

화학적 폐수처리 중 GC/MS에 의한 페놀생성 규명에 관한 연구

박 선 구* · 고 오 석 · 신 대 윤
*국립환경연구원 수질연구부 · 조선대학교 환경공학과
(1999년 6월 3일 접수)

A Study on the Identification of Phenol Production by GC/MS under Chemical Treatment of Industrial Wastewater

Sun-Ku Park*, Oh-Suk Ko, and Dae-Yewn Shin

*Water Quality Research Department National Institute of Environmental Research 613-2
Bulkwang-dong, Eunpyung-gu, Seoul 122-040, Korea
Department of Environmental Engineering Chosun University
(Manuscript received 3 June, 1999)

Twenty organic chemical substances(Table 2) were isolated from untreated wastewater, as well as treated wastewater, collected at 76 companys of 9 industry group located in the basin of Youngsan River. Those organic compounds were analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS) and confirmed through comparison with each standard reagents. Phenol, which was not detected in the raw wastewater, was identified in the effluent of treatment facility, indicating that phenol is generated from isopropylbenzene of plant wastewater.

Key words : wastewater, GC/MS, phenol

1. 서 론

중래에는 유해화학물질로 인한 환경오염의 심각성이 크게 대두되지 않아 이에 대한 조사·연구가 미흡하였으나 오늘날 공업화학산업의 발달에 따른 유해성 유기화학물질 사용량이 계속 증가하고 있고, 이들 유해화학물질의 양이 많은 적은 자연환경에 대한 심각한 오염과 인체에 위해성을 지니고 있음이 밝혀짐에 따라 큰 관심의 대상이 되고 있다.

최근에는 새로운 유해화학물질의 등장으로 인간이나 자연환경에 대한 위해성이 날로 증가됨에 따라 환경선진국에서는 이들 유해화학물질에 대한 관리를 강화시켜 나가고 있는 추세이나 국내의 경우 유해화학물질의 규제항목이 제한되어 있을 뿐만 아니라 정확한 분석과 해석으로 종합적인 관리추진이 미진하며 이들 유해화학물질로 인한 위해를 사전에 예방하려는 연구가 미약한 실정이다.¹⁾

중래에는 산업폐수 중의 유해성 유기화학물질에 대한 처리는 주로 화학적인 방법에 의해 이루어졌으나 처리후 2차적인 수질오염물질 발생 등의 문제점이 야기되어 근래에는 미생물에 의한 생물학적인 처리가 큰 관심의 대상이 되고 있다. 그 예로서 폐수중에 유해물질인 2,3,6-Trichlorophenylacetic acid은 화학적처리보다는 미생물에 의한 생물학적인 방법에 의해 주로 처리하고 있으며, 분해율의 정도에 따라 그 처리시설을 개선하고 보완하고

있다.²⁾

국내의 산업체 중 비교적 규모가 큰 업체들을 제외하면 열악한 대부분의 업체들은 산업폐수를 화학적인 처리방법에만 의존하여 방류수 수질기준에만 적합하도록 처리하고 있는 실정이며, 또한 폐수처리시 유해화학물질 자체에 대한 총 분해효율 정도에만 큰 관심의 대상이었지 처리과정 중에 또 다른 2차적인 유해성 수질오염물질 생성에 대한 화학적변이 메카니즘 규명의 연구가 미진하여 이에 대한 연구가 시급히 요구되고 있다.

본 연구에서는 영산강 수계 유역내에 분포된 다양한 업종 중 화학제조 업종 8개 배출원의 원폐수 및 방류수에 대한 유해성 유기화학물질의 화학적 성분에 대한 조사·분석을 하여 수질오염 돌발사고 발생시 원인 물질과 배출원을 신속히 추적하기 위한 자료를 제시하고, 특히 화학업종의 원폐수를 화학적 처리할 경우 생성되는 페놀화합물의 화학적 변이 메카니즘 규명에 대한 연구를 수행하게 되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석기와 시약

Gas Chromatography(GC)는 베리안社의 STAR 3400 CX를 사용했으며, Mass Spectrometer(MS)는 베리안社의 SATURN 3를 사용했다.

시료분석을 위한 GC/MS 조건 : 컬럼은 DB 5 MS로서 30 × 0.25mm × 0.25μm의 규격을 사용하였고, split ratio는 20/1이며 운반가스로서 헬륨가스는 1ml/min의 유속으로 사용하였다. 시료주입 온도는 230℃였고 transfer line의 온도는 230℃이며 초기의 칼럼온도는 40℃로 시작하였고 5분 동안 유지하였으며, 4℃/min씩 20분 동안 승온하여 120℃에서 3분 동안 유지한 후, 13분 동안 3℃/min씩 승온시켜 160℃에서 3분 동안 머물고 다시 10분 동안 4℃씩 온도를 올려 200℃까지 조작한다. MS의 이온화 방식으로서 전자 이온화법(EI mode)이 사용되었고 전자에너지는 70ev이었다.

유기용매와 모든 초차 및 기구는 증류·건조하여 사용했으며, 검출된 화합물을 확인하기 위한 표준품은 SUPELCO 社의 VOCmix 1과 2, 시약은 특급을 사용했다.

2.2. 실험방법

문헌 및 자료조사를 통하여 업종별 배출원에 대한 주 생산제품, 사용되는 주생산원료, 생산공정도, 폐수처리공정도의 조사·분석으로부터 8개 조사대상 배출원을 선정하였다.

업종별 배출원의 원폐수 및 방류수 시료채취는 현장 조사를 통하여 휘발성 미량 유기물질 검출용 바이얼 병(100ml)에 기포가 없도록 압축도구를 사용하여 표준 알루미늄 뚜껑(20mm)과 테프론 마개(19mm)와 함께 조심히 밀봉하였으며, 부가적으로 폐수 채취용 2ℓ 병에 채취한 후, 얼음상자에 보관하여 지체하지 않고 즉시 실험실로 운반한다. 각각의 시료 40ml를 분액 깔대기에 넣고, 여기에 잔류농약용 n-헥산:디클로로메탄(10:1) 10ml를 첨가하여 수침회 반복해서 진탕한 후, 잠시 방치하면 유기용매층과 물층이 형성되며 이중 유기용매층을 취한다. 부가적으로 2회 더 반복 추출한 추출액을 원래의 추출액에 합하여 분석용 바이얼 병에 보관한다. 이들 시료(원폐수, 방류수)를 잔류농약용 n-헥산 : 디클로로메탄(10:1) 10ml로 추출한 다음 1.0μl를 마이크로 실린저로 취하여 GC/MS로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 업종별 배출원 조사 및 선정

문헌 및 자료조사를 통하여 영산강 수계 유역에 분포

된 화학제조 업종의 8개 배출원은 폐수배출량이 많고, 주 생산품 제조시 유해성 유기화학물질을 원료로 사용하며, 생산공정과정 중에 발생하는 폐수속에 유해성 유기물질이 포함될 가능성 등을 고려하여 선정하였다(Table 1).

선정된 8개 배출원에 대한 유해성 유기화학물질을 조사하였으며,³⁾ 특히 유성도료를 주로 생산하는 화학제품 제조업종의 경우 배출가능 예상물질이 톨루엔, 크실렌, 신나, MEK, CN, Cr, Zn, Cu, Cd, Hg, Pb, PCB; 수성페인트, 아크릴산계, 스티렌-부타디엔계, 비닐모노머, 알키드계, 에폭시수지, 에스테르, 폴리에틸렌옥사이드, 메틸에테르 등으로 파악되어 다른 업종들보다는 많은 연구의 대상이 되었다.

3.2. 화학업종의 생산공정도 및 폐수처리공정도

화학업종 배출원의 주생산제품은 산업체뿐만 아니라 건물 등의 부식을 방지하기 위해 사용되는 페인트로서 도료의 원료에 유기용제인 톨루엔, 신나 등을 사용하여 희석한 다음 제품의 품질검사를 거쳐 최종적으로 포장하게 된다. 또 다른 제품으로는 욕조(UBR)를 생산하는데, 이는 PVC 수지, 폴리에스터 등의 원료를 사용하여 계량하고 혼합한 다음 합침을 거쳐 재단한 후, 프레스를 가하여 성형제작으로 제품을 완성한다.

폐수는 원료에 유기용제를 혼합하고 남은 잔류의 폐유기용제, 용기들의 세척과 작업을 마친 다음 샤워후에 발생하는 세척폐수, 그리고 욕조제조시 발생하는 폐수를 합하여 폐수처리장에서 처리하게 된다.

이 화학업종의 생산품 제조시 발생하는 폐수는 집수조를 거쳐 공기 폭기와 함께 pH 3이하에서 1차 산화를 시킨 다음, 황산철과 과산화수소에서 다시 2차 산화처리를 한 후, 고분자 응집제로 여러 유기물을 응집시키고 침전조와 중화조를 거쳐 다음, 다시 응집조와 침전조를 경유하여 마지막 단계로 중계조를 통과하여 최종 방류하게 되는 처리공정에 따라 처리하게 된다.

3.3. GC/MS에 의한 유해화학물질 검출

영산강 수계 유역에 분포된 화학업종 8개 배출원의 원폐수 및 방류수 시료로부터 잔류농약 분석용 n-헥산:디클로로메탄(10:1)층 1.0μl를 마이크로 실린저로 취하여 GC/MS로 조사한 결과 20개의 유기화학물질이 검출되었으며(Table 2), total ion chromatogram에서 각 유기

Table 1. Inspection Discharging Unit and Distribution of Chemical Industry in the Youngsan River Basin

Area Industry	KwangJu Stream				Hwang Ryoung River			Zisuck Stream			Upper stream	Total
	Tong Gu	So Gu	Puk Gu	Kwangsan Gu ¹	Kwangsan Gu ²	Changsong Gun	So Gu ³	Naju city ⁴	Hwansyun Gun	Tamyang Kun		
Chemical	0/0	0/0	1/1	1/44	0/0	0/2	2/2	3/3	1/1	0/2	8/55	

Number of Sampling / Number of Discharging Unit

- 1. Hanam Industrial Complex
- 2. Sochon Industrial Complex
- 3. Sogaam Industrial Complex
- 4. Naju Industrial Complex

화학물질의 머무름 시간(retention time, R_t , 단위:min)은 tetrachloroethylene 5.44, toluene, 7.20, ethylbenzene, 7.60, p-xylene 8.01, m-xylene 8.29, isopropyl benzene 10.58, styrene 10.65, bromobenzene 11.77, 1,3,5-trimethylbenzene 11.96, 1,2,4-trimethylbenzene 12.14, 2-chloro-toluene 12.66, p-isopropyltoluene 13.68, 4-chlorotoluene 13.77, n-butylbenzene 14.24, 1,2,4-trichlorobenzene 14.47, naphthalene 14.66, tert-butylbenzene 15.10, sec-butylbenzene 16.44, phenol 17.90, isopropyl benzene hydroperoxide 23.99으로 나타났으며 이들을 표준품으로 비교 확인하였다. 이들 각 유기화학물질중 화학업종의 원폐수에서는 검출되지 않았으나 방류수에서 검출된 폐놀과 이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드 화합물은 작용기가 각각 알코올(R-OH)과 카르복실기(R-COOH)를 갖고 있어 머무름 시간이 17.90과 23.99분으로서 다른 화합물보다 늦게 나타났다.

3.4. GC/MS에 의한 질량스펙트라 해석 및 규명

영산강 수계 화학제조업종 8개 배출원의 원폐수 및 방류수로부터 20개 유기화학물질이 검출되었으며, 이들 각각을 표준품 시약 VOC_{mix1}, VOC_{mix2}으로 비교·확인한 다음 질량스펙트럼으로 분석하고 규명하였다.

테트라클로로에틸렌은 드라이클리닝, 용매, 금속의 그리스제거 등 다양한 산업적인 용도로 사용되며, 마취성과 피부염을 유발시키는 독성을 가지고 있음이 알려졌다.⁴⁾

질량스펙트럼으로부터 분자이온 m/z 164/166/168(3:4:2) 피이크에 의한 동위원소 존재비(Isotopic Abundance)가 M+2형인 염소 원소의 존재와 Cl 원소가 분절된 이온 m/z 129/131/133(4:4:1), m/z 94/96/98(10:6:1)에 의해 테트라클로로에틸렌임을 확인할 수 있었다.^{5,6)}

나프탈렌은 질량스펙트럼으로부터 분자이온 m/z 128이 base peak를 나타냄으로서 방향족성(aromaticity)을 갖는 안정화된 고리구조임을 확인할 수 있었다.⁷⁾ 특히 원폐수에서는 검출되지 않았으나 방류수에서 검출된 폐놀과 이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드의 질량스펙트럼을 살펴보면 분자이온은 볼 수 없었으나, 물분자가 떨어져 나간 m/z 134와 McLafferty Rearrangement에 의해 산소분자가 떨어져 나간 피이크 m/z 120, 그리고 m/z

120 이온으로부터 메틸 작용기가 떨어져 나간 m/z 105 피이크가 특징적으로 나타났다.

n-프로필벤젠과 sec-부틸벤젠 등 치환된 알킬기가 프로필이거나 이보다 큰 알킬벤젠류는 직물염료, 인쇄, 그리고 유기합성 용매의 용도로 사용되며, 이들의 질량스펙트럼에서는 m/z 91, 105의 base peak가 특징적으로 나타났다.^{6,7)}

폴리에스터 섬유, 염료 제조시 그리고 용매용도로 사용되는 m-,p-크실렌의 질량스펙트럼을 살펴보면 base peak로서 m/z 91가 특징적으로 나타났다.⁷⁾

이소프로필 벤젠은 마취성이 있으며, 이것의 질량스펙트럼을 살펴보면 m/z 91이 base peak로 나타난 n-프로필벤젠과 sec-부틸벤젠과는 다른 메카니즘인 벤질릭(benzylic) 결합의 분열에 의해 벤질기에 가지달린 사슬이 치환된 이온이 직선사슬보다 안정성이 더 큰 벤질이온 m/z 91로 생성되는 것을 알 수 있었다.

3.5. 폐수처리시 폐놀생성 메카니즘 규명

폐놀류 화합물은 목재저장, 펄프와 종이 제조, 금속주물, 석유정련, 수지, 플라스틱, 철과 강철, 직물과 유기화학물질 제조와 같은 다양한 업종의 방류수에서 발생하는 주 오염물질로 알려져 있다.⁸⁾

대부분의 폐놀류 화합물은 독성을 가지고 있어⁹⁾ 유해화학물질로 분류되어져 왔으며, 이들 중 일부는 발암물질로 알려져 있으나 발암물질로 확실하지 않은 의심스러운 화합물도 있다.¹⁰⁾

일부 알려진 생물학적, 화학적 또는 물리적 처리과정은 폐수처리시 폐놀을 제거하는 데 사용되어져 왔으며,¹¹⁾ 그 중에서 미생물에 의한 생물학적인 처리방법이 가장 효율적이지만 저농도의 특이한 화학물질은 제거하지 못하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 산업폐수 중의 많은 유해화학물질들은 생물학적인 배양 혼합과정을 방해하는데 그 중에서 특히 폐놀은 잘 알려진 예이다.¹³⁾

화학업종의 원폐수에 대한 기체 크로마토그램은 Fig. 1에 나타내었으며, 이 스펙트럼으로부터 17개의 화합물 외에 이소프로필벤젠(200ppb)이 검출되었다. 방류수에 대한 기체 크로마토그램은 Fig. 2에 나타내었으며 특히, 폐

Table 2. Detected Organic Compounds for Chemical Industry in the Youngsan River Basin

substance	Tetrachloroethylene	Ethyl Benzene	Toluene	p-Xylene	m-Xylen	Styrene	Isopropyl Benzene	p-Isopropyl Toluene
industry	⊙	⊙,◇	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙,◇	⊙
chemical	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
substance	n-Butyl Benzene	1,3,5-Trimethyl Benzene	1,2,4-Trimethyl Benzene	tert-butyl benzene	2-Chloro-toluene	4-Chlorotoluene	1,2,4-Trichlorobenzene	Bromobenzene
industry	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
chemical	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
substance	Naphtalene	sec-Butyl Benzene			Phenol		Isopropyl benzene hydroperoxide	
industry	⊙	⊙			◇		◇	
chemical	⊙	⊙			◇		◇	

⊙ : Detected in the wastewater before Treatment

◇ : Detected in the Treated Wastewater

Chromatogram Plot C : \SATURN\DATA \DAIHANPA Date : 12/04/95 13 : 05 : 23
 Comment : POLUTION RIVER REPORT
 Scan : 300 Seg : 1 Group : 0 Retention : 4.99 RIC : 136 Masses : 50-112
 Plotted : 300 to 1650 Range : 1 to 6180 100% = 13806759

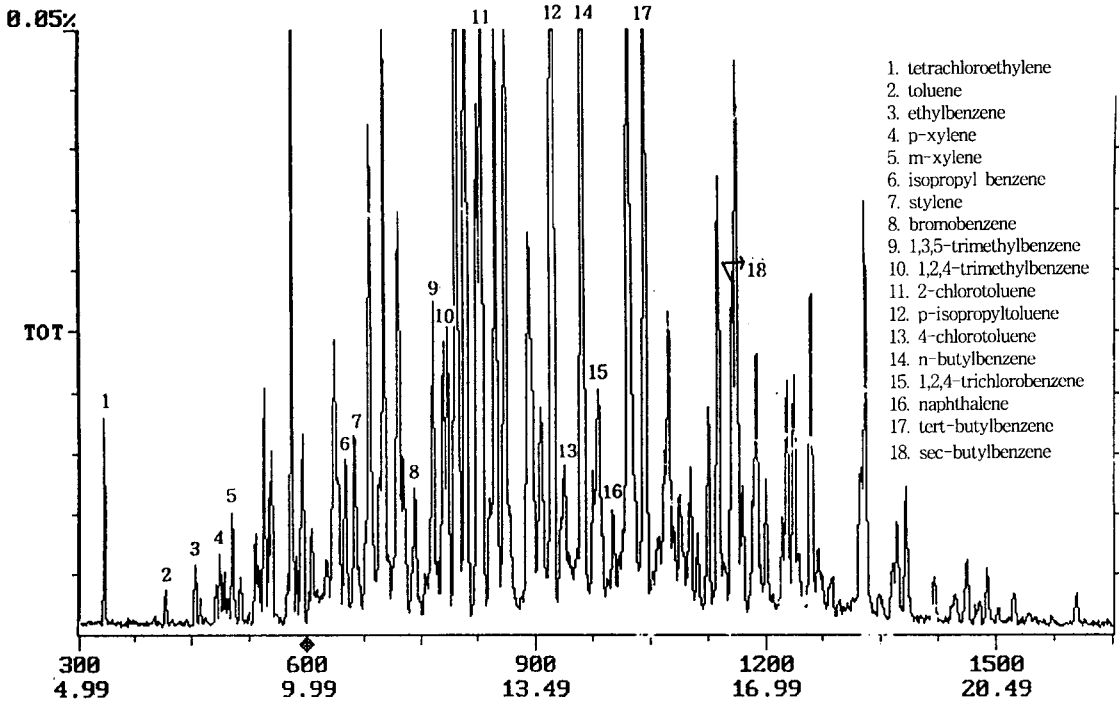


Fig. 1. Gas Spectrum of the untreated Wastewater(Chemistry).

Chromatogram Plot C : \SATURN\DATA \DAIHANPA Date : 12/04/95 13 : 05 : 23
 Comment : POLUTION RIVER REPORT
 Scan : 300 Seg : 1 Group : 0 Retention : 4.99 RIC : 136 Masses : 50-112
 Plotted : 300 to 1650 Range : 1 to 2903 100% = 144071182

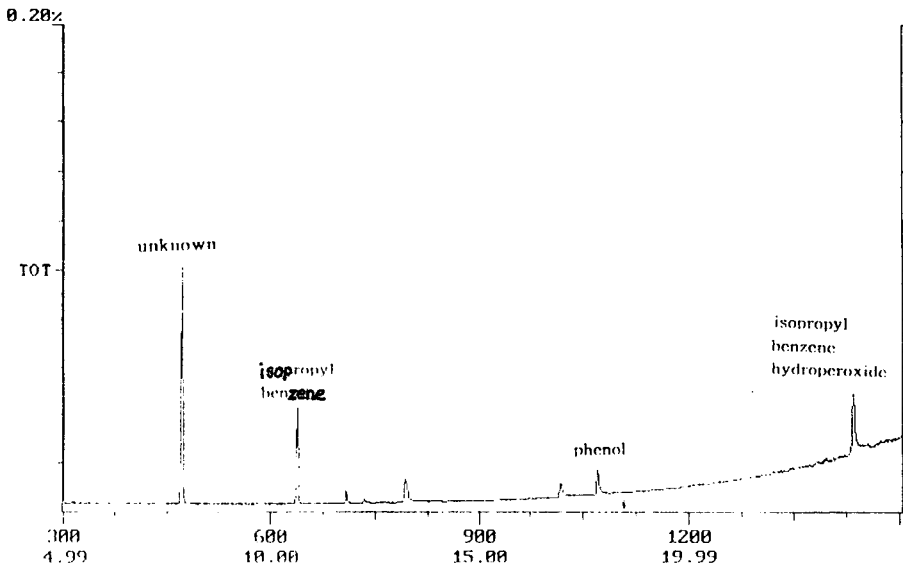


Fig. 2. Gas Spectrum of the Effluent Wastewater(Chemistry).

놀(32ppb)과 이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드(98ppb)가 특징적으로 검출되었다. 이상의 화학업종의 원폐수에는 검출되지 않았으나 폐수 처리과정을 거친 후 방류수에는 검출된 폐놀의 화학적인 변이 생성 메카니즘을 살펴보면 다음과 같다. 원폐수에서 검출된 이소프로필벤젠이 라디칼을 형성한 다음 폐수처리공정중의 공기폭기하에서 산소분자(O₂)와 반응하여 tertiary isopropyl benzyl 중간체를 생성하고, 이것은 다시 이소프로필벤젠과 반응하여 이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드를 생성하는 라디칼 연쇄사슬반응(free radical chain reaction)¹⁴⁾ 메카니즘 과정을 거친다. 이 화합물은 폐수처리공정중의 화학적처리 시 황산 pH<3이하의 조건으로부터 intra molecular 반응과정을 거쳐 최종적으로 폐놀과 아세톤을 생성하는 것으로 유추하였다. 그러나 방류수에서는 아세톤이 검출되지 않았는데 이것은 휘발성이 커 채취 및 전처리 과정 등에서 휘발된 것으로 사료되었다. 이들을 GC/MS에 의해 규명하였으며 그 메카니즘은 Fig. 3에 나타내었다.

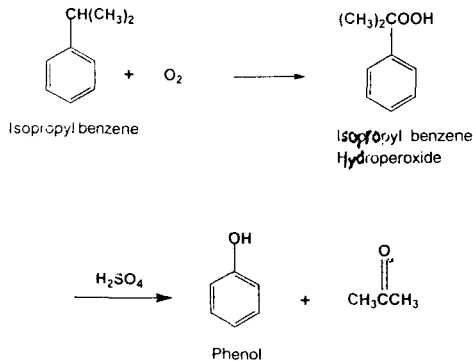


Fig. 3. The chemical Transform Mechanism for the Producing Process of Phenol Compound During Plant Wastewater Treatment of Industrial Chemistry.

이상 본 연구의 업종별 유해성 유기화학물질의 GC/MS에 의한 조사 및 분석은 수질오염 돌발사고 발생시 그 원인물질과 배출원을 신속히 추적하는데 활용할 수 있다. 또한 원폐수에는 함유되어 있지 않으나 화학적 처리과정을 거쳐 방류수에서 검출된 새로운 2차적인 수질오염물질 생성 메카니즘 규명에 관한 연구는 그 수계 유역에 폐놀을 사용하는 배출원은 없으나 호소, 하천에 폐놀이 검출되었을 때 그 원인을 분석하고 규명할 뿐만 아니라 새로운 극미량의 수질오염 유발물질을 사전에 예방하여 수질오염 등 생태계 파괴를 미연에 방지할 수 있다. 그리고 폐수처리시설에 대한 새로운 기술개발에 커다란 기여를 할 것으로 기대된다.

4. 결 론

1) 영산강 수계 유역의 화학제조업종 8개 배출원의 원

폐수 및 방류수를 GC/MS로 조사한 결과 tetrachloroethylene 등 20개 유기화학물질이 미량으로 검출되었다.

2) 화학업종의 원폐수에는 검출되지 않았으나 화학적 처리과정을 거친 방류수에는 검출된 폐놀의 화학적 변이 생성 메카니즘은 이소프로필벤젠이 이소프로필벤젠 하이드로퍼옥사이드의 중간물질을 거쳐 최종적으로 폐놀이 생성되는 과정을 GC/MS에 의해 규명하였다.

3) 2차적으로 발생 가능한 수질오염물질의 사전 방지, 수질오염의 효율적인 관리, 그리고 폐수처리시설에 대한 새로운 기술개발에 커다란 기여를 할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) Sun Ku, Park, 1996, Analytical Science & Technology, 9, 392~398.
- 2) State Univ. of New York, 1984, Bulletin of Environment Contamination and Toxicology, 32, 383~390.
- 3) 박선구 등의 9명, 1995, 영산강 수계내 수질오염물질 배출원 및 유출특성에 관한 연구(I), 국립환경연구원, 26~28pp.
- 4) Budavari, S., M. J. O. Neil, A. Smith, and P. E. Heckelman, 1989, The Merck Index, Eleventh Edition, Merck & CO. Inc., New Jersey, U.S.A., 1449pp.
- 5) Lambert, J. B., H. F. Shurvell, D. A. Lightner, and R. G. Cooks, 1987, Introduction to Organic Spectroscopy, Macmillan Publishing Company, New York, 349~353pp.
- 6) McLafferty, F. W. and D. B. Stauffer, 1988, The Wiley-NBS Registry of Mass Spectral Data, Wiley-Interscience, New York, 121, 200, 506pp
- 7) McLafferty, F. W., 1973, Interpretation of Mass Spectra, second edition, W.A. Benjamin Inc., 24pp.
- 8) Klibanov, A. M., B. N. Alberti, E. D. Morris, and L. M. Fleskin, 1980, J. Appl. Biochem., 2, 414~421.
- 9) Klibanov, A. M., 1982, Enzyme Eng., 6, 319~323.
- 10) Verschueren, K., 1977, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 57pp.
- 11) Patterson, J. W., 1985, Industrial Wastewater Treatment Technology, 2nd edition, Butterworths, Boston, mas, 14pp.
- 12) Grady, C. P. L., 1990, J. Envir. Engrg., 116, 805~828.
- 13) Allsop, P. J., M. Moo-Young, and G. R. Sullivan, Crit, 1990, Rev. Envir. Control, 20, 115~167.
- 14) Carey, F. A. and R. J. Sundberg, 1990, Advanced Organic Chemistry, Third edition, Plenum Press, New York, US, 651~668pp.