한국환경분석학회지 제15권 (제3호) 188~196, 2012
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

낙동강수계 휘발성유기화합물질 모니터링 및 위해성 평가

허성남† · 이인정 · 임태효 · 임영경 · 천세억 · 이재관[1]
국립환경과학원 낙동강물환경연구소, [1]국립환경과학원 물환경연구부

Monitoring of Volatile Organic Compounds in Nakdong River System and Risk Assessment

Seong-nam Heo†, In-jung Lee, Tae-hyo Lim, Young-kyong Lim, Se-uk Cheon, and Jae-gwan Lee[1]
Nakdong River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research, Goryeong 717-873, Korea
[1]Water Environment Research Department, National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

Received August 20, 2012/Revised September 25, 2012/Accepted September 30, 2012

In this study, fifteen volatile organic compounds (VOCs) were analyzed by purge & trap (P&T) and gas chromatography/mass spectrometer (GC/MS). Method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ) were determined in the range of 0.0041~0.5241 μg/L and 0.0123~1.6692 μg/L, respectively. Accuracy and precision were controlled in the range of 78.29~124.57% and 2.95~23.41%, approximately. Five compounds (bromodichloromethane, 1,2-dichloroethane, tribromomethane, cis-1,2-dichloroethene, dibromochloromethane) were detected in stream waters and five compounds (cis-1,2-dichloroethene, acrylonitrile, 1,2-dichloroethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane) were detected in 5 discharge points of industrial complex located in the Nakdong river basin. Risk assessments were performed for all of the detected compounds. It was less than the EPA criteria and criteria estimated in 33 representative points. 1,2-Dichloroethane and acrylonitrile detected in discharge points of 5 industrial complex were more than the EPA criteria.

Key words: Volatile organic compounds, Purge & trap (P&T), Nakdong river basin, Risk assessment, EPA criteria

1. 서 론

휘발성유기화합물질(Volatile organic compounds, VOCs)은 저분자 물질로서 독성이 높은 것으로 알려져 있음에도 불구하고 VOCs의 발생 및 하천 유입, 하천에서의 농도 그리고 그 거동에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.[1-5] 대부분의 VOCs는 주로 산업체에서 용매로 사용되며 이들 중 다수는 발암물질이거나 돌연변이를 일으키는 물질로 알려져 있다.[6,7] 특히 발암물질로 알려진 1,4-dioxane은 최근 일부 합섬업체에서 배출되어 낙동강 수계 상수원수에서 높게 검출되어 낙동강 상수 공급에 큰 문제를 초래하게 되어 급기야 낙동강 본류(왜관철교 지점)의 수질 가이드라인을 50 μg/L로 강화하기에 이르렀다.[4] 따라서, 1,4-dioxane을 비롯한 다양한 VOCs의 발생과 거동을 철저히 연구하여 VOCs 오염에 따른 적절한 해결책을 제시하기 위한 기초 자료의 수집이 무엇보다 중요하다 하겠다. 위해성 평가 방법은 미국, 캐나다, 호주, 일본 등 각 국가별로 다소 차이가 있으며, 여기서는 미국의 위해성 평가 방법을 이용하였고 위해성 평가란 유해성이 확인된 대상 물질의 노출평가(검출 결과)와 예상무영향농도(인체준거치)의 비를 통하여 산출하며 이 비가 클수록 위해성이 증가한다고 할 수 있다.[8]

본 연구에서는 낙동강수계 하천수와 공단배수 중에 존재하는 VOCs를 모니터링하고 검출된 물질들에 대한 위해성 평가를 통하여 향후 수질기준 확대 방안의 하나로 이용하고자 하였으며, VOCs의 오염에 따른 적절한 해결책을 제시하기 위한 기초 자료로 제공하고자 하

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-54-950-9720, Fax: 82-54-950-9725, E-mail: hsnam338@korea.kr

였다. 또한 유해물질에 대한 적절한 관리를 위해서는 모니터링 결과에 대한 데이터베이스화와 위해성에 대한 평가 시스템 구축, 수계의 건강보호 기준의 확대 강화 및 특정수질 유해물질 확대 지정관리를 위한 새로운 항목 도출과 분석방법 개발 등이 필요하다. 따라서 본 연구의 목적은 이를 토대로 수질환경기준 예비 항목 및 설정(안)을 제시할 수 있는 기초 자료를 제공하는 것이라 하겠다.

2. 실험방법

2.1. 조사 대상 물질 선정

2004년~2006년에 국립환경과학원에서 수행한 물환경종합평가방법 개발 조사・연구-인체 및 수생태계 위해성 평가체계 구축연구보고 결과,[9] 유해성, 잔류성, 수계배출량 및 폐수이동량을 기준으로 수계로 유출 가능성이 있는 우선순위 물질목록 총 275종이 도출되었다. 이에 본 연구에서는 275종 중에서 VOCs를 대상으로 특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정연구중[10] "1~2순위 그룹대상 항목" 및 "배출허용기준 대상물질 목록"을 우선으로 선정된 15개 항목을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Volatile organic compounds investigated in this study

	Compound	CAS No.	Hazardous*
1	1,1-Dichloroethene	75-35-4	Carcinogen
2	1,1,2,2-Tetrabromoethane	79-27-6	-
3	1,2-Dichloroethane	107-06-2	Carcinogen
4	1,3-Dichloropropene	542-75-6	-
5	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	Toxic
6	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	Toxic
7	Acrolein	107-02-8	Toxic
8	Acrylonitrile	107-13-1	Carcinogen
9	Bromodichloromethane	75-27-4	Carcinogen
10	Bromomethane	74-83-9	Toxic
11	Bromoform	75-25-2	Carcinogen
12	Chloromethane	74-87-3	Carcinogen
13	Dibromochloromethane	124-48-1	Carcinogen
14	Epichlorohydrin	106-89-8	Carcinogen
15	Hexachlorobutadiene	87-68-3	Carcinogen

※ Carcinogen: State of California Environmental Protection Agency Office of Environmental Health Hazard Assessment Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986

Toxic: State of California Environmental Protection Agency Office of Environmental Health Hazard Assessment Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986

2.2. 조사지점

낙동강수계 중권역 22개 대표지점, 기타 수계 중권역 11개 대표지점과 공단배수 5개 지점 등 총 38개 지점을 대상으로 조사하였다. Table 2에서의 중권역 대표지점은 환경부의 수질측정망 운영계획[11]에 준하여 대표지점을 선정하였고, 공단배수지점은 낙동강수계의 상, 중, 하로 구분하여 5개 지점으로 선정하였다.

2010년도 1차(7/30~8/9), 2차(9/28~10/8), 3차(12/6~12/17), 2011년도 4차(2/21~3/4), 5차(4/18~4/29), 6차(7/19~7/29) 등 총 6회 조사하였다.

2.3. 시료채취 및 보관

시료채취와 보존방법은 EPA Method[12]에 따라 하천

Table 2. Description of sampling sites in Nakdong river basin

Representative points		Name of industrial complex
1	Andong 1	
2	Banbyencheon 2-1	
3	Yeocheon-1	
4	Naeseongcheon 3-1	
5	Younggang 2-1	
6	Byeongseongcheon-1	1 Gumi industrial complex
7	Sangju 2	
8	Wicheon 6	
9	Sangok	
10	Gamcheon 2-1	
11	Dalseong	
12	Kumhogang 6	2 Seongseo industrial complex
13	Wicheon 2-1	
14	Daeam-1	
15	Whanggang 1-1	
16	Whanggang 5	
17	Yongsan	3 Daegu 3 industrial complex
18	Gyeonhogang 2	
19	Namgang 4-1	
20	SamrangJin	
21	Milyanggang 3	
22	Gupo	4 Jinju industrial complex
23	Hyeongsangang 4	
24	Hakseong	
25	Wheoyagang 3	
26	Sooyounggang 5	
27	Wangpicheon	5 Yangsan industrial complex
28	Youngduk	
29	Daejongcheon	
30	Gonyangcheon	
31	Namhae bongcheon	
32	Yeonchocheon-1	
33	Jinjeoncheon	

조사지점은 중앙부위에서 채수하였고, 공단배수지점은 최종 방류구의 중앙 부근 수심 30 cm 정도의 위치에서 채수하여 대표성을 유지하고 침전물의 영향을 최소화 하였다. 시료용기는 국제적으로 공인된 40 mL 암갈색 유리병(ESS사 제품)에 공간이 없도록 채취하고 공기가 들어가지 않도록 주의하여 밀봉한 후 4°C 냉암소에 보관하였으며, 모든 시료는 채수 후 14일 이내에 분석하였다.

2.4. 분석방법

2.4.1. VOCs 분석 조건

총 38개 지점의 VOCs의 분석은 EPA method 524.2[12]의 P&T GC/MS 방법을 사용하였다. 우선, 자동시료주입장치(Varian, Archon, P&T autosampler)로 시료량 25 mL을 분취하여 11분간 퍼지 시킨 후 탈착시켜 조건에 맞게 설정된 GC/MS로 VOCs 15종에 대한 각 항목별 정성·정량분석을 수행하였다. 각 기기의 분석조건은 Table 3과 4에 나타내었다. P&T 기기는 Teledyne Terkmar사의 Velocity XRT P&T sample concentrator를 사용하였고 Vocarb 3000 트랩을 사용하였다. 분석기기로는 Agilent사의 GC/MSD(6890N/5975C)로 정량·정성분석을 수행하였다. 운반 및 퍼지 기체로 99.9999%의 초고순도 헬륨(He)을 사용하였고, GC 컬럼은 DB-624를 사용하였다.

Table 3. Instrumental conditions of P&T for the analysis of VOCs

Parameter	Condition
Trap	Vocarb 3000
Purge Time	11 min
Purge Temp.	Ambient
Purge Flow	40 mL/min
Desorb Time	4 min
Desorb Temp.	250°C
Bake Time	10 min
Bake Temp.	260°C

2.4.2 조사항목별 크로마토그램

Group I, II 분석은 full scan과 SIM 분석을 모두 실시하여 정량 및 정성분석을 동시에 수행하도록 하였으며, 각 VOCs 분석항목에 대한 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다.

2.4.3 Acrylonitrile 분석조건

Acrylonitrile의 경우, EPA method 524.2 분석방법으로는 퍼징 효율이 떨어져 감도가 매우 낮은 결과를

Table 4. Instrumental conditions of GC/MS for the analysis of VOCs

Parameter		Condition	
Column		DB-624 (60 m x 0.250 mm x 1.4 μm)	
Carrier gas flow		He (99.9999%) at 1.0 mL/min	
Injection temp.		220°C, 200°C	
Injection mode		Split (10:1)	
Transfer line Temp.		250°C	
Ion mode		EI	
Oven program.	Group I	40°C(5 min) 8°C/min 160°C 40°C/min 220°C (6.5 min)	
	Group II	30°C(6 min) 5°C/min 120°C	
SIM	Group I	1,1-Dichloroethene	96, 61, 63
		1,1,2,2-Tetrabromoethane	265, 186
		1,2-Dichloroethane	62, 98
		1,3-Dichloropropene	75, 110
		cis-1,2-Dichloroethene	96, 61, 98
		trans-1,2-Dichloroethene	96, 61, 98
		Bromodichloromethane	83, 85, 127
		Tribromomethane	173, 175, 252
		Dibromochloromethane	129, 48, 127
		Hexachlorobutadiene	225, 260
	Group II	Acrolein	27, 56, 55
		Acrylonitrile	53, 52, 51
		Bromomethane	94, 96, 79
		Chloromethane	50, 52, 49
		Epichlorohydrin	57, 27

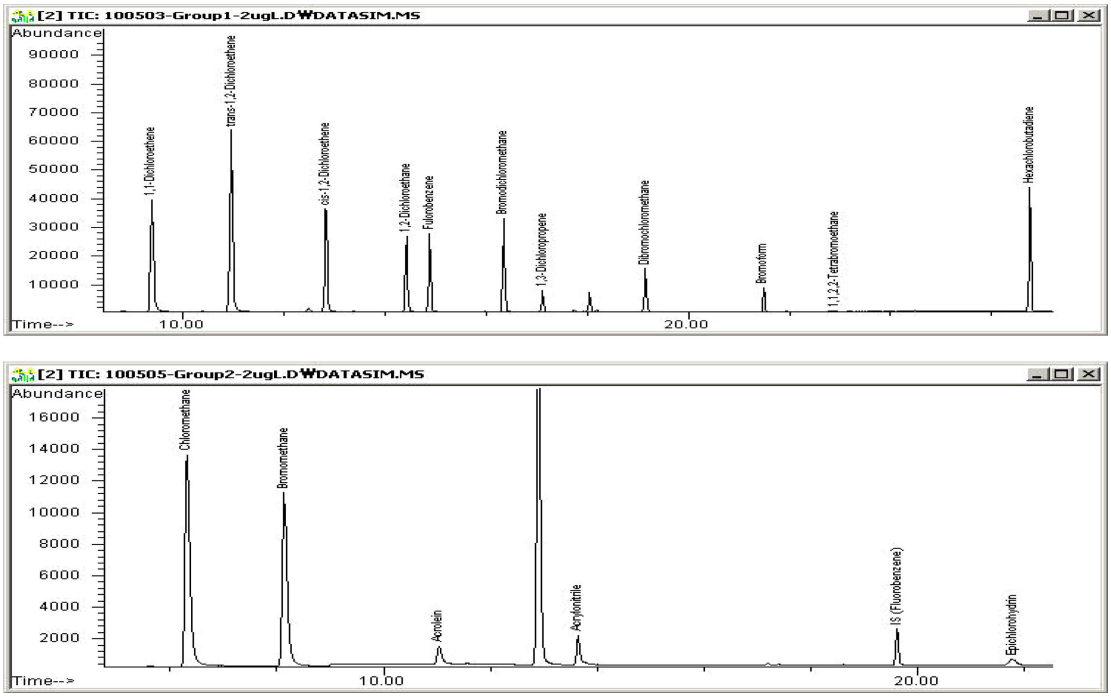

Fig. 1. Chromatogram of VOCs(Group I, II).

보였다. 이는 EPA method 5030C[13]에서도 보고되었고 그 외 여러 문헌에서도 많이 보고되어져 왔다. 그 이유로는 acrylonitrile이 수질 내에 60일 이상 매우 안정적으로 휘발되지 않고 잔류하고 있는 물리·화학적 특성 때문인 것으로 문헌[14]에서는 보고 있다. 이에 퍼징 온도를 상승시키는 방법을 EPA method 5030C에서는 추천하고 있다. 따라서 본 연구에서는 EPA-600-4/88-029 문헌상의 heated P&T method 방법에 따라 Table 5의 분석조건에 따라 acrylonitrile 항목을 분석하였다.

동일한 농도에서 EPA method 524.2와 heated P&T 방법을 비교 분석한 결과, Fig. 2에서와 같이 heated P&T 방법으로 분석한 크로마토그램의 면적비가 약 10배 정도 더 높게 검출됨을 보였으며, 방법검출한계(MDL)값도 EPA 인체준거치(Water quality criteria, WQC)[15]의 1/10을 만족할 수 있었다.

Table 5. Heated conditions of P&T for the analysis of Acrylonitrile

Parameter	Condition
Trap	Vocarb 3000
Purge Time	11 min
Purge Temp.	80°C
Purge Flow	40 mL/min
Desorb Time	4 min
Desorb Temp.	250°C
Bake Time	10 min
Bake Temp.	260°C

2.5. 위해성 평가

2.5.1. 인체준거치 산출기반

대상 항목의 독성학적 특징 조사를 위한 인체준거치 산출에 관련된 독성 자료는 통합 위해도 정보시스템(Integrated risk information system, IRIS),[16] Human health criteria calculation matrix,[11] 공공기반기술 성과확산 사업,[17] 국민건강영양조사[18]에서 제시한 비발암 참고치(Reference dose, RfD), 발암계수(slope factor), 생물농축계수(Bioconcentration factor, BCF), 발암등급 등을 사용하였다.

2.5.2. 인체준거치 산출방법

각 조사항목에 대한 위해성 평가는 우리나라 실정에 맞게 인체준거치를 산출하였고,[19-21] 발암성 물질과 비발암성 물질을 구분하여 사용하였다.

발암성 물질

$$WQC(water+organism) = \frac{10^{-6} \times 70\ kg \times 1,000\ ug/mg}{q1[kg\text{-}d/mg] \times (2L/d + (0.002\ kg/d \times BCF[L/kg]))}$$

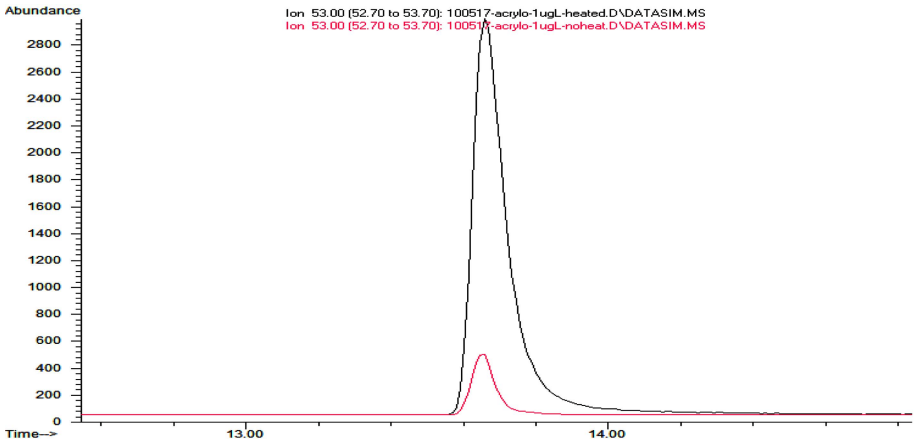

Fig. 2. Effect of purging temperature on acrylonitrile.

$$\text{WQC(organism only)} = \frac{10^{-6}\times 70\ \text{kg}\times 1{,}000\ \text{ug/mg}}{\text{q1[kg-d/mg]}\times(0.002\ \text{kg/d}\times\text{BCF[L/kg]})}$$

비 발암성 물질

$$\text{WQC(water+organism)} = \frac{\text{RfD[mg/kg-d]}\times 70\ \text{kg}\times 1{,}000\ \text{ug/mg}}{2\text{L/d}+(0.002\ \text{kg/d}\times\text{BCF[L/kg]})}$$

$$\text{WQC(organism only)} = \frac{\text{RfD[mg/kg-d]}\times 70\ \text{kg}\times 1{,}000\ \text{ug/mg}}{0.002\ \text{kg/d}\times\text{BCF[L/kg]}}$$

※WQC : Water quality criteria (μg/L)
q1(발암계수) : Cancer slope factor (kg-d/mg)
BCF(생물농축계수) : Bioconcentration factor (L/kg)
RfD(기준섭취량) : Reference dose (mg/kg-d)

위의 계산식 중 성인 1인 체중은 70 kg, 1인 1일 물섭취량은 2 L로 적용하였고, 어패류 섭취량은 0.002 kg/day/인/일(대한민국 국민 한 명이 매일 섭취하는 어패류의 양)로 산출하였다. 어패류 섭취량 산출 근거는 연간 어업별 어업생산량(2008년 통계청 자료) 중 내수면 어업 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)[22]을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정도관리

3.1.1. 검정곡선 작성

Table 6에서는 각 조사항목별로 표준용액을 이용하여 검정곡선을 작성하였고, 대상물질에 대한 각 상관계수 값은 0.99 이상으로 매우 우수한 직선성을 보였다.

3.1.2. 방법검출한계(MDL) 및 정량한계(LOQ)

본 연구에서 선정한 15개 항목의 VOCs에 대한 방법검출한계와 정량한계는 동일한 농도의 7개 표준용액 시료를 분석하여 표준편차를 구하고[23] 표준편차를 근거로 산출하여 Table 7에 나타내었다. 선정한 항목에 대한 방법검출한계와 정량한계값 범위는 각각 0.0038~0.5241 μg/L, 0.012~1.696 μg/L로서 EPA 인체준거치보다 매우 낮게 나타났다.

방법검출한계(MDL) = S × 3.14
정량한계(LOQ) = S × 10

S : 실험한 결과의 표준 편차
3.14 : n-1의 자유도에서 99%의 스튜던트 t값(Student's t value) (n=7 일때 t=3.14)

3.1.3. 정밀도 및 정확도

정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 정량한계 1~2배 농도의 표준물질을 첨가한 시료 7개 이상 준비하여 동일하게 분석하여 산출하였다. 정밀도는 평균측정값과 표준편차의 비로 상대표준편차(Relative standard deviation, RSD)를 구하여 산출하였고,[23] 정확도는 평균측정값과 표준용액의 제조농도에 대한 상대백분율(%)로 산출하였다. 정밀도 및 정확도의 측정결과는 Table 7에서와 같이 각각 2.95~23.41%, 78.29~124.57%의 범위를 나타내어 모두 만족할 만한 결과를 나타내었다.

Table 6. Calibration curve for the analysis of VOCs

	Compound	Conc. range (μg/L)	Equation (y=aX+b)		Linearity (r^2)
			a	b	
1	1,1-Dichloroethene	0.01 - 0.1	2.291e+001	2.840e+002	0.999132
2	trans-1,2-Dichloroethene	0.01 - 0.1	1.149e+001	2.765e+002	0.990312
3	cis-1,2-Dichloroethene	0.01 - 0.1	9.787e+000	1.361e+002	0.998485
4	1,2-Dichloroethane	0.01 - 0.1	2.102e+001	3.129e+002	0.998837
5	Bromodichloromethane	0.01 - 0.1	2.531e+001	3.276e+002	0.998809
6	1,3-Dichloropropene	0.01 - 0.1	4.640e+000	7.220e+001	0.995674
7	Dibromochloromethane	0.01 - 0.1	9.082e+000	1.193e+002	0.998150
8	Tribromomethane	0.01 - 0.1	3.645e+000	5.255e+001	0.998314
9	1,1,2,2-Tetrabromoethane	0.01 - 0.1	2.011e+002	-2.168e+001	0.996419
10	Hexachlorobutadiene	0.01 - 0.1	2.023e+001	2.572e+002	0.999409
11	Chloromethane	0.5 - 5	3.380e+004	2.832e+004	0.991564
12	Bromomethane	0.5 - 5	1.355e+004	5.640e+001	0.999201
13	Acrolein	1 - 10	1.150e+003	4.236e+002	0.999214
14	Epichlorohydrin	1 - 10	9.699e+001	1.592e+002	0.996117
15	Acrylonitrile	0.004 - 0.1	1.219e+001	7.665e+001	0.999657

Table 7. MDL, precision and accuracy data from 7 determinations of the method of 15 compounds

Compound	WQC (μg/L)		Working Spike Conc. (μg/L)	MDL (μg/L)	LOQ (μg/L)	Precision (%)	Accuracy (%)
	water + organism	WQC/10					
Acrylonitrile	0.051	0.0051	0.005	0.0041	0.0123	23.41	110.91
1,1-Dichloroethene	0.057	0.0057	0.02	0.0038	0.0121	5.25	114.89
1,2-Dichloroethane	0.38	0.038	0.02	0.0051	0.0161	7.03	114.91
Bromodichloromethane	0.55	0.055	0.02	0.0048	0.0154	6.67	115.01
Dibromochloromethane	0.4	0.04	0.02	0.0049	0.0156	6.75	115.84
Tribromomethane	4.3	0.43	0.02	0.0043	0.0136	6.04	112.51
Hexachlorobutadiene	0.44	0.044	0.02	0.0043	0.0137	6.16	111.51
cis-1,2-Dichloroethene	70	7	0.08	0.0135	0.0430	5.59	96.04
1,3-Dichloropropene	10	1	0.08	0.0149	0.0476	6.43	92.59
trans-1,2-Dichloroethene	700	70	0.08	0.0257	0.0817	10.26	99.59
Chloromethane	30	3	1	0.0883	0.2812	3.59	78.29
Bromomethane	47	4.7	1	0.0922	0.2936	2.95	99.43
Acrolein	190	19	1	0.2724	0.8677	9.37	92.57
Epichlorohydrin	30	3	1	0.3201	1.0196	8.18	124.57
1,1,2,2-Tetrabromoethane	-	-	1	0.5241	1.6692	17.28	96.57

MDL : method detection limit (SD*3.14) LOQ : limit of quantification (SD*10)

3.2. 조사결과

낙동강수계 38개 지점을 대상으로 VOCs 15개 항목을 조사한 결과, tribromomethane, cis-1,2-dichloroethene, dibromochloromethane, 1,2-dichloroethane, acrylonitrile, bromodichloromethane 총 6개 항목이 검출되었고 9개 항목은 모든 지점에서 불검출로 조사되었다. VOCs 항목이 검출된 지점수는 총 38개 지점 중 13개 지점이며 그 중 낙동강수계 중권역 9개 대표지점과 공단배수 5개 지점에서 VOCs 중 1개 항목 이상이 검출되었다.

3.2.1. 낙동강수계 하천수 조사

낙동강수계 중권역 33개 대표지점에서는 VOCs 15개 항목 중 bromodichloromethane, 1,2-dichloroethane, tribromomethane, cis-1,2-dichloroethene, bromodichloromethane 등 총 5개 항목이 검출되었고, 1개 항

Table 8. Detected concentration and risk assessment in 33 representative points.

Compound	$N_{detected}$/ N_{total}	frequency (%)	Detected concentration (μg/L)			Risk Assessment[1]		EPA Criteria (μg/L)		Risk Assessment[2]		Estimated Criteria (μg/L)		Hazadous[4]
			Min.	Max.	Mean	Max.	Mean	w+o[3]	(w+o)/5	Max.	Mean	w+o	(w+o)/5	
Bromodichloromethane	8/198	4.04	1.69E-02	4.09E-01	4.39E-03	◎		5.50E-01	1.10E-01	◈		5.62E-01	1.12E-01	carcinogen
Dibromochloromethane	7/198	3.54	8.30E-03	3.75E-01	4.22E-03	◎		4.00E-01	8.00E-02	◈		4.15E-01	8.30E-02	carcinogen
cis-1,2-Dichloroethene	7/198	3.54	1.55E-02	9.24E-01	7.77E-03			7.00E+01	1.40E+01			7.23E+01	1.45E+01	toxic
Tribromomethane	5/198	2.53	1.65E-01	1.50E+00	1.49E-02	◎		4.30E+00	8.60E-01	◈		4.41E+00	8.82E-01	carcinogen
1,2-Dichloroethane	4/198	2.02	1.90E-02	2.37E-01	1.66E-03	◎		3.80E-01	7.60E-02	◈		3.84E-01	7.68E-02	carcinogen

Risk Assessment[1]
● : EPA Criteria - Safety factor 1
◎ : EPA Criteria/5 - Safety factor 5

Risk Assessment[2]
◆ : Estimated Criteria - Safety factor 1
◈ : Estimated Criteria/5 - Safety factor 5

w+o[3] : water + organism

Hazadous[4] : Carcinogen - State of California Environmental Protection Agency Office of Environmental Health Hazard Assessment Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986

Toxic - State of California Environmental Protection Agency Office of Environmental Health Hazard Assessment Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986

Table 9. Detected concentration and risk assessment in 5 industrial complex discharge points.

Compound	$N_{detected}$/ N_{total}	frequency (%)	Detected concentration (μg/L)			Risk Assessment[1]		EPA Criteria (μg/L)		Risk Assessment[2]		Estimated Criteria (μg/L)		Hazadous
			Min.	Max.	Mean	Max.	Mean	w+o	(w+o)/5	Max.	Mean	w+o	(w+o)/5	
1,2-Dichloroethane	13/30	43.33	1.30E-02	1.01E+01	1.29E+00	●	●	3.80E-01	7.60E-02	◆	◆	3.84E-01	7.68E-02	carcinogen
Bromodichloromethane	8/30	26.37	1.26E-02	8.91E-02	1.19E-02			5.50E-01	1.10E-01			5.62E-01	1.12E-01	carcinogen
Acrylonitrile	4/30	13.33	2.30E-02	1.04E+00	3.85E-02	●	◎	5.10E-02	1.02E-02	◆	◈	k6.29E-02	1.26E-02	carcinogen
Dibromochloromethane	3/30	10.00	1.23E-02	5.94E-02	3.06E-03			4.00E-01	8.00E-02			4.15E-01	8.30E-02	carcinogen
cis-1,2-Dichloroethene	1/30	3.33	2.70E-02	2.70E-02	9.00E-04			7.00E+01	1.40E+01			7.23E+01	1.45E+01	toxic

Risk Assessment[1]
● : EPA Criteria - Safety factor 1
◎ : EPA Criteria/5 - Safety factor 5

※ Risk Assessment[2]
◆ : Estimated Criteria - Safety factor 1
◈ : Estimated Criteria/5 - Safety factor 5

w+o[3] : water + organism

목이상 검출된 지점은 병성천-1, 달성, 금호강6, 경호강2, 남강4-1, 형산강4, 수영강5 및 남해봉천 등 총 8개 지점이었다.

검출된 5개 항목 중 bromodichloromethane은 가장 높은 검출빈도 4.04%(8/198)를 보였고 검출범위는 ND~0.409 μg/L로 조사되었다. 이 결과는 EPA 인체준거치(0.55 μg/L) 보다 낮은 수치이며 미국 EPA(80 μg/L)와 WHO의 먹는물 수질기준(60 μg/L)[24]과 비교하여 보면 1/5,000~1/150배 수준으로 매우 낮은 농도로 나타났다.

3.2.2. 낙동강수계 공단배수 조사

낙동강수계 공단배수 5개 지점에서는 VOCs 15개 항목 중 cis-1,2-dichloroethene, acrylonitrile, 1,2-dichloroethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane 등 총 5개 항목이 검출되었다.

검출된 5개 항목 중 1,2-dichloroethane은 가장 높은 검출빈도 43.3%(13/30)를 보였고 양산공단을 제외한 진주공단, 성서공단, 구미공단, 대구3공단에서 검출되었으며, 특히 진주공단에서는 100%의 검출빈도를 보였고 검출농도 또한 하천수에 비해 상대적으로 높게 (1.95~10.11 μg/L) 나타났다.

3.3. 위해성 평가 결과

낙동강수계 중권역 33개 대표지점과 공단배수 5개 지점을 구분하여 총 6회 조사한 평균 및 최대검출농도 결과 값과 EPA 인체준거치와 산출 인체준거치를 비교하여 위해성을 평가하였다. 또한, 최대검출농도를 EPA 인체준거치/5과 산출 인체준거치/5에 적용한 것은 인체준거치 보다 얼마나 낮은 농도까지 위해성이 있는지를 비교하기 위한 자료로 제시하였다.

3.3.1. 낙동강수계 중권역 대표지점 위해성 평가

Table 8은 낙동강수계 중권역 대표지점에서의 위해성 평가를 나타낸 것으로 검출된 5개 항목(bromodichloromethane, dibromochloromethane, cis-1,2-dichloroethene, tribromomethane, 1,2-dichloroethane)의 최대검출농도는 EPA 인체준거치와 산출 인체준거치에 비해 5개 항목 모두 낮게 나타났고, 4개 항목(bromodichloromethane, dibromochloromethane, tribromomethane, 1,2-dichloroethane)의 최대검출농도는 EPA 인체준거치/5와 산출 인체준거치/5에 비해 높게 나타났다.

낙동강수계 중권역 대표지점에서 검출된 모든 항목들은 EPA 인체준거치와 산출 인체준거치 이하여서 위해성이 없는 것으로 나타났다.

3.3.2. 낙동강수계 공단배수지점 위해성 평가

Table 9에서는 검출된 5개 항목에 대한 최대검출농도와 평균검출농도를 EPA 및 산출 인체준거치와 비교하여 위해성 평가를 나타낸 결과, acrylonitrile의 경우 최대검출농도에서 EPA 및 산출 인체준거치 보다 높은 결과를 보인 반면, 1,2-Dichloroethane의 경우는 최대검출농도에서 뿐만아니라 평균검출농도 모두 EPA 및 산출한 인체준거치 보다 높은 결과를 보였다. 낙동강수계 공단배수지점에서 2개 항목(1,2-dichloroethane, acrylonitrile)은 인체준거치를 상회하여서 위해성이 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

2010~2011년 동안 6회에 걸쳐 낙동강수계 38개 지점에 대해 VOCs 15개 항목을 조사한 결과 1개 항목 이상 검출된 지점은 13개 지점(하천수 8개 지점, 공단배수는 5개 지점)이고 검출된 항목으로는 bromodichloromethane, 1,2-dichloroethane, dibromochloromethane, cis-1,2-dichloroethene, tribromomethane, acrylonitrile 등 6개 항목으로 나타났으며, 그 외 9개 항목은 전지점 불검출로 나타났다. 조사항목 중 가장 높은 검출빈도를 보인 항목은 하천수에서는 1,2-dichloroethane로 7.46%, 공단배수에서는 bromodichloromethane로 4.04%의 검출빈도를 보였다.

위해성 평가 결과, 낙동강수계 중권역 33개 지점에서는 검출된 모든 항목들이 EPA 인체준거치와 산출 인체준거치이하로서 위해성이 없는 것으로 나타났고, 낙동강수계 공단배수 5개 지점의 경우 검출된 1,2-dichloroethane, acrylonitrile 등 2개 항목은 인체준거치를 상회하고 있어서 위해성이 있는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 2010-2011년 낙동강수계관리위원회의 환경기초조사사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 국립환경과학원, **2006~2008**, 내분비계 장애물질 환경 중 잔류실태조사.
2. 김상돈 등(영산강물환경연구소), **2010**, 영산강수계 잠정관리 유해물질 실태조사 및 예측시스템 개발.
3. 서용찬 등(낙동강물환경연구소), **2006**, 낙동강수계의 중금속 및 휘발성유기화합물질의 거동에 관한 연구(II).
4. 오정은 등(낙동강물환경연구소), **2007**, 상수원수의 안정성 및 유해성 평가.
5. 한국과학기술연구원, **2007**, 수돗물에서 미량유해물질 관리방안 연구().
6. Birnbaum, L.S. and Fenton, S.E., *Environmental Health Perspectives,* **2003**, 111(4), 389-394.
7. Ekbom, A., Richiardi, L., Akre, O., Montgomery, S.M. and Sparén, P., *Journal of the National Cancer Institute,* **2003**, 95(16), 1238-1240.
8. US. EPA, Methodology for the deriving ambient water quality criteria for the protection of human health, **2000.**
9. 국립환경과학원, **2004~2006**, 물환경종합평가방법 개발 조사연구(I~III)).
10. 국립환경과학원, **2007**, 특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정().
11. 환경부, **2009**, 수질측정망 운영계획.
12. US. EPA Method 524.2, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry, **1995.**
13. EPA Method 5030C, Purge-and-trap for aqueous samples, **2003.**
14. Samuel V. Lucas, Hazel M. Burkholder, and Ann Alford Stevens, **1988**, Heated Purge and Trap Method development and testing, EPA-600-4/88-029.
15. National Recommended Water Quality Criteria, **2009**, http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/.
16. US. EPA, **2006**, IRIS (http://www.epa.gov/iris).
17. 환경부, **1999**, 공공기반기술 성과확산 사업-환경위해성 평가방법 제정 및 환경독성평가 기술이전.
18. 보건복지부, **2002**, 2001년도 국민건강 영양조사.
19. IARC; Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva, Switzerland: WHO, **1986,** 41: 192.
20. IARC; Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, **1989.**
21. 국립환경과학원, **2008~2009**, 사람의 건강보호항목 확대를 위한 유해물질 조사 및 관리방안 도출.
22. 허성남 등(낙동강물환경연구소), **2010**, 수계별 잠정관리 유해물질 실태조사 및 예측시스템 개발(3차년도).
23. 환경부, **2011**, 환경시험 · 검사 QA/QC 핸드북.
24. WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, **2011**, fourth edition.