

낙동강 상수원에 부하되는 미량유해화학물질의 사전 모니터링

강미아*¹ · 조수현¹ · 정교철² · 이승환³ · 김순일³

¹안동대학교 환경공학과, ²안동대학교 지구환경과학과, ³금오공과대학교 환경공학과

Preparatory Monitoring of Trace Chemicals Load into Nakdong River

Meea Kang*¹, Soo-Hyun Jo¹, Gyo-Cheol Jeong², Seunghwan Lee³, and Sunil Kim³

¹Department of Environmental Engineering, Andong National University

²Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University

³Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

상수원으로 사용하고 있는 주요 하천으로의 위해물질의 유입은 정수장에서의 고도기술을 요구하게 된다. 그러므로 산업폐수로부터 방류되는 이들 미량유해화학물질의 모니터링을 적절하게 하는 것은 위해도 저감 뿐 만 아니라 하천관리의 경제성도 증가시킬 수 있다. 본 연구를 통해 모니터링 한 여러 미량 유해화학물질 중에서 산업폐수의 방류수에서 검출된 오염물질 중 가장 주요한 항목은 Hexachlorobutadiene 였다. 그러나 반도체, 전기/전자 및 금속조립 산업폐수로 구성된 Group II에서는 모든 항목이 불검출로 나타났다. 따라서 향후 상수원 수질개선 및 보호를 하기 위해 모니터링 항목을 선정하는데 있어서는 해당 수계로 부하되는 물질들의 특성과 거동을 제대로 파악하기 위한 사전모니터링을 실시하여 시간, 노력 및 경제적인 손실을 최소화하여 효율적인 상수원관리를 해야 한다.

주요어: 상수원, 미량유해물질, 사전모니터링, 산업폐수

Recently there is increasing the flow of hazardous chemical substances caused by industrial waste waters into a main river. It is needed to make the high treatment in drinking water treatment plants for reducing a health risk. Therefore, the monitoring of trace hazardous chemical substances by the industrial waste water inflow is available increasing economical efficiency of river management as well as reduction of risk. In this study, the most important substance among numerical and quantitative trace hazardous chemicals is Hexachlorobutadiene in an effluent of industrial wastes. However all items of GroupII which was included with semiconductor, electricity/electron and metal assemble was not detected. It means that we must consider the characteristics and behavior of load pollutants to water resources to select monitoring items. That was called "preparatory monitoring". We can reduce an economical consumption as well as risks from these pollutants using the preparatory monitoring.

Key words: drinking water resources, trace hazardous chemicals, preparatory monitoring, industrial waste water

서 론

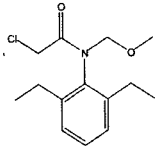
현재 우리나라에서 제품의 생산 공정에서 사용되고 있는 물질의 종류는 약 36000여종에 이르는 것으로 추정되고 있으며, 주요한 수질유해물질도 수백 여 종에 이르는 것으로 추산되고 있다. 현재 수질환경보전법상 82개 폐수배출시설에서 발생하는 오염물질 종류를 보면 특정수질유해물질 17종을 포함한 유기물(BOD) 등 수질오

염물질 29개 항목에 대해 배출허용기준을 설정 관리하고 있다. 또한 지역별, 규모별로 배출허용기준을 차등화하여 적용함으로써 총량규제 의미도 어느 정도 도입되었으나 업종별 배출허용기준이 일률적으로 적용되고 있어, 폐수배출시설과 폐수처리기술의 특성을 제대로 반영시키지 못하고 있는 실정이다.

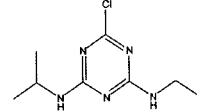
최근 낙동강 수계의 경우 2005년부터 시단위의 오염총량제 도입으로 인해 폐수 배출 시설에 대한 관리에

*Corresponding author: wdream@andong.ac.kr

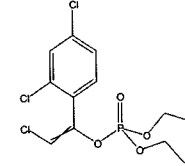
1. Alachlor



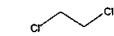
3. Atrazine



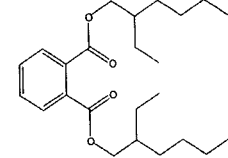
8. Chlorfenvinphos



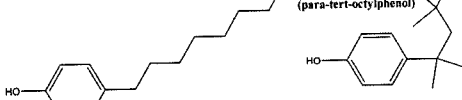
10. 1,2-Dichloroethane



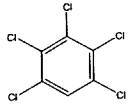
12. Di(2-ethylhexyl)phthalate



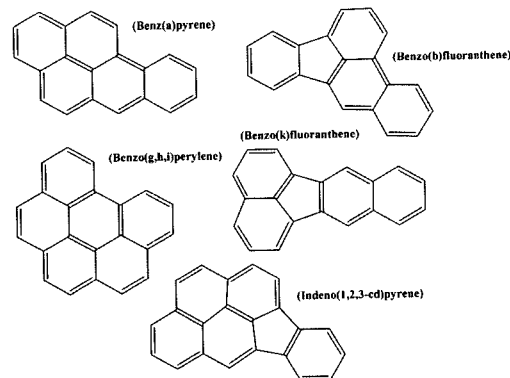
25. Octylphenols



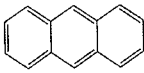
26. Pentachlorobenzene



28. Polyaromatic hydrocarbone



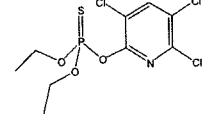
2. Anthracene



4. Benzene



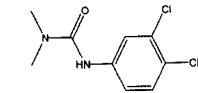
9. Chlorpyrifos



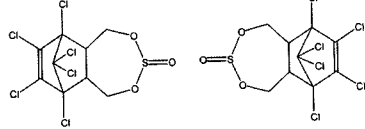
11. Dichloroethane



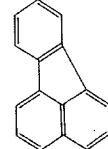
13. Duron



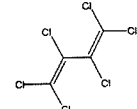
14. Endosulfane



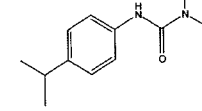
15. Fluorathene



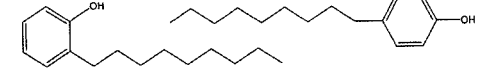
17. Hexachlorobutadiene



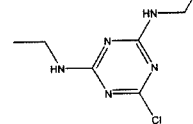
19. Isoprotruron



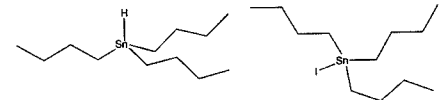
24. Nonylphenols



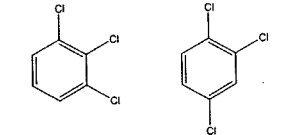
29. Simazine



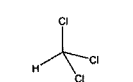
30. Tributyltin compounds



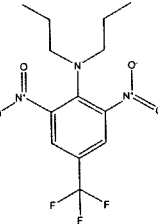
31. Trichlorobenzenes



32. Trichloromethane



33. Trifluralin



커다란 변화가 예상되고 있는데, 그동안 신규 유해 물질의 사용에 따라 기존에 적용되었던 수질 규제 항목에서 검출되지 않는 유해 물질이 배출됨에 따라 이에 대한 특별한 관리 체계가 필요하다. 또한 각 산업 형태별 배출 폐수의 성상이 상이한 점을 감안한다면 기존의 획일적 폐수 배출 기준 하에서는 효율적인 수계관리가 어렵기 때문에, 각 산업에 따라 대표성 있는 폐수 발생 현황 및 부하량 산정 자료 제시가 새로운 제도의 도입에 따라 긴급히 요청되고 있다. 본 조사 연구에서는 낙동강 수계에서 섬유/화학/제지 산업과 전기/전자/금속 산업을 중심으로 업종별 미량유해화학물질의 처리수준과 상수원으로서의 부하정도를 평가하는데 사용할 수 있는 사전 모니터링을 실시하고자 하였다. 사전모니터링을 통해 보다 적절한 모니터링 항목을 선정할 수 있으므로 경제적이고 효율적인 상수원 관리를 통해 정수처리에서의 부하를 감소할 수 있어 안전한 수돗물생산에 크게 기여할 수 있으리라 기대한다.

문헌 고찰

모니터링 대상물질의 특성과 위해관리 현황

선행 연구(김만일·강미아, 2006)에 의해 모니터링 대상으로 정한 약 30여종의 미량유해화학물질에 대한 국내외의 관리현황을 일목요연하게 정리되었다. 이들 물질에 의한 위해성도 발암성을 중심으로 기 연구에서 문헌 조사 하였다. 따라서 본 연구에서는 대상으로 한 물질들의 구조식을 소개하면 앞에서의 1~33의 구조식과 같다.

연구 방법

산업폐수의 특성

우리나라의 폐수배출업소는 2002년 말 기준으로 총 53821개 업소이며, 배출업소 규모로는 전체 배출업소 중 92.5%가 1일 50톤 이하로 배출하는 5종 사업장이며, 1일 2000톤 이상 배출하는 1종 사업장은 0.6% 정도였다. 수계별 배출업소 수는 한강수계가 24024개소로서 전체 배출업소의 46%로서 가장 많았으나 한강수계에 분포하는 업소 중 약 94%가 배출규모가 적은 5종사업장이었으며, 낙동강수계는 전체 배출업소의 30%를 차지하며 1종에서 5종까지 다양하게 분포하고 있었고 배출규모가 큰 1종에서 4종까지의 업소가 차지하는 비율이 약 11%로 타 수계에 비하여 높게 차지하는 특징을 보였다. 규모별 분류에 사용된 종의 구분은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Classificatory criterion by the amount of discharge in industrial wastewater facility.

division	discharge facility standard	distribution (%)
1 class	more than 2,000 tons/day	0.6
2 class	less than 700 to 2,000 tons/day	1.1
3 class	less than 200 to 700 tons/day	2.2
4 class	less than 50 to 200 tons/day	3.6
5 class	less than 50 tons/day	92.5

by Ministry of Environment, 2002

본 연구에서 대상으로 선정한 업체는 낙동강수계에 위치하고 있는 많은 업종들 중에서 제사방적업체 1개소, 섬유제조업체 1개소, 섬유염색 및 가공업체 2개소, 산업용화학업체 2개소 및 제지산업업체 1개소, 반도체업체 1개소, 절연선케이블 생산업체 1개소, 축전지생산업체 1개소, 금속조립업체 3개소이며, 유입수와 방류수의 수질을 모니터링 하였다.

대상으로 선정된 13개 업체의 폐수처리 방식, 폐수처리능력 (폐수발생량), 업종별 분류 및 규모에 대한 일반현황을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 대상으로 선정한 업체의 규모별 구분은 1종업체가 2개소, 2종업체가 3개소, 3종업체가 3개소, 4종업체가 5개소인데, 이중에서도 전기/금속도금업체는 영세하여 총 5개소 중 4개소가 4종에 해당한다.

분석방법 및 시료수집

국내에서 규제하지 않은 모니터링 항목들을 대상으로 분석을 하는데 있어서는 USEPA의 폐수분석방법을 이용하였다(USEPA, 2005).

시료의 분석은 전처리로서 크로마토그래프용 실리카 겔칼럼을 이용하여 시료를 정제한 후, 정제한 용액 중에 함유되어 있는 이물질 등의 분석방해 물질을 제거하고 농축한 후 기체크로마토그래프 (Gas Chromatograph)에서 분리되어 나오는 각 항목을 질량분석기 (Mass Spectrometer)를 사용하여 선택적 이온모니터링 (SIM, Selected Ion Monitoring)으로 분석, 또는 LC를 이용하여 분석하였다. GC/MS를 이용하여 분석한 항목으로는 Alachlor, Chlorfenvinphos, Fluoranthene, Hexachlorobutadiene, Hexachlorocyclohexane, Pentachlorobenzene, PAH, Anthracene, Atrazine, Chloropyrifos, Diphthalate (DEHP), Diuron, Endosulfan, Naphthalene, Octylphenol, Simazine, Trichlorobenzenes, Trifluralin, 등이며, LC를 이용하여 분석한 항목은 Isoproturon, Pentachlorophenol, Tributyltin iodide 등이다.

Table 2. General present status and amount of wastewater produced due to fiber and chemical company.

company division	wastewater treatment	capability of wastewater treatment (m ³ /d)	company classification	scale
A	biological	960	spinning	2 class
B	physical·chemical·biological	1,200	fiber	2 class
C	physical·chemical	1,500	fiber dyeing/processing	2 class
D	biological	120	fiber dyeing/processing	4 class
E	biological	650	industrial chemistry	3 class
F	biological	350	industrial chemistry	3 class
G	physical·chemical·biological	5,500	paper industry	1 class
H	physical·chemical	19,360	semi-conductor	1 class
I	physical·chemical	77	cable	4 class
J	physical·chemical	97	storage battery	4 class
K	physical·chemical	100	metal assembly	4 class
L	Physical, Chemical	330	metal assembly	3 class
M	physical·chemical	35	metal assembly	4 class

시료는 Table 2에 나타난 업체의 유입수와 방류수를 각각 채수하였다. A-G업체의 시료는 2005년 8-12월에 걸쳐 업체별 4회씩, 총시료수 28건을 분석하였으며, H-M업체의 시료수는 2006년 5월-8월에 걸쳐 업체별 2회씩, 총 시료수 12건을 분석한 결과이다.

결과 및 고찰

모니터링 결과

Table 2에 기술한 업체를 대상으로 유입수와 방류수를 채수하여 미량유해화학물질을 모니터링한 결과를 검출회수로 정리하여 Table 3에 나타내었다.

먼저 그룹 I과 II로 분류하였는데, 그룹I은 섬유 및 화학 산업폐수를 포함하며, 그룹II는 반도체, 전기/전자 및 금속조립 산업폐수를 포함한다. Table 3에서 잘 알 수 있듯이 모니터링 대상 미량유해화학물질의 검출회수가 많지 않은 중에서도 그룹I에서만 미량으로 검출되었으며, 그룹II에서는 전혀 검출되지 않는 특징을 나타내었다.

그룹I에서의 검출내용을 분석하면, 총 28건의 시료 중에서 Hexachlorobutadiene의 검출이 2회, Polyaromatic Hydrocarbons의 검출이 3회, Di(2-ethylhexyl)phthalate의 검출이 4회, Endosulfan, Isoproturon, Octylphenol의 검출이 각 1회씩, Naphthalene의 검출이 2회, Trichlorobezenes의 검출이 3회 모니터링 되었다. 이외의 다른 유해화학물질들의 검출은 되지 않았다. Hexachlorobutadiene의 검출은 2회였으나, 유입수에서는 검출되지 않고 방류수에서만 검출되었는데, 검출농도는 각각

61.77 µg/L와 11.76 µg/L로 큰 차이를 나타내었다.

한편 역시 유입수에서는 불검출이었으나 방류수에서만 검출된 물질로 Octylphenol을 들 수 있으나, 검출농도가 3.147 µg/L로 극미량에 해당될 뿐 만 아니라 총 4회의 시료 중, 1회만 검출된 사실로부터 우려수준은 아닐 것으로 판단된다. 유입수에서는 검출되었으나 수처리를 하는 과정에서 100% 제거된 항목들은 Endosulfan과 Isoproturon을 들 수 있으며 각각 1회씩 검출되었던 유입수에서의 농도는 32.71 µg/L와 91.75 µg/L였다. Naphthalene의 경우에는 유입수·방류수의 검출수준이 6.845 µg/L-4.175 µg/L로 원수 중에 미량으로 존재한다 하더라도 100% 제거는 어려운 것으로 사료되나 검출회수가 적어 지속적인 수질모니터링이 요구된다.

유입수/방류수별 검출수준

유입수/방류수로 구분하여 검출된 각 미량화학물질에 대한 농도수준을 이해하기 쉽도록 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 결과는 미량유해화학물질의 종류에 따라 그 물질의 특성에 기인하여 수처리가 어려운 물질의 존재를 잘 시사하고 있다. 즉 비록 고농도로 검출된 바 있는 Di(2-ethylhexyl) phthalate와 Isoproturon은 거의 100% 제거가 가능하였다. 그러나 Di(2-ethylhexyl)phthalate의 경우, 유입수에서 약 120 µg/L 으로 검출되었을 때에는 제거가 용이한 반면, 유입수에서 7.72 µg/L 정도로 미량으로 검출되었던 경우에는 방류수에서도 4.64 µg/L 정도로 검출되었다. 그러므로 보다 정확한 원인규명을 위한 연구가 요구된다.

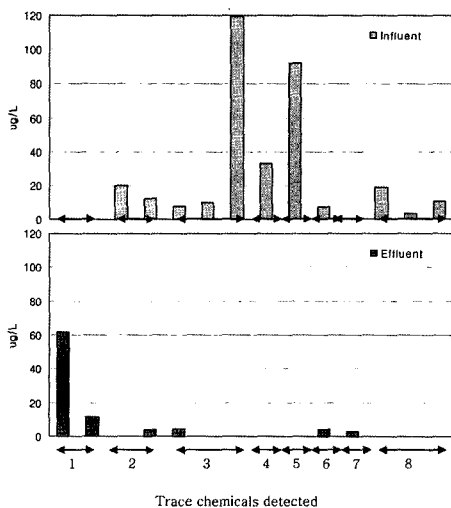
Fig. 1에서 검출되는 농도에 따라 처리효율이 영향을

Table 3. Results of trace hazardous chemicals detected.

Trace chemicals	Detection frequency (No.)	GroupII (n=28)		GroupII (n=12)	
		Influent	Effluent	Influent	Effluent
Alachlor		zero	zero	zero	zero
Chlorfenvinphos		zero	zero	zero	zero
Fluoranthene		zero	zero	zero	zero
Hexachlorobenzene		zero	zero	zero	zero
Hexachlorobutadiene		zero	2	zero	zero
Hexachlorocyclohexane		zero	zero	zero	zero
Pentachlorobenzene		zero	zero	zero	zero
Polyaromatic Hydrocarbons (PAH)		2	1	zero	zero
	(Benzo(a)pyrene)	1	1	zero	zero
	(Benzo(b)fluoranthene)	zero	zero	zero	zero
	(Benzo(g,h,i)perylene)	zero	zero	zero	zero
	(Benzo(k)fluoranthene)	1	zero	zero	zero
	(Indeno(1,2,3-cd)pyrene)	zero	zero	zero	zero
Anthracene		zero	zero	zero	zero
Atrazine		zero	zero	zero	zero
Chloropyrifos		zero	zero	zero	zero
Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)		3	1	zero	zero
Diuron		zero	zero	zero	zero
Endosulfan		1	zero	zero	zero
Isoproturon		1	zero	zero	zero
Naphthalene		1	1	zero	zero
Octylphenol		zero	1	zero	zero
Pentachlorophenol		zero	zero	zero	zero
Simazine		zero	zero	zero	zero
Trichlorobenzenes		3	zero	zero	zero
Trifluralin		zero	zero	zero	zero
Tributyltin iodide		zero	zero	zero	zero

*GroupI includes fiber and chemistry industrial waste water.

GroupII includes industrial waste water caused by semiconductor, cable, storage battery and metal assembly.



Trace chemicals detected
 No.1=Hexachlorobutadiene, No.2=Polyaromatic Hydrocarbons,
 No.3=Di(2-ethylhexyl)phthalate, No.4=Endosulfan, No.5=Isoproturon,
 No.6=Naphthalene, No.7=Octylphenol, No.8=Trichlorobenzenes

Fig. 1. Detection level in influent and effluent.

받지 않는 특성을 잘 알 수 있으며, 이는 이들 물질의 관리가 획일적인 방법으로는 곤란함을 시사한다.

수계에 미치는 오염총량부하량

방류수에서 검출된 각 오염물질에 대해 배출량을 고려하여 총부하량으로 환산하여 Fig. 2에 나타내었다. Hexachlorobutadiene이 10.68kg/year로 가장 높았으며, PAH, Di(2-ethylhexyl) phthalate, Naphthalene은 한 업체에서 배출되었기 때문에 농도배출량이 유사하였고 오염총량부하량도 1.30-1.60 kg/year의 범위로 거의 유사하였다. Octylphenol은 0.14kg/year로 수계에 미치는 영향은 무시해도 좋을 정도의 수준이었다.

수계에 미치는 위해도 평가

유련연합에서 수질정책에 관련한 주요오염물질의 발암성에 대한 문헌조사(EC, 2001)를 정리한 결과를 기초로 산업폐수(방류수)에서 검출된 미량유해화학물질의 위

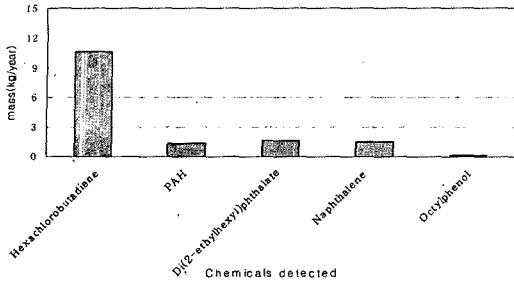


Fig. 2. Mass load of detected trace chemicals to water body.

해성에 대해 Table 4에 나타내었다. 국내 동부의 산업안전보건자료(노동부, 2004)에 기초하여 산업안전보건법, 미국 산업안전보건청(OSHA), 미국국립독성계획단(NTP) 및 국제발암성연구소(IARC)에서 평가한 내용을 기초로 정리하였으며, “발암성이 있다”라고 평가한 결과는 “YES”로 나타내었고, “발암성이 없다”라고 평가한 결과는 “NO”로 나타내었다.

Fig. 2와 비교하여 보면 가장 부하량이 많은 Hexachlorobutadiene의 경우, 비록 미국 OASH에서는 발암성 여부를 명확히 밝힐 수 없어 발암성 없음으로 규제를 하지 않고 있으나, IARC와 국내에서는 발암성 물질로 취급·관리 하고 있다. 국내 산업안전보건법에 의해 발암성이 있는 물질로 추정하는 A2로 규정하고 있다.

결 론

본 연구에서는 국내 산업폐수로부터 발생될 수 있는 미량유기물질 중에서 EU연합국과 미국에서 다루어지고 있는 오염물질에 대해 수질모니터링을 하였다. 섬유/화학산업의 그룹I과 반도체, 전기/전자 및 금속조립 산업 폐수의 그룹II로 구분하여 13개 업체를 대상으로 하였다.

Alachlor, Chlorfenvinphos, Fluoranthene, Hexachlorobutadiene, Hexachlorocyclohexane, Pentachlorobenzene, PAH, Anthracene, Atrazine, Chloropyrifos, Diphthalate (DEHP), Diuron, Endosulfan, Naphthalene, Octylphenol, Simazine, Trichlorobenzenes, Trifluralin, Isoproturon, Penta-

chlorophenol, Tributyltin iodide 등을 모니터링 한 결과, 그룹II에서는 모든 항목이 불검출로, 그룹I의 방류수에서도 Hexachlorobutadiene, PAH, Di(2-ethylhexyl) phthalate, Naphthalene, Octylphenol은 등 5개항목만이 1회 또는 2회 검출되었다.

따라서 상수원으로 유입되면 위해성 측면에서 뿐만 아니라 처리비용에 부담을 주는 미량유해화학물질에 대해 모니터링을 고효율·경제적으로 수행하기 위해서는 수계특성에 적합한 모니터링 항목선정과 처리기술을 고려한 사전 모니터링에 대한 연구가 절실히 요구된다.

사 사

본 연구는 낙동강수계관리위원회(국립환경연구원 낙동강물환경연구소, 2005년도-2006년도)에서 시행한 환경기초조사사업 연구결과의 일부로 연구지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

김만일·강미아, 2006, 낙동강수계의 섬유 및 화학산업폐수로부터 발생하는 미량유해화학 물질의 모니터링, 지질공학, 16(2), pp.145-152.
 노동부, 2004, 한국산업안전공단 물질안전보건자료 (2004년 12월 현재자료).
 환경부, 2002, 수질유해물질통합독성 관리제도 도입방안 연구.
 환경부, 2003, 산업폐수관리체계개선 연구 최종보고서.
 환경부, 2004, 수질오염공정시험방법.
 환경부, 2005a, 수질 유해 물질의 통합독성 관리제도 도입 방안 연구(최종 보고서).
 환경부, 2005b, 화학물질 정보(www.me.go.kr).
 EC, Decision establishing the list of priority substances (No.2477/2001/EC), 2001
 Li L.H., Jester W.F Jr, Orth J.M., 1998, Effects of relatively low levels of mono-(2-ethylhexyl) phthalate on cocultured Sertoli cells and gonocytes from neonatal rats, Toxicol Appl Pharmacol, 153(2), pp. 258-265.
 Moss, E.J., Cook, M.W., Thomas, L.V., and Gray, T.J.B., 1988, The effect of mono-(2-ethyl) phthalate and other phthalate esters on lactate production by Sertoli cells in vitro, Toxicol, Lett, 40, pp. 77-84.
 Nelson L. Nemerow, 1978, Industrial Water Pollution :

Table 4. Specified main pollutant regulations by European Union(EC, 2001).

name of priority substance	OSHA	IARC	name of priority substance	OSHA	IARC
hexachlorobutadiene	NO	YES	polyaromatic hydrocarbons	not applicable	not applicable
di(2-ethylhexyl)phthalate	YES**	YES	endosulfan	NO	NO
isoproturon	NO	NO	naphthalene	NO**	YES
octylphenol	NO	NO	trichlorobenzenes	not applicable	not applicable

Origins, Characteristics, and Treatment, Addison-Wesley Publishing Company.
USEPA, 1999, Guidance for Conducting Health Risk Assessment for Chemical Mixtures.
USEPA, 2005, Method for wastewater analysis (www.epa).

정교철

안동대학교 지구환경과학과
경북 안동시 송천동 388
Tel: 054-820-5753
Fax: 054-823-1627
E-mail: jeong@andong.ac.k

2006년 11월 20일 원고접수, 2006년 12월 4일 게재승인

강미아

안동대학교 환경공학과
경북 안동시 송천동 388
Tel: 054-820-6267
Fax: 054-820-6187
E-mail: wdream@andong.ac.kr

이승환

금오공과대학교 환경공학과
경북 구미시 양호동 1번지
Tel: 054-478-7632
Fax: 054-478-7629
E-mail: dlee@kumoh.ac.kr

조수현

안동대학교 환경공학과
경북 안동시 송천동 388
Tel: 054-820-6267
Fax: 054-820-6187
E-mail: nnaaya@hanmail.net

김순일

금오공과대학교 환경공학과
경북 구미시 양호동 1번지
Tel: 054-478-7645
Fax: 054-478-7629
E-mail: sun1kim@kumoh.ac.kr