

## 낙동강 수계 배출원별 유해물질 오염실태 조사

이인정<sup>1</sup> · 이철구<sup>2</sup> · 허성남<sup>1</sup> · 이재관<sup>1</sup> · 김혜란<sup>1</sup> · 양득석<sup>3</sup> · 김종하<sup>3</sup> · 이용희<sup>3</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 낙동강물환경연구소, <sup>2</sup>국립환경과학원 물환경연구부, <sup>3</sup>대구지방환경청

## Monitoring of Hazardous Chemicals for Wastewater Discharge Facilities in the Nakdong River Basin

Injung Lee<sup>1</sup>, Chulgu Lee<sup>2</sup>, Seongnam Heo<sup>1</sup>, Jaegwan Lee<sup>1</sup>, Hyeran Kim<sup>1</sup>,  
Deukseok Yang<sup>3</sup>, Jongha Kim<sup>3</sup>, and Yonghee Lee<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Nakdong River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research, Goryeong 717-873, Korea

<sup>2</sup>Water Environment Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

<sup>3</sup>Daegu Regional Environmental Office, Daegu 706-706, Korea

Received July 11, 2011/Accepted September 30, 2011

There are many industrial factories in the central Nakdong river basin and have been occurred water pollution accidents by hazardous chemicals such as phenol, 1,4-dioxane and perchlorate. The object of this study is to establish the database on the hazardous chemicals for the industrial wastewater and to prevent the pollutant accident of the Nakdong river. We categorized 20 hazardous chemicals potentially discharged into the Nakdong river. The concentrations of 20 compounds were measured in surface water samples, wastewater treatment plants(WWTs) influents/effluents and wastewater discharge facilities in the Nakdong River basin. One compound(1,4-dioxane) was detected in surface waters and three(1,4-dioxane, perchlorate, vinyl acetate) were detected in WWTs. Eleven compounds(beryllium, perchlorate, 1,3-butadiene, vinyl acetate, ethyl acrylate, styrene, hexachloroethane, 1,4-dioxane, diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, 4,4'-bisphenol A) were detected in wastewater discharge facilities. 1,4-Dioxane was most frequently observed in surface waters, WWTs and wastewater discharge facilities.

**Key words:** hazardous chemicals, Nakdong river basin, wastewater discharge facilities

### 1. 서 론

현재 전 세계적으로 약 246,000여종의 화학물질이 유통되고 있는 가운데 우리나라에서 사용되는 화학물질은 약 4만여종에 이르며, 매년 400여종의 화학물질이 신규로 사용되고 있는 것으로 알려져 있다. 화학물질은 산업의 발달과 더불어 우리사회에 다양한 편익을 제공하였지만, 최근 들어 국민의 생활수준이 높아지고 삶의 질에 대한 관심이 커지면서 화학물질의 위해성에 대한 관심이 증가하고 있다. 환경 중으로 배출되는 화학물질의 대부분은 대기로 배출되고, 총 배출량의 0.3% 정도

가 수계로 배출되는 것으로 알려져 있으며, 이들 중 발암물질이나 내분비계 장애물질(endocrine disrupters, EDs) 등과 같은 유해물질은 인간의 건강 및 수생태계에 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에 이들 물질에 주목하고 있다<sup>1-5)</sup>.

낙동강은 유역 주민들이 상수원으로 이용하고 있는 하천으로 낙동강을 중심으로 도시 및 공단이 형성되어 있다. 이러한 낙동강은 1970년대 이후 급속하게 진행된 산업화로 인하여 환경오염의 대명사가 되었지만, 1991년 폐놀오염사고를 계기로 관심이 집중되기 시작하면서 수질개선대책이 집중적으로 수행되었다. 다양한 수

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-54-950-9721, Fax: 82-54-950-9725, E-mail: ijlee@me.go.kr

질개선의 노력으로 낙동강의 전반적인 수질은 1990년 대 이후 상당히 개선되었지만, 디클로로메탄('94년), 1,4-다이옥산('04년, '09년), 퍼클로레이트('06년), 페놀('08년) 등 유해물질에 의한 수질오염사고가 계속 발생하고 있고, 중·상류 지역에 입지한 공단으로 인하여 미지의 유해물질에 의한 오염사고의 가능성은 여전히 크다고 할 수 있다<sup>6-10</sup>. 이러한 낙동강 수계의 특성을 감안할 때 규제되고 있지 않은 다양한 미지의 유해물질에 대한 광범위한 조사·연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 낙동강 수계에 유출 가능성이 있는 미규제 유해물질을 선정하여 분석방법을 확립하고<sup>11</sup>, 오염사고 시 낙동강 본류로 유입될 가능성이 큰 김천, 구미, 왜관, 성서공단에 위치한 배출업소 중 주요업체를 대상으로 미규제 유해물질의 배출실태 및 하·폐수처리장, 낙동강수계 하천수 주요지점의 오염실태를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시약 및 기구

용매는 Merck사(Darmstadt, Germany)의 잔류농약 분석용 시약 및 J. T. Baker(NJ, USA)사의 크로마토그

래피 등급 시약을 이용하였으며, 내부표준물질(internal standard, IS)을 포함한 각종 표준물질은 Dr. Ehrenstorfer사(Augsburg, Germany), AccuStandard사(CT, USA), 및 Supelco사(Bellefonte, PA, USA)의 고순도 시약 및 표준용액을 희석하여 사용하였다. 고체상 추출법(solid phase extraction, SPE)에 사용한 C<sub>18</sub>(500 mg, 6 mL) 카트리지와 vacuum manifold는 Supelco사의 제품을 사용하였다. 증류수는 Milli-Q system을 통과한 3차 증류수를 이용하였으며, 유리기구는 3차 증류수로 세척한 후 건조시켜 사용하였다. 유기물질의 분석에 사용하는 모든 유리 기구는 사용하기 전에 노말 헥산으로 세척한 후 180°C에서 2시간 이상 건조시킨 후 사용하였으며, 시료의 농축을 위해 Zymark사의 TurboVap LV 질소농축기를 사용하였다.

### 2.2. 조사 대상물질 선정

물환경종합평가방법 개발 조사연구(III)<sup>12</sup> 및 2006년도 화학물질 유통량 조사<sup>13</sup>, 2008년 배출량 조사<sup>14</sup> 자료를 통하여 낙동강 수계에서 사용 중인 것으로 조사된 물질 중 위해도가 높은 발암(의심, 가능)물질 및 내분비계 장애물질(EDs) 19종을 조사대상 물질로 선정하였다<sup>15-20</sup>. 그 외 낙동강에서 검출되어 국내에서 환경적

Table 1. Investigated compounds in this study

No	Compounds	CAS No	Hazard*	Class	Analytical method	
1	Beryllium	7440-41-7	1	Inorganics	ICP-MS	
2	Perchlorate	-	-	Inorganics	IC	
3	1,3-Butadiene	106-99-0	2A	VOCs	P&T-GC/MS	
4	Vinyl acetate	108-05-4	2B	VOCs		
5	Ethyl acrylate	140-88-5	2B	VOCs		
6	Epichlorohydrin	106-89-8	2A	VOCs		
7	Styrene	100-42-5	2B	VOCs		
8	Hexachloroethane	67-72-1	2B	VOCs		
9	1,4-Dioxane	123-91-1	2B	SVOCs		P&T(heat)-GC/MS
10	Acrylamide	79-06-1	2A	SVOCs		SPE-GC/MS
11	Dichlorvos	62-73-7	2B	SVOCs	LLE-GC/MS	
12	Toluene-2,4-diisocyanate	584-84-9	2B	SVOCs		
13	4,4'-Methylenedianiline	101-77-9	2B	SVOCs		
14	4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	101-14-4	2A	SVOCs		
15	Diethyl phthalate	84-66-2	EDs	SVOCs (phthalates)		
16	Di-n-butyl phthalate	84-74-2	EDs	SVOCs (phthalates)		
17	Butyl benzyl phthalate	85-68-7	EDs	SVOCs (phthalates)		
18	Bis(2-ethylhexyl)adipate	103-23-1	EDs	SVOCs (phthalates)		
19	Benzophenone	119-61-9	EDs	SVOCs		
20	4,4'-Bisphenol A	80-05-7	EDs	SVOCs		

\*IARC classifications and WWF list

위해사안으로 문제시 된 퍼클로레이트를 추가하여 총 20종을 본 연구의 조사대상 물질로 선정하였다(Table 1)<sup>21)</sup>.

## 2.3. 조사 대상물질 분석

### 2.3.1. Beryllium

시료를 0.45 µm membrane filter로 여과한 뒤 ICP/MS로 분석하였다. Varian사의 820-MS를 사용하여 분석하였으며 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

### 2.3.2. Perchlorate

시료를 0.45 µm membrane filter로 여과한 후, H, Ag, Ba 카트리지를 각각 통과시켜 간섭이온을 제거한

후 분석하였다. 카트리는 사용하기 전에 증류수 30 mL로 세척한 후 시료를 여과하였으며, 이때 처음의 6 mL는 버린 후 나머지 여과액을 분석하였다. 분석에는 Dionex사의 ICS-3000 System 이온크로마토그래프(IC)를 사용하였으며, 분석조건을 Table 3에 나타내었다.

### 2.3.3. 휘발성 유기화합물질(VOCs)

1,3-Butadiene, vinyl acetate, ethyl acrylate, epichlorohydrin, styrene, hexachloroethane 등 6개 VOCs 물질을 분석하였다. 분석에 사용한 기기는 TEKMAR사의 STRATUM purge & trap과 Varian사의 450-GC/300-MSD를 사용하였으며, 분석조건 및 분석 크로마토그램을 Table 4와 Fig. 1에 나타내었다.

**Table 2.** Conditions of ICP/MS for the analysis of Be

Parameter	Condition
Plasma gas flow	15.0 L/min
Auxiliary gas flow	1.7 L/min
Nebulizer gas flow	1.0 L/min
Nebulizer	Concentric type
Spray chamber	Peltier Cooled type
Torch	Demountable
Be/Mass	9 amu
Li(IS)/Mass	6 amu

**Table 3.** Conditions of IC for the analysis of perchlorate ion

Parameter	Condition
Column	Dionex IonPac AS16 (4×250 mm)
Column Guard	Dionex IonPac AG16 (4×50 mm)
Eluent	50.0 mM KOH
Injection loop size	1mL
Flow rate	1.5 mL/min
Column heater Temp.	30°C
Cell heater Temp.	35°C
Detector	Conductivity Detector
Suppressor	ASRS-Ultra 4 mm

**Table 4.** Conditions of purge&trap-GC/MS for the analysis of VOCs

Parameter	Condition
<b>Purge &amp; trap</b>	
Trap	Vocarb 3000
Purge Temp.	40°C
Dry Purge Temp.	40°C
Desorb Temp.	250°C
Bake Temp.	265°C
<b>GC/MS</b>	
Column	VF-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
Carrier Gas flow	He at 1.0 mL/min
Injection mode	Split (20:1)
Injection temp.	240°C
Transferline temp.	240°C
Ion Source temp.	200°C
Oven temp.	35°C(3 min) → 8°C/min → 100°C → 15°C/min → 270°C(5 min)
Ion mode	EI
SIM(m/e)	1,3-Butadiene : 54, 50 Vinyl Acetate : 43, 42 Ethyl Acrylate : 55, 99, 73 Epichlorohydrin : 57, 49, 62 Styrene : 104, 78, 51 Hexachloroethane : 117, 201, 166 Fluorobenzene(ISTD) : 96, 50

**Table 5.** Conditions of purge&trap-GC/MS for the analysis of 1,4-Dioxane

Parameter	Condition
<b>Purge &amp; trap</b>	
Trap	Vocarb 3000
Sample Temp.	60°C
Purge Temp.	40°C
Dry Purge Temp.	40°C
Desorb Temp.	250°C
Bake Temp.	265°C
<b>GC/MS</b>	
Column	VF-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier Gas flow	He at 1.0 mL/min
Injection mode	Split (20:1)
Injection temp.	250°C
Transferline temp.	250°C
Oven temp.	50°C(3 min) → 10°C/min → 150°C
Ion mode	EI
SIM(m/e)	1,4-Dioxane : 88, 58 1,4-Dioxane-d8(IS) : 96, 64

2.3.4. 1,4-Dioxane

분석에 사용한 기기는 TEKMAR사의 STRATUM purge & trap과 Agilent사의 6890N GC/5973i MSD를 사용하였으며, 분석조건 및 분석 크로마토그램을 Table 5와 Fig. 1에 나타내었다.

**Table 6.** Conditions of GC/MS for the analysis of Acrylamide

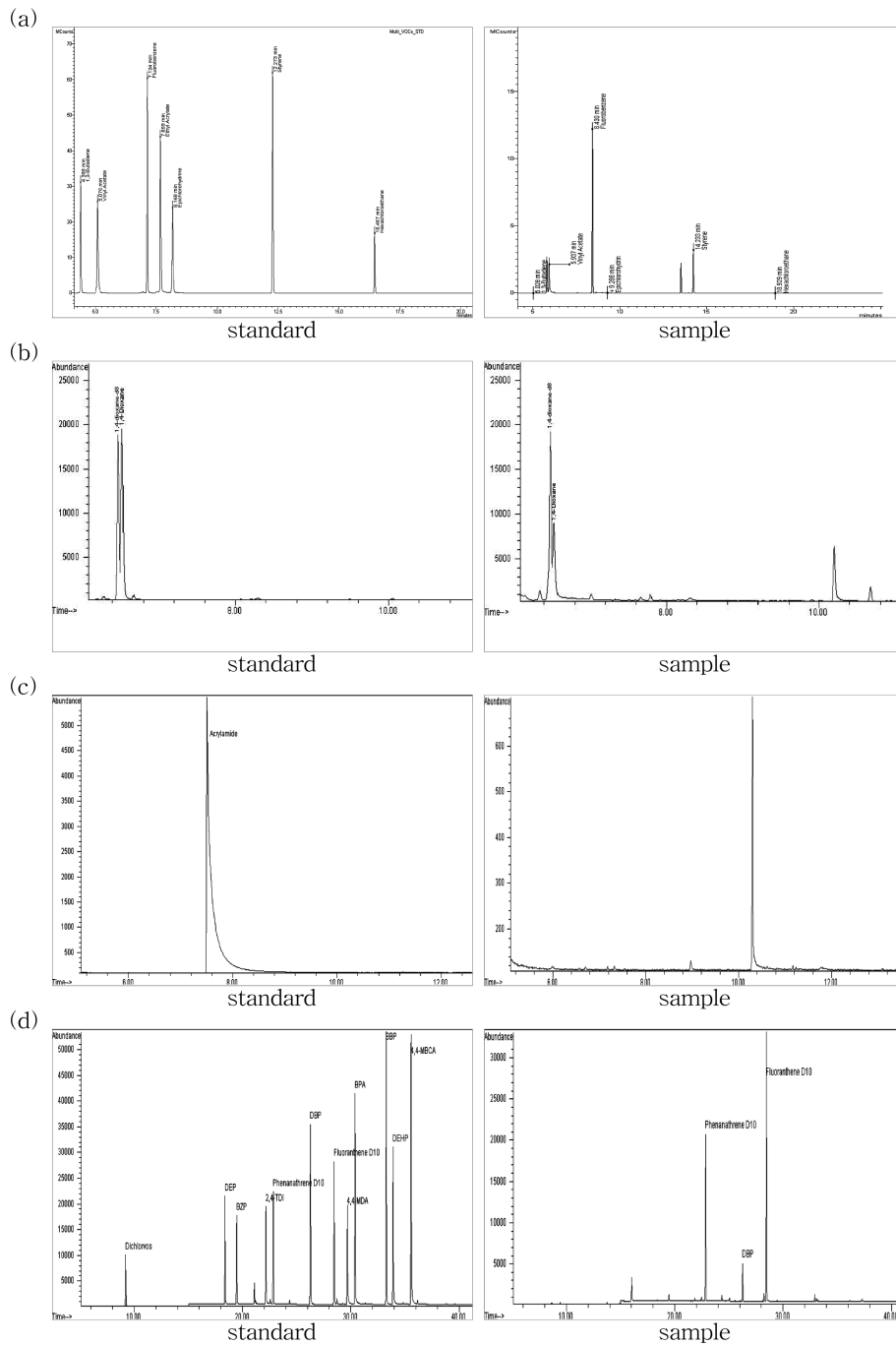
Parameter	Condition
Column	HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier Gas flow	He at 1.0 mL/min
Injection mode	Split (20:1)
Injection temp.	220°C
Transferline temp.	280°C
Oven temp.	40°C(5 min) → 15°C/min → 150°C(2 min)
Ion mode	EI
SIM(m/e)	Acrylamide : 71, 55

2.3.5 Acrylamide

시료는 C<sub>18</sub>(500 mg, 6 mL) 카트리지를 이용한 고체상 추출법(solid phase extraction, SPE)으로 전처리하였다. C<sub>18</sub> 카트리는 메탄올 10 mL와 증류수 10 mL로 세척한 뒤 시료 100 mL를 통과시켜 분석물질을 흡착시켰다. 증류수 10 mL로 카트리를 씻어준 뒤 말린 다음 메탄올 10 mL로 용출시켜, 40°C에서 TurboVap LV 질소농축기로 용매를 날려 1 mL로 농축시켰다. 분석에 사용한 기기는 Agilent사의 7890A GC/5975C MSD를 사용하였으며, 분석조건 및 분석 크로마토그램을 Table 6과 Fig. 1에 나타내었다. Scan 분석과 SIM(selected ion monitoring) 분석이 동시에 이루어지도록 하여 Scan 모드에서 각 물질의 질량스펙트럼을 확인한 다음 SIM모드로 정량 분석하였다.

**Table 7.** Conditions of GC/MS for the analysis of SVOCs

Parameter	Condition
Column	HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier Gas flow	He at 1.0 mL/min
Injection mode	Split (20:1)
Injection temp.	250°C
Transferline temp.	280°C
Oven temp.	100°C(5 min) → 5°C/min → 280°C(5 min)
Ion mode	EI
SIM(m/e)	Dichlorvos : 109, 185, 79 Diethyl phthalate : 149, 177, 150 Benzophenone : 182, 105, 77 Toluene-2,4-diisocyanate : 174, 145, 173 Di-n-butyl phthalate : 149, 150, 104 4,4'-Methylenedianiline : 198, 197, 182 4,4'-Bisphenol A : 213, 228, 119 Butyl benzyl phthalate : 149, 91, 206 Bis(2-ethylhexyl)adipate : 129, 147, 112 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline) : 231, 266, 268 Phenanthrene D10 (IS) : 188, 94, 80 Fluoranthene D10 (IS) : 212, 106, 92



**Fig. 1.** GC-MS selected ion chromatograms for spiked treated standards and raw wastewater samples of (a) VOCs (b) 1,4-Dioxane, (c) Acrylamide, and (d) SVOCs. Concentrations of standard peaks are ranged from 10 to 100  $\mu\text{g/L}$ . Analytical conditions are different in each compounds and given in Table 4~7.

### 2.3.6. 반휘발성 유기화합물질(SVOCs)

Dichlorvos, toluene-2,4-diisocyanate, 4,4'-methylenedianiline, 4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline), diethyl

phthalate, di-n-butyl phthalate, butyl benzyl phthalate, bis(2-ethylhexyl)adipate, benzophenone, 4,4'-bisphenol A 등 10개 물질을 분석하였다. 시료 100 mL를 분석할

때기에 취하고 내부표준물질(IS, phenanthrene-d10)을 가한 다음 1N NaOH 용액으로 pH 11로 조절하였다. 여기에 염화나트륨 4g을 넣은 후 디클로로메탄 10mL를 넣고 10분간 세계 흔들어 추출한 뒤, 유기 용매층을 무수황산나트륨에 통과시켜 시험관에 옮겼다. 물층에 다시 재추출을 위해 내부표준물질(fluoranthene-d10)을 가한 다음 1N HCl 용액으로 pH 3으로 조절 후 디클로로메탄 10mL를 넣고 10분간 세계 흔들어 추출하였다. 유기 용매층을 무수황산나트륨에 통과시켜 이전의 시험관에 합한 뒤 질소농축기를 이용하여 100 µL까지 농축하였다. 분석에 사용한 기기는 Agilent사의 7890A GC/5975C MSD를 사용하였으며, 분석조건 및 분석 크로마토그램을 Table 7와 Fig. 1에 나타내었다. Scan 분석과 SIM 분석이 동시에 이루어지도록 하여 Scan 모드에서 각 물질의 질량스펙트럼을 확인한 다음 SIM모드로 정량 분석하였다.

**2.4. 조사지점**

낙동강 및 금호강의 9개 하천수 주요지점<sup>22)</sup>, 4개 하·폐수처리장 유입수/방류수 및 김천, 구미, 왜관, 성서공단지역 총 13개 업종 54개 배출업소 원폐수/처리수를 대상으로 '10년 6월 조사하였다(Fig. 2). 시료용기는 공인된 1L 유리병(ESS)에 기포가 생기지 않도록 헤드 스페이스 없이 시료를 채취하였으며, 시료는 분석

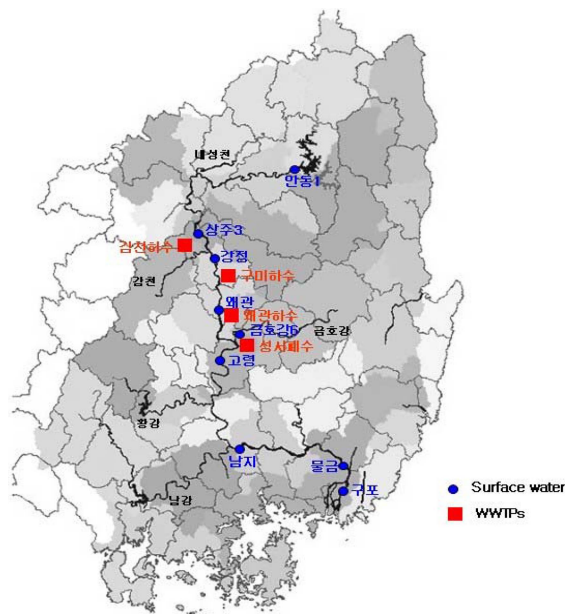


Fig. 2. Description of surface water and WWTP sampling sites in the Nakdong River basin.

하기 전까지 4°C 이하를 유지하며, 유기용매의 오염이 없는 냉암소에 보관하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 정도관리(QA/QC)**

정제수에 적당한 농도범위가 되도록 표준물질을 첨가한 5개의 시료를 준비하여 전처리 과정을 거친 후 기기로 분석하여 검정곡선을 작성하였으며, 전 항목에서 r<sup>2</sup>값이 0.98 이상의 직선성을 나타내었다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 동일하게 첨가한 7개 시료를 전처리 한 후 분석하여 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 계산한 결과, 방법검출한계 0.002~32 µg/L, 정량한계 0.006~100 µg/L의 값을 구할 수 있었다. 정제수에 정량한계 농도의 10배 정도가 되도록 표준물질을 첨가하여 시료분석절차와 동일하게 측정하여 정밀·정확도를 조사한 결과, 정확도 80.3~119.8%, 정밀도 1.5~10.4%의 값을 나타내었다. 하천수에 정량한계 농도의 10배 정도가 되도록 표준물질을 첨가한 후 시료 분석절차와 동일하게 측정하여 회수율을 조사한 결과 70.6~121.6%의 값을 나타내었다(Table 8).

**3.2. 낙동강 수계 하천수 조사결과**

낙동강 수계 하천수 9개 지점에 대하여 년 2회 조사한 결과 1,4-dioxane 1개 항목이 낙동강 중류지역인 왜관, 고령, 남지 지점에서 1.86~4.15 µg/L의 농도로 검출되었다(Fig. 3). 1,4-Dioxane은 주로 구미, 김천, 대구지역의 대규모 화학섬유 제조업체에서 고농도로 배출되는 물질로 '04년과 '09년도에 낙동강 수계 왜관지점에서 먹는물 수질기준인 50 µg/L을 초과하여 낙동강을 상수원수로 사용하는 대구 인근지역에서 크게 문제가 된 물질로 본 조사에서는 먹는물 수질기준보다 상당히 낮은 농도이지만 낙동강 중류지역의 하천수에서 검출이 되고 있어 주목할 필요가 있다.

**3.3. 낙동강 중류지역 하·폐수처리장 조사결과**

김천, 구미, 왜관, 성서공단 지역의 폐수배출업소의 방류수가 유입되는 4군데 하·폐수처리장을 조사 대상으로 유입수 및 방류수의 농도를 조사한 결과, 1,4-dioxane, perchlorate, vinyl acetate 3개 항목이 검출되었다(Fig. 4).

1,4-Dioxane은 하천수에서도 검출된 항목으로 조사대

**Table 8.** Method quality data for the quantification of investigated compounds

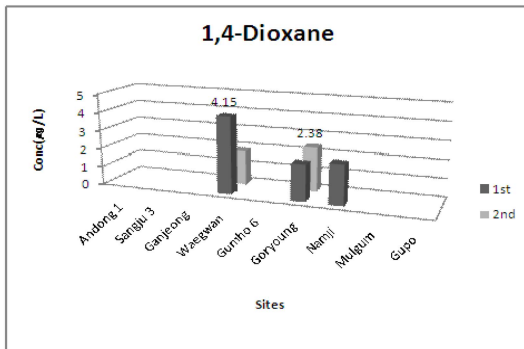
Compound	Linearity		MDL <sup>1)</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ <sup>1)</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )	Accuracy <sup>2)</sup> (%)	Precision <sup>2)</sup> (RSD,%)	Recovery <sup>3)</sup> (%)
	Conc. range ( $\mu\text{g/L}$ )	$r^2$					
Beryllium	0.05~100	0.9999	0.002	0.006	102.9	2.8	99.0
Perchlorate	2.0~50	0.9981	0.58	1.9	97.7	2.7	85.7
1,3-Butadiene	1.0~50	0.9997	0.02	0.05	100.9	9.8	91.9
Vinyl acetate	1.0~50	0.9999	0.02	0.05	93.8	4.4	95.9
Ethyl acrylate	1.0~50	0.9999	0.06	0.18	99.1	4.3	104.2
Epichlorohydrin	5.0~250	0.9999	0.28	0.88	89.4	4.9	102.7
Styrene	0.5~25	0.9994	0.01	0.03	110.5	1.5	97.7
Hexachloroethane	1.0~50	0.9997	0.02	0.05	115.3	7.8	101.1
1,4-Dioxane	2.0~50	0.9992	0.35	1.1	101.5	4.0	91.5
Acrylamide	10~100	0.9948	2.0	6.2	85.9	10.4	86.6
Dichlorvos	25~250	0.9996	11	36	119.8	6.9	111.7
Toluene-2,4-diisocyanate	50~500	0.9901	32	100	92.6	5.5	84.9
4,4'-Methylenedianiline	50~500	0.9827	5.9	19	84.6	4.7	78.8
4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)	50~500	0.9920	6.1	19	87.3	6.3	72.4
Diethyl phthalate	10~100	0.9980	0.98	3.1	106.0	3.4	94.2
Di-n-butyl phthalate	10~100	0.9850	7.1	23	104.4	2.6	106.3
Butyl benzyl phthalate	25~250	0.9885	1.9	6.0	89.0	6.5	70.6
Bis(2-ethylhexyl)adipate	25~250	0.9847	1.4	4.5	94.1	4.3	85.2
Benzophenone	5.0~50	0.9996	0.69	2.2	106.7	2.9	121.6
4,4'-Bisphenol A	50~500	0.9991	7.9	25	80.3	2.9	88.0

<sup>1)</sup>n=7, MDL: method detection limit (SD\*3.14), LOQ: limit of quantitation (SD\*10), <sup>2)</sup>n=5, <sup>3)</sup>n=3.

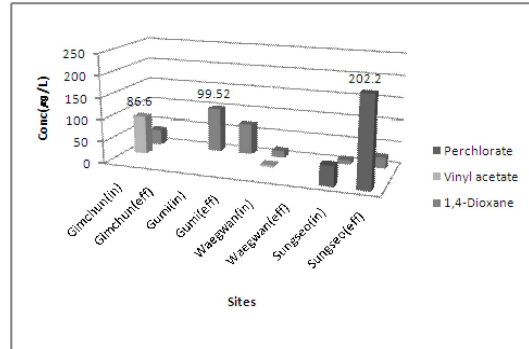
상 4개 하·폐수처리장에서 모두 검출되었으며 유입수에서 10.28~99.52  $\mu\text{g/L}$ , 방류수에서 ND~71.54  $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 검출되었다. 비록 미량이지만 조사대상 모든 하·폐수처리장에서 검출되었다는 점에서 하·폐수처리장의 처리과정에서 완전하게 제거되지 않고 하천으로 다량의 물질이 유출될 가능성이 높은 물질이라고 할 수 있다.

Perchlorate 이온은 과염소산 또는 암모늄, 나트륨 염

의 형태로 사용되며 LCD판 제조시 세정제 등 전자업종에서 주로 사용되는 물질로 '06년도에 낙동강 수계 하천수에서 검출되어 문제가 된 물질이다. Perchlorate는 위해성이 크지는 않지만, 인체의 갑상선 대사에 이상을 줄 수 있는 물질로 알려져 있으며, 최근 미국 EPA에서 먹는물 감시항목으로 지정되었으며, 국내에서도 먹는물 감시항목으로 15  $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 규제를 받고 있다. 본 조사에서 perchlorate는 성서 폐수처리장



**Fig. 3.** Concentrations found in surface waters from the Nakdong river basin.



**Fig. 4.** Concentrations found in the influent and effluent of WWTPs from the Nakdong river basin.

유입수 및 방류수에서 각각 45.72, 202.2 µg/L의 농도로 검출되었다.

Vinyl acetate는 폴리초산비닐 등 합성수지의 원료로 다량 사용되는 물질로 본 조사에서는 김천, 왜관 하수처리장의 유입수에서 각각 86.60, 4.85 µg/L의 농도로 검출되었다. Vinyl acetate는 끓는점(bp)이 72°C의 휘발성 유기화합물질로 하수처리장 유입수에서는 검출이 되었으나 하수처리과정에서 대부분 휘발되어 방류수에서는 검출되지 않은 것으로 보인다.

**3.4. 낙동강 중류지역 폐수 배출업소 분석결과**

오염사고 시 낙동강 본류로 유입될 가능성이 큰 김천, 구미, 왜관, 성서공단 지역에 위치한 배출업소 중 주요업체를 대상으로 미규제 유해물질의 배출실태를 조사하였다. 13개 업종, 54개 배출업소를 조사대상으로 원폐수 64개, 방류수 32개 등 총 96개 시료를 분석한 결과 조사대상 20개 물질 중 원폐수에서는 Be 등 11개 물질이 검출되었으며, 방류수에서는 perchlorate 등 6개 물질이 검출되었다(Table 9).

가장 검출빈도가 높게 나타난 물질은 1,4-dioxane으로 “화합물 및 화학제품 제조업종”의 폴리에스테르 화학섬유 제조업체에서 고농도로 검출되었는데, ethylene glycol(EG)과 telephthalic acid(TPA)의 중합과정의 부산물로 다량 생성되는 것으로 알려져 있다. 전체 원폐수 시료의 39%에서 9.76~595,400 µg/L의 농도로 검출되었으며, 방류수에서는 44%의 시료에서 11.61~705 µg/L의 농도 범위로 검출되었다. 1,4-Dioxane의 경우 '12년부터 청정지역에서 50 µg/L, 그 외 지역에서 400

µg/L의 폐수배출허용기준을 적용받는 항목으로 일부 방류수 시료에서는 법적인 기준을 초과하고 있었으며, '12년 기준적용에 대비해 처리시설의 증축이나 처리효율 검토 등 관리 조치가 필요할 것으로 보인다.

Perchlorate도 비교적 높은 검출빈도를 나타내었는데, 전체 원폐수 시료의 19%에서 12.08~7,098 µg/L의 농도로 검출되었으며, 방류수에서는 19%의 시료에서 7.04~411 µg/L의 농도 범위로 검출되었다. Perchlorate는 미국 EPA 및 국내에서 먹는물 감시항목으로 지정된 물질로 검출된 대부분의 폐수시료에서 먹는물 감시항목 기준을 초과함을 알 수 있다.

Vinyl acetate는 전체 원폐수 시료의 32%에서 2.80~96,220 µg/L의 농도로 검출되었으며, 방류수 1개 시료에서 1.21 µg/L의 농도로 미량 검출되었다. 원폐수에서는 상당한 농도를 나타내었으나 폐수처리과정에서 대부분 처리되는 것으로 보인다. Vinyl acetate의 경우 현재 국내, 국외 모두 수질관련 환경기준이 설정되어 있지 않은 항목으로 방류수에서는 검출되지 않았지만 원폐수 시료에서 비교적 검출빈도가 높게 나타난 것으로 보아 관리의 필요성이 있다고 할 수 있다.

그 외 diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, 4,4'-bisphenol A 등 3개 항목은 원폐수와 방류수 일부시료에서 낮은 검출빈도로 검출되었으며, Be, 1,3-butadiene, ethyl acrylate, styrene, hexachloroethane 등 5개 항목은 원폐수 시료에서만 낮은 검출빈도로 검출되었으며, 방류수 시료에서는 검출되지 않았다.

배출업소에서 다른 물질들에 비해 비교적 검출빈도가 높게 나타난 물질들이 하천수(1,4-dioxane) 및 하·

**Table 9.** Concentrations found in wastewater discharge facilities surveyed in this study (µg/L)

Compounds	Raw wastewater			Treated wastewater		
	N <sub>detected</sub> /N <sub>total</sub>	Frequency (%)	Conc. (Median)	N <sub>detected</sub> /N <sub>total</sub>	Frequency (%)	Conc. (Median)
Beryllium	7/64	11	0.016~0.467 (0.048)	0/32	0	-
Perchlorate	12/64	19	12.48~7098 (67.57)	6/32	19	7.04~411 (17.99)
1,3-Butadiene	1/64	2	50.20	0/32	0	-
Vinyl acetate	17/64	27	2.80~96220 (151.32)	1/32	3	1.21
Ethyl acrylate	4/64	6	10.80~228900 (30.82)	0/32	0	-
Styrene	4/64	6	2.77~1730 (12.39)	0/32	0	-
Hexachloroethane	1/64	2	5.08	0/32	0	-
1,4-Dioxane	25/64	39	9.76~595400 (60.14)	14/32	44	11.61~705 (37.46)
Diethyl phthalate	4/64	6	706.0~712.0 (708.0)	1/32	3	76.50
Di-n-butyl phthalate	3/64	5	770.0~987.0 (815.0)	2/32	6	142.9~234.9 (188.9)
4,4'-Bisphenol A	8/64	13	4684~46620 (4804)	2/32	6	558.4~681.4 (619.9)

폐수 처리장(1,4-dioxane, perchlorate, vinyl acetate)에서도 검출되었다는 점에서 안전한 상수원수의 확보를 위해 배출원을 관리할 필요성이 크다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

낙동강을 상수원으로 사용하고 있으며, 주변 공단이 발달하여 유해물질에 의한 오염사고의 가능성이 큰 낙동강 수계에서 미규제 유해물질에 대한 광범위한 조사 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 낙동강 수계에 유출 가능성이 있는 미규제 유해물질을 선정하여 오염사고 시 낙동강 분류로 유입될 가능성이 큰 김천, 구미, 왜관, 성서공단에 위치한 배출업소 중 주요업체를 대상으로 미규제 유해물질의 배출실태 및 하·폐수처리장, 낙동강수계 하천수 주요지점의 오염실태를 조사하였다. 조사결과 하천수에서는 1,4-dioxane 1개 항목이 검출되었으며, 4개 하·폐수처리장 시료에서는 1,4-dioxane, perchlorate, vinyl acetate 3개 항목이 검출되었다. 총 13개 업종, 54개 배출업소를 대상으로 조사한 결과 조사대상 20개 물질 중 Be, perchlorate, 1,3-butadiene, vinyl acetate, ethyl acrylate, styrene, hexachloroethane, 1,4-dioxane, diethyl phthalate, di-n-butyl phthalate, 4,4'-bisphenol A 등 11개 물질이 검출되었다. 가장 검출빈도가 높게 나타난 물질은 1,4-dioxane이며, 그 다음으로 perchlorate와 vinyl acetate가 다른 물질에 비해 비교적 높은 검출빈도를 나타내었으며, 배출업소에서 검출빈도가 높게 나타난 물질들이 하천수 및 하·폐수 처리장에서도 검출되었다.

낙동강 수계에 유출 가능성이 있는 미규제 유해물질을 중심으로 낙동강 수계 내 개별 배출업소의 원폐수 및 방류수, 하·폐수처리장, 하천수 등의 오염실태를 파악하여 오염사고의 사전예방 및 긴급수질오염사고 발생시 원인물질을 조기에 규명하고, 신속한 오염원 추적을 위한 자료로 활용하고자 하며, 배출허용기준 및 수질환경기준 항목 확대 등 수질관리정책 수립에 기초 자료로 제공하고자 한다.

#### 참고문헌

1. 이인정, 이철구, 허성남, 이재관, *분석과학회지*, **2010**, 23, 477-484.
2. 허성남, 이인정, 이철구, 임영경, 이재관, *한국환경분석학회지*, **2010**, 13, 131-142.
3. 국립환경과학원, **2007**, 특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정연구(6차년도).
4. 국립환경과학원, **2008**, 사람의 건강보호항목 확대를 위한 유해물질 조사 및 관리방안 도출(II).
5. 환경부, **2005**, 내분비계장애물질 환경 중 잔류실태조사(7차년도).
6. 이세한, 이순화, 이철희, *대한환경공학회지*, 27, **2005**, 1277-1284.
7. 이철희, 이순화, 장일현, *대한환경공학회지*, Special Feature, **2009**, 401-408.
8. 김복조, 한성욱, 박재윤, 김상호, 김종용, *대한환경공학회지*, Special Feature, **2009**, 409-411.
9. 유재정, *대한환경공학회지*, Special Feature, **2009**, 412-416.
10. 환경부, **2010**, 공장폐수의 발생과 처리(2009).
11. 육근성, 홍사문, 김종호, *분석과학회지*, 7, **1994**, 441-453.
12. 국립환경과학원, **2006**, 물환경종합평가방법 개발 조사 연구(III).
13. 환경부, **2007**, 제3차 화학물질 유통량조사 최종보고서.
14. 환경부, **2010**, 2008년도 화학물질 배출량 조사결과.
15. 박성우, 상성길, 박유신, 이진훈, 이상기, 유재훈, 김동환, 진광호, 김기욱, 김유나, 노동석, *분석과학회지*, 13, **2000**, 108-120.
16. 정윤철, 고대현, *한국물환경학회지*, 21, **2005**, 305-313.
17. 신호상, 이재관, *대한환경공학회지*, **2007**, 29, 618-629.
18. 안윤주, 남선화, 이재관, *한국물환경학회지*, **2008**, 24, 247-259.
19. 환경부, **2001**, 폐수배출허용기준 적용대상물질 확대지정을 위한 연구.
20. 환경부, **2003**, 위해우려물질 선정 및 평가 연구.
21. 국립환경과학원, **2010**, 낙동강수계 잠정관리 유해물질 실태조사 및 예측시스템 개발(3차년도).
22. 환경부, **2009**, 수질측정망운영계획.