

## 염색폐수 중의 유기오염물질 분석

육근성

국립기술품질원 화학부 재료분석과  
(1997. 3. 31. 접수)

### Determination of Organic Pollutants in Dyeing Wastewater

Keun-Sung Yook

Division of Materials Analysis, NITQ, Kwachun 427-010, Korea

(Received Mar. 31, 1997)

**요약 :** 15종의 휘발성 유기오염물질을 blank water에 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 의 농도로 첨가하여 Purge and Trap과 Gas Chromatograph/Mass Spectrometer(GC/MS)로 분석하였다. 그 결과 100%의 총평균 회수율과 3.6%의 평균상대표준편차를 얻었으며, 검출한계는 1.9~3.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 를 나타내어 분석법이 적합함을 알 수 있었다. 반월염색단지 공동폐수처리장의 폐수를 분석한 결과 15종의 유기물이 검출되었으며, 이 중 미국 EPA에서 규제하는 priority pollutant는 trichloroethylene, tetrachloroethylene, toluene, ethylbenzene 등 4종이었다. 한편, 환경부가 폐수 중에서 규제하는 trichloroethylene과 tetrachloroethylene의 농도는 각각 34.6과 75.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 배출허용기준 이하로 검출되었다.

**Abstract :** Fifteen volatile organic pollutants were spiked in blank water at the concentration of 20 $\mu\text{g}/\text{L}$  and analyzed with Purge and Trap and GC/MS. As a result, the overall mean recovery of 100% was obtained with a mean relative standard deviation of 3.6%. The method detection limits were in the range of 1.9~3.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ . In the wastewater analysis of Banwol dyeing complex, 15 organic compounds were identified and three of these were quantified. Among the compounds identified, only trichloroethylene and tetrachloroethylene are regulated in wastewater by the Korea Ministry of Environment. But, the concentration of these two compounds were below the government allowance level.

**Key words :** Organic pollutants, Dyeing wastewater, Purge and Trap, GC/MS

#### 1. 서론

1970년대 이후의 급격한 중화학공업 발전은 경제성장과 동시에 주위에 많은 유해 물질을 방출하였으며, 그 결과 '91년의 페놀 사건, '94년의 낙동강 식수오염 등과 같이 폐수 등이 식수원에 흘러 들어간 대형 수질 오염 사건이 끊임 없이 발생하고 있으나, 이에 대한 명

확한 원인 규명이 이루어지지 못하고 있다.

96년 9월부터 시작된 ISO 14000과 같은 전 생산공정을 포함하는 국제환경규제는 산업 전반에 걸쳐 폐수 관리에 큰 영향이 예상되며, 이 중 특히 악취, 색도, 발암성 유해물질 등이 종종 문제가 되는 염색 폐수의 경우는 더욱 심각한 실정이다.

환경 선진국 중의 하나인 미국의 경우, 1977년부터

Environmental Protection Agency(EPA, 환경청)에서 114종의 유기물을 Priority Pollutant로 지정하여 폐수에서 규제하고 있다. 114종의 유기물은 휘발성(volatile)과 비휘발성(semi-volatile)으로 세분화되며, 이 때 비점이 200℃ 이하이며 물에 대한 용해도가 2% 이하인 물질은 휘발성으로 분류된다.<sup>1</sup>

그러나 우리 나라의 경우는 1996년 말 현재 페놀류, 유기인, PCB, 트리크로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등의 극소수 유기물만을 폐수에서 규제하고 있으며<sup>2</sup>, 산업 폐수에 대한 실태 파악도 극히 드문 실정이다.<sup>3,4</sup>

이와 같이 기업의 중요한 당면 과제인 폐수 문제를 해결하기 위하여 먼저 어떤 종류의 물질이 얼마만큼 있는지를 정확히 파악하는 일이 필요하다. 따라서 이 연구에서는 반월염색사업협동조합에서 운영하는 반월염색단지 공동폐수처리장의 원폐수를 대상으로 휘발성 유기물질을 우선적으로 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

이 연구에서 사용한 표준물질들은 Supelco사로부터 구입하였으며, 표준물질을 희석하는 데 이용한 메탄올은 Burdick & Jackson사의 잔류농약 분석용을, 그 밖의 시약은 특급을 사용하였다.

2.2. 사용 기기 및 조건

시료의 추출 및 농축에는 Tekmar사의 LSC 2000형

Table 2. Operating conditions of purge & trap

Parameter	Condition
Purge gas flow rate	40mL/min(He)
Standby	<32℃
Purge time	11min.
Dry purge time	3min.
Sample volume	5mL
Sample temp.	room temp.
Desorb preheat	220℃
Desorb	4min at 220℃
Bake	10min at 220℃
Transfer line	120℃
Trap	Tenax GC

Purge and Trap Sample Concentrator(Purge & Trap)를 사용하였으며, 기기 분석에는 Hewlett Packard사의 HP 5890 Series II GC에 direct interface로 연결된 Kratos사의 Profile형 MS를 사용하였다. GC /MS 및 Purge & Trap의 사용 조건은 Table 1, 2와 같다.

2.3. 표준용액의 제조

각 화합물의 저장용 표준용액(Stock standard solution)은 다음과 같이 제조하였다.<sup>5</sup> 유리마개가 달린 10mL의 메스플라스크에 9.8mL의 메탄올을 넣은 후, 마개를 열고 메탄올에 젖은 플라스크 표면이 마를 때까지 방치하였다. 표면이 마르면 마개를 덮고 0.1mg까지 정확하게 무게를 잰 후, 100μL 시린지를 이용하여

Table 1. GC / MS operating conditions

Parameter	Condition				
Column	DB-5 (30m×0.25mm i.d.,×0.25μm film thickness)				
Carrier gas	He at 0.5mL/min				
Split ratio	130:1				
Injector temp.	150℃				
Interface temp.	250℃				
Oven temp. program	Initial temp.	Initial time	ramp rate	final temp.	hold time
	(℃)	(min)	(℃/min)	(℃)	(min)
	30	5	2	55	0
		17:30	5	120	5
Solvent delay	3min.				
Ion source temp.	250℃				
Electron energy	70eV				
Scan cycle time	1.0sec.				

표준물질 2~3 방울을 플라스크 목 언저리에 닿지 않게 주의하며 메탄올 위에 곧바로 가하였다. 즉시 마개를 덮고 0.1mg까지 무게를 잰 후, 메탄올을 더 가하여 10mL 용액을 만들었다. 이와 같이 제조된 1,000~2,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 저장용 표준용액은 PTFE-lined screw cap vial에 옮긴 후 약  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 냉동실에 보관하였다. 1차 희석 표준용액(Primary dilution standard solution)은 저장용 표준용액을 1mL 취한 후 메탄올을 사용하여 25mL로 희석하였다. 각 화합물의 농도가 40~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 인 1차 희석 표준용액은 headspace가 최소가 되도록 25mL의 PTFE-lined screw cap vial에 옮긴 후 약  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 냉동실에 저장하였다.

#### 2.4. Blank water의 제조

본 실험에 사용된 blank water는 Ultra pure water system을 통과한 3차 증류수 1L를 취하여 600~700mL 되도록 가열, 증발시킨 다음 약 30분간 질소 가스를 purging한 후 실온이 되면 사용하였다.

#### 2.5. 표준시료의 분석

5mL의 blank water에 2.3에서 제조한 1차 희석 표준용액을 적당량씩 가한 다음, 이 용액을 Purge and Trap의 시료 용기에 주입한 후 Table 1과 2의 조건에서 분석하였다.

#### 2.6. 검정곡선의 작성

검정곡선을 작성하기 위한 표준검정용액은 사용 당일에 1차 희석 표준용액을 필요한 농도에 따라 메탄올로 희석하여 만들었다. 이와 같이 준비한 각 농도의 표준검정용액은 gas-tight 시린지를 이용하여 5mL씩 취한 후 여기에 10 $\mu\text{L}$  시린지로 10 $\mu\text{L}/\text{mL}$ 의 내부표준용액 5 $\mu\text{L}$ 를 Luer-Lok tip을 통해 첨가하였다. 5mL gas-tight 시린지에 들어 있는 혼합용액을 Purge and Trap의 시료 용기에 주입한 후, total ion chromatogram의 피크 면적을 측정하여 내부표준물질로 사용한 benzene- $d_6$ 에 대한 각 화합물의 면적비( $A_s/A_i$ )와 농도비( $C_s/C_i$ )의 관계를 단순선형회귀분석하였다.

#### 2.7. 정확도 및 정밀도 측정

이 연구에서 수행한 실험의 정확도와 정밀도를 조사

하기 위해 blank water에 표준물질을 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 의 농도로 spiking하여 회수율을 6회 측정하였다. 이 때 화합물의 농도는 2.6.에서 작성한 표준검정선의 회귀방정식에 측정된 면적비를 대입하여 구하였다.

#### 2.8. 시료 채취, 보관 및 분석

반월염색단지에는 96년 1월 현재 총 61개 업체가 입주해 있으며, 이를 세분화하면 사염(11개), 나염(11개), 면, 견직, 화섬직물(22개), 니트(16개), 기타(1개) 등이다. 이들 업체에서 나오는 염색폐수는 반월염색사 업협동조합에서 운영하는 반월염색단지내 공동폐수처리장으로 보내져 일괄 처리되고 있다. 따라서 이 연구에서 채취한 공동폐수처리장의 원폐수는 반월 단지내 염색폐수의 평균치라 할 수 있다.

시료 채취는 PTFE-faced silicone septum이 있는 40mL의 screw cap vial에 60mg의 sodium thiosulfate를 첨가한 후, 40mL의 vial에 시료가 넘치도록 가득 채웠다. 이 때 vial에 들어 있는 sodium thiosulfate가 유실되지 않으며 공기방울이 시료와 함께 들어가지 않도록 주의하였다.<sup>6</sup> 시료는 3개씩 채취하였으며, 채취한 즉시 ice box에 넣어 실험실로 운반한 후 시료에 1:1 HCl을 몇 방울 가하여 pH<2로 조절한 다음 vial 뚜껑을 막고 1분 동안 흔들어 주었다. 분석시까지 4 $^{\circ}\text{C}$ 의 냉장고에서 보관하였으며, 시료 채취일로부터 2주내에 분석하였다. 분석시에는 5mL의 시료에 20mg/L의 내부표준물질(benzene- $d_6$ )을 5 $\mu\text{L}$  첨가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Blank water의 분석

2.4에서 제조한 물 5mL를 취하여 Table 1과 2의 조건에서 분석한 결과 어떤 물질도 검출되지 않았다. 따라서 blank water로 사용하기에 문제가 없다는 것을 알 수 있었다.

#### 3.2. 표준시료의 분석

각 표준물질의 Total ion chromatogram(TIC)과 질량스펙트럼으로부터 얻은 머무름 시간과 특성질량 이온은 Table 3과 같다. 각 표준물질에 대해 내부표준물질로 사용한 benzene- $d_6$ 에 대한 피크 면적비( $A_s/A_i$ )와 농도비( $C_s/C_i$ )의 관계를 단순선형회귀분석

Table 3. Retention times and characteristic mass fragment ions of standard compounds

Compound	Retention time (min)	M.W.	Primary ion	Secondary ions
1,1-dichloroethane	2 : 41	98	63	65, 83, 98
chloroform	3 : 15	118	83	85, 47, 119
1,1,1-trichloroethane	3 : 52	132	97	99, 61, 117
1,2-dichloroethane	3 : 56	98	62	64, 98, 100
benzene	4 : 04	78	78	77, 52, 76
carbon tetrachloride	4 : 06	152	117	119, 121, 84
1,2-dichloropropane	5 : 07	112	63	65, 61, 76
trichloroethylene	5 : 10	130	95	130, 132, 97
toluene	7 : 33	92	91	92, 65, 51
dibromochloromethane	9 : 02	206	127	125, 79, 81
tetrachloroethylene	9 : 46	164	166	164, 129, 131
chlorobenzene	12 : 05	112	112	114, 77, 50
ethylbenzene	13 : 01	106	91	106, 78, 65
bromoform	14 : 27	250	173	175, 79, 81
1,2-dichlorobenzene	23 : 56	146	146	148, 111, 75

Table 4. Results of simple linear regression for the standard compounds

Compound	Applicable conc. range ( $\mu\text{g/L}$ )	Regression eqn.	Correlation coefficient
1,1-dichloroethane	4.2 ~ 42.0	$C=2.7532A+0.0173$	0.9944
chloroform	3.6 ~ 72.0	$C=2.0149A-0.0544$	0.9984
bromochloromethane	4.0 ~ 40.0	$C=7.2343A+0.0569$	0.9925
1,1,1-trichloroethane	3.9 ~ 39.2	$C=4.5257A+0.0487$	0.9931
carbon tetrachloride	9.7 ~ 96.8	$C=2.7832A+0.0707$	0.9932
benzene	2.2 ~ 22.4	$C=0.6185A+0.0195$	0.9917
trichloroethylene	4.1 ~ 41.0	$C=4.3977A+0.0277$	0.9920
1,2-dichloropropane	3.1 ~ 31.4	$C=2.6497A+0.0241$	0.9930
bromodichloromethane	3.2 ~ 64.0	$C=1.3222A+0.1830$	0.9951
toluene	2.4 ~ 24.6	$C=1.2125A-0.0157$	0.9915
tetrachloroethylene	8.1 ~ 81.0	$C=6.1581A+0.0471$	0.9925
dibromochloromethane	6.7 ~ 67.0	$C=1.5689A-0.0155$	0.9970
chlorobenzene	2.7 ~ 54.0	$C=1.2696A+0.0049$	0.9952
ethylbenzene	2.6 ~ 52.0	$C=1.0626A+0.0009$	0.9929
bromoform	6.6 ~ 66.0	$C=1.9635A+0.2007$	0.9994

\* $C=C_s/C_i$  :  $C_s$ =Conc.of compd.,  $C_i$ =Conc.of internal standard.  
 $A=A_s/A_i$  :  $A_s$ =Area of compd.,  $A_i$ =Area of internal standard.

한 결과는 Table 4이며, 조사한 농도 범위내에서 직선성이 양호함을 알 수 있다.

실험의 정확도와 정밀도를 조사하기 위하여 blank water에 표준물질을 20  $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 spiking하여

회수율을 6회 측정한 결과 Table 5와 같이 평균 회수율은 82~118%, 상대표준편차(Relative standard deviation, RSD)는 2.8~5.4%, 검출한계(Method detection limit, MDL)는 1.9~3.3 $\mu\text{g/L}$ 를 얻었다. Table 5

Table 5. Accuracy and precision data from six determinations of standard compounds

Compound	True conc. ( $\mu\text{g/L}$ )	Mean recovery (% of true value)	RSD <sup>a</sup> (%)	MDL <sup>b</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )
1,1-dichloroethane	20	101	3.1	2.1
chloroform	20	100	2.8	1.9
bromochloromethane	20	88	5.4	3.2
1,1,1-trichloroethane	20	96	4.6	3.0
carbon tetrachloride	20	116	4.2	3.3
benzene	20	99	3.1	2.1
trichloroethylene	20	103	2.9	2.0
1,2-dichloropropane	20	107	3.3	2.4
bromodichloromethane	20	114	3.0	2.3
toluene	20	105	4.0	2.8
tetrachloroethylene	20	92	4.2	2.6
dibromochloromethane	20	106	3.3	2.3
chlorobenzene	20	82	2.9	2.6
ethylbenzene	20	82	4.2	2.3
bromoform	20	118	3.0	2.3
Overall		100	3.6	

<sup>a</sup> Relative standard deviation(RSD).

<sup>b</sup> Method detection limit(MDL) is the minimum conc. that can be measured with 99% confidence that the conc. is greater than zero.

Table 6. Compounds determined from wastewater of Banwol dyeing complex

Scan No.	Compound name	Measured conc. ( $\mu\text{g/L}$ )	Allowance level ( $\mu\text{g/L}$ )	EPA priority pollutant
80	trichloroethylene	34.6	300	○
166	toluene	7.4	—	○
228	octane	*	—	
237	tetrachloroethylene	75.6	100	○
362	ethylbenzene	*	—	○
413	xylene	*	—	
444	nonane	*	—	
571	1-ethyl-3-methylbenzene	*		
628	1,2,3-trimethylbenzene	*	—	
649	decane	*	—	
697	2-ethyl-1-hexanol	*	—	
793	undecane	*	—	
910	dodecane	*	—	
1007	methylnaphthalene	*	—	
1013	tridecane	*	—	

\* : Not measured.

에서 총평균회수율은 100%, 총평균 RSD는 3.6%로, 이와 같은 결과는 정확도나 정밀도면에서 위의 방법이

실제 시료 분석 적용에 적합함을 보여 준다.

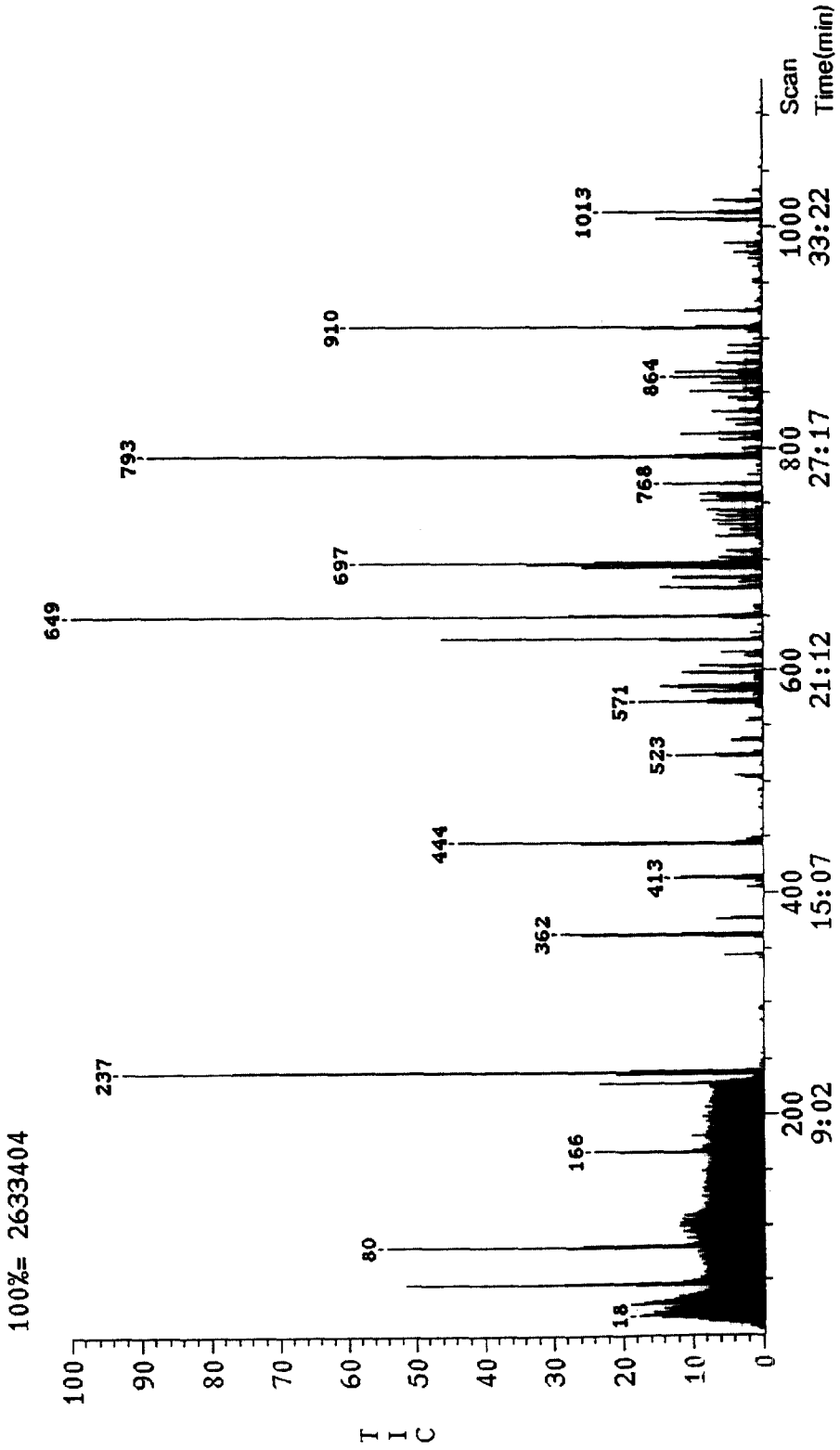


Fig. 1. Total ion chromatogram of wastewater sample from Banwol dyeing complex. Peak identification appears in Table 6.

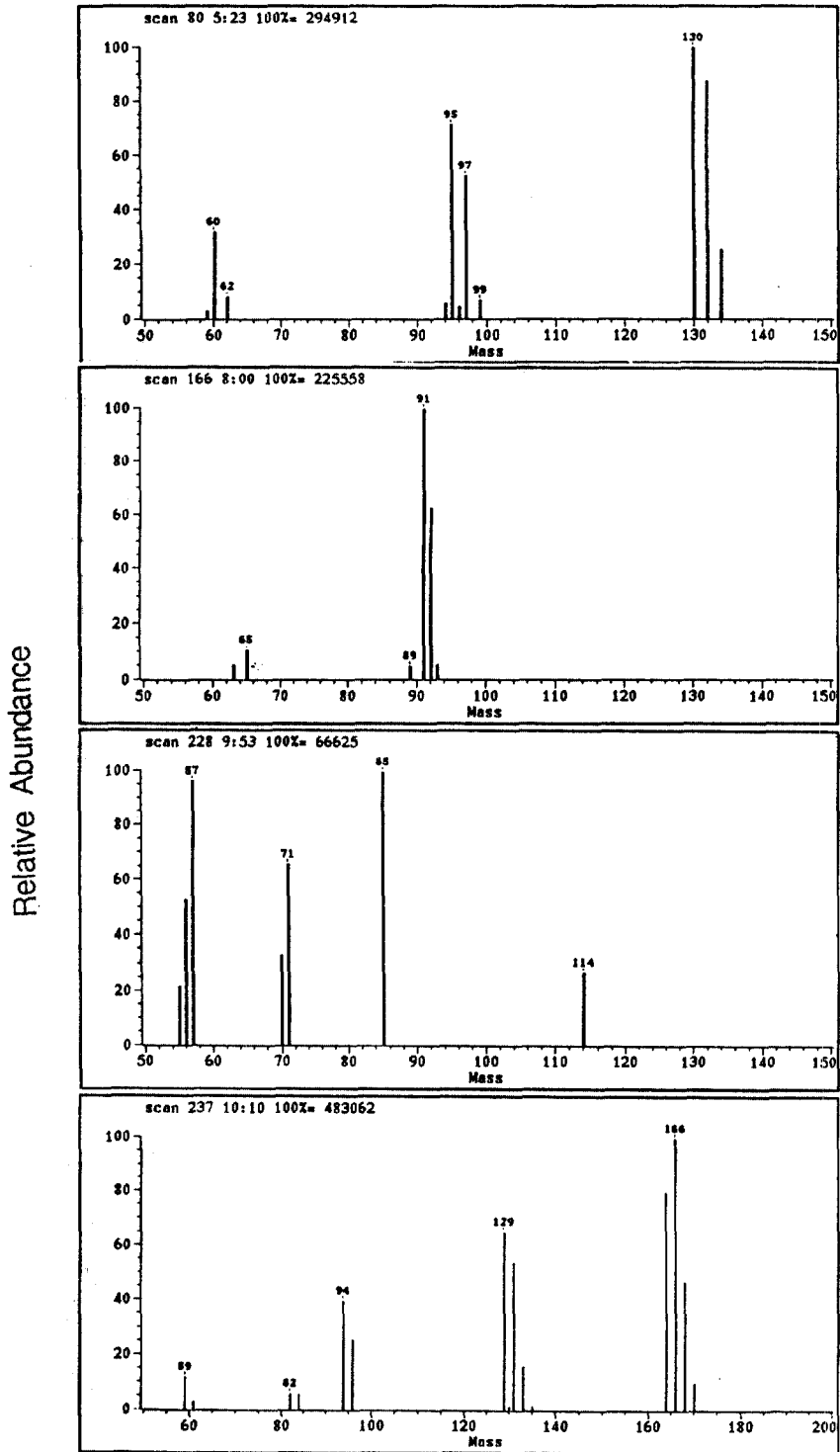


Fig. 2. Mass spectra for scan no.=80(trichloroethylene), 166(toluene), 228(octane), and 237(tetrachloroethylene) in Fig. 1.

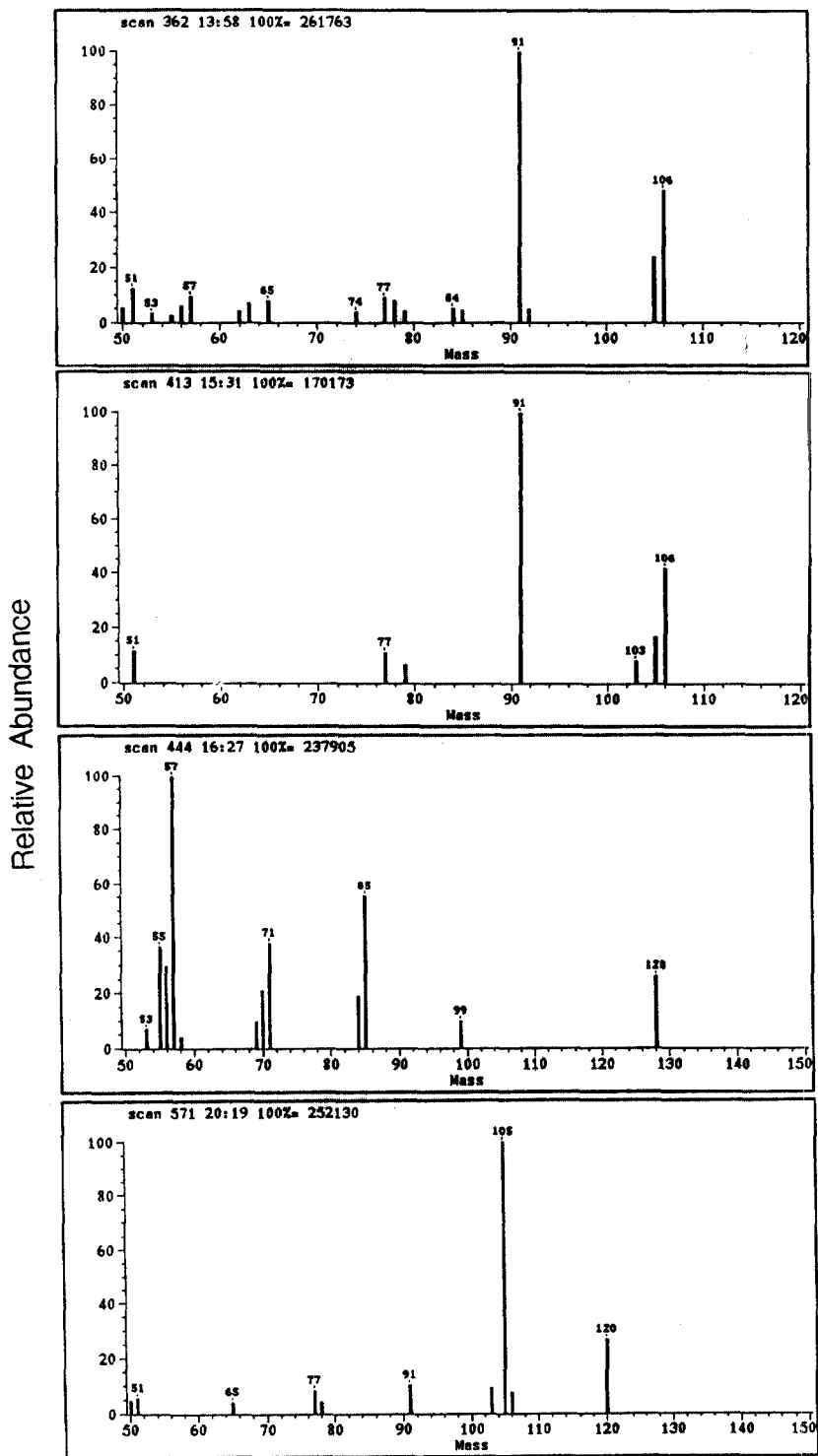


Fig. 3. Mass spectra for scan no.=362(ethylbenzene), 413(xylene), 444(nonane), and 571(1-ethyl-3-methylbenzene) in Fig. 1.



Relative Abundance

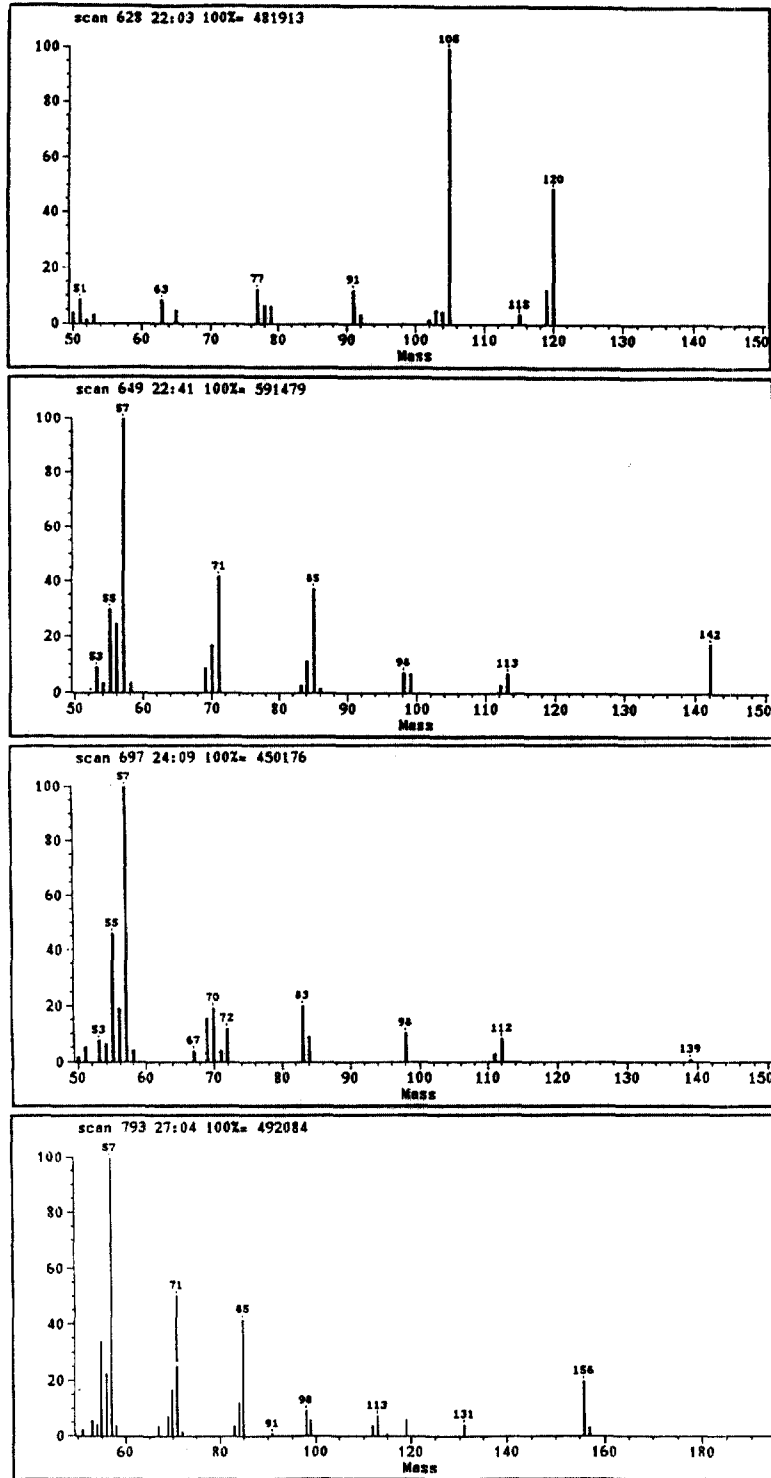


Fig. 4. Mass spectra for scan no.=628(1,2,3-trimethylbenzene), 649(decane), 697(2-ethyl-1-hexanol), and 793 (undecane) in Fig. 1.

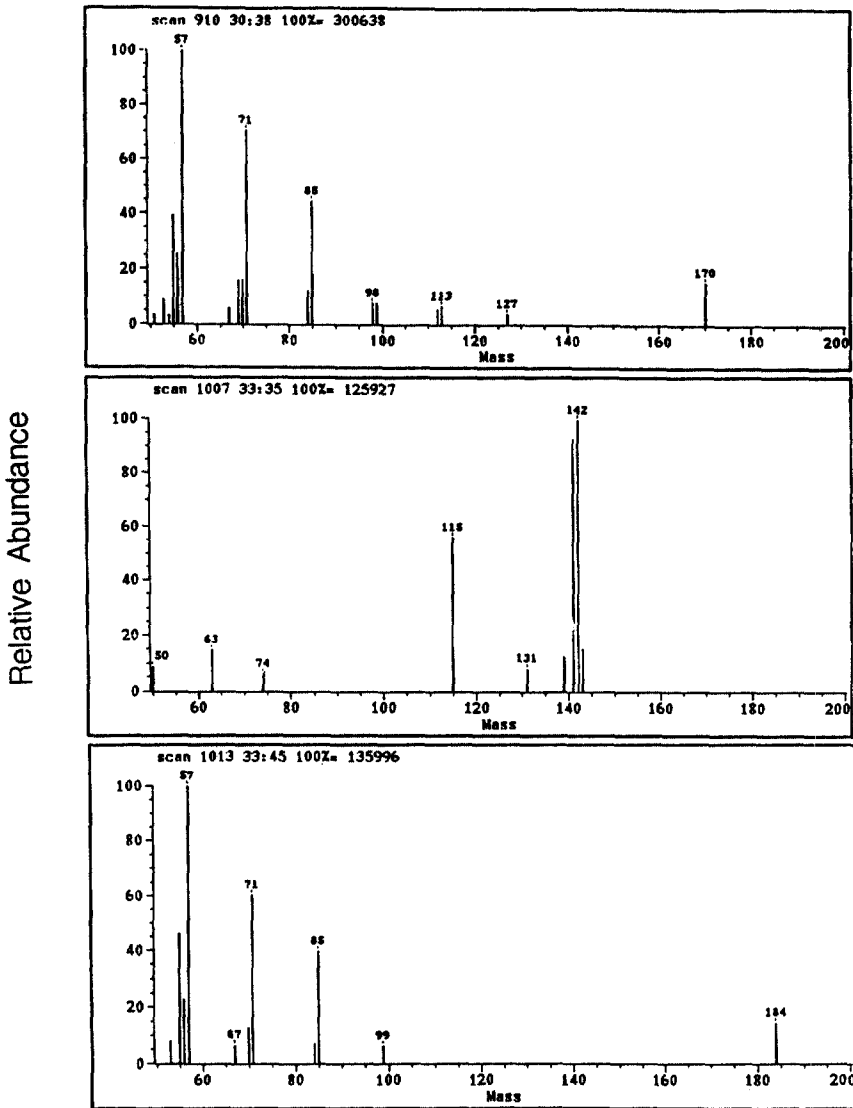


Fig. 5. Mass spectra for scan no.=910(dodecane), 1007(methylnaphthalene), and 1013(tridecane) in Fig. 1.

3.3. 염색폐수의 분석

반월염색단지 공동폐수처리장에서 채취한 폐수의 분석 결과는 Table 6과 같으며, Fig. 1은 TIC를 Fig. 2~5는 TIC 중의 각 피크에 대한 질량스펙트럼을 보여 준다. 화합물은 표준물질의 머무름 시간 및 질량스펙트럼이나 데이터 시스템의 Wiley library와 비교하여 확인하였다. Table 6의 결과에서 15종의 유기물질이 검출되었으며, 이 중 표준물질이 가능한 trichloroethylene(34.6 $\mu$ g/L), toluene(7.4 $\mu$ g/L), tetrachloroethylene(75.6 $\mu$ g/L) 등 3종의 화합물만 정량하였다.

폐수에서 검출된 화합물 중 환경부에서 규제하는 유기물은 trichloroethylene과 tetrachloroethylene이며, 배출허용기준은 각각 300 $\mu$ g/L와 100 $\mu$ g/L이다. 따라서 환경부에서 현재 규제하고 있는 유기물인 PCB, 페놀류, 유기인, trichloroethylene, tetrachloroethylene 중 Purge and Trap을 전처리 방법으로 사용하여 분석 가능한 휘발성 유기화합물(VOC)인 trichloroethylene과 tetrachloroethylene의 농도는 반월 염색폐수 중에 배출허용기준 이하인 것을 알 수 있다. 마지막으로 미국 EPA에서 규제하는 priority pollutant는

trichloroethylene, tetrachloroethylene, toluene, ethylbenzene 등 4종이 검출되었다.

### 참고문헌

1. J. J. Lichtenberg, T. A. Bellar and J. E. Longbottom, *Spectra*, **10**(4), 10-16(1986).
2. 환경관리연구소, " '96 환경산업총람", 제2집, p.273, 1996.
3. S. K. Park, S. D. Ryu and H. W. Cho, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**(4), 392-398(1996).
4. 정영희, 김삼권, 신선경외, "미량유기오염물질 배출원 추적기법개발에 관한 연구(II)", 국립환경연구원, 1996.
5. J. W. Eichelberger and W. L. Budde, "Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column GC/MS, Method 524.2", Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, U. S. EPA, Cincinnati, Ohio, 1989.
6. U.S. Environmental Protection Agency, EPA Method 624, *Federal Register*, **49**(209), 43373-43384 (1984).