

낙동강 유역의 1,4-Dioxane과 Perchlorate 분포특성

김복조 · 한성욱 · 박재윤* · 김상호* · 김종용*

경운대학교 보건복지대학 보건환경공학과 · *경상북도보건환경연구원

Distribution Characteristics 1,4-Dioxane and Perchlorates of in Nakdong River

Bok Jo Kim · Sung Wook Han · Jae Yun Park* · SangHo Kim* · Jong Yong Kim*

College of Health&Welfare, Department of Health Environmental Engineering, Kyungwoon University

*GyeongSangBukdo Government Public Institute of Health & Environment

1. 서론

낙동강은 영남지역의 주요 식수원으로 사용되고 있는 중요한 하천이다. 이러한 낙동강유역에는 크고 작은 공업단지들이 입지하고 있으며, 특히 낙동강 중·상류지역에 위치해 있는 대구, 구미, 김천지역에 대규모 공업단지가 밀집해 있으며, 이들 공업단지로부터 발생하는 하·폐수는 낙동강 수질악화를 가속화 시키는 주요염원으로 알려져 있다.

미량화학물질 중 1,4-다이옥산은 2004년 6월 낙동강 본류 1,4-다이옥산 검출에 이어 2009년에 또 다시 검출되었다. 1,4-다이옥산은 대구지방환경청의 「새로운 미량유해물질의 발견과 대처」에 의하면 낙동강 수계에서 타 수계에 비해 상대적 검출빈도 및 농도가 높게 나타난다고 한다.

경상북도내 주요 하폐수처리장 방류수 및 공단배수에 대해 먹는물 감시항목 중심의 미량유해물질 분포 특성에 관한 연구가 조사, 보고된 바 있다.

낙동강 유역에서의 1,4-다이옥산 및 퍼클로레이트 사태는 낙동강을 토대로 대를 이어 삶을 뿌리를 내리며 살아온 지역주민들에게 상당한 우려와 함께 수돗물에 대한 불신을

안겨 주었다. 하천으로 유입된 미량화학물질들은 인체에 절대적인 유해성을 가지며, 미량이라는 정량적 특성은 하천 수질의 안정적인 수질관리 유지에 어려움을 주고 있으며 수중 생태계에도 악영향을 미치고 있다고 알려져 있다.

산업화 과정에서 발생하는 하수 및 폐수들은 각 하폐수 종말처리장에서 처리되어 하천으로 방류되어진다. 처리 방류수 중에는 발암성 및 돌연변이원성 물질도 존재한다고 보고된 바가 있어 자연히 난분해성물질을 포함한 많은 미량화학물질들이 제거되지 않고 방류될 가능성이 있다는 것을 내포하고 있다.

따라서, 경상북도내 주요 하폐수처리장 방류수(7곳) 및 공단배수(2곳) 그리고 사업장(9곳) 처리수를 대상으로 먹는물 감시항목 중 1,4-다이옥산과 퍼클로레이트의 미량분포 특성을 조사하고, 산업적 필요 측면에서 접근하여 기술하고자 한다.

2. 조사대상 및 방법

2.1. 조사대상

Table 1. 조사대상 지점의 일반적인 특성

지점(위치)	준공연도/증설연도	일일처리용량(m ³ /day)	처리공법
김천(김천,대광)*	99.3	80,000	표준활성슬러지법
구미(칠곡,석적)*	87.7/98.1/05.7	330,000	DNR
구미4단지(구미,금전)*	06.1	50,000	A ₂ O+응집침전, 급속여과
왜관(칠곡,왜관)*	94.4/06.3	40,000	표준활성슬러지법+A ₂ O
경주(경주,천북)*	95.8/01.4	110,000	협기호기법
영주(영주,적서)*	98.11	40,000	표준활성슬러지법
군위(군위,군위)*	94.10	1,000	표준활성슬러지법
용강공단**		경주시 용강동 구곡천	
포항공단**		포항시 장흥동 장흥교 위	

*공단 하폐수처리장, **공단배수

E-mail: bjkim@ikw.ac.kr

Tel: 054-479-1281

Fax: 054-479-1281

Table 2. 분석기기 및 분석조건의 일반적 항목

항목	M.W.	CAS No.	RT	1st selected Ion	2ndt selected Ion	Oven Temp. & Condition	Instrument & Condition
1,4-dioxane	88	123-91-1	9.78	88	58,43	40 °C(1 min)→ 10 °C/min→150 °C Inlet temp. : 200 °C	split 15:1 flow : 1.0 mL/min
Perchlorate	-	-	-	-	-	Column : Dual-4 Flow : 1.5 mL/min	Methrohm

Table 1에 조사대상인 도내 7군데의 주요 하폐수처리장과 2곳의 공단배수의 일반적인 특성을 나타내었다. 조사 기간은 2007년 5월, 7월, 10월 그리고 11월 총 4회에 걸쳐서 채수, 분석하였다.

2.2. 조사항목 및 방법

분석한 항목은 먹는물 감시항목 중 1,4-다이옥산(1,4-Dioxane) 및 퍼클로레이트(Perchlorate) 2종이다.

분석방법은 1,4-다이옥산은 Liquid-Liquid Extraction법을 사용하여 GC-MS로 분석하였으며, 퍼클로레이트는 IC (Ion Chromatography)를 이용하여 EPA method 314.0의 분석방법에 따라 분석하였다.

Table 2에 사용된 분석기기 및 분석조건, 그리고 분석항목인 1,4-다이옥산 및 퍼클로레이트의 일반적인 특성을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1,4-다이옥산 특성 및 분포

1,4-다이옥산은 화학물질의 합성, 용매와 더불어 세정제, 페인트, 광택제, 니스, 코팅제, 왁스 등의 제조 시 유기용제의 안정제 등으로 널리 사용되고 있는 물질이다.

토양흡수계수가 낮아서 토양 및 부유물질에 잘 흡착되지 않는 성질이 있어서 지하수 오염, 공장 유출수에서 흔히 발견되며 흡입시 기침, 눈의 자극, 현기증, 두통, 구토 등의 증상이 나타나는 것으로 알려져 있다. Fig. 1은 다이옥산의 이성질체 구조를 나타낸 것으로, 그 중 1,4-다이옥산이 가장 안정하여 그 양이 많이 존재하고, 그림에서처럼 구조상 탄소사슬에 산소가 존재하는 고리구조로서 혐기성 처리로도 용이하게 분해가 되지 않고 일반적인 생물처리 공정에서도 미생물에 의한 분해가 일어나지 않는 특징을 지닌다.

1,4-다이옥산의 생성은 Fig. 2에서 처럼 폴리에스테르 제조사업장의 중합 제조공정에서 부산물로 발생된다. 원재료

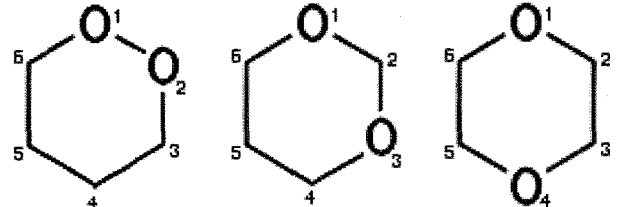


Fig. 1. 다이옥산 이성질체.

인 TPA (Terephthalic acid)와 EG (Ethylene Glycol)와의 중축합반응 과정에서 EG의 일부가 DEG (D-ethylene Glycol)로 전환되고, 전환된 DEG가 1,4-다이옥산으로 변형되는 것으로 알려져 있다.

부산물로 발생되어지는 1,4-다이옥산은 앞에서 언급한 구조적 원인에 의해 난분해성으로 분해가 어려운 화학물질이다. 폴리에스테르 섬유는 흡습성이 낮아 세탁 후 쉽게 마르며, 탄성회복이 좋아 구김이 잘 안 생기며, 마찰강도가 높아 내구성이 있으며, 가볍고, 질기고, 물세탁이 가능하고 내산성, 내알칼리성, 내일광성, 내약품성 등 장점이 있어 모든 종류의 의류로 사용되며 합성섬유 중 가장 용도가 다양한 제품이다.

불경기 시대를 살아가는 소비자의 입장에서도 내구성이 좋은 폴리에스테르 섬유에 대한 선호도는 높을 수밖에 없다. 비록 중합공정에서 부산물로 1,4-다이옥산이 생산되더라도, 폴리에스테르 섬유가 합성섬유 생산량의 50% 이상을 차지하고 있을 정도로 화섬업체에 있어서는 효과 제품인 셈이다.

Table 3에 1,4-다이옥산에 대한 조사결과를 나타내었다.

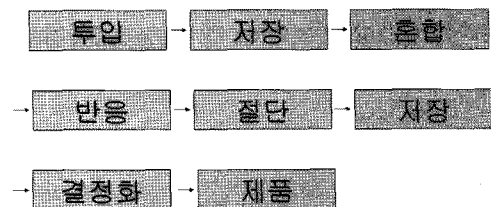


Fig. 2 일반적인 중합 제조 공정도.

Table 3. 각 지점별 및 사업장의 1,4-다이옥산 분석 결과치

지점	김천	구미	구미4	왜관	경주	영주	군위	용강공배	포항공배	A	B	C	D	E	F	G	H	I
농도 (µg/L)	14.2~211	254~911	N.D	14.2~27.0	N.D	N.D	N.D	N.D	14.6	342~41975	9035~40483	28~2076	306~1631	9482~65174	4473~22746	181~6486	5705~43270	1031~30779

N.D : Not Detected

Table 4. 각 지점별 퍼클로레이트 분석 결과치

지점	김천	구미	구미4	왜관	경주	영주	군위	용강 공배	포항 공배	A	B	C	D	E	F	G	H	I
농도 ($\mu\text{g/L}$)	7.7~ 11.2	2.9~ 10.7	N.D	21.4	N.D	N.D	3.1	N.D	2.96	-	-	-	-	-	-	-	-	-

N.D : Not Detected

현재 1,4-다이옥산의 갈수기 수질기준은 50 $\mu\text{g/L}$ 로 설정하여 모니터링을 하고 있다.

구미처리장의 경우, 254~911 $\mu\text{g/L}$, 김천처리장에서는 14.2~211 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 검출되었으며, 왜관처리장과 포항공단배수지점에서는 미량으로 검출되었다.

구미 소재 사업장(8곳)의 폐수처리 방류수의 경우, 28~40597 $\mu\text{g/L}$, 김천 소재 사업장(1곳)에서는 1,031~30,779 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 검출되어 나타난다.

3.2. 퍼클로레이트 특성 및 분포

퍼클로레이트는 물에 잘 녹는 성질이 있고 화학적으로 안정하여 분해가 잘 되지 않으며, 폭약제조 및 화학제조용 첨가제 등으로 사용되는 자극성 물질이다. 노출 시 호흡기 및 피부 등에 자극을 줄 수 있고, 과다 노출 시 갑상선 장애를 유발하는 물질이다.

Table 4에 퍼클로레이트에 대한 조사결과를 나타내었다.

현재 퍼클로레이트의 갈수기 수질기준은 6 $\mu\text{g/L}$ 로 설정하여 모니터링을 하고 있다.

구미처리장의 경우, 2.9~10.7 $\mu\text{g/L}$, 김천처리장에서는 7.7~11.2 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 검출되었으며, 구미4단지처리장, 군위처리장, 포항공단배수 지점에서 각각 검출되었다.

4. 결론

1,4-다이옥산은 구미처리장, 김천처리장, 구미4처리장, 군위처리장 및 포항공단배수로에서도 검출되어 나타났다. 그리고 구미 및 김천 소재 사업장의 폐수처리 방류수에서 모두 검출되었다.

퍼클로레이트는 구미처리장, 김천처리장, 구미4처리장에서 검출되었으며, 군위처리장과 포항공단배수로에서 미량의 농도로 검출되었다.

금번 1,4-다이옥산의 분포 조사에서 알 수 있었던 흥미로운 사실은 갈수기때보다 홍수기전, 후 때의 배출 농도가 상대적으로 높음에도 불구하고 사회적 문제가 되지 않았다는 점이다. 이러한 사실은 하천이 계절에 관계없이 충분한 수량을 유지할 수 있다면 미량화학물질에 의한 사회적 문제 야기가 다소 감소할 것으로 판단된다.

앞에서 보았듯이 산업공정 과정에서 1,4-다이옥산과 퍼클로레이트의 발생과 사용은 불가피한 실정이다. 또한, 이들에 대한 지속적인 모니터링과 수질오염 감시체계의 구축도 불가피한 실정이다.

향후, 처리장 및 미량화학물질 배출 사업장의 저감하려는 의지와 노력, 그리고 하천에서의 효율적인 수질관리와 안전한 상수원 확보 그리고 처리장에서의 미량화학물질 처리 방법이 개선될 수 있을 것이라고 기대하면서 보고를 마치고자 한다.

참고문헌

1. 경상북도보건환경연구원, 도내 주요 하폐수처리장 방류수의 미량유해물질 분포 특성, **20**, 105~118(2007).
2. 대구지방환경청, 새로운 미량유해물질의 발견과 대처, pp. 3~5(2005).
3. 환경부, 특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정 연구(2002).
4. 환경관리연구소, 환경산업총람, pp. 202~206(1995).
5. 이순화, 김지훈, 낙동강 중류수계의 변이원성과 유기오염물질의 거동에 관한 연구, 대한환경공학회지, **19(6)**, 785~798(1997).
6. 이문희, 이종삼, 한상국, 영산강 유역 생활하수처리장 방류수에서의 유기오염물질 분포특성에 관한 연구, 대한환경공학회지, **27(12)**, 1332~1339(2005).
7. 환경부, 먹는물수질감시항목운영지침및시험방법, 1~56(2004).
8. 환경부, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 합유실태 조사(9차), p. 203(2001).
9. 김경숙, 오병수, 강준원, 한상국, 정봉철, 안규홍, 팔당상수원수내 미량유해물질의 조사 및 관리 방안, 한국물환경학회지, **19(2)**, 183~191(2003).