

산업폐수중 미량유기오염물질 배출 특성

정영희 · 김삼권 · 신선경 · 감인구 · 이재인 · 이원석 · 이준배

국립환경연구원 환경보건연구부 미량물질분석과

(1997. 7. 22 접수)

A Study on the Characteristic Trace Organic Pollutants in the Industrial Wastewater

Y. H. Chung, S. C. Kim, S. K. Shin, I. G. Kang, J. I. Lee, W. S. Lee, J. B. Lee

Micropollutant Analysis Division, Environmental Health Research Department,

National Institute of Environmental Research, Seoul 122-706, Korea

(Received July 22, 1997)

요 약 : 본 연구에서는 산업용화학, 조립금속, 고무·플라스틱 및 석유정제 등 4개 업종을 정밀조사 대상업종으로 선정하였으며, 선정된 대상업종의 30개 업소에 대하여 원폐수 및 방류수 등의 시료를 채취하여 분석한 결과를 토대로 업종별 미량유기오염물질의 배출특성을 파악하였다. 산업용화학의 경우에는 생산되는 제품의 종류가 매우 다양하기 때문에 폐수중에 함유되어 있는 유기오염물질의 종류 또한 매우 다양하여 산업용화학을 대표할 수 있는 특성미량유기오염물질의 선정이 곤란하였고, 조립금속업 배출 폐수는 유기물 함량이 적고, 반휘발성 화합물의 양은 미비한 정도이며 휘발성 유기화합물은 탈지 및 세척과정에서 사용되는 몇가지 유기용제류가 검출되는 특성을 보인다. 석유정제업은 원유의 상압증류공정중 탈염공정에서 폐수가 다량 발생되며, 이 공정에서 발생하는 폐수에는 휘발성 유기화합물로 benzene, toluene, xylene 등과 반휘발성 유기화합물로는 saturated hydrocarbon, phenol compounds 및 benzene, naphthalene 등의 aromatic compounds들이 배출되었다. 이들 폐수에는 유류가 함유되어있기 때문에 C₁₅-C₃₅의 saturated hydrocarbons이 일정한 간격으로 배출되는 전형적인 유류 패턴을 나타내고 있다. 고무·플라스틱제조업에서는 몇몇 업소를 제외하면 우리나라 대부분의 업소가 중·소규모의 업소로서 주로 원료 및 부원료의 용융 및 성형공정만으로 제품을 생산하는 단순공정으로 이루어져 있기 때문에 폐수발생량 자체가 없거나 있다하더라도 소량이며, 또한 제품의 냉각과정에서 사용되는 냉각수도 대부분 재사용되고 있어 폐수가 크게 문제되지 않는 업종으로 판단되었다.

ABSTRACT: This study was performed to characterize the trace organic pollutants in the industrial wastewater and to establish the database of the trace organic pollutants. The four manufacturing industries, which are refined petroleum, industrial chemicals, rubber & plastics and fabricated metals, were surveyed. The wastewater and discharging water of these 30 factories are analyzed to characterize the trace organic pollutants. In industrial chemicals, the kinds of products and organic pollutants are very various. Therefore to select the characteristic organic pollutants in this categories are also very difficult. In industrial chemicals, the gas chromatographic peak patterns of wastewater are represented the various type according to their products, therefore the typical patterns of the characteristic organic pollutants could not be obtained because the kinds of manufactured goods and organic pollutants are very various. In refined petroleum, the effluent is discharged in the distillatory process of atmosphere pressure and contained the saturated hydrocarbons, phenol compounds, benzene compounds and naphthalene compounds. The saturated hydrocarbons peaks from C₁₅ to C₃₅ are represented the typical oil patterns by the uniform intervals therefore the peak can be easily distinguished. In rubber & plastics, the wastewater is discharged in the washing process which con-

tains the additives. The problem of wastewater is not serious because the manufacturing process is not produced the effluent or the produced cooling water is recycled in that process.

Key words : characteristic organic pollutants, wastewater

1. 서 론

전세계적으로 화학 및 화학공업의 발달에 따라서 화학물질의 생산량은 날로 증대되고 있으며, 화학물질목록(chemical abstract)에 등록된 화학물질의 수는 1984년 약 700만종에서 1994년 8월 현재 약 1300만종으로 증가하였다.¹ 우리나라도 선진 공업국으로 발전하는 과정에서 수많은 종류의 화학물질이 사용되어지고 있으며, 특히 산업의 고도화 추세에 따라 유기화학물질의 사용량이 증대되고 있는 실정이다. 이러한 유기화학물질은 생산·사용·폐기 과정을 거치면서 인간과 자연환경에 직접적으로 영향을 미치며, 일부는 생산공정으로 부터 폐수 중으로 방출되어 수질오염문제를 일으키고 있다.

최근, 이와 같이 폐수중에 존재하는 유해 유기화학물질을 제거하고 유기화학물질이 혼합된 산업폐수를 효과적으로 처리하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 예를 들면, 다양한 효소를 이용한 폐놀계화합물의 생물학적 처리나 활성탄에의 흡착 또는 분리막을 이용한 처리 등 최신 기술들이 개발 중에 있다.^{2,3,4,5} 그러나, 이러한 연구는 폐수 중 존재하는 유기오염물질의 종류 및 물리화학적 특성에 의해 크게 좌우될 소지가 있으며 경우에 따라서는 혼합된 유기화학물질의 정확한 규명을 필요로 하나, 국내 산업폐수중의 유기오염물질에 대한 분석자료는 미비한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 산업용화학, 조립금속, 석유정제 및 고무·플라스틱 등의 4개업종 30개 업소를 선정하여 생산공정도 및 원료·부원료 사용량 등을 현지조사하였으며 이를 토대로 업소별로 원폐수 및 방류수를 채취·분석하여 업종별·업소별로 배출되고 있는 미량유기오염물질의 종류 및 특성을 파악함으로써, 기초자료가 부족한 우리나라 미량오염물질의 규제기준제정을 위한 기초자료 및 적정 폐수처리 기술을 위한 자료를 제공하고자 본 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

기체크로마토그래프(GC)는 Varian사의 START 3400CX를 사용했으며, 질량분석계(MS)는 Varian사의 Saturn 3와 Cratos사의 CONCEPT을 사용하였다. 또한, 휘발성 유기화학물질의 경우 Purge & Trap 장치를 사용하여 분석하였다.

2.2. 대상업소 선정 및 시료채취

각 업종의 업소별 사용원료, 폐수발생량, 폐수방류량, 생산품목 등에 관한 자료⁶를 토대로 산업용화학제품 제조업 10개업소, 조립금속제품 제조업 10개업소, 고무·플라스틱제품 제조업 5개업소, 석유정제업 5개업소를 선정하여 원폐수 및 방류수의 시료를 채취하였다. 시료는 휘발성 유기오염물질(VOCs) 검출용으로 300 mL의 유리병에 기포가 없도록 채취한후 유리 뚜껑과 테프론 마개를 사용하여 봉하였으며, 반휘발성 유기오염물질(Semi-VOCs) 분석을 위하여 1L 유리병에 시료를 채취한후 얼음상자에 넣어 실험실로 운반한후 분석하였다.

2.3. 분석방법

휘발성 유기화학물질은 미국 EPA방법 624(EPA Method 624)에 따라 시료 5 mL를 Table 1의 조건에서 퍼지-트랩(Purge & Trap)장치로 전처리하여 Table 2의 조건에서 기체크로마토그래프/질량분석계(GC/MS)

Table 1. Analytical Conditions of Purge & Trap

• Purge & Trap	- Tekmar Co., model LSC-2
- Trap plugging matter	Vocabr 3000 (Carbopack B/Carboxen 1000 & 1001)
- Sample amount	5 mL
- Purge temp.	>30°C
- Purge flow	40 mL/min
- Purge time	11 min
- Desorb temp.	180°C
- Desorb time	4 min
- Bake temp.	225°C
- Bake time	7 min

Table 2. Analytical Conditions of Gas chromatograph/Mass spectrometer

• GC/MS	KRATOS Co., model CONCEPT
- Injector temp.	220°C
- Column	Vocol 105 m × 0.53 mm ID × 3.0 μm
- Oven temp.	40°C(10 min) → 120°C(4°C/min, 3 min) → 160°C(3°C/min, 3 min) → 210°C(4°C/min, 10 min)
- Carrier gas	He, 2.5 mL/min
- Injection mode	Splitless
- Ionization mode	EI
- Ion source temp.	250°C
- Resolution	1200
- Scanning rate	1 sec/decade

로 분석하였다.⁷⁻¹² 반휘발성 유기화합물질은 EPA 방법 625(EPA Method 625)에 따라 원폐수의 경우는 100 mL를, 방류수는 1L를 전처리 하였으며, 기체크로마토그래프(GC-FID) 및 질량분석계(GC/MSD)을 이용하여 Table 3과 같은조건에서 분석하였다.⁷⁻¹²

3. 결과 및 고찰

3.1. 업종별 정성분석 결과

산업용화학 10개 업소, 조립금속 10개 업소, 석유정제업 5개 업소 및 고무·플라스틱 5개 업소 등 4개 업종 30개 업소에 대하여 생산공정도 및 원료·부원료 사용량 등을 현지조사하여 이를 토대로하여 원폐수와 방류수중의 휘발성 및 반휘발성 유기화합물질의 기체크로마토그램을 작성하여 각각의 봉우리에 대한 질량스펙트럼의 검색 및 해석을 통하여 얻은 정성결과는 Table 4에서 Table 7과 같다.

3.1.1. 산업용화학제품 제조업

산업용화학제품 제조업 10개 업소의 폐수중 휘발성 및 반휘발성 유기화합물질을 분석한 결과는 Table 4와 같다.

먼저, 업소 A의 경우 원유를 크래킹(cracking)하여 얻은 나프타를 원료로 polyethylene, polypropylene 및 합성고무등의 석유화학제품을 생산하는 업소로, 원폐수에서 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene, alkylbenzene compounds, naphthalene, methylphenol 등 유분인 나프타에 함유되어 있던 휘발성 및 반휘발성 방향족화합물과 phenol com-

Table 3. Analytical Conditions of Semi-Volatile Organic Compounds

• GC	Varian Co., model 3400CX
- Injector temp.	300°C
- Column	DB-5 30 m × 0.32 mm ID × 0.25 μm
- Detector	FID
- Carrier gas	N ₂ , 1.5 mL/min
- Injection mode	Splitless (0.5 min) to split
• GC/MSD	Varian Co., model Saturn III
- Injector temp.	300°C
- Column	DB-5, 60 m × 0.32 mm ID × 0.20 μm
- Carrier gas	He, 1.0 mL/min
- Injection mode	Splitless (0.5 min) to split
- Ionization mode	EI
- Ion source temp.	250°C

pounds이 등이 검출되었다.

업소 B 및 C의 경우도 석유화학제품을 생산하는 업소로서 원폐수의 휘발성 유기화합물질 분석결과는 두 업소 모두 업소 A와 유사한 양상을 나타냈으며, 반휘발성 화합물질은 업소 C에서 styrene, alkylanthracene, alkylbenzene compounds 등이 검출되었고 방류수의 경우 업소 B에서는 alkylnaphthalene이, 업소 C에서는 alkylanthracene compounds이 검출되었다.

업소 D의 경우 직접연료, 나이론연료, 산성연료 및 염기성연료 등의 여러 가지 연료를 제조하는 공정으로 연료중간체로 aniline 및 amine compounds 등을 원료로 사용하는데, 휘발성유기화합물질을 분석한 결과 원폐수에서 직접연료 및 산성연료 등의 원료로 사용된 aniline 및 aniline compounds를 비롯하여 benzene, toluene, 1,2-dichloroethane 등이 검출되었고, 방류수에서도 aniline을 비롯하여 trihalomethane 등이 검출되었다. 또한, 반휘발성 유기화합물질도 휘발성 유기화합물과 마찬가지로 원폐수에서 반응성연료의 원료인 amine화합물 및 indole화합물 등과 phenol, aldehyde compounds이 검출되었고, 방류수에서도 amine compounds과 diphenylanthracene 등이 검출되었다.

업소 E의 경우 phenol, 포르말린등을 주원료로 폐

Table 4. Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds in the Wastewater of Industrial Chemicals Manufacturing Facilities

Sample	Main Product	Influent	Effluent
A		Benzene, Ethylbenzene Toluene, m-, p-, o-Xylene Styrene, Trimethylbenzene Naphthalene, Methyl phenol Alkylbenzene compounds Methyl naphthalene	-
B	Ethylene, Poly-ethylene, Poly-propylene	Benzene, Ethylbenzene Toluene, m-, p-, o-Xylene Styrene, Naphthalene Alkylbenzene compounds Methyl phenol Methyl naphthalene alkyl naphthalene compounds	Alkyl naphthalene Compounds
C		Benzene, Ethylbenzene Toluene, m-, p-, o-Xylene styrene, Naphthalene Alkylbenzene compounds Methyl phenol Methyl naphthalene Alkyl naphthalene compounds	Alkylanthracene
D	Nylon, Dye	Benze, 1,2-Dichlorobenzene, toluene, Amine compounds, Phenol, Indole compounds, Aldehyde compounds, Triphenyl phosphine	Chloroform, Bromoform Bromodichloromethane Chlorodibromomethane Amine compounds Diphenyl anthracene
E	Phenol resin	Benzene, 1,2-Dichlorobenzene, Toluene, Amine compounds, Phenol, Indole compounds, Aldehyde compounds, Triphenyl phosphine	Chloroform, Bromoform Bromodichloromethane Chlorodibromomethane Amine compounds Diphenyl anthracene
F	Titanium	Carbon disulfide, toluene Benzaldehyde, Chlorobenzothiazole	Chloroform
G	Calcium chloride	Carbon disulfide, Toluene, 2-Ethyl-1-hexanol Tetra-chlorobenzene Benzothiazole Benzothiazole compounds Pyridine compounds	Carbon disulfide Chloroform Dichlorobromomethane Benzothiazole
H	Ethylamine	Diphenylether Phenol compounds 1-Bromodecane Alcohol compounds	Consigned treatment to C
I	Manure	Benzene, Ethylbenzene Toluene, m-, p-, o-Xylene Naphthalene Nitrotoluene 2-Methyl-1,3-dinitrobenzene 2,4-Dinitrobenzene acetic acid	Dimethyl disulfide Nitrotoluene 2-Methyl-1,3-dinitrobenzene 2,4-Dinitrobenzene acetic
J	Polyester	Alcohol compounds Toluene, m- & p-Xylene	-

놀이수지 등을 생산하는 공정으로 부가축합반응 공정이 나 이물질 제거하는 여과공정 등에서 폐수가 주로 배출된다. 원폐수의 휘발성 유기물질 분석결과 4-methyl-2-pentanone, toluene, ethylbenzene, xylene이 검출되었고, 반휘발성 유기화합물질로는 원폐수에서 phenol compounds, alkylbenzene compounds, amine compounds, naphthalene compounds이 검출되었으며 방류수에서는 phenol compounds과 amine compounds이 검출되었다. 이와 같이 xylene 등의 유기용매와 phenol compounds이 검

출되는 이유는 부가축합된 수지를 반응과정에서 미반응된 물과 생성된 물로부터 추출·분리해내는 공정에서 xylene 등의 용제가 사용되고 있기 때문이며, phenol은 phenol수지를 제조하기 위한 원료로 사용되기 때문인 것으로 판단된다.

업소 F의 경우 광석을 원료로 산화티타늄을 생산하는 공정으로 황산으로 광석을 용해, 여과, 세척공정에서 폐수가 주로 발생하며, 공정도 조사결과 이 공정폐수에는 불순물인 철(Fe) 등 무기물이 많이 함유되어 있는 것으로 조사되었다. 원폐수 및 방류수의 반휘발

성 유기화합물질을 분석한 결과 가스크로마토그램상의 피크가 거의 나타나지 않아 유기화합물의 함량이 적은 것으로 판단되고, 휘발성 유기화합물질은 원폐수에서 sulfur compounds과 toluene, aldehydes, thiazole compounds 등이 방류수에서는 chloroform이 소량 검출되었다.

업소 G의 경우 소다회를 생산하는 공정으로 휘발성 유기화합물질로는 원폐수에서 toluene, 2-ethyl-1-hexanol이 검출되었고, 방류수에서 sulfur compounds과 trihalomethane이 검출되었으며, 반휘발성 유기화합물질로는 원폐수에서 benzothiazole compounds 및 pyridine compounds, tetrachlorobenzene 등이, 방류수에서 benzothiazole이 검출되었다.

업소 H의 경우 ethylamine, diethylamine 제조공정으로 증류공정에서 발생하는 응축수가 폐수의 대부분으로, 원폐수에서 diphenylether, phenol compounds 및 alcohol compounds 등의 반휘발성 유기화합물질이 검출되었다.

업소 I의 경우 휘발성 유기화합물질로는 원폐수에서 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, naphthalene 등의 방향족화합물과 o-, m- 및 p-nitrotoluene 등이 검출되었고, 방류수에서도 o-, m- 및 p-nitrotoluene이 검출되었다. 이와같이 nitrotoluene이 원폐수 및 방류수에서 모두 검출되는 이유는 이 업소의 경우 비료, 암모니아, 황산 등을 비롯하여 질산과 톨루엔을 반응시켜 MNT (mononitrotoluene) 및 DNT(dinitrotoluene) 등을 생산하는 업소로 생산제품인 MNT 및 DNT가 반응·세척공정 등에서 폐수에 함유된 것으로 보인다.

반휘발성 유기화합물질의 경우에도 원폐수와 방류수에서 생산제품인 o-, m- 및 p-nitrotoluene 및 2-methyl-1,3-dinitrotoluene과 반응부산물인 2,4-dinitrobenzene acetic acid가 검출되었다.

업소 J의 경우 폴리에스테르를 생산하는 공정으로 폴리에스테르 반응조에서 주로 폐수가 배출되며, 원폐수에서 toluene, xylene, 기타 알코올류 및 유제로 사용되는 것으로 판단되는 탄화수소 유도체 등의 휘발성 유기화합물질이 검출되었으며, 반휘발성 유기화합물질은 검출되지 않았다.

3.1.2. 조립금속제품 제조업

조립금속제품 제조업 10개 업소의 폐수중 휘발성 및 반휘발성유기화합물을 분석한 결과는 Table 5와

같다.

업소 A의 경우 전기 및 전자부품 등을 도금하는 업소로서 탈지, 산세, 도금, 피막 등의 공정 다음에 이루어지는 수세과정에서 폐수가 발생하는데, 대부분 유기화합물보다는 크롬, 니켈, 구리 등의 중금속과 무기화합물이 문제시 되는 것으로 공정도 조사결과 나타났다. 휘발성유기화합물질의 경우 원폐수 및 방류수에서는 원자재에 묻어 있는 기름제거나 공정중 불순물을 제거하기 위해 사용된 trichloroethylene, tetrachloroethylene, toluene 등의 용매류가 검출되었고, 반휘발성유기화합물질로는 원폐수에서 cyclohexane, alcohol류 등이 검출되었으며 방류수에서는 alcohol류 등이 소량 검출되었다.

업소 B의 경우도 도금업소로서 휘발성 유기화합물질로 원폐수에서는 탈지용제인 dichloromethane, trichloroethylene이 검출되었고 방류수에서도 dichloromethane 등이 검출되었으며, 반휘발성 유기화합물질로는 원폐수에서 benzamide와 dibutyl phthalate 등이 소량 검출되었다.

업소 C의 경우 인쇄회로기판 제조업소로서 도금이나 세척공정에서 폐수가 주로 배출되며, 인쇄회로용 스크린을 만드는 공정, 회로기판의 탈지공정 및 기판에 구멍을 뚫는 공정 등에서 xylene, trichloroethylene, 기름 등이 사용된다. 분석결과 휘발성유기화합물질로는 원폐수에서 기판탈지제로 사용되는 trichloroethylene 및 2-ethyl-1-hexanol이 검출되었고, 방류수에서는 dichloromethane, trichloroethylene, toluene, xylene 등이 검출되었으며, 반휘발성유기화합물질로는 원폐수에서 diphenylether가 검출되었고, 방류수에서 diphenylether가 검출되었다.

업소 D의 경우 자동차타이어보강용 스틸코드(steel cord)를 생산하는 공정으로 인발공정에서 사용되는 인발유나, 표면처리, 도금공정에서 폐수가 주로 배출되며, 도금공정을 실시하기 전 도금부착성 향상을 위한 표면정결을 목적으로 표면처리하는 과정에서 유기용매류가 소량 사용된다. 분석결과 휘발성유기화합물질로는 원폐수에서 chloroform, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, trichloroethylene, tetrachloroethylene, naphthalene, 탄화수소류화합물이 검출되었고, 방류수에서는 chloroform이 검출되었으며, 반휘발성유기화합물질로는 원폐수에서 tetradecanoic acid이 검출되었다.

업소 E의 경우 와이어로프를 생산하는 공정으로 산세, 수세, 도금, 냉각 등의 공정에서 폐수가 주로 배출되며, 원료를 가늘게 뽑아주는 신선공정이나 가는 선

을 여러기닥을 꼬아 강하게 만들어주는 연선공정에 윤활유나 인발유 등이 공급되어 폐유가 배출된다. 분석결과 반휘발성 유기화합물질은 검출물질이 없었으

Table 5. Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds in the Wastewater of Fabricated Metals Manufacturing Facilities

Sample	Main Produce	Influent	Effluent
A	Metal plating	1,1,1-Trichloroethane Trichloroethylene, Toluene Tetrachloroethylene Cyclohexanone, Cyclohexane 2-Butoxyethanol 2,5-Dimethyl-3,4-Hexanediol 2-Chlorobenzenemethanol	Dichloromethane, Chloroform Trichloroethylene, Toluene Dichlorobromomethane 2-Butoxyethanol, Benzoic acid 2,5-Dimethyl-3,4-hexanediol 2-Chlorobenzenemethanol
B		Dichloromethane, Chloroform Trichloroethylene, Benzamide Dichlorobromomethane Dibutyl phthalate	Dichloromethane Chloroform Dichlorobromomethane
C		Trichloroethylene 2-Ethyl-1-hexanol 2-(2-Butoxyethoxy) ethanol Diphenylether	Dichloromethane, Chloroform trans-1,2-Dichloroethene 1,1,1-Trichloroethane, Toluene Trichloroethylene 1,2-Dichloropropane m-, p-, o-Xylene, Diphenylether
D	Tire	Chloroform, Benzene, Toluene Ethylbenzene, m-, p-Xylene Hydrocarbons, Naphthalene Methyl naphthalene Dimethyl phthalate Diethyl phthalate Tetradecanoic acid	Chloroform
E	Stainless	cis-1,2-Dichloroethene Chloroform Trichloroethylene Bromodichloromethane Toluene Tetrachloroethylene	cis-1,2-Dichloroethene Chloroform Trichloroethylene Bromodichloromethane Tetrachloroethylene
F	Alumium	Chloroform Bromodichloromethane Toluene Styrene	Chloroform Bromodichloromethane Toluene Styrene
G	Brass tube	cis-1,2-Dichloroethene 1,1,1-Trichloroethane Trichloroethylene Toluene m-, p-, o-Xylene 1,2,4-Trichlorobenzene	Trichloroethylene
H	Painting	3-Ethyl-3-methylhexane Toluene m-, p-, o-Xylene Isopropylbenzene 1,2,4-Trimethylbenzene 2-Phenoxyethanol 3-Methoxy benzoic acid	Isopropylbenzene 2-(2-Methyl propyl) phenol 3-Methoxy benzoic acid
I	Metal plating	3,3,5-Trimethylheptane Toluene Isopropylbenzene 1,2,4-Trichlorobenzene 1,2,3-Trichlorobenzene 2-Butoxyethanol 2-(2-Butoxyethoxy) ethanol Sulfur-containing benzene compounds	Isopropylbenzene 1,2,4-Trichlorobenzene Sulfur-containing benzene compounds
J	Printing plate	Hydrazine compounds 1,1-Dinitroethane, Toluene 2-Butoxyethanol 2-(2-Butoxyethoxy) ethanol 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol Diphenyl ether 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl ethanone	Hydrazine compounds 2-Chloro-2-nitropropane 1,1-Dinitroethane, Toluene 2-Butoxy ethanol 2-(2-Butoxyethoxy) ethanol 2-(2-Ethoxyethoxy) ethanol Diphenyl ether

나, 휘발성 유기화합물질로는 원폐수에서 1,2-dichloroethene, chloroform, toluene, trichloroethylene, tetrachloroethylene 등의 용제가 검출되었고, 방류수에서 1,2-dichloroethene, chloroform, toluene, trichloroethylene, tetrachloroethylene이 검출되었다.

업소 F의 경우 알루미늄 및 알루미늄합금 압출형재를 생산하는 공정으로 원료를 용해해서 주조, 압출과 정 및 피막처리공정이 주공정으로 피막처리단계에서 폐수가 주로 발생한다. 분석결과 원폐수 및 방류수에서 toluene, styrene 등의 휘발성 유기화합물질이 주로 검출되었고 반휘발성 유기화합물질은 검출되지 않았다.

업소 G의 경우 동관, 황동관, 황동봉 등을 생산하는 공정으로 용해, 주조, 압출, 인발공정을 거쳐 제품을 생산하며, 원료를 압출한 후 냉각시키는 냉각수 및 인발시 사용되는 인발유가 폐수의 대부분을 차지한다. 분석결과 반휘발성 유기화합물질은 검출되지 않았으며, 휘발성 유기화합물질로는 원폐수에서 1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, benzene, toluene, xylene 등이 검출되었고, 방류수에서 trichloroethylene이 검출되었다.

업소 H의 경우 자동차부품 도장공정으로 부품 열처리, 인산피막공정 등의 세척공정에서 알칼리성 및 산성폐수가 주로 배출되고, 부품의 면을 깎아내는 과정에서 사용되는 절삭유가 배출된다. 또한 차체를 도장하기 전에 기름제거 등을 위해 탈지하는 과정이나 도료사용시 신나 등에 의한 유기용제가 많이 사용된다. 휘발성 유기화합물질로는 원폐수에서 benzene, toluene, xylene 등이 검출되었고, 방류수에서는 benzene이 검출되었으며, 반휘발성 유기화합물질로는 원폐수와 방류수에서 phenoxyethanol, alcoxybenzoic acid 등이 검출되었다.

업소 I 및 J의 경우도 인쇄회로기판 제조공정으로서 업소 I는 원폐수에서 toluene, alcoxyethanol, 황함유 benzene compounds, alkylbenzene compounds, 방류수에서는 alkylbenzene compounds, 황함유 benzene compounds 등의 휘발성 및 반휘발성 유기화합물질이 검출되었으며, 업소 J의 경우 원폐수에서는 하이드라진계화합물, 1,1-dinitroethane, toluene이, 방류수에서는 hydrazine compounds, 1,1-dinitroethane, toluene 등의 휘발성 유기화합물질이 검출되었

고, 반휘발성 유기화합물질로는 원폐수와 방류수에서 diphenylether compounds가 검출되었다.

3.1.3. 석유정제업

석유정제업 5개 업소의 폐수중 휘발성 및 반휘발성 유기화합물을 분석한 결과는 Table 6과 같다.

업소 A~E 5개업소는 원유로부터 증류과정을 거쳐 油 제품을 생산하는 공정으로 원유에 포함된 염분, 물을 제거하기 위한 탈염공정에서 폐수가 주로 배출되며, 이 공정에서 발생하는 폐수에는 유류가 많이 함유되어 있다. 원폐수 분석결과를 보면 휘발성 유기화합물질의 경우 5개 업소 모두 비슷하게 원폐수에서는 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene, naphthalene 및 alkylbenzene 등의 방향족화합물이 거의 유사한 패턴으로 검출되었고, 반휘발성 유기화합물질의 경우 A~E 5개업소의 원폐수에서는 alkylbenzene compounds, phenol compounds, naphthalene compounds 등과 C₁₀~C₂₅의 포화탄화수소화합물이 일정간격으로 검출되는 등 전형적인 유류패턴을 나타내었다. 방류수에서는 dichloromethane과 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene 등이 검출되었다.

3.1.4. 고무 · 플라스틱제품 제조업

고무 · 플라스틱제품 제조업 5개 업소의 폐수중 휘발성 및 반휘발성 유기화합물을 분석한 결과는 Table 7과 같다.

업소 A의 경우 생고무 및 합성고무를 중합하여 타이어를 생산하는 공정으로 휘발성 유기화합물질로는 방류수에서만 dichloromethane이 검출되었으며, 반휘발성 유기화합물질로는 원폐수와 방류수에서 1,2-benzisothiazole, dibutylphthalate, alkylphenol compounds이 검출되었다.

업소 B의 경우는 라텍스제품을 생산하는 업소이고, 업소 C는 자동차부품용 고무제품 제조업으로서 천연 고무나 합성고무를 원료로하여 표백, 압연, 탈수공정 등에서 세정폐수가 주로 발생한다. 분석결과 휘발성 유기화합물질로는 2개 업소가 비슷한 패턴으로 원폐수에서는 원료로 사용되는 sulfur compounds과 chloroform이 검출되었고 방류수에서는 chloroform이 검출되었다. 반휘발성 유기화합물질로는 업소 B의 경우 원폐수에서 질소가 함유된 amine compounds과 amide compounds과 thiophene compounds이 검출되었고, 방류수에서는 검출물질이 없었다. 업소C의 경

Table 6. Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds in the Wastewater of Refined Petroleum Manufacturing Facilities

Sample	Main Product	Influent	Effluent
A	Propane, Propylene, Butane, Kerosene, Gasoline	n-tert-Butylmethylamine, Benzene Toluene, Ethylbenzene m-, p-, o-Xylene, Isopropylbenzene Trimethylbenzene, Naphthalene Methyl Naphthalene, Methylphenol Saturated hydrocarbons Diethylphthalate Alkylbenzene compounds Alkylphenolic compounds Alkyl-naphthalene compounds	n-tert-Butylmethylamine
B		Amine compounds, Benzene Toluene, Alkylbenzene compounds Ethylbenzene, m-, p-, o-Xylene Naphthalene, Dimethylbenzene Methylphenol, Methyl-naphthalene Sulfur, Saturated hydrocarbons Phenol, Alkylphenolic compounds Dimethyldisulfide Alkyl-naphthalene compounds	Amine compounds Alkylbenzene compounds
C		2-Methoxy-2-methyl-propane Methyl cyclopentane, Cyclohexane Benzene, Toluene, Ethylbenzene Methyl cyclohexane, Nonane m-, p-, o-Xylene, Methylphenol Decane, 1,2,4-Trimethylbenzene Isopropylbenzene, p-Isopropyltoluene tert-Butylbenzene, Dimethylbenzene Phenol, Saturated hydrocarbons Tetramethylbenzene Methyl-naphthalene	Methoxy- or Ethoxybenzene Alkylbenzene compounds Dimethylbenzene Methylphenol Alkylalcoholic compounds Naphthalene Methyl-naphthalene
D		Benzene, Toluene, Ethylbenzene m-, p-, o-Xylene, Isopropylbenzene n-Propylbenzene, tert-Butylbenzene Trimethylbenzene, Naphthalene Saturated hydrocarbons Alkylbenzene compounds Alkylphenolic compounds Alkyl-naphthalene compounds Amine compounds	n-tert-Butylmethylamine m-, p-, o-Xylene tert-Butylbenzene Dimethylphenol Alkylphenolic compounds
E		Propane, Propylene, Butane, Kerosene, Gasoline Benzene, Toluene, Ethylbenzene m-, p-, o-Xylene, Cyclohexane Ethylmethylbenzene, Anthracene Trimethylbenzene, 2-Chlorophenol Methylcyclopentane, Phenathrene Methylcyclohexane, Methylphenol Dimethylhexanol, Dimethylheptanol Methyl-naphthalene, 1,2-Butandiol Bis-2-chloroethylether, Dodecanol Trimethylbenzene, Dibutylphthalate Sulfur, Bis(2-ethylhexyl)phthalate Butylbenzylphthalate, Phenol Triethyleneglycol	Dichloromethane 1,2-Dichloroethane Trimethylbenzene Naphthalene

우는 방류수에서만 benzothiazole, alkylalcohol compounds가 검출되었다.

업소 D의 경우 ethylene, propylene 등을 원료로 polypropylene, polyethylene을 중합하는 공정이다. 이 공정에 대해 간단하게 살펴보면 polyethylene은 중합방법에 따라 생성되는 polyethylene의 성상의 차이가 나고, 밀도의 차에 의해 중밀도, 저밀도, 고밀도 polyethylene 등으로 품질이 구별된다. polyethylene 제조시 주로 사용되는 용매로는 cyclohexane, toluene, xylene 등을 이용할수도 있지만, 공업적으로는

C₂~C₁₂의 paraffine이 주로 이용되고 있다. 또한 산소의 존재하에서는 산화되기 쉽기 때문에 산화방지제로 phenol compounds, amine compounds을 소량 첨가하기도 하는데, 분석결과에서는 휘발성유기화합물질로 원폐수에서 3-methyl-1,6-heptadiene이 검출되었으나, 반휘발성 유기화합물질은 원폐수 및 방류수에서 모두 검출되지 않았다.

업소 E의 경우 폐수지 재생처리 공정으로 휘발성유기화합물질은 검출된 물질이 없었으나, 반휘발성 유기화합물질은 원폐수 및 방류수에서 alkylphenol com-

Table 7. Volatile and Semi-Volatile Organic Compounds in the Wastewater of Rubber & Plastics Manufacturing Facilities

Sample	Main Product	Influent	Effluent
A	Tire	2,6-bis(1,1-Dimethylethyl)-4-methyl phenol, Dibutylphthalate 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl ethanone, 1,2-Benzisothiazole	Dichloromethane, 1,2-Benzisothiazole bis(2-Ethylhexyl) phthalate 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl-ethanone Dibutylphthalate
B	Condom, Glove	Carbon disulfide, Chloroform N,N-Diethyl formamide 3,4-Dihydroxy-3,4-dimethyl-hexan-2,5-dione 2-Methyl-N-phenyl-2-propenamide N-Methyl-N-nitroso-ethanamine 2-Thioxo-4-imidazolidinone Amine compounds Thiophene compounds	Chloroform
C	Automobile accessories	Carbon disulfide, Chloroform Alkylalcoholic compounds 2,6-bis(1,1-Dimethylethyl)-4-methyl phenol, Benzothiazole	Alkylalcoholic compounds 2,6-bis(1,1-Dimethylethyl)-4-methyl phenol
D	Polyethylene, Polypropylene	5-Methyl-1H-1,2,4-Triazole-3-carboxaldehyde 3-Methyl-1,6-heptadiene	-
E	Resin	2,6-bis(1,1-Dimethylethyl)-4-methyl phenol, Dibutylphthalate	2,6-bis(1,1-Dimethylethyl)-4-methyl phenol, Dibutylphthalate

pounds과 dibutylphthalates가 검출되었다.

위에서 살펴본 바와 같이 고무·플라스틱제품 제조업의 경우 대부분이 원료를 구입하여 촉매 등을 사용하여 중합반응을 거치는 공정이 대부분이며, 폐수 발생량이나 검출되는 유기오염물질도 매우 적어 다른업종에 비해 크게 문제되지 않는 업종이라 판단된다.

3.2. 업종별 유기오염물질 배출특성

업종별 원폐수의 휘발성 및 반휘발성유기화합물의 피이크패턴을 분석한 결과, 먼저 석유정제업의 경우 휘발성유기화합물질은 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene, alkylbenzene compounds 및 naphthalene 등이 검출되고 휘발성유기화합물은 C₁₅-C₂₅의 포화탄화수소가 일정 간격으로 배출되는 전형적인 유류 패턴을 나타내고 있다. 산업용화학의 경우에도 나프타를 분해하여 고무도 polyethylene, polypropylene 및 polystyrene 등을 만드는 석유화학업종의 경우도 폐수중의 유류성분으로 인하여 석유정제업과 동일한 전형적인 유류패턴을 나타낸다.

그러나, 산업용화학은 생산되는 제품의 종류가 매우 다양하여 이에따라 사용되는 원료·부원료 및 부산물 등이 다양하기 때문에, 폐수의 조성이나 성상도

생산제품에 따라 매우 다양한 양상을 나타내고 있어 산업용화학의 대표적인 봉우리패턴을 얻기가 어렵다. 따라서 산업용화학 폐수의 지문은 업종보다는 업소별로 생산제품을 토대로 작성해 두는 것이 바람직하다고 본다.

한편, 우리나라 조립금속업종에 해당하는 업소의 대부분이 도금이나 인쇄회로기판을 제작하는 업소인데, 이들 업소의 폐수는 주로 도금, 재판, 탈지 및 세척 등의 공정에서 배출되며, 폐수 배출특성은 폐수중에는 유기물 함량이 적어 반휘발성유기화합물의 경우에는 봉우리가 별로 나타나지 않으며 휘발성유기화합물의 경우에도 탈지 및 세척 등의 공정에서 사용되는 dichloromethane, chloroform, trichloroethylene 및 tetrachloroethylene 등 몇몇 유기용제류가 검출되는 정도의 피이크패턴을 보이고 있다. 따라서 이들 조립금속업에 해당하는 업소의 폐수지문은 유기물 뿐만이 아니라 중금속 등 무기물의 종류와 성상도 감안하여 작성되어야 한다고 보며, 아울러 배출원 추적시에도 유기물 뿐만이 아니라 이들 업종 및 업소에서 사용하고 있는 업소 특유의 무기물의 종류와 성상 등도 고려하여 추적하는 것이 훨씬 효과적이라 생각된다.

고무·플라스틱의 경우는 몇몇 업소를 제외하면 우리나라 대부분의 업소가 중·소규모의 업소로서 생산

공정도 주로 원료 및 부원료의 용융 및 성형공정만으로 제품을 생산하는 단순공정으로 이루어져 있기 때문에, 폐수발생량 자체가 없거나 있다 하더라도 소량이며, 또한 제품의 냉각과정에서 사용되는 냉각수도 대부분 재사용되고 있어 폐수가 크게 문제가 되지 않

는 업종인 것으로 판단되었다. 폐수를 배출하고 있는 몇몇 업소의 휘발성 및 반휘발성 유기화합물을 분석한 결과, 휘발성유기화합물로는 carbondisulfide 및 chloroform 등외에 특이한 물질은 없었으며 반휘발성 물질은 phenol compounds과 phthalate compounds

Table 8. Characteristic Trace Organic Pollutant in the Classification by Industries

Industry	Discharged Wastewater	Characteristic Trace Organic Pollutant	
Textile	Clean-up Bleaching Washing Dyeing Coloring	VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon disulfide • Alkyl sulfur compound
		Semi-VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Naphthalene, Anthracene etc PAHs • Phenol compound • Phthalate compound • Trichlorobenzene
Leather Fur	Lime-Leaching Washing Dyeing Coating	VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Methanethiol • Disulfide compound • Benzene compound
		Semi-VOC	<ul style="list-style-type: none"> • High boiling point hydrocarbons • Aliphatic low M. W.*1 acid • Sulfur & Sulfur compound • Benzidine compound
Industrial Chemical	Clean-up Washing	VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon disulfide • Benzaldehyde • Aniline • Thiazol compound
		Semi-VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Benzothiazol compound • Tetrachlorobenzene • Pyridine compound
Fabricated Metals (Coating)	Metal plating Corrosion Coating	VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Amine compound • Cyclohexane • Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, 1,1,1-Trichloroethane
		Semi-VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Phthalate compound • Low M. W. alcohol • Aldehyde compound
Refined Petroleum	Desaltering	VOC	<ul style="list-style-type: none"> • BTEX*² • Styrene • Alkyl benzene compound
		Semi-VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Saturated hydrocarbon • Phenol compound • Naphthalene compound • PAHs*³
Rubber Plastics	Washing Cooling Clean-up	VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon disulfide • Chloroform
		Semi-VOC	<ul style="list-style-type: none"> • Amide compound • Amine compound

VOC: Volatile Organic Compound, Semi-VOC: Semi-Volatile Organic Compound, *¹Molecular Weight *²Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene *³Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

및 amine이나 amide compounds 등이 검출되는 특성을 나타냈다.

섬유 및 가죽 · 모피제품 제조업¹²과 산업용화학, 조립금속, 석유정제 및 고무 · 플라스틱제품 제조업의 원폐수 및 방류수의 분석결과를 토대로 6개 업종의 폐수중 유기오염물질의 배출특성을 살펴보면, 휘발성 유기화합물질로는 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene 및 naphthalene 등이, 반휘발성유기화합물질로는 phenol 및 phthalates가 대부분의 업종에서 배출되고 있는 것으로 나타났고, 이들 6개 업종의 폐수배출공정 및 특성미량유기오염물질을 요약해보면 Table 8과 같다.

4. 결 론

산업용화학, 조립금속, 고무 · 플라스틱 및 석유정제 등 4개 업종 30개 업소를 선정하여 폐수중의 미량유기오염물질의 배출특성을 파악하였다. 산업용화학의 경우에는 생산되는 제품의 종류가 매우 다양하고 폐수의 조성이나 성상도 생산제품에 따라 달라지기 때문에 원폐수의 피이크패턴 또한 매우 다양한 양상을 나타내고 있어 산업용화학의 대표적인 피이크패턴을 얻기가 어렵기 때문에 폐수의 지분은 생산 제품별로 작성하는 것이 바람직하다.

조립금속은 폐수중의 유기물 함량이 적어 이에 따라 반휘발성유기화합물질의 경우에는 피이크가 별로 나타나지 않으며, 휘발성유기화합물질의 경우에도 탈지 및 세척과정에서 사용되는 몇몇 유기용제류가 검출되는 정도의 봉우리패턴을 보이고 있어 유기물과 함께 무기물의 배출패턴도 고려하는 것이 좋겠다.

석유정제업의 경우에는 포화탄화수소가 일정 간격으로 배출되는 전형적인 유류패턴을 나타내기 때문에

쉽게 판별이 가능하다. 고무 · 플라스틱의 경우는 주로 원료 및 부원료의 용융 및 성형과정 만으로 제품을 생산하기 때문에 폐수의 발생량 자체가 없거나 제품의 냉각과정에서 사용되는 냉각수 또한 대부분 재사용되고 있어, 폐수가 크게 문제가 되지 않는 업종인 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. Chemical Abstract, 1994.
2. W. Sun and G. F. Payre, *Biotech. & Bioeng.*, **51**(1), 79-86(1996).
3. S. Wada, H. Lchikawa and K. Tatsumi, *Biotech. & Bioeng.*, **42**(7), 854-858(1993).
4. S. Wada, H. Lchikawa and K. Tatsumi, *Biotech. & Bioeng.*, **45**(4), 304-309(1995).
5. K. W. Wang, B. C. Baltzis and G. A. Lewandowski, *Biotech & Bioeng.*, **51**(1), 87-94(1996).
6. 휘발성유기물질 분석법, 국립환경연구원(1994).
7. K. Kadokami 외, "Simultaneous Determination of 266 Chemicals in Water at ppt Level by GC-Ion Trap MS, Analytical Sciences", Vol II, Japan, 1995.
8. Water Quality Standards Criteria Summaries: A Compilation of State Federal Criteria, U.S. EPA/539.93, Washington D. C., USA, 1988.
9. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water, U.S. EPA/600/4-88/039, Washington D. C., USA, 1991.
10. Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water, Supplement I, U.S. EPA/600/4-90/020, Washington D. C., USA, 1990.
11. NPDP Operational Policies Manual, U.S. EPA/208/B-92/001, Washington D. C., USA, 1992.
12. 정영희, 김삼권, 강인구 외, 미량유기오염물질 배출원 추적기법 개발에 관한연구(I), 국립환경연구원, 1995.
13. "'95 공장폐수의 발생과 처리", 환경부, 1995.