

낙동강수계 휘발성유기화합물질 조사에 관한 연구

허성남[†] · 이인정 · 이철구 · 임영경 · 이재관

국립환경과학원 낙동강물환경연구소

Investigation of Volatile Organic Compounds in Nakdong River System

Seong-Nam Heo[†], In-Jung Lee, Chul-Gu Lee, Young-Kyong Lim, and Jae-Kwan Lee

Nakdong River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research, Goryeong 717-873, Korea

Received September 30, 2010/Accepted December 3, 2010

A total of 36 volatile organic compounds in water samples collected 3 times (April, August, October) from 33 representative points along the Nakdong river and from 5 industrial complex discharge points were quantitated and summarized as follows. cis-1,2-Dichloroethylene was detected on the 1st, 2nd and 3rd investigations at 4 points (Kumho6, Suyong5, Kumi and Seongseo). 1,2-Dichloroethane was detected at 0.83 µg/L on the 2nd investigation at 1 point (Namgang4-1), and also detected at 0.08 µg/L and 1.55 µg/L on the 1st and 2nd investigations, respectively, at 1 point (Seongseo), and was detected on the 1st, 2nd and 3rd investigations at 1 point (Jinju) at 2.27 µg/L, 9.04 µg/L and 7.22 µg/L respectively. These detected concentration values were less than EPA and WHO drinking water guidelines. Risk assessment performed on cis-1,2-dichloroethylene revealed that the current level of the compound is less than estimated criteria and was not risky. On the other hand, 1,2-dichloroethane exceeded estimated criteria in the risk assessment, while its level was less than the WHO drinking water guideline.

Key words: Volatile Organic Compounds, Recommended method detection limites, Risk assessment, Quality assurance, Quality control

1. 서 론

낙동강 유역은 8백만 유역 주민의 상수원으로 이용되고 있고 1970년대부터 시작된 산업화로 인하여 환경오염의 주요 관심 하천이었으며 1991년 낙동강 폐놀오염사고를 계기로 상수원 수질에 대한 관심이 집중되어 수질개선대책이 집중적으로 수립되어 추진되기에 이르렀다. 이와 같은 수질개선의 노력으로 낙동강 수질은 개선 추세에 있는 것이 사실이다^{2,3}.

그러나, 하천에 존재하는 다양한 오염물질에 대한 위해성 연구는 매우 중요한 부분이므로 꾸준한 연구가 수행되어야 할 것이며, 이를 위해서는 하천 중에서 오염물질의 거동을 파악하는 것이 매우 중요하다. 즉 배출된 오염물질들은 광분해, 가수분해, 미생물 분해 등을

거쳐 전이가 일어나서 위해한 물질이 될 수도 있으므로 이들에 대한 정확한 이해가 없이는 어떠한 오염물질이라도 그들이 미치는 인체 위해성을 정확하게 제시할 수는 없을 것이다.

일반적으로 휘발성유기화합물질(volatile organic compounds, VOCs)⁷⁾ 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 증발되며, 태양광의 작용으로 대기 중에서 질소산화물과 광화학반응을 일으켜 오존 및 PAN 등 광화학 산화성 물질을 만들어 광화학스모그를 유발하는 물질의 총칭으로 정의하고 있다. 환경에 미치는 영향에 따라 VOCs를 크게 5가지로 분류한 것을 보면⁷⁾, i) 물질자체가 직접적으로 인체에 유해한 물질인 벤젠(발암성) 등 방향족 탄화수소류, ii) Trichloroethane, Perchloroethane, Chloroform 등 Cl을 함유하는 탄화수소화합물

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-(0)54-950-9720, Fax: 82-(0)54-950-9725, E-mail: hsnam338@korea.kr

류(발암성 또는 간 독성), iii) 인체에 대한 유해성은 크지 않으나, 광화학반응으로 스모그 발생원인 물질인 에틸렌, 프로필렌 등 지방족 탄화수소류와 휘발유, iv) Terpene Oil, 신나 등 휘발성이 강한 연료 및 용제류, v) 성층권 오존층 파괴원인물질인 프레온 가스, Dichloromethane 등 염소계 유기용제류, vi) 반응성이 약하여 장기간 대기 중에 체류하여 환경에 누적되거나 인간을 포함한 자연 생태계에 영향을 주는 물질인 Polychlorinated biphenyl(PCB)류, Dioxine류 등이다.

VOCs 저분자 물질로 독성이 오히려 높은 것으로 알려졌음에도 불구하고 발생 및 하천 유입, 하천에서의 농도 그리고 그 거동에 대한 연구는 거의 미비한 실정이다. 또한, 대부분의 VOCs는 주로 산업체에서 용매로 사용되고 이들 중 다수는 발암물질이거나 돌연변이를 일으키는 물질로 알려져 있다⁹⁾. VOCs에 대한 보도 내용들을 살펴보면, 울산시 농소, 범서, 다운 정수장에서 발암물질에 해당하는 VOCs 검출(04.3.11, 한겨레), 국립환경과학원과 순천대학교가 공동으로 수행한 광양만 주민의 소변 및 혈액에서 VOCs의 분석결과 10종 중 8종이 검출(07.3.30, 한겨레) 되었으나 기준치 이하였다고 보도한 바가 있다. 외국의 경우에도 미국 USGS(U. S. Geological Survey)^{23,24)}에서는 2,401개의 가정 우물과 1,096개의 공공 우물에 대해 44가지의 VOCs에 대한 검출을 수행한 결과, 623(18%)개에 해당하는 우물에서 한 가지 이상의 VOCs가 검출되었고, 벨기에의 겐트 대학⁴⁾은 남북해에서 1998년부터 2000년까지 25종의 VOCs에 대한 연구 결과, Chloroform이 비교적 일반적으로 검출되었고 2개 지점에서는 각각 1,900 ppb와 270 ppb의 농도까지 검출되었으며 영국의 버밍햄대학¹⁵⁾은 영국 Tame River 유역에서 VOCs를 함유한 지하수가 지표수에 미치는 영향을 분석한 결과, VOCs로 오염된 지하수는 하천의 VOCs 농도를 증가시키는데 어느 정도 기여하고 있는 것으로 나타났다고 보고하였다.

따라서 다양한 VOCs의 발생과 거동을 철저히 연구하여 VOCs의 오염에 따른 적절한 해결책을 제시하기 위한 기초 자료의 수집이 무엇보다 중요하다. 그리고 유해물질에 대한 적절한 관리를 위해서는 환경 중 존재 농도 및 유해성에 대한 평가 시스템 구축과 수계의 건강보호 기준의 확대 강화 및 특정수질 유해물질 확대 지정관리를 위한 새로운 항목 도출과 분석방법 개발이 필요하며 이를 토대로 수질환경기준 예비 항목 및 설정(안)을 제시할 수 있는 기초 자료를 제공하는 것은

본 연구의 목적이기도 하다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 조사내용

2.1.1. 조사 대상 물질 선정

조사 대상 물질은 물 환경 종합평가방법 개발 조사 연구(III)-인체 및 수생태계 위해성 평가체계 구축 최종 보고서 중 “수체로의 유출 가능성별 우선순위 물질 목록”¹⁾ 275개 항목 중 1~2순위 그룹 대상 항목을 참고하여 36개 항목을 선정하였다.

2.1.2. 조사지점

낙동강수계의 중권역 대표지점 33개 지점과 공단배수 5개 지점(Table 2) 등 총 38개 지점을 대상으로 조사하였다(환경부, 수질측정망 운영계획).¹²⁾

2.1.3. 조사주기

2009년도에 연 3회를 조사하였고, 1차 조사는 4월 하순(4/23~4/24, 4/27~5/1), 2차 조사는 8월 초순과 중순(8/5~8/12), 3차 조사는 10월 초순과 중순(10/7~10/16)에 시료를 채취하여 조사하였다.

2.1.4. 조사항목

VOCs 36개 항목(Table 3)을 대상으로 조사하였다.

2.2. 조사방법

2.2.1. 시료채취 및 보관

시료채취와 보존방법은 EPA Protocol⁸⁾ 또는 Standard Methods에 따라 수행하였다. 하천 조사지점은 중앙부위에서 채수하였고, 공단지점은 최종방류구의 중앙부근 수심 30 cm 정도의 위치에서 채취하여 대표성을 유지하고 침전물의 영향을 최소화하였다. 시료용기는 국제적으로 공인된 40 mL amber glass vial(ESS사 제품)에 헤드 스페이스 없이 시료를 채취하였다. 채수한 시료는 4°C의 온도를 유지하기 위해 현장에서 얼음을 넣은 아이스박스에 보관하여 채수 당일마다 실험실로 이송하여 분석 전까지 냉장 보관하였다.

2.2.2. 분석개요

40 mL의 국제공인 시료용기에 들어있는 분석시료 25 mL를 자동시료주입장치(Varian, Archon Purge and Trap Autosampler)에 의해 분취 후, 시료 내의 VOCs

Table 1. Representative points in Nakdong river system

Water system	Representative points	Names	Investigation points	NO.	
Nakdong river system	Andongdam (Ia)	Andong 1	(Youngrak bridge) seonggokdong andong city	1	
	Imhadam (Ib)	Banbyencheon 2-1	(Yoeungjeong bridge) yoengsangdong andong city	2	
	Andongdam (Ib)	Yeocheon-1	(Samgang bridge) samgangri peuhngyangmyean yaecheon-gun kyeongbukdo	3	
	Naeseong stream (Ia)	Daeseongcheon 3-1	(Seongjeo bridge) hyangseokri yeonggungmyean kyeongbukdo	4	
	Young river (Ia)	Younggang 2-1	malwuongri youngsunmyeon kyeongbukdo	5	
	Byeongseong stream (Ib)	Byeongseongcheon-1	seungcheonwon byeongseongdong sangju city	6	
	Nakdong sangju (Ia)	Sangju 2	(Jungdong bridge) ganmuldong sangju city	7	
	Wi stream (Ib)	Wicheon 6	(Wumul bridge) wumulri jungdongmyeon sangju city	8	
	Nakdong gumi (Ia)	Sangok	(Ilseon bridge) saenggokri seonsaneup gumi city	9	
	Gam stream (Ia)	Gamcheon 2-1	(Namsan bridge) wonri seonsaneup gumi city	10	
	Nakdong river (Ib)	Nakdong weogoan Dalseong	jukgokdong dasamyean dalseonggun daegu city	11	
		Kumho river (III)	Kumhogang 6	(Gangchang bridge) pahodong dalseogu daegu city	12
		Who stream (Ib)	Whoicheon 2-1	gaekgiri wugokmyean goryeonggun kyeongbukdo	13
		Nakdong goryeong (II)	Daeam-1	(Wugok bridge) daeamri gujimyean daegu city	14
		Hapcheondam (Ib)	Whoanggang 1-1	Daeyari namhamyeon geochanggun kyeongnamdo	15
		Whoang river (Ia)	Whoanggang 5	(Cheongdeok bridge) samhakri cheongdeokmyean hapcheon-gun kyeongnamdo	16
		Nakdong changnyeong (II)	Youngsan	(Bakjin bridge) youngsanri namjieup changsyonggun kyeongnamdo	17
		Namgangdam (Ib)	Gyeonhogang 2	(Mukgok bridge) mukgokri danseongmyean sancheon-gun kyeongnamdo	18
		Nam rive (Ib)	Namgang 4-1	jangamri daesanmyeun hamangun kyeongnamdo	19
		Nakdong milyang(II)	Samrangjin	(Samrahjin bridge) songjiri sanrangjineup milyang city	20
		Milyang river (Ib)	Milyanggang 3	(Sansang bridge) whaseongri samrangjineup milyang city	21
		Nakdong river duk (Ib)	Gupo	(Gupo bridge) gupodong bukgu pusan city	22
Hyeongsan river	Hyeongsan river (II)	Hyeongsangang 4	(Yeonil bridge) sangdodong namgu pohang city	23	
Taewhoa river	Taewhoa river (II)	Hagseong	(Hakseong bridge) sansandong namgu ulsan city	24	
Others	Whoiya rive (III)	Whoiyagang 3	(Sangwhoi bridge) sampyeongri onsaneup euljugun ulsan city	25	
	Suyoung river (Ib)	Suyounggang 5	(Milrak bridge) suyongdong suyonggu pusan city	26	
	Woangpi stream(Ia)	Woangpicheon	(Susan bridge) susanri geunnammyeon uljingu kyeongbukdo	27	
	Youngdeokosip stream (Ia)	Youngdeok	(Youngdeok bridge) namsandong youngdeokgun kyeongbukdo	28	
	Daejong stream (III)	Daejongcheon	(Gugil bridge) gugilri yangbukmyeon kyeongju city	29	
	Gawhoa stream (Ib)	Gonyangcheon	daejinri gonyangmyeon sacheon city	30	
	Namhaedo (Ib)	Namhae bongcheon	(Iphyeon bridge) sonsori namhaeup namhaegun kyeongnamdo	31	
	Geojaedo (Ib)	Yeonchocheon-1	(Yeuncho bridge) dagongri yeonchomyeon geojae city	32	
	Nakdong namhae(IV)	Jinjeoncheon	(Jincheon bridge) oseori jincjeonmyeon masan city	33	

Table 2. Industrial complex discharge points

Water system	River	Name of industrial complex	Sampling points
Nakdong river system	Nakdong river	Gumi industrial complex	Gumi facilities management coporation environmental protection agency discharge point
		Seongseo industrial complex	Seongseo waste water disposal plant discharge point
		Yangsan industrial complex	Waste water terminal disposal plant discharge point
		Daegu 3 industrial complex	Dalseo river sewage treatment plant discharge point
		Jinju industrial complex	Waste water terminal disposal plant discharge point

Table 3. Compounds of investigation

No.	Compounds	No.	Compounds
1	Acrylonitrile	19	Chloroethane(Ethylchloride)
2	1,2-dibromo-3-chloropropane(DBCP)	20	N-butylbenzene
3	Styrene	21	Hexachloroethane
4	Xylenes	22	Nitrobenzene
5	1,2,4-trichlorobenzene	23	1,1-dichloropropene
6	1,4-dichlorobenzene	24	1,1,2,2-tetrachloroethane
7	1,2-dichlorobenzene	25	Bromobenzene
8	1,3-dichlorobenzene	26	1,2,4-trimethylbenzene
9	Chlorobenzene	27	1,2-Dichloroethane
10	1,1,2-trichloroethane	28	1,3-Dichloropropylene
11	1,2-dichloropropane	29	Cis-1,2-dichloroethylene
12	Chlorodibromomethane	30	1,1-Dichloroethylene
13	Methyl bromide	31	1,3-butadiene
14	Hexachlorobutadiene	32	2-chloroethylvinylether
15	1,2-trans-dichloroethylene	33	Epichlorohydrin
16	1,1,1-trichloroethane	34	Propylene oxide
17	1,1-dichloroethane	35	Vinyl acetate
18	Methyl chloride	36	Vinyl chloride

를 불활성기체인 헬륨으로 퍼지-추출하여 트랩관에서 흡착·농축, 가열·탈착시켜 모세관 컬럼을 사용한 기체크로마토그래프/질량분석기(Gas chromatograph/Mass

spectrometer: GC/MS)로 분석하는 방법으로 수행하였다. 각 시료 분석결과에 대한 신뢰도를 향상시키기 위하여 내부표준물질로서 Fluorobenzene을 사용하여 분

Table 4. Conditions of purge and trap (Trap : Vocarb 3000)

Parameter	Value	Parameter	Value
Valve Oven Temp.	150°C	Sample preheat	off
Transfer Line Temp.	150°C	Sample preheat Time	1.00 min
Sample mount Temp.	90°C	Preheat Temp.	40°C
Purge Ready Temp	35°C	Purge Time	11 min
Standby Flow	10 mL/min	Purge Temp.	0°C
Pre-Purge Flow	40 mL/min	Purge Flow	40 mL/min
Dry Purge Time	2.00 min	Desorb Temp.	250°C
Dry Purge Temp.	20°C	Desorb Flow	100 mL/min
Dry Purge Flow	100 mL/min	Bake Time	5 min
Desorb Preheat Temp.	245°C	Bake Temp.	260°C
Desorb drain	on	Dryflow Bake Temp.	300°C
Desorb Time	4 min	Bake Flow	400 mL/min

Table 5. Conditions of GC/MSD

Parameter	Condition
Inlet Temp.	200°C
Detect Temp.	230°C
Column	DB-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25)
Inlet	Split (20:1)
Gas Flow	1 mL/min (He 99.9999 %)
Oven Temp.	- Group I, Group III : 30°C(4min) 40°C/min 110°C(1min) - Group II : 35°C(2min) 4°C/min 130°C 30°C/min 200°C (2min)

석하였으며, 분석항목의 표준용액에 대한 검량선과 정도보증/정도관리(QA/QC)도 동일한 방법으로 수행하였다.

2.2.3. 기기 조건 및 분석 조건

자동시료주입장치에 의해 38개 시료 25 mL를 EPA method 524.2¹⁸⁾의 전처리 분석조건에 따라 11분간 퍼지(Purge)시킨 후 조건에 맞게 설정된 GC/MS로 VOCs 36종에 대한 각 항목별 정성·정량분석을 수행하였다. VOCs 36개 항목의 전처리 분석 장비로는 Velocity XRT Purge and Trap sample concentrator(Teledyne Terkmar)를 사용하였고, GC/MS로는 Agilent사의

6890N/5975C 모델을 사용하여 정량·정성분석을 수행하였다. 운반 및 퍼지 기체로 99.9999%의 초고순도 헬륨(He)을 사용하였고, GC 컬럼은 DB-5MS를 사용하였으며, 각 기기의 분석조건은 Table 4와 같다.

2.2.4. 조사항목별 크로마토그램

VOCs 36개 조사항목에 대한 각 크로마토그램을 Fig. 1~Fig. 3에 나타내었다.

2.3. 위해성 평가

발암성 물질과 비발암성 물질의 수질기준 즉 하천 수질 허용기준(Water Quality Criteria) 산정 방식^{16,17,19-21)}은 아래와 같다.

발암성 물질

$$WQC_{(water+organism)} = \frac{10^{-6} \times 70kg \times 1000ug/mg}{q1[kg-d/(mg)] \times (2L/d + (0.002kg/d \times BCF[L/kg]))}$$

WQC_(organism only) =

$$\frac{10^{-6} \times 70kg \times 1000ug/mg}{q1[kg-d/(mg)] \times (0.002kg/d \times BCF[L/kg])}$$

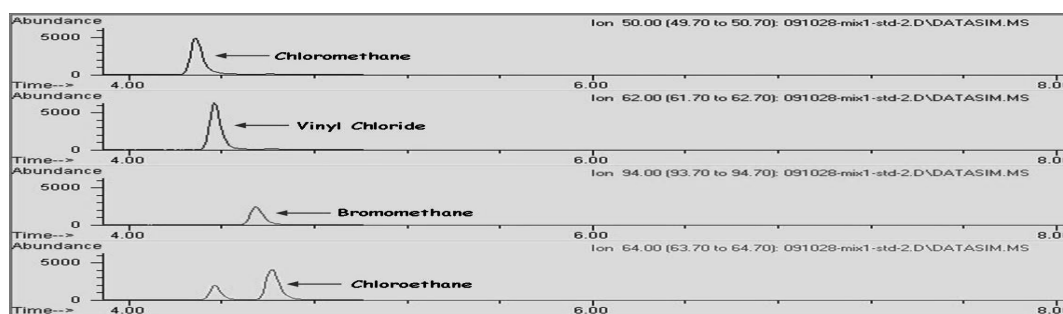


Fig. 1. Chromatogram of VOCs Group I.

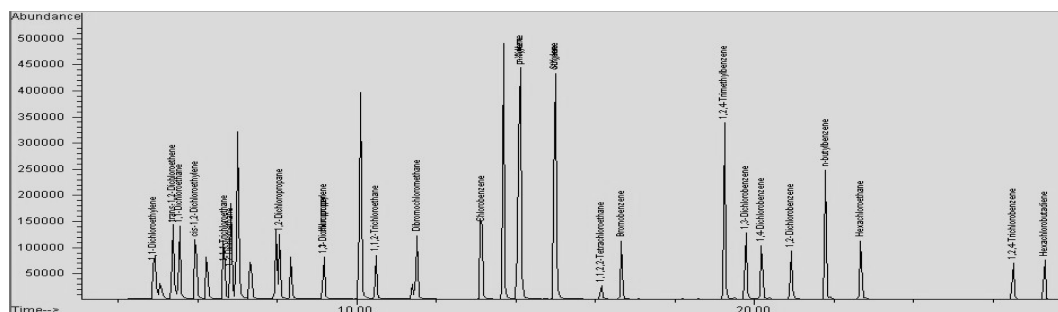


Fig. 2. Chromatogram of VOCs Group II.

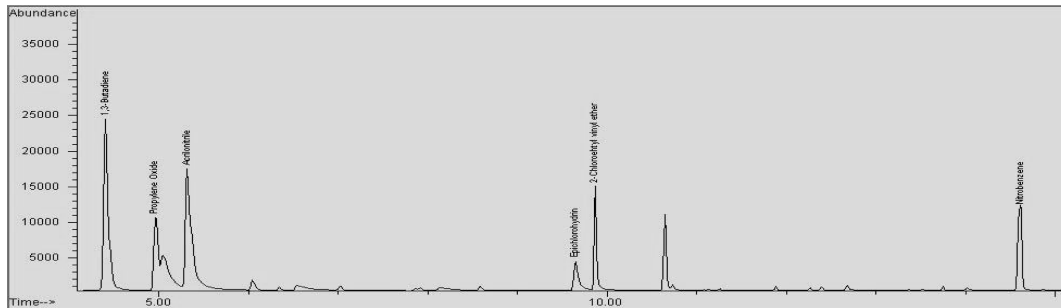


Fig. 3. Chromatogram of VOCs Group III.

비 발암성 물질

$$WQC_{(water+organism)} = \frac{RfD[mg/kg-d] \times 70kg \times 1000ug/mg}{2L/d + (0.002kg/d \times BCF[L/kg])}$$

$$WQC_{(organism\ only)} = \frac{RfD[mg/kg-d] \times 70kg \times 1000ug/mg}{0.002kg/d \times BCF[L/kg]}$$

BCF: bioconcentration factor, RfD: reference dose for noncancer effects, WQC: water quality criteria (ug/L)

위의 계산식 중 성인 1인 체중은 70 kg, 1인 1일 물섭취량은 2 L로 적용하였고, 어패류섭취량은 0.002 kg/day/인/일(대한민국 국민 한 명이 매일 섭취하는 어패류의 양)로 산출하였으며 어패류섭취량 산출 근거는 연간 어업별 어업생산량(2008년 통계청 자료) 중 내수면어업 생산량(29,178,000 kg/년)에 대한민국 인구 49,773,145명(2009년 기준)과 365일/년을 나누어서 산출된 0.002 kg/d(0.00160 kg/d)을 이용하였다.

2.4. 정도관리(QA/QC)

2.4.1. 정확도 및 정밀도

정확도(Accuracy) 및 정밀도(Precision)는 정량한계의 1~2배의 농도로 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 7개 이상 준비하고, 동일하게 측정하여 구하였다. 정밀도는 식 (1)과 같이 7회 이상 측정한 평균측정값과 표준편차의 비로 상대표준편차(RSD)를 구하여 산출하였다, 또한, 정확도는 7회 이상 측정한 평균값과 제조한 표준용액의 농도에 대한 상대백분율(%)로 산출하였다(식 (2)).

Table 6의 결과를 보면, 정밀도 측정결과 상대표준편

차 1.598~20.820%의 범위로 모든 항목이 ±25%이내의 결과로 만족할 만한 결과를 나타내었다. 정확도의 경우 제조농도대비 78.086~133.927%의 범위를 나타내어 bromobenzene의 133.927%을 제외한 모든 항목에서 ±25% 이내의 결과로 만족할 만한 결과를 나타내었다.

$$\text{정밀도}(\%) = RSD = \frac{S}{x'} \times 100 \tag{1}$$

여기서, x': 평균측정값, S: 표준편차

$$\text{정확도}(\%) = \frac{x'}{x_i} \times 100 \tag{2}$$

여기서, x_i: 제조농도 또는 이론농도, x': 평균측정값

2.4.2. 방법검출한계

본 연구에서 선정한 36개 항목의 휘발성 유기화합물질에 대한 방법검출한계(MDL)는 동일한 농도의 7개 표준용액 시료를 분석하여 표준편차(식 (3))를 구하고, 식 (4)에 의해 방법검출한계를 산출하여 Table 7에 나타내었다.

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2 \right]} \tag{3}$$

X_i: 변수 x에 대한 i번째 분석 값, X: x의 평균 값

$$X = \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2 \right]$$

$$\text{방법검출한계(MDL)} = S \times 3.14 \tag{4}$$

S: 실험한 결과의 표준 편차

3.14: n-1의 자유도에서 99%의 스튜던트 t값(Student's t value), (n(실험횟수)=7 일때 t=3.14)

Table 6. Accuracy and precision of VOCs

No.	Compound	True conc. (ug/L)	Mean (ug/L)	Precision (%)	Accuracy (%)
1	Chloromethane	1	1.094	5.428	109.429
2	Vinyl Chloride	1	1.073	11.077	107.286
3	Bromomethane	1	1.187	16.186	118.714
4	Chloroethane	1	1.044	7.311	104.429
5	Acrylonitrile	4	3.650	2.899	91.250
6	1,1-Dichloroethylene	0.5	0.427	15.351	85.414
7	trans-1,2-Dichloroethene	0.5	0.473	20.027	94.692
8	1,1-Dichloroethane	0.5	0.461	8.754	92.165
9	cis-1,2-Dichloroethylene	0.5	0.439	14.519	87.736
10	1,1,1-Trichloroethane	0.5	0.471	13.287	94.299
11	1,2-Dichloroethane	0.5	0.443	8.125	88.615
12	1,1-Dichloropropene	0.5	0.465	16.193	93.066
13	1,2-Dichloropropane	0.5	0.458	6.886	91.546
14	1,3-dichloropropylene	0.5	0.455	19.863	90.923
15	1,1,2-Trichloroethane	0.5	0.482	9.078	96.487
16	Dibromochloromethane	0.5	0.412	20.820	82.496
17	Chlorobenzene	1	0.884	7.775	88.376
18	Xylene				
	m-Xylene	0.5	0.461	8.670	92.239
	p-Xylene	0.5	0.461	8.689	92.257
	o-Xylene	0.5	0.554	4.871	110.815
19	Styrene	0.2	0.191	3.351	95.625
20	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.5	0.390	4.799	78.086
21	Bromobenzene	0.5	0.670	8.533	133.927
22	1,2,4-Trimethylbenzene	0.5	0.520	8.215	103.945
23	1,3-Dichlorobenzene	0.5	0.492	12.084	98.377
24	1,4-Dichlorobenzene	0.5	0.486	12.786	97.130
25	1,2-Dichlorobenzene	0.5	0.484	11.503	96.869
26	n-Butylbenzene	0.5	0.589	7.664	117.837
27	1,2-Dibromo-3-Chloropropane	0.5	0.432	16.405	86.401
28	1,2,4-Trichlorobenzene	0.5	0.441	14.856	88.118
29	Hexachlorobutadiene	0.5	0.482	17.450	96.334
30	1,3-Butadiene	5	4.357	7.412	87.143
31	Propylene Oxide	1.5	1.517	4.079	101.111
32	Vinyl acetate	4	3.293	2.840	82.333
33	Epichlorohydrin	10	9.353	2.457	93.529
34	2-Chloroethyl vinyl ether	4	3.607	1.598	90.179
35	Hexachloroethane	0.5	0.470	2.691	94.000
36	Nitrobenzene	10	9.693	2.265	96.929

2.4.3. 정량한계(MQL: Minimum Quantitation Limit)

일반적인 운전조건에서 특정농도로 검출되는 바탕시료보다 충분히 큰 신호를 산출하는 구성물의 농도로써, 일반적으로 위에서 구한 표준편차값의 약 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다(Table 7).

3. 결과 및 고찰

3.1. 낙동강수계 조사결과

낙동강수계 중권역 대표지점 33개 지점을 대상으로 VOCs 36개 항목에 대한 3회 조사결과, 34개 항목은 불검출되었으나 2개 항목인 cis-1,2-Dichloroethylene과 1,2-Dichloroethane은 검출되었다.

Table 7. Method detection limites (MDLs) and minimum quantitation limites (MQLs) of VOCs

No.	Compound	RMDL (ug/L)	MDL (ug/L)			MQL (ug/L)			
			1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	
1	Chloromethane	1.1433	0.187	0.414	0.219	0.594	1.319	0.697	
2	Vinyl Chloride	0.4018	0.244	0.352	0.221	0.776	1.121	0.704	
3	Bromomethane	9.7634	0.240	0.178	0.142	0.765	0.568	0.453	
4	Chloroethane	-	0.127	0.118	0.115	0.404	0.376	0.367	
5	Acrylonitrile	0.0126	0.332	0.926	0.104	1.058	2.948	0.330	
6	1,1-Dichloroethylene	0.0116	0.058	0.067	0.022	0.184	0.214	0.069	
7	trans-1,2-Dichloroethene	139.7791	0.038	0.041	0.031	0.120	0.129	0.098	
8	1,1-Dichloroethane	1.2089	0.039	0.051	0.034	0.123	0.162	0.107	
9	cis-1,2-Dichloroethylene	14.465	0.045	0.053	0.031	0.143	0.168	0.098	
10	1,1,1-Trichloroethane	139222.0366	0.038	0.022	0.028	0.121	0.069	0.090	
11	1,2-Dichloroethane	0.0768	0.025	0.050	0.025	0.080	0.160	0.079	
12	1,1-Dichloropropene	-	0.029	0.047	0.028	0.094	0.151	0.090	
13	1,2-Dichloropropane	0.1041	0.022	0.036	0.026	0.070	0.113	0.082	
14	1,3-dichloropropylene	-	0.013	0.044	0.028	0.043	0.140	0.090	
15	1,1,2-Trichloroethane	0.0966	0.054	0.059	0.017	0.173	0.189	0.053	
16	Dibromochloromethane	0.0830	0.094	0.047	0.018	0.299	0.151	0.058	
17	Chlorobenzene	138.5727	0.014	0.040	0.064	0.044	0.127	0.204	
18	Xylene	m-Xylene	1398.3639	0.004	0.036	0.034	0.014	0.113	0.107
		p-Xylene	1398.3639	0.007	0.036	0.022	0.021	0.113	0.069
		o-Xylene	1398.3639	0.015	0.040	0.026	0.048	0.127	0.082
19	Styrene	1360.2270	0.020	0.071	0.024	0.064	0.227	0.076	
20	1,1,2,2-Tetrachloroethane	-	0.041	0.076	0.054	0.132	0.243	0.173	
21	Bromobenzene	-	0.009	0.059	0.073	0.030	0.186	0.234	
22	1,2,4-Trimethylbenzene	-	0.010	0.063	0.036	0.033	0.200	0.113	
23	1,3-Dichlorobenzene	88.8594	0.013	0.025	0.022	0.041	0.079	0.069	
24	1,4-Dichlorobenzene	1.2280	0.015	0.028	0.025	0.048	0.090	0.079	
25	1,2-Dichlorobenzene	596.8170	0.021	0.031	0.022	0.067	0.098	0.069	
26	n-Butylbenzene	-	0.018	0.044	0.028	0.056	0.140	0.090	
27	1,2-Dibromo-3-Chloropropane	-	0.015	0.160	0.079	0.049	0.509	0.252	
28	1,2,4-Trichlorobenzene	1.7465	0.023	0.074	0.015	0.073	0.236	0.049	
29	Hexachlorobutadiene	-	0.013	0.081	0.039	0.041	0.258	0.125	
30	1,3-Butadiene	0.0020	1.014	1.014	0.067	3.229	3.229	0.215	
31	Propylene Oxide	-	0.194	0.194	0.138	0.619	0.619	0.439	
32	Vinyl acetate	-	0.294	0.294	0.632	0.935	0.935	2.014	
33	Epichlorohydrin	0.7068	0.722	0.204	0.127	2.298	0.649	0.406	
34	2-Chloroethyl vinyl ether	-	0.181	0.110	0.219	0.577	0.351	0.697	
35	Hexachloroethane	0.4600	0.040	0.067	0.046	0.126	0.215	0.146	
36	Nitrobenzene	3.4899	0.689	0.729	0.123	2.195	2.321	0.390	

RMDL : Recommended method detection limites.

Fig. 4에서 보면 cis-1,2-Dichloroethylene의 경우, 금호강6 지점은 1차~3차 조사에서 각각 0.07 ug/L, 0.33 ug/L, 0.25 ug/L로 검출되었으나, 부산의 최하류인 수영강5 지점은 2차 조사에서만 0.09 ug/L로 소량 검출되었다. 검출된 지점인 금호강6 지점은 상류에 공장밀집지역의 영향인 것으로 추정되고, 수영강5 지점은

도시지역이 집중에 따른 영향으로 추정된다. 1,2-Dichloroethane의 경우에는 남강4-1 지점에서 2차 조사 시에서만 0.83 ug/L로 검출되었고 그 외 지점에서는 모두 불검출로 나타났다. cis-1,2-Dichloroethylene과 1,2-Dichloroethane의 검출빈도를 산출하여 보면, 각각 4.0%(4/99) 1.0%(1/99)로 나타났다.

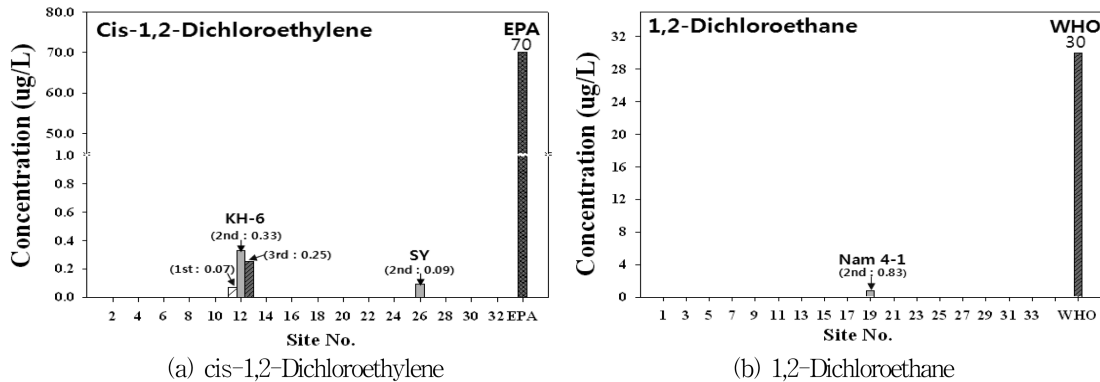


Fig. 4. Investigation results from 33 representative points in Nakdong river system.

본 연구에서 검출된 cis-1,2-Dichloroethylene과 1,2-Dichloroethane은 국내 수질환경기준에는 설정되어 있지 않으나, 검출된 cis-1,2-Dichloroethylene 농도(0.07~0.33 ug/L)를 EPA(70 ug/L)와 일본 먹는물 수질기준(40 ug/L)과 비교하면 약 125~1,400배 정도 현저하게 낮은 수치임을 알 수 있었다. 또한 1,2-Dichloroethane의 경우(0.83 ug/L)를 WHO의 먹는물 수질기준(30 ug/L)와 비교하면 이 보다 매우 낮은 농도임을 알 수가 있다.

환경부에서 실시하고 있는 수질측정망 조사결과에서도 공단배수를 제외한 하천수에서는 VOCs 항목들이 검출되지 않고 있으며, 사람의 건강보호항목 확대를 위한 유해물질 조사 및 관리방안 도출⁸⁾의 조사결과에 따르면 낙동강수계 하천수 33개 지점에 대해 2 회 걸쳐 VOCs 5개 항목(Vinyl Chloride, 1,1-Dichloroethylene, Trichloroethylene, Toluene, Ethylbenzene)을 분석한 결과 1,1-Dichloroethylene을 제외한 항목들이 금호강6 지점과 수영강5 지점에서 각각 ND~3.79 ug/L, ND~1.29 ug/L로서 미량이 검출된 것으로 보고되고 있어서 낙동강수계는 극미량이지만 일부 VOCs 항목들은

검출되고 있음을 보여주고 있다.

산업폐수의 미량유해물질 최적화 방안⁶⁾에 대해 조사한 결과에는 Chlorobenzene류가 성서공단, 상평공단, 양산공단 등에서 0.011~0.014 ug/L로 검출되었음을 보고되었고, 상수원수의 안정성 및 유해성평가를 조사한 결과에는 Naphthalene이 성서공단천에서 0.012 ug/L, 강창교에서 0.006 ug/L 검출되었다고 보고되고 있다.

공단천과 하·폐수종말처리장을 대상으로 조사한 1차~6차 보고서(특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정연구³⁾, 2002, 2004, KIST, 2006, 성균관대)에 따르면 본 조사항목과 동일한 6개 항목(Acrylonitrile, Styrene, Xylene, 1,1,1-Trichloroethane, Hexachloroethane)의 조사결과가 모두 불검출로 나타났다고 보고되고 있다.

또한, 전국 24개 조사지점 중 낙동강 수계 12개 지점을 대상으로 연 2회 조사한 2006(7차)~2008(9차) 보고서(내분비계 장애물질 환경 중 잔류실태조사²⁾, 2006, 2007, 2008, 국립환경과학원)에 따르면 VOCs 항목 중 n-Buthylbenzene을 조사하였고 조사결과를 전 조사기간(7차~9차) 동안 모두 불검출로 나타났다고 보

Table 8. Detected range and frequency of VOCs

Detected analysis item	Detected frequency		Detected range (ug/L)	Annual average (ug/L)	
	%	Detection point number/ Investigation point number			
cis-1,2-Dichloroethylene	Representative points	4.04	4/99	ND~0.330	0.00747
	Industrial complex discharge points	13.33	2/15	ND~0.830	0.01200
1,2-Dichloroethane	Representative points	1.01	1/99	ND~0.130	0.00838
	Industrial complex discharge points	33.33	5/15	ND~9.04	1.34400

고되고 있는데, 이는 본 조사사업과 동일한 결과를 보이고 있음을 알 수가 있다.

따라서 낙동강수계를 여러 각도로 조사한 결과들을 보면 일부의 공단과 공단천을 대상으로 VOCs 항목들이 검출되었다고 보고들은 되고 있으나, WHO나 EPA의 수질환경기준이나 먹는물 수질기준 등과 비교하면 이 기준보다 낮은 농도임을 알 수가 있고, 조사한 결과들을 종합해 보면 낙동강수계의 하천에서는 대부분의 VOCs 항목들은 검출되지 않고 있음을 알 수가 있다.

3.2. 공단배수지점 조사결과

공단배수지점은 5개 지점을 대상으로 VOCs 36개 항목 대해 3회 조사한 결과, 위와 동일하게 36개 항목 중 34개 항목은 불검출 되었으나 cis-1,2-Dichloroethylene과 1,2-Dichloroethane은 검출되었다.

cis-1,2-Dichloroethylene의 경우, 구미공단배수지점과 성서공단배수지점의 2차 조사에서 각각 0.05 ug/L, 0.13 ug/L로 검출되었고 검출빈도는 13.3%(2/16)로 나타났다.

1,2-Dichloroethane의 경우, 성서공단배수지점은 1차와 2차 조사에서 각각 0.08 ug/L, 1.55 ug/L, 진주공단

배수지점은 1차~3차 조사에서 각각 2.27 ug/L, 9.04 ug/L, 7.22 ug/L로 나타났으며 검출빈도는 33.3%(5/15)로 나타났다. 성서공단과 진주공단배수지점에서의 검출은 공단방류수의 영향에 기인하는 것으로 생각된다.

검출된 공단배수지점의 cis-1,2-Dichloroethylene과 1,2-Dichloroethane은 국외의 먹는물 수질기준과 비교하는 것은 타당하지는 않지만 EPA, WHO 및 일본의 먹는물 수질기준과 비교하면 훨씬 낮은 농도임을 알 수가 있다.

3.3. 위해성 평가 결과

상기에서 언급한 자료를 토대로 하천 수질 허용농도 (Water Quality Criteria)^{4,17,22}를 산출하였고 그 결과를 Criteria로 명시하였다. 그리고 위해성 평가는 낙동강수계 중권역 대표지점과 공단배수지점을 구분하여 검토하였다.

cis-1,2-Dichloroethylene의 위해성 평가 결과, 낙동강수계 중권역 대표지점의 최대검출농도(3.30E-01 ug/L)와 공단배수지점에서 최대검출농도(1.30E-01 ug/L)는 하천 수질 허용농도(7.23E+01 ug/L)보다 훨씬 낮게 나

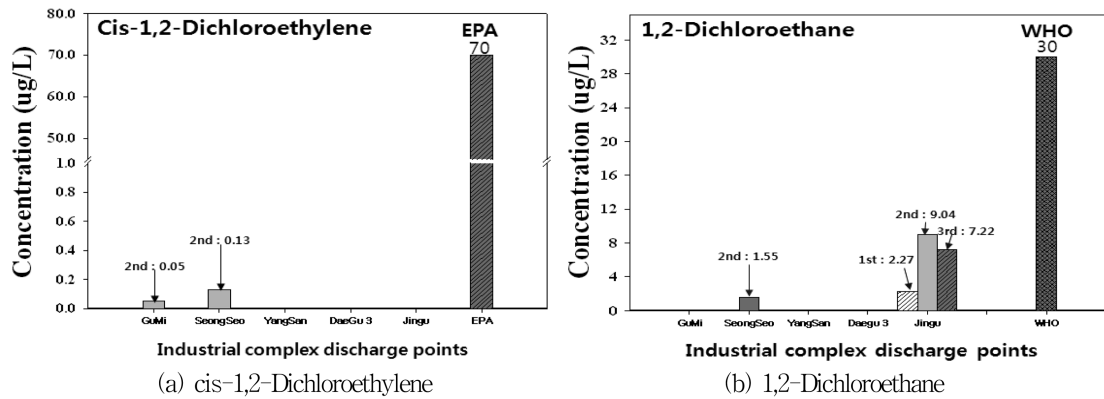


Fig. 5. Investigation results from 5 industrial complex discharge points.

Table 9. Detected results and risk assessment from 33 representative points in Nakdong river system

Compounds	Mini- mum conc. (ug/L)	Maxi- mum conc. (ug/L)	Sum of detection conc. (ug/L)	Average detection conc. (ug/L)	Risk Assessment		EPA water+ organism	EPA (w+o)/5	EPA (w+o)/10	Criteria w+o
					Mximum detection conc.	Average detection conc.				
cis-1,2- Dichloroethylene	ND	3.30E-01	7.40E-01	7.47E-03			7.00E+01	1.40E+01	7.00E+00	7.23E+01
1,2-Dichloroethane	ND	8.30E-01	8.30E-01	8.38E-03	●	○	3.80E-01	1.53E-02	7.68E-03	3.84E-01

●: EPA (water + organism) National recommended water quality criteria < Safety factor 1

○: EPA < Safety factor 10

Table 10. Detected results and risk assessment from 5 industrial complex discharge points

Compounds	Mini- mum conc. (ug/L)	Maxi- mum conc. (ug/L)	Sum of detection conc. (ug/L)	Average detection conc. (ug/L)	Risk Assessment		EPA	EPA	EPA	Criteria
					Maximum detection conc.	Average detection conc.	water+ organism	(w+o)/5	(w+o)/10	w+o
Cis-1,2- dichloroethylene	ND	1.30E-01	1.80E-01	1.20E-02			7.00E+01	1.40E+01	7.00E+00	7.23E+01
1,2-Dichloroethane	ND	9.04E+00	2.02E+01	1.34E+00	●	●	3.80E-01	1.53E-02	7.68E-03	3.84E-01

타나고 있어서 인체에 위해성이 없는 농도임을 알 수가 있다.

1,2-Dichloroethane의 위해성 평가결과, 낙동강수계 중권역 대표지점의 최대검출농도(8.30E-01)는 EPA (water + organism) National recommended water quality criteria(3.80E-01 ug/L)를 초과하였으나 평균 검출농도(8.38E-03 ug/L)는 EPA(water + organism) National recommended water quality criteria에 안전 계수 5를 나눈 값(1.53E-02 ug/L)보다 낮게 나타나고 있으며 하천 수질 허용농도(3.84E-01 ug/L)보다는 모두가 낮게 나타났다.

공단배수지점의 최대검출농도(9.04E + 00 ug/L)와 평균검출농도(1.34E + 00)는 EPA(water + organism) National recommended water quality criteria(3.80E-01 ug/L)를 초과하였고 하천 수질 허용농도(3.84E-01 ug/L)보다도 다소 높게 나타났으나 국외의 먹는물 수질 기준보다는 훨씬 낮게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 낙동강 수계 중권역 대표지점과 공단 배수지점 등 총 38개 조사지점을 대상으로 VOCs 36개 항목을 대상으로 3회(4월, 8월, 10월)에 걸쳐 분석 방법을 정립하고 정도관리를 수행한 결과, 정밀도의 상대 표준편차는 1.598~20.820%의 범위로 모든 항목이 ±25%이내의 결과로 만족할 만한 결과를 나타내었고, 정확도는 제조 농도 대비 78.086~133.927%의 범위를 나타내어 Bromobenzene의 133.927%을 제외한 모든 항목에서 ±25% 이내의 결과로 만족할 만한 결과를 나타내었다. 또한 방법검출한계를 산출한 결과, 몇 항목을 제외한 거의 모든 조사항목들이 위해성을 평가할 수 있는 목표방법검출한계치보다 낮게 분석되었다.

낙동강수계 중권역 대표지점의 경우, 금호강6지점(1차~3차)과 수영강5지점(2차)에서 cis-1,2-Dichloroethyl-

ene 항목이 검출되었고, 남강4-1지점(2차)에서는 1,2-Dichloroethane 항목이 검출되었으나 이는 cis-1,2-Dichloroethylene 경우 EPA와 일본 먹는물 수질기준(EPA 70 ug/L, 일본 40 ug/L)과 비교하면 약 125~1,400배 정도 낮은 수치이며, 1,2-Dichloroethane 경우도 WHO의 먹는물 수질기준(30 ug/L) 보다 매우 낮게 검출되었다.

공단배수지점 조사결과, cis-1,2-Dichloroethylene은 구미공단배수지점과 성서공단배수지점(2차)에서 검출되었고 1,2-Dichloroethane은 성서공단배수지점(1차, 2차)와 진주공단배수지점(1차~3차)에서 검출되었으나, 이는 EPA, WHO 및 일본의 먹는물 수질기준과 비교하여 볼 때 매우 낮게 검출됨을 알 수 있었다.

검출된 항목의 위해성 평가결과, cis-1,2-Dichloroethylene의 경우 낙동강수계 중권역 대표지점과 공단배수지점의 최대검출농도가 하천 수질 허용농도보다 훨씬 낮아 인체 위해성이 없는 것으로 나타났다. 1,2-Dichloroethane의 경우에도 낙동강수계 중권역 대표지점의 평균검출농도가 하천 수질 허용농도보다 낮아서 위해성이 없는 것으로 나타났고 공단배수지점의 평균 검출농도는 하천 수질 허용농도보다도 다소 높게 나타났으나 국외의 먹는물 수질기준보다는 매우 낮게 검출됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 낙동강수계관리위원회의 2009년도 환경기초조사사업 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 국립환경과학원, 2004~2006, “물환경종합평가방법 개발 조사연구(I~III)”.

2. 국립환경과학원, 2006, 2007, 2008, “내분비계 장애물질 환경 중 잔류실태조사”.
3. 국립환경과학원, 2007, “특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정(VI)”.
4. 김상돈 등 (영산강물환경연구소), 2009, “영산강수계 잠정관리 유해물질 실태조사 및 예측시스템 개발”.
5. 김기동, 박영훈, 서용찬, 전은영, 2005, 원주천과 섬강수계의 내분비계 장애물질과 무기이온과의 관계, 한국환경분석학회, 제8권 제1호, 41-44.
6. 김창원 등 (낙동강물환경연구소), 2006, 산업폐수의 미량 유해물질 최적관리방안에 관한 연구.
7. 서용찬 등 (낙동강물환경연구소), 2006, 낙동강수계의 중금속 및 휘발성유기화합물질의 거동에 관한 연구(II).
8. 신호상 등, 2007, 사람의 건강보호항목 확대를 위한 유해물질 조사 및 관리방안 도출.
9. 오정은 등 (낙동강물환경연구소), 2007, 상수원수의 안정성 및 유해성 평가.
10. 이석현, 범진영, 박기영, 김종국, 서용찬, 2004, 연속회분식 반응조 공정에서 하수 중의 nonylphenol ethoxylates 분해 및 제거, 대한상하수도학회지, Vol. 18, No. 5, pp 680-688.
11. 이승환 등 (낙동강물환경연구소), 2006, 2007, 산업계 오염원 발생원단위 및 배출 특성 조사(I~II).
12. 환경부, 2009, 수질측정망 운영계획
13. 한국과학기술연구원, 2007, 수돗물에서 미량유해물질 관리방안 연구(III).
14. 허성남 등 (낙동강물환경연구소), 2009, 수계별 잠정관리 유해물질 실태조사 및 예측시스템 개발
15. A. Bianchi et, al, 1998, VOCs in the Surface Water of a British, Water Research, 32(2)
16. Birnbaum, L.S. and Fenton, S.E., *Environmental Health Perspectives*, **2003**, 111(4), 389-394.
17. Ekblom, A., Richiardi, L., Akre, O., Montgomery, S.M. and Sparén, P., *Journal of the National Cancer Institute*, **2003**, 95(16), 1238-1240.
18. EPA Method 524.2
19. IARC; Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva, Switzerland: WHO, **1986**, 41: 192.
20. IARC: IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans, volume 35: Polynuclear aromatic compounds, Part 4: Bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots. Lyon: International Agency for Research on cancer. **1985**.
21. IARC: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, **1989**.
22. Jobling, S., Casey, D., Rodgers-Gray, T., Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Pawlowski, S., Baunbeck, T., Turner, A.P and Tyler, C.R., *Aquatic Toxicology*, **2004**, 66, 207-222.
23. Robert J. Gilliom, 2007, Pesticides in U.S. streams and groundwater, ES&T, Vol. 15, 3409~3414, 2007.
24. USGS, 1998, Transport, Behavior, and Fate of VOCs in Streams.