낙동강 수계의 파라벤류 검출 특성

Occurrence Characteristics of Parabens in Nakdong River Basin

염훈식 · 손희종 · 김희영 · 류동춘 · 신재돈* · 이윤호* · 김창원**
Hoon-Sik Yoom · Hee-Jong Son · Hee-Young Kim · Dong-Choon Ryu
Jae-Don Shin* · Yun-Ho Lee* · Chang-Won Kim**

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

*광주과학기술원 지구환경공학부 · **부산대학교 환경공학과

Water Quality Institute, Busan Water Authority

*School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

**Department of Environmental Engineering, Pusan National University

(Received April 5, 2018; Revised April 23, 2018; Accepted May 4, 2018)

Abstract : In this study, methyl paraben (MP), ethyl paraben (EP), propyl paraben (PP), and butyl paraben (BP) were analyzed to identify their occurrence characteristics at various sampling sites (the effluent from the wastewater treatment plant, the main stream and tributaries to which the effluent is introduced) in the Nakdong River basin during various sampling periods (January, April, August, and October). Among the four parabens, MP was detected with the highest detection frequency (100%), followed by PP (80~100%), EP (13~43%), and BP (3~20%). In case of detection level, MP showed the highest concentration with 3.2 to 33.9 ng/L as an average, followed by PP (8.2 to 28.4 ng/L), EP (2.2 to 8.0 ng/L), and BP (1.0 to 2.4 ng/L). In August, when the use of personal care products increased sharply, parabens that had not been completely removed from the wastewater flowed into the water system and showed typical patterns of contamination of the water sources. At the upstream sites, the detection level of the parabens was relatively lower than other sites, but the parabens were found to be high in the tributaries and the main stream from the midstream where the wastewater treatment plants were densely located. For discharge loads calculated using effluent concentration, large wastewater treatment plants with a treatment capacity of 100,000 ton/day or more were the major contamination pathway of parabens in the Nakdong River basin. The results of calculations of non-carcinogenic risk for parabens detected in the main stream of Nakdong River, tributaries and wastewater treatment plants were evaluated as no risk, but long-term monitoring and management were required for long-term toxicity in water environment.

Key Words : Parabens, Personal Care Products, Nakdong River Basin, Wastewater Treatment Plant Effluents, Occurrence

요약 : 본 연구에서는 낙동강 수계에 위치한 하수처리장 최종 방류수, 방류수가 유입되는 지류 및 본류에서 메틸 파라벤(methyl paraben, MP), 에틸 파라벤(ethyl paraben, EP), 프로필 파라벤(propyl paraben, PP) 및 부틸 파라벤(butyl paraben, BP) 4종에 대해 계절별 특성을 나타내는 시기인 1월, 4월, 8월 및 10월에 채수하여 검출 특성을 조사하였다. 하수처리장 방류수, 지류와 본류를 통틀어 검출빈도가 가장 높은 파라벤류는 MP로 모든 시료에서 검출되었으며, 다음으로 PP (80~100%), EP (13~43%), BP (3~20%)의 순서로 나타났다. 검출농도의 경우도 MP가 평균 13.2~33.9 ng/L로 가장 높게 검출되었으며, 다음으로 PP (8.2~28.4 ng/L), EP (2.2~8.0 ng/L), BP (1.0~2.4 ng/L) 순이었다. 개인 위생용품류의 사용량이 급증하는 하절기(8월)에 하수처리장에서 완전히 제거되지 못한 파라벤류가 방류수를 통하여 수계로 유입되어 상수원을 오염시키는 전형적인 오염 패턴을 나타내었다. 상류 지점들에서는 파라벤류의 검출농도는 낮았으나 하수 처리장들이 밀집하여 있는 중류 부근부터 지류들과 본류들에서 파라벤류의 검출수준이 높게 나타났고, 방류수에 의한 파라벤류의 배출 부하량 산정결과, 처리용량 100,000톤/일 이상의 대형 하수처리장들이 낙동강 수계에서 파라벤류의 주 오염원이었다. 낙동강 수계에서 검출된 파라벤의 농도를 대상으로 비발암 위해도를 계산한 결과는 위해성이 없는 것으로 평가되었으나 수 환경에서의 장기 독성에 대해서는 장기적인 모니터링과 관리가 필요한 것으로 나타났다.

주제어 : 파라벤류, 개인위생용품, 낙동강 수계, 하수처리장 방류수, 검출

1. 서론

파라벤류는 p-hydroxybenzoic acid의 alkyl ester로 식품, 각종 산업제품, 의약품 및 개인 위생용품류 등에 첨가되어 인체에 위해를 가하지 않는 수준의 농도에서 세균, 효모 및 곰팡이들의 성장을 억제하는 보존제로 널리 이용되고 있다.¹⁻³⁾ 특히, 화장품 산업에서는 보존제로 파라벤의 첨가가 일반화되어 있으며,^{4,5)} 미국과 유럽의 경우, 화장품류에 0.4%~0.8%

의 함량으로 첨가된다.¹⁾

파라벤류의 종류로는 메틸 파라벤(methyl paraben, MP), 에틸 파라벤(ethyl paraben, EP), 프로필 파라벤(propyl paraben, PP), 이소프로필 파라벤(isopropyl paraben, iPP), 부틸 파라벤(butyl paraben, BP), 이소부틸 파라벤(isobutyl paraben, iBP) 및 벤질 파라벤(benzyl paraben, BeP) 등이 있으며¹⁾, 파라벤류의 항균 특성은 분자구조의 사슬 길이가 길어질수록 강해진다. BP의 경우 EP에 비해 4배 정도 강한 미생물 성장저해능

* Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4788 Fax: 051-669-4669

을 가진다.¹⁾ 현재 식품, 각종 산업제품, 의약품 및 개인 위생용품류 등의 첨가물로 MP와 PP가 가장 많이 사용되고 있다.⁶⁾

외국의 여러 연구사례들에서 하수처리장 방류수, 지표수, 지하수, 병입수 및 수도물에서도 파라벤류가 검출되며,⁷⁻⁹⁾ 특히, MP, EP, PP 및 BP의 검출빈도가 높고, 검출농도는 MP와 PP가 다른 파라벤류에 비해 월등히 높은 것으로 보고하고 있다.¹⁾ 하·폐수 처리장의 방류수뿐만 아니라 강우시에 비점오염원에서의 유출도 수환경의 오염에 많은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.¹⁾ Peng 등¹⁰⁾은 중국의 주강(Pearl river)의 9개 지점을 대상으로 MP와 PP의 검출농도를 조사한 결과, MP는 최대 1062 ng/L, PP의 경우는 최대 3142 ng/L의 농도로 검출되었다고 보고하였다. 또한, 일본의 도쿠시마와 오사카의 도시하천들을 대상으로 파라벤류의 검출농도를 조사한 Yamamoto 등의 연구결과¹¹⁾에서는 MP가 25~676 ng/L, PP가 < 0.8~207 ng/L 및 BP가 < 0.6~163 ng/L의 농도범위로 검출된 것으로 보고하고 있다. 또한, Kang 등¹²⁾은 국내 임산부들 뇨(urine)에서의 파라벤류의 검출농도를 조사한 결과, 검출농도와 검출빈도가 MP는 60.6~451.5 µg/L와 98%, EP는 16.9~202.8 µg/L와 100%, 및 PP의 경우는 0.94~65.4 µg/L와 98%로 나타나 이들 물질들에 대한 인체 노출율이 매우 높은 것으로 보고하고 있다.

파라벤류가 수중에 장시간 잔존할 경우 수생 생물들에게 악영향을 미치며, 수생 어류들에게는 발정 효과(estrogenic effect)를 유발한다.^{13,14)} 또한, 인체에는 유방 종양(breast tumor) 발생 및 유방암 유발 의심물질로 보고되었다.¹⁵⁾ 또한, 파라벤류가 상수원수에 잔존할 경우, 정수처리 공정에서 소독목적으로 사용하는 염소와 반응하여 구조적으로 안정하며, 독성이 더욱 강한 염소 반응부산물을 생성한다고 알려져 있다.^{16,17)}

본 연구에서는 낙동강 수계의 지류와 본류에 영향을 미치는 처리용량 50,000톤/일 이상 규모의 하수처리장의 방류수와 방류수가 직접 방류되는 지류 및 지류가 영향을 미치는 본류를 대상으로 MP, EP, PP 및 BP의 잔류 농도 및 검출 특성을 평가하여 향후 안전한 상수원 확보를 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 표준물질 및 시약

본 연구에 사용된 4종의 파라벤류는 MP, EP, PP 및 BP이며, AccuStandard사(USA)의 표준물질(순도 : 99%)을 사용하였다. 또한, 4종의 내부 표준물질은 CDN Isotopes사(Canada)의 제품을 사용하였으며, methyl 4-hydroxybenzoate-2,3,5,6-d₄ (d₄-MP), ethyl 4-hydroxybenzoate-2,3,5,6-d₄ (d₄-EP), *n*-propyl 4-hydroxybenzoate-2,3,5,6-d₄ (d₄-PP) 및 *n*-butyl 4-hydroxybenzoate-2,3,5,6-d₄ (d₄-BP)이다. 아세토니트릴 등의 유기용매(J.T. Baker사(USA))는 HPLC 등급을 사용하였고, ammonium acetate와 formic acid는 Sigma-aldrich사(USA)의 특급시약을 이용하였다. 분석대상 물질인 파라벤 4종에 대한 물리·

Table 1. Physico-chemical properties of 4 parabens

Compounds	Formular	M.W. (g/mol)	pK _a ¹⁸⁾	Log K _{ow} ¹⁹⁾	Solubility* (g/100 mL) ²⁰⁾	Structure
Methyl paraben (MP)	C ₈ H ₈ O ₃	152.2	8.17	1.66	2.00	
Ethyl paraben (EP)	C ₉ H ₁₀ O ₃	166.2	8.22	2.19	0.86	
Propyl paraben (PP)	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180.2	8.35	2.71	0.30	
Butyl paraben (BP)	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194.2	8.37	3.24	0.15	

* Solubility : in water at 25 °C

화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 사슬의 길이가 길어질수록 Log K_{ow}값이 증가하며, 물에 대한 용해도(25 °C)가 급격히 감소한다.

2.2. 시료채수

시료채수 지점은 상류부터 하류까지 낙동강 본류 10개 지점과 본류에 영향을 미칠 수 있는 지류 6개 지점 및 낙동강 본류 및 지류로 방류되는 하수처리장(처리용량 50,000톤/일 이상) 11개 지점을 선정하였으며, Fig. 1에 낙동강 수계의 채수지점을 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 낙동강 본류 10개 지점을 ■, 지류 6개 지점을 ●, 하수처리장 방류수 11개 지점을 ★로 표시하였다. Table 2에는 11개 지점의

Fig. 1. Description of the sampling sites in Nakdong river basin.

Table 2. Description of the 10 surveyed sewage treatment plants (www.konetic.or.kr)

WWTPs	Process	Capacity (ton/day)	Sources	Discharge area
1 Andong (AD)	ASa)	54,000	domestic sewage, feces and urine, livestock wastewater	main stream
2 Gimcheon (GC)	ASa)	80,000	domestic sewage, industrial wastewater	tributary
3 Wonpyeong (WP)	AS ^{a)} +DNR ^{b)}	60,000	-	tributary
4 Gumi4 (GM4)	A ₂ O	50,000	domestic sewage, rainwater, industrial wastewater	main stream
5 Gumi (GM)	DNR	330,000	domestic sewage, industrial wastewater, rainwater, sanitized feces and urine	main stream
6 Sincheon (SC)	A ₂ O	680,000	domestic sewage, rainwater, food waste disposal facility effluent	tributary
7 Dalseocheon (DSC)	A ₂ O	400,000	domestic sewage, industrial wastewater, sanitized feces and urine, landfill leachate	tributary
8 Bukbu (BB)	A ₂ O	170,000	domestic sewage, rainwater	tributary
9 Seobu (SB)	A ₂ O	520,000	domestic sewage, rainwater, sanitized feces and urine	tributary
10 Jinju (JJ)	CNR ^{c)}	190,000	-	tributary
11 Milyang (MY)	BSTS-II ^{d)}	30,000	domestic sewage, feces and urine, livestock wastewater	tributary

^{a)} AS : activated sludge process

^{b)} DNR : Daewoo nutrient removal process (modified A₂O process)

^{c)} CNR : Cilium nutrient removal process (modified A₂O process)

^{d)} BSTS-II : Biomecca sewage & wastewater treatment system

하수처리장의 처리공정, 용량 및 유입원 등을 나타내었다.

시료수의 채수는 각 계절의 특성이 잘 나타나는 2017년 1월, 4월, 8월, 10월에 걸쳐 총 4회 채수하였다. 채수한 시료수는 시료 내 존재할 수 있는 중금속에 의한 영향을 배제하기 위해 킬레이트 시약으로서 시료 50 mL 당 0.2 mL의 5% Na₂EDTA 용액을 첨가하였으며, 나일론 재질의 0.45 µm 여지(Millipore, USA)로 여과한 후 분석에 사용하였다.

2.3. 분석

4종의 파라벤류 검량선은 초순수에 각각의 표준물질을 용해시켜 1~1000 ng/L 농도범위(10 point)로 작성하였고, 모든 시료수에 대한 파라벤류의 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 4종 모두 1 ng/L였다. 분석에는 on-line SPE가 장착된 LC-MS/MS를 사용하였다. SPE 카트리지는 Agilent사의 PLRP-S (2.1 × 12.5 mm, 15~20 µm)를 사용하였다. 시료 분석시 autosampler에서 시료 900 µL를 취하여 SPE 카트리지에 농축시킨 후 LC의 이동상으로 SPE 카트리지에 흡착(농축)된 파라벤류를 LC 분석컬럼으로 용출시켰다. LC 컬럼은 Agilent사의 poroshell EC-C18 (100 × 2.1 mm, 2.7 µm)을 사용하였다. 흡착된 파라벤류의 용출이 끝난 SPE 카트리지는 IPA/ACN/MeOH 혼합용액으로 세척 후, MeOH와 순수로 재활성화(reconditioning)시켰다. 용매와 LC의 tubing 등에서 극미량으로 용출되는 파라벤류를 분석 대상시료의 파라벤 피크와 분리하여 실제 시료에 잔존하는 농도보다 높게 측정되는 것을 방지하기 위해 trapping 컬럼(50 × 4.6 mm, 5 µm, Agilent)을 SPE 카트리지 전단에 장착하였다. 물질의 분리를 위한 이동상은 5 mM ammonium acetate + 0.05% formic acid (Solvent A)와 ACN + 0.1% formic acid (Solvent B)이며, 대상물질의 효율적인 분리를 위해 시간에 따른 두 가지 용매의 분율을 달리하였으며, 이동상, 용리조건 및 기조건은 Table 3에 나타내었다.

4종의 파라벤류 MS/MS 분석조건은 가장 감도가 낮은 물질이 최적으로 분석되는 조건을 선정하였으며, MS/MS의 분

Table 3. Detailed LC method and optimized MS parameter

LC (Agilent 1290 infinity)			
Solvent A	Water + 5 mM Ammonium formate + 0.05% Formic acid		
Solvent B	ACN + 0.1% Formic acid		
Flow rate	0.2 mL/min		
Gradient	Time	Composition	
		A	B
	0.00 min	90%	10%
	1.50 min	90%	10%
	3.50 min	80%	20%
	8.00 min	65%	35%
	15.00 min	30%	70%
	20.00 min	0%	100%
	22.00 min	0%	100%
	23.00 min	90%	10%
	25.00 min	90%	10%
Injection volume	900 µL		
Draw and eject speed	1000 µL/min		
MS/MS (Agilent G6490A)			
	Value (-)		
Gas temp.	220°C		
Gas flow	14 L/min		
Nebulizer	20 psi		
Sheath gas temp.	300°C		
Sheath gas flow	11 L		
Capillary	3,500 V		
Nozzle	1,500 V		

석조건을 Table 4에 나타내었다. 4종의 파라벤류 표준물질들과 내부 표준물질들을 최적화된 online SPE-LC-MS/MS 조건으로 분석한 MRM (multiple reaction monitoring) chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다.

Table 4. MS/MS parameters for the analysis of Parabens by MRM in negative mode

Compounds	Precursor ion (CV=380 V)	Product Ion (OE (V))		Polarity
		Quantification	Confirmation	
MP	151.1	92.0 (20)	135.8 (10)	negative
EP	165.1	92.2 (24)	137.1 (12)	negative
PP	179.1	92.0 (22)	137.0 (12)	negative
BP	193.0	92.0 (22)	137.0 (14)	negative
d ₄ -MP	155.1	96.1 (20)	-	negative
d ₄ -EP	169.1	96.1 (24)	-	negative
d ₄ -PP	183.1	96.1 (24)	-	negative
d ₄ -BP	197.1	62.2 (24)	-	negative

Fig. 2. MRM chromatograms of 4 parabens and 4 d₄-parabens (internal STDs).

2.4. 위해성 평가

낙동강 본류와 지류, 하수처리장 방류수에 잔존된 총 파라벤(파라벤류 4종의 합) 농도의 최대값, 최소값 및 일일 허용섭취량(average daily intake, ADI)²¹⁾을 이용하여 파라벤류 검출농도에 대한 위해성을 평가하였다. 파라벤류 노출 경로는 음용수 섭취에 의한 부분만을 고려하였다. 음용수 섭취량, 성인 평균 체중 및 기대수명은 환경부의 한국 노출계수 핸드북(2007)에서 제시하는 947.7 mL/day, 62.8 kg 및 73.2 년을 사용하였다. 현재 파라벤류는 비발암성 물질로 분류되어 있으므로 비발암 위해도(hazardous quotient, HQ)를 계산하였다(식 (1)과 식 (2)). 식 (1)에서 노출량(exposure, E)을 구한 다음, 식 (2)에서 일일 허용섭취량(ADI)과 노출량(E)을 이용하여 비발암 위해도(HQ)를 계산하였다

$$\text{Exposure (E)} = \frac{\text{EC} \times \text{DI} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT} \times \text{CF}} \quad (1)$$

여기서, EC : 환경농도 수준(environmental concentration), µg/L
 DI : 음용수 섭취량(drinking water intake), mL/day
 EF : 노출 빈도(exposure frequency), days/year
 ED : 노출 기간(exposure duration), year
 BW : 체중(body weight), kg
 AT : 기대수명(average time), year
 CF : 단위환산 인자

$$\text{Hazardous quotient (HQ)} = \frac{\text{ADI}}{\text{E}} \quad (2)$$

ADI²¹⁾ : 일일 허용섭취량(average daily intake), mg/kg·d
 E : 노출량(exposure), mg/kg·d

3. 결과 및 고찰

3.1. 낙동강 본류에서의 검출 특성

2017년 1월, 4월, 8월 및 10월에 낙동강 본류에서 파라벤류 4종의 검출농도를 조사한 것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 낙동강 본류 중에서 상류에 위치한 S2(안동), S4(상주), S5 지점(낙동)에서의 파라벤류 4종의 평균 농도는 각각 9.5 ng/L, 9.9 ng/L 및 9.4 ng/L로 나타나 비슷한 검출농도를 보였다. 그러나 인구밀집 지역과 각종 공단들이 위치한 중류 부근(S7: 구미)부터 검출농도가 증가하는 경향을 나타내었다. S7 지점(구미)은 상류에 위치한 하수처리장들의 방류수(WWTP3과 WWTP4)와 WWTP2 (80,000톤/일) 방류수의 영향을 받는 지류인 감천(S6)이 유입된다. 구미 지점(S7)에서 파라벤류 4종의 검출농도 범위는 23.4~96.7 ng/L였다. 또한, S11 지점(고령)의 경우는 12.5~111.6 ng/L의 농도(평균: 43.4 ng/L)로 4종의 파라벤류가 검출되어 본류 지점들 중에서 가장 높은 검출농도를 나타내었다. S11 지점

Fig. 3. Variation of total parabens concentration in main stream of Nakdong river basin.

Fig. 4. Detected concentrations (numerical, ng/L) and proportion rates of parabens in main streams of Nakdong river.

(고령)은 상류에 위치한 금호강(S9)과 진천천(S10)의 영향을 받아 검출농도가 증가한 것으로 평가되며, 금호강(S9)과 진천천(S10)은 신천 하수처리장(WWTP6), 달서천 하수처리장(WWTP7), 북부 하수처리장(WWTP8) 및 서부 하수처리장(WWTP9)의 최종처리수가 방류되는 지류들이다.

낙동강 본류 중 하류에서의 검출농도는 남지(S14), 삼랑진(S15) 및 매리(S16) 지점에서 각각 30.4 ng/L, 25.2 ng/L 및 16.9 ng/L로 나타나 중류에 위치한 지점들에 비해 하류로 갈수록 본류에서의 검출농도는 점점 감소하는 경향을 나타내었다. 고령 지점(S11)의 하류에는 황강, 남강(S13) 및 밀양강 등 여러 지류들이 분포하고 있어 이들 지류들과 본류의 합류로 인한 희석효과로 판단된다.

2017년 1월, 4월, 8월 및 10월에 낙동강 본류 지점들에서 검출된 파라벤류의 구성비 조사결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)~(d)에서 볼 수 있듯이 본류에서 검출된 파라벤류의 우점종은 MP로 나타났으며, 8월(Fig. 4(c))에 가장 낮은 우점율(40%~69%)을 나타내었고, 10월(Fig. 4(d))에 가장 높은 우점율(80%~100%)을 보였다. 또한, 8월의 경우 다른 시기(1월, 4월 및 10월)에 비해 프로필 파라벤의 구성비율이 비교적 높게 나타났다.

시기별 평균 검출농도의 경우는 대부분의 지점에서 8월에

가장 높은 검출농도를 나타내었고, 1월과 4월은 유사한 농도수준이었으며, 10월에 가장 낮은 검출농도를 나타내었다.

3.2. 낙동강 지류 및 하수처리장 방류수에서의 검출 특성

11개의 하수처리장 최종 방류수들과 이들 방류수의 영향을 직·간접적으로 받는 지류 6개 지점들에서 파라벤류 4종의 검출특성을 평가한 것을 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

하수처리장 최종 방류수들을 대상으로 한 조사결과를 나타낸 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 8월에는 평균 135 ng/L (56.8~240 ng/L)의 농도로 검출되어 가장 높은 검출농도를 나타내었다. 다음으로 1월에 평균 53.7 ng/L (12.2~217 ng/L)의 농도로 검출되었으며, 4월과 10월에는 평균 38.4 ng/L (14.4~109 ng/L) 및 38.5 ng/L (15.8~78.9 ng/L)의 농도로 검출되었다. 따라서 하수처리장 방류수들에서의 파라벤류 검출농도는 8월이 가장 높은 농도수준을 나타내었고, 다음으로 1월, 4월과 10월은 거의 동일하게 나타났다. Zgola-Grześkowiak 등²²⁾은 폴란드의 강과 호소수를 대상으로 계절별(5월, 7월 및 12월)로 검출 특성을 조사한 결과, 하절기(7월)가 다른 계절에 비해 월등히 높은 농도 수준을 나타내었다고 보고하고 있으며, 이러한 이유로는 하절기에 자외선 차단크림이

Fig. 5. Total concentrations of parabens (a) and proportion (b) according to month in 11 WWTPs.

Fig. 6. Total concentrations of parabens (a) and proportion (b) according to month in 6 tributaries.

나 방취제(deodorant) 등과 같은 화장품류나 개인 위생용품류의 사용량이 증가하는 것과 연관이 있을 것으로 평가하고 있다.

또한, Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이 8월을 제외하고는 4종의 파라벤류 가운데 MP가 61%~69%로 가장 우세하게 검출되는 경향을 나타내었으며, 8월에는 다른 시기와는 달리 PP가 58%로 가장 우세하게 검출되었으며, 다음으로 MP 39.2%, EP 2.0%, BP 0.8% 순으로 나타났다.

6개 지류를 대상으로 파라벤류 4종의 검출 특성을 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 파라벤류를 4회 조사한 결과, 평균 검출농도가 8월에 113 ng/L (20.7~195 ng/L)로 가장 높게 나타났고, 다음으로 4월에 39.3 ng/L (3.10~85.4 ng/L), 10월에 30.9 ng/L (14.3~48.0 ng/L), 1월에 29.2 ng/L (14.1~50.3 ng/L)의 순서로 나타났다. 지류에 위치한 지점들은 본류의 지점들에 비해 하수처리장 방류수들의 영향을 직접적으로 받기 때문에 동일한 시기의 본류지점들의 검출농도보다 약 2배~3배 정도 높은 농도수준을 나타내었다. 또한, 8월을 제외하고는 MP가 65~87%로 가장 우세하게 검출되는 경향을 보였으며, 8월의 경우 PP 58%, MP 39%, EP 2%, BP 1%의 순서로 검출됨으로써 하수처리장 방류수와 유사한 경향을 보였다.

각 조사시기별 하수처리장 방류수들에서 검출된 파라벤류의 농도를 기초로 하여 하수처리장 방류수의 배출 부하량을 산정한 결과를 Table 5에 나타내었다. 하수처리장의 배출 부하량은 각 지점에서 검출된 4종 파라벤의 총합과 하수처리장의 방류수량²¹⁾의 곱으로 계산하였다. 평균 부하량은 신천 하수처리장(WWTP6) 방류수에서 0.02703 kg/d로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 구미 하수처리장(WWTP5) 방류수 0.01707 kg/d, 서부 하수처리장(WWTP9) 방류수

Table 5. Discharge loads of parabens in the WWTPs in Nakdong river basin

WWTPs	Discharge (m ³ /d)	Parabens discharge load (kg/d)				
		Jan.	Apr.	Aug.	Oct.	Aver.
WWTP1	47,296	0.00252	0.00071	0.00269	0.00166	0.00225
WWTP2	55,647	0.00385	0.00091	0.00829	0.00439	0.00463
WWTP3	33,183	0.00045	0.00076	0.00610	0.00052	0.00207
WWTP4	36,254	0.00091	0.00286	0.00476	0.00195	0.00268
WWTP5	320,487	0.00391	0.00462	0.04237	0.01654	0.01707
WWTP6	486,985	0.01607	0.00760	0.07149	0.01295	0.02703
WWTP7	185,527	0.00249	0.00473	0.02525	0.00429	0.00919
WWTP8	94,983	0.00142	0.00210	0.00716	0.00238	0.00352
WWTP9	337,318	0.00425	0.00786	0.04463	0.00880	0.01671
WWTP10	139,893	0.01758	0.01529	0.01364	0.00688	0.01410
WWTP11	26,445	0.00575	0.00209	0.00635	0.00101	0.00395

0.01671 kg/d, 진주 하수처리장(WWTP10) 방류수 0.01410 kg/d의 순서로 나타났다. 가장 낮은 부하량을 나타낸 원평 하수처리장(WWTP3) 방류수의 경우, 검출농도는 62.5 ng/L로 5번째로 높은 수준이었으나 방류수량이 많지 않아 신천 하수처리장(WWTP6) 방류수의 경우보다 약 13배 정도 낮은 수준(0.00207 kg/d)으로 나타났다.

하수처리장 방류수에서 검출된 파라벤류 농도의 최대값(WWTP11)과 최소값(WWTP8)의 차이가 약 4배로 나타났지만 계산된 배출 부하량에서는 농도차이 보다는 일간 처리유량이 큰 영향을 미쳐 일간 처리유량이 100,000톤/일 이상인 하수 처리장이 환경 중 파라벤류의 주요 오염원으로 확인되었다.

2017년 1월과 8월에 하수처리장 방류 지점들과 그 영향

Fig. 7. Detected concentrations of WWTP effluents, tributaries and main streams of Nakdong River basin in January and August, 2017.

을 받는 지류 지점들 및 본류 지점들에서의 파라벤류 검출 특성을 보다 쉽게 평가할 수 있도록 낙동강 전체지도에 총 파라벤류의 검출농도를 원의 크기로 표시한 것을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 하수처리장 방류수들, 지류들 및 본류들에서의 총 파라벤류 검출농도에 많은 차이가 있음을 알 수 있다. 특히, 1월에 비해 8월의 경우, 하수처리장에서 최종 처리 후 방류되는 방류수 중의 총 파라벤류의 농도가 증가하여 본류인 S7(구미) 지점부터 농도가 상승하였고, 대형 하수처리장들(WWTP6~9)이 밀집한 금호강(S9)과 진천천(S10) 지점에서 1월에 비해 8월의 검출농도가 월등히 높게 나타났다. Table 5에서 볼 수 있듯이 금호강과 진천천 부근에 위치한 하수처리장들(WWTP6~9)의 총 파라벤류 배출 부하량(kg/d)의 경우도 1월에 비해 8월이 4.5배~10.5배 정도 증가한 것으로 나타났다. 또한, 이들 방류수들의 영향을 직·간접적으로 받는 본류지점들(고령(S11), 대암(S12), 남지(S14) 등)에서의 검출농도도 함께 상승하였다. 따라서 개인 위생용품류의 사용이 급증하는 하

절기에 하수처리장에서 완전히 제거되지 못한 파라벤류가 방류수를 통하여 수계로 유입되어 상수원을 오염시키는 전형적인 오염 패턴을 나타내고 있다.

Table 6에는 시기별로 4회 채수한 낙동강 본류들, 지류들 및 하수처리장 방류수들에서 검출된 4종의 파라벤류의 평균 검출농도(Aver.), 최소(Min.) 및 최대 검출농도(Max.) 및 검출빈도(detection frequency, D.F.) 등을 요약하여 나타내었다. MP의 경우, 본류, 지류 및 하수처리장 방류수 모두 100%의 검출빈도를 나타내었으며, PP가 하수처리장 방류수와 지류에서는 100% 검출, 본류에서는 80%의 검출빈도를 나타내어 MP 다음으로 검출빈도가 높았다. EP와 BP의 경우는 하수처리장 방류수에서의 검출빈도가 각각 43%와 20%로 나타나 MP와 PP에 비해 월등히 낮은 검출빈도와 검출농도를 나타내었고, 하수처리장 방류수에서의 낮은 검출빈도와 검출농도로 인해 지류 및 본류에서의 검출빈도 및 검출농도 또한 각각 12.5~41.7%, 2.2~4.1 ng/L 및 2.5~16.7%, 1.0~2.1 ng/L로 MP와 PP에 비해 월등히 낮게 나타났다.

Table 6. Concentration levels of 4 parabens (ng/L) in main stream, tributaries and final effluents of 11 STPs

	MP			EP			PP			BP		
	Main	Tribu.	Effl.	Main	Tribu.	Effl.	Main	Tribu.	Effl.	Main	Tribu.	Effl.
Aver. ^{a)}	13.2	30.1	33.9	2.2	4.1	8.0	8.2	20.9	28.4	1.0	2.1	2.4
S.D. ^{b)}	8.9	23.6	29.0	0.6	2.8	10.1	13.3	32.4	36.5	-	1.2	1.5
Max.	44.2	81.3	170.7	2.9	8.5	34.8	67.4	113.9	179.1	1.0	3.4	5.6
Min.	2.4	2.1	7.0	1.6	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0
D.F. ^{c)}	40/40	24/24	44/44	5/40	10/24	19/44	32/40	24/24	44/44	1/40	4/24	9/44

^{a)} Aver. : average concentration, ^{b)} S.D. : standard deviation, ^{c)} D.F. : detection frequency

3.3. 국외에서의 검출 현황

국외의 강물이나 하천수에서 검출된 파라벤류들의 검출농도를 비교한 것을 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 볼 수 있듯이 강물이나 하천수에서의 파라벤류 검출농도는 지역별로 많은 차이를 나타내고 있으며, MP와 PP의 검출농도가 EP나 BP에 비해 비교적 높았다. 또한, 낙동강 지류와 본류에서 검출된 농도는 전 세계적인 검출 추세로 볼 때 우려할 만한 수준은 아니었다. 국가별로 검출농도를 비교해

Table 7. Comparison of detected concentrations of parabens in various river water around the world

Compound	Water source (ng/L)	Country	Ref.
	River water		
MP	8.5~476	Poland	22)
	6~208	Spain	25)
	N.D., ~22.8	India	24)
	119 ^{al}	Spain	7)
	25~676	Japan	11)
	2.1~5.4	Japan	9)
	2.2~17.3	USA	8)
	0.81~920	China	23)
	2.18~81.3	Korea	This study
EP	N.D.	Poland	22)
	2~4	Spain	25)
	2.5~142.0	India	24)
	16 ^{al}	Spain	7)
	1.3~64	Japan	11)
	N.D.	Japan	9)
	N.D.	USA	8)
	N.D., ~294	China	23)
	N.D., ~8.5	Korea	This study
PP	N.D., ~153	Poland	22)
	2~81	Spain	25)
	N.D., ~57.0	India	24)
	145 ^{al}	Spain	7)
	0.8~207	Japan	11)
	N.D., ~12	USA	8)
	4.9~25	Japan	9)
	N.D., ~565	China	23)
	N.D., ~113.9	Korea	This study
BP	N.D., ~21.2	Poland	22)
	14 ^{al}	Spain	7)
	N.D.	India	24)
	0.6~163	Japan	11)
	N.D., ~12	Japan	9)
	N.D., ~0.2	USA	8)
	N.D., ~41.5	China	23)
	N.D., ~3.4	Korea	This study

N.D. : not detected, ^{al} average

볼 때 중국, 인도²⁴⁾와 같은 개발도상국의 강이나 하천에서의 검출농도가 높았으나 일본¹¹⁾ 및 스페인^{23,25)}과 같은 선진국의 경우에도 오염원과 근접한 강이나 하천에는 비교적 고농도의 파라벤이 검출되었다. 또한 미국⁸⁾의 경우에는 낙동강에서의 검출농도 보다 훨씬 낮은 검출수준을 나타내었다.

3.4. 낙동강 수계 위해성 평가

파라벤류는 지속적으로 환경 중에 배출되고 있어 수계에 검출된 파라벤류 4종이 인체에 미치는 위해성 평가가 필요하다. 따라서 낙동강 본류들, 지류들 및 하수처리장 방류수 등에서 검출된 4종의 총파라벤류 최소/최대 검출농도를 이용하여 비발암 위해도(HQ)를 평가한 것을 Table 8에 나타내었다.²⁶⁾ 비발암 위해도는 1 이하의 값을 가질 경우는 수용 가능한 위해도로 평가하고 있다. Table 8의 결과에서 가장 높은 농도로 배출되는 하수처리장 방류수의 경우에도 비발암 위해도는 1 보다 훨씬 작은 값으로 나타나 위해성이 없는 것으로 평가되었다. 그러나 이러한 농도로 장기적으로 배출될 경우 수계 생물체에 농축가능성이 있고, 정수처리 공정상에서 소독제로 사용되는 염소와 반응하여 독성이 더욱 강한 물질로 전환될 수 있기 때문에 장기적인 모니터링과 관리가 필요하다.¹⁵⁾

Table 8. Risk assessment result of parabens from calculation through eq. 1

Compounds		Conc. (μg/L)	Exposure (mg/kg·d)	ADI (mg/kg·d)	HQ
Main stream	min.	0.0024	1.81E-07	10.00	1.81E-08
	max.	0.1116	8.40E-06	10.00	8.4E-07
Tributaries	min.	0.1952	1.47E-05	10.00	1.47E-06
	max.	0.0031	2.33E-07	10.00	2.33E-08
Effluents	min.	0.0122	9.18E-07	10.00	9.18E-08
	max.	0.2400	1.81E-05	10.00	1.81E-06

4. 결론

본 연구에서는 낙동강 수계와 낙동강 수계에 위치한 하수처리장 최종 방류수에서의 파라벤류 4종의 검출 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 하수처리장 방류수, 지류와 본류를 통틀어 검출빈도가 가장 높은 파라벤류는 메틸 파라벤으로 모든 시료에서 검출되었으며, 다음으로 프로필 파라벤(80~100%), 에틸 파라벤(13~43%), 부틸 파라벤(3~20%)의 순서로 나타났다.
- 2) 하수처리장 방류수, 지류 및 본류에서의 검출농도의 경우도 메틸 파라벤이 평균 13.2~33.9 ng/L로 가장 높게 검출되었으며, 다음으로 프로필 파라벤(8.2~28.4 ng/L), 에틸 파라벤(2.2~8.0 ng/L), 부틸 파라벤(1.0~2.4 ng/L) 순이었다.
- 3) 개인 위생용품류의 사용량이 급증하는 하절기(8월)에

하수처리장에서 완전히 제거되지 못한 파라벤류가 방류수를 통하여 수계로 유입되어 상수원을 오염시키는 전형적인 오염 패턴을 나타내었다.

4) 상류 지점들에서는 파라벤류의 검출농도는 낮았으나 하수 처리장들이 밀집하여 있는 중류 부근부터 지류들과 본류들에서 파라벤류가 높게 검출되었고, 방류수에 의한 파라벤류의 배출 부하량 산정결과, 처리용량 100,000톤/일 이상의 대형 하수처리장들이 낙동강 수계에서 파라벤류의 주 오염원이었다.

5) 낙동강 본류, 지류 및 하수처리장 방류수에서 검출된 파라벤의 농도를 대상으로 비발암 위해도를 계산한 결과는 위해성이 없는 것으로 평가되었으나 수 환경에서의 장기 독성에 대해서는 장기적인 모니터링과 관리가 필요한 것으로 나타났다.

KSEE

References

- Bledzka, D., Gromadzinska, J. and Wasowicz, W., "Parabens from environmental studies to human health," *Environ. Int.*, **67**, 27~42(2014).
- Guo, Y. and Kannan, K., "A survey of phthalates and parabens in personal care products from the United States and its implications for human exposure," *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 14442~14449(2013).
- Dodge, L. E., Kelly, K. E., Williams, P. L., Williams, M. A., Hernández-Díaz, S., Missmer, S. A. and Hauser, R., "Medications as a source of paraben exposure," *Reprod. Toxicol.*, **52**, 93~100(2015).
- Cashman, A. L. and Warshaw, E. M., "Parabens: a review of epidemiology, structure, allergenicity, and hormonal properties," *Dermatitis*, **16**, 57~66(2005).
- Janjua, N. R., Mortensen, G. K., Andersson, A. M., Kongshoj, B., Shakkebaek, N. E. and Wulf, H. C., "Systemic uptake of diethyl phthalate, dibutyl phthalate, and butyl paraben following whole-body topical application and reproductive and thyroid hormone levels in humans," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5564~5570(2007).
- Núñez, L., Tadeo, J. L., García-Valcárcel, A. I. and Turiel, E., "Determination of parabens in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography with triple quadrupole mass spectrometry," *J. Chromatogr. A.*, **1214**, 178~182(2008).
- Carmona, E., Andreu, V. and Picó, Y., "Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water," *Sci. Total Environ.*, **484**, 53~63(2014).
- Renz, L., Volz, C., Michanowicz, D., Ferrar, K., Christian, C., Lenzner, D. and El-Hefnawy, T., "A study of parabens and bisphenol A in surface water and fish brain tissue from the Greater Pittsburgh Area," *Ecotoxicology*, **22**, 632~641(2013).
- Terasaki, M., Takemura, Y. and Makino, M., "Paraben-chlorinated derivatives in river waters," *Environ. Chem. Lett.*, **10**, 401~406(2012).
- Peng, X., Yu, Y., Tang, C., Tan, J., Huang, Q. and Wang, Z., "Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China," *Sci. Total Environ.*, **397**, 158~166(2008).
- Yamamoto, H., Tamura, I., Hirata, Y., Kato, J., Kagota, K., Katsuki, S., Yamamoto, A., Kagami, Y. and Tatarazako, N., "Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach," *Sci. Total Environ.*, **410-411**, 102~111(2011).
- Kang, S., Kim, S., Park, J., Kim, H. J., Lee, J., Choi, G., Choi, S., Kim, S., Kim, S. Y., Moon, H. B., Kim, S., Kho, Y. L. and Choi, K., "Urinary paraben concentrations among pregnant women and their matching newborn infants of Korea, and the association with oxidative stress biomarkers," *Sci. Total Environ.*, **461-462**, 214~221(2013).
- Inui, M., Adachi, T., Takenaka, S., Inui, H., Nakazawa, M., Ueda, M., Watanabe, H., Mori, C., Iguchi, T. and Miyatake, K., "Effect of UV screens and preservatives on vitellogenin and choriogenin production in male medaka (*Oryzias latipes*)," *Toxicology*, **194**, 43~50(2003).
- Terasaki, M., Abe, R., Makino, M. and Tatarazako, N., "Chronic toxicity of parabens and their chlorinated by-products in *Ceriodaphnia dubia*," *Environ. Toxicol.*, **30**, 664~673(2015).
- Darbre, P. D., Aljarrah, A., Miller, W. R., Coldham, N. G., Sauer, M. J. and Pope, G. S., "Concentrations of parabens in human breast tumors," *J. Appl. Toxicol.*, **24**, 5~13(2004).
- Canosa, P., Rodríguez, I., Rubí, E., Negreira, N. and Cela, R., "Formation of halogenated by-products of parabens in chlorinated water," *Anal. Chim. Acta*, **575**, 106~113(2006).
- Terasaki, M., Makino, M. and Tatarazako, N., "Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays," *J. Appl. Toxicol.*, **29**, 242~247(2009).
- Soni, M. G., Carabin, I. G. and Burdock, G. A., "Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens)," *Food Chem. Toxicol.*, **43**, 985~1015(2005).
- Golden, R., Gandy, J. and Vollmer, G., "A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health," *Crit. Rev. Toxicol.*, **35**, 435~458(2005).
- Jewell, C., Prusakiewicz, J. J., Ackermann, C., Payne, N. A. and Fate, G., Voorman, R. and Williams, F. M., "Hydrolysis of a series of parabens by skin microsomes and

- cytosol from human and minipigs and in whole skin in short-term culture,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **225**, 221~228(2007).
21. Ministry of Environment, 2015, Sewer statistics, Korea
 22. Zgola-Grzeskowiak, A., Jeszka-Skowron, M., Czarczyńska-Goślińska, B. and Grzeskowiak, T., “Determination of parabens in Polish river and lake Water as a function of season,” *Anal. Lett.*, **49**, 1734~1747(2016).
 23. Li, W., Gao, L., Shi, Y., Wang, Y., Liu, J. and Cai, Y., “Spatial distribution, temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing,” *China. Sci. Total Environ.*, **539**, 262~270(2016).
 24. Ramaswamy, B. R., Shanmugam, G., Velu, G., Rengarajan, B. and Larsson, D. G. J., “GC-MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in Indian rivers,” *J. Hazard. Mater.*, **186**, 1586~1593(2011).
 25. Gracia-Lor, E., Martínez, M., Sancho, J. V., Peñuela, G. and Hernández, F., “Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry,” *Talanta*, **99**, 1011~1023(2012).
 26. Kim, H. Y., Jung, H. J., Yoo, J. J., Lim, T. H., Lim, Y. K. and Oh, J. E., “Occurrence of pesticides in the Nakdong River basin and risk assessment,” *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **19**, 1~11(2016).