도는 94 ppb로 4일이 경과 후 약 99% 제거율을 나타냈으며 이후로도 상당기간 효과가 지속될 것으로 예상되었다(데이터 표시하지 않음). 황화수소는 활성탄에 수산화나트륨과 같은 알칼리 용액을 흡수시킨 경우에 잘 제거되지만[5], 활성탄에 미생물을 흡착시키면 알칼리 처리 없이 황화수소가 효과적으로 제거된다고 알려져 있

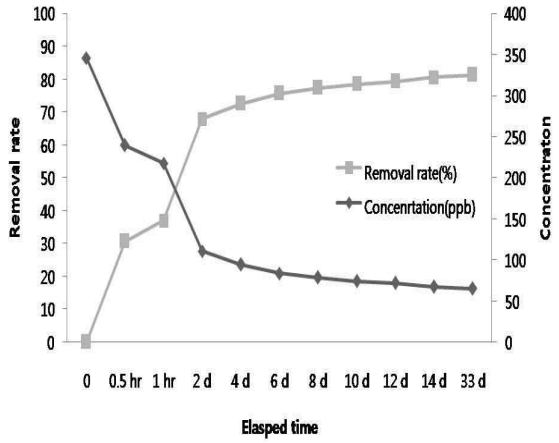


Fig. 3 Concentration change and removal rate of ammonia with elapsed time.

어 암모니아와 유사한 경우라고 생각된다.[3] 메틸메르캅탄은 설치 전 농도가 340 ppb 정도였으며 시간적인 변이는 있었으나 황화수소의 경우와 마찬가지로 거의 100%에 이르는 제거율을 보였다. 다이메틸설파이드는 설치 전 농도가 0.8 ppb 정도로 가장 낮았으며 활성탄 처리 후 전혀 검출되지 않았다. 다이메틸다이설파이드는 다른 황화합물에 비해서는 제거되는 속도가 낮았으나 6일 이후에는 거의 검출되지 않았다.

4. 결 론

활성탄 주머니를 가축 매몰지에 적용한 결과 복합악취는 99%이상 제거되었다. 활성탄으로 제거가 어려울 것이라고 예상되었던 암모니아의 경우도 80% 이상의 제거율을 보였으나. 트리메틸아민(TMA)은 활성탄에 의해 제거되지 않는 것으로 나타났다. 황화합물 4가지는 평균 99% 이상 제거되는 것으로 나타나 활성탄이 매몰지에서 발생하는 주요 악취 물질에 대해 탁월한 제거능력을 갖고 있는 것으로 확인되었다. 또한 최초 설치 일인 2월 18일부터 7월 종료 시점까지 활성탄 주머니의 교체 없이 양호한 제거율을 보여 그 지속기간도 긴 것으로 밝혀졌다.

활성탄 주머니는 설치 및 제거가 용이하여 누구나 손쉽게 적용할 수 있으며 2차 환경오염을 유발하지도 않는다. 또한 경제적인 측면에서 보면 가스 배출관 1개 당 입상 활성탄 1 리터가 필요하므로 1개 매몰지에는 6 리터가 필요하다. 따라서 활성탄 1 리터 가격이 3,000원 정도이며 1회 교체한다면 1만원 미만의 비용으로 매몰지의 악취를 효과적으로 차단할 수 있을 것이라고 예상할 수 있다. 또한 이번 연구 결과를 토대로 환경부에서는 활성탄 흡착 방법을 유용미생물(Effective microorganism)과 함께 매몰지 악취제거에 사용하도록 추천하고 있다.

참고문헌

1. 환경부(2007), 악취공정시험방법.

2. National Agricultural Bio-security Center Consortium USDA APHJS Cooperative Agreement Project Carcass Disposal Working Group August (2004), Carcass Disposal: A Comprehensive Review,

3. YanLing Maa, b, JingLian Zhaoa, BoLun Yang(2006), Removal of H_2S in waste gases by and activated bioreactor, Biodeterioration & Biodegradation, 57(2), pp. 93-98.

4. Munro, R(2001), Decomposition of farm animals corpses in mass burial sites.

5. Jiun-Horng Tsai, Fu-Teng Jeng and Hung-Lung Chiang(2001), Removal of H_2S from Exhaust Gas by Use of Alkaline Activated Carbon Adsorption, Adsorption, 7(4), pp. 357-366,

어린이놀이터 바닥재 오염도 평가 연구

서인숙 · 허평 · 변주형 · 김종보 · 김태현 · 김은아 · 한현수 · 이재성 · 이정복 · 박미영*
토양분석팀 · 축산위생연구소*

A study on the Evaluation of the Pollution Level on Flooring Materials of Children's Playgrounds

In-Sook Seo, Pyeong Heo, Joo-Hyung Byun, Jong-Bo Kim, Tae-Hyun Kim, Eun-Ah Kim, Hyun-Soo Han, Jae-Sung Lee, Jong-Bok Lee and Mi-Young Park*
Soil Analysis Team · Institute for Veterinary Service*

Abstract : This study was performed to measure pH, heavy metals, volatile organic compounds(VOCs) and parasites and to evaluate the pollution level in sands and rubber flooring materials of children's playgrounds. The samples of sands and rubber flooring materials were collected from 45 and 15 different sampling sites in Gyeonggi-do respectively.

pH in sands ranged from 6.4 to 7.4. Average concentrations of heavy metals in sands were Cd 0.705 mg/kg, Hg 0.011 mg/kg, As 2.467 mg/kg, Pb 9.814 mg/kg, Cu 3.633 mg/kg, Ni 9.601 mg/kg and Zn 23.445 mg/kg. Cr^{6+} and parasites in sands were not detected. All the average concentrations were found to be lower than the standard of soil pollution. VOCs in sands and rubber flooring materials were not detected. Average concentrations of heavy metals in rubber flooring materials were Zn 16,978.13 mg/kg, Cu 159.90 mg/kg, Pb 90.51 mg/kg, Ni 6.47 mg/kg, As 4.50 mg/kg, Cd 1.91 mg/kg, Cr^{6+} 0.57 mg/kg, Hg 0.44 mg/kg. The average SPS(soil pollution score) was 42.9 and the SPC(Soil Pollution Class) was 1st grade. Therefore soil quality of most of children's playgrounds investigated indicated healthy state.

Key Words : heavy metals, parasites, children's playgrounds, SPS(soil pollution score), SPC(Soil Pollution Class)

요약 : 본 연구는 경기도내 어린이놀이터에서 모래(45개 지점) 및 고무 바닥재(15개 지점)를 채취하여 pH, 기생충 및 중금속, 휘발성 유기화합물질 등 유해물질에 대한 오염실태를 조사하였다.

놀이터 모래 pH는 6.4 ~ 7.4의 범위이다. 모래 중금속 평균농도는 Cd 0.705 mg/kg, Hg 0.011 mg/kg, As 2.467 mg/kg, Pb 9.814 mg/kg, Cu 3.633 mg/kg, Ni 9.601 mg/kg, Zn 23.445 mg/kg이고 Cr^{6+}과 기생충은 검출되지 않았다. 중금속류 평균농도는 토양오염기준보다 낮았다. 휘발성 유기화합물질이 모래와 고무 바닥재에서 검출되지 않았다. 고무 바닥재 중금속 평균농도는 Zn 16,978.13 mg/kg, Cu 159.90 mg/kg, Pb 90.51 mg/kg, Ni 6.47 mg/kg, As 4.50 mg/kg, Cd 1.91 mg/kg, Cr^{6+} 0.57 mg/kg, Hg 0.44 mg/kg.였다. 평균 토양오염점수는 42.9로 토양오염등급이 1등급으로 나타났다. 따라서 조사대상지역은 건강한 상태로 평가되었다.

주제어 : 중금속류, 기생충, 어린이놀이터, 토양오염점수, 토양오염등급

1. 서 론

어린이들의 주요 활동공간인 어린이놀이터는 미끄럼틀, 시소 등 다양한 놀이기구를 이용하면서 즐겁게 뛰어놀며, 놀이터 바닥에 있는 모래 등 토양을 직접 손으로 만지고 무의식적

으로 손을 입에 접촉하여서 흙을 섭취 또는 흡입하기도 해서 그 양이 평균 40 ~ 200 mg/day 정도이다[1]. 도료를 칠한 놀이기구나 시설물, 방부처리목재에 함유된 유해물질이 햇빛, 온도와 습도 등 기후영향과 시설이 노후화되어 토양에 유입될 수 있어 어린이의 손과 입을 통해 건강에 영향을 줄 수 있다.

그리고 애완동물이나 야생동물의 분변으로 인해 국내 놀이터에서 놀던 어린이가 개회충에 감염되어 실명에 이르는 사례도 발생하였다. 또 개회충은 유충장 기이행증과 빈혈 또는 알레르기성 육아종을 일으키기도 한다[2].

그래서 놀이터 바닥재로 사용된 모래에서 기생충 및 중금속오염 때문에 비교적 시공과 사후관리가 쉬운 고무 바닥재로 대체하고 있다.

과거 놀이터 바닥재 대부분이 모래 바닥재였으나, 환경부에서 2008년 아파트 놀이터 조사결과 바닥재의 구성비는 모래 바닥재 76.7%, 고무 바닥재 23.3%로, 동네놀이터는 모래 바닥재 61.8%, 고무 바닥재 34.6%, 기타 4.0%로 조사되었다. 바닥재 선호도는 고무 바닥재가 모래 바닥재에 비해 약 3배 높게 조사되어서 점차 고무 바닥재로 교체할 가능성이 높아진다[3].

사후관리가 편리한 고무 바닥재는 폐타이어를 가공하여 생산한 고무분말(칩)과 바닥재 표면을 색칠할 때 쓰는 안료에서 유해물질이 함유되어 있고 여름철 기온상승으로 심한 냄새와 휘발성 유기화합물질이 방출된다는 보고가 있어서, 고무 바닥재 유해물질에 대한 함유실태 조사연구가 필요하다[3].

현재까지 연구는 주로 놀이터 모래의 기생충, 중금속에 대한 연구였으나, 모래와 고무 바닥재의 중금속 및 휘발성 유기화합물질과 기생충 오염에 대한 종합적인 조사연구를 동시에 수행한 경우는 드물었다.

따라서 본 연구는 경기도내 3개 시·군 어린이놀이터에서 모래 및 고무 바닥재를 채취하여 기생충(란) 및 중금속, 휘발성 유기화합물질 등 유해물질에 대한 오염실태를 조사하였고, 박[4]의 토양오염점수 (Soil Pollution Score ; SPS) 계산식으로 토양오염점수 산출과 토양오염도 평가로 어린이 건강유지 및 친환경 놀이터 조성을 위한 기초자료로 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구대상

연구대상은 경기도내 어린이놀이터의 모래 바닥재(45개 지점)와 고무 바닥재(15개 지점)를 대상으로 하였다. 지역별, 설치장소별 오염특성을 파악하기 위하여 지역별로 도시지역(A), 공장지역(B)과 농촌지역(C)으로 분류하여 3개 시·군을 선정하였으며, 설치장소별로 아파트(a), 공원(b), 학교(c)시설로 구분하였다. Fig. 1은 경기도내 시료채취지역을 표시한 것이다.

Fig. 1. Location of the sampling areas.

3개 시군별로 각각 모래 등 토양 바닥재를 사용하는 놀이터 15개 지점과 고무 바닥재를 사용하는 놀이터 5개 지점을 선정하여 총 45개 모래와 총 15개 고무 바닥재 시료를 채취하였으며, 모래 바닥재의 기생충(란) 검사의 신뢰성을 확보하기 위하여 2회 시료를 채취하여 분석하였다.

시료 채취 시기는 고무 바닥재는 2011년 3

월28일에서 4월6일이며, 모래는 8월 22일에서 23일과 10월 26일에서 30일에 시료를 채취하였다.

2.2. 시료채취 방법

시료채취지점 선정, 채취 및 보관은 토양오염공정시험기준에 따라 채취하였다[5].

토양시료 채취는 표토층(0 ㎝ ~ 15 ㎝)에서 대상지역의 중심이 되는 1개 지점과 주변 4방위의 5 ~ 10 m 거리에 있는 1개 지점씩 총 5개 지점에서 균등량으로 하여 총 250 g을 채취하였으며, 대조 토양시료는 지역별로 놀이터 주변 3개 지점을 선정하여 토양시료를 채취하였다.

고무 바닥재의 채취는 선정한 각 지점에서 상층 부분을 칼로 오려내어 약 10 g 정도 채취하였으며, 바닥재 중에서 표면재료가 여러 색상을 갖고 있으면 각 색상별로 채취하여 균등량으로 혼합하였다[6].

중금속류 분석용 토양시료는 막자와 막자사발을 사용하여 분쇄한 다음 눈금간격 0.15 ㎜의 표준체(100메쉬)로 체거름한 것을 시험분석용 시료로 사용하였다[6].

기생충(란) 시험분석용 토양시료는 시험전까지 저온(5℃ ± 3℃)에서 보관하였다[7].

2.3. 분석방법

2.3.1. 모래 등 토양 바닥재

토양시료의 분석항목은 pH, 중금속류 8종, 휘발성 유기화합물질(volatile organic compounds : VOCs) 4종, 기생충(란) 등 총 14개 항목이며 토양오염공정시험기준에 따라 전처리를 한 후 분석하였다[5].

중금속류는 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 비소(As), 납(Pb), 6가 크롬(Cr^{6+}), 니켈(Ni), 아연(Zn), 수은(Hg)이며, VOCs은 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 에틸벤젠(ethyl benzene), 크실렌(xylene)이다.

분석기기로 6가 크롬(Cr^{6+})은 자외선/가시선 분광광도계(ultraviolet/visible spectrometer; Beckman, Du730), 수은(Hg)은 AAS(atomic absorption spectrophotometer; Perkin-elmer, AAnalyst 800)이며, 그 외 중금속류는 ICP/AES (inductively coupled plasma/atomic emission spectrometer; Varian, Vista-pro)를 사용하였다. pH는 pH meter(Mettler-Toledo 340)로 측정하였으며, VOCs는 GC-MS(gas chromatograph-mass spectrometry;Agilet Technologies, 5973N)를 사용하였다.

기생충(란)은 환경보건법 제23조 제1항 및 같은 법 시행령 제16조 제1항 별표2의 '어린이 활동공간 환경안전 관리기준' 제6호의 규정에 따라 어린이 활동공간 시설 및 바닥재에 해충이나 위해한 미생물이 서식하지 아니하도록 위생적으로 관리하기 위해서 환경부에서 제정하였다[7].

기생충(란) 시험방법은 황산아연 포화용액을 사용하여 난각(egg-shell)의 훼손 없이 기생충(란)을 부유시킨 후 현미경으로 검경하여 기생충(란)으로 분류하는 방법이며, 애완동물 또는 야생동물의 분변을 통해 오염되는 개회충, 고양이회충, 사자회충 및 토양선충 등의 존재유무를 확인하였다[7].

2.3.2. 고무 바닥재

고무 바닥재의 분석항목은 중금속류 8종, 휘발성 유기화합물질(VOCs) 4종 등 총 12개 항목이며, 중금속류는 어린이 활동공간의 환경유해인자 시험방법에 따라 마이크로파 분해법으로 전처리를 한 후 분석하였다[6]. VOCs는 재활용 고무분말의 유해물질 측정방법에 따라 메탄올로 추출하여 분석하였다[8].

2.4. 오염도 평가방법

모래오염도를 평가하기 위하여 토양 상태를 종합적으로 판단할 수 있는 박[4,9]이 개발한 토양오염지표를 이용하여 토양오염점수(Soil Pollution Score : SPS)를 산출하였다. 토양오염점수 산출방법은 각 중금속농도별로 100/토양오염기준을 곱하고 6종류 중금속 점

수를 합산하여 측정지점별 토양오염점수를 다음과 같이 산출하였다. 평가항목은 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 비소(As), 납(Pb), 아연(Zn), 수은(Hg) 등 총 6항목을 평가하였다.

$$SPS = \sum_{i} \frac{Conc_i}{TV_i} \cdot 100$$

i : Cd, Cu, As, Pb, Zn, Hg
$Conc_i$: 각 중금속의 분석 농도
TV_i : 각 중금속의 토양오염 우려기준

토양오염점수를 이용한 토양을 판단하기 위하여 토양오염점수에 따라 토양을 등급화(Soil Pollution Class : SPC)하였다(Table 1). 토양오염점수가 300점 초과이면 4등급, 300 ~ 200점이면 3등급, 200 ~ 100점이면 2등급, 100점 미만이면 1등급으로 분류하였다. 토양오염 4등급은 토양이 오염된 지역이라고 할 수 있고, 2, 3등급은 토양오염이 우려되어 이 지역에 대한 토양상태 재검측이 필요한 지역, 토양오염 1등급은 토양상태가 건강한 지역으로 볼 수 있다.

Table 1. Soil pollution class(SPC) based on the soil pollution score(SPS)

Total SPS	SPC	soil quality
> 300	4	polluted
300 ~ > 200	3	reevaluated
200 ~ 100	2	reevaluated
< 100	1	healthy

3. 결과 및 고찰

3.1. 모래 바닥재

3.1.1. pH

연구대상지역의 모래 pH는 6.4 ~ 7.4 범위이고, 평균 6.9로 산림토양과 간척지나 농지의 토양과 다른 중성화 경향을 보였다. 이것은 김 등[2]의 인천지역 어린이놀이터 모래 pH 조사 결과값(평균 7.9)보다 낮은 것으로 나타났다.

지역별 pH 농도범위는 도시지역(A)이 6.8 ~ 7.4(평균 7.0), 공장지역(B)이 6.4 ~ 6.9(평균 6.7)이며 농촌지역(C)이 6.7 ~ 7.2(평균 6.9)로 공장지역(B)이 다른 지역보다 조금 낮게 나타났다. 본 결과는 김 등[2]이 공장지역 근처 아파트놀이터의 pH가 낮은 약산성이었다는 결과와 유사하였다(Fig. 2).

설치 장소별 pH 농도는 아파트(a)가 6.7 ~ 7.2(평균 6.9), 공원(b)이 6.7 ~ 7.2(평균 6.8), 학교(c)가 6.4 ~ 7.4(평균 6.8)로 거의 유사한 수준을 나타내었다.

대조 토양시료의 pH는 6.5 ~ 7.5의 범위이고 평균 6.9인 중성으로 조사되었다.

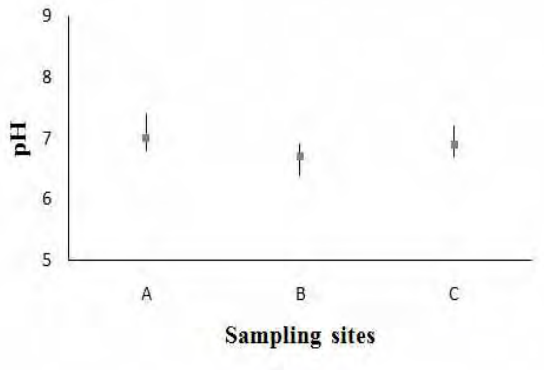


Fig. 2. The variations of pH by the sampling areas.

3.1.2. 중금속류

연구대상 지역의 중금속 농도를 Table 2에 나타내었다. 기준적용은 Cd, Hg, As, Pb, Cr^{6+} 등 5종은 환경보건법 시행규칙 제10조와 관련된 어린이 활동공간의 바닥에 사용된 모래 등 토양에 대한 환경안전관리기준을 적용하였으며, 나머지 중금속항목은 토양오염우려기준 중 1지역 기준과 2010년 환경부[10] 토양오염실태조사 중 전국 어린이놀이터 평균농도와 각각 비교하였다.

항목별 평균농도는 카드뮴(Cd) 0.705 mg/kg, 수은(Hg) 0.011 mg/kg, 비소(As) 2.467 mg/kg, 납(Pb) 9.814 mg/kg, 구리(Cu) 3.633 mg/kg, 니켈(Ni) 9.601 mg/kg, 아연(Zn) 23.445 mg/kg이었고 6가 크롬(Cr^{6+})은 검출되지 않았다.

Table 2. The concentrations of heavy metal species and VOCs in the soil of playgrounds

(unit : mg/kg)

Classification	Cd	Hg	As	Pb	Cr^{6+}	Cu	Ni	Zn	Benzene	Toluene	ethyl benzene	Xylene
Avg.	0.705	0.011	2.467	9.814	ND	3.633	9.601	23.445	ND	ND	ND	ND
Max.	2.830	0.056	24.350	70.513	ND	50.722	89.733	60.400	ND	ND	ND	ND
Min.	0.287	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	1.437	ND	ND	ND	ND
Standard of environmental safety control	4	4	25	200	5	-	-	-	-	-	-	-
Standard of soil pollution	4	4	25	200	5	150	100	300	1	20	50	150
National avg.*	0.964	0.029	4.267	27.354	0.131	22.418	11.958	91.479	0.005	ND	ND	0.002

Avg. : average, Max. : maximum, Min. : minimum, ND : not detected,
* : Analytical results of actual condition research of soil pollution in 2010 in the children's playgrounds

이 값은 토양오염우려기준 중 1지역의 기준보다 매우 낮은 수준(0.3 ~ 17.6%)이며, 2010년 환경부에서 실시한 전국토양오염실태조사 중 어린이놀이터 전국 평균농도의 16.2 ~ 73.2% 수준으로 낮게 나타났다.

이 등[1)]이 2006년에 발표한 서울시내 어린이 놀이터 토양 중 카드뮴(Cd) 0.101 mg/kg, 수은(Hg) 0.0051 mg/kg, 비소(As) 0.10 mg/kg, 납(Pb) 5.35 mg/kg, 구리(Cu) 4.470 mg/kg이었고 6가 크롬(Cr^{6+}) 0.017 mg/kg보다 대체로 높게 조사되었는데, 이것은 지역적 특성도 있지만 분석방법이 달라 결과값에 영향을 준 것으로 사료된다. 환경부는 2010년부터 토양오염공정시험기준의 중금속 분석방법을 용출법에서 전함량법으로 개정함에 따라 토양분석 결과가 2009년 대비 3.0 ~ 18.5배 증가하였다고 발표하였다[10)].

놀이터 주변 대조토양의 평균농도는 카드뮴(Cd) 1.581 mg/kg, 수은(Hg) 0.038 mg/kg, 비소(As) 2.632 mg/kg, 납(Pb) 15.605 mg/kg, 구리(Cu) 7.397 mg/kg, 니켈(Ni) 5.247 mg/kg, 아연(Zn) 67.567 mg/kg이었고 6가 크롬(Cr^{6+})은 검출되지 않았다. 대조토양의 중금속 농도가 니켈(Ni)을 제외하고 놀이터 모래보다 1.1 ~ 3.3배 높게 나타났다. 이 등[11)]의 연구결과에도 토양중의 중금속 함유량이 모래보다 주거지역에서 1.4 ~ 6.0배, 공장지역에서 1.4 ~ 8.0배 더 높았다고 발표하였다. 이와 같은 결과는 대조토양의 입자크기가 놀이터 모래보다 작아 비표면적이 상대적으로 커서, 유해원소 흡착력이 높아 모래보다 유해원소 함유량이 높아진 것으로 사료된다.

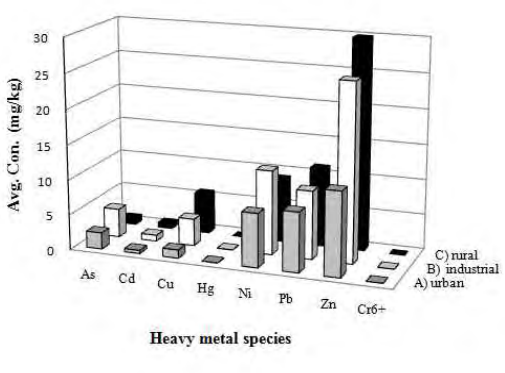


Fig. 3. The average concentrations of heavy metal species in the soil of playgrounds by the areas.

Fig. 3은 3개 지역별 놀이터 모래의 중금속 평균농도를 비교하였다. 도시지역(A)내 놀이터에서는 카드뮴(Cd) 0.455 mg/kg, 수은(Hg) 0.017 mg/kg, 비소(As) 2.339 mg/kg, 납(Pb) 8.457 mg/kg, 구리(Cu) 1.184 mg/kg, 니켈(Ni) 7.656 mg/kg, 아연(Zn) 11.932 mg/kg이었고 6가 크롬(Cr^{6+})은 불검출되었으며, 공장지역(B)놀이터는 카드뮴(Cd) 0.843 mg/kg, 수은(Hg) 0.010 mg/kg, 비소(As) 4.065 mg/kg, 납(Pb) 9.698 mg/kg, 구리(Cu) 3.839 mg/kg, 니켈(Ni) 11.964 mg/kg, 아연(Zn) 25.338 mg/kg이었고 6가 크롬(Cr^{6+})은 검출되지 않았으며, 농촌지역(C)의 놀이터는 카드뮴(Cd) 0.818

mg/kg, 수은(Hg) 0.007 mg/kg, 비소(As) 0.997 mg/kg, 납(Pb) 11.287 mg/kg, 구리(Cu) 5.875 mg/kg, 니켈(Ni) 9.182 mg/kg, 아연(Zn)33.066 mg/kg이었고 6가 크롬(Cr^{6+})은 검출되지 않았다.

도시지역은 수은(Hg)이 전체 평균 측정농도보다 1.5배 높았고, 공장지역에서는 비소(As)가 1.6배, 카드뮴(Cd)이 1.2배, 니켈(Ni)이 1.2배 높았으며, 농촌지역은 구리(Cu)가 1.6배, 납(Pb)이 1.2배, 아연(Zn)이 1.4배 높았다.

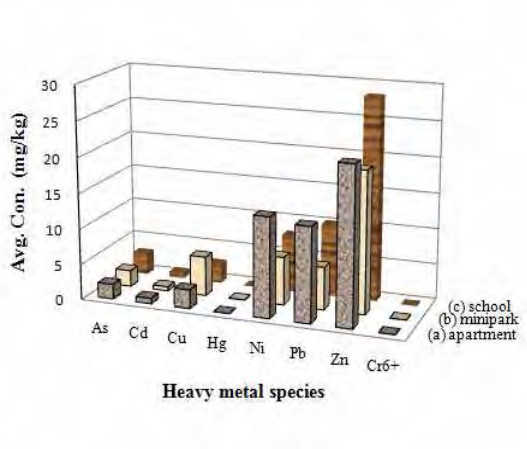


Fig. 4. The average concentrations of heavy metal species in the soil of playgrounds by the installed places.

Fig. 4는 설치장소별 놀이터 모래 중금속 평균농도를 비교하여 나타내었다. 아파트(a) 놀이터는 카드뮴(Cd) 0.756 mg/kg, 수은(Hg) 0.008 mg/kg, 비소(As) 2.089 mg/kg, 납(Pb) 13.280 mg/kg, 구리(Cu) 2.650 mg/kg, 니켈(Ni) 13.995 mg/kg, 아연(Zn) 22.075 mg/kg이었고 6가 크롬(Cr^{6+})은 불검출되었으며, 공원(b) 놀이터는 카드뮴(Cd) 0.576 mg/kg, 수은(Hg) 0.011 mg/kg, 비소(As) 2.276 mg/kg, 납(Pb) 5.988 mg/kg, 구리(Cu) 5.532 mg/kg, 니켈(Ni) 6.755 mg/kg, 아연(Zn) 19.875 mg/kg이었고 6가 크롬(Cr^{6+})은 불검출되었으며, 학교(c) 놀이터는 카드뮴(Cd) 0.784 mg/kg, 수은(Hg) 0.016 mg/kg, 비소(As) 3.036 mg/kg, 납(Pb) 10.174 mg/kg, 구리(Cu) 2.717 mg/kg, 니켈(Ni) 8.052 mg/kg, 아연(Zn) 28.385 mg/kg이었고 6가 크롬(Cr^{6+})은 검출되지 않았다.

아파트에서는 전체 평균측정농도보다 니켈(Ni)이 1.5배, 납(Pb)이 1.4배 높았고, 공원은 구리(Cu)가 1.5배 높았으며, 학교는 비소(As), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 아연(Zn)이 각각 1.2배, 1.1배, 1.4배, 1.2배정도 높았다. 아파트와 공원은 학교보다 관리자들이 주기적으로 청소 및 보수공사 등으로 관리가 잘 되고 있음을 알 수 있다.

따라서 지역별, 설치장소별 놀이터 모래 중금속의 평균농도를 종합적으로 비교하면, 비소(As)와 카드뮴(Cd)은 공장지역의 학교 놀이터에서, 니켈(Ni)은 공장지역 아파트에서, 수은(Hg)은 도시지역 학교 놀이터에서, 납(Pb)은 농촌지역 아파트 놀이터에서, 아연(Zn)은 농촌지역 학교 놀이터에서, 구리(Cu)는 농촌지역 공원에서 각각 높게 검출되었다.

중금속 농도가 환경보건법의 환경안전관리기준과 토양오염기준이하로 검출되었지만 놀이터의 토양은 어린이들의 피부접촉과 구강으로 섭취될 수 있으므로 지속적인 관리가 요구된다.

3.1.3. 휘발성 유기화합물질(VOCs)

연구대상 지역내 어린이놀이터의 모래 바닥재 중 휘발성 유기화합물질인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌이 모두 검출되지 않았다(Table 2). 그러나 2010년 전국토양오염실태조사 중 어린이놀이터에 대한 전국 평균농도가 벤젠 0.005 mg/kg, 크실렌이 0.002 mg/kg으로 조사되어 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단되었다[10].

3.1.4. 기생충(란)

연구대상지역 어린이놀이터 모래 바닥재 중 기생충(란) 분석결과 모두 검출되지 않았다. 다른 연구자의 연구결과를 보면 2001년 조[13] 등이 서울지역 아파트 단지내 어린이놀이터 모래에 대한 기생충(란) 검사결과 7.3%, 2007년 김 등[2]은 인천시 공동주택의 어린이놀이터

의 기생충(란) 검사결과 2.5%였으나, 2006년 정경태 등[14]이 부산지역 아파트내 놀이터와 초등학교 어린이놀이시설 주변의 기생충(란) 오염실태를 조사한 결과 검출되지 않았고, 2009년 정숙경 등[12]이 광주광역시 어린이놀이터와 초등학교 운동장의 기생충(란) 검사결과에서도 검출되지 않았다.

이번 연구결과는 정경태 등[14]과 정숙경 등[12]의 결과와 일치하였으며, 기생충(란)이 검출되지 않는 것은 2008년 행정안전부 어린이놀이시설안전관리법과 2009년 환경부 환경보건법 시행 및 어린이놀이터의 기생충(란) 검사방법의 제정으로 놀이터에 대한 체계적인 관리와 애완견에게 구충제을 먹이거나 배설물 처리봉투를 준비하는 등 성숙된 의식변화에 기인한 것으로 사료된다.

Table 3. The concentrations of heavy metal species in rubber flooring materials (unit : mg/kg)

Item	Avg.	Max.	Min.
Cd	1.91	5.30	ND
Hg	0.44	0.72	0.22
Pb	90.51	764.52	ND
Cr^{6+}	0.57	2.40	ND
Cu	159.90	661.01	ND
As	4.50	10.70	ND
Ni	6.47	48.05	ND
Zn	16,978.13	41,300.00	1,277.00
Benzene	ND	ND	ND
Toluene	ND	ND	ND
ethyl benzene	ND	ND	ND
Xylene	ND	ND	ND

Avg. : average, Max. : maximum, Min. : minimum
ND : not detected

3.2. 고무 바닥재

Table 3은 연구대상지역 고무 바닥재의 중금속농도와 VOCs 농도를 나타내었다. 항목별 평균농도는 카드뮴(Cd) 1.91 mg/kg, 수은(Hg) 0.44 mg/kg, 비소(As) 4.50 mg/kg, 납(Pb) 90.51 mg/kg, 구리(Cu) 159.90 mg/kg, 니켈(Ni) 6.47 mg/kg, 아연(Zn) 16,978.13 mg/kg, 6가 크롬(Cr^{6+})은 0.57 mg/kg였다. 휘발성 유기화합물질(VOCs)인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌은 모두 검출되지 않았다.

분석 결과 아연이 가장 높게 나타났는데, 이는 고무안정제로 아연화합물을 주로 사용하기 때문이었다. 그리고 고무 바닥재는 유색안료를 사용하여서 납(Pb), 구리(Cu), 6가 크롬(Cr^{6+}), 카드뮴(Cd), 수은(Hg) 등이 검출되었고, 고무제품 제조공정상 고무 외에 발포제, 충진제, 산화제, 보강제, 배합유, 착색제, 노화방지제, 경화제 등 다양한 화학물질이 첨가된다고 하였다[3].

환경부[3]에서 에너지 분산형 X선 분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy ; EDX)에 의해 고무 바닥재의 주요원소 구성비를 확인한 결과 아연(Zn)이 가장 큰 비중을 차지했으며, 다음으로 황(S), 규소(Si), 칼륨(K), 철(Fe)과 납(Pb)이 확인되었다고 발표하였다. 이번 고무 바닥재 조사에서 납(Pb) 등이 검출된 것은 유색안료 때문인 것으로 확인되었다.

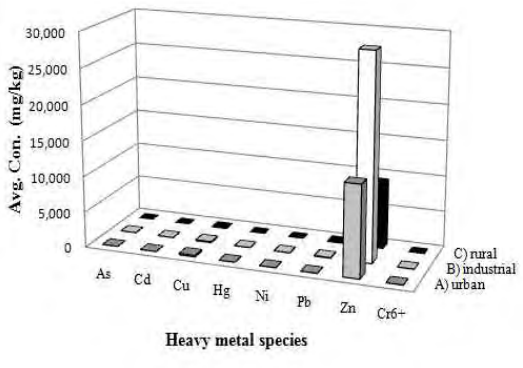


Fig. 5. The average concentrations of heavy metal species in rubber flooring materials by the areas.

Fig. 5는 3개 지역별 놀이터 고무 바닥재 중금속 평균농도를 비교하였다. 도시지역(A) 내 놀이터에서는 카드뮴(Cd) 1.81 mg/kg, 수은(Hg) 0.50 mg/kg, 비소(As) 3.75 mg/kg, 납

(Pb) 7.80 mg/kg, 구리(Cu) 211.23 mg/kg, 아연(Zn) 12,761.50 mg/kg이었으며 6가 크롬(Cr^{6+})과 니켈(Ni)은 불검출되었고, 공장지역(B) 놀이터는 카드뮴(Cd) 3.13 mg/kg, 수은(Hg) 0.45 mg/kg, 비소(As) 6.78 mg/kg, 납(Pb) 76.44 mg/kg, 구리(Cu) 127.74 mg/kg, 니켈(Ni) 7.69 mg/kg, 아연(Zn) 28,840.40 mg/kg, 6가 크롬(Cr^{6+})은 0.88 mg/kg 검출되었고, 농촌지역(c)은 카드뮴(Cd) 0.78 mg/kg, 수은(Hg) 0.38 mg/kg, 비소(As) 2.98 mg/kg, 납(Pb) 187.27 mg/kg, 구리(Cu) 140.73 mg/kg, 니켈(Ni) 11.71 mg/kg, 아연(Zn) 9,332.50 mg/kg, 6가 크롬(Cr^{6+})은 0.82 mg/kg 검출되었다.

도시지역은 구리(Cu)와 수은(Hg)이 높게 검출되었고, 공장지역은 비소(As), 카드뮴(Cd), 아연(Zn), 6가 크롬(Cr^{6+})이 높았고, 농촌지역은 납(Pb)과 니켈(Ni)이 높게 검출되었다.

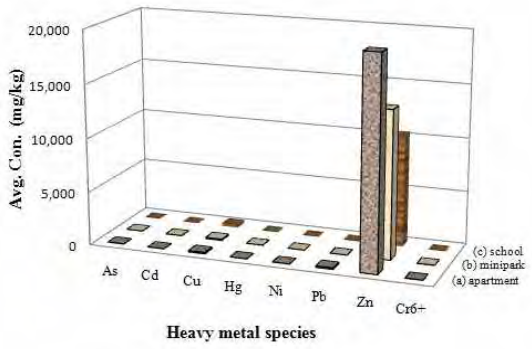


Fig. 6. The average concentrations of heavy metal species in rubber flooring materials by the installed places.

Fig. 6은 설치장소별 놀이터 고무 바닥재 중금속 평균농도를 비교하여 나타내었다. 아파트(a) 놀이터는 카드뮴(Cd) 1.96 mg/kg, 0.40 mg/kg, 비소(As) 4.44 mg/kg, 납(Pb) 130.17 mg/kg, 구리(Cu) 126.44 mg/kg, 니켈(Ni) 9.70 mg/kg, 아연(Zn) 19,584.50 mg/kg, 6가 크롬(Cr^{6+})은 0.71 mg/kg이었고, 공원(b) 놀이터는 카드뮴(Cd) 0.63 mg/kg, 수은(Hg) 0.41 mg/kg, 비소(As) 6.88 mg/kg, 구리(Cu) 114.27 mg/kg, 아연(Zn) 13,755.00 mg/kg이었고, 6가 크롬(Cr^{6+}), 납(Pb), 니켈(Ni)은 검출되지 않았으며, 학교(c) 놀이터는 카드뮴(Cd) 2.59 mg/kg, 수은(Hg) 0.61 mg/kg, 비소(As) 3.12 mg/kg, 납(Pb) 18.63 mg/kg, 구리(Cu) 301.86 mg/kg, 아연(Zn) 10,439.00 mg/kg, 6가 크롬(Cr^{6+}) 0.47 mg/kg이었고 니켈(Ni)은 불검출되었다.

아파트에서는 니켈(Ni), 납(Pb), 아연(Zn), 6가 크롬(Cr^{6+})이 높게 나타났고, 공원은 비소(As)가 높았으며, 학교는 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 수은(Hg)이 높게 나타났다.

따라서 지역별, 설치 장소별 놀이터 고무 바닥재 중금속의 평균농도를 종합적으로 비교하면, 비소(As)는 공장지역의 공원 놀이터에서, 6가 크롬(Cr^{6+})과 아연(Zn)은 공장지역 아파트 놀이터에서, 카드뮴(Cd)은 공장지역 학교 놀이터에서, 구리(Cu)와 수은(Hg)은 도시지역 학교 놀이터에서, 니켈(Ni)과 납(Pb)은 농촌지역 아파트 놀이터에서 각각 높게 나타났다.

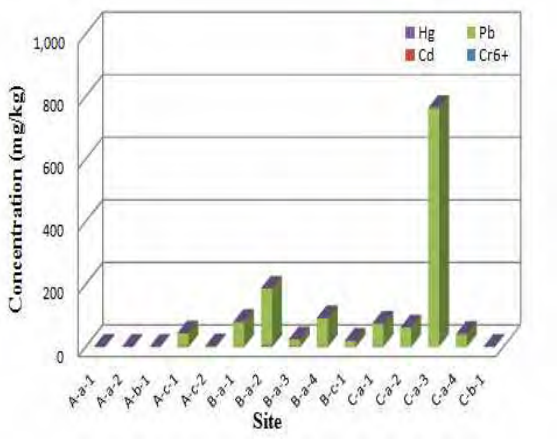


Fig. 7. The concentrations of heavy metal species in rubber flooring materials of playgrounds.

Fig. 7은 고무 바닥재 중금속 중 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 납(Pb), 6가 크롬(Cr^{6+}) 등 4개 항목을 합해서 나타내었다. 환경보건법 시행규칙 제10조와 관련된 어린이 활동공간에

대한 환경안전관리기준 중 고무 바닥재의 기준은 4개 중금속 총합이 1,000 mg/kg 이하여야 한다고 규정하고 있다. 본 조사에서 15개 시료를 분석한 결과 모두 기준이하로 검출되었으며, 평균 93.42 mg/kg으로 기준의 약 1/10이하로 나타났다.

4개 중금속 농도는 기준에 적합하였지만, 놀이터 모래 평균농도와 비교할 때 니켈(Ni)을 제외하고 놀이터 모래 중금속 평균농도보다 1.8 ~ 724.2배 높게 나타나 향후 고무 바닥재 노후화에 따른 파손으로 조각이나 가루가 생겨 어린이들의 피부접촉이나 섭취를 통해 건강에 영향을 줄 수 있으므로, 다른 중금속에 대한 기준마련이 필요할 것으로 사료된다.

3.3. 토양오염지표를 이용한 오염도 평가

모래 등 토양오염도를 평가하기 위하여 박[4,9]이 개발한 토양오염지표를 이용하여 토양오염점수(Soil Pollution Score : SPS)를 산출하였다. 평가항목은 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 비소(As), 납(Pb), 아연(Zn), 수은(Hg) 6항목으로 평가하였다.

측정지점의 지역별 토양오염점수(SPS)와 토양오염등급(SPC) 결과를 Table 4에 나타내었다. 전체 측정지점의 토양오염점수(SPS)는 평균 42.9, 토양오염등급(SPC)은 1등급수준이며 4개 지점을 제외하고는 토양상태가 건강한 상태로 평가되었다. 토양오염점수(SPS) 최대값은 161.7이고 최소값은 14.2이었다.

Table 4. The SPC(soil pollution class) and SPS (soil pollution score) of children's playgrounds by the areas

Site	SPS			SPC
	Avg.	Max.	Min.	(Avg.)
Total(n=45)	42.9	161.7	14.2	1
A) urban	30.1	83.4	14.2	1
B) industrial	53.4	161.7	17.8	1
C) rural	45.2	136.6	19.2	1

Avg. : average, Max. : maximum, Min. : minimum

지역별 평균 토양오염점수(SPS)는 도시지역(A)이 30.1로 낮고, 농촌지역(C) 45.2, 공장지역(B)이 53.4로 높았다.

지역별 특성을 살펴보면 도시지역(A) 15개 지점은 모두 1등급으로 비교적 잘 관리되고 있는 것으로 나타났다. 공장지역(B)은 3개 지점과 농촌지역(C) 1개 지점이 토양오염등급 2등급으로 공장지역 주변 놀이터의 오염이 다른 지역보다 오염도가 상대적으로 높음을 알 수 있었다. 토양오염 1등급은 토양상태가 건강한 지역이며, 2등급은 토양오염이 우려되어 지속적인 관리가 필요한 지역을 나타낸다.

설치 장소별 토양오염점수(SPS)와 토양오염등급(SPC)을 Table 5에 나타내었다. 설치 장소별 평균 토양오염점수(SPS)는 아파트(a) 43.2, 공원(b) 37.1, 학교(c) 48.5로 학교 놀이터가 높게 나타났다. 설치 장소별 토양오염등급(SPS) 1등급으로 토양상태가 건강함을 알 수 있다. 그러나 아파트(a) 2개 지점과 학교(c) 놀이터 2개 지점이 2등급으로 토양오염이 우려되어 지속적인 관리가 필요한 것으로 나타났다.

정 등[12]은 광주지역 놀이터의 토양오염점수(SPS)가 평균 48.0으로 아파트 놀이터는 46.3, 학교는 52.6으로 본 연구보다 약간 높게 나타났다.

Table 5. The SPC(soil pollution class) and SPS (soil pollution score) of children's playgrounds by the installed places

Site	SPS			SPC
	Avg.	Max.	Min.	(Avg.)
(a) apartment	43.2	136.6	15.1	1
(b) minipark	37.1	66.9	14.2	1
(c) school	48.5	161.7	16.3	1

Avg. : average, Max. : maximum, Min. : minimum

Table 6은 연구대상 총 45개 어린이놀이터 모래에 대한 토양오염점수를 토양오염등급별로 구분하여 나타내었는데 그중에서 41개소인 91.1%가 1등급으로 토양이 건강한 상태이고 나머지 4개소인 8.9%가 2등급에 해당되어 어

린이놀이터 모래상태는 양호한 것으로 판정되었다.

Table 6. The number of SPC (soil pollution class)

	Total	SPC 1	SPC 2	SPC 3	SPC 4
number	45	41	4	0	0
(%)	(100)	(91.1)	(8.9)	(0)	(0)

4. 결 론

본 연구는 경기도 3개 지역별로 아파트, 공원과 학교에 있는 어린이놀이터에서 모래(45개 지점) 및 고무 바닥재(15개 지점)를 채취하여 기생충(란), 중금속 및 휘발성 유기화합물질에 대한 오염실태를 조사하였고, 박[4]의 토양오염점수(SPS) 산출 공식을 이용하여 토양오염도를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 놀이터 모래 pH는 6.4 ~ 7.4의 범위이고, 평균 6.9로 중성을 나타내었다. 지역별로는 공장지역이 낮고, 설치장소별로는 비슷한 수준이었다.

2. 놀이터 모래의 중금속 항목별 평균농도는 아연(Zn) 23.445 mg/kg, 납(Pb) 9.814 mg/kg, 니켈(Ni) 9.601 mg/kg, 구리(Cu) 3.633 mg/kg, 비소(As) 2.467 mg/kg, 카드뮴(Cd) 0.705 mg/kg, 수은(Hg) 0.011 mg/kg이고 6가 크롬(Cr^{6+})은 검출되지 않았다. 이 수치는 환경보건법 환경안전관리기준에 적합하며, 토양오염우려기준 중 1지역의 기준보다 매우 낮은 수준(0.3 ~ 17.6%)이었다.

3. 휘발성 유기화합물질인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌은 연구대상 지역 어린이놀이터의 모래 및 고무 바닥재에서 모두 검출되지 않았다.

4. 기생충(란) 검사를 위해 어린이놀이터 모래시료는 3개 지역별 각각 15개 지점을 선정하여 2회 시료채취 하여 분석한 결과 모두 검출되지 않았다.

5. 놀이터 고무 바닥재의 중금속 항목별 평균농도는 아연(Zn) 16,978.13 mg/kg, 구리(Cu) 159.90 mg/kg, 납(Pb) 90.51 mg/kg, 니켈(Ni) 6.47 mg/kg, 비소(As) 4.50 mg/kg, 카드뮴(Cd) 1.91 mg/kg, 6가 크롬(Cr^{6+}) 0.57 mg/kg, 수은(Hg) 0.44 mg/kg 순으로 나타났다. 이 수치는 환경보건법 어린이 활동공간에 대한 환경안전관리기준(Cd, Hg, Pb, Cr^{6+} 등 4개 항목 총합 1,000 mg/kg이하)의 1/10이하 수준이다.

6. 토양오염점수(SPS) 산출 공식을 이용하여 토양오염점수를 산출하고 토양오염등급(SPC)를 평가한 결과 전체 측정지점의 토양오염점수(SPS)는 평균 42.9, 토양오염등급(SPC)은 1등급수준이며 4개 지점을 제외하고는 토양상태가 건강한 상태로 판정되어 관리가 잘 되는 것으로 평가되었다.

이상의 결론으로 볼 때 어린이놀이터 바닥재의 오염도는 기준 이내로 건강한 상태이지만, 기준설정이 되지 않은 오염물질도 검출되므로 이들 오염물질에 대한 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 이준복, 김교붕, 정권, 김민영 (2006), 서울시내 어린이 놀이터 토양오염도 평가, *한국환경보건학회지* **32**(4), pp. 249-253.
2. 김용희, 노재일, 강희규, 이성모, 최춘석 (2007), 어린이놀이터 모래교체시기에 관한 연구, *한국폐기물학회지* **24**(4), pp. 323-329.
3. 환경부 (2008), 어린이놀이터 바닥재 환경유해인자 조사 및 개선방안 마련.
4. 박용하 (1997), 토양질 측정자료의 관리체계 구축방안, KEI연구보고서, pp. 147-148
5. 환경부 (2009), 토양오염공정시험기준.
6. 환경부 (2009), 어린이 활동공간의 환경유해인자 시험방법.
7. 환경부 (2009), 어린이 활동공간 시설과 바닥재의 위생관리기준 및 시험방법.
8. 기술표준원 (2010), 재활용 고무 분말의 유해물질 측정방법 KS M 6956:2010.
9. 박용하 (1996), 중금속 및 비소오염 토양질

평가를 위한 토양오염지표의 고안과 응용 가능성, *한국토양환경학회지* **1**(1), pp. 47-54.
10. 환경부 (2011), 2010년도 토양측정망 및 토양오염실태조사결과.
11. 이충대, 이윤진, 조남영 (2001), I시 어린이 놀이터의 토양 중 중금속 오염에 관한 연구, *한국환경위생학회지* **27**(3), pp. 57-62.
12. 정숙경 등 8인 (2009), 광주지역 어린이놀이터 토양오염 실태 조사연구, *한국폐기물학회지* **26**(2), pp. 168-174.
13. 조미영 등 8인 (2001), 서울지역 어린이 놀이터 모래에서 개 선충류 충란 조사, *한국수의공중보건학회지* **25**(2), pp.83-88.
14. 정경태, 김홍태, 이강록 (2006), 어린이놀이터 및 공원지역의 견회충란 오염실태 조사(Ⅲ), 부산광역시보건환경연구원 **16**(1), pp.66-68.

환경매체 중 유기염소계 농약류 잔류실태 조사

민윤기, 정연훈, 배용수, 허종원, 이종길
환경연구기획팀

Concentrations of organochlorine pesticides for ambient air, water and soil in Gyeonggi-do

Yoon-Ki Min, Yeon-Hoon Jung, Yong-Su Bae, Jong-Won Heo, and Jong-Gil Yi
Environmental Research and Planning Team

Abstract : Although the use and production of the organochlorine pesticides(OCPs) forbidden in Korea and wide nations in 1970s. OCP were still detected in environmental media(air, water and soil) even after a period of nearly 30 years. In this study, OCPs residues in ambient air, water and soil sampled at Gyeonggi-do. For ambient air, chlordane was the predominant chemical(97.776 pg/m^3), followed by the BHC(hexachlorocyclohexane, 40.873 pg/m^3). Aldrin and Mirex were not detected. For water samples, all OCPs was not dectected. For soil, Aldrin, Mirex, BHC, Heptachlor, Chlordane were not detected. Dieldrin, Endrin and DDT were detected 3.770 ng/g, 0.330 ng/g, and 0.350 ng/g, respectively.

Key word : organochlorine pesticides(OCPs), persistent organic pollutants(POPs), ambient air, soil

요약 : 과거 싼 가격과 넓은 적용범위, 강한 살충효과 때문에 널리 사용한 유기염소계 농약류(OCPs)는 그 잔류독성이 문제가 되어 1970년대에 대부분의 나라에서 제조 및 사용금지가 되었다. 오래전에 사용이 금지되었지만 현재까지도 환경 중에 잔류하고 있는 것으로 보고되고 있으며, 우리나라에서도 2008년 잔류성유기오염물질 관리법 제정이후 OCPs의 잔류실태를 매년 모니터링하고 있다. 본 연구에서는 대기, 수질 및 토양을 대상으로 잔류성유기오염물질관리법에서 지정하고 있는 유기염소계 농약류(OCPs) 9종 20개 항목에 대하여 각 매체별 잔류실태를 조사하였다. 조사결과 대기시료에서는 Aldrin, Mirex가 불검출되었으며, Chlordane 농도가 90.776 pg/m^3으로 가장 높았으며 BHC가 40.873pg/m^3으로 두 번째로 높게 나타났다. 수질시료에서는 전지점에서 조사대상 OCPs 20개 항목 모두가 불검출되었다. 토양시료의 경우, BHC, Chlordane, Aldrin, Heptachlor, Mirex가 불검출되었으며 Dieldrin, Endrin 그리고 DDT는 각각 3.770 ng/g, 0.330 ng/g, and 0.350 ng/g로 조사되었다. 국내에서 사용금지된지 30년이 지난 현재에도 대기, 토양에서 OCPs가 검출되고 있어 향후 주민의 건강을 위해 지속적인 잔류실태 모니터링이 필요할 것으로 보인다.

주제어 : 유기염소계 농약(OCPs), 잔류성 유기오염물질(POPs), 대기, 토양

1. 서론

다이옥신(Dioxin/Furan), PAHs(Polycyclic aromatic hydrocarbons), PCBs(Polychlorinated biphenyls) 및 유기염소계 농약류

(Organochlorine pesticides, OCPs) 등의 잔류성 유기오염물질(Persistent organic pollutants, POPs)은 반휘발성 유기화합물로서 환경매체(대기, 수질 및 토양)에 가스상 및 입자상으로 존재한다. 이 중 OCPs의 경우 살충력이 강하고 적용범위가 매우 넓으며 싼 값으로 대량생산이 가능하여 많은 나라에서 광범위하게 사용해왔다. 그러나 유용동식물의 사멸, 생태독성, 그리고 환경 중 잔류독성에 대한 문제가 발생하면서 1970년대부터 많은 항목들이 사용금지가 되기 시작하여 현재는 대부분 독성 및 잔류성이 약한 유기인계 화합물로 많이 대체되어 사용되고 있다.

우리나라에서도 1972~1979년 사이에 대부분의 OCPs에 대한 생산 및 사용금지에 관한 행정사항이 이루어 졌다. Table 1에는 국내에서 OCPs의 사용금지조치가 이루어지기 전까지 주요 OCPs에 대한 사용량을 정리하였다. 1980년대 이후 이들 OCPs에 대한 사용금지가 되었음에도 불구하고 2009년 조사대상 주민의 20% 이상에서 몸속에 DDT가 축적되어 있는 것으로 보고되었다. 또한 2010년 경북대학교 이덕희 교수팀의 연구결과에 의하면 유기염소계 농약에 만성적으로 노출된 사람은 대사증후군, 당뇨병 등의 비만관련 질환 위험성이 증가한다고 보고되었다.

Table 1 Amounts(metric tons) of OCPs used in Korea[1-3)]

Period	DDT	BHC	Heptachlor	Drins[1)]
Total	940.8	1,907.7	556.5	156.6
1946~1960	410.4	195.6	-	0.3
1961~1970	437.0	622.2	251.7	143.0
1971~1980	93.4	1089.9	304.8	13.3

1) Drins : includes aldrin, endrin and dieldrin

이와 같은 이유로 국내에서도 잔류성이 긴 오염물질에 대한 관리를 위해 2008년 잔류성 유기오염물질관리법에 제정되면서 환경매체(대기, 수질 및 토양 등)에 잔류하고 있는 OCPs에 대하여 체계적인 관리를 시작하였다. 환경부는 대기, 수질, 퇴적물 및 토양시료를 대상으로 전국 130개 지점에 대하여 잔류성유기오염물질 잔류실태를 조사하고 있으며 그 중 OCPs는 Aldrin, Endrin, Dieldrin 등 9종 21개 항목에 대하여 분석을 진행하고 있다. 그러나 환경부의 조사는 전국을 대상으로 하기 때문에 1300만 인구가 밀집에 있는 경기도의 경우 조사지점이 거주인구에 비해 매우 적은 규모로 운영되고 있다. 경기도내 조사지점은 대기 4개소, 수질(퇴적물) 5개소, 그리고 토양 7개소이다. 이 지점으로는 도민의 건강을 보호하기 위한 POPs 관리정책 수립에 필요한 잔류실태 조사자료가 매우 부족한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 도내 대기 10개소, 수질 13개소, 토양 10개소에 대해 POPs 중 OCPs의 잔류실태 조사를 실시하여 경기도의 체계적인 POPs 관리정책 수립을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료채취장소 및 채취방법

2.1.1 시료채취장소

대기시료는 도내에서 운영 중인 대기오염자동측정소 중 우리 원에서 시행하고 있는 잔류성유기오염물질 도시지역과 오염우려 지역으로 구분하여 10개소를 선정하였으며 세부내역은 Table 2에 나타내었다.

수질시료는 도내 하천 중 국가수질측정망을 운영하고 있는 하천을 대상으로 주요 하천 13개를 선정하였다. 경안천, 청미천, 복하천, 양화천 등 팔당호 유역으로 유입하는 하천, 평택호로 유입하는 진위천, 시화호로 유입하는 반월천, 한강으로 유입하는 중랑천, 왕숙천, 탄천, 안양천, 굴포천, 그리고 한탄강 유역의 신천 및 한탄강 등 13개 하천이다. 각 하천별 시료채취지점은 하천말단지점이며 중랑천, 탄천, 안양천은 서울특별시/경기도 경계지점으로 하였다.

Table 2. Ambient air sampling sites

Site	Station Name	Location
Suwon	Shinpoongdong	N 37° 17′ 01″ E 127° 00′ 36″
Ansan	Wonsidong	N 37° 18′ 19″ E 126° 47′ 18″
Siheung	Jeongwangdong	N 37° 20′ 48″ E 126° 44′ 24″
Bucheon	Naedong	N 37° 31′12″ E 126° 46′ 25″
Goyang	Haengshindong	N 37° 37′ 30″ E 126° 50′ 32″
Yangju	Gwangjeok	N 37° 49′ 28″ E 126° 59′ 01″
Dongducheon	Saengyeon	N 37° 54′ 06″ E 127° 02′ 56″
Pocheon	Sineupdong	N 37° 53′ 40″ E 127° 11′ 58″
Guri	Donggudong	N 37° 37′ 06″ E 127° 08′ 17″
Yangpyeong	Yangpyeong	N 37° 29′ 10″ E 127° 29′ 38″

토양시료는 도내 공업단지 내 토양을 채취하기 위해 반월공단 4개 지점, 시화공단 4개지점, 그리고 포승공단 2개 지점 등 총 10개 지점을 선정하였으며 세부내역은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Soil sampling sites

Site	Station Name	Location
Banwol (Ansan)	1 Jugu playground	N 37° 18′ 46″ E 126° 45′ 14″
	2 Jugu playground	N 37° 19′ 38″ E 126° 45′ 47″
	3 Jugu playground	N 37° 18′ 38″ E 126° 46′ 10″
	4 Jugu playground	N 37° 19′12″ E 126° 46′ 27″
Siwha (Siheung)	Heimang neighborhood park	N 37° 20′ 15″ E 126° 42′ 50″
	Somang neighborhood park	N 37° 20′ 01″ E 126° 43′ 31″
	Gyeonggi TEC[1)]	N 37° 20′ 06″ E 126° 44′ 26″
	22ho neighborhood park	N 37° 19′ 24″ E 126° 44′ 15″
Poseung (Pyeongtaek)	Yeseul	N 36° 59′ 28″ E 126° 50′ 33″
	Sindang	N 36° 58′ 21″ E 126° 50′ 51″

1) Gyeonggi TEC : Gyeonggi college Science & Technology

2.1.2 시료채취방법

대기시료는 하이볼륨에어샘플러(HV-1000F & HV-700F, SIBATA, Japan)를 이용하여 10개시 대기오염자동측정소에서 채취하였다. 각 시료는 400L/min의 유속으로 72시간동안 연속채취하였으며 석영필터, 폴리우레탄폼(Polyuretan foam, PUF) 및 활성탄 펠트(Activated Carbon Felt, AC felt)를 이용하여 입자상 및 가스상에 존재하는 유기염소계 농약류를 포집한 후 냉암소에 보관하여 분석시료로 하였다.

수질시료는 각 지점별로 40L를 채수한 후 AC felt 및 PUF로 여과하여 분석시료로 하였으며 토양시료는 각 지점별 표토 500g을 채취하여 풍건한 후 2mm mesh로 걸러 분석시료로 사용하였다.

2.2 분석항목

유기염소계 농약 중 분석대상 항목은 잔류성유기오염물질 관리법에서 규정하고 있는 잔류성유기오염물질 21종 중 유기염소계 농약 8종을 선정하였으며 대사물질 및 동질체를 고려하여 20개 항목을 분석하였다(Table 4).

Table 4. Groups and congeners of target compounds in this study

Group	Target compounds
BHC	α-BHC, β-BHC, ɣ-BHC, δ-BHC
Drin	Aldrin, Endrin, Dieldrin
Chlordane	Chlordane(trans, cis), Oxychlordane Nonachlor(trans, cis)
DDT	DDE(op, pp), DDD(op, pp), DDT(op, pp)
Etc.	Heptachlor, Mirex

2.3 분석방법

채취한 시료는 Soxhlet 장치로 톨루엔을 사용하여 20시간 이상 추출하였다. 추출한 시료는 회전증발농축기를 사용하여 수 mL까지 농축하였다. 농축한 시료는 Fig.2 와 같이 다층 실리카겔 컬럼을 이용하여 20% dichloromethane

/hexane 150mL로 용출, 농축하고 최종액량을 100μL로 하여 분석용 시료로 하였다. 전처리 시료는 GC/MS/MS(TSQ Quantum XLS, Thermo)로 분석하였으며 상세한 분석조건은 Table 5에 나타내었다.

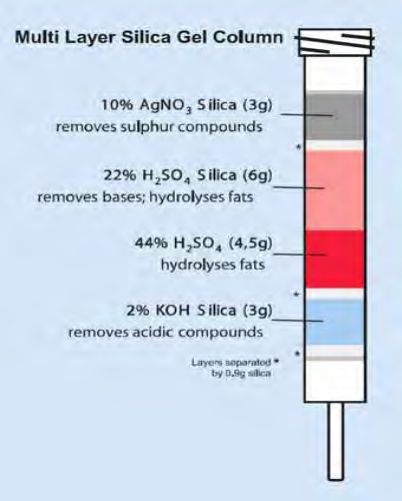


Fig. 2 Multilayer silicagel column

Table 5. Analytical conditions of GC/MS/MS for organochlorine pesticides

GC/MS/MS	TSQ Quantum XLS(Thermo)
Column	HP-5MS capillary column 60m × 0.25mm × 0.25μm
Injection volumn	1μL(Splitless)
Injector temp.	230℃
Carrier gas	Helium 1.0mL/min
Aux temp.	325℃
Temp. program	45℃(1min)-30℃/min-130℃ (3min)-12℃/min-180℃(0min)-7℃ /min-240℃(0min)-12℃/min-325℃ (5min)
Ionization mode	EI
Detection	SRM(MS/MS) 4 function

3. 실험결과

3.1 대기 중 잔류농도

본 연구에서 조사된 대기 중 유기염소계 농약류의 농도를 그림에 나타내었다. 조사대상 물질 중 Chlordane 12.496 ~ 607.485 pg/m^{3}으로 가장 높게 검출되었으며 Aldrin, Mirex는 전지점에서 불검출되었다. Drin류 중에서는 Dieldrin이 3.979 ~ 88.283 pg/m^3, Endrin이 ND ~ 85.331 pg/m^{3}으로 조사되었다. BHC, DDT 및 Heptachlor는 각각 0.174 ~ 226.026 pg/m^3, ND ~ 31.809 pg/m^3, ND ~ 25.668 pg/m^3 수준으로 검출되었다.

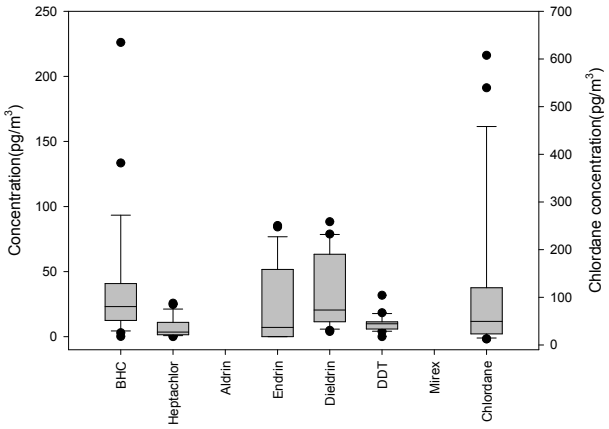


Fig. 3 Atmospheric concentration of OCPs

3.1.1 BHC

대기 중 BHC(α,β,γ,δ)의 잔류농도(평균값)는 Fig. 4에 나타내었다. 주로 α-BHC와 γ-BHC이 검출되었으며 β-BHC와 δ-BHC의 잔류농도는 ND ~ 3.862 pg/m^{3}이었다. α-BHC의 검출범위는 ND ~ 171.658 pg/m^3, γ-BHC는 ND ~ 54.197 pg/m^{3}으로 조사되었다. BHC의 농도가 가장 높은 지점은 고양으로 131.292 pg/m^{3}이었으며 수원지점은 9.548 pg/m^{3}으로 최소농도를 나타내었다.

3.1.2 Heptachlor

Heptachlor의 검출범위는 ND ~ 24.662 pg/m^{3}이었으며 각 지점별 평균농도는 Fig. 5에 나타내었다. 양주, 동두천, 포천지역의 농도가 다른 측정지점에 비해 농도가 높게 나타났으며 안산, 양평지역의 농도가 낮게 조사되었다.

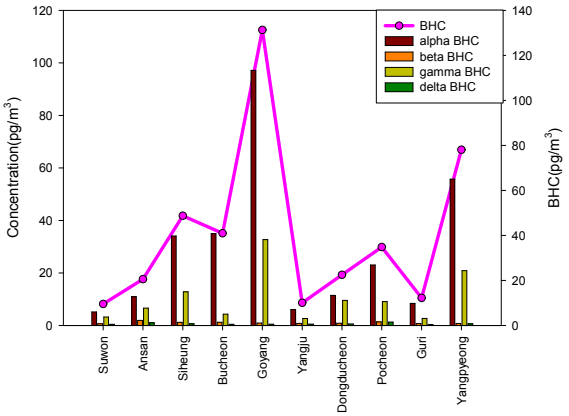


Fig. 4 Atmospheric BHC concentrations of sampling sites

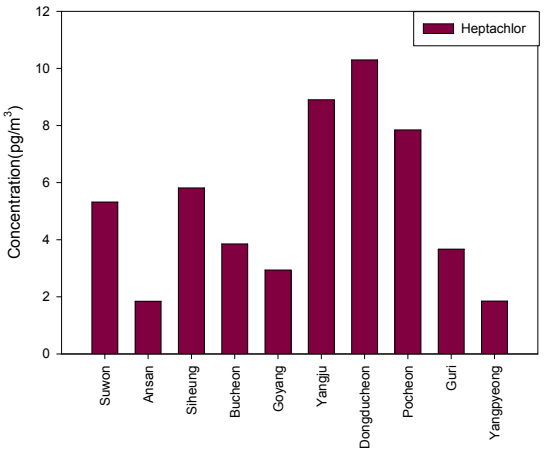


Fig. 5 Atmospheric Heptachlor concentrations of sampling sites

3.1.3 Chlordane

Chlordane은 농약제조시 가장 많이 함유되는 trans-Chlordane, cis-Chlordane, trans-Nonachlor가 각각 43.5%, 32.2%, 17.4%로 조사되어 Chlordane 농도값의 대부분을 차지하였다. 안산, 양평지역의 농도값이 낮게 조사되었으며 동두천이 310.522 pg/m^{3}으로 가장 높았으며 포천 및 양주지역이 169.437 pg/m^3, 164.378 pg/m^{3}으로 높게 검출되었다.

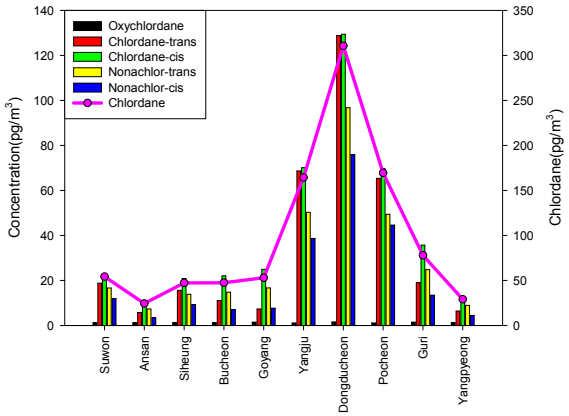


Fig. 6 Atmospheric chlordane concentration of sampling sites

3.1.4 DDT

대기 중 DDT 잔류농도(평균값)를 Fig. 7에 나타내었다. DDD는 ND ~ 5.099 pg/m^3, DDE는 ND ~ 12.167 pg/m^3, 그리고 DDT는 ND ~ 16.156 pg/m^{3}의 범위에서 검출되었다. DDD, DDE 및 DDT의 총합은 DDT(sum)으로 표시하였다. 지역별 DDT농도는 양평이 5.916 pg/m^{3}으로 가장 낮았으며 동두천이 13.076 pg/m^{3}으로 최고농도로 검출되었다.

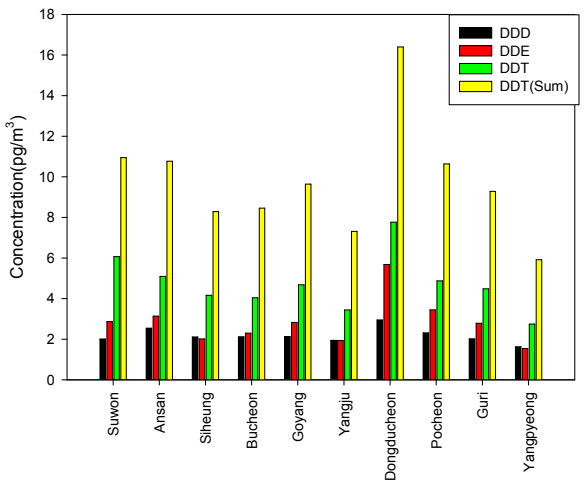


Fig. 7 Atmospheric DDT concentrations of sampling sites

3.2 수질 중 잔류농도

도내 13개 하천에 대한 OCPs의 잔류실태 조사결과 전항목 불검출 되었다.

3.3 토양 중 잔류농도

10개 지점에 대한 토양 중 유기염소계 농약류의 잔류실태 결과는 Fig. 8에 나타내었다. BHC, Aldrin, Heptachlor, Chlordane, 그리고 Mirex는 불검출이었으며 DDT 0.272 ~ 0.459 ng/g, Endrin 0.159 ~ 0.937 ng/g, Dieldrin 0.662 ~ 11.367 ng/g으로 조사되었다.

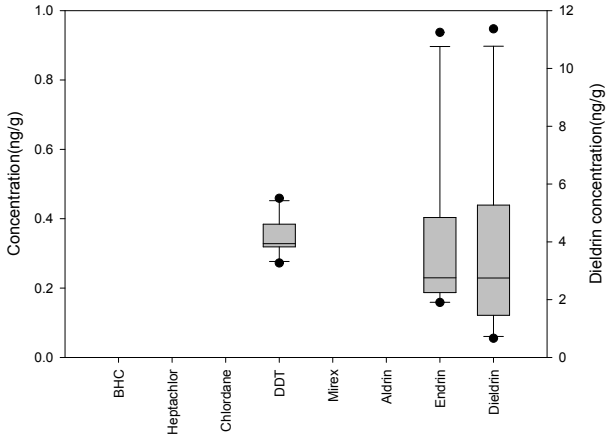


Fig. 8 OCPs concentrations of soil

Drin류의 지역별 잔류농도(Fig. 9)를 보면 Dieldrin이 Endrin에 비해 6~27배 높게 조사되었다. 반월,시화, 포승공단 중 Drin류 농도가 높은 지역은 반월공단(1주구~4주구 운동장)이었으며 시화공단 지역이 타 지역에 비해 낮은 농도로 검출되었다.

DDT의 경우 DDD는 0.124 ~ 0.137 ng/g, DDE는 0.040 ~ 0.115 ng/g, 그리고 DDT는 0.062 ~ 0.209 ng/g의 검출범위를 나타내었다.

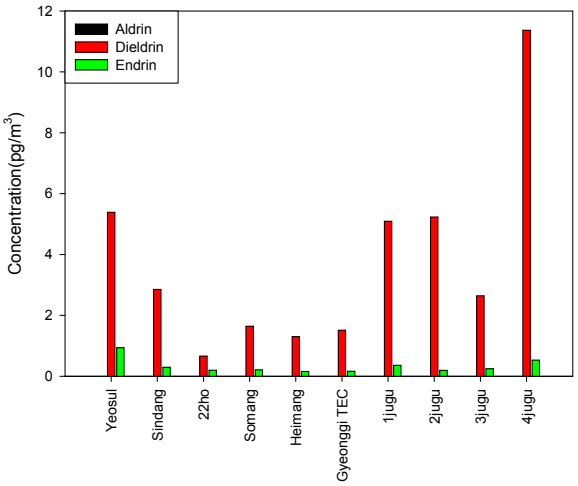


Fig. 9 Drin concentrations of soil sampling sites

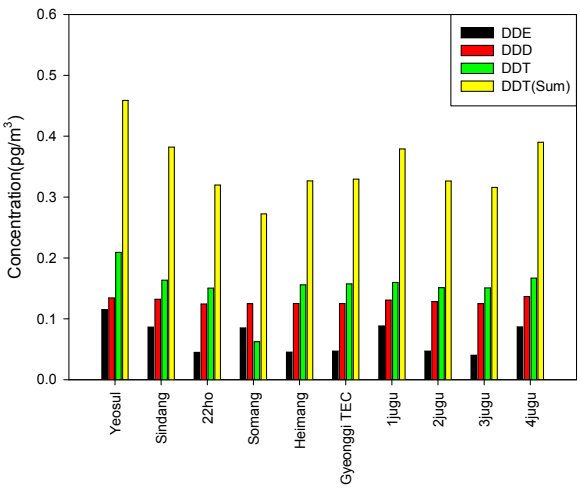


Fig. 10 DDT concentrations of soil sampling sites

4. 고찰

본 연구에서는 대기, 수질 및 토양시료에 대하여 유기염소계 농약류(OCPs)의 잔류실태를 조사하였다. 대기시료는 Chlordane이 평균 97.776 pg/m^{3}으로 가장 높게 조사되었으며 BHC가 40.873 pg/m^{3}으로 두 번째로 높았다. Aldrin 및 Mirex는 검출되지 않았다.

수질시료에서는 전지점에서 분석대상 OCPs 전항목이 검출되지 않았다. OCPs는 Kow 값이

커서 물에 잘 녹지 않는 성질을 갖고 있다. 이로 인해 수질시료에서는 전항목이 불검출된 것으로 보인다.

토양시료에서는 BHC, Heptachlor, Chlordane, Aldrin, Mirex가 불검출되었으며 Dieldrin이 평균 3.770 ng/g으로 가장 높게 조사되었다.

본 연구결과와 국외 조사결과를 비교해 보면 대기 중 BHC의 경우 2005~2006년 중국의 측정결과보다 낮은 검출농도를 보였다(Table 6). 토양의 경우는 본 연구에서는 불검출이었으며, 중국의 경우 1.4~45ng/g의 수준으로 비교적 낮은 검출범위를 갖고 있는 것으로 보인다.

Table 6. Comparison of BHC levels in this study and other countries[4-6)]

Nation	BHC		Year	Site
	Ambient air (pg/m^3)	Soil (ng/g)		
Korea	9.548~ 131.292	ND	2011	this study
China	10~870	1.4~45	2006	Taiyuan
	8.2~421	-	2005	Guangzhou

Aldrin의 경우 대기 및 수질, 토양 전 매체에서 불검출 되었다. Drin류 중 농약으로 주로 사용된 Endrin은 환경중에서 Dieldrin로 분해되어 Dieldrin/Endrin의 비가 작으면 Endrin의 외부 유입이 있는 것으로 판단할 수 있다. 본 연구에서는 Dieldrin/Endrin의 비가 대기시료의 경우 평균 3.65, 토양시료의 경우 11.70으로 높게 나타나 Endrin의 외부유입은 없는 것으로 볼 수 있다. 대기 및 토양 중 Drin류의 국가별 농도는 Table 7, Table 8에 정리하였다. 2009년 국내 잔류성유기오염물질 측정결과에 비해 Dieldrin과 Endrin이 높게 검출되었으나 일본 및 중국 측정결과와 비교해보면 낮은 수준으로 나타났다.

Table 7. Atmospheric Drins concentrations[4-6)]

Nation	Drin(pg/m^3)			Year	Site
	Aldrin	Dieldrin	Endrin		
Korea	ND	12.967~ 48.387	1.036~ 42.138	2011	this study
Korea	ND	ND~ 0.854	ND~ 0.120	2009	the whole country
Japan	ND~9.4	0.68~220	ND~4.6	2008	the whole country
China (Guangzhou)	ND~8.7	ND	ND	2005~ 2006	urban
	ND~124	ND	ND		suburban
China (Hong Kong)	ND~53	ND~8.73	ND~4.24	2004~ 2005	background
	ND~111	ND~31.1	ND~20.9		residential
	ND~80.6	ND~46.9	ND~42.6		urban

Table 8. Drins concentrations of soil sample[4-6)]

Nation	Drin(pg/m^3)			Year	Site
	Aldrin	Dieldrin	Endrin		
Korea	ND	0.662~ 11.367	0.159~ 0.937	2011	this study
Korea	ND~0.800	ND	ND	2009	the whole country
China (Shanghi)	ND~6.62	ND~1.38	ND~4.32	2007	agricultural
Mexico	ND	ND~3.1	-	2005	the whole country

Heptachlor의 경우 Drin류의 경우와 비슷하게 대기 중 잔류농도가 2009년 잔류성유기오염물질 측정망 운영결과보다 높게 나타났다(Table 9). 그러나 일본 및 중국의 대기 중 Heptachlor 잔류농도에 비하면 1/800 ~ 1/10의 수준을 유지하고 있음을 알 수 있다.

Chlordane의 대기 중 잔류농도 검출범위를 보면 2009년 측정망 운영결과와 비슷한 결과를 보였으며 일본의 측정값보다 최대 8배 정도 낮은 검출범위로 조사되었다(Table 10). 토양시료의 경우는 본 연구에서는 불검출로 조사되었다. 2009년의 측정망 운영결과를 볼 때 중국의 측정결과와 비슷한 농도수준을 갖고 있음을 알 수 있다.

Table 9. Heptachlor concentrations of ambient air and soil[4-6)]

Nation	Heptachlor		Year	Site
	Ambient air (pg/m^3)	Soil (ng/g)		
Korea	1.845~ 10.299	ND	2011	this study
Korea	ND~1.315	ND~0.845	2009	the whole country
Japan	0.51~190	-	2008	the whole country
China	-	2.03	2007	Shanghi
China (Guangzhou)	2.1~852	-	2005~ 2006	urban
	16~8331			suburban
Mexico		ND~0.59	2005	the whole country

Table 10. Chlordane concentrations of ambient air and soil[4-6)]

Nation	Chlordane		Year	Site
	Ambient air (pg/m^3)	Soil (ng/g)		
Korea	24.431~ 310.522	ND	2011	this study
Korea	12.124~ 304.602	ND~ 11.832	2009	the whole country
Japan	5.1~2500	-	2008	the whole country
China	-	ND~10.38	2007	Shanghi
Mexico	-	ND~0.27	2005	the whole country

5. 결론

본 연구에서는 대기, 수질 및 토양을 대상으로 잔류성유기오염물질관리법에서 지정하고 있는 유기염소계 농약류(OCPs) 9종 20개 항목에 대하여 각 매체별 잔류실태를 조사하였다. 조사결과 대기시료에서는 Aldrin, Mirex는 불검출되었으며, Chloradane 농도가 가장 높은 것으로 나타났다. 수질시료에서는 전지점에서 조사대상 OCPs 20개 항목 모두가 불검출되었다. 토양시료의 경우, BHC, Chlordane, Aldrin, Heptachlor, Mirex가 불검출되었으며 Dieldrin의 농도가 가장 높은 것으로 조사되었다. 국내에서 사용금지된지 30년이 지난 현재에도 대기, 토양에서 OCPs가 검출되고 있어 향후 주민의 건강을 위해 지속적인 잔류실태 모니터링이 필요할 것으로 보인다. 또한 본 연구에서의 토양 중 OCPs의 잔류실태는 조사범위를 도내 공업단지 내 토양시료로 한정한 결과이다. 농약류 대부분이 논, 밭의 경작지에 주료 사용하였으므로 도내 경작지에 대한 토양 중 OCPs 잔류실태에 대한 추가 조사가 필요하다.

참고문헌

1. 정예표, 최민규, 여현구, 천만영 (2001). 대기 중 난분해성 유기염소계 농약의 계절별 농도변화. *한국환경농학회지* **20**, 79-85.

2. 최민규, 여현구, 천만영, 선우영 (2002). 도시 대기 중 유기염소계 살충제의 농도수준 및 배출특성. *한국대기환경학회지* **18**, 275-284.

3. 최민규, 여현구, 천만영, 김태욱, 선우영 (2002). 교외지역에서 대기 중 유기염소계 살충제의 농도분포. *대한환경공학회지* **24**, 1091-1103.

4. Yunyun Yang, Deliang Li, Dehai Mu (2008). Levels, seasonal variations and sources of organochlorine pesticides in ambient air of Guangzhou, China. *Atmospheric Envrionment* **42**, 677-687.

5. Shan Fu, Hang-Xin Cheng, Ying-Han Liu, Xiao-Bai Xu (2009). Levels and distribution of organochlorine pesticides in various media in a mega-city, China. *Chemosphere* **75**, 588-594.

6. 환경관리공단 2010. 2009년도 잔류성유기오염물질 측정망 운영결과 보고서.

국내 환경매체별 다이옥신류의 농도 및 인체 노출량 평가

허종원 · 정연훈 · 배용수 · 민윤기 · 이종길 · 이재성 · 이정복
환경연구기획팀

Dietary intake of dioxin-like chemicals in Korea

Jong-Won Heo, Yeon-Hoon Jung, Yong-Su Bae, Yoon-Gi Min, Jong-gil Lee, Jae-Sung Lee and Jong-Bok Lee
Environmental Research and Planning Team

Abstract : The study is based on PCDDs/Fs and dl-PCBs monitoring in environmental media conducted nationally and through the local government. In addition the Korea Food and Drug Agency carried out work to measure the level of dioxin-like chemicals in various key food items. Here we collected these data to provide an estimate of the daily intake of dioxin-like chemicals in the Korean population in the period from 1999 to 2009 and compare these with the Tolerable Daily Intake (TDI). Based on the available data used for the Monte-Carlo simulation, the average dietary intake of adult (age>19) is estimated to range between 1.05 and 1.55 pg TEQ/kg/day respectively. The youngest group that was considered in this study was the 1-2 year old toddlers for which we predict that the median intake in the 1999-2009 period was approximately 2.87 pg-TEQ/kg/day (95^{th} percentile: 3.46 pg-TEQ/kg/day). This higher intake is due to a combination of relatively higher intake of milk & dairy products in this age group and a relatively low body mass compared to their intake. This study was overall consistent with data from other countries (ie intake typically below the TDI and higher uptake in children compared to adults). On the other hand a high contribution via uptake of contaminated seafood reflects the special importance of seafood in the Korean diets and issues related to the contamination of the coastal waters in the region.

Key Words : Dioxin, PCBs, Dietary intake dioxin-like chemicals, Exposure assessment

요약 : 국내식품군별 식이섭취량 및 환경매체에 대한 각종 국내 다이옥신 농도 데이터를 수집하여 각 연령대별 인체 노출량 산정과 각종 매체별 노출평가를 수행하였다. 인체노출량 평가는 Monte-Carlo Simulation 이용하여 일일 노출량 산정 및 정량화하였으며, 성인(19세이상)은 1.05~1.55 pg TEQ/kg/day 노출량을 보이고 있다. 이는 WHO에서 권고한 4 pg TEQ/kg/day 보다 낮은 수준이다. 영유아의 경우 2.87pg TEQ/kg/day로 다른 연령에 비해서 높은 수준을 보여주고 있으며, 이는 상대적으로 작은 몸무게와 높은 유제품의 섭취량으로 인해 높은 것으로 판단된다.

주제어 : 다이옥신, PCBs, 식이섭취량, 노출량 평가

1. Introduction

In the last decades South Korea has rapidly developed its industrial production and has become one of the leading economies in Asia. Dioxin-like chemicals include polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), chemicals that are mainly emitted from combustion processes including municipal solid waste incinerators, steel mills and/or selected

manufacturing and chemical processes including kraft mills that use elemental chlorine. Dioxin-like PCBs (dl-PCBs) are components in PCB mixtures that have been widely used for example as dielectrical fluid and non-flammable oil and plasticizers. The uptake of these chemicals into humans can occur directly through intake/accumulation from exposure to abiotic phases (air, water, soil, dust) but typically the more important uptake pathway is via accumulation of these chemicals in the human food chain and ultimately intake of contaminated food. This study was initiated to estimate the exposure of potentially endocrine discrupting chemicals including dioxin-like chemicals in the Korean population. The study is based on systematic monitoring programs that estimate dioxin-like chemicals in environmental media conducted nationally (Ministry of Environment) and through the local governmental (Gyeonggi province) since 1999. In addition the Korea Food and Drug Agency (KFDA) carried out work to measure the levelof dioxin-like chemicals in various key food items. Here we collate these data to provide an estimate of the daily intake of dioxin-like chemicals in the Korean population in the period from 1999 ~ 2009and compare these with the Tolerable Daily Intake (TDI).

2. Material and methods

Data collection

Data for dioxin-like chemicals in environmental media and foodstuff were collected from 1999 to about 2009. Dioxin level in air (n=1472), soil (n=449) and water (n=473) were determined through the Gyeonggi-do Institute of Health & Environment[1)] and NIER[2)]. All soil and air sampling sites were located in urban areas covering residential, commercial as well as industrial type locations. Food data was obtained from the KFDA[3,4)], the National Veterinary Research and Quarantine Service[5,6)] and Korea's National Fisheries Research & Development Institute[7)]. The intake assessment we present here is based on data converted to TEQ_{WHO98} using the WHO 1998 Toxicity Equivalency Factors.

Calculation of dietary intake of dioxin-like chemicals (ie PCDD/Fs and dl-PCBs)

To calculate the intake of PCDD/Fs and dl-PCBs, we considered three uptake pathways namely: air inhalation, soil ingestion and food intake. From this the intake was calculated from:

Total Daily Intake (pg TEQ/kg BW/day)

$= \Sigma((C_i \quad I_i) / BW)$ Equation 1

with $C_i$the concentration of dioxin like chemicals in a given medium i (air [pg/m^3], soil and food [pg/g]), I is the estimated intake of the respective volume or mass of a given media i per day (air [m^3/day], soil and food [g/day]) and BW represents the body weight (kg). For the inhalation rate I_A we used values of 20 m^3/day for adults and 5 m^3/day for children. For uptake of soil we assumed a daily ingestion rate I_S of 0.1 g/day for adults and 0.2 g/day. For the body weight we used estimates for 8 age groups as outlined in Table 1.

Monte-Carlo simulation Method

To reduce the uncertainty of dioxin data and intake, we used a Monte-Carlo simulation(probabilistic approach).

Table 1 Body weight used in the model for 8 different age groups

Age	1~2 [8]	3~6[8]	7~12[9]	13~19	20-29	30-49	50~64	65≤
Body weight(kg)	11	17	32.35	53.96	58.75	62.02	60.00	60.00

Table 2 Concentration of dioxin-like chemicals (expressed as WHO-TEQ_{98}) in environmental media [1, 2]

	Fiscal year	N	Min	25% tile	Median	75%tile	Max	Mean	S.D
Air (pg-TEQ/m^3)	1999~2009	1472	<LOD	0.002	0.048	0.146	8.624	0.142	0.351
Soil (pg-TEQ/dry g)	2002~2009	449	<LOD	0.075	0.768	1.813	81.002	2.105	6.582
Water (pg-TEQ/L) (River/stream, lake)	1999~2009	473	<LOD	0.002	0.011	0.086	52.950	0.399	3.379

A Monte Carlo simulation is a computer based method that can be applied to the analysis of data obtained throughstatistical sampling techniques obtaining a probabilistic approximation to the solution of a mathematical equation (USEPA, 1997). Each factor is defined a distribution function based on real results from actual measurements. The estimation of dietary intake in this study was performed using a random sample size of 10,000.

3. Results and discussion

The results of the monitoring data in environmental media for the years 1999 to 2009 are summarized in Table 2. In brief, the mean concentration of dioxin-like chemicals in air (expressed as TEQ_{WHO98}) in the 1999-2009 period was about 0.142 pg/m^3 with more than 50 % of the measured concentrations less than 0.2 pg/m^3.

Histogram of total toxic equivalent (∑TEQ) air concentration of Korea during 1999~2003 and 2003~2009 are shown in Fig.1 and Fig.2, respectively. As Fig.1~2 shows, it is noteworthy that the concentration of dioxin-like chemicals in air declined from the earlier to the later period which is likely due to the government action resulting for example in the shut down of various medium and small size incinerators.

In soil, the concentration of dioxin-like chemicals ranged from below the limit of detection (LOD) to 81.00 pg TEQ/g with a mean concentration of about 2.11 pg- TEQ/g.

The estimated intake of dioxin-like chemicals from food and environmental media is summarized in Table 3. Based on the available data used for the Monte-Carlo simulation, the average dietary intake of adult (age>19) is estimated to range between 1.05 and 1.55 pg TEQ/kg/day respectively (5 and 95 % percentiles respectively as provided in Fig. 4). The dietary intake for each age group was below recommended total daily intakes of approximately 2 and 4 pg-TEQ/BW-kg/day proposed by the WHO (converted from a monthly intake to a daily intake) and the MOE in Korea respectively.

A relatively higher intake is calculated for younger age groups (ie < 11 years but even more for those below the age of 5years) compared to older age groups. The youngest

Table 3 Dietary intake of food and environmental media based point intake estimate using mean values [3, 4, 5, 6, 7]

Food group	Consumption (g/day)[10]	No.	Dioxin concentrations (pg- WHO TEQ/g) Min	Max	Mean	Dietary intake pg-TEQ/kg/day	Percent (%)
Rice, cereals and product	299.8	113	<LOD	0.064	0.005	1.571	2.22
Potato and starches	39.6	11	<LOD	0.159	0.017	0.662	0.94
Pulses	38.1	23	<LOD	0.026	0.004	0.156	0.22
Vegetable	326.7	25	<LOD	0.010	0.003	0.887	1.25
Fruits	174.6	19	<LOD	0.020	0.003	0.561	0.79
Oil of vegetable origin	7.9	11	<LOD	0.055	0.008	0.066	0.09
Meats and meat product	88.2	627	<LOD	1.519	0.070	6.196	8.75
Beef		356	<LOD	0.800	0.121	-	-
Pork		155	<LOD	1.519	0.059	-	-
Chicken		111	<LOD	0.082	0.024	-	-
Egg	23.5	111	<LOD	2.606	0.170	3.990	5.64
Fish and shellfish	55.8	878	<LOD	19.441	0.843	47.039	66.46
Fish		614	<LOD	19.441	1.143	-	-
Crustaceans		110	0.001	3.055	0.313	-	-
Bivalves		139	<LOD	2.414	0.201	-	-
Gastropod		.15	<LOD	0.392	0.060	-	-
Milk and dairy product	105.8	273	<LOD	0.650	0.048	3.550	5.02
Milk		150	<LOD	0.650	0.035	-	-
Cheese		123	<LOD	0.240	0.050	-	-
Oil of Animal origin	0.1	4	0.092	0.158	0.126	0.013	0.02
Air inhalation	20 m^3/day		<LOD			2.833	4.00
Soil ingestion	0.1 g/day		<LOD			0.211	0.30

group that was considered in this study was the 1-2 year old toddlers for which we predict that the median intake in the 1999-2009 period was approximately 2.87 pg-TEQ/kg/day (95^{th} percentile: 3.46 pg-TEQ/kg/day). This higher intake is due to a combination of relatively higher intake of milk & dairy products in this age group and a relatively low body mass compared to their intake.

A comparison with data from other countries suggests that the daily intake of dioxin-like chemicals in the Korean population is relatively high compared to many industrialized countries such as Australia, USA or Europe. In our study, fish and shellfish contributed to almost 70 % to the exposure in adults with a decrease in contribution in children (see above). On the other hand despite soil and air data originating from urban/industrial sites the contribution tothe exposure from environmental media was less than 5% in Korea.

In summary the results from our study are overall consistent with data from other countries (ie intake typically below the TDI and higher uptake in children compared to adults). On the other hand a high contribution via uptake of contaminated seafood reflects the special importance of seafood in the Korean diets and issues related to the contamination of the coastal waters in the region.

참고문헌

1. Gyeonggi-do Institute of Health & Environment, Monitoring of dioxin in the air/soil and human risk assessment for inhalation of the air/soil, 2001~2005

2. National Institute for Environmental Research, Survey for endocrine disruptors in environmental media 1999~2009

3. Korea Food & Drug Agency Survey for dioxin- like compounds in food in Korea, 2000-2009

4. Korea Food & Drug Agency The StudySurvey for dioxin- like compounds in food in Korea, 2010

5. Kim M., Kim DG., Yun SJ., Bong YH., Kim S., Song SO. *Organohalogen Comp* 2007 ; 69:

2235
6. Kim M., Kim DG., Yun SJ., Son SW. *Chemosphere* 2008; 70: 1563

7. Moon HB.,OK G. *Chemoshpere*2006; 62: 1142

8. World Health Organization, The WHO Child Growth standard, _____

9. Korea Research Institute of Science of Standard and Science, National Anthropometric Survey of Korea, '97

10. Ministry of Health and Welfare, Korea, National nutrition survey report, 2009

왕송저수지 수질 및 녹조현상 조사연구

조덕희 · 이경희 · 한송희 · 송진호 · 권상조 · 김복준 · 이기종 · 이정복
환경생태팀

A Study on the Characteristics of Water Quality and Eutrophication in Wangsong Reservoir and Its Inflow Streams

Deok-Hee Cho, Kyong-Hee Lee, Song-Hee Han, Jin-Ho Song, Sang-Jo Kwon, Bok-Jun Kim, Ki-Jong Lee and Jeong-Bok Lee
Environmental Ecosystems Team

Abstract : Wangsong Reservoir needs a systematic approach that can control water purity and water quality improvement. This study was carried out to assess the seasonal variation of water quality and the effect of pollutant being loaded from watershed in a sallow eutrophic reservoir(Wangsong Reservoir) from March to November, 2011. Wangsong Reservoir, located in Uiwang City, has the capacity of 2 million ㎥ in irrigation water supply with the drainage of 4.2 ㎢.

Average concentrations of BOD, COD, T-N, T-P, and Chloropyll-a in Wangsong Reservoir were 5.8 ㎎/L, 9.7 ㎎/L, 4.299 ㎎/L, 0.106 ㎎/L and 73.1 ㎎/㎥, respectively. In the inflow streams and treated sewage of Wangsong Reservoir, the T-N concentrations of 4.114 - 14.619 ㎎/L were higher than those in the Reservoir and the other pollutants were lower.

As a result of investigation, Wangsong Reservoir exceeded the agricultural water standard level due to algal growth and accumulation from the upper streams and sewage. In order to achieve the targeted water quality in Wangsong Reservoir, it is required to be decreased in pollutants of internal and inflow streams.

Key Words : Wangsong Reservoir, Eutrophication, water pollution, water improvement

요약 : 왕송저수지는 유역 내 도시화 및 개발사업에 따른 불투수층의 증가 등 오염원 증가로 인하여 수질오염이 심각하며, 점차적으로 수질이 개선되고 있는 추세이나 아직도 수질오염도가 최하등급인 Ⅵ 등급을 나타내고 있어 저수지 수질개선을 위한 종합적인 계획이 필요하다.

저수지 상류지역에 위치하며 유역기여도가 높은 소유역 Ⅰ, Ⅶ의 수질오염도가 높아 저수지 상류의 수질이 중류 및 하류에 비하여 상대적으로 높았다. 특히, BOD와 Chloropyll-a는 하류에 비하여 약 2배 정도 높았으며, T-P는 상류에서 하류로 갈수록 농도가 낮아지고 있다. 유입하천의 BOD, COD, T-P는 저수지 농도보다 낮았으며, T-N은 저수지 농도보다 높은 농도로 유입되고 있었다.

왕송저수지 수질개선방안으로 내부 물 순환, 적절한 관리수위 유지, 침강·저류지 설치, 저수지 주변에 생태습지 조성, 유역으로부터 유입되는 점오염원 및 비점오염원의 저감을 위한 인공습지와 생태하천 조성 등이 필요하다고 판단된다.

주제어 : 왕송저수지, 녹조, 수질오염도, 수질개선방안

1. 서 론

안정적인 수자원 확보를 위하여 댐이나 제방을 이용하여 저수지를 건설하였으며, 이용목적에 따라 상수원, 농업용, 공업용으로 분류하고 있다. 최근 저수지의 기능이 농업용 관개용수 뿐 아니라 위락 및 경관 목적으로 확대되면서 저수지의 수량과 수질문제에 큰 관심이 기울여 지고 있다[1]. 저수지 수질은 유역의 점오염원 배출, 강우 시 발생하는 비점오염에 의한 유역 유출수의 저수지 유입과 저수지에서의 저류기간 및 방류에 의한 영향을 많이 받으므로, 배수구역내 점오염원 및 비점오염원에 대한 다양한 수질오염저감대책이 수립되고 있다[2-3].

왕송저수지는 1948년 1월 의왕시 월암동에 조성된 저수지로 넓이는 1.65 ㎢, 제방길이는 640 m이며, 저수지 전체의 유효 평균수심은 2.5 m 정도로 낮은 것으로 조사되었다. 또한, 왕송저수지의 체류일수는 49일, 물 순환주기는 연 7.5회 정도로 낮으며, 저수율 감소로 인해 수위가 낮아지는 시기에는 바람에 의한 퇴적물의 재부유와 녹조발생 등 부영양화에 의한 수질오염에 취약한 구조를 가지고 있다[4].

왕송저수지 조성 이후 유역 내 군포 및 의왕의 도시화 및 개발 사업에 의해 오염원이 지속적으로 증가하고, 도시화되면서 인구증가에 따른 각종 생활오·폐수 및 하수처리장 방류량 증가와 비점오염원 유입 등으로 오염이 심하고, 유역 내 부곡, 당동지구 택지개발 및 한국복합물류 확장이 계획되어 있어 향후 오염물질유입이 증가될 것으로 판단된다. 이로 인한 수질 악화로 저수지의 수환경이 점차 악화되고 있다. 이를 개선하기 위해 의왕시는 농어촌공사와 '왕송저수지 수질개선 사업 기본계획수립 조사연구'를 2009년 수행한 바 있으나 최근 유역 내 개발 및 각종 여건의 변화 등을 반영한 새로운 대안의 설정과 검토가 새롭게 요구되고 있다[5].

왕송저수지는 농업용수 수질을 초과하고 있고, 현재 조성 중인 자연생태공원이나 저수지 일주 레일바이크 등 다양한 친수시설이 들어설 경우, 지역 내에서는 물론 저수지 방문자들로부터 수질에 대한 문제제기가 보다 심각하게 부각될 수 있는 상황이다. 또한 생활하수 및 농업배수, 비점오염물질 등의 유입으로 수질오염과 녹조현상에 의한 악취민원 발생이 심각하고, 경기도와 공동추진의 저수지주변공원사업(철도특구지정)에 앞서 고질적인 녹조발생 등 저수지의 수질개선을 위한 수질자료 구축이 시급하다. 따라서 이 연구는 왕송저수지 및 유입하천의 수질 및 녹조현황을 조사하여 저수지 수질 개선을 위한 기초자료로 사용하고자 수행하였다.

2. 연구방법

왕송저수지 및 유입하천의 수질특성을 알아보기 위하여 Fig. 1에서와 같이 왕송저수지 내 상류 3지점, 중류 3지점, 하류 3지점 총 9개 지점과, 유입하천(금천천, 윗장안천, 월암천, 아래새우대천, 윗새우대천, 신촌천) 그리고 하수처리 방류수(왕송, 부곡)를 대상으로 2011년 3월부터 2011년 11월까지 총 17회 수질조사를 실시하였다. 또한 연구원 내부자료를 이용하여 2006년부터 2011년까지 왕송저수지 수질변화를 알아보았다.

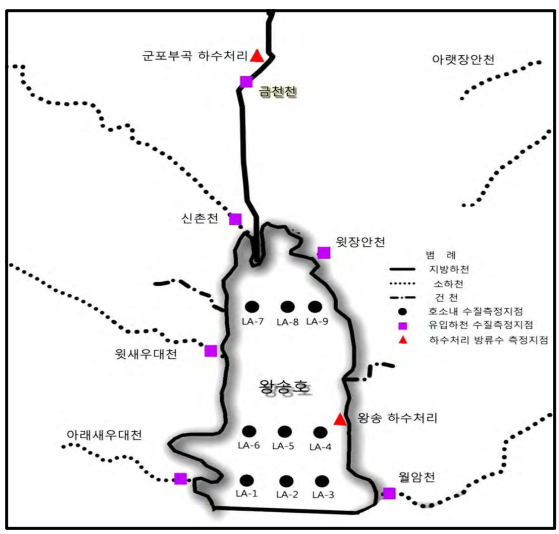


Fig. 1. Sampling sites map.

3. 결과 및 고찰

3.1. 왕송저수지 수질현황

왕송저수지의 전기전도도는 2006년 316 ㎛hos/cm에서 2007년 195 ㎛hos/cm로 낮아진 이후 지속적으로 증가하여 2011년에는 344 ㎛hos/cm이었다(Fig. 2). COD는 2006년에 19.9 ㎎/L에서 2011년 9.2 ㎎/L까지 낮아졌으며, BOD, TOC 및 SS도 COD와 같이 낮아지고 있는 추세이다. T-N은 2006년에 3.380 ㎎/L에서 2010년 5.222 ㎎/L까지 높아졌다가 다소 낮아져 2011년 4.139 ㎎/L이었으나 높아지는 추세를 보이고 있으며, T-P는 2006년 0.156 ㎎/L에서 2009년 0.031 ㎎/L까지 낮아졌다가 다시 높아져 2011년에 0.095 ㎎/L이었다.

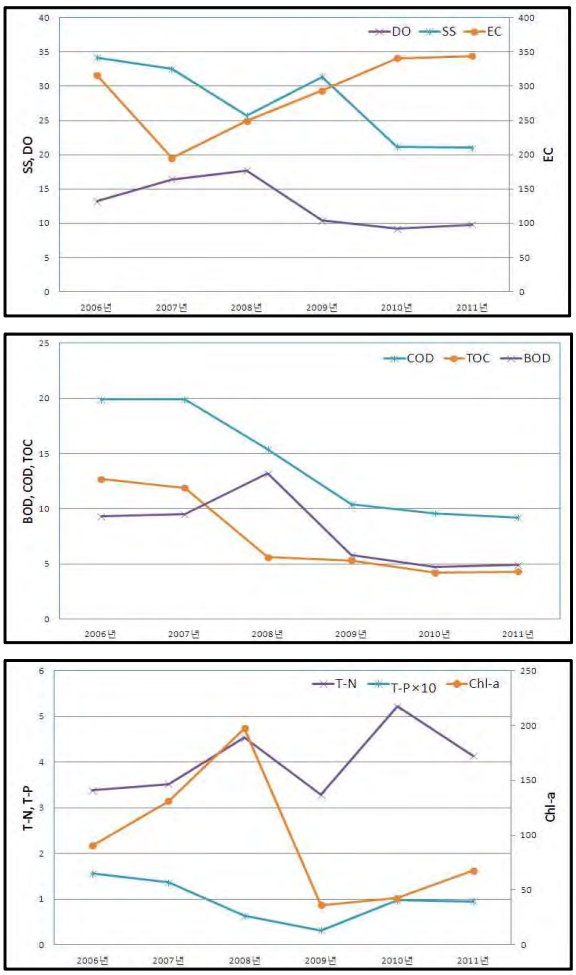


Fig. 2. Yearly Variation of Pollutant concentration in Wangsong Reservoir (site : LA-1).

Chloropyll-a는 2006년에 90.2 ㎎/㎥에서 2008년 197.4 ㎎/㎥까지 높아졌다. 2009년에 36.0 ㎎/㎥까지 낮아졌다가 다시 높아지기 시작하여 2011년에 67.7 ㎎/㎥로 다소 높아지는 추세이다.

왕송저수지 지점별 수질특성을 상류, 중류, 하류로 구분하여 Table 1에 나타내었다.

저수지의 수온, pH, Cl^-, TOC, T-N농도는 상류에서 하류까지 유사하였으나, BOD, COD, T-P, Chloropyll-a는 상류에서 높은 오염도를 나타내고 있다. 저수지의 BOD는 상류, 중류, 하류에서 각각 8.1, 4.8, 4.6 ㎎/L이었으며, Chloropyll-a도 상류, 중류, 하류에서 각각 100.1, 58.7, 60.6 ㎎/㎥로 상류의 BOD와 Chloropyll-a가 하류보다 약 2배 정도 높았다. 이는 저수지 오염원으로 작용하는 금천천과 윗장안천의 유입과 상류지점의 낮은 수심, 유입 오염물질의 퇴적 그리고 녹조발생에 의한 내부생산 유기물질의 증가에 의한 것으로 판단된다.

Table 1. Characteristics of water quality in Wangsong Reservoir.

구분	BOD (㎎/L)	COD (㎎/L)	SS (㎎/L)	T-N (㎎/L)	T-P (㎎/L)	Chl-a (㎎/㎥)
상류	8.1	11.0	27.0	4.189	0.126	100.1
중류	4.8	9.1	18.9	4.490	0.094	58.7
하류	4.6	8.9	21.0	4.217	0.097	60.6
평균	5.8	9.7	22.3	4.299	0.106	73.1
최소	1.2	5.3	3.7	1.504	0.038	2.4
최대	20.1	18.6	51.7	8.042	0.527	259.7

왕송저수지의 월별 수질변화를 알아보기 위하여 저수지 상류, 중류, 하류 각각 3개 지점씩 총 9개 지점을 3월부터 11월까지 수질조사를 실시한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

전기전도도변화는 3월에 466 ㎛hos/cm에서 8월 216 ㎛hos/cm까지 지속적으로 낮아졌다가 다시 높아지기 시작하여 11월에 375 ㎛hos/cm이었으며 연평균 351 ㎛hos/cm이었다.

BOD는 3월에 8.6 ㎎/L에서 5월 3.9 ㎎/L까

지 낮아졌다가 6월 8.9 ㎎/L까지 높아졌다가 장마철인 7월에 3.8 ㎎/L까지 낮아졌다. 9월에 6.6 ㎎/L까지 높아졌다가 낮아져 11월에 3.7 ㎎/L이었으며 연평균 5.8 ㎎/L이었다.

COD도 BOD와 유사하게 3월에 10.9 ㎎/L에서 5월 8.2 ㎎/L로 낮아졌다가 6월 11.2 ㎎/L까지 높아졌으며, 장마철인 7월에 7.6 ㎎/L까지 낮아졌다. 9월에 13.7 ㎎/L까지 높아졌다가 낮아져 11월에 8.2 ㎎/L이었으며 연평균 9.7 ㎎/L로 호소 생활환경기준으로 나쁨(Ⅴ; 10 ㎎/L이하)이었다.

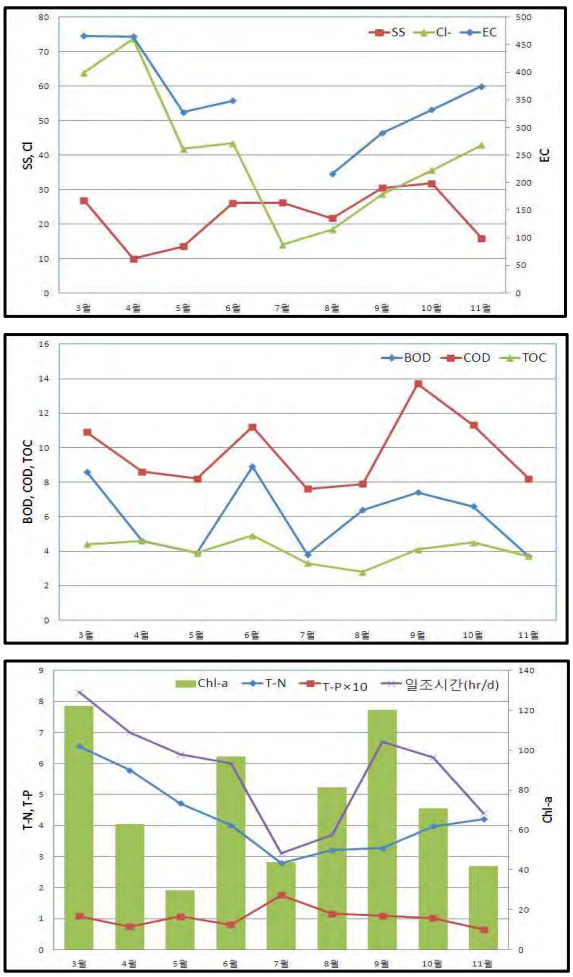


Fig. 3. Monthly Variation of Pollutant concentration in Wangsong Reservoir.

T-N은 3월에 6.554 ㎎/L에서 7월 2.800 ㎎/L까지 낮아졌다가 높아져 11월 4.211 ㎎/L이었으며 연평균 4.299 ㎎/L로 매우 나쁨(Ⅵ; 1.5 ㎎/L초과)이었다.

T-P변화는 T-N변화와 다르게 3월 0.108 ㎎/L에서 7월 0.178 ㎎/L까지 높아졌다가 낮아져 11월에 0.065 ㎎/L이었으며 연평균 0.106 ㎎/L로 나쁨(Ⅴ; 0.15 ㎎/L이하)이었다.

부영양화 관련 Chloropyll-a변화는 3월에 122.3 ㎎/㎥에서 5월 22.9 ㎎/㎥까지 낮아졌다가 6월 96.8 ㎎/㎥까지 높아졌으며, 장마철인 7월에 43.9 ㎎/㎥까지 낮아졌다. 9월에 120.1 ㎎/㎥까지 높아졌다가 낮아져 11월에 41.8 ㎎/㎥이었으며 연평균 73.1 ㎎/㎥로 매우 나쁨(Ⅵ; 70 ㎎/㎥초과)이었다.

왕송저수지의 중금속 농도를 9월, 11월에 조사한 결과 Al (0.170~0.497 mg/L), Cu (0.002~0.130mg/L), Zn (0.036~0.089 mg/L)이 미량 검출되었으며, Ni, Ag은 정량한계 미만, Cr, As, Cd, Se은 검출되지 않았다.

왕송저수지의 수질오염도 변화는 11월부터 3~4월까지 약 6개월 동안 무방류에 의한 정체로 인하여 3월에 수질이 매우 나쁨으로 악화되었다가 강우와 4월말부터 농업용수공급을 위한 방류로 인하여 수질이 다소 좋아졌다. 농업용수 공급을 위한 방류수량이 증가함에 따라 저수지 수위가 낮아지고, 수온이 상승하여 조류가 급성장하여 6월에 수질이 악화되었다. 7월에 강우 등에 의한 유입수량의 증가로 수질이 좋아지다가 다시 8월 이후 정체 및 조류의 성장으로 수질이 악화되었다.

조류의 증식은 유기물 증가, 냄새의 발생, 독소 발생, 미관상 불쾌감, 심층의 산소감소 등의 피해를 초래하므로 저수지 수질을 악화시키는 일반적인 요인이다. 따라서 인의 결핍은 수중생물의 성장을 제한하는 원소가 되며, 간혹 질소의 결핍이 생물성장을 제한하는 경우도 있으나 우리나라에서는 질소의 자연배경농도가 높아서 질소의 제한이 일어나는 호소는 거의 없고, 대부분 인이 제한영양소이다[6].

총질소/총인 비율은 16이상일 경우 총인농도에 비하여 총질소농도가 상대적으로 높으면 조류의 증식에 있어서 총인이 제한요소로 작용하기 때문에 환경기준에서 총인농도기준만 적용한다. 왕송저수지의 T-N/T-P 비율이 41정

도로 조류증식의 제한요인이 총인이므로 저수지의 부영양화를 방지하기 위해서는 조류발생 원인물질인 총인을 관리해야 한다.

호소나 하천의 유기물은 유역에서 유입되는 외부기원 유기물과 내부에서 생산되는 내부생성 유기물로 나눌 수 있으며, 내부생성 유기물은 주로 식물성플랑크톤과 수생식물의 광합성 과정을 통해 이루어진다. 수체의 전체 유기물부하에서 수중 1차 생산(내부생성)에 의한 유기물의 기여도는 호수의 체류시간이 길수록 또 부영양화가 진행될수록 커질 수 있다[7].

왕송저수지의 조류발생을 7월부터 11월까지 조사한 결과 7~8월에는 녹조류인 *Gonium sp.*와 규조류인 *Aulacoseira sp.*가 우점하였으며, 9월에 *Microcystis sp.*, *Oscillatoria sp.*가 우점하였고, 녹조류인 *Dictyosphaerium sp.*가 아우점종으로 나타났다. 10월에는 규조류인 *Aulacoseira sp.*가 출현하였으며 11월에는 조류발생이 거의 없었다.

왕송저수지의 Chloropyll-a와 BOD, COD와의 상관관계는 Fig. 4에서와 같이 BOD변화에 따른 Chloropyll-a변화는 유사한 패턴을 보이고 있으며, Pearson 상관계수(R, 유의수준 0.01, n=153)가 0.887로 높은 상관성을 나타내고 있다. 이는 왕송저수지의 BOD변화 즉, 부영양화에 의한 조류 증식은 BOD농도증가(내부생성 유기물질)에 일정량 영향을 미치고 있으므로[8], 저수지 BOD저감을 위해서는 총인 유입량을 저감시켜 조류증식을 감소시켜야 한다.

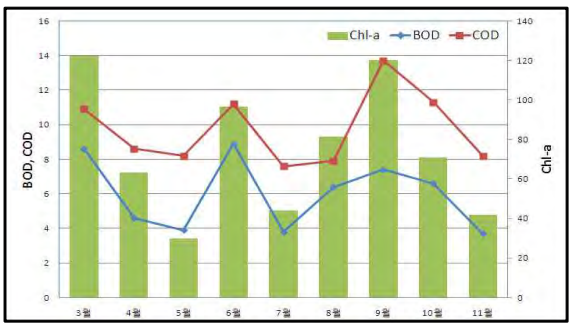


Fig. 4. Correlation of BOD and Chloropyll-a in Wangsong Reservoir.

3.2. 왕송저수지 및 유입하천의 수질변화

유입하천별 왕송저수지 수질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 왕송저수지와 유입하천(금천천, 윗장안천, 월암천, 아래새우대천, 윗새우대천, 신촌천), 하수처리 방류수(왕송, 부곡)의 3월부터 11월까지 평균수질을 Table 2에 유입하천의 수질변화를 Fig. 5에 나타내었다.

왕송저수지 유역을 7개 소유역으로 구분하였으며, 2010년 기준으로 저수지 내의 유역별 기여도는 유역면적이 가장 큰 소유역 Ⅰ이 48%로 가장 큰 것으로 분석되었으며, 다음으로 소유역 Ⅶ 13%, 소유역 Ⅱ 11%, 소유역 Ⅴ 10%, 소유역 Ⅲ 7%,, 소유역 Ⅵ 6%, 소유역 Ⅳ 5% 이었다[5].

Table 2. Pollutant concentration in Wangsong Reservoir and its inflow streams. unit:㎎/L

구 분	BOD	COD	SS	T-N	T-P
왕송저수지	5.8	9.7	22.3	4.299	0.108
금 천 천	3.6	5.9	22.1	6.811	0.165
신 촌 천	2.9	4.3	5.0	5.140	0.100
윗새우대천	1.9	6.4	15.4	6.755	0.118
아래새우대천	4.4	8.9	45.7	4.114	0.113
월 암 천	1.1	4.7	4.7	5.786	0.096
윗장안천	18.4	19.5	19.6	14.619	1.087
왕송방류수	0.9	5.5	1.7	9.758	0.094
부곡방류수	3.0	7.2	0.9	10.717	0.096

금천천은 소유역 Ⅰ에 위치하고 부곡 하수처리 방류수가 유입된 이후 왕송저수지로 유입되고 있으며, 하천 생활환경기준으로 BOD, COD, T-P 모두 Ⅲ등급이었다. 금천천의 BOD는 연평균 3.6 mg/L로 저수지 평균 5.8 mg/L보다 낮은 농도로 유입되고 있으며, 7월 평균 5.8 mg/L로 가장 높았으며, 최소 1.4 mg/L에서 최대 6.8 mg/L이었다. COD도 저수지보다 낮은 농도로 유입되었으며, 6월 평균 8.3 mg/L로 가장 높았으며 최소 3.0 mg/L에서 최대 10.4 mg/L이었다. T-N, T-P는 저수지 농도보다 높았으며 T-N은 6월 평균 9.036 mg/L로 가장 높

은 농도를 나타냈으며, 최소 4.506 mg/L에서 최대 10.442 mg/L이었다. T-P는 9월 평균 0.258 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며 최소 0.090 mg/L에서 최대 0.273 mg/L이었다.

신촌천은 소유역 Ⅱ에 위치하고 하천 생활환경기준으로 BOD, COD, T-P 모두 Ⅱ등급이었다. 신촌천의 BOD는 연평균 2.9 mg/L로 저수지보다 낮은 농도로 유입되고 있으며, 11월 평균 5.9 mg/L로 가장 높았으며 최소 0.6 mg/L에서 최대 14.1 mg/L이었다. COD도 저수지보다 낮은 농도로 유입되었으며, 5월 평균 6.6 mg/L로 가장 높았으며 최소 2.6 mg/L에서 최대 11.8 mg/L이었다. T-N은 저수지 농도보다 약간 높았으며 10월 평균 5.859 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며, 최소 3.560 mg/L에서 최대 6.148 mg/L이었다. T-P는 6월 평균 0.150 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며 최소 0.038 mg/L에서 최대 0.209 mg/L이었다.

윗새우대천은 소유역 Ⅲ에 위치하고 있으며 하천 생활환경기준으로 BOD는 Ⅰb 등급이었으나, COD, T-P는 Ⅲ등급이었다. 윗새우대천의 BOD는 연평균 1.9 mg/L로 저수지보다 낮은 농도로 유입되고 있으며, 6월 평균 3.5 mg/L로 가장 높았으며 최소 0.6 mg/L에서 최대 4.3 mg/L이었다. COD도 저수지보다 낮은 농도로 유입되었으며, 6월 평균 13.0 mg/L로 가장 높았으며 최소 1.8 mg/L에서 최대 19.9 mg/L이었다. T-N, T-P는 저수지 농도보다 높았으며 T-N은 10월 평균 9.414 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며, 최소 2.204 mg/L에서 최대 11.673 mg/L이었다. T-P는 5월 평균 0.372 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며 최소 0.015 mg/L에서 최대 0.594 mg/L이었다.

아래새우대천은 소유역 Ⅳ에 위치하고 있으며 하천 생활환경기준으로 BOD, T-P는 Ⅲ등급, COD는 Ⅳ등급이었다. 아래새우대천의 BOD는 연평균 4.4 mg/L로 저수지보다 낮은 농도로 유입되고 있으며, 5월 평균 7.1 mg/L로 가장 높았으며 최소 1.2 mg/L에서 최대 8.1 mg/L이었다. COD도 저수지보다 낮은 농도로 유입되었으며, 5월 평균 25.6 mg/L로 가장 높았으며 최소 3.8 mg/L에서 최대 27.5 mg/L이었다. T-N, T-P는 저수지 농도와 비슷하였으며 T-N은 3월 평균 6.838 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며, 최소 1.493 mg/L에서 최대 8.344 mg/L이었다. T-P는 5월 평균 0.250 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며 최소 0.048 mg/L에서 최대 0.265 mg/L이었다.

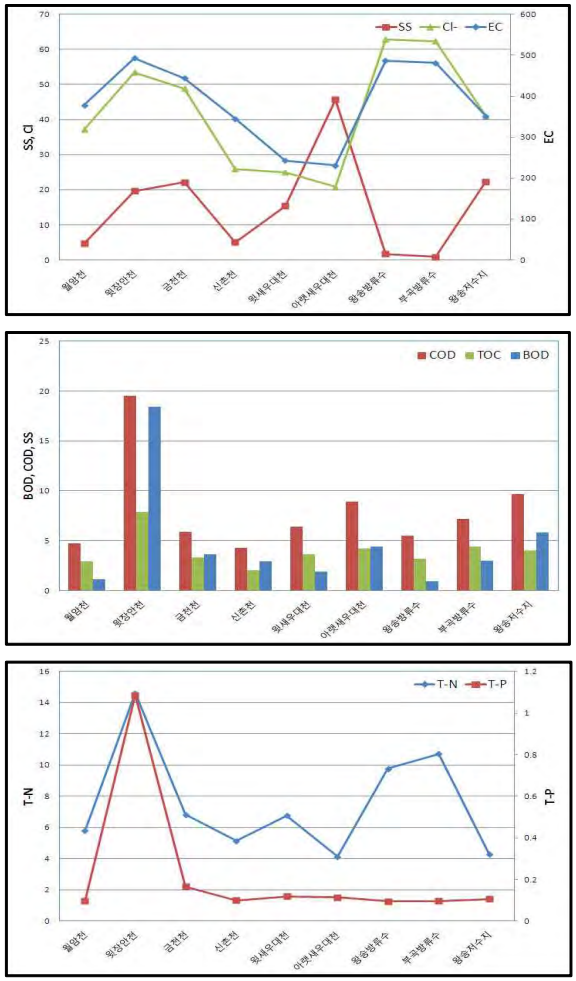


Fig. 5. Effects of inflow streams in Wangsong Reservoir.

월암천은 소유역 Ⅴ에 위치하고 있으며 하천 생활환경기준으로 BOD는 Ⅰb등급, COD, T-P는 Ⅱ등급이었다. 월암천의 BOD는 연평균 1.1 mg/L로 저수지보다 낮은 농도로 유입되고 있으며, 5월 평균 2.8 mg/L로 가장 높았으며 최소 0.5 mg/L에서 최대 4.0 mg/L이었다. COD도 저수지보다 낮은 농도로 유입되었으며, 5월 평균 8.6 mg/L로 가장 높았으며 최소 2.6

mg/L에서 최대 9.8 mg/L이었다. T-N은 저수지 농도보다 높았으며 5월 평균 7.364 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며, 최소 3.966 mg/L에서 최대 8.866 mg/L이었다. T-P는 저수지 농도보다 약간 낮았으며 5월 평균 0.212 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며 최소 0.029 mg/L에서 최대 0.300 mg/L이었다.

윗장안천 소유역 Ⅶ에 위치하고 있으며 하천 생활환경기준으로 BOD, COD, T-P 모두 Ⅵ등급이었다. 윗장안천의 BOD는 연평균 18.4 mg/L로 저수지보다 매우 높은 농도로 유입되고 있으며, 9월 평균 62.8 mg/L로 가장 높았으며 최소 2.5 mg/L에서 최대 111.8 mg/L이었다. COD도 저수지보다 높은 농도로 유입되었으며, 9월 평균 57.4 mg/L로 가장 높았으며 최소 5.0 mg/L에서 최대 101.0 mg/L이었다. T-N, T-P 또한 저수지 농도보다 매우 높은 농도이었으며 T-N은 11월 평균 33.085 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며, 최소 2.809 mg/L에서 최대 37.070 mg/L이었다. T-P는 10월 평균 2.825 mg/L로 가장 높은 농도를 나타냈으며 최소 0.066 mg/L에서 최대 2.855 mg/L이었다.

소유역 Ⅶ은 인구밀집지역으로 향후에도 택지 등 개발예정지역으로 삼동일원의 합류식 하수관거지역에서 강우시 월류수가 발생하고, 발생하는 월류수가 저수지내로 직접 유입되어 수질악화 요인이 되고 있다. 인구가 밀집되어 점오염 배출량이 유역내 제일 많은 지역이고 비점오염 배출도 소유역 I에 이어 많은 지역이다[5]. 또한 9월부터 수질이 급격히 악화되었는데 이는 녹조를 제거하고자 미생물제제를 과량 투입하여 수표면에 발생한 녹조를 침전시키는 효과는 있었으나, 정체된 수역에서 침전된 조류가 사멸되어 분해되면서 유래한 BOD 등이 수질오염을 유래한 것으로 사료된다.

3.3. 왕송저수지 수질개선 방안

왕송저수지는 1948년에 조성되어 시간이 경과함에 따라 유역 내 도시화 및 개발사업에 따른 불투수층의 증가 등 오염원 증가로 인하여 수질오염도가 심각한 상태이다. 의왕시의 수질개선노력으로 점차 수질이 개선되고 있는 추세이나 호소 생활환경기준으로 최하등급인 Ⅵ등급을 나타내고 있어 저수지 수질개선을 위한 종합적인 계획이 필요하다.

저수지의 수질오염도가 유입하천보다 높은 이유는 저수지의 연간 물 순환주기가 약 7.5회 정도로 유입수량이 적고, 유효 평균수심이 2.5 m 정도로 낮아 유역에서 유입된 오염물질이 상류에서 침전되고, 낮은 수심에 의한 녹조가 심각하게 발생되어 수질을 악화시키고, 또한 저수지 수위가 낮아지는 시기에는 바람에 의한 바닥 퇴적물 교란으로 오염물질의 재부유 등에 의해 수질오염을 가중시키는 것으로 판단된다.

저수지와 같은 폐쇄성 정체수역은 오염물질이 유입되면 장기간 정체되면서 수질오염을 일으키게 된다. 따라서 호소 및 저수지의 수질관리를 위해서는 유역으로부터 유입되는 오염물질을 원천적으로 차단하는 것이 중요하다.

왕송저수지의 수질개선방안으로 저수지 내 대책은 정체수역을 파괴시켜 녹조발생을 억제시키기 위한 내부 물 순환이 필요하다.

4~5월에 유입수량 및 저수지 내 유효수량에 비하여 상대적으로 많은 농업용수를 공급함으로 저수지 수위가 급감하여 수질을 악화시키는 요인으로 작용함에 따라 적절한 관리수위를 유지시켜야 한다.

집중호우시기에 저수지 상류부에 많은 비점오염물질이 유입되므로 침강・저류지를 설치하여 상류지역에 침전된 오염물질을 제거하는 것이 필요하다고 판단된다. 또한 저수지 주변에 생태습지를 조성함으로서 수질오염도를 저감시키는 동시에 생태계복원 그리고 경관개선에도 효과가 있다고 사료된다.

유입하천 및 유역대책으로는 왕송저수지는 물리적 구조가 수질오염에 취약한 구조로서 외부환경의 변화에도 쉽게 수질오염현상이 발생할 가능성이 매우 높으므로 유역으로부터 유입되는 점오염원 및 비점오염원의 저감대책이 필요하다. 특히 윗장안천이 위치해 있는 소

유역 Ⅶ 지역의 하수관거 정비사업이 필요하며, 단기적으로는 왕송하수처리장으로 유입시키는 방안도 고려할 수 있다.

수질오염도가 높은 금천천 하류에 인공습지를 조성하여 금천천과 부곡하수처리 방류수, 왕송하수처리 방류수를 습지로 유입시켜 오염도를 저감시키는 방안이 필요하다. 또한 유입하천을 생태하천으로 조성하고, 장기적으로는 저수지 주변을 수변구역지정이 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

왕송저수지 및 유입하천의 수질오염도, 녹조현황을 조사하고 저수지 수질에 미치는 영향을 평가하여 수질개선방안 수립의 기초자료를 제공하고자 수행한 결과는 다음과 같다.

1. 왕송저수지의 수질특성으로는 저수지 상류지역에 위치하며 유역기여도가 높은 소유역 Ⅰ, Ⅶ의 수질오염도가 높아 저수지 상류의 오염도가 중류 및 하류에 비하여 상대적으로 높았다. 특히, BOD와 Chloropyll-a는 하류에 비하여 약 2배정도 높았다.

2. 왕송저수지 수질오염도보다 유입하천의 BOD, COD, T-P가 낮았으며, T-N은 저수지 농도보다 높은 농도로 유입되고 있었다.

3. 왕송저수지의 수질오염도가 유입하천보다 높은 이유는 저수지의 연간 물 순환주기가 약 7.5회 정도로 유입수량이 적고, 유효 평균수심이 2.5 m 정도로 낮아 유역에서 유입된 오염물질이 상류에서 침전되고, 낮은 수심에 의한 녹조가 심각하게 발생되어 수질을 악화시키고 있다.

4. 왕송저수지 수질개선방안으로 내부 물 순환, 적절한 관리수위 유지, 침강・저류지 설치, 저수지 주변에 생태습지 조성, 유역으로부터 유입되는 점오염원 및 비점오염원의 저감을 위한 인공습지와 생태하천 조성이 필요하다고 판단된다.

왕송저수지는 점차적으로 수질이 개선되고 있는 추세이나 아직도 호소 생활환경기준으로 최하등급인 Ⅵ등급을 나타내고 있어 저수지 수질개선을 위한 종합적인 계획이 필요하다.

참고문헌

1. 조웅현, 정병곤, 정승우 (2011). 유지용수 공급형 인공저수지의 수질오염부하 특성 연구, *대한환경공학회지* 33(1), pp. 9~15.
2. 김진호, 한국헌, 류종수, 정구복, 권순국 (2007). 농업용 저수지 상류유역의 비점오염원 유출부하량 산정-고성저수지를 대상으로, *한국물환경학회지* 23(3), pp. 324~331.
3. 이요상, 박상영, 정남정, 이혜숙 (2007). 효율적인 저수지 수질관리체계 구축방안, *한국물환경학회·대한상하수도학회 공동춘계학술발표회 논문집* pp. 951~956.
4. 의왕시・한국농어촌공사 화성・수원지사 (2009). 왕송저수지 수질개선사업 기본계획 수립 조사연구 보고서.
5. 송미영, 이기영, 김지혜, 문희일, 임동희 (2011). 왕송호소 수질개선 및 관리대안 연구, 경기개발연구원.
6. 조덕희, 김종수, 정연훈 (2009). 팔당 상수원 부영양화제어를 위한 수질관리 정책방향, *상하수도학회지* 23(6), pp. 693~699.
7. 한강수계관리위원회 (2005). 수중생태계 물질순환 및 에너지 흐름 조사 최종보고서.
8. 최형섭, 김상모, 이명희 (2008). 식물성 플랑크톤 발생에 의한 BOD 변화의 실험적 고찰, 경상남도보건환경연구원보, pp. 101110.

물벼룩을 이용한 하천 및 공단배수의 생태독성 조사 연구

우정식 · 최일우 · 김문정 · 임채국 · 황선민 · 남우경 · 심규승 · 이정복
수질보전팀

Study on the Ecological Toxicity of Stream and Industrial Complex Drainage Using *Daphnia magna*

Jung-Sik Woo, Il-Woo Choi, Moon-Jeong Kim, Chae-Kook Lim, Sun-Min Hwang, Woo-Kyong Nam, Kyu-Seung Sim, Jong-Bok Lee

Water Quality Conservation Team

Abstract : Current environmental policy is mainly interested in overall understanding the impacts of a variety of chemicals present in watershed and river ecosystem restoration rather than management of individual substances as in the past. Therefore, in this study, three types of water body were selected, industrial wastewater drainage, streams receiving industrial wastewater and stream receiving groundwater containing heavy metals, and water quality characteristics were evaluated using *Daphnia magna* acute toxicity and chemical test.

Wastewater drainage in Banueol industrial complex was heavily contaminated with organic matter and heavy metals by influxes of sewage and industrial wastewater, and showed relatively high toxicity(0-22.7 TU) with much difference between sites. Gemgog-chun, one of the streams affected by industrial wastewater, had 0-1.7 TU of toxicity compared to Jangan-chun that showed no toxicity, but we could not identify the chemicals that caused the toxicity. Sammak-chun, in which little organic and nutrient matters were detected, indicated toxicity(0.4-1.4 TU) because the inflowing groundwater contained high concentrations of heavy metals. The findings could be usefully used for the management of watershed in term of ecological aspect and restoration.

Key Words : ecological toxicity, *Daphnia magna*

요약 : 물환경정책이 BOD 등 개별물질위주에서 위해성, 생태성 등 미지의 수많은 유해물질이 생물체에 미치는 독성 영향을 고려한 하천의 종합적인 생태성을 복원하는 정책으로 추진되고 있다. 본 연구에서는 경기도의 공단배수측정망 3개 지점, 공단폐수가 유입되는 하천 2개 지점 및 중금속이 함유된 지하수가 용출되는 하천 1개 지점을 대상으로 물벼룩을 이용한 급성독성시험 및 이화학분석을 실시, 수질특성을 파악하여 수질기초자료로 제공하고자 하였다. 반월공단 내 우수 토구인 반월 2, 3 지점은 하수와 폐수유입으로 심하게 오염되어 있었다. 반월 2지점은 중금속의 오염이 심했으며 급성독성시험 결과 5.5~22.7 TU로 많은 독성 물질이 존재하였고, 반월 3지점은 반월 2지점보다 유기물이 약 3.5배 높게 나타났으나 독성은 0~2.8 TU로 낮게 나타났다. 금곡천의 생태독성값은 1, 3회차에 각 1.7, 0.7 TU로 독성이 나타났으나, 이화학적 분석결과에서 별 특이점을 발견할 수 없는 것으로 보아 2회에 걸친 하천의 독성은 미지의 화학물질에 기인한 것으로 판단된다. 장안천은 생태독성값이 4회 모두 0 TU로 독성이 없는 것으로 조사되었고, 삼막천은 유기물 및 영양염류가 거의 없는 계곡수의 특징을 나타냈으나 중금속을 포함한 지하수의 유입으로 다른 하천에 비해 높은 중금속 농도를 보였고 급성독성도 4회에 걸쳐 0.4~1.4 TU를 나타내었다

주제어 : 생태독성, 다프니아 마그나

1. 서 론

우리나라에서 사용하는 화학물질은 4만여종에 이르고 매년 400여종이 증가하고 있으며 이들 화학물질의 일부가 하천으로 유입되는 등 유해물질 관리가 시급한 실정이다 이에 물 환경 정책이 BOD 등 개별물질 위주에서 위해성, 생태계 등을 고려한 미량유해물질까지 종합관리 되고, 본류 상수원 중심에서 실개천부터 본류에 이르는 모든 생태계로, 오염하천의 정화 차원이 아닌 하천의 종합적인 생태성을 복원하는 정책으로 추진되고 있다.

환경부는 36개의 개별 오염물질에 대한 배출허용기준 외에 미지의 독성물질에 대한 수생태계의 독성을 통합 평가하고 수용체 중심의 수질관리를 위하여 2011년부터 생태독성관리제도를 도입하였다. 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 그중에서도 물벼룩은 높은 번식력, 짧은 생활사, 시험의 용이성, 독성물질에 대한 민감성, 결과의 중복성이 크기 때문에 오랜 기간 여러 가지 독성물질을 평가하는데 유용하게 사용되어져 왔다[1]. 현재 우리나라에서 채택한 독성시험은 물벼룩을 이용한 급성독성 시험이며 어류·조류는 장기 도입 예정이다. 또한 미국 등 26개국에서는 박테리아, 조류, 물벼룩, 어류(알) 등의 시험생물종을 1970년대부터 도입하여 운영 중이며, 국가에 따라 단일종을 사용하거나 먹이사슬을 고려하여 두 가지 이상의 생물종을 급성 및 만성독성시험에 이용하고 있다. 이들 중 규제를 하는 국가는 미국 등 10개국이며, 제도 시행 전 모니터링 등 미규제 국가는 영국 등 16개국이다. 이들 국가들이 생태독성관리제도를 운영하는 방법은 크게 3가지로 배출원별 허용기준을 차등 부여하는 방법(미국 등), 특정업종에 일정 배출기준을 적용하는 방법(캐나다 등), 독성에 따라 과세하는 방법(독일, 프랑스 등)이다[2].

산업폐수는 각종 산업 활동에 수반되어 발생되는 폐수로서 오염물질의 종류와 농도가 매우 다양하며, 특히 중금속 등 유해성 물질을 다량 함유하고 있는 것이 특징이다. 이러한 산업 활동으로 인한 수질오염을 효과적으로 관리하기 위해 종합적인 수질관리체계가 수립되어져야하며, 그 중 수계의 오염 현황 및 변화과정을 파악하는 것은 중요하다. 이미 수질오염으로 인해 큰 피해를 겪어온 영국, 미국, 일본 등의 선진국들은 주요 수계들에 대해 수질오염 측정망을 구축하여 수질 감시를 해오고 있고,[3] 우리나라에서도 1978년 환경보전법이 제정된 이후부터 현재 측정망을 하천수, 호소수, 상수원수, 농업용수, 공단배수, 도시 관류로 분류하여 16개 시·도보건환경연구원, 7개 유역청, 한강·낙동강·금강·영산강물환경연구소, 한국수자원공사, 한국농촌공사 등 총 29개 기관에서 1,482개 지점이 운영되고 있다. 이중 공단배수 측정망은 오염원의 감시(배출업소관리) 측면에서 수질의 변화를 야기하는 외부 영향인자 파악을 위해 운영되고 있으며, 경기도는 산업입지 및 개발에 관한 법률에 의해 지정 고시된 기준에 따라 국가산업단지 4개(반월, 시화국가산업단지를 반월특수지역으로 통합), 일반산업단지 95개, 농공단지 1개, 총 100개의 산업단지가 있으며, 14,813개의 산업폐수 배출업소에서 1일 1,062,999 m^3의 각종 폐수가 배출된다. 경기도에는 이 100개의 산업단지 중 8개 단지, 11개 지점이 공단배수 측정지점으로 지정되어 주기적으로 모니터링 되고 있다[4),5)].

이에 본 연구에서는 물벼룩을 이용한 급성독성시험법으로 경기도의 공단배수측정망 3개 지점, 공단배수가 방류되는 하천수 2개 지점 그리고 중금속이 함유된 지하수가 용출되고 있는 하천수 1개 지점을 분석하고, 별도로 폐수배출허용기준에 있는 항목들을 조사하여 생태독성값과의 상관성을 분석함으로써 공단배수 및 하천수의 독성수준을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 조사대상 및 이화학적 분석

본 연구에서는 경기도내 공단배수 측정망 3개 지점, 공단배수가 유입되는 하천 2개지점 그리고 중금속이 함유된 지하수가 용출되고 있는 하천수 1개 지점을 연구대상으로 선정하여 총 4차례 생태독성 및 수질특성을 분석하였다. 생태독성 관리제도 시행 후 가장 먼저 규제대상이 되는 사업장은 1·2종 사업장과 하·폐수 종말처리장이다. 대상 사업장들은 지도단속 및 사전점검으로 생태독성에 관한 관리가 되므로 본 연구에서는 관리 대상이 아닌 지점을 선정하여 생태독성과 수질특성을 비교 분석 하였다.

Table 1. Target sites and characteristics

sites	Characteristic
Banueol 2	Industrial complex drainage monitoring network
Banueol 3	Industrial complex drainage monitoring network
Banueol 4	Industrial complex drainage monitoring network, Public sewage and waste water treatment plant inflowed from Banueol 2, 3
Gumgog	Stream inflowed from industrial complex drainage monitoring network
Jangan	Stream inflowed from industrial complex drainage monitoring network
Sammak	Stream, Water of vally

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, Pb, Cr, Cr^{+6}, As, Hg, Cu, Mn, Zn, Fe 및 F는 수질오염공정시험기준(환경부, 2011), Al은 먹는물수질오염공정시험기준(환경부, 2011)을 따랐다.

2.2. 물벼룩 배양 및 급성독성시험

시험에 사용한 물벼룩은 *Daphnia magna*로 국립환경과학원으로부터 분양받았다. 배양온도는 (20±2)℃이고 낮과 밤을 타이머가 설치된 조명을 통해 각 16시간, 8시간으로 맞추었으며, 배양용기 관리 및 배양액 조성 등은 모두 수질오염공정시험기준을 준수하였다. 물벼룩의 먹이는 녹조류인 *Pseudokirchneriella subcapitata*를 $(6\sim10)\times10^7$ cells/mL로 농축시킨 제품을 구입하여 물벼룩의 성장단계에 맞추어 1 L당 2~6 mL/day로 공급하였으며 따로 보조 먹이인 YCT[6]를 1 L당 0.4~1.2 mL/day로 공급하였다. 녹조류는 냉장(4℃) 보관하여 10일 이내로 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 구분된다[6]. 암컷은 수컷과의 수정으로 내구란(ephippia)을 생산하게 되는데 이는 낮은 온도, 높은 개체밀도, 배설물의 축적 그리고 영양분의 결핍 등이 있을 때이다. 독성시험은 생후 2주 이상의 암컷 성체에서 태어난 24시간 미만의 어린 개체를 사용하므로 수컷의 생산은 독성시험을 위한 물벼룩의 계대배양에 치명적이다. 이를 위해 배양액은 주 3회 교환하여 주고 어미 암컷의 개체밀도는 1L당 10마리 전 후로 하였다.

Table 2. Acute toxicity result of standard reference(potassium dichromate)

	1	2	3	4
EC_{50}(mg/L)	1.00	1.23	1.04	0.97

물벼룩 급성독성시험은 수질오염공정시험기준에 따랐으며, EC_{50}을 위한 통계분석은 Trimmed Spearman- Karber 방법을 사용하였다. 또한 수질오염공정시험기준에서 제시한 표

준 독성을 4회 실시하였으며 24시간-EC_{50} 결과는 시험기준에서 제시한 0.9 - 2.1 mg/L로 Table 2와 같다. 이화학적 분석과 생태독성의 상관성 분석은 SPSS 프로그램을 사용하여 Pearson 상관분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반월공단 2지점

반월공단은 수도권 내 산재되어 있는 이전 대상업체 유치 및 지역 내 신·증설공장을 수용하여 지역 개발 활성화, 미래지향적 지원체제를 갖춘 복합산업단지를 위해 개발되었다. 2010년 9월말 기준 총 면적 15,374천 m^2로 입주업체는 5,064개사이고 이중 가동업체는 4,860개사에 이르러 전국 국가 산업단지 입주 가동업체의 12.9%를 차지한다. 가동업체 입주현황은 기계업종 35.9%, 전기전자 27.6%, 석유화학 9.9% 등이다. 본 연구의 대상인 반월 2, 3지점은 공단 내 업체의 폐방류수가 모여 나오는 토구로 이들 폐수는 펌프로 반월 4지점인 안산시하수종말처리장으로 유입, 처리 되어 방류된다. 이 처리장의 처리능력은 534천톤/일이며, 하루 처리량은 376톤이다.

Table 3. Water quality of Banueol 2

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
pH	6.4	6.1	7.0	8.2
DO(mg/L)	5.7	5.2	3.6	2.0
BOD(mg/L)	95.1	133.2	57.5	161.1
COD(mg/L)	80.8	108.9	37.1	61.3
SS(mg/L)	30.0	58.0	24.0	72.0
EC(㎲/㎝)	1193	602	735	710
T-N(mg/L)	11.092	9.044	7.459	5.707
T-P(mg/L)	0.611	0.695	0.351	0.465
Cu(mg/L)	1.030	4.330	0.824	1.395
Mn(mg/L)	0.554	0.744	0.468	0.597
Zn(mg/L)	2.107	2.465	2.216	4.081
Cr(mg/L)	0.02	0.08	0.02	0.07
Fe(mg/L)	0.77	1.56	1.53	0.11
F(mg/L)	0.74	0.73	0.68	1.00

반월 2지점은 BOD 57.5~161.1 mg/L로 폐수배출허용기준 나지역 130 mg/L을 1회 초과 하였다. 특이사항으로는 중금속 중 Cu와 Zn이 각 0.824~4.330 mg/L, 2.107~4.081 mg/L로 중금속 항목 중 다른 항목에 비해 높게 검출되었다. Cu는 나지역 기준 3 mg/L을 1회 초과 검출되었다. 다른 연구[7]에 따르면 높은 중금속 값은 2005년부터 기계업종과 전기전자업종이 이 지점 상류에서 꾸준히 증가한 것에 기인하는데 이지점 상류에서 2005년부터 가장 많이 증가한 업종은 기계, 전기전자 업종으로 기계 445업체, 전기전자 310업체이다[7] 분석 결과는 Table 3에 나타 내었다.

이 지점의 물벼룩 급성독성시험을 수행한 결과 Table 4와 같이 4회 모두 독성이 검출 되었으며 5.5~22.7 TU로 많은 독성 물질이 존재하는 것으로 조사 되었다. 반월 2지점의 폐수는 앞서 언급했듯이 하수종말처리장에 연계되어 다시 처리 되지만 복잡하고 다양한 성상들의 폐수가 모여 있는 관계로 높은 독성 값을 나타내었다. 문헌[1,8]에 따르면 Cu에 대한 *Daphnia magna*의 24시간 급성독성 EC_{50}값은 0.03 mg/L, 48시간 급성독성 EC_{50}값은 0.021~0.146 mg/L이다. 중금속의 독성 값은 시료내의 경도에 따라 차이를 나타내거나[9] 화합물의 종류 및 형태에 따라 다른 결과를 보이기 때문에 중금속의 농도에 따른 독성결과가 정확히 일치하지는 않으나 비교적 높은 농도의 Cu, Zn, Mn이 반월 2지점의 독성원인으로 추정 된다. Table에 나타내지 않은 Cd과 Pb은 검출되지 않았다.

Table 4. Acute toxicity result of Banueol 2

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
EC_{50}(%)	18.3	8.3	12.1	4.4
TU	5.5	12.0	8.3	22.7

3.1. 반월공단 3지점

반월 3지점의 수질분석결과를 Table 5에 나타내었다. 이 지점의 가장 큰 특징은 유기물과 영양염류의 농도가 높은 것이다. 분석결과를 보면

BOD는 10.2~1,294.0 mg/L, COD 9.3~232.0 mg/L, T-N 6.522~34.242 mg/L, T-P 0.174~0.762 mg/L로, 특히 BOD의 경우는 평균값으로 반월 2지점보다 약 3.5배 높게 조사 되었다. 반면 중금속은 Cu와 Zn이 각 10.9, 13.8배 낮은 0.029~0.596 mg/L, 0.145~0.281 mg/L로 나타났다.

Table 5. Water quality of Banueol 3

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
pH	7.2	7.0	7.4	7.9
DO(mg/L)	4.2	6.0	3.0	1.7
BOD(mg/L)	223.7	33.4	10.2	1294.0
COD(mg/L)	124.0	80.9	9.3	232.0
SS(mg/L)	58.0	25.0	7.3	20.0
EC(㎲/㎝)	3300	2336	827	1344
T-N(mg/L)	28.031	34.242	6.522	15.821
T-P(mg/L)	0.588	0.762	0.174	0.447
Cu(mg/L)	0.045	0.596	0.029	0.023
Mn(mg/L)	0.800	0.810	0.519	0.558
Zn(mg/L)	0.281	0.205	0.159	0.145
Cr(mg/L)	0.02	0.02	ND	0.01
Fe(mg/L)	1.81	0.85	0.70	0.57
F(mg/L)	0.41	0.56	0.38	0.66

이 지점의 독성은 0~2.8 TU이며 3회차의 시료에서는 독성이 전혀 없는 것으로 조사 되었다. 반월 2, 3지역은 우수토구로 우천시 우수가 유입되어 희석되는 영향을 받는다. 기상청 자료에 의하면 반월 주변지역인 인천과 수원의 시료채취 3일전 강수량은 각 190.0, 103.5 mm로 지체된 강우에 의해 폐수가 희석되어졌음을 짐작 할 수 있다. 평균값으로 반월 3지점(1.2 TU)의 독성은 반월 2지점(12.1 TU)과 약 10배의 차이가 난다. 반월 2지점에 비해 유기물 및 영양염류의 농도가 높음에도 불구하고 독성이 낮게 나타난 것으로 보아 유기물보다 중금속이 더 영향을 미칠 수 있음을 추측할 수 있다.

Table 6. Acute toxicity result of Banueol 3

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
EC_{50}(%)	58.0	35.4	>100	>100
TU	1.7	2.8	0	0.4

3.3. 반월공단 4지점

반월 4지점은 하수종말처리장의 방류수이다. 생활하수와 공장폐수를 유입, 처리하는데 본 연구의 대상인 반월 2, 3지점의 폐수도 연계 처리되어 진다. BOD는 0.8~3.1 mg/L, COD 6.7~10.6 mg/L, T-N 4.807~6.947 mg/L, T-P 0.131~0.474 mg/L로 하수종말처리장의 수질기준 이내로 안정적으로 처리 배출되고 있음을 알 수 있다. 중금속농도는 Cu 0~0.021 mgL, Mn 0.045~0.123 mg/L, Zn 0.043~0.069 mg/L, Fe 0~0.13 mg/L로, 반월 2, 3지점 평균에 비해 1.6~81배로 처리되어졌다. 반월 2, 3지점 폐수의 유입이 반월 4지점의 방류수에 미치는 영향을 분석한 논문[7]에 따르면 COD에 의해서는 영향을 받지 않으며 통계적 유의 수준 하에서 n-H 추출물질에 영향을 받는다고 한다.

Table 7. Water quality of Banueol 4

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
pH	6.8	6.3	7.0	8.1
DO(mg/L)	7.2	6.7	5.2	4.6
BOD(mg/L)	3.1	0.8	1.2	1.1
COD(mg/L)	10.6	9.3	6.7	8.0
SS(mg/L)	2.3	1.3	0.7	0.3
EC(㎲/㎝)	768	740	708	585
T-N(mg/L)	4.807	5.355	5.145	6.947
T-P(mg/L)	0.409	0.474	0.131	0.409
Cu(mg/L)	0.008	0.009	0.021	ND
Mn(mg/L)	0.086	0.107	0.123	0.045
Zn(mg/L)	0.069	0.051	0.053	0.043
Cr(mg/L)	ND	ND	0.02	ND
Fe(mg/L)	0.04	0.06	0.13	ND
F(mg/L)	0.49	0.60	0.48	0.62

반월 4지점의 생태독성은 4회 모두 0 TU로 물벼룩에 대한 24시간 급성독성이 없는 것으로 조사 되었다.

Table 8. Acute toxicity result of Banueol 4

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
EC_{50}(%)	>100	>100	>100	>100
TU	0	0	0	0

3.4. 금곡천

금곡천은 한강권역 한강서해권수계의 지방2급 하천으로 유로연장 5.72 km, 유역면적 9.22 km^2로 남양호로 들어가는 소규모 하천이다. 시료채취지점은 향남제약공단 하류 1~1.2 km지점이며 주 오염원은 산업폐수와 생활하수로 일반 이화학적 분석결과는 Table 10과 같다.

Table 10. Water quality of Gumgog chun

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
pH	7.2	7.0	7.4	8.6
DO(mg/L)	11.2	6.4	6.1	5.8
BOD(mg/L)	6.2	11.0	2.0	7.7
COD(mg/L)	11.1	17.2	6.9	11.8
SS(mg/L)	7.5	12.3	70.5	12.5
EC(μS/㎝)	571	1050	413	849
T-N(mg/L)	5.221	15.575	4.926	4.538
T-P(mg/L)	0.133	0.134	1.272	0.019
Cu(mg/L)	0.009	0.009	0.168	ND
Mn(mg/L)	0.093	0.134	0.166	0.036
Zn(mg/L)	0.031	0.092	0.067	0.088
Cr(mg/L)	ND	ND	0.09	ND
Fe(mg/L)	0.29	0.25	2.99	0.14
F(mg/L)	0.24	0.15	0.22	0.31

BOD 2.0~11.0 mg/L, COD 6.9~17.2 mg/L, T-N 4.538~15.575 mg/L, T-P 0.019~1.272 mg/L로 유기물 및 영양염류의 농도는 비교적 낮은 수준으로 측정 되었다. 중금속농도는 Cu 0~0.168 mgL, Mn 0.036~0.166 mg/L, Zn 0.031~0.092 mg/L, Fe 0.14~2.99 mg/L로 Fe가 다른 중금속과 비교하여 높은 결과를 보였다.

Table 11. Acute toxicity result of Gumgog chun

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
EC_{50}(%)	57.4	>100	>100	>100
TU	1.7	0	0.7	0

금곡천의 생태독성값은 1, 3회차에 각 1.7, 0.7 TU로 독성이 나타났고 나머지 두 회차에서는 독성이 없었다. 이 지점의 상류에는 42개사의 제약업체들이 있는데 대부분이 석유화학업종의 업체들이다. 단지 내 폐수는 2,900 톤/일의 처리용량을 가진 폐수종말처리장에서 처리 후 하천으로 방류되는데, 이화학적 분석결과에서 별 특이점을 발견할 수 없는 것으로 보아 2회에 걸친 하천의 독성은 처리장 방류수 중 미지의 화학물질이 포함되어 있었거나, 오염물질의 상호작용을 통해 독성을 나타낸 것으로 의심된다.

3.5. 장안천

장안천은 한강권역 안성천수계의 지방2급 하천으로 유로연장 5.07 km, 유역면적 6.92 km^2로 본류인 안성천으로 유입되는 제2지류이다. 시료채취지점은 송탄공단에서 0.5~1 km 하류에 위치한 곳으로 공단의 방류수가 하천과 합류된 하류이다. 송탄공단은 수도권정비를 위한 이전 공장용지로 제공되었으며, 주로 조립금속업종 중심의 산업단지이다. 입주업체 149개사 중 140개사가 가동하고 있으며 업종으로는 석유화학, 기계, 전기전자 등이 주를 이루고 있다.

Table 12. Water quality of Jangan chun

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
pH	7.3	7.3	7.7	7.4
DO(mg/L)	13.1	9.6	7.0	6.3
BOD(mg/L)	7.0	2.4	2.6	8.0
COD(mg/L)	9.2	6.2	5.9	11.0
SS(mg/L)	2.5	1.0	75.0	3.3
EC(μS/㎝)	446	1023	293	940
T-N(mg/L)	6.338	20.337	7.629	16.713
T-P(mg/L)	0.171	0.441	0.597	2.236
Cu(mg/L)	0.015	ND	0.064	ND
Mn(mg/L)	0.274	0.010	0.213	0.135
Zn(mg/L)	0.065	0.086	0.056	0.059
Cr(mg/L)	0.05	ND	0.04	ND
Fe(mg/L)	0.36	ND	4.76	ND
F(mg/L)	0.21	1.68	0.20	1.43

장안천의 BOD는 2.4~8.0 mg/L, COD 5.9~11.2 mg/L, T-N 6.338~20.337 mg/L, T-P 0.171~2.236 mg/L로 유기물 및 영양염류의 농도가 비교적 낮은 수준으로 측정되었다. 중금속농도는 Cu 0~0.064 mgL, Mn 0.010~0.274

mg/L, Zn 0.056~0.086 mg/L, Fe 0~4.76 mg/L로 조사되었으며 Table에 나타내지 않은 Cd과 Pb은 검출되지 않았다.

Table 13. Acute toxicity result of Jangan chun

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
EC_{50}(%)	>100	>100	>100	>100
TU	0	0	0	0

장안천의 물벼룩에 대한 24시간 급성독성은 전혀 없는 것으로 Table 13과 같이 조사 되었다. 시료채취 지점 상류에 유입되는 공단폐수는, 입주업체에서 1차 처리 후 하수종말처리장으로 유입되어 재처리되는데 이 과정에서 유기물질 및 화학물질 등이 효과적으로 처리되는 것으로 보인다.

3.5. 삼막천

삼막천은 한강권역 한강수계 지방 2급 하천으로 삼성천으로 흘러들어 안양천을 거쳐 본류인 한강으로 합류되는 유로연장 4.6 km, 유역면적 4.74 km^2의 소규모 하천이다. 시료채취 지점은 경인교대 경기캠퍼스 정문 앞 하류 약 100 m 지점으로, 석산부지에서 유출된 지하수가 합류되는 하류 지점이다. 1979년부터 1999년까지 20년간 골재 등을 채취한 후 경인교대에 제공된 석산부지는 부지 자체 및 캠퍼스 조성사업에 쓰인 골재 등으로 중금속이 포함된 침출수를 삼막천에 유입시키고 있다. 이 침출수는 하천바닥에 흰 침전물을 생성 시키는데, 침전물은 주로 언론에도 보도된 바와 같이 Zn, Mn 및 Al에 의한 것이다.

이 하천의 BOD는 0.4~2.0 mg/L, COD 0.8~2.5 mg/L, T-N 0.526~3.280 mg/L, T-P 0.002~0.011 mg/L로 유기물 및 영양염류가 거의 없는 계곡수의 특징을 그대로 보여주었다. 중금속 농도는 Cu 0~0.019 mgL, Mn 1.980~27.825 mg/L, Zn 0.998~10.050 mg/L, Fe 0~0.04 mg/L, Cd 0.003~0.035 mg/L, Al 1.03~ 8.16 mg/L로 Table 14와 같다.

Mn은 모든 시료에서 먹는물수질기준(0.3 mg/L)을 넘어섰고, 폐수배출허용기준보다도 1회차를 제외하고 모두 청정지역(strict, 2 mg/L)을 넘어섰다. 가장 높은 경우에는 폐수배출허용기준 가·나지역(10 mg/L)의 약 2.8배까지 검출 되었다. 미국의 수서생물보호를 위한 급성기준과 비교할때 Zn(0.12 mg/L)은 8~84배, Al(0.75 mg/L)은 최고 11배, Cd(0.002 mg/L)은 1.5~16배 초과하였다. 같은 채취지점의 중금속 농도가 차이가 나는 것은 계절적 요인으로 인한 온도차와 강우기 및 갈수기의 계곡과 석산부지 지하수의 수두차이에 의한 용출로 인한 것으로 추측된다.

Table 14. Water quality of Sammak chun

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
pH	6.6	6.4	6.2	5.9
DO(mg/L)	14.5	9.1	7.5	8.2
BOD(mg/L)	0.4	0.2	2.0	1.0
COD(mg/L)	2.2	0.8	1.7	2.5
SS(mg/L)	2.3	1.0	11.7	8.7
EC(μS/㎝)	283	252	1307	1113
T-N(mg/L)	3.280	2.445	0.887	0.526
T-P(mg/L)	0.011	0.004	0.002	0.003
Cu(mg/L)	0.019	ND	ND	0.008
Mn(mg/L)	1.980	2.955	11.490	27.825
Zn(mg/L)	0.998	1.376	5.305	10.050
Cr(mg/L)	ND	ND	0.01	0.02
Fe(mg/L)	0.02	0.04	ND	0.03
F(mg/L)	2.35	2.21	0.15	2.91
Al(mg/L)	1.03	2.62	8.16	7.26
Cd(mg/L)	0.003	0.007	0.035	0.030

Table 15. Water quality criteria in Korea and US EPA

	Korea			US EPA
	Permissible Wastewater Discharge Standards		Drinking Water Standards	National Recommended Water Quality Criteria (Freshwater, acute)
Mn(mg/L)	2(strict)	10	0.3(tap water 0.05)	-
Zn(mg/L)	1(strict)	5	3	0.12
Al(mg/L)	-	-	0.2	0.75
Cd(mg/L)	0.02(strict)	0.1	0.005	0.002

Table 16. Acute toxicity and hardness results of Sammak chun

	First sampling	Second sampling	Third sampling	Forth sampling
EC_{50}(%)	>100	>100	>100	70.7
TU	0.5	0.4	0.4	1.4
Hardness (mg $CaCO_3$/L)	77.0	110.0	210.0	175.0

삼막천의 생태독성값은 Table 16에 나타내었다. 물벼룩에 대한 급성독성이 0.5, 0.4, 0.4 TU 약간씩 존재하다가 4회차의 경우에는 1.4 TU로 높게 측정되었다. 유기물 및 영양염류가 거의 없는데도 불구하고 나타나는 이 독성들은 높은 중금속 농도에 기인하는 것으로 추측되며, 문헌[8]에 따르면 *Daphnia magna*의 유영저해에 대한 중금속의 독성은 Cu> Cd> Cr> Pb> As의 순으로 보고된 바 있다.

반면 Zn, Mn, Cd의 경우는 2회차보다 3회차가 증가하는 데도 불구하고 독성은 똑같이 0.4 TU로 측정 되었다. 이것은 앞서 언급[9] 되었듯이 Zn의 경우 연수(44±4 mg $CaCO_3$/L)에서는 *Daphnia magna*의 48시간 LC_{50}이 0.3 mg/L, 경수(150±10 mg $CaCO_3$/L)에서는 1.29 mg/L로 4배 이상 높아지는 현상으로 설명되어질 수 있다. 3회차의 경도는 2회차와 비교했을때 Table 16과 같이 2배정도 높게 측정 되었다. Mn의 경우[10]도 마찬가지로 경도가 100 mg $CaCO_3$/L에서 250 mg $CaCO_3$/L로 증가할 때 48시간 LC_{50}은 28.7mg/L에서 76.3 mg/L로 증가한다는 보고가 있다.

중금속류는 수중생물에 흡수되면 생물체로부터 오염물질의 먹이 연쇄를 통해 고차 소비자로 이동하면서 생물체내에 농축되고 노출시간이 길어짐에 따라 독성이 증가하므로 이에 대한 대책 마련이 필요한 것으로 나타났다.

3.6. 물벼룩 급성독성과 이화학적 분석결과와의 상관관계

각 채취지점의 물벼룩 급성독성값과 이화학적 분석결과의 상관관계를 Table 17에 나타내었다. 반월 2지점에서의 독성값은(95% 신뢰수준에서) BOD와 Zn에 0.974와 0.980으로 높은 양의 상관관계를 나타내었다. 반월 3지점은(95% 신뢰수준에서) T-N과 0.973의 양의 상관관계, 금곡천은(99% 신뢰수준에서) Zn과 -0.998의 음의 상관관계, 그리고 삼막천은 상관관계를 나타내는 이화학적 분석항목이 없었다. 전체적으로 보면 급성독성값은 99% 신뢰수준으로 SS와 0.630의 양의 상관관계, Cu와 0.661로 양의 상관관계를 나타내었으며, COD와는 95% 신뢰수준으로 0.617의 양의 상관관계를 나타내었다.

과거의 조사사례를[11] 볼때 생태독성값과 COD, BOD는 상관관계가 없었던 경우가 많았고, 또한 특정한 오염물질의 농도값 및 중금속이나 유기독성물질과 같은 유해물질의 잔류량과도 특정한 상관관계가 관찰되지 않는 경우가 많았으며, 화합물의 종류 및 형태에 따라 다른 결과를 보이기 때문에 조사지점마다 이화학항목과 생태독성값의 상관관계 항목이 다르게 나타난 것으로 보인다.

Table 17. Statistical correlation analysis between acute toxicity and physicochemical properties

		pH	DO (mg/L)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	SS (mg/L)	EC (㎲/㎝)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
Banueol 2	r	0.799	-0.819	0.974*	-0.062	0.899	-0.555	-0.825	-0.162
Banueol 3	r	-0.769	0.910	-0.440	-0.046	0.501	0.745	0.973*	0.943
Gumgog chun	r	-0.404	0.908	-0.707	-0.441	0.006	-0.686	-0.452	0.127
Sammak chun	r	-0.787	-0.249	0.042	0.683	0.324	0.410	-0.586	-0.235
Total	r	0.148	-0.403	-0.008	0.192	0.630**	-0.131	-0.047	0.265
		Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	F (mg/L)	Al (mg/L)	
Banueol 2	r	0.114	0.291	0.980*	0.720	-0.638	0.915	-	
Banueol 3	r	0.839	0.944	0.605	0.893	0.404	0.133	-	
Gumgog chun	r	0.109	0.125	-0.998**	0.083	0.115	0.063	-	
Sammak chun	r	0.189	0.910	0.858	0.842	0.225	0.596	0.418	
Total	r	0.661**	-0.156	0.251	0.617*	0.049	0.005	-	

* : Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed)

** : Correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed)

4. 결론

경기도내 공단배수측정망 3개 지점과 공단배수가 유입된 하천 2개 지점, 석산부지에서 유출된 지하수가 합류되는 하천 1개 지점의 물벼룩 급성독성시험을 수행한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 반월공단 2지점은 Cu와 Zn이 각 0.824~4.330 mg/L, 2.107~4.081 mg/L로 높게 검출되었고, 물벼룩 급성독성시험 결과 5.5~22.7 TU로 많은 독성 물질이 존재하는 것으로 조사 되었다

2. 반월공단 3지점은 BOD 10.2~1,294.0 mg/L로 반월 2지점보다 유기물이 약 3.5배 높게 나타났으나 독성은 0~2.8 TU로 낮게 나타난 것으로 보아 유기물보다 중금속이 더 영향을 미칠 수 있음을 추측할 수 있다.

3. 반월 4지점은 하수종말처리장으로 방류수 수질기준을 만족하는 낮은 유기물 및 영양염류의 농도 와 생태독성 0 TU로 안정적으로 처리되고 있었다.

4. 금곡천의 생태독성값은 1, 3회차에 각 1.7, 0.7 TU로 독성이 나타났고 나머지 두 회차에서는 독성이 없었다. 이화학적 분석결과에서 별 특이점을 발견할 수 없는 것으로 보아 2회에 걸친 하천의 독성은 미지의 화학물질이 포함되어 있었거나, 오염물질의 상호작용을 통해 독성을 나타낸 것으로 의심된다.

5. 장안천은 유기물 및 영양염류, 중금속 등의 농도가 비교적 낮은 수준으로 측정 되었고 물벼룩에 대한 24시간 급성독성은 전혀 없는 것으로 볼때 상류에 유입되는 공단폐수는 입주업체에서 1차 처리 후 하수종말처리장으로 유입되어 재처리되는데 이 과정에서 유기물질 및 화학물질 등이 효과적으로 처리되는 것으로 보인다.

6. 삼막천은 BOD 0.4~1.0 mg/L, T-N 0.526~3.280 mg/L, T-P 0.002~0.011 mg/L로 유기물 및 영양염류가 거의 없는 계곡수의 특징을 나타났으나 물벼룩에 대한 급성독성이 0.5, 0.4, 0.4 TU로 약간씩 존재하다가 4회차의 경우에는 1.4 TU로 높게 측정되었다. 중금속은 미국의 수서생물보호를 위한 급성기준과 비교할때 Zn(0.12

mg/L)은 8~84배, Al(0.75 mg/L)은 기준의 최고 11배, Cd(0.002 mg/L)은 1.5~16배 초과로 나타났으며, 중금속 농도의 변화가 심한것은 강우기 및 갈수기의 계곡과 석산부지 지하수의 수두차이에 의한 용출로 인한 것으로 추측된다.

7. 물벼룩 급성독성값과 이화학적 분석결과의 상관관계는 99% 신뢰수준으로 SS와 0.630, Cu 와 0.661의 양의 상관관계를 나타내었다.

참고문헌

1. 윤나나 등 6인 (2009), 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용한 부산시 도심하천 및 수로의 독성평가, 부산시보건환경연구원보, pp. 137~150.
2. 환경부(2010), 생태독성관리제도(행정기관용 참고서), pp. 27~37.
3. 권상우외 1인(2001), 엔트로피 방법을 이용한 수질측정망평가, 대한환경공학회지 **27** (5), pp. 501~509.
4. 경기도 (2010), 2009년 경기환경백서, p. 498.
5. 환경부 (2010), 2010수질측정망 운영계획, pp. 6~11.
6. 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.
7. 김태영외 7인(2010), 공단배수 수질특성에 관한 연구, 경기도보건환경연구원보, pp. 137~152.
8. 정재원외 3인(2001), 물벼룩(*Daphnia magna*)에 대한 중금속의 급성 및 만성독성, 한국환경과학회지 제10권(제4호), pp. 293~298.
9. Yim, J. H., Kim, K. W., Kim, S. D.,(2006), Effect of hardness on acute toxicity of metal mixtures using *Daphnia magna*: Prediction of acid mine drainage toxicity, Journal of Hazardous Meterials **B138**, pp. 16~21.
10. Reimer, P. S. (1989), Environmental effects of manganese and proposed freshwater guidelines to protect aquatic life in British Columbia. Master of Science. Department of Chemical & Bio-Resource Engineering, University of British Columbia, Vancouver, Canada.
11. 환경부(2008), 폐수종말처리시설 생태독성 배출실태 파악 및 독성원인 탐색, pp. 33~34.

분사배출 고도 응집 · 생물여과 공정을 이용한 하수처리수 중의 T-P 및 NOM 제거

장영호 · 임흥빈 · 황찬원 · 김미정 · 신형순 · 강동한

수질화학팀

Removal of Phosphorus and NOM in Wastewater Effluent Using Ejector · BAF Process System

Young-Ho Jang, Heung-Bin Im, Chan-Won Hwang, Mi-Jung-Kim, Hyung-Soon Shin, andDong-Han Kang

Water Chemistry Team

Abstract : While the existing sewage treatment facilities are mainly being operated by biological processes, winter-time efficiency improvement and additional phosphorus treatment equipment using chemicals have been required to follow the effluent criteria of TP(0.2, 0.3 and 0.5 mg/L for the zone of Ⅰ, Ⅱ and Ⅲ respectively) and BOD(5.0 mg/L) which will be intensified from 2012 in Republic of korea. We made a investigation into actual condition of biological treatment process and calculated the optimal chemical input amount by jar test of supernatant of secondary sedimentation tank to evaluate the process improvement for the intensified criteria. Ejector · BAF system for removing TP, BOD, NH_3-N of sewage effluent was suggested. The concentration of TP from biological process is 0.3-0.8 mg/L, and the input amount of optimal chemical coagulant was above Al/P ratio of 3(1.9 mg/L as Al) to meet the criteria of TP for secondary treatment effluent. From the results of this experiment, the best Al/P ratio for Ejector · BAF system was about Al/P ratio of 1, and LV of BAF process for intensified criteria of BOD and TP was above 0.502m/hr.

Key Word : Ejector, BAF, DOC, LV, NOM

요약 : 기존 하수처리시설은 생물학적인 제거 공정으로 운전되고 있으나, 2012년부터 강화되는 TP 방류기준(Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ 지역 각각 0.2, 0.3 및 0.5 mg/L) 및 BOD 방류기준(5.0 mg/L)을 준수하기 위해서는 기존 시설의 동절기 효율향상 방안과 화학물질을 이용한 추가적인 인 처리시설을 적용할 필요성이 대두되었다. 강화된 방류기준에 대해 현실적인 공정개선 방안을 제시하고자 기존 운영 중인 생물학적 처리공정에 대한 운영 실태를 조사하였고, 2차 침전조의 상등액을 대상으로 Jar 테스트를 통해 최적의 약품 투입량을 산정하였다. 또한 하수처리수 내에 포함되어 있는 TP, BOD, NH_3-N 등을 제거하기 위해 분사배출 고도혼화 · 생물여과 공정을 이용하여 강화되는 방류기준에 대응할 수 있는 방안을 제시하고자 하였다. 생물학적인 공정으로 얻을 수 있는 TP 농도는 0.3-0.8 mg/L 수준이며, 2차 처리수를 대상으로 TP 방류기준을 준수하기 위한 기존 혼화방식의 최적 응집제 투입량은 Al/P비 3(1.9 mg/L as Al) 이상이었으나 분사배출 고도혼화 공정의 최적 Al/P비는 1 범위이며, 이때 BOD 및 TP를 강화되는 방류기준 이하로 생산하기 위한 BAF공정의 선속도(LV)는 0.502m/hr 이상인 것으로 조사되었다.

주제어 : 분사배출, 생물여과, 용존 난분해성 유기물질, 선속도, 자연계 유기물질

---

1. 서 론

하천 등 공공수역에서의 유기물질 증가는 생활하수・산업폐수・가축분뇨 등 점오염원과 산림・농경지・도시 등의 비점오염원이 오염물질 유입의 주원인이지만, 조류 및 수생식물이 생산되는 수계 내 자체 생산 유기물질량이 전체 유기물질 부하량의 약 25-30%로 추정되고 있다(5).

우리나라는 하천 등 공공수역의 수질개선을 위하여 하수처리장 등의 환경기초시설을 지속적으로 확충하였고, 1990년대 중반이후부터 영양염류(질소, 인)를 제거할 수 있는 생물학적 고도처리 공정을 도입하였다. 그러나 이러한 노력에도 불구하고 우리의 호소는 TP의 농도에서 부영양화에 해당되며, 또한 OECD의 영양단계 및 단계별 목표수질 설정현황에서 부영양(0.1-0.035 mg/L)단계에 속하고(4), 수온 상승 등 환경조건의 변화에 의해 조류 및 수생식물의 이상 성장으로 2차 오염이 가속화되고 있다.

공공수역 내에서 조류 및 수생식물의 성장의 제한요인으로 인식되고 있는 TP 농도를 낮추기 위해 2단계 수질오염총량관리의 대상물질로 TP가 추가되었고, 2012년부터 하수처리장의 방류기준이 2.0 mg/L(동절기 8.0 mg/L)에서 지역구분(Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ지역)에 따라 각각 0.2, 0.3 및 0.5 mg/L로 강화된다.

강화된 TP 방류기준을 준수하기 위해서는 생물학적 공정만으로 달성하는데 한계가 있어 기존 생물학적 고도처리 공정의 효율적 운영과 더불어 물리・화학적 처리의 복합적인 처리방식이 제안되고 있다.

인은 생물학적 공정에서는 미생물에 흡수되어 침전물(잉여슬러지)의 형태로 제거되며 인 축적미생물(PAOs, phosphorus accumulation organisms) 등 전통적인 생물반응조와 후속되는 침전지에서 달성할 수 있는 TP 방류농도는 0.5-1.0 mg/L 범위로 보고되었으며(7), 2차 침전지 이후의 3차 처리시설 즉, 응집반응 후 고액분리 공정(침전, 여과, 부상 등)의 성능에 따라 0.1 mg/L의 낮은 초저 수준의 방류농도를 달성할 수 있는 것으로 보고되고 있다(8). 그러므로 매우 낮은 초저 수준의 TP 방류수준을 달성하기 위해서는 생물학적 고도처리 공정의 효율적 운영과 함께 물리・화학적인 TP 처리 공정의 추가설치가 요구된다. 또한, 응집제 주입공정은 기존 처리시설에 간단한 추가설비로 가능하며 활성슬러지에 직접 투입하는 것보다 2차 침전수에 투입하는 경우가 응집제 투입량을 1/3-1/12 수준으로 절감할 수 있으며 유입수질 변동에 능동적으로 대처할 수 있는 것으로 보고되고 있다(2).

본 연구에서는 2012년부터 강화되는 하수처리 방류기준을 만족하기 위하여 하수처리수 내에 포함되어 있는 생분해 가능한 물질(BOD, NH_3-N 등), 난분해성 물질과 TP를 분사배출 고도혼화 공정(Ejector advanced coagulation process, 이하 Ejector 공정) 과 생물여과 공정(Biological Aerated Filter process, 이하 BAF 공정)이 결합된 생물・화학공정에서 대상물질의 제거효율을 pilot 규모의 실험을 통해 고찰하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 폐수의 성상

본 연구에 사용된 원수는 Y 하수처리장의 2차 침전지를 거친 방류수를 사용하였으며, 연구기간 동안 방류수의 평균 수질은 Table 1과 같이 조사되었다.

Table 1. Characteristics of wastewater treated at Y wastewater treatment plant

Items	Conc. (mg/L)
pH	6.9
BOD	9.8
SS	6.5
T-N	16.931
NH_3-N	6.321
T-P	0.853
DOC	7.275
$UV_{254}(cm^{-1})$	0.151
SUVA($L \cdot cm^{-1}$/mgC)	2.1
Color(degree)	25.5
Alkalinity	119.5

Y 하수처리장에 적용된 수 처리 공정은 탈질조와 질산화조가 공간적 분리 없이 점감식 포기방식으로 운영되는 B3(Bio-Best Bacillus system) 공정이다. B3 공정은 재래식 A^2/O공정에 비해 질소 제거효율이 낮고, 외부 환경조건에 따라 방류수 내에 NH_3-N가 1.5-6.5 mg/L 잔존하고 있으므로 N-BOD(Nitrogenous BOD)로 인해 3차 처리로 여과기(MDF)가 가동됨에도 불구하고 방류수의 BOD 농도가 매우 불안정한 것으로 조사되었다.

SUVA(UV_{254}/DOC) 값으로 방류수의 생분해도를 간접적으로 추정할 수 있으며, 그 값이 4 L · cm^{-1}/mgC 이상이면 주로 휴믹물질을 포함하고 낮은 SUVA 값과 비교하여 상대적으로 소수성 · 방향족 · 고분자량을 가지며, 3 L · cm^{-1}/mgC 이하인 경우에는 비휴믹물질을 포함하고 높은 SUVA 값과 비교하여 상대적으로 친수성, 비방향족 · 저분자량의 물질들이 많고 미생물분해가 용이하여 생분해 가능성이 큰 것으로 보고되고 있다(9).

Y 하수처리장 방류수의 SUVA 값은 2.1 L · cm^{-1}/mgC으로 방류수 내에는 비휘발물질을 포함한 친수성, 비방향족, 저분자량 물질들로 구성되어 생분해 가능성이 매우 큰 것으로 추정된다.

2.2 하수처리 공법별 물리화학적 특성조사

2012년부터 지역별(Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ 지역)로 차등적용 예정인 TP 방류기준과 BOD 기준(동절기 포함 5.0 mg/L이하) 강화에 대한 기존 생물학적 고도처리 공정의 TP, BOD 제거 성능을 파악하고자 하수처리 공법별(A^2/O 공법, 산발효조 투입 간헐포기 공법, MBR 공법)로 2010년 1년 동안 운영한 자료를 수집하고, 월 평균값으로 총인의 유입 및 유출 성능을 평가하였다. 또한, 연구기간 동안 각 공정별로 방류수 중의 TP 농도와 Soluble P 농도를 각각 조사하여 기존 운영 중인 생물학적 고도처리 공정의 TP 제거 성능을 정밀 분석하였다.

2.3 Pilot Plant 구성 및 운영

2.3.1. Jar 테스트(Test)

방류수에 대한 응집실험은 Jar tester를 이용하였으며, 응집실험에서의 응집제 주입농도는 Al과 P의 몰비로 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1(Al mol : P mol)로 각각 주입하여 실험을 하였다.

응집실험에 사용된 Jar tester는 Phipps & Bird 사 것으로 paddle의 크기는 2.5 W × 7.5 L cm이며 교반속도를 조절할 수 있는 장치이다. 사용된 Jar는 2 L의 사각형 Jar를 사용하였으며, 교반속도는 급속혼화 250 rpm(평균 속도 경사, G = 550 sec^{-1})과 완속혼화 30 rpm(평균 속도 경사, G = 22 sec^{-1})이었으며 교반 후 침전시간은 1hr으로 하였다. 침전 후 수면아래 10 cm 지점의 채수구를 통하여 채수한 다음 TP 등을 분석하였다.

2.3.2. Ejector · BAF Pilot Plant

본 연구에 사용된 pilot plant는 5.0 m^3/day 유량으로 운전되었으며, 반응기의 구성은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 Ejector 공정과 BAF 공정을 연속적으로 배치하였다. 하수처리장 방류수를 수중펌프를 이용하여 Ejector 공정으로 정량(5.0 m^3/day)이송하였으며, 급속 혼화 후 정량펌프를 이용하여 BAF 공정(상향류 방식)으로 이송하였다. 접촉여재 폐쇄로 인해 수두손실이 0.5 m 이상 증가하면 BAF 공정 처리수를 하향류로 공급하여 압축공기와 역세척을 실시하였다. Ejector 공정은 반응조(L 500 × W 500 × He 500) 안에 원기둥(Φ 100 × H 400) 형태의 내통 속에 고속(1,720 rpm)으로 회전할 수 있는 Impeller가 장착되어 있다. Ejector가 작동되면 내통에는 공동현상(Cavitation)이 발생되어 (-)압이 발생하게 되어 외부의 공기가 자연스럽게 유입하게 되며 이때 고도혼화가 가능한 높은 속도경사(G=1,300 sec^{-})가 발생된다. Ejector 혼화 방식은 매우 높은 수준의 속도경사를 안정적으로 유지할 수 있어 혼화효율을 향상시켜 약품 투입량을 절감할 수 있으며, 오존과 공기를 동시에 반응기 내부로 자연적으로 공급할 수 있어 고도산화공정(Advanced oxidation process)으로 적용할 수 있을 것으로 기대된다. BAF 공정은 Ejector 공정에서 생산된 응집침전물, 미처리 산화물질(BOD, NH_3-N 등)을 여과와 생물학적 안정화를 위해 설치하였으며 유입부/생물여과조/방류부 그리고 역세시설로 구성하였다.

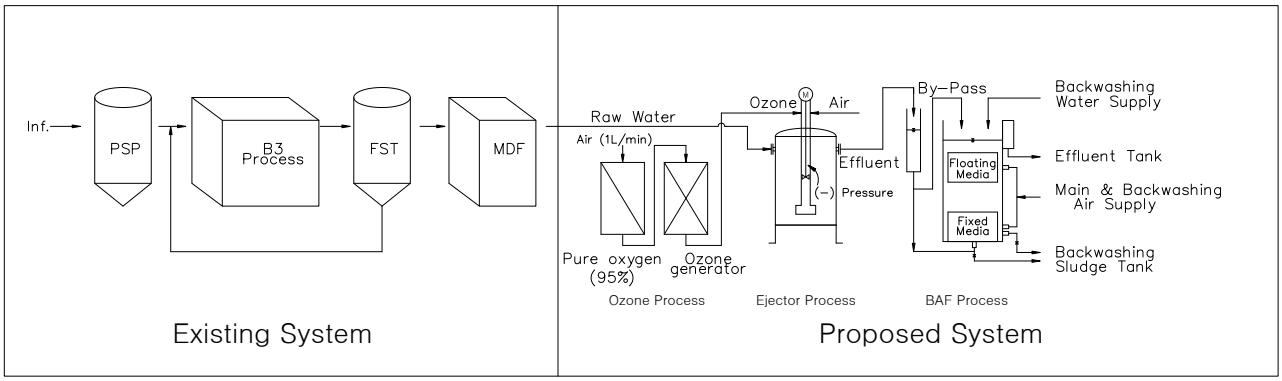


Fig. 1 Schematic diagram of Ejector/BAF system

Ejector 공정에서 산소가 충분히 공급되기 때문에 별도의 산소 공급 장치는 설치하지 않았으며 공기역세를 위한 compressor를 설치하였다.

생물여과기 내 접촉여재의 안정성 제고를 위해 점토 성형 재질의 하부여재(충진 깊이 = 50 cm)를 설치하였으며, 부유식 상부 접촉여재(충진 깊이 = 100 cm)가 유실되지 않도록 microstrainer(1.0 mm 이하)를 설치하였다.

BAF 공정 pilot 반응기(ϕ 350 mm × H 1,500 mm)는 아크릴 재질로 견고하게 설치하였으며 장치의 재원은 Table 2와 같다.

Table 2. Characteristics of BAF process

Item		Capacity
Liner Velocity		1.56-2.25 m/hr
Media size	upper part	2.0 - 4.0 mm
	lower part	5.0 - 10 mm
Media surface		1,250 m^2/m^3
Specific gravity		0.02-0.06 g/cm^3

BAF 공정은 Ejector 공정에서 증가된 친수성 성분의 유기물질과 미처리 NH_3-N의 산화와 생성된 침전물을 억류할 목적으로 설치하였으며, 생물여과기의 구조는 하부 media(ϕ 0.5-1.0 cm, expanded clay) 층과 상부 media(ϕ 2.0-4.0 mm, expended PP) 층으로 구성되었다.

Pilot 반응기의 운영은 up-flow 방식으로 운영하였고 역세척을 용이하게 하기위해 처리수조에서 가압 pump를 이용하여 down flow방식으로 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 하수처리시설의 장기간 성능(12개월)

하수처리 공정 중의 TP는 미생물에 섭취되어 침전물(잉여슬러지)로 제거되므로 단위공정의 구성과 배치 및 원수의 특성(C/P비, C/N비) 그리고 혐기조에서의 유기물질 경합 완화 등 운영인자에 따라 제거효율이 다라진다. 인 제거 효율 향상을 위해 인 축적미생물(PAOs, Phosphorus Accumulation Organisms)의 활성도를 높일 수 있는 유지관리와 혐기조에서 탈질 반응과 인 방출반응에서 유기물질의 경합을 완화할 수 있는 운전방법이 요구된다. 국내에서 운영 중인 하수처리장의 생물학적 고도처리 공정의 인 제거 효율을 조사하고자 대용량(10,000 m^3/day이상) 하수처리 공정에 보편적으로 적용되고 있는 A^2/O 공정, 산발효조를 통한 탄소원 공급 간헐포기 공정, MBR(membrane bio reactor)으로 구분하여 연간(2010) 월평균 TP 및 BOD의 유입 및 유출수질을 조사하고 자료를 분석하였다. 연간 월평균 수질 데이터를 수집하여 1년 동안 TP 및 BOD 처리시설 성능의 안정성을 평가하였고, 동절기(12월-3월) 수온전하로 인해 발생하는 질산화 효율저하 및 슬러지 침전성 저하 등으로 발생하는 TP 및 BOD의 처리실태를 면밀히 검토하였다. 조사대상 A 하수처리장은 혐기, 탈질, 호기 공정을 공간적으로 분리한 A^2/O 공정으로 운영되고 있으며, B 하수처리장은 1차

침전지에서 발생한 생슬러지를 발효(2.3 day)시킨 후 상등액을 생물반응조로 유입하는 간헐포기 공정으로 운영된다. 그리고 C 하수처리장은 생물반응조 내부에 분리막을 설치하여 운영하는 MBR 공정으로 운영되고 있다. 전체 조사 대상 시설의 월평균 총인 유입농도는 0.5-7.0 mg/L 범위이며 평균 4.2 mg/L이었다. 월평균 총인 방류농도는 0.11-1.37 mg/L 범위로 평균 제거효율은 78.8 %로 우수하였으나, 생물학적 처리공정의 TP 제거 한계성으로 인해 강화되는 TP의 방류기준을 준수하기 위해 별도의 처리성능 강화가 요구된다. 한편, 이들 공정에서 각각 평균농도와 상위 95 %에 해당하는 농도의 비 즉, 변동계수(VF, variability factor)를 계산하여 방류수질의 월별 변동폭과 장기적인 처리의 안정성을 비교하였다.

생물학적 처리와 여과공정이 포함된 A, C 공정은 변동계수가 1.04-1.05 범위인 반면, 3 공정의 경우 여과설비 등이 없어 변동계수가 1.25로 상대적으로 높았다(Table 3). 따라서 계절별 원수수질, 적용 공정의 성능 및 기타 외부환경, 운영인자를 고려한 시설의 최적 운전관리가 필요한 것으로 판단된다.

Table 3. Phosphorus performance of wastewater treatment in a long time(12 months)

Items	Area	Min.	Max.	Ave.	STD	VF	95th
A process	I	0.187	1.169	0.485	0.198	1.04	0.505
B process	Ⅲ	0.113	1.324	0.419	0.231	1.25	0.523
C process	I	0.683	1.373	0.959	0.291	1.03	0.989

생물학적 처리 공정은 계절변화로 인한 수온변화에 매우 민감하여 Table 4에 나타난 바와 같이 동절기에는 기타 기간에 비해 TP와 BOD 성능 저하가 발생되었다.

Table 4. TP, BOD, SS performance of wastewater treatment in a long time (12 months)

Items	T-P		BOD	
	Winter	The rest	Winter	The rest
A process	0.501	0.453	9.5	4.4
B process	0.496	0.311	8.8	4.9
C process	0.785	1.008	0.6	0.5

TP의 경우 화학적인 처리를 병행하면 방류기준을 준수할 수 있으나, BOD의 경우 질산화효율 저하로 인해 N-BOD에 기인하기 때문에 강화되는 BOD 방류기준을 준수하기 위해 생물학적 처리에 대한 근본적인 대책 마련이 시급한 것으로 판단된다. 하수처리수 중 TP는 생물학적 처리로 미처리된 부분과 침전되지 않는 미세 floc으로 구분된다. 연구기간(2011.2-6) 동안 하수처리 공법별로 최종방류수의 TP 농도에 대한 Soluble P 농도의 비율은 63.0-97.9 % 범위로 평균 0.4-0.8 mg/L로 조사되었다(Table 5). 따라서 하수처리장 방류기준 강화에 능동적으로 대응하기 위해서는 외부환경 변화에 의해 변동되는 방류수질(TP, BOD 등)을 안정화 할 수 있는 기존 생물학적 처리공정에 대한 최적의 운영관리가 우선적으로 필요하며, 더불어 비용・효과적인 3차 처리시설(화학적인 응집 및 흡착 또는 여과) 설치가 필요할 것으로 판단된다.

Table 5. Phosphorus performance of wastewater treatment

Items	T-P of sludge(%)	C/P ratio	T-P (mg/L)	Soluble P (mg/L)
A process	1.6	38.9	0.567	0.501
B process	3.1	44.4	0.403	0.254
C process	1.5	28.2	0.812	0.795

3.2 Jar 테스트 결과

2차 침전지 상등액 채취수(TP 0.638 mg/L)에 응집제(PAC, Poly Aluminum Chloride)를 여러 단계(Al/P비, 1-6)로 조절하여 주입하고 인 제거 성능을 관찰하였다(Table 6). 일반적으로 PAC는 낮은 pH의 조건에서는 Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$와 같은 monomer의 형태가 많이 존재하는 것으로 알려져 있어 응집효과가 낮으며, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 등의 폴리머 형태가 pH 7인 중성 부근에서 많이 존재하여 응집효과가 높다고 보고되었다. 또한 Soluble-P의 경우 pH의 영향이 크며 입자성 인의 경우 pH의 영향이 적다고 보고하였다(6). 그러므로 일반적으로 pH 변동에 PAC가 영향을 적게 받아 현장에 많이 사용되고 있다. PAC를 실험조건에 따라 주

입한 결과 TP 농도 0.2 mg/L 이하의 수질을 달성하기 위한 주입농도는 Al/P비 3(1.9 mg/L as Al) 수준으로 조사되었으며 이때, Alkalinity 소모율과 DOC 제거효율은 각각 15.0%, 16.9% 수준으로 조사되었다. 이는 박혜영 등의 연구결과(Al = 6-9 mg/L, Alkalinity 27.8%) 보다 PAC 투입량은 1/3-1/4 낮은 수준의 주입 농도로 평가된다(2).

Table 6. Phosphorus removal rate shift of Al/P rate change (unit : mg/L)

Items	DOC	pH	Alkalinity	T-P
Influent	7.022	7.2	130.0	0.638
Al/P=1	6.664	7.2	124.5	0.528
Al/P=2	6.272	7.1	119.5	0.396
Al/P=3	5.831	6.9	113.0	0.182
Al/P=4	5.497	6.8	107.0	0.104
Al/P=5	5.275	6.8	99.5	0.062
Al/P=6	5.258	6.7	92.0	0.023

2차 침전지 상등액에 응집제를 투입하여 인 제거 공정을 적용하는 경우 활성슬러지 내 직접 투입 공정 보다 TP 농도 및 SS 농도가 각각 1.0 mg/L, 5 mg/L 내외로 낮기 때문에 응집제 요구량이 1/3-1/12 수준으로 낮은 것으로 보고되고 있다(2). 응집제 주입량에 따른 유기물질(DOC), TP의 변화율(dC/dA)은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 Al/P(2-3) 부근에서 변화율이 0.114-0.233 dC/dA범위로 가장 크게 나타났으며 Al/P비 3이상에서는 완만한 수준을 보여주고 있다.

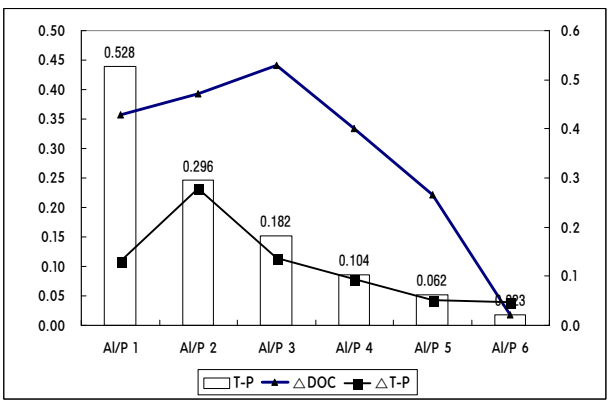


Fig. 2. Characteristics of Phosphorus removal by Al/P ratios shift

따라서 응집제 투입 효과측면에서 TP의 방류기준(0.2 mg/L)을 준수하기 위한 최적의 응집제 주입량은 Al/P비 3인 것으로 조사되었다.

3.3 Ejector · BAF 공정의 운전특성

2012년 강화되는 공공하수처리서설의 방류기준이 TP는 지역(Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ)에 따라 각각 0.2, 0.3 및 0.5 mg/L, BOD는 동절기 및 지역구분 없이 5.0 mg/L로 설정됨에 따라 본 연구에서는 방류수중 TP 관리의 안정성, 경제성 등을 고려함은 물론, 하수처리 방류수에 대해 생태적으로 안전하고 건전한 물 관리 방안으로써 Ejector · BAF 공정을 제안하였으며, 제안 공정에 대한 pilot 반응기 운영을 통해 얻어진 연구결과는 다음과 같다.

3.3.1 BOD · 색도 제거효율

본 연구에 TP의 화학적인 응집공정에 적용한 Ejector 공정은 속도경사(G)를 1,300 sec^{-1} 수준에서 운전하고, 혼화반응조 내통의 impeller 교반지역에 (-)압이 조성되므로 별도의 공정 없이 오존 등 산화제와 공기를 주입할 수 있다. Pilot 반응기 운전조건을 Al/P비 1로 장기간(2011.2-6) 운전한 결과 Fig. 3에 나타난 바와 같이 BOD 농도는 1.3 mg/L로 안정적인 수준으로 처리되었다.

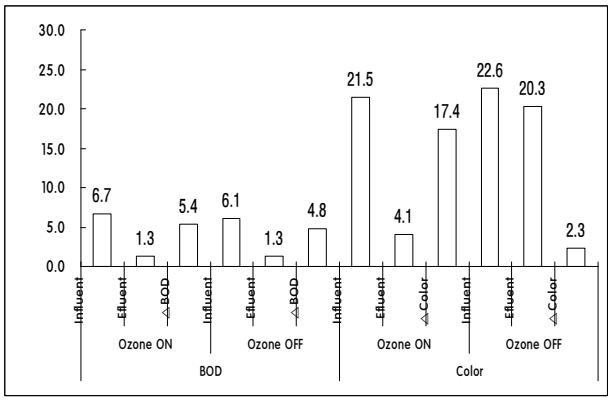


Fig. 3. BOD/Color removal characteristics of Ejector · BAF process

Ejector 공정에 오존을 추가로 투입(1.58 g/hr)한 결과 방류수질이 BOD 1.3 mg/L, 색도 4.1도

로 안정화 되었으며 이러한 방류수질은 “하수처리수재이용 가이드북”에서 요구하는 최고 수준인 인체 접촉 친수용수 기준(색도 5도 이하, BOD 3.0 mg/L 이하)을 충분히 만족시키는 것으로 조사되었다(3). Ejector 공정에 오존을 투입하여 고도산화 반응을 유도한 결과 Fig. 3에 나타난 바와 같이 BOD의 제거효율이 78.5 %에서 80.5 %로 향상되었으며, 색도의 경우 10.1 %에서 80.9 %로 크게 개선된 것을 알 수 있다.

3.3.2. 난분해성물질 제거효율

수중의 용존 유기물과 오존의 반응은 유기물에서의 생분해도를 증가시키는데 이는 오존이 큰 분자량의 유기물을 작은 분자량의 유기물로 파괴시킴으로써 생분해도가 증가하게 되며, 또한 오존처리는 수중에서 hydroxyl, carbonyl 형성으로 인해 용존 유기물질의 친수성화와 극성을 증가시키며, 이중결합과 방향성을 감소시킨다고 알려져 있다(Urfer *et al.*, 1997). 본 연구에서 제안한 Ejector 공정은 응집제와 산화제(오존)의 혼화반응을 수행하고 아울러, 생물반응조에 필요한 용존산소를 별도의 기계장치 없이 공급하는 역할을 수행하는 것이다. Pilot 반응기 운전조건을 Al/P비 1, 오존(1.58 g/hr)으로 운전한 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 DOC 농도는 6.315 mg/L에서 4.203 mg/L로 안정화 되었으며, 오존 투입으로 DOC 제거효율이 1.6% 개선 것으로 조사되었다.

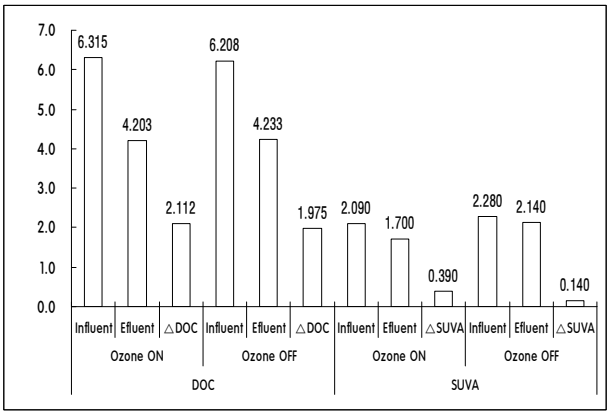


Fig. 4. Characteristics of NOMs removal of Ejector · BAF process

한편, Ejector 공정에 오존을 추가로 투입한 후 DOC 제거는 미미하였으나, SUVA값이 0.25(L · cm^{-1}/mgC) 정도 개선되어 난분해성물질의 제거 및 소수성 물질의 친수성물질로 전환 그리고 입자성물질의 저분자화 즉, 생분해도가 개선된 것으로 평가할 수 있다.

3.3.3 T-P 제거효율

가. Al/P비에 따른 T-P 제거 효율

앞절(3.2)에서 생물반응 후 2차침전지 상등수에 포함된 1.0 mg/L 내외의 저 농도 TP를 기존 혼화공정(G = 550 sec^{-1})으로 실험한 결과 최적의 Al/P비는 3(1.9 mg/L as Al)로 조사되었다.

Jar 테스트 운영결과를 토대로 Ejector · BAF pilot 반응기를 장기간 연속 운영한 결과 Fig. 5에 나타난 바와 같이 약품 투여 없이 생물학적 산화 및 물리적 여과 공정으로 19.7%의 TP 제거효율을 얻을 수 있었다. 그리고 Jar 테스트의 1/3 수준인 Al/P비 1의 운전조건에서 가장 안정된 인 제거 효율(88.1%)을 얻을 수 있었고, 향후 강화되는 하수처리시설 방류기준(I 지역, 0.2 mg/L)에 안정된 수준 인 0.115 mg/L로 방류되는 것으로 조사되었다.

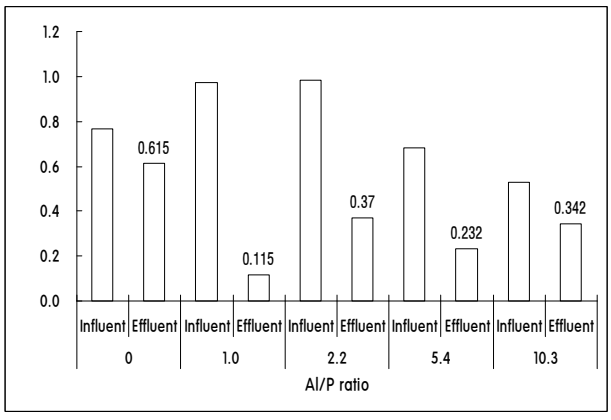


Fig. 5. Characteristics of Phosphorus removal of Ejector · BAF process

이와 같은 실험결과는 Ejector 공정의 속도경사(G = 1,3000 sec^{-1})가 재래식 혼화공정(G = 550 sec^{-1})보다 2.4배 이상 크기 때문에 순간 혼화 즉, 고도

혼화(Advanced coagulation) 반응이 가능하기 때문에 응집제 투입량을 재래식 혼화공정 보다 1/3 이하 수준으로 절감할 수 있는 것으로 판단된다.

Ejector · BAF pilot 반응기의 방류수 중의 TP 농도를 Al/P비 반응조건에 따라 TP와 Soluble P로 구분하여 조사한 결과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 방류수 중의 TP 농도는 응집제 투입량이 증가함에도 불구하고 방류수의 TP 농도는 오히려 증가하는 것으로 조사되었고, 반면에 Soluble P의 경우에는 Al/P비 변화에 관계없이 0.05 mg/L이하의 매우 낮은 농도로 방류되는 것으로 조사되었다.

이러한 연구결과의 원인은 Ejector 공정에서 생성된 탁질이 BAF(LV, 0.444 m/hr) 공정에서 유출되기 때문이다. 따라서 인 제거 공정에서의 BAF 공정은 생물학적 처리의 안정화 기능과 생성된 탁질을 억류할 수 있는 기능이 매우 중요한 요소임을 알 수 있었다.

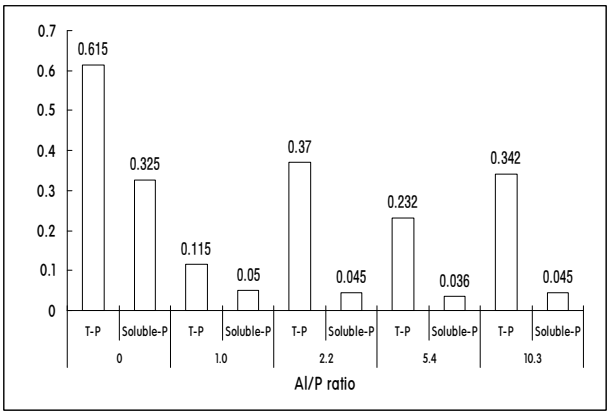


Fig. 6. Phosphorus removal shift of Ejector · BAF process by Al/P ratio shift

나. 방류수 중 SS에 의한 T-P 제거 영향

Ejector · BAF pilot 반응기의 방류수 중 부유물질은 BAF 공정에서 탈리된 bio-film과 응집반응으로 생성된 미세한 침전물이 BAF 공정으로부터 유출된 탁질로 구성되어 있다. 이러한 탁질 내에는 TP 성분이 포함되어 있으므로 Fig. 7에 나타난 바와 같이 부유물질(TP = 0.0784 SS - 0.0837, R^2 = 0.9451)에 의해 방류수내 TP 농도가 영향을 받을 수 있다. 그러므로 강화되는 TP의 방류기준(0.2 mg/L)를 안정적으로 준수하기 위해 적절한 응집제의 투입량 조절(Al/P비 1이상)과 더불어 부유물질 농도를 8.0 mg/L 이하로 관리할 수 있는 BAF 공정의 설계와 유지관리 방법이 필요하다.

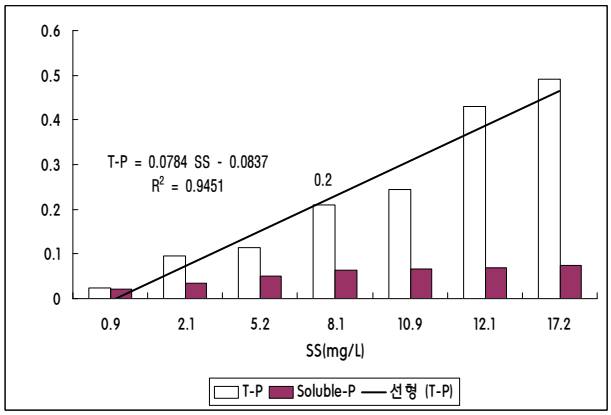


Fig. 7. SS/TP of Ejector · BAF process

부유물질에 의한 방류수 내 TP 농도의 영향을 확인하고자 응집제(PAC) 투입량을 Al/P=1 범위를 유지하고, BAF 공정의 선속도(LV, line velocity)를 2.25, 1.97 및 1.56 m/hr로 변화시키면서 pilot반응기를 운영한 결과 Fig. 8에 나타난 바와 같이 강화되는 TP의 방류기준을 안정적으로 준수하기 위한 선속도는 1.97 m/hr이하로 유지되어야 함을 알 수 있었다.

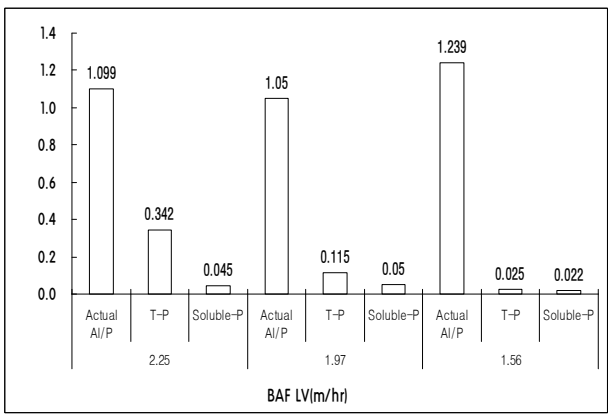


Fig. 8. TP concentration shift of BAF process by LV shift

3.4. 유지관리 및 설치비용 절감

일반적으로 하수처리장 침전조 방류수의 DO, pH 농도는 각각 4-6 mg/L, 6.8-7.2 mg/L 정도로 유지되나 Ejector 공정을 BAF 공정의 전처리 공정으로 활용하면 난분해성 물질의 산화는 물론 혼화장치 내에 (-)압이 발생되어 외부 공기가 자연적으로 공정내로 공급되어 별도의 공기 공급 없이 DO 농도가 과포화 수준(10.0 mg/L)까지 증가하는 것으로 조사되었다.

Ejector 공정을 BAF 공정의 선행공정 즉, 전처리 공정으로 이용하면 앞절(3.3.1, 3.3.2)에서 언급한 바와 같이 난분해성 물질을 제거하고, 생분해도를 증가시키기 때문에 BAF 공정의 활용 가치를 향상시킬 수 있다. 그리고 Ejector 공정에서 자연적으로 외부 공기가 흡입되어 BAF 공정 운영 시 반드시 필요한 용존산소를 별도의 공기 공급 장치 없이 충족시킬 수 있기 때문에 Ejector 공정과 BAF 공정 간의 상승효과가 매우 크다.

따라서 Ejector 공정을 전처리 공정으로 활용하면 BAF 공정의 공기 공급설비를 역세척에 필요한 최소한의 규모로 줄일 수 있고, 전력비 등 유지관리 비용 또한 줄일 수 있기 때문에 Table 5에 나타난 바와 같이 비용 절감 효과가 매우 큰 것으로 조사되었다.

Table 8. Comparison of installation cost and maintenance cost according to w/ or w/o of Ejector(1)

(unit : won/m^3)

BAF process		AOP · BAF process	
Installation cost	Maintenance cost	Installation cost	Maintenance cost
450,000	10.4	350,000	8.2

4. 결론

기존 하수처리장의 2차침전지 상등수 내에 포함되어 있는 저 농도(TP 1.0 mg/L 내외) TP를 안정적으로 방류기준 이내로 제거하기 위해 제안한 Ejector · BAF pilot 반응기 운영을 통해 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. 국내에서 대용량 하수처리장에 보편적으로 적용되고 있는 생물학적 고도처리 공정을 조사한 결과 생물처리만으로 얻을 수 있는 TP의 월평균 농도는 0.3-0.8 mg/L로 조사되었으며, 향후 강화되는 수질을 준수하기 위해서는 화학적인 인 제거 공정을 추가로 설치되어야만 할 것으로 조사되었다. 아울러, 동절기 수온저하로 인해 방류수내 BOD농도가 N-BOD 등으로 불안정하여 강화되는 기준(BOD 5.0 mg/L)을 준수하기 위해 최적의 유지관리 등이 필요할 것으로 판단된다.
2. Ejector · BAF 공정을 기존 하수처리장 방류수에 적용한 결과 TP농도는 0.2 mg/L이하, BOD 농도는 2.0 mg/L이하로 안정적으로 처리 가능하여, 강화된 하수도법을 준수하기에 매우 효과적인 공정으로 파악되었다.
3. Ejector 공정의 속도경사(G)가 1,300 sec^{-1}이상으로 일반적인 급속혼화(550 sec^{-1})의 속도경사 보다 2.36배 이상 크기 때문에 약품 투입량도 1/3 이상 줄일 수 있었으며, 오존 투입(1.0 g O_3/g DOC)으로 난분해성물질(DOC) 제거효율을 33.4% 증가하였다.
4. 2차 처리수에 화학처리를 병행하면 매우 안정된 수준의 TP 제거효율(88.1%)을 얻을 수 있으며 아울러, 방류수 중의 SS(8.0 mg/L 이하)를 억류할 수 있는 여과 및 침전설비가 필요한 것으로 파악되었다.
5. Ejector 혼화공정을 BAF 공정의 전처리로 활용할 경우 설치비용과 운영비용 각각 10만원/톤, 2.2원/톤 절감할 수 있는 것으로 조사되었다.

5. 참고문헌

1. 경기도보건환경연구원, “미세기포 오존산화·생물여과 시스템을 이용한 친수용수로서 하수처리수의 재이용에 관한 연구,”경기도보건환경연구원보(2011)
2. 국립환경과학원, “총인 수질기준강화를 위한 국내 하수종말처리장의 물리화학적처리 특성조사 및 경제성 분석,” 대한환경공학회지, pp212-221(2011).

3. 환경부, “하수처리수 재이용 가이드북,” 2007).
4. 한강수계관리위원회, 상수원 호소 상류지역의 물리화학적 인 처리 도입 타당성 검토, 국립환경과학원, 한강물환경연구소(2008)
5. 환경부, “하수처리시설 총인 처리강화 시범운영 연구,” pp3(2009)
6. 황응주, 천효창, “생물공정처리수의 PAC 응집에 의한 고효율 인 제거 특성,” 대한환경공학회지, 31(8), 673-678(2009)
7. Bott, C. B., Murthy, S. N., Spano, T. T. and Randall, c. w., wefr Workshop on nutrient removal: how low can we go and what is stopping us from going lower? Alexandria, VA: WERF(2007).
8. Dave, Clark P. E. April Z. Gu and JB Neething, P.E., Achieving extremely low effluent phosphorus in wastewater treatment Waterscrapes, 16, 3(2005).
9. Edzwald, J. K. et al. (1985), 「Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors」, J. of AWWA, Vol. 77, pp 122-132).

경기도 내 미지정 먹는물공동시설(약수터) 수질실태 조사연구

박경수, 권보연, 성연국, 김웅수, 원종무, 경지영, 김균희, 김태영
먹는물검사팀

Water Quality Status of Non-Designated Public Drinking Water Facilities in Gyeonggi-do

Gyoung-Su Park, Bo-Youn Kweon, Yeon-Gook Sung, Woong-Soo Kim, Jong-Moo Won, Ji-Young Kyung, Gyun-Hee Kim and Tae-Young Kim
Drinking Water Analysis Team

Abstract : This study was carried out to investigate and evaluate the water quality status of 50 non-designated public drinking water facilities located in Gyeonggi-do, Republic of Korea. The disqualification rates of the total facilities were 14.0 % for the dry season of March and April, and 48.0% of the rainy season of July and August, respectively, and thus the disqualification rate of the rainy season was 3.5 times higher than the dry season. 96.0 % of the disqualified items in the rainy season was a microbiological contamination such as total coliform bacteria, which was caused by the contaminants from animal excrement, soil and sand by heavy rain in the rainy season. The turbidity for one facility was 1.15 NTU showing above the legal limit, and the concentration of aluminium for one facility was 0.40 mg/L which showed 2 times higher than the legal limit influenced by soil components. Organic matters, VOCs, pesticides and heavy metal were not detected or detected a trace. A mineral content in the facilities was relatively small compared to a mineral content in food. Therefore, it was necessary to install the disinfection facility such as UV sterilizer etc. to prevent a microbiological contamination, and to close the facilities that exceed the legal limits repeatedly and cannot be utilized by exhausting the water source.

Key words : public drinking water facility, water quality status, microbiological contamination

요약 : 본 연구는 경기도지역 50개 미지정 먹는물공동시설(약수터)에 관한 수질실태를 파악하기 위하여 항목별 먹는물 기준 적합 여부, 갈수기 및 우수기의 수질변화, 미네랄 함량 분석, 부적합 원인에 대한 분석 등 조사사업을 시행하였다. 50개 미지정약수터 중 3, 4월 갈수기에는 부적합이 14.0 %로 나타났고 7, 8월 우수기에는 48.0 %로 나타나 우수기 부적합 비율이 3.5배 정도 높은 것을 알 수 있다. 우수기에 부적합 항목 중 96.0 %가 총대장균 등 미생물에 의한 부적합으로 나타나 우수기에 많은 비로 말미암아 동물의 배설물 및 토사 등 주변의 오염물질이 혼입되어 수질이 오염된 것으로 보인다.

탁도는 우수기에 1개소에서 1.15 NTU로 기준치를 약간 초과하는 것으로 나타났고 알루미늄은 갈수기에 1개소에서 0.40 mg/L로 먹는물 수질기준 2배 농도로 부적합이 발생하여 토양 성분의 영향을 받은 것으로 판단된다. 유기물, 휘발성유기물질, 농약, 중금속 등 기타 항목은 불검출 또는 매우 낮은 수치로 나타났으며, 약수터 미네랄 성분은 음식에 함유된 미네랄 성분에 비하면 극히 낮은 함유량으로 큰 의미가 없는 것으로 나타났다. 미지정약수터의 부적합 비율이 높은 것은 약수터가 주변오염원에 쉽게 노출된 것으로 미생물 오염을 방지하기 위한 자외선살균 등 소독시설의 설치가 필요하며 반복적인 수질기준을 초과하는 시설과 수원고갈로 이용할 수 없는 시설은 즉시 폐쇄조치 할 필요성이 있다고 판단된다.

주제어 : 먹는물공동시설, 수질실태, 미생물오염

1. 서론

최근 웰빙 열풍으로 친환경 가치가 상승하면서 깨끗하고 시원한 자연의 물을 마시려는 욕구가 날로 증대하고 있으며, 이러한 욕구 증가로 등산을 겸한 산행이나 자동차를 이용하여 여행할 때 약수터를 찾는 인구가 급격히 증가하고 있다[1].

약수는 일반적으로 깨끗하고 이물질과 이취가 없는 자연상태의 물로 생각하여 이용하고 있으나, 약수터마다 지역의 토질, 암석분포, 강우 등 제 여건에 따라 약수의 수질과 성분, 맛 등이 각각 다르며 약수가 건강에 좋다는 생각과 수돗물의 불신으로 말미암아 지역민의 요구로 지하수를 개발하여 공원 등에 약수터를 인공적으로 만드는 경우도 증가하고 있다.

고도의 산업경제 발전으로 자연환경이 오염되고 파괴되어 하천, 강 및 호소 등의 지표수 뿐만 아니라 일부 지역에서는 지하수까지 오염되어 있는 실정이며 약수터 주변 환경도 등산객이나 채수자의 증가로 인위적 오염기회가 많고 집수조나 유출관의 설치에도 불구하고 강우량이 많을 때나 주변환경이 오염됐을 때는 병원성 세균이 서식할 수 있는 위험성에 상당히 노출되어 있다[2].

약수터마다 이용객 수는 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[3]. 따라서 주변환경의 청결과 관리방법에 따라 먹는물 기준에 적합 여부가 결정되는 경우가 많아 청결유지, 관리의 문제가 약수터마다 현안사항이 되었다.

본 연구에서는 경기도 내 14개 시·군을 대상으로 여러 사람이 자주 이용하는 미지정약수터 50개를 선정하여 직접 채수를 통한 수질검사를 시행하고 먹는물공동시설의 수질 실태 파악, 부적합 원인, 적정관리방법 및 대책을 마련하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 대상시설 및 시료채취

조사대상 약수터는 주로 등산로, 사찰, 공원 등에 있는 많은 사람이 자주 이용하는 미지정 약수터를 중심으로 Table 1과 같이 50개소를 선정하여 연구대상 시설로 선택하였다.

Table 1. Targeted non-designated public drinking water facilities

Location	Facility Name	Location	Facility Name
Gwacheon	A	Yangpyeong	I3
Gwangju	B1	Yeoju	J1
	B2		J2
	B3		J3
	B4		J4
	B5	Osan	K1
Gimpo	C1		K2
	C2	Yongin	L1
	C3		L2
Dongducheon	D1		L3
	D2		L4
Bucheon	E1		L5
	E2		L6
Seongnam	F1		L7
	F2	Uijeongbu	M1
	F3		M2
Siheung	G1		M3
	G2		M4
	G3		M5
Anseong	H1		M6
	H2	Pocheon	N1
	H3		N2
	H4		N3
Yangpyeong	I1		N4
	I2		N5

시료 채수는 갈수기 3, 4월과 우수기 7, 8월로 나누어 현지를 직접 방문하여 시료를 채수하였고, 보관용기를 이용하여 운반 즉시 분석을 실시하였다.

2.2 분석 항목 및 분석방법

먹는물공동시설 수질기준 분석항목 48개 항목에 대하여 수질실태를 조사하였다. 수질분석은 GC/7890A(Agilent)를 사용하여 유기인 및 휘발성 유기화합물질 분석, GC-ECD/6890A(Agilent)를 이용하여 염소계 유기화합물질을 분석하였으며, ICP/MS(Agilent 7500) 질량분석기를 사용하여 중금속 분석, Dx-600(DIONEX, USA)을 이용하여 미네랄 4개 항목, ICS-3000(DIONEX)을 사용 음이온 항목을 분석하였고 기타 항목은 먹는물 수질공정시험기준에 의하여 수질검사를 실시하였다[4].

3. 결과 및 고찰

3.1 부적합 항목

3.1.1 부적합 항목 비교

Table 2는 갈수기, 우수기별 부적합 항목을 나타내고 있는데 50개 약수터 중 25개 약수터에서 1회 이상 부적합이 되었고, 총 부적합 항목 중 갈수기에는 부적합이 7건으로 총대장균군 2건, 총대장균군, 분원성대장균군 동시 부적합 4건, 알루미늄 1건으로 나타났으며 우수기에는 부적합이 24건으로 총대장균군 14건, 총대장균군, 분원성대장균군 동시 부적합 6건, 일반세균 1건, 일반세균, 총대장균군 동시 부적합 2건, 총대장균군, 분원성대장균군, 탁도 동시 부적합 1건으로 나타났다.

3.1.2 갈수기 및 우수기 비교

Fig. 1은 갈수기, 우수기별 부적합 빈도를 나타내고 있는데 갈수기 부적합은 7개소, 우수기는 24개소이며 갈수기, 우수기 모두 부적합인 약수터는 6개소로 나타나 우수기에 부적합 빈도가 매우 높음을 잘 보여주고 있다.

일반세균, 총대장균군, 분원성대장균군 등 미생물에 의한 부적합은 96.0 %를 차지하고 있는 실정으로 미생물 오염에 의한 부적합이 대부분을 차지하고 있다는 것을 알 수 있다. 이는

Table 2. Disqualified items

Section	Dry Season	Rainy Season
A	AL	TCG
B2	TCG, FC	TCG, FC
B3	-	TCGB
C1	-	TCG
C3	-	TCG
D1	TCG	-
E2	-	TCG
F1	-	TCG, FC
F2	-	TCG
F3	-	TCG, FC
G1	-	TCG
G2	-	TCG, FC
G3	-	TCG, FC
H2	-	TCG
H3	-	TCGB,TCG
J1	TCG	TCG, FC, Tb
J2	-	TCG
J3	TCG, FC	TCG, FC
J4	-	TCG
L3	-	TCG
L5	-	TCG
L6	-	TCG
L7	TCG, FC	TCG
M1	TCG, FC	TCGB,TCG
N5	-	TCG

※ TCGB : Total Colonies General Bacteria,
TCG : Total Coliform Group,
FC : Fecal Colifoms,
Tb : Turbidity, Al : Aluminum

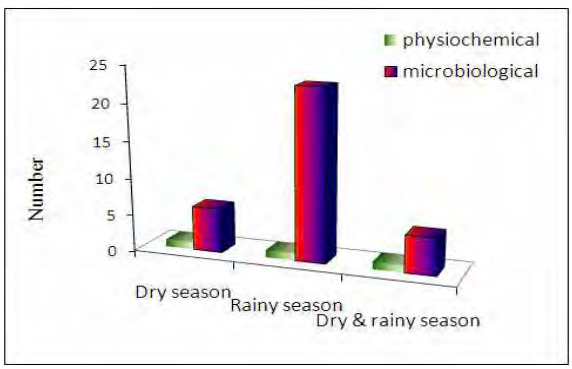


Fig. 1. Number of disqualified facilities by rainy and dry season

약수터 수질이 주변 토양 및 환경오염에 민감하다는 것을 나타내는 것으로 지표수와 가까운 천층수를 그대로 사용하고 있다는 것을 나타내기도 한다.

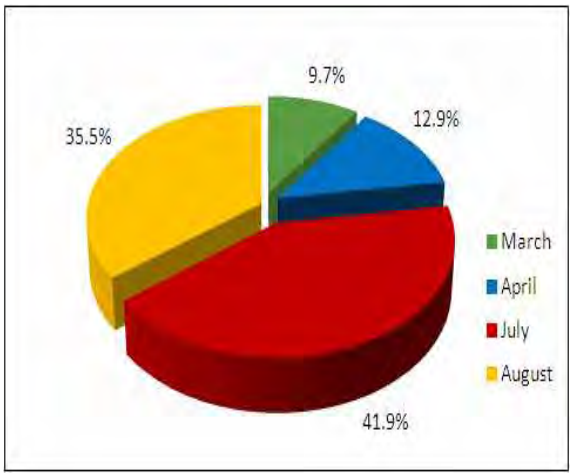


Fig. 2. Disqualification rate by month

Fig. 2는 시기별 부적합을 나타내고 있는데 갈수기인 3, 4월에 비하여 우수기인 7, 8월에 부적합 비율이 3.5배 정도 높게 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 토사유입과 함께 탁도가 부적합 되거나 토양에 함유된 알루미늄이 검출되어 지표수 영향을 보여주고 있다. 따라서 우수기 부적합 항목의 증가에 따라 약수터를 소독하는 수단을 취하는 것이 관리차원에서 필요할 것으로 판단된다.

현재의 약수터 구조는 소독을 시행하기 어려운 구조로 약수터 옹달샘을 막거나 저수조를 만들어 파이프를 연결하여 사용하는 방식이 대부분으로 소독구가 설치되어 있지 않아 소독을 시행하기에는 어려움이 예상되고 있으나 우수기 소독 강화는 꼭 필요한 것으로 생각한다.

3.2 항목별 고찰

3.2.1 미생물 항목

일반세균은 먹는물 중 유기영양 물질이 많을수록 높은 농도로 존재하며, 하수 폐수, 축산업, 수산업 등에서 주로 배출된다. 총대장균군과 분원성대장균군은 사람이나 동물의 배설물에 의하여 배출되거나 영양이 풍부한 물에서 존재하며 위장염을 일으키거나 병원균이 존재할 수 있다는 가정하에 기준이 설정되었다[5].

본 연구원에서 2011년 10월까지 실태조사에서 나타난 전체 부적합 중 미생물 부적합 비율은 건기에 85.7 %, 우기에 96.0 %로 미생물 부적합이 대부분을 차지하고 있음을 잘 보여주고 있다. 이를 해결하기 위해서는 약수터 주변의 청결을 위한 청소뿐만 아니라 들짐승들의 접근을 방지, 약수에 들어가는 빗물을 최소화할 수 있는 지붕 설치 등 시설 정비와 시민의 관심이 필요하다고 생각한다.

또한, 자외선소독기를 설치하여 미생물에 의한 부적합 비율을 20～30 % 감소시킨 연구사례가[6] 있는바 이를 적극적으로 도입하여 시행할 필요성이 있다고 판단된다.

3.2.2 무기물질 항목

불소는 지구에 널리 존재하는 가장 보편적인 원소로서 주로 골격에 잔류하며 소량이 치아에 남아 있고 어린이에게 충치예방에 큰 영향을 미치는 성분이다. 일본은 0.8 mg/L, 미국은 4.0 mg/L, 영국은 1.5 mg/L, WHO는 1.5 mg/L 이하로 권장하고 있으며[7] 우리나라 먹는 물 수질기준은 1.5 mg/L 이하로 규정하고 있는데 조사결과 검출되지 않았거나 대부분 인체 유해가 없는 미미한 수치로 나타났다.

질소화합물은 자연환경에서 시간이 지남에 따라 한 형태에서 다른 형태로 환원됨으로 물의 오염 정도를 추정하는 강력한 지표의 하나로 삼고 있다. 암모니아성질소가 검출되었을 때 위생학적으로 유기성 물질이 오염된 지 얼마 지나지 않았다는 것을 의미하며 질산성질소가 다량 존재한다는 것은 그 원인인 암모니아성

Table 3. Average contents of targeted items by facility in the dry season

unit : mg/L

Section	TH (300)	Pm (10)	Zn (3)	Al (0.2)	Cl^- (250)	TS (500)	NO_3-N (10)	Tb (1NTU)	SO_4^- (200)
A	5	0.3	0.006	0.40	2	21	1.6	0.07	6
B1	21	-	0.006	-	2	23	0.5	0.15	-
B2	39	0.6	0.006	0.03	7	66	6.1	0.34	6
B3	15	0.3	0.004	-	2	25	0.6	0.12	3
B4	14	0.3	0.004	-	2	25	0.6	0.12	3
B5	20	0.6	0.007	-	3	32	2.3	0.10	8
C1	11	-	0.008	-	4	32	1.6	0.07	3
C2	70	-	-	-	12	98	3.3	0.11	5
C3	1	0.3	0.007	-	2	14	1.0	0.10	-
D1	23	0.6	-	-	4	188	2.2	0.07	7
D2	30	1.3	-	-	3	96	3.6	0.09	9
E1	91	-	0.003	-	5	116	5.6	0.10	10
E2	79	0.3	-	-	9	104	8.0	0.08	9
F1	75	0.5	0.180	-	10	117	2.9	0.15	24
F2	91	0.7	-	-	33	141	2.0	0.14	23
F3	4	0.3	-	-	3	27	1.6	0.42	5
G1	42	-	-	-	4	81	6.3	0.12	16
G2	16	0.3	-	0.02	3	37	0.9	0.27	4
G3	30	0.3	-	-	4	46	0.9	0.12	4
H1	8	0.4	0.005	-	3	40	0.9	0.12	-
H2	27	-	-	-	4	57	3.4	0.28	8
H3	9	0.7	0.004	-	2	31	1.8	0.12	3
H4	22	-	-	-	3	51	3.0	0.12	-
I1	24	-	-	0.02	1	37	1.4	0.22	4
I2	20	-	-	0.05	1	34	0.4	0.30	-
I3	18	-	-	-	1	29	0.6	0.09	-
J1	30	0.4	0.014	-	14	50	1.8	0.47	13
J2	29	0.6	0.021	-	14	45	2.0	0.46	14
J3	27	0.5	0.005	-	13	44	1.9	0.31	13
J4	28	1.1	0.006	-	14	49	2.0	0.49	14
K1	90	0.9	0.008	-	16	124	2.3	0.13	20
K2	8	0.3	0.003	-	4	40	2.3	0.15	5
L1	11	-	-	-	3	26	0.4	0.12	3
L2	18	-	-	-	3	41	1.2	0.37	2
L3	26	-	-	-	3	42	0.3	0.19	6
L4	35	-	-	0.02	3	51	0.6	0.21	3
L5	18	-	0.003	0.04	3	33	0.8	0.27	3
L6	54	-	-	-	4	66	2.2	0.16	7
L7	33	-	-	-	2	50	2.9	0.07	4
M1	19	0.3	-	-	2	172	1.6	0.09	2
M2	17	0.3	-	0.06	3	146	2.6	0.07	5
M3	20	0.3	-	-	2	148	2.0	0.11	4
M4	14	0.3	-	-	3	78	1.1	0.12	8
M5	55	0.3	-	-	7	168	2.9	0.10	8
M6	10	0.3	-	0.03	2	386	0.7	0.14	7
N1	28	1.1	0.022	-	3	159	1.9	0.02	2
N2	20	0.7	-	-	3	317	1.3	0.17	5
N3	40	0.6	-	-	4	233	2.1	0.05	5
N4	19	0.8	-	-	3	138	2.0	0.10	4
N5	19	0.5	0.015	-	4	83	1.7	0.12	7

※ TH : Total Hardness,
Pm : Permanganate consumptoin value,
TS : Total Solids, Tb : Turbidity

Table 4. Average contents of targeted items by facility in the rainy season

unit : mg/L

Section	TH (300)	Pm (10)	Zn (3)	Al (0.2)	Cl^- (250)	TS (500)	NO_3-N (10)	Tb (1NTU)	SO_4^- (200)
A	11	1.2	0.004	0.20	1	16	0.6	0.10	6
B1	21	1.4	-	-	5	30	2.3	0.18	3
B2	37	1.7	0.014	0.05	-	67	-	0.51	-
B3	83	0.3	-	-	-	105	-	0.13	-
B4	32	0.4	0.025	0.07	4	44	1.7	0.92	3
B5	15	1.8	0.005	-	4	28	1.5	0.18	3
C1	14	0.6	0.008	0.03	2	24	2.0	0.07	2
C2	87	0.3	0.018	-	12	105	2.6	0.07	3
C3	13	0.5	0.012	0.19	2	21	3.0	0.08	-
D1	23	0.3	-	-	3	92	1.8	0.07	7
D2	30	0.3	-	-	2	104	2.4	0.09	9
E1	66	0.6	0.005	-	4	90	5.5	0.17	9
E2	53	1.1	0.010	-	7	82	5.8	0.23	8
F1	115	0.8	0.004	0.04	5	134	2.8	0.44	25
F2	123	1.3	0.006	0.08	37	163	2.4	0.93	29
F3	11	0.6	-	0.05	2	24	1.7	0.65	3
G1	36	0.6	0.011	0.04	4	54	5.4	0.27	7
G2	16	0.5	0.011	0.07	4	37	2.7	0.56	6
G3	44	0.9	0.006	0.03	4	51	1.6	0.36	3
H1	9	0.4	0.010	-	3	29	0.9	0.14	-
H2	29	1.3	0.002	0.03	3	49	3.6	0.49	8
H3	14	0.9	-	-	2	28	1.5	0.16	-
H4	21	0.4	-	0.03	2	45	3.9	0.31	-
I1	9	-	-	0.06	2	23	1.7	0.39	-
I2	21	0.9	-	0.15	2	34	0.5	0.95	-
I3	10	0.8	-	0.03	2	21	1.0	0.28	2
J1	21	0.8	-	0.20	2	39	3.1	1.15	3
J2	27	0.4	0.007	0.12	2	49	5.8	0.53	3
J3	20	0.6	-	0.02	2	40	1.5	0.19	4
J4	19	1.5	0.003	0.16	4	43	4.4	0.78	7
K1	88	-	0.008	-	15	124	2.1	0.15	19
K2	9	0.4	0.003	-	3	39	2.1	0.14	4
L1	8	-	-	-	2	23	0.6	0.14	-
L2	17	-	-	-	3	38	1.3	0.21	-
L3	18	-	0.002	0.03	3	32	0.3	0.42	-
L4	27	0.4	-	0.05	3	47	0.2	0.58	-
L5	12	0.5	0.006	0.03	8	26	1.5	0.29	2
L6	47	0.4	-	0.10	5	69	4.8	0.62	10
L7	31	-	-	-	2	45	2.3	0.13	3
M1	19	0.3	-	-	2	84	1.5	0.09	2
M2	17	0.3	-	0.06	3	72	2.8	0.07	5
M3	20	0.3	-	-	2	66	1.5	0.11	4
M4	14	0.3	-	-	3	46	0.4	0.12	8
M5	55	0.3	-	-	7	170	3.6	0.10	8
M6	10	0.4	-	0.03	2	44	1.6	0.14	7
N1	28	0.3	0.022	-	2	94	1.3	0.02	2
N2	20	0.6	-	-	2	64	0.6	0.17	5
N3	40	0.3	-	-	2	94	2.7	0.05	5
N4	19	0.3	-	-	2	74	0.6	0.10	4
N5	19	0.5	0.015	-	2	84	1.2	0.12	7

※ TH : Total Hardness,
Pm : Permanganate consumptoin value,
TS : Total Solids, Tb : Turbidity

질소, 아질산성질소, 유기성질소화합물과 연관되어 있어 위생학상 주의를 요하며 우리나라 먹는물 수질기준에는 암모니아성질소 0.5 mg/L 이하, 질산성질소는 10 mg/L 이하로 규정하고 있다[8]. 질산성 질소는 Table 3 및 Table 4에서 보는 것과 같이 0.2～8.0 mg/L로 나타나 질소성분에 의한 오염은 적은 것으로 나타났고 부적합 사례도 발견되지 않았으며 암모니아성질소 또한 검출되지 않았다.

기타 특정유해물질인 납, 비소, 수은, 시안, 크롬, 카드뮴은 검출되지 않았으며 금속제련소나 금속광산 셀레늄제조업에서 유인되는 셀레늄, 기타 자연계 및 해안에 주로 분포하는 보론, 브롬산염, 스트론튬 등도 검출되지 않았다.

3.2.3 유기물질 항목

발암물질로 알려지거나, 신경계, 소화계, 유전자 변이 등 계속 논란의 대상이 되어오고 있는 페놀, 유기인계 농약, 휘발성 유기화합물질을 포함한 유기물질 17개 항목은 모두 검출되지 않았다.

3.2.4 심미적 영향물질 항목

Table 3은 갈수기, Table 4는 우수기의 주요항목 함유량을 나타내고 있다. 냄새나 물의 맛을 나타내는 심미적 영향물질 항목인 경도는 칼슘과 마그네슘이 주요인이며 물의 탄산칼슘 함량이 60 mg/L 이하면 일반적으로 연수로 여기며 물의 경도가 인체에 위해 하다는 확실한 증거는 없으나 pH와 알칼리도 같은 다른 요소들과의 상관반응에 따라 경도가 대략 200 mg/L 이상인 물은 배수관에 이물질 축적을 일으킬 수 있다. 조사 결과 경도는 기준 300 mg/L보다 훨씬 낮은 수치인 1～123 mg/L로 나타나 경도의 영향은 적은 것으로 나타났다.

증발잔류물은 용존고형물과 부유물질의 총합으로 물의 색깔과 냄새, 맛, 등을 유발하며 부식과 관계가 있으며 적게 함유할 때 물맛이 없는 것으로 알려졌다. 우리나라 먹는물 수질기준은 500 mg/L 이하로 규정하고 있는데 14～386 mg/L 정도로 대부분 수질기준 이하로 부적합 발생은 없었다.

물 중에서 산화하기 쉬운 유기성 물질에 의해 소비되는 과망간산칼륨소비량의 기준은 10 mg/L 이하인데 검출범위가 0.3～1.8 mg/L로 나타나 유기물질에 의한 오염은 안전한 상태로 나타났다.

아연은 기준이 3.0 mg/L 이하로 검출범위가 0.002～0.180 mg/L로 나타났으며 알루미늄은 기준이 0.2 mg/L 이하로서 분석결과 검출범위가 0.02～0.40 mg/L로 나타나 1개소에서 갈수기에 먹는물 수질기준의 2배 농도로 부적합이 발생하였는데 이는 토양 성분의 영향을 받은 것으로 판단되며 우수기에는 빗물에 희석되어 기준치 이내로 측정되었다.

염소이온은 먹는 물에서 수질오염의 지표항목이며 해수 침입에 의한 지하수 오염의 중요 지표 인자이다. 먹는 물에서 250 mg/L 이상이면 맛을 유발하는 인자이고 50 mg/L 이상이면 철관 등의 부식을 촉진한다. 염소이온은 검출범위가 1～37 mg/L로 기준 250 mg/L보다 아주 낮은 수준을 보였으며 황산이온 또한 검출범위가 2～29 mg/L로 기준 200 mg/L 이하보다 낮게 나타났다.

탁도는 점토, 침니, 콜코이드 유기입자, 플랑크톤 그리고 미세한 유기물질 등과 같은 부유물질이나 용존물질의 화학적 변화에 의한 것으로 수질기준은 1 NTU 이하로 규정되어 있으며 대부분 약수터에서 기준 이내로 나타났으나 비가 온 직후에 약수터 1개소에서 1.15 NTU로 측정되어 기준치를 약간 초과하는 것으로 나타났다. 이는 약수터 주변 토사 등 이물질이 혼입되어 오염된 것으로 알 수 있었다. 기타 망간, 철, 수소이온농도, 맛, 냄새, 모두 기준에 적합한 수치로 나타났다.

전반적으로 갈수기와 비교하면 우수기에는 약수터에 토사 및 빗물이 혼입되어 탁도가 다소 증가하였으며 총대장균군, 분원성대장균군, 일반세균등 미생물에 의한 부적합이 증가하는 것으로 나타났다.

3.2.5 미네랄 성분

본 조사에서 분석한 미네랄 항목은 Na, K, Mg, Ca 4가지로 미네랄 성분은 물의 맛과 관계가 있을 뿐만 아니라 성분의 많고 적음에 따라 장수와 단명의 관계가 있다는 것이 일반적으로 알려졌다. 그러나 이들 유명약수터는 특정한 병에는 효험 있다고 하더라도 먹는물 기준에 부적합 되는 경우가 많아 약수의 성분 규명이 우선 이루어지고 어느 병에 좋다는 기준 설정이 되어 있지 않아 아쉬운 점이 많다.

Table 5. Average mineral contents of natural water fountain and portable groundwater

Unit : mg/L

Section	Na	K	Mg	Ca
natural water fountain	6.987	0.946	1.355	7.094
portable groundwater	10.870	0.960	2.140	20.720

Table 5는 경기도 내 미지정약수터와 먹는샘물의 미네랄 평균을[9] 나타내고 있는데 K 항목은 비슷한 수치를, 기타 항목은 지하수가 원료인 먹는샘물과 비교하여 전반적으로 낮게 나타나 약수터 미네랄 함량에 대한 논의는 의미가 없는 것으로 생각한다.

3.3 약수터 관리방안

3.3.1 안내판 설치 의무화

이번 연구대상 미지정약수터의 안내판 설치 여부를 조사한 결과 22.0 %에 해당하는 시설이 미설치되어 지정약수터에 비교하면 부적합 비율이 다소 높게 나온 원인 중 하나라고 생각된다. 차후 신속한 수질상황 게시 및 안전한 음용 방법과 예절에 관한 사항도 함께 안내하고 수질기준에 부적합한 경우 즉시 재검사를 시행하되 수질의 안정성이 확인될 때까지는 사용을 중지하는 내용을 안내할 필요성이 있는 것으로 나타났다.

3.3.2 약수터 이용방법 게시

약수터 이용할 때 주변에서 청결을 유지하며 특히, 음식물쓰레기 관리를 철저히 해야 할 것이다. 음식물 쓰레기를 먹이 삼아 야생 동물들이 약수터에서 활동하게 되면 배설물 등에 의한 세균유입이 우려되므로 약수터 위쪽 출입 자제 또한 필요하다. 또한, 깨끗한 물을 마시기 위해서는 강우 후 수질이 회복되는 시간을 고려하여 약수를 이용함이 바람직할 것이다.

3.3.3 약수터 시설개선

수질 상황을 알리기 위한 안내판을 정비하고 비가 올 때 특히 장마철에는 약수터 주변에 흐르는 우수가 약수에 유입되지 않도록 시설보강을 해야 하며 분사식 수도꼭지 설치로 음용 용기 없이도 마실 수 있도록 하는 것도 필요하다고 생각이 된다. 또한, 총대장균 등 미생물 오염을 방지하기 위한 자외선살균 등 소독시설의 설치가 필요하며 반복적인 수질기준을 초과하는 시설과 수원고갈 등으로 이용할 수 없는 시설은 즉시 폐쇄조치 할 필요성이 있다고 판단된다.

4. 결론

경기도 내 50개 미지정 먹는물공동시설(약수터)에 관한 수질실태 조사 연구의 결론은 다음과 같다.

1) 50개 약수터 중 갈수기에는 부적합이 7개소로 14.0 %로 나타났고 우수기에는 24개소로 48.0 %로 나타났으며 부적합 항목 중 96.0 %가 미생물에 의한 부적합으로 나타났다.

2) 탁도는 우수기에 1개소에서 1.15 NTU로 기준치를 약간 초과하는 것으로 나타났고 알루미늄은 갈수기에 1개소에서 0.40 mg/L로 먹는물 수질기준 2배 농도로 부적합이 발생하여 토양성분의 영향을 받은 것으로 판단되며 장마철에는 빗물에 희석되어 기준치 이내로 나왔다.

3) 유기물, 휘발성유기물질, 농약, 중금속 등 기타 항목은 불검출이거나 낮은 수치로 나타났다.

4) 약수터 미네랄 성분은 음식에 함유된 미네랄 성분에 비하면 극히 낮은 함유량을 보여주고 있어 약수터 미네랄 함량에 대한 논의는 의미가 없는 것으로 나타났다.
5) 수질기준 초과원인으로는 대부분 강우 시 주변 오염물질의 유입, 애완·야생동물의 분변, 약수터 관리소홀 등으로 볼 수 있다.
6) 우수기인 7~8월에 부적합 비율이 갈수기의 약 3.5배에 달하여 강우의 영향으로 수질에 많은 영향을 주는 것으로 나타나 장마철에는 세균, 대장균군 등 미생물의 오염에 주의하고 강우 후 수질이 회복되는 시간을 고려하여 약수를 이용함이 바람직할 것으로 생각한다.
7) 미지정약수터의 부적합 비율이 지정약수터에 비하여 다소 높은 것은 약수터의 주변환경이 열악하고 안내판 미설치 등으로 주변오염원에 쉽게 노출된 것으로 보인다. 따라서 약수터 관리방안으로는 신속한 수질상황 게시 및 안전한 음용 방법을 안내하고 자외선 소독기 등을 설치하여 미생물 오염에 관한 대책을 수립할 필요성이 있다고 판단된다.

참고문헌

1. 김인수 외 8인, 약수 수질특성에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 24(1), pp. 87-97(1998)
2. 임봉택 외 4인, 등산로변 샘터 물의 사계절별 오염도 변화에 관한 조사. 서울특별시보건환경연구소보. 22, pp. 134-139(1989)
3. 먹는물공동시설 관리요령. 환경부훈령 제800호(2008. 9. 25)
4. 먹는물 수질공정시험기준. 환경부고시 제2010-88호('10. 7. 14 전부 개정)
5. 환경부. 먹는물 수질기준 관리항목 참고자료 (2004. 12)
6. 조영성 외 7인, 먹는물공동시설 수질개선 효과 조사. 인천광역시보건환경연구원보 제12권 pp. 456-458(2010)
7. 보건사회부 1990, 음용수 관리 지침서
8. 이석주 외 9인, 충남지역 약수 수질에 관한 조사연구. 충남보건환경연구원보, pp. 5-29(1992)
9. 김세광 외 6인, 먹는샘물 중 미네랄 성분 조사연구. 경기도보건환경연구원보 21호, pp. 141-149 (2008)

진위천 유역의 수생태계 위해물질 오염실태조사

장은아 · 김요용 · 김인구 · 김세광 · 김종성 · 김규석 · 김창규
총량조사팀

A Study on Harmful Chemicals to Aquatic Ecosystem in Jinwi Stream Watershed

Eunah Jang, Yoyong Kim, Ingu Kim, Sekwang Kim, Jongsung Kim, Kuysuk Kim, Changkuy Kim
Watershed Research Team

Abstract : This study was carried out to investigate the concentration of harmful chemicals to aquatic ecosystem in Jinwi basin and to present the priority of chemicals to be managed to protect the aquatic ecosystem in Jinwi basin by performing the ecological risk assessment. As a result, copper has the highest RQ average and rate of RQ>1 in Hwangguji stream, Osan stream and Jinwi stream. This means that copper has the highest probability of ecological risk to the aquatic organisms and ecosystem in Jinwi stream watershed and should be managed first to protect the aquatic ecosystem in Jinwi stream watershed. Next, aluminium, selenium and zinc have the highest. By the way, these chemicals have never regulated by law. But based on the results of this study, the contamination level of these chemicals can adversely affect the aquatic ecosystem and it is necessary to set up the standards for these chemicals and to manage those chemicals institutionally to protect the aquatic ecosystem in Jinwi stream watershed.

Keywords : Jinwi stream watershed, Ecological risk assessment, Risk quotient

요약 : 본 연구는 향후의 수계 건강성을 고려한 유역관리정책 수립에 활용될 수 있도록 진위천 유역을 대상으로 수생태계에 유해한 영향을 미칠 수 있는 물질의 오염실태를 조사하고 생태위해성평가를 실시하여 수생태계 보호를 위해 우선적으로 관리되어야할 물질을 제시하고자 수행되었다. 조사결과, 황구지천과 오산천, 진위천의 모든 조사지점에서 구리의 평균 위해도 및 위해계수 1 초과빈도가 가장 높은 물질로 수생태계에 유해한 영향을 미칠 가능성이 가장 높아 우선적으로 관리되어야할 물질로 평가되었고 그 다음으로는 알루미늄, 셀레늄, 아연이 관리되어야할 대상물질로 평가되었다. 그런데 이러한 물질은 그동안 우리나라 하천 수질기준에는 규정되어 있지 않은 물질이었다. 하지만 연구결과 현재의 진위천 유역에서의 위 물질들의 오염도는 진위천 유역의 수서생물에 유해한 영향을 미칠 가능성이 있는 수준으로 나타나 진위천 유역의 수생태계 보호를 위해서는 이 물질들에 대한 수질기준 도입 및 제도적인 관리가 필요할 것으로 판단된다.

주제어 : 진위천 유역, 생태위해성평가, 위해계수

1. 서 론

산업의 고도화와 더불어 다양한 종류의 화학물질들이 각종 산업 및 일상생활에까지 사용되면서 수환경으로 유입되는 화학물질의 양이 증가하고 있다. 이러한 물질들은 수생태계에 악영향을 미치고 먹이사슬을 통해 인체에도 유해한 영향을 야기하고 있다. 선진국에서는 이러한 문제를 일찍부터 인식하고 수생태계 보호를 위한 수질기준을 마련해 수계로 유입되는 유해물질들을 제도적으로 관리해오고 있다[1]. 미국에서는 담수 및 해수로 구분해 오염물질별 급

성 준거치와 만성 준거치를 제시하고 있고, 캐나다에서는 국가적 관리대상물질을 우선 대상으로 하여 독성 및 환경적 동태에 대한 자료를 갖춰 정식 및 임시 권고치를 제시하고 있다. 호주와 뉴질랜드에서는 생태독성자료의 신뢰도에 따라 고신뢰도, 중간신뢰도, 저신뢰도로 구분하여 만성 준거치를 제시하고 있으며, 네덜란드에서는 수생태계내의 모든 생물종을 보호하기 위한 최대허용농도를 제시하고 있다.

그러나 이러한 선진국과는 달리 우리나라에서는 아직까지 수서생물이나 수생태계 보호를 위한 수질기준은 마련되어 있지 못한 실정이어서 수생태계 보호를 위한 제도 마련이 시급하다 하겠다. 다행히 최근 들어 환경부에서는 수생태보호기준 마련을 위해 관련 연구를 진행하는 등 다각적인 노력을 기울이고 있다[2].

이에 본 연구에서는 향후의 수계 건강성을 고려한 유역관리정책 수립에 활용될 수 있도록 진위천 유역을 대상으로 수생태계에 유해한 영향을 미칠 수 있는 물질의 오염실태를 조사하고 생태위해성평가를 실시하여 수생태계 보호를 위해서 우선적으로 관리되어야할 대상물질을 제시하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 조사지점 및 대상물질

본 연구는 진위천유역의 황구지천, 오산천, 진위천의 3개 하천을 연구대상으로 하였다. 위 하천들은 안성천 수계의 제1, 2지류들로 유역내에 수원시, 오산시, 용인시, 평택시, 화성시, 군포시, 의왕시 등의 행정구역 단위를 포함하고 있다. 황구지천과 오산천의 수질은 인구가 밀집되어 있고 폐수배출업소 등의 오염원이 위치하고 있어 비교적 높은 오염도를 나타낸다. 진위천은 상류지역에서는 비교적 깨끗한 수질을 유지하고 있지만 오산천과 황구지천이 합류되면서 중, 하류지역에서는 오염도가 높아지는 경향을 나타낸다.

시료채취는 각 하천의 상류, 중류, 하류지역을 대표할 수 있도록 황구지천 3개 지점(HG1, HG2, HG3), 오산천 4개 지점(OS1, OS2, OS3, OS4), 진위천 3개 지점(JW1, JW2, JW3)등 총 10개 지점에서 3월부터 10월까지 총 25회 이루어졌다. 시료채취 및 보존은 수질오염공정시험기준 ES 04130.1(시료의 채취 및 보존방법)에 따라 채취, 운반, 보존하였으며 상세한 조사지점의 위치는 Fig.1과 같다.

Fig. 1. The location of sampling site

조사대상 물질은 미국[3], 캐나다[4], 호주[5] 등의 수생태보호기준을 참고하여 2개국 이상의 국가에서 채택하고 있는 물질을 일단 후보 물질로 선정하고, 선정된 후보물질에 대하여 정도보증 실험을 실시하여 미국의 급성 수생태보호기준 이하로 정량이 가능한 물질을 최종 연구 대상물질로 선정하였다. 선정된 물질은 금속 11종(Al, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Pb, Hg)과 유기인계 농약 2종(Diazinon, Malathion) 및 유기염소계 농약 8종(Aldrin, Chlordane, Dieldrin, Endosulfan Ⅰ, Endosulfan Ⅱ, Heptachlor, Heptachlor epoxide, p,p'-DDT) 등 총 21개 물질이다.

2.2 시약 및 표준용액

본 연구에서 사용된 농약류 및 금속류의 표준물질은 Accustandard사의 제품을 사용하였고, 분석결과의 신뢰성 확보를 위해 수행한 정도관리시료 분석에 사용된 물질은 세계적으로 숙련도시험을 수행하고 각종 표준인증물질을 생산하는 기관으로 공인된 ERA사의 Quality Control sample(Trace Metals(#500), Mercury (#514), Organophosphorous Pesticides(#665), Organochlorine Pesticides(#713), Chlordane(#716))을 사용하였다. 농약류 분석을 위해 사용된 메탄올은 Wako사의 잔류농약분석용 등급을 사용하였고 금속류 분석을 위해 사용된 질산은 Merk사의 Ultra pure 등급의 질산을 사용하였다.

2.3 분석방법

유기인계 농약 및 유기염소계 농약은 SPME (Solid-Phase Microextraction)법에 의해 시료 중의 농약성분을 추출하고 이를 GC/ MSD를 이용하여 분석하였다. SPME법은 1990년대에 Pawliszyn 등이 물 시료로부터 유기화합물을 추출하는 방법으로 소개한 전처리방법으로 물 중의 잔류농약을 분석하기 위해서 보편적으로 사용되는 액체-액체 추출법과 고체상 추출법에 비해 빠르고 간편하며 감도가 우수하고 자동화가 가능한 경제적인 전처리방법이다[6]. SPME 추출 및 GC/MSD의 분석조건은 장미라(1999)[7]와 이인숙(2000)[8], 송소희(2009)[9]의 연구 및 EPA Method 525.2, 잔류성유기오염물질공정시험기준[10]을 참조하여 최적 분석조건을 선정하였으며, 적용된 분석조건은 Table 1과 같다.

금속류는 수질오염공정시험기준[11] ES 04408.1(수은-냉증기-원자흡광광도법)과 ES 04400.4 (금속류-유도결합플라스마-질량분석법)에 의거하여 분석을 실시하였다.

농약류와 금속류의 분석방법을 검증하고 분석결과의 신뢰성을 확보하기 위해 수질오염공정시험기준 ES 04001에 따라 검출한계 및 정량한계, 정확도, 정밀도 등을 산출하고 ERA사의 정도관리용 시료(Quality Control Sample)를 함께 분석하여 인증된 값의 범위 내에 있는지 확인하였다.

Table 1. SPME, GC/MS operating Conditions for pesticides analysis

SPME fiber : 100 μm PDMS	
Extraction : 40 min. direct immersion with agitation using CombiPal autosampler	
Desorption Process : 3 min. at 270℃	
Column : DB-5ms(30 m × 0.25 mm I.D. × 0.25 μm)	
Carrier Gas : He, 1mL/min constant flow	
Oven : 40℃(1min)→25℃/min→150℃→5℃/min→230℃(3min)→18℃/min→310℃(3min)	
Injector : Splitless, 270℃	
Detector : MSD SIM Mode	
Time(min)	Selected Ions(m/z)
15.07	179, 137, 152
16.62	100, 272
18.20	173, 66, 263
19.68	353, 355, 351, 373, 375
22.34	79, 82, 81,195, 160, 159
25.18	235, 237, 165

2.4 생태위해성평가

생태위해성평가(Ecological risk assessment, ERA)란 생태 수용체가 유해인자에 노출되었을 때 발생하는 부정적인 생태 영향을 평가하는 단계적인 과정으로 환경기준 설정 등과 같은 환경정책 의사결정 과정에 널리 활용되고 있다[12]. 이러한 생태위해성평가 방법에는 위해계수를 산정하여 평가하는 결정생태위해성평가 방법과 종민감도분포를 바탕으로 위해성을 평가하는 확률생태위해성평가 방법이 있다. 본 연구에서는 위해계수를 산출하는 결정생태위해성평가 방법을 적용하여 진위천 유역에 대해 생태위해성평가를 실시하고 수생태계 보호를 위해 우선적으로 관리되어야할 오염물질을 도출하고자 한다. 위해계수(Risk quotient, RQ)는 식(1)에 의해 산출되는데 RQ 값이 1 미만일 경우에는 해당 오염물질에 의해 해로운 생태학

적 영향이 나타날 가능성이 낮고, 1 이상일 경우에는 해당 오염물질이 생태계에 유해한 영향을 미칠 가능성이 높음을 시사한다.

$$RQ = \frac{EC}{PNEC} \quad (1)$$

여기서 EC는 환경 중의 오염물질 농도이고, PNEC는 예측무영향농도로서 독성시험에서 대조군과 시험군의 값을 비교하여 통계적으로 유의한 차이가 없는 시험군의 농도에서 가장 높은 농도를 말한다. 예측무영향농도는 생태보호기준이 존재할 경우 이를 대신 적용할 수 있다. 본 연구에서는 장기간 노출에 의한 영향보다는 단기간 노출에 의한 급성적인 영향을 평가하고자 수생태보호기준을 급성, 만성으로 구분하여 제시하고 있는 미국의 급성 수생태보호기준을 적용하였다. 미국의 급성 수생태보호기준은 단기간 노출 시 담수생태계에 유해 영향을 미치지 않을 수 있는 지표수 내 유해물질의 최고농도로 최종급성치의 반값으로 산정된 값이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분석결과

3.1.1 농약류

농약은 총 25회 분석하였는데 모든 조사지점에서 검출한계 이하로 검출되었다. 이는 조사된 11종의 농약물질이 황구지천 및 오산천, 진위천의 수생태계에 유해한 영향을 미칠 가능성은 낮은 것을 의미한다. 결과는 Table 2에 제시하였다. 여기서 검출한계 이하의 측정치는 불검출(N.D.)로 표시하였다.

분석결과의 신뢰성을 검증하기 위해 검출한계 및 정밀도, 정확도를 산출하고 3회차 및 16회차 시료분석 시에 QC 시료분석을 실시하였다. 그 결과는 Table 3에 제시하였다. 정밀도는 8.3~12.5%, 정확도는 95.9~101.2%로 수질오염공정시험기준의 유기인의 정도관리 목표인 정밀도 25%이내, 정확도 75~125%를 모두 만족시켰으며 QC시료 분석결과도 ERA사에서 제공하는

Table 2. Concentration of pesticides in Jinwi stream watershed

Pesticides	Criteria[A] (μg/L)	LOD[B] (μg/L)	Mean Concentration (μg/L)									
			HG1	HG2	HG3	OS1	OS2	OS3	OS4	JW1	JW2	JW3
Diazinon	0.17	0.15	N.D.[C]	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptachlor	0.52	0.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Malathion	0.1	0.14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Aldrin	3	0.13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptachlor Epoxide	0.52	0.13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
γ-Chlordane	0.24	0.15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Endosulfan I	0.22	0.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
α-Chlordane	0.24	0.20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin	0.24	0.21	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Endosulfan II	0.22	0.12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
p,p'-DDT	1.1	0.17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

A: The acute water quality criteria for the protection of aquatic organism of EPA

B: Limit of detection

C: Not dectected

Table 3. QA/QC of pesticides

	Diazinon	Heptachlor	Malathion	Aldrin	Heptachlor Epoxide	γ -Chlordane	Endosulfan I	α -Chlordane	Dieldrin	Endosulfan II	p,p'-DDT
LOD(μg/L)	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.21	0.20	0.15	0.19	0.17
Precision(%)	8.6	8.9	8.3	8.6	8.8	9.0	12.5	12.0	8.6	11.0	10.0
Accuracy(%)	98.0	98.6	101.2	96.2	95.9	97.8	98.6	98.6	98.9	98.3	96.7
QC PALs[A] (μg/L)	0.42-1.26	0.45-1.28	0.53-1.26	0.50-1.35	1.92-4.13	0.43-0.92	0.51-1.28	0.50-1.10	0.48-1.03	0.56-1.50	0.77-1.99
QC result (μg/L)	0.65-1.24	0.93-1.09	0.70-1.21	0.86-1.15	2.14-3.83	0.56-0.87	0.88-1.24	0.67-0.99	0.66-0.97	0.85-1.39	0.91-1.46

A: Performance Acceptance Limits

인증서의 인정범위(Performance acceptance limits) 내로 분석되어 본 연구에서 얻어진 분석결과는 신뢰할 수 있는 결과임을 확인하였다.

3.1.2 금속류

금속류는 총 25회 조사하였고 그 결과는 Fig. 2와 같다. 분석결과 모든 조사지점에서 Cr^{6+}, Cd, Hg은 정량한계 이하로 검출되었고 Al은 3.6~3,773μg/L, Ni은 불검출~49μg/L, Cu는 불검출~53μg/L, Zn은 1~379.2μg/L, As는 불검출~39.9μg/L, Se는 불검출~15.9μg/L, Ag는 불검출~2μg/L, Pb는 불검출~16.3μg/L 농도범위로 검출되었다. 황구지천은 Al, As, Se의 오염도가 오산천과 진위천에 비해 높게 나타났고 오산천은 Ni, Cu, Zn의 오염도가 황구지천과 진위천에 비해 높은 분포를 나타냈다. 황구지천, 오산천, 진위천의 모든 조사지점에서 모두 Al의 오염도가 가장 높은 것으로 조사되었다. Al의 최고농도는 강우량이 많았던 7월부터 8월에 나타나 강우가 Al의 오염도를 급격히 증가시키는 주된 요인으로 파악되었다.

하천별 오염도 및 검출빈도는 Table 4, 5, 6에 제시하였다. 황구지천(Table 4)은 상류, 중류, 하류의 모든 지점에서 Al, Ni, Cu, Zn이 100%의 검출빈도로 검출되었고 오염도는 Al>Zn>Cu>Ni>As>Pb>Se>Ag 순으로 높게 나타났다. Al과 Cu의 오염도는 상류(HG1)에서 높았고 Zn의 오염도는 중류(HG2)에서 가장 높게 검출되었으며 이외 As, Pb, Se 등의 오염도는 상류, 중류, 하류 모두 비슷한 수준으로 조사되었다.

오산천(Table 5)은 모든 지점에서 Al, Cu, Zn이 100%의 검출빈도를 나타냈고 오염도는 황구지천과 마찬가지로 Al>Zn>Cu>Ni>As>Pb>Se>Ag 순으로 높은 오염도를 나타냈다. Al의 오염도는 상류(OS1)에서 높게 나타났고 Cu, Zn의 오염도는 중류(OS2)에서 높게 조사되었다. 진위천(Table 6)은 상류, 중류, 하류 모든 지점에서 Al, Zn이 100%의 검출빈도를 나타냈으며 Al>Zn>Cu>Ni>Pb>As>Se>Ag 순으로 높은 오염도를 나타냈다. Al, Zn의 오염도는 하류(JW3)에서 가장 높게 나타났고 Cu의 오염도는 중류(JW2)에서 가장 높게 조사되었다.

위 실험에 대한 분석결과의 신뢰성을 검증하기 위해 검출한계 및 정량한계, 정밀도, 정확도를 산출하고 QC 물질을 시료 분석 시마다 함께 분석하였다. 그 결과는 Table 7 에 제시하였다. 정밀도는1.2~7.4 %, 정확도는 95.2~109.2%로 수질오염공정시험기준에서 규정하고 있는 금속류의 정도관리 목표인 정밀도 25%이내, 정확도 75~125%를 모두 만족시켰으며, QC시료 분석결과도 ERA사에서 제공하는 인증서의 인정범위 내로 분석되어 본 연구에서 얻어진 금속류의 분석결과가 신뢰할 수 있는 결과임을 확인하였다.

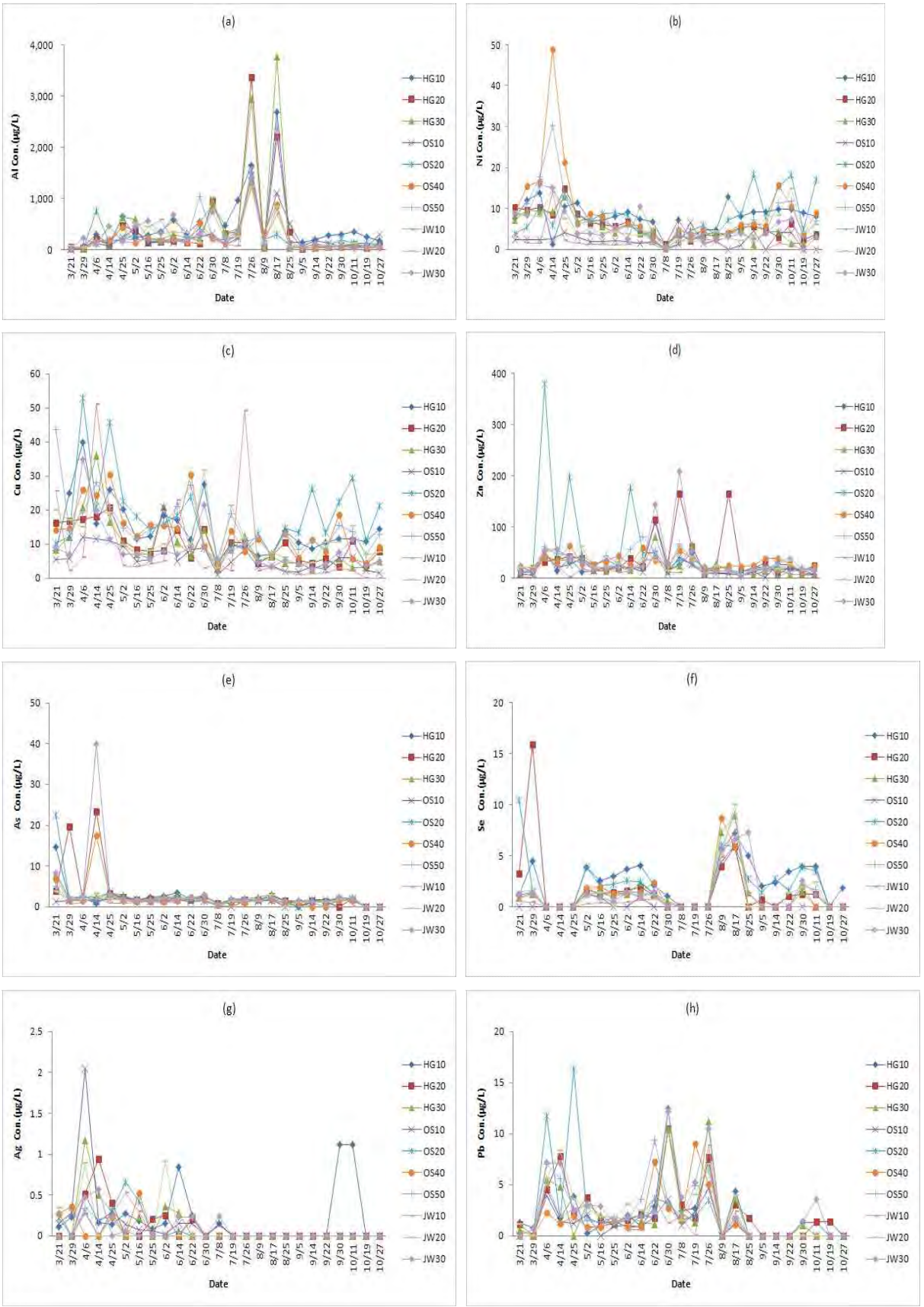


Fig. 2. Concentration of (a)Al, (b)Ni, (c)Cu, (d)Zn, (e)As, (f)Se, (g)Ag, (h)Pb in Jinwi stream watershed

Table 4. Concentration of metals in Hwangguji stream

Metals	LOQ[A] (μg/L)	HG1 (n=25)			HG2 (n=25)			HG3 (n=25)		
		Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency(%)	Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency(%)	Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency(%)
Al	0.44	474.2	9.9~2676	100%	394.8	18.6~3363	100%	472.4	6.9~3773	100%
Cr	0.28	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	0.0	N.D.~N.D.	0%
Ni	0.20	7.9	0.9~13.8	100%	5.8	1.2~15.0	100%	5.1	0.8~12.8	100%
Cu	0.14	14.5	4.6~40.0	100%	9.8	3.3~20.8	100%	9.7	2.6~35.9	100%
Zn	0.35	23.5	4.5~109.6	100%	38.9	6.6~163.7	100%	23.0	5.9~80.1	100%
As	0.17	2.2	N.D.~14.7	88%	3.3	N.D.~23.4	88%	2.2	N.D.~7.8	92%
Se	0.77	2.4	N.D.~7.1	72%	1.7	N.D.~15.9	56%	1.3	N.D.~8.9	52%
Ag	0.18	0.2	N.D.~1.1	28%	0.1	N.D.~0.9	24%	0.1	N.D.~1.2	24%
Cd	0.32	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	0.0	N.D.~N.D.	0%
Pb	0.56	2.1	N.D.~12.4	68%	2.3	N.D.~10.5	72%	2.1	N.D.~11.2	60%
Hg	0.03	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	0.0	N.D.~N.D.	0%

A: Limit of quantification

Table 5. Concentration of metals in Osan stream

Metals	LOQ (μg/L)	OS1 (n=25)			OS2 (n=25)			OS3 (n=25)			OS4 (n=25)		
		Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency (%)	Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency (%)	Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency (%)	Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency (%)
Al	0.44	260.0	3.6~1461	100%	241.8	10.3~1538	100%	226.1	13.9~1248	100%	237.6	19.5~1391	100%
Cr	0.28	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%
Ni	0.20	2.1	N.D.~6.5	80%	8.0	0.2~18.5	100%	9.2	0.2~49.0	100%	7.5	0.2~30.2	100%
Cu	0.14	6.2	0.9~20.7	100%	18.3	2.5~53.0	100%	13.7	3.5~30.6	100%	15.3	5.4~43.8	100%
Zn	0.35	18.7	1.2~49.4	100%	51.2	10.2~379.2	100%	31.9	14.2~62.4	100%	30.3	1.5~80.7	100%
As	0.17	1.2	N.D.~2.2	80%	2.2	N.D.~22.4	88%	2.1	N.D.~17.6	84%	1.4	N.D.~4.9	84%
Se	0.77	0.5	N.D.~5.9	20%	2.2	N.D.~10.4	64%	1.2	N.D.~8.6	44%	1.1	N.D.~9.0	48%
Ag	0.18	0.1	N.D.~2.0	36%	0.1	N.D.~0.7	20%	0.1	N.D.~0.5	16%	N.D.	N.D.~0.3	16%
Cd	0.32	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%
Pb	0.56	1.0	N.D.~4.7	52%	2.1	N.D.~16.3	56%	1.5	N.D.~9.0	56%	2.1	N.D.~9.3	56%
Hg	0.03	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D	N.D.~N.D.	0%

Table 6. Concentration of metals in Jinwi stream

Metals	LOQ (μg/L)	JW1 (n=25)			JW2 (n=25)			JW3 (n=25)		
		Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency(%)	Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency(%)	Mean (μg/L)	Min.~Max. (μg/L)	Detection frequency(%)
Al	0.44	228.2	14.6-1590	100%	281.6	39.1~1205	100%	360.0	10.0~2367	100%
Cr	0.28	N.D.	N.D.-N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	0.0	N.D.~N.D.	0%
Ni	0.20	1.7	N.D.-13.8	72%	5.5	0.2~14.9	100%	5.3	N.D.~15.7	96%
Cu	0.14	9.0	N.D.-50.9	92%	11.6	2.9~31.6	100%	8.9	2.9~35.1	100%
Zn	0.35	14.3	1.0-43.5	100%	26.9	6.1~61.2	100%	36.1	3.8~209.0	100%
As	0.17	0.9	N.D.-4.6	64%	1.6	N.D.~3.8	88%	3.5	N.D.~39.9	92%
Se	0.77	0.7	N.D.-7.6	48%	1.2	N.D.~10.0	48%	1.3	N.D.~7.2	52%
Ag	0.18	0.1	N.D.-0.5	24%	0.1	N.D.~0.9	12%	0.1	N.D.~0.6	20%
Cd	0.32	N.D.	N.D.-N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	0.0	N.D.~N.D.	0%
Pb	0.56	1.3	N.D.-8.9	52%	2.5	N.D.~12.4	60%	2.8	N.D.~12.2	68%
Hg	0.03	N.D.	N.D.~N.D.	0%	N.D.	N.D.~N.D.	0%	0.0	N.D.~N.D.	0%

Table 7. QA/QC of metals

	Al	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Pb	Hg
LOD(μg/L)	0.15	0.10	0.07	0.05	0.12	0.06	0.26	0.06	0.11	0.19	0.01
LOQ(μg/L)	0.44	0.28	0.20	0.14	0.35	0.17	0.77	0.18	0.32	0.56	0.03
Precision(%)	4.2	2.9	2.0	1.5	3.4	1.8	7.4	1.8	3.2	5.4	1.2
Accuracy(%)	95.6	100.6	103.1	106.3	96.2	109.2	95.2	99.2	99.3	95.6	98.6
QC PALs (μg/L)	11.6-14.8	4.74-5.50	3.52-4.19	10.2-12.4	11.5-13.6	2.44-3.02	4.16-5.25	4.82-5.90	3.66-4.31	3.30-3.94	0.68-1.01
QC result (μg/L)	12.8-13.8	4.81-5.37	3.68-3.88	10.4-11.7	12.4-12.9	2.51-2.74	4.22-4.98	4.86-5.15	3.86-4.12	3.43-3.77	0.76-0.91

3.2 우선 관리대상물질 도출

유기인계 및 유기염소계 농약 11종과 Cr^{6+}, Cd, Hg은 모든 조사지점에서 25회 모두 검출한계 및 정량한계 이하로 검출되어 진위천 유역의 수생태계에 유해한 영향을 미칠 가능성은 낮은 것으로 평가되었다. 위 물질을 제외한 나머지 금속 항목은 식(1)을 적용해 위해계수(RQ)를 산출하였고 그 결과는 Fig. 3과 Table 8에 제시하였다. 산출 결과, Ni, As, Ag, Pb의 위해계수는 모든 조사지점에서 1 미만으로 평가되어 Ni, As, Ag, Pb에 의한 황구지천, 오산천, 진위천의 수생태계의 위해 가능성은 낮은 것으로 평가되었다. 반면에 Al, Cu, Zn, Se은 조사가 이루어진 모든 지점에서 위해계수가 1을 초과하는 경우가 1회 이상 존재해 Al, Cu, Zn, Se에 의한 수생태계 위해 가능성이 우려된다. 특히 Cu는 Al과 Zn에 비해 오염도는 낮았지만 수서생물에 대한 독성이 높아 위해계수가 1을 초과하는 비율이 가장 높고 평균 위해도가 가장 높게 평가되어 수생태계에 대한 위해 가능성이 가장 높은 물질로 나타났다. Al은 Cu에 비해 오염도는 높았지만 수서생물에 대한 독성이 상대적으로 낮아 위해계수가 1을 초과하는 빈도는 Cu보다 낮았고 초과한 경우는 모두 강수량이 20mm이상인 6월에서 8월 사이에 집중되어 나타나 강우와 밀접한 관계를 보였다. Zn의 오염도는 비교적 높았지만 위해계수는 HG2, OS2, JW2 지점에서만 각각 2회, 3회, 2회 초과하는 것으로 나타나 초과율이 높지 않았다. Se은 오염도는 낮았지만 수서생물에 대한 독성이 커서 위해계수가 1을 초과하는 경우가 나타나고 있어 주의가 요구된다.

Table 8. Risk quotient in Jinwi stream watershed

Metals	Criteria[A] (μg/L)	HG1	HG2	HG3	OS1	OS2	OS3	OS4	JW1	JW2	JW3
Al	750	0.01~3.57 (0.63)[B]	0.02~4.48 (0.53)	0.01~5.03 (0.61)	0~1.95 (0.35)	0.01~2.05 (0.32)	0.01~1.66 (0.30)	0.01~1.85 (0.32)	0.02~2.12 (0.30)	0.05~1.61 (0.38)	0.01~3.16 (0.48)
Ni	470	0~0.03 (0.02)	0~0.03 (0.01)	0~0.03 (0.01)	0~0.01 (0)	0~0.04 (0.02)	0~0.10 (0.02)	0~0.06 (0.02)	0~0.03 (0)	0~0.03 (0.01)	0~0.03 (0.01)
Cu	13	0.36~3.08 (1.12)	0.25~1.60 (0.76)	0.20~2.76 (0.73)	0.07~1.59 (0.48)	0.19~4.07 (1.40)	0.19~2.35 (1.06)	0.19~3.37 (1.18)	0~3.92 (0.69)	0.23~2.43 (0.89)	0.23~2.70 (0.69)
Zn	120	0.04~0.91 (0.20)	0.05~1.36 (0.32)	0.05~0.67 (0.19)	0.01~0.41 (0.16)	0.09~3.16 (0.43)	0.09~0.52 (0.27)	0.09~0.67 (0.25)	0.01~0.36 (0.12)	0.05~0.51 (0.22)	0.03~1.74 (0.30)
As	340	0~0.04 (0.01)	0~0.07 (0.01)	0~0.02 (0.01)	0~0.01 (0)	0~1.00 (0.05)	0~0.05 (0.01)	0~0.01 (0)	0~0.01 (0)	0~0.01 (0)	0~0.12 (0.01)
Se	5	0~1.43 (0.49)	0~3.17 (0.33)	0~1.78 (0.25)	0~0.25 (0.03)	0~2.08 (0.43)	0~1.72 (0.23)	0~1.80 (0.23)	0~1.51 (0.14)	0~2.00 (0.24)	0~1.44 (0.25)
Ag	3.2	0~0.26 (0.03)	0~0.29 (0.03)	0~0.37 (0.04)	0~0.64 (0.05)	0~0.21 (0.02)	0~0.16 (0.02)	0~0.11 (0.01)	0~0.16 (0.02)	0~0.28 (0.03)	0~0.18 (0.02)
Pb	65	0~0.19 (0.03)	0~0.16 (0.04)	0~0.17 (0.03)	0~0.07 (0.02)	0~0.25 (0.03)	0~0.14 (0.02)	0~0.14 (0.03)	0~0.14 (0.02)	0~0.19 (0.04)	0~0.19 (0.04)

A: The acute criteria of EPA
The criteria are expressed in terms of the dissolved metal in the water column.

B: The average of RQ

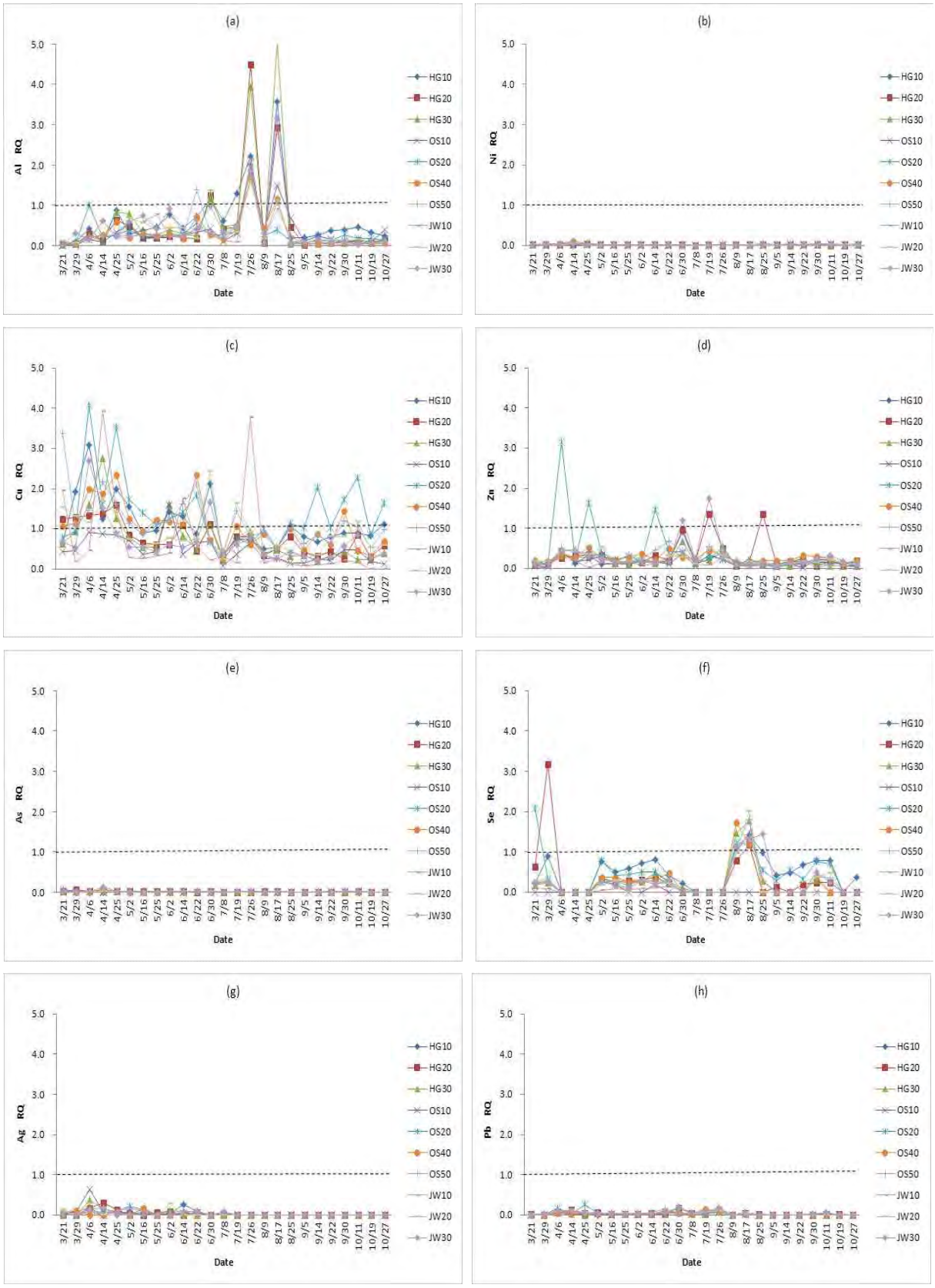


Fig. 3. Risk quotient of (a)Al, (b)Ni, (c)Cu, (d)Zn, (e)As, (f)Se, (g)Ag, (h)Pb in Jinwi stream watershed

Fig. 4는 각 지점에서 위해계수가 1을 초과하는 빈도를 나타낸 것이다. 오산천 상류(OS1)를 제외한 모든 조사지점에서 Cu의 초과빈도가 가장 높은 것으로 나타났으며 다음으로는 Al의 초과빈도가 높았다.

하천별로 살펴보면, 황구지천에서는 상류(HG1)의 Cu의 평균 위해계수는 1이 넘는 것으로 평가되었고 1을 초과하는 빈도도 중류와 하류에 비해 높게 나타났다. 오산천은 상류(OS1)에서 위해계수가 1을 초과하는 경우는 Al 2회, Cu 1회로 비교적 낮았고 반면에 중류 및 하류의 OS2, OS3, OS4 지점은 Cu의 평균 위해계수가 1 이상이고 초과비율 또한 52~ 68%의 높은 빈도를 나타내 오산천의 중, 하류의 Cu에 의한 수생태 위해 가능성은 높은 것으로 예측된다. 진위천은 중류(JW2)지점이 상류, 하류에 비해 위해계수 1 초과 비율이 높은 것으로 평가되었다.

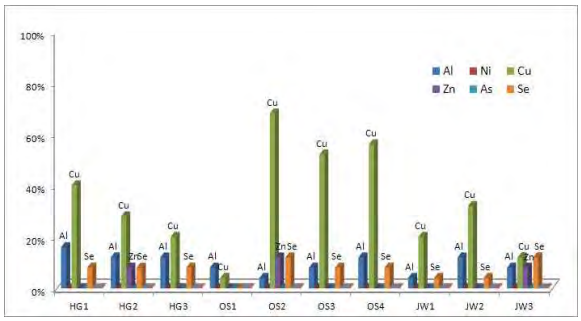


Fig. 4. The ratio of RQ>1 in Jinwi stream watershed

Fig. 5는 각 조사지점에서 검출된 물질들의 위해도에 대한 상대적인 기여도를 나타내고 있다. 황구지천, 오산천, 진위천의 상류, 중류, 하류 모든 지점에서 Cu의 기여도가 가장 높았으며 다음으로는 OS2 지점을 제외한 모든 지점에서는 Al의 기여도가 높게 나타났다. OS2 지점은 Al보다는 Zn과 Se의 기여도가 높은 것으로 나타났다.

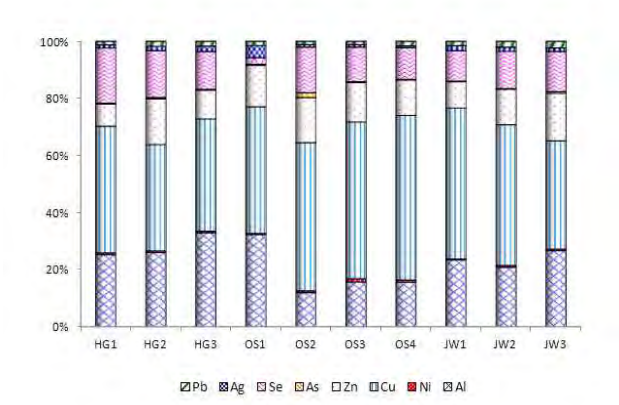


Fig. 5. The contribution of detected metals to the ecological risk in Jinwi stream watershed

Table 9는 평균 위해계수 값을 바탕으로 각 지점에서 수생태계 보호를 위해 우선적으로 관리되어야할 물질의 우선순위를 선정하여 제시한 결과이다. 황구지천, 오산천, 진위천 모든 지점에서 가장 우선적으로 관리되어야할 물질은 Cu로 나타났으며 다음으로는 Al이었다

Table 9. The priority list of substances to be managed

Priority	HG 1	HG 2	HG 3	OS 1	OS 2	OS 3	OS 4	JW 1	JW 2	JW 3
1	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
2	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
3	Se	Se	Se	-	Zn	Se	Se	Se	Se	Zn
4	-	Zn	-	-	Se	-	-	-	-	Se

평균 위해도 및 위해계수 초과빈도, 물질의 위해도에 대한 기여도, 우선순위 산정결과 등을 종합해볼 때 진위천 유역의 하천 수생태계 보호를 위해서 가장 우선적으로 관리되어야할 물질은 Cu와 Al으로 판단된다. 다음으로는 지점별로 조금씩 차이는 있었지만 Se, Zn이 위해가능성이 있는 것으로 평가되었는데 이 물질들은 위해계수 초과빈도가 높지 않아 좀 더 장기적인 모니터링과 충분한 검토를 통해 관리대상 여부를 결정할 필요가 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 진위천 유역의 수생태계에 유해한 영향을 미칠 수 있는 물질의 오염실태를 조사하고 생태위해성평가를 실시하여 수생태계 보호를 위해서 우선적으로 관리되어야할 물질을 제시함으로써 향후의 수생태계 건강성을 고려한 유역관리정책을 수립하는데 기초자료로 활용될 수 있도록 하고자 수행되었다.

진위천 유역의 황구지천, 오산천, 진위천을 대상으로 상류, 중류, 하류 총 10개 지점에서 3월부터 10월까지 미국의 수생태보호기준에 제시된 농약류 10종 및 금속류 11종을 총 25회에 걸쳐 조사를 실시하였다. 조사 결과 유기인계 및 유기염소계 농약 11종과 Cr^{6+}, Cd, Hg은 모든 조사지점에서 25회 모두 검출한계 및 정량한계 이하로 검출되어 진위천 유역의 하천 수생태계에 유해한 영향을 미칠 가능성은 낮은 것으로 평가되었다. Ni, As, Ag, Pb은 12~100%까지의 비교적 높은 빈도로 검출되었지만 산출된 위해계수 값이 1을 초과하는 경우가 한 번도 없어 이 물질들에 의한 수생태계 위해 가능성도 낮은 것으로 평가되었다. 반면에 Al, Cu, Zn, Se은 조사가 이루어진 모든 지점에서 위해계수가 1을 초과하는 경우가 1회 이상 존재해 위 물질들에 의한 수생태계 위해 가능성이 우려된다. 평균 위해도를 기준으로 우선 관리대상물질 순위를 선정하였는데 Cu가 1순위, Al이 2순위로 선정되었고 각 하천에서 생태위해도에 대한 물질의 상대적인 기여도도 또한 Cu가 가장 높고 Al이 그 다음으로 나타나 진위천 유역의 하천 수생태계 보호를 위해서는 Cu와 Al에 대한 관리가 요구되는 것으로 보인다. 다음으로는 지점별로 조금씩 차이는 있었지만 Se, Zn이 위해 가능성이 있는 것으로 평가되었는데 위 물질들은 위해계수 초과빈도가 높지 않아 좀 더 장기적인 모니터링과 충분한 검토를 통해 관리대상 여부를 결정할 필요가 있을 것으로 생각된다. 그런데 이러한 물질들은 우리나라 하천의 수질기준에는 규정되지 않은 항목으로 하천수질관리에 있어서 지금까지는 고려되지 않았던 물질이다. 하지만 연구결과 현재의 진위천 유역에서의 위 물질들의 오염도는 수서생물에 유해한 영향을 미칠 가능성이 있는 수준으로 나타나 진위천 유역의 수생태계 보호를 위해서는 이 물질들에 대한 수질기준 도입 및 제도적인 관리가 필요할 것으로 판단된다.

본 연구는 외국의 수생태보호기준에서 규정하고 있는 수많은 물질 중에 연구여건 상 분석가능한 일부 물질만을 선정하여 진행하였고 진위천 유역에 서식하는 고유생물종에 대한 독성자료 대신 미국의 수생태보호기준을 단순히 적용하여 수행되었다. 때문에 더욱 다양한 물질들에 대한 조사와 함께 진위천 유역의 생물상에 대한 조사 및 자료수집이 이루어진다면 좀 더 신뢰할만한 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 안윤주, 남선화, 이우미 (2009). 확률생태위해성평가 선진국 사례분석 및 국내수계에 적합한 PERA 기법 제안. *한국물환경학회지*, 25(4), 494-501.
2. 환경부 (2011). 수질 및 수생태계 환경기준 선진화를 위한 포럼.
3. EPA (2009). National water quality criteria for the protection of aquatic organism and their uses.
4. Canadian Council of Ministers of the Environment (2007). Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life.
5. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (2000). An introduction to the Austalian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality(Aquatic ecosystems).
6. 장미라, 정효준, 이홍근 (2002). 물중의 잔류농약 분석을 위한 SPME의 최적조건 선정에 관한 연구. *한국물환경학회지*, 18(4), 421-433.
7. 장미라 (1999). SPME법에 의한 한강유입지천에서의 잔류농약 분석. 서울대학교 석사학위논문.

8. 이인숙, 이수원, 이만호 (2001). 한강유입 지류천의 미량유기물 조사연구-농약류. *서울시 수도기술연보*, 2000(2), 79-86.
9. 송소희 (2009). 먹는물에서의 유기인계농약류 분석방법 비교연구. 경북대학교 석사학위논문.
10. 환경부 (2011). 잔류성유기오염물질공정시험기준. 환경부고시 제2011-125호.
11. 환경부 (2011). 수질오염공정시험기준. 환경부고시 제2011-103호.
12. Hope, B. K. (2006). An examination of ecological risk assessment and management practices. *Environment International*, 32(8), 983-995.

급성설사질환 유발 바이러스에 대한 역학적 연구
-경기북부지역 4년간 노로바이러스를 대상으로-

방선재 · 최옥경 · 권순목 · 유경신 · 남수정 · 김상태 · 김구환 · 이정복
북부지원 미생물검사팀

Study on Epidemiologic of Virus patients with Acute Gastroenteritis
- Norovirus Genotypes From 2008 to 2011 in Northern Gyeonggi-Do -

Seon-Jae Bang, Ok-Kyung Choi, Sun-Mok Kwon, Kyong-Shin Ryu,
Soo-Jung Nam, Sang-Tae Kim, Gu-Hwan Kim and Jong-Bok Lee

Microbiological Inspection Team in North Branch

Abstract : Norovirus cause the major acute non-bacterial gastroenteritis in the winter. This study was analyzed the nucleotide sequences of Norovirus strain detected to total 8,096 acute gastroenteritis and genotype of the 762 positive samples during 4 years(from 2008 to 2011). Norovirus was detected the highest 2008 year(17.0%) than other years and distributed from November to March in 58.8%. It was detected the highest one year 40.3% and all age distribution.
Norovirus was detected genogroup GII(85.0%) and 4 of GII(56.0%).
The results of this study will contribute to accumulate the currently available epidemiology data and improve public health and developing vaccines in northern Gyeonggi-Do.

Key Words : Norovirus, Acute Gastroentertitis, Genotype(GI, GII)

요약 : 노로바이러스는 급성설사환자의 원인병원체 중 겨울철에 주로 발생하는 바이러스 질환이다. 경기북부지역은 4년(2008년~2011년)간 총8,096건을 대상으로 노로바이러스 양성 762건을 선별하야 유전자형 분석을 진행했다. 연도별 검출은 2008년 17.0%로 2009년(5.0%), 2010년(8.1%), 2011년(6.9%)보다 높게 검출되었다.
월별로는 11월부터 3월까지 58.8%가 발생하였고, 연령별로는 1세 영아가 40.3%로 가장 높게 나타났으며, 전연령층에 걸쳐서 노로바이러스의 검출이 있었다.
유전자형 분포는 GII군이 85.0%로 GI군에 비해 높게 분포되었고, GII-4형이 56.0%로 다른 유전자형보다 원인바이러스균으로 판명되었다.
이 연구를 통해 4년간 경기북부 노로바이러스 통계를 비교분석한 결과로 예방대책과 백신개발에 대한 기초자료로 활용되고자한다.

주제어 : 노로바이러스, 급성설사환자, 유전자형(GI, GII)

---

1. 서 론

노로바이러스는 로타바이러스, 장아데노바이러스, 아스트로바이러스와 함께 설사원인바이러스로 주로 식품, 수질 등에 의해 전파되고 있다.[3,7,20] 노로바이러스 감염증은 전세계적으로 발생하며, 계절적으로 주로 겨울철에 많은 환자발생을 보이지만, 산발적으로는 연중 환자가 발생한다. 잠복기 12~48시간을 거쳐 메스꺼움, 구토, 설사, 복통의 주요증상을 나타내며, 오한, 두통 등을 유발하기도 한다. 보통 1~2일 정도로 잠복기가 짧고 구토가 여러번 일어난다.[19] 노로바이러스는 소아에서 성인, 노인층까지 전 연령층에서 설사를 유발하는데 비해 로타바이러스는 주로 영유아층에서 발생하는 특징을 가지고 있어서 환경내 감염자와 접촉에 의한 유행의 형태를 보이기도 하므로 2차 발병율이 30%이상으로 증가한다는 보고가 있다.[9]

노로바이러스는 capsid부위와 RNA depen-dent RNA polymerase(RDRP) 조성에 따라 5개의 Genogroup(Ⅰ~Ⅴ)로 분류되며, 대부분의 인체감염은 GI군, GII군에 의한 것으로 알려져 있다. 유전자형은 변이정도에 따라 GI은 15종, GII는 18종으로 분류되고 있다.[16] 최근 논문의 검사 결과 GII 4형이 50%가 높게 나타나고 있다.[1,2,4,5,8] 집단식중독의 원인균으로 노로바이러스가 검출되고 주로 학교, 직장, 외식시설등 단체로 급식하는 곳을 중심으로 발생되고 있다.

미국, 일본, 유럽, 호주 등에서 2002년부터 노로바이러스에 의한 식중독 사례가 많이 보고되었다.[11,14,15,17,22] 우리나라의 경우는 2004년부터 바이러스 검사체계를 구축하기 시작하여, 2006년에 발생한 CJ식중독사례 등 노로바이러스에 의한 유전자 검출법의 도입등으로 집단식중독의 원인균으로 노로바이러스를 신속히 검출 할수 있었다.

본 연구는 2008년부터 2011년까지 4년간 경기북부지역에서 발생한 급성설사질환 검체를 대상으로 노로바이러스를 검출하여 유전자형을 분석하였다. 연도별, 월별, 연령별, 유전자형의 특성을 분석하여 새로 등장되는 집단식중독의 노로바이러스 유행양상을 파악하고, 경기북부지역과 다른 지역등을 비교분석하여 노로바이러스 유전자형 유행관계를 파악하여 예방대책 및 백신개발 등 기초 연구자료로 활용하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 검체수집

본 연구는 2008년부터 2011년까지 경기북부지역 병·의원·보건소등에서 급성 장관염으로 의심되는 환자의 분변 가검물을 수집하여 2008년 2,179건, 2009년 2,179건, 2010년 2,098건, 2011년 1,640건으로 총 8,096건을 대상으로 검사하였다.

2.2. 분변 전처리

분변을 멸균한 인산완충식염액(0.01M phos-phate buffered saline; PBS, pH 7.2, Sigma, USA)에 1:9의 비율로 넣어 5분간 진탕하여 10% 분변부유액을 만들고 이것을 4℃에서 20분간 3,000rpm으로 원심분리하여 상층액을 취하였고 실험에 사용될 때까지 -70℃에서 보관하였다.[6]

2.3. 노로바이러스의 핵산추출

노로바이러스의 RNA핵산 추출을 위해 상용화된 GM-AUTOPREP™ Viral Nucleic Acid Prep Kit(Greenmate biotech, Korea)를 사용하여 실험을 진행하였다.

분변부유액 150㎕에 lysis & binding 용액 300㎕를 넣고 진탕하여 섞어준 후 다시 magnetic bead를 20㎕ 넣고 진탕하여 섞어준다. 상층액을 제거한 후 washing solution Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ를 순서대로 각각의 용량에 맞게 넣어준 후 진탕하여 세척한 후 상층액을 완벽하게 제거한다. elution solution을 200㎕ 넣고 섞어준 후 상온에서 5분간, 60℃에서 10분간 정체시키

고 상층액을 수거하여 실험에 사용하였다.

2.4. Real time RT-PCR

추출한 RNA를 50㎕씩 넣고 3~5분간 잘섞어주고, Norovirus GI, GII standard RNA 경우 5㎕에 DEPC처리된 DW 45㎕를 넣어 준비 후 Real time PCR machine에 반응시켰다. (Table 1)

2.5 Onestep RT-PCR for Norovirus

추출한 RNA를 1st Onestep RT PCR Mix-GI/GII 에 20㎕에 각각 넣고 잘 섞어주고 반응액이 완전히 섞이도록 한후, PCR machine (Veriti 96well Thermal Cycler, Applied Biosystems, USA)을 이용하여 반응하였다. (Table 2, Table 3)

2.6 Nested PCR for Norovirus

PCR tube(2nd PCR Mix-GI/GII)에 멸균 증류수를 18㎕씩 넣고 1차 RT PCR산물 (GI/GII) 2㎕씩 각각 취하여 완전히 섞이도록 하였다. 간단히 원심후 PCR machine(Veriti 96well Thermal Cycler, Applied Biosystems, USA)을 이용하여 반응하였다.(Table 3)
PCR 생성물 5㎕은 prestaining(SYBR safe, Invitrogen, USA)된 1.5% agarose gel (Invi-trogen, USA)에 100bp DNA ladder (Bioneer, Korea)와 함께 loading하고 25분간 전기영동하여 Image analyzer(Geldoc XR Image system, Bio-Rad, USA)로 GI-314bp, GII-313bp band를 확인하였다.

2.7 노로바이러스 유전자형 분석

노로바이러스 양성인 검체 총 762건을 대상으로 유전자형 분석을 실시하였다.
DNA gel을 멸균된 튜브에 넣고 3배 부피의 젤 용해용 완충용액을 첨가하고 50℃에서 젤을 용해시킨 뒤, spin column으로 옮겨 4℃에서 14,000rpm에서 1분간 원심한 후, 상층액을 취하여 잔여 세척용 완충용액을 제거하고 30~50㎕의 증류수로 DNA를 회수하였다. 정제된 PCR product와 각각의 유전자형에 특이적인 primer를 사용하여 양쪽 방향으로 dideoxy nucleotide chain termination 기법을 사용하는 Bigdye sequencing kit(ABI prism Applied Biosystems, USA)로 sequencing reaction을 하였다. 얻어진 산물을 Bigdye removal kit (Amersham Pharmacia, England)로 정제한 뒤, automated DNA sequencer (model 377; Applied Biosystems, USA)를 이용하여 염기서열을 분석하였다. sequencing 된 염기서열은 MegAlign 5.03 (DNAstar, Madison, Wis, USA) 프로그램을 통해 prototype strain과 비교하여 유전자형을 결정하였다.(Table 4).

3. 결과 및 고찰

3.1 연도별 월별 노로바이러스 검출 결과

2008년부터 2011년까지 경기북부지역에서 발생한 급성 위장관염 환자를 대상으로 총 8,096건 중 762건(9.4%) 양성으로 확인되었다. 연도별 검출현황은 2008년 17.0%(370건/2,179건), 2009년 5.0%(109건/2,179건), 2010년 8.1%(170건/2,098건),2011년6.9%(113건/1,640건)나타났다.

월별분석 결과에서 평균적으로 3월은 2008년 27.0%, 2009년 45.0%, 2010년 41.2%이며, 2011년은 12월에 19.5%로 노로바이러스 검출률이 가장 높은 결과를 나타냈으며, 11월부터 3월까지 평균적으로 노로바이러스가 원인균으로 검출되는 계절임을 보여주었다.(Fig. 1)

노로바이러스의 유행시기는 다른 연구결과와 같이, 11월부터 3월까지로 검출률이 50%이상을 보여, 춥고 건조한 겨울철에 노로바이러스가 유행하는 것으로 확인되었다.[3,5,18)]

3.2 연령별 노로바이러스 검출 결과

연령별로 2008년부터 2011년까지 노로바이러스로 확인된 검체를 0세 신생아, 1세 영아, 2-7세 소아군, 8-13세 초등학생군, 14-19세 중등학생군, 20-29세, 30-39세, 40-49세, 50-59세, 60-69세, 70세 이상으로 분석한 결과, 평균적으

Table 1. Real time PCR condition

STEP	TEMPERATURE	Running Time
Line 1: Reverse Transcription	50	30 min
Line 2: Pre-Denaturation	95	15 min
Line 3: Denaturation	94	15 sec
Line 4: Annealing&Extention	55	1 min
SCAN	GI: TexasRed-BHQ, GII: FAM-BHQ	
GOTO	Line 3, 45cycle	

Table 2. The sequence of primer sets used for the detection of Norovirus

Genogroup	Primers	Sequences(5′→3′)	Size(bp)
Norovirus GI	G1-F1M	CTGCCCGAATTYGTAAATGATGAT	314
	G1-F2	ATGATGATGGCGTCTAAGGACGC	
	G1-R1M	CCAACCCARCCATTRTACATYTG	
Norovirus GII	G11-F3	TTGTGAATGAAGATGGCGTCGART	313
	G11-F1M	GGGAGGGCGATCGCAATCT	
	G11-R1M	CCRCCIGCATRICCRTTRTACAT	

Table 3. RT-PCR condition

RT PCR condition (Onestep)	RT-PCR condition (Nested PCR)
47℃ 40min/ 94℃15min/【94℃30sec/54℃ 30sec/72℃ 45sec】35cycles/72℃ 7min	94℃ 3min/【94℃30sec/56℃ 30sec/72℃ 45sec】25cycles/72℃ 7min

Table 4. Norovirus reference strains used for genotypic analysis

Strain	Genbank accession No.	Genotype
Norwalk	M87661	GI-1
Southampton	L07418	GI-2
Desertshield	U04469	GI-3
Chiba	AB022679	GI-4
Musgrove	AJ277614	GI-5
Sindlesham	AJ277615	GI-6
Winchester	AJ277609	GI-7
BS5-98DE	AF093797	GI-8
SaitamaSzUG1	AB039774	GI-9
Boxer	AF538679	GI-10
SaitamaKu8	AB058547	GI-11
SaitamaKu19a	AB058525	GI-12
SaitamaT35a	AB112132	GI-13
Saitama25	AB097911	GI-14
Hawaii	U07611	GII-1
Snow mountain agent	U70059	GII-2
Toronto	U02030	GII-3
Grimsby	AJ04864	GII-4
Hillingdon	AJ277607	GII-5
Seacroft	AJ277620	GII-6
Leeds	AJ277608	GII-7
Wortley	AJ277618	GII-8
Alphatron	AF195847	GII-9
Amsterdam	AF195848	GII-10
VA97207-US	AY038599	GII-11
M7-US	AY130761	GII-12
Erfurt546	AF427118	GII-13
Fayeteville-US	AY113106	GII-14
SaitamaKU80a	AB058585	GII-15
SaitamaT53	AB112260	GII-16
SaitamaT27	AY502009	GII-17

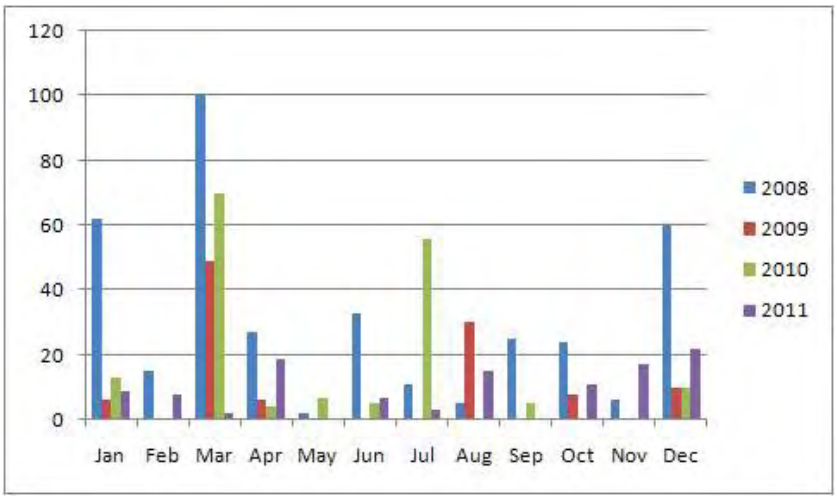


Fig.1. Monthly distribution of Norovirus-associated gastroenteritis in North Gyeonggi-do, Korea, from 2008 to 2011.

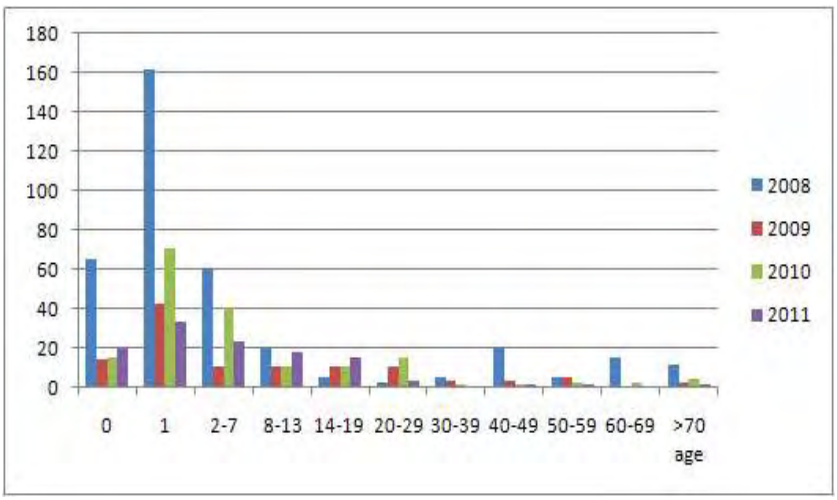


Fig. 2. Age group distribution of studied cases tested for Norovirus detection in North Gyeonggi-do, Korea, from 2008 to 2011.

Table 5. Annual genotypic distribution of Norovirus in North Gyeonggi-do, Korea, from 2008 to 2011.

Genogroup	Genotype \ Year	2008		2009		2010		2011		Total	
		No.	(%)	No.	(%)	No.	(%)	No.	(%)	No.	(%)
GI	GI-1	1	0.3			5	3.6			6	1.0
	GI-2			1	2.0	7	5.1			8	1.3
	GI-3			1	2.0			1	0.9	2	0.3
	GI-4	11	3.7			5	3.6			16	2.7
	GI-5	3	1.0							3	0.5
	GI-6					1	0.7			1	0.2
	GI-7							3	2.7	3	0.5
	G1-9	1	0.3	2	4.1	2	1.4			5	0.8
	GI-10	3	1.0	2	4.1					5	0.8
	GI-11			1	2.0					1	0.2
	GI-12	2	0.7	1	2.0	1	0.7			4	0.7
	GI-13	32	10.6							32	5.2
	GI-14	4	1.3							4	0.7
GII	GII-1	1	0.3			13	9.4	1	0.9	15	2.5
	GII-2	1	0.3	2	4.1			36	31.9	39	6.5
	GII-3	52	17.3	5	10.2	4	2.9	12	10.6	73	12.0
	GII-4	173	57.5	20	40.8	91	65.9	52	46.0	336	56.0
	GII-6	1	0.3	2	4.1	4	2.9	3	2.7	10	1.7
	GII-7	1	0.3					2	1.7	3	0.5
	GII-8	13	4.3	10	20.4	4	2.9	2	1.7	29	4.8
	GII-9	1	0.3							1	0.2
	GII-12	1	0.3	1	2.0	1	0.7			3	0.5
	GII-13							1	0.9	1	0.2
	GII-16			1	2.0					1	0.2
	Total	301	100	49	100	138	100	113	100	601	100

17.5%, 0세 영아 14.8% 순으로 확인되었다 (Fig. 2). 주로 영·유아에서 문제가 되는 로타바이러스와는 달리 노로바이러스는 전연령에 걸쳐 감염증세를 나타내고 있다.[5)]

3.3 노로바이러스 유전자형 분포

2008년부터 2011년까지 경기북부지역에서 발생한 노로바이러스 양성 762건중 유전자형이 확인된 601건에서 GI군 13종류, GII군 11종류로 총 24종류가 검출되어 다양한 유전자형이 유행함을 알수 있었다.

실험결과 노로바이러스 GI군 15.0%(90건/601건), GII군 85.0%(511건/601건)로 GII군이 더 많이 유행하였다.

4년간 경기북부지역에서 유행한 노로바이러스유전자형을 살펴보면, GI 13형이 5.2%로 가장 많이 검출되었고, 그 외 GI 4형 2.7%, GI 9형, GI 10형 각각 0.8%순으로 나타났다. GII군에서는 GII 4형이 56.0%로 가장 많이 검출되었고, GII 3형 12.0%, GII 2형 6.5%, GII 8형 4.8% 순으로 확인되었다. 2008년에는 노로바이러스 검출이 2009년, 2010년, 2011년에 비해 높았으며, 특히 GII군 4형은 2008년 57.5%, 2009년 40.8%, 2010년 65.9%, 2011년 46.0%로 다른 유전자형보다 높은 빈도를 보였다. 이것은 우리나라 전지역에서 노로바이러스 GII 4형이 유행하고 있음을 보여주며, 다른 논문에서도 확인할수 있었다.[10,12)](Table 5)

국내에서 2004년부터 노로바이러스의 PCR 분석법이 도입되면서 분자생물학적으로 원인병원체 확진이 체계화되었다.

노로바이러스의 GI군, GII군의 종류가 2008년보다 2009년, 2010년, 2011년 되면서 종류가 다양해졌다.

경기북부지역 4년간 노로바이러스의 분석결과 GI군 15.0%, GII군 85.0%로 나타났고, GII 4형은 56.0%로 높은 검출률을 보였다. 국내 논문에서도 GII군이 90%이상으로 나타났고, GI은 약 10%정도를 보여 시기적, 지역적은 다르지만 본 연구결과와 유사한 노로바이러스 유행현황을 보였다.[1,2,4,5,7,8)]

일본등의 경우 2007년~2010년 노로바이러스 분석결과 GII 4형이 90%가 넘는 검출률을 보여 우리나라와 노로바이러스 유전자형이 일치하는 것이 유행됨이 확인되었다.[13,21)]

노로바이러스는 높은 감염성과 광범위한 전염력을 보이고 있으므로 특히 겨울철부터 초봄에 집중 발생하므로 급성위장관염에 대한 특별한 예방 및 유행을 차단하기 위한 모니터링 체계가 구축될 필요성이 있다. 또한 체외에서의 배양이 어려워 노로바이러스의 연구에 심각한 제한을 가지고 있는바 계속적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구는 2008년부터 2011년까지 최근 4년 동안 경기북부지역에서 발생한 급성위장관염 환자의 분변가검물 총 8,096건을 대상으로 실험한 결과 다음과 같다.

1. 연도별 검출현황은 2008년 17.0%(370건/2,179건), 2009년 5.0%(109건/2,179건), 2010년 8.1%(170건/2,098건), 2011년6.9%(113건/1,640건)로 나타났다.
   2008년은 17.0%로 2009년 5.0%, 2010년 8.1%, 2011년 6.9%보다 노로바이러스가 많이 검출되었다. 다양한 유전자형과 검사법의 체계적인 개발로 유행양상을 비교가능하게 하였다.

2. 월별분석 결과에서 평균적으로 3월은 2008년 27.0%, 2009년 45.0%, 2010년 41.2%이며, 2011년은 12월에 19.5%로 노로바이러스 검출률이 가장 높은 결과를 나타냈으며, 11월부터 3월까지 평균적으로 노로바이러스가 원인균으로 검출되는 계절임을 보여주었다.

3. 연령별로 노로바이러스 분석한 결과, 4년간 평균적으로 1세 영아가 40.3%로 가장 높았고, 2-7세 17.5%, 0세영아 14.8% 순으로 확

인되었다. 주로 영·유아에서 문제가 되는 로타바이러스와는 달리 노로바이러스는 전 연령에 걸쳐 감염증세를 나타내고 있다.

4. 노로바이러스 양성 762건중 유전자형이 확인된 601건에서 GI군 13종류, GII군 11종류로 총 24종류가 검출되었다. GI군 15.0%(90건/601건), GII군 85.0%(511건/601건)로 GII군이 더 많이 유행하였다.
노로바이러스 유전자형을 살펴보면, GI 13형이 5.2%로 가장 많이 검출되었고, 그 외 GI 4형 2.8%, GI 9형, GI 10형 각각 0.8%순으로 나타났다. GII군에서는 GII 4형이 56.0%로 가장 많이 검출되었고, GII 3형 12.0%, GII 2형 6.5%, GII 8형 4.8% 순으로 확인되었다. 2008년에는 노로바이러스 검출이 2009년, 2010년, 2011년에 비해 높았으며, 특히 GII군 4형은 2008년 57.5%, 2009년 40.8%, 2010년 65.9%, 2011년 46.0%로 타 유전자형보다 높은 빈도를 나타내었다.

참고문헌

1. 김남호, 민상기, 박은희, 박연경, 진성현, 류병순(2010), 최근 부산지역에서 유행하는 설사유발 Norovirus 유전자형에 관한 연구('08~'10), The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment,20(1), pp 9~17.

2. 김은정, 박상훈, 이재인, 송미숙, 김정순, 정선순, 윤태호, 김무상, 김진곤(2009), 서울지역급성위장관염 환자에서 검출된 노로바이러스의 분자생물학적 특성, 43, pp265~270.

3. 고은미, 석원석, 이태준, 임은주, 손성용(2008), 노로바이러스에 의한 집단식중독 발생사례의 역학적 특징, 19, pp 30~40.

4. 공용우, 오보영, 김혜영, 이미연, 김용희, 고종명, 이제만, 정혜숙, 천두성(2008), 인천지역에서 발생한 노로바이러스감염증의 분자역학적 연구, Journal of Bacteriology and Virology, 38(4), pp1~9.

5. 박귀성, 백경아, 송낙수, 박성민, 차윤태, 문태정, 김우식, 김기준, 서우성(2009), 충남지역에서 유행하는 Norovirus의 유전학적 특성연구, Journal of CHIHE, 19, pp 11~21.

6. 보건복지가족부 한국보건복지인력개발(2011) 소화기바이러스질환실험실진단과정,pp33 ~ 41.

7. 임은주, 석원석, 김영수,이순원, 김영근, 이택수(2005), 강원지역의 바이러스성 설사질환 발생에 대한 역학적 고찰, 16, pp 7~14.

8. 정호혁, 김원규, 장명호, 강영훈, 김혜정, 김상모, 최환주, 정종화, 김영훈(2010), 급성설사환자분변으로부터 Norovirus 분리 및 유전형 특성연구, 11, pp 19~27.

9. Cramer EH, Blanton CJ, Blanton LH, Va-ughan GH Jr, Bopp CA, Forney DL (2006), Epidemiology of gastroenteritis on cruise ships, 2001-2004.*Am J Prey Med,* 30, pp 252~257.

10. Dey SK, Nguyen TA, Phan TG, Nishio O, Salim AF, Rahman M, Yagyu F, Okitsu S and Ushijima H(2007), Molec-ular and epidemiological trend of Norovirus associated gastroenteritis in Dhaka City, Bangladesh, *J Clin Virol.*, 40, pp 218~223.

11. Eric C.M Ho., Peter K.C. Cheung., Angela W.L.Lau., Ann H. Wong, Wilina

W.L. Lim.(2007), Atypical Norovirus Epid -emic in Hong Kong during Summer of 2006 Caused by a New Genogroup II/4 Variabt.*J Clin Microbiology*, 45, pp 2205 ~ 2211.

12. Fang ZY, Xie HP, Lv HX, Zhang Q., Duan ZJ, Steele D. Jiang B and Jiang X(2007), Investigation of human caliciv -irus(HuCV)diarrhea among infantile and young children in China,1999-2005, Bing Du Xue Bao, 23, pp 9~15.

13. Jia LP, Qian Y, Zhang Y, Chen DM, Gao Y, Xu Q(2007), Norovirus associated outbreaks of acute gastroenteritis in hospitals in Beijing in late 2006, Zhonghua Liu Xing Bing Zue Za Zhi, 28, pp213~217.

14. Kazuhiro O., Romoichiro O., Naokazu T., Hansman G.S.(2007), Norovirus Infection in Symptomatic and Asymptomatic Food Handlers in Japan. *J Clin Microbiology,* 45, pp 3996~4005.

15. Kazushi M., Tomoichiro O., Masaru Y., Hiromi N., Hirotaka O., Hansman G.S., Kazuhiko K., Radahito K., Tomoyuki T., Naokazu T., Hironori S.M.,(2008) Identif -ication of Monomorphic and Divergent Haplotypes in the 2006-2007 Norovirus GII/4 Epidemic Population by Genom -ewide Tracing of Evolutionary History. *Journal of Virology*, 82, pp 11247~11262.

16. Okada M, Ogawa T, Kaiho I and Shino -zaki K(2005), Genetic analysis of noro -viruses in Chiba Prefecture, Japan, between 1999 and 2004, *J Clin Micr -obiol*, 43(9), pp 4391~4401.

17. Pang XL, Preiksaitis JK, Wong S, Li V, Lee BE(2010), Influence of Novel Noro -virus GII.4 Variants on Gastroenteritis outbreak Dynamics in Alberta and the Northern Territories, Canada between 2000 and 2008, PIoS ONE, 5, p.e 11599.

18. Paraventsis DC, Dove W, Cunliffe NA, Nakagomi O, Combe P, Grosjean P, and Hart CA(2007), Norovirus infection in children with acute gastroenteritis, Madagascar, 2004-2005, *Emerg Infection Dis*, 13(6), pp 908~911.

19. Parashar U., Quiroz E.S., Mounts A.W., Monroe S.S., Fankhauser R.L., Ando T., Noel T., Noel J.S., Bulens S.N., Beard S.R., Li J.F., Bresee J.S., Glass R.I.(2001), "Norwalk-like virus". Public health consequences and outbreak management, *MMWR Recomm REP.*,50, pp 1~17.

20. Svraka S, Duizer E, Vennema H, Bruin E, Veer B.V., Dorresteijn B and Koop -mans M(2007), Etiological Role of Viru -ses in Outbreaks of Acute Gastroe -nteritis in The Netherlands from 1994 through 2005, *J Clin Microbiol*, 45(5), pp 1389~1394.

21. Wu FT, Oka T, Katayama K, Wu HS, Donald D, Jiang S, Miyamura T, T akeda N, Hansman GS (2006), Genetic diversity of noroviruses in Taiwan between November 2004 and March 2005, Arch Virol., 151, pp 1319~1327.

22. Webby RJ, Carville KS, Kirk MD, Greening G, Ratcliff RM, Crerar SK, Dempsey K, Sarna M, Stafford R, Patel M,Hall G(2007), Internationally distributed

frozen oyster meat causing multiple outbr
-eaks of norovirus infection in Australia,
Clin Infect Dis, 44, pp 1026~1031.

웰빙주(막걸리, 와인 등)에 대한 영양성분 비교조사

박명기 · 박광희 · 전종섭 · 박민정 · 장미정 · 박정화 · 김구환 · 이정복
북부지원 식품분석팀

A Comparative Study of Nutrient Composition in well-being liquors (Korean traditional rice wine, grape wine)

Myung-Ki Park, Kwang-Hee Park, Jong-Sup Jeon, Min-Jung Park, Mi-Jung Jang, Jeong-Hwa Park, Gu-Hwan Kim, and Jong-Bok Lee
Food Analysis Team in North Branch

Abstract : This study was carried out to inform the excellence of rice wine by comparison of the nutritional ingredients between Korean traditional rice wine and other liquors such as grape wines. Total 108 samples including representative Korean traditional well-being liquors(rice wine, clear rice wine, fruit wine) and grape wines were analyzed about proteins, inorganic nutrients, polyphenol contents, the results are as follows:
1. The contents of protein in turbid rice wine, clear rice wine, grape wine, and fruit wine were 1.0 mg/100 g, 0.7 mg/100 g, 0.2 mg/100 g, and 0.1 mg/100 g, respectively.
2. The contents of calcium in grape wine, turbid rice wine, clear rice wine, and fruit wine were 11.02 mg/100 g, 10.10 mg/100 g, 5.31 mg/100 g, and 3.89 mg/100 g, respectively.
3. The contents of iron in grape wine, turbid rice wine, clear rice wine, and fruit wine were 0.647 mg/100 g, 0.481 mg/100 g, 0.360 mg/100 g, and 0.259 mg/100 g, respectively.
4 The contents of total polyphenol in grape wine, turbid rice wine, fruit wine, and clear rice wine were 2.268 mg, eq. /L, 550 mg, eq. /L, 523 mg, eq. /L, 422 mg, eq. /L, respectively.

Key Words : well-being liquors, protein, calcium, iron, polyphenol

요약 : 본 연구는 웰빙주로 인기를 끌고 있는 막걸리의 객관적인 영양성분을 조사하여 막걸리 제조업의 활성화유도를 위한 자료 제공 및 와인 등 타 주류와의 영양성분 비교로 우리 막걸리의 우수성을 알리고자 실시하였다.

대표적 웰빙주인 전통주(막걸리, 약주, 과실주), 와인 총 108건(탁주 37건, 포도주 34건, 과실주 15건, 약주 22건)을 대상으로 단백질, 무기영양성분, 폴리페놀 함량을 조사하였으며, 결과는 다음과 같다.
1. 단백질 함량은 탁주 1.0 mg/100 g으로 가장 높게 나타났으며 약주 0.7 mg/100 g, 포도주 0.2 mg/100 g, 과실주 0.1 mg/100 g 순으로 나타났다.
2. 칼슘 함량은 포도주 11.02 mg/100 g으로 가장 높게 나타났으며 탁주 10.10 mg/100 g, 약주 5.31 mg/100 g, 과실주 3.89 mg/100 g 순으로 나타났다.
3. 철 함량은 포도주 0.647 mg/100 g으로 가장 높게 나타났으며 탁주 0.481 mg/100 g, 약주 0.360 mg/100 g, 과실주 0.259 mg/100 g 순으로 나타났다.
4. 폴리페놀 함량은 포도주 2.268 mg, eq. /L로 가장 높게 나타났으며 탁주 550 mg, eq. /L, 과실주 523 mg, eq. /L, 약주 422 mg, eq. /L 순으로 나타났다.

주제어 : 웰빙주, 단백질, 칼슘, 철분, 폴리페놀

1. 서 론

국내 술 소비량이 매년 감소하는 가운데 막걸리와 저도주 등 이른바 '웰빙주'의 판매는 급증하고 있는 것으로 나타났으며[1], 또한 생활수준의 향상에 따라 건강에 대한 관심이 커지면서 이 같은 추세가 이어지고 있다.

쌀이나 매실, 산딸기, 가시오가피, 상황버섯 등 곡물, 과실, 약재로 빚은 발효주나 혼성주가 증류주에 비해 인기를 끌고 있으며, 이는 상대적으로 도수가 낮으며 숙취가 적어 몸에 부담이 없는 건강주라는 인식 때문이다.

대표적인 웰빙주로는 와인 중 포도주와 전통주인 막걸리, 약주 등이 있다.

와인은 각종 과일을 주원료로 하여 만들어짐에 따라 이들이 가지고 있는 유효성분 중 많은 종류의 페놀성 phytochemical을 가지고 있으며 이 화합물들은 항산화, 항암, 항균, 항알러지, 항변이성 및 항염증 효과가 있는 것으로 알려져 있다[2-6]. 특히 포도를 원료로 하여 만들어지는 포도주는 항산화성분인 폴리페놀 화합물을 함유하고 있으며, 동물성 지방을 많이 섭취하는 프랑스에서 심장병 환자가 적은 이유가 포도주를 일상적으로 마시는 식습관 때문이라는 '프렌치 패러독스' 가 알려지면서 소비가 확대되었다.

대부분 쌀과 약용식물, 가향식물 등을 원료로 제조되는 우리 전통 민속주들은 제조 과정 중에 이들 원료로부터 각종 생리기능성 물질이 용출되므로 건강 보호 및 증진 측면에서 매우 우수함이 알려지면서 최근 소비가 증가하고 있어 새로운 형태의 전통민속주들이 속속 개발되어 시판되고 있다[7-9].

최근 국내외 시장에서 큰 호응을 얻고 있는 우리 술은 상품의 다양화, 원료 고급화, 위생적 제조공정 도입 등의 노력을 통해 글로벌화가 이루어지고 있으며, 전통 민속주 등에 대한 관심도 높아지고 있다.

우리나라의 대표적 전통주인 막걸리는 곡류와 누룩을 이용하여 양조한 후 증류하지 않고 발효된 술로서 일반 주류와는 달리 상당량의 단백질, 당질, 비타민을 함유하고 있고 누룩의 protease에 의한 분해산물인 valine, leucine, serine, proline, glycine 등의 아미노산들도 많이 함유하고 있다. 뿐만 아니라 생 효모가 함유되어 있어 다른 주류와 차별화된 영양학적 특징을 가지고 있다[10]. 막걸리의 건강기능성에 관련된 연구는 막걸리에 존재하는 유산균 동정, 농축물의 항암효과 및 누룩 추출물의 항염증작용 등이 보고된 바 있다[11].

이렇듯 다양한 재료를 이용한 각종 주류의 생산과 소비의 증가에 발맞춰 영양학적 자료의 요구가 높아짐에 따라 웰빙주인 전통주, 와인 등을 중심으로 무기영양성분, 항산화성분에 대한 실태 조사를 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

경기지역 대형마트에서 유통 중인 주류 중 탁주 37건, 포도주 34건, 과실주 15건, 약주 22건 등 총 108건을 구입하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 단백질 분석

단백질은 식품공전에 따라 단백질 분석기를 이용한 방법을 사용하였으며, 분석장비는 Kjeltec(FOSS TECATOR, Kjeltec 2400, sweden)을 사용하였다.

2.2.2 무기영양성분 분석

표준품 및 시약

시료의 분해에는 유해금속 측정용 질산, 황산(Wako, Japan)을 사용하였으며, 함량분석을 위해 각 표준원액 Ca 1,002 mg/L, Fe 1,005 mg/L(Wako, Japan)를 사용하였다.

시험방법

무기영양성분은 식품공전에 따라 microwave를 이용한 습식분해방법으로 전처리하였으며, 분해장비는 milestone(SK-10T, Italy)을 사용하였다.

각 영양성분별 시험은 원자흡광광도법으로 Ca, Fe을 분석하였고, 분석장비 AAS-F(Atomic Absorption Spectrophotometer with flame, analytik jena AG, novAA400, Germany)를 이용하였다. 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Analytical condition of the AAS-F

Metal	Wavelength (nm)	Working range(mg/kg)	Correlation coefficient (r)
Ca	442.7	0~5	0.998
Fe	248.3	0~5	0.999

2.2.3 폴리페놀 함량 분석

표준품 및 시약

폴리페놀 함량 분석을 위한 표준품인 gallic acid는 Sigma-Aldrich(USA) 제품을 사용하였고, folin-ciocalteu는 Sigma-Aldrich(USA)를 sodium carbonate는 Wako(Japan)를, 그 외의 모든 시약은 특급시약을 사용하였다.

시험방법

주류 중 폴리페놀 함량 분석은 Singleton과 Rossi의 방법의 변법[12]으로 측정하였다. 즉, 증류수 3.9 mL에 시료 100 μL를 혼합하고 희석한 folin-ciocalteu 시약 500 μL를 첨가하여 격렬하게 혼합하고 실온에서 30분간 정치한 후 725 nm 파장에서 흡광도를 측정하였다. 폴리페놀함량은 L당 gallic acid equivalent(GAE) mg으로 표시하였다. 검량선의 최종농도는 0, 25, 50, 100, 200 mg, eq. /L이 되도록 하였다. 함량 측정에 사용한 기기는 Specord 205(analytik jena AG, Germany)를 사용하였다.

2.2.4 폴리페놀 개별성분 분석

표준품 및 시약

개별 폴리페놀 함량 분석을 위한 표준품인 caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, sinapic acid는 Sigma-Aldrich(USA) 제품을 사용하였고, methanol, diethyl ether, hydrochloric acid는 Merck(Germany) 제품을 사용하였다. 증류수는 18.2 MΩ 수준으로 정제된 물을, 그 외의 모든 시약은 특급시약을 사용하였다.

시험방법

개별 폴리페놀 함량을 분석하기 위해서, Rodríguez-Delgado 등[13]의 방법에 따라 실시하였다. 각 폴리페놀 표준품을 약 100 mg씩 정밀히 달아 각각 증류수에 녹여 100 mL씩으로 한 액을 표준원액으로 하였으며, 표준원액을 분석에 맞게 희석하여 표준용액으로 하였다.

샘플의 전처리는 각 샘플 5 mL 취한 후 0.1 M hydrochloric acid를 적가하여 pH 2.0으로 조정하였다. pH 조정한 시료를 diethyl ether 5 mL을 가하여 20분씩 2회 진탕 추출한 후 유기용매층을 취하여 40 ℃하에서 질소가스로 증발건고시킨 후, methanol : DW(v/v, 1:1) 용액으

Table 2. Analytical conditions for polyphenol by HPLC-PDA

Detector	Diode Array Detector		
Detection wavelength	320 nm		
Column	μBondapak C_{18}, 3.9 × 300 mm (Waters)		
Mobile phase	Time	0.05% phosphoric acid	MeOH
	initial	20	80
	10	20	80
	45	40	60
	70	20	80
Flow rate	1.0 mL/min		
Injection volumn	10 μl		

로 용해하였다. 표준용액과 시험용액을 0.45 μm membrane filter로 여과하여 Table 2과 같은 조건에서 HPLC-DAD(High Performace Liquid Chromatography-Diode Array Detector, 1200 series, Agilent Technologies, USA)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단백질

단백질은 생명을 유지하는데 필요한 요소로 탄수화물, 지방, 무기질, 비타민과 함께 5대 영양소 중 하나이다. 우리 몸에 치아와 뼈, 머리카락, 손톱 등을 이루고 있으며, 단백질의 가장 중요한 역할은 조직 성장과 세포막 형성, 인체의 면연력을 높여주는 호르몬과 항체를 생산하는 주요한 성분으로 신경 전달, 영양소 운반, 체액 균형 유지에 필요하다.

주류 중에 단백질 함량은 Table 3과 같으며 막걸리인 탁주가 가장 함량이 높은 1.28 mg/100 g 으로 나타났으며, 약주 0.86 mg/100 g, 포도주 0.21 mg/100 g, 과실주 0.15 mg/100 g 순으로 나타났다. 쌀이 주원료인 탁주와 약주에서 다른 주류에 비해 함량이 높게 나타난 이유는 원재료인 쌀의 함량이 높기 때문이며, 포도주, 과실주는 원재료가 포도, 복분자, 매실 등 열매로 되어 있어 원재료 자체의 단백질 함량이 낮아 술로 만든 후에도 단백질이 미량 검출된 것으로 사료된다.

Table 3. Contents of protein in alcoholic drink
(unit : mg/100 g)

Wine type (No. of samples)	Mean	Ranges
Raw rice wine(37)	1.28	0.89~1.39
Grape wine (34)	0.21	0.15~0.32
Fruit wine (15)	0.15	0.09~0.25
Rice wine (22)	0.86	0.73~1.07

3.2 무기영양성분

칼슘은 인체를 구성하는 원소로서 산소, 탄소, 수소, 질소 등으로 만들어진 유기화합물에 이어 다섯 번째로 많이 함유되어 있는 원소이며, 인체 내의 무기질 중 가장 많은 양으로 존재한다. 사람에 따라 다소 다르기는 하지만 체중의 1.5~2.2% 정도가 칼슘으로 되어 있다. 칼슘은 99%가 뼈와 치아에 주로 인산칼슘염의 형태로 저장되어 있고 나머지 1%는 혈액과 세포 속에 퍼져 있으면서 인체기능의 활성화에 쓰여지고 있다. 칼슘은 심장고동조절, 근육과 신경의 활성, 혈액응고, 효소들의 활성, 세포막 투과증진 등 인체 내에서 매우 중요한 역할을 한다.

주류 중 칼슘은 미량 함유되어 있으며 Table 4와 같이 탁주 10.10 mg/100 g, 포도주 11.02 mg/100 g, 약주 5.31 mg/100 g, 과실주 3.89 mg/100 g 순으로 나타났다.

Table 4. Contents of calcium in alcoholic drink
(unit : mg/100 g)

Wine type (No. of samples)	Mean	Ranges
Raw rice wine(37)	10.10	7.58~13.39
Grape wine (34)	11.02	7.20~13.85
Fruit wine (15)	3.89	1.06~5.37
Rice wine (22)	5.31	3.28~7.58

철은 체내에서 산소를 조직으로 이동, 저장하는데 관여하고, 여러 효소의 보조인자로 작용한다. 철분은 과잉보다는 결핍이 많으며, 철분결핍성 빈혈 등을 일으킨다.

주류 중 철은 미량 함유되어 있으며 Table 5와 같이 탁주 0.481 mg/100 g, 포도주 0.647 mg/100 g, 약주 0.360 mg/100 g, 과실주 0.259 mg/100 g 순으로 나타났다.

Table 5. Contents of iron filings in alcoholic drink
(unit : mg/100 g)

Wine type (No. of samples)	Mean	Ranges
Raw rice wine(37)	0.481	0.312 ~ 0.602
Grape wine (34)	0.647	0.385 ~ 0.801
Fruit wine (15)	0.259	0.125 ~ 0.407
Rice wine (22)	0.360	0.295 ~ 0.458

3.3 폴리페놀 함량

폴리페놀 화합물은 식물계에서 중요한 2차대사물질로 방향족 벤젠환에 수산기가 치환되어 다양한 유도체를 형성하는 구조를 이루고 있는 phytochemical이다. 폴리페놀류 중 플라보노이드는 배당체 형태로, 페놀산은 에스테르 형태로 주로 존재한다. 이들은 과일이나 채소 등에 다량 함유되어 식품의 형태로 체내에 흡수되고 있으며, 과일 및 야채를 가공한 음료나 와인의 맛, 색깔 및 향 등의 감각적인 품질을 결정지어주는 역할을 하고 있다.

주류 중 폴리페놀 함량은 Table 6과 같으며 탁주 550 mg, eq. /L, 포도주 2,268 mg, eq. /L, 약주 422 mg, eq. /L, 과실주 523 mg, eq. /L 순으로 나타났다. 결과에서 나타난 바와 같이 주원료가 어떤 것이냐에 따라서 폴리페놀 함량 차이를 나타냈다. 포도주는 1,617~3,436 mg, eq. /L로 이는 포도의 껍질과 씨에 페놀 화합물이 다량 함유되어 있어 이에 기인한 것으로 사료되며, 광범위하게 결과가 나타난 것은 포도의 품종간 폴리페놀화합물의 조성이 차이가 있기 때문이다[14]. 탁주는 321~886 mg, eq. /L, 약주는 211~1,045 mg, eq. /L으로 나타났는데 쌀을 주원료로 사용하여 쌀겨, 쌀눈 등에 기인한 것과 추가적으로 첨가하는 과실 열매에 의해 커다란 차이가 있는 것으로 사료된다. 과실주는 73~1,201 mg, eq. /L로 나타났는데 이는 다양한 과실을 원료로 사용하기 때문인 것으로 사료된다.

Table 6. Contents of total polyphenol in alcoholic drink

(unit : mg, gallic acid eq. / L)

Wine type (No. of samples)	Mean	Ranges
Raw rice wine(37)	550	321 ~ 886
Grape wine (34)	2,268	1,617 ~ 3,436
Fruit wine (15)	523	73 ~ 1201
Rice wine (22)	422	211 ~ 1,045

3.4 폴리페놀 개별성분

국내에서 생산되는 약주, 탁주, 과실주 등 일명 우리 술의 개별 폴리페놀성분을 분석하였다. 문헌조사를 통하여, 포도를 주원료로 하는 포도와인과 쌀 등에 존재하는 폴리페놀성분을 비교하여, caffeic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, sinapic acid 등 hydrocinnamic acid 4개 성분에 대하여 조사하였다.

제품 종류별로 총 29건을 분석하였으며, 검출 결과는 Table 7과 같다. 자세히 살펴보면 탁주 중 동동주는 ferulic acid가 1.17 mg/L이 검출되었으며, 막걸리의 경우 첨가되는 성분에 따라 자색고구마를 함유한 제품에서는 caffeic acid와 ferulic acid가 0.60 mg/L, 1.41 mg/L이 각각 검출되었다. 또한, 복분자와 사과를 함유한 제품에서는 *p*-coumaric aicd와 ferulic acid가 검출되었는데 복분자를 함유한 제품에서는 각각 0.30 mg/L, 0.52 mg/L, 사과를 함유한 제품에서는 0.28 mg/L, 0.45 mg/L가 각각 검출되었다. 증류주에서는 검출이 되지 않았으며, 약주에서는 1개의 제품에서 ferulic acid 3.00 mg/L가 검출되었다. 과실주 중에서는 복분자 함유한 제품에서만 폴리페놀이 검출되었으며, caffeic acid와 *p*-coumaric aicd가 각각 0.52~1.46 mg/L, 0.36~0.68 mg/L 범위로 검출되었다. 개별 폴리페놀 분석 결과는 Table 8과 같다.

폴리페놀은 식생활에서 풍부하게 존재하는 미량영양성분이며, 암(cancer)이나 심혈관계질환과 같은 퇴행성 질환의 예방에 효과가 있다고 보고되고 있다. 그리고 이들이 건강에 주는 영향은 섭취된 양과 생체 이용에 따라 좌우되고 있다[15].

복분자주를 제외한 탁주와 약주의 경우는 검출된 샘플에서 ferulic acid가 모두 검출이 되었는데, 이 결과는 김 등[16]이 도정도를 달리한 현미, 백미 및 미강의 페놀산 분석결과에서 ferulic acid가 가장 많은 비율을 나타내었다고 보고한 것과 같이 탁주와 약주의 주성분이 쌀이므로 공통적으로 검출되었다고 사료된다. 그

Table 7. Ratio of polyphenol detection in Korean traditional wine

Kinds of sample	No. of samples	No. of detected polyphenols	Ratio of detection
turbid rice-wine	13	4	30.8
distilled Liquor	5	0	0
clear rice-wine	5	1	20
fruit wine	6	3	50

Table 8. Polyphenol detected in Korean traditional wine

Korean name (main ingredients)	Kinds of sample	polyphenol contents (mg/L)			
		caffeic acid	*p*-coumaric acid	ferulic acid	sinapic acid
dongdongju (rice)	turbid rice-wine	0	0	1.17	0
maggolli (rice, purple sweet potato)	turbid rice-wine	0.60	0	1.41	0
maggolli (rice, Rubus coreanus Miquel)	turbid rice-wine	0	0.30	0.52	0
maggolli (rice, apple)	turbid rice-wine	0	0.28	0.45	0
sogokju (rice)	clear rice-wine	0	0	3.00	0
bokbounjaju (Rubus coreanus Miquel)	fruit wine	0.52	0.36	0	0
		1.17	0.66	0	0
		1.46	0.68	0	0

리고 Manach 등[15]의 보고에 따르면 ferulic acid는 곡물에서 가장 풍부하게 존재하는 페놀산이며, 식이를 통한 폴리페놀류의 90%를 차지한다고 한다.

막걸리의 경우 쌀을 제외한 부성분을 어떤 것으로 사용하여 제조하였는지에 따라 caffeic acid와 *p*-coumaric aicd가 검출된 결과를 보여주고 있다.

4. 결 론

유통 중인 주류 108건을 수거하여 단백질, 무기영양성분, 폴리페놀의 함량을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 단백질 함량은 탁주 1.0 mg/100 g으로 가장 높게 나타났으며 약주 0.7 mg/100 g, 포도주 0.2 mg/100 g, 과실주 0.1 mg/100 g 순으로 나타났다.

2. 칼슘 함량은 포도주 11.02 mg/100 g으로 가장 높게 나타났으며 탁주 10.10 mg/100 g, 약주 5.31 mg/100 g, 과실주 3.89 mg/100 g 순으로 나타났다.

3. 철 함량은 포도주 0.647 mg/100 g으로 가장 높게 나타났으며, 탁주 0.481 mg/100 g, 약주 0.360 mg/100 g, 과실주 0.259 mg/100 g 순으로 나타났다.

4. 폴리페놀 함량은 포도주 2.268 mg, eq. /L로 가장 높게 나타났으며 탁주 550 mg, eq. /L, 과실주 523 mg, eq. /L, 약주 422 mg, eq. /L 순으로 나타났다.

건강에 대한 관심이 높아지면서 술 소비에서

도 성인병 예방 및 항암 성분 등의 다양한 영양성분을 함유한 주류의 소비가 늘어나고 있어서 이에 대한 자료를 제공하고자 단백질, 무기 영양성분, 항산화성분 등을 조사한 결과, 다른 주류보다는 원재료가 다양한 전통주, 과실주 등이 영양학적 측면에서 타 주류보다 다양한 영양성분을 함유한 것으로 나타났으며, 향후 각 영양소에 대한 심도 있고 지속적인 연구가 더 이루어져야할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. http://www.nts.go.kr/news/news. 술소비동향. Acessed June. 20, 2010.

2. Cao,Y., and Cao, R. (1999). Angiogenesis inhibited by drinking tea. Nature, 398, 381.

3. Eberhardt, M.V., lee, C.Y., and Liu, R. H. (2000). Antioxidant activity of fresh apples. Nature, 405, 903-904.

4. Ito, A., Shamon, L.A., Yu, B., Mata-Greenwood, E., Lee, S.K., van Breemen, R.B., Mehta, R.G., Farnsworth, N.R., Fong, H.H.S., Pezzuto, J.M., and Kinghorn, A.D. (1998). Antimutagenic constituents of Casimiroa edulis with potential cancer chemopreventive activity. J. Agric. Food Chem., 46, 3509-3516.

5. Kawaii, S., Tomono, Y., Katase, E., Ogawa, K., and Yano, M. (1999). Antiproliferative effects of the readily extractable fractions prepared from various Citrus juices on several cancer cell lines. J. Agric. Food Chem., 47, 2509-2512.

6. Kim, M.Y., Choi, S.W., and Chung, S.K. (2000). Antioxidative flavonoids from the garlic (*Allium sativum L.*) shoot. Food Sci, Biotechnol., 9, 199-203.

7. Ahn, B. H. (1995). Current status of research and prospects of traditional liquors. Presented at Current status and quality improvement of traditional foods symposium proceeding. PP.299-307.

8. Kim, J. H., D. H. Lee, S. Y. Choi, and J. S. Lee (2002). Characterization of physiological Functionalities in Korean traditional liquors. *Kor, J. Food Sci. Technol.* 34: 118-122.

9. Lee. D. H., W. J. Park, B. C. Lee, J. C. Lee, D. H. Lee, and J. S. Lee (2005). Manufacture and physiological functionality of Korean traditional wine by using Gugija *(Lycii fructus). Kor. J. Food Sci. Technol.* 37: 789-794.

10. Jeong, J. W., Park, K. J. Kim, M. H. and Kim, D. S. (2006). Changes in puality of spray-dried and freeze-dried Takju powder during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 38, 513-520.

11. Shin, M. O., Kang, D. Y., Kim, M. H. and Bae, S. J. (2008). Effect of growth inhibition and quinone reductase activity stimulation of Makgeoly fractions in various cancer cells. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 37, 288-293.

12. Singleton, V., and Rossi, J.A.Jr. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reag-ents. Am. J. Enol. Vitic., 16, 144-158.

13. Miguel-Ángel Rodríguez-Delgado, Guillermo González-Hernández, José -Elías Conde-Gonzalez, and Juan-Pedro Pérez-Trujillo (2002). Principal component analysis of the polyphenol content in young red wines. Food chemistry 78, pp. 523-532.

14. 장석원, 송정희, 신남섭, 이기열, 노용택 (2009). 국내외 포도즙 및 포도주의 주요 페놀계 화합물 함량 비교분석. Korean J. FOOD Preserv. 16, pp.747-753.

15. Claudine Manach, Augustin Scalbert, Christine Morand, Christian Rémésy, and Liliana Jime´nez (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. Am J Clin Nutr 79, pp. 727-747.

16. 김성란, 안지윤, 이현유, 하태열 (2004). 품종 및 도정도별 백미와 미강의 특성 및 페놀산 함량. Korean J. FOOD SCI. TECHNOL 36(6), pp. 930-936.

유용미생물(EM)을 이용한 음식물쓰레기 악취저감 효과 연구

문희천 · 오조교 · 김병록 · 박진호 · 정종필 · 정병환 · 김구환

북부지원 대기화학팀

Effect of EM on aerobic/anaerobic incubation and deodorization of food waste

Hee-Cheon Moon, Jo-Gyo Oh, Byeong-Lok Kim, Jin-Ho Park, Jong-Pil Jung, and Gu-Whan Kim

North Branch, Air Chemistry team

Abstract : The aim of this study is to evaluate the efficiency of effective microorganism (EM) on growth of total viable bacteria, lactic acid bacteria, and putrefactive bacteria (*Clostridium* spp. and coliforms) and emission rate of malodorous compounds during aerobic/anaerobic incubation of food waste (FW). In addition, the removal rate of odor compounds by spraying EM to odor gas generated from decay of FW. The growths of total viable bacteria and putrefactive bacteria at condition of aerobic incubation were dramatically higher than those at anaerobic incubation. When comparing each growth of putrefactive bacteria at aerobic/anaerobic controls, they were stimulated and depressed under aerobic/anaerobic EM, respectively. The oder of emission rate of sulfur compounds from FW was; methyl mercaptan > dimethyl disulfide > hydrogen sulfide > dimethyl sulfide at all incubations of aerobic/anaerobic controls and EM. The highest emission rate of methyl mercaptan and ammonia at aerobic incubation was 500-900 and 1,700-3,030 times higher than those at anaerobic incubation, respectively. The removal rate of ammonia was 98% at the test of spraying EM liquid to the odor gas of FW but the removal rate for above four kinds of sulfur compounds was none.

Keyword : food waste, aerobic/anaerobic incubation, putrefaction, odor, sulfur compounds, ammonia

요약 : 본 연구에서는 음식물쓰레기의 호기/혐기 부패 과정에서 EM 접종에 의한 미생물의 성장 변화 및 주요 악취 물질의 발생특성을 평가하였다. 또한 EM 분무에 의한 음식물쓰레기 악취물질의 제거 효과에 대해 연구하였다. 혐기 배양에 비해 호기 배양 조건에서 총균수 및 부패균(*Clostridium* spp. 및 coliforms) 개체수가 월등히 높게 나타났으며 혐기 배양조건에서는 유기산균의 우점화로 낮은 pH 형성으로 부패균의 성장 억제 현상이 관찰되었다. 또한 각 호기/혐기 BT에 비해 EM 배양에서 부패균의 성장 촉진 및 억제 현상이 더 뚜렷하였다. 하지만 호기/혐기 대조군과 비교했을 때 EM 투입에 의한 뚜렷한 악취 저감효과는 관찰되지 않았다. 호기/혐기 배양 조건 모두에서 4종의 황화합물질의 발생율 순서는 methyl mercaptan > dimethyl disulfide > hydrogen sulfide > dimethyl sulfide 였다. 또한 호기 배양이 혐기 배양에 비해 methyl mercaptan의 경우 약 500-700배, 암모니아의 경우, 1,700-3,030배 정도 높은 최대 발생율을 나타내었다. EM 분무 실험 결과, 암모니아 제거율은 약 98% 높은 제거율을 나타내었지만 황화합물질에 대한 제거율은 나타나지 않았다.

주제어 : 음식물쓰레기, 호기/혐기 배양, 부패, 악취, 황화합물질, 암모니아

1. 서 론

음식물쓰레기는 식품접객업소, 가정, 대형 유통업소 및 집단 급식소 등으로부터 발생되며, 2008년 국내의 음식물쓰레기 발생량은 도시 고형물 쓰레기의 약 29%를 차지하고 있고 하루 약 15,000 톤에 이르고 있다[1]. 음식물쓰레기는 80% 이상의 높은 수분함량 및 단백질, 지방, 탄수화물 등의 유기화합물질을 함유하고 있어[2] 부패균 및 병원성균이 번식하여 각종 휘발성 유기화합물질 즉 유기산, 알데하이드, 지방산 등의 악취물질을 발생시키고 있다. 특히 음식물쓰레기에 함유된 단백질로부터 추출된 황함유 아미노산 즉 시스틴, 시스테인, 메티오닌, 타우린 등이 혐기조건 하에서 E. coli, *Sarcina lactea*, *Proteus vulgatus*, *Pseudomonas fluorescens* 등에 의해 분해되어 Hydrogen sulfide(H_2S), Methyl mercaptan(MM), Dimethyl sulfide(DMS), Dimethyl disulfide (DMDS) 등의 환원 황화합물질과 암모니아 등이 다량 배출[3]되어 각종 환경민원을 야기 시키고 있다.

최근 일본의 류큐 대학의 Higa 교수에 의해 처음 제안되었으며 토양 생태 복원 미생물로 잘 알려진 유용 미생물 (Effective microorganism; EM)을[4] 이용한 악취제거에 관련된 연구에 많은 관심이 집중되고 있다[5, 6]. EM은 젖산균, 효모, 광합성균으로 이루어져 있고 이들 균들에 의해 생산된 유기산 및 각종 항산화 물질들은 악취 유발 부패균들의 성장 억제에 효과적인 것으로 알려져 있다. 이외에도 농업, 축산, 하천정화 및 다양한 기능성 제품 생산에 사용되고 있으며 특히 최근 구제역 매몰지의 악취 제거 물질로 활용되고 있다. 하지만 복잡한 환경 조건에서 EM에 의한 악취 제거 메카니즘에 대한 정확한 연구 및 검증 없이 무분별하게 사용되는 것 또한 사실이다.

이에 본 연구에서는 실험실 규모의 반응기를 이용하여 음식물쓰레기의 호기/혐기 부패과정에서 미생물의 거동 및 악취 발생특성에 대한 EM의 영향을 연구하였다. 또한 음식물쓰레기로부터 발생된 악취물질에 EM 활성액을 분사하여 악취 제거 효율을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 음식물쓰레기 및 유용 미생물

2.1.1. 음식물쓰레기

실험에 사용된 음식물쓰레기는 경기도 북부청사 및 인근 식당에서 수거하여 곡류 25%, 육류 20% 및 야채류 55%의 조성으로 분류하였다. 통기성 확보 및 균질한 시료 채취를 위하여 분리한 음식물쓰레기에 증류수를 1대 3의 중량비로 혼합한 후 파쇄기(AM-11, ACE, Nissei, Japan)를 이용하여 분쇄하였다. 파쇄한 음식물쓰레기를 금속성 체(1.0 mm mesh size)로 걸러 수분을 충분히 제거하여 본 실험의 시료로 사용하였습니다. 파쇄한 음식물쓰레기의 특성은 Table 1에서와 같이 수거 과정에서 이미 산발효가 진행되어 pH 5.1 이었고, 수분함량 81.9%, 총 고형물 함량 18.1%, 총 고형물 중 휘발성 유기물질함량은 97.1%였으며 이중 약 93%인 16.9%가 고형물질인 것으로 나타났다.

2.1.2. 유용 미생물 활성액

EM은 국내 E사로부터 구입하여 당밀 5%에

Table 1. Characteristics of food wasted used in this study

pH	MS(%)	TS(%)	VS/TS(%)	SS(%)	DS(%)
5.1	81.9	18.1	97.1	16.9	1.2

MS : Moisture content; TS : Total solid; VS : Volatile solid; SS : Suspended solid; DS : Dissolved solid.

Table 2. The properties of effective microorganism

Microbe	Medium	Culture condition	CFU/mL
Total viable bacteria	Plate count agar	aerobic incubation at 37℃ for 72h	7.1E+08
Lactic acid bacteria	Bromo cresol-purple agar	anaerobic incubation at 37℃ for 48h	3.9E+08
Yeast	Yeast peptone dextrose agar	aerobic incubation at 37℃ for 48h	2.7E+08
Clostirdium spp.	Tryptose sulfite cycloserine agar	anaerobic incubation at 37℃ for 48h	ND
Coliforms	Desoxycholate agar	aerobic incubation at 37℃ for 24h	ND
Photosynthetic bacteria	-	-	-

EM and Molasses were bought from E Co. in Korea. Subculture was conducted with 5%(v/v) inoculation of stock EM into 5%(v/v) molasses medium at 35℃ for 5 days. pH of activated EM was 4.2.

EM 종균 5%를 접종하여 35도씨에서 5일간 활성화하여 실험에 사용하였으며 이때 pH는 4.2 였다. EM 활성액 중 주요 미생물군을 알아보기 위해 Plate count agar(PCA), Bromo cresol-purple(BCP), Yeast peptone dextrose (YPD), Tryptose sulfite cycloserine(TSC), Desoxycholate(DSA) agar 배지로 총 균수, 젖산균, 효모, 부패균인 *Clostridium* spp. 및 병원성균인 대장균의 개체수를 측정하였다(Table 2). 광합성균의 경우 실험의 어려움으로 계수하지 못하였다. EM 활성액 중 우점종으로서는 젖산균(3.9E+08 CFU/mL)과 효모(2.7E+08 CFU/mL)였고 부패균과 병원성균은 검출되지 않았다.

2.2. 음식물쓰레기의 호기/혐기 부패

음식물쓰레기의 호기/혐기 부패에 사용된 반응기의 도면과 운전 인자를 Fig. 1에 나타내었다. 1L 삼각 플라스크에 조제된 음식물쓰레기 100g을 투입하고 EM 활성액 10%(w/w)를 첨가한 후 밀폐하고 정량 가스 분배기(APK 6200 gas dilution system)를 통해 10mL/min로 air 및 N_2 가스를 주입하여 호기 및 혐기조건을 유도하였다. 또한 EM 활성액 대신 멸균증류수를 동일 양 첨가하여 대조군 실험을 진행하였다. 실험 중 발생한 가스는 40L 테드라백으로 전량 포집하였으며 전체 실험은 25±1℃의 항온실에서 약 18일 동안 진행되었다.

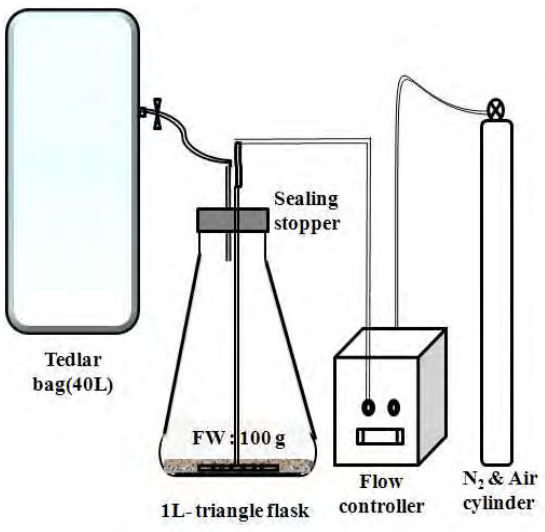


Fig. 1. Schematic diagram of aerobic/anaerobic reactor of food waste.

2.3. EM 살포 실험

또한 EM을 이용한 음식물쓰레기 발생 악취 물질의 제거 효율을 고찰하기 위해 추가 실험을 실시하였습니다. 즉 4종의 황화합물(H_2S, MM, DMS, DMDS) 및 암모니아를 함유한 표준가스와 음식물쓰레기에서 발생한 악취 가스를 10L 테드라 백에 5L씩 각각 주입한 후 0.05, 0.10, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 mL의 EM 활성액을 미량주사기로 분사하고 25도씨에서 1시간 반응시킨 후 각 악취물질의 농도 감소율을 평가하였다. 또한 본 실험에 주입된 EM 활성액과 동일한 양의 증류수를 사용하여 바탕시험을 진행하였다.

2.4. 분석 방법

음식물쓰레기 조성 분석(TS, SS, DS, VS 및 수분함량)은 수질오염공정 시험법에 준하여 측정하였다. 고체 시료의 경우 반응기로부터 1 g을 정확히 취하여 멸균 희석수 10 mL에 취한 다음 일부 용액으로 pH를 측정하였고 나머지 용액을 단계 희석하여 평판 도말법으로 미생물 개체수를 측정하였다. 황화합물질(H_2S, MM, DMS, DMDS)은 열탈착 기기(Peltier cooling/Thermal desorber, Unity & Air server: Markes, Ltd., UK)에 시료를 극저온 상태로 선별 농축하여 순간고온 방식으로 탈착시켜 PFPD(Pulsed flame photometric detector) 검출기가 장착된 GC(Varian CP3800, USA)로 분석하였다. 발생 악취 gas 중 암모니아는 지정악취물질 분석 방법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 호기/혐기 부패에 따른 pH 변화

pH는 미생물 성장 요건 중 중요한 인자로서 특히 공생균 배양에서 미생물 성장률과 우점종을 결정짓는 중요한 지표이며 공생 미생물 배양 과정에서 배출되는 중간 또는 최종 대사물질의 화학적 특성에 따라 좌우된다. Fig. 2에서와 같이 음식물쓰레기의 호기조건과 혐기 조건에서 시간경과에 따른 pH 변화는 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 즉 호기 배양의 경우, 호기성 BT와 호기성 EM의 초기 pH는 각각 pH 5.1 및 4.7이었는데 1일 배양 후 약 3.9까지 감소한 후 11일 경과 시점에서는 호기 BT의 경우 7.5, 호기 EM의 경우 7.9로 급속히 증가하였으며 또한 호기 EM 배양조건에서 더 높은 pH를 나타내었다. 이러한 급격한 pH 증가는 음식물쓰레기의 호기 부패과정에서 생성된 암모니아 및 아민류의 발생에 기인된 것으로 판단된다[7]. 하지만 혐기 배양의 경우, 배양 1일 경과 시점에서 혐기 BT 및 EM 시료의 pH는 각각 4.0 및 3.9로 감소하였고 그 이후에는 두 배양 모두에서 pH는 약 3.7-3.9 정도 유지되었다. 혐기 배양 동안의 낮은 pH 유지는 호기 배양에 비해 우점화된 유산균에 의해 생성된 유기산에 기인한 것으로 판단된다[8].

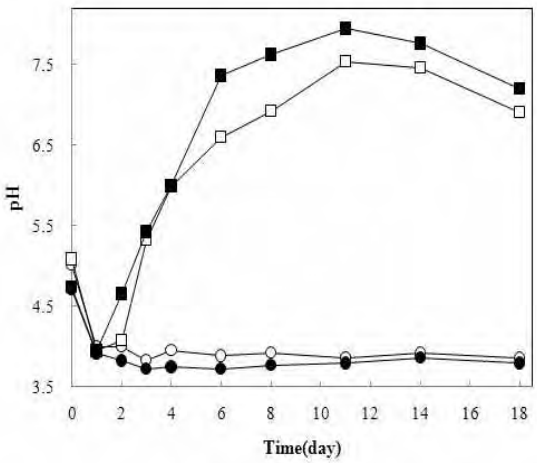


Fig. 2. pH variation during aerobic/anaerobic incubation of food waste. Symbols: □, aerobic BT; ■, aerobic EM; ○, anaerobic BT; ●, anaerobic EM.

3.2. 호기/혐기 부패과정의 미생물 성장

호기/혐기 배양 동안에 시간경과에 따른 각

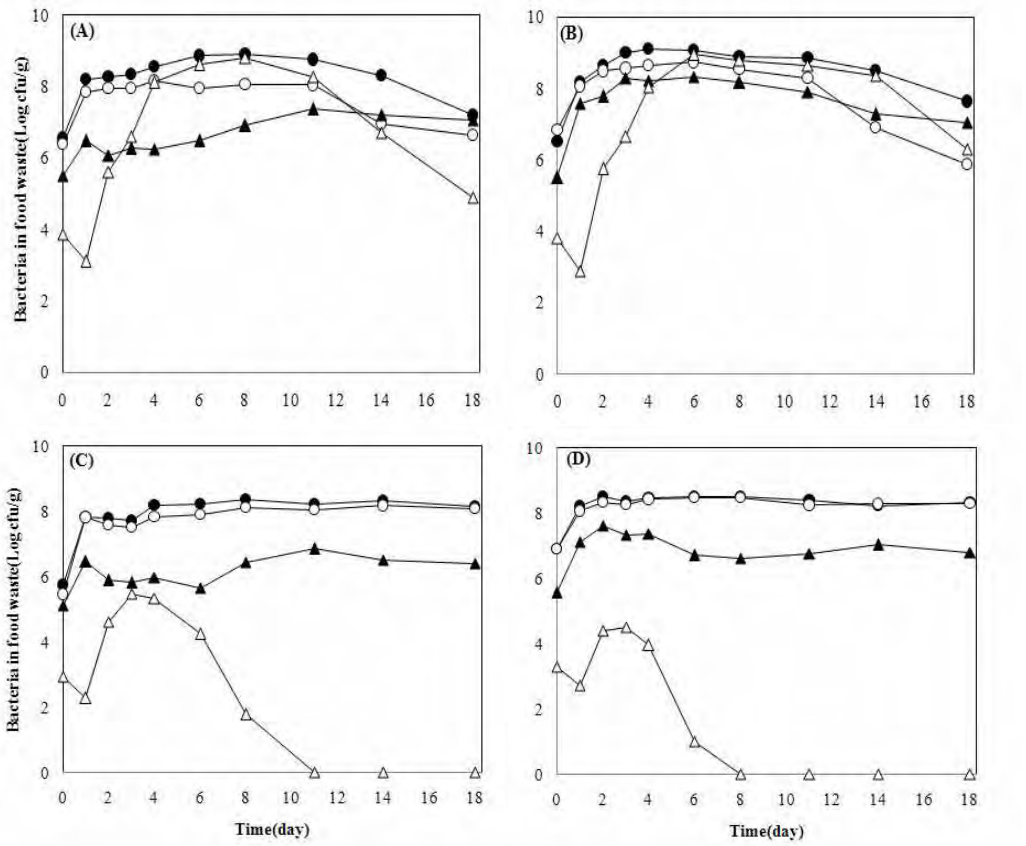


Fig. 3. Changes in viable bacteria counts during aerobic/anaerobic incubation of food waste: (A) aerobic BT, (B) aerobic EM, (C) anaerobic BT, and (D) anaerobic EM. Symbols: ●; total viable bacteria, ○; lactic acid bacteria, ▲; *Clostridium* spp., and △; coliforms.

미생물의 우점화 정도 및 개체수 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 총균수의 경우, 배양 초기 2일 동안 급격한 증가를 나타내었고 각 호기/혐기 EM 배지가 BT배지에 비해 높은 균체수를 보였는데 이것은 EM 접종에 의한 균체수 증가에 의한 것으로 보인다. 또한 혐기 조건(Fig. 3 (C), (D))의 균체수가 호기 조건(Fig. 3 (A)와 (B))의 균체수 보다 훨씬 적었는데 이것은 전체 혐기 배양 동안 젖산균의 우점화로 생성된 유기산에 의해 낮은 pH(Fig. 2)로 균체 성장이 억제된 것으로 판단된다. 흥미로운 사실은 EM을 첨가하지 않은 혐기 BT에서도 젖산균이 우점화된 것은 음식물쓰레기 자체에 오염된 젖산균이 자생함을 의미하며 이러한 결과는 Wang et al. (2001) 등의 연구에서도 관찰되었다[8]. 이들은 수거 음식물쓰레기를 48시간 저장한 후 분리 및 동정한 결과, 우유, 축산품 및 식물 등에 광범위하게 존재하는 *Micrococcus* spp.인 *Lactococcus lactis*가 주요 우점균임을 확인하였다[8].

그리고 실험 12일 후에 호기배지의 고갈로 호기 BT 및 EM 모두에서 총균수 및 젖산균의 급격한 개체수 감소를 나타내었지만 혐기배양의 균체수는 지속적으로 유지되었다. 공생균에 의한 음식물쓰레기와 같은 복합 유기화합물질의 부패 현상은 복잡하게 진행되며 몇 단계로 나누어 설명할 수 있다[9]. 첫째, 호기성, 통기성 및 혐기성균들에 의해 배지 중의 탄수화물의 발효가 진행됨에 따라 생성된 산에 의해 육류의 산패(souring)가 진행된다. 둘째, 호기성 및

통기성균들에 의한 단백질의 분해가 진행되며 이때 황화합물질(sulfides)은 발생되지 않는다. 셋째, 호기성, 통기성 및 혐기성균들에 의해 인돌(Indol), 스카톨(Skatol)과 같은 악취물질이 발생된다. 넷째, 혐기성균에 의한 부패 단계로 다량의 황화합물질이 생산된다. 즉 부패란 혐기성균뿐만 아니라 각종 호기 및 통기성균들의 복합적인 작용에 의해 촉진됨을 의미하며 실제 본 실험에서도, 호기 조건에서 부패균인 *Clostridium* spp.의 경우, 호기 BT(Fig. 3 (A))가 혐기 BT(Fig.3 (C))에 비해 약간 높은 개체수를 보였으며 호기 EM(Fig. 3 (B))은 혐기 EM(Fig. 3 (D))에 비해 훨씬 높은 균체량을 나타내었다. coliforms의 경우, 초기 2일간은 호기/혐기 배양 모두에서 약간의 감소를 보였지만 그 이후 혐기 BT 및 EM에 비해 호기 BT 및 EM 모두에서 급격한 개체수 증가를 나타내어 호기조건에서의 부패현상이 더욱 뚜렷이 촉진됨을 알 수 있다. 또한 혐기 조건에서 BT에 비해 EM에서 coliforms의 균체 성장 억제 현상이 뚜렷하였고 약 8일 후에는 완전히 소멸되었다.

3.3. 호기/혐기 배양에서 악취물질의 배출량

음식물쓰레기의 부패과정에서 다양한 종류의

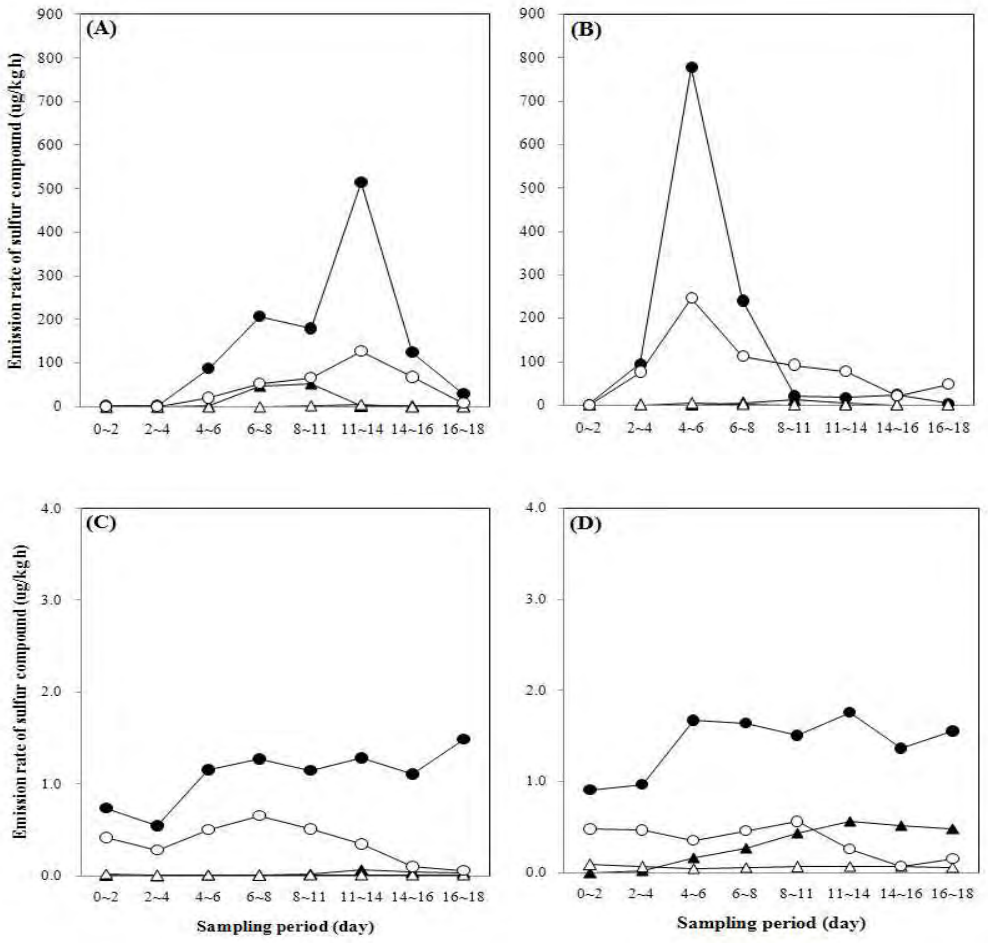


Fig. 4. Emission rate of sulfur compounds during aerobic/anaerobic incubation of food waste: (A) aerobic BT, (B) aerobic EM, (C) anaerobic BT, and (D) anaerobic EM. Symbols: ●; methyl mercaptane, ○; dimethyl disulfide, ▲; hydrogen sulfide, and △; dimethyl sulfide.

악취물질들이 발생하는데 그 중에서 황화합물질과 암모니아가 대표적인 악취물질이다[7, 10]. 호기/혐기 BT 및 EM 배양 과정에서 발생하는 gas를 일정 주기별로 전량 포집하여 젖은 음식물쓰레기 1 kg당 단위시간에 발생하는 4종의 황화합물질(H_2S, MM, DMS, DMDS)의 발생율(ug/kg h)을 Fig. 4에 나타내었다. 호기/혐기 BT 및 EM 배양 동안 개별 황화합물질의 발생율의 순서는 methyl mercaptan (MM) > dimethyl disulfide (DMDS) > hydrogen sulfide(H_2S) > dimethyl sulfide(DMS) 였다. 호기 조건에서는 호기 EM이 BT에 비해 짧은 배양시간에 높은 농도가 관찰되었다. 즉 호기 BT의 경우 11-14일에서 513 ug/kg h의 MM 발생율을 보인 반면 호기 EM에서는 4-6일에서 776 ug/kg h의 methyl mercaptan 발생율을 나타내었다. 이러한 결과는 호기 EM 배양 조건에서 미생물 개체수 증가(Fig. 3 (B)), 특히 *Clostridium* spp.과 같은 부패균의 성장 촉진에 기인한 것으로 판단된다. 하지만 혐기 조건에서의 황화합물질의 배출량은 극히 미미하였으며 BT와 EM 사이에 뚜렷한 개별 황화합물질의 발생율 차이를 나타내지 않았다. methyl mercaptan의 경우 호기조건이 혐기 조건에 비해 약 500-700배의 높은 발생율을 나타내었다. 일반적으로 환원 황화합물질은 절대혐기성균들에 의해 단백질의 분해과정에서 주로 발생하지만, 상기에서 언급했듯이, 음식물쓰레기의 부패과정에서 호기/통기/혐기성균들의 복합 작용에 의해 분해가 촉진된다는 사실은 잘 알려져 있다[11-14]. 본 실험에서도 호기 배양 조건에서 입자 내부 및 입자들의 응집(가수분해에 의함)에 의한 혐기영역 확대에 따른 혐기 또는 불완전한 호기 부패 현상에 의해 오히려 혐기 배양 조건에 비해 월등히 높은 황화합물질이 발생된 것으로 판단된다.

암모니아 배출 특성 또한 호기/혐기 배양 조건의 황화합 물질 발생율 패턴과 유사하였으며 호기 BT 및 EM에서 11-14일과 8-11일 경과 후에 각각 최대 암모니아 발생율 1,723 및 3,037 ug/kg h을 나타내었다(Fig. 5 (A) (B)).

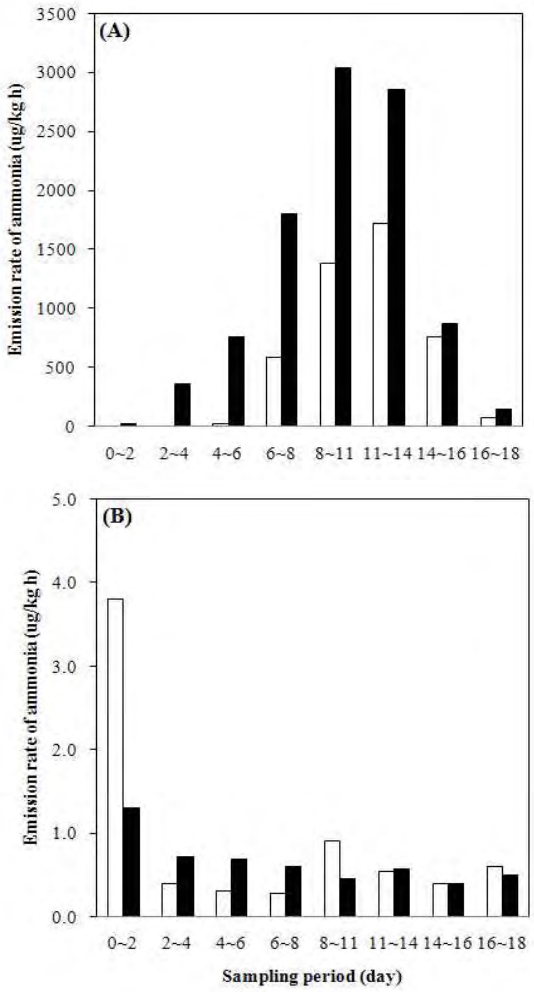


Fig. 5. Emission rate of ammonia during aerobic/anaerobic condition of food waste: (A) aerobic incubation, (B) anaerobic incubation. Symbols: □; BT, ■; EM.

이것은 혐기 BT 및 EM에 비해 약 1,700-3,030배 정도 높은 수치이다.

3.5. EM 살포에 의한 악취 제거효과

상기 EM 직접 투입에 의한 음식물쓰레기의 호기/혐기 배양 실험에서 각각의 대조군과 비교하였을 때 EM에 의한 악취 저감 효과는 거의 미미하였다. 이에 추가로 표준 악취 가스물질과 음식물쓰레기에서 발생한 복합 악취물질

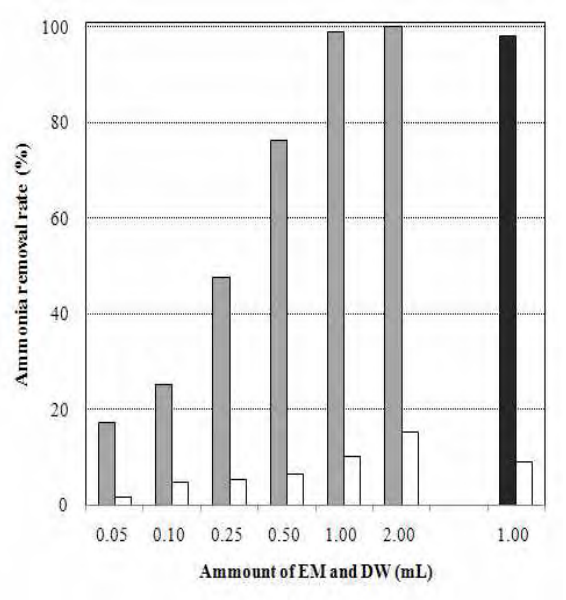


Fig. 6. Ammonia removal rate by spraying activated EM liquid. Symbols: ▒; ammonia removal rate in standard gas by EM liquid, □; ammonia removal rate in standard gas by distillated water, ■; ammonia removal rate in odor gas generated from FW by EM liquid.

에 EM 활성액을 직접 분무하는 방식으로 EM의 악취 제거효과 실험을 실시하였다. 먼저, 음식물쓰레기로부터 발생한 황화합물 및 암모니아 농도와 유사한 표준 가스 시료를 충진하고 각기 다른 양의 EM 활성액을 주입하여 각 악취물질의 제거효과를 근거로 최적의 EM 주입량을 결정하였다. 이때 또한 대조군 실험으로 증류수에 의한 악취 제거효과 실험을 병행하였다. 그리고 선정된 최적 EM 주입양을 실제 음식물쓰레기의 악취 제거 실험에 사용하였다. 실험 결과, 4종의 황화합물질에 대한 EM 활성액의 제거효과는 거의 관찰되지 않았으며 (데이타 제시하지 않음) 암모니아에 대한 제거율은 Fig. 6과 같다. 먼저 대조군 실험에서 2-15 % 정도의 암모니아 제거율이 나타났으며 EM 활성액의 경우, 1.0 mL 이상의 주입양에서 약 99%의 제거율을 나타내었다. 1.0 mL의 EM 활성액양을 최적의 주입량으로 판단하여 실제 음식물쓰레기 부패 가스와 반응시킨 결과 암모니아 제거율은 약 98%로 높게 나타났다. 암모니아에 대한 EM의 높은 제거율은 EM 활성액 자체의 낮은 pH (약 4.2)에 의해 가스 상의 암모니아가 쉽게 흡수 또는 용해되어 제거된 것으로 판단된다.

4. 결 론

음식물쓰레기의 호기/혐기 배양 과정에서 유용 미생물의 직접 투입에 의한 미생물 거동 및 발생 악취의 배출 특성 변화를 관찰 및 EM 활성액 분무 실험을 통한 복합 악취 가스의 제거 효율 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혐기 배양 조건이 호기 배양에 비해 음식물쓰레기의 악취 저감에 있어 월등히 우수한 것으로 판명되었으며, 이것은 혐기 배양 조건하에서 유기산의 우점화에 의한 낮은 pH 형성(3.7-3.9)으로 부패균 성장 억제 현상으로 판단된다. 또한 호기조건에서 EM에 의한 부패균과 병원성균의 성장 촉진, 혐기조건에서 EM에 의한 성장 억제 현상이 관찰되었다.

2. 4종의 황화합물질의 발생율 순서는 호기/혐기 배양 조건 모두에서 methyl mercaptan > dimethyl disulfide > hydrogen sulfide > dimethyl sulfide 였다. 또한 호기 배양이 혐기 배양에 비해 methyl mercaptan의 경우 약 500-700배, 암모니아의 경우, 1,700-3,030배 정도 높은 최대 발생율을 나타내었다.

3. 또한 EM 활성액은 암모니아와 같은 일부 가스상 악취 물질에 대해서는 높은 제거율(약 98%)을 나타내었지만 4종의 황화합물에 대한 제거효율은 나타나지 않았다.

본 실험을 통해서 1회 EM균의 접종에 의한 음식물쓰레기 부패과정에서 발생하는 악취 저감 효과는 관찰되지 않았으며 향후 연속 스프레이 방식 및 발생가스에 대한 기타 악취 물질

의 제거 효율 실험이 추가적으로 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 환경부 (2010), 환경백서 2010
2. Moon H. C., Song I. S., Kim C. J., Shirai Y., Lee D. H., Kim J. K., Chung S. O., Kim D. H., Oh K. K., and Cho Y. S. (2009), Enzymatic hydrolysis of food waste and ethanol fermentation, International Journal of Energy Research, 33, 164-172.
3. Lomans B. P., Pol A., and Op den Camp H. J. M. (2002), Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds in anoxic environments, Water Science and Technology, 45, 55-60.
4. Higa T. and Wididana G. N. (1991), The concept and theories of effective microorganisms, In: Proceedings of the first interantional conference on kyusei nature farming, Parr J. F., Hornick S. B., and Whitman C. E.(Eds.), pp 118-124, Wahsington D. C., USA: U. S. Department of Agriculture.
5. Siripornadulsil S., and Labteephanoa W.(2008), The efficiency of effective microorganisms(EM) on oil and grease treatment of food debris wastewater, KKU Sci. J.. 36, 27-35.
6. 김기현, 김용휘, 임문순, 박신영, 홍윤정, 최병선 (2006), 음식물의 부패에 의한 악취발생 특성 및 미생물을 이용한 부패악취저감 연구, 한국환경분석학회지, 9권, 74-83.
7. 안지원, 오경용, 박신영, 이기한, 김용휘, 김기현 (2007), 음식물의 부패정도에 따른 악취물질의 발생특성 연구: 트리메틸아민, 암모니아를 중심으로, 한국냄새환경학회지, 6(3), 172-182.
8. Wang Q., Yamabe K., Narita J., Morishita M., Ohsumi Y., Kusano K., Shirai Y., and Ogawa H. I. (2001), Suppression of growth of putrefactive and food poisoning bacteria by lactic acid fermentation of kitchen waste, Precess Biochem., 37, 351-357.
9. Jorn W. and Fellow A. P. H. A. (1923), concerning the relation of the bacterial count to the putrefaction of meat, The american journal of public health, 946-949.
10. 홍원필, 김기현 (2009), 음식물 부패시 환원황화합물의 발생특성, 한국냄새환경학회지, 8(1), 12-19.
11. Leach J., Blanch A., and Bianchi A. C. (1999), Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection center and sewage treatment plant, Atmospheric Envionment, 33, 4309-4325.
12. Smet E., Lens P., and Van Langenhove H. (1998), Treatment of waste gasses contaminated with odorous sulfur compounds, Critical reviews in Environmental Science and Technology, 28, 89-117.
13. Smet E., Van Langenhove H., and De Bo I. (1999), The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste, Atmospheric Envionment, 33, 1295-1303.
14. Statheropoulos M., Agapiou A., and Pallis G. (2005), A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins, Atmospheric Envionment, 39, 4639-4645.

경기북부 사업장 폐수의 생태독성 특성

김태열 · 김태화 · 이강혁 · 신종현 · 송희일 · 김극태 · 이현진 · 김구환 · 이정복

수질화학팀

A study on Ecological Toxicity of Industrial Effluent in Northern Gyeonggi using Water Flea (Daphnia magna)

Tae-Yeul Kim, Tae-Hwa Kim, Ghang-Hyuck Lee, Jong-Hyun Shin, Hee-Il Song, Keuk-Taik Kim, Hyun-Jin Lee, Gu-Hwan Kim and Jong-Bok Lee

Water Chemistry Team in North Branch

Abstract : Acute toxicity test using water fler has been recently accepted as a new promising method to accurately estimate toxicity of ecological environment for industrial effluent. Ministry of environment applied acute toxicity test to effluent standard for 1～2 grade plants of 35 industies in 2011 and expended to 3～5 grade in 2012. In this study, we estimate ecological toxicity on seven major industrial effluent in norhen Gyeonggi and the relationship between ecological toxicity and the concentration of heavy metals. As the results, 23.4% of seven industrial effluents exceeded the standard limit (Toxicity Unit 2) and the oder of excess ratio in accordance with seven types of industry was; semiconductor and electronic component > metal processing > alcoholic beverages > textile dyeing > rubber and plastic manufacturing > leather and fur processing > condiment and food additives industry. The correlation between ecological toxicity and heavy metals was greatly low; 0.531, 0.114 and 0.077 on Zinc, Copper and Manganese respectively. Meanwhile, we was able to decrease the value of ecological toxicity in semiconductor effluent from TU 3.4 to TU 1.2 through removing copper and properly controlling effluent. If two groups agree to cooperate with company officials and public authorities, we will achieve significant progress in reducing ecological toxicity in nothern Gyeonggi.

Key Words : water flea, ecological toxicity, standard limit

요약 : 산업폐수 배출에 의한 정확한 환경적 생태독성 평가를 위하여, 2011년부터 물벼룩을 이용한 급성 생태독성 시험방법이 도입되었다. 2012년부터 35개 업종 1~5종까지 전면 확대 실시한다. 이에 본 연구에서는 경기북부에 소재하는 7개 업종 43개 사업장 방류수에 대한 생태독성 조사 및 중금속 농도와 생태독성값의 상관관계를 평가하였다. 생태독성 시험결과 7개 업종 방류수의 초과(배출허용기준 TU 2 이하) 비율은 23.4%였다. 업종별 부적합률은 반도체 및 전자부품 업종이 가장 높았고, 금속가공 > 알콜음료 > 섬유염색 > 고무·플라스틱제조 > 가죽·피혁가공 > 조미료 업종 순으로 나타났다. 중금속농도와 생태독성값 상관관계 조사에서 아연 0.531, 구리 0.114, 망간 0.077 등으로 낮은 상관관계를 보였다. 한편, 생태독성값이 초과되었던 반도체공장의 경우, 사업장과 공공기관의 협력으로 배출허용기준 이내로 독성 저감에 성공하였다. 이는 경기도 소규모 사업장들의 독성 저감노력에 좋은 사례가 될것이다.

주제어 : 물벼룩, 생태독성, 배출허용기준

1. 서 론

현재 산업구조는 세계화에 따라 제조업이 급격히 집적화, 대규모화되어 상품의 생산이 증가하고 있다. 더불어 유통의 발달로 국가간 상품의 교역규모가 커져 소비의 증가도 촉진되고 있다. 이에따라 에너지 소비 증가와 수 많은 화합물질의 사용이 날로 늘어나고 있다. 기존 사용하고 있는 화학물질 뿐만아니라, 급격히 늘어나는 신규 화학물질의 생산으로 모든 화학물질의 특성을 파악하고 관리하기가 매우 어려워지고 있다. 수많은 화학물질이 다양한 생산공정에 투여되어 생산품이 만들어지는 과정에 수반되어 배출되는 미지의 여러 화학물질들이 폐수, 폐기물, 가스상으로 수계와 대기, 토양환경에 방출되어 지구환경에 많은 문제점을 낳는다. 더욱이 세계화로 인하여 특정 국가에 생산시설이 없어도 유해화학물질이 전 세계적으로 유통되어 소비된다. 이는 나라별 산업특성과 무관하게 모든 곳에서 전지구적으로 생산되고 배출되는 모든 화학물질의 영향을 직접적 간접적으로 받을 수 밖에 없는 구조이다. 특히, 우리나라는 상위 세계 10위권 이내의 무역국가로 수 많은 화학물질이 수입되거나, 국내에서 자체 생산되어 소비된다. 이런 화학물질의 정량적, 정성적 영향은 사람의 건강과 생태계 안정을 위하여 반드시 관리되어야 할 것이다. 이에 정부는 화학물질의 유해성을 보다 안전하고 더욱 포괄적으로 관리할 수 있는 제도를 준비하고 있다.[1)]

한편 수생태계의 보전을 위하여 수질배출시설에서 나오는 폐수는 법률로 규제를 받아 수생태계가 수용 가능한 정도의 수준으로 배출되어야 한다. 이에 우리나라는 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 등으로 방류수의 형태에 따라 각각의 배출시설에 배출허용기준항목을 규정하고, 이를 규모와 업종등으로 세분화한 후 개별규제항목의 농도를 제한한다. 항목규제는 국가적 경제성장요구과 보편적 수질환경보호의 필요성을 절충하여 두가지 목적을 어느 정도 만족시켜왔다. 그러나 이러한 특정 항목별 규제만으로는 방류수에 포함된 규제외의 화학물질과 미지의 화학물질로 인한 수생태계에 대한 부정적 영향을 억제할 수 없다. 특히 화학물질간에는 서로 상승작용 등의 반응으로 개개의 독성값 이상 독성을 나타낼 수 있다.[2)] 그래서 여러 환경선진국에서는 보다 효과적인 물환경을 보전하기 위하여 배출수의 개별항목 규제와 통합적인 독성시험을 일찍이 병행하고 있었다. 이에 우리나라도 농도규제와 더불어 통합독성시험규제 제도를 도입하였다. 환경부는 물벼룩을 이용한 급성독성 시험방법으로 생태독성 배출허용기준을 만들어 2011년부터 시행하였으며, 장기적으로 만성독성규제도 도입할 것으로 예상된다. 생태독성 적용대상은 공공하수처리장 과 폐수종말처리장 및 35개 업종 폐수배출시설이다. 35개 업종 생태독성 배출허용기준은 2011년에 1·2종 폐수배출시설을 시작으로 2012년 3·4·5종 전 사업장으로 확대 적용된다. 이에 본 연구에서는 경기북부 소재 1·2종 사업장과 더불어 내년부터 생태독성 규제대상에 포함되는 3·4·5종 사업장 방류수의 생태독성을 조사하였다. 이를 통하여 생태독성규제의 효과와 개별 사업장의 독성저감대책을 파악하고, 우리 연구원의 생태독성 시험능력을 제고하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 조사대상

생태독성 배출허용기준은 2011년 1·2종부터 2012년엔 3·4·5종까지 확대적용된다. 이에 2011년에 1·2종 포함 3·4·5종 적용시설의 사전준비와 독성저감을 위하여 사전 점검차원에서 생태독성 배출허용기준 적용되는 35개 업종 중 경기북부 10개 시군 소재 주요 사업장을 선정하였다. 경기북부 주요 업종인 섬유염색 및 가공시설, 가죽·모피가공 및 제품제조시설, 반도체 및 전자부품 제조시설, 고무제품 및 플라스틱제품 제조시설, 알콜음료 제조시설, 금속가공제품 제조시설, 조미료 및 식품첨가물 제

Table 1. Classification by facilities of applied ecological toxicity in northern Gyeonggi [3)]

	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5	total
Textile Dyeing	·	2	5	4	21	32
Leather and fur processing	·	1		1	2	4
Semiconductor and electronic component	·	1			8	9
Rubber and plastic	·				27	27
Alcohol beverages	·			1	2	3
Metal processing	·				5	5
Condiment and food additives	·				9	9
Other	·		2	2	74	78
Total	·	4	7	8	148	167

Table 2. The number of toxicity test

	Target Industry	Number of facilities	mumber of test
1	Textile Dyeing	21	21
2	Leather and fur processing	4	5
3	Semiconductor and electronic component	3	6
4	Rubber and plastic	5	5
5	Alcohol beverages	3	4
6	Metal processing	3	3
7	Condiment and food additives	3	3
	total	43	47

조 시설의 7개 업종을 대상으로 방류수에 물벼룩을 이용한 급성독성 시험을하였다. 더불어 같은 시료를 대상으로 중금속을 분석하였다. 경기북부 생태독성 업종별 적용 대상 현황은 Table. 1과 같다. 경기북부에는 생태독성 적용 대상 35개 업종 중에 1종 사업장이 없고, 2종 배출시설도 4개 뿐이며, 나머지 3~5종인 163개 소규모 사업장이 대부분을 차지한다. 영세한 사업장이 많은 경기북부의 경우 생태독성 적용에 대비한 기술적, 경제적 부담에 상대적으로 취약할 것으로 예상된다. 한편 경기북부의 주 업종은 전체 생태독성대상 배출시설 167개 중 32개의 배출시설을 차지한 섬유염색업종이다. 7개 업종에 대한 업종별 생태독성 시험 횟수는 Table 2.와 같다.

2.2. 시험방법

시료는 유리병에 채취한 후, 냉장상태로 운반하고 분석 때 까지 냉장보관(4℃이하)하였으며 시료채취 후 36시간 이내에 독성시험을 실시하였다. 시험방법은 환경부 수질공정시험기준(제2010-48호, 2010.4.29)에 의한 물벼룩을 이용한 급성 독성 시험법 (ES 04751.1 Acute Toxicity Test Method of the Daphinia Magna)으로 시험하였다. 시험에 사용한 물벼룩은 *Daphnia magna*로 국립환경과학원에서 분양받았다. 배양온도는 (20±2)℃이고 낮과 밤을 타이머가 설치된 조명을 통해 각 16시간, 8시간을 맞추었으며, 배양용기 관리 및 배양액 조성 등은 모두 수질오염공정시험기준을 준수하였다.[4)] 독성시험에 사용되는 시험동물은 독성물질에 대한 민감도가 일정하게 유지되어야 하며, 잘 통제

Table 3. Acute responses (EC50) of test organisms to a standard toxicant by K_2Cr2O_7(Potassium Dichromate) (㎎/L)

	$K_2Cr_2O_7$ EC_{50}								Mean	SD	CV(%)
	1	2	3	4	5	6	7	8			
24h D. magna	0.97	0.93	1.0	1.04	1.0	0.97	1.0	1.04	0.994	0.037	3.7

Table 4. Comparison of ecological toxicity results

	0 = TU	0<TU≦1	1<TU≦2	2<TU	Total
Northern Gyeongi	21	7	8	11	47
%	45	15	17	23	100
Ministry of Environment	207	18	26	40	291
%	71	6	9	14	100

된 환경에서 정해진 시험절차를 따라야 한다. 실험에 허용 가능한 기준, 실험조건, 농도-반응 관계, 지표독성물질 실험의 시험 민감도는 행해진 실험이 유효한 실험이라는 것을 증명하기 위해 필요하다. 따라서 독성시험 때마다 시험 동물의 생물학적 특성 및 제반 시험절차가 일정하게 유지되는지 확인하는 것은 독성시험의 신뢰도를 위해 매주 중요하다.[5] 표준독성시험은 중크롬산칼륨을 첨가한 표준독성물질 용액의 24시간-EC_{50} 값이 0.9 ~ 2.1 ㎎/L 범위 안에 들어야 한다. 본 연구원 생태독성 실험실의 표준독성물질 시험결과는 Table 3.과 같다. 평균 0.99 ㎎/L이며, 변동계수 3.7%로 양호하고 일정한 정량반응의 독성결과를 보여주는 것으로, 본 연구원 독성시험이 신뢰할 수 있음을 보여주고 있다. 더불어 급성독성시험의 기타 제반사항은 표준작업지침서 및 정도관리 지침서 규정을 준수하였다.[6][7] 한편 Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, As, Pb를 수질오염공정시험기준에 의하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생태독성 시험 결과

경기북부 소재 7개 업종 43개 배출시설의 배출수를 47회 급성 독성 시험한 결과는 Fig.1.과 같다. 업종별 부적율(기준 2이하)은 반도체가 가장 높고, 전자, 금속가공, 알콜음료, 염색, 고무플라스틱 제조업 순으로 높다. 경기북부의 생태독성 값은 59.6%가 1이하 이고, 23.4%가 2를 초과했다. 경기북부의 제조업의 주업종인 섬유염색업종의 경우는 2016년1월1일까지 TU 4로 완화되어 있으며, 염색폐수의 경우 21개 배출시설 중 TU 2초과가 5건이고, TU 4초과는 4건이다. 이를 2012.1.1부터 시행되는 생태독성 기준을 적용 할 경우 경기북부소재 7개업종 부적합 비율은 21.3%이다. 섬유염색, 가죽・모피가공, 반도체 및 전자제품, 고무플라스틱제조, 알콜음료, 금속가공, 조미료 및 식품첨가물 제조업의 7개 업종의 생태독성 시험결과는 Fig.2.~Fig.8.과 같다. 가죽・모피가공 업종에서는 TU 2초과가 없고, 반도체는 3건 50%, 고무플라스틱은 1건 20%, 알콜음료 1건 25%, 금속가공1건 33%가 초과되었고, 조미료업은 TU 2초과가 없다. 7개 업종별 생태독성 2초과 비율을

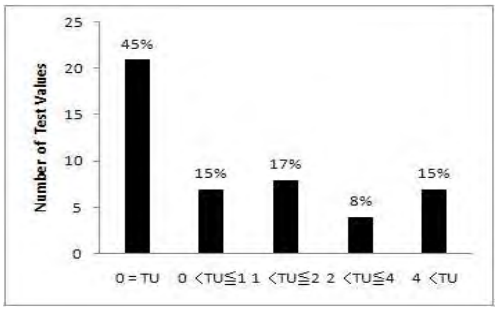


Fig. 1. Ecological toxicity of effluent from seven industries in northern Gyeonggi

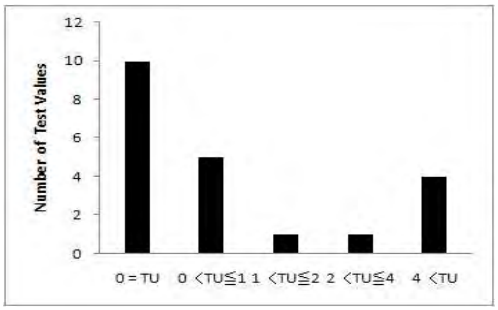


Fig. 2. Ecological toxicity of effluent from textile dyeing industry in northern Gyeonggi

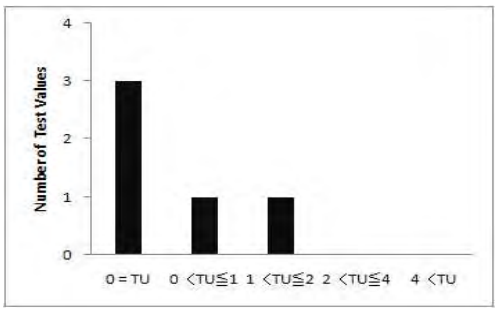


Fig. 3. Ecological toxicity of effluent from leather and fur processing industry in northern Gyeonggi

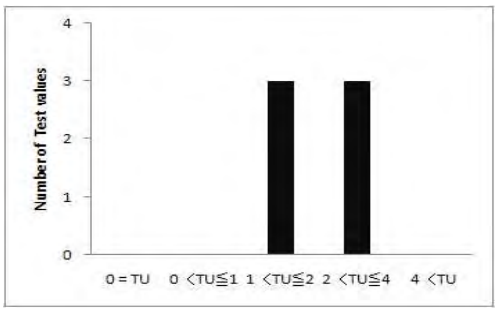


Fig. 4. Ecological toxicity of effluent from semiconductor and electronic component industry in northern Gyeonggi

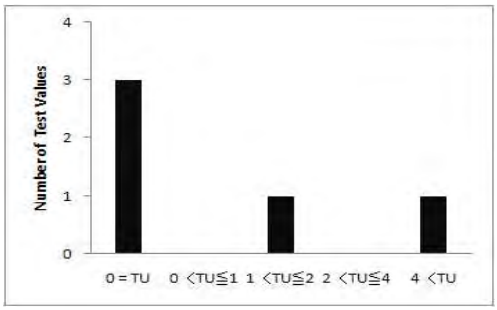


Fig. 5. Ecological toxicity of effluent from rubber and plastic industry in northern Gyeonggi

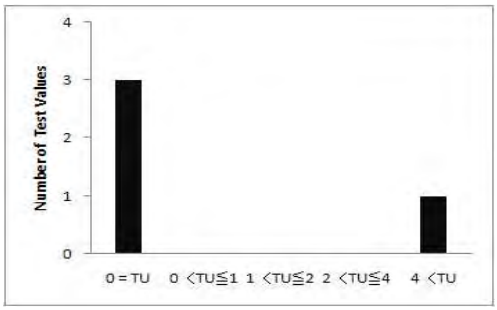


Fig. 6. Ecological toxicity of effluent from alcohol beverages industry in northern Gyeonggi

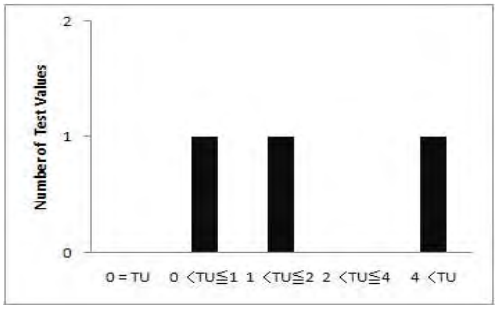


Fig. 7. Ecological toxicity of effluent from metal processing industry in northern Gyeonggi

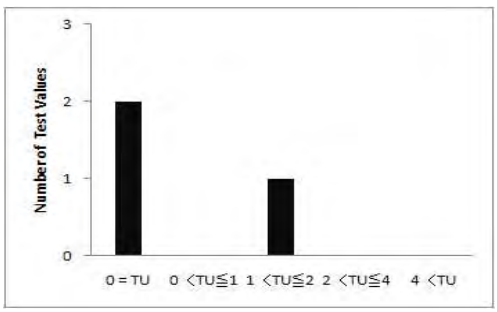


Fig. 8. Ecological toxicity of effluent from Condiment and food additives industry in northern Gyeongi

Table 5 Comparison of ecological toxicity results[8)]

	Northern Gyeongi-do	Ministry of Environment	Ministry of Environment
	24h TU	24 TU	48 TU
Textile Dyeing	2.3	0.4	1.1
Leather and fur processing	0.4	1.6	2.0
Semiconductor and electronic component	1.9	2.9	4.5
Rubber and plastic	3.5	0.1	0.1
Alcohol beverages	1.1	0.1	0.1
Metal processing	6.1	0.2	0.6
Condiment and food additives	0.4	0.0	0.2

Table 6. Statistical correlation analysis between toxicity and chemical properties

	Fe	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd*	As	Pb
Correlation coefficient	-0.081	-0.037	0.077	0.114	0.531	-	-0.066	-0.079

*Cadmium was not detected in all samples

환경부에서 2007년~2009년까지 실시한 업종별 생태독성 결과값과 비교 한것은 Table 4.와 같다. 본 조사의 경기북부 7개 업종의 초과율 23%(기준 2이하)는 환경부에서 실시한 전국 생태독성 적용대상 35개 업종 전체의 생태독성 초과율은 14%보다 높게 나타났다.[8)] 각 업종별 독성값 평균에서 경기북부와 전국평균값 많은 차이를 보이고 있다. Table 5.와 같이 경기북부 업종별 생태독성 평균값은 금속가공업종이 TU 6.1로 가장 높았고, 고무플라스틱제조, 염색, 반도체 및 전자제품, 알콜음료, 가죽·모피가공, 조미료 및 식품첨가물 제조업 순으로 각각 TU 3.5, TU 2.3, TU 1.9, TU 1.1, TU 0.4,TU 0.4로 조사되었다. 이는 생태독성값의 특성이 업종별로 일정한 경향을 보여주기보다는 개별 배출수별로 존재하는 특정 화학물질간의 상호작용 등이 생태독성값에 영향을 주는것으로 이해할 수 있다. 이처럼 같은 업종에서도 생태독성값이 다양한 범위로 차이를 보이는 것이야 말로 생태독성시험을 배출허용기준에 적용한 이유임을 확인 할 수 있다.

3.2. 독성 저감 사례

본 조사에서 경기북부소재 반도체 업종의 한 배출시설에서 4회에 걸쳐 생태독성 변화를 살펴보았다. 결과는 Fig. 9과 같다. 3종 사업장인 배출시설의 1차 생태독성값은 TU 3.4로 나타났다. 사업장 환경책임자의 노력과 한국환경공단의 독성저감 기술지원으로, 반도체공정의특성상 일반적으로 예상되는 독성인 구리의 저감을 위한 폐수처리시설 운영 조정이후, 방류수에서 구리농도를 낮추었다. 그 후 생태독성 시험을 한 결과 TU 2.1로 기준을 초과하였으나,

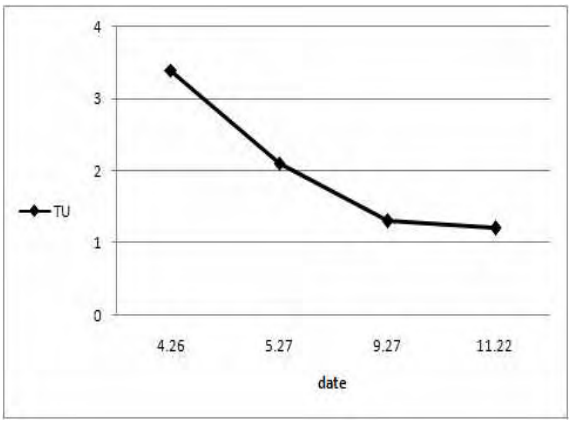


Fig. 9. Toxicity change of the facility for the semiconductor industry

독성값이 저감되었으다. 배출수 관리를 추 가적으로 보완실시 한 결과 TU 1.3과 TU 1.2의 양호한 결과를 보였다.내년부터 생태독성시험이 적용되는 3~5종 사업장의 경우 초기에는 높은 초과율이 예상되지만, 공공기관의 기술지원과 배출사업장의 관심과 노력에 따라 생태독성 저감에 많은 사업장이 성공적으로 대비할 수 있을것으로 예상된다.

3.3. 독성값과 중금속의 상관성

기존 연구결과 (김상훈 2006, 윤나나 2007, 김금용 등 2010)[5)9)10)]에 의하면 생태독성값과 배출허용기준에 적용하는 일반 수질오염 항목간의 상관관계가 의미있는 상관성을 일정하게 보여주는 경우는 드물다. BOD, COD, TN, TP 항목의 경우 생태독성과 높은 상관성을 보여주는 경우도 있으나, 이를 반드시 유의미한 상관관계로 해석하기는 어렵다. 왜냐하면 모든 유기물질 자체가 생태독성 유발물질이라고 판단되지 않기 때문이다. 또한 유기물농도가 저농도에서 고농도까지 생태독성과 선형적으로 비례하는 것으로 보기도 어렵기 때문이다. 이는 일반수질오염항목의 농도만으로는 배출수의 독성값을 유추할 수 없고, 각각 방류수별로 생태독성시험을 적용해야 함을 의미한다. 본 조사에서도 중금속과 생태독성간의 의미있는 상관성을 찾지 못했다. 본 조사에서의 중금속과 생태독성의 상관성은 Table 6.과 같다.

4. 결 론

경기북부 소재 7개 업종에 대한 방류수의 생태독성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 경기북부의 7개 업종별 방류수의 생태독성 업종별 배출허용기준 부적율(기준 2이하)은 반도체가 가장 높고, 전자, 금속가공, 알콜음료, 염색, 고무플라스틱 제조업 순으로 높다.

2. 경기북부의 7개 업종 방류수의 생태독성값은 59.6%가 TU 1이하 이고, 23.4%가 TU 2를 초과했다.

3. 경기북부의 7개 업종 방류수의 독성값과 중금속농도와는 유효한 상관성을 발견하지 못했다.

4. 본 연구원의 생태독성 분석능력은 표준독성시험결과 양호하게 나왔다. 다만, 2012년 1월 1일부터 3~5종으로 확대 실시되는 경우 분석인력 확보가 생태독성 분석능력 유지에 중요하다.

5. 경기북부 반도체 공장의 예에서 보듯 생태독성의 초과율을 효율적으로 낮추려면, 사업장과 환경관련 공공기관간의 상호유기적인 협력이 필요하다.

참고문헌

1. 이지윤(2011), 화학물질 등록 및 평가 등에 관한 법률도입, 2011 환경독성보건학회 추계학술대회 초록집, pp. 25~27
2. 안윤주(2007), 국내 생물종을 이용한 생태독성평가 기반연구:(Ⅱ)물벼룩류, 한국하천호수학회지 40(3) 357~369
3. 경기도(2011) 2012년 생태독성 적용 대상사업장 사전점검계획
4. 황선민 등 9인 (2009), 업종별 생태독성 배출특성 조사연구, 경기도보건환경연구원보,

pp. 115～121
5. 김상훈 (2006) 물벼룩과 발광박테리아를 이용한 산업폐수의 생물독성평가에 관한 연구, 한양대학교 박사학위논문, pp.40～41, 163
6. 국립환경과학원(2011), 물벼룩 급성독성시험에 관한 표준작업지침서
7. 국립환경과학원(2011), 생태독성 정도관리 지침서
8. 환경부 (2010), 생태독성관리제도 행정기관용 참고서, pp. 22～23
9. 윤나나(2008), 물벼룩을 이용한 부산시 도심하천 및 수로의 생물독성평가, 부산대학교 석사학위 논문 pp.47～48
10. 김금용(2010), 물벼룩을 이용한 중금속 급성 독성 실험, 한국수처리학회지 제18권 제3호 pp.33～47

수영장 소독부산물 발생특성에 관한 연구

김재광 · 김종수 · 정은희 · 최필권 · 박현구 · 임윤정 · 김구환
북부지원 먹는물검사팀

A Study on the Formation and Characteristics of Disinfection By-products in an Indoor Swimming Pool

Jae-Kwang Kim, Jong-Su Kim, Eun-Hee Jung, Pil-Kwon Choi, Hyun-Gu Park, Yun-Jung Lim and Gu-Hwan Kim
Drinking Water Team in North Branch

Abstract: This study was carried out to investigate the formation characteristics of DBPs(Disinfection by-products) in swimming pool according to the type of disinfection, such as chlorine, ozone-chlorine and electrolytic disinfection. HAAs(haloacetic acids), CH(chloral hydrate), HANs(haloacetonitriles), THMs(Trihalomethanes) were suject to the investigation about DBPs formation. In the Electirc disinfection , HAAs concentration is 121.3±12.6 ㎍/l, and BrO3-, THMs concentration is 311±112㎍/l, 25.24±2.25㎍/l respectively. they are higher than other disinfection methods, due to organic compounds, salt. Especially Bromate concentraion is 45 times, 7 times more than chlorine disinfection, ozone-chlorine disinfection. Most of HAAs are TCAA(Trichloroacetic acid), DCAA(Dichloroacetic acid) and They account for 85% of the total HAAs in chlorine disinfection, 87% in ozoen-chlorine disinfection and 68% in electrolytic disinfection. The formation of pattern of DBPs formation was similar with each other. there was a close correlation between DBPs and Organic matters, and the greater KMnO4 consumption in swimming pools. the greater the amounts of DBPs production. Therefore , it is thought that additional studies such as water exchange period, capacity of filtration and the quantity of back wash, etc are needed for water quality improvement in the swimming pool.

Key Word: DBPs, KMnO4, Bromate, DCAA, TCAA, HAAs

요약: 본 연구는 실내수영장을 중심으로 염소소독을 실시하는 수영장, 오존+염소 소독하는 수영장, 그리고 전기분해 소독방식을 사용하는 수영장을 중심으로 소독부산물 발생특성을 조사하였다. 소독분산물(DBPs)로는 HAAs, CH, HANs, THMs, Bromate를 분석하였다. 소독방법별 소독부산물(DBPs) 농도는 전기분해방식이 유기물농도, 염소 및 브롬이온의 영향으로 HAAs 121.3±12.6 ㎍/l, BrO^{3-} 311±112 ㎍/l, THMs 25.24±2.25㎍/l 으로 다른 소독방법에 비해 높게 나타났으며, 특히 Bromate 농도가 311±112㎍/l로 염소소독 45배, 염소+오존 6~7배 정도 높게 나타났다. HAAs계열 대부분은 DCAA, TCAA이였으며, 이들은 염소소독에서 전체 HAAs의 85%, 오존+염소 소독에서 87%, 전기분해 소독에서 68%를 차지하였다. DBPs 생성패턴은 처리방식별로 비슷하였다. DBPs와 유기물은 밀접한 상관관계가 있으며, KMnO4 소비가 많을수록 DBPs소비는 많아졌다. 향후 수영장 수질개선을 위해서는 적절한 수영장 물교환주기, 여과용량, 여과지 역세량 등 종합적인 연구가 필요하다고 본다.

주제어: 소독부산물(DBPs), HAAs, $KMnO_4$, DCAA, TCAA, Bromate

서 론

국민 경제의 발전과 생활수준의 향상과 더불어 개인의 생활체육활동이 증가하면서 수영 역시 유아에서부터 노인에 이르기까지 이용자의 폭이 굉장히 넓어지고 있다(1). 이에 따라 많은 사람이 이용하는 다중이용시설은 보건상의 문제가 중요하게 대두될 수밖에 없는데 특히 수영은 그 이용의 특성상 물과 직접적인 피부접촉 및 호흡기를 통한 흡입으로 인하여 보건상 안전문제가 매우 중요하다(2).

보건상 안전한 수질을 유지하기 위한 방법의 일환으로 수영장에서 소독을 실시하고 있다. 수영장의 소독방식은 일반적으로 염소소독 방식이 사용되고 있으며, 최근 오존처리 후 보조소독제를 첨가하는 방식과 소금, 물, 전기를 이용한 전해소독방식이 증가하고 있다. 이러한 소독과정에서 염소와 수중의 유기물이 반응하여 트리할로메탄(THMs ; trihalomethanes), 클로랄하이드레이트(CH ; chloral hydrate), 할로아세틱에시드(HAAs ; haloacetic acids), 할로아세토니트릴(HANs ; haloacetonitriles), 브롬산염(bromate)과 같은 소독부산물(DBPs ; disinfection by-products)이 생성되는데 수영자는 입과 피부접촉, 호흡을 통한 이러한 물질에 노출되게 된다.(3-4)

이때 생성되는 DBPs는 저체중아출산, 중추신경계 결함, 신경관 결함, 유산,사산, 유아발달지체와 같은 생식 및 발생 독성과(5-7)함께 방광암, 직장암, 결장암 등의 암 발생률을 증가시킬 수 있는 것으로 보고되고있다.(8) 현재 브롬산염에 대해서는 미국환경보호청에서는 유력한 인체발암물질인 B2로 분류하고 있으며, 2011년부터 국내 먹는샘물 제품수에 대해여 먹는물 기준으로 설정되어있다.

따라서 본연구에서는 수영장에서 소독으로 인해 발생되는 소독부산물**(DBPs)**의 발생특성과 농도를 조사하여 이에 대한 관리방안을 마련하고자 하였다.

연구방법

1. 연구대상

본 연구는 경기도내 소재하는 실내수영장을 중심으로 염소소독을 실시하는 수영장, 오존과 염소소독을 병용하는 수영장, 그리고 전기분해 소독방식을 사용하는 수영장을 대상으로 2011년 6-8월에 걸쳐 역세량를 고려하여 시간대별 오전, 오후, 저녁 각각 2회씩 시료를 채취하여 분석하였다.

Table 1에 수영장 처리시설별 시설을 비교하였다.

2. 분석항목 및 방법

THMs는 US EPA 524.2(9), HANs 와 CH는 US EPA 551.1(10), HAAs는 US EPA 552.2(11-12)의 방법으로 시험하였다. THMs는 purge & trap 법을 사용하여 시료를 주입하여 GC/MSD로 분석하였다. THMs 항목은 클로로포름, 브로모포름, 디브로모클로로메탄, 디클로로브로모포름 농도의 합으로하였다.

HANs, CH는 40ml의 시험용액을 MTBE(methy t-butyl ether) 5ml로 액액 추출하여 GC/MSD로 분석하였다. HANs항목은 트리클로로아세토니트릴(TCAA), 디클로로아세토니트릴(DCAA), 디브로모아세토니트릴(DBAN) 농도의 합으로하였다. HAAs는 40ml 시험용액을 pH 1이하조건에서 MTBE 4ml로 액액추출한 후 10% H2SO4/methanol을 이용하여 유도체화 하여 과포화된 NaHCO3용액으로 중화하고 GC/MSD로 분석하였다. HAAs 항목은 모노클로로아세틱에시드(MCAA), 모노브로모아세틱에시드(MBAA), 디브로모아세틱에시드(DBAA), 트리클로로아세틱에시드(TCAA), 브로모클로로아세틱에시드(BCAA), 디브로모아세틱에시드(DBAA) 농도의 합으로하였다. Bromate는 시험용액을 컬럼을 통과시켜 PCR(Post Column Reaction)장치에서 산성조건하에 암모니움 몰리브데이트 촉매작용으

로 KI와 반응하여 Triodine 유도체화를 형성한다. 이 물질을 UV 352nm 파장에 흡광하여 측정하였다.(6) $KMnO_4$ 소비량 및 탁도는 먹는물공정시험법(6)에 따라 분석하였다.

Table 1. Comparision by disinfection methods of swimming pool

소독방법	용량	역세량	물교환주기	기타
염소	500ton	4ton/day	125day	청소년수련관으로 13세이상 사용가능
염소+오존	420ton	30ton/day	14day	나이제한없음
전기분해	520ton	10ton/day	52day	나이제한 없음

3. 결과 및 고찰

3.1. 수영장 수질특성

소독부산물 생성에 영향을 미치는 주요인자들로는 수중에 함유되어 있는 유기물의 농도와 특성, 소독제의 종류와 투입량, pH, 수온 및 브롬이온의 농도 등 여러 가지가 있으나 그 중에서 유기물의 농도와 특성이 소독부산물의 생성에 있어서 가장 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.(8)

따라서 본 연구에서는 소독부산물의 주요 생성인자로서 $KMnO_4$ 소비량, 탁도를 고려하였으며, 시간에 따른 농도변화를 측정하여 평균값을 Table 2에 나타내었다.

$KMnO_4$ 소비량은 전기분해 소독방식이 3.6±1.8mg/L로 염소소독 1.5±0.2 mg/L에 비해 높았으며 오존+염소 소독 3.1±0.5mg/L과는 비슷하였다. 탁도는 오존+염소 소독에서 0.7NTU로 가장 높게 나타났다.

Table 2. Treated water quality co depending on disinfection types (unit: ㎍/l)

Item	Disinfection type		
	Chlorine	Ozone-chlorine	Electrolytic disinfection
	Mean ± SD	Mean ± SD	Mean ± SD
THMs	15.24 ± 3.11	9.76 ± 1.72	25.24 ± 2.25
HAAs	60.75 ± 30.8	79.74 ± 16.5	121.3 ± 12.6
CH	18.71 ± 2.48	16.17 ± 2.04	16.44 ± 0.86
HANs	7.29 ± 1.36	5.10 ± 0.98	9.5 ± 1.78
BrO^{3-}	11 ± 0	73 ± 8	351 ± 112
$KMnO_4$	1450 ± 200	3110 ± 500	3600 ± 1800
탁도	0.3 ± 0.08	0.7 ± 0.2	0.2 ± 0.1

염소소독방식에서 $KMnO_4$ 농도가 오존+염소 소독에 비하여 46.6% 지만 DBPs (BrO^{3-}제외) 농도는 더 높게 나타났다. 전기분해소독방식은 오존+염소소독과 $KMnO_4$ 농도는 비슷하지만 DBPs 농도는 더 높게 나타났다. 따라서 유기물이 많은 수영장에서 소독부산물 저감을 위해서는 염소소독방식이 적절치 않다고 판단되며, 전기분해방식에서 활성산소와 염의 반응으로 인하여 오존+염소 소독에 비하여 소독부산물이 많이 생성됨을 알 수 있다.

3.2. 소독방법별 소독부산물(DBPs) 농도분포

수영장의 주요 소독부산물(DBPs)인 THMs, HAAs, HANs, CH에 대한 구성비율을 Fig.20.21.22에 나타내었다.

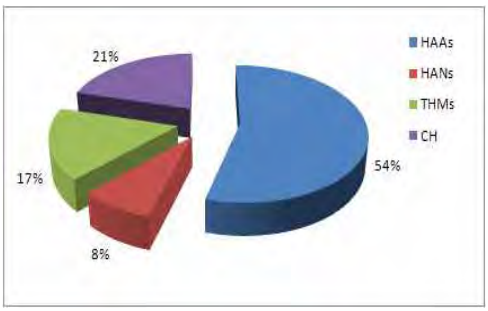


Fig.1. DBPs levels distribution in the Chlorine disinfection

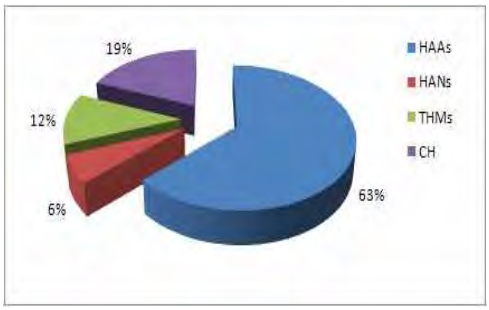


Fig.2. DBPs levels distribution in the Ozone-chlorine disinfection

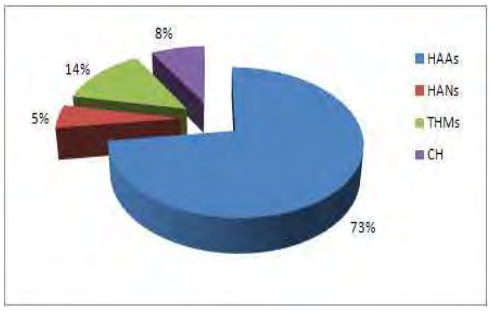


Fig.3. DBPs levels distribution in the Electrolytic disinfection

염소소독에서 HAAs 농도는 60.75±30.8㎍/l로 전체의 54%를 차지하며, 다음으로 CH, THMs, HANs 순으로 높게 나타났다.

오존+염소 소독에서 HAAs 농도는 79.74±16.5㎍/l 로 전체의 63%를 차지하며, CH, THMs, HANs 순으로 높게 나타났다. 전기분해소독에서 HAAs 농도는 121.3±12.6㎍/l로 전체의 73%를 차지하며 THMs, CH, HANs 순서로 높게 나타났다. 소독방법별 DBPs생성 성분의 구성비율은 일정한 패턴을 확인할 수 있었다.

장(5)등의 연구에 따르면 수돗물의 소독부산물 중 80%이상이 THMs 와 HAAs 로 보고한 바가 있다. 수영장을 대상으로 한 본 연구에서는 소독부산물(DBPs) 농도 중 HAAs가 54-73% 높게 나타났다.

그원인은 THMs는 휘발성이 강하기 때문에 수영장물의 상온 과 수영장 물 흐름 및 이용객에 의한 난류형성 으로 인하여 휘발이 되어 수중에는 상대적으로 낮게 나타난 것으로 판단된다.

3.3. 소독방법별 HAAs 농도분포

실내수영장의 소독방법별 HAAs 농도분포를 Fig.17.18.19에 나타내었다.

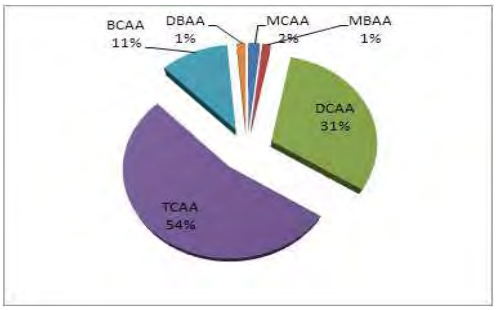


Fig.4. Chlorine disinfection in th swimming pool

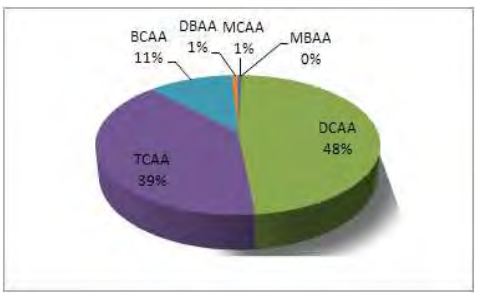


Fig.5. Ozone-chlorine disinfection in the swimming pool

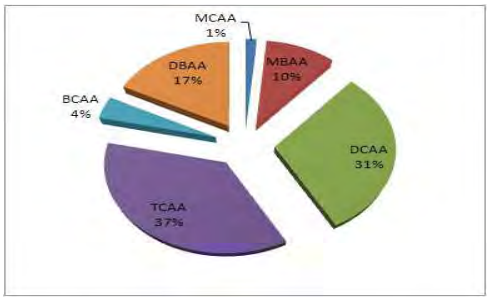


Fig.6. Electrolytic disinfection in the swimming pool

염소소독의 경우 DCAA 농도 15.2㎍/l, TCAA 농도 26.3㎍/l 로 HAAs 전체농도에서 DCAA 31%, TCAA 54%로 전체의 85%를 차지하였으며 나머지 BCAA, DBAA, MCAA, MBAA 총합이 15%를 차지하였다.

오존+염소 소독의 경우 DCAA 농도 25.0 ㎍/l, TCAA 농도 20.6㎍/l 로 HAAs 전체농도에서 DCAA 48%, TCAA 39%로 전체의 87%를 차지하였으며 나머지 BCAA, DBAA, MCAA, MBAA 총합이 13%를 차지하였다.

전기분해소독의 경우 DCAA 농도 39.5㎍/l, TCAA 농도 21.4㎍/l 로 HAAs 전체농도에서 DCAA 31%, TCAA 37%로 전체의 68%를 차지하였으며 나머지 BCAA, DBAA, MCAA, MBAA 총합이 32%를 차지하였다. 전기분해 소독방식이 121.3±12.6㎍/l 로 염소소독방식에 비하여 2배, 오존+염소 소독방식에 비하여 1.5 배 높게 나타났다. 이는 BCAA, DBAA, MCAA, MBAA 등 부산물 농도값이 높게 나타났기 때문이다.

3.4. 소독방법별 Bromate 농도분포

수영장 처리시설별 브롬산염의 농도를 Fig.16.에나타내었다.

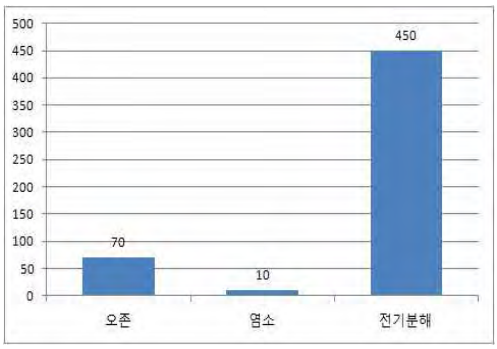


Fig.7. Bromate levels dependig on disinfection types (㎍/l)

결과에서 보듯이 전기분해 소독방식이 오존+염소 소독 방식에 비하여 평균 450㎍/l로 약 6-7배, 염소소독에 비하여 45배 높게 나타났다. 이는 사용되는 염(NaCl)의 영향으로 판단이 된다. 이(13)등의 연구에서도 바닷물 1kg에 대해 브롬이온이 약 0.0646g 함유되어 있으며, 가장 많이 사용되는 천일염의 경우 브롬화 마그네슘이 0.23%함유 되어있어 소금의 종류에 따라 DBPs 발생량에 영향을 준다고 보고하였다.

3.5. 시간에 따른 THMs, HAAs 농도분포

시간에 따른 THMs 농도 농도변화를 알아보고자 2개월(6월-8월)에 걸쳐 조사한 결과를 Fig.23에 나타내었다. 이 조사결과는 오존+염소 소독을 하는 수영장으로 전체 물 교환주기가 14일이다.

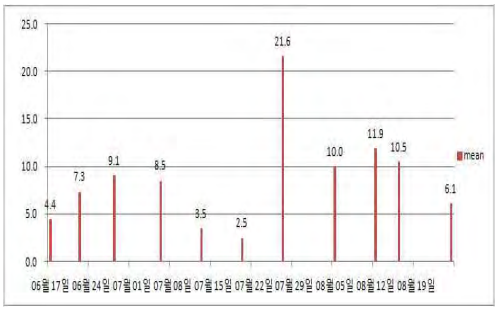


Fig.8. THMs levels according to days(㎍/l)

THMs 농도는 8.7±5.2㎍/l이며, 시간이 지날수록 THMs 농도는 일정한 주기를 나타내었다. 그러나 물교환 주기와 농도변화 주기는 차이가 있음을 알 수 있다.

또한 시간의 경과에 따른 HAAs 농도변화를 Fig.9.10.11 에 각각 나타내었다. 일변화는 크지 않으며, THMs 농도 변화와 같이 일정한 주기성을 보여주고 있다.

염소소독방식 60.75±30.8㎍/l ,오존+염소소독 79.74±16.5㎍/l, 전기분해소독 121.3±12.6㎍/l 값으로 나타났다.

효율적인 수영장 수질개선을 위해서는 여과지용량, 여과지 교환시기, 수영장 물교환주기, 여과지 역세량 등 종합적인 관리가 필요하며, 이를 고려한 연구가 수행된다면, 수영장 수질개선을 위한 좋은 방법이 제시되리라 판단된다.

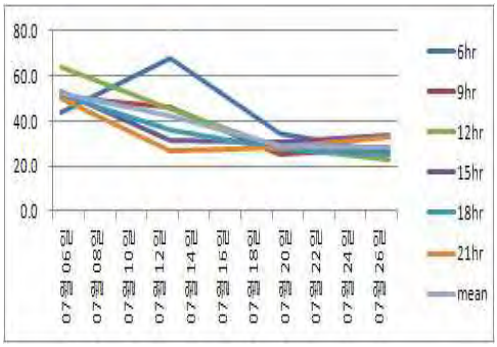


Fig.9. HAA levels(㎍/l)according to days Chlorine disinfection

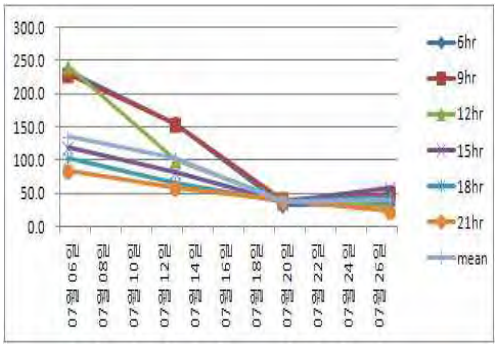


Fig.10. HAAs levels(㎍/l) according to days Ozone-chlorine disinfection

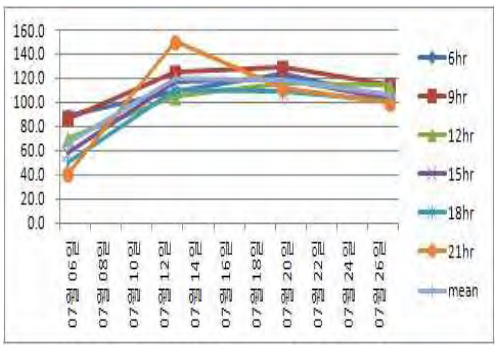


Fig.11. HAAs levels(㎍/l) according to days Electrolytic disinfection

4. 결 론

본 연구는 실내수영장 소독 방식에 따른 소독부산물 발생현황과 분포특성 그리고 시간에 따른 농도변화를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 소독부산물(DBPs) 생성농도는 유기물 지표인 $KMnO_4$ 농도와 양의 상관관계가 있으며, 발생량을 줄이기 위해 유기물의 제어가 필요하다고 판단된다.

2. 소독방법별 DBPs 농도는 전기분해방식이 소금중의 염소 및 브롬의 영향으로 염소소독 방식, 염소+오존소독 방식에 비해 HAAs 농도 121.3±12.6 ㎍/l, BrO^{3-} 농도 311±112 ㎍/l THMs 25.24±2.25㎍/l 으로 더 높게 나타났으며, 소독부산물 발생량을 줄이기 위해 불순물이 적은 소금을 사용해야 될 것으로 판단된다.

3. DBPs 중 HAAs가 대부분을 차지하며 염소처리에서 54%, 오존처리 63%, 전해방식 73%였다. HAAs 농도 중 특히 DCAA, TCAA 비율이 높게 나타났다. 따라서 수영장 중 DBPs 농도 저감을 위해서 DCAA, TCAA 저감을 위한 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 수영장 소독방식에 따른 DBPs분포특성은 유사하며, 시간변화에 따른 농도변화는 계속된 여과에 의하여 안정되는 것을 볼 수 있었다.

5. 소독부산물 농도를 줄이기 위해서는 수영장 물교환 주기, 여과용량 및 여과지 역세 횟수등 종합적인 조치가 필요하다고 판단된다..

참 고 문 헌

1. 2003년 국민 생활체육활동 참여실태조사, 고려대학교 스포츠과학 연구소
2. 이수문, 이용기, 김태화 : 실내 수영장 수질 및 공기질에 관한 연구. 경기도보건환겨연구원 연구원보(제 18권), 2005.
3. Boyce SD and Hornig JF : Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid. Environ, Sci. Technol., 17(4):202-211,1983.
4. Trussel RR and Umphres MD : The formation of trihalomethanes. J. AWWA, 70:604-612, 1978
5. 장현성, 이도원, 김창모 : 서울시 수돗물 배급수 계통에서 소독부산물 분포특성. 한국화학공학회, 44(2):216-226, 2006
6. 환경부 : 먹는물수질공정시험기준 2010
7. Reckhow DA, Platt TL, MacNeil AL and McClellan JN : Formation and Degradation of Dichloroacetonitrile in Drinking water. J. IWA. AQUA, 50(1):1-13(2001)
8. Kim HP, Shim JH and Lee SH : Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. Chemosphere, 46:123-130, 2002.
9. Method 524.2 : Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometery. National Exposure Reserch Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, 1992.
10. Method 551.1 : Determination of Chlorination Disinfection Byproducts, Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron Capture Detection. National Exposure Research Laboratory, U.S.

Environmental Protection Agency, 1992
11. Method 552.2 : Determination of Haloacetic Acids and Dalopon in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection. National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, 1995.
12. Method 552.3 : Determination of Haloacetic Acids and Dalopon in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction. Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection. National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmetnal Protection Agency, 2003.
13. 이진, 하광태, 조경덕, : 수영장 욕조수의 소독방법에 따른 THMs 발생특성. 한국환경보건학회지, 32(2):171-178,2006.

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 조재(신명태고딕) --------- 왼쪽 정렬

5. 원고 본문중의 표현은 가능한 한 학술용어를 영문의 경우 Chemical Abstract에서 채택하고 있는 규칙을 따르도록 권장하며 수량은 아라비아 숫자를 사용하여야 한다. 단위는 SI단위계 사용을 원칙적으로 한다.
6. 모든 단위는 수치와 띄워 씀을 원칙으로 하나, %, ℃(K)등은 예외로 한다.

5. 표와 그림의 표기방법

1. 표(Table)와 그림(Fig.)의 제목과 설명은 영문으로 하되 본문을 참고하지 않아도 그 내용을 알 수 있어야 하며 아라비아 숫자로 일련번호를 붙여야 한다.
   (Table 1., Table 2.,...../ Fig. 1., Fig. 2., ...)
   모든 표와 그림(사진)은 본문의 적정한 위치에 편집·작성하며 그 크기는 65 ㎜ 또는 130 ㎜로 한다.
2. 표(Table)의 경우 제목의 첫 글자만 대문자로 한다.
   예) Table 1. Effect of temperature on the BOD removal efficiency
3. 그림(Fig. 1.)의 경우 제목의 첫 글자만 대문자로 하며 제목 끝에 마침표를 붙인다.
   예) Fig. 1. Schematic diagram of experiment set-up used for the biological wastewater treatment.

6. 참고문헌 표기방법

1. 본문에 인용된 참고문헌을 표시하기 위해서는 해당되는 단어의 오른쪽 어깨에 아라비아 숫자와 반괄호로 표기한다.
   (예)이 실험결과는 김등[1)]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 김등[1-3)]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 작성 요령을 상세하게 서술한 것임.

·이하의 모든 사항은 hwp2005 program을 기준으로 하였음.

·이하의 지침은 대부분 IAWQ기준지침(*Water Rearch / 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 있다[11]. / ~인 실험들이 주류를 이룬다[5-12].

·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 ㎎/L	3mg/ℓ	5 kg COD/d·m^3	5KgCOD/d·m^3
15.7℃	15.7 ℃	30,000 m	30000m
30%	30 %	t = 235 day	t=235day

5. 표 작성

·모든 내용은 영어 표기를 원칙으로 하며, 한글 작성표는 특수한 경우에 한한다.

·표는 본문에 언급된 다음 paragraph 또는 page에 순서대로 필히 나타나야 한다.

·표 작성시 작성 예

① Table 숫자다음에는 점을 찍는다(예; Table 1.).

② 표 제목은 첫 자만 대문자로 사용하고 나머지는 소문자로 한다

③ 제목 끝에는 마침표(.)를 찍지 않는다.

④ 제목이 길어질 경우에는 표 제목의 첫 자와 동일한 위치에 오도록 조정한다.
(제목 첫 자 바로 앞에서 Shift키와 Tap키를 함께 눌러주면 된다).

⑤ 표제목의 경우 캡션기능을 사용하고, 표 자체를 고치기에서 일반글자처럼 취급으로 하는 것도 좋은 방법임. 제목은 표의 위쪽으로 왼쪽정렬을 한다.

⑥ 표는 지면에서 가운데 맞춤을 사용한다.

⑦ 표의 각주(예외규정표시)는 표의 전체 폭을 넘어가지 않도록 하고 글자크기는 약간 작아도 무방하다.

⑧ 표 내부의 선은 원칙적으로 실선을 사용하고 옆줄(세로 선)은 사용하지 않는다.
표의 맨 윗줄은 제목과의 분별을 위해서 진한 선을 사용한다.

⑨ 표의 내용은 셀모양의 가운데 맞춤을 사용하고 숫자의 경우 보기에 좋도록 우측맞춤을 사용할 수 있다.

예)

Table 5. Effects of temperature on kinetic constant, k on the basis of experimental condition

Temp. ℃*	k, day^{-1}	Remarks
5	0.50	No slidge discard
10	0.75	-
15	0.99	-

* Operation temperature of lab plant installed in the Department of Environmental Engeeneering, Korea University.

6. 그림 작성 요령

·그림은 plot일 경우에 사용된 기호(legend)가 다른 plot에서도 동일한 data로 표현됨을 원칙으로 한다.

·기호는 될 수 있는 한 plot안에 있어야 하며 나갈 수도 있다.

·그림은 될 수 있는 한 문서에 포함시키며 그림 전체를 선택후 오른쪽 마우스키를 누르고 고치기에 가서 "일반글자처럼" 취급을 선택한다.

·그림의 제목은 다음과 같이 한다.

① Fig. 숫자 다음에 점을 찍는다(ex; Fig. 1.)

② 제목 문장 맨끝에 마침표(.)를 찍는다.

③ 제목이 길어질 경우에는 표 제목의 첫 자와 동일한 위치에 오도록 조정한다.
(제목 첫 자 바로 앞에서 Shift키와 Tap키를 함께 눌러주면 된다).

·실험자료를 plotting할 경우

① y축의 경우 설명 혹은 축제목은 y축과 평행하게 한다.

② x/y축 tick(축내 단위간격)은 일반적으로 그림 안쪽으로 가야한다.

③ 그림에 사용되는 선의 굵기는 복사시를 대비하여 너무 가는 선을 사용하지 않는다.
tick 간격은 너무 조밀하거나 넓지 않도록 하고 숫자는 소수점으로 표시할 경우 소수점 자리가 될 수 있으면 적게 한다.

④ 모든 plot에는 단위가 필히 사용되어야 하며 단위가 없는 것은 일단 'dimmensionless'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).

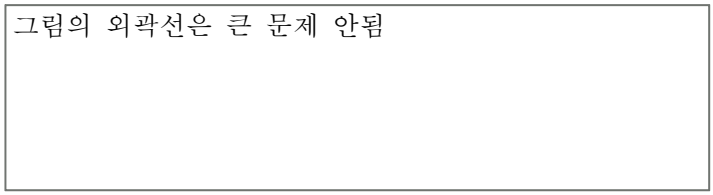


Fig. 7. The influent and effluent COD data of the second ASP system operated in the Korea University.

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 granullar sludge: chraterization and factors affection its function. PhD. Dissertation. Department of Environmental Technology, Agriculture University, Wageningen, The Nedelands.

- first name과 middle initial은 “.”을 찍고 그사이는 한 칸씩 띄운다. 자세히 볼 것.
- 연도는 last name 다음에 괄호속에 넣고 “,”을 찍는다. 제목 중 “:”은 앞 단어와는 붙이지만 다음 단어와는 단지 한 칸만 띄운다.
- 제목이 끝나면 “,”을 찍는다.
- 학위논문은 학과, 대학, 소재지를 필히 기입하여야 한다.
- 그리고 마지막에 “.”을 찍는다.

② 학술지 인용시

Meiberg, J. B. M., Bruinenberg, P. M., and Harber, W. (1980), Effects of dissolved oxygen tension on the metabolism of metylated amines in *Hyphomicrobium* X in the absence and presence of nitrate: evidence for aerobic denitrfication, *J. Gen. Microbiol*. **120(5)**, pp. 453-463.

- 위 원칙과 유사하다. 공동집필의 경우 모든 집필자를 쓴다. Co-author사이는 “,”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 띈다.

- 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, 淸室書院, pp. 1-272, 日本.

② 학위논문인 경우

예) 임정현 (1999), 원유 및 유제품에 Bacillus cereus의 분포 및 특성에 관한 연구, 서울대학교석사 학위논문.

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 nutritional adequacy of irradiaed food, WHO/HP

부서별 전화번호

부 서	전 화 번 호	부 서	전 화 번 호
원 장	031)250-2501	대 기 화 학 팀	250-2612
부 속 실	250-2502	생 활 환 경 팀	250-2621
총 무 과 장	250-2505	토 양 분 석 팀	250-2631
총 무 팀	250-2507	환 경 연 구 기 획 팀	250-2641
경 리 팀	250-2516	수 질 연 구 부 장	250-2650
보 건 연 구 부 장	250-2540	환 경 생 태 팀	250-2652
미 생 물 팀	250-2542	수 질 보 전 팀	250-2661
바 이 러 스 팀	250-2551	수 질 화 학 팀	250-2671
약 품 화 학 팀	250-2561	먹 는 물 검 사 팀	250-2681
식 품 분 석 팀	250-2571	총 량 조 사 팀	250-2691
보 건 연 구 기 획 팀	250-2581	북 부 지 원 장	852-7800
수 원 농 산 물 검 사 소	236-5063	서 무 팀	852-7801
구 리 농 산 물 검 사 소	569-0041	미 생 물 팀	852-7812
안 양 농 산 물 검 사 소	8008-5012	식 품 분 석 팀	852-7814
안 산 농 산 물 검 사 소	438-5828	대 기 화 학 팀	852-7816
대 기 연 구 부 장	250-2590	수 질 화 학 팀	852-7818
대 기 조 사 팀	250-2592	먹 는 물 검 사 팀	852-7820

▣ 본 원

주 소 : 경기도 수원시 파장천로 95(파장동324-1)
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