한국환경분석학회지 제8권 (제1호) 33~39, 2005
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

산업폐수중의 염화페놀류 측정

명승운†
경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6 경기대학교 화학과

Determination of Chlorophenols from the Industrial Wastewater

Seung-Woon Myung†
Department of Chemistry, Kyonggi University, Yiui-dong 94-6, Yeongtong-Gu, Suwon, Kyonggi-do, Korea 443-791

The most common five chlorophenols were monitored from the industrial waste water. By modified USEPA Method 3510, the samples were extracted with organic solvent, followed by analyzing using gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS). The analysis were performed to the industrial wastewater which sampled from the paper and pulp, petrochemical, textile and dying, and leather industry. The comparison of the residue chlorophenols between before and after the treatment of waste water was performed. The limit of quantitation for 4-chloro-3-methylphenol, 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP) and 2,4,5-trichlorophenol (2,4,5-TCP) was the concentration of 0.1 ng/mL and the one of 2,3,4,6-tetrachlorophenol and pentachlorophenol (PCP) was 0.5 ng/mL. 2,4,6-TCP was detected from samples most frequently. From the paper and pulp industrial wastewater, 2,4,6-TCP was monitored at 43% sites, and also other chlorophenols were detected more frequent than other industries. From the sample which was performed the waste treatment process, the concentration of cholorophenols was decreased remarkably. The results of the residual chrolophenols determination will be applied to trace the contamination sources and prevention of chlorophenols contamination.

Key words : chlorophenols, industrial wastewater, PCP

1. 서 론

염화 페놀(chlorophenols; CPs)은 염료, 피크르산 등의 유기물질, 코우크스, 가정용 가스, 페인트, 플라스틱 제조, 직물 및 목제, 제지, 제약, 제강, 정유 등의 산업에서 사용되고, 페놀수지, 에폭시수지, 카보네이트수지 등의 합성수지, 제초제 윤활유 정제시의 용매, 살리실산등 각종 제품의 제조 원료로서 이용되고 있다. 특별히, 염화페놀은 토양이나 수질과 같은 환경에서 발견되는데 이는 산업활동 또는 살충제와 제초제와 같은 다른 오염물의 분해산물로부터 유래되는 물질이다. PCP (pentachlorophenol)는 목재와 목재를 기반으로하는 생산품의 보존제로 널리 사용되고 있다[1].

염화페놀은 발암성 물질로 알려져 있으며, 염소가 많은 화합물은 환경중에서 지속성이 강한 물질이다[1]. 이로 인하여, 폐수와 지하수가 오염된 상태에서 음용수로 공급될 때 사람의 건강을 위협하게 된다. 한편, 2-chclorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP), pentachlorophenol (PCP)는 미국환경보호청(USEPA)에서 수질중 11개 우선 오염 페놀류(priority pollutant phenols)로 분류한 물질들이다[2]. 유럽연합(EU)에서도 강의 하구수, 내 연안수, 내륙 지표수에서 PCP의 최대 허용 농도를 2 ug/L로 규제하고 있으며[3], USEPA에서도 음용수중의 PCP의 최대 허용농도를 1 ug/L로 규정하고 있다[4].

이와 같은 중요성 때문에 여러가지 분석방법에 의한 환경시료중의 염화페놀류의 분석법 개발 및 모니터링이 연구되고 있다[5-9].

본 논문에서는 제지 · 펄프, 석유화학, 섬유염색 및 가죽피혁 산업분야등 4개 산업분야에서 폐수처리공정 전 · 후 시료를 채취하여 폐수에 존재하는 염화페놀류의 잔류량을 GC/MS로 측정 · 비교하였다. 측정결과는

†To whom correspondence should be addressed.

폐수중에 존재하는 염화페놀류의 종류 및 농도를 통해서 환경오염원의 추적 및 폐수처리공정에 대한 정도관리에 사용될 수 있을 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

실험에 사용된 염화페놀류 표준품인 2,4,6-trichlorophenol(2,4,6-TCP), pentachlorophenol(PCP), 내부표준물질로 사용된 4-chloro-3-methylphenol와 phenanthrene-d10는 Supelco사(Bellefonte, PA, U.S.A.)에서 구입하였으며, 2,4,5-trichlorophenol(2,4,5-TCP)와 2,3,4,6-tetrachlorophenol(2,3,4,6-TeCP)는 Riedel-de Haen사(Sigma-Aldrich laborchemicalien, GMBH, Swiss) 제품을 사용하였다.

각 표준품은 메탄올에 희석하여 100 μg/mL과 10 μg/mL의 표준액과 표준혼합액을 만들어 사용하였다. 내부표준물질(phenanthrene-d10)도 각 표준품과 같은 방법으로 메탄올로 희석하여 100 μg/ml의 표준액을 만들어 사용하였으며, 모든 표준액은 -5°C 이하의 암소에서 보관하였다.

각 유기용매는 잔류농약용 시약을 구입하여 사용하였다. 디클로로메탄은 J.T.Baker사(NJ, U.S.A.) 제품을 사용하였으며, 무수황산나트륨도 마찬가지로 J.T. Baker (NJ, U.S.A.)사 제품을 사용하였으며, 염화나트륨과 수산화나트륨은 Junsei Chemical사(Tokyo, Japan) 제품을 사용하였다. 한편, 추출액을 농축할 때 사용된 질소기체는 순도 99.9%의 제품((주)신양가스)을 사용하였다.

모든 유리 제품은 100°C 이상에서 2시간 이상 가열하여 오염이 없는 곳에서 냉각한 후 사용하였으며, 250 ml 분액 깔대기는 뚜껑과 밸브가 테프론 재질로 되어 있는 것을 사용하였다. 유리섬유 여과지는 Whatman (GF/C) 1.2 μm를 사용하였으며, Whatman사 제품의 진공여과장치는 제지·펄프 시료의 부유 물질을 여과하는데 사용하였다. 진공펌프는 Waters사 제품을 사용하였고, 교반기는 Edmund Buchler사(Germany) 제품, 원심분리기는 Heraeus Sepatech사의 Varifuge 3.0모델을 사용하였다.

2.2. 분석조건

분석에 사용된 가스크로마토그래프/질량분석계(GC/MS) 시스템은 Agilent 6890N GC/HP5973N MSD 모델이었으며 분석조건은 다음과 같다.

기체 크로마토그래프(GC)에 사용된 컬럼은 DB-5MS 모세관 컬럼으로써 길이가 30 m, 내경이 0.25 mm, 정지상의 두께가 0.25 μm이었으며, 이동상 기체는 헬륨기체(0.9 mL/min)를 사용하였다. 시료주입구의 온도는 210 °C이었고, 주입방법은 비분할주입법을 사용하였으며, 주입된 시료의 양은 2 μl이었다. 컬럼 오븐의 온도는 초기온도 60 °C에서 1분간 머무른 후 10 °C/min의 승온조건으로 280 °C까지 승온시킨 후 이 온도에서 5분간 머무르게 하였다(Table 1).

질량분석기(MS)는 사중극자형 (quadrupole) 분석관이 사용되었으며, 이온화 방법은 전자충격법(EI, electron ionization)으로써 70 eV의 전자 에너지가 사용되었고, 이온원(ion source)의 온도는 230 °C,

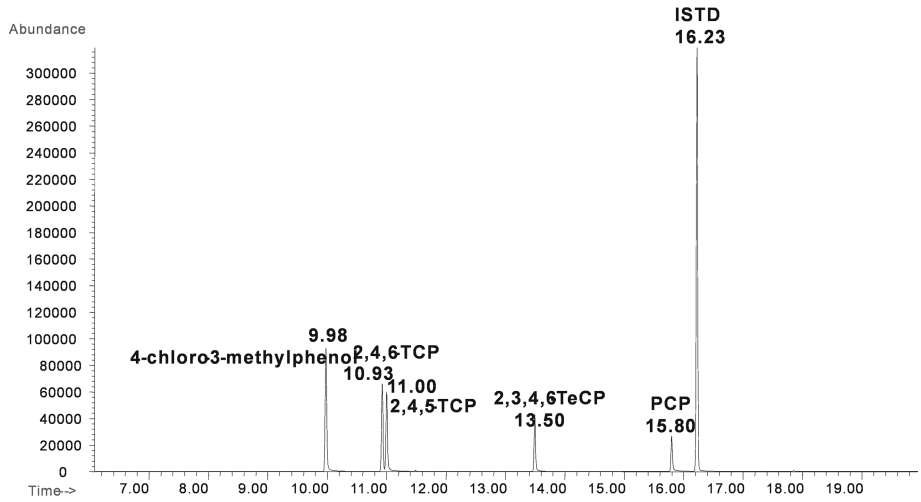

Fig. 1. GC/MS chromatogram of five chlorophenols and ISTD.

Table 1. GC/MS Operating Parameters for determination of chlorophenols in the industrial waste water

		Conditions		
GC	• Column	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)		
	• Carrier gas	He (99.9999%) at 0.9 ml/min		
	• Injection port temp.	210 °C		
	• Injection mode	splitless, 2 μl injection		
	• Oven temperature	initial 60 °C (1min)	rate 10 °C/min	final 280 °C (5min)
MS	• Transfer temp.	250 °C		
	• Ionization mode	Electron impact (EI)		
	• Electron energy	70 eV		
	• Ion source temp.	230 °C		
	• Analyzer	Quadrupole		
	• Detection mode	Selected Ion Monitoring (SIM) Solvent delay : 6 min		
	• SIM ions	Time (min) 6.0 13.0 15.0	Selected ion(m/z) 196, 198, 200 230, 232, 234 160, 188, 264, 266, 268	

transfer line 온도는 250 °C이었다. 검출방법으로는 SIM(selected ion monitoring) 방법이 사용되었으며, 3개 그룹으로 나누어서 특성 이온들이 검출되었고 이온들은 Table 1에 나타내었다.

2.3. 시료 전처리

폐수 시료 200 mL를 취하여 1.2 μm 필터를 사용하여 필터한 후 내부표준물질(ISTD)인 phenanthrene-d10(100 μg/mL) 25 μl를 가하고, 염화나트륨 20 g을 넣어준 후 6N-HCl을 사용하여 시료의 pH를 2로 조정하였다. 추출용매인 디클로로메탄 5 mL를 가한 후 교반기에서 10분동안 교반시킨 후 10분동안 방치하여 층을 분리시킨 후 유기용매 층은 다른 용기로 분취하였다. 이 과정은 두 번 반복되었다. 분취된 유기용매는 2500 rmp에서 5분 동안 원심분리시킨 후, 무수황산나트륨 2 g을 넣어주어 탈수시켰고, GC/MS에 주입하기 전에 질소증발기를 사용하여 용매가 0.5 mL가 될 때까지 농축시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Validation

염화페놀류의 정량을 위하여 4-chloro-3-methylphenol, 2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP에 대해서 0.1~10.0 ng/mL 범위에서 검량곡선을 작성하였으며, 직선성을 나타내는 r2는 모두 0.994 이상이었다. 한편, 2,3,4,6-TeCP와 PCP는 검출한계가 다른 3개에 비해 좋지 않아서 0.5~10.0 ng/mL 농도 범위에서 검량곡선을 작성하여 정량하였다. 시료의 검출을 위해서는 SIM mode를 사용하였는데, 4-chloro-3-methylphenol는 m/z 77, 107, 142가 사용되었으며 이 중에서 m/z 107는 정량이온으로 이용되었으며, 다른 두 개는 정성확인용으로 사용되었다. 2,4,5-TCP와 2,4,6-TCP에 대해서는 m/z 196, 198, 200 이온이 사용되었고, 2,3,4,6-TeCP와 PCP는 m/z

Table 2. Quantitative equation and characteristic ions for the determination of chlorophenols in the industrial wastewater

Chlorophenols	Ion(m/z)	Working range (ng/mL)	Y=ax+b		Quantitation limit (ng/mL) at S/N>5
			a	b	
4-chloro-3-methylphenol	77, 107*, 142	0.10-10	0.0153	-0.0028	0.10
2,4,6-TCP	196*, 198, 200	0.10-10	0.0105	-0.0015	0.10
2,4,5-TCP	196*, 198, 200	0.10-10	0.0097	-0.0019	0.10
2,3,4,6-TeCP	230, 232*, 234	0.50-10	0.0067	-0.0021	0.50
PCP	264, 266*, 268	0.50-10	0.0047	-0.0035	0.50

Table 3. Extraction recoveries, precision and accuracy for the determination of five chlorofenols (n=3)

Chlorophenols	1 ng/mL			5 ng/mL			10 ng/mL		
	Recovery (%)	bias (%)	RSD (%)	Recovery (%)	Bias (%)	RSD (%)	Recovery (%)	Bias (%)	RSD (%)
2,4,6-TCP	92.5	16.0	8.8	98.9	-4.63	1.2	92.0	0.790	1.6
2,4,5-TCP	88.4	19.6	8.7	96.2	-3.48	2.1	90.9	0.690	1.7
2,3,4,6-TeCP	71.6	22.1	9.1	79.1	-1.46	1.3	82.1	0	2.0
PCP	166.0	11.3	14.3	75.9	2.34	8.8	88.8	-0.829	2.8

230, 232, 234 및 m/z 264, 266, 268이 각각 특성이온으로 선택되어 정량 및 확인 이온으로 사용되었다 (Table 2).

본 실험에서 염화페놀류의 절대 회수율(absolute recovery)은 낮은 농도(1 ng/mL), 중간 농도(5 ng/mL), 높은 농도(10 ng/mL)에서 측정되었으며, 1 ng/mL의 PCP를 제외하고는 71.6~92.5% 범위의 비교적 양호한 회수율을 나타내었고, 낮은 농도에서 정확도(bias로 나타냄)는 11.3~14.7%이었으나 중간 농도와 높은 농도에서는 매우 높은 정확도와 정밀도(RSD%로 나타냄)를 나타내었다(Table 3).

3.2. 시료 분석 결과 및 해석

표준물질들을 GC/MS를 사용하여 분석한 결과는 Fig. 1과 같다. 4-chloro-3-methylphenol은 제일 먼저 용출되었는데 9.98분에서 검출되었다. 2,4,6-TCP와 2,4,5-TCP는 10.93과 11.00분에서 매우 근접해서 검출되었는데 정량에는 지장이 없도록 분리되었다. 2,3,4,6-TeCP는 13.50분, PCP는 15.80분에서 검출되었고 내부표준물질인 phenanthrene-d10 도 16.23분에서 검출됨으로써 20분 이내에서 검출하고자 하는 염화페놀류가 잘 분리되어, 정량 및 정성분석에 지장이 없었다.

석유화학공장(A), 섬유·염색 공장(B), 가죽·피혁공장(C), 제지·펄프공장(D)으로부터 폐수처리공정을 거치기 전·후의 시료가 채취되어 분석되었다. 한편, Table 4~7에서 "A1-1"은 폐수처리과정을 통과하기 전에 샘플링된 폐수이며, "A1-2"시료는 폐수처리과정을 거친 후에 샘플링된 폐수를 의미한다.

먼저, 석유화학공장(A)에서는 17지점의 시료가 채취되어 분석되었는데, 2,4,6-TCP가 5개 지점에서 검출되어 다른 염화페놀류에 비하여 빈번하게 검출되었다 (Table 4). 특별히, A2시료의 경우는 폐수처리하기 전 시료에서 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TeCP 및 PCP가 121, 1251.8 및 589.5 ng/mL의 농도로 검출되어 높은 오염도를 나타내었으며, 정량을 위한 검정곡선 범위 벗어난 농도가 측정되었으므로 정확한 정량을 위해서 시료를 묽힌 후 전처리하여 정량하였다. 한편, 폐수처리과정을

Table 4. Concentrations of chlorophenols from the petrochemical industrial waste water (ng/mL)

Sample	4-chloro-3-methylphenol	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TeCP	PCP
A1-1	N.D	N.D	N.D	1.0	1.3
A1-2	N.D	0.2	0.2	N.D	1
A2-1	N.D	121	N.D	1251.8	589.5
A2-2	N.D	3.2	0.5	3.7	1.7
A3-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A3-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A4-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A4-2	N.D	N.D	N.D	N.D	0.8
A5-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A5-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A6-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A6-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A7-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A7-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A8-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A8-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A9-1	N.D	1.0	N.D	0.9	0.9
A9-2	N.D	2.1	N.D	2.8	2.6
A10-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A10-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A11-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A11-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A12-1	N.D	0.2	N.D	N.D	N.D
A12-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A13-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A13-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A15-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A15-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A17-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A17-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A18-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A18-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
A19-1	N.D	0.2	N.D	N.D	N.D
A19-2	N.D	0.3	N.D	N.D	N.D

Table 5. Concentrations of chlorophenols from the textile and dying industrial waste water (ng/mL)

Sample	4-chloro-3-methylphenol	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TeCP	PCP
C2-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C2-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C25-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C25-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C27-1	73.7	N.D	N.D	N.D	N.D
C27-2	51.0	N.D	N.D	N.D	N.D
C28-1	23.0	N.D	0.6	N.D	N.D
C28-2	N.D	N.D	0.5	N.D	N.D
C32-1	102.6	N.D	N.D	N.D	N.D
C32-2	N.D	N.D	0.5	N.D	N.D
C35-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C35-2	N.D	N.D	0.8	N.D	N.D
C37-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C37-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C38-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C38-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C41-1	N.D	N.D	0.8	N.D	N.D
C41-2	N.D	N.D	0.4	N.D	N.D
C43-1	N.D	N.D	0.6	N.D	N.D
C43-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C46-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C46-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C48-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C48-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C50-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C50-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C62-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C62-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C66-1	N.D	N.D	1	N.D	N.D
C66-2	N.D	N.D	0.7	N.D	N.D
C72-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C72-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C74-1	N.D	N.D	0.2	N.D	N.D
C74-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C113-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C113-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C116-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C116-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C117-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
C117-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

거친 후에는 농도가 현저히 낮게 검출되었으며, 4-chloro-3-methylphenol은 전혀 검출되지 않았다.

섬유 · 염색공장(B)에서 배출된 폐수는 30개 지점의 시료가 분석되었는데, 4-chloro-3-methylphenol은 1개 지점에서 검출되었고, 2,4,5-TCP는 3개 지점, 2,3,4,6-TeCP 및 PCP는 2개 지점에서 검출되었으며, 대부분 낮은 농도 범위에서 검출되었다(Table 5). 섬유 · 염색공장에서 채취된 폐수는 전체적으로 염화페놀류의 오

Table 6. Concentrations of chlorophenols from the leather industrial waste water (ng/mL)

Sample	4-chloro-3-methylphenol	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TeCP	PCP
B1-1	1.4	1.1	N.D	N.D	N.D
B1-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B4-1	N.D	N.D	0.3	N.D	N.D
B4-2	N.D	0.2	N.D	N.D	0.9
B5-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B5-2	N.D	0.2	N.D	0.9	N.D
B7-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B7-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B8-1	N.D	0.3	N.D	2.2	N.D
B8-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B9-1	N.D	0.2	N.D	N.D	1.1
B9-2	N.D	0.5	N.D	N.D	1.1
B10-1	N.D	0.4	N.D	N.D	N.D
B10-2	N.D	0.3	N.D	N.D	N.D
B11-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B11-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B12-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B12-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B14-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B14-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B15-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B15-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B16-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B16-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B17-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B17-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B18-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B18-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B19-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B19-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B20-1	N.D	N.D	2.9	N.D	N.D
B20-2	N.D	N.D	6.6	N.D	N.D
B21-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B21-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B22-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B22-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B24-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B24-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B25-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B25-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B27-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B27-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B29-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B29-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B30-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B30-2	N.D	N.D	0.5	N.D	N.D
B31-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B31-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B32-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B32-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B34-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B34-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B35-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B35-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B36-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B36-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B37-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B37-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B38-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B38-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

Table 7. Concentrations of chlorophenols from the paper and pulp industrial waste water (ng/mL)

Sample	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TeCP	PCP
D-40-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-40-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-41-1	2.41	N.D	N.D	N.D
D-41-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-42-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-42-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-43-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-43-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-45-1	1.60	N.D	N.D	N.D
D-45-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-47-1	2.01	N.D	N.D	N.D
D-47-2	2.52	N.D	0.44	N.D
D-50-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-50-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-51-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-51-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-54-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-54-2	0.38	N.D	N.D	N.D
D-61-1	1.06	N.D	N.D	N.D
D-62-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-65-1	0.28	N.D	N.D	1.32
D-65-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-72-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-72-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-73-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-73-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-81-1	2.76	N.D	0.43	N.D
D-81-2	8.37	N.D	0.81	N.D
D-82-1	0.78	N.D	N.D	N.D
D-82-2	0.64	N.D	N.D	N.D
D-83-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-83-2	0.31	N.D	N.D	N.D
D-100-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-100-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-101-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-101-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-102-1	0.46	N.D	N.D	N.D
D-102-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-103-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-103-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-104-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-104-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-105-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-105-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-106-1	1.32	N.D	N.D	N.D
D-106-2	0.25	N.D	N.D	N.D
D-107-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-107-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-1-1	0.86	N.D	N.D	2.62
D-1-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-2-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-2-2	N.D	N.D	N.D	3.56
D-3-1	0.49	N.D	N.D	N.D
D-3-2	0.50	N.D	N.D	N.D
D-4-1	0.48	N.D	N.D	N.D

Table 7. Continued

Sample	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TeCP	PCP
D-4-2	N.D	N.D	N.D	1.16
D-5-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-5-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-6-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-6-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-7-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-7-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-8-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-8-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-9-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-9-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-10-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-10-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-12-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-12-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-13-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-13-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-14-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-14-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-15-1	1.39	N.D	N.D	N.D
D-15-2	1.28	N.D	N.D	N.D
D-16-1	0.11	N.D	N.D	N.D
D-16-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-17-1	N.D	N.D	N.D	1.31
D-17-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-18-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-18-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-19-2	7.61	N.D	0.64	N.D
D-19-3	N.D	N.D	N.D	N.D
D-20-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-20-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-21-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-21-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-22-1	0.42	N.D	N.D	N.D
D-22-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-24-1	N.D	0.59	N.D	N.D
D-24-2	2.23	N.D	0.91	N.D
D-25-1	0.6	N.D	N.D	N.D
D-25-2	0.41	N.D	N.D	N.D
D-26-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-26-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-27-1	1.39	N.D	N.D	N.D
D-27-2	0.14	N.D	N.D	N.D
D-28-1	0.84	N.D	N.D	N.D
D-28-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-29-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-29-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-30-1	0.43	N.D	N.D	N.D
D-30-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-31-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-31-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-32-1	N.D	N.D	N.D	1.26
D-32-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-36-1	0.26	N.D	N.D	N.D
D-36-2	N.D	N.D	N.D	N.D
D-38-1	N.D	N.D	N.D	N.D
D-38-2	N.D	N.D	N.D	N.D

염이 적은 것으로 나타났다.

가죽 · 피혁공장(C) 폐수시료는 20개 지점에서 채취되었는데, 2,4,5-TCP가 7개 지점에서 검출됨으로써 다른 시료와는 다른 양상을 보였으며, 4-chloro-3-methylphenol가 3개 지점에서 폐수처리과정을 거치지 않은 시료에서 23.0 ng/mL~102.6 ng/mL를 나타내었으나 폐수처리공정을 거친 후에는 현저히 줄어들거나 검출되지 않았다. 한편, 2,3,4,6-TeCP와 PCP는 전혀 검출되지 않았다(Table 6).

제지 · 펄프공장 폐수는 56개 지점에서 측정하였다(Table 7). 예상했던 바와 같이 약 43%인 24개지점에서 2,4,6-TCP가 검출되었고, 2,4,5-TCP는 1개 지점, 2,3,4,6-TeCP는 4개지점, PCP는 6개 지점에서 염화페놀이 검출되었다. 폐수처리공정을 거치기 전에 2,4,6-TCP가 검출되었던 시료는 폐수처리공정 후에 채취된 후에는 염화페놀의 양이 현저히 감소되거나, 검출되지 않는 것으로 나타났다. 불행하게도, 제지 · 펄프 공장 폐수에 대해서는 4-chloro-3-methylphenol의 측정이 이루어지지 않아서 이에 대한 오염도는 알아볼 수 없었다.

4. 결 론

폐수중에 존재하는 염화페놀의 분석방법을 개선하여 좋은 회수율과 좋은 정확도, 정밀도를 나타내는 GC/MS 분석법이 확립되었다.

제지 · 펄프, 석유화학, 섬유염색 및 가죽피혁 산업분야등 4개 산업분야의 폐수에 대해서 폐수처리공정을 거치기 전의 시료와 폐수처리공정을 거친 후의 시료를 분석한 결과로부터 폐수처리공정을 거친 후에는 현저하게 염화페놀의 잔류량이 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

또한, 산업체별 염화페놀의 잔류량에 대한 조사가 이루어짐으로써 더 많은 모니터링 데이터가 확보되면, 환경오염원 추적 및 이에 대한 예방에 크게 기여될 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. G.L. Puma and P.L. Yue, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 3238-3245.
2. "*Sampling and Analysis Procedure for Screening of Industrial Effluents for Priority Pollutants*", US Environmental Protection Agency, Environment Monitoring and Support Laboratory: Cincinnati, OH, **1977**.
3. Council directive 86/280/EEC, *Official Journal L181*, 4 July **1986**, 16-27.
4. Environmental Protection Agency, Maximum Contaminant Level, www.epa.gov/safewater/mcl.html#organic, July **2001**.
5. M. N. Sarrion, F. J. Santos , E. Moyano and M. T. Galceran, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2003**, 17, 39-48.
6. M. C. Wei and J. F. Jen, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1012, 111-118.
7. A. Ribeiro, M. H. Neves, M. F. Almeida, A. Alves and L. Santos, *J. Chromatogr. A.,* **2002**, 975, 267-274.
8. Q. B. Cass, L. G. Freitas, E. Foresti and M. H. R. Z. Damianovic, *J. Liq. Chorm. & Rel. Technol*., **2000**, 23, 1089-1097.
9. V. K. Gupta, I. Ali and V. K. Saini, *Environ. Sci. Technol.,* **2004**, 38, 4012-4018.