

## 영산강유역 생활하수처리장 방류수에서의 유기오염물질 분포특성에 관한 연구

이문희 · 이종삼 · 한상국<sup>†</sup>

목포해양대학교 해양시스템공학부 해양환경공학전공

(2005년 8월 12일 접수, 2005년 12월 27일 채택)

### A Study on the Distribution Property of Organic Pollutants in Effluents from Domestic Sewage Treatment Plants Throughout Youngsan River

Moon-Hee Lee · Jong-Sam Lee · Sang-Kuk Han<sup>†</sup>

Department of Marine Environmental Engineering, Mokpo National Maritime University

**ABSTRACT :** The purpose of this study is to the distributive property of organic pollutants in effluents of domestic sewage treatment plants around Youngsan River using simultaneous analysis method of 310 chemicals. The numerous organic pollutants were detected in five sampling sites, and the major chemicals were pesticides, CH type chemicals such as benzenes and polycyclic compounds, and CHO type chemicals such as phenols and phthalates. About 14 pesticides were detected in the effluent and most of them were found in summer. 1-Chlorobenzen and p-octylphenol were frequently detected in the concentration range of 0.52~0.61 µg/L and 0.04~0.89 µg/L, respectively. Moreover, 18 kinds of endocrine disrupters include diethylphthalate were detected in effluents. From the results of this study, therefore, we confirmed that the pesticides, CH and CHO type chemicals in domestic effluents throughout Youngsan River are required specific regulation.

**Key Words :** Youngsan River, Domestic Sewage Treatment Plant, Effluents, Organic Pollutants, Polycyclic Compounds, Phenols, Phthalates, Pesticides

**요약 :** 본 연구의 목적은 310종 다성분 동시분석법을 이용하여 영산강유역 생활하수처리장 방류수에서 유기오염물질의 분포특성을 연구하는 것이다. 그 결과, 5개 시료채취지점에서 많은 유기오염물질이 검출되었고 그 중 농약류, CH구조의 벤젠류와 다환방향족화합물 그리고 CHO구조의 페놀류와 프탈레이트류 화합물이 주요오염물질로서 검출되었다. 특히, 14종의 농약류가 주로 여름철에 방류수에서 검출되었다. 1-Chlorobenzen과 p-octylphenol은 각각 0.52~0.61 µg/L과 0.04~0.89 µg/L농도범위를 가지고 빈번히 검출되는 오염물질이다. 또한, 5개 시료채취지점에서 diethylphthalate를 포함한 18종의 내분비계교란물질이 관찰되었다. 따라서 이러한 연구결과로부터 우리는 영산강유역 생활하수처리장 방류수에서 농약류와 CH, CHO구조를 가진 화학물질들에 대해 특별 관리가 이루어져야 한다고 생각한다.

**주제어 :** 영산강, 생활하수처리장, 방류수, 유기오염물질, 방향족, 페놀류, 프탈산류, 농약류

## 1. 서론

한반도의 서남단에 위치하고 있는 영산강은 섬진강과 분수령을 이루는 노령산맥의 용추봉에서 발원하여 대지류인 황룡강 및 지석천과 합류하면서 무안반도와 영암반도를 가로질러 서해로 유입하는 곡류하천으로, 약 3,371 km<sup>2</sup>의 유역면적으로부터 연평균 2,588×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>의 물을 배수하는 호남 유일의 젓줄이다. 그러나 영산강은 지난 수십년간 유역의 인구 급증과 급속한 산업화로 인해 배출되는 공장폐수, 가정하수, 합성세제, 유기용제 그리고 영산강 유역 연안에 발달된 넓은 나주평야에서 배출되는 농약류 등이 엄청나게 증가하여 결국 우리나라 5대 하천 가운데 본류의 수질오염이 가장

심각한 하천이 되었다.<sup>1,2)</sup> 특히 각종 산업용수로 사용되어지고 있는 영산강의 수자원 보호를 위해 양적 질적 관리규제를 엄격히 시행해야 하지만 하천으로 유입되는 각종 난분해성 유기오염물질로 인해 수질 관리의 어려움이 따르고 있다.<sup>3)</sup> 한편, 영산강 수질관리를 위해 광주·전남권에서 유입되는 생활하수 및 농공폐수들은 하천유역에 설치되어 있는 27개의 하·폐수중말처리장에서 처리되어 방류되어진다. 이들 처리장의 처리시스템은 대부분 표준활성오니법, 회전원판접촉법 등으로 되어 있어 BOD, COD 등의 하·폐수 일반규제항목 값을 떨어뜨리는데 그 목적이 있다.<sup>4)</sup> 그러나, 하·폐수 처리방류수에서 발암성 및 돌연변이원성이 양의 값을 가지고 있다는 보고도 있다.<sup>5-7)</sup> 이러한 연구결과들은 하·폐수 처리방류수에 난분해성물질을 포함한 많은 유해물질들이 표준활성오니법으로 제거되지 않을 가능성이 높다는 것을 지적한다. 아직까지 하천으로 유입되고 있는 처리방류수 중의 유기화

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: skhan@mmu.ac.kr  
Tel: 061-240-7236

Fax: 061-240-7284

학물질에 대한 분포특성을 정밀하게 분석한 연구결과는 그리 많지 않아 하천의 효율적 관리 및 하·폐수처리장의 처리효율 향상을 위해서 현 하·폐수처리수의 화학적 분포특성을 장기간 조사하여 database화 할 필요성이 있다.

세계보건기구의 보고에 의하면 수중에는 약 2,000여종 이상의 화학물질이 존재하며 그중 유기화학물질은 수 백~수 천 종에 이른다고 한다.<sup>8)</sup> 이 중에는 수중에서 매우 안정하며 광화학적, 생물학적 및 화학적 분해가 되지 않는 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants: POPs), 내분비계 장애물질, 발암성 물질 등이 포함되어 있으며 이들은 수중에서 미량으로 존재하면서 먹이사슬을 통한 생물농축으로 생태계와 인간 건강에 심각한 위협을 초래하고 있다. 한편, 하천을 관리하기 위한 국내의 수질 기준 항목에는 수십 종의

화학물질이 관리 대상 물질로 포함되어 있다. 또한, 수중의 화학물질 분포특성을 파악하기 위한 연구들은 대부분 단일 물질 또는 동일 화학적 특성을 가진 십 수종만이 분석대상이 되어<sup>9)</sup> 수질의 보다 정확한 해석을 위해서는 현 분석기법 보다는 진보된 분석방법에 의한 수중 유기화학물질의 분포특성을 해석할 필요가 있다.

따라서, 본 연구는 영산강 유역의 여러 지류로 유입되고 있는 생활하수처리장 방류수 중에 존재하는 유기오염물질의 특성을 시간 및 경비를 최소화하면서 다량의 정보를 얻고자 본 연구실에서 확립한 다성분 일제분석법을 이용하여 계절별, 지점별 분포특성을 파악하였다. 또한, 지속적인 모니터링을 통한 결과들을 database하여 영산강의 안전성 확보에 기여하고자 한다.

Table 1. Summary of target chemicals

Code 1	Compound	Number	Code 2	Compound	Number	Code 3	Halogenated	Number
A	Compounds consisting of CH	90	1	Aliphatic compounds	25	0	No	21
						1	Yes	4
			2	Benzenes	16	0	No	3
						1	Yes	13
			3	Polycyclic compounds	43	0	No	41
						1	Yes	2
			4	Others	4	0	No	
						1	Yes	
B	Compounds consisting of CHO	52	1	Ethers	8	0	No	3
						1	Yes	5
			2	Ketones	5	0	No	5
						0	No	12
			3	Phenols	22	1	Yes	10
						0	No	9
			4	Phthalates	9	0	No	9
						0	No	5
			5	Others	8	1	Yes	3
						0	No	5
C	Compounds consisting of CHN(O)	63	1	Aromatic amines	38	0	No	23
						1	Yes	15
			2	Quinoline	1	0	No	1
						0	No	15
			3	Nitro compounds	20	1	Yes	5
						0	No	3
			4	Nitrosamines	3	0	No	3
0	No	1						
5	Others	1	0	No	1			
			0	No	1			
D	Compounds consisting of CHS(NO)	6				0	No	6
E	Compounds consisting of CHP(NOS)	6	1	Phosphoric esters	6	0	No	4
						1	Yes	2
F	Pesticides	73	F	Fungicides	16			
			H	Herbicides	20			
			I	Insecticides	37			
Surrogate	Surrogate compounds	15						
IS	Insertal standard	5						
	Total	310						

## 2. 실험 방법

### 2.1. 다성분 동시분석법

생활하수, 농공폐수, 공업폐수 등의 유입으로 인해 하천 수 중에는 다종의 유기오염물질들이 존재하고 있다. 이러한 다양한 유기오염물질을 동시에 분석할 수 있는 screening tool 개발이 필요하여 일본의 Kadokami 등은 수체에서 일반적으로 검출되어지는 420여종의 화학물질 중 사용량, 검출빈도, 그리고 그들의 독성도 등을 고려한 310종을 선택하여 GC-Ion trap MS로 동시분석 가능한 분석법을 개발·확립하였다.<sup>10~12)</sup> 이 기법은 시료 1회 주입만으로 310종의 화학물질을 스크리닝 할 수 있는 본 실험법을 통하여 동시분석이 가능한 물질들은, aliphatic compounds를 포함한 CH 구조 혼합물 90종, phenols를 포함한 CHO compounds 52종, aromatic amines를 포함한 CHN(O)구조 compounds 63종, pesticides 73종 등, 총 310종의 화합물들이며 편의상 조성원소 등으로 분류하여 Table 1에 나타내었다. 이러한 화학물질들은 한국, 일본, 미국의 환경관련법령으로 규제되어있는 물질을 우선으로 포함하였으며, 내분비계교란물질로 추정되는 물질 중 28종이 조사물질에 포함되어있다. 또한, 본 연구의 정확도와 정밀도를 측정하기 위해서 5번의 회수를 평가를 수행하였다. 경제증류수 1 L에 대상물질과 surrogate 물질 0.1 µg을 주입한 후에 액액추출농축 후 GC-Ion trap MS로 분석을 수행하였다. 대부분 물질들의 회수율은 80~120% 범위로 나타났으며, 평균 회수율은 92.1%였다. 전체 물질에 대한 평균 상대 표준편차(RSD, Relative Standard Deviation)는 10.8%로 나타났으며, 전체물질의 81%가 RSD 10% 이내로 측정되었다. 그리고 검출한계(MLD, Method Detection Limit)는 평균 0.036 µg/L, 기기분석한계(IDL, Instrumental Detection Limit)는 평균 0.008 µg/L로 나타났다. 이러한 결과로부터 본 실험에 활용될 다성분 동시분석법은 신뢰할 수 있는 방법으로 판단된다.

### 2.2. 시료채취

본 연구 대상 시료는 Table 2에 설명한 5곳의 생활하수처리장을 대상으로 2002년 8월~2005년 5월 걸쳐 총 12회 채수하여 실험하였다. 각 채수지점은 Fig. 1에 나타내었다.

A지점은 하루 처리용량이 600,000 m<sup>3</sup>/d로 시료채취지점 중 처리용량이 가장 많았으며 98%의 생활하수와 매립지 침출수, 그리고 약간의 공업용수가 유입된다. B지점은 하루 처리용량이 120,000 m<sup>3</sup>/d이고 생활하수와 산업공단의 공업용수가 유입된다. C지점은 하루 처리용량 22,500 m<sup>3</sup>/d로 생활하수와 침출수, 축산분뇨, 농공폐수 등이 유입되고 D지점은 11,000 m<sup>3</sup>/d로 시멘트공장 폐수와 생활하수가 주 유입수이며 E지점은 11,000 m<sup>3</sup>/d로 축산폐수 및 분뇨를 생활하수와 연계처리하고 있다. Table 3은 채수지점의 처리현황을 나타내었으며, 모든 채수지점에서 방류수 수질은 법정 처리기준에 준하였다.

Table 2. General characteristic of each sampling site

Site	Method	Capacity(m <sup>3</sup> /d)
A	Activated sludge	600,000
B	Activated sludge	120,000
C	Activated sludge	22,500
D	RBC	11,000
E	RBC	11,000

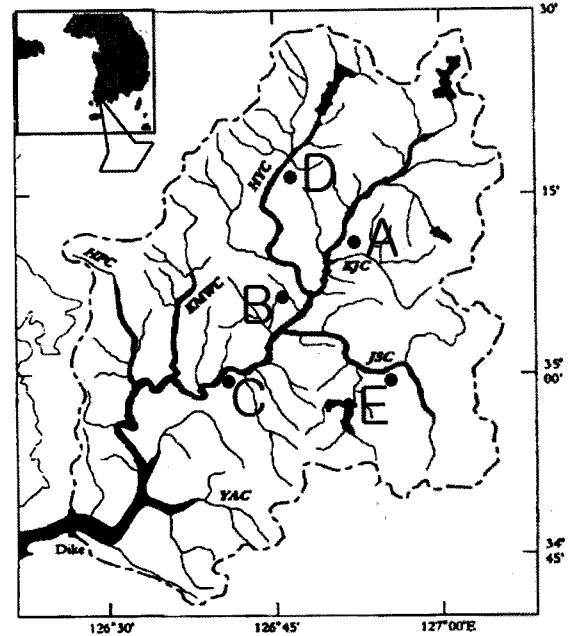


Fig. 1. Sampling sites around Youngsan River. KJC: Kwangju channel, HWC: Hwangyong channel, JSC: Jiseok channel, KMWC: Komakwon channel, HPC: Hampyung channel, YAC: Youngam channel.

Table 3. General category at each sampling site

	Water of inflow					Water of effluence				
	BOD	COD	SS	T-N	T-P	BOD	COD	SS	T-N	T-P
A	117.0	71.2	108.4	34.8	3.3	9.4	9.1	3.8	23.3	2.2
B	81.0	51.6	82.3	26.9	2.9	7.5	7.9	4.4	13.3	1.5
C	40.6	26.2	27.3	13.1	0.8	3.8	12.6	7.5	13.5	0.8
D	81.2	20.9	163.0	58.10	3.54	5.4	10.7	7.5	18.19	1.79
E	124.8	71.8	126.5	33.32	3.37	6.4	9.5	8.3	12.96	1.06

### 2.3. 채수방법

채수용기는 뚜껑 내부가 teflon으로 된 4 L의 갈색 유리용기를 사용하였으며, 채수 전에 질산과 증류수, 그리고 methanol, acetone, dichloromethane으로 세척하고 건조하였다. 시료는 채수하기 전 각 지점수로 용기와 뚜껑을 세척한 후 head space가 없도록 채수하였다. 채수한 시료는 ice box에 담아 운반하였으며 분석 전까지 4°C에서 차광상태로 보관하였다. 채수된 시료는 1주일 이내에 추출 및 농축하였다.

2.4. 분석방법

2.4.1. 표준시료

310종 화학물질의 표준시료는 일본 북구주환경연구소에서 Kadokami박사로부터 제공받아 적정농도로 희석하여 사용하였다. 310종 표준시료는 Sigma-Aldrich Chemical Co.과 Merck Co. 그리고 Wako Chemical Co. 등의 특급시약을 사용하여 hexane이나 acetone 용매에 각 물질의 Stock solution(1,000 mg/L)을 만든 다음 각 시료들을 혼합하여 표준시료로서 활용하였다. 표준 시료들은 사용하기 전까지 4°C 차광 상태에서 보관하였다.

2.4.2. 액액추출법(Liquid-Liquid Extraction, LLE법)

시료 농축방법은 액액 추출법(LLE)을 사용하였다. 시료수 500 mL을 분액 깔때기에 넣은 후 시료가 많이 오염된 지점의 시료수에는 NaCl 15 g을 주입하고 시료수의 pH를 phosphate buffer로 pH 7로 맞춘 후 dichloromethane 50 mL를 넣고 10분간 Shaking 후 하등액을 추출하는 과정을 2회 반복하였다. 분리한 dichloromethane을 적당량의 무수황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 넣어 탈수 시킨 후, glass wool을 넣은 깔때기를 이용하여 통과시켜 부유물질을 제거 시켰으며, 시수를 받은 삼각 플라스크에는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 넣어 탈수되게 하였다. 그리고 KD 농축기로 옮겨 70°C Water bath에서 시료의 용량이 최종 1 mL가 되게 농축한 후 다시 1 mL hexane층으로 농축한다. 그 후 정확한 정량분석을 위하여 10 ppm 내표준물질(internal standard) 5종(4-chlorotoluene-d4, naphthalene-d8, bisphenyl-d10, phenanthrene-d10, perylene-d12)을 20 µL 첨가하고 최종 농축액에서 1 µL를 air plug injection method로 취하여 GC/MS로 분석하였다. 본 실험에서는 Varian 사의 Star 3400CX gas chromatography에 연결된 Saturn 2000 mass detector를 사용하였으며, GC/MS 분석조건은 Table 4와 같다.

Table 4. GC/MS conditions for determining the target chemicals

GC Model	Varian GC 3400 CX
Carrier gas	He(99.999%)
Column	J&W DB-5MS(5% phenyl-95% methylsilicone) fused silica capillary column, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film)
Detector	Saturn 2000 MS
GC	
Injector temp.	250°C
Transfer line	280°C
Column temp	temperature programmed 1 min at 50°C, 8°C/min to 300°C, 8 min at 300°C
Injection method	splitless, 2 min for purge off time
MS	
Ionization mode	Electron Impact(EI mode)
Scan rate(m/z)	45-500 amu
Background mass	44
Mass defect	0-50/100 amu

3. 결과 및 고찰

3.1. 영산강 유역 생활하수처리장 방류수의 유기오염물질의 화학 구조적 특성

다성분 일체분석법을 이용하여 영산강 유역 생활하수처리장 방류수를 채수일정별, 채수지점별로 분석하여 검출된 유기물질의 분류와 수를 Table 5에 나타내었다. 2002년부터 2005년까지 12회에 걸쳐서 분석한 결과 영산강유역 방류수 중에서 benzene류 최대 6종, polycyclic compounds 8종, phenols 5종, phthalates 7종, 그리고 pesticides 14종이 검출되었고 이들의 화학적 구조는 CH, CHO, 그리고 농약류로 구성이 되어 영산강유역 방류수의 영향을 받고 있는 하천수에서 이러한 화학적 구조를 가지고 있는 물질들에 대한 관리규제가 요망된다. 또한 상기물질들 외에 aliphatic compounds, aromatic amines, phosphoric esters등도 적은 수로 검출이 되지만 빈번하게 관찰되기 때문에 지속적인 관리가 필요하다. 방류수 중의 화학적 분포와 계절과의 상관관계는 나타나지 않았으나 2004년도 하반기부터 검출 종들의 수가 약간 증가되어 영산강의 오염심화가 우려된다.

3.2. 채수지점별 주 오염물질의 분포 특성

영산강유역 방류처리장 5지점을 다성분 일체분석법을 이용하여 12회 분석한 결과 각 지점별로 방류수 중에 존재하는 유기오염물질 중 30% 이상 검출된 주요 유기오염물질을 Table 6에 표시하였다. 1-Chloronaphthalene을 포함하여 총

Table 5. Kinds of compound according to the classification category

Compound type	2002		2003				2004				2005	
	Aug.	Dec.	Feb.	May	Aug.	Dec.	Feb.	May	Aug.	Dec.	Feb.	May
Aliphatic compounds	3	1	1	2	0	1	0	2	1	1	1	0
Benzenes	1	0	0	0	2	0	1	2	2	6	2	4
Polycyclic compounds	4	2	2	3	6	0	0	1	5	2	5	8
Ethers	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0
Ketones	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0
Phenols	3	2	2	2	5	5	2	3	3	0	3	2
Phthalates	2	2	3	3	7	0	1	1	6	2	1	2
Aromatic amines	4	1	1	1	3	2	3	4	4	3	2	3
Quimoline	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitro compounds	1	0	0	0	1	0	2	1	0	3	2	0
Nitrosoamines	0	0	0	0	1	0	1	1	0	1	1	0
Phosphoric esters	1	2	3	3	3	0	0	0	0	1	2	1
Pesticides	6	7	8	9	10	0	0	0	3	14	10	11
Others	3	4	3	2	3	0	1	2	1	4	3	6
Total No.	28	23	25	23	41	8	12	17	24	38	34	37

**Table 6.** Major chemicals detected at each sampling site(n = 12)

	A	B	C	D	E
1-chloronaphthalene	-	42%	33%	-	-
1,2,4-trichlorobenzen	-	-	-	-	33%
benzothiazol	-	-	33%	-	-
diethylphthalate	-	-	-	-	33%
p-octylphenol	42%	-	-	-	-
fenobucarb	-	-	-	33%	-
mefenacet	-	-	33%	-	-
bis(2-ethylhexyl) phthalate	-	-	33%	-	33%

(42% = 5/12, 33% = 4/12)

8종이 해당되었으며 A와 B 하수처리장 방류수에서는 각각 p-octylphenol과 1-chloronaphthalene이 검출되었고 그 검출빈도는 두 화합물 모두 42%로 나타났고 주로 여름철에 검출되었다. p-octylphenol은 0.04~0.89 µg/L 범위에서 미량으로 검출되었으며, 1-chloronaphthalene은 0.52~0.61 µg/L의 범위로 검출되었다. B 하수처리장의 유입수는 인근의 산업공단 폐수도 포함되어 있어 1-chloronaphthalene은 하수처리부산물의 형태로 발생하는 것으로 판단된다. 그리고 C 하수처리장은 30% 이상의 검출빈도를 가진 화합물이 가장 많은 지점으로 나타나 관리가 요망된다. 또한, 1,2,4-trichlorobenzen은 E 하수처리장 방류수에서 계절에 상관없이 2.40~2.49 µg/L로 비교적 고농도로 검출되었고 그 외에 여름철에 주로 검출되는 phthalates는 diethylphthalate가 0.21~1.37 µg/L, bis(2-ethylhexyl)phthalate는 3.48~5.98 µg/L로 검출되어 E 하수처리장에서의 이들 물질에 대한 효율적 처리가 요구된다. 또한 주로 여름철에 pesticides중 insecticides의 일종인 fenobucarb와 herbicides의 일종인 mefenacet가 검출되었다. Fenobucarb는 D지점에서 0.33~0.39 µg/L의 범위로 검출되었으며 mefenacet는 C지점에서 3.00~3.50 µg/L, E지점에서 3.50~3.80 µg/L의 범위로 검출되었다. 이러한 결과는 D와 E지점 주변이 대부분 농경지임을 감안할 때 여름철에 빈번하게 사용되어지는 농약류에 의한 영향으로 판단되며 빈번하게 검출되어지는 농약류에 대해서는 지속적인 모니터링을 통해 수질기준에 포함하여 관리하는 등 적절한 대책이 필요 할 것

이다.

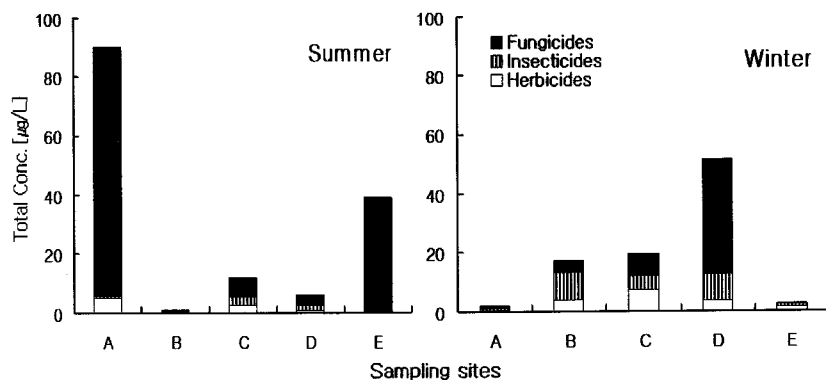
**3.2.1. 유기오염물질의 정량적 평가**

**1) pesticides에 의한 오염**

영산강유역 생활하수처리장 방류수는 pesticides에 의한 오염이 가장 심각하여 인근 농업용수의 유입 가능성이 있을 것으로 판단된다. Table 7에 영산강유역 생활하수처리장 방류수에서 검출된 pesticides를 insecticides, herbicides, fungicides로 분류하여 나타내었다. Herbicides의 propyzamide와 esprocarb는 각각 0.2~2.11 µg/L, 0.3~0.6 µg/L 범위로 E를 제외한 모든 지점에서 검출되었으며, insecticides는 fenobucarb 0.3~2.3 µg/L, isofenphos 0.3~2.8 µg/L로 나타났다. 그리고 chloroneb, probenazole, iprodion와 같은 fungicides 검출농도는 각각 37.6~38.9 µg/L, 0.3~0.9 µg/L, 0.3~1.54 µg/L로 나타났다. 또한, E 하수처리장 방류수를 제외한 모든 채수지점에서 3~6종의 농약류가 검출이 되었으며 특히 넓은 나주평야가 인근에 위치하고 있는 C하수처리장 방류수에서 농약류의 검출빈도가 높았다. 그러나 C지점은 A, B지점보다 하수처리용량이 많지 않아 저농도로 검출되는 농약류에 대한 위해성은 오히려 A와 B지점이 높을 것으로 판단되어 이들 하수처리장에서의 농약류의 효율적인 처리를 위해 새로운 방법이 제시되어야 할 것이다. 계절별 농약류 분포특성을 Fig. 2에 나타내었다. 채수지점별 농약류의 총농도값은 계절변화와 크게 상관관계가 없는 것으로 나타났으나 여름철 fungicides의 농도값이 겨울에 비해서 상대적으로 높게 나타났다. 특히 A 및 E 하수처리장 방류수에서 chloroneb농도가 최고 38 µg/L로 높게 나타나 이 물질에 의한 오염이 심각하다고 판단된다. Chloroneb은 인체에는 무해하나<sup>13)</sup> 수중 생태계에 악영향을 미칠 수 있으므로 하수 처리장에서의 chloroneb에 대한 적절한 관리가 요망된다.

**Table 7.** Pesticide types detected at each sampling site

	A	B	C	D	E
Herbicides	4	4	6	4	1
Insecticides	3	6	6	4	0
Fungicides	4	3	5	3	1



**Fig. 2.** Total concentration of pesticides at each sampling site.

2) Polycyclic compounds에 의한 오염

영산강유역 처리방류수에서 주요오염물질인 polycyclic compounds의 총농도값을 채수지점별로 구분하여 Fig. 3에 나타내었다. 농약류와 같이 polycyclic compounds도 계절에 상관없이 E지점을 제외한 모든 처리장에서 검출되었으나 A지점은 겨울에 비해 여름철 농도가 6배 정도 높게 나타났다. 특히 생활하수에 침출수와 농공폐수를 혼입하여 처리하는 A, B, C 지점에서 naphthalene 이성체들이 0.12~13.64 µg/L 범위로 검출되는 것은 염소소독 처리에 의한 부산물 생성으로 판단된다.

3) Phenols에 의한 오염

채수지점별 phenols의 총농도를 Fig. 4에 나타내었다. 유입수 중 생활하수와 공단폐수의 존재비율 차이가 나지 않는 B 그리고 E지역에서는 여름철과 겨울철 페놀류의 총농도값에 큰 변화가 없었다. 그러나 생활하수량이 절대적으로 많은 A 지점은 페놀류가 여름철에만 관찰되어 기온이 상승하는 여름철에 주로 아스팔트에서 이동되는 것으로 판단된다. 이러한 결과들은 페놀류가 처리장 유입수의 성분에 절대적으로 영향을 받고 있음을 시사하고 있다. 종류별로는 환경호르몬성 물질인 p-octylphenol를 포함하여 2,6-di-ter-butylphenol, 2,3,6-trichlorophenol, 4-chloro-3-methylphenol등 총 9종이 0.5~10.82 µg/L 농도범위에서 검출되었다.

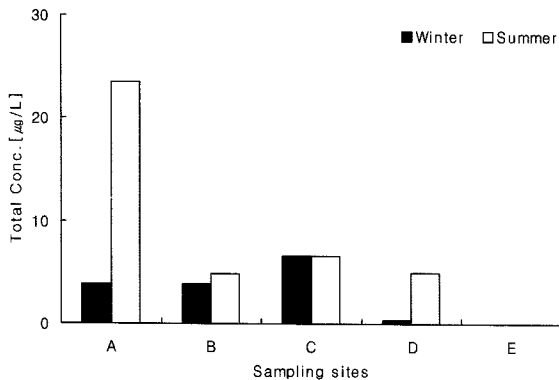


Fig. 3. Total concentration of polycyclic compounds at each sampling site.

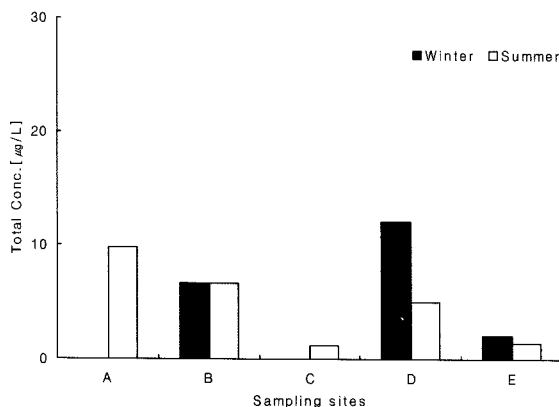


Fig. 4. Total concentration of phenols at each sampling site.

3) Phthalates에 의한 오염

Phthalates는 플라스틱 제조시 전체 가소제의 1/4을 차지할 정도로 광범위하게 사용되고 있으며 주방기구나 도료 등에도 포함되어 있으므로 환경에 노출될 위험이 큰 물질로 알려져 있다.<sup>14)</sup> 따라서 영산강유역 하수처리장 방류수를 검토한 바 phthalates가 주 오염원으로 관찰되었다. Fig. 5는 시료지점별로 phthalates의 계절별 총농도를 나타내었다. Phthalates는 모든 시료채취지점에서 주로 기온이 상승하는 여름철에 검출되었고 B 하수처리장만이 여름철과 겨울철에 동등하게 검출되었다. Phthalates는 총 8종이 0.4~5.98 µg/L의 농도 범위에서 검출되었으며 이중 di-n-butylphthalate가 E지점을 제외한 모든 지점에서 중복 검출되었다. 또한, diethylphthalate, di-n-butylphthalate, bis(2-ethylhexyl)phthalate와 같은 내분비계장애물질도 빈번히 검출되어 이들에 대한 적극적인 관리가 필요하다.

4) 기타 유기물질에 의한 오염

상기 검토한 물질들 외에 benzenes, aromatic amines, 그리고 phosphoric esters 등도 영산강유역 하수처리장 방류수에서 검출되었다. 이들 물질들은 특히 A지점에서 여름철에 대부분 나타났다(data not shown). 특히 3-bromochlorobenzene이 최대 53.64 µg/L, 3-chloroaniline이 25.66 µg/L까지 고농도로 검출되어 이들 물질에 의한 하천 생태독성이 우려된다.

5) 시료지점별 주요오염물질의 총농도 변화

영산강유역 생활하수처리장 방류수에서 검출된 주요오염물질에 대한 정량적 평가를 종합하여보면 Fig. 6과 같다. 전체적으로 보면 여름철에 다종 고농도의 유해물질들이 처리방류수에서 검출되어 여름철 하천생태의 안전성에 위협을 줄 것으로 판단된다. 특히 A와 B 하수처리장 방류수는 타 지점들에 비해 처리용량이 크고 다종 고농도로 유기오염물질이 검출되기 때문에 영산강의 안전성 확보를 위해서는 이들 처리장에 대한 특별관리가 필요하다. 또한, 생활하수에 공단폐수 등이 혼입되는 B, C, D지점은 겨울철에도 주요 오염물질의 농도값이 높게 나타난다. 이러한 결과는 호기성 미생물에 의존하는 표준화성오니법의 현 처리시스템의 한계를 보여주기 때문에 이러한 문제해결을 위한 효율적인 하수처리방법 개선이 필요하다고 판단된다.

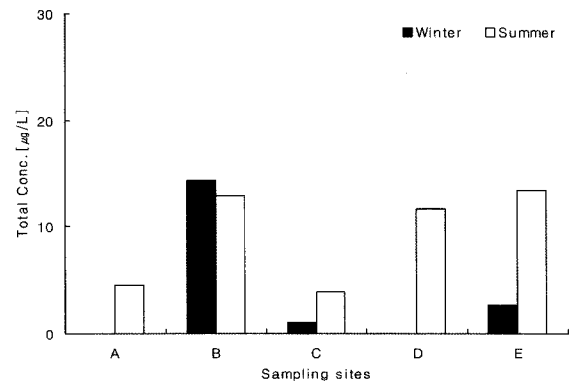


Fig. 5. Total concentration of phthalates at each site.

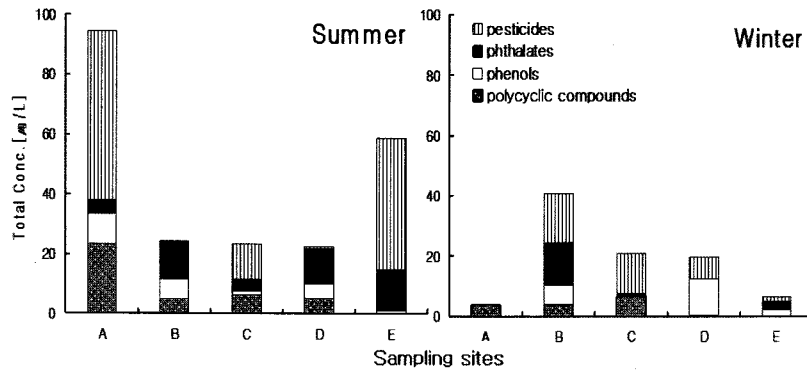


Fig. 6. Total concentration of major chemicals detected at each sampling site.

Table 8. Endocrine disrupters detected at each sampling site

Sites	Endocrine Disrupters(EDs)
A	1,2-dichlorobenzen, p-octylphenol(*), diazinone, carbaryl, bis(2-ethylhexyl)phthalate, propyzamide, hexachlorbenzen
B	4-chloro-3-methylphenol, diethylphthalate, di-n-butylphthalate, EPN, heptachlor epoxid, bis(2-ethylhexyl)phthalate, benzo(a)pyrene, hexachlorobenzen, propyzamide,
C	diazinon, fthalide, endosulfan, benzo(a)pyrene, propyzamide, bis(2-ethylhexyl)phthalate(*)
D	2,4,6-trichlorophenol, diethylphthalate, p-octylphenol, diazion, di-n-butylphthalate, bis(2-ethylhexyl)phthalate, propyzamide, benzo(a)pyrene
E	quinoline, 2,4,6-trichlorophenol, diethylphthalate(*), p-octylphenol, di-n-butylphthalate, bis(2-ethylhexyl)phthalate(*), propyzamide, benzo(a)pyrene

(\*): Detected over 30%

3.2.3. 내분비계교란물질의 분포특성

영산강유역 생활하수 방류수에서 검출된 유기오염물질 중 내분비계교란물질을 Table 8에 표시하였다.<sup>15,16)</sup> 검출된 내분비계교란물질은 pesticides 8종, phenols 3종, phthalates 3종, benzenes 2종, 그리고 polycyclic compound와 nitro compound가 1종씩 총 18종이 검출되었다. 특히 Table 8에서 (\*) 표시된 내분비계교란물질은 검출빈도가 30% 이상 되는 물질로 p-octylphenol, di-n-butylphthalate, diethylphthalate 등 총 3종이 A, C, E 하수처리장 방류수에서 주로 여름철에 검출되었다. 내분비계교란물질들은 미량으로도 양성반응을 나타내므로 영산강유역 수질의 내분비계교란물질에 대한 안전성을 확보하기 위하여 각 지점에서의 상기 검출물질들에 대한 철저한 관리가 요망되어 진다.

4. 결론

영산강유역 수질에 영향을 미치는 생활하수처리장 중 5개 지점을 선정하여 다성분 동시분석법을 사용하여 방류수의 유기오염물질 분포를 2002년 8월부터 2005년 5월까지 총 12회에 걸쳐 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 영산강유역 5곳의 생활하수처리장 방류수에서 최소 8

종에서 최대 41종의 유기오염물질을 검출하였다. 검출된 유기오염물질의 종수는 계절에 상관없이 비슷하나 그들의 농도 값은 인간 활동이 활발한 여름철에 비교적 고농도로 검출되었다.

2) 영산강유역 생활하수처리장 방류수에서 polycyclic compounds, phenols, phthalates, pesticides가 주요오염물질로 검출되었으며 특히 타지점에 비해 처리용량이 많은 A와 B 하수처리장에서 다종 고농도로 유기화학물질이 검출되었다.

3) 영산강유역 생활하수처리장 방류수는 pesticides에 의한 오염이 가장 심각하였다. 특히 pesticides 중 fungicides로 널리 사용되고 있어 환경에 노출될 가능성이 높은 chloroneb이 A 하수처리장 방류수에서 38 µg/L의 고농도로 검출되었다.

4) 1-chloronaphthalene과 p-octylphenol이 영산강유역 생활하수처리장 방류수에서 검출빈도가 42%로 가장 높았고 1,2,4-trichlorobenzen, benzothiazol, diethylphthalate, bis(2-ethylhexyl)phthalate, fenobucarb, 그리고 mefenacet가 33%의 검출빈도를 나타내었다.

5) 영산강유역 생활하수처리장 방류수 중 내분비계교란물질은 pesticides 8종, phenols 3종, phthalates 3종, benzenes 2종, polycyclic compound와 nitro compounds가 각각 1종, 총 18종이 검출되었으며, p-octylphenol, di-n-butylphthalate, diethylphthalate는 검출빈도가 30% 이상인 물질로서 영산강유역 생활하수처리장에서 효과적인 처리가 필요하다.

이러한 결론을 바탕으로 현재 생활하수처리장에서 시행하고 있는 표준활성오니법, 회전원판법으로는 영산강유역 생활하수처리장 방류수의 일반 항목에 대한 처리는 효율적이거나 pesticides와 CH, CHO 같은 화학구조를 가진 유기화학물질에 대한 처리가 미비하므로 영산강유역의 수질 안전성을 확보하기 위해서는 이러한 화학구조를 가진 유기화학물질들에 대한 처리방법의 개선과 이들 물질들에 대한 규제가 강구되어야 할 것이다.

사 사

본 연구는 2004년도 차세대 핵심 환경 기술개발사업의 일환으로 환경부의 지원 하에 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 수자원공사, 전국하천조사서(1992).
2. 영산강환경관리청, 수질오염원현황(1995).
3. 현대 환경정책 연구소, 환경 VIP report, 46, pp. 1~3 (2000).
4. 환경관리연구소, 환경산업총람, pp. 202~206(1995).
5. 나진성, 김상돈, 안광국, 장남익, "폐수처리장의 전 방류수 독성 평가 및 방류수 배출하천의 생지표도 영향분석," 대한환경공학회지, 27(4), pp. 353~361(2005).
6. 김시준, 김정숙, "ELISA와 에스트로젠수용체 결합시험에 의한 하수처리수의 에스트로젠 활성 분석," 대한환경공학회지, 25(4), 495~499(2003).
7. 이순화, 김지훈, "낙동강 중류수계의 변이원성과 유기오염물질의 거동에 관한 연구," 대한환경공학회지, 19(6), 785~798(1997).
8. US EPA., US Environment and Protection Agency Report on Suspect Carcinogens in Water Supply(1975).
9. 한상국, 박지영, 이문희, "서남해 연안해역의 유기오염물질 분포특성에 관한 연구," 한국환경과학회지, 14(6), 597~603(2005).
10. Kadokami, K., Sato, K., Hanada, Y., Shinohara, R., Koga, M., and Shiraishi, S., "Simultaneous determination of 266 chemicals in water at ppt levels by GC-Ion trap Ms," *Anal. Sci.*, 11, 375~384(1995).
11. Kadokami, K., Sato, K., Koga, M., and Shinohara, R., "Simultaneous determination of 285 chemicals in water at ppt levels by GC-Ion trap mass spectrometry," *Anal. Sci. Technol.*, 8, 771~778(1995).
12. Kadokami, K., Jinya, D., Iwanura, T., and Tanizaki, T., "Chemical pollution in coastal waters around kitakyushu city and their origins," *J. Environ. Chem.*, 8(3), 435~453(1998).
13. U.S. Environmental Protection Agency Home Page, <http://www.epa.gov>, May(2005).
14. 김경숙, 오병수, 강준원, 한상국, 정봉철, 안규홍, "팔당 상수원수내 미량유해물질의 조사 및 관리방안," 한국물환경학회지, 19(2), 183~191(2003).
15. 식품의약품안전청 국립독성연구소, 내분비계장애(추정)물질 독성자료집, pp. 112~189(2003).
16. 환경부, 내분비계 장애물질 조사 연구사업 보고서(2000).