

Research Article



CrossMark

Open Access

## 금강 수계 주요지류인 갑천과 미호천에서 잠정유해물질 오염원 확인 연구

이준배<sup>1</sup>, 이재정<sup>1</sup>, 조윤해<sup>1</sup>, 윤조희<sup>1</sup>, 흥선화<sup>1</sup>, 이대희<sup>1</sup>, 이수형<sup>1</sup>, 조영환<sup>2</sup>, 신호상<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>국립환경과학원 금강물환경연구소 물환경화학연구과, <sup>2</sup>공주대학교 환경과학과

### Contamination Sources of Several Potentially Hazardous Compounds Found at the Gap Stream and the Miho Stream, Two Major Tributaries of the Geum River

Jun-Bae Lee<sup>1</sup>, Jay-Jung Lee<sup>1</sup>, Yoon-Hae Cho<sup>1</sup>, Jo-Hee Yoon<sup>1</sup>, Seoun-Hwa Hong<sup>1</sup>, Dae-Hee Lee<sup>1</sup>, Soo-Hyung Lee<sup>1</sup>, Young-Hwan Cho<sup>2</sup> and Ho-Sang Shin<sup>2\*</sup> (<sup>1</sup>Water Environmental Chemistry Graduate, Geum River Environment Research Center, National Institute of Environmental Research Okcheon-gun 29027, Korea, <sup>2</sup>Department of Environmental Science, Kongju University, Kongju-si 32588, Korea)

Received: 19 October 2015 / Revised: 2 March 2016 / Accepted: 9 March 2016

Copyright © 2016 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Jun-Bae Lee

<http://orcid.org/0000-0002-4568-9150>

### Abstract

**BACKGROUND:** Water quality is of concern to water utility operators, public health officials, and populations using the water. If any contaminant is released from a point of entry, it could be spread rapidly throughout the water stream. So the identification of the location of the points of entry and its release history are critical informations to establish the management strategy.

**METHODS AND RESULTS:** Aniline, nonylphenol, pentachlorophenol and formaldehyde in 39 surface water samples were analysed using Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) methods. Formaldehyde, aniline and nonylphenol were mainly detected in the near sites where industrial waste water and domestic sewage were discharged into stream. But pentachlorophenol was detected in the downstream samples where pulp manufacturing plants were operated.

**CONCLUSION:** Results indicate that pentachlorophenol found in main stream of Guem river was mainly

introduced from pulp manufacture industries. Otherwise, formaldehyde, aniline and nonylphenol were mainly contaminated from the industrial waste water and domestic sewage.

**Key words:** Aniline, Formaldehyde, Geum River, Nonylphenol, Pentachlorophenol

### 서론

잠재적으로 해로운 영향을 줄 수 있는 다양한 오염물질들은 환경으로 꾸준히 배출되고 있다(Abdel Salam *et al.*, 2009). 특히 하수처리장은 모든 물질을 완벽하게 제거하지 못하므로, 역설적으로 불완전하게 처리된 물질이 수계로 유입되는 주요 유입 원이 될 수 있다(Feng *et al.*, 2009). 우리나라는 도심하천이 직접적인 상수원으로 사용되고 있지는 않지만, 최근 하천둔치와 4대강 수변구역이 공원으로 활용되고 있으므로, 도심하천이 국민 건강에 유해 요소로 작용할 수 있는 가능성이 이전보다 높아졌다. 이에 따라 우리나라도 국민건강과 수생태계 보호를 위해 환경기준 설정과 더불어 점오염원 및 비점오염원에 대한 수질 관리를 강화하고 있는데, 특히 2013년부터는 수질 수생태계 환경기준에 사람의 건강보호항목 3개(formaldehyde, 1,4-dioxane, hexachlorobenzene)이 추가되었다.

\*Corresponding author: Ho-Sang Shin

Phone: +82-41-850-8811; Fax: +82-41-850-8811;

E-mail: [hshin@kongju.ac.kr](mailto:hshin@kongju.ac.kr)

또한 안정적인 수질관리를 위해서는 하천에 존재하는 유해화학물질의 배출원이 될 수 있는 산업단지, 제조공장에서 사용하고 있는 여러 화학물질에 대한 집중적인 관리 감독과 주기적인 모니터링이 필요하다. 이를 위해서 환경부에서는 '수질관리과'를 만들어 수질관리를 총괄업무를 강화하였고, '수생태계 복원 및 사고 대응 체계 구축을 통한 공공수역 살리기', '선제적 수질관리를 위한 수질예보제 운영', '수질오염 사고시 신속한 대응을 위한 실시간 예측시스템 개발·운영', '국가 수질 측정망 통합 DB구축관리, 중장기 수질평가 연구' 등을 수행하며 국민생활과 수생태계와 연관된 수질환경 문제 해결을 위해 지속적인 노력을 해오고 있다.

2000년대 이후부터 전통적인 수질오염물질에 더해 각종 독성물질, 발암성 물질, 내분비계장애물질 등에 대한 우려가 커지고 있으므로 이를 반영한 환경기준 설정이 필요하다. 또한 각 지역에 따라 수계배출원이 다르므로 효과적인 관리를 위해서는 환경기준을 일괄적으로 적용하기 보다는 지역에 따른 특성을 반영할 필요가 있다. 이를 위해 규제 대상물질 선정과 그 물질의 규제치를 정할 때 지역단위 조사 자료를 바탕으로 하는 것이 바람직하다. 실생활에서 유해물질 노출상황을 고려하여 사람의 건강보호와 더불어 수생생물 보호를 위해서는 지역별로 특이적으로 검출되거나, 검출농도 및 빈도가 높은 항목들에 대해서 오염물질 발생 원인을 추적하고 오염 원인을 규명하는 작업이 필요하다.

이를 위해서 본 연구에서는 금강의 대표적 하천인 갑천(20

지점)과 미호천(19지점)에서 유해화학물질의 발생원을 추적하고 오염원인을 규명하고자 하였다. 지역에 특화된 대상물질을 골라내기 위하여 최근에 수행되었던 국가 연구과제의 결과를 분석하였으며, 그 결과 우선 조사해야 할 물질로 formaldehyde, aniline, nonylphenol, pentachlorophenol 4가지를 선정하였다. 합성원료인 aniline과 페놀류인 nonylphenol, pentachlorophenol은 LLE-GC-MS(liquid-liquid extraction gas chromatography mass spectrometry) 분석법을 사용하였으며, 알데히드류인 formaldehyde는 HS-GC-MS(headspace gas chromatography mass spectrometry) 분석법을 사용하였다.

## 재료 및 방법

### 시약 및 표준품

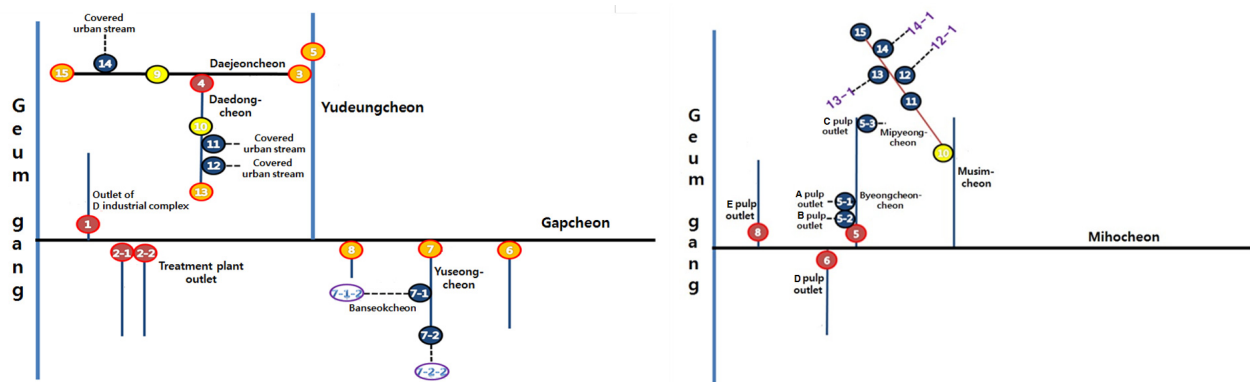
내부표준물질(internal standard, IS)을 포함한 각종 표준물질은 Sigma-Aldrich(Merck, St. Louis, Missouri, USA)의 고농도 표준용액을 희석하여 사용하였다. 분석용 methanol과 dichloromethane은 Burdick & Jackson (Honeywell, Morris, New Jersey, USA)의 시약을 사용하였고, 정제수는 초순수 milli-Q(millipore corp., milford, MA, USA)를 사용하였다. 모든 초자 기구는 세제, 증류수, 아세톤, 메탄올로 연속하여 세척한 후 350°C에서 4시간 이상 가열한 후 오염이 없는 곳에서 방냉한 것을 사용하였다.

**Table 1. Sampling points on the monitoring of potential hazardous compounds contamination routes in Gapcheon**

No.	Location	Sampling point
1	Gap stream 1	Outlet of D industrial complex, Daeduk-gu, Daejeon
2	Gap stream 2-1	Treatment plant outlet (1), Yuseong-gu, Daejeon
3	Gap stream 2-2	Treatment plant outlet (2), Yuseong-gu, Daejeon
4	Gap stream 3	The end part of Daejeoncheon, Daeduk-gu, Daejeon
5	Gap stream 4	The end part of Daedongcheon, Dong-gu, Daejeon
6	Gap stream 5	The upstream part of Yudeungcheon, Seo-gu, Daejeon
7	Gap stream 6	The end part of Jinjamcheon, Yuseong-gu, Daejeon
8	Gap stream 7	The end part of Yuseongcheon, Yuseong-gu, Daejeon
9	Gap stream 7-1	The end part of Banseokcheon, Yuseong-gu, Daejeon
10	Gap stream 7-1-1	The upstream part of Banseokcheon, Yuseong-gu, Daejeon
11	Gap stream 7-2	The midstream part of Yuseongcheon, Yuseong-gu, Daejeon
12	Gap stream 7-2-1	The inflow stream of Yuseongcheon, Yuseong-gu, Daejeon
13	Gap stream 8	The end part of Tandongcheon, Yuseong-gu, Daejeon
14	Gap stream 9	The upstream part of Daejeoncheon, Dong-gu, Daejeon
15	Gap stream 10	The upstream part of Daedongcheon, Dong-gu, Daejeon
16	Gap stream 11	The covered urban stream (1) of upstream part in Daedongcheon, Dong-gu, Daejeon
17	Gap stream 12	The covered urban stream (2) of upstream part in Daedongcheon, Dong-gu, Daejeon
18	Gap stream 13	The upmost stream part in Daedongcheon, Dong-gu, Daejeon
19	Gap stream 14	The covered urban stream of upstream part in Daejeoncheon, Dong-gu, Daejeon
20	Gap stream 15	The upmost stream part in Daejeoncheon, Dong-gu, Daejeon

**Table 2. Sampling points on the monitoring of potential hazardous compounds contamination routes in Mihocheon**

No.	Location	Sampling point
1	Miho stream 1	Jincheon Nong-bridge, Jincheon-gun, Chungcheongbuk-do
2	Miho stream 2	The end part of Musimcheon, Heungdeok-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
3	Miho stream 3	O industrial Complex outlet, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
4	Miho stream 4	The end part of Seoknamcheon, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
5	Miho stream 5	The end part of Byeongcheoncheon, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
6	Miho stream 5-1	A pulp manufacturing plant outlet, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
7	Miho stream 5-2	B pulp manufacturing plant outlet, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
8	Miho stream 5-3	C pulp manufacturing plant outlet, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
9	Miho stream 6	D pulp manufacturing plant outlet, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
10	Miho stream 7	End part of Jocheon, Jochiwon-eup, Sejong
11	Miho stream 8	E pulp manufacturing plant outlet, Jochiwon-eup, Sejong
12	Miho stream 9	The upstream part of Musimcheon, Sangdang-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
13	Miho stream 10	The end part of Mipyongcheon, Sangdang-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
14	Miho stream 11	The part near 'Miho stream 10' in Mipyongcheon, Sangdang-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
15	Miho stream 12	The inflow stream (1) of Mipyongcheon, Sangdang-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
16	Miho stream 13	The inflow stream (2) of Mipyongcheon, Sangdang-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
17	Miho stream 14	The inflow stream (3) of Mipyongcheon, Sangdang-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
18	Miho stream 14-1	The upstream inflow-stream (3) of Mipyongcheon, Sangdang-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do
19	Miho stream 15	The upmost stream part of Mipyongcheon, Sangdang-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do

**Fig. 1. Sampling points on the monitoring of potential hazardous compounds contamination routes in Gapcheon and Mihocheon.**

\*A, B, C, D, E : specific names are not provided for each right of privacy.

\*1~15 (number) : sampling location, mentioned by table 1, 2.

### 시료채취

금강수계 지천인 갑천, 미호천을 대상으로 2014년 5월부터 11월까지 4회에 걸쳐 조사하였다. 채수방법은 갑천과 미호천으로 들어오는 소하천의 하류부터 시작하여 상류까지 단계적으로 올라가는 방법으로 오염원 추적을 위해 진행하였다. 조사지점은 총 39개 지점으로써 갑천이 20개 이었으며, 미호천은 19개 이었다. 각 지점에 대한 명칭 및 자세한 세부내용은 Table 1, 2와 Fig. 1에 제시하였다.

시료용기는 미리 세척한 후 건조시킨 Environmental

Sampling Supply(San Leandro, CA, USA)사 제품의 테플론(teflon) 마개가 있는 시료채취용 갈색유리병을 사용하였다. 이 용기는 유기물이 용출되지 않음을 증명하는 인증서를 포함하고 있다. 유기화합물 분석시료는 각 전처리 방법별로 분리하여 테플론 마개가 있는 1 L 갈색유리병과 40 mL 갈색 바이알에 headspace 없이 채수하였으며, 검출 시 재분석을 위해 각 지점마다 3개씩 6개 시료를 채수하였다. 채수한 시료는 4℃ 온도를 유지하기 위해 현장에서 얼음을 넣은 아이스 박스에 보관하였으며, 채수한 시료는 실험실로 이송하여 분석

전까지 냉장 보관하였다.

### 시료분석

Formaldehyde는 유도체화 시킨 후 HS-GC-MS 분석법을 사용하였다. 10 mL headspace vial에 시료 3 mL를 취하고 pH 9.0 buffer(sodium bicarbonate : potassium carbonate = 3:1)로 조절 후 내부표준물질(acetone-d6)을 가한 다음 유도체화 시약(trifluoroethylhydrazine)을 첨가하여 GC-MS로 분석하였다.

준휘발성 유기화합물인 aniline, nonylphenol, pentachlorophenol은 LLE-GC-MS 분석법을 사용하였다. 1,000 mL 분액깔때기에 시료 1,000 mL를 넣은 후 내부표준물질로써 phenanthrene-d10를 넣었다. 다음으로 염화나트륨 40 g을 넣고 추출용매인 디클로로메탄 40 mL를 넣은 다음 증성과 염기성에서 각각 추출한 후 추출액을 진공회전증발기로 100  $\mu$ L까지 농축하였다. 농축한 시료는 필요하면 정제과정을 거친 후 GC-MS로 분석하였다.

선택이온 또는 정량이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 각 물질의 머무름 시간에 해당하는 위치 피이크로부터 면적을 측정하고, 미리 작성한 검정곡선으로부터 각각의 양을 구

하여 시료 중 농도를 산출하였다.

### 시험방법의 신뢰성 확인

본 연구의 분석방법에 대한 신뢰성 확인을 위해 검출한계, 정량한계, 검정곡선, 정밀도, 정확도, 회수율에 대한 정도관리를 아래와 같이 수행하였다.

모든 정도관리는 분석성분이 검출되지 않는 하천수를 이용하였으며, 예상 검출한계 농도를 첨가한 7개의 시료를 준비하여 하천시료와 같은 실험절차에 따라 분석하여 얻은 표준편차에 3.14를 곱한 값을 검출한계로 하였으며, 10을 곱한 값을 정량한계로 하였다. 분석 대상 물질의 정량한계는 각각 2.7  $\mu$ g/L (formaldehyde), 0.005  $\mu$ g/L (aniline), 0.044  $\mu$ g/L (nonylphenol), 0.005  $\mu$ g/L (pentachlorophenol)이었다. 검정곡선 작성 결과 formaldehyde의 직선성( $r^2$ )은 0.999 이상의 값을 보였고, aniline, nonylphenol, pentachlorophenol의 직선성( $r^2$ )은 0.994 이상의 값을 보였다.

선택한 4가지 유해화학물질들을 적정 농도로 첨가한 5개 시료에 대해 실험절차에 따라 분석하여 정량하였을 때 상대 표준편차를 정밀도, 참값에 대한 백분율을 정확도로 반영하였다. 정량 결과, 정밀도는 10.9% 이내 이었으며, 정확도는

Table 3. Analytical results of formaldehyde in Gapcheon

• Unit :  $\mu$ g/L

Sites	1st (May)	2nd (July)	3rd (September)	4th (November)
Gap stream 1	86.6	54.7	115.6	51.6
Gap stream 2-1	28.0	7.8	6.4	10.8
Gap stream 2-2	30.4	7.1	19.4	6.8
Gap stream 3	10.9	ND	-	-
Gap stream 4	13.7	3.5	4.5	2.7
Gap stream 5	11.2	-	-	-
Gap stream 6	11.3	-	-	-
Gap stream 7	23.6	ND	-	-
Gap stream 7-1	-	-	4.2	4.2
Gap stream 7-1-1	-	-	-	5.4
Gap stream 7-2	-	-	6.0	ND
Gap stream 7-2-1	-	-	-	ND
Gap stream 8	20.7	-	-	-
Gap stream 9	-	ND	12.0	ND
Gap stream 10	-	ND	ND	ND
Gap stream 11	-	-	ND	ND
Gap stream 12	-	-	ND	ND
Gap stream 13	-	-	ND	-
Gap stream 14	-	-	4.4	ND
Gap stream 15	-	-	ND	-
Concentration range	10.9-86.6	3.5-54.7	4.2-115.6	2.7-51.6
Mean	26.3	9.8	13.8	7.0
Detection frequency (%)	100	50	62	46

\*'-': non-sampling point

\*'ND': not detected or <LOQ (limit of quantitation)

Table 4. Analytical results of formaldehyde in Mihocheon

• Unit :  $\mu\text{g/L}$ 

Sites	1st (May)	2nd (July)	3rd (September)	4th (November)
Miho stream 1	15.7	-	-	-
Miho stream 2	8.7	ND	-	-
Miho stream 3	24.3	-	-	-
Miho stream 4	3.3	-	-	-
Miho stream 5	7.9	19.3	19.2	ND
Miho stream 5-1	-	-	ND	4.2
Miho stream 5-2	-	-	7.3	6.6
Miho stream 5-3	-	-	-	5.3
Miho stream 6	178.6	61.6	7.5	93.2
Miho stream 7	ND	ND	-	-
Miho stream 8	11.5	ND	5.1	4.5
Miho stream 9	-	ND	-	-
Miho stream 10	-	ND	3.6	ND
Miho stream 11	-	-	3.6	ND
Miho stream 12	-	-	ND	ND
Miho stream 13	-	-	ND	ND
Miho stream 14	-	-	ND	ND
Miho stream 14-1	-	-	-	ND
Miho stream 15	-	-	-	ND
Concentration range	3.3-178.6	19.3-61.6	3.6-19.2	4.2-93.2
Mean	31.4	12.5	5.2	9.6
Detection frequency (%)	88	29	60	39

\*'-': non-sampling point

\*'ND': not detected or &lt;LOQ(limit of quantitation)

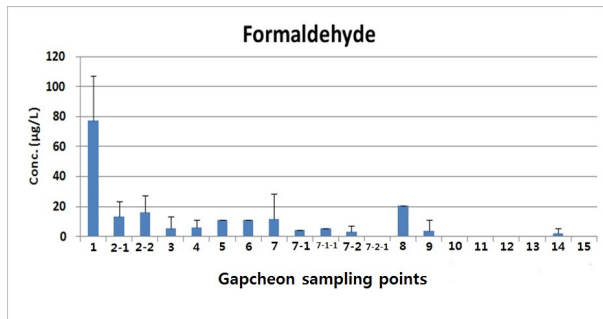


Fig. 2. Analytical results of formaldehyde in Gapcheon. \*1~15 (number) : sampling location, mentioned by table 1 and figure 1.

83.5-113.6% 범위를 보였다. 또한 aniline, nonylphenol, pentachlorophenol의 회수율은 75.8~109.9% 범위를 보였다. 이 모든 정도관리 결과를 종합하면, 높은 신뢰성을 확보한 것으로 볼 수 있다.

### 결과 및 고찰

#### 측정결과 및 해석

Formaldehyde은 갑천 20개 조사지점의 평균농도가 14.2

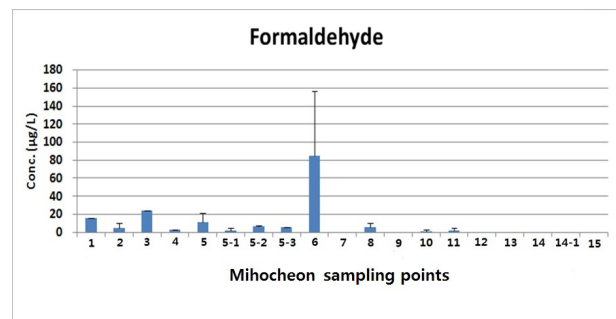


Fig. 3. Analytical results of formaldehyde in Mihocheon. \*1~15 (number) : sampling location, mentioned by table 2 and figure 1.

$\mu\text{g/L}$ 이었으며, 농도분포는 3.5~115.6  $\mu\text{g/L}$ 를 보였다. 미호천 19개 조사지점의 평균농도는 14.7  $\mu\text{g/L}$ 이었고, 농도분포는 3.3~178.6  $\mu\text{g/L}$ 이었다. Formaldehyde의 분석 결과를 Table 3, 4와 Fig. 2, 3에 정리하였다.

Aniline의 경우 갑천 20개 지점의 평균농도와 농도분포는 각각 0.046  $\mu\text{g/L}$ , 0.007~0.195  $\mu\text{g/L}$ 이었고, 미호천 19개 지점의 평균농도와 농도분포는 각각 0.074  $\mu\text{g/L}$ , 0.009~0.375  $\mu\text{g/L}$ 이었다. Nonylphenol의 경우 갑천 20개 지점에서 평

Table 5. Analytical results of semi-volatile organic compounds in Gapcheon

• Unit :  $\mu\text{g/L}$ 

Compounds Sites	Aniline				Nonylphenol				Pentachlorophenol			
	1st (May)	2nd (July)	3rd (September)	4th (November)	1st (May)	2nd (July)	3rd (September)	4th (November)	1st (May)	2nd (July)	3rd (September)	4th (November)
Gap stream1	0.065	0.120	0.069	0.060	0.610	ND	0.920	0.340	0.061	0.080	0.044	0.073
Gap stream2-1	0.133	0.007	0.030	0.023	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Gap stream2-2	0.049	0.026	0.029	0.043	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Gap stream3	0.164	ND	-	-	0.111	ND	-	-	ND	ND	-	-
Gap stream4	0.092	0.005	0.007	0.010	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Gap stream5	0.052	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-
Gap stream6	0.035	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-
Gap stream7	0.061	0.011	-	-	0.056	ND	-	-	ND	ND	-	-
Gap stream7-1	-	-	0.010	0.015	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
Gap stream7-1-1	-	-	-	0.022	-	-	-	ND	-	-	-	ND
Gap stream7-2	-	-	0.008	ND	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
Gap stream7-2-1	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-	ND
Gap stream8	0.021	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-
Gap stream9	-	0.046	0.008	ND	-	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND
Gap stream10	-	0.153	0.017	0.068	-	0.079	ND	ND	-	ND	ND	ND
Gap stream11	-	-	0.195	0.051	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
Gap stream12	-	-	0.028	0.062	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
Gap stream13	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-
Gap stream14	-	-	0.033	0.038	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
Gap stream15	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-
Concentration range	0.021 -0.164	0.005 -0.153	0.007 -0.195	0.010 -0.068	0.056 -0.610	0.079	0.920	0.340	0.061	0.080	0.044	0.073
Mean	0.075	0.046	0.034	0.031	0.101	0.029	0.091	0.046	0.009	0.012	0.006	0.008
Detection frequency (%)	100	88	85	77	33	13	8	8	11	13	8	8

\*'-': non-sampling point, 'ND' : not detected or &lt;LOQ(limit of quantitation)

Table 6. Analytical results of semi-volatile organic compounds in Mihocheon

• Unit :  $\mu\text{g/L}$ 

Compounds Sites	Aniline				Nonylphenol				Pentachlorophenol			
	1st (May)	2nd (July)	3rd (September)	4th (November)	1st (May)	2nd (July)	3rd (September)	4th (November)	1st (May)	2nd (July)	3rd (September)	4th (November)
Miho stream1	0.024	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-
Miho stream2	0.027	0.009	-	-	0.169	ND	-	-	ND	ND	-	-
Miho stream3	ND	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-
Miho stream4	0.040	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-
Miho stream5	0.033	0.144	0.038	0.029	ND	ND	ND	ND	0.026	0.133	0.030	0.027
Miho stream5-1	-	-	0.163	0.031	-	-	ND	ND	-	-	0.686	ND
Miho stream5-2	-	-	0.192	0.031	-	-	ND	ND	-	-	0.180	0.181
Miho stream5-3	-	-	-	0.048	-	-	-	ND	-	-	-	0.153
Miho stream6	0.311	0.375	0.025	0.102	ND	ND	ND	ND	0.622	0.204	0.092	0.402
Miho stream7	0.060	ND	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND	-	-
Miho stream8	0.061	0.187	0.190	0.024	ND	ND	0.540	0.519	ND	0.083	0.040	0.016
Miho stream9	-	ND	-	-	-	ND	-	-	-	ND	-	-
Miho stream10	-	0.148	0.068	0.016	-	0.151	ND	ND	-	ND	ND	ND
Miho stream11	-	-	0.034	0.013	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
Miho stream12	-	-	0.033	0.013	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
Miho stream13	-	-	0.016	0.006	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
Miho stream14	-	-	0.011	0.006	-	-	ND	ND	-	-	ND	ND
Miho stream14-1	-	-	-	0.006	-	-	-	ND	-	-	-	ND
Miho stream15	-	-	-	0.005	-	-	-	ND	-	-	-	ND
Concentration range	0.024 -0.311	0.009 -0.375	0.011 -0.192	0.005 -0.102	0.169	0.151	0.540	0.519	0.026 -0.622	0.033 -0.204	0.030 -0.686	0.016 -0.402
Mean	0.070	0.124	0.077	0.026	0.040	0.040	0.074	0.060	0.083	0.061	0.104	0.062
Detection frequency (%)	88	71	100	100	13	14	10	8	25	43	50	39

\*'-': non-sampling point, 'ND' : not detected or &lt;LOQ(limit of quantitation)

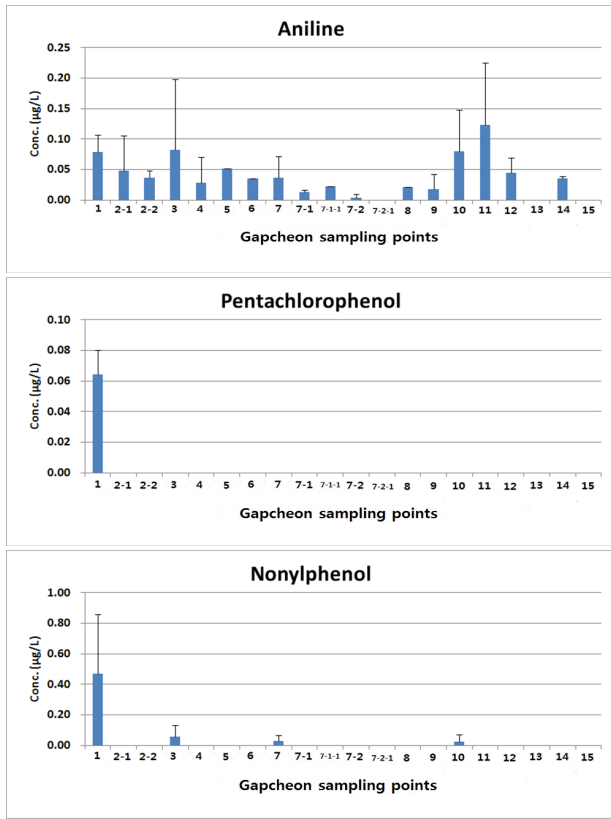


Fig. 4. Analytical results of semi-volatile organic compounds in Gapcheon.  
 \*1~15 (number) : sampling location, mentioned by table 1 and figure 1.

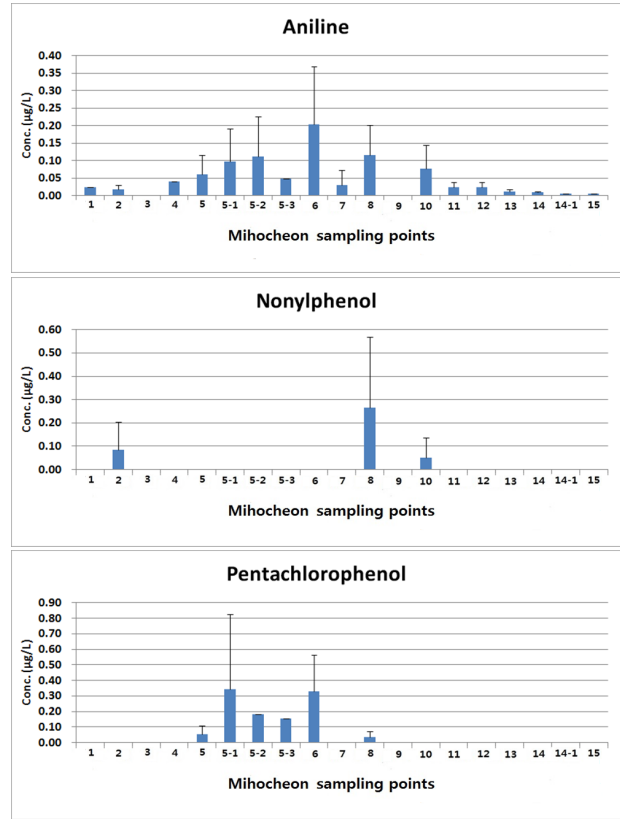


Fig. 5. Analytical results of semi-volatile organic compounds in Mihocheon.  
 \*1~15 (number) : sampling location, mentioned by table 2 and figure 1.

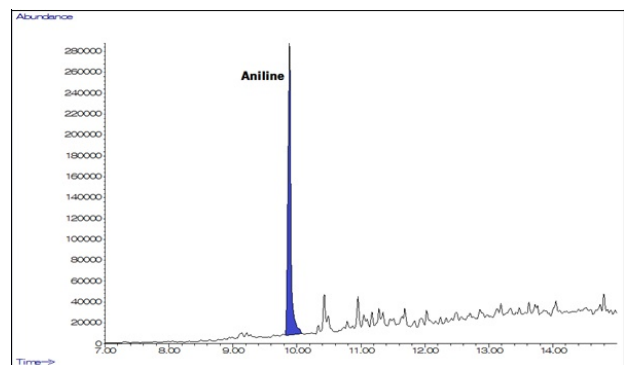
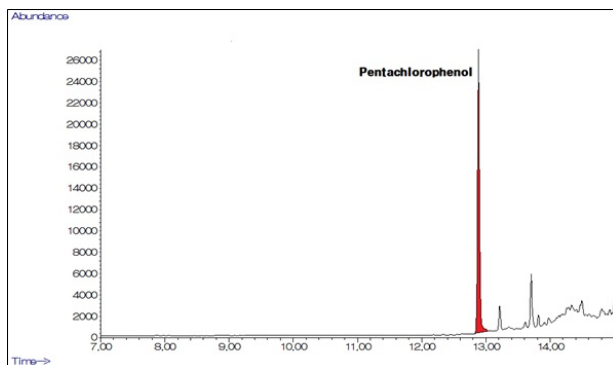


Fig. 6. GC-MS chromatograms of Miho stream 5-1 sample (3th, september) quantified in concentration of 0.163 µg/L (aniline) and 0.686 µg/L (pentachlorophenol).  
 \*Miho stream 5-1 : A pulp manufacturing plant outlet, Cheongwon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do

균농도가 0.067 µg/L이고, 농도분포는 0.056~0.920 µg/L을 보였으며, 미호천 19개 지점은 평균농도가 0.054 µg/L, 농도분포는 0.151~0.540 µg/L을 보였다. Pentachlorophenol 은 갑천 20개 지점에서 평균농도와 농도분포가 각각 0.009 µg/L, 0.044~0.080 µg/L인 반면 미호천 19개 지점에서는 평균농도가 0.078 µg/L이고 농도분포는 0.016~0.686 µg/L으로 두 하천의 경향이 달랐다. Aniline, nonylphenol,

pentachlorophenol 분석 결과를 Table 5, 6과 Fig. 4, 5에 정리하였고, 오염원 추적 및 오염경로조사 중 미호천 5-1 지점의 3차 조사결과에 대한 chromatogram은 Fig. 6과 같다.

Formaldehyde의 경우, 공기 중에 포함된 메탄에 햇빛과 산소가 화학반응하거나 탄소 물질이 불완전 연소될 때 자연적으로 생성되기도 하므로 대기환경 중 배경농도 수준이 검출 여부(검출 또는 불검출)를 결정할 것으로 판단하였다. 따

라서 그 수준의 값을 일정 수준 넘을 경우 오염원 추적에 활용하였다. Aniline, nonylphenol, pentachlorophenol의 경우, 해당 오염원의 배출시기와 배출량에 의해 영향을 받을 수 있는데, 채취장소인 지천은 유량도 적고 변동이 심하므로 배출시기와 양이 물질의 검출 여부 및 검출값을 결정한 것으로 판단된다. 따라서, 오염원 추적 진행시 이 부분들을 고려하여 진행하였다.

### 오염경로 추적 고찰

본 연구는 금강의 주요 하천인 갑천과 미호천으로 흐르는 지천 하류부터 조사하여 점차 상류 쪽으로 거슬러 올라가 오염물질 발생원에 근접해가는 방법으로 7개월간 경로 추적을 실시하였다. 따라서, 추적이 가능한 오염물질은 단계적으로 최종 오염원까지 근접 후 배출수를 바로 채취하여 분석하였기에 상당 부분 오염경로 추적결과를 구체적이고 명확하게 제시할 수 있다.

Formaldehyde는 화학물질관리법에서 유독물로 지정되어 있으며, 국제암연구소(IARC)에서 2004년에 발암물질 그룹1로 재분류한 물질이다. 또한 백혈병과도 관련성이 높다는 연구결과가 있다(Uchiyama et al., 2013). Formaldehyde는 주로 산업단지, 자동차 엔진, 소각로 등에서 발생되며, 여러 광화학반응이나 많은 유기물질의 불완전 연소과정을 통해 환경으로 들어온다(Casella et al., 2005). 시료를 분석한 결과 Formaldehyde는 갑천1과 미호천6 지점에서 높게 검출되었다. 이 지역에 있는 주 오염원을 파악하기 위하여 유입 방류수를 역으로 추적한 결과 갑천의 경우에는 D 산업단지 방류수가 주요오염원이었으며, 미호천은 D사 방류수가 주요오염원으로 판단되었다.

Aniline은 특히 수용성이 높아 토양에 침투하거나 지하수를 오염시키는 물질이다. 이 물질은 특히 염료, 농약, 의약품 등이 하수 또는 폐수로 직접 배출되거나 분해되었을 때 간접적으로 환경으로 나오게 된다. 또한 화장품, 고무화학물질 및 석탄 변환 폐처리 과정과 같은 에너지 기술에 의한 부산물로 배출될 수 있기 때문에 오염원을 특정사업장으로 추적하기는 매우 어렵다. 시료분석결과 특히 특히 갑천1, 갑천2-1, 갑천3, 갑천10, 갑천11 지점에서 높게 검출되었는데, 이지역의 특성상 주요 오염원은 주변의 공장에서 나오는 폐수와 생활하수가 복합적으로 작용하는 것으로 판단된다.

Nonylphenol은 하천이나 강에서 쉽게 검출되는 물질이다. 독성과 불쾌한 감각수용적 특성 때문에 미국환경보호청(United States Environmental Protection Agency, EPA)에서는 우선순위 오염물질의 목록에 포함시켰으며(Han et al., 2005), 에스트로겐 유사 작용을 하는 내분비계 장애물질의 하나로 알려져 있다(Luo et al., 2010). 우리나라에서는 2006년 환경부에서 0.1% 이상 함유한 혼합물질을 '취급제한 물질'로 지정하여, 가정용 세척제, 잉크, 페인트의 용도로는 제조, 수입, 판매, 보관 저장, 운반, 사용을 금지하고 있다. 또한 보건복지부의 '공중위생관리법'에서는 세척제로 사용 가능한 성분을 '위생용품의 규격 및 기준'에서 고시하고 있는데,

nonylphenol이 세척제로 사용가능한 성분에서 2002년 삭제되어 더 이상 세척제의 성분으로는 사용할 수 없게 되었다. 그러나 시료를 분석한 결과 D 산업단지 방류수가 유입하는 갑천 1과 E사가 위치한 미호천8 지점에서 높게 검출되었으며, 갑천3, 갑천7, 갑천10, 미호천2, 미호천10 지점에서도 검출되었다. 이 물질이 검출된 지점은 특히 전자부품, 화합물 및 화학제품 제조업 등 산업단지가 주변에 있는 곳으로써 배출원의 가능성이 높다, 그러나 배출수와 산업단지의 역할에 대해서는 이번 조사결과만으로는 명확하게 보여지지 않아 관련성에 대해서는 좀 더 조사가 필요하다.

Pentachlorophenol 역시 수생태계에 영향을 줄 수 있는 내분비계장애물질로 분류되고 있다(Kawaguchi et al., 2004). 이 물질은 다이옥신 발생의 지표 중 하나로 쓰레기 소각에 의해서도 생성될 수 있으며(Kawaguchi et al., 2005), 과거에는 목재방부제 등 산업용 화학물질로도 폭넓게 사용되었다(Kawaguchi et al., 2004). 우리나라에서는 pentachlorophenol과 염류 및 그 혼합물질이 환경부 고시 1999-141호 (1999.9.8)에 따라 제조, 수입, 사용이 금지되어 있다. 따라서 우리나라에서는 공식적으로 생산이나 사용에 따른 배출원은 존재하지 않는다. 그러나 시료 분석결과 Pentachlorophenol 역시 D산업단지가 위치한 갑천1 지점에서 검출이 되었으며, 또한 미호천5, 미호천5-1, 미호천5-2, 미호천5-3, 미호천6, 미호천8 지점에서도 검출되고 특히 미호천5-1 지점과 미호천6 지점에서 높게 검출되었다. 미호천 5, 6, 8 지점은 주로 제지관련 회사들이 있는 곳이다. 따라서 이 사업장들이 주 오염원 역할은 한다고 추정할 수 있다. 그러나 위에서 언급한 바와 같이 우리나라는 이미 20년 전부터 pentachlorophenol의 제조와 사용이 금지되어있기 때문에 해당 사업장에서 직접 사용한다고 할 수 없으며, 다만 제조과정이나 폐기과정에서 부산물로 나온 물질이 방출되는 것으로 추정된다. 2013년에 수행된 4대강(한강, 금강, 영산강, 낙동강) 시료 분석결과에서도 pentachlorophenol은 금강수계의 미호천에서만 검출되었다. 해당지점은 이번 연구에서 조사한 지점과 같은 지점이었다. 따라서 미호천에는 이 물질은 지속적으로 배출하는 오염원이 있는 것으로 판단된다.

### 결론

금강 본류에 영향을 크게 미치는 주요 하천인 갑천과 미호천에서 formaldehyde, aniline, nonylphenol, pentachlorophenol의 오염원 추적연구를 실시하였다. 하천수 39개 지점의 분석결과, nonylphenol, aniline, formaldehyde는 공장폐수 및 생활하수에서 나오는 것으로 확인되었다. 갑천에서는 금강에 합류하기 바로 전이면서 D산업단지 방류수가 유입되는 갑천 1지역이 다른 시료보다 훨씬 높은 농도로 4가지 물질이 모두 검출되어 갑천의 가장 큰 오염물질 배출원은 갑천 1지역으로 판단되었다. 미호천의 경우 특히 pentachlorophenol이 제지 관련 회사가 있는 미호천5, 6, 8 지점에서 꾸준히 검출되고 있음을 확인하였다. Pentachlorophenol은 우리나라에서는 이



미 제조와 사용이 금지된 물질이므로, 이 지역 사업장의 제조 공정이나 폐기물 처리 등의 과정에서 부산물로 발생하는 pentachlorophenol이 유입되고 있는 것으로 추정된다. 갑천과 미호천 모두 주변 사업단지의 영향을 받아 꾸준히 오염물질을 금강으로 보내고 있음을 확인하였으며 앞으로도 인간 건강뿐만 아니라 수생태계 보호를 위해 지속적인 위해요소 추적관리가 이루어져야 할 것이다.

### Acknowledgment

This study was supported by the Geum River Environment Research Center, Minister of Environment, Republic of Korea. (2014, research number : 11-14805023-001777-10)

### References

- Abdel S. M., & Burk, R. (2009). Solid phase extraction of polyhalogenated pollutants from freshwater using chemically modified multi-walled carbon nanotubes and their determination by gas chromatography. *Journal of Separation Science*, 32(7), 1060-1068.
- Casella, I. G., & Contursi, M. (2005). Determination of aliphatic aldehydes by liquid chromatography with pulsed amperometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1063(1), 129-135.
- Feng, Q. Z., Zhao, L. X., Yan, W., Lin, J. M., & Zheng, Z. X. (2009). Molecularly imprinted solid-phase extraction combined with high performance liquid chromatography for analysis of phenolic compounds from environmental water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1), 282-288.
- Han, D. M., Fang, G. Z., & Yan, X. P. (2005). Preparation and evaluation of a molecularly imprinted sol-gel material for on-line solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of trace pentachlorophenol in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1100(2), 131-136.
- Kawaguchi, M., Inoue, K., Yoshimura, M., Sakui, N., Okanouchi, N., Ito, R., Yoshimura, Y., & Nakazawa, H. (2004). Trace analysis of phenolic xenoestrogens in water samples by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1041(1), 19-26.
- Kawaguchi, M., Ishii, Y., Sakui, N., Okanouchi, N., Ito, R., Saito, K., & Nakazawa, H. (2005). Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for determination of chlorophenols in water and body fluid samples. *Analytical Chimica Acta*, 533(1), 57-65.
- Luo, S., Fang, L., Wang, X., Liu, H., Ouyang, G., Lan, C., & Luan, T. (2010). Determination of octylphenol and nonylphenol in aqueous sample using simultaneous derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(43), 6762-6768.
- Morales, Rocio., Ortiz, M. C., & Sarabia, L. A. (2012). Optimization of headspace experimental factors to determine chlorophenols in water by means of headspace solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with mass spectrometry and parallel factor analysis. *Analytica Chimica Acta*, 754, 20-30.
- Sánchez, M. N., Sappó, C. P., Pavón, J. L. P., & Cordero, B. M. (2012). A method based on microextraction by packed sorbent-programmed temperature vaporizer-fast gas chromatography-mass spectrometry for the determination of aromatic amines in environmental water samples. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 404(6-7), 2007-2015.
- Uchiyama, S., Tomizawa, T., Inaba, Y., & Kunugita, N. (2013). Simultaneous determination of volatile organic compounds and carbonyls in mainstream cigarette smoke using a sorbent cartridge followed by two-step elution. *Journal of Chromatography A*, 1314, 31-37.