

## 수환경 화학사고로 인지되는 폐수종말처리장 유해화학물질 유출기준 농도와 유입 차단 농도 설정

이상진 · 김성준 · 이호영 · 최성득<sup>†</sup>  
울산과학기술원 도시환경공학부

### Determination of Effluent and Influent Limitations for Hazardous Chemicals to Prevent Chemical Accidents in Wastewater Treatment Plants

Sang-Jin Lee, Seong-Joon Kim, Ho-Young Lee, and Sung-Deuk Choi<sup>†</sup>

School of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan, 44919, Korea

Received October 11, 2019 / Accepted November 19, 2019

There are no effluent limitations for hazardous chemicals released from wastewater treatment plants (WWTPs) in Korea. Furthermore, there are no criteria for chemical accident levels that have a significant impact on aquatic ecosystems. The purpose of this study is to establish the effluent limitations of hazardous chemicals and to determine the chemical accident levels from a WWTP. The effluent limitations were determined based on the Korean water quality standard, the effluent standards for industrial facilities, human health risk, and aquatic ecotoxicity. After establishing the effluent limitations in a WWTP, the effluent levels for chemical accidents were defined. As the final goal of this study was to prevent chemical accidents in fresh water, the influent limitations of hazardous chemicals in a WWTP were established using the effluent levels for chemical accidents and treatment efficiencies for individual chemicals. As a case study, one WWTP in the Nakdong River watershed was selected, and the effluent limitations, chemical accident levels, and influent limitations for 47 chemicals were established. Our method can be modified and applied to WWTPs in different watersheds in Korea.

**Key words:** WWTP, Hazardous chemical, Chemical accident, Aquatic ecosystem, Effluent limitation

### 1. 서 론

폐수배출시설은 물환경보전법 시행규칙 제6조에 정의된 수질오염물질을 배출하는 시설이다. 일반적으로 폐수에는 다양한 유해화학물질이 존재하며, 자체 수처리 장치를 거쳐 수환경으로 배출되거나, 폐수종말처리장으로 유입된다.<sup>1)</sup> 환경부는 수질오염물질 58종 중에서 사람의 건강과 동식물에 직·간접적으로 위해를 줄 우려가 있는 특정수질유해물질 33종을 지정하였다.<sup>2,3)</sup> 특정수질유해물질이 수환경으로 배출되면 생태계에 심각한 영향을 미칠 수 있으므로, 환경부는 폐수배출시설에 한하여 특정수질유해물질의 배출허용기준을 설정하였다.<sup>4)</sup>

그러나 실제로 폐수에서 검출되는 유해화학물질은 특정수질유해물질 이외에도 매우 다양하며<sup>5)</sup>, 고농도로 유출되거나 저농도라도 지속해서 유출되면 생태계에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 현재, 국내보다 국외에서 더 다양한 물질의 배출허용기준이 설정되어 있다.<sup>6)</sup> 또한, 국내에서는 배출허용기준을 모든 사업장에 일괄적으로 적용하고 있지만, 미국의 경우에는 수질환경기준과 처리기술에 따라 지역마다 다른 배출허용기준을 제시하고 있다.<sup>7)</sup>

환경부는 폐수배출시설에 대해 특정수질유해물질의 배출허용기준을 적용하지만, 폐수종말처리장에서 방류되는 특정수질유해물질에 대한 배출허용기준을 마련하

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

지 않았다.<sup>8)</sup> 전국 폐수 배출업체 수는 2015년 기준 50,375개이고 총 폐수배출량은 3,740,000 m<sup>3</sup>/day이다. 개별 업체별 평균 배출량은 74 m<sup>3</sup>/day이지만,<sup>9)</sup> 국가 주요 산업단지 폐수종말처리장의 평균 처리량(방류량)은 50,143 m<sup>3</sup>/day이다.<sup>10)</sup> 그러므로 폐수종말처리장에서 특정수질유해물질이 저농도로 배출되더라도 총배출량이 많을 수 있기 때문에 폐수종말처리장에서의 배출허용기준이 필요하다.

이전 국내 연구에서는 폐수종말처리장에서 특정수질 유해물질을 모니터링하여 물질별 처리율을 계산하고, 개별 업체의 폐수 배출량을 고려하여 업체별 적정 배출허용기준을 설정하였다.<sup>11)</sup> 또한, 산업 폐수의 총 유기탄소 배출허용 기준 설정,<sup>12)</sup> 산업 폐수의 생물학적 산소요구량 배출허용기준 설정,<sup>13)</sup> 포름알데히드 배출허용 기준 설정<sup>14)</sup> 등에 대한 연구가 진행되었다. 이러한 선행 연구들은 대부분 특정수질유해물질과 폐수배출시설을 다루었으며, 폐수종말처리장의 다양한 유해화학물질 유출기준 설정에 대한 연구는 부족하다.

국내 수질오염사고는 2009년부터 2014년까지 점차 증가하다 다시 감소하는 추세이지만, 여전히 매년 50건 이상의 수질오염사고가 발생한다.<sup>15)</sup> 이러한 수질오염사고의 약 8%가 유해화학물질 유출사고다. 유류유출과 수환경 변화 등에 의한 사고에 비해 유해화학물질 유출 사고는 드물게 발생하지만, 수생태계에 미치는 피해는 훨씬 심각할 수 있다. 또한, 하천수가 식수로 이용되는 예도 있으므로 수환경 화학사고에 대해 관심을 기울여야 한다. 그러나 국내에서는 개별 유해화학물질에 대한 수환경 화학사고 농도기준이 설정되지 않았다.

수환경 화학사고에 대비하기 위해 폐수종말처리장의 유해화학물질 유출기준을 설정할 필요가 있다. 더 나아가 폐수종말처리장 유입수의 개별 화학물질 농도를 분석하여, 유해화학물질의 수환경 유출을 사전에 차단할

수 있다. 본 연구에서는 환경부 지정 사고대비물질 69종과 특정수질유해물질 33종 중에서 독성가스, 물과 반응하는 물질, 강산, 강염기, 염, 중금속 등을 제외한 총 58종에 대한 폐수종말처리장 유출기준과 화학사고 기준 농도 설정 방법을 제시하였다. 또한, 실제 폐수종말처리장을 시범 사례로 선정하여 화학사고 기준 농도를 설정하였다.

## 2. 기준 농도 산정 절차 마련

### 2.1. 유해화학물질 수환경 유출 모니터링 및 유출 방지 시스템

현재, 한국환경산업기술원 연구사업으로 ‘유해화학물질 수환경 유출 모니터링 및 유출 방지 시스템’이 개발되고 있다. 이 시스템은 개별 폐수배출시설에서 고농도 유해화학물질이 폐수를 통해 폐수종말처리장으로 유입되면, 준 실시간으로 유해화학물질을 모니터링하고, 화학사고로 인지되면 폐수종말처리장 유출수를 완충저류조로 우회하여 처리한다(Fig. 1). 본 연구에서는 화학사고로 인지되는 유해화학물질의 기준 농도를 설정하는 방법을 제시하였다. 특히, 유해화학물질에 대한 규제 및 경고 수준의 폐수종말처리장 유출기준과 수계 화학사고를 방지하기 위한 폐수종말처리장 유입 및 유출 차단 기준 농도를 설정하였다.

### 2.2 수환경 화학사고로 인지되는 농도 설정 방법

수환경 화학사고를 방지하기 위한 폐수종말처리시설의 유입 차단 농도를 설정하는 4단계 절차를 제시하였다(Fig. 2). 1단계에서는 기준을 설정할 폐수종말처리장과 유해화학물질 종류를 선정한다. 폐수종말처리장 규모에 따라 방류량이 다르고 방류수가 유입되는 수환경 조건이 수계에 따라 다르므로, 배출총량제 차원에서 폐

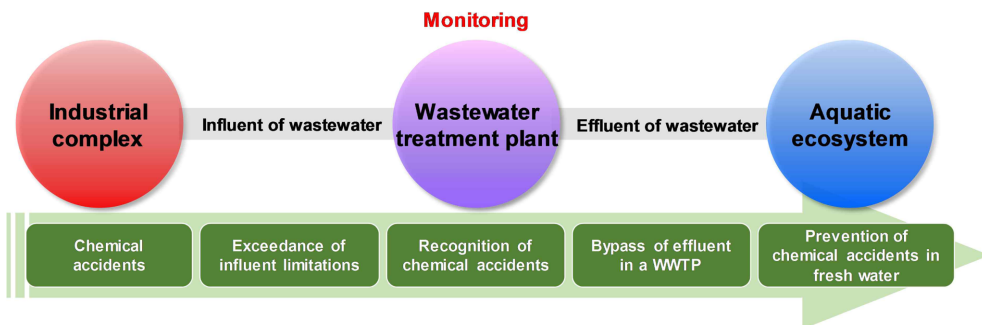


Fig. 1. Overall process from the occurrence of chemical accidents to the prevention of them in the aquatic ecosystem.

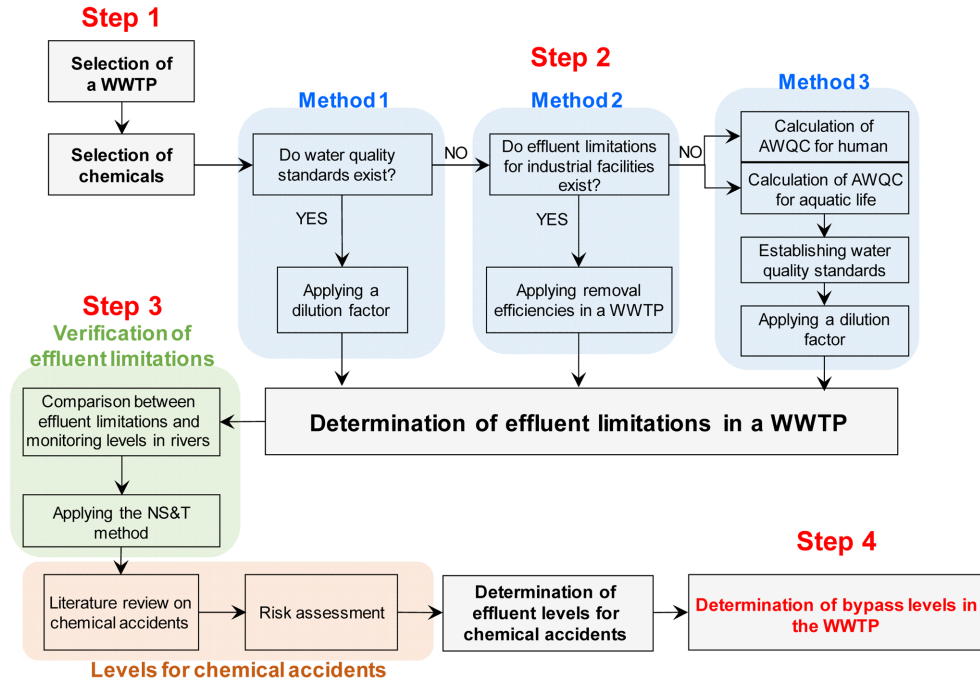


Fig. 2. Flowchart for the determination of effluent and influent limitations of chemical accidents in a WWTP.

수종말처리장별로 기준 농도를 설정하는 것이 바람직하다. 다수의 유해화학물질 중에서 유출 사고 가능성이 높은 물질과 수생태계에 큰 영향을 미치는 물질을 먼저 선정하여 기준 농도를 설정해야 한다. 본 연구에서는 환경부가 지정한 특정수질유해물질과 사고대비물질 중 58종을 선정하고 기준 농도를 설정하였다.

2단계에서는 폐수종말처리장의 유출기준 농도를 네 가지 방법으로 설정한다. 방법 1을 기본으로 사용하고, 방법 1을 적용하기 어려운 물질에는 방법 2를 사용하며, 방법 2도 적용하기 어려운 경우에는 방법 3을 적용한다. 3단계에서는 화학사고로 인지되는 농도를 설정한다. 2단계에서 설정한 유출기준은 폐수배출허용기준과 같이 수환경을 적정하게 관리하기 위한 규제수단이며, 화학사고 기준은 물고기 폐사와 같이 수생태계에 심각한 영향을 미칠 수 있는 농도를 의미한다. 국내외 유해물질 유출사고 사례, 국외 수환경 화학사고 경보 시스템, 인체 위해성 평가를 통하여 화학사고 기준을 유출기준보다 높은 수준으로 설정할 필요가 있다. 이를 위해 유출기준 농도와 실제 화학사고 발생 시 농도 수준의 비를 가중치로 정의하고, 유출기준에 일괄적으로 가중치를 곱하여 화학사고 기준 농도를 산정한다. 마지막 4단계에서는 폐수종말처리장에서 화학사고 방지를 위한 유입 및 유출 차단 농도를 설정한다. 수환경 화학사고

를 방지하기 위해서는 폐수종말처리장 유입수의 화학물질을 분석하여 화학사고를 인지하고 폐수종말처리장 머무름 시간 이내에 유출수를 차단해야 한다.

### 2.2.1. 하천수 수질환경 기준을 이용한 유출기준 설정 (방법 1)

방법 1을 적용하기 위해서는 해당 물질의 하천수 수질환경기준이 존재해야 한다. 국내 하천수 수질환경기준은 20개 물질에 대해 설정되었다.<sup>16)</sup> 수질환경기준은 하천수에서 각 물질이 초과하지 말아야 하는 농도이므로, 폐수종말처리장 배출로 인해 하천수 중의 개별 물질 농도가 수질환경기준을 초과하지 않아야 한다. 이 개념을 이용하여 식 (1)과 같이 수질환경기준으로부터 폐수종말처리장의 유출기준을 역산정한다.

$$C_{\text{eff}} = \frac{(AWQC - C_0) \times Q_0}{Q_{\text{eff}}} \quad (1)$$

위의 식에서  $C_{\text{eff}}$ 는 폐수종말처리장의 유출기준 농도, AWQC (Ambient water quality concentration)는 국내 하천수 수질환경기준 농도,  $C_0$ 는 방류되는 하천의 상류에서 평균적으로 검출되는 배경농도,  $Q_0$ 는 하천 유량,  $Q_{\text{eff}}$ 는 폐수종말처리장 유출수 유량이다. 하천수 수질환경기준은 국내 기준을 적용하며, 국외 기준은 비교 자

료로 사용된다. 하·폐수종말처리장의 유출수는 수계로 유입되어 희석되는데, 환경부는 최소희석배수를 고려하여 수질준거치 보다 10배 완화된 기준을 적용한다.<sup>6)</sup> 폐수종말처리장 유출수와 해당 하천의 유량을 고려하여 희석배수를 적용하는 것이 바람직하지만( $Q_0/Q_{eff}$ ), 본 연구에서 시범 사례로 선정한 폐수종말처리장 인근 하천의 유량을 파악하기 어려워 환경부에서 제시하는 최소 희석배수 10을 적용하였다.

2.2.2. 폐수배출허용기준을 이용한 유출기준 설정 (방법 2)

방법 2는 선정한 유해화학물질의 하천수 수질환경기준이 존재하지 않고, 폐수배출시설의 배출허용기준이 존재하는 경우에 적용된다. 국내 배출허용기준은 폐수배출시설에서 수환경으로 직접 배출되는 경우와 폐수종말처리장으로 배출되는 경우에 적용된다.<sup>1)</sup> 배출허용기준은 수환경의 지역 특성에 따라 청정지역, 가 지역, 나 지역, 특례 지역으로 나뉜다.<sup>4)</sup> 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 제32조에 따르면, 공공폐수처리시설로 전량 배출하는 시설에 대해서는 환경부 장관이 폐수종말처리장의 처리 능력을 고려하여 별도로 배출허용기준을 설정할 수 있다. 만약 별도의 배출허용기준을 지정하지 않은 배출업소의 경우, 폐수종말처리장으로서의 배출허용기준은 특례지역 기준이다.<sup>7)</sup> 본 연구에서는 폐수배출시설에서 폐수종말처리장으로 배출하는 기준을 폐수종말처리장 유입수 농도 기준으로 설정하고, 개별 화학물질의 처리율을 반영하여 폐수종말처리장의 유출기준을 산정하였다. 이러한 과정을 아래 식으로 나타내었다.

$$C_{eff} = EL \times (1 - TE) \tag{2}$$

$$TE = 1 - \frac{C_{eff}}{C_{inf}}$$

(If chemicals were analyzed in a WWTP) (3)

$$TE = 1 - \frac{(COD - BOD)_{eff}}{(COD - BOD)_{inf}}$$

(If chemicals were analyzed in a WWTP) (4)

식 (2)에서 EL (Effluent limitation)은 폐수배출시설의 특례지역 배출허용기준이고, TE (Treatment efficiency)는 폐수종말처리장의 물질별 처리율이다. 폐수종말처리장 유입/유출수에서 분석이 가능한 물질의 처리율은 식

(3)으로 계산된다. 농도 수준이 정량한계 이하이거나 일반 장비로 분석 불가능한 물질 중 난분해성 유기오염물질의 경우, 식 (4)에 의해 화학적 산소요구량(Chemical oxygen demand: COD)과 생물학적 산소요구량(Biochemical oxygen demand: BOD)의 차이를 이용하여 처리율이 계산된다.<sup>17)</sup>

2.2.3. 독성자료를 이용한 유출기준 설정(방법 3)

방법 3은 하천수 수질환경기준과 폐수배출시설의 배출허용기준 모두 존재하지 않은 화학물질에 대해 적용된다. 이 방법에서는 미국환경보호청(US Environmental Protection Agency: US EPA)과 환경부에서 사용하는 수질준거치(Ambient water quality criteria: AWQC)<sup>6)</sup> 설정 방법을 이용하여 수질환경기준을 계산하고, 해당 값을 방법 1에 적용하여 폐수종말처리장 유출기준을 산정한다. US EPA에서 제시하는 수질준거치에는 인체 수질준거치와 생태 수질준거치가 있으며 물질의 독성 값을 이용하여 산정된다. 인체 수질준거치와 생태 수질준거치를 계산하기 위한 독성 값이 모두 존재하는 경우, 두 준거치를 계산하고 그중 농도가 낮은 값을 수질준거치로 설정하였다. 또한, 둘 중 하나의 준거치만 계산이 가능한 경우, 그 값을 수질준거치로 설정하였다. 인체 수질준거치는 발암물질과 비발암물질을 구분하여 아래와 같은 식으로 계산된다.<sup>18)</sup>

$$AWQC = RSD \times \frac{BW}{DI + (FI \times BAF)}$$

(Carcinogenic) (5)

$$AWQC = RfD \times RSC \times \frac{BW}{DI + (FI \times BAF)}$$

(Non-carcinogenic) (6)

$$RSD = \frac{\text{Excess Cancer Risk}}{\text{Cancer Slope Factor}} \tag{7}$$

위의 식에서 BW (Body weight)는 체중(kg), DI (Drinking water intake)는 음용수 섭취율(L/day), FI (Fishery intake)는 어류 섭취율(kg/day), BAF (Bioaccumulation factor)는 생물축적계수(L/kg), RSD (Risk specific dose)는 위험도 특성적 복용량(mg/kg/day), RfD (Reference dose)는 기준복용량(mg/kg/day), RSC (Relative source contribution)은 상대 근원 기여도이다. 발암물질의 인체 수질준거치 계산식에서 RSD는 발암력 계수(Cancer slope factor)와 위험도(Excess cancer risk)로 계산되며,

위해도는 WHO 기준인  $10^{-5}$ 를 이용한다. 또한, 비발암 물질의 인체 수질준거치 계산식에서 RSC도 마찬가지로 WHO 기준인 1을 이용한다.

생물 수질준거치의 경우, 환경부와 국립환경과학원에서 사용하는 ‘Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality’ 보고서의 고신뢰도(High reliability)와 중간 신뢰도(Moderate reliability) 방식으로 산정할 수 있다.<sup>19)</sup> 고신뢰도 방식은 최소 5종의 만성 무영향관찰농도(No observed effect concentration: NOEC) 자료와 통계 분포 방법(Risk-based statistical distribution method)을 이용하여 준거치를 산정한다. 중간 신뢰도 방식은 최소 5종의 급성  $LC_{50}$  (Lethal dose 50%) 또는  $EC_{50}$  (Effective concentration 50%) 자료와 최종급만성비(Acute to chronic ratio: ACR)를 이용하여 준거치를 산정한다.  $LC_{50}$ 은 반수 치사량 농도로서 독성 실험에서 피실험동물의 50%가 죽는 농도이며,  $EC_{50}$ 은 실험 개체 수의 50%가 특정 효과를 나타내는 농도이다. 본 연구에서는 선행 연구보고서<sup>19)</sup>에 제시된 생물 수질준거치를 그대로 사용하였다.

호주와 뉴질랜드 보고서 방식으로 생물 수질준거치를 산정할 수 없는 경우, US EPA에서 하천 수질환경 기준을 산정할 때 사용하는 급성 독성 기준인 CMC (Criteria maximum concentration)와 SMC (Secondary maximum concentration)를 식 (8)로 계산하였고, 만성 독성 기준인 CCC (Criteria continuous concentration)와 SCC (Secondary continuous concentration)를 식 (9)로 계산하였다.<sup>20)</sup> 식 (9)에서 SACR (Secondary acute-chronic ratio)는 세 종 이상으로 실험한 평균 ACR값이며, ACR에 대한 자료가 부족하면 SACR을 18로 두고 계산한다.

$$CMC = \frac{FAV}{2}, \quad SMC = \frac{SAV}{2}$$

(Acute criterion) (8)

$$CCC = \frac{FAV}{ACR}, \quad SCC = \frac{SAV}{SACR}$$

(Chronic criterion) (9)

특정 물질의 급성과 만성 독성 값을 이용한 생물 수질준거치는 FAV (Final acute value)와 SAV (Second acute value) 둘 중 하나의 값을 이용하여 계산된다. FAV는 식 (10)~(14)와 같이 계산되고, SAV는 식 (15)로 계산된다.<sup>21)</sup> FAV를 계산하기 위해 P값 (Probability)과

GMAV (Genus mean acute value)가 사용되며, P값은 GMAV를 최소 1부터 최대 N까지의 순위 R (Rank)로 계산된다. 급성 독성 값은 FAV와 SAV를 2로 나누어 계산되고, 만성 독성 값의 경우에는 FAV와 SAV를 각각 ACR 와 SACR로 나누어 계산된다. FAV와 SAV는 US EPA의 Tier 1 기준과 Tier 2 기준에 따라 구분하여 사용된다. Tier 1 물질은 급성 및 만성 독성이 있는 물질 중에서 US EPA에서 제시하는 독성 실험값이 있는 경우이다. Tier 1 물질은 FAV로 CMC와 CCC가 계산되며, 이 결과가 미국 하천수 수질환경기준으로 사용된다. Tier 2 물질은 Tier 1 조건에서 제시하는 독성 실험 값이 충분하지 못한 물질이며, SAV로 SMC와 SCC가 계산된다.<sup>20,22)</sup> 이 값은 미국 수질환경기준으로 사용되지 않지만, 생태계에 영향을 주는 수준의 지표로 널리 사용된다. Tier 1과 Tier 2의 적용 기준은 미국연방규정집에 수록되어 있다.<sup>23)</sup>

$$P = \frac{R}{N+1} \quad (10)$$

$$S^2 = \frac{\Sigma((\ln GMAV)^2) - \frac{(\Sigma(\ln GMAV))^2}{4}}{\Sigma P - \frac{(\Sigma \sqrt{P})^2}{4}} \quad (11)$$

$$L = \frac{\Sigma(\ln GMAV) - S(\Sigma \sqrt{P})}{4} \quad (12)$$

$$A = S(\sqrt{0.05}) + L \quad (13)$$

$$FAV = e^A \quad (14)$$

$$SAV = \frac{\text{Lowest GMAV}}{\text{SAF}}$$

(SAF = Secondary acute factor) (15)

최종적으로, 방법 3에서는 인체 수질준거치 값과 생물 수질준거치 값을 계산한 후, 더 낮은 농도를 수질환경기준으로 설정한다. 이처럼 새롭게 설정된 수질환경 기준을 방법 1에 적용하여 폐수종말처리장 유출기준을 설정한다.

#### 2.2.4. 유출기준 적용성 검토 방법

앞의 세 가지의 방법으로 설정된 폐수종말처리장 유출기준의 적용성을 검토하기 위해서, 본 연구에서 설정한 유출기준과 선행연구에서 제시된 하천 농도와 폐수

종말처리장 유출수 농도를 비교하였다. 유출기준은 일반적으로 하천에서 검출되는 농도보다 높아야 한다. 그러나 이러한 문헌자료 비교만으로는 유출기준에 대한 신뢰도를 검증하기 어렵다. 이를 보완하기 위해서는 폐수종말처리장 유출수 중의 유해물질을 최소 머무름 시간 이상 주기적으로 분석하고, 고농도 여부를 통계적으로 판정하는 National status & Trend (NS&T) 기법을 이용할 수 있다. 해당 기법은 식 (16)과 식 (17)과 같이 평균 농도와 표준편차를 합한 값을 'High' 농도로 설정하고, 'High' 농도의 5배를 인위적인 영향으로 판정한다<sup>24)</sup>. 이 결과를 유출기준 농도와 비교하면, 유출기준의 적정성을 파악할 수 있다.

$$\text{'High'} = \text{Mean} + \text{SD} \quad (16)$$

$$C = 5 \times \text{'High'} \quad (17)$$

### 2.3. 수환경 화학사고 기준 농도 설정

폐수종말처리장 유출기준 농도를 이용하여 수환경 화학사고로 인지되는 농도를 산정하였다. 유출기준 농도는 수환경에 영향을 미칠 가능성이 있는 농도로서 배출 규제 차원의 수치이며, 화학사고 기준 농도는 생태계에 즉각적으로 심각한 영향을 미치는 농도를 의미한다. 이러한 화학사고 기준 농도를 설정하기 위해, 본 연구에서는 세 가지 방법을 이용하였다. 첫 번째 방법은 선정된 유해물질의 과거 수환경 화학사고 사례를 조사하고, 당시 사고 규모와 하천수 중 농도를 조사하는 것이다. 즉, 실제 사고 사례의 농도 수준과 설정된 유출기준과 비교한다.

두 번째 방법은 외국에서 사용되고 있는 화학사고 기준을 참고하는 것이다. 유럽 라인강과 인접한 국가에서는 라인강 경보시스템(Warning and alarm plan Rhine)을 운영한다.<sup>25)</sup> 정기적인 하천 모니터링을 통해 기준 이상의 농도 및 오염물질 총량이 측정되면 경보를 통해 화학사고에 대응한다. 이러한 국외 경보시스템에서 제시하는 정보 기준과 본 연구에서 설정한 농도 기준과 비교한다.

마지막으로, 인체위해성 평가를 수행하여 허용위해도를 기준으로 환산한 농도를 사용한다. US EPA와 환경부에서 수질준거치 계산에 사용하는 인체 허용 위해도는 발암물질 기준으로  $10^{-5}$ 이다. 그러나 US EPA는 발암물질의 허용 위해도를  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  범위로 제시하고 있으므로, 최대 허용 위해도  $10^{-4}$ 를 초과하면 인체에 치명적이라고 가정할 수 있다. 그러므로 허용위해도  $10^{-4}$ 를

화학사고 기준 농도 환산에 사용하였다.

이러한 세 가지 방법으로 화학물질별 유출기준 농도와 화학사고 농도 수준을 계산하고, 기존에 보고된 화학사고 농도와 비교하였다. 특히, 주요 화학물질의 유출기준 농도 대비 실제 화학사고 농도의 비를 '화학사고 기준 인자'로 정의하고 모든 유출기준 농도에 일괄 적용하여 모든 선정 물질의 화학사고 기준 농도를 산정하였다.

### 2.4. 폐수종말처리장 유입 차단 농도 설정

수환경 화학사고로 인지될 만한 유출기준 농도를 설정한 이후에 폐수종말처리장 유입 차단 농도를 설정하였다. 폐수종말처리장 유입수 중 개별 화학물질의 농도를 측정 후, 유입 차단 농도를 초과하면 처리수 유출을 차단하고 완충저류조에서 고농도 폐수를 처리할 수 있다. 식 (18)을 이용하여 폐수종말처리장 유입 차단 농도를 계산하였다.

$$C_{\text{inf}} = kC_{\text{eff}} \times \frac{1}{1 - TE} \quad (18)$$

이 식에서  $k$ 는 화학사고 기준 인자,  $TE$ 는 화학물질별 처리율,  $C_{\text{eff}}$ 는 폐수종말처리장 유출기준 농도,  $C_{\text{inf}}$ 는 폐수종말처리장 유입 차단 농도이다. 유입 차단 여부를 결정할 때는 기준 농도만 고려하는 것보다 특정 화학물질이 농도를 초과하여 유입된 시간과 폐수처리 공정에서의 해당 화학물질 총량을 고려할 필요가 있다. 예를 들어, 순간적으로 유입 차단 농도를 초과했다가 원상태로 돌아오는 경우에는 화학사고라고 판단하기 어렵기 때문이다. 고농도 화학물질이 폐수종말처리장으로 유입되면 머무름 시간 동안 폐수종말처리장 공정 내에서 희석된다. 그러므로 유입차단 시점( $t$ )을 식 (19)와 식 (20)으로 계산할 수 있다.

$$V = Q_{\text{inf}} \times RT \quad (19)$$

$$C_{\text{eff}} \times V = \int (C \times Q_{\text{inf}}) dt \quad (20)$$

위의 식에서  $V$ 는 폐수종말처리장 총 용량,  $Q_{\text{inf}}$ 는 폐수처리장 유입수 유량,  $RT$ 는 폐수종말처리장 머무름 시간,  $C_{\text{eff}}$ 는 폐수종말처리장 유출 차단 농도,  $C$ 는  $C_{\text{inf}}$ 를 초과하는 유입수 농도이다. 즉,  $C_{\text{inf}}$ 를 초과하는 농도로 일정 시간( $t$ ) 유입되어 폐수종말처리장 전체 농도가 기준을 초과하는 시점이 폐수종말처리장 유입 및 유출차단 시점이 된다.

## 2.5. 현장 모니터링

본 연구에서 제안한 유출기준 설정을 위해서 낙동강 수계에 위치한 폐수종말처리장을 선정하였다. 해당 폐수종말처리장은 시설용량이 25,000 m<sup>3</sup>/day (폐수 18,777 m<sup>3</sup>/day, 오수 3,888 m<sup>3</sup>/day, 완충저류조 2,335 m<sup>3</sup>/day)로 설계되었다. 2015년과 2016년 기준으로, 주변 폐수 배출시설로부터 유입되는 유입수와 하천으로 방류되는 최종 방류수의 유량은 평균 20,000 m<sup>3</sup>/day이다. 현장 모니터링을 위한 시료 채취를 2018년 7월과 2019년 3월 두 번에 걸쳐 실시하였다. 각 기간마다 이틀 동안 오전과 오후에 시료를 채취하였으며, 유출수와 유입수 중의 개별 화학물질을 분석하고 평균 농도를 이용하여 처리율을 계산하였다. 본 연구에서는 기기분석 자료를 화학물질별 처리를 계산에만 사용했으므로, 상세한 실험방법과 분석결과 해석을 제시하지 않았다.

가스크로마토그래프/질량분석기(Gas chromatograph/mass spectrometer: GC/MS, 7890A/5975C, Agilent)에 열탈착기(Thermal desorption: TD, UNITY 2, Markes)를 장착한 TD-GC/MS로 58종 중 13종을 분석하였고, 가스크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)를 이용하여 9종을 분석하였다. TD-GC/MS를 이용한 분석은 물 시료를 헤드스페이스법(Dynamic head-space volatiles extraction method)으로 추출한 후 진행되었다. 물 시료를 TD-GC/MS로 분석하는 국내 공정시험법은 없으므로 국외 선행 논문들을 참고하였다.<sup>26,27)</sup> 시료 5 mL를 40°C에서 약 15분간 교반하여 화학평형상태를 만든 후, 헤드스페이스용 실린지를 이용하여 공기시료를 흡착관에 주입하였다. GC/MS를 이용한 분석은 2017 수질오염공정시험기준에 따라 진행되었다. 또한, 라인강 경보시스템에서 제시하는 농도 수준과 비교하기 위해서 독성이 강한 중금속 5종(As, Cd, Cr, Ni, Pb)을 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma-mass spectrometer: ICP-MS, Elan DRC-e, Perkin Elmer)로 분석하였다. GC/MS와 ICP-MS의 구체적인 기기분석 조건은 선행연구에 제시되었다.<sup>28, 29)</sup>

## 3. 기준 농도 산정절차 적용 예시

### 3.1. 폐수종말처리장 유출기준 설정

선정된 58종 화학물질에 대해서 하천수 수질환경기준이 존재하는 경우(방법 1), 배출허용기준이 존재하는 경우(방법 2), 독성 값이 존재하는 경우(방법 3)로 나누어 유출기준을 설정하는 세 가지 방법을 적용하였다.

58종 물질 목록과 물질별 기준 설정 방법을 Table 1에 제시하였다. 방법 1을 적용한 물질은 10종, 방법 2를 적용한 물질은 9종, 방법 3을 적용한 물질은 28종이었다. 수질환경기준, 수질독성자료, 폐수 배출허용기준, 인체에 대한 발암 위해성, 비발암 위해성, 수생생물에 대한 만성 및 급성 독성 자료 모두 존재하지 않아 기준을 설정하지 못한 물질은 11종이었다. 이 경우에는 흡입 독성자료를 이용하여 인체 허용 노출량을 산정하고, 이 값을 수환경 노출량으로 가정하면 유출기준을 설정할 수 있다. 그러나 이 산정법은 아직 신뢰성이 부족하여 추가 검증이 필요하므로, 본 논문에서는 11종의 유출기준을 제시하지 않았다.

#### 3.1.1. 하천수 수질환경 기준을 이용한 유출기준 설정 (방법 1)

방법 1을 이용하면 화학사고 대상물질 58종에서 10종에 대한 유출기준 설정이 가능하다. 본 연구대상 지역의 폐수배출업체 다수가 사용하는 포름알데히드를 대표 물질로 선정하여 유출기준 설정 예를 제시하였다. 포름알데히드의 하천수 수질환경기준은 0.5 mg/L이다. 폐수종말처리장 방류수는 낙동강으로 유입되며, 선행연구에서 제시한 평상시 낙동강의 포름알데히드 농도 수준은 N.D.~0.022 mg/L였다.<sup>30)</sup> 식 (1)에서 배경농도  $C_0$ 를 포름알데히드 평균값인 0.01 mg/L로 설정하였다. 해당 폐수종말처리장의 방류량은 평균 20,000 m<sup>3</sup>/day이며, 방류수는 길이 200 m, 폭 25 m의 개천으로 방류되어 낙동강에 합류한다. 그러나 해당 개천의 유량 자료가 부족하여 환경부에서 제시한 최소희석배율(10배)을 적용하였다. 포름알데히드의 AWQC는 0.5 mg/L,  $C_0$ 는 0.01 mg/L,  $Q_0/Q_{eff}$ 는 10이므로 폐수종말처리장 유출기준( $C_{eff}$ )은 4.9 mg/L로 계산되었다(Table 2).

#### 3.1.2. 폐수배출허용기준을 이용한 유출기준 설정 (방법 2)

화학사고 대상물질 9종의 유출기준을 설정하기 위하여 방법 2를 적용하였다. 여기에서는 톨루엔과 페놀을 대표물질로 선정하여 유출기준 사례를 제시하였다. 국내 폐수배출허용기준에 따르면 톨루엔 기준은 청정지역에서 0.7 mg/L 이하, 가, 나, 특례지역에서 7 mg/L 이하이며, 페놀 기준은 청정지역에서 0.1 mg/L 이하, 가, 나, 특례지역에서 1 mg/L이다.<sup>4)</sup> 폐수배출허용기준의 경우, 특례지역 기준을 적용하므로, 방법 2에서 사용된 폐수배출허용기준은 톨루엔과 페놀 각각 7 mg/L와 1 mg/L

**Table 1.** List of 58 chemicals classified by methods for potential chemical accidents in a WWTP (Method 1: using Korean water quality standards, Method 2: using effluent standards for industry, Method 3: using water toxicity data, and No method: failure to apply all methods)

Chemicals	Methods	Chemicals	Methods	Chemicals	Methods
Formaldehyde	M1	Acrolein	M3	Phosphine	M3
Methyl hydrazine	M3	Allyl chloride	M3	Chlorine dioxide	M3
Formic acid	M3	Acrylonitrile	M2	Nitromethane	–
Methanol	M3	Ethylene diamine	–	Hexamine	–
Benzene	M1	Allyl alcohol	M3	Cyanogen chloride	M3
Methyl chloride	M3	m-Cresol	M3	Tetrachloroethene	M1
Methylamine	M3	Toluene	M2	Trichloroethylene	M2
Hydrogen cyanide	M3	Phenol	M2	Polychlorinated biphenyl	M1
Vinyl chloride	M2	n-Butylamine	–	Carbon tetrachloride	M1
Carbon disulfide	M3	Triethylamine	–	Dichloromethane	M1
Ethylene oxide	M3	Ethyl acetate	M3	1,1-Dichloroethylene	M2
Trimethylamine	–	Sodium cyanide	M3	1,2-Dichloroethane	M1
Propylene oxide	M3	Ethylenimine	M3	Chloroform	M1
Methyl ethyl ketone	M3	Toluene-2,4-diisocyanate	M3	1,4-Dioxane	M1
Methyl vinyl ketone	–	Acrylyl chloride	–	DEHP	M1
Acrylic acid	M3	Acrylamide	M3	Bromoform	M2
Methyl acrylate	–	Methyl ethyl ketone peroxide	M3	Epichlorohydrin	M2
Nitrobenzene	M3	Isophorone diisocyanate	–	Naphthalene	M2
p-Nitrotoluene	M3	Phosphorus trichloride	–		
Benzyl chloride	M3	Arsine	M3		

**Table 2.** Effluent limitations of 58 chemicals in a WWTP. Those of 11 chemicals could not be estimated using the 3 methods suggested in this study

Chemicals	C <sub>eff</sub> (mg/L)	Chemicals	C <sub>eff</sub> (mg/L)	Chemicals	C <sub>eff</sub> (mg/L)
Formaldehyde	5.00	Acrolein	0.003	Phosphine	0.09
Methyl hydrazine	0.30	Allyl chloride	0.10	Chlorine dioxide	9.00
Formic acid	290	Acrylonitrile	0.20	Nitromethane	–
Methanol	3.30	Ethylene diamine	–	Hexamine	–
Benzene	0.10	Allyl alcohol	1.00	Cyanogen chloride	15.0
Methyl chloride	15.0	m-Cresol	9.00	Tetrachloroethene	0.40
Methylamine	8.60	Toluene	2.30	Trichloroethylene	0.20
Hydrogen cyanide	0.20	Phenol	0.40	Polychlorinated biphenyl	0.005
Vinyl chloride	0.40	n-Butylamine	–	Carbon tetrachloride	0.04
Carbon disulfide	30.0	Triethylamine	–	Dichloromethane	0.20
Ethylene oxide	0.01	Ethyl acetate	140	1,1-Dichloroethylene	0.07
Trimethylamine	–	Sodium cyanide	0.30	1,2-Dichloroethane	0.30
Propylene oxide	0.01	Ethylenimine	0.00005	Chloroform	0.80
Methyl ethyl ketone	22.0	Toluene-2,4-diisocyanate	0.006	1,4-Dioxane	0.50
Methyl vinyl ketone	–	Acrylyl chloride	–	DEHP	0.08
Acrylic acid	150	Acrylamide	5.90	Bromoform	0.10
Methyl acrylate	–	Methyl ethyl ketone peroxide	170	Epichlorohydrin	0.10
Nitrobenzene	5.50	Isophorone diisocyanate	–	Naphthalene	0.20
p-Nitrotoluene	2.00	Phosphorus trichloride	–		
Benzyl chloride	0.02	Arsine	0.001		

L이다.

식 (2)를 적용하기 위해서 폐수종말처리장에서의 물질별 처리율을 계산하였다. 유입수에서 톨루엔 0.82 µg/L이 검출되었고 폐놀은 검출되지 않았다. 유출수에서는

톨루엔 0.39 µg/L이 검출되었으며, 폐놀은 마찬가지로 검출되지 않았다. 식 (3)을 이용하여 물질별 처리율을 계산하면 톨루엔 처리율은 52.6%였고, 폐놀은 불검출되어 식 (3)의 적용이 불가능하기 때문에 난분해성 유

기물의 처리율로 계산하였다. 해당 폐수처리장의 2015년과 2016년 평균  $(\text{COD-BOD})_{\text{in}}$ 는 11.5 mg/L이고  $(\text{COD-BOD})_{\text{eff}}$ 는 6.70 mg/L이므로, 식 (4)를 적용하면 난분해성 유기물의 처리율은 60.3%이다. 최종적으로, 처리율과 배출허용기준을 식 (2)에 적용하면 폐수종말처리장에서의 톨루엔 유출기준은 3.30 mg/L, 페놀 유출기준은 0.40 mg/L로 계산되었다(Table 2).

### 3.1.3. 독성자료를 이용한 유출기준 설정(방법 3)

방법 3으로 유출기준 설정이 가능한 물질은 58종 중 28종이었고, 대표물질로서 에틸벤젠을 선정하여 유출기준 설정 방법을 설명하였다. 에틸벤젠의 인체 수질준거치를 계산하기 위해, 노출 계수로서 국내 평균 자료(몸무게: 62 kg, 음용수 섭취율: 2 L/day, 어류 섭취율: 0.0641 kg/day)를 사용하였다.<sup>31)</sup> 에틸벤젠은 US EPA 기준 발암 등급 D, 미국산업위생가협회(American conference of governmental industrial hygienists: ACGIH) 기준 A3 등급으로서 비발암물질로 분류된다.<sup>32)</sup> 에틸벤젠의 RfD는 0.10 mg/kg/day이고<sup>33)</sup> BaF는 37.5 L/kg이며<sup>34)</sup>, 해당 값을 식 (6)에 대입하면 인체 수질준거치는 1.41 mg/L이다.

생물 수질준거치 계산을 위해서 먼저 호주-뉴질랜드 준거치 산정법을 고려하였다. 그러나 에틸벤젠을 고신뢰도 방식에 적용하기 위한 최소 5종의 만성 NOEC 자료가 불충분하고, 중간 신뢰도 방식을 적용하기 위한 최소 5종의 급성 LC<sub>50</sub> 또는 EC<sub>50</sub> 자료도 불충분하다. 호주-뉴질랜드 준거치 산정보고서에서는 에틸벤젠은 신뢰도 부족으로 준거치 산정이 어렵다고 보고하였다.<sup>19)</sup> 다음 방법으로 US EPA의 수질준거치 산정법을 적용하였다. 에틸벤젠은 Tier 2 물질로 분류되므로<sup>35)</sup> SCC와 SMC를 계산하였다. 에틸벤젠의 최저 GMAV는 14.0 mg/L이고, SAF는 7이며, SACR는 18로 주어졌다.<sup>36)</sup> 해당 값으로 식 (15)를 적용하여 SAV를 계산하면 0.20 mg/L가 산출된다. 식 (8)과 (9)에 따라 SMC와 SCC를 계산하면 각각 1.00 mg/L와 0.11 mg/L이다. 결론적으로, 에틸벤젠의 인체 수질준거치는 1.41 mg/L이고, 생물 수질준거치는 1.00 mg/L (급성)와 0.11 mg/L (만성)이다. 준거치는 자연생태계나 인간 건강에 절대 유해하지 않는 수준의 이상적인 수질을 의미하므로<sup>8)</sup>, 가장 작은 값(0.11 mg/L)을 하천수 수질환경기준으로 제시할 수 있다. 이 값을 방법 1에 적용하고 일반 하천수 배경농도(0.0002 mg/L)<sup>37)</sup> 고려하여 식 (1)을 이용하면, 에틸벤젠의 폐수종말처리장 유출기준은 1.10 mg/L이다(Table 2).

### 3.1.4. 유출기준 적용성 검토

지금까지 설정한 폐수종말처리장 유출기준의 적용성을 평가하기 위해 국내외 보고서와 논문에 제시된 하천수 및 폐수종말처리장 유출수 농도를 정리하였다(Table 3). 사고대상 화학물질 58종 중에서 25종의 농도가 타 연구에 제시되었다. 선행연구의 농도 수준은 25종의 유출기준보다 전반적으로 낮았으며, 일부 비슷하거나 낮은 예가 있었다. 이러한 사례는 공장에서 실제로 유출된 시료를 분석한 결과이므로 본 연구에서 설정한 유출기준은 적절하다고 판단된다.

위와 같이 일부 선행연구 결과를 참고하는 것보다는 실제로 시료를 분석한 자료를 활용하는 것이 바람직하다. 그러나 현재로서는 장기 모니터링을 수행하여 NS&T 기법으로 통계적으로 결과를 해석하기는 어려운 실정이다. 향후, 실시간 모니터링 자료 등을 확보하면 NS&T 기법을 적용하여 유출기준의 타당성을 파악할 수 있을 것이다.

## 3.2. 수환경 화학사고 기준 농도 설정

폐수종말처리장 유출기준을 설정한 후, 화학사고 기준 농도를 설정하였다. 첫 번째로 폐수종말처리장 유출기준에 하천 희석배율 10을 곱하여 하천수 중 농도를 계산하였으며, 이를 실제 수환경 화학사고 농도 수준과 비교하였다. Table 4에는 58개의 물질 중에서 사고 농도가 보고된 페놀과 에틸벤젠 자료를 정리하였다. 기존 화학사고와 본 연구에서 산정한 페놀의 농도 차이는 2.8~6.3배였고, 에틸벤젠의 농도 차이는 4.4배였다.

두 번째 방법으로, 라인강 수질화학사고 경보시스템에 제시된 기준과 본 연구에서 설정된 수준을 비교하였다. 첫 번째 방법과 마찬가지로 하천수 중 농도를 비교하는 것이므로 유출기준에 희석배율을 적용하여 비교하였다. 비교 대상 물질은 라인강 경보시스템에서 기준치를 제시한 중금속 5종(As, Cd, Cr, Ni, Pb)이다. 국내에서는 해당 물질에 대한 수질환경기준이 설정되어 있으므로 방법 1을 적용하여 유출기준을 설정하였다. 라인강 경보시스템은 하천에서의 오염물질 농도와 총량 기준 모두를 제시하고 있다. 그러나 농도 기준은 라인강 유량을 기준으로 설정되어 있으므로 총량 기준에 낙동강 유량을 적용하여 농도를 재계산한 후 비교하였다. 중금속 5종 중에서 니켈을 예로 들면, 라인강 경보시스템의 니켈 총량 기준(1 ton/day)을 폐수종말처리장 방류수가 합류되는 낙동강 지점(달성보 근처)의 유량(8,640,000 m<sup>3</sup>/day)으로 나누면 낙동강에 대한 라인강

**Table 3.** Effluent limitations of selected chemicals in this study and concentrations in WWTPs and rivers reported in previous studies

Chemicals	C <sub>eff</sub> (µg/L)	Concentrations in rivers and WWTPs (µg/L)	References
Formaldehyde	5,000	27.8–610.7 (River)	Cho (2011) <sup>38)</sup>
Benzene	100	1–80 (River)	Lokhande and Mujawar (2009) <sup>39)</sup>
Methyl chloride	15,000	0.0073–2.5 (River)	Squillace et al. (2004) <sup>40)</sup>
Methylamine	8,600	2.6E-04–2.8E-04 (River)	Akyuz et al. (2006) <sup>41)</sup>
Vinyl chloride	400	6.3 (Effluent)	Kim et al. (2013) <sup>42)</sup>
Carbon disulfide	30,000	0.0025 (River)	Kaiser et al. (1983) <sup>43)</sup>
Nitrobenzene	5,500	0.128–17.82 (River)	He et al. (2006) <sup>44)</sup>
Acrylonitrile	200	3–6.1 (Effluent)	Kim et al. (2013) <sup>42)</sup>
m-Cresol	9,000	3.1 (River)	Middaugh et al. (1991) <sup>45)</sup>
Toluene	2,300	N.D.–0.84 (River)	Bae (2012) <sup>46)</sup>
Phenol	400	0.005 (River)	Park et al. (2017) <sup>47)</sup>
Acrylamide	5,900	0.07–0.16 (River) 0.05 (Effluent)	Chu and Metcalfe (2007) <sup>48)</sup> Backe et al. (2014) <sup>49)</sup>
Phosphine	90	0.002 (River)	Niu et al. (2004) <sup>50)</sup>
Tetrachloroethene	400	N.D. (Effluent)	Kim et al. (2013) <sup>42)</sup>
Trichloroethylene	200	2.0–3.3 (River) 1.7–22.8 (Effluent)	Russo et al. (2003) <sup>51)</sup> Kim et al. (2013) <sup>42)</sup>
PCB	5	0.23–0.57 (River)	Gotz et al. (1998) <sup>52)</sup>
Carbon tetrachloride	40	N.D.–0.314 (River)	Kostopoulou et al. (2000) <sup>53)</sup>
Dichloromethane	200	7–425.5 (Effluent)	Kim et al. (2013) <sup>42)</sup>
1,1-Dichloroethylene	70	9.8–36.7 (Effluent)	Wang and Kanik (1985) <sup>54)</sup>
1,2-Dichloroethane	300	3.3 (Effluent)	Kim et al. (2013) <sup>42)</sup>
Chloroform	800	3.4–859.1 (Effluent)	Kim et al. (2013) <sup>42)</sup>
1,4-Dioxane	500	N.D.–18.6 (River) 5–26.1 (Effluent)	Lee et al. (2009) <sup>55)</sup> Kim et al. (2013) <sup>42)</sup>
DEHP	80	2.7–14.5 (Effluent)	Kim et al. (2016) <sup>56)</sup>
Bromoform	100	1.1–3.3 (River) 96.9–191.5 (Effluent)	Russo et al. (2003) <sup>51)</sup> Kim et al. (2013) <sup>42)</sup>
Naphthalene	200	0.1–1 (Effluent)	Sun et al. (2018) <sup>57)</sup>

**Table 4.** Comparison between (A) real concentrations in rivers after chemical accidents in previous studies and (B) estimated concentrations using the effluent limitations from a WWTP and a dilution factor of 10

Countries	Chemicals	Date	A (mg/L)	B (C <sub>eff</sub> /10, mg/L)	A/B
South Korea		1991.03	0.25		6.3
USA	Phenol	1981.02	0.11	0.04	2.8
South Korea	Ethylbenzene	1997.06	0.48	0.11	4.4

경보 기준(0.12 mg/L)을 계산할 수 있다. 해당 기준과 본 연구에서 설정한 유출기준을 비교하였을 때, 2.2배의 차이가 있었다. 다른 중금속 4종의 경우에는 1.2~3.5배 차이가 났다(Table 5).

마지막으로, 위해성 평가를 이용하여 인체에 치명적인 영향을 줄 수 있는 농도를 화학사고 기준 농도 설정에 적용하였다. 인체 허용 위해도 기준을 10<sup>-5</sup>가 아닌 10<sup>-4</sup>로 계산하면, 폐수종말처리장 유출기준보다 10배 큰 값이 도출된다. 즉, 위해성 평가를 이용하여 산정한 화

학사고 기준 농도는 유출기준 농도보다 10배 높다. 지금까지 고려한 세 가지 방법을 모두 고려하여, 화학사고 기준 인자(k)를 10으로 설정하고(식 17) 화학사고 기준 농도를 계산하였다(Table 6).

### 3.3. 폐수종말처리장 유출 차단 농도 설정

화학사고 기준 농도와 폐수종말처리장에서의 화학물질 처리율을 고려하여 유입수의 화학사고 기준을 설정하였다. 폐수종말처리장의 처리율은 GC/MS로 분석 불

**Table 5.** Comparison between (A) the guidelines of the Rhine River Alarm System and (B) estimated concentrations using the effluent limitations from a WWTP and a dilution factor of 10

System	Chemicals	A (mg/L)	B ( $C_{\text{eff}}/10$ , mg/L)	A/B
Rhine River alarm system	Arsenic	0.06	0.05	1.2
	Cadmium	0.02	0.005	3.5
	Lead	0.12	0.05	2.3
	Nickel	0.12	0.05	2.2

**Table 6.** Chemical accident levels of each chemical in effluent from a WWTP

Chemicals	$C_{\text{eff}}$ (mg/L)	Chemicals	$C_{\text{eff}}$ (mg/L)	Chemicals	$C_{\text{eff}}$ (mg/L)
Formaldehyde	50	Acrolein	0.03	Phosphine	0.9
Methyl hydrazine	3	Allyl chloride	1	Chlorine dioxide	90
Formic acid	2,900	Acrylonitrile	2	Nitromethane	-
Methanol	33	Ethylene diamine	-	Hexamine	-
Benzene	1	Allyl alcohol	10	Cyanogen chloride	150
Methyl chloride	150	m-Cresol	90	Tetrachloroethene	4
Methylamine	86	Toluene	23	Trichloroethylene	2
Hydrogen cyanide	2	Phenol	4	Polychlorinated biphenyl	0.05
Vinyl chloride	4	n-Butylamine	-	Carbon tetrachloride	0.4
Carbon disulfide	300	Triethylamine	-	Dichloromethane	2
Ethylene oxide	0.1	Ethyl acetate	1,400	1,1-Dichloroethylene	0.7
Trimethylamine	-	Sodium cyanide	3	1,2-Dichloroethane	3
Propylene oxide	0.1	Ethylenimine	0.0005	Chloroform	8
Methyl ethyl ketone	220	Toluene-2,4-diisocyanate	0.06	1,4-Dioxane	5
Methyl vinyl ketone	-	Acrylyl chloride	-	DEHP	0.8
Acrylic acid	1,500	Acrylamide	59	Bromoform	1
Methyl acrylate	-	Methyl ethyl ketone peroxide	1,700	Epichlorohydrin	1
Nitrobenzene	55	Isophorone diisocyanate	-	Naphthalene	2
p-Nitrotoluene	20	Phosphorus trichloride	-		
Benzyl chloride	0.2	Arsine	0.01		

가능한 물질과 불검출 물질을 제외하고 총 58종 중 13종에 대해 계산되었으며, 그 외 물질들의 처리율은 BOD과 COD를 이용한 난분해성 유기물의 처리율(60.3%)로 대체되었다(Table 7). 58종 물질에 대한 폐수종말처리장 유입 차단 농도( $C_{\text{inf}}$ )를 Table 8에 제시하였다.

최종적으로, 유입 차단 농도를 이용하여 유출 차단 시점을 계산하고, 실제 화학사고 시 폐수종말처리장을 차단하는 시스템을 구축해야 한다. 유입수 지점에서 실시간 또는 준 실시간 모니터링을 실시하여, 유입 차단 농도를 초과하면 ‘화학사고 주의’ 단계를 발령하고 식(20)을 이용하여 수환경으로 방류되었을 때 화학사고가

**Table 7.** Removal efficiencies of each chemical in a WWTP

Chemicals	Efficiencies (%)	Chemicals	Efficiencies (%)
Benzene	80.2	Carbon tetrachloride	90.9
Carbon disulfide	70.5	Dichloromethane	62.6
Acrylonitrile	77.7	1,1-Dichloroethylene	88.7
Toluene	67.7	1,2-Dichloroethane	87.6
Ethyl acetate	54.7	Chloroform	32.8
Tetrachloroethene	78.0	Bromoform	63.4
Trichloroethylene	32.7	Non-biodegradable chemicals	60.3

**Table 8.** Chemical accident levels of 58 chemicals in influent from a WWTP

Chemicals	C <sub>inf</sub> (mg/L)	Chemicals	C <sub>inf</sub> (mg/L)	Chemicals	C <sub>inf</sub> (mg/L)
Formaldehyde	128	Acrolein	0.03	Phosphine	0.9
Methyl hydrazine	7.7	Allyl chloride	1	Chlorine dioxide	90
Formic acid	7,436	Acrylonitrile	2	Nitromethane	–
Methanol	85	Ethylene diamine	–	Hexamine	–
Benzene	5.6	Allyl alcohol	10	Cyanogen chloride	150
Methyl chloride	385	m-Cresol	90	Tetrachloroethene	4
Methylamine	221	Toluene	23	Trichloroethylene	2
Hydrogen cyanide	5.1	Phenol	4	Polychlorinated biphenyl	0.05
Vinyl chloride	10	n-Butylamine	–	Carbon tetrachloride	0.4
Carbon disulfide	1,017	Triethylamine	–	Dichloromethane	2
Ethylene oxide	0.3	Ethyl acetate	1,400	1,1-Dichloroethylene	0.7
Trimethylamine	–	Sodium cyanide	3	1,2-Dichloroethane	3
Propylene oxide	0.3	Ethylenimine	0.0005	Chloroform	8
Methyl ethyl ketone	564	Toluene-2,4-diisocyanate	0.06	1,4-Dioxane	5
Methyl vinyl ketone	–	Acrylyl chloride	–	DEHP	0.8
Acrylic acid	3,846	Acrylamide	59	Bromoform	1
Methyl acrylate	–	Methyl ethyl ketone peroxide	1,700	Epichlorohydrin	1
Nitrobenzene	141	Isophorone diisocyanate	–	Naphthalene	2
p-Nitrotoluene	51	Phosphorus trichloride	–		
Benzyl chloride	0.5	Arsine	0.01		

예상되는 시점을 계산한다. 해당 시점에 도달하면 폐수 종말처리장 방류수 유출을 차단하고 유입수를 완충처리조로 우회하여 수환경 화학사고를 사전에 방지해야 한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수환경 화학사고를 방지하기 위해 유해화학물질의 폐수종말처리장 유출기준, 화학사고로 인지되는 유출기준, 유입 차단 농도를 설정하는 방법을 제시하였다. 환경부 사고대비물질과 특정수질유해물질 중 58종을 선정하였고, 그중 47종에 대해 유출기준과 화학사고 차단 농도를 계산하였다. 유출기준은 일반적인 국내 규제 수준으로 설정하였으며, 화학사고에 대한 ‘경고’ 단계라고 할 수 있다. 화학사고 차단 농도는 수생태계에 심각한 영향을 주는 수준으로 ‘심각’ 단계이다. 본 연구에서 설정한 농도 수준은 국내외 하천수 중 농도와 비교하여 적절한 수준이었다. 또한, 실제 화학사고 사례와 유럽 라인강 경보시스템의 농도 수준과 인체 위해성 평가를 통해 화학사고 기준 농도를 정의하였고, 폐수종말처리장 처리율을 고려하여 유입 차단 농도까지 설정하였다.

국내 폐수종말처리장의 유해화학물질 유출기준이 설정되지 않았고 이에 대한 연구가 부족하다는 점에서 본 연구의 의미가 있다. 본 연구 결과는 수환경 화학사고에 관한 대응과 정책 수립의 기초자료로 사용될 수 있다. 그러나 본 연구는 낙동강 수계의 특정 폐수종말처리장을 대상으로 수행되었으므로 후속 연구를 통해 국가 산업단지별 폐수종말처리장에 대한 기준 설정이 필요하다. 또한, 모든 폐수종말처리장에 적용 가능한 대표성을 가진 기준 농도를 제시할 필요가 있으나, 배출총량제 차원에서는 해당 수계의 폐수종말처리장 별도의 기준치를 설정하는 것이 바람직하다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국환경산업기술원 화학사고 대응 환경기술개발사업(2017001960001)의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. 환경부, “물환경보존법 시행규칙 제6조”, 2017.
2. 환경부, “물환경보존법 시행규칙 제3조”, 2017.

3. 환경부, “물환경보존법 시행규칙 제4조”, 2017.
4. 환경부, “물환경보전법 시행규칙 제34조”, 2018.
5. 김만일, 강미아, “낙동강 수계의 섬유 및 화학 산업폐수로부터 발생하는 미량유해화학물질의 모니터링”, *대한지질공학회지*, 2006, 16, 145-152.
6. 국립환경과학원, “수질유해물질 적정관리를 위한 배출허용기준 설정 연구(8차년도)”, 2009, 1-479.
7. 환경부, “폐수종말처리시설 설치 및 운영관리지침 개정”, 2013, 90-99.
8. 국립환경과학원, “하수처리시설 수질기준 선진화 계획수립 연구”, 2013, 11-30.
9. 환경부, “산업폐수의 발생과 처리”, 2019, 1-4.
10. 환경부, “환경부공고 제2018-207호”, 2018.
11. 권혜옥, 김성준, 최성득, “폐수종말처리장으로 유입되는 특정수질유해물질에 대한 개별 업체의 적정 배출허용기준 설정” *한국환경분석학회지*, 2015, 18, 144-153.
12. 최익원, 김재훈, 임종권, 박태진, 김세영, 손대회, 허인애, 류덕희, 유순주, “난분해성 유기물 관리를 위한 산업폐수 TOC 기준 적용방안 연구”, *한국물환경학회지*, 2015, 31, 29-34.
13. 권오상, 정진영, 허태영, 전항배, 이연희, 박상민, “폐수 특성 및 처리기술에 근거한 산업폐수 배출허용기준 설정체계 연구”, *한국물환경학회지*, 2012, 28, 804-812.
14. 정동환, 신진수, 신기식, 김재훈, 김용석, 류덕희, “산업계 배출수에서 포름알데히드의 배출허용기준 설정방안 고찰”, *한국환경영향평가학회지*, 2013, 22, 203-217.
15. 한국환경공단 수질오염방제정보시스템, <https://www.waterkorea.or.kr>, 2019.
16. 환경부, “환경정책기본법 시행령 제 2조”, 2019.
17. 원주지방환경청, “호소의 수계내 완충기능에 대한 사례 연구”, 2011, 1-144.
18. US EPA (US Environmental Protection Agency), “Methodology for deriving ambient water quality criteria for the protection of human health (2000)”, 2000, 1-35.
19. ANZECC (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council), “Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality”, 2000, 117-127.
20. ORSANCO (Ohio River Valley Water Sanitation Commission), “Pollution control standards for discharges to the Ohio River”, 2006, 1-61.
21. D. M. Whitacre, “Reviews of environmental contamination and toxicology”, 2009, 1-109.
22. IDEM (Indiana Department of Environmental Management), “Indiana drinking water guidance manual”, 2003, 1-184.
23. Office of The Federal Register, “2018 CFR annual print title 40 protection of environment”, 2018, 1-732.
24. D. M. Sanger, A. F. Holland, and G. I. Scott, “Tidal creek and salt marsh sediments in South Carolina Coastal Estuaries: I. Distribution of trace metals”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 37, 445-457.
25. IKSAR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins), “International warning and alarm plan Rhine”, 2016, 1-16.
26. S. H. López, M. J. Gómez, M. D. Hernando, and A. R. Fernández-Alba, “Automated dynamic headspace followed by a comprehensive two-dimensional gas chromatography full scan time-of-flight mass spectrometry method for screening of volatile organic compounds (VOCs) in water”, *Analytical Methods*, 2013, 5, 1165-1177.
27. N. S. Chary and A. R. Fernandez-Alba, “Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters”, *Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 32, 60-75.
28. 이상진, 김성준, 박민규, 조인규, 이호영, 최성득, “울산시 미세먼지의 유해대기오염물질 오염 특성”, *한국환경분석학회지*, 2018, 21, 281-291.
29. S.-J. Kim, H.-O. Kwon, M.-I. Lee, Y. W. Seo, and S.-D. Choi, “Spatial and temporal variations of volatile organic compounds using passive air samplers in the multi-industrial city of Ulsan, Korea”, *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26, 5831-5841.
30. 대구지방환경청, “금호강 유역 유해물질 조사 연구보고서”, 2015, 1-207.
31. 환경부, “수질오염물질의 위해성 평가 및 관리기술”, 1996, 1-999.
32. ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), “2015 TLVs and BEIs: Based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents & Biological exposure indices”, 2015, 1-276.
33. US EPA (US Environmental Protection Agency), <http://www.epa.gov/iris>, 2019.
34. US EPA (US Environmental Protection Agency), “National bioaccumulation factors: supplemental information”, 2016, 1-19.
35. US EPA (US Environmental Protection Agency), “Rule 1 - Water quality standards applicable to all state waters except waters of the state within the Great Lakes system”, 2015, 76-88.
36. IDEM (Indiana Department of Environmental Management), “Tier II Acute and chronic aquatic life values”, 2001, 1-4.
37. 조병욱, 윤욱, 임현철, 성익환, 장우석, “울산지역 지하수, 하수 및 하천수의 VOCs 오염특성”, *자원환경지질학회*, 2005, 38, 57-65.
38. 조경민, “금강 수계의 Aldehyde 분포 조사”, 2011, 충북대학교, 석사학위논문, 1-44.

39. P. B. Lokhande, V. V. Patil, and H. A. Mujawar, "Multivariate statistical study of seasonal variation of BTEX in the surface water of Savitri River", *Environmental Monitoring and Assessment*, **2009**, 157, 51-61.
40. P. J. Squillace, M. J. Moran, and C. V. Price, "VOCs in shallow groundwater in new residential/commercial areas of the United States", *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38, 5327-5338.
41. M. Akyüz and Ş. Ata, "Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in water and sediment samples by ion-pair extraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, **2006**, 1129, 88-94.
42. 김문정, 김태화, 나경호, 송희일, 임채국, 이경희, 심규승, "산업단지내 업종별 폐수의 특정수질유해물질 배출 특성 조사", *한국물환경학회지*, **2013**, 1, 329-330.
43. K. L. E. Kaiser, M. E. Comba, and H. Huneault, "Volatile halocarbon contaminants in the Niagara River and in Lake Ontario", *Journal of Great Lakes Research*, **1983**, 9, 212-223.
44. M.-C. He, Y. Sun, X.-R. Li, and Z.-F. Yang, "Distribution patterns of nitrobenzenes and polychlorinated biphenyls in water, suspended particulate matter and sediment from mid- and down-stream of the Yellow River (China)", *Chemosphere*, **2006**, 65, 365-374.
45. D. P. Middaugh, J. G. Mueller, R. L. Thomas, S. E. Lantz, M. H. Hemmer, G. T. Brooks, and P. J. Chapman, "Detoxification of pentachlorophenol and creosote contaminated groundwater by physical extraction: Chemical and biological assessment", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **1991**, 21, 233-244.
46. 배현균, "낙동강 유역 일부 폐수처리장 방류수 및 공단배수로의 휘발성유기화합물(VOCs)의 분포현황", *대한환경공학회지*, **2012**, 1, 254-259.
47. 박선영, 김윤정, 정성진, 김희갑, "액-액 추출과 아세틸화 후 GC-MS를 이용한 물 중 phenol의 분석", *한국환경농학회지*, **2017**, 36, 63-66.
48. S. Chu and C. D. Metcalfe, "Analysis of acrylamide in water using a coevaporation preparative step and isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry", *Analytical Chemistry*, **2007**, 79, 5093-5096.
49. W. J. Backe, V. Yingling, and T. Johnson, "The determination of acrylamide in environmental and drinking waters by large-volume injection - hydrophilic-interaction liquid chromatography and tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, **2014**, 1334, 72-78.
50. X. Niu, J. Geng, X. Wang, C. Wang, X. Gu, M. Edwards, and D. Glindemann, "Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake, China", *Science of the Total Environment*, **2004**, 323, 169-178.
51. M. V. Russo, L. Campanella, and P. Avino, "Identification of halocarbons in the Tiber and Marta rivers by static headspace and liquid-liquid extraction analysis", *Journal of Separation Science*, **2003**, 26, 376-380.
52. R. Götz, O. H. Bauer, P. Friesel, and K. Roch, "Organic trace compounds in the water of the River Elbe near Hamburg part II", *Chemosphere*, **1998**, 36, 2103-2118.
53. M. N. Kostopoulou, S. K. Golfinopoulos, A. D. Nikolaou, N. K. Xilourgidis, and T. D. Lekkas, "Volatile organic compounds in the surface waters of Northern Greece", *Chemosphere*, **2000**, 40, 527-532.
54. T. Wang, R. Lenahan, and M. Kanik, "Impact of trichloroethylene contaminated groundwater discharged to the main canal and Indian River Lagoon, Vero Beach, Florida", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **1985**, 34, 578-586.
55. 이철희, 이순화, 장일현, "낙동강 중류수계의 미량오염물질 검출현황", *대한환경공학회지*, **2009**, 31, 401-408.
56. H. S. Kim, S. A. Park, H. R. Lee, J. S. Lee, S. Y. Lee, J. H. Kim, J. K. Im, J. W. Choi, and W. S. Lee, "Residue levels of phthalic acid esters (PAEs) and diethylhexyl adipate (DEHA) in various industrial wastewaters", *Analytical Science and Technology*, **2016**, 29, 57-64.
57. S. Sun, L. Jia, B. Li, A. Yuan, L. Kong, H. Qi, W. Ma, A. Zhang, and Y. Wu, "The occurrence and fate of PAHs over multiple years in a wastewater treatment plant of Harbin, Northeast China", *Science of the Total Environment*, **2018**, 624, 491-498.