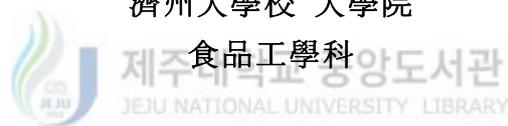


碩士學位論文

제주 수자원의 프탈레이트류와  
총유기탄소 분포에 관한 연구



金 容 德

2003年 12月

# 제주 수자원의 프탈레이트류와 총유기탄소 분포에 관한 연구

指導教授 金 洙 賢

金 容 德

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2003年 12月

金容德의 工學 碩士學位 論文을 認准 함

審査委員長 姜 永 周 (印)

委 員 任 尙 彬 (印)

委 員 金 洙 賢 (印)

濟州大學校 大學院

2003年 12月

A study on the distribution of Phthalates and Total  
Organic Carbon of Water Resources in Jeju

Yong-Deog Kim

(Supervised by Professor Soo-Hyun Kim)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND ENGINEERING  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

2003. 12.

## 목 차

|  |    |
|--|----|
| Summary .....  | 1  |
| I. 서 론 .....   | 3  |
| II. 연구사 .....  | 6  |
| 1. 내분비계장애물질의 배경 및 피해현황 .....   | 6  |
| 2. 내분비계장애물질의 국내·외 연구동향 및 대처방안 .....  | 8  |
| 3. 내분비계장애물질인 프탈레이트류의 연구 .....  | 11 |
| 1) Di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)의 사용 및 연구 .....                          | 12 |
| 2) Di- <i>n</i> -butyl phthalate(DBP) 및 butylbenzyl phthalate(BBP)의 연구 ..... | 13 |
| 3) Di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)의 연구 .....                                 | 15 |
| III. 재료 및 방법 .....   | 17 |
| 1. 시료 채취 .....   | 17 |
| 1) 제주도 하천수 및 용천수 시료채취 지점 .....   | 17 |
| 2) 하수 및 쓰레기 매립장 침출수 .....  | 17 |
| 3) 먹는샘물 시료 .....   | 17 |
| 2. 표준품 시약 및 기기 .....   | 18 |
| 1) 프탈레이트류 표준품 조제 및 기기 .....  | 18 |
| 2) Total Organic Carbon(TOC) 측정 표준용액 및 기기 .....                              | 18 |
| 3. 실험방법 .....  | 20 |
| 1) 프탈레이트의 분석 .....   | 20 |
| (1) GC/MS 분석조건 .....   | 20 |
| (2) 분석방법의 검증 .....   | 21 |
| ① 검량선작성 .....  | 21 |
| ② 회수율 .....  | 24 |
| ③ 재현성 .....  | 24 |
| ④ 검출한계 .....   | 24 |
| (3) 추출 방법 .....  | 24 |
| ① 물에서 프탈레이트류의 추출 .....   | 24 |

|   |    |
|---|----|
| 2) TOC 분석방법 .....                                   | 26 |
| (1) TOC 분석 조건 .....                                 | 26 |
| (2) 검량선작성 .....                                     | 26 |
| (3) 분석의 재현성 검토 .....                                | 28 |
| (4) 물 중의 TOC 분석 .....                               | 28 |
| (5) 제주도 하천 및 용천수의 수질분석 .....                        | 28 |
| <b>IV. 결과 및 고찰</b> .....                            | 29 |
| 1. 프탈레이트 분석방법의 검증 .....                             | 29 |
| 1) 회수율 .....  | 29 |
| 2) 재현성 .....  | 29 |
| 3) 검출한계 .....                                       | 29 |
| 2. 프탈레이트 함량 분석 .....                                | 30 |
| 1) 제주도 수자원에서의 프탈레이트 분석 .....                        | 30 |
| 2) 하수처리장의 유입수, 방류수 및 매립장 침출수의 프탈레이트 분석..            | 35 |
| 3) 먹는샘물 시료중의 프탈레이트 분석 .....                         | 36 |
| 3. TOC 분석 .....                                     | 39 |
| 1) 분석 재현성 검토 .....                                  | 39 |
| 2) TOC분석 결과 .....                                   | 39 |
| (1) 제주도 하천 및 용천수의 TOC분석 결과 .....                    | 39 |
| (2) Total Carbon(TC), Inorganic Carbon(IC) 분석 ..... | 43 |
| (3) 하수처리장의 유입수, 방류수 및 매립장 침출수의 TOC 분석..             | 45 |
| (4) 국내외 먹는샘물 TOC 분석 결과 .....                        | 46 |
| (5) 제주도 하천 및 용천수의 이화학적 분석 결과 .....                  | 47 |
| 4. 내분비계장애물질과 TOC 상관성 검토 .....                       | 49 |
| <b>V. 요약</b> .....                                  | 52 |
| <b>VI. 참고문헌</b> .....                               | 54 |

## Content of Tables

Table 1. Sampling sites of Jeju Island stream

Table 2. List of investigated phthalates and standard solution

Table 3. Operating condition of GC/MS for phthalates analysis

Table 4. Operating condition of TOC analysis

Table 5. Recovery and Repeatability of twelve phthalates

Table 6. Phthalate contents in each stream

Table 7. Phthalate contents in sewage and landfill leachate

Table 8. Phthalate contents in natural mineral water

Table 9. The contents of TOC in the streams

Table 10. TOC in sewage and landfill leachate

Table 11. The contents of TOC in natural mineral water

Table 12. Water conditions in each stream

Table 13. Ratios among BOD, COD and TOC shown in each stream

## Content of Figures

- Fig. 1. Chromatogram of phthalates by GC/MS
- Fig. 2. Calibration curves of phthalates.
- Fig. 3. Extraction method for phthalates from water resources.
- Fig. 4. Calibration curve of total carbon.
- Fig. 5. Calibration curve of inorganic carbon.
- Fig. 6. Calibration curve of non-purgeable organic carbon.
- Fig. 7. Monthly changes of total organic carbon.
- Fig. 8. Monthly changes of total carbon.
- Fig. 9. Monthly changes of inorganic carbon.
- Fig. 10. Relation between TOC and concentration of diethyl phthalates(DEP).
- Fig. 11. Relation between TOC and concentration of di-*n*-butyl phthalates(DBP).
- Fig. 12. Relation between TOC and concentration of di-2-ethylhexyl phthalates(DEHP).
- Fig. 13. Significance of mass spectrum for DMP.
- Fig. 14. Significance of mass spectrum for DEP.
- Fig. 15. Significance of mass spectrum for DPrP.
- Fig. 16. Significance of mass spectrum for DBP.
- Fig. 17. Significance of mass spectrum for DPP.
- Fig. 18. Significance of mass spectrum for BBP.
- Fig. 19. Significance of mass spectrum for DHP.
- Fig. 20. Significance of mass spectrum for DEHA.
- Fig. 21. Significance of mass spectrum for DCHP.
- Fig. 22. Significance of mass spectrum for DHpP.
- Fig. 23. Significance of mass spectrum for DEHP.
- Fig. 24. Significance of mass spectrum for BEHP.

## Abbreviation

|      |                              |
|------|------------------------------|
| DMP  | Dimethyl phthalate           |
| DEP  | Diethyl phthalates           |
| DPrP | Di-n-propyl phthalate        |
| DBP  | Di-n-butyl phthalates        |
| DPP  | Di-n-pentyl phthalate        |
| BBP  | Butylbenzyl phthalate        |
| DHP  | Di-n-hexyl phthalate         |
| DEHA | Di-(2-ethylhexyl) adipate    |
| DCHP | Dicyclohexyl phthalate       |
| DHpP | Di-n-heptyl phthalate        |
| DEHP | Di-2-ethylhexyl phthalates   |
| BEHP | Bis-(2-ethylhexyl) phthalate |
| TOC  | Total organic carbon         |
| TC   | Total carbon                 |
| IC   | Inorganic carbon             |
| NPOC | Non-purgeable organic carbon |
| NDIR | Nondispersive Infrared       |
| DES  | Diethylstilbestrol           |
| BOD  | Biochemical oxygen demand    |
| COD  | Chemical oxygen demand       |
| SS   | Suspended solids             |
| CV   | Coefficients of variation    |
| PVC  | Polyvinyl chloride           |



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

## Summary

The determination of the twelve phthalates in endocrine disrupters and total organic carbon(TOC) in 8 sites of Jeju Island streams, and water of sewage treatment plant, and leachate of landfill and natural mineral water in market, during the period from October 2002 to June 2003 were performed.

1. The contents of di-*n*-butyl phthalate(DBP), di-*n*-propyl phthalate (DPrP) and di-2-ethylhexyl phthalate(DEHP) in Jeju Island streams and upwelling water were ND~0.30 $\mu$ g/L, ND~0.17 $\mu$ g/L and ND~0.34  $\mu$ g/L, respectively. The content of phthalates were highest in sample of May 2003, compared with other periods which were low or not detected. DEP, DPrP, DBP and DEHP in sewage and landfill leachate, influent water of sewage were 0.19 $\mu$ g/L, 0.46 $\mu$ g/L, 1.56 $\mu$ g/L and 0.48 $\mu$ g/L, respectively. Effluent water of sewage were detected DBP 0.21 $\mu$ g/L, DEHP 0.35 $\mu$ g/L, respectively. The contents of phthalates in landfill leachate were DEP 2.40 $\mu$ g/L, DPrP 4.41 $\mu$ g/L, DBP 29.44 $\mu$ g/L, DPP 13.4  $\mu$ g/L and DEHP 10.23 $\mu$ g/L, respectively. The contents of DPrP, DBP and DEHP in natural mineral water from market were ND~0.75 $\mu$ g/L, ND~0.5 $\mu$ g/L and ND~1.06 $\mu$ g/L, respectively.

2. The contents of TOC in Jeju Island streams and upwelling water were ranging from 0.126 to 4.128mg/L. TOC contents of November 2002 (mean: 2.565mg/L) were higher than that in other periods(mean: 0.603~1.088mg/L). The mean contents(2.036mg/L) of Musoocheon(Kwangryeong) were highest in 8 sites of the streams and upwelling water. TOC in sewage and landfill leachate, influent water and effluent water of

sewage were 47.17mg/L and 19.79mg/L, respectively. The contents of TOC in landfill leachate was 514.8mg/L, and the contents of TOC in natural mineral water (domestic and foreign) were 0.152~0.47mg/L. The results of water conditions in each streams and upwelling water were BOD 0.3~0.6mg/L, COD 0.4~1.1mg/L, and the contents of TOC in the same times(December 26, 2002) were detected 0.3~1.6mg/L.

The ratios of BOD and COD to TOC were 0.74 and 0.98. From these results, it was possible to predict the values of BOD and COD from TOC values.

3. Analysis results showed that phthalates and TOC in sewage and landfill leachate had high correlation.



## I. 서론

인류의 건강과 복지를 위하여 발전해 온 과학기술은 그 본래 목적 달성을 위하여 생태계의 파괴와 환경오염물질 배출 등과 같은 예상치 못하였던 부작용을 낳고 있다.

환경오염 물질 중 내분비계장애물질(endocrine disrupters), 일명 환경호르몬이라는 물질이 생식과 생육이라고 하는 생물생존의 기본적 조건에 영향을 미친다는 사실이 밝혀지면서 오존층파괴, 지구온난화 문제와 함께 새로운 환경문제로 세계적 관심이 모아지고 있다.

내분비계 장애물질은 생명체의 호르몬과 구조가 비슷하여 생명체내로 흡수될 경우 지방 및 조직에 주로 축적이 되며, 생체호르몬과는 달리 쉽게 분해되지 않고 안정하기 때문에 환경 및 생체 내에 잔류한다(국립환경연구원, 1998).

내분비계장애물질에 대해 세계 각국에서 다르게 정의하고 있는데, 미국 환경보호청(Environmental Protection Agency, EPA)에서는 “항상성(homeostasis)의 유지와 발달과정의 조절을 담당하는 체내의 자연호르몬의 생산, 방출, 이동, 대사, 결합작용 혹은 배설을 간섭하는 체외물질(An exogenous agent that interferes with the production, release, transport, metabolism, binding, action or elimination of natural hormones in the body responsible for the maintenance of homeostasis and the regulation for development process)”로 정의하고(Kavlock 등, 1996), 유럽에서는 “외인성 물질로서, 생물의 내분비계에 대하여 그 개체 또는 그 자손 세대 어느 단계에 건강장해성의 변화를 일으키는 물질(European Commission, 1996)”로 각각 정의하고 있다.

내분비계장애물질로 추정되는 화학물질로는 세계생태보전기금(World Wildlife Fund, WWF) 목록에는 67종, 미국 EPA는 69종을 지정하고 있으며, 미국 일리노이

주 EPA는 74종, 경제협력개발기구(Organization of Economic and Community Development, OECD)는 27종, 일본 국립의약품식품위생연구소에서는 산업용 화학물질, 의약품, 식품첨가물 등의 142종의 물질을 지정하고 있다. 우리나라에서는 WWF에서 지정한 67종 중 51종이 제조·유통되고 있으며 이 중 42종이 농약·산업용 화학물질 등으로 구분되어 사용이 금지되거나 취급제한을 받고 있다(환경부, 2000).

대표적 물질로는 식품이나 음료수캔의 코팅물질 등에 사용되는 bisphenol A와 과거 농약이나 변압기절연유로 사용되었으나 현재 사용이 금지된 dichlorodiphenyl trichloroethane(DDT)와 poly chlorinated biphenyl(PCB), 소각장에서 주로 발생하는 dioxins, 합성세제원료인 alkylphenols, 플라스틱 가소제로 이용되는 phthalate esters 및 그 밖에 스티로폴의 성분인 polystyrene 등이 내분비계장애물질로 의심을 받고 있다(환경부, 2000).

특히, 플라스틱 가소제 등으로 사용되는 프탈레이트류는 가정용 및 산업용 등으로 광범위하게 사용되고 있고, 시간이 경과하면서 서서히 용출되므로 흙, 물, 공기 등에 광범위하게 분포할 수 있다. 이런 프탈레이트 중 가장 많이 사용되고 있는 di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)와 di-*n*-butyl phthalate (DBP)는 우리나라에서도 많은 양이 수환경 중에 널리 분포하고 있음을 짐작할 수 있으며 대부분의 사람들은 공기, 음용수 및 음식을 통하여 낮은 농도이기는 하나 계속 노출 될 수 있다.

하천, 호수 및 해수의 공장폐수나 가정하수에 의한 유기물의 오염도를 나타내는 지표로써 생물학적인 반응을 이용하는 biochemical oxygen demand (BOD)나 화학적인 산화반응을 이용하는 chemical oxygen demand(COD)가 사용되어 지고 있다. 그러나 이들은 유기물의 간접적인 지표일 뿐 아니라 측정시간이 길며 실험조작이 복잡하고 유기물질에 따라 그 측정치가 달라진다는 단점이 있다. 그래서 수중에 공존하는 방해물질의 영향을 보다 적게 받고, 유기물의 총량을 측정할 수 있는 방법을 개발하기 시작하였다.

Mohlman과 Edward(1931)가 처음 폐수처리에 있어 탄소화합물의 중요성을 보고한 이래, Weber 등(1964)에 의해 유기탄소의 측정법에 대한 간이화가 시험되었고, Van Hall과 Stenger(1967)에 의하여 비분산형 적외선분석법(Nondispersive Infrared, NDIR)을 이용하여 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)를 측정하는 기기가 개발되었는데, 현재에도 이 방식이 많이 이용되고 있다. TOC법은 자동측정 및 실시간 측정이 가능하고 단시간내에 간편하게 측정할 수 있으며 유기물의 종류에 관계없이 그 측정치가 일정하므로 국내외적으로 하천, 호수 등에 수질자동측정에 많이 사용되어 지고 있으나(Andrew와 Ed, 2001; 환경부, 2000; MacCraith 등, 1994), TOC는 BOD, COD의 간접적인 용도로만 사용하고 있고 현재까지도 TOC의 기준 등은 설정되어 있지 않다.

최근 환경분야에 여러 연구가 진행되고 있지만, 수질과 토양 및 대기중의 프탈레이트에 대한 연구는 미미하여 보고된 자료가 몇 편에 불과하고, TOC에 의한 간단한 분석방법으로 유기물의 농도를 파악하고 오염의 지표로 연구되고 있는 시점이지만, 제주도에서는 이에 대한 연구 자료가 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 제주의 하천수 및 용천수와 수자원의 오염을 유발시킬 수 있는 하수처리장의 유입수, 방류수 그리고 쓰레기매립장의 침출수 등 주변 환경에서의 내분비계장애물질인 프탈레이트를 GC/MS로 정량분석하고, TOC분석기에 의한 유기물 중 총유기탄소의 함량을 측정함으로써 그 오염원에 대한 대책을 세우는데 기초 자료를 제공하고자 한다.

## II. 연구사

### 1. 내분비계장애물질의 배경 및 피해현황

1828년 독일의 화학자 프리드리히 뵐러가 무기물질인 시안화암모늄에서 천연 유기화합물인 요소를 최초로 합성한 이후로 19세기 산업혁명 및 20세기 고도 산업사회를 거치면서 인류는 수많은 종류의 유기화학물질을 인공적으로 합성하여 왔다(김과 이, 2001).

그러나, 이러한 유기 화학물질들이 합성과정 중에 포함된 불순물이나 환경 중에 유출되어 생성되는 분해산물의 역기능을 미리 예상하지 못했다. 이는 오늘날 사회적인 문제를 야기시키고 인류의 존립마저 위협하고 있는 내분비계장애물질이 탄생될 수밖에 없는 원인이 되었다.

화학물질 사용에 대하여 최초의 심각한 경종을 울린 동기는 미국에서 Carson(1962)의 저서 「Silent of Spring」이 출간되면서 인데, 그때까지 우수하게 사용되었던 DDT와 같은 농약과 합성화학물질이 생태계에 영향을 주어 환경오염을 야기 시킨다고 지적하였다. 그 이후 화학물질에 의한 환경오염에 관한 관심이 급속히 고조되었고, 세계생태보전기금(WWF) 과학고문인 여류 동물학자 Colbon 등(1996)이 출간한 「도둑맞은 미래(Our Stolen Future)」 책은 환경오염물질 중 내분비계장애물질에 관한 국제사회적인 관심과 문제 제기를 일으켰다.

처음 내분비계장애물질이 인간에 대한 영향을 반영하는 사례를 보면 1948년부터 1972년까지 합성에스트로젠 diethylstilbestrol(DES)라는 유산방지제를 복용한 임산부의 2세에게서 생식능이 감소하였고 딸의 경우 자궁기형, 불임, 면역기능 등의 이상이 보고되었다(IARC, 1979). 최근 조사 결과에서도 남성에 있어서 정자수의 감소, 정자 운동성감소, 기형정자의 발생증가, 생식기기형, 정소암, 전립선질환 등이 발견되었고, 여성의 경우는 유방 및

생식기관의 암, 자궁내막증(endometriosis), 자궁섬유종, 유방의 섬유세포 질환, 골반염증성 질환(pelvic disease) 등이 보고되었다(Marselos와 Tomatis, 1992; Marselos와 Tomatis, 1992).

영국의학잡지(British Medical Journal)의 1992년 논문에 의하면 1940년에 1억 1천 3백만개/ml이던 남성의 정자 수가 1990년에는 6천 6백만개로 45%나 감소했다고 한다(Carlsen 등, 1992). 1995년 뉴잉글랜드의학잡지(New England of Medicine)에 실린 논문에서도 파리 정자 은행에 보관된 30세 프랑스 남성의 정액을 분석한 결과, 1973년 8천 9백만개/ml이던 정자 수가 1992년에는 6천만개로 감소하였고 정자의 운동성도 감소한 것을 확인하였다(Auger 등, 1995). 일본에서는 동경근교 20대 남성이 40대 남성의 정자수에 비하여 55%에 불과한 4천 6백만개/ml로 조사결과가 나왔는데 이의 원인으로 내분비계장애물질의 하나인 환경 에스트로젠이 원인인 것으로 암시하였다(Ashby 등, 1997).

야생생물에 대한 내분비계장애가 관찰되었다는 연구보고는 상당히 많으며, 그 대상이 되고 있는 야생동물도 파충류, 어류, 조류 그리고 포유류 등 광범위하다. 파충류의 대표적인 사례는 1980년 플로리다주의 아포프카호수에 유출된 디코폴 및 DDT 등에 대한 영향으로 악어의 수가 반감되었으며, 영국각지에서 1980년대 후반 암수 구분이 어려운 물고기가 대량 발견되었는데, 조사 결과 합성세제와 유화제의 성분인 비이온계면활성제의 분해물인 알킬페놀이 다량 검출되었다.

우리나라에서는 1964년에 월남전에 참전하여 고엽제에 노출된 군인들에게서 각종 암, 신경계 손상, 기형유발, 독성유전 등의 각종 후유증을 일으키고 있고 유산, 기형아 출산 등의 건강 장애가 일어나고 있는데 이는 고엽제에 포함되어 있던 dioxins이 주 원인인 것으로 알려지고 있다. 한국해양연구소(1996)와 서울대(1996)가 남해안을 조사한 결과 소라 등의 암컷에 수컷의 생식기가 생겼다고 보고서를 발표하였는데, 이러한 현상은 트리부칠주석

(TBT)의 부작용이라고 분석했다. 1995년 경남 양산의 한 전자회사의 여직원 20명 중 18명이 생리 중단 등 불임현상을 보였는데 내분비계장애물질의 부작용으로 해석했다. 환경부와 국립환경연구원에서 주관되어 1999년도부터 2001년까지 우리나라의 환경실태를 조사한 결과, 그 양에 증감은 있어도 dioxins, phthalates 등의 산업용 화학물질, 농약류 등이 지속적으로 검출되는 것으로 보고되었다(환경부, 2002).

## 2. 내분비계장애물질의 국내·외 연구동향 및 대처방안

1995년 4월 미국 EPA는 내분비계장애물질이 환경에 미치는 영향을 평가하기 위한 학회를 개최하였고 연구의 필요성을 확인하였다. 1996년 8월 식품품질보호법(Food Quality Protection Act)과 음용수안전법(Safe Drinking Water Act)을 제정하여 미국 EPA로 하여금 의무적으로 사람에게 위해를 줄 수 있는 살충제의 에스트로겐 효과에 대해 검색하게 하였는데, 이를 위해 미국 EPA는 1998년 8월까지 이들 물질에 대한 검색프로그램을 개발하고, 1999년 8월까지 검색프로그램을 사용하여 광범위하게 실제 실험을 실시하여 결과를 축적하고, 이 결과를 바탕으로 2003년 8월에 전체 프로그램의 목표를 달성할 계획을 수립하였다.

또한, 이를 위해 미국 EPA는 Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee(EDSTAC)를 1996년 10월 16일부터 구성하였다. 이 자문단은 원칙확립 실무그룹, 우선 순위 선정그룹, 검색 및 시험실무그룹, 홍보 및 전파그룹 등 4개의 실무그룹으로 구성되어 있으며, 관련 중앙 및 지방정부 전문가, 업계대표, 노동단체, 민간 환경단체, 보건단체 및 과학자 등 전 미국사회를 대표하는 39명으로 구성되어 있다. EDSTAC는 시험방법 등에 대한 최종보고서를 작성하고 미국 EPA에 제안하였다. 자문단에서 권고한 연구체계로는 단계적으로 86,000종의 화학물질의 대상으로

기존 자료를 이용하여 분류하고, 우선 순위를 선정하여 검색 및 시험을 실시하고 종합적으로 정부와 업계, 민간의 공동 참여를 촉진하고 OECD 및 여타 선진국과의 국제협력 강화를 강조하고 있다(환경부, 2000).

유럽에서는 영국, 독일 등 각국이 1996년 전에 내분비계장애물질에 대한 보고서를 작성하였고, 1996년 12월 런던에서 개최된 "The Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife"이란 주제의 워크숍에서 이들 물질의 생체 내 효과와 기전, 이들 물질들의 근원과 노출, 검색과 시험방법에 대한 제안이 있었으며, 독일이 이러한 연구의 수행을 이끌어가는 것으로 결정하였다. 독일에서는 1997년 10월부터 환경부 산하 독성연구소를 중심으로 세계 각국의 시험데이터와 연구동향에 관한 자료를 수집하는 등 실태조사를 하고 있다.

일본의 경우, 정부보다도 화학공업협회 등 기업연합체에 의해서 주도되어 오다가 1997년부터 정부에서 관리하고 있으며, 후생성 산하 국립의약품식품위생연구소, 통산산업성, 환경청, 기업체, 대학이 유기적으로 협력하여, 내분비계장애물질 검색을 위한 검색 및 시험법을 개발 중에 있으며, 각종 문헌 및 환경모니터링 결과를 정리하였고 이를 기초로 1998년 5월에 환경청에 SPEED '98(Strategic Programs on Environmental Endocrine Disrupters '98)이란 환경호르몬 전략계획을 세웠다.

우리나라에서는 1998년 5월부터 환경부와 식품의약품안전청 중심으로 대책 및 연구협의회를 구성하고 이 문제를 다루기 시작하였다. 즉 환경부 주도하에 1998년 5월 내분비계 장애물질 대책회의를 개최하여 '대책 협의회'와 '전문연구협의회'를 구성 운영하고 있으며, 우선 세계생태보전기금(WWF)에서 선정한 67종을 추정물질로 선정하여 국내 사용 및 규제 실태를 조사하기로 하였다. 조사결과 WWF에서 선정한 67종 중 16종은 국내에서 사용실적이 없는 물질이고, 국내에서 제조되거나 수입사례가 있는 물질이 51종이고 이중 42종은 유해화학물질관리법, 농약관리법 및 산업안전보건

법 등에 의하여 규제하고 있는 물질이며, bisphenol A, nonylphenol 및 플라스틱 관련 산업용 화학물질 9종은 현재 규제되고 있지 않은 물질이다. 규제되고 있지 않은 9종의 물질 중 환경잔류성이 높고 유해성이 있다고 보고된 4종 (penta-nonylphenol, bisphenol A, di-2-ethylhexyl phthalates, butylbenzyl phthalate)은 환경부에서 관찰 물질로 지정하여 제조, 수입 및 용도를 신고하도록 하여 관리하고 있다. 그러나 이들 물질을 검색할 수 있는 기법 및 시험방법이 정립된 것이 없다. 또한 이들 물질을 올바르게 평가할 수 있는 방법이 전무한 상태이다. 따라서 내분비계장애물질을 올바르게 평가할 수 있는 기법의 개발 및 그 메카니즘 규명이 시급한 실정이다.

우리나라의 환경부에서는 1998년 단기, 중·장기 추진계획을 세워 1999년부터 2008년까지 10개년 동안 922억원을 투입하여 내분비계장애물질의 기반연구, 오염실태 및 영향조사, 위해성평가 및 관리 등 3개 분야 59개 과제에 대한 연구사업을 추진하고 있다.



### 3. 내분비계장애물질인 프탈레이트류의 연구

내분비계장애물질에 대한 연구는 대기배출물, 육류, 어류 등 음식물에서의 다이옥신류 및 생명체의 호르몬과 유사한 기능을 나타낼 수 있는 합성 에스트로젠 의약품들이 주 연구 대상이었으나(Arnold 등, 1997; Iseki 등, 2001), 최근 인체가 음식물포장에 사용되는 플라스틱용기로부터 내분비계장애물질에 노출되고 있다는 연구가 보고되고 있다(Aurela 등, 1999; Balafas, 1999; Katase와 Kim, 1999; Petersen과 Breindahl, 2000; Tsumura 등, 2001; Tsumura 등, 2001). 또한 유아용 soft PVC 장난감에서 내분비계장애물질로 추정되는 물질이 확인됨에 따라 그에 대한 유해성 논란으로 미국, 유럽 등 각국에서는 PVC에 사용되는 가소제인 DEHP의 사용한도에 대한 규제를 실시하게 되었다(Rastogi, 1998). 그린피스에서도 PVC 의료용구에서 DEHP가 검출됐다는 실험결과에 따라 DEHP 사용에 대한 규제를 요구하고 있다(Greenpeace, 1999).

합성수지용기는 1971년 소개된 이후 첨가물의 용출 가능성과 그 독성에 대한 연구가 끊임없이 행해져 왔으며(Corley 등, 1977; Jaeger와 Rubin, 1972), 세계야생보호기금(WWF), 미국 EPA, 일본 국립의약품식품위생연구소 등에 의하여 플라스틱 가소제가 내분비계장애물질로 분류됨에 따라 최근에 이에 대한 독성 연구가 활발히 진행되고 있다(Blount 등, 2000; Faouzi 등, 1999; Li 등, 2000; McKee, 2000).

합성수지용기에 사용되는 가소제는 산(acid)과 알코올(alcohol)을 반응시켜 얻는 에스테르(ester)화합물로 딱딱한 PVC에 첨가함으로써 폴리머의 유동온도 또는 유동점도를 저하시켜 성형가공을 용이하게 하고 상온에서 플라스틱의 유연성 또는 탄성을 지속적으로 부여하는 비휘발성 유기물질이다(Steiner 등, 1998). 가소제는 산업용, 가정용, 소비재용 등으로 광범위하게 사용되며, 윤활유 및 화장품에서 방향제의 carriers로서도 사용된다(WHO, 1992).

국내에서 유통되고 있는 가소제로는 di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)를 비롯하여 diethyl phthalate(DEP), di-*n*-propyl phthalate(DPrP), di-*n*-butyl phthalate(DBP), di-*n*-pentyl phthalate(DPP), butylbenzyl phthalate(BBP), di-*n*-hexyl phthalate(DHP), dicyclohexyl phthalate(DCHP), dimethyl phthalate(DMP)와 같은 phthalate류와 di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA) 등과 같은 adipate가 있으며 주로 PVC를 제조하는데 사용된다.

### 1) Di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)의 사용 및 연구

1930년대부터 플라스틱에 유연성을 주는 가소제로 사용되어 온 DEHP는 세계적으로 여러 산업분야에서 가장 많이 사용되고 있는 가소제로써 (Sharman 등, 1994), 생산되는 가소제 중 3/4를 차지하고 있으며, 유럽에서는 식품 접촉재료로 더 이상 사용되지 않고 있다. 국내의 프탈레이트류의 사용량은 25만톤으로 추정하고 있으며, 이중 84%가 DEHP로 약 21만톤이 상업적 혹은 의학적 목적으로 사용되고 있고 그 용도에 따라 1~40%를 함유하고 있다. 또한 혈액튜브 등의 의학용 도구에도 사용되고 있다(MAFF, 1996). 이러한 DEHP는 일단 플라스틱 제품에 사용되어 진 후 시간이 경과하면서 서서히 용출되므로 공기, 흙, 물 등에 광범위하게 분포할 수 있다 (Rao 등, 1985; Wams, 1987). 또한 음식물에 있어서도 포장재, 제조과정, 수송 중에 DEHP가 잠재적으로 들어갈 수 있으며, 육류에서도 발견되고 있고, 우유나 치즈에서 최고 농도로 검출되었다는 보고가 있다(Page와 Lacroix, 1992; Sharman 등, 1994).

환경에서의 DEHP의 인체 내 축적경로는 매우 다양하면서도 그 농도는 매우 낮게 측정되며 또한 개개인의 노출되는 경로에 따라 영향을 받는 정도가 다르므로 정확히 인간에게 있어서 DEHP의 축적정도를 산출하기란 거의 불가능하며, 인간에게 DEHP의 건강에 미치는 영향에 대한 직접적인 보고는 아직까지 없다. 그러나 미국에서는 암을 유발할 수 있는 물질로

DEHP를 규정하고 있으며, 랫드와 마우스에서 암을 유발하는 것으로 보도되고 있다(Davis 등, 1994; Richmond 등, 1996). 그리고 DEHP가 간 손상 및 남성생식기관에 영향을 주는 것으로 동물을 이용한 연구에서 보고되고 있다(Gray와 Gangolli, 1986; 정, 1999; 길, 2000).

DEHP의 발암성에 관해서는 세계보건기구(World Health Organization; WHO) 산하 국제암연구기관(IARC)이 1987년 DEHP를 “인체에 발암 가능성이 있는 물질(*possibly carcinogenic to humans*)”인 Group 2B에서 2000년 “인체에 대한 발암물질로 분류할 수 없는 물질(*not classifiable as to carcinogenicity to human*)”인 Group 3으로 하향조절 한 바 있다.

식품용기로 사용되는 플라스틱 중 DEHP의 각국 관리현황을 보면, 우리나라의 경우 식품위생법 기구 및 용기·포장의 기준 규격에 따라 식품용 기구 및 용기·포장 제조시 DEHP의 사용을 금지하였고(식품의약품안전청, 2000), 유럽의 경우 European Union(EU) Scientific Committee for Food (SCF)에서 일일총섭취량(Tolerable Daily Intake, TDI)을 0.05mg/kg body weight/day(MAFF, 1996)로 규정하였다. 또한, 환경분야에서는 우리나라 환경부에서 DEHP를 관찰물질로 지정하여 제조, 수입 및 용도를 신고하도록 하여 관리하고 있다(국립환경연구원, 2000).

## 2) Di-*n*-butyl phthalate(DBP) 및 butylbenzyl phthalate(BBP)의 연구

DBP는 무색, 무미, 무취의 오일성상의 액체이며, 플라스틱을 유연하게 만드는 성질을 가지고 있어서 카펫트, 페인트, 접착제, 살충제, 헤어스프레이, 매니큐어, 로켓 연료 등에 다양하게 사용되고 있다(ATSDR, 2001).

DBP는 유럽에서 1994년에 약 49,000톤이 생산되었고, 미국에서는 1987년에 11,400톤이었던 생산량이 1994년에는 3,600톤 감소한 7,800여톤 생산되었으며(ATSDR, 2001), 1998년에 국내에서 제조·수입되어서 유통된량은 31,000톤 정도이다(환경부, 2000).

현대 사회에서 DBP의 사용은 매우 다양하고, 우리나라에서도 많은 양이 환경 중에 널리 분포하고 있음을 짐작할 수 있으며, 대부분의 사람들은 공기, 음용수 및 음식을 통하여 낮은 농도이기는 하나 계속 노출 될 수 있다(MAFF, 1996; Rao 등, 1985). 그 중에서도 음식물을 통한 노출이 DBP의 주요 오염 경로로써 일일 약 40~570ppb가 섭취될 수가 있다(ATSDR, 2001). 또한 호흡에 의해서도 노출될 수 있는데 가정에서 매니큐어 사용 등으로 노출될 수 있다(Gray와 Eeamand, 1984; 윤 등, 2002). 인간에 대한 독성 등은 보고되어 있지 않는 반면, 동물에 있어서는 DBP를 대량으로 투여 시 생식 능력에 문제를 주는 것으로 알려졌다(Foster 등, 1983; 정, 1999; Srivastava 등, 1990).

BBP는 도료, 잉크첨가제, 합성수지, 윤활유첨가제에 사용이 되며 1998년 기준으로 약 390톤이 국내에서 유통되고 있다(환경부, 2000). 1995년 Soto에 의한 시험관시험에서 인간 유방암 세포조직을 이용하여 BBP가 여성호르몬 처럼 작용함을 증명하였고, BBP와 DBP는 에스트로겐 수용체에 작용하며 특히, BBP의 경우 인체의 남성호르몬 수용체에 대한 dihydroestosterone의 작용을 차단하는 것을 증명하였다. 또한 랫드를 이용한 실험에서 임신기와 수유기에 BBP에 폭로시 태반이나 유즙을 통해서 차세대의 체중 및 장기 무게에 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다(황, 2001; Kim, 2000).

한편, EU SCF에서는 일일총섭취량(TDI) 기준을 DBP는 0.05mg/kg체중/day 이하, BBP는 0.1mg/kg체중/day이하로 규정을 하고 있다(EU CSTE, 1998).

이러한 프탈레이트류는 모두 환경에서 인체에 영향을 줄 수 있는 물질로써 그 동안 안전한 물질로 판단되어 왔으나, 최근의 동물 실험 및 인간에게서 일어나는 환경에 의한 생식기 계통의 이상, 정자수의 감소 즉 내분비계 장애물질이라는 의심을 받고 있는 물질들이다.

### 3) Di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA)의 연구

PVC랩 필름의 가소제로 1980년대 초반까지 DEHP가 주로 사용되었으나 안전성 문제가 제기되면서 DEHA로 대체되기 시작하였고, 1980년대 중반부터 식품으로 이행된 DEHA의 연구가 여러 나라에서 진행되었다(Lyon, 1982; MAFF, 1996; Petersen 등, 1995; Petersen과 Breindahl, 1998; Sandberg와 Vaz, 1984; Tsumura 등, 2000).

국내에서는 1990년에 Lee 등이 처음으로 DEHA의 분석방법 및 식품으로의 이행량에 대해서 조사한 바 있고, 국내에서 유통중인 일회용장갑 및 포장된 식품에서의 프탈레이트류 분석, 랩으로 포장된 식품 및 요리류의 이행량이 보고되고 있다(Lee 등, 2001; 이 등, 2002). DEHA는 수지와 잘 혼합하는 성질을 갖고 있고 열과 빛에 안정하며 내한성과 전기적 특성이 우수하여 현재까지도 전세계적으로 PVC랩 필름에 많이 사용되고 있다(Sheftel, 2000). 미국의 National Toxicology Program(NTP)에 의한 조사 결과에 따르면 DEHA를 고농도로 투여시 암컷 쥐에서 발암성이 확인되었고, 수컷 쥐에서는 발암 가능성이 있는 것으로 보고되었다(NTP, 1982).

미국에서 가장 일반적으로 사용되는 phthalate류와 adipate는 일부 나라에서 중요 오염물 목록에 포함되어 있다. 미국 EPA는 수중에서 DEHP와 DEHA의 수질기준을  $6\mu\text{g/L}$ 과  $400\mu\text{g/L}$ (USEPA, 1991), WHO는 DEHP와 DEHA를  $8\mu\text{g/L}$ 과  $80\mu\text{g/L}$ 로 설정하여 관리하고 있고, 호주는 DHEA를  $10\mu\text{g/L}$ 으로 기준을 정하고 있지만 유럽연합(EU)은 수중에서 phthalates와 adipate의 최대허용농도에 대한 어떠한 규제도 설정하지 않고 있다. 그러나, 유럽연합에서는 식품섭취에 있어서 독성학적인 차원의 기준이 제시되어 있는데 일일총섭취량(TDI)이  $0.3\text{mg/kg체중/kg}$ 이하로 규정되어 있다(EU SCF, 2000).

DEHA는 급성적인 독성에 대한 보고는 없으나 최대허용농도(maximum contamination level, MCL) 이상의 수준에 장시간 노출되면 몸무게와 뼈의

질량이 줄어드는 영향이 나타나고 평생 노출시에는 암 유발의 가능성이 보고되어 지고 있다(US EPA, 2002).

DEHA는 가소제, 항공기 윤활제, 각종 화장품의 용제, 피부 연화제, 목욕 오일, 식품포장재 등으로 광범위하게 사용되는 것을 감안하면 대기, 물, 토양 등의 환경을 오염시키고 다음으로 어류나 패류 그리고 양서류 등 생물체도 오염될 수 있는 물질로 인식되어지고 있다.



### Ⅲ. 재료 및 방법

#### 1. 시료 채취

##### 1) 제주도 하천수 및 용천수 시료채취 지점

2002년 10월 26일부터 2003년 6월 28일까지 매월 1회씩 제주도내 하천수 및 용천수 시료를 채취하였다. 조사지점은 주로 제주시와 서귀포시를 중심으로 Table 1과 같이 8군데를 선정하여 실시하였다.

Table 1. Sampling sites of Jeju island stream

| Sampling sites                         | Abbreviations | Remark          |
|--|---------------|-----------------|
| Jeongbang waterfall                    | JB            | stream          |
| Cheonjiyeon waterfall                  | CJiY          | stream          |
| Cheonjiyeon waterfall upper(Hogeun-ri) | CJiY(H)       | stream          |
| Cheonjeyeon waterfall                  | CJeY          | stream          |
| Musoocheon(Gwangryeong)                | MSC           | stream          |
| Oedocheon                              | ODC           | stream          |
| Sanjicheon                             | SJC           | stream          |
| Sanjisaemmul                           | SJSM          | upwelling water |

##### 2) 하수 및 쓰레기 매립장 침출수

하수는 제주시 하수처리장의 유입수 및 방류수를 채수하여 사용하였으며, 쓰레기매립장의 침출수는 서귀포시 쓰레기매립장의 침출수를 대상으로 하였다.

##### 3) 먹는샘물 시료

시중에 유통되고 있는 먹는샘물 13종을 2003년 2월에 구입하여 시료로 사용하였다.

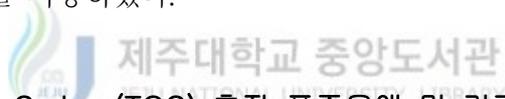
## 2. 표준품 시약 및 기기

### 1) 프탈레이트류 표준품 조제 및 기기

표준품은 12종류의 프탈레이트류(Wako pure chemical社)를 사용하였다 (Table 2). 각각의 표준시약 약 300mg을 각각 취하여 100ml *n*-hexane으로 용해하여 표준원액으로 하고 표준원액을 혼합하여 희석한 다음 표준혼합용액으로 제조하였다.

Table 3과 같은 분석조건에서 Fig. 1과 같이 12종의 프탈레이트류를 분리하였고, 또한 Fig. 13~24와 같이 각각의 표준품의 Mass spectrum을 Mass File과 비교하여 유의성을 확인하였다.

GC/MS는 Shimadzu社 GC/MS-QP5050을 사용하였으며, 유기용매 시약은 *n*-hexane(HPLC grade, Fisher社)을 사용하였고, GC용 gas는 Praxair社 제품 99.999% 헬륨 gas를 사용하였다.



### 2) Total Organic Carbon(TOC) 측정 표준용액 및 기기

총탄소(Total carbon, TC), 비휘발성유기탄소(Non-purgeable organic carbon, NPOC) 표준용액은 105℃에서 1시간 동안 건조하고 실리카겔 데시게이터에서 방냉시킨 potassium hydrogen phthalate( $C_6H_4(COOK)(COOH)$ ) 2.125g를 정량하여 3차 증류수에 용해시킨 후 1ℓ로 하여 표준원액(1000mg/L)으로 하고 희석하여 표준용액을 조제하였다.

무기탄소(Inorganic carbon, IC) 표준용액은 280-290℃에서 2시간 동안 건조하고 실리카겔 데시게이터에서 방냉시킨 sodium hydrogen carbonate ( $NaHCO_3$ ) 3.50g과 280-290℃에서 1시간 동안 건조하고 방냉시킨 sodium carbonate( $Na_2CO_3$ ) 4.41g를 3차 증류수 1ℓ에 용해하여 표준원액(1000mg/L)으로 하고 희석하여 표준용액을 조제하였다.

Table 2. List of Investigated phthalates and standard solution

| No. | Chemical name                  | Abbreviations | Molecular weight | Concentration (mg/100ml) |
|-----|--------------------------------|---------------|------------------|--------------------------|
| 1   | Dimethyl phthalate             | DMP           | 194              | 304                      |
| 2   | Diethyl phthalate              | DEP           | 222              | 300                      |
| 3   | Di- <i>n</i> -propyl phthalate | DPrP          | 250              | 302                      |
| 4   | Di- <i>n</i> -butyl phthalate  | DBP           | 278              | 304                      |
| 5   | Di- <i>n</i> -pentyl phthalate | DPP           | 306              | 296                      |
| 6   | Butyl benzyl phthalate         | BBP           | 312              | 301                      |
| 7   | Di- <i>n</i> -hexylphthalate   | DHP           | 344              | 307                      |
| 8   | Di-2-ethylhexyl adipate        | DEHA          | 370              | 298                      |
| 9   | Dicyclohexyl phthalate         | DCHP          | 330              | 304                      |
| 10  | Di- <i>n</i> -heptyl phthalate | DHpP          | 362              | 302                      |
| 11  | Di-ethylhexyl phthalate        | DEHP          | 390              | 312                      |
| 12  | Bis-(2-ethylhexyl)phthalate    | BEHP          | 390              | 301                      |

TOC분석기기는 Shimadzu社 TOC-V<sub>CPH</sub>를 사용하였으며, TC, NPOC 표준 시약 potassium hydrogen phthalate는 Nacalai tesque社 제품을 사용하였고, IC표준시약은 Nacalai tesque社 제품인 sodium hydrogen carbonate와 sodium carbonate(무수)를 사용하였다.

증류수는 Millipore社 Milli-Q Gradient A10을 이용하여 제조한 3차 증류수를 사용하였으며 carrier gas는 Praxair社 제품 99.999% 초고순도 산소를 사용하였다.

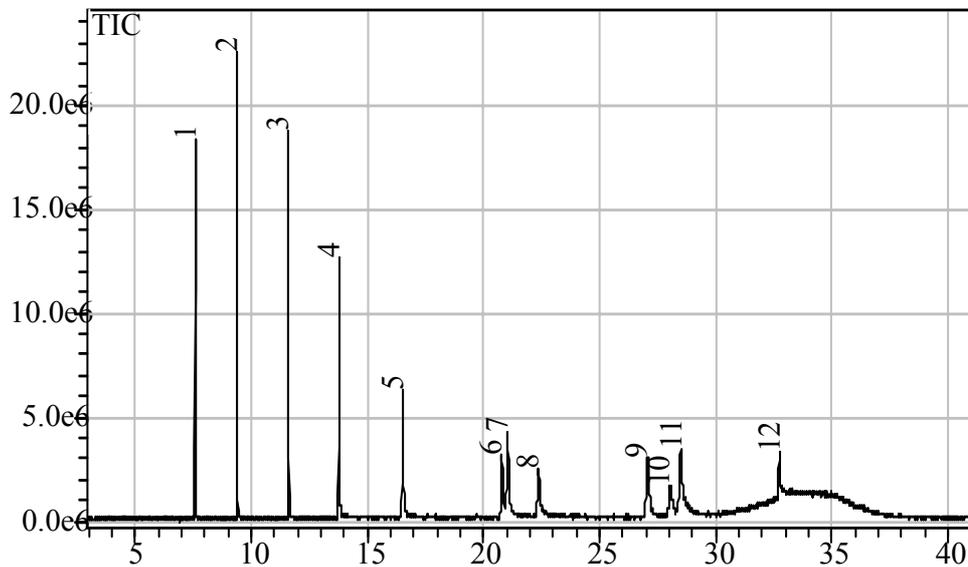


Fig. 1. Chromatogram of phthalates by GC/MS.

1. DMP, 2. DEP, 3. DPrP, 4. DBP, 5. DPP, 6. BBP, 7. DHP,
8. DEHA, 9. DCHP, 10. DHpP, 11. DEHP, 12. BEHP.

### 3. 실험방법

#### 1) 프탈레이트의 분석

##### (1) GC/MS 분석조건

기체크로마토그래프-질량분석기(GC/MS)의 분석조건은 Table 3과 같이 column은 길이가 30m, 내경이 0.25mm, 필름두께가 0.25 $\mu$ m인 HP-5MS (Hewlett Packard, USA)을 사용하였고, 이동상인 헬륨기체(99.999%)의 유속은 1ml/min이었다. 시료주입은 1 $\mu$ l이고 주입방법은 분할 주입법(split)을 사용하였으며 분할비는 27:1이었다. 이온화 방식은 total ion chromatogram (TIC)법을 이용하였고 질량측정범위는 30~400m/z이었다. 한편, 오븐온도는

처음 110℃에서 1분간 머물게 한 후 1분당 10℃씩 올려 230℃까지 올린 후 15분 동안 머물게 한 후 다시 1분당 15℃씩 올려 280℃까지 올린 후 3분 동안 머물게 하였다.

Table 3. Operating condition of GC/MS for phthalates analysis

|                  |   |
|------------------|---|
| Model            | Shimadzu GC/MS-QP5050                                       |
| Column           | HP-5MS (5% Phenyl methyl siloxane)<br>30m × 0.25mm × 0.25μm |
| Carrier gas      | He, 1ml/min   |
| Inlet Temp.      | 230℃  |
| Split ratio      | 27:1  |
| Ionization Mode  | TIC   |
| Scan range       | 30 ~ 400 m/z  |
| Oven Temp.       | 110℃(1min)→ 10℃/min→ 230℃(15min)<br>→ 15℃/min→ 280℃(3min)   |
| Injection Volume | 1μl   |

## (2) 분석방법의 검증

International conference harmonisation(ICH) 가이드라인(ICH Steering Committee, 1996)에 따른 검량선작성, 회수율, 재현성, 검출한계 측정을 통해 분석방법을 검증하였다.

### ① 검량선 작성

프탈레이트 표준품 12종을 취해 혼합표준액으로 만든 다음 *n*-hexane으로 50μg/L, 25μg/L, 10μg/L, 5μg/L, 1μg/L, 0.5μg/L로 희석하였다. 각 농도에 서 Table 4의 분석조건으로 피크면적을 구하여 검량선을 작성하고 직선성을 검토한 결과 DMP, DEP, DPrP, DBP, DPP, BBP, DHP, DEHA, DCHP,

DHP, DEHP, BEHP의 상관계수( $R^2$ )는 각각 0.9987, 0.9989, 0.9981, 0.9978, 0.9963, 0.9949, 0.9909, 0.9954, 0.9923, 0.9906, 0.9969, 0.9920으로 양호한 직선성을 나타내었다(Fig. 2).

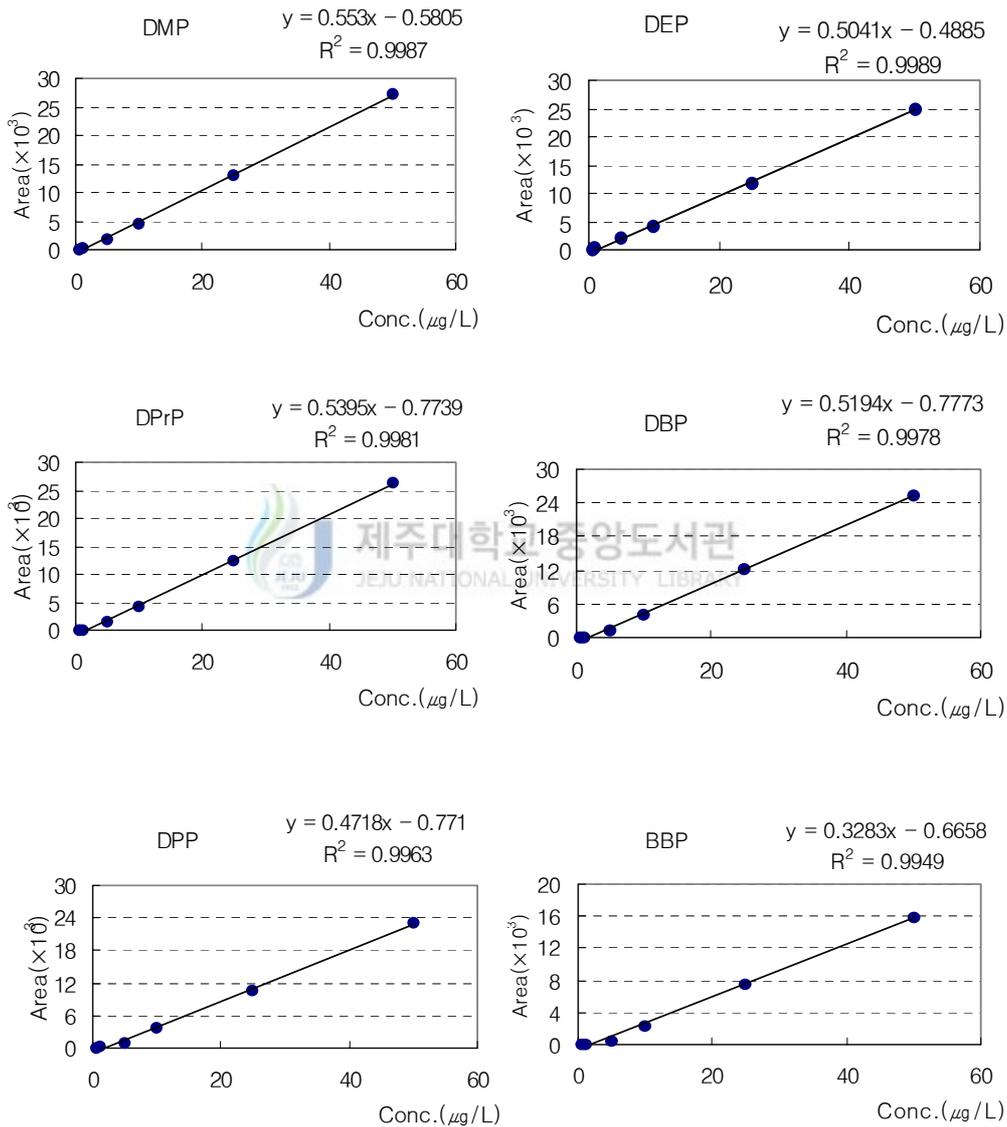


Fig. 2. Calibration curves of phthalates.

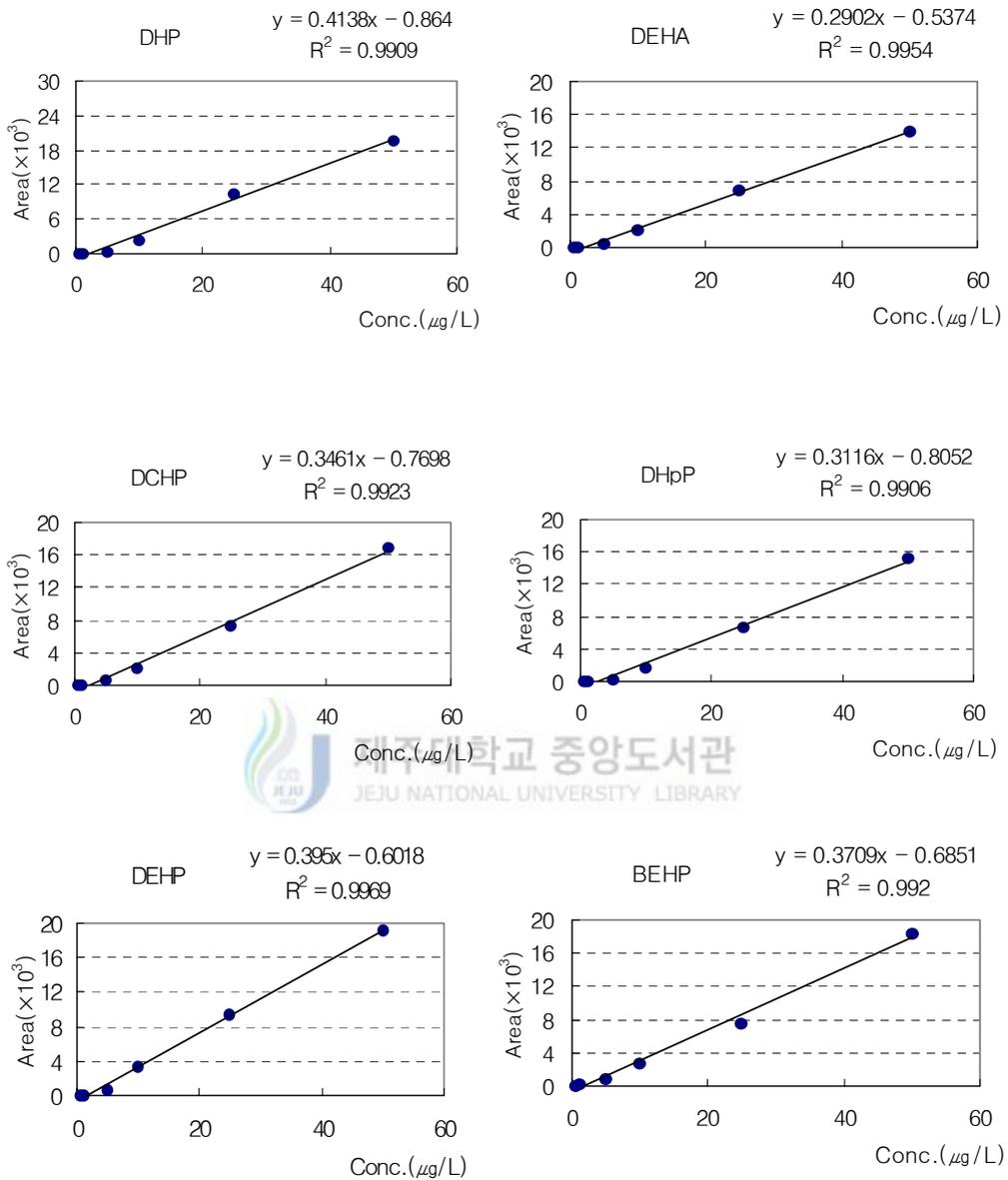


Fig. 2. Continued.

## ② 회수율

일정농도의 프탈레이트류 혼합표준액을 농도별로 각 3회 주입하여 시험한 결과를 검량선에 대입하여 얻은 결과로부터 평균 회수율(%)을 측정하였다.

## ③ 재현성

일정농도의 프탈레이트류 혼합표준액을 3회 반복 주입하여 측정된 결과의 표준편차, 변이계수(Coefficient variation, CV)를 구하여 분석법의 재현성을 확인하였다.

## ④ 검출한계

①에서 얻어진 검량선으로부터 ICH 가이드라인 계산식에 따라 프탈레이트류의 검출한계를 구하였다.

## (3) 추출 방법



### ① 물에서 프탈레이트류의 추출

일본 환경청에서 지정하는 방법을 응용하여 사용하였으며 추출방법은 Fig. 3과 같다. 즉 *n*-hexane 100ml를 넣은 250ml 분액여두에서 시료 1ℓ를 100ml씩 연속적으로 주입하여 170rpm으로 10분씩 나누어 진탕 추출하였다. 추출된 *n*-hexane층을 감압 flask에 넣어 감압 농축한 후 10ml *n*-hexane으로 용해시키고, 이를 다시 20ml 감압 flask에서 감압 농축 후 1ml *n*-hexane으로 용해하여 시료로 하였다.

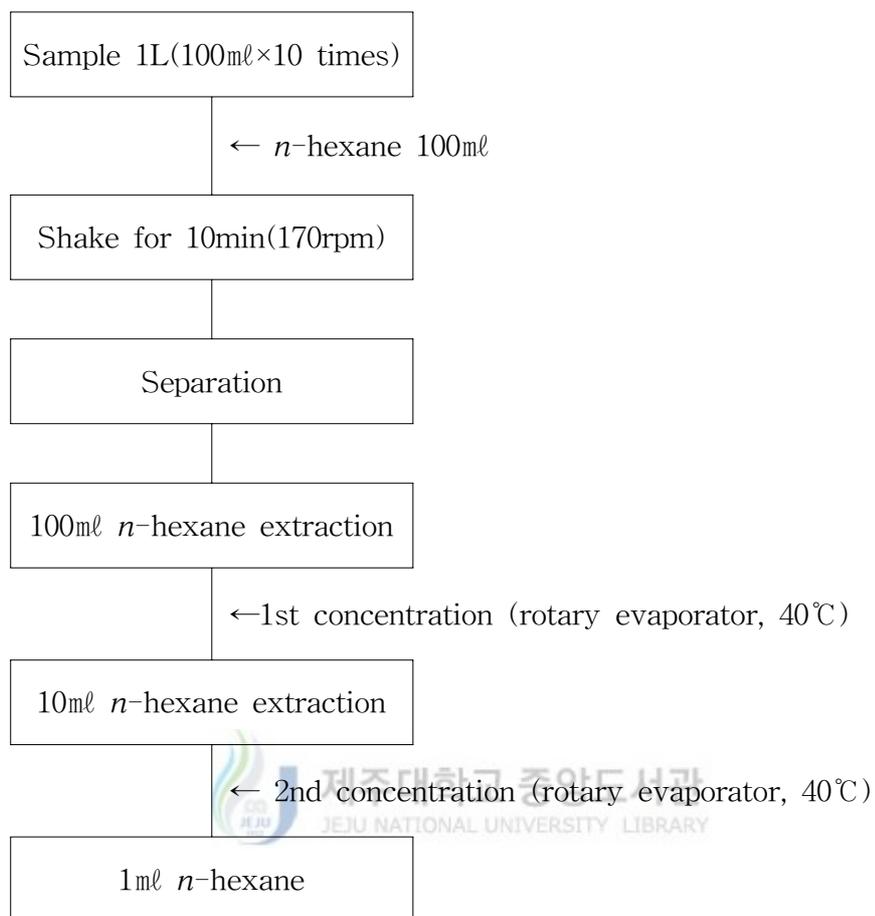


Fig. 3. Extraction method for phthalates from water resources.

## 2) TOC 분석방법

### (1) TOC 분석 조건

TOC 분석기의 측정원리는 시료를 TC촉매로 충전되고 680℃로 유지되고 있는 TC 연소관과 IC 반응용기에서 얻어진 각각의 CO<sub>2</sub>량을 Nondispersive infrared detector(NDIR 검출기)로 검출하고 TC와 IC의 차로부터 TOC량을 구하는 것으로, 운반기체로는 초고순도 산소(99.999%)를 사용하였고 기체압력은 250kpa이며, 기체의 유속은 150ml/min로 하였고 시료주입량은 50 $\mu$ l이었다(Table 4).

Table 4. Operating condition of TOC analysis

| Model                 | Shimadzu TOC-V <sub>CPH</sub>                                |
|-----------------------|--|
| Measurement principle | 680℃ catalytically-aided combustion oxidation/ NDIR Detector |
| Carrier gas           | high purity oxygen(99.999%)                                  |
| Carrier gas pressure  | 250kpa   |
| Carrier gas flow rate | 150ml/min  |
| Injection volume      | 50 $\mu$ l   |

### (2) 검량선 작성

표준액(0, 5, 10, 20mg/L)을 희석하여 Table 4의 분석조건으로 피크면적을 구하고 검량선을 작성하였다. 검량선을 작성한 결과는 Fig. 4~6에 나타내었다.

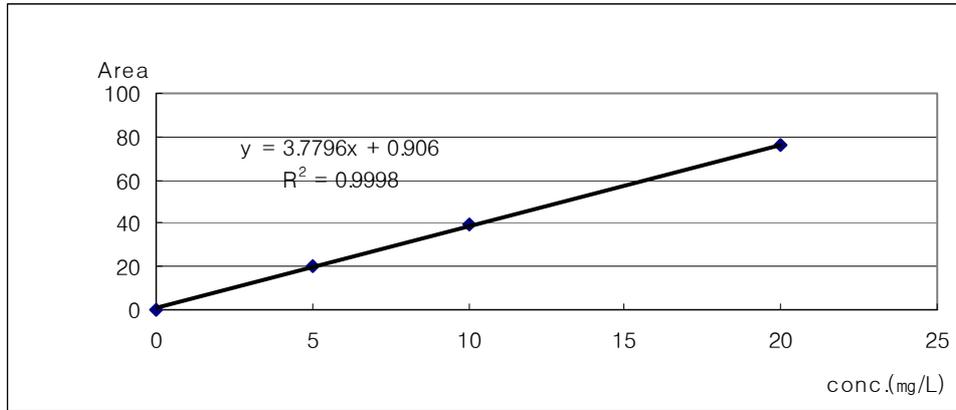


Fig. 4. Calibration curve of total carbon.

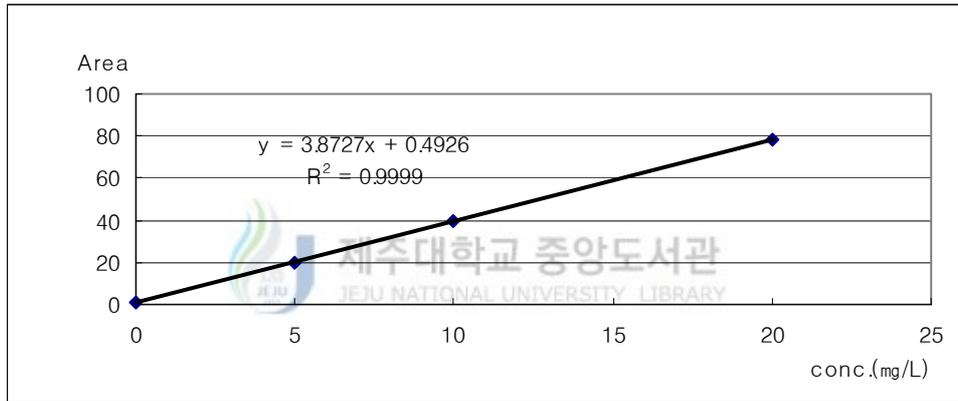


Fig. 5. Calibration curve of inorganic carbon.

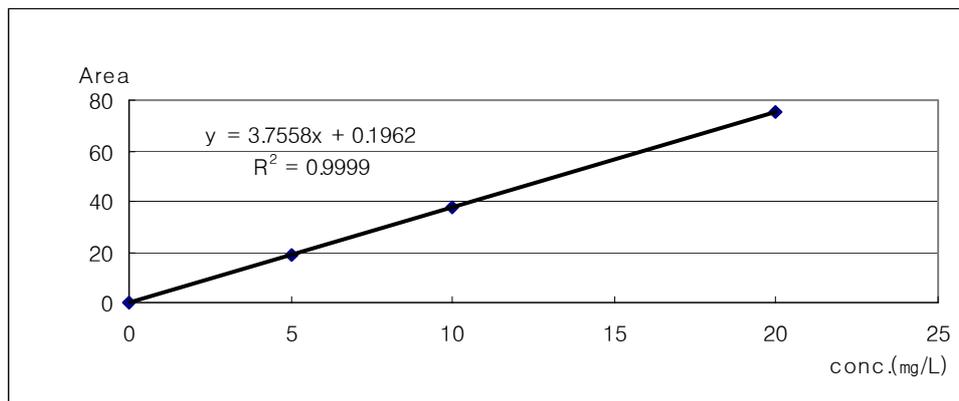


Fig. 6. Calibration curve of non-purgeable organic carbon.

### (3) 분석의 재현성 검토

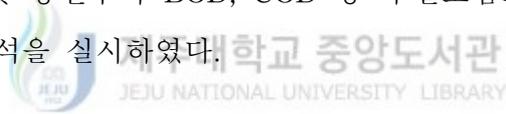
일정농도의 표준액을 농도별로 각 5회 주입하여 시험한 결과를 검량선에 대입하여 얻은 결과로부터 분석법의 재현성을 확인하였다.

### (4) 물 중의 TOC 분석

TOC는 수중에 함유된 유기물의 농도(유기탄소)를 측정하는 방법으로 하천수 및 용천수, 하수처리장의 유입수 및 방류수, 쓰레기매립장의 침출수는 TC와 IC의 차이를 이용하여 TOC를 측정하였고, 유기물농도가 낮은 먹는샘물은 염산(2mol/L)을 이용하여 IC성분을 인위적으로 제거하는 방법인 비휘발성유기탄소(NPOC)법을 사용하여 TOC를 분석하였다.

### (5) 제주도 하천 및 용천수의 수질분석

제주도 하천 및 용천수의 BOD, COD 등 수질오염도는 수질오염공정시험법에 준하여 분석을 실시하였다.



## IV. 결과 및 고찰

### 1. 프탈레이트 분석방법의 검증

#### 1) 회수율

프탈레이트류 12종의 혼합표준액을 각각  $0.5\mu\text{g/L}$ ,  $1.0\mu\text{g/L}$  및  $5.0\mu\text{g/L}$ 이 되도록 조제한 다음, Table 3의 분석조건에서 각 3회 주입한 결과를 검량선에 대입하여 얻은 결과로부터 DMP, DEP, DPrP, DBP, DPP, BBP, DHP, DEHA, DCHP, DHpP, DEHP, BEHP의 회수율은 각각 104.7~123.3%, 108.3~112.7%, 107.3~119.3%, 107.9~116.0%, 99.3~113.3%, 102.7~108.7%, 95.3~117.3%, 97.3~112.4%, 97.3~115.3%, 96.7~112.1%, 96.7~112.5%, 94.0~112.7%와 같이 양호한 결과를 나타내었다(Table 5).

#### 2) 재현성

프탈레이트류 12종의 혼합표준액을 각각  $0.5\mu\text{g/L}$ ,  $1.0\mu\text{g/L}$  및  $5.0\mu\text{g/L}$ 을 3회 반복 주입하여 측정된 결과, DMP, DEP, DPrP, DBP, DPP, BBP, DHP, DEHA, DCHP, DHpP, DEHP, BEHP의 표준편차(SD)는 0.0251~0.3236, 0.0208~0.1053, 0.0251~0.2084, 0.0264~0.0838, 0.0252~0.1201, 0.0351~0.0832, 0.0153~0.0351, 0.0153~0.0721, 0.0153~0.0602, 0.0305~0.1387, 0.0252~0.1001, 0.0252~0.0658이고 변이계수(%CV)는 4.07~6.77, 1.89~5.41, 3.79~5.58, 1.55~4.55, 2.29~6.19, 1.54~6.46, 0.46~3.68, 1.28~3.70, 1.04~3.14, 2.48~6.31, 1.78~5.21, 1.25~4.47로 분석법 재현성을 확인하였다(Table 5).

#### 3) 검출한계

1)에서 얻어진 검량선으로부터 ICH 가이드라인 계산식에 따라 프탈레이트류의 검출한계를 구하였다. 사용된 시험조건에서 DMP, DEP, DPrP, DBP, DPP, BBP, DHP, DEHA, DCHP, DHpP, DEHP, BEHP의 검출한계는  $0.1101\mu\text{g/L}$ ,  $0.0850\mu\text{g/L}$ ,  $0.0591\mu\text{g/L}$ ,  $0.0964\mu\text{g/L}$ ,  $0.0917\mu\text{g/L}$ ,  $0.1847\mu\text{g/L}$ ,  $0.1338\mu\text{g/L}$ ,  $0.3998\mu\text{g/L}$ ,  $0.1901\mu\text{g/L}$ ,  $0.1493\mu\text{g/L}$ ,  $0.2903\mu\text{g/L}$ ,  $0.2080\mu\text{g/L}$ 이었다.

## 2. 프탈레이트 함량 분석

### 1) 제주도 수자원에서의 프탈레이트 분석

2003년 1월부터 6월까지 6회에 걸쳐 제주도의 8군데 하천수와 용천수를 채취하여 프탈레이트를 분석한 결과는 Table 6에 나타내었다.

DBP의 함량은 불검출~0.30 $\mu\text{g/L}$ 이며 검출율은 16.7%로 2001년 환경부에서 실시한 전국 주요 하천의 농도 범위(불검출~0.5 $\mu\text{g/L}$ )와 검출율(35%)보다 낮은 값이었다. 이러한 경향은 DEHP에서도 나타나서 환경부 주요 하천 조사에서는 불검출~3.5 $\mu\text{g/L}$ 이고 검출율이 40% 이었다는 것에 비하면 훨씬 낮은 값(2.1%)을 나타내었다.

DPrP는 제주 하천에서는 1개 시료에서 검출되었으나 2000년 국내 주요 하천의 환경부 조사와 1998년도 일본의 하천의 조사에서는 불검출이었다. 그러나 저질(低質, sediment)과 대기시료에서는 지속적으로 검출이 되고 있다(환경부, 2000; 日本官公廳, 1999)

채취장소별로 보면, JB, CJiY, CJeY, MSC, SJSM지점에서는 DBP만 검출되었고, ODC지점에서는 DPrP와 DBP, SJC지점에서는 DBP와 DEHP가 검출되었으나, CJiY(H)지점인 천지연상류(호근리)에서는 모두 검출되지 않았다. DBP는 2003년 1월 25일에 JB, CJeY, SJSM지점에서 각각 0.24 $\mu\text{g/L}$ , 0.11 $\mu\text{g/L}$ , 0.18 $\mu\text{g/L}$ (최대치)이 검출되었고, 2003년 5월 27일 시료에서는 CJiY, MSC~SJSM지점에서 각각 0.17 $\mu\text{g/L}$ , 0.19 $\mu\text{g/L}$ , 0.30 $\mu\text{g/L}$ , 0.21 $\mu\text{g/L}$ , 0.17 $\mu\text{g/L}$ (최대치)이 검출되었다. ODC, SJC지점에서는 2003년 5월 27일 시료에서 DBP외에 ODC지점인 외도천에서는 DPrP가 0.17 $\mu\text{g/L}$ , SJC지점인 산지천에서는 DEHP가 0.34 $\mu\text{g/L}$ 이 검출되었다. 이러한 결과는 미국 EPA와 WHO에서 정하고 있는 DEHP의 수질기준 6 $\mu\text{g/L}$ 과 8 $\mu\text{g/L}$ 에는 훨씬 못 미치는 양호한 결과였으나, 청정 지역인 제주 하천에서도 일부의 내분비계장애물질이 검출되고 있어 앞으로 주변 환경에 대한 지속적인 연구와 검토가 필요할 것으로 사료된다.

Table 5. Recovery and Repeatability of twelve phthalates

| Phthalates | Standard conc.( $\mu\text{g/L}$ ) | Detection ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>i</sup> | Recovery (%) <sup>2</sup> | Standard deviation | CV(%) <sup>3</sup> |
|------------|-----------------------------------|--|---------------------------|--------------------|--------------------|
| DMP        | 0.5                               | 0.62                                       | 123.3                     | 0.0251             | 4.07               |
|            | 1.0                               | 1.05                                       | 104.7                     | 0.0709             | 6.77               |
|            | 5.0                               | 5.60                                       | 112.0                     | 0.3236             | 5.78               |
| DEP        | 0.5                               | 0.56                                       | 112.7                     | 0.0305             | 5.41               |
|            | 1.0                               | 1.08                                       | 108.3                     | 0.0208             | 1.92               |
|            | 5.0                               | 5.57                                       | 111.4                     | 0.1053             | 1.89               |
| DPrP       | 0.5                               | 0.54                                       | 107.3                     | 0.0251             | 4.68               |
|            | 1.0                               | 1.19                                       | 119.3                     | 0.0666             | 5.58               |
|            | 5.0                               | 5.49                                       | 109.9                     | 0.2084             | 3.79               |
| DBP        | 0.5                               | 0.58                                       | 116.0                     | 0.0264             | 4.55               |
|            | 1.0                               | 1.09                                       | 109.3                     | 0.0351             | 3.21               |
|            | 5.0                               | 5.39                                       | 107.9                     | 0.0838             | 1.55               |
| DPP        | 0.5                               | 0.57                                       | 113.3                     | 0.0351             | 6.19               |
|            | 1.0                               | 0.99                                       | 99.3                      | 0.0252             | 2.54               |
|            | 5.0                               | 5.24                                       | 104.9                     | 0.1201             | 2.29               |
| BBP        | 0.5                               | 0.54                                       | 108.7                     | 0.0351             | 6.46               |
|            | 1.0                               | 1.03                                       | 102.7                     | 0.0503             | 4.90               |
|            | 5.0                               | 5.39                                       | 107.7                     | 0.0832             | 1.54               |
| DHP        | 0.5                               | 0.59                                       | 117.3                     | 0.0153             | 2.61               |
|            | 1.0                               | 0.95                                       | 95.3                      | 0.0351             | 3.68               |
|            | 5.0                               | 5.48                                       | 109.7                     | 0.0251             | 0.46               |
| DEHA       | 0.5                               | 0.54                                       | 108.0                     | 0.020              | 3.70               |
|            | 1.0                               | 0.97                                       | 97.3                      | 0.0153             | 1.57               |
|            | 5.0                               | 5.62                                       | 112.4                     | 0.0721             | 1.28               |
| DCHP       | 0.5                               | 0.49                                       | 97.3                      | 0.0153             | 3.14               |
|            | 1.0                               | 1.01                                       | 101.0                     | 0.0265             | 2.62               |
|            | 5.0                               | 5.77                                       | 115.3                     | 0.0602             | 1.04               |
| DHpP       | 0.5                               | 0.48                                       | 96.7                      | 0.0305             | 6.31               |
|            | 1.0                               | 1.03                                       | 103.0                     | 0.0361             | 3.50               |
|            | 5.0                               | 5.60                                       | 112.1                     | 0.1387             | 2.48               |
| DEHP       | 0.5                               | 0.48                                       | 96.7                      | 0.0252             | 5.21               |
|            | 1.0                               | 0.98                                       | 98.3                      | 0.0351             | 3.57               |
|            | 5.0                               | 5.63                                       | 112.5                     | 0.1001             | 1.78               |
| BEHP       | 0.5                               | 0.56                                       | 112.7                     | 0.0252             | 4.47               |
|            | 1.0                               | 0.94                                       | 94.0                      | 0.0300             | 3.19               |
|            | 5.0                               | 5.28                                       | 105.6                     | 0.0658             | 1.25               |

<sup>1, 2</sup> Mean of triplicate experiments.

<sup>3</sup> Coefficients of variation(%) =  $\frac{S}{\bar{X}} \times 100$ , where S is standard deviation and  $\bar{X}$  is mean.

특히, 2003년 5월 27일 채수한 시료에서는 검출된 프탈레이트의 종류가 많고 그 검출량도 높았는데 이는 채취시 기후상태 등 주변환경에 영향을 받은 것으로 추정되며 이에 대한 지속적인 모니터링이 필요하다고 사료된다.

한편, 전(2002)은 강릉의 남대천 수계 및 송천 수계의 내분비계장애물질 조사에서 BEHP가 불검출에서 최대  $1.402\mu\text{g/L}$ 이라고 보고하였고, 낙동강 중류수계 내분비계장애물질 잔류실태조사에서 DEP, DBP, BBP 및 DEHP의 농도범위는 각각  $\text{ND}\sim 0.46\mu\text{g/L}$ ,  $0.38\sim 10.28\mu\text{g/L}$ ,  $\text{ND}\sim 0.23\mu\text{g/L}$  및  $\text{ND}\sim 6.92\mu\text{g/L}$ 이고, 특히 DBP인 경우 모든 조사지점에서 검출되었다고 보고하였는데(홍 등, 2002), 이에 비하면 제주도 하천의 경우 낮은 농도로 검출되고 있어 아직까지 청정함을 유지하고 있다고 사료된다.

1999년도부터 2001년까지 환경부에서 실시한 우리나라 전국 주요 하천의 내분비계장애물질 환경잔류실태조사에서 평균치가 DEHP는  $0.37\sim 0.47\mu\text{g/L}$ , DEP는 불검출 $\sim 0.80\mu\text{g/L}$ , DBP는  $0.1\sim 1.17\mu\text{g/L}$ 이라고 보고하였으며(환경부, 2002), 1998년도 일본의 물 환경에 있어서 내분비교란화학물질에 관한 실태조사에서 DEHP가 불검출 $\sim 9.4\mu\text{g/L}$ , BBP는 불검출 $\sim 3.1\mu\text{g/L}$ , DBP는 불검출 $\sim 1.3\mu\text{g/L}$ 이 검출되었으며(日本官公廳, 1999), 1982년 조사시에는 라인강의 DEHP는 불검출 $\sim 4.0\mu\text{g/L}$ 이었으나 1989년에는 DMP, DBP 및 DEHP가  $0.02\sim 0.06\mu\text{g/L}$ 이라고 보고하고 있다(Ritsema 등 1989). Luks-Betlej 등(2001)은 독일과 폴란드의 음용수에서 DEP, DBP, BBP 및 DEHP 4종의 프탈레이트 조사결과  $0.02\sim 0.6\mu\text{g/L}$ 라고 보고하였다.

이상과 같이 프탈레이트류 중 DBP와 DEHP가 그 검출량과 검출율이 높은 이유는 DEHP와 DBP가 전세계적으로 PVC제조시 가소제로 가장 많이 사용되고 있어, 여러 경로를 통해서 수자원으로 이행되고 있는 것으로 추정되며, 제주의 하천에서도 낮은 농도이지만 일부 프탈레이트가 검출되었다. 그러나 타 지역에 비하면 약 1/2~1/3이상 낮게 검출되고 있어 아직까지 가소제의 사용 및 그 처리에서 오염이 되지 않았다고 사료된다.

Table 6. Phthalate contents in the streams

| Sites       | Date   | Phthalate ( $\mu\text{g/L}$ ) |     |      |      |     |     |     |      |      |      |      |      |
|-------------|--------|-------------------------------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
|             |        | DMP                           | DEP | DPpP | DBP  | DPP | DHP | BBP | DEHA | DCHP | DHpP | DEHP | BEHP |
| JB          | '03/25 | ND*                           | ND  | ND   | 0.24 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 2/28   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 3/26   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 4/26   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 5/27   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 6/28   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| CJiY        | '03/25 | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 2/28   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 3/26   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 4/26   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 5/27   | ND                            | ND  | ND   | 0.13 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 6/28   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| CJiY<br>(H) | '03/25 | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 2/28   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 3/26   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 4/26   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 5/27   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 6/28   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| CJeY        | '03/25 | ND                            | ND  | ND   | 0.11 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 2/28   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 3/26   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 4/26   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 5/27   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|             | 6/28   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |

\* ND : Not Detected

(JB: Jeongbang waterfall, CJiY: Cheonjiyeon waterfall, CJiY(H): Cheonjiyeon waterfall upper(Hogeun-ri), CJeY: Cheonjeyeon waterfall).

Table 6. Continued

| Sites | Date     | Phthalate ( $\mu\text{g/L}$ ) |     |      |      |     |     |     |      |      |      |      |      |
|-------|----------|-------------------------------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
|       |          | DMP                           | DEP | DPpP | DBP  | DPP | DHP | BBP | DEHA | DCHP | DHpP | DEHP | BEHP |
| MSC   | '03.1/25 | ND*                           | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 2/28     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 3/26     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 4/26     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 5/27     | ND                            | ND  | ND   | 0.19 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 6/28     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| ODC   | '03.1/25 | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 2/28     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 3/26     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 4/26     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 5/27     | ND                            | ND  | 0.17 | 0.30 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 6/28     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| SJC   | '03.1/25 | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 2/28     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 3/26     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 4/26     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 5/27     | ND                            | ND  | ND   | 0.21 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | 0.34 | ND   |
|       | 6/28     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
| SJSM  | '03.1/25 | ND                            | ND  | ND   | 0.18 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 2/28     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 3/26     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 4/26     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 5/27     | ND                            | ND  | ND   | 0.27 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |
|       | 6/28     | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   |

\*ND : Not Detected

(MSC: Musoocheon(Gwangryeong), ODC: Oedocheon, SJC: Sanjicheon, SJSM: Sanjisaemmul).

## 2) 하수처리장의 유입수, 방류수 및 매립장 침출수의 프탈레이트 분석

하천수 등을 오염시킬 수 있는 주변 환경의 오염정도를 조사하기 위해 가정하수 등이 유입되는 하수처리장의 하수와 쓰레기 매립장에서 배출되는 침출수에 대하여 프탈레이트를 분석하고 그 결과를 Table 7에 나타내었다.

하수처리장의 유입수의 경우 DEP, DPrP, DBP 및 DEHP가 각각  $0.19\mu\text{g/L}$ ,  $0.46\mu\text{g/L}$ ,  $1.56\mu\text{g/L}$  및  $0.48\mu\text{g/L}$ 이 검출되었고 방류수는 DBP와 DEHP가  $0.21\mu\text{g/L}$ 과  $0.35\mu\text{g/L}$ 이었으며, 그 외 프탈레이트류는 검출되지 않았다. 제주도 하천의 조사에서와 비교하면 하수 유입수(최대치)는 약 2~6배 높게 검출되었고, 방류수는 하천수와 비슷하거나 낮은 농도를 나타내었다. 1998년도 일본의 수환경의 조사에서 하수유입수의 경우 DBP와 DEHP가 각각  $6.9\mu\text{g/L}$ 과  $18\mu\text{g/L}$ 이 검출되었고, 방류수의 경우 DBP가  $0.5\mu\text{g/L}$ , DEHP가  $0.6\mu\text{g/L}$ 이라고 보고하였는데 이에 비하면 낮은 함량이었다(日本官公廳, 1999).

쓰레기 매립장 침출수의 프탈레이트류 분석결과, 12종의 분석화합물 중 DEP, DPrP, DBP, DPP 및 DEHP로 5종이 검출되었으며 그 검출량도 비교적 높은  $2.40\mu\text{g/L}$ ,  $4.41\mu\text{g/L}$ ,  $29.44\mu\text{g/L}$ ,  $13.4\mu\text{g/L}$  및  $10.23\mu\text{g/L}$ 이 각각 검출되었다. 그리고 본 연구에서 분석한 프탈레이트의 표준물질에 없는 화합물도 다량으로 검출되고 있어 이러한 화합물이 자연환경에 유입 시 지하수 등 주변 환경의 오염이 우려되므로 이에 철저한 관리가 필요하다고 사료된다. 박 등(1998)은 매립지 침출수가 수환경에 미치는 영향에 관한 연구에서 적은 양의 침출수의 발생만으로도 그 주변지역 및 토양, 지하수의 오염이 극심하였다고 보고하였다. 주 등(1998)의 연구에 의하면 수도권 매립지, 인천의 경서동 매립지 및 난지도 매립지 침출수에서 DBP가 각각  $190\mu\text{g/L}$ ,  $90\mu\text{g/L}$  및  $30\mu\text{g/L}$ 이 검출되었다고 보고하였는데, 이와 비하면 제주도 침출수는 수도권 매립지에 비하여 DBP가 약 1/6 낮았고, 경서동 매립지의 침출수에 비해서도 약 1/3이 낮았으나, 난지도 매립지와는 비슷한 수준의 DBP가 검출되었다. 이처럼 침출수에 따라서도 프탈레이트의 함량 차이를 보이는 것은 매립지의 사용기간, 쓰레기의 종류, 강우량 등 매립지 특성에 따라서 차이가 있는 것으로 추정된다.

Table 7. Phthalate contents in sewage and landfill leachate

| Sample   |              | Phthalate ( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |       |      |     |     |      |      |      |       |      |
|----------|--------------|-------------------------------|------|------|-------|------|-----|-----|------|------|------|-------|------|
|          |              | DMP                           | DEP  | DPrP | DBP   | DPP  | DHP | BBP | DEHA | DCHP | DHpP | DEHP  | BEHP |
| Sewage   | inlu. water  | ND*                           | 0.19 | 0.46 | 1.56  | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | 0.48  | ND   |
|          | efflu. water | ND                            | ND   | ND   | 0.21  | ND   | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | 0.35  | ND   |
| Leachate |              | ND                            | 2.40 | 4.41 | 29.44 | 13.4 | ND  | ND  | ND   | ND   | ND   | 10.23 | ND   |

\*ND : Not Detected

### 3) 먹는샘물 시료중의 프탈레이트 분석

국내외에서 유통되고 있는 먹는샘물 13종(외국산 10종, 국내산 3종)을 시료로 하여 일본환경청에서 정하고 있는 분석방법을 응용하여 분석한 결과, 외국산 제품은 3종에서 DprP, DBP 및 DEHP가 검출되었고, 그 검출범위는 각각 불검출 $\sim$ 0.75 $\mu\text{g/L}$ , 불검출 $\sim$ 0.5 $\mu\text{g/L}$  및 불검출 $\sim$ 1.06 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 국내 제품에서는 DEHP만 0.3 $\sim$ 0.79 $\mu\text{g/L}$ 이 검출되었으나, 모든 제품에서 미국 EPA와 WHO에서 정하고 있는 DEHP 수질기준에 적합하였다(Table 8).

이러한 결과는 한국소비자보호원(2002)이 국내에서 유통되고 있는 먹는샘물 17종에 대해서 조사한 결과에서 발표한 DEHP가 불검출 $\sim$ 4.70 $\mu\text{g/L}$ 에 비하면 낮았고, 환경부에서 2001년에 일본환경청 지정방법으로 먹는샘물 9종에 대해서 분석한 결과, 6개월 경과된 제품에서 검출된 DEHP가 0.17 $\sim$ 3.43 $\mu\text{g/L}$ 에 비해서도 낮은 함량이었다. 그리고 본 실험에서 검출되지 않았던 DEHA가 한국소비자보호원(2002)은 2종에서 0.13 $\sim$ 0.16 $\mu\text{g/L}$ , 환경부에서 2001년 조사에서는 0.08 $\sim$ 0.67 $\mu\text{g/L}$  검출되었으나, 그 함량은 미국EPA기준(400 $\mu\text{g/L}$ 이하)과 WHO기준(80 $\mu\text{g/L}$ 이하)에 훨씬 못 미치는 안전한 수준이라고 보고하였다.

Table 8. Phthalate contents in natural mineral water

| Sample | Phthalate ( $\mu\text{g/L}$ ) |     |      |      |     |     |     |      |      |                   |      |      |
|--------|-------------------------------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|------|-------------------|------|------|
|        | DMP                           | DEP | DPtP | DBP  | DPP | DHP | BBP | DEHA | DCHP | DH <sub>2</sub> P | DEHP | BEHP |
| S-1    | ND*                           | ND  | 0.75 | 0.50 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | ND   | ND   |
| S-2    | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | ND   | ND   |
| S-3    | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | ND   | ND   |
| S-4    | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | ND   | ND   |
| S-5    | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | ND   | ND   |
| S-6    | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | ND   | ND   |
| S-7    | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | ND   | ND   |
| S-8    | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | 0.67 | ND   |
| S-9    | ND                            | ND  | ND   | 0.65 | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | 1.06 | ND   |
| S-10   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | ND   | ND   |
| S-11   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | 0.53 | ND   |
| S-12   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | 0.30 | ND   |
| S-13   | ND                            | ND  | ND   | ND   | ND  | ND  | ND  | ND   | ND   | ND                | 0.79 | ND   |

\*ND : Not Detected

내분비계장애물질인 프탈레이트류 중 먹는샘물 및 먹는물에 대해서 수질기준을 정하여 관리하고 있는 항목은 DEHP와 DEHA 2종류이다. 이러한 이유로 먹는샘물은 2종류에 대하여 주로 분석이 행해지고 있다. 플라스틱의 가소제 등으로 많이 사용되어지고 있는 이들 물질은 DEHP의 경우 국제암연구센터(IARC), 국가독성프로그램(NTP) 및 미국 환경보호청(EPA)에서 인간에게 발암가능성 있는 물질로 정하고 있고, DEHA는 미국 환경보호청(EPA)에서 인간에게 발암가능성 있는 물질로 정하여 관리하고 있다. 각 나라별 규격 기준을 보면 우리나라와 일본에서는 현재 DEHP와 DEHA의 규격

기준은 설정되지 않았다. 그러나 미국에서는 용기에 담은 먹는샘물(bottled water)에 대해서는 식품의약품안전청(FDA), 먹는물에 대해서는 미국 EPA에서 DEHP는  $6\mu\text{g/L}$ 이하, DEHA는  $400\mu\text{g/L}$ 이하로 규정하고 있다(US EPA, 1991). 또한, 국제먹는샘물협회(IBWA)에서는 미국 EPA와 동일한 규격기준을 적용하고 있고, 세계보건기구(WHO)에서는 DEHP는  $8\mu\text{g/L}$ 이하, DEHA는  $80\mu\text{g/L}$ 이하로 규정하고 있다.

현재 우리나라는 먹는샘물에 대한 DEHP, DEHA의 규격기준이 설정되어 있지 않아 상시적인 모니터링 및 관리가 이루어지지 않고 있으며 이에 대한 표준시험방법이 확립되어 있지 않아 조사시마다 실험방법 등이 상이해서 검출량의 차이가 크게 발생되고 있으므로 정부차원의 표준시험방법 확립이 필요하다고 사료된다.



### 3. TOC 분석

#### 1) 분석 재현성 검토

10mg/L, 15mg/L의 표준용액을 사용하여 Fig. 6의 검량선에서 구하고 분석법의 재현성을 검토한 결과, 변이계수(Coefficient variation, CV)는 0.49%, 0.26%로 재현성이 양호하였다.

#### 2) TOC분석 결과

##### (1) 제주도 하천 및 용천수의 TOC분석

하천, 호수 및 해수의 공장폐수나 가정하수에 의한 유기물의 오염도를 나타내는 지표로서 BOD나 COD가 사용되어 지고 있는데, 그러나 이들은 유기물의 간접적인 지표일 뿐 아니라 측정시간이 오래 걸리며 실험조작이 복잡하고 유기물질에 따라 그 측정치가 달라진다는 단점이 있다. 이에 상응하는 방법인 Total organic carbon(TOC)법은 자동측정 및 실시간 측정이 가능하고 단시간내에 간편하게 측정할 수 있으며 유기물의 종류에 관계없이 그 측정치가 일정하므로 BOD 및 COD 대응으로 많이 사용되어 지고 있다.

2002년 10월 26일부터 2003년 6월 28일까지 1개월 주기로 9회에 걸쳐 제주도 하천 및 용천수 8군데에 시료를 채수하여 TOC를 분석한 결과 0.126~4.128mg/L이 검출되었다(Table 9).

2002년 10월 26일, 2002년 12월 26일~2003년 6월 28일에 채수한 시료에서는 0.603~1.088mg/L로 비교적 낮은 TOC값을 나타냈으나, 2002년 11월 27일에 채수한 시료에서 2.565mg/L(평균)로 가장 높은 TOC가 검출되었는데 (Fig. 7) 이는 건조한 날씨로 인한 주변 먼지 등에 의해서 영향을 받는 것으로 추정된다. 한편 채취장소별로 보면 ODC지점(외도천)에서 검출범위는 0.348~1.752mg/L, 평균값 0.657mg/L로 가장 낮은 TOC가 검출되었고, MSC지점인 무수천(광령)에서 0.654~3.609mg/L, 2.036mg/L(평균)로 가장 높은 TOC

가 검출되었다. 특히, 하천주변 및 상류에 가구 및 유흥음식점이 많은 곳에서 TOC의 검출량이 높게 나타났는데, 이는 주변 환경에 의해서 영향을 받는 것으로 추정된다.

전(2002)은 강릉의 남대천 수계 및 송천 수계에서 1.1~6.2mg/L의 TOC가 검출되었다고 보고하였고, 한강을 상류로부터 7부분으로 나누어 채수하고 분석한 결과 2.9~18.6mg/L 검출되었다고 보고하였는데(박 등, 1978), 제주도 하천은 이에 비해 최소 1/2에서 최대 1/6정도 TOC가 낮게 검출되어 유기오염물질에 의한 오염정도가 낮았다.

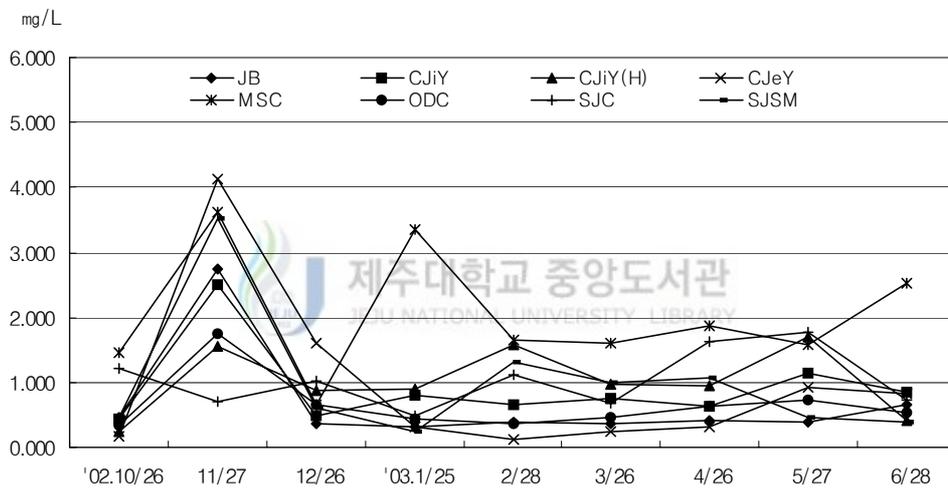


Fig. 7. Monthly changes of total organic carbon.

(JB: Jeongbang waterfall, CJIY: Cheonjiyeon waterfall, CJIY(H): Cheonjiyeon waterfall upper(Hogeun-ri), CJeY: Cheonjeyeon waterfall, MSC: Musoocheon (Gwangryeong), ODC: Oedocheon, SJC: Sanjicheon, SJSM: Sanjisaemmul).

Emara(1998)는 아라비안 걸프지역의 아랍에미레이트(UAE)와 카타르의 물을 분석한 결과 각각 0.8~3.9mg/L과 0.5~3.6mg/L 이라고 보고하였는데, 제주도 하천과 비슷한 농도가 검출되었다. 그리고 핀란드의 Finnish lakes에

서도 4.8~24mg/L의 TOC가 검출되었다고 보고하였는데(Kortelainen, 1990), 제주도 하천은 이에 비해 약 1/6~1/20정도 낮게 검출되었다. 이상의 결과를 보면 제주도 하천은 타 지역에 비해 유기물에 의한 오염정도가 낮게 유지되고 있는 것으로 추정되나, 앞으로도 지속적인 유지관리가 필요하다고 사료된다.

Table 9. The contents of TOC in the streams (unit: mg/L)

| Sampling date   | Sampling sites |       |         |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|----------------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 | JB             | CJiY  | CJiY(H) | CJeY  | MSC   | ODC   | SJC   | SJSM  | Ave.  |       |
| 2002.<br>10. 26 | TOC            | 0.470 | 0.446   | 0.253 | 0.173 | 1.458 | 0.348 | 1.223 | 0.453 | 0.603 |
|                 | TC             | 6.554 | 5.894   | 4.565 | 7.686 | 13.81 | 7.370 | 9.156 | 9.526 | 8.070 |
|                 | IC             | 6.084 | 5.448   | 4.311 | 7.513 | 12.35 | 7.022 | 7.933 | 9.073 | 7.467 |
| 11. 27          | TOC            | 2.747 | 2.506   | 1.566 | 4.128 | 3.609 | 1.752 | 0.694 | 3.515 | 2.565 |
|                 | TC             | 8.288 | 9.370   | 9.544 | 11.94 | 8.002 | 7.463 | 9.068 | 11.72 | 9.424 |
|                 | IC             | 5.541 | 6.863   | 7.979 | 7.816 | 4.393 | 5.711 | 8.374 | 8.200 | 6.860 |
| 12. 26          | TOC            | 0.355 | 0.490   | 0.864 | 1.598 | 0.654 | 0.660 | 1.028 | 0.605 | 0.782 |
|                 | TC             | 6.024 | 4.401   | 9.016 | 11.58 | 6.132 | 9.049 | 9.244 | 5.771 | 7.652 |
|                 | IC             | 5.670 | 3.910   | 8.152 | 9.983 | 5.478 | 8.388 | 8.216 | 5.165 | 6.870 |
| 2003.<br>1. 25  | TOC            | 0.322 | 0.790   | 0.898 | 0.324 | 3.355 | 0.448 | 0.477 | 0.244 | 0.857 |
|                 | TC             | 5.705 | 6.479   | 6.493 | 9.302 | 9.193 | 6.016 | 8.680 | 8.130 | 7.500 |
|                 | IC             | 5.383 | 5.689   | 5.596 | 8.978 | 5.838 | 5.568 | 8.204 | 7.885 | 6.643 |

(JB: Jeongbang waterfall, CJiY: Cheonjiyeon waterfall, CJiY(H): Cheonjiyeon waterfall upper(Hogeun-ri), CJeY: Cheonjeyeon waterfall, MSC: Musoocheon (Gwangryeong), ODC: Oedocheon, SJC: Sanjicheon, SJSM: Sanjisaemmul).

Table 9. Continued

(unit: mg/L)

| Sampling date  | Sampling sites |       |         |       |       |        |       |        |        |       |
|----------------|----------------|-------|---------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|
|                | JB             | CJiY  | CJiY(H) | CJeY  | MSC   | ODC    | SJC   | SJSM   | Ave.   |       |
|                | TOC            | 0.393 | 0.650   | 1.576 | 0.126 | 1.661  | 0.361 | 1.123  | 1.300  | 0.899 |
| 2. 28          | TC             | 5.653 | 7.292   | 5.799 | 9.717 | 10.300 | 6.059 | 18.39  | 18.47  | 10.21 |
|                | IC             | 5.260 | 6.642   | 4.222 | 9.591 | 8.639  | 5.698 | 17.260 | 17.170 | 9.310 |
|                | TOC            | 0.357 | 0.763   | 0.962 | 0.231 | 1.597  | 0.452 | 0.687  | 0.985  | 0.754 |
| 3. 26          | TC             | 6.852 | 7.235   | 8.213 | 9.672 | 10.253 | 7.124 | 13.254 | 14.253 | 9.607 |
|                | IC             | 6.495 | 6.472   | 7.251 | 9.441 | 8.656  | 6.672 | 12.567 | 13.268 | 8.853 |
|                | TOC            | 0.410 | 0.642   | 0.953 | 0.325 | 1.867  | 0.624 | 1.629  | 1.064  | 0.939 |
| 2003.<br>4. 26 | TC             | 5.634 | 7.348   | 5.639 | 8.933 | 8.672  | 6.854 | 12.670 | 13.624 | 8.672 |
|                | IC             | 5.224 | 6.706   | 4.686 | 8.608 | 6.805  | 6.230 | 11.041 | 12.560 | 7.733 |
|                | TOC            | 0.396 | 1.136   | 1.698 | 0.922 | 1.591  | 0.738 | 1.770  | 0.453  | 1.088 |
| 5. 27          | TC             | 6.480 | 7.247   | 5.039 | 6.932 | 4.943  | 6.438 | 13.48  | 13.32  | 7.985 |
|                | IC             | 6.084 | 6.111   | 3.342 | 6.010 | 3.352  | 5.699 | 11.71  | 12.86  | 6.896 |
|                | TOC            | 0.647 | 0.839   | 0.407 | 0.825 | 2.528  | 0.531 | 0.731  | 0.395  | 0.863 |
| 6. 28          | TC             | 7.106 | 7.181   | 6.718 | 6.502 | 10.700 | 7.177 | 12.25  | 9.925  | 8.445 |
|                | IC             | 6.459 | 6.342   | 6.311 | 5.677 | 8.168  | 6.646 | 11.52  | 9.530  | 7.582 |
|                | TOC            | 0.677 | 0.918   | 1.020 | 0.961 | 2.036  | 0.657 | 1.040  | 1.002  | 1.039 |
| Ave.           | TC             | 6.477 | 6.939   | 6.781 | 9.140 | 9.112  | 7.061 | 11.799 | 11.638 | 8.618 |
|                | IC             | 5.800 | 6.020   | 5.761 | 8.180 | 7.075  | 6.404 | 10.758 | 10.635 | 7.579 |

(JB: Jeongbang waterfall, CJiY: Cheonjiyeon waterfall, CJiY(H): Cheonjiyeon waterfall upper(Hogeun-ri), CJeY: Cheonjeyeon waterfall, MSC: Musoocheon (Gwangryeong), ODC: Oedocheon, SJC: Sanjicheon, SJSM: Sanjisaemmul).

## (2) Total Carbon(TC), Inorganic Carbon(IC) 분석

TC와 IC는 수중의 총탄소와 무기탄소를 일컫는 것이며, TOC(총유기탄소) 측정시 TC와 IC의 차를 이용하여 측정한다.

제주도 하천 및 용천수에 대하여 2002년 10월 26일부터 2003년 6월 28일까지 월 1회씩 채수하여 TC와 IC를 분석한 결과 TC의 경우 4.401~18.470 mg/L검출되었다. 채취시기별로 보면 2003년 2월 28일에 채수한 시료에서 10.21mg/L(평균)로 가장 높은 TC가 검출되었으며, 나머지 시기에서는 7.50~9.424mg/L(평균)이 검출되었으며, 채취장소별로 보면 SJC지점(산지천)에서 11.467mg/L(평균)로 전체 평균값 8.469mg/L에 비해 높은 수치를 나타내었다. IC의 경우 3.342~17.26mg/L이 검출되었다.

채취시기별로는 2003년 2월 28일에 채수한 시료에서 9.31mg/L(평균)로 가장 높게 검출되었으며, 나머지 시기에서는 6.643~7.582mg/L(평균)로 큰 차이를 보이지 않았다. 채취장소별로는 SJC에서 가장 높은 10.46mg/L이 검출되었고, CJiY(H)에서 5.702mg/L(평균)으로 가장 낮은 수치를 나타내었다(Table 9)(Fig. 8, 9).

한편, 산지천과 산지샘물의 경우 2003년 2월 28일부터 TC와 IC값이 큰 폭으로 증가하였는데, 이는 동문시장 재건축 공사장에서 발생한 공사장 흙탕물이 이 곳으로 유입되면서 하천 상류인 동문교부터 하류인 용진교 구간에 이르기까지 흙탕물로 뒤덮이는 사태가 발생되어 오염이 심했던 것으로 사료되며(제민일보, 2002. 2. 26), 이후에도 동문재래시장 등에서 배출되는 오·폐수로 인하여 산지천의 수질상태가 좋지 않았다가 최근 환경정비 등을 통하여 조금씩 나아지고 있다(제민일보, 2003. 3. 4; 제민일보, 2003. 5. 13).

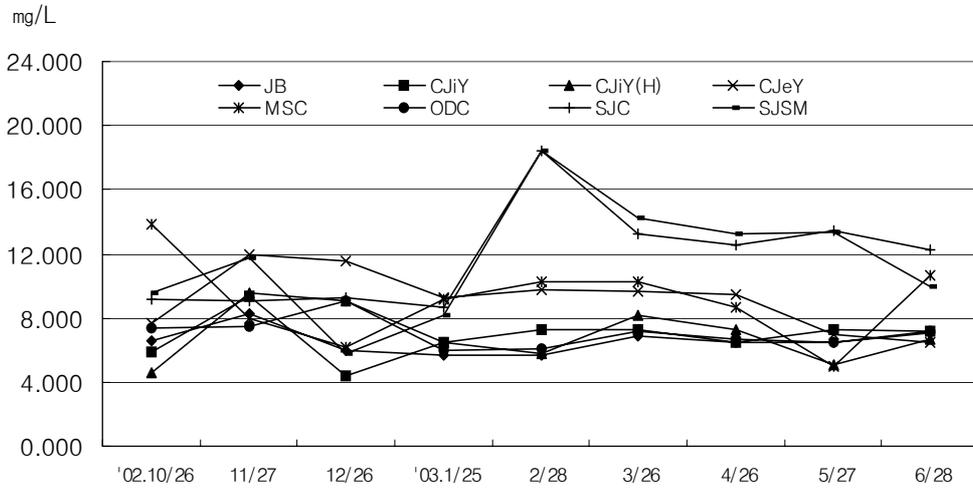


Fig. 8. Monthly changes of total carbon.

(JB: Jeongbang waterfall, CJIY: Cheonjiyeon waterfall, CJIY(H): Cheonjiyeon waterfall upper(Hogeun-ri), CJeY: Cheonjeyeon waterfall, MSC: Musoocheon (Gwangryeong), ODC: Oedocheon, SJC: Sanjicheon, SJSM: Sanjisaemmul).

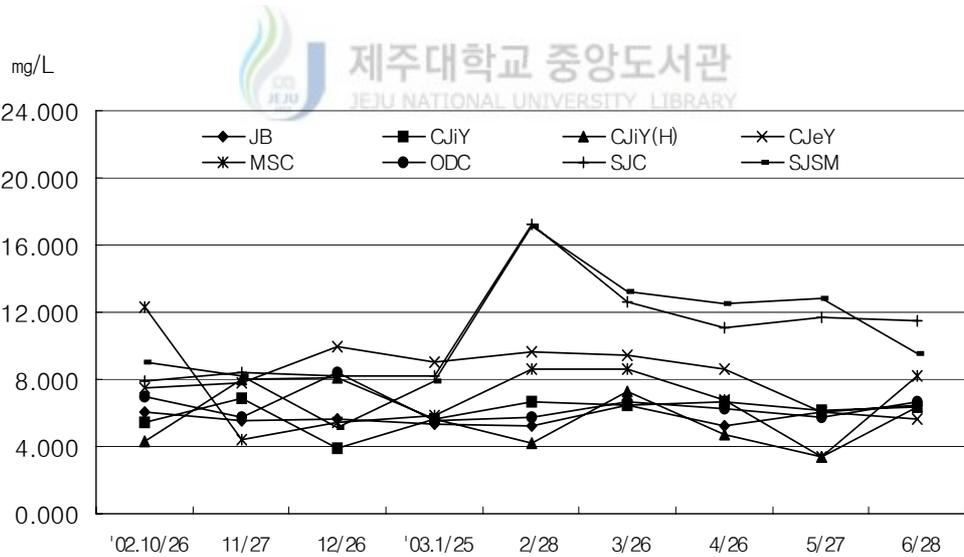


Fig. 9. Monthly changes of inorganic carbon.

(JB: Jeongbang waterfall, CJIY: Cheonjiyeon waterfall, CJIY(H): Cheonjiyeon waterfall upper(Hogeun-ri), CJeY: Cheonjeyeon waterfall, MSC: Musoocheon (Gwangryeong), ODC: Oedocheon, SJC: Sanjicheon, SJSM: Sanjisaemmul).

### (3) 하수처리장의 유입수, 방류수 및 매립장 침출수의 TOC 분석

가정에서 배출하는 가정하수 등이 유입되는 하수처리장의 하수와 쓰레기 매립장에서 배출되는 침출수에서는 다량의 유기오염물질이 검출되고, 또한 여기서 배출되는 오·폐수가 하천으로 유입시 환경오염을 일으킬 가능성이 있으므로 이에 대한 유기오염상태를 조사하기 위해 TOC를 분석하였다(Table 10).

하수처리장의 유입수와 방류수의 TOC함량은 47.17mg/L과 19.79mg/L로써 제주도 하천의 평균 TOC(1.039mg/L)함량에 비해 하수유입수와 방류수가 각각 45배와 19배 높게 검출되었다. 쓰레기 매립장의 침출수의 TOC함량은 514.8mg/L이 검출되었는데 BOD와 COD농도와 비슷한 고농도로 검출되었다. 주 등(1998)의 보고에 의하면 수도권 매립지의 침출수에서는 TOC함량이 1,227mg/L이 검출되었다고 하였는데 이에 비하면 약 1/2정도 낮은 함량이었고, 인천의 경서동 매립지와 난지도 매립지의 침출수에서는 각각 225mg/L과 154mg/L이었다고 하였는데, 이에 비하면 제주도 쓰레기 매립장의 침출수는 각각 2배와 3배가량 높게 검출되었다. 이와 같이 침출수에 따라서 TOC의 함량차이를 보이는 것은 쓰레기의 종류, 매립 후 분해정도, 매립조건 등에 따라 차이를 보이는 것으로 사료된다.

Table 10. TOC in sewage and landfill leachate (units: mg/L)

| Sample   |              | TOC   | BOD                 | COD                    |
|----------|--------------|-------|---------------------|------------------------|
| Sewage   | influ. water | 47.17 | 133.2 <sup>1</sup>  | 66.9 <sup>1</sup>      |
|          | efflu. water | 19.79 | 9.0 <sup>1</sup>    | 9.3 <sup>1</sup>       |
| Leachate |              | 514.8 | 79~450 <sup>2</sup> | 998~1,460 <sup>2</sup> |

<sup>1</sup> Data of Jeju-si sewage treatment plant(2003)

<sup>2</sup> Concentration of Nanjido landfill leachate(이, 1995)

#### (4) 국내외 먹는샘물 TOC 분석 결과

국내외에서 유통중인 먹는 샘물에 대하여 NPOC법으로 TOC를 분석한 결과, 0.152~0.47mg/L이 검출되었다(Table 11). 외국제품과 국내제품을 비교해 보면 농도범위가 각각 0.152~0.470mg/L과 0.197~0.267mg/L이고 평균치가 0.286mg/L과 0.228mg/L로 큰 차이를 보이지 않았으며, 대부분 0.5mg/L 이하인 양호한 수준을 유지하였다.

먹는샘물인 경우 제조과정에서부터 위생적으로 관리되고, 병에 충전되어 유통이 되기 때문에 유기물에 의한 오염정도가 낮은 것으로 사료된다.

Table 11. The contents of TOC in natural mineral water

| Sample | TOC(mg/L, NPOC) | Remark   |
|--------|-----------------|----------|
| S-1    | 0.315           | Foreign  |
| S-2    | 0.178           | "        |
| S-3    | 0.372           | "        |
| S-4    | 0.152           | "        |
| S-5    | 0.470           | "        |
| S-6    | 0.282           | "        |
| S-7    | 0.267           | "        |
| S-8    | 0.241           | "        |
| S-9    | 0.257           | "        |
| S-10   | 0.324           | "        |
| S-11   | 0.197           | Domestic |
| S-12   | 0.267           | "        |
| S-13   | 0.221           | "        |

#### (5) 제주도 하천 및 용천수의 이화학적 분석 결과

2002년 12월 26일 채수한 시료를 분석한 결과 BOD 및 suspended solids (SS)는 각각 0.3~0.6mg/L, 0.2~0.5mg/L로 수질환경기준(하천) I 등급(BOD: 1mg/L이하, SS: 25mg/L이하)을 유지하고 있었으며, 또한 pH도 7.5~7.7로 수질환경기준(하천) I 등급(pH: 6.5~8.5)으로 양호하였다. COD는 0.4~1.1mg/L로 수질환경기준(호소) I ~ II 등급(COD: 3mg/L)에 해당되었다(Table 12).

상시 흐르고 있는 제주도내 주요 하천을 대상으로 수질오염도를 조사한 결과 BOD는 0.4~1.2mg/L, SS는 0.6~4.6mg/L, pH는 7.2~8.1, COD는 0.8~1.8mg/L이 검출되었다고 보고하였는데(현 등, 2002), 이에 비하면 비슷하거나 약간 낮은 농도로 검출되었다. 부산 낙동강유역의 BOD 및 COD는 각각 7.01mg/L, 5.62mg/L이고, 서낙동강은 각각 10.95mg/L, 11.08mg/L이 검출되었다고 보고하였고(황 등, 1998), 대전시 하천의 경우 pH가 4.7~10.4, BOD는 0.78~8.80mg/L, COD는 0.32~8.26mg/L, SS는 2.0~43.0mg/L로 검출되었다(강 등, 2000). 그리고 오 등(2002)의 보고에 의하면 전주시 하천의 경우 BOD와 COD가 각각 1.7~8.8mg/L, 1.8~26.6mg/L이 검출되었다.

이상의 결과로 보면 제주도 하천수는 타 지역에 비해 아주 양호한 상태가 유지되고 있지만, 생활하수 등의 유입으로 수질환경기준 II급수로 떨어지는 경우가 발생되므로 특별한 주의가 요구된다.

TOC는 수중의 유기탄소를 거의 100% 산화 정량하여 유기물의 양을 직접 탄소의 양으로 나타내는 것이고, BOD와 COD는 유기물을 산화 분해시키는데 요구된 산소의 양을 나타내는 것이다. 더구나 각종 유기물의 산소요구량과 유기탄소량은 그 비가 일정하지 않기 때문에 TOC값으로부터 BOD, COD값을 바로 구하는 것은 무리가 있으나, 김 등(1982)이 보고한 바에 의하면 BOD와 COD 및 TOC의 상호간에 상관관계가 있고, TOC값으로부터 BOD, COD값을 신뢰성 있게 추정할 수 있다고 하였다.

Table 12. Water conditions in each stream

(unit: mg/L)

| Item                                | JB                 | CJiY               | CJiY(H) | CJeY               | MSC                | ODC   | SJC   | SJSM               |
|-------------------------------------|--------------------|--------------------|---------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------------|
| pH                                  | 7.6                | 7.5                | 7.6     | 7.6                | 7.5                | 7.7   | 7.5   | 7.5                |
| BOD                                 | 0.4                | 0.5                | 0.6     | 0.3                | 0.5                | 0.4   | 0.6   | 0.6                |
| COD                                 | 0.4                | 0.6                | 0.5     | 0.4                | 0.9                | 0.5   | 1.1   | 0.9                |
| SS                                  | 0.4                | 0.3                | 0.4     | 0.2                | 0.4                | 0.4   | 0.5   | 0.5                |
| T-N                                 | 5.61               | 9.38               | 7.18    | 8.27               | 16.49              | 8.55  | 8.87  | 9.40               |
| T-P                                 | 0.14               | 0.09               | 0.09    | 0.07               | 0.25               | 0.09  | 0.13  | 0.14               |
| Fecal <i>E. coli</i><br>(MPN/100mℓ) | 49×10 <sup>2</sup> | 24×10 <sup>2</sup> | 49×10   | 13×10 <sup>3</sup> | 24×10 <sup>3</sup> | 79×10 | 49×10 | 24×10 <sup>2</sup> |
| Cd                                  | ND*                | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| Pb                                  | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| Cr <sup>6+</sup>                    | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| Cu                                  | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| Zn                                  | 0.07               | 0.09               | 0.11    | 0.09               | 0.01               | 0.10  | 0.05  | 0.05               |
| Hg                                  | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| As                                  | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| CN                                  | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| Phenol                              | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| Organic<br>phosphate                | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| Anionic<br>surfactant(ABS)          | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |
| N-H                                 | ND                 | ND                 | ND      | ND                 | ND                 | ND    | ND    | ND                 |

\*ND : not detected

(Sampling date : 2002. 12. 26)

(JB: Jeongbang waterfall, CJiY: Cheonjiyeon waterfall, CJiY(H): Cheonjiyeon waterfall upper(Hogeun-ri), CJeY: Cheonjeyeon waterfall, MSC: Musoocheon (Gwangryeong), ODC: Oedocheon, SJC: Sanjicheon, SJSM: Sanjisaemmul).

2002년 12월 26일 채수한 제주도 하천 및 용천수에서 TOC는 0.355~1.598 mg/L이고, BOD와 COD는 각각 0.3~0.6mg/L, 0.4~1.1mg/L이었다.

BOD/TOC의 비를 보면 1개 하천에서만 0.19가 나왔고, 나머지 하천에서 0.58~1.13으로 평균치가 0.74였으며, COD/TOC의 비는 1개 하천에서는 0.25를 나타냈고, 나머지 하천에서는 0.58~1.49로써 평균치가 0.98로 양호한 상관관계를 나타내었고, 특히 COD의 경우는 COD/TOC 비가 0.98로서 TOC 값을 그대로 COD값으로 사용해도 될 정도로 근사하였다(Table 13).

Table 13. Ratios among BOD, COD and TOC shown in each stream

| Ratio   | Range     | Average | Standard deviation | CV(%) <sup>1</sup> |
|---------|-----------|---------|--------------------|--------------------|
| BOD/TOC | 0.19~1.13 | 0.74    | 0.283              | 37.9               |
| COD/TOC | 0.25~1.49 | 0.98    | 0.395              | 40.1               |

<sup>1</sup> Coefficients of variation(%) =  $\frac{S}{\bar{X}} \times 100$ , where S is standard deviation and  $\bar{X}$  is mean.

#### 4. 내분비계장애물질과 TOC 상관성 검토

내분비계장애물질 중 프탈레이트류의 주 오염원은 플라스틱제조 공장에서 배출되는 폐수인 것으로 알려져 있으나, 플라스틱제품과 폐기물 등에서 용출되는 양도 무시할 수 없을 것으로 보여진다(홍 등, 2002). 플라스틱제품은 주로 가정에서 많이 사용되고 있어서 세척과정 중 용출가능성이 있고, 또한 가정에서 배출되는 하수에는 유기오염물질이 다량으로 수환경으로 배출되는 것으로 알려져 있다. 특히, 쓰레기매립장에는 플라스틱 등 여러 쓰레기가 동시에 매립되는 특성상, 여기에서 발생하는 침출수에는 상당량의 프탈레이트류가 잔존할 것으로 사료되어 쓰레기매립장의 침출수와 하수종말처리장의 유입수, 방류수의 프탈레이트류와 TOC함량을 측정하고 이들

의 상관성을 검토하고자 하였다(Table 7, 10).

하수처리장의 유입수, 방류수 및 쓰레기 매립장의 침출수와 프탈레이트류인 DEP, DBP, DEHP와 TOC의 상관성을 검토한 결과 Fig. 10~Fig. 12와 같이 높은 상관성이 있는 것으로 나타났다.

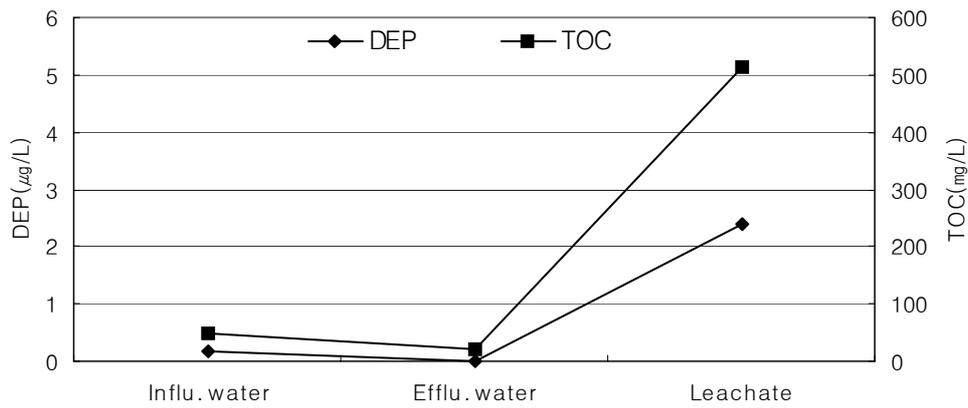


Fig. 10. Relation between TOC and concentration of diethyl phthalates(DEP).

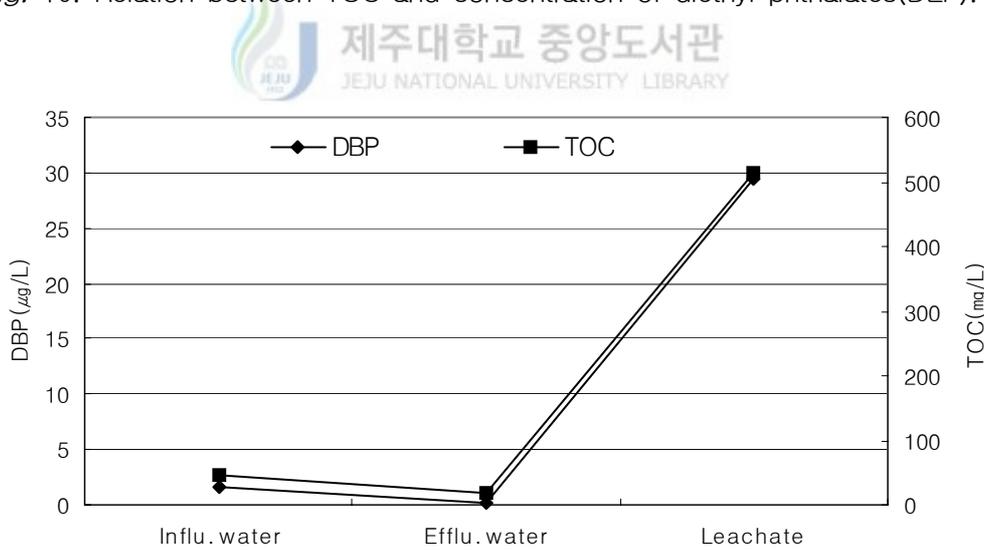


Fig. 11. Relation between TOC and concentration of di-n-butyl phthalates(DBP).

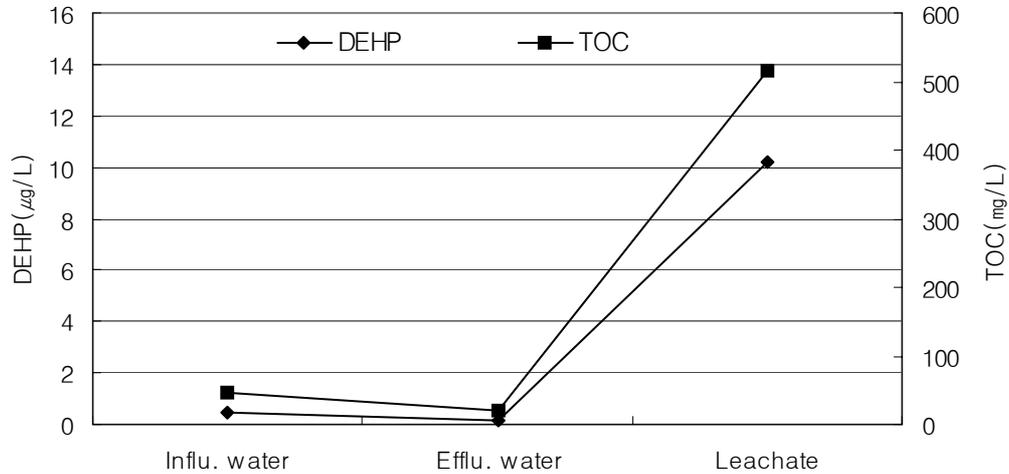


Fig. 12. Relation between TOC and concentration of di-2-ethylhexyl phthalates(DEHP).

즉 DEP의 경우, 하수처리장의 유입수, 방류수 및 쓰레기 매립장 침출수에서 각각  $0.19\mu\text{g/L}$ , 불검출 및  $2.40\mu\text{g/L}$ 이 검출되었고, DBP는 각각  $1.56\mu\text{g/L}$ ,  $0.13\mu\text{g/L}$  및  $29.44\mu\text{g/L}$ 이 검출되었으며, DEHP는 각각  $0.48\mu\text{g/L}$ ,  $0.35\mu\text{g/L}$  및  $10.23\mu\text{g/L}$ 이 검출되었다. 그리고 TOC는 각각  $47.17\text{mg/L}$ ,  $19.79\text{mg/L}$  및  $514.8\text{mg/L}$ 이 검출되어 TOC함량의 변화에 따라 프탈레이트의 함량도 비슷한 추세로 변화가 나타났다.

이상의 결과를 보아, 유기오염물질이 다량 발생지역의 경우 프탈레이트 등 내분비계장애물질 또한 많이 검출 가능성이 있는 것으로 추정되나 여러 환경분야에서 이와 관련된 더 많은 연구 조사가 필요하다고 사료된다.

## V. 요약

2002년 10월부터 2003년 6월까지 월1회씩 제주도 하천 및 용천수 8군데에서 채수한 시료와 제주시 하수처리장의 하수, 서귀포시 쓰레기 매립장의 침출수 및 국내외에서 시판되고 있는 먹는샘물에 대하여 내분비계장애물질인 프탈레이트류 12종과 총유기탄소(TOC)를 분석하였다.

1. 제주도 하천 및 용천수에서 DBP, DPrP 및 DEHP 등 3종의 프탈레이트가 검출이 되었으며, 검출함량은 각각 불검출 $\sim$ 0.30 $\mu$ g/L(검출율: 16.7%), 불검출 $\sim$ 0.17 $\mu$ g/L 및 불검출 $\sim$ 0.34 $\mu$ g/L이었다. 2003년 5월 27일에 채수한 시료에서 특히 DBP와 DEHP 등이 높게 검출되었으나, 다른 시기에는 검출이 되지 않거나 낮게 검출되어 제주의 청정성이 확인되었다.

하수처리장의 유입수, 방류수 및 매립장의 침출수의 프탈레이트의 분석결과, 하수처리장 유입수에서는 DEP, DPrP, DBP 및 DEHP가 각각 0.19 $\mu$ g/L, 0.46 $\mu$ g/L, 1.56 $\mu$ g/L 및 0.48 $\mu$ g/L이 검출되었고, 방류수에서는 DBP와 DEHP가 0.21 $\mu$ g/L과 0.35 $\mu$ g/L이 검출되었다. 매립장 침출수에서는 DEP, DPrP, DBP, DPP 및 DEHP가 각각 2.40 $\mu$ g/L, 4.41 $\mu$ g/L, 29.44 $\mu$ g/L, 13.4 $\mu$ g/L 및 10.23 $\mu$ g/L이 검출되었다. 시판중인 먹는샘물중에서는 DBP, DPrP 및 DEHP가 각각 불검출 $\sim$ 0.5 $\mu$ g/L, 불검출 $\sim$ 0.75 $\mu$ g/L 및 불검출 $\sim$ 1.06 $\mu$ g/L이 검출되었다.

2. 제주도 하천수의 TOC 분석 결과, 0.126mg/L $\sim$ 4.128mg/L이 검출되었다. 2002년 11월 27일에 채수한 시료에서 다른 시기(평균 0.603 $\sim$ 1.088mg/L)보다 높은 2.565mg/L의 TOC가 검출되었고, 장소별로는 무수천(광령)에서 TOC함량이 가장 높았다.

하수처리장의 유입수와 방류수의 TOC 함량은 47.17mg/L과 19.79mg/L이었고, 쓰레기매립장 침출수의 TOC함량은 514.8mg/L이었다. 국내외 먹는샘물에 대한 TOC분석결과 0.152 $\sim$ 0.47mg/L이 검출되어 제품 별로 큰 차이가 없

었고, 제주도 하천 및 용천수의 이화학적 성분 분석결과 BOD 0.3~0.6mg/L, COD 0.4~1.1mg/L이고, 같은 시기(2002. 12. 26)에 분석한 TOC값이 0.3~1.6mg/L로 비슷한 수치가 나타났으며, BOD/TOC의 비는 0.74이고, COD/TOC의 비는 0.98로서 높은 상관관계를 나타내었다.

3. 하수처리장의 유입수, 방류수 및 쓰레기매립장의 침출수에 대한 프탈레이트와 TOC함량을 분석하고 프탈레이트와 TOC와의 상관성을 검토한 결과, 높은 상관성을 나타내어 유기오염물질이 많은 지역인 경우 프탈레이트도 높게 검출가능성이 있는 것으로 추정된다.



## VI. 참고문헌

- Andrew, G. and C. Ed, 2001. On-line TOC measurement a popular alternative to BOD/COD measurements, total organic carbon(TOC) can be monitored in several ways. *Process engineering*, 82(2), 23~28.
- Arnold, S., C. Paul, B. Kathy and R.O. James, 1997. Levels of Dioxins, Dibenzofurans, PCB and DDE congeners in Pooled Food Samples Collected in 1995 at Supermarkets Across the United States. *Chemosphere*, 34, 1437~1447.
- Ashby, J., E. Houthoff, S.J. Kennedy, J. Stevens, R. Bars, F.W. Jekat, P. Campbell, J. Van Miller, F.M. Carpanini and G.L.P. Randall, 1997. The Challenge posed by endocrine-disrupting Chemical. *Environmental health perspectives*, 105(2), 164~169.
- Auger, J., J.M. Kunstmann, F. Czyglik and P. Jouannet, 1995. Decline in semen quality among fertile men in Paris during the past 20 years. *New England Journal of Medicine*, 332, 281~285.
- Aurela, B., H. Kulmala and L. Söderhjelm, 1999. Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar. *Food Additives and Contaminant*, 16(12), 571~577.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry(ATSDR), 2001. Public Health Statement for di-*n*-butyl Phthalate. pp.7.
- 박만기, 한대석, 임병연, 1978. FID를 이용한 수중의 TOC 분석법. 약학회지, 33(3), 157~162.
- 박석순, 박재우, 정미훈, 이지미, 조경숙, 이승목, 1998. 매립지 침출수가 수 환경에 미치는 영향에 관한 연구-난지도 매립지 사례를 중심으로-. 환경영향평가, 8(2), 9~20.

- Balafas, D., K.J. Shaw and F.B. Whitfield, 1999. Phthalates and adipate esters in Australian packing materials. *Food Chemistry* 65, 279~287.
- Blount, B.C., K.E. Milgram, M.J. Silva, N.A. Malek, J.A. Reidy, L.L. Needham and J.W. Brock, 2000. Quantitative detection of eight phthalate metabolites in human urine using HPLC-APCI-MS/MS. *Analytical Chemistry*, 72(12), 4127~4134.
- Carlsen, E., A. Giwercman, N. Keiding and N.E. Skakkebaek, 1992. Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. *British Medical Journal*, 305, 609~613.
- Carson, R., 1962. Silent of spring. Penguin Books, pp.250.
- Colborn, T., D. Dumanoski and J.P. Myers, 1996. Our stolen future. A Dutton Book, New York, pp.306.
- Corley, J.H., T.E. Needham, E.E. Sumner and R. Mikeal, 1977. Effect of various factors on the amount of plasticizer in intravenous solutions packaged in flexible bags. *American Journal of Hospital Pharmacy*, 34, 259~264.
- Davis, B.J., R.R. Maronpot and J.J. Heindel, 1994. Di-(2-ethylhexyl) phthalate suppresses estradiol and ovulation in cycling rats. *Toxicology and applied pharmacology*, 128, 216~223.
- Emara, H.I., 1998. Total organic carbon content in the waters of the arabian gulf. *Environment International*, 24(1), 97~103.
- European Commission, 1996. European Workshop on the Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife, 2-4 December 1996, Weybridge, UK, Report of Proceedings, Report EUR 17549, pp.125.
- EU Scientific Committee on Food(SCF), 2000. Opinion of the Scientific Committee on Food on a survey on dietary intake of the food contact material di-2-(ethylhexyl) adipate(DEHA).

- EU Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE), 1998. Phthalate migration from soft PVC toys and child-care articles. Opinion expressed at the CSTEE third plenary meeting Brussels, 24 April 1998, 21~24.
- Faouzi M.A., T. Dine, B. Gressier, K. Kambia, M. Luyckx, D. Pagniez, C. Brunet, M. Cazin, A. Belabed and J.C. Cazin, 1999. Exposure of hemodialysis patients to di-2-ethylhexy phthalate. *International Journal of Pharmaceutics*, 180, 113~121.
- Foster, P.M., M.W. Cook, L.V. Thomas, D.G. Walters and S.D. Gangolli, 1983. Differences in urinary metabolic profile from di-*n*-butyl phthalate-treated rats and hamsters. A possible explanation for species differences in susceptibility to testicular atrophy. *American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 11(1), 59~61.
- Gray, T.J.B., and J.A. Eeamand, 1984. Effect of some phthalate esters and other testicular toxins on primary cultures of testicular cells. *Food and Chemical Toxicology*, 22, 123~131.
- Gray, T.J.B., and S.D. Gangolli, 1986. Aspects of the testicular toxicity of phthalate esters. *Environmental health perspectives* 65, 229~235.
- Greenpeace, 1999. Phthalates in Vinyl Medical Products. Publications, Media center, Greenpeace USA.
- 한국소비자보호원, 2002. 먹는샘물의 안전성 실태. 소비자안전 2001-23호, pp.20.
- 한국해양연구소, 1996. 유류 및 유독물질 오염이 수산자원에 미치는 영향에 관한 연구(I·II). 한국해양연구소보고서, pp316.
- 환경부, 2000. 화학물질, 내분비계장애물질이란?, 내분비계장애물질 규제 및 사용현황(<http://www.me.go.kr>).
- 환경부, 2000. 화학물질, 내분비계장애물질이란?, 내분비계장애물질에 대한 세계 각국의 대응(<http://www.me.go.kr>).

- 환경부, 2001. 먹는샘물 내분비계 장애물질 관리방안. 먹는물관리위원회 회의 자료('01.11.7).
- 환경부, 2002. 2001년 내분비계장애물질 환경잔류실태조사 결과('01.3~'02. 6). pp.66.
- 환경부, 2002. 환경관리분야, 물, 수질오염모니터링, 수질자동측정망(<http://www.me.go.kr>).
- 황선출, 이봉헌, 박원우, 이성욱, 이부용, 박홍재, 1998. 부산지역 3개 하천의 수질특성비교. 한국환경과학회지, 7(2), 165~169.
- 황성희, 2001. 랫드에서 임신기 및 수유기에 Bisphenol A와 Benzyl butyl phthalate의 단독 및 혼합투여가 estrogenicity 및 생식독성에 미치는 영향에 관한 연구. 서울대학교 대학원 박사학위논문.
- 현익현, 조인숙, 송상택, 오상실, 양경하, 김수미, 2002. 유수하천의 수질조사. 제주도보건환경연구원보, 13, 156~157.
- 홍성희, 한개희, 이찬형, 이순화, 2002. 낙동강 중류수계의 Phthalate Esters 분포. 한국물환경학회지, 18(5), 527~534.
- International Agency for Research on Cancer(IARC), 1979. Sex Hormones. IARC Monographs Programme on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Diethylstilboestrol and Diethylstilboestrol Dipropionate 21, p.173.
- International conference harmonisation(ICH) Harmonised Tripartite Guideline, 1996. Validation of Analytical Procedures-Methodology. Recommended for Adoption at Step 4 of the ICH Process on 6 November 1996 by the ICH Steering Committee. pp.8.
- Iseki, N., S. Masunaga, S. Hayama and J. Nakanishi, 2001. Concentration of PCDDs, PCDFs and Dioxin-Like PCBs; Their Biomagnification Factor in Common Cormorants (*Phalacrocorax carbo*), from Japan. *Organohalogen Compounds*, 51, 332~335.
- 전은영, 2002. 남대천 수계의 내분비계장애물질 분석. 상지대학교 대학원 석사학위논문.

- 정지윤, 1999. 내분비계 교란물질인 DEHP, DBP의 생체내 영향과 내분비계 교란물질 검색법 정립에 대한 연구. 서울대학교 대학원 석사학위논문.
- Jaeger, R.J. and R.J. Rubin, 1972. Migration of a phthalate ester plasticizer from polyvinyl chloride blood bags into stored human blood and its localization in human tissue. *The New England of Medicine*, 287, 1114~1118.
- Japan Environment Agency(JEA), 1998. JEA Strategic Programs on Environmental Endocrine Disruptors '98(SPEED '98) Report. May 1998.
- 주창한, 김진한, 송수성, 1998. 수도권매립지 침출수의 유기화합물 동정. 한국환경분석학회지, 1(2), 141~148.
- 강창민, 이상명, 엄준식, 이정희, 이호원, 홍춘표, 2000. 대전시 3대 하천의 수질 및 식물플랑크톤상에 관한 연구. 한국환경과학회지, 9(4), 275~284.
- Katase Takao and Kim Yunsoku, 1999. Determination of adipic acid esters potentially migrated from plastic films for foods-wrapping by chromatography/gas chromatography combined with mass spectrometry. *Bunseki Kagaku*, 48(6), 649~655.
- Kavlock R.J., G.P. Daston, C. DeRosa, P. Fenner-Crisp, L.E. Gray, S. Kaattari, G. Lucier, M. Luster, M.J. Mac, C. Maczka, R. Miller, J. Moore, R. Rolland, G. Scott, D.M. Sheehan, T. Sinks and H.A. Tilson, 1996. Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: A report of the US EPA-sponsored workshop. *Environmental health perspectives* 104, Suppl 4: 715~740.
- 국립환경연구원, 1998. 내분비계장애물질이란?(일명 환경호르몬), 국립환경연구원.
- 국립환경연구원, 2000. 국립환경연구원고시 제2000-21호(2000.11.21), 유독물·관찰물질지정.
- 길영천, 2000. Di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)가 흰쥐 생식기관의 형태 및 기능에 미치는 영향. 순천향대학교 석사학위논문.

- 김상수, 이필용, 2001. 내분비계장애물질의 관리대책-해양생태계중심으로-. 농업생명과학, 8(1), 13~21.
- 김성재, 박청길, 1982. 식품공장 폐수의 BOD, COD, TOD 및 TOC 값들 간의 상관관계에 관한 연구. 한국환경공학회지, 4(1), 8~22.
- 김세종, 염원상, 서혜림, 이의철, 백영호, 1998. 환경호르몬에 관한 연구동향과 안전대책 방안. 부산대학교 체육과학연구소 논문집, 14, 267~281.
- 김태량, 유인실, 서영호, 이정미, 김옥희, 한상운, 2000. 시판 먹는샘물과 용기 중 프탈레이트와 아디페이트 함량조사. 서울특별시 보건환경연구논문집, 36, 112~124.
- Kim, P.G. 2000. Effects on Female Rat(P1) and Second Generation(F1) Treated with Butyl Benzyl Phthalate during Lactational Period. *Bull. Nat. Sci.*, Yong-In Univ., 5(1), DEC., 71~83.
- Kortelainen, P., 1992. Charge density of total organic carbon in Finnish Lakes. *Environmental Pollution*, 77(2-3), 107~114.
- Lee, K.H., I.S. Kwak, D.Y. Jeong, D.H. Jeon, J.C. Choi, H.I. Kim, B.H. Choi, C.H. Lee, E.J. Koo and C.W. Lee, 2001. A study of phthalate and adipate esters in food packaging and packaged foods. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 33, 479~485.
- Lee, K.T., Y.S. Gyoung and T.K. Park, 1990. Studies on the analysis of DOA in PVC wrap film and its migration into foodstuffs. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 22, 145~149.
- Li, L.H., J.W.F. Jester, A.L. Laslett, J.M. Orth, 2000. A single Dose of di-(2-ethylhexyl) Phthalate in Neonatal Rats Alters Gonocytes, Reduces Setoli Cell Proliferation and Decreases Cylin D2 Expression. *Toxicology and Applied Phatmacology*, 166(3), 222~229.

- Luks-Betlej, K., P. Popp, B. Janoszka and H. Paschke, 2001. Solid-phase microextraction of phthalate from water. *Journal of chromatography*, 938(1), 93~101.
- Lyon, 1982. some industrial chemical and dyestuffs, IARC Monograph on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans. *International Agency for Research on Cancer*, 269~294.
- 이병인, 1995. 도시폐기물 매립지 침출수의 적정처리에 관한 연구-난지도 폐기물 매립지 침출수를 대상으로-. *한국환경과학회지*, 4(3), 269~276.
- 이영호, 경영수, 이근택, 2002. 염화비닐 랩 필름으로 포장된 다양한 식품 및 요리의 노출조건에 따른 di-(2-ethylhexyl) adipate의 이행량 분석. *한국식품과학회지*, 34(6), 969~976.
- MacCraith, B., K.T.V. Grattan, D. Connolly, R. Briggs, W.J.O. Boyle and M. Avis, 1994. Cross comparison of techniques for the monitoring of total organic carbon(TOC) in water sources and supplies. *Water science and technology*, 28(11-12), 457~463.
- Marselos, M. and L. Tomatis, 1992. Diethylstilbestrol I Pharmacology, toxicology and carcinogenicity in humans. *European Journal of Cancer* 28A, 1182~1189.
- Marselos, M. and L. Tomatis, 1992. Diethylstilbestrol II Pharmacology, toxicology and carcinogenicity in experimental animals. *European Journal of Cancer* 29A, 149~155.
- McKee R.H., 2000. The Role of Inhibition of Gap Junctional Intercellular Communication in Rodent Liver Tumor Induction by Phthalates: Review of Data on Selected Phthalates and the Potential Relevance to Man. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 32(1), 51~55.
- Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (MAFF), 1996. Phthalates in food. Food surveillance information sheet No. 82, London.

- Mohlman, F.W. and G.P. Edward, 1931. Determination of Carbon in Sewage and Industrial waster. *Analytical Edition*, 3, 119~123.
- National Toxicology Program(NTP), 1982. Carcinogenesis bioassay of di-(2-ethylhexyl) adipate(CAS No. 103-23-1) in F344 Rats and B6C3F1 Mice (Feed Study). Technical Report Series No.212, USA.
- 日本官公廳公害専門資料, 1999. 1998年度 水環境における内分泌攪亂化學物質に関する實態調査結果. 34(4), 167~185.
- 오창환, 이지선, 김강주, 황갑수, 2002. 전주시 하천의 BOD, COD, 총질소, 총인에 대한 수질현황 및 오염원. *자원환경지질*, 35(1), 43~54.
- Page, B.D. and G.M. Lacroix, 1992. Studies into the transfer and migration of phthalate esters from aluminium foil-paper laminates to butter and margarine. *Food additives and Contaminants*, 12, 129~151.
- Petersen, J.H. and T. Breindahl, 1998. Specific migration of di-(2-ethylhexyl) adipate(DEHA) from plasticized PVC film: results from an enforcement campaign. *Food additives and contaminants*, 15(5), 600~608.
- Petersen J.H. and T. Breindahl, 2000. Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae. *Food Additives and Contaminants*, 17(2), 133~141.
- Petersen, J.H., Z.T. Naamansen and P.A. Nielsen, 1995. PVC cling film in contact with cheese: health aspects related to global migration and specific migration of DEHA. *Food additives and contaminants*, 12(2), 245~253.
- Rao, P.S.C., A.G. Hornsby and R.E. Jessup, 1985. indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil and crop science society proceedings*, 44, 1~8.

- Rastogi, S.C., 1998. Gas Chromatographic Analysis of Phthalate Esters in Plastic Toys. *Chromatographia*, 47(784), 724~726.
- Richmond, R.E., J.H. Carter, H.W. Carter, F.B. Daniel and A.B. Deangelo, 1996. Hepatocyte expression of tumor associated aldehyde dehydrogenase (ALDH-3) and p21 Ras following diethylnitrosamine(DEN) initiation and chronic exposure to di(2-ethylhexyl) phthalate(DHEP). *Carcinogenesis*, 17(9), 1647~1655.
- Ritsema, R., W.P. Cofino, P.C.M. Frintrop and U.A.T. Brinkman, 1989. Trace-level analysis of phthalate esters in surface waters and suspended particulate matter by means of capillary gas chromatography with electron-capture and mass-selective detection. *Chemosphere*, 18, 2161~2175.
- Sandberg, E. and R. Vaz, 1984. Migration studies on plastic films used for cheese packaging in Sweden, 93~97. *Proceeding of International Conference on Food Packaging*, Vienna, Austria.
- 서울대학교, 1996. TBT 오염실태 조사 및 대책수립 연구. 해양수산부보고서, pp.121.
- Sharman, M., W.A. Read, L. Castle and J. Gilbert, 1994. Level of di-(2-ethylhexyl) phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food additives and contaminants*, 11, 375~385.
- Sheftel, V.O., 2000. Indirect food additives and polymer: Migration and toxicology. *Lewis Publishers*, Boca Raton, 173~177.
- Soto, A.M., C. Sonnenschein, K.L. Chung, M.F. Fernandez, N. Olea and F.O. Serrano, 1995. The E-screen assay as a tool to identify estrogens: an update on estrogenic environmental pollutants. *Environmental health perspectives* 130(7), 113~122.

- Srivastava S.P., S. Srivastava, D.K. Saxena, S.V. Chandra and P.K. Seth, 1990. Testicular effects of di-n-butyl phthalate (DBP): biochemical and histopathological alterations. *Archives of toxicology*, 64(2), 148~152.
- Steiner, I., L. Scharf, F. Fiala and J. Washuttl, 1998. Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva simulant. *Food Additives and contaminants*, 15(7), 812~817.
- 식품의약품안전청, 2000. 식품공전 제2000-18호, 제6. 기구 및 용기·포장의 기준·규격.
- Tsumura Y., S. Ishimitsu, A. Kaihara, K. Yoshii, Y. Nakamura and Y. Tonogai, 2001. Di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of food. *Food additives and contaminants*, 18(6), 569~579.
- Tsumura, Y., S. Ishimitsu, Y. Nakamura, K. Yoshii, A. Kaihara and Y. Tonogai, 2000. Contents of eleven phthalates and di-(2-ethylhexyl) adipate in retail packed lunches after prohibition of DEHP-containing PVC gloves for cooking purposes. *食品衛生學雜誌*, 42(2), 128~132.
- Tsumura Y., S. Ishimitsu, I. Saito, H. Sakai, Y. Kobayshi and Y. Tonogai, 2001. Eleven phthalate ester and di(2-ethylhexy) adipate in one-week duplicate diet samples obtained from hospitals and their estimated daily intake. *Food Additives and contaminants*, 18(5), 449~460.
- US Environmental Protection Agency(EPA), 1991. Maximum Contaminant Levels(MCLs) for the Regulated Safe Drinking Water Act(SDWA) Compounds. Code of Federal Regulations(CFR) 40, Part 141.
- US EPA, 2002. Technical fact sheet on di-(2-ethylhexyl) adipate. Washington D.C, US Environmental Protection Agency, Office of Water.

- Van Hall, C.E. and V.A. Stenger, 1967. An instrumental method for rapid determination of carbonate and Total carbon in solutions. *Analytical Chemistry* 39(4), 503~507.
- Wams, T.J., 1987. diethylhexyl phthalate as an environmental contaminant (Review). *Science of the total Environment*, 66, 1~16.
- Weber, W.J.Jr. and J.C. Morris, 1964. Determination of carbon in water by High-temperature wet oxidation. *Journal of the Water Pollution Control Federation(JWPCF)*, 36, 573~586.
- World Health Organization(WHO), 1992. Diethylhexyl phthalate (Environmental Health Criteria 131). *International Programme on Chemical Safety*, Geneva.
- 윤미혜, 엄미나, 도영숙, 김재관, 손종성, 김기철, 임준래, 2002. 매니큐어 중 Di-n-butyl Phthalate 사용실태 조사연구. *대한위생학회지*, 17(2), 34~39.

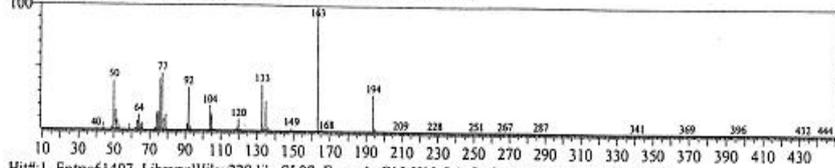


GCMS Library

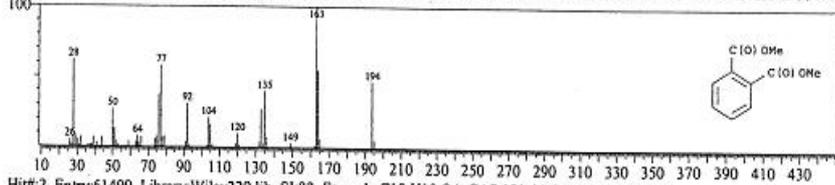
<< Target >>

Line#:1 R.Time:8.042(Scan#:366) MassPeaks:144 BasePeak:163.15(21455496)

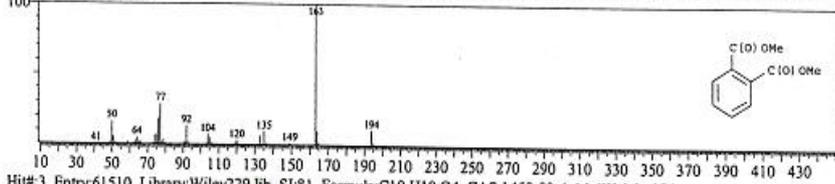
RawMode:Single 8.042(366) BG Mode:Averaged 7.783-8.425(335-412)



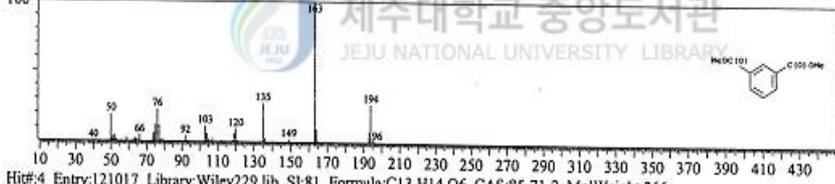
CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester (CAS) METHYL PHTHALATE \$\$ DIMETHYL 0-PHTHALATE \$\$ NT



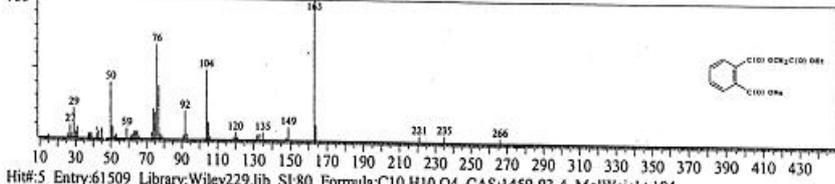
CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester (CAS) METHYL PHTHALATE \$\$ DIMETHYL 0-PHTHALATE \$\$ NT



CompName:1,3-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester (CAS) Dimethyl isophthalate \$\$ Methyl isophthalate \$\$ Dimethyl m-phth



CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, 2-ethoxy-2-oxoethyl methyl ester (CAS) METHYL (ETHOXYCARBONYL)METHYL



CompName:1,3-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester (CAS) Dimethyl isophthalate \$\$ Methyl isophthalate \$\$ Dimethyl m-phth

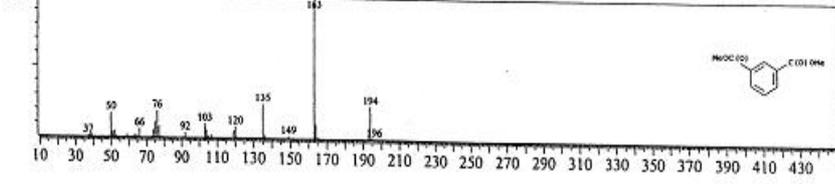


Fig. 13. Significance of mass spectrum for DMP.

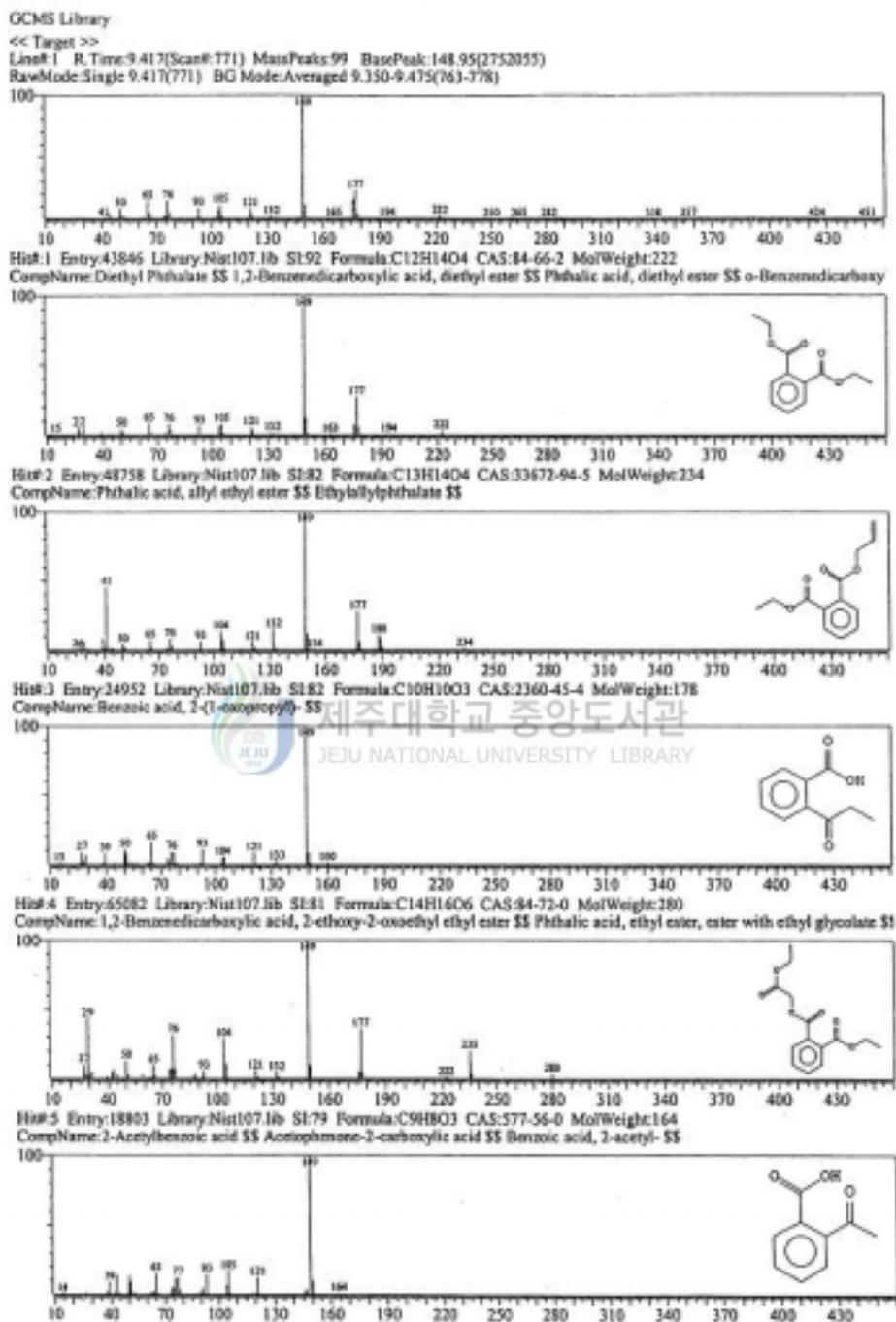


Fig. 14. Significance of mass spectrum for DEP.

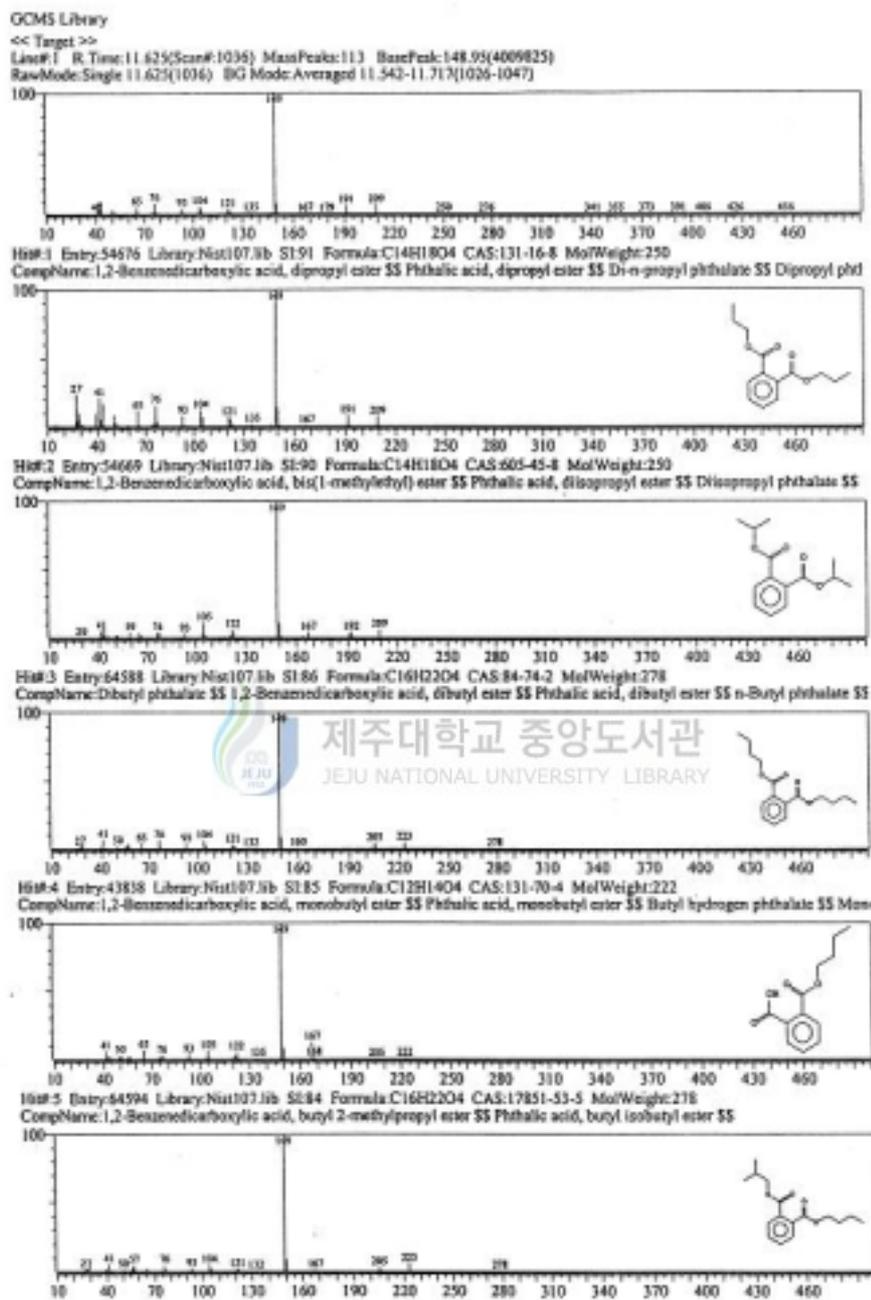


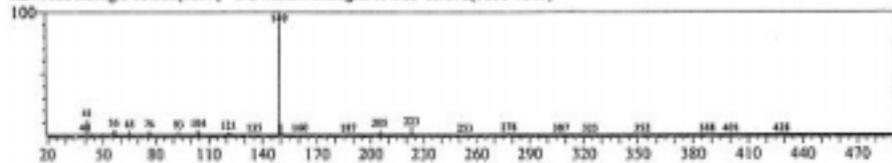
Fig. 15. Significance of mass spectrum for DPRP.

GCMS Library

<< Target >>

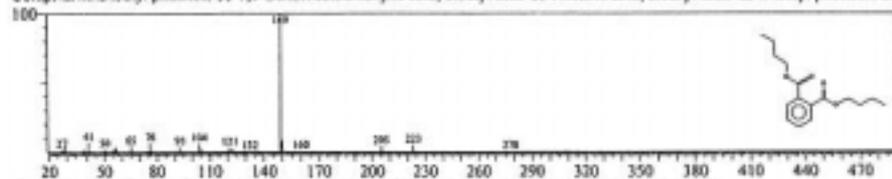
Line#: 1 R Time: 13.800(Scan#: 1297) MassPeak: 113 BasePeak: 148.95(3037751)

RawMode: Single 13.800(1297) BG Mode: Averaged 13.725-13.890(1288-1308)



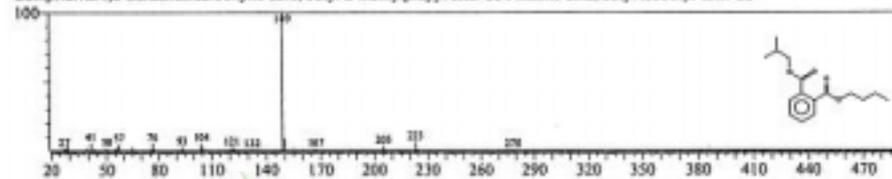
Hit#1 Entry: 64588 Library: Nist107.lib SI: 95 Formula: C16H22O4 CAS: 84-74-2 MolWeight: 278

CompName: Di-butyl phthalate \$\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester \$\$ Phthalic acid, dibutyl ester \$\$ n-Butyl phthalate \$\$



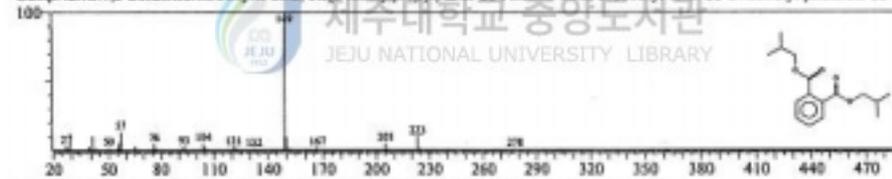
Hit#2 Entry: 64594 Library: Nist107.lib SI: 95 Formula: C16H22O4 CAS: 17851-53-5 MolWeight: 278

CompName: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester \$\$ Phthalic acid, butyl isobutyl ester \$\$



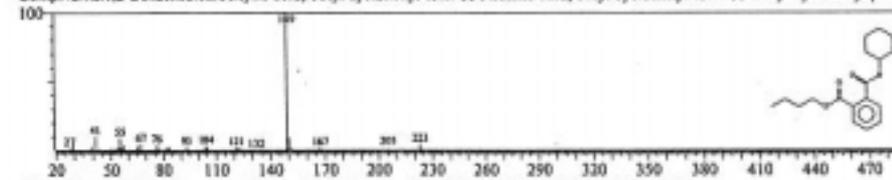
Hit#3 Entry: 64597 Library: Nist107.lib SI: 94 Formula: C16H22O4 CAS: 84-69-5 MolWeight: 278

CompName: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester \$\$ Phthalic acid, diisobutyl ester \$\$ Diisobutyl phthalate \$\$ H



Hit#4 Entry: 72878 Library: Nist107.lib SI: 92 Formula: C18H24O4 CAS: 84-64-0 MolWeight: 304

CompName: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl cyclohexyl ester \$\$ Phthalic acid, butyl cyclohexyl ester \$\$ Butyl cyclohexyl phtha



Hit#5 Entry: 80812 Library: Nist107.lib SI: 92 Formula: C20H30O4 CAS: 85-69-8 MolWeight: 334

CompName: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-ethylhexyl ester \$\$ Phthalic acid, butyl 2-ethylhexyl ester \$\$ Butyl 2-ethylhexyl

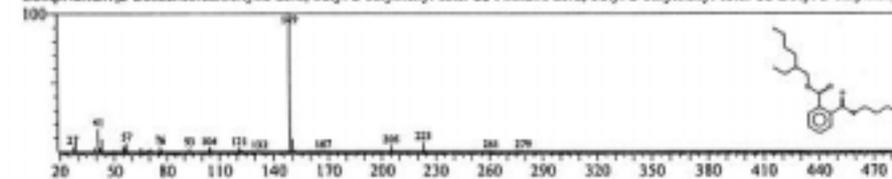


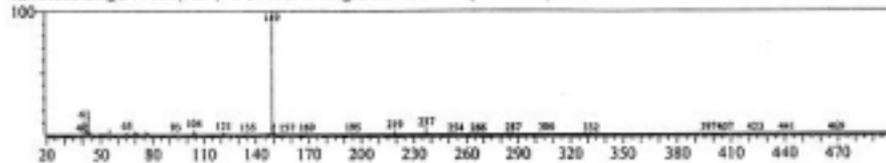
Fig. 16. Significance of mass spectrum for DBP.

GCMS Library

<< Target >>

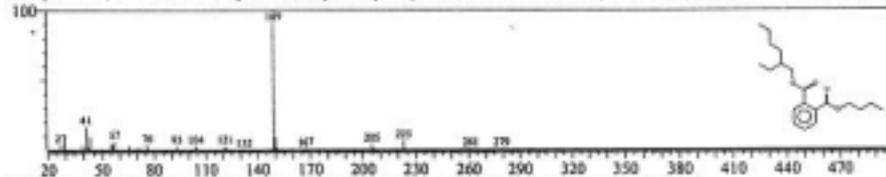
Line# 1 R.Time:16.550(Scan#:1627) MassPeak:108 BasePeak:148.95(1694459)

RawMode:Single 16.550(1627) DG Mode:Averaged 16.400-16.725(1609-1648)



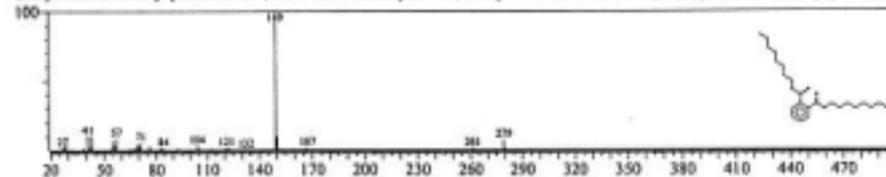
Hit#1 Entry:80812 Library:Nist07.lib S1:86 Formula:C20H30O4 CAS:85-69-8 MolWeight:334

CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-ethylhexyl ester \$S\$ Phthalic acid, butyl 2-ethylhexyl ester \$S\$ Butyl 2-ethylhexyl



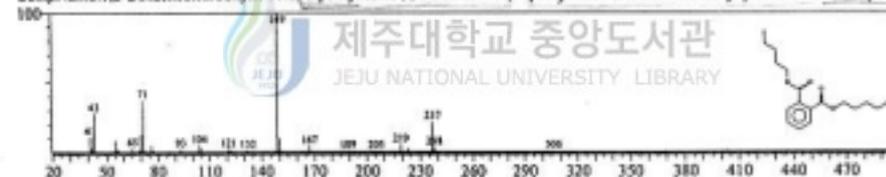
Hit#2 Entry:91601 Library:Nist07.lib S1:85 Formula:C24H38O4 CAS:117-84-0 MolWeight:390

CompName:Di-n-octyl phthalate \$S\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester \$S\$ Phthalic acid, dioctyl ester \$S\$ n-Octyl phthalate



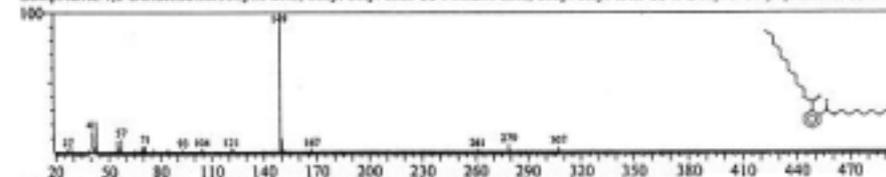
Hit#3 Entry:T3413 Library:Nist07.lib S1:85 Formula:C18H26O4 CAS:131-18-0 MolWeight:306

CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester \$S\$ Phthalic acid, dipentyl ester \$S\$ Amoil \$S\$ Amyl phthalate \$S\$ Di-n-pentyl



Hit#4 Entry:55501 Library:Nist07.lib S1:85 Formula:C26H42O4 CAS:119-7-3 MolWeight:418

CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, decyl octyl ester \$S\$ Phthalic acid, decyl octyl ester \$S\$ n-Decyl n-octyl phthalate \$S\$ n-Octyl



Hit#5 Entry:80801 Library:Nist07.lib S1:84 Formula:C20H30O4 CAS:84-78-6 MolWeight:334

CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester \$S\$ Phthalic acid, butyl octyl ester \$S\$ Butyl octyl phthalate \$S\$ Octyl butyl

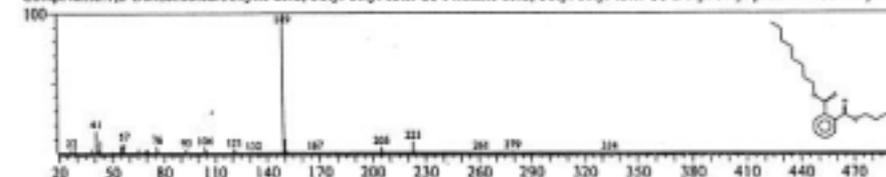


Fig. 17. Significance of mass spectrum for DPP.

GCMS Library

<< Target >>

Line#:1 R.Time:21.083(Scan#:2171) MassPeaks:115 BasePeak:148.95(335510)

RawMode:Single 21.083(2171) BG Mode:Averaged 20.933-21.283(2153-2195)

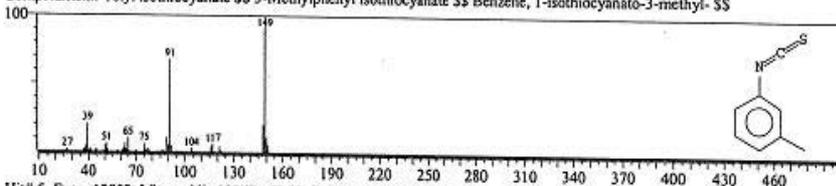
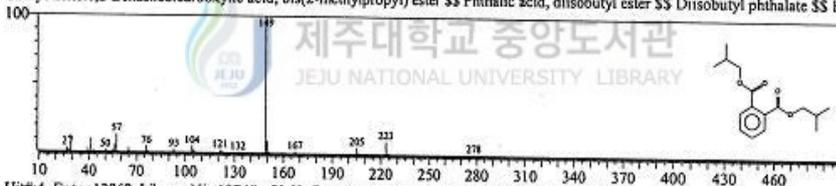
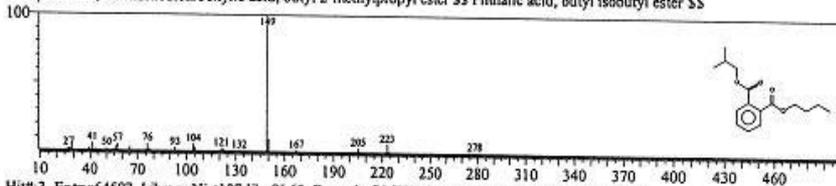
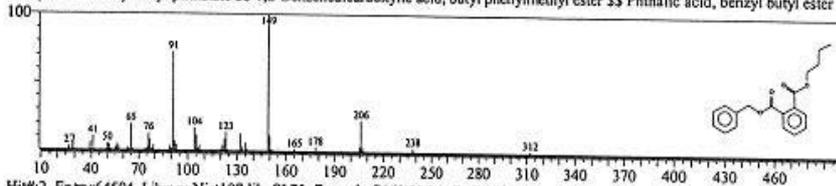
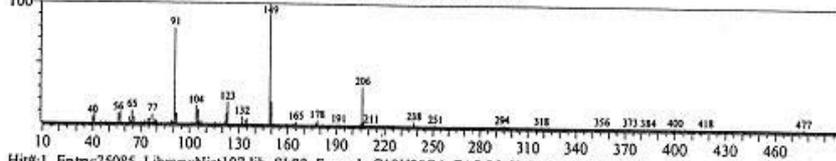


Fig. 18. Significance of mass spectrum for BBP.

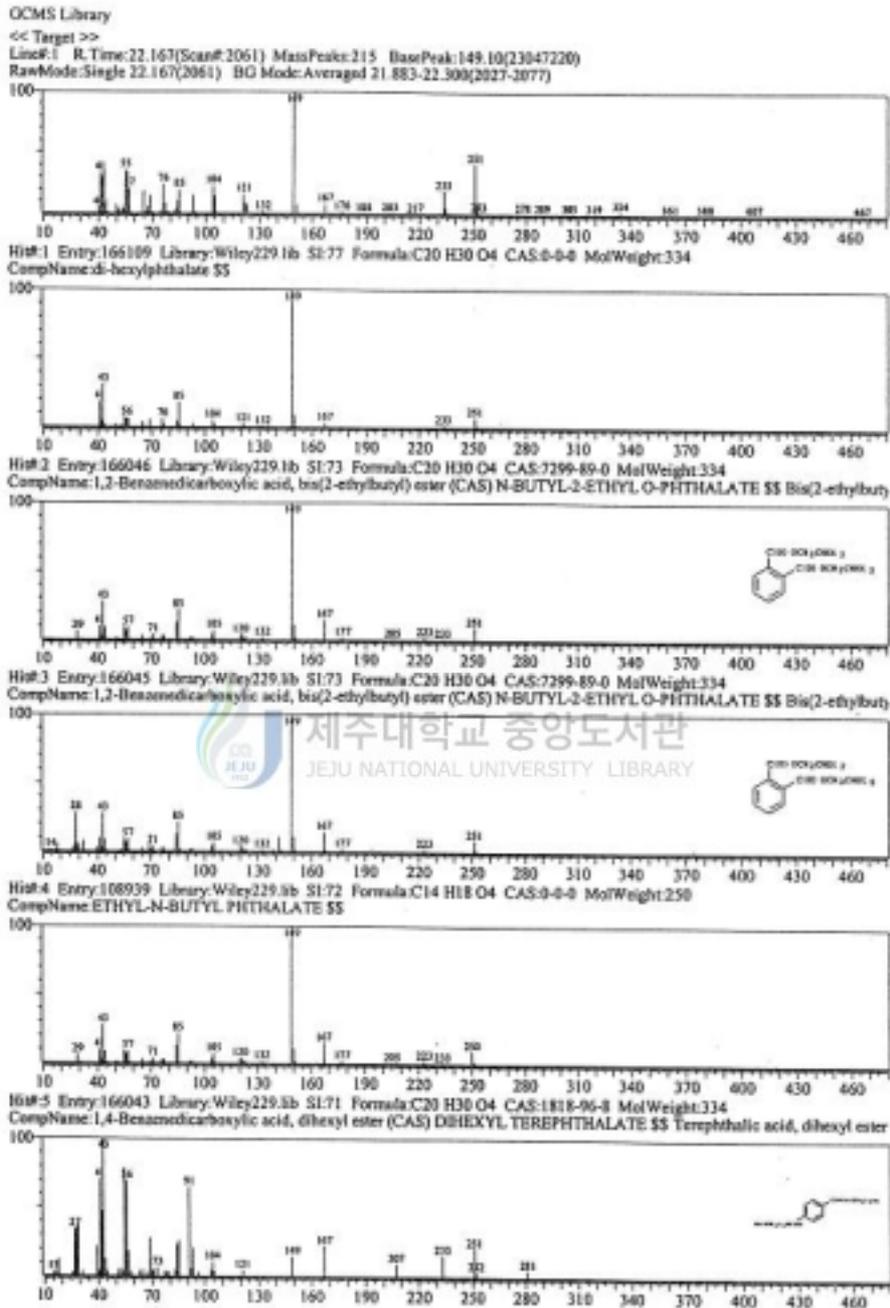


Fig. 19. Significance of mass spectrum for DHP.

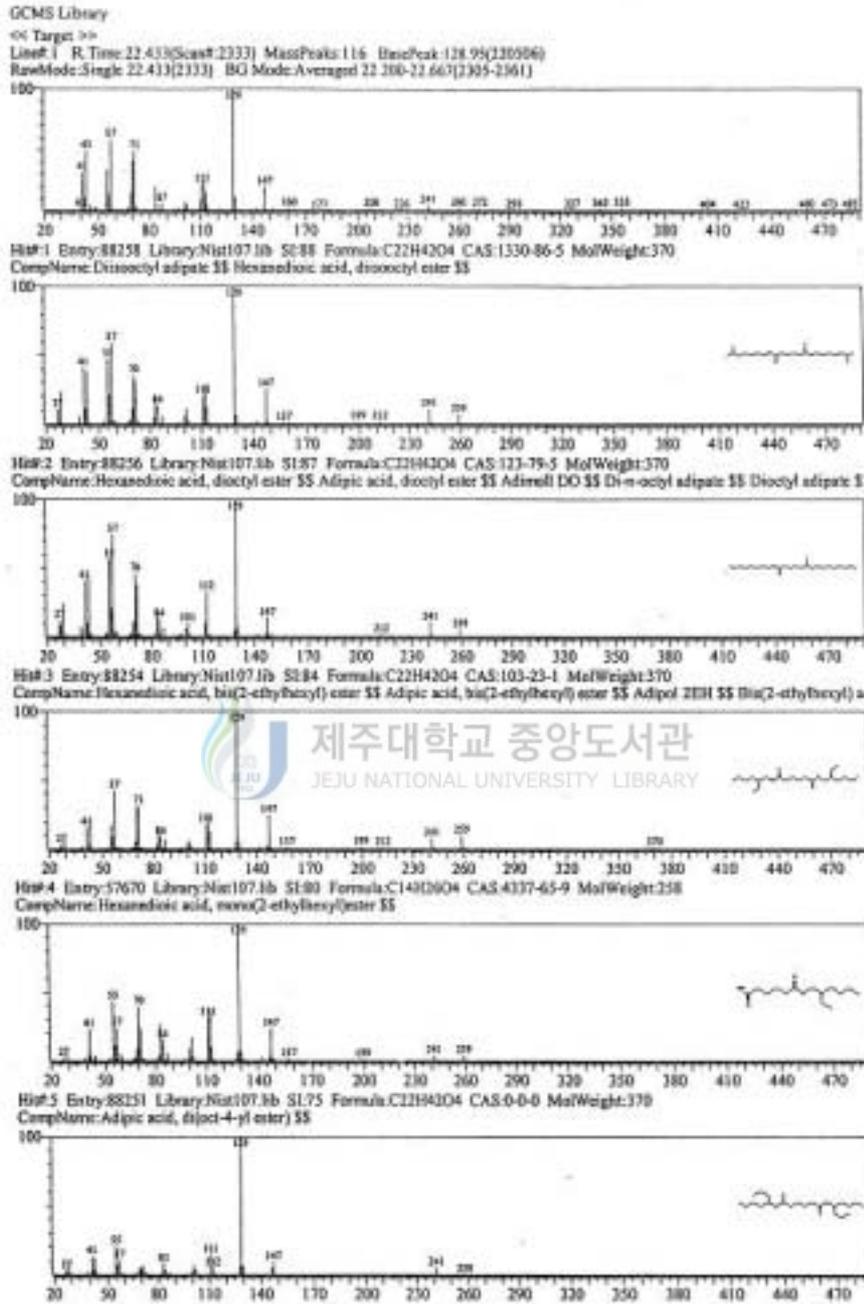


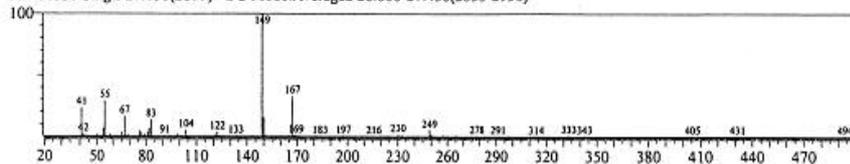
Fig. 20. Significance of mass spectrum for DEHA.

GCMS Library

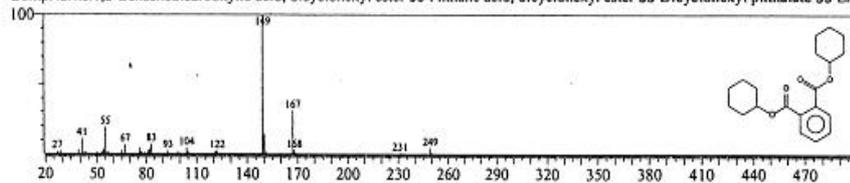
<< Target >>

Line#:1 R. Time:27.150(Scan#:2899) MassPeaks:96 BasePeak:149.00(430364)

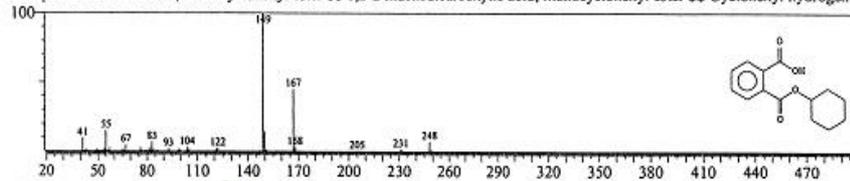
RawMode:Single 27.150(2899) BG Mode:Averaged 26.808-27.458(2858-2936)



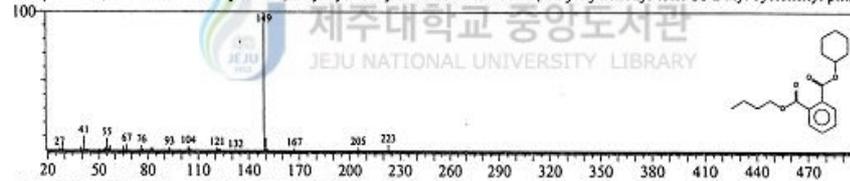
Hit#1 Entry:79740 Library:Nist107.lib SI:89 Formula:C20H26O4 CAS:84-61-7 MolWeight:330  
CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, dicyclohexyl ester SS Phthalic acid, dicyclohexyl ester SS Dicyclohexyl phthalate SS Erg



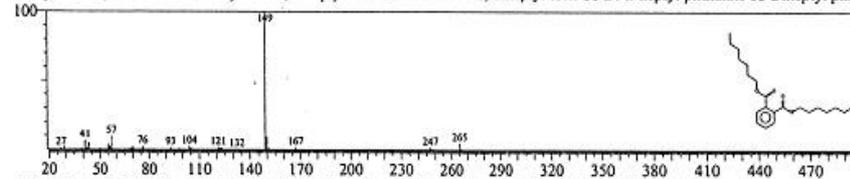
Hit#2 Entry:53968 Library:Nist107.lib SI:84 Formula:C14H16O4 CAS:7517-36-4 MolWeight:248  
CompName:Phthalic acid, monocyclohexyl ester SS 1,2-Benzenedicarboxylic acid, monocyclohexyl ester SS Cyclohexyl hydrogen p



Hit#3 Entry:72878 Library:Nist107.lib SI:78 Formula:C18H24O4 CAS:84-64-0 MolWeight:304  
CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl cyclohexyl ester SS Phthalic acid, butyl cyclohexyl ester SS Butyl cyclohexyl phthe



Hit#4 Entry:86752 Library:Nist107.lib SI:74 Formula:C22H34O4 CAS:3648-21-3 MolWeight:362  
CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, diheptyl ester SS Phthalic acid, diheptyl ester SS Di-n-heptyl phthalate SS Diheptyl phthe



Hit#5 Entry:64595 Library:Nist107.lib SI:74 Formula:C16H22O4 CAS:4376-20-9 MolWeight:278  
CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester SS Mono(2-ethylhexyl) phthalate SS Phthalic acid, mono-(2-et

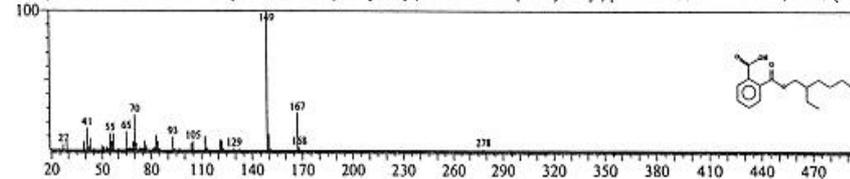


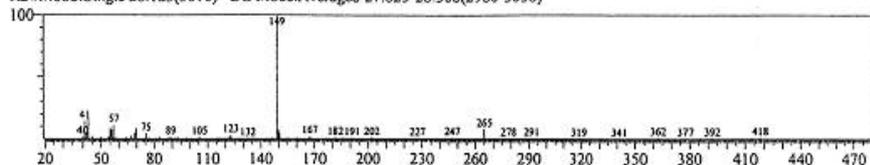
Fig. 21. Significance of mass spectrum for DCHP.

GCMS Library

<< Target >>

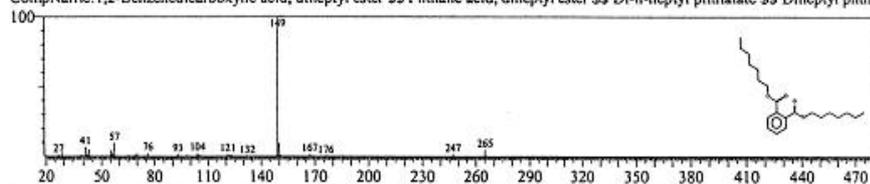
Line# 1 R Time:28.125(Scan#:3016) MassPeaks:83 BasePeak:148.95(309690)

RawMode:Single 28.125(3016) BG Mode:Averaged 27.825-28.308(2980-3038)



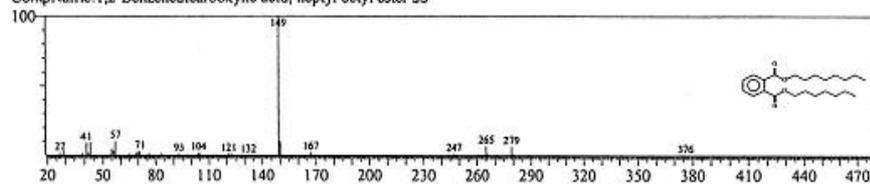
Hit#1 Entry:86752 Library:Nist107.lib SI:84 Formula:C22H34O4 CAS:3648-21-3 MolWeight:362

CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, diheptyl ester \$\$ Phthalic acid, diheptyl ester \$\$ Di-n-heptyl phthalate \$\$ Diheptyl phth:



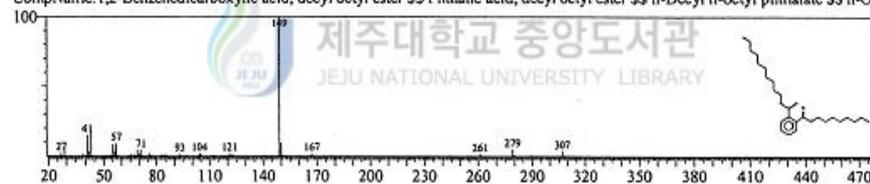
Hit#2 Entry:89352 Library:Nist107.lib SI:83 Formula:C23H36O4 CAS:88216-58-4 MolWeight:376

CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, heptyl octyl ester \$\$



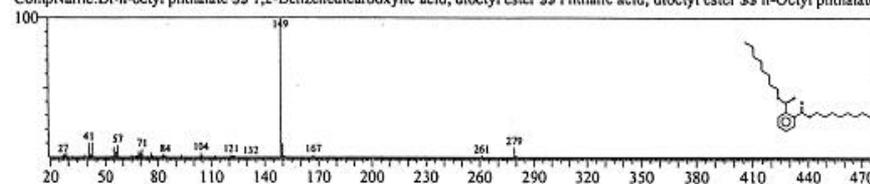
Hit#3 Entry:95501 Library:Nist107.lib SI:82 Formula:C26H42O4 CAS:119-7-3 MolWeight:418

CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, decyl octyl ester \$\$ Phthalic acid, decyl octyl ester \$\$ n-Decyl n-octyl phthalate \$\$ n-Oc



Hit#4 Entry:91601 Library:Nist107.lib SI:81 Formula:C24H38O4 CAS:117-84-0 MolWeight:390

CompName:Di-n-octyl phthalate \$\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester \$\$ Phthalic acid, dioctyl ester \$\$ n-Octyl phthalate



Hit#5 Entry:80812 Library:Nist107.lib SI:80 Formula:C20H30O4 CAS:85-69-8 MolWeight:334

CompName:1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-ethylhexyl ester \$\$ Phthalic acid, butyl 2-ethylhexyl ester \$\$ Butyl 2-ethylhexyl

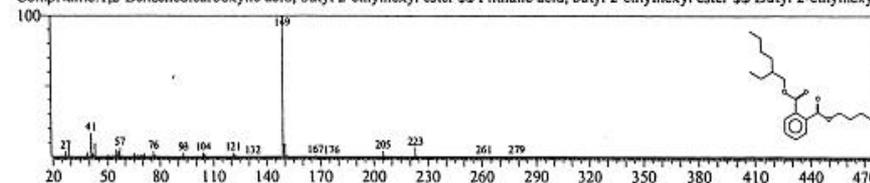


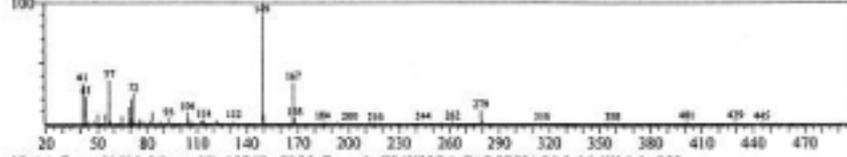
Fig. 22. Significance of mass spectrum for DHpP.

GCMS Library

<< Target >>

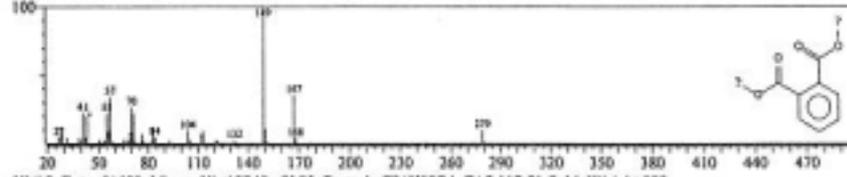
Line# 1 R. Time: 28.542(Scan# 3066) MassPeak: 96 BasePeak: 148.95(214888)

RawMode: Single 28.542(3066) BG Mode: Averaged 28.375-28.733(3046-3089)



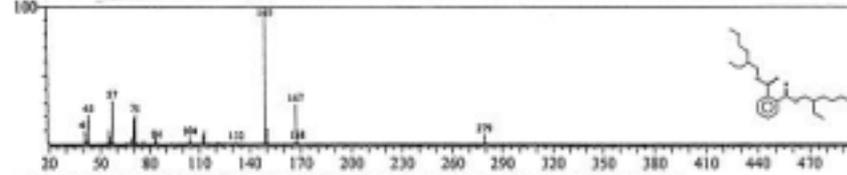
Hit#1 Entry: 91606 Library: Nist07.lib SE: 85 Formula: C24H38O4 CAS: 27554-26-3 MolWeight: 390

CompName: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester SS Diisooctyl phthalate SS Hexaplas NVO SS Isooctyl phthalate SS



Hit#2 Entry: 91600 Library: Nist07.lib SE: 83 Formula: C24H38O4 CAS: 117-81-7 MolWeight: 390

CompName: Bis(2-ethylhexyl) phthalate SS 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester SS Phthalic acid, bis(2-ethylhexyl) ester



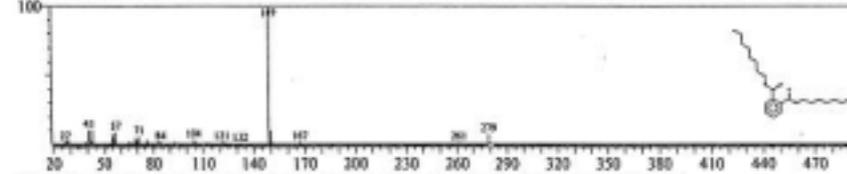
Hit#3 Entry: 91607 Library: Nist07.lib SE: 81 Formula: C24H38O4 CAS: 1330-91-2 MolWeight: 390

CompName: Phthalic acid, diisooctyl ester SS 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester SS Corflex 880 SS Diisooctyl phthalate



Hit#4 Entry: 91601 Library: Nist07.lib SE: 76 Formula: C24H38O4 CAS: 117-84-0 MolWeight: 390

CompName: Di-n-octyl phthalate SS 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester SS Phthalic acid, dioctyl ester SS n-Octyl phthalate



Hit#5 Entry: 64595 Library: Nist07.lib SE: 76 Formula: C16H22O4 CAS: 4376-20-9 MolWeight: 278

CompName: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester SS Mono(2-ethylhexyl) phthalate SS Phthalic acid, mono(2-ethylhexyl) ester

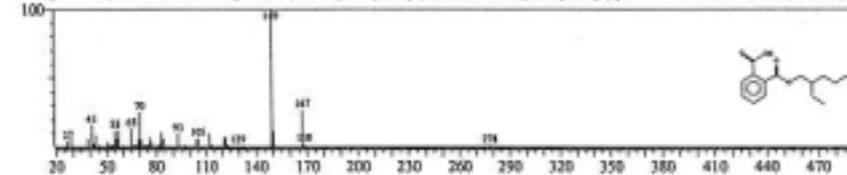


Fig. 23. Significance of mass spectrum for DEHP.

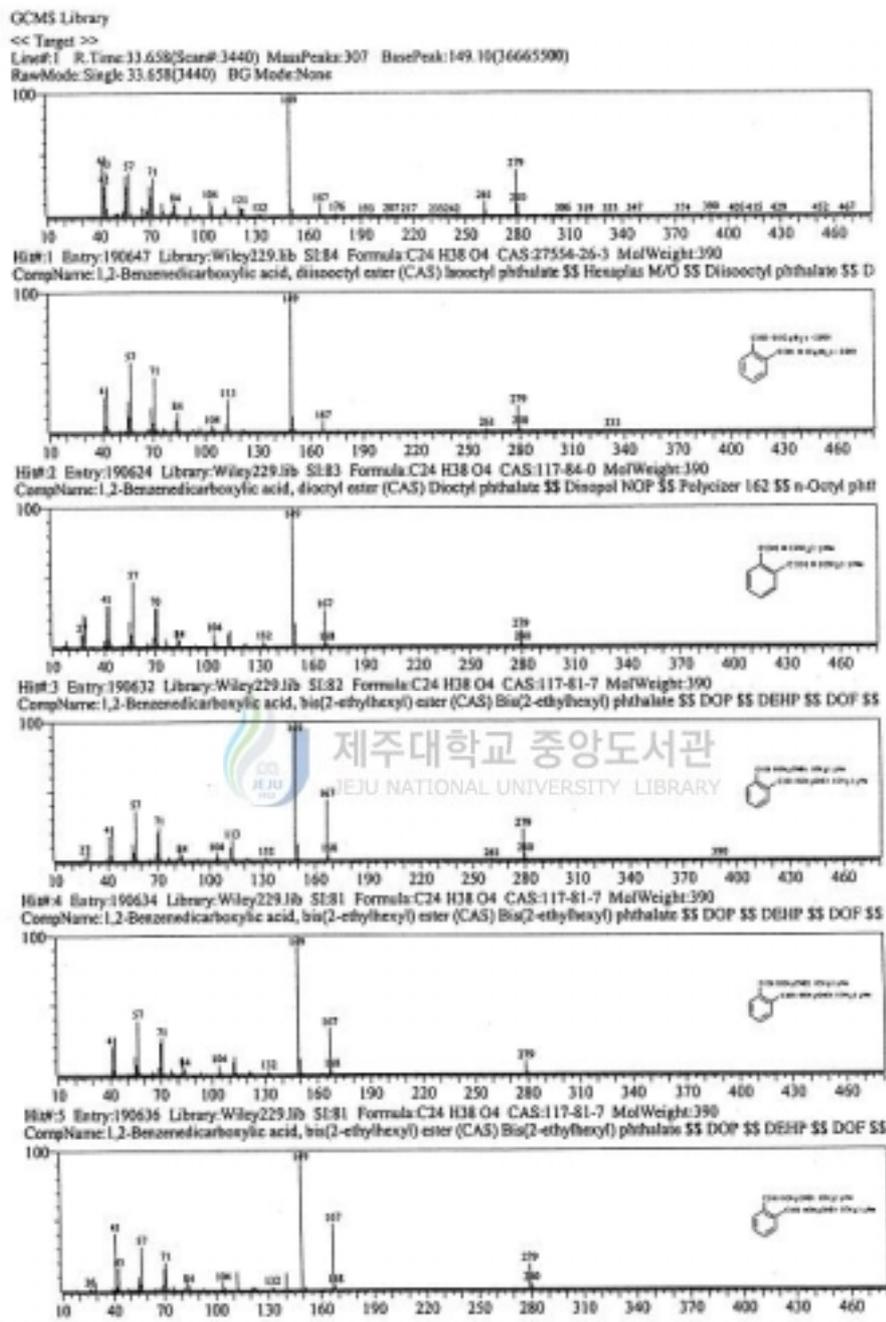


Fig. 24. Significance of mass spectrum for BEHP.

## 감사의 글

오늘이 있기까지 부족한 저를 넓은 마음과 사랑으로 지도하여 주신 김수현 교수님께 진심으로 감사드립니다.

바쁘신 중에도 이 논문을 상세하게 검토해 주시고 지도하여 주신 강영주 교수님, 임상빈 교수님께 깊은 감사드리며, 또한 평소에 많은 조언을 하여 주신 송대진 교수님, 하진환 교수님, 고영환 교수님께도 감사드립니다. 그리고 본 논문이 완성되도록 세심한 지도를 하여 주신 제주산업정보대학 오창경 교수님과 오명철 교수님께 감사드립니다.

깊고 넓은 배려로 저에게 학업을 할 수 있도록 기회를 주신 제주도지방개발공사 서철건 사장님께 깊은 감사드리며, 또한 실험하는데 있어 많은 도움을 주신 품질관리팀 직원을 비롯한 동료직원 여러분들께도 고마운 마음을 전합니다.

본 논문을 위해 일부 연구비를 지원하여 주신 제주지역환경기술개발센터 관계자 여러분께 감사드리며, 연구과정 동안 항상 많은 조언과 격려를 하여 주신 허유희 선생님, 고정임 선생님 그리고 식품생화학실험실의 대학원생을 비롯한 식품공학과 대학원 선·후배들께도 감사드립니다.

끝으로 오늘이 있기까지 사랑과 정성으로 보살펴 주신 어머니님, 그리고 언제나 넉넉한 마음으로 도와주신 장인, 장모님께 깊은 감사드립니다. 또한 항상 응원을 해 주시던 여러 형님과 누님 그리고 동생에게도 고마움을 전하며, 옆에서 큰 힘이 되어 주었던 아내와 사랑하는 지현, 원중이에게 감사를 드리며, 이 작은 결실을 드립니다.

2003년 12월

김 용 덕