

도시 폐수 중 휘발성유기화합물의 발생특성 연구

수질화학팀

오달영 · 하현주 · 이준연 · 오석률 · 이목영

Characteristics of Volatile Organic Compounds in Municipal Wastewater

Water Chemistry Team

Dal-young Oh, Hyun-ju Ha, Jun-yeon Lee,
Seok-ryul Oh and Mok-young Lee

Abstract

Volatile Organic Compounds(VOCs) in municipal wastewater are hazardous pollutants to humans and the environment. They are discharged from numerous sources and wastewater treatment plants are a major concern for source control policies. In this study, the occurrence and characteristics of 17 VOCs(1,1-Dichloroethylene, 1,2-Dichloroethane, 1,1,1-Trichloroethane, Bromoform, Carbon tetrachloride, Chloroform, Dichloromethane, Vinyl Chloride, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene, Styrene, Naphthalene, and Acrylonitrile) in municipal wastewater of Seoul between 2018~2020 were investigated. As a result, several cases of violations of the standards and unauthorized discharge were observed. Chloroform and dichloromethane were the primary VOCs emitted into wastewater and their sources were mostly hospitals and laboratories. VOCs in wastewater from dye plants and car washing facilities were more varied than expected. Therefore more specific monitoring and guidance by environmental policies are needed.

Key words : volatile organic compounds, VOCs, wastewater, municipal wastewater

서론

도시 폐수 중 존재하는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 다양한 산업 및 생활환경에서 발생하며 연료, 용매, 페인트, 탈지제, 냉매 등의 사용을 통해 환경으로 배출된다. 배출된 휘발성유기화합물은 대기 중에 광화학 스모그, 오존층 파괴 등의 문제를 유발하고 수계로 배출되어 수생태계를 파괴하고 발암성, 돌연변이성, 잔류성, 축적성을 가져 인간 건강에 중대한 위협이 된다(1~2). 휘발성유기화합물의 오염은 환경에 널리 퍼져있으며, 가장 일반적으로 확인되는 문제는 토양오염, 지하수, 지표수, 폐수 등 다양한 수환경이다(3). 그리하여 도시 수역의 수질에 가장 큰 영향을 끼칠 수 있는 출처를 결정하고 오염물질 통제 조치의 우선순위를 정하기 위해 휘발성유기화합물의 발생 형태와 현황을 파악하는 것은 매우 중요한 단계이다(2).

휘발성유기화합물을 함유한 폐수는 수질오염물질 배출허용기준과 폐수 배출 시설로 지정 여부를 통해 관리되고 있으며 대부분 자체 폐수처리시설을 거친 후 공공하수처리장으로 배출된다. 또한 독성이 강한 물질의 경우 특정수질유해물질로 지정하여 그 기준을 더욱 강화하여 관리하는데, 「물환경보전법 시행규칙」 제 6조, 별표 4에 의해 특정수질유해물질을 함유한 경우 1일 최대 폐수량 0.01 m^3 이상 배출하는 시설, 특정수질유해물질을 함유하지 않은 경우 1일 최대 폐수량 0.1 m^3 이상 배출하는 시설을 폐수 배출 시설로 지정하고 있다. 그리하여 각 사업장은 발생 폐수 내 함유된 오염물질에 대한 사전 정보를 가지고 배출 오염물질을 신고하고 있으며 신고한 배출 오염물질에 대한 '나'지역 기준 충족 여부를 검사한다. 그러나 화학물질 및 공정의 다양화에 따라 신고하지 않은 특정수질유해물질을 배출하는 사례가 종종 발생하고 있어 문제가 되고 있다. 최근 환경부는 318개의 업체를 대상으로 특정수질유해물질 관리실태를 조

사한 결과, 163개 업체(52%)에서 허가받지 않은 특정수질유해물질을 배출하는 것을 확인하였다(4).

국내외 폐수에서의 휘발성유기화합물 연구는 대부분 산업단지 중심으로 수행되어 왔으며(3, 5~6) 그에 따라 그 결과를 서울시와 같은 대도시에 적용하기에는 한계가 있다. 서울시에서 발생하는 사업장 폐수는 대부분 세차, 병원, 실험실, 염색공장 등에서 기인하며, 소량의 음식물, 세탁, 조각 폐수 등이 발생한다. 기타 산업폐수의 경우 공장의 지방 이전에 따라 현재 서울시 내에 남아있는 시설은 그다지 많지 않으며 대부분 5종의 소규모 사업장으로 대부분 자체 폐수 처리시설을 거친 후 공공하수처리장으로 배출하기 때문에 '나'지역 기준을 적용하고 있다. 본 연구에서는 각 업종에서 발생하는 휘발성유기화합물의 종류와 특성을 파악하여 차후 검사시 발생이 유력한 항목에 대해 관심을 가지고 모니터링을 지속하며, 배출 사례가 없는 업종에 대한 휘발성유기화합물의 검사 필요성 여부를 고려해보고자 하였다. 또한 특정수질오염물질기준을 초과하여 배출하는 사례를 파악하여 차후 검사 및 관리 정책에 반영코자 하였다.

재료 및 방법

1. 연구 대상

본 연구에서는 2018~2020년에 걸쳐 발생한 서울시 내 사업장 폐수 252건에 대한 휘발성유기화합물의 농도를 분석하여 그 특성을 살펴보고 특정수질유해물질기준(이하 신고기준) 초과 여부를 확인하고자 하였다. 또한 4개 물재생센터에서 발생하는 하수유입수, 방류수 내 휘발성유기화합물을 분석하여 폐수에서 발생하는 휘발성유기화합물의 하수처리장 도달 여부를 알아보았다. 본 연구에서 분석한 휘발성유기화합물은 총 17종으로 할로겐화 휘발성유기화합물(Halogenated Volatile Organic Compounds)은 트리클로로에틸렌, 테트라클로로

Table 1. Objectives that VOCs were sampled in this study

| Total | Hospitals | Laboratories | Dyeing plants | Car washes | Others |
|-------|-----------|--------------|---------------|------------|--------|
| 252 | 82 | 38 | 45 | 56 | 31 |

에틸렌, 디클로로메탄, 클로로포름, 브로모포름, 염화비닐, 사염화탄소, 1,1-디클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄으로 총 10종이며 비할로겐화휘발성유기화합물(Nonhalogenated Volatile Organic Compounds)은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 스티렌, 나프탈렌, 아크릴로니트릴이며 총 7종이다. 이 중 1,1,1-트리클로로에탄, 에틸벤젠을 제외한 15종에 대하여 수질오염배출허용기준이 지정되어 있으며, 톨루엔과 자일렌을 제외한 테트라클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 디클로로메탄, 클로로포름, 브로모포름, 염화비닐, 사염화탄소, 1,1-디클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄, 벤젠, 스티렌, 나프탈렌, 아크릴로니트릴 등 13종은 특정수질오염물질로 지정되어 있다.

2. 실험 방법

본 연구에서 휘발성유기화합물(VOCs)은 수질

오염공정시험기준 ES 04603.2b에 따라 헤드스페이스/기체 크로마토그래피-질량분석법(Head-Space GC-MSD법)으로 분석하였다. 표준물질은 Accustandard사의 S-7686-R24로 17종 휘발성유기화합물 스탠다드를 사용하였고 내부표준물질은 동일 제조사의 S-66858로 2종(플루오르벤젠, 클로로벤젠-d5) 스탠다드를 사용하였으며 R-등급의 메탄올과 LC-MS등급의 초순수를 이용하여 단계별로 제조하였다. 바이알(40 ml)에 현장 채취된 시료는 10 ml 분취하여 헤드스페이스용 바이알로 옮긴 후, 내부표준물질 0.2 μ g을 첨가하고 격막의 두께가 0.05 mm 이상인 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 재질의 마개로 밀봉하여 헤드스페이스 샘플러(Teledyne Tekmar HT3)를 사용하여 GC-MS(Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra)로 정량분석하였다. 헤드스페이스샘플러와 GC-MS의 기기조건은 각각 표 2, 3과 같다. 분석된 휘발성유

Table 2. Analytical conditions of head-space sampler

| | |
|---------------------------|-----------|
| GC Cycle Time | 57 min |
| Valve Oven Temperature | 100℃ |
| Standby Flow Rate | 20 mL/min |
| Platen/Sample Temperature | 80℃ |
| Sample Equilibrium Time | 15 min |
| Mixer | off |
| Pressurize | 10 Psig |
| Pressurize Time | 2 min |
| Loop Fill Pressure | 5 Psig |
| Loop Fill Time | 2 min |
| Inject Time | 1 min |

Table 3. Analytical conditions of GC/MS system

| | |
|------------------------|---|
| Inject Temperature | 250℃ |
| Carrier gas | He, 1.45 mL/min |
| Column | Rtx-624(60 m × 0.32 mm × 1.8 μ m) |
| Oven Temperature | 40℃(7min.) → 3℃/min to 140 → 30℃/min to 250℃(3 min) |
| Injection Mode | Split(20 : 1) |
| Ionization Mode | EI |
| Ion Source Temperature | 200℃ |
| Interface Temperature | 260℃ |
| Detector Voltage | 0.3 kV |

기화합물은 QA/QC를 통해 시험법에서 요구하는
정도관리 목표를 만족하였으며(표 4) 각 물질의
크로마토그램은 그림 1과 같다.

결과 및 고찰

1. 항목별 발생 현황

1) 염소계 휘발성유기화합물(Halogenated Volatile Organic Compounds)

트리클로로에틸렌(Trichloroethylene, TCE : C_2HCl_3)은 무색의 유기염소계 용제로 드라이클리닝 용제, 금속류와 전기제품류의 세척제, 식품 가공시 탈지용제 등으로 사용된다. 가장 많이 사용되는 휘발성유기화합물 중 하나로 2018년 기준 전국 배출량은 약 460톤/년이었다(7). 단기적으로

마취성, 중추신경 장애 등을 일으키고 고농도 노출시 간독성, 신장 독성, 발암성을 가지며(8) IRAC (국제암연구소)에 의해 1그룹(human carcinogen)으로 분류되어 있다. 트리클로로에틸렌의 검출 횟수는 총 4회로 검출률은 1.6%였으며 검출농도의 범위는 0.005~0.027 mg/L로 1건을 제외하고는 모두 염색 폐수에서 검출되었으며, 모두 배출허용기준 이내였으나 1건을 제외하고 신고기준인 0.03 mg/L에 근접하게 배출되었다.

테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene, Perchloroethylene, PCE : C_2Cl_4)은 트리클로로에틸렌과 비슷한 성질을 가지며 무색의 유기염소계 용제로 섬유나 금속의 탈지제, 드라이클리닝 용제, 금속류와 전기제품류의 세척제, 식품 가공시 탈지용제 등으로 사용된다. 테트라클로로에틸렌의 사용은 매년 증가하는 추세로 2018년 기준 전국

Table 4. QA/QC of volatile organic compounds

| Analytes | Minimum Detection Limit(ug/L) | Correlation Coefficient R^2 | Precision at 5 ug/L (% RSD) | Average Recovery (N=4,%) |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Trichloroethylene | 0.46 | 1.00 | 4.0 | 94 |
| Tetrachloroethylene | 0.97 | 1.00 | 5.8 | 98 |
| Dichloromethane | 1.25 | 1.00 | 10.7 | 88 |
| Chloroform | 0.79 | 0.99 | 5.6 | 101 |
| Bromoform | 0.40 | 0.99 | 2.6 | 100 |
| Vinyl Chloride | 0.74 | 1.00 | 5.0 | 97 |
| Carbon Tetrachloride | 0.77 | 0.99 | 5.0 | 97 |
| 1,1,-Dichloroethylene | 0.79 | 1.00 | 5.7 | 96 |
| 1,2-Dichloroethane | 0.77 | 1.00 | 5.5 | 100 |
| 1,1,1-Trichloroethane | 0.67 | 0.99 | 4.7 | 99 |
| Benzene | 0.76 | 1.00 | 5.2 | 101 |
| Toluene | 0.48 | 1.00 | 3.8 | 98 |
| Ethylbenzene | 0.87 | 1.00 | 6.3 | 91 |
| m,p-Xylene | 1.76 | 1.00 | 6.1 | 92 |
| o-Xylene | 0.67 | 1.00 | 5.0 | 96 |
| Styrene | 0.45 | 0.99 | 3.5 | 100 |
| Naphthalene | 0.71 | 1.00 | 4.6 | 100 |
| Acrylonitrile | 1.37 | 0.99 | 8.0 | 107 |

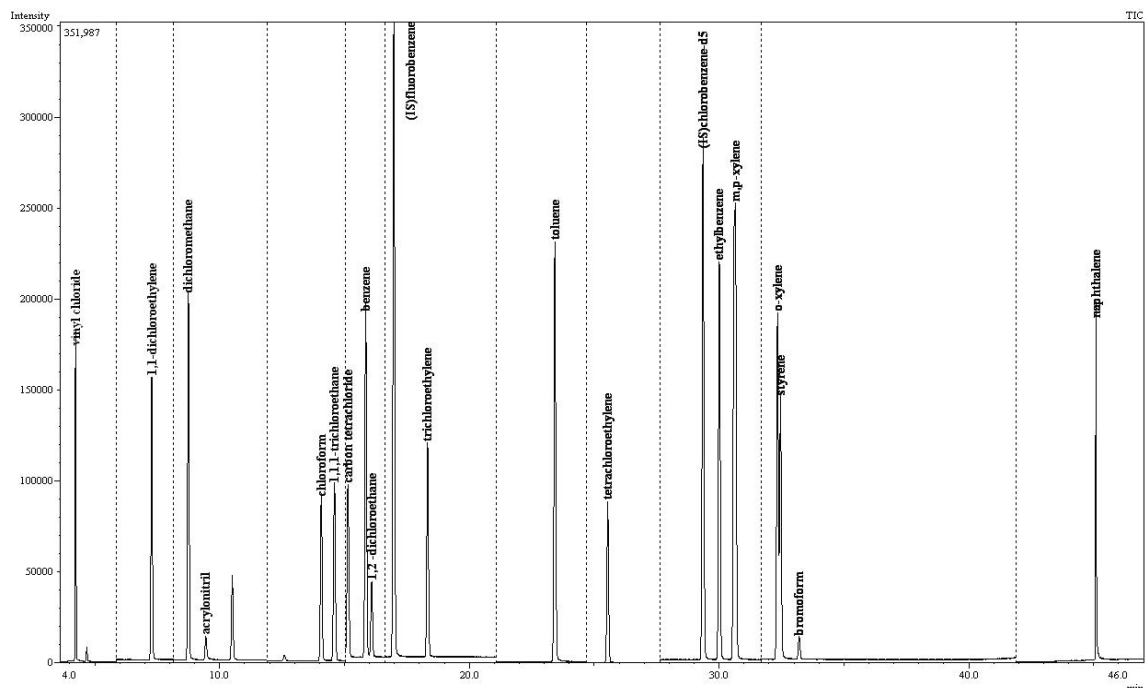


Fig. 1. Chromatogram of a standard solution of VOCs(10 µg/L).

배출량은 126톤/년이었다. 단기적으로 마취성, 중추신경 장애 등을 일으키고 고농도 노출시 간독성, 신장 독성, 발암성을 가지며 IRAC에 의해 2A 그룹(probably carcinogenic to humans)으로 지정되어 있다. 총 252건의 검사 결과 테트라클로로에틸렌은 검출되지 않았다.

디클로로메탄(Dichloromethane, Methylene Chloride : CH_2Cl_2)은 무색의 불연성 용제로 살충제, 페인트제거제, 공업용 세정제, 플라스틱 및 제조, 제약 등에서 다양하게 이용되며 실험실에서 가장 많이 쓰이는 용매 중 하나로 2018년 기준 전국 배출량은 약 2,840톤/년에 달하였다. 단기적으로 마취성을 가지며, 작업환경에서 흡입시 생식독성, 간독성, 발암성 등을 띠고 IRAC에 의해 2A그룹으로 지정되어 있다. 디클로로메탄의 검출 횟수는 총 13회로 검출률은 5.2%였으며 검출농도의 범위는 0.006~0.720 mg/L로 대부분 실험실 폐수에서 검출되었다. 대부분 나 지역 기준 이내였으나 한 건이 0.720 mg/L로 배출 기준을 초과하였다. 신고기준을 초과한 경우는 10건으로 실험실 폐수의 경우 대부분 배출 신고가 되어있으나

세차 폐수에서 0.093 mg/L의 농도로 신고기준인 0.02 mg/L를 초과한 경우가 있었다.

클로로포름(Chloroform, Trichloromethane : CHCl_3)은 무색의 강한 냄새를 가진 불연성 액체로 과거 흡입마취제 등으로 사용되었으며 독성이 매우 강하다. 탈지, 소화기, 사진현상, 드라이클리닝, 고무, 유류 산업 등에서 추출 용제 등으로 사용되고 있으며 정수 과정에서 유기물질과 소독제의 염소 반응에 의해 소독부산물로 생성되기도 한다. 현재 사용량은 감소추세로 2018년 기준 약 21.3톤/년이 배출되었다. 단기적으로 마취성, 중추신경 장애를 일으키며, 간독성, 신장 독성, 발암성을 가지며 IRAC에 의해 2B(possibly carcinogenic to humans) 그룹으로 지정되어 있다. 클로로포름의 검출 횟수는 총 82회로 검출률은 32.5%로 가장 빈번하게 발생하였다. 검출농도의 범위는 0.005~0.900 mg/L로 병원 폐수 52건, 실험실 폐수 11건, 염색 폐수 9건, 세차 5건, 소각 3건 등으로 나타났다. 이 중 병원 폐수 1건이 0.900 mg/L로 배출허용기준을 초과하였으며 신고기준을 초과한 경우는 10건으로 모두 병원 폐수이며 대부분

배출 신고가 되어있었다.

브로모포름(Bromoform, Tribromomethane : CHBr_3)은 클로로포름과 비슷한 향기를 가지고 있는 불연성 액체이다. 흡입마취제, 진정제로 사용되거나 난연제 등에 사용되며 높은 비중으로 인해 중액분리용 용매로 사용되며, 왁스 등의 제조시 용매로 사용된다. 또한 트리할로메탄의 한 종류로 정수장에서 염소소독시 소독부산물로 생성된다. 단기적으로 호흡장애, 눈과 피부 자극 등을 일으키며, 중추신경장애 및 간독성을 일으킬 수 있다. IRAC에서는 3그룹으로 지정하였으나 US EPA는 인간에 대한 발암성이 유력한 것으로 지정하였다. 브로모포름의 검출 횟수는 총 3회로 검출률은 1.2%였으며 검출농도의 범위는 0.010~0.058 mg/L로 모두 배출허용기준 이내였으며 병원 폐수 1건에 대하여 신고기준을 초과하고 있어 이에 대한 배출신고 여부의 확인이 필요하다.

염화비닐(Vinyl Chloride, Chloroethene : $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)은 무색의 달콤한 향기를 가진 가연성 및 폭발성 기체로 독성이 매우 강하다. PVC의 원료로 다양한 플라스틱 제조과정에서 사용되며, 플라스틱 설비시설이나 염화비닐을 사용한 매립지 등에서 발생한다. 2018년 기준 전국 배출량은 약 203톤/년에 달하였다. 단기적으로 두통, 구토, 어지럼증 등을 일으키며 간독성, 돌연변이원성, 발암성을 가지며 IRAC에 의해 1그룹으로 지정되어 있다. 염화비닐의 검출 횟수는 총 2회로 검출률은 0.8%였으며 검출농도의 범위는 0.015~0.019 mg/L로 2건의 병원 폐수에서 검출되었으며 모두 배출허용기준 이내이나 신고기준을 모두 초과하고 있어 이에 대한 배출신고 여부의 확인이 필요하다.

사염화탄소(Carbon Tetrachloride, Tetrachloromethane : CCl_4)는 무색의 불연성 액체로 냉각제, 프레온가스 등 냉매 생산공정에서 배출된다. 이전에는 드라이클리닝 용제, 에어로졸용 분사제, 훈증제 등에 사용되었으며 정수처리 과정에서 염소소독부산물로 발생되기도 한다. 현재 사용량은 감소추세로 2018년 기준 약 0.5톤/년이 배출되었다. 단기적으로 마취성이 있으며 심장 장애를 일으키고 인체 흡입시 간독성, 신장 독성, 발암성을 가지며 IRAC에 의해 2B그룹으로 지정되어 있다.

사염화탄소는 실험실 폐수에서 1건 검출되었으며 0.011 mg/L로 배출 기준 이내이나 신고기준을 초과하여 이에 대한 배출신고 여부의 확인이 필요하다.

1,1-디클로로에틸렌(1,1-Dichloroethylene, Vinylidene Chloride, 1,1-DCE : $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$)은 무색의 가연성 액체로 클로로포름과 같은 냄새가 나며 염화비닐, 아크릴로니트릴 등의 제조시 사용되며, 전기·금속 산업, 제약업, 유기화학산업 등에서 배출된다. 단기적으로 마취성, 인체 흡입시 두통, 간독성, 신장 독성을 가지며 IRAC에 의해 3그룹(not classifiable to human carcinogenicity)으로 지정되어 있다. 총 252건의 검사 결과 1,1-디클로로에틸렌은 검출되지 않았다.

1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane, Ethylene Dichloride, 1,2-DCA : $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)은 무색의 가연성 액체로 클로로포름과 같은 냄새가 나며 염화비닐 제조의 중간단계에서 생성되거나, 페인트 제거제, 래커, 탈지제 등에 용제로 사용된다. 전국 배출량은 감소추세이며 2018년 기준 약 12톤/년이 배출되었다. 단기적으로 마취성, 인체 흡입시 호흡장애, 점막 자극성, 발암성을 가지며 IRAC에 의해 2B그룹으로 지정되어 있다. 총 252건의 검사 결과 1,2-디클로로에탄은 검출되지 않았다.

1,1,1-트리클로로에탄(1,1,1-Trichloroethane, Methyl Chloroform, 1,1,1-TCA : $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$)은 무색의 달콤한 향기를 가진 불연성 액체로 다른 유기염소계 용제에 비해 독성이 낮은 비극성 용매로 금속산업 및 사진 현상시 세정제로 사용되고 에어로졸, 잉크, 페인트, 코팅제 등에 용제로 사용된다. 독성은 낮은 편이나 에탄올과 비슷한 중독 증상을 일으키며 어지럼증, 환각, 교감 신경 장애 등을 일으키고 IRAC에 의해 3그룹으로 지정되어 있다. 배출허용기준은 지정되어 있지 않으며, 먹는 물 수질기준항목으로 지정되어 기준은 0.1 mg/L이다. 총 252건의 검사 결과 1,1,1-트리클로로에탄은 검출되지 않았다.

2) 비염소계 휘발성유기화합물(Non-halogenated Volatile Organic Compounds)

벤젠(Benzene : C_6H_6)은 무색의 달콤한 향기

를 가진 가연성 및 폭발성 액체로 많은 유기화학 산업에서 중간물질로 사용되며 석유, 제약, 플라스틱, 고무, 페인트, 염료 및 드라이클리닝 등의 공정에서 사용된다. 2018년 기준 전국 배출량은 약 130톤/년이었다. 인체 유입시 단기적으로 의식불명, 현기증, 경련 등을 일으킬 수 있으며 빈혈, 백혈구 감소 등의 증상 및 발암성을 갖고 IRAC에서는 벤젠을 1그룹으로 지정하고 있다. 벤젠은 염색 폐수에서 1회 검출되었으며 0.027 mg/L로 배출허용기준 이내였으나 신고기준을 초과하였다. 염색 폐수의 경우 트리클로로에틸렌과 테트라클로로에틸렌만 배출신고를 하고 있어 이 경우 무허가 배출임을 알 수 있었다.

톨루엔(Toluene, Methylbenzene : $C_6H_5CH_3$)은 무색의 달콤한 향기를 가진 가연성 액체로 벤

젠 및 자일렌의 전구물질로 사용되며 페인트, 시너 제조 및 고무, 잉크, 래커 등에 용제 및 첨가제로 사용되고, 휘발유에 옥탄부스터로 사용된다. 단기적으로 의식불명, 현기증, 구토 등을 일으킬 수 있으며 청각 및 시각 장애 등을 일으킬 수 있다. 벤젠보다 낮은 독성으로 IRAC에서는 톨루엔을 3그룹으로 지정하고 있다. 톨루엔의 검출 횟수는 총 9회로 검출률은 3.6%였으며 검출농도의 범위는 0.005~0.092 mg/L로 모두 기준 이내였다.

에틸벤젠(Ethylbenzene : $C_6H_5C_2H_5$)은 무색의 달콤한 향기를 가진 가연성 액체로 휘발유에 첨가제로 사용되며, 농약, 합성고무, 페인트, 잉크 산업 등에서 발생한다. 2018년 기준 전국 배출량은 약 2,600톤/년이었다. 단기적으로 눈과 목의 점막에 영향을 주며 고농도시 어지럼증을 유발할 수

Table 5. Statistics of VOCs occurred in wastewater

| 항목 | 검출건수 | 검출률(%) | 최솟값 | 최댓값 | 평균값 | 중앙값 |
|-----------------------|------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Trichloroethylene | 4 | 1.6 | 0.005 | 0.027 | 0.016 | 0.021 |
| Tetrachloroethylene | - | - | - | - | - | - |
| Dichloromethane | 13 | 5.2 | 0.006 | 0.720 | 0.101 | 0.029 |
| Chloroform | 82 | 32.5 | 0.005 | 0.900 | 0.052 | 0.014 |
| Bromoform | 3 | 1.2 | 0.010 | 0.058 | 0.027 | 0.012 |
| Vinyl Chloride | 2 | 0.8 | 0.015 | 0.019 | 0.017 | 0.017 |
| Carbon Tetrachloride | 1 | 0.4 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.011 |
| 1,1-Dichloroethylene | - | - | - | - | - | - |
| 1,2-Dichloroethane | - | - | - | - | - | - |
| 1,1,1-Trichloroethane | - | - | - | - | - | - |
| Benzene | 1 | 0.4 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | 0.027 |
| Toluene | 9 | 3.6 | 0.005 | 0.092 | 0.023 | 0.008 |
| Ethylbenzene | 4 | 1.6 | 0.012 | 0.146 | 0.055 | 0.031 |
| Xylene | 9 | 3.6 | 0.005 | 0.211 | 0.062 | 0.010 |
| Styrene | 3 | 1.2 | 0.005 | 0.114 | 0.045 | 0.016 |
| Naphthalene | 1 | 0.4 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 |
| Acrylonitrile | 2 | 0.8 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 |

있으며 발암성이 있다. IRAC에서는 에틸벤젠을 2B그룹으로 지정하고 있다. 배출허용기준은 지정되어 있지 않으며, 먹는물 수질기준항목으로 기준은 0.3 mg/L이다. 에틸벤젠의 검출 횟수는 총 5회로 검출률은 1.6%였으며 검출농도의 범위는 0.012~0.146 mg/L로 모두 염색 폐수에서 발생하였다. 에틸벤젠은 사업장에서 사용 빈도 및 전국 배출량이 높은 물질로 톨루엔이나 자일렌에 비해 독성(발암성)이 높아 향후 배출허용기준 및 특정수질유해물질기준 도입에 대한 검토가 필요하다.

자일렌(Xylene, Dimethylbenzene : $C_6H_4(CH_3)_2$)은 무색의 가연성 액체로 벤젠과 비슷한 냄새를 가진다. 메틸기의 치환 위치에 따라 o-Xylene, m-Xylene, p-Xylene의 이성질체로 나뉘며 인쇄, 고무, 가죽, 석유 산업에서 용제로 사용되고 금속, 반도체 산업에서 세정제로 사용된다. 단기 노출시 두통, 마취, 어지러움 등을 유발하고 장기적으로 간독성, 신장 독성을 가지며 IRAC에서는 자일렌을 3그룹으로 지정하고 있다. 자일렌의 검출 횟수는 총 9회로 검출률은 3.6%였으며 검출농도의 범위는 0.005~0.211 mg/L로 특히 염색, 세차 폐수 등에서 검출되었으며 모두 기준 이내였다.

스티렌(Styrene, Ethenylbenzene : C_8H_8)은 무색의 가연성 액체로 달콤한 냄새를 가진다. 스티렌은 폴리스티렌 등 플라스틱과 ABS수지 등의 제조에 사용되며, 일상생활에서 플라스틱용품과 담배 연기, 복사기 등에서 발생한다. 2018년 기준 전국 배출량은 약 200톤/년이었다. 단기 노출시 호흡장애, 중추신경장애를 가지고 장기적으로 돌연변이원성 물질이자 발암물질로 폐암을 유발하며 IRAC에서는 스티렌을 2B그룹으로 지정하고 있다. 스티렌의 검출 횟수는 총 3회로 검출률은 1.2%였으며 검출농도의 범위는 0.005~0.114 mg/L로 염색, 세차 폐수 등에서 검출되었으며 0.114 mg/L를 보인 세차 폐수의 경우 신고기준을 초과하였다.

나프탈렌(Naphthalene : $C_{10}H_8$)은 흰색 결정 형태의 승화성을 가진 고체로 콜타르와 같은 독특한 냄새를 가진다. 염료, 합성수지, 합성섬유, 세제 등의 제조에 사용되며, 방충제로 사용된다. 2018년 기준 전국 배출량은 약 4.8톤/년이었다.

단기 노출시 구토, 현기증, 두통, 피부자극 등을 유발하며 장기적으로 빈혈, 황달, 간독성, 신장 독성 및 발암성을 가진다. IRAC에서는 나프탈렌을 2B그룹으로 지정하고 있다. 나프탈렌은 염색 폐수에서 1회 검출되었으며 0.013 mg/L로 신고기준 이내였다.

아크릴로니트릴(Acrylonitrile, Prop-2-enenitrile : C_3H_3N)은 무색 또는 담황색의 독소는 냄새를 가진 가연성 액체이다. 아크릴아마이드, 아크릴 섬유 등의 원료로 사용되며, 합성고무, 합성도료, 접착제, 코팅제 등에 사용된다. 생활환경에서는 매연, 담배연기 등에 포함되어 있다. 연간 전국 배출량은 증가 추세에 있으며, 2018년 전국 배출량은 약 153톤/년이었다. 단기 노출시 호흡장애, 눈, 피부 등 점막 자극, 구토 등을 유발하며 장기적으로 신경 독성, 간독성 및 발암성을 가지며 IRAC에서는 아크릴로니트릴을 2B그룹으로 지정하고 있다. 아크릴로니트릴은 염색 및 병원 폐수에서 각각 1건씩 검출되었으며 농도는 모두 0.006 mg/L로 신고기준을 초과하였다.

2. 업종별 발생 특성

1) 병원 폐수

병원 폐수에 대한 휘발성유기화합물은 수질오염 배출허용기준 전 항목을 검사하고 있으나 배출신고년도에 따라 적용된 항목이 다른 문제점이 있다. 이 경우 검사항목은 11~15 항목이며 1,1-디클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄, 벤젠, 디클로로메탄, 사염화탄소, 브로모포름, 클로로포름, 염화비닐, 아크릴로니트릴, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌에 4종(톨루엔, 자일렌, 스티렌, 나프탈렌)이 일부 또는 전부 포함된다. 그러나 클로로포름과 같이 단항목을 검사하거나 트리클로로에틸렌/테트라클로로에틸렌 2항목만 검사하는 경우도 있어 배출신고서와 배출항목에 대한 정확한 확인이 필요하다. 검사된 병원 폐수는 총 82건이며 주요 배출물질인 클로로포름의 발생 건수는 52건으로 63.4%의 검출률을 보였다. 클로로포름의 농도는 0.005~0.900 mg/L, 중앙값은 0.029 mg/L로 배출허용기준인 0.8 mg/L를 초과한 경우는 1건이었으며 신고기준인 0.08 mg/L를 초과한 경우는

이를 포함하여 10건이었다. 그 외 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름이 검출된 사례가 있었으며 신고기준을 초과하였다. 그 외 톨루엔, 자일렌이 검출되었으며 나머지 항목은 검출되지 않았다. 그림 2에 병원에서 발생하는 휘발성유기화합물의 종류와 신고기준 이상으로 발생하는 정도를 나타내었다. 클로로포름의 경우 대부분 배출신고가 되어있으나 다른 물질의 경우 배출신고여부에 대한 확인이 필요하다.

2) 실험실 폐수

실험실 폐수의 경우 병원 폐수에 비해 전항목을 검사하는 경우가 적으며 주로 사용하는 화학물질에 따라 항목별로 검사하고 있다. 검사된 실험실 폐수는 총 38건으로 이 중 검출 항목은 디클로로메탄 11건, 클로로포름 12건으로 각각 28.9%, 34.2%의 검출률을 보였고 이 중 5건은 디클로로메탄과 클로로포름이 동시에 검출되었다. 검출된 디클로로메탄의 농도는 0.006~0.720 mg/L, 중앙

값 0.029 mg/L였으며, 클로로포름의 농도는 0.004~0.038 mg/L, 중앙값 0.012 mg/L였다. 모두 배출허용기준 이내였으며 신고기준을 초과한 경우는 디클로로메탄 8건, 클로로포름 0건으로 디클로로메탄의 발생이 훨씬 중대한 것을 알 수 있었다. 그 외 검출된 항목은 사염화탄소, 톨루엔, 자일렌, 브로모포름으로 톨루엔과 자일렌 항목을 제외하고 모두 신고기준을 초과하였다. 브로모포름을 제외한 나머지 항목은 모두 같은 시료에서 검출되었는데 실험실에서 다양한 종류의 화학물질이 사용된 경우이거나 휘발성유기화합물에 대한 폐수 처리가 제대로 행해지지 않고 있는 경우일 것으로 사료된다. 경기도 보건환경연구원의 결과에 따르면, 이화학 실험실에서 디클로로메탄은 1.044 mg/L, 클로로포름은 0.113 mg/L까지 배출되었고, 그 외 테트라클로로에틸렌의 검출 사례가 있었다(9). 이화학 실험실에서는 병원보다 훨씬 다양한 종류의 휘발성유기화합물이 배출될 가능성이 있으므로 전항목 검사를 통한 선제적 감시가 요구된다.

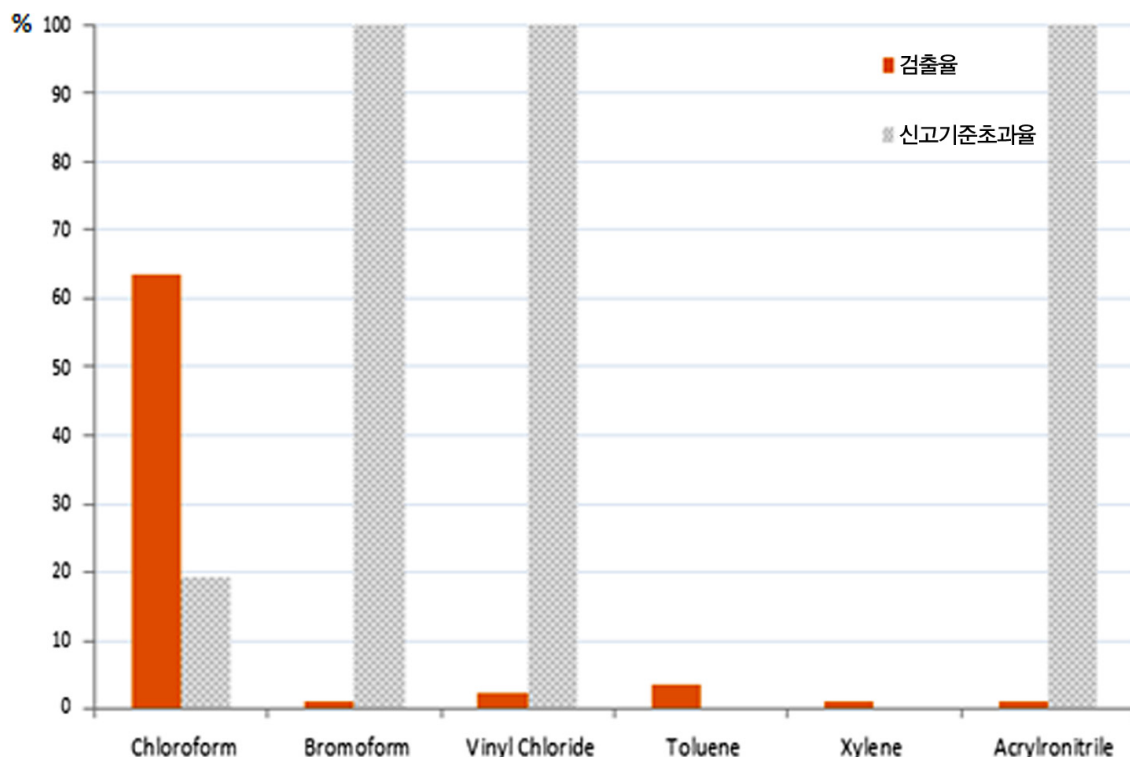


Fig. 2. VOCs in the wastewater from hospitals.

3) 염색 폐수

염색 폐수는 병원, 실험실 폐수에 이어 서울시에서 발생하는 대표적인 사업장 폐수로 트리클로로에틸렌과 테트라클로로에틸렌만 검사하고 있다. 검사된 염색 폐수는 총 45건으로 이 중 트리클로로에틸렌은 3건 검출되었으며 0.005~0.027 mg/L, 중앙값 0.015 mg/L로 신고기준 이하로 배출되었다. 클로로포름의 경우 검출은 10건으로 22.2%의 검출률을 보였으나 0.004~0.014 mg/L, 중앙값 0.007 mg/L로 농도의 수준은 높지 않았다. 이 밖에 아크릴로니트릴, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 스티렌, 나프탈렌이 검출되었으며 이 중 아크릴로니트릴과 벤젠은 신고기준을 초과하였다. 염색 폐수는 다른 폐수에 비해 BTEX 검출률이 높았으며, 이들 항목은 같은 폐수에서 동시에 검출되는 경우가 많았고 가장 다양한 종류의 휘발성유기화합물이 검출되었다. 모두 트리클로로에틸렌/테트라클로로에틸렌에 대하여만 배출신고가 되어 있어 무허가 배출의 가능성이 가장 높은 업종으로

전 항목에 대한 검사 확대가 요구된다.

4) 세차 폐수

세차 폐수는 서울시에서 가장 많이 발생하는 사업장 폐수이나 일반항목인 SS, TOC(COD), ABS, 노말핵산추출물질(광유), 총인, 총질소 6항목만 검사가 진행된다. 본 연구에서는 2020년 1~4월에 걸쳐 56건의 세차 폐수에 대한 휘발성유기화합물 농도를 분석하여 발생 현황을 살펴보고자 하였다. 그림 5와 같이 휘발성유기화합물의 검출률은 10% 이하로 높지 않았고 검출된 경우에도 대부분 신고기준 이내로 세차 폐수에서 휘발성유기화합물의 발생은 높지 않고 야외 작업을 통해 대기로 휘발될 것으로 예상된다. 그러나 디클로로메탄 0.015 mg/L와 스티렌 0.114 mg/L의 검출 사례가 있고 이는 각 세차장의 특수 환경에 따라 휘발성유기화합물이 발생할 수 있는 것으로 사료되어 추후 공업사 등 기타시설을 검하고 있는 세차장에 대한 휘발성유기화합물 모니터링의 필요성

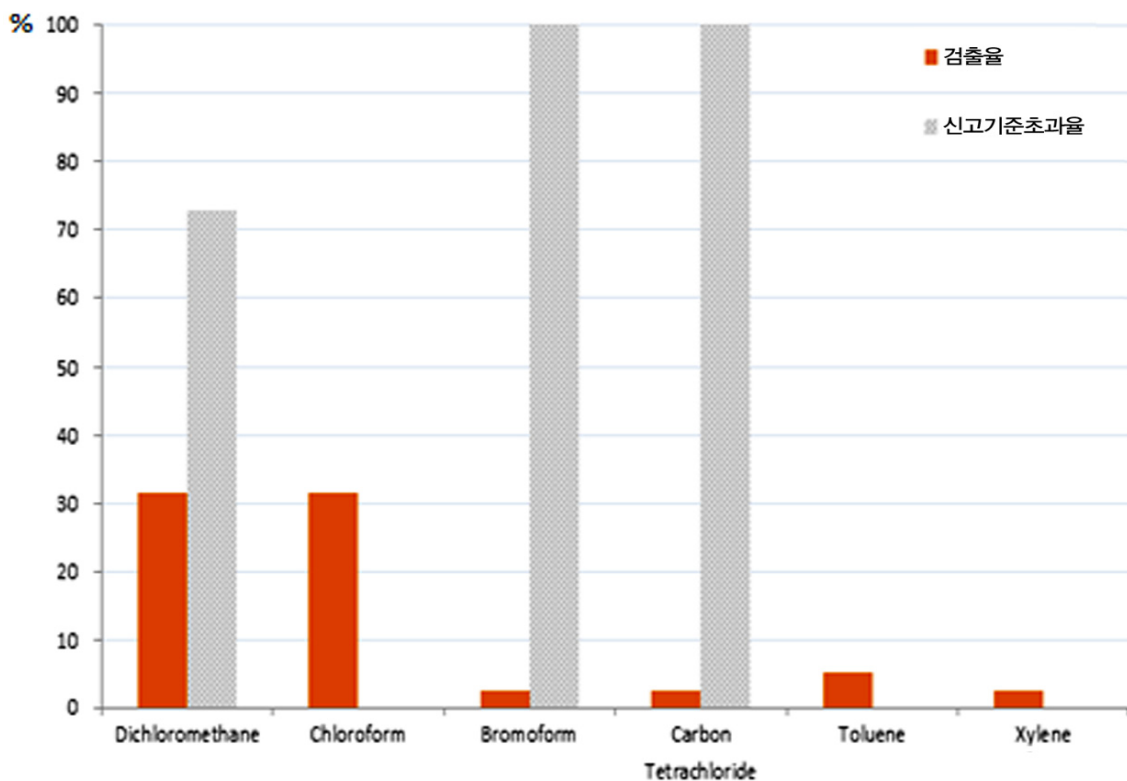


Fig. 3. VOCs in the wastewater from laboratories.

이 제기된다.

5) 기타 폐수

그 외 사업장 폐수는 총 31건으로 음식물, 인쇄, 폐기물처리, 소각, 세탁 폐수 등이 산발적으로 발생하며 세탁 폐수는 트리클로로에틸렌/테트라클로로에틸렌, 소각 폐수는 전 항목, 그 외 폐수는 배출신고 항목이나 우려 항목을 검사한다. 검사된 식품/수산물 폐수는 5건으로 1건의 브로모포름 검출 사례가 있으며, 인쇄 폐수는 4건 중 1건의 클로로포름 검출 사례가 있으나 모두 신고기준 이내였다. 폐기물처리 폐수에서 휘발성유기화합물은 검출되지 않았으며, 소각 폐수에서는 클로로포름이 0.006~0.018 mg/L 수준으로 검출되었고 나머지는 모두 불검출이었다. 세탁 폐수 역시 클로로포름이 0.013 mg/L로 1건 검출되었고 나머지는 모두 불검출이었다. 기타는 장신구, 사진, 가공유리, 피막처리 각 1건으로 피막처리 폐수에서 톨루엔이 0.011 mg/L로 검출되었다. 기타 폐수의 경우 휘발성유기화합물의 발생이 거의 없고 검출 항

목인 클로로포름과 톨루엔 역시 낮은 수준으로 나타나는 것을 알 수 있었다(표 7).

3. 하수처리장에서의 거동

서울시에는 난지·서남·중랑·탄천의 4개 물재생센터가 있으며 일반 하수, 사업장 방류수, 우수 등이 유입된다. 각 물재생센터의 유입수와 방류수 47건을 분석한 결과 유입수에서 톨루엔이 0.006~0.031 mg/L, 중앙값 0.007 mg/L로 검출되었으며 19건의 유입수 중 8건으로 42%의 검출률을 보였다. 이는 자동차 도로나 생활 환경에서 발생하는 톨루엔이 우수를 통해 유입되는 것으로 사료된다. 그 외 자일렌과 스티렌이 하수유입수 중 각 1건씩 검출되었으나 모두 정량한계 근처로 낮은 값을 보였고, 하수방류수에서 휘발성유기화합물은 검출되지 않았다. 즉 사업장에서 발생하는 휘발성화합물은 하수유입수로 도달 전 대부분 대기로 휘발되어 제거되거나(10) 다량의 생활하수에 의해 희석되는 것으로 보이며 하수처리장에는 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 나타났다.

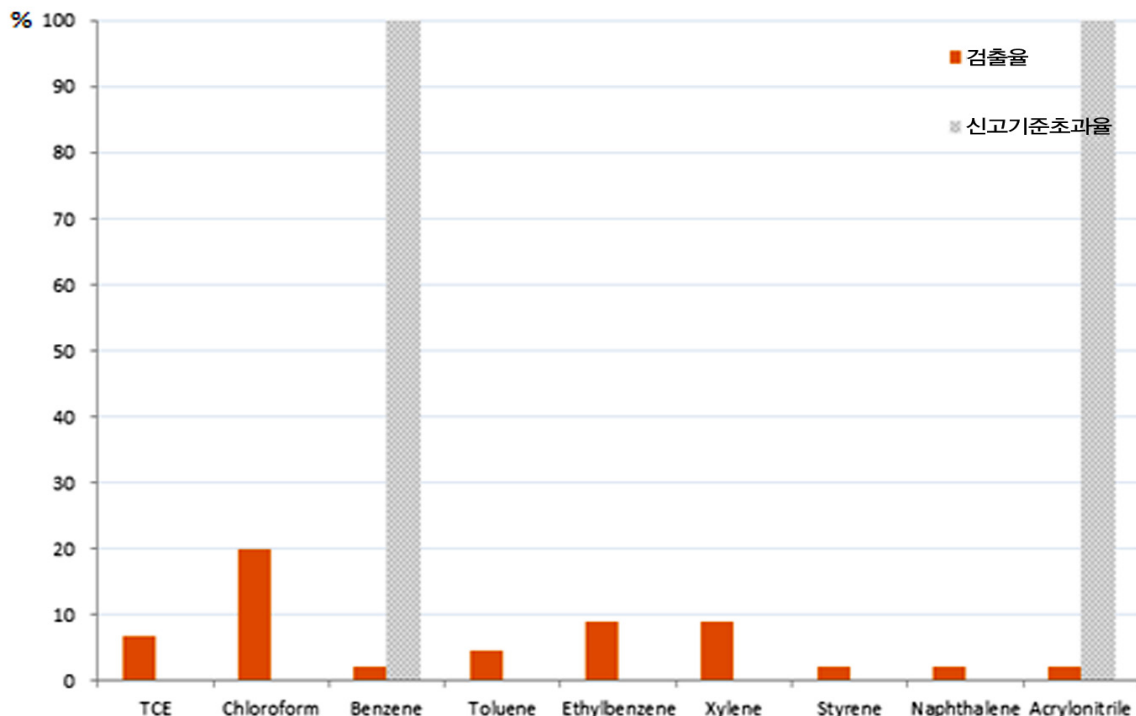


Fig. 4. VOCs in the wastewater from dyeing plants.

Table 6. Concentration ranges and frequency of VOCs from each industrial wastewater and their standards (ppb)

| | 병원 | 실험실 | 염색 | 세차 | 기타 | 신고 기준 | 배출허용 기준 |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-------------|----------|------------|
| Trichloroethylene | - | 21 (1) | 5~27 (3) | - | - | 30 | 300 |
| Tetrachloroethylene | - | - | - | - | - | 10 | 100 |
| Dichloromethane | - | 6~720 (12) | - | 14~93 (2) | - | 20 | 200 |
| Chloroform | 5~900 (52) | 5~38 (12) | 5~14 (10) | 5~54 (5) | 6~18 (5) | 80 | 800 |
| Bromoform | 58 (1) | 12 (1) | - | - | 10 (1) | 30 | 300 |
| Vinyl Chloride | 15~19 (2) | - | - | - | - | 5 | 500 |
| Carbon Tetrachloride | - | 11 (1) | - | - | - | 2 | 40 |
| 1,1-Dichloroethylene | - | - | - | - | - | 30 | 300 |
| 1,2-Dichloroethane | - | - | - | - | - | 30 | 300 |
| 1,1,1-Trichloroethane | - | - | - | - | - | - | - |
| Benzene | - | - | 27 (1) | - | - | 10 | 100 |
| Toluene | 5~57 (3) | 8~20 (2) | 7~92 (2) | 5 (1) | 11 (1) | - | 7,000 |
| Ethylbenzene | - | - | 12~146 (4) | - | - | - | - |
| Xylene | 5 (1) | 6 (1) | 7~211 (4) | 7~10 (2) | - | - | 5,000 |
| Styrene | - | - | 16 (1) | 5~114 (2) | - | 20 | 200 |
| Naphthalene | - | - | 13 (1) | - | - | 50 | 500 |
| Acrylonitrile | 6 (1) | - | 9 (1) | - | - | 5 | 200 |

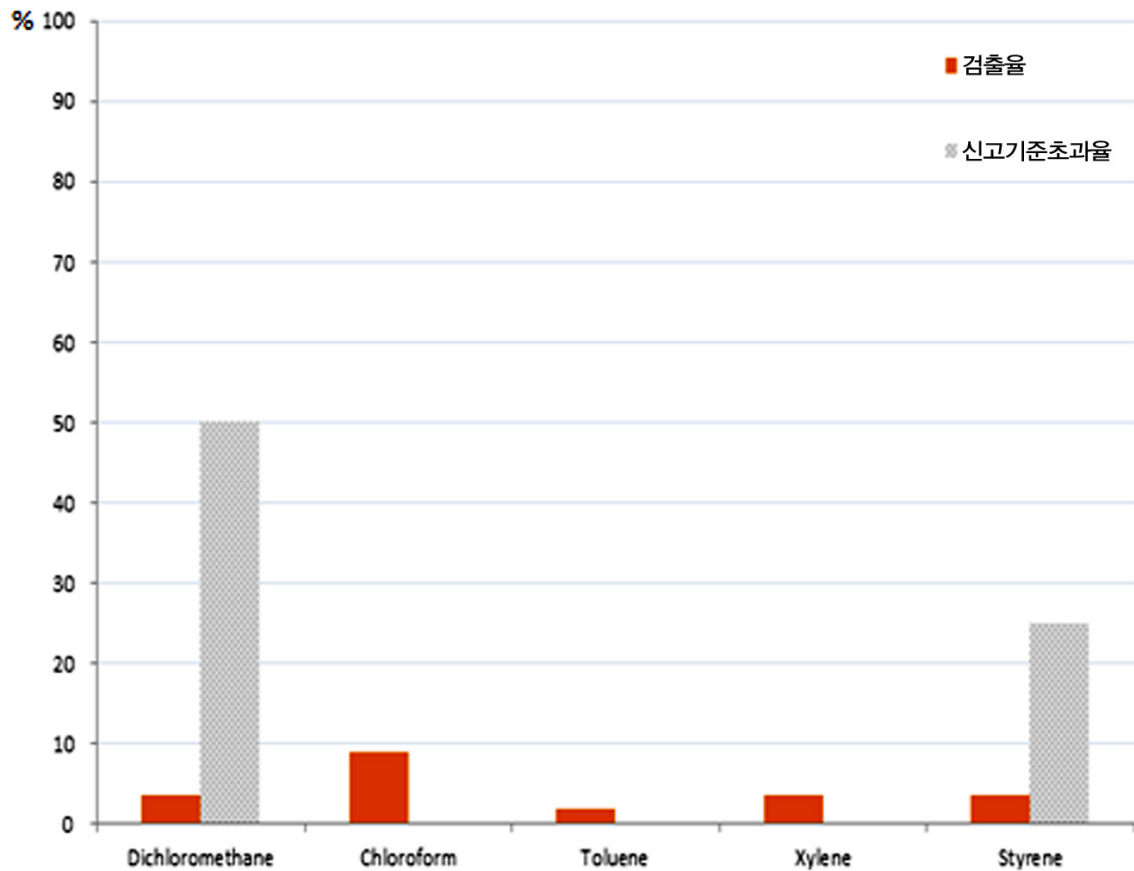


Fig. 5. VOCs in the wastewater from car-washes.

Table 7. VOCs in the wastewater from other sources

| | 식품/수산물 | 인쇄 | 폐기물처리 | 소각 | 세탁 | 그 외 |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-----|
| 분석건수 | 5 | 4 | 3 | 5 | 9 | 4 |
| 검출횟수 | 1 | 1 | - | 3 | 1 | 1 |
| 검출항목 | 브로모포름 | 클로로포름 | - | 클로로포름 | 클로로포름 | 톨루엔 |

결론

서울시에서 발생하는 사업장 폐수의 휘발성유기화합물을 분석한 결과

- 1) 발생 빈도가 높고 기준 초과 사례가 있는 물질은 클로로포름, 디클로로메탄
- 2) 특정수질유해물질기준을 초과하여 발생하는 물질은 염화비닐, 사염화탄소, 아크릴로니트릴,

브로모포름, 벤젠, 스티렌

- 3) 특정수질유해물질기준 이내로 발생하는 물질은 트리클로로에틸렌, 나프탈렌
- 4) 특정수질유해물질기준은 없으나 종종 발생하는 물질은 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌
- 5) 검출되지 않은 물질은 테트라클로로에틸렌, 1,1-디클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄이었다. 이에 따라 특정수질유해물질기준을 초과해서 발생하는 항목에 대한 배출

신고를 확인할 필요가 있으며 기준이 없는 에틸 벤젠 등에 대해서는 지속적인 감시가 필요할 것으로 보인다.

업종별로는 병원 폐수와 실험실 폐수가 휘발성 유기화합물을 많이 발생시키고 있어 전항목을 검사할 필요가 있으며, 염색 폐수 역시 다양한 종류의 휘발성유기화합물이 발생하여 현행 트리클로로에틸렌/테트라클로로에틸렌 검사에서 전항목 검사로 전환할 필요가 제기된다. 세차 폐수의 경우 실외 작업으로 인해 휘발성유기화합물의 발생률이 전반적으로 낮은 것을 확인하였으며 불특정하게 발생하는 경우가 있어 연계된 주변 시설에 따른 조사가 필요해 보인다. 소각, 세탁, 폐기물처리, 음식물 폐수 등 기타 업종의 폐수의 경우 휘발성 유기화합물의 발생은 매우 낮았다.

하수유입수 검사 결과 사업장 폐수의 휘발성 유기화합물은 하수처리장에 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었으며 하수유출수 역시 휘발성유기화합물이 검출되지 않았다.

참고문헌

1. Nikolaou, AD, Golfinopoulos, SK, Kostopoulou, MN, Kolokythas, GA and Lekkas, TD : Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece, Water Research, 36:2883~2890, 2002.
2. Safarovaa, VI, Sapelnikovab, SV, Djazhenkob, EV, Teplovaa, GI, Shajdulinaa, GF and Kudashevba, FK : Gas chromatography - mass spectrometry with headspace for the analysis of volatile organic compounds in wastewater, Journal of Chromatography B, 800:325~330, 2004.
3. Shin, SK, Chung, YH and Kim, KK : Determination of volatile organic compounds in wastewater using Headspace/GC analysis, Journal of the Korea Society for Environmental Analysis, 1(2):185~190, 1998
4. Ministry of Environment : Survey of specific hazardous substances from wastewater by industrial wastewater treatment plants, p.1~5, 2012.
5. 안태웅, 김원기, 손대희, 염익태, 김재훈, 유순주 : 업종별 산업폐수중 수질오염물질 배출 특성 및 개연성 평가 연구. 대한환경공학회지, 38(1):14~24, 2016.
6. 박일용, Agustin, MR, 박현미, 류재천, 임병진, 이강봉 : 산업체 폐수 중 휘발성 유기화합물의 잔류 실태. 한국환경분석학회지, 6(3): 169~177, 2003.
7. 화학물질 배출·이동량(Pollutant release and transfer register, PRTR) 정보시스템 출처 : <https://icis.me.go.kr/prtr/main.do>
8. 수자원공사 : K-water가 알려주는 건강한 수돗물 수질항목250, 2015.
9. 경기도 보건환경연구원 : 산업폐수 수질오염물질의 환경기준 적용 해설, 2020.
10. Escalas, A, Guadayola, JM, Cortinab, M, Rivera, J and Caixach, J : Time and space patterns of volatile organic compounds in a sewage treatment plant, Water Research, 37:3913~3920, 2003.