

낙동강 수계 폐수배출업소를 대상으로 휘발성유기화합물질 배출실태 조사

이인정^{1†} · 임태효¹ · 허성남¹ · 이재관² · 이용희³ · 이호열³ · 천세억¹

¹국립환경과학원 낙동강물환경연구소, ²국립환경과학원 물환경연구부, ³대구지방환경청

Monitoring of Volatile Organic Compounds for Wastewater Discharge Facilities in the Nakdong River Basin

Injung Lee^{1†}, Taehyo Lim¹, Seongnam Heo¹, Jaegwan Lee², Yonghee Lee³,
Hoyul Lee³, and Seuk Cheon¹

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

²Water Environment Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

³Daegu Regional Environmental Office, Daegu 706-706, Korea

Received August 30, 2012/Revised September 25, 2012/Accepted September 30, 2012

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. In this study, seven volatile organic compounds, VOCs(1,3-butadiene, vinyl acetate, ethyl acrylate, epichlorohydrin, styrene, hexachloroethane, 1,4-dioxane) potentially discharged into the Nakdong river were determined by purge & trap and gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). Method detection limit(MDL) and limit of quantitation(LOQ) were in the range 0.14~0.38 µg/L and 0.44~1.22 µg/L, respectively. Six compounds(1,3-butadiene, vinyl acetate, ethyl acrylate, epichlorohydrin, styrene, 1,4-dioxane) were detected in wastewater treatment plants(WWTs) and wastewater discharge facilities from the Nakdong River basin. 1,4-Dioxane was most frequently observed in WWTs and wastewater discharge facilities.

Key words: VOCs, Nakdong river basin, WWTs, 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 편의를 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% 정도가 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.

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 페놀오염사고를 계기로 수질에 관심이 집중되기 시작하면서 수질개선대책이 집중적으로 수행되었다. 다양한 수질개선의 노력으로 낙동강의 전반적인 수질은 1990년대 이후 상당히 개선되었지만, 디클로로메탄('94년), 1,4-다이옥산('04년, '09년), 퍼클로레이트('06년), 페놀('08년) 등 유해물질에 의한 수질오염사고가 계속 발

[†]To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-(0)54-950-9721, Fax: +82-(0)54-950-9725, E-mail: ijlee@me.go.kr

생하고 있고, 중·상류 지역에 입지한 공단으로 인하여 미지의 유해물질에 의한 오염사고의 가능성은 여전히 크다고 할 수 있다.¹⁻⁵⁾ 이러한 낙동강 수계의 특성을 감안할 때 규제되고 있지 않은 다양한 미지의 유해물질에 대한 광범위한 조사·연구가 필요한 실정이다.

국립환경과학원에서 수행한 이전 연구에서는 2006년도 화학물질 유통량 조사, 2008년 배출량 조사 자료를 통하여 낙동강 수계로 유출가능성이 있는 미규제 유해물질 20종을 선정한 바 있다.⁶⁻⁹⁾ 본 연구에서는 이들 20종의 미규제 유해물질 중 휘발성유기화합물질(volatile organic compounds, VOCs) 7종에 대하여 퍼지트랩(purge & trap)과 기체크로마토그래프/질량분석기(gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)를 이용한 분석방법을 확립하고,⁹⁻¹²⁾ 대구·경북·경남 지역에 위치한 주요 폐수배출업소 및 하·폐수처리장을 대상으로 배출실태를 조사하였다.

1,4-Dioxane은 끓는점 101.1°C, 증기압 3.9 kPa로 반휘발성유기화합물질(semi-volatile organic compounds, SVOCs)로 분류되기도 하지만, 퍼지트랩-GC/MS로 분석이 가능하며, 낙동강 수계에서 2004년에 이어 2009년에 또 다시 검출되어 사회적 문제가 된 물질로, 폴리에스테르 제조업체 뿐만 아니라 화합물 제조시 반응용매나 도료 등으로 광범위하게 사용되고 있어 본 연구의 조사대상에 포함시켰다(Table 1).^{3,5)}

2. 실험방법

2.1. 시약 및 기구

용매는 Merck사(Darmstadt, Germany)의 잔류농약 분석용 시약 및 J. T. Baker(NJ, USA)사의 크로마토그래피 등급 시약을 이용하였으며, 내부표준물질(internal standard, IS)을 포함한 각종 표준물질은 AccuStandard사(CT, USA), 및 Supelco사(Bellefonte, PA, USA)의

고순도 시약 및 표준용액을 희석하여 사용하였다. 증류수는 Milli-Q system을 통과한 3차 증류수를 이용하였으며, 유리기구에는 3차 증류수로 세척한 후 건조시켜 사용하였다.

2.2. 시료채취

낙동강 수계 11개 하·폐수처리장 유입수/방류수 및 대구·경북·경남지역 총 9개 업종 36개 폐수배출업소의 원폐수/처리수를 채취하였다. 시료용기는 공인된 1 L 유리병(ESS)에 기포가 생기지 않도록 헤드 스페이스 없이 시료를 채취하였으며, 시료는 분석하기 전까지 4°C 이하를 유지하며, 유기용매의 오염이 없는 냉암소에 보관하였다.

2.3. 퍼지트랩-GC/MS 분석

2.3.1. 휘발성 유기화합물질(VOCs)

1,3-butadiene, vinyl acetate, ethyl acrylate, epichlorohydrin, styrene, hexachloroethane 등 6개 VOCs 물질을 퍼지트랩과 GC/MS로 분석하였다. 퍼지트랩으로는 Teledyne Tekmar사(USA)의 STRATUM purge & trap을 사용하였다. Vocarb 3000 트랩을 사용하였으며, 40°C에서 11분 동안 퍼지시킨 후, 250°C에서 2분간 탈착, 265°C에서 4분간 bake시켰다. GC/MS는 Varian사(USA)의 450-GC/300-MSD를 사용하였다. 컬럼은 VF-5MS(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)를 사용하였으며, 운반기체는 순도 99.999% He를 사용하였고, 유속은 1.0 mL/min로 일정하게 유지하였다. 시료 주입구는 split(20:1) mode로 설정하였으며, 주입구 온도는 240°C, 컬럼 오븐온도는 35°C에서 3분 동안 유지시킨 후 8°C/min으로 100°C까지 승온, 다시 15°C/min으로 270°C까지 승온, 5분 동안 유지시켜 분석하였다. scan 분석과 SIM(selected ion monitoring) 분석이 동시에 이루어지도록 하여 scan모드에서 각 물질의 질량스펙트럼을 확인한 다음 SIM모드로 정량분석 하였다. 정량분석에 사용한 SIM이온으로는 1,3-butadiene(m/z 54, 50), vinyl acetate(m/z 43, 42), ethyl acrylate(m/z 55, 99, 73), epichlorohydrin(m/z 57, 49, 62), styrene(m/z 104, 78, 51), hexachloroethane(m/z 117, 201, 166)을 사용하였으며, 내부표준물질로는 fluorobenzene(m/z 96, 50)을 사용하였다(Fig. 1).

2.3.2. 1,4-Dioxane

퍼지트랩으로는 Teledyne Tekmar사(USA)의 STRA-

Table 1. Target compounds in this study

Compounds	CAS No	Hazard*	Class
1,3-Butadiene	106-99-0	2A	VOCs
Vinyl acetate	108-05-4	2B	VOCs
Ethyl acrylate	140-88-5	2B	VOCs
Epichlorohydrin	106-89-8	2A	VOCs
Styrene	100-42-5	2B	VOCs
Hexachloroethane	67-72-1	2B	VOCs
1,4-Dioxane	123-91-1	2B	SVOCs

*IARC classifications and WWF list

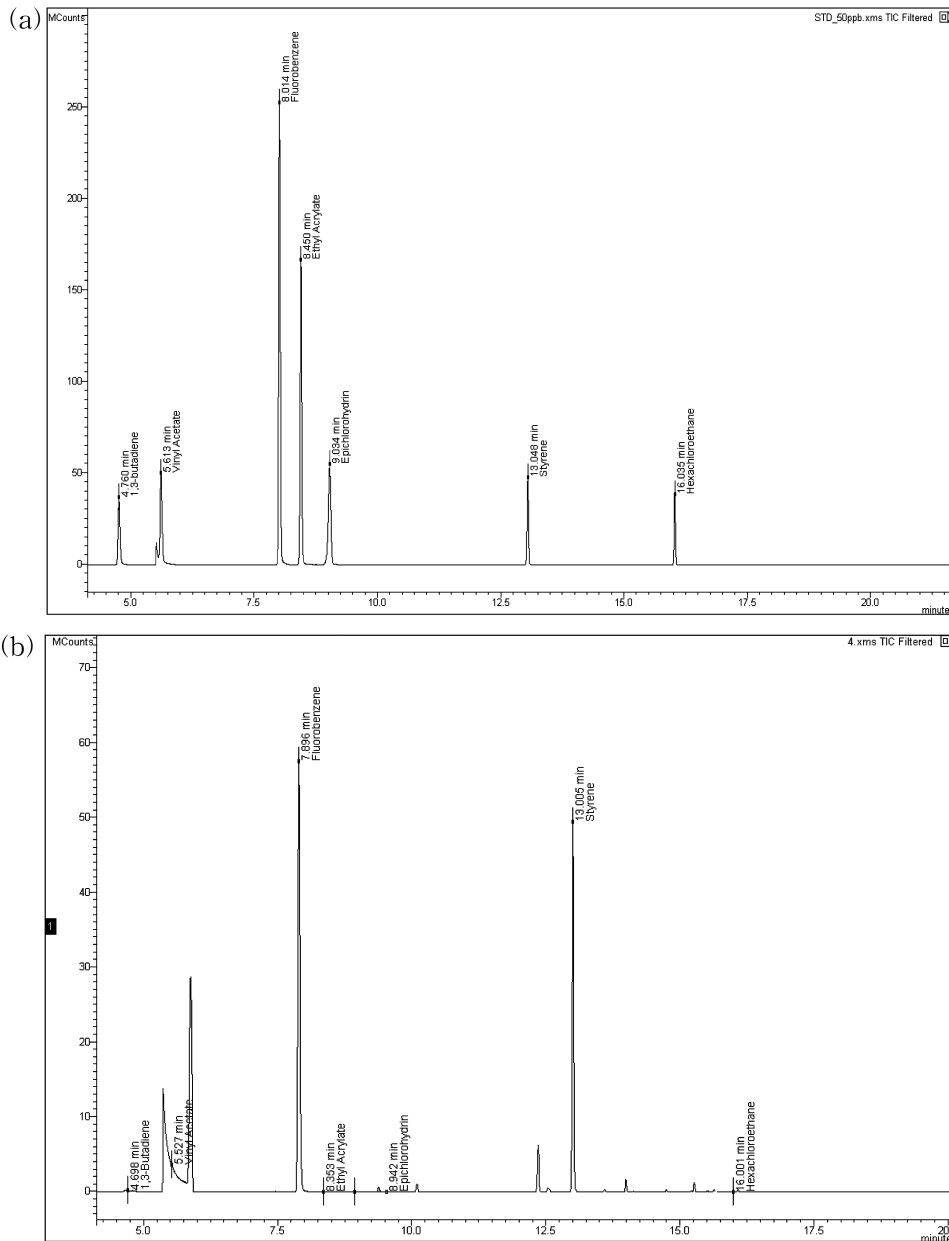


Fig. 1. GC-MS selected ion chromatograms of VOCs for (a) water samples spiked in the concentration of 5 to 50 µg/L and (b) wastewater samples.

TUM purge & trap을 사용하였다. Vocabr 3000 트랩을 사용하였으며, 60°C에서 11분 동안 퍼지시킨 후, 250°C에서 2분간 탈착, 265°C에서 4분간 bake 시켰다. GC/MS는 Agilent Technologies사(USA)의 6890N GC/5973i MSD를 사용하였다. 컬럼은 VF-5MS(60 m × 0.25 mm × 0.25 µm)를 사용하였으며, 운반기체는 순도 99.999% He를 사용하였고, 유속은 1.0 mL/min로 일정

하게 유지하였다. 시료 주입구는 split(20:1) mode로 설정하였으며, 주입구 온도는 250°C, 컬럼 오븐온도는 50°C에서 3분 동안 유지시킨 후 10°C/min으로 150°C까지 승온시켜 분석하였다. scan 분석과 SIM(selected ion monitoring) 분석이 동시에 이루어지도록 하여 scan모드에서 각 물질의 질량스펙트럼을 확인한 다음 SIM모드로 정량분석 하였다. 정량분석에 사용한 SIM

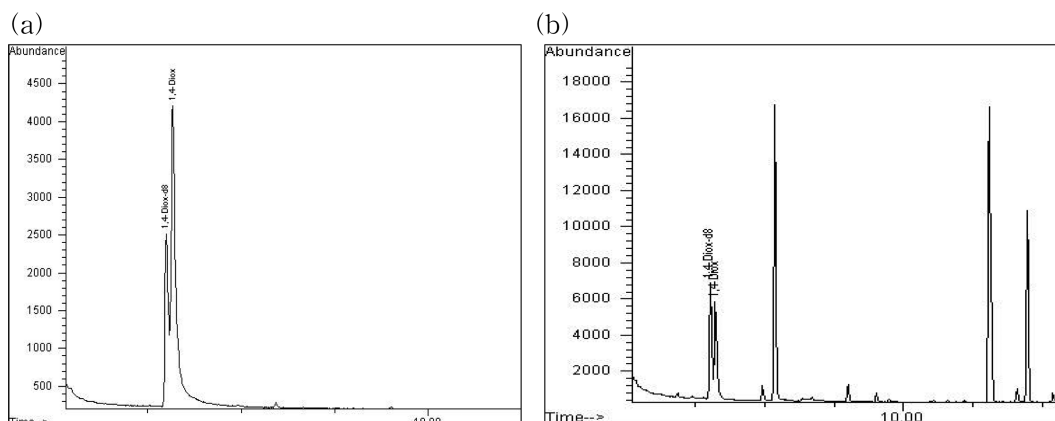


Fig. 2. GC-MS selected ion chromatograms of 1,4-dioxane for (a) water samples spiked in the concentration of 20 µg/L and (b) wastewater samples.

이온으로는 1,4-dioxane(m/z 88, 58)를 사용하였으며, 내부표준물질로는 1,4-dioxane-d8(m/z 96, 64)를 사용하였다(Fig. 2).

3. 결과 및 고찰

3.1. 정도관리(QA/QC)

정제수에 적당한 농도범위가 되도록 표준물질을 첨가한 5개의 시료를 준비한 후 기기로 분석하여 검정곡선을 작성하였으며, 전 항목에서 r^2 값이 0.99 이상의 직선성을 나타내었다(Table 2). 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 동일하게 첨가한 7개 시료를 분석하여 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 계산한 결과, 방법검출한계 0.14~0.38 µg/L, 정량한계 0.44~1.22 µg/L의 값을 구할 수 있었다(Table 3). 정제수에 정량한계 농도의 10배 정도가 되도록 표준물질을 첨가하여 시료분석 절차와 동일하게 측정하여 정밀·정확도를 조사한 결과, 정확도 95.0~107.8%, 정밀도 1.1~4.4%의 값으로 정

Table 2. Calibration data of VOCs

Compounds	Conc. range (µg/L)	Calibration curve ($Y=aX+b$)		r^2
		a	b	
1,3-Butadiene	1~50	0.0031	0.0047	0.9967
Vinyl acetate	1~50	0.0044	0.0021	0.9977
Ethyl acrylate	1~50	0.0150	-0.0071	0.9990
Epichlorohydrin	5~250	0.0013	-0.0006	0.9997
Styrene	0.5~25	0.0105	-0.0111	0.9966
Hexachloroethane	1~50	0.0029	-0.0019	0.9993
1,4-Dioxane	2~50	1.5378	-0.0069	0.9998

확도 75~125%, 정밀도 25%이내 정도관리 목표값을 만족하였다(Table 4). 폐수 시료에 정량한계 농도의 10배 정도가 되도록 표준물질을 첨가한 후 시료분석절차와 동일하게 측정하여 회수율을 조사한 결과 95.4~102.2%의 값으로 좋은 결과를 얻을 수 있었다(Table 5).

3.3. 하·폐수처리장 조사결과

11개 하·폐수처리장의 유입수 및 방류수를 분석한

Table 3. MDL and LOQ of VOCs (n=7)

Compounds	Spiked Conc. (µg/L)	MDL (µg/L)	LOQ (µg/L)
1,3-Butadiene	1	0.26	0.81
Vinyl acetate	1	0.21	0.67
Ethyl acrylate	1	0.14	0.45
Epichlorohydrin	5	0.38	1.22
Styrene	0.5	0.14	0.44
Hexachloroethane	1	0.22	0.71
1,4-Dioxane	2	0.35	1.17

MDL : method detection limit ($SD*3.14$)

LOQ : limit of quantitation ($SD*10$)

Table 4. Accuracy and precision for the analysis of VOCs (n=5)

Compounds	Spiked Conc. (µg/L)	Accuracy (%)	Precision (RSD, %)
1,3-Butadiene	5	99.8	4.4
Vinyl acetate	5	107.8	4.0
Ethyl acrylate	5	95.0	4.3
Epichlorohydrin	25	101.8	1.1
Styrene	2.5	101.6	1.4
Hexachloroethane	5	95.2	3.3
1,4-Dioxane	4	100.5	3.1

Table 5. Recovery for the analysis of VOCs in industrial wastewater (n=5)

Compounds	Spiked Conc. (µg/L)	Recovery (%)	RSD (%)
1,3-Butadiene	10	100.2	4.5
Vinyl acetate	10	98.3	3.2
Ethyl acrylate	10	95.7	3.8
Epichlorohydrin	50	101.0	1.1
Styrene	5	102.2	1.2
Hexachloroethane	10	96.3	4.9
1,4-Dioxane	20	94.5	7.9

결과, 1,4-dioxane, ethyl acrylate, vinyl acetate 등 3개 물질이 검출되었다(Table 6).

1,4-Dioxane은 가장 검출빈도가 높은 물질로 6개 처리장에서 검출되었으며, 유입수에서 2.24~16.52 µg/L, 방류수에서 1.35~10.21 µg/L의 농도로 검출되었다. 검출농도가 국내 먹는물 수질기준인 50 µg/L 이내로 미량이지만 검출빈도가 높다는 점에서 하천으로의 유출 가능성에 주목할 필요가 있다. Ethyl acrylate는 접착제나 아크릴고무, 섬유 가공시 가공제로 다량 사용되는 물질로 5개 처리장에서 검출되었으며, 유입수에서 5.87 µg/L, 방류수에서 2.74~19.62 µg/L의 농도로 검출되었다. Vinyl acetate는 폴리초산비닐 등 합성수지의 원료로 사용되는 물질로 유입수 1개 시료에서 42.76 µg/L의 농도로 검출되었다. Vinyl acetate는 끓는점(bp)이 72°C의 휘발성 유기화합물질로 하수처리장 유입수에서는 검출이 되었으나 하수처리과정에서 대부분 휘발되

어 방류수에서는 검출되지 않은 것으로 보인다.

3.4. 낙동강 중류지역 폐수 배출업소 분석결과

총 9개 업종, 36개 배출업소를 조사대상으로 원폐수 38개, 방류수 27개 등 총 65개 시료를 분석한 결과 1,3-butadiene, vinyl acetate, ethyl acrylate, epichlorohydrin, styrene, 1,4-dioxane 등 6개 물질이 검출되었다(Table 7).

1,4-Dioxane은 비교적 높은 검출빈도를 나타내었는데, 전체 원폐수 시료의 29%에서 1.70~36.01 µg/L의 농도로 검출되었으며, 방류수 시료의 41%에서 1.40~38.04 µg/L의 농도 범위로 검출되었다. 그동안 폴리에스테르 수지나 원사를 생산하는 업체에서 ethylene glycol(EG)과 telephthalic acid(TPA)의 중합과정의 부산물로 고농도의 1,4-dioxane이 생성되는 것으로 알려져 주요 배출원으로 주목받아 왔으나, 1,4-dioxane은 화합물 제조시 반응용매나 도료 등으로 광범위하게 사용되고 있는 물질로 본 조사에서도 여러 업종, 업체에서 검출되고 있어 보다 폭넓은 관리가 필요하다고 할 수 있다. Ethyl acrylate는 전체 원폐수 시료의 5%에서 3.03~168.16 µg/L의 농도로 검출되었으며, 방류수 시료의 26%에서 2.11~32090 µg/L의 농도 범위로 검출되었다. 원폐수보다 방류수에서 검출빈도 및 검출농도가 더 높게 나타났으며, 이에 따라 폐수처리과정에서 처리방법 및 처리 효율 검토 등 조치가 필요할 것으로 보인다. 그 외 1,3-butadiene, vinyl acetate, epichlorohydrin, styrene

Table 6. Concentrations found in WWTPs from the Nakdong river basin (µg/L)

Compounds	Influents			Effluents		
	N _{detected} /N _{total}	Frequency (%)	Concentration (Median)	N _{detected} /N _{total}	Frequency (%)	Concentration (Median)
Ethyl acrylate	1/12	8	5.87	5/11	45	2.74~19.62 (6.89)
Vinyl acetate	1/12	8	42.76	0/11	0	-
1,4-Dioxane	6/12	50	2.24~16.52 (12.30)	6/11	55	1.35~10.21 (3.52)

Table 7. Concentrations found in wastewater discharge facilities (µg/L)

Compounds	Raw wastewater			Treated wastewater		
	N _{detected} /N _{total}	Frequency (%)	Concentration (Median)	N _{detected} /N _{total}	Frequency (%)	Concentration (Median)
1,3-Butadiene	1/38	3	89.33	1/27	4	15.29
Vinyl acetate	2/38	5	6.60~19.83 (13.22)	1/27	4	3.54
Ethyl acrylate	2/38	5	3.03~168.16 (85.60)	7/27	26	2.11~32090 (4.12)
Epichlorohydrin	1/38	3	17.76	0/27	0	-
Styrene	3/38	8	3.11~1953 (53.23)	1/27	4	11.99
1,4-Dioxane	11/38	29	1.70~36.01 (7.87)	11/27	41	1.40~38.04 (8.38)

등 4개 물질이 원폐수와 방류수 시료의 일부에서 낮은 검출빈도로 검출되었다.

4. 결 론

낙동강을 상수원으로 사용하고 있으며, 주변 공단이 발달하여 유해물질에 의한 오염사고의 가능성이 큰 낙동강 수계에 대하여 미규제 유해물질에 대한 광범위한 조사연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 낙동강 수계에 유출 가능성이 있는 미규제 유해물질 중 VOCs 7종에 대하여 퍼지트랩과 GC/MS를 이용한 분석방법을 확립하고, 대구 · 경북 · 경남지역에 위치한 배출업소 및 하 · 폐수처리장 시료를 분석하였다.

정도관리결과 방법검출한계 0.14~0.38 µg/L, 정량한계 0.44~1.22 µg/L 및 정확도 95.0~107.8%, 정밀도 1.1~4.4%, 회수율 95.4~102.2%로 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

대구 · 경북 · 경남지역에 위치한 하 · 폐수처리장 및 폐수배출업소 시료를 분석한 결과 1,3-butadiene, vinyl acetate, ethyl acrylate, epichlorohydrin, styrene, 1,4-dioxane 등의 물질이 검출되었으며, 이들 물질이 가지는 발암성 및 내분비계 장애효과 등 인체 및 생태계에 미치는 영향을 감안할 때 다양한 조사 및 위해성평가를 통하여 수질환경기준 또는 배출허용기준 항목으

로 지정하는 등 국가적 차원의 관리 필요성이 있다.

참고문헌

1. M. Kang, *J. KSEE*, **2009**, 31, 395-400.
2. C.-H. Lee, S.-H. Lee and I.-H. Jang, *J. KSEE*, **2009**, 31, 401-408.
3. B. H. Kim, S. W. Hanl, J. Y. Park, S. H. Kim and J. Y. Kim, *J. KSEE*, **2009**, 31, 409-411.
4. J.-J. Yu, *J. KSEE*, **2009**, 31, 412-416.
5. J.-Y. Lee, J.-H. Kim, H.-K. Kim, J.-H. Choi, S. Kim and H. Pyo, *Anal. Sci. Technol.*, **2008**, 21, 383-391.
6. 국립환경과학원, **2006**, 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III).
7. Y.-C. Chung and D.-H. Ko, *J. Korean. Soc. Water Quality*, **2005**, 21, 305-313.
8. Y.-J. An, S.-H. Nam and J.-K. Lee, *J. Korean. Soc. Water Quality*, **2008**, 24, 247-259.
9. I. lee, C. Lee, S. Heo, J. Lee, H. Kim, D. Yang, J. Kim and Y. Lee, *J. Korean. Soc. Environ. Anal.*, **2011**, 14, 128-136.
10. S.-H. Lee and J.-K. Lee, *J. KSEE*, **2007**, 29, 618-629.
11. T.-S. Kim, S.-Y. Hong, J.-E. Kim, H.-H. Lim and H.-S. Shin, *Anal. Sci. Technol.*, **2012**, 25, 39-49.
12. S.-N. Heo, I.-J. Lee, C.-G. Lee, Y.-K. Lim and J.-K. Lee, *J. Korean. Soc. Environ. Anal.*, **2010**, 13, 131-142.