ORIGINAL ARTICLE

낙동강수계 주요 하·폐수처리장 방류수내 미량유해물질 모니터링

김경아* · 서창동 · 이상원 · 류동춘 · 권기원

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

Monitoring of Hazardous Chemicals for Effluents of STPs and WWTP in the Nakdong River Basin

Gyung-A Kim*, Chang-Dong Seo, Sang-Won Lee, Dong-Choon Ryu, Ki-Won Kwon

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Gimhae 621-813, Korea

Abstract

This study was investigated twenty two hazardous chemicals compounds for effluents of nine sewage treatment plants (STPs) and one waste water treatment plant (WWTP) in the Nakdong Ri-ver Basin. They are eleven phthalates(DMP, DEP, DIBP, DBP, BEEP, DNPP, DHP, DCP, DEHP, DNOP, Dinonyl phthalate, seven aliphatic hydrocarbons(n-Tridecane, n-Tetradecane, n-Pentadecane, n-Hexadecane, n-Heptadecane, n-Octadecane, n-Nonadecane, Isoquinoline, 2-Chloropyridine, 2-N-ityrophenol, and Benzophenone. The twenty two compounds were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) with liquid-liquid extraction (LLE). Twenteen of twenty two substances were detected. They were DMP, DEP, DIBP, DBP, DEHP, n-Tetradecane, n-Pentadecane, n-Heptadecane, n-Octadecane, n-Nonadecane, Isoquinoline and Benzophenone. Among these, DEHP, DEP and Benzophenone were most frequently observed. They were obtained as ND~36.881 $\mu\text{g/L}$, ND~0.950 $\mu\text{g/L}$, ND~2.019 $\mu\text{g/L}$, respectively. When the substances were calculated the average concentration at 10 points, the maximum average detection concentration was investigated at the Dalseocheon STP.

Key words : Sewage treatment plants, Waste water treatment plant, Gas chromatography mass spectrometry, Phthalates, Benzophenone

1. 서론

낙동강은 중상류지역의 산업단지로 인하여 항상 수질 오염의 위험에 처해 있으며 실제로 수질오염사고가 발생하기도 하였다. 최근의 경우에는 '08년 김천 코오롱유화공장의 폭발사고로 인한 폐놀오염사고, '09년 구미공단에서 배출한 1,4-다이옥산에 의한 왜관지점의 가이드라인(50 $\mu\text{g/L}$) 초과 수질오염사고 등이 발생하였으며 폐수 유출, 기름띠 발생과 같은 수질오염사고들도 잦은 편이

다. 또한 도시화와 산업화의 발달로 휘발성유기화합물질(VOCs : Volatile Organic Compounds), 환경호르몬인 다환방향족탄화수소(Poly-aromatic hydrocarbons), 프탈레이트류 등 신종 미량유해물질들이 계속 발생되어 연구되어지고 있으며(Yu, 2009; Lee 등, 2009) 이들 물질들의 직간접적 사용은 결국 수계에 노출되어 우리 인간들에게 잠재적으로 영향을 끼칠 것으로 추정된다. 환경부에서는 이러한 물질들의 종합적인 관리체계를 구축하고자 낙동강수계 잠정관리 유해물질 실태조사를 통한 예

Received 16 December, 2013; Revised 14 April, 2014;

Accepted 23 April, 2014

*Corresponding author : Gyung-A Kim, Water Quality Institute, Busan Water Authority, Gimhae 621-813, Korea
Phone: +82-51-669-4795
E-mail: rana@korea.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© 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.

측시시스템 개발 등의 연구 조사를 실시하고 있으며 주요 산업체의 폐수 배출원별 유출가능성이 있는 유해물질의 데이터베이스를 구축하여 수질오염사고의 사전예방 및 수질오염사고시 조기에 원인물질을 규명, 신속히 처리하고자 지속적으로 연구 수행 중이다(Management committee of Nakdong River, 2008). 환경부 자료(Ministry of Environment(Chemicals Division), 2009)에 의하면 우리나라 화학물질의 총배출량은 '07년에 47,688톤/y 정도였으며 배출경로는 대기로의 배출이 약 99.46%로 가장 많았고 하천 등 수역으로의 배출은 약 0.54% 정도였으며, 나머지(4×10^{-5} %)는 토양으로 배출되는 것으로 나타났다. 대기로 배출된 유해물질은 강우시 빗물에 의해 하천, 호소, 바다 등 수계에 유입될 수 있으므로 잠재적인 수계 오염원이 된다(Yu, 2009). 또한 환경부 통계(Ministry of Environment, 2011)에 따르면 2006년도 낙동강수계 특정수질유해물질 배출사업장수는 386개소, 특정폐수발생량은 28,600.25 m³/일이나 2007년 낙동강수계 특정수질유해물질 배출사업장수는 510개소, 특정폐수발생량은 108,025.80 m³/일로 증가하였으며 환경호르몬으로 알려져 있는 내분비계장애물질도 Table 1과 같이 상당량 유통되고 있어 산업단지에서 발생하고 있는 이들 미량유해물질이 하·폐수처리장을 거쳐 낙동강수계에 유입되어 수질을 오염시킬 수 있는 가능성은 항상 상존해 있다. 따라서 본 연구는 낙동강 상류 대구 및 인근 지역 하·폐수처리장 방류수의 낙동강수계 유입과 관련하여 방류수내 미량유해물질의 분포실태를 파악함

으로써 오염실태 및 상수원수 수질관리를 위한 기초 자료 활용을 목적으로 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 표준물질

모든 시약들은 GC급을 사용하였으며 디클로로메탄은 Merck사로부터 구입하였다. 무수황산나트륨(Na_2SO_4)과 염화나트륨(NaCl)은 Merck사에서 구했으며 총 22종의 표준물질 원액 중 프탈레이트류(11종)와 지방족 탄화수소류(7종)는 혼합표준물질로 AccuStandard를 사용하였다.(각각 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ in Hexane) Isoquinoline과 2-Chloropyridine, 2-Nitrophenol도 AccuStandard로 각각 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (in Toluene), 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (in methanol), 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (in methanol)를 구입하였으며 Benzophenone은 Dr. Ehrenstorfer GmbH사의 원액을 사용하였다. 정제수로 제조된 표준용액은 4℃로 냉장보관하였으며 정제수는 Milli-Q system(Millipore)을 이용하였다.

2.2. 전처리방법

모든 시료는 1 L 갈색유리병에 담아서 채수하여 왔으며 채수된 시료들은 4℃로 냉장보관한 후 추출하였다. 전체시료 1 L를 1/2씩 나누어 추출하였다. 먼저 1 L용 분액깔대기에 시료 500 mL와 디클로로메탄 100 mL, NaCl 3 g을 주입하여 30분간 진탕추출하고 5분 정도 방치한 후 추출액만 분리하였다. 추출액은 수분 제거를 위해 무수황산나트륨(Na_2SO_4 , 10 g)과 상분리

Table 1. Marketing survey for major endocrine disruptors(<http://stat.me.go.kr/nesis/index.jsp>)

Compound	CAS Num.	2006year				2010year			
		Output (ton)	Imports (ton)	Exports (ton)	Usage (ton)	Output (ton)	Imports (ton)	Exports (ton)	Usage (ton)
Dicyclohexyl Phthalate (DCP)	84-61-7	-	4.6	-	0.3	0	29	0	2
Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	-	20	-	29	0	71	0	27
Dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2	7,728	71	6,444	1,925	6,999	7	5,469	1,534
Di-n--hexyl phthalate (DHP)	84-75-3	-	0.21	-	-	-	-	-	-
Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	117-81-7	439,307	5,575	270,895	105,801	344,677	12,158	180,908	422,502
Benzophenone	119-61-9	-	185	62	135	34	155	62	100
Di-n-pentyl phthalate (DNPP)	131-18-0	-	-	-	0.4	-	-	-	-

용 여과지(1PS, Whatman)를 통과시켰으며 유출액은 따로 보관하였다. 나머지 500 ml도 같은 방법으로 전처리한 후 먼저 보관한 유출액과 합하여 농축하였다. 농축방법은 질소농축기(TurboVapsII Concentration Workstation, Zymark Corporation Hopkinton,

MA, USA)를 이용하여 낮은 질소압(2psi)과 수욕조의 온도가 20~25℃가 유지되도록 하여 100 μ l까지 농축시켰다.

Table 2. Properties of compounds used in this study

Compound	CAS Num.	Chemical Structure	Molecular Formula	Molecular Weight
Dimethyl phthalate (DMP)	131-11-3		C ₆ H ₄ (COOCH ₃) ₂	194.06
Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2		C ₆ H ₄ (COOC ₂ H ₅) ₂	222.24
Diisobutyl phthalate (DIBP)	84-69-5		C ₆ H ₄ [COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂] ₂	278.35
Dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2		C ₆ H ₄ [COO(CH ₂) ₃ CH ₃] ₂	278.35
Bis(2-ethoxyethyl) phthalate (BEEP)	605-54-9		C ₁₆ H ₂₂ O ₆	310.14
Di-n-pentyl phthalate (DNPP) = Diamyl phthalate (DAP)	131-18-0		C ₆ H ₄ [COO(CH ₂) ₄ CH ₃] ₂	306.40
Di-n-hexyl phthalate (DHP, DNHP)	84-75-3		C ₆ H ₄ [COO(CH ₂) ₅ CH ₃] ₂	334.45
Dicyclohexyl phthalate (DCP)	84-61-7		C ₆ H ₄ (COOC ₆ H ₁₁) ₂	330.42
Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	117-81-7		C ₆ H ₄ [COOCH ₂ CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃] ₂	390.56
Di(n-octyl) phthalate (DNOP)	117-84-0		C ₆ H ₄ [COO(CH ₂) ₇ CH ₃] ₂	390.56

Table 2. Continued

Compound	CAS Num.	Chemical Structure	Molecular Formula	Molecular Weight
Dinonyl phthalate	84-76-4		C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.31
Isoquinoline	119-65-3		C ₉ H ₇ N	129.06
Benzophenone	119-61-9		C ₁₃ H ₁₀ O	182.07
2-Chloropyridine	109-09-1		C ₅ H ₄ ClN	113.00
2-Nitrophenol	88-75-5		C ₆ H ₅ NO ₃	139.11
n-Tridecane	629-50-5		C ₁₃ H ₂₈	184.22
n-Tetradecane	629-59-4		C ₁₄ H ₃₀	198.24
n-Pentadecane	629-62-9		C ₁₅ H ₃₂	212.25
n-Hexadecane	544-76-3		C ₁₆ H ₃₄	226.27
n-Heptadecane	629-78-7		C ₁₇ H ₃₆	240.28
n-Octadecane	593-45-3		C ₁₈ H ₃₈	254.30
n-Nonadecane	629-92-5		C ₁₉ H ₄₀	268.31

2.3. 분석조건

분석기기로는 질량분석기가 있는 가스크로마토그래프(Agilent 6890N/5973, Agilent Technologies, USA)를 사용하였다. 컬럼은 Agilent사의 30 m long x 0.25 mm I.D. x 0.25 μ m film thickness의 HP-5MS를 이용하였다. 오븐프로그램은 초기 온도 40℃에서 5분간 유지시키고 5℃/min에서 100℃까지 승온, 3℃/min로 280℃까지 승온 후 2분간 유지시켰다. 모든 물질들은 MS의 SIM(selected ion monitoring)모드에 의해 정량적으로 분석되었다. 또한 MS는 70 eV의 이온화에너지에서 EI(electron ionization)모드로 작동되었다. 헬륨가스(99.999%)의 유량은 1.0 mL/min로 일정하게 유지하였다. MS transfer line 온도는 280℃로 하

였고 ion source 온도는 230℃로 일정하게 하였다. 각 물질들은 머무름시간(RT), 참고 스펙트럼과 실제 생성된 스펙트럼의 이온들을 비교하여 확인하였다(Table 3 참조).

2.4. 조사지점 및 조사시기

본 연구의 조사지점은 낙동강 상류의 대구, 구미, 왜관의 주요 하·폐수처리장 10개지점으로 대구지역이 7개, 구미 2개, 왜관이 1개지점이었다. 채수는 2011년 4월과 7월에 각각 1회씩 실시하였다. 4월에는 9개의 시료, 7월에는 10개의 시료를 조사하였는데 4월의 채수지점은 대구지역 7개(신천, 북부, 달서천, 서부, 안심, 지산하수처리장과 성서폐수처리장)와 구미지역 2개(구

Table 3. Analytical condition of GC/MS

Column	HP-5MS (Crossbond 5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane, 30m long x 0.25mm I.D. x 0.25 μ m film thickness)				
Carrier gas	He at 1.0 mL/min.				
Total flow	53.7mL/min.				
Split ratio	Splitless				
Injection port temp.	280℃				
Transfer line temp.	280℃				
Oven temp. program	initial. temp. (℃)	initial. time (min.)	rate (℃/min.)	final. temp. (℃)	final. time (min.)
	40	5	5.0	100	0
			3.0	280	2
	post run : 300℃ 3min				
Run Time	79.00min.				
Acq. Mode	- SIM mode - Selected ions : 2-Chloropyridine(78, 113, 51), 2-Nitrophenol(139, 65, 109), Isoquinoline(129, 102, 51), n-Tridecane(43, 57, 71, 85), n-Tetradecane(43, 57, 71, 85), DMP(163, 77, 194), n-Pentadecane(43, 57, 71, 85), DEP(149, 177, 76), n-Hexadecane(43, 57, 71, 85), Benzophenone(105, 77, 182), n-Heptadecane(43, 57, 71, 85), n-Octadecane(43, 57, 71, 85), DIBP(149, 57, 104), n-Nonadecane(43, 57, 71, 85), DBP(149, 29, 76, 104), BEEP(45, 72, 149, 71), DNPP(149, 43, 237), DHP(149, 43, 29), DCP(149, 55, 167), DEHP(149, 57, 167, 279), DNOP(149, 43, 57), Dinonyl phthalate(149, 57, 71, 293),				
Solvent delay	4.0 min

Fig. 1. Location map for six Sewage Treatment Plants and one Waste Water Treatment Plant in Daegu Metropolitan.

Fig. 2. Location map for three Sewage Treatment Plants in Gumi city and Waegwan-eup area of Chilgok.

미, 구미4단지하수처리장)였으며 7월은 4월의 9개지점 외 왜관지역의 왜관하수처리장이 추가되어 총 10개 지점이었다. Table 4에서 하·폐수처리장의 일반적 현황은 한국환경산업기술원 국가환경정보센터(KONETIC, 2011)의 자료를 참고하여 도표화하였으며 상세위치는 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

2.5. 미량유해물질 Screening 및 조사항목 선정

먼저 미량유해물질의 조사항목을 선정하기 위하여 하수처리장 방류수가 유입되는 인근 지점 중 2개지점의 시료에 대하여 전처리후 GC/MS의 SCAN mode로 스크리닝한 후 peak area값이 높고 GC/MS 분석프로그램에 내장되어 있는 library에서 검색하여 일치도가 높은 물질 13종과 검출가능성이 예상되는 물질 9종을 추가로 선정하여 총 22개 물질로 확정하였다.

Table 4. Characteristics of the studied Sewage Treatment Plants and Waste Water Treatment Plant (<http://www.konetic.or.kr>)

STP name	Disinfectant	Process	Flow (m ³ /day)	Influx	Discharge
Sincheon (S1)	NaOCl	Advanced process (A2O)	680,000	domestic sewage, rainwater, treated food waste water	Geumho river → Nakdong river
Seobu (S2)	NaOCl	Advanced process (A2O)	520,000	domestic sewage, rainwater, human waste	Jincheoncheon → Nakdong river
Dalseocheon (S3)	O ₃	Advanced process (A2O)	400,000	domestic sewage, industrial sewage, human waste, leachat	Dalseocheon → Geumho river → Nakdong river
Jisan (S4)	NaOCl	Advanced process(A2O) + sand filtration	45,000	domestic sewage, rainwater	Sincheon → Geumho river → Nakdong river
Bukbu (S5)	NaOCl	Advanced process(A2O)	170,000	domestic sewage, rainwater	Dalseocheon → Geumho river → Nakdong river
Ansim (S6)	NaOCl	Advanced process(A2O)	47,000	domestic sewage, rainwater	Geumho river → Nakdong river
Seongseo (W1)	-	conventional activated sludge process + sand filtration	80,000	industrial sewage	daemyeongcheon → Jincheoncheon → Nakdong river
Waegwan (S7)	UV	Advanced process (CNR+A2O) + sand filtration	42,000	domestic sewage, rainwater, industrial sewage	Nakdong river
Gumi (S8)	UV	Advanced process(DNR) + sand filtration	330,000	domestic sewage, rainwater industrial sewage, human waste	Nakdong river
Gumi 4 danji (S9)	UV	Advanced process(A2O) + sand filtration	50,000	domestic sewage, rainwater, industrial sewage	Nakdong river

※ River : Nakdong river, Geumho river

Stream : Sincheon, Jincheoncheon, Dalseocheon

2.6. 검량선 작성

먼저 분석법에 대한 용매회수율조사를 실시하였는데 디클로로메탄으로 추출했을 때 조사물질 22종 물질들의 회수율 범위는 34.7~113.8%로 조사되었다. 조사물질 22종은 외부표준법(external standard method)을 이용한 동시 다항분석법으로 검량선을 작성하였으며 각각 표준원액을 증류수로 희석하여 검정곡선 작성용 표준액을 0.010~2.500 µg/L의 농도로 제조하였다. 5~7개 point의 검량선은 상관계수(r^2)가 0.991~0.997로 직선성이 좋게 나타났다.

2.7. 검출한계와 정량한계

분석방법의 검출한계와 정량한계를 평가하기 위하여 표준용액을 증류수에 희석하여 저농도(0.100 µg/L)의 표준시료를 제조하였다. 전체부피가 1L인 표준시료 7개를 준비하여 전처리한 후 GC/MS 분석에서 얻어진 측정값의 표준편차를 이용하여 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)를 구하였다. 검출한계(LOD)는 측정값의 표준편차에 3.14를 곱하여 산출하였으며

정량한계(LOQ)는 표준편차의 10배에 해당하는 값으로 정하였다. 본 연구결과 신뢰구간 99% 범위에서 2-Chloropyridine, 2-Nitrophenol, Isoquinoline, Benzophenone의 검출한계는 0.031~0.076 µg/L, 정량한계는 0.100~0.241 µg/L로 조사되었다. 프탈레이트류는 검출한계 0.017~0.047 µg/L, 정량한계 0.055~0.150 µg/L이었다. 탄화수소류는 검출한계 0.011~0.024 µg/L, 정량한계 0.034~0.075 µg/L로 나타났다.(Table 5. 참조) 또한 극미량의 분석물질을 주입한 시료(수도꼭지수)를 이용하여 정확도(% 회수율)와 정밀도(RSD)를 조사해 본 결과 0.5 µg/L의 농도에서 66.2~134.3% ±6.2~16.0%로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조사항목별 검출현황

4월과 7월의 시료에 대한 모니터링 결과는 다음과 같았다. 4월과 7월의 분석 결과를 Table 6에 나타내었으며 Fig. 5에 도표화하였다. 총조사항목 22종 중 12종이 검출되었으며 이들은 프탈레이트류 5종, 지방족 탄화수소류 5종, Isoquinoline과 Benzophenone이었다. 프탈레이트류 5종은 DMP, DEP, DIBP, DBP, DEHP이다. 지방족 탄화수소류 5종은 n-Tetradecane, n-Pentadecane, n-Heptadecane, n-Octadecane, n-Nonadecane이며 n-Octadecane은 정량한계이하로 검출되었다. 검출물질 중 프탈레이트류는 전기전자제품, 의약품, 페인트 안료, 윤활제, 계면활성제, 접착제, 바닥타일, 향수, 헤어스프레이, 액체비누 등 산업체 전반에 광범위하게 사용되고 있다. Benzophenone은 자외선차단제, 의약 및 농약의 합성원료, 잉크, 화장품, 비누 첨가제 등으로 널리 이용되고 있는 물질이다. 프탈레이트류 중 DMP, DEP, DBP는 USEPA 발암성 분류에서 인간에게 발암성이 있는 것으로 분류되지 않는 물질인 D그룹(Not classifiable as to carcinogenicity)으로 지정되어 있지만, DEHP는 인간에게 발암성우려가 있는 물질인 B2그룹(Probable human carcinogen - based on sufficient evidence of carcinogenicity in animals)으로 분류되어 있다(USEPA, 2011). 또한 국제암연구기관(IARC : International Agency on Cancer Research)에서는 DEHP가 인간에 대하여 발암성으로 분류할 수

Table 5. LOD and LOQ of the compounds (unit : µg/L)

Compound	LOD	LOQ	RSD(%)
2-Chloropyridine	0.076	0.241	26.7
2-Nitrophenol	0.034	0.107	24.8
Isoquinoline	0.100	0.318	25.3
n-Tridecane	0.012	0.039	3.6
n-Tetradecane	0.015	0.048	4.4
DMP	0.023	0.072	6.6
n-Pentadecane	0.019	0.060	5.8
DEP	0.024	0.077	8.7
n-Hexadecane	0.011	0.034	3.1
Benzophenone	0.031	0.100	8.5
n-Heptadecane	0.018	0.059	5.4
n-Octadecane	0.024	0.075	6.8
DIBP	0.017	0.055	5.3
n-Nonadecane	0.019	0.061	6.3
DBP	0.019	0.059	6.4
BEEP	0.018	0.058	5.2
DNPP	0.028	0.090	9.1
DHP	0.020	0.065	6.6
DCP	0.038	0.120	12.5
DEHP	0.047	0.150	10.4
DNOP	0.021	0.067	5.7
Dinonyl phthalate	0.037	0.118	10.7

없는 3그룹(not classifiable as to its human)으로 Benzophenone은 인간에게 발암가능성이 있는 2B그룹(possibly carcinogenic to human)에 지정되어 있다(WHO IARC, 2011). 또한 DEP, DBP, DEHP, Benzophenone은 내분비계장애물질(환경호르몬 물질)로 의심되는 물질로 알려져 있으며 내분비계장애물질 중에서 인간의 생식 독성물질로 작용하는 것으로 보고되고 있다(Hong 등, 2002; Ministry of Environment, 2000). 프탈레이트는 다른 내분비계장애물질에 비하여 지속성이 낮아 생물체내 축적량은 상대적으로 적고, 독성 또한 낮은 것으로 알려져 있으나 높은 농도에 노출될 경우 생물에 심각한 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(Kim 등, 2004; Suzuki 등, 2001). 한편 지방족 탄화수소류는 가솔린, 용제(溶劑), 윤활유, 석유화학공업 등의 산업분야에 사용되며 발암성의 자료는 없는 것으로 조사되었으며 Isoquinoline은 의약품, 염료, 살충제 등의 용도로 이용되나 역시 발암성 자료가 없는 것을 확인할 수 있었다(KOSHA, 2011).

먼저 프탈레이트류 중 DMP의 농도범위는 불검출에서 0.954 $\mu\text{g/L}$ 까지, 검출율은 47.4%였으며 DEP의 경우는 불검출에서 0.950 $\mu\text{g/L}$ 까지, 검출율은 94.7%로 조사되었다. DIBP의 농도범위는 불검출에서 4.088 $\mu\text{g/L}$ 였고 검출율은 52.6%로 나타났으며 DBP는 불검출에서 3.396 $\mu\text{g/L}$, 검출율은 68.4%였다. DEHP의 농도범위는 불검출에서 36.881 $\mu\text{g/L}$ 로 프탈레이트류 중 농도범위가 가장 높았으며 검출율도 DEP와 동일한 94.7%로 높은 편이었다. 따라서 프탈레이트류의 검출빈도는 DEHP, DEP > DBP > DIBP > DMP의 순서로 나타났다. 전 지점별 DEHP의 평균농도는 4월에 7.340 $\mu\text{g/L}$, 7월에 5.622 $\mu\text{g/L}$ 로 전체 항목 중에서 평균 검출농도가 가장 높게 조사되었다. 그 다음으로 DIBP가 전체 평균농도 1.025 $\mu\text{g/L}$ 로 높았으며 DBP가 전체 평균농도 0.708 $\mu\text{g/L}$ 로 다음 순서로 조사되었다. 프탈레이트류 중 전체 평균농도가 가장 낮은 항목은 DMP로 0.086 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 또한 5개 항목들의 전체 평균농도는 1.722 $\mu\text{g/L}$ 의 값을 보였다.

지방족 탄화수소류 중 n-Heptadecane과 n-Nonadecane의 전체 검출율이 15.8%로 동일하였으며 지방족 탄화수소류 중 빈도가 가장 높게 조사되었다. 전체 평균농도는 n-Heptadecane이 0.023 $\mu\text{g/L}$, n-Nonadecane이

0.012 $\mu\text{g/L}$ 로 조사되었다. 그 외 지방족 탄화수소류는 검출율이 10%이하였으며 평균농도도 0.002~0.010 $\mu\text{g/L}$ 범위로 극미량이었다. 대체로 지방족 탄화수소류는 검출농도와 빈도가 낮게 조사되었다. 그리고 5개 지방족 탄화수소의 전체 평균농도는 0.011 $\mu\text{g/L}$ 로 5개 프탈레이트의 전체 평균농도(1.722 $\mu\text{g/L}$) 대비 약 0.6%에 해당하는 값으로 조사되어 전반적으로 방류수에서 차지하는 검출농도는 아주 미미한 것으로 판단되었다.

그 외 Isoquinoline과 Benzophenone의 최대 검출농도는 각각 1.262 $\mu\text{g/L}$, 2.019 $\mu\text{g/L}$ 였으며 검출율은 각각 15.8%와 89.5%로 Benzophenone의 검출빈도는 Isoquinoline에 비해 아주 높게 나타났다. Iso-quinoline의 전체 평균농도는 0.111 $\mu\text{g/L}$ 로 5개 프탈레이트의 전체 평균농도와 비교하면 약 6.4%에 해당하는 값이었으나 Benzophenone은 전체 평균농도가 0.723 $\mu\text{g/L}$ 로 5개 프탈레이트의 전체 평균농도와 비교할 때 약 42.0%를 차지하는 것으로 나타나 Isoquinoline에 비해 상대적으로 높은 농도로 검출되고 있음을 알 수 있었다. 또한 Benzophenone은 DBP와 검출율은 차이가 났지만 평균농도는 비슷한 것으로 조사되었다.

참고로 Hong 등(2002)은 대구지역의 금호강에서의 프탈레이트류 조사에서 검출빈도가 DBP > DEHP > DEP > BBP의 순서로 나타났으며 DBP의 농도가 10.28 $\mu\text{g/L}$ 로 최고치를 보였다고 주장하였다. 국립환경과학원(NIER, 2007)의 내분비계장애물질 환경 중 잔류실태조사(VIII)에서 발표한 내용을 살펴보면 여수, 울산, 창원, 포항, 시와·안산 6개 공단지역의 대기, 물, 퇴적물, 토양시료에서 2005년과 2006년에 DBP, DEHP, DEP, Benzophenone(대기 시료 제외)이 검출되었다고 하였다. 검출현황은 DBP가 각각 3.64~42.32 ng/Sm^3 , 불검출~2.48 $\mu\text{g/L}$, 불검출~191.67 $\mu\text{g/kg}$, 불검출~481.20 $\mu\text{g/kg}$ 범위였으며 DEHP는 각각 4.37~198.37 ng/Sm^3 , 불검출~4.94 $\mu\text{g/L}$, 불검출~34942.373 $\mu\text{g/kg}$, 불검출~1975.33 $\mu\text{g/kg}$ 였다. DEP는 각각 불검출~3.78 ng/Sm^3 , 불검출~0.34 $\mu\text{g/L}$, 불검출~18.30 $\mu\text{g/kg}$, 불검출~160.70 $\mu\text{g/kg}$ 으로 보고하였다. Benzophenone은 각각 불검출~0.23 $\mu\text{g/L}$, 불검출~3.10 $\mu\text{g/kg}$, 불검출~17.40 $\mu\text{g/kg}$ 로 조사되었다고 하였다. 또한 Song 등(2011)은 국내 전기전자 제품에 함유된 신규 유해물질사

Table 6. Monitoring results of compounds(unit : $\mu\text{g/L}$)

항 목	April		July	
	Detected concentration	Detected point	Detected concentration	Detected point
DMP	ND~0.040 ^a	S4	ND~0.954	S1, S2, S3, S4, S5, S7, S9, W1
DEP	ND~0.305	S1, S2, S3, S4, S5, S8, S9, W1	0.103~0.950	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, W1
DIBP	ND~0.159	S3	ND~4.088	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, W1
DBP	ND~0.271	S1, S3, S4, S5, S8	ND~3.396	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S9
DEHP	ND~36.881	S1, S2, S3, S4, S5, S8, S9, W1	0.098~12.293	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, W1
Isoquinoline	ND~0.477	S2	ND~1.262	S2, S5
Benzophenone	ND~1.009	S1, S2, S3, S4, S5, S8, S9, W1	ND~2.019	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, W1
n-Tetradecane	ND	-	ND~0.142	S1
n-Pentadecane	ND	-	ND~0.108	S3, W1
n-Heptadecane	ND~0.037	S3	ND~0.340	S7, W1
n-Octadecane	ND	-	ND~0.038 ^a	S7
n-Nonadecane	ND~0.026 ^a	S4	ND~0.176	S8, W1
BEEP	ND	-	ND	-
DNPP	ND	-	ND	-
DHP	ND	-	ND	-
DCP	ND	-	ND	-
DNOP	ND	-	ND	-
Dinonyl phthalate	ND	-	ND	-
2-Chloropyridine	ND	-	ND	-
2-Nitrophenol	ND	-	ND	-
n-Tridecane	ND	-	ND	-

※ ND : Not Detected, a : Below limit of quantitation

S1~S9(STP) : S1-Sincheon, S2-Seobu, S3-Dalseocheon, S4-Jisan, S5-Bukbu, S6-Ansim, S7-Waegwan, S8-Gumi, S9-Gumi 4 danji
W1(WWTP) : Seongseo

용제한지침(RoHS : Restriction of the use of Hazardous Substances in EEE) 물질 검출 사례를 보고하였다. 고분자 소재로 구성된 세탁기, 냉장고, 전자렌지의 부품 20개에 대하여 규제 물질을 대상으로 기체크로마토그래피 질량분석법으로 분석하여 그 함유량을 측정한 결과 DBP 및 BBP는 20개 부품 모두에서 불검출이었지만 DEHP는 NBR(Nitrile Butadien Rubber), PP(Polypropylene), PBT(Pol-ybutylene Tereph- thalate), EPDM(Ethylene Propylene Rubber) 및 PVC (Polyvinyl Chloride) 등의 소재로 이루어진 20개 부품 모두에서 40~59,400 mg/kg 범위로 검출되어 DEHP가 광범위하게 사용되고 있음을 확인하였다. 따라서 상기내용들을 참고하면 여러 공단지역과 전자제품 소재에서 프탈레이트류가 검출되었으므로 조사대상인 하·폐수처리장 방류수에도 이들 물질들이 존재할 것으로 추정하였으며 본 연구결과에서도 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 반면 국립환경과학원(NIER, 2010)에서 실시한 김천하수처리장, 구미하수처리장, 왜관하수처리장, 성서폐수처리장의 미량유해물질 조사결과에서는 프탈레이트 2종(DEP, DBP)과 Benzophenone이 불검출로 나타나 본 연구결과와 차이가 났지만 이것은 아마도 분석시료량(100mL)과 채수시기(2010년 6월)의 차이에서 생긴 결과로 추정된다.

따라서 본 연구에서는 하·폐수처리장에서 대체로 검출빈도가 큰 항목으로 DEHP, DEP, Benzophenone, DBP, DIBP, DMP로 조사되었으며 국립환경과학원(NIER, 2007)의 조사결과와 비슷한 검출빈도를 보였다. 전체 검출항목 중 검출농도가 높은 물질은 DEHP > DIBP > Benzophenone 순으로 나타났다.

3.2. 조사시기별 검출현황

3.2. 조사시기별 검출현황

Fig. 5에서 보는 바와 같이 조사시기별 검출항목들의 특성을 살펴보면 4월의 경우 전체 22개 항목 중에서 9개 항목이 검출되었으며 7월에는 12개 항목이 검출되었다. 프탈레이트류 중 DEHP가 전체 시료 중에서 4월의 1개 시료에만 불검출되고 나머지는 모두 검출되는 것으로 조사되었다. DEHP는 4월에 최대농도가 36.881 $\mu\text{g/L}$ 이었으나 7월에는 최대농도가 12.293 $\mu\text{g/L}$ 으로 낮아졌다. 그러나 나머지 검출항목들은 4월보다 7월에 농도가 증가하는 것으로 나타났다. DIBP는 4월에 불검출~0.159 $\mu\text{g/L}$ 범위였으나 7월은 불검출~ 4.088 $\mu\text{g/L}$ 으로 증가하는 경향을 보였다. 지방족 탄화수소류의 경우는 전체 농도범위가 불검출~0.340 $\mu\text{g/L}$ 으로 나타나 프탈레이트류 최대농도 대비 이들 물질들의 최대농도는 약 0.9%에 해당되었으며 프탈레이트류에 비해 매우 낮은 수준임을 확인할 수 있었다. 또한 4월에는 농도범위가 불검출~0.037 $\mu\text{g/L}$ 이었으나 7월은 불검출~0.340 $\mu\text{g/L}$ 로 증가하는 것을 볼 수 있었다. Isoquinoline과 Benzophenone도 4월에 비해 7월에 대체로 약 2배정도 증가하는 경향을 보였다. 따라서 DEHP를 제외하고는 전반적으로 4월에 비해 7

Fig. 5. Monitoring results of compounds in April and July.

월에 모든 검출항목들의 농도가 증가하는 것으로 조사되었다.

3.3. 조사지점별 검출현황

Fig. 6과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 전체 시료 중 평균 검출농도가 가장 낮은 시료는 안심하수처리장의 방류수로 조사되었다. 검출항목은 프탈레이트 5개항목과 Benzophenone이었으며 검출물질들의 평균 검출농도는 $0.083 \mu\text{g/L}$ 였다. 반면 평균 검출농도가 가장 높은 시료는 달서천하수처리장의 방류수로 나타났는데 검출항목은 프탈레이트 5개항목과 탄화수소 2개항목, Benzophenone으로 총 8항목이었으며 평균 검출농도는 $4.269 \mu\text{g/L}$ 였다. 특히 달서천하수처리장의 DEHP 농도가 4월에 $36.881 \mu\text{g/L}$ 로 최고치를 보였는데, 달서천하수처리장의 경우는 유입시료 중 공단폐수 특히 염색폐수(염색잉크의 원료에 프탈레이트가 포함됨)로 인하여 검출농도가 높게 나타나는 것으로 추정된다. 안심하수처리장의 경우는 전반적으로 생활하수와 오수가 유입되지만 달서천하수처리장의 경우는 생활하수 외에 공단폐수 등이 유입되어 처리되고 있으므로 방류수 내 유해물질의 농도가 더 높은 것으로 추정된다(Table 4 참조). 신천하수처리장은 DEHP, DIBP, DBP의 농도가 타 하수처리장에 비해 높은 편이었으며 DEHP의 경우는 지산과 달서천하수처리장 다음으로 높은 농도로 검출되었다. 북부과 서부하수처리장은 평균 검출농도가 서로 유사하게 조사되었고 특히 Isoquinoline이 2개 지점에서만 검출되는 특징을 보였다. 지산하수처리

장은 안심하수처리장의 처리용량과 유입수 종류가 비슷하나 전반적으로 검출농도가 안심하수처리장에 비해 높게 조사되었다. 특히 DEHP의 농도차이가 약 130배 정도로 크게 나타났는데 아마도 지산의 경우는 안심에 비해 인구밀집지역에서의 하수 유입수가 원인일 것으로 추정된다. 구미하수처리장과 구미4단지하수처리장의 경우는 DEHP를 제외하고 대체로 구미하수처리장이 구미4단지하수처리장 보다 검출항목수가 많고 검출농도도 높은 것으로 조사되었는데 이것은 처리공법과 유입수의 차이에서 기인하는 것으로 추정된다. 한국환경산업기술원 국가환경정보센터의 자료(KONETIC, 2011)를 참고하면 구미하수처리장과 구미4단지하수처리장의 유기물처리효율(2008년 COD 기준)이 각각 83.9%와 88.8%로 구미4단지하수처리장의 유기물처리효율이 조금 더 높게 나온 것을 확인할 수 있었으며, 구미하수처리장으로 유입되는 공단폐수는 전자, 컴퓨터, 반도체, 기계, 화학섬유 산업 등에서 발생하는 폐수지만 구미4단지하수처리장은 전자, 컴퓨터, 반도체산업 분야에서 나오는 공단폐수가 주로 유입되므로 상기와 같은 결과가 나온 것으로 추측된다. 반면 구미4단지하수처리장의 DEHP 평균검출농도는 $2.948 \mu\text{g/L}$ 로 조사되었으며 구미하수처리장 보다 약 3배 정도 높게 검출되었다. 이는 구미하수처리장 유입수 중의 공단폐수는 앞서 언급했듯이 다양한 분야에서 발생하는 반면 구미4단지하수처리장 유입수의 공단폐수는 대부분 전자, 컴퓨터, 반도체산업 분야로 집약되어 있어 Song 등 (2011)의 결과에서도 알 수 있듯이 DEHP 농도가 높게

Fig. 6. Average detected concentrations of sampling sites.

Fig. 7. Monitoring results of Phthalates, Isoquinoline and Benzophenone at sampling sites.

나타난 것으로 사료된다. 왜관하수처리장은 안심하수처리장 다음으로 평균 검출농도($0.573 \mu\text{g/L}$)가 낮게 조사되었으며 DEHP는 $1.218 \mu\text{g/L}$ 로 구미와 구미4단지 하수처리장과 비슷한 농도를 나타내었다.

성서폐수처리장의 경우는 예상과 달리 대부분 검출 물질의 종류와 농도가 타 하수처리장과 비교할 때 비슷하거나 조금 높은 수준을 보였다. 반면에 지방족 탄화수소류의 경우는 모든 하수처리장에서는 불검출이거나 매우 낮은 농도로 확인되었으나 이 지점에서는 하수처리장 검출농도에 비해 높은 농도로 조사되었는데 이는 폐수처리장 유입수의 특성에 기인하는 것으로 추정된다. 즉 성서공단에는 섬유화학, 조립금속, 운송장비, 전기전자, 비금속, 1차금속, 목재, 식음료업체 등이 입주해 있으며 이들 중 조립금속과 1차금속 업체수가 전체의 40% 이상을 차지하고 있어 이들 업체에서 사용하는 일부 원료들(피막제, 전착도료, 드로잉유 등)로 인해 이와 같은 결과가 나타난 것으로 사료된다. 지방족 탄화수소류 중 최대 검출농도는 7월의 성서폐수처리장 시료에서의 n-Heptadecane으로 $0.340 \mu\text{g/L}$ 로 검출되었다. DEHP의 경우는 평균 $4.738 \mu\text{g/L}$ 로 조사되었다.

3.4. 조사지점별 검출물질의 농도분포율 비교

지점별 검출물질들의 농도분포율을 비교해보면, 먼저 4월에는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 각 지점별 전체농도 중 분포율이 높은 항목은 DEHP > DEP >

Benzophenone 순이었으며 평균 분포율은 각각 68.3%, 16.8%, 10.1%이었다. 특히 DEHP의 검출분포율은 각 지점별로 25.0~95.2%로 나타나 전반적으로 전 지점에서 높은 분포율을 보이는 것으로 조사되었다. 한편 Isoquinoline은 서부하수처리장에서만 검출되었는데 26.2%의 분포율을 나타내었다. 반면에 7월은 Fig. 9를 참고하면 DEHP(49.2%) > DIBP(17.0%) > Benzophenone(10.5%)의 순서로 검출율이 나타났으며 DEHP의 검출분포율은 20.0~91.1%로 4월로 비슷하나 평균 분포율은 49.2%로 오히려 낮아지는 것으로 조사되었다. 또한 Isoquinoline은 4월과 마찬가지로 서부하수처리장에서 검출되었고 추가로 북부하수처리장에서도 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 그 외에 DBP, DEP도 10%내외의 분포율은 보였다. 반면 지방족 탄화수소류는 4월과 7월의 전 지점에서 0.01~0.4%의 아주 낮은 분포율을 보여 검출물질 중에서도 극미량 존재하는 것으로 판단되었다. 따라서 전 지점에서 분포율이 높은 물질은 DEHP, DIBP, DEP, Benzophenone이었으며 또한 이들 물질들은 앞서 언급한 검출빈도가 큰 물질들과도 대체로 중복율이 높은 것으로 조사되었다.

한편 안심하수처리장의 경우는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 DEP가 4월과 7월에 모두 분포율이 최고였으나 7월에는 검출물질의 다양한 분포를 보였다. 반면에 구미4단지하수처리장은 4월과 7월에 비슷한 양상을 보였는데 최고분포율은 DEHP(93.2%, 91.1%)였으며

Fig. 8. Concentration distribution rate of sampling sites in April and July.

그 다음으로 DEP(4.1%, 7.8%) 순이었다. 그 외 하폐수처리장의 경우에는 4월에는 서부하수처리장을 제외하고는 DEHP의 분포율이 거의 60%~95%이상으로 나타났으며 7월에는 왜관하수처리장을 제외하고는 40%~60%의 분포율을 보였다. 4월의 서부하수처리장의 경우에는 DEHP 보다 Benzophenone의 분포율(32.1%)이 높았으며 그 다음으로는 Isoquinoline(26.2%) 순이었다. 반면 7월의 서부하수처리장의 경우에는 DEHP가 41.7%의 분포율로 최고 검출물질로 확인되었다. 왜관하수처리장의 경우에는 7월에만 조사할 수 있었는데 대체로 분포율이 높은 물질들(DEHP, DIBP, DEP, Benzophenone)이 검출되었고 이들의 분포율도 20% 내외의 비슷한 농도로 검출되었다.

4. 결 론

낙동강 상류 주요 하·폐수처리장 방류수의 낙동강수계 유입과 관련하여 방류수내 미량유해물질의 분포실태를 파악한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 총조사물질 22종 중 12종이 검출되었는데 프탈레이트류 5종(DMP, DEP, DIBP, DBP, DEHP), 지방족 탄화수소류 5종(n-Tetradecane · n-Pentadecane, n-Heptadecane, n-Octadecane, n-Nonadecane), Isoquinoline, Benzophenone이었다.

2) 하·폐수처리장에서 검출빈도가 큰 물질은 DEHP, DEP, Benzophenone으로 조사되었으며 검출농도는 DEHP가 불검출~36.881 µg/L, DEP는 불검출~0.950 µg/L, Benzophenone이 불검출~2.019 µg/L로 나타났다. 검출율은 모두 90%내외였다.

3) 전체 검출항목 중 검출농도가 높은 물질은 DEHP > DIBP > Benzophenone 순으로 조사되었으며 달서천하수처리장 방류수의 4월시료에서 DEHP가 36.881 µg/L로 검출되었다.

4) 프탈레이트류 중 검출농도가 높은 물질은 DEHP > DIBP > DBP > DEP > DMP이었으며 검출빈도가 큰 물질은 DEHP, DEP > DBP > DIBP > DMP의 순서로 나타났다.

5) 각 방류수별 검출물질의 농도분포율은 4월이 DEHP(68.3%) > DEP(16.8%) > Benzophenone (10.1%)

순이었으며 7월은 DEHP(49.2%) > DIBP(17.0%) > Benzophenone(10.5%) 순으로 조사되었다. 전반적으로 4월 대비 7월이 검출항목수와 검출농도가 높게 나타났다.

6) 10개 하·폐수처리장 중 평균 검출농도가 가장 높은 지점은 달서천하수처리장으로 조사되었다.

상기와 같이 낙동강수계 주요 하·폐수처리장 방류수에서 검출된 대표적 미량유해물질들은 결국 낙동강 수계로 유입되어 수질오염에 영향을 끼칠 것으로 판단된다. 또한 이들 물질들 중 일부는 내분비계장애와 발암성 및 생식독성 등 인체에 유해한 영향을 미치는 물질들이므로 하·폐수처리장 방류수 뿐 만 아니라 낙동강수계에서의 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Hong, S. H., Han, G. H., Lee, C. H., Lee, S. H., 2002, Distribution of Phthalate Esters in the midstream of Nakdong river, J. of Korean Society on Water Quality, 18(5), 527~534.
- Kim, M. S., Li, D. H., Shim, W. J., Oh, J. R., 2004, Distribution of Phthalate Compounds in Gwangyang Bay and Seomjin River Estuary, Korean J. Environ. Biol. 22(Special issue), 47~53.
- KONETIC, 2011, <http://www.konetic.or.kr>.
- KOSHA, 2011, <http://www.kosha.or.kr/msds/msdsMain.do?menuId=69>
- Lee, C. H., Lee, S. H., Jang, I. H., 2009, Occurrence of Priority Pollutants in the Midstream of Nakdong River Basin, J. of KSEE, Special Feature, 31(6), 401~408.
- Management committee of Nakdong River, 2008, Monitoring and prediction system develop for Hazardous substances subject to interim management in the Nakdong River Basin, Basic environmental research projects of Nakdong River.
- Ministry of Environment, 2000, Results of research project for endocrine disruptors.
- Ministry of Environment(Chemicals Division), 2009, Findings chemical emissions quantity in 2007.
- Ministry of Environment, 2011, Marketing survey for

- major endocrine disruptors, [http:// stat.me.go.kr/nesis/index.jsp](http://stat.me.go.kr/nesis/index.jsp).
- NIER, 2007, Monitoring of residual endocrine disruptors in the environment(VIII), NIER publication, 29, 277~285.
- NIER, 2010, Monitoring of hazardous chemicala for wastewater discharge facilities in the Nakdong River Basin(I), NIER publication NO. 2010-57-1232.
- Song, M. H., Son, S. H. , Cho, Y. D., Choe E. K., 2011, Case Study on Determination of the Level of New RoHS II Substances in Domestic Electronic and Electrical Equipments, Clean Technology, 17(2), 124~133.
- Suzuki T., Yaguchi K., Suzuki S., Suga T., 2001, Monitoring of phthalic acid monoesters in river water by solid-phase extraction and GC-MS determination, Environ. Sci. Technol., 35(18), 3757-3763.
- USEPA Integrated Risk Information System (IRIS), 2011, http://www.epa.gov/iris/search_human.htm
- WHO IARC, 2011, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>
- Yu, J. J., 2009, Management Strategy of Trace Hazardous Compounds in Nakdong River, J. of KSEE, Special Feature, 31(6), 412~416.