

Research Article



CrossMark

Open Access

농업용 저수지에서 Bisphenol A의 잔류실태조사

조일규^{1,3*}, 남효송¹, 전용배², 박준성¹, 나태웅¹, 김백종³, Eunsung Kan⁴

¹(재)전남생물산업진흥원 생물방제연구센터, ²(주)신성엔비리서치, ³(주)한국생물안전성연구소,

⁴Texas A&M AGRILIFE Research & Extension Center, Texas A&M University

Residue Study for Bisphenol A in Agricultural Reservoirs

Il Kyu Cho^{1,3*}, Hyo Song Nam¹, Yongbae Jeon², Jun sung Park¹, Tae Wong Na¹, Back Jong Kim³ and Eunsung Kan⁴ (¹Bio Control Research Center, Jeonnam Bioindustry Foundation, Gokseong 57510, Korea, ²Shinsung Envi Research Co. Ltd, Cheonan 31075, Korea, ³Korea Bio-Safety Institute Co. Ltd, Eumseong 27600, Korea, ⁴Texas A&M AGRILIFE Research & Extension Center, Texas A&M University, Stephenville TX 76401, USA)

Received: 26 October 2016 / Revised: 1 November 2016 / Accepted: 7 November 2016

Copyright © 2016 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Il Kyu Cho

<http://orcid.org/0000-0002-4177-5588>

Abstract

BACKGROUND: Significant amount of bisphenol A has been released from the manufacturing process of plastics, epoxy resins, dental material and flame retardants. Bisphenol A has been detected at trace levels in wastewater, surface water, landfill leachate and drinking water. However, the residual survey of bisphenol A has not been performed in agricultural reservoir beside agricultural environment cultivating crops. This study was conducted to monitor the residual bisphenol A in national agricultural reservoirs and understand a level of contamination of bisphenol A in the agricultural environment in Korea.

METHODS AND RESULTS: The water and water sediment were collected at agricultural reservoirs in Chungnam, Chungbuk, Kyunggi, Jeonnam, Jeonbuk, Kyungnam and Kyungbuk province. Bisphenol A was analyzed by the LC-MS/MS with triple quad 4500. The recovery of water and water sediment in the agricultural reservoirs showed the level of 95.7~97.2% and 91.5

~100.3%, respectively.

CONCLUSION: Bisphenol A was detected at the level of 0.05 µg/L~0.18 µg/L and 0.1 µg/kg~34 µg/kg in water and water sediment of the reservoirs, respectively. Based on the results, the residue of bisphenol A will be tried in the crops surrounding these agricultural reservoirs where bisphenol A detected above 10 µg/kg of bisphenol A.

Key words: Agricultural environment cultivating crops, Agricultural reservoir, Bisphenol A, Residual survey

서론

비스페놀 A {Bisphenol A, BPA, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane}, CAS No.: 80-05-7, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 는 두 개의 Hydroxyphenyl 그룹을 갖고 있는 Diphenylmethane 유도체와 Bisphenol 그룹에 속한 유기합성 화합물로 무색의 고체이며 유기용매에는 잘 녹으나 물에는 거의 녹지 않는다(Suzuki *et al.*, 2004). 비스페놀 A의 주요 분해산물로는 4-hydroxyacetophenone (4-HAP), 4-hydroxybenzoic acid (4-HBA), 4-isopropenylphenol, - 4-(1-hydroxy-1-methylethyl)phenol, 3-4 HBP-4, 4'dihydroxy-benzophenone 및 Hydroquinone이고 그 중 주요 산화물은 방향성 중간대사 산물인 4-HAP과 4-HBA로 알려져 있다(Fig. 1). 또한 비스

*Corresponding author: Il Kyu Cho

Phone: +82-61-362-0630; Fax: +82-61-362-0631;

E-mail: ilkyucho@naver.com

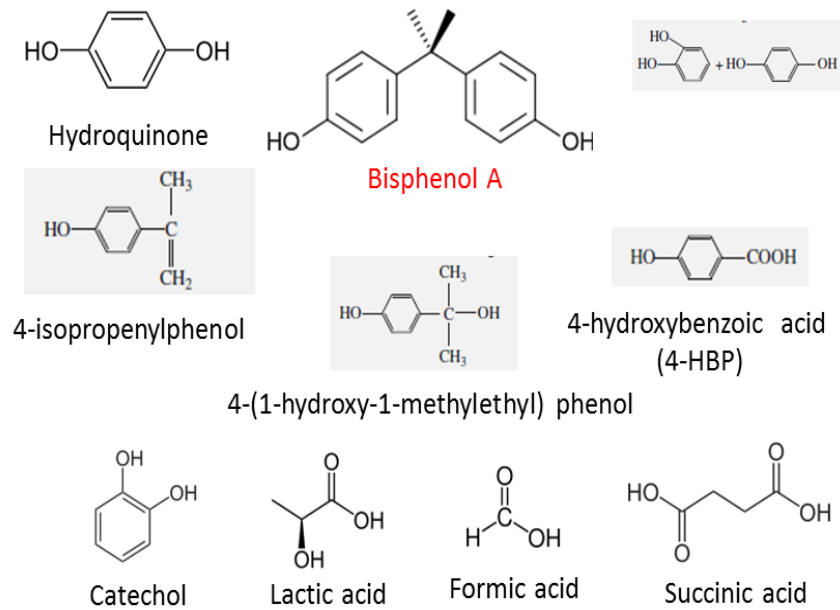


Fig. 1. Bisphenol A & its aromatic intermediates.

페놀 A는 내분비계 장애를 일으키는 대표적인 환경호르몬으로서(Howdeshell *et al.*, 1999; Vandenberg *et al.*, 2007) 매우 적은 농도에서도 내분비계교란물질로 작용하는 것으로 알려져 있으며(Rubin *et al.*, 2001) 콤팩트디스크, 자동차 부품, 유아용 젖병, 플라스틱 그릇, 안경렌즈, 충격 방지제 등의 재료로 쓰이는 폴리카보네이트 플라스틱(polycarbonate plastic)과 식료품의 캔, 병마개, 식품포장재, 치과용 자재류 등에 주로 사용되는 에폭시 레진(epoxy resin)과 난연제(flame retardants) 등의 기초물질로 가장 많이 사용되는 화학물질이다(Staples *et al.*, 1998; Rivas *et al.*, 2009; Mboula *et al.*, 2013). 이 생산 공정에서 나온 비스페놀 A가 현재 약 635톤이 환경으로 유출되고 있다고 알려져 있으며 국내 생산량은 연간 85,871톤이며 소량의 비스페놀 A가 자연수계나 대기, 산업 폐수나 가정 폐수에서도 발견되어 인체에 해로운 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Yamamoto *et al.*, 2001).

국외적으로 비스페놀 A가 처리 된 폐수로 관개 된 작물재 배지나 생물학적 고형물 또는 매립지에 근처의 개간된 농경지의 토양과 지하수에서 고농도로 검출되었다는 연구보고가 많이 있다(Heemken *et al.*, 2001; Kawahata *et al.*, 2004; Cespedes *et al.*, 2005; Vethaak *et al.*, 2005; Loos *et al.*, 2007; Félix-Cañedo *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2013; Gorga *et al.*, 2014; Michałowicz 2014).

환경부에서는 1999년 4월부터 2000년 8월까지 17 개월 동안 생태계와 환경 등을 대상으로 내분비계 교란물질(환경호르몬) 잔류 실태를 조사한 결과(환경부 보고서, 2006), 수질과 저질(하천·호수 바닥물질)·대기·토양 등 113개 지점에서 환경호르몬으로 추정되는 13개 물질군, 28개 물질(조사 대상 37개 물질군, 87개 물질)이 나왔다고 밝혔는데 이중 bisphenol A가 수질에서 0.0056-0.9758 $\mu\text{g/L}$ 이 저질에서

0-5.7 $\mu\text{g/kg}$ 이 검출되었다고 보도하였다. 그리고 국립환경과학원이 2012년부터 2년간 전국의 초·중·고(만 6~18세) 어린이와 청소년, 총 1천820명을 대상으로 체내 유해물질 농도와 환경 노출 등을 조사한 결과, 생식기계 발달과 내분비계 이상 등을 초래한다고 알려진 bisphenol A의 농도는 어린이(만 6~11세)가 1.41 $\mu\text{g/g cr}$ 로, 성인(만 19세 이상) 0.88 $\mu\text{g/g cr}$ 의 1.6배이었다고 보고하였으며(환경부 보도자료, 2015), 식약처에서 우리나라 어린이(만 3세-18세)의 뇨 중 bisphenol A 분석 결과를 근거로 하여 평균 일일노출량은 0.022 $\mu\text{g/kg/day}$ 로 추정산출 되었다. 이는 인체안전기준치(TDI) 대비 0.04% 수준으로 나타났다. 어린이의 bisphenol A 노출량은 비슷한 연령대의 미국(0.058 $\mu\text{g/kg/day}$)과 캐나다 어린이(0.038 $\mu\text{g/kg/day}$)보다 낮은 것으로 나타났다. 특히 환경부의 환경호르몬 2차 조사에 따르면(환경부 보고서, 2006), 여전히 대기, 토양은 물론 강, 바다까지 비스페놀 A가 광범위하게 퍼져있는 것으로 확인되었으나, 농경지 및 환경오염 우려지역에 대한 비스페놀 A의 작물재배환경 중 잔류실태조사가 수행되지 않고 있다. 더구나, 비스페놀 A가 기준에 알려졌던 것보다 체내에 더 오래 잔존해 있는 것으로 나타나고 인체에 치명적인 악영향을 나타낸다는 연구 결과(Vandenberg *et al.*, 2007)가 보고되고 있는 상황에서 비스페놀 A의 인체 유해성과 광범위한 노출 범위를 고려해 농업 환경 및 농작물을 대상으로 비스페놀 A 대한 모니터링과 잔류 저감방법 개발을 통해 농산물 안전성 확보가 필요하게 되었다.

본 연구에서는 경기, 충청, 경북, 전남의 주요 농업용저수지의 농용수와 토양을 채취하여 비스페놀 A 대한 잔류량 조사를 실시하여 농업환경 중 잔류량을 파악하고 오염을 방지할 수 있는 방안과 저감화 방법을 개발하는데 기초자료로 활용하고자 하였다.

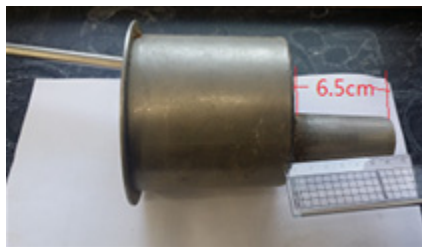


Fig. 2. Soil core sampler.

재료 및 방법

사용기기 및 시약

본 연구에 사용된 Bisphenol A(99%) 표준물질은 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였으며, bisphenol A의 잔류분석을 위해 사용한 acetonitrile, dichloromethane, methanol 및 deionized water는 Tedia (USA)사에서 HPLC급을 구입하여 사용하였다. Ammonium acetate, hydro chloride, sodium chloride 및 sodium sulfate anhydrous는 Junsei Chemical(Japan)사의 제품을 사용하였다. Bisphenol A 잔류량을 분석할 때 Rotary vacuum evaporator(RV-10, IKA, Germany), Speratory funnel shaker (SR-2W, Taitec Co., Japan)를 사용하였으

며, Triple Quad 4500가 장착된 LC-Q-MS/MSD(AB Sciex Co., USA)을 이용하여 잔류량을 분석하였다.

시료채취

농용수 및 저니토양 채취는 2015년, 2016년 6월-8월 사이에 수행되었으며 모든 농용수는 농어촌 공사 수질 관리하에 있는 저수지를 선정하였다. 충남지역 30개 지역(60점), 충북 24개 지역(48점), 경기 34개 지역(68점), 경남 10개 지역(20점), 경북 10개 지역(20점), 전북 10개 지역(20점) 및 전남 10개 지역(20점) 총 256점의 시료를 채취하였다. 물은 250 mL 용 갈색병에 직접 채취하였으며 저니토양은 Fig. 2에 나와 있는 것과 같은 토양 채취기로 이용하여 100 g 이상 채취한 후 중력수를 제거한 후 갈색병에 담아 밀봉한 후 분석 장소로 운반하였으며, 처리구별로 균질화하고, 혼합하여 4°C 냉장고에 보관 후 bisphenol A 분석 시 사용하였다. 각 시료는 3반복 분석을 수행하였다.

농용수 및 저니토에서 bisphenol A의 추출 및 조제

채취한 농용수 시료 100 mL을 취하여 500 mL용량의 분액여두에 옮긴 후 0.1 M HCl을 이용하여 pH 3-3.5로 조정하였다. 여기에 포화식염수 50 mL을 가하고 CH₂Cl₂ 50 mL를 가하여 5분간 진탕 추출하였다. 유기 용매층을 무수 Na₂SO₄층을 통과시켜 탈수하고 남아있는 물층에 재차 CH₂Cl₂ 50 mL

Table 1. LC-MS/MS operating conditions for the analysis of bisphenol A in water and water sediment of agricultural reservoirs

Instrument	LC-MS/MS (AB Sciex Co. USA) with 1290 infinity HPLC (Agilent Co., USA)		
<i>HPLC conditions</i>			
Detector	Triple Quad 4500, AB Sciex Co. (USA)		
Column	Kinetex C ₁₈ 100A(Phenomenex Co., USA) [100 mm (L) × 2.1 mm (ID) × 2.6 μm]		
Oven temp.	30°C		
Flow rate	0.2 mL/min.		
Injection vol.	10 uL		
Mobile phase	A:B = Methanol : 10 mM Ammonium acetate in water		
Gradient table	Time (min.)	A (%)	B (%)
	0	70	30
	5	85	15
	6	70	30
	10	70	30
<i>MS/MS conditions</i>			
Ionization mode	Electrospray ionization Negative (ESI-N)		
Ion spray voltage	-4,500 V		
Vaporizer temp.	500°C		
Ion source gas (N ₂)	50 psi		
Collision gas (N ₂)	7 psi		
Curtain gas	15 psi		
Entrance potential	-10 V		

Table 2. Selected reaction monitoring (SRM) condition of bisphenol A

Compound	Precursor ion	Product ion	Dwell (msec)	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
Bisphenol A	227.0	211.9	150	-75	-24	-15
		132.9	150	-75	-32	-9

Table 3. Recovery of bisphenol A in waste water and water sediment

Sample	Fortification (µg/L)	% recovered ± standard deviation (SD)				LOD (µg/L)	Minium detectable limit (ng)
		1	2	3	Average		
Waste water	0.5	107.3	94.1	90.2	97.2±9.0	0.05	0.01
	2.5	98.2	101.9	87.0	95.7±7.8		
Water sediment	1.0	104.0	80.0	90.5	91.5±12.0	0.1	0.01
	5.0	104.6	96.3	99.9	100.3±4.2		

를 가하여 진탕 추출한 뒤 탈수하고 앞서 추출한 CH₂Cl₂과 합한 다음 rotary vacuum evaporator를 이용하여 40°C 이하에서 감압농축하고 건조물을 DW:MeOH (2:8, v/v) 혼합용액 5 mL로 재용해하였다. 이 용액을 LC/MS/MS에 10 µL 주입하여 표준검량선에 의해 농도를 산출하였다.

토양시료 50 g을 삼각플라스크에 취하고 여기에 아세톤 100 mL을 가한 후 1시간 동안 180 rpm으로 진탕 추출하였다. 추출물을 감압여과하고 여분의 acetone 50 mL으로 용기 및 잔사를 씻어 500 mL용량의 분액여두에 옮긴 후 증류수 200 mL을 가한 다음 0.1 M HCl을 이용하여 pH 3-3.5로 조정하였다. 여기에 포화식염수 50 mL을 가하고 CH₂Cl₂ 50 mL를 가하여 5분간 진탕추출하였다. 유기용매층을 무수 sodium sulfate층을 통과시켜 탈수하고 남아 있는 물층에 재차 CH₂Cl₂ 50 mL를 가하여 진탕추출한 뒤 탈수하고 앞서 추출한 CH₂Cl₂와 합한 다음 rotary vacuum evaporator를 이용하여 40°C 이하에서 감압농축하고 건조물을 DW:MeOH (2:8, v/v) 혼합용액 5 mL로 재용해 하였다. 이 용액을 LC/MS/MS에 10 µL 주입하여 표준검량선에 의해 농도를 산출하였다. 분석기기 및 분석조건은 Table 1, 2와 같다. 위 조건에서 bisphenol A의 retention time은 약 1.8 min 이었고, data processing에는 Analyst 1.6.2를 사용하였다.

결과 및 고찰

농용수 및 저니토 중 bisphenol A 회수율

농용수와 저니토에서 bisphenol A의 LC/MS/MS 최소 검출량은 0.01 ng(S/N:5) 이었으며 분석법의 검출한계는 각각 0.05 µg/L 및 0.1 µg/kg이었다. 분석과정의 적합성을 판단하기 위하여 bisphenol A가 검출(<0.05 ppb)되지 않은 농용수 100 mL에 0.05 및 0.25 mg/L의 표준용액 1 mL를 각각 정확히 가하고, 균일하게 혼합하여 30 분간 방치한 후, 상기의 분석과정을 수행하여 회수율을 산출하였으며 bisphenol A가 검출(<0.1 ppb)되지 않은 저니토 50 g에 0.05 및 0.25 mg/L의 표준용액 1 mL를 각각 정확히 가하고, 균일하게 혼

합하여 상기의 시료분석과정을 행하여 회수율을 구하였다.

농용수에 bisphenol A를 0.5 µg/L와 2.5 µg/L 처리했을 때 각각 97.2% 및 95.7%의 회수율 나타냈으며 저니토에서는 bisphenol A를 1.0 µg/kg와 5.0 µg/kg 처리했을 때 각각 91.5% 및 100.3%의 회수율 나타내어 본 분석법이 농업용 저수지에서 bisphenol A의 잔류분석에 적합하였다(Table 3).

경기지역의 농용수 및 저니토 중 bisphenol A 잔류량조사

2015년 6월부터 8월까지의 시험기간 중 농업용 저수지의 평균기온은 18.6-29.0°C이었으며, 평균습도 범위는 33.6%-88.8%이었다. 경기 지역 34개의 농용수저수지에서 농용수 및 저니토 68점 시료 채취 분석결과, 농용수에서 bisphenol A가 0.05-1.00 µg/L이 검출되었으며 저니토에서는 bisphenol A가 0.5-9 µg/L수준으로 검출되었고 1개 지역에서만 16.00 µg/L이 검출되었다(Table 4).

충청지역의 농용수 및 저니토 중 bisphenol A 잔류량조사

2015년 6월부터 8월까지의 시험기간 중 농업용 저수지의 평균기온은 18.8-30.6°C이었으며, 평균상대습도 범위는 42.8-96.4%이었다. Table 4와 같이 충청지역 30지점에서 농용수 및 저니토 60점 채취 분석결과, 농용수에서 bisphenol A가 0.05-0.13 µg/L이 검출되었으며 저니토에서는 bisphenol A가 0.4-2.4 µg/kg 수준으로 검출되었고 1개 지역에서만 34.0 µg/kg이 검출되었다. 충북 24지역 농용수 저수지에서 농용수 및 저니토 48점 채취 분석결과, 농용수에서 bisphenol A가 0.05-0.18 µg/L이 검출되었으며 저니토에서는 bisphenol A가 0.8-3.93 µg/kg 수준으로 검출되었고 1개 지역에서만 14.43 µg/kg이 검출되었다(Table 4).

전라지역의 농용수 및 저니토 중 bisphenol A 잔류량조사

2016년 6월부터 8월까지의 시험기간 중 농업용 저수지의 평균기온은 18.1-29.3°C이었으며, 평균습도 범위는 60.3-92.9%이었다. 전남 지역 농용수 저수지 10개소와 전북 지역 농용수 저수지 10개소에서 채취한 농용수 및 저니토 중 bisphenol A

Table 4. Determination of bisphenol A in the water and water sediment of agricultural reservoirs in the Kyunggi & Chungcheong province (2015 year)

Sample	Residue of bisphenol A (Average±SD) (µg/L)					
	Kyunggi		Chungnam		Chungbuk	
	Water	Water sediment	Water	Water sediment	Water	Water sediment
1	1.00±0.02	0.4±0.1	0.05±0.00	0.5±0.1	0.08±0.01	1.7±0.1
2	0.90±0.00	16.0±0.2	0.06±0.01	0.3±0.1	0.08±0.01	1.2±0.1
3	0.80±0.01	<0.1	0.06±0.01	34.0±0.4	0.08±0.00	1.0±0.1
4	0.40±0.00	<0.1	0.06±0.02	0.8±0.2	<0.05	<0.1
5	0.40±0.01	0.5±0.1	0.07±0.00	0.8±0.1	0.13±0.02	0.8±0.1
6	0.20±0.01	0.5±0.1	0.13±0.01	0.7±0.0	<0.05	2.8±0.1
7	<0.05	0.5±0.1	<0.05	0.8±0.1	<0.05	1.0±0.1
8	0.20±0.01	7.9±0.1	0.06±0.01	0.7±0.1	<0.05	0.6±0.1
9	0.20±0.01	<0.1	0.07±0.01	0.5±0.1	<0.05	2.8±0.2
10	0.20±0.01	<0.1	0.07±0.00	0.8±0.3	<0.05	0.6±0.1
11	<0.05	0.9±0.1	<0.05	0.5±0.0	0.07±0.02	1.3±0.1
12	<0.05	1.5±0.2	0.08±0.01	0.4±0.1	<0.05	0.5±0.1
13	0.14±0.03	0.6±0.2	<0.05	2.4±0.1	0.18±0.02	1.1±0.2
14	<0.05	0.6±0.2	0.05±0.00	0.5±0.1	0.09±0.03	0.8±0.1
15	0.09±0.00	1.0±0.1	0.06±0.01	0.2±0.1	0.08±0.01	0.9±0.1
16	0.10±0.01	7.7±0.1	0.07±0.00	1.5±0.2	0.07±0.00	1.5±0.3
17	0.09±0.01	<0.1	0.08±0.00	0.6±0.0	<0.05	0.7±0.0
18	<0.05	1.1±0.2	0.06±0.01	0.6±0.1	<0.05	<0.1
19	0.09±0.02	0.8±0.1	0.08±0.02	0.7±0.0	0.09±0.01	14.4±0.1
20	0.09±0.03	0.8±0.2	0.05±0.00	0.9±0.2	0.09±0.01	1.3±0.1
21	0.26±0.02	1.8±0.1	0.09±0.01	0.8±0.1	0.07±0.02	1.4±0.2
22	0.09±0.01	0.9±0.2	0.07±0.01	0.7±0.1	<0.05	0.9±0.1
23	0.09±0.01	0.6±0.1	0.07±0.02	1.3±0.2	<0.05	0.9±0.2
24	0.09±0.01	0.9±0.1	0.08±0.03	0.7±0.0	0.07±0.02	3.9±0.1
25	0.11±0.01	3.3±0.3	0.06±0.01	2.2±0.0		
26	0.09±0.01	1.3±0.2	0.05±0.00	0.5±0.0		
27	0.10±0.02	0.9±0.1	<0.05	0.6±0.1		
28	0.09±0.03	2.3±0.0	0.06±0.00	0.8±0.1		
29	0.09±0.02	1.0±0.1	0.07±0.03	0.6±0.1		
30	0.10±0.00	0.7±0.0	0.05±0.00	0.6±0.1		
31	0.11±0.00	0.6±0.1				
32	0.09±0.00	0.7±0.1				
33	0.09±0.00	0.6±0.2				
34	0.10±0.00	0.8±0.1				

의 잔류분석 결과, 전남지역 농용수에서 bisphenol A가 평균 0.06-0.17 µg/L이 검출되었으며 저니토에서는 bisphenol A가 평균 0.1-9.0 µg/kg 수준으로 검출되었고 1개 지역에서만 최대 12.1 µg/kg이 검출되었다(Table 5). 그리고 전북지역의 농용수에서 bisphenol A가 평균 0.05-0.06 µg/L으로

검출되었으며 저니토에서는 bisphenol A가 평균 0.1-3.8 µg/kg 수준으로 다른 지역에 비해 미량이었다(Table 5).

경상지역의 농용수 및 저니토 중 bisphenol A 잔류량조사
2016년 6월부터 8월까지의 시험기간 중 농업용 저수지의

Table 5. Determination of bisphenol A in the water and water sediment of agricultural reservoirs in the Jeolla & Kyungsang province (2016 year)

Sample	Residue of bisphenol A (Average±SD) (µg/L)							
	Jeonnam		Jeonbuk		Kyungnam		Kyungbuk	
	Water	Water sediment	Water	Water sediment	Water	Water sediment	Water	Water sediment
1	0.17±0.12	<0.1	<0.05	0.5±0.2	0.10±0.05	<0.1	0.22±0.12	0.5±0.2
2	0.17±0.05	0.2±0.1	0.05±0.00	0.5±0.2	<0.05	0.2±0.0	0.10±0.04	0.5±0.2
3	0.08±0.02	0.2±0.1	0.05±0.00	0.1±0.0	0.11±0.03	0.2±0.1	0.15±0.05	0.1±0.0
4	0.07±0.00	1.4±0.9	<0.05	0.2±0.1	<0.05	1.5±0.9	0.05±0.00	0.2±0.1
5	0.12±0.06	<0.1	0.05±0.00	0.1±0.0	0.06±0.01	0.3±0.0	0.35±0.15	0.1±0.0
6	0.10±0.02	<0.1	0.05±0.00	0.10±0.0	0.15±0.05	<0.1	0.14±0.04	0.1±0.0
7	0.07±0.01	<0.1	0.06±0.00	0.4±0.3	0.06±0.01	<0.1	0.06±0.01	0.34±0.3
8	<0.05	9.0±4.4	<0.05	0.2±0.1	<0.05	9.2±4.5	0.08±0.02	0.15±0.1
9	0.06±0.00	2.5±2.3	<0.05	3.8±3.2	0.08±0.02	2.6±2.4	0.08±0.03	3.97±3.3
10	<0.05	2.3±2.1	<0.05	0.0±0.1	0.07±0.01	2.4±2.2	0.05±0.00	0.80±0.0

평균기온은 18.2-30.6°C이었으며, 평균습도 범위는 41.4-93.9%이었다. 경북 지역 농용수 저수지 10개소와 경남 지역 농용수 저수지 10개소에서 채취한 농용수 및 저니토 중 bisphenol A의 잔류분석 결과, 경남지역 농용수에서 bisphenol A가 평균 0.06-0.11 µg/L이 검출되었으며 토양에서는 bisphenol A가 평균 0.2-9.2 µg/kg 수준으로 검출되었으나 1개 지역에서만 최대 12.4 µg/kg이 검출되었다(Table 5). 그리고 경북지역의 농용수에서 bisphenol A가 평균 0.05-0.06 µg/L으로 검출되었으며 저니토에서는 bisphenol A가 평균 0.1-0.35 µg/kg 수준으로 검출 되었다(Table 5).

본 연구에서 수행한 전국 농업용저수지에서 bisphenol A 모니터링 결과 경기 지역 농용수에서 bisphenol A가 평균 0.05-1.00 µg/L이 검출되었으며 저니토에서는 bisphenol A가 평균 0.5-7.9 µg/L수준으로 검출되었으나 1개 지역에서는 최대 16.00 µg/L이 검출되었다. 충청지역 농용수에서 bisphenol A가 평균 0.05-0.18 µg/L이 검출되었으며 토양에서는 bisphenol A가 평균 0.4-3.93 µg/kg이 검출되었다. 그 중 1개 지역 농용수 저니토에서 최대 34.0 µg/kg이 검출되었으며, 충북 1개 지역의 농용수 저니토에 최대 14.43 µg/L이 검출되었다. 이렇게 다른 지역보다 많이 검출된 것은 주변의 요양원등 주변의 생활폐수 유입에 의한 것으로 판단된다. 전라 지역 농용수에서는 bisphenol A가 평균 0.05-0.17 µg/L수준이고 저니토에서는 평균 0.1-9.0 µg/kg 수준으로 검출되었으나 1개 지역에서는 최대 12.1 µg/kg이 검출되었다. 전북지역의 농용수에서는 bisphenol A가 평균 0.05-0.06 µg/L으로 검출되었으며 저니토양에서는 bisphenol A가 평균 0.1-3.8 µg/kg 수준으로 다른 지역에 비해 미량이 검출되었다. 경상 지역에서 채취한 농용수에서 bisphenol A가 평균 0.05-0.11 µg/L이 검출되었으며 저니토에서는 bisphenol A가 평균 0.1-9.2 µg/kg 수준으로 검출되었으나 1개 지역에서는 최대 12.4 µg/kg이 검출되었다.

Kinney등은 2008년에 bisphenol A가 폐수로 관개된

작물재배지나 생물학적 고형물 또는 매립지에 근처의 개간된 농경지의 토양에서 0.55~147 µg/kg (dry weight basis)로 검출되었다고 보고하였는데, 개량되지 않은 농경지 토양에서 bisphenol A가 최대 147 µg/kg (d.w.) 검출되었고 생물학적 고형물로 개량된 지역에서는 87 µg/kg (d.w.)이 검출되었다고 보고하였다. 또한 Gibson등은 2010년에 미국 캘리포니아에서 90년 동안 폐수로 관개된 농경지에서 bisphenol A가 30.2 µg/kg (d.w.)이 검출되어 결과적으로 bisphenol A가 토양에서 축적되지 않는다고 보고하였다.

2015년~2016년에 본 연구에서 수행된 전국 농업용저수지의 농용수와 저니토 중 bisphenol A가 10 µg/kg(미국에서 90년 동안 폐수로 관개된 농경지에서 검출된 30.2 µg/kg의 1/3수준) 이상 검출된 농업용저수지는 경기 및 충남 지역은 각각 3개 저수지이고, 충북 지역은 5개 저수지 그리고 경남과 전남 지역은 각각 1개 저수지로 총 13지역이었다. 이것을 토대로 bisphenol A가 10 µg/kg 이상 검출된 농용수 주변에서 재배되는 농작물 시료를 채취 및 분석하여 농용수에 있는 bisphenol A가 농작물에 흡수 이행되는지에 관한 연구가 필요하다고 판단된다.

요 약

본 연구는 경기도, 충청도, 전라도, 경상도의 주요 농업용 저수지의 농용수와 저니토를 채취하여 비스페놀A의 잔류량을 조사하여 저감방법을 개발하는데 기초자료로 활용하고자 수행하였다. 경지 지역에서는 bisphenol A가 농용수에서 0.05-1.00 µg/L, 저니토에서 0.5-7.9 µg/kg이 검출되었고 1개 지역에서만 16.00 µg/kg이 검출되었다. 충남지역 30개 지점에서 채취한 시료를 분석한 결과 bisphenol A가 농용수에서는 0.05-0.13 µg/L, 저니토에는 0.4-2.4 µg/kg 수준으로 검출되었고 다만, 1개 지역에서만 34.0 µg/kg이 검출되었다. 충북의 28개 지역에서 채취한 시료 분석 결과 농용수에

서는 0.05-0.18 $\mu\text{g/L}$, 저니토에서는 0.8-3.93 $\mu\text{g/kg}$ 이 검출되었고 1개 지역에서만 14.43 $\mu\text{g/kg}$ 이 검출되었다. 전남 지역 농용수에서는 0.06-0.17 $\mu\text{g/L}$, 저니토에서는 0.1-9.0 $\mu\text{g/kg}$ 수준으로 검출되었고 최대 12.1 $\mu\text{g/kg}$ 까지 검출되었다. 전북지역의 농용수에서는 0.05-0.06 $\mu\text{g/L}$, 저니토에서는 0.1-3.8 $\mu\text{g/kg}$ 수준으로 다른 지역에 비해서 미량이 검출되었다. 경남지역에서 채취한 농용수에서는 0.06-0.11 $\mu\text{g/L}$, 저니토에서는 0.2-9.2 $\mu\text{g/kg}$ 수준으로 검출되었고 경북지역에서는 각각 0.05-0.06 $\mu\text{g/L}$, 0.1-0.35 $\mu\text{g/kg}$ 수준으로 검출되었다. 분석 결과 농업용 저수지의 농용수와 저니토에서 bisphenol A의 잔류량이 10 $\mu\text{g/kg}$ 이상인 곳은 13개 지점이었다. 10 $\mu\text{g/kg}$ 이상이 검출된 농용수 주변에서 재배되는 농작물에 bisphenol A의 이행여부를 조사할 필요가 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgements

This work was supported by the "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (PJ010896)" Rural Development Administration, Republic of Korea.

References

- Céspedes, R., Lacorte, S., Raldúa, D., Ginebreda, A., Barceló, D., & Piña, B. (2005). Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain). *Chemosphere*, 61(11), 1710-1719.
- Félix-Cañedo, T. E., Durán-Álvarez, J. C., & Jiménez-Cisneros, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Science of the Total Environment*, 454, 109-118.
- Gibson, R., Durán-Álvarez, J. C., Estrada, K. L., Chávez, A., & Cisneros, B. J. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere*, 81(11), 1437-1445.
- Gorga, M., Insa, S., Petrovic, M., & Barceló, D. (2014). Analysis of endocrine disruptors and related compounds in sediments and sewage sludge using on-line turbulent flow chromatography-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1352, 29-37.
- Heemken, O. P., Reincke, H., Stachel, B., & Theobald, N. (2001). The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere*, 45(3), 245-259.
- Howdeshell, K. L., Hotchkiss, A. K., Thayer, K. A., Vandenberg, J. G., & Vom Saal, F. S. (1999). Environmental toxins: exposure to bisphenol A advances puberty. *Nature*, 401(6755), 763-764.
- Kawahata, H., Ohta, H., Inoue, M., & Suzuki, A. (2004). Endocrine disruptor nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan-within coral reefs and adjacent river mouths. *Chemosphere*, 55(11), 1519-1527.
- Kinney, C. A., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Burkhardt, M. R., Zaugg, S. D., Werner, S. L., Bossio, J. P., & Benotti, M. J. (2008). Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure. *Environmental Science & Technology*, 42(6), 1863-1870.
- Loos, R., Hanke, G., Umlauf, G., & Eisenreich, S. J. (2007). LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters. *Chemosphere*, 66(4), 690-699.
- Mboula, V. M., Héquet, V., Andree, Y., Pastrana-Martínez, L. M., Doña-Rodríguez, J. M., Silva, A. M. T., & Falaras, P. (2013). Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light. *Water Research*, 47(12), 3997-4005.
- Michalowicz, J. (2014). Bisphenol A-sources, toxicity and biotransformation. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 37(2), 738-758.
- Rivas, F. J., Encinas, A., Acedo, B., & Beltrán, F. J. (2009). Mineralization of bisphenol A by advanced oxidation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(4), 589-594.
- Rubin, B. S., Murray, M. K., Damassa, D. A., King, J. C., & Soto, A. M. (2001). Perinatal exposure to low doses of bisphenol A affects body weight, patterns of estrous cyclicity, and plasma LH levels. *Environmental Health Perspectives*, 109(7), 675.
- Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T., & Harris, L. R. (1998). A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, 36(10), 2149-2173.
- Suzuki, T., Nakagawa, Y., Takano, I., Yaguchi, K., & Yasuda, K. (2004). Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xeno-estrogenic activity. *Environmental Science & Technology*, 38(8), 2389-2396.
- Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., & Welshons, W. V. (2007). Human exposure to bisphenol

- A (BPA). *Reproductive Toxicology*, 24(2), 139-177.
- Vethaak, A. D., Lahr, J., Schrap, S. M., Belfroid, A. C., Rijs, G. B. J., Gerritsen, A., de Boer, J., Bulder, A. S., Grinwis, G. C. M., Kuiper, R. V., Legler, J., Murk, T. A. J., Peijnenburg, W., Verhaar, H. J. M., & de Voogt, P. (2005). An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands. *Chemosphere*, 59(4), 511-524.
- Wu, M., Wang, L., Xu, G., Liu, N., Tang, L., Zheng, J., Bu, T., & Lei, B. (2013). Seasonal and spatial distribution of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in the Huangpu River and its tributaries, Shanghai, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(4), 3149-3161.
- Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraiishi, H., & Nakasugi, O. (2001). Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, 42(4), 415-418.