



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

울산지역 폐수배출시설

신규 법제화 항목에 대한 선제적 연구

A Preliminary Study on the New Regulated Water
Pollutants at Wastewater Discharge Facilities
in Ulsan

울산대학교 산업대학원

환경공학전공

류 지 연

울산지역 폐수배출시설
신규 법제화 항목에 대한 선제적 연구

지도교수 이 병 규

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2019년 1월

울산대학교 산업대학원

환경공학전공

류 지 연

류지연의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 오 석 영 (인)

심사위원 박 흥 석 (인)

심사위원 이 병 규 (인)

울산대학교 산업대학원

2019년 1월

국문요약

본 연구에서는 2019년 1월 1일부터 신규 법제화 대상 물질로 지정된 스타이렌(Styrene), 비스(2-에틸헥실)아디페이트(Bis(2-ethylhexyl)adipate, DEHA), 퍼클로레이트(Perchlorate), 안티몬(Sb)에 대한 선제적 연구를 통해 울산지역 내 폐수배출시설의 각 항목별 배출실태 및 업종별 배출특성을 알아보고자 24개 업종의 폐수 시료 208건을 분석하였다. 물환경보전법 시행규칙에 따라 업종을 24가지로 분류하였으며 분석법 검증을 위해 측정항목과 분석 장비에 대한 내부정도관리를 실시하였고 그 결과는 모두 만족했다.

신규 법제화 항목을 분석한 결과 전체 24개 업종 208건의 시료 중 Styrene은 5건(검출률 2.4%), DEHA 2건(검출률 2.0%), Perchlorate 91건(검출률 43.8%), 안티몬 22건(검출률 10.6%)이 검출되었다. Styrene은 다른 VOCs 항목과 비교하였을 때 검출빈도는 낮은 편이었으나 검출 시료 중 60%가 배출허용기준을 초과하였으며 특히 「합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설」에서 고농도의 Styrene이 검출되었다. DEHA의 경우 「합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설」에서 미량 검출되었고 기준 이하로 처리가 잘 되고 있는 것으로 보인다. Perchlorate는 가장 높은 검출빈도를 보였으며 24개 업종 중 3개 업종을 제외한 모든 업종에서 검출되었다. 「비철 금속 제련·정련 및 합금 제조시설」, 「석유화학계 기초화합물 제조시설」, 「기초 무기화학물질 제조시설」에서 특히 높은 농도의 Perchlorate가 검출되었다. 안티몬은 검출시료의 14%가 배출허용기준을 초과하였으며 특히 「석유화학계 기초화합물 제조시설」에서 고농도로 검출되었다. 네 가지 항목 모두 몇 개의 업체를 제외하고는 안정적인 수준이나, 몇몇 업체에서 고농도의 오염물질을 배출하고 있어 해당 업장에 대해서는 적절한 폐수처리와 오염물질 배출에 대한 지속적인 모니터링이 요구된다.

목 차

국문요약	i
목차	ii
List of Tables	iii
List of Figures	v
I. 서론	1
II. 연구내용 및 방법	2
1. 조사대상물질 선정	2
2. 조사대상시료	2
3. 분석방법	3
III. 결과 및 고찰	5
1. 기초자료 조사	5
2. 신규 법제화 항목의 배출특성	17
가. 스타이렌(Styrene)	18
나. 비스(2-에틸헥실)아디페이트(Bis(2-ethylhexyl)adipate, DEHA)	20
다. 퍼클로레이트(Perchlorate)	21
라. 안티몬(Antimony, Sb)	22
IV. 결론	25
참고문헌	26
Abstract	27

List of Tables

<Table 1> Effluent quality standards for new regulated water pollutants	2
<Table 2> Classification of industrial wastewater discharge facilities	2
<Table 3> Analytical methods of water pollutant candidates	3
<Table 4> The limit of quantification(LOQ)	4
<Table 5> Linearity, MDLs, LOQs, accuracies(recoveries) and precisions (RSD%) for target compounds	4
<Table 6> Physicochemical characteristics of Styrene	5
<Table 7> Annual emissions of Styrene	6
<Table 8> Water quality standards and effluent standards of Styrene in Korea and other countries	7
<Table 9> Removal efficiencies of styrene in different type of industries	7
<Table 10> Physicochemical characteristics of DEHA	8
<Table 11> Annual emissions of DEHA	9
<Table 12> Water quality standards and effluent standards of DEHA in Korea and other countries	10
<Table 13> Removal efficiencies of DEHA in different type of industries	10
<Table 14> Physicochemical characteristics of Perchlorate	10
<Table 15> Physicochemical characteristics of Perchlorate salts	11
<Table 16> Water quality standards and effluent standards of Perchlorate in	

Korea and other countries	12
<Table 17> Removal efficiencies of Perchlorate in different type of industries	12
<Table 18> Physicochemical characteristics of Sb	13
<Table 19> Annual emissions of Sb	14
<Table 20> Water quality standards and effluent standards of Sb in Korea and other countries	15
<Table 21> Removal efficiencies of Perchlorate in different type of industries	16
<Table 22> Characteristics of new regulated water pollutants from industrial wastewater samples	17
<Table 23> Monitoring results of Styrene from industrial wastewater in Ulsan	19
<Table 24> Monitoring results of DEHA from industrial wastewater in Ulsan	20
<Table 25> Monitoring results of Perchlorate from industrial wastewater in Ulsan	22
<Table 26> Monitoring results of Sb from industrial wastewater in Ulsan ..	23

List of Figures

[Fig 1] Frequency and distribution of new regulates water pollutants from industrial wastewater in Ulsan	17
[Fig 2] Frequency and distribution of VOCs detection from industrial wastewater in Ulsan	18
[Fig 3] Concentration of detection Samples of Styrene	18
[Fig 4] Concentration of detection Samples of DEHA	20
[Fig 5] Concentration of detection Samples of Perchlorate	21
[Fig 6] Frequency and distribution of Heavy metlas detection from industrial wastewater in Ulsan	23
[Fig 7] Concentration of detection Samples of Sb	23

1. 서론

화학물질은 우리 사회에 다양한 편익을 제공하지만 산업의 발전과 더불어 수많은 종류의 화학물질이 환경으로 배출되고 있다. 전 세계적으로는 약 24만 여종, 국내에는 4만 종 이상의 화학물질이 유통되고 있으며 매년 400여 종 이상의 화학물질이 신규 제조되거나 수입된다고 한다.¹⁾ 화학 산업은 다른 여러 산업과도 뗄 수 없는 관계에 있어 화학물질의 사용은 앞으로도 꾸준히 증가할 전망이다.

2016년도 화학물질 배출량 조사 결과 보고서(화학물질안전원, 2018)에 따르면 2016년도 화학물질의 사업장 내 배출량은 57,248톤/년이며 이 중 422톤이 수계로 배출되었다. 이렇게 환경 중으로 배출된 발암물질과 각종 유해물질은 인간의 건강뿐 아니라 수생태계에 작고 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에 각별한 주의와 관리가 필요하다.

수질 및 수 생태계 보호를 위하여 산업폐수배출시설의 수질관리 수단 중 하나는 특정수질유해물질의 지정과 폐수배출허용기준의 설정이다.²⁾ 수질오염물질은 매년 확대되어 왔으며, 2018년 현재 우리나라에서 지정·관리되고 있는 수질오염물질은 특정수질유해물질 29종을 포함하여 모두 55종이다. 배출허용기준이 설정되어 있는 항목은 현재 48종이며 2019년 1월 1일부터 5가지 항목(퍼클로레이트, 아크릴아미드, 스티렌, 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 안티몬)이 신설되어 총 53종의 항목을 관리하게 된다.

2012년도 환경부의 특정수질유해물질 배출실태 조사 결과, 전체 60개소 중 73%(44개소)에서 허가받지 않은 특정수질유해물질이 폐수 중에서 검출된 것으로 확인되었다.³⁾ 이는 허가대상자의 고의적인 의도보다는 해당 시설 또는 업종에 대해 허가 담당자가 참고할 수 있는 기초자료의 부족이 한 원인으로 여겨진다.⁴⁾

새로운 배출허용기준이 신설되면, 산업계에서는 이들 물질이 포함된 산업폐수 기준 이내로 적절히 처리하고 관리하기 위하여 신규 수질유해물질의 특성, 물질특성별 처리기술, 처리공정에 따른 효율과 비롯하여 실제 폐수 중으로 배출하고 있는 수질오염물질의 종류와 농도에 대한 신뢰성 있는 정보가 필요하다.⁵⁾ 또한 폐수배출시설의 인허가와 허가 후 지도점검 등의 관리 현장에서는 물론이고 관련 환경정책 수립과 추진에 있어 업종별 배출 가능한 수질오염물질 목록 및 실제 배출농도에 대한 정보는 중요한 기초 자료가 된다.⁶⁾

본 연구에서는 2019년 1월 1일부터 신규 법제화 항목으로 지정된 스티렌, 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 퍼클로레이트, 안티몬에 대한 기초자료 조사와 업종별 배출 특성을 파악함으로써 기준 적용 전 신규 법제화 항목의 배출실태를 조사하고 폐수배출시설의 관리 현장 및 분석 현장에서 필요한 정보를 제공하고자 한다.

II. 연구내용 및 방법

1. 조사대상물질 선정

본 연구에서는 2019년 1월 1일부터 법제화 대상물질로 지정된 스타이렌, 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 퍼클로레이트, 안티몬을 조사대상물질로 선정하였다. 이들 조사대상물질의 배출허용기준은 Table 1과 같다.

Table 1. Effluent quality standards for new regulated water pollutants

대상물질	배출허용기준(mg/L이하)			
	청정지역	가지역	나지역	특레지역
스타이렌	0.02	0.2	0.2	0.2
비스(2-에틸헥실)아디페이트	0.2	2	2	2
퍼클로레이트	0.03	0.3	0.3	0.3
안티몬	0.02	0.2	0.2	0.2

※ 위 표에도 불구하고 퍼클로레이트 항목은 물환경보전법 시행규칙 [별표4]폐수배출시설(제6조 관련)의 폐수배출시설의 분류에서 '31)기초무기화학물질 제조시설' 및 '57)비철금속 제련, 정련, 및 합금 제조시설'의 경우 청정지역은 0.4mg/L, 가지역, 나지역 및 특레지역은 4mg/L의 기준을 적용한다.

2. 조사대상시료

본 연구의 조사대상 시료는 울산지역 폐수배출시설 배출수를 대상으로 하였다. 2018년 2월부터 11월까지 '2018년도 지도점검 계획'에 따라 의뢰된 지도점검 폐수 중, 수질TMS 시료로 중복되거나 의뢰 건수가 2개 미만으로 업종 분류가 어려운 시료를 제외한 208건의 폐수에 대하여 조사하였다.

조사대상 시료는 물환경보전법 시행규칙 [별표4]폐수배출시설(제6조 관련)의 '폐수배출시설의 분류'에 따라 24가지 업종으로 분류하였으며 업종별 분석 시료 수는 Table 2에 표기하였다.

Table 2. Classification of industrial wastewater discharge facilities

Code	Category of industrial wastewater discharge facility	Number of facility
A	7) 낙농제품 및 식용빙과류 제조시설	3
B	11) 설탕 제조시설	2
C	23) 펄프·종이 및 종이제품 제조시설	5
D	26) 석유정제품 제조시설	8
E	27)석유화학계 기초화합물 제조시설	18

F	30)기타 기초유기화합물 제조시설	6
G	31)기초무기화학물질 제조시설	10
H	32)산업용가스 제조시설	13
I	33)합성염료, 유연제 및 기타 착색제 제조시설	2
J	34)비료 및 질소화합물 제조시설	3
K	36)합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설	5
L	44)가공염 및 정제염 제조시설	2
M	48)기타 분류되지 아니한 화학제품 제조시설	5
N	49)화학섬유 제조시설	4
O	50)고무제품 및 플라스틱제품 제조시설	4
P	57)비철금속 제련, 정련 및 합금 제조시설	2
Q	59)알루미늄 압연·압출 및 연신제품 제조시설	2
R	63)금속가공제품 제조시설	12
S	74)병원시설	3
T	75)폐수처리업의 폐수저장시설 및 폐기물처리업의 폐수발생시설	6
U	79) 이화학 시험시설	2
V	80)도금시설	4
W	81)운수장비 수선 및 세차 또는 세척시설	50
X	82)건설업	37
	Total	208

3. 분석방법

측정항목별 분석방법은 수질오염공정시험기준에 준하여 Table 3과 같이 분석하였다. 수질오염공정시험기준에 따라 정량한계 미만의 수치는 불검출로 표기하고, 통계 처리 시에는 0으로 계산하였으며, 측정 물질의 항목별 정량한계를 Table 4에 나타내었다. 분석법의 검증을 위해 측정항목과 분석 장비에 대하여 내부정도관리를 실시하였다. 내부정도관리 실시 결과는 Table 5와 같다.

Table 3. Analytical methods of water pollutant candidates

구분		대상물질	분석방법	수질오염 공정시험기준
신규 법제화 물질	휘발성 유기물질	Styrene	헤드스페이스-GC/MS	ES 04610.1
	준휘발성 유기물질	Bis(2-ethylhexyl)adipate	용매추출-GC/MS	ES 04505.1
	이온류	Perchlorate	이온크로마토그래피	ES 04364.2b
	중금속	Sb	유도결합플라즈마-원자발광분광법	ES 04410.1a

Table 4. The limit of quantification(LOQ)

Item	LOQ(mg/L)
Styrene	0.006
DEHA	0.0025
Perchlorate	0.002
Sb	0.02

Table 5. Linearity, MDLs, LOQs, accuracies(recoveries) and precisions (RSD%) for target compounds

Compounds	R ² (검정곡선)	MDL ^{a)} 방법검출한계 (mg/L)	LOQ ^{b)} 정량한계	Accuracy (Recovery) 회수율 정확도	RSD ^{c)} 정밀도	결과
	목표값 : 0.98이상	목표값 : 항목별 상이 () 안의 값	=	목표값 : 75~125%	목표값 : ±25%	
Styrene	0.9988	0.0005 (목표값:0.006이하)	0.0016	92.5%	0.6%	만족
DEHA	1.0000	0.0001 (목표값:0.0025이하)	0.0002	98.0%	1.2%	만족
Perchlorate	1.0000	0.0004 (목표값:0.002이하)	0.001	98.8%	1.1%	만족
Sb	1.0000	0.0053 (목표값: 0.02이하)	0.0017	98.5%	0.7%	만족

a) MDL : Method detection limit(방법검출한계)

b) LOQ : Lmit of quantitaion(정량한계)

c) RSD : Relative standard deviation

III. 결과 및 고찰

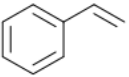
1. 기초자료 조사

신규 법제화 항목에 대한 기초자료 수집 및 이해를 위해 연구 대상 물질의 물리화학적 특성, 산업 용도와 주요 배출원, 국내 배출량 정보, 인체 및 환경유해성, 국내/국외의 배출허용기준, 업종별 처리 효율 등을 조사하였다.

가. 스타이렌(Styrene)

스타이렌은 벤젠 고리의 수소 1개가 비닐기로 치환된 방향족 탄화수소이다. 인화성이 큰 무색 액체이며 쉽게 증발하고 달콤한 냄새를 가지고 있다. 극성이 없어 물에 대한 용해도는 매우 낮지만 에테르·벤젠 등과 같은 무극성 용매와는 섞인다. 스타이렌의 물리화학적 특성을 Table 6에 정리하여 나타내었다.

Table 6. Physicochemical characteristics of Styrene

Styrene	
IUPAC name	Ethenylbenzene
Chemical formula	C ₈ H ₈
Structure	
CAS Number	100-42-5
Molar mass	104.15 g/mol
Appearance	Colorless oily liquid
Odor	sweet, floral
Density	0.909 g/cm ³
Melting point	-30°C
Boiling point	145°C
Solubility in water	300mg/L(20°C)
Solubility in organic solvent	Alcohol, Ether, Acetone, Carbon disulfide
LogP	2.70
Vapor pressure	5mmHg at 20°C
Viscosity	0.762cP at 20°C
Dipole moment	0.13D
Hazards	Flammabel, toxic
LC ₅₀ (median concentration)	2194ppm(mouse, 4hr), 5543ppm(rat, 4hr)
LC _{LO} (lowest published)	10,000ppm(human, 30min), 2771ppm(rat, 4hr)

스타이렌은 폴리스티렌 등의 합성수지, 합성고무화 합성수지 도료의 원료로 사용된다. 스타이렌으로 만들어지는 합성수지로는 폴리스티렌 수지, ABS수지, AS수지, 불포화폴리에스테르 등이 있다. 고분자화합물을 만들기 위한 중합반응을 거쳐 열가소성 플라스틱인 폴리스타이렌을 만들 수 있다. 폴리스타이렌은 투명한 용기로 주로 사

용되며 폴리스타이렌에 거품을 넣은 폴리스타이렌폼은 일반적으로 스티로폼으로 불리며 보온용기나 충격 흡수용으로 매우 많이 사용된다. 스티리렌부타다이엔고무나 폴리에스터의 원료로도 사용되며 도료 등에도 사용된다.

스티리렌의 환경으로의 배출 경로는 다양하지만 주로 플라스틱 및 합성수지 제조에 의해 배출되는 것으로 알려져 있다. 수계로 배출되는 주요 경로는 산업폐수에 의한 것으로 주로 화학, 섬유, 라텍스, 석탄가스화 생산설비에서 배출되는 것으로 알려져 있다(ATSDR, 1992).¹⁾

Table 7. Annual emissions of Styrene

년도	연간 총 배출량 (kg/년)	수계배출량(kg/년) (수계배출비율)	배출지역	배출업종 (한국표준산업분류기준)
2010	174,642	30 (0.02%)	울산	화학물질 및 화학제품 제조업; 의약품 제외(20)
2011	183,021	17 (0.01%)	울산	화학물질 및 화학제품 제조업; 의약품 제외(20)
2012	181,089	0 (0.00%)	-	-
2013	171,213	0 (0.00%)	-	-
2014	158,581	10 (0.01%)	충청남도	화학물질 및 화학제품 제조업; 의약품 제외(20)
2015	219,008	258 (0.12%)	충청남도	화학물질 및 화학제품 제조업; 의약품 제외(20)
2016	157,078	277 (0.18%)	충청남도	섬유제품 제조업;의복제외(13), 화학물질 및 화학제품 제조업; 의약품 제외(20)

Source: 화학물질 배출량 조사(환경부, 2010~2016)⁷⁾

Table 7에 2010년도부터 2016년도까지 스티리렌의 연간 배출량 및 수계배출량을 정리하여 나타내었다. 2010년도 화학물질 배출량 조사결과, 국내 스티리렌의 연간 총 배출량은 174,642kg/년이다. 이 중 수계배출량은 30kg/년으로 전체 배출량 중 약 0.02%가 수계로 배출되었다. 지역 별로 보면 수계배출량은 울산이 30kg/년으로 울산에서만 배출되었고 배출업종은 ‘화학물질 및 화학제품 제조업;의약품 제외(한국표준산업분류기준 분류코드:20)’이었다. 2011년도 스티리렌의 연간 총 배출량은 183,021kg/년이고 이 중 수계배출량은 17kg/년으로 전체 배출량 중 0.01%가 수계로 배출되었다. 2011년도 역시 수계배출량은 울산에서만 배출되었으며 배출업종 또한 화학물질 및 화학제품 제조업이었다. 2012년도와 2013년도에는 수계배출량이 없었으며 2014년도에서 2016년도까지는 충청남도에서만 수계로 배출되었다.

높은 농도의 스티리렌에 잠시라도 노출되면 신경계에 이상이 와서 근육 이완이나 피로, 구역질 등으로 이어질 수 있다. 이는 동물에게 스티리렌 증기를 쐬어 준 실험을 통해 입증되었으며 오랜 시간 증기를 쐬 동물은 간에 이상이 왔다. 또한 발암

가능성도 경고되고 있으며 특히 백혈병을 유발할 수 있다는 것이 동물실험에서 밝혀졌으나 인간의 경우에 아직 정확한 사례는 없다.

스타이렌의 발암성과 관련하여 국제암연구소(International Agency for Research on Cancr, IARC)에서는 스티렌의 인체 발암성에 대한 제한적인 증거가 존재하고, 동물실험에서도 스티렌의 발암성에 대한 제한적인 증거가 존재하여 스티렌을 “인체에 발암 가능성이 있다(Group 2B; Possibly carcinogenic to humans)”고 분류하였다(IARC, 2002). 미국 EPA에서는 현재 스티렌이 인체에서 암을 유발하는 잠재성에 대해 재검토 중에 있다.²⁾ 스티이렌이 환경에 미치는 영향으로는 생태독성 중 어류에 대해 LC50 10mg/L 96hr Pimephales promelas으로 조사되어 있다.

2019년도부터 우리나라는 스티이렌의 배출허용기준을 “청정”지역과 “가·나·특례”지역에 대해 각각 0.02mg/L와 0.2mg/L로 설정하였다. Table 8과 Table 9는 국내 및 국외 스티이렌의 수질기준과 국내 폐수배출시설 업종별 스티이렌의 처리효율 조사 결과를 나타낸 표이다.

Table 8. Water quality standards and effluent standards of Styrene in Korea and other countries⁵⁾ (단위 : mg/L)

국가	먹는물기준	수질환경 기준	배출허용기준	
			청정	가나특례
한국	감시항목(권고기준) 0.02	-	0.02	0.2
미국	MCL* 0.1	-	2.0(전기전자부품 제조업, 일최대) 0.083(화학물질제조업)	
일본	요검토항목(목표치)** 0.02	-	-	-
EU	-	-	-	-
WHO	권고치 0.02	-	-	-

※ * MCL : Maximum contaminant levels(최대오염허용농도)

** 독성평가가 정해져 있지 않거나 정수 중 존재량이 불명확한 항목

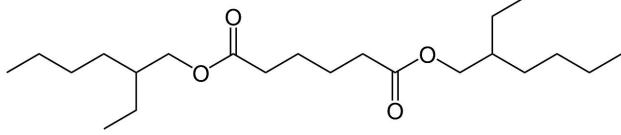
Table 9. Removal efficiencies of styrene in different type of industries (influent : > 0.02mg/L)²⁾

대상 업종	업체 (개소)	검출 대상 (개)	처리효율 범위(%)	평균 (%)
석유화학계 기초화합물 제조시설	6	17	-19.5~100	91.9
기타 기초유기화합물 제조시설	3	11	98.5~100	99.8
합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설	4	11	44.1~100	88.6
잉크, 페인트, 코팅제 및 유사제품 제조시설	2	15	30.4~100	76.2

나. 비스(2-에틸헥실)아디페이트(Bis(2-ethylhexyl)adipate, DEHA)

DEHA는 2-Ethylhexanol과 Adipic acid의 다이에스터로, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17})_2$ 의 화학식을 갖는 유기화합물이다. 무색 유성 액체이며 약간의 방향성이 있거나 거의 없다. DEHA의 물리화학적 특성을 Table 10에 정리하여 나타내었다.

Table 10. Physicochemical characteristics of DEHA

DEHA(Bis(2-ethylhexyl)adipate)	
IUPAC name	Bis(2-ethylhexyl)hexanedioate
Chemical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$
Structure	
CAS Number	103-23-1
Molar mass	370.57 g/mol
Appearance	colourless oily liquid
Odor	a little bit smelly or inodorousness
Density	0.93 g/cm ³
Melting point	-67.8°C
Boiling point	417°C
Solubility in water	Negligible
Solubility in organic solvent	Ethanol, Ethylether, Avetone, Acetic acid
Henry's Law Constant	5.2×10^{-11} atm·m ³ /mol
Vapor pressure	8.5×10^{-7} mmHg at 20°C

DEHA는 합성수지를 유연하게 하는 가소제의 일종으로 합성피혁이나 포장용 필름인 폴리염화비닐 제품을 제조할 때 사용된다. 그러나 플라스틱 본체와 결합되지 않고 떠있는 상태로 존재하기 때문에 작은 충격에도 용출되기 쉽다. 플라스틱의 대표적인 PVC는 원래 딱딱한 물질로, 프탈산계(Phthalates, DEHP, DINP, DBP)가소제나 아디핀산계(adipates, DEHA 등)가소제를 사용해 유연성과 탄력성을 높인다.

DEHA는 PVC 혼합 작업 및 유통 뿐 아니라 소비자가 생산제품을 사용하는 과정에서 환경으로 배출될 수 있으며 폐기물 소각과 처리 시 플라스틱에서 침출되어 유출될 수 있다. 2010년도부터 2016년도까지 화학물질 배출량 및 유통량 조사결과(환경부)를 참고하여 DEHA의 연간 배출량 및 수계배출량을 Table 11에 연도별로 정리하였다. 2010년도 국내 연간 총 배출량은 3,509kg/년, 수계배출량은 7kg/년(약 0.001%)이며 울산에서만 수계로 배출되었다. 배출업종은 '화학물질 및 화학제품 제조업;의약품 제외(한국표준산업분류기준 분류코드:20)'이었다. 2011년에서 2016년도에는 수계 배출량이 없었다.

Table 11. Annual emissions of DEHA

년도	연간 총 배출량 (kg/년)	수계배출량(kg/년) (수계배출비율)	배출지역	배출업종 (한국표준산업분류기준)
2010	3,509	7 (0.20%)	울산	화학물질 및 화학제품 제조업; 의약품 제외(20)
2011	5,410	0 (0.00%)	-	-
2012	1,520	0 (0.00%)	-	-
2013	2,573	0 (0.00%)	-	-
2014	1,266	0 (0.00%)	-	-
2015	2,144	0 (0.00%)	-	-
2016	16,257	0 (0.00%)	-	-

Source: 화학물질 배출량 조사(환경부, 2010~2016)⁷⁾

DEHA 자체가 인간에 발암을 일으키는 물질은 아니지만 일부 동물 실험을 통해 간 종양 발생률을 증가시키는 것으로 밝혀져 인체 발암유발 가능성 물질로 분류되었다. IARC(International Agency for Research on Cancer)에서는 이 물질을 “비발암성 물질(Group3)”으로 분류하고 있으며 미국 EPA에서는 내분기계 장애추정물질과 “인체에 발암가능성이 있다(B2)”로 분류하고 있다.²⁾

2012년 조사결과(국립환경과학원, 2012) 공단청, 종말처리장, 개별 배출업소에서 검출빈도가 높지 않지만 검출되고 있고, 개별 배출업소에서 수질준거치를 초과하고 있어 배출허용기준을 제시하였다. 배출허용기준은 인체건강보호 수질준거치에 따른 수질근거 배출허용기준을 적용하여 “정정”지역과 “가·나·특례”지역에 각각 0.2mg/L와 2mg/L로 제안되었다. DEHA에 대한 환경기준 또는 배출허용기준으로 설정하고 있는 국가는 없으며, 국내는 배출허용기준과 먹는물 수질기준에 감시항목으로 설정되어 있다. 미국의 경우 먹는물 수질기준만 설정되어 있으며, 최대허용 기준목표(Maximum Contaminant Level Goal, MCLG)와 최대허용농도(Maximum Contaminant Level, MCL) 모두 동일하게 0.4mg/L이다(US EPA, 2012a).²⁾ 국내의 DEHA의 배출허용기준과 국내 폐수배출시서 업종별 처리효율을 Table 12, Table 13과 같이 정리하였다.

Table 12. Water quality standards and effluent standards of DEHA in Korea and other countries⁵⁾ (단위 : mg/L)

국가	먹는물 기준	수질환경기준	배출허용기준	
			청정	가나특례
국내	감시항목(권고기준) 0.4	-	0.2	2
미국	MCL 0.4	-	-	
일본	-	-	-	
EU	-	-	-	
WHO	권고기준 0.080	-	-	

Table 13. Removal efficiencies of DEHA in different type of industries (influent : > 0.02mg/L)⁵⁾

대상 업종	업체 (개소)	검출 대상 (개)	처리효율 범위(%)	평균(%)
석유화학계 기초화합물 제조시설	1	3	99.8~100	99.9
화장품 제조시설	1	1	22.5	22.5

다. 퍼클로레이트(Perchlorate)

퍼클로레이트는 퍼클로레이트 이온(ClO₄⁻)을 포함하는 화합물의 이름이다. 대부분의 퍼클로레이트는 물에 용해되는 무색 고체이다. 퍼클로레이트는 강력한 산화제로서의 특성을 이용하여 상업적으로 이용되는데, 강력한 산화력에 비해 상온에서는 상대적으로 안정한 특성을 갖고 있다. 그리고 일반적인 염소산염 중에서는 가장 반응성이 낮다. 퍼클로레이트와 퍼클로레이트 염의 물리화학적 특성을 Table 14, Table 15에 나타내었다.

Table 14. Physicochemical characteristics of Perchlorate

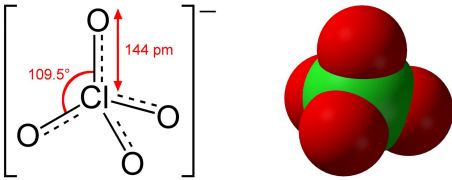
Perchlorate	
IUPAC name	Perchlorate
Chemical formula	ClO ₄ ⁻
Structure	
CAS Number	14797-73-0
Molar mass	99.451 g/mol

Table 15. Physicochemical characteristics of Perchlorate salts

Perchlorate salts		
Characeristic	Magnesium perchlorate	Potassium perchlorate
Chemical formula	Mg(ClO ₄) ₂	KClO ₄
Structure	[Mg ²⁺][ClO ₄] ⁻ ₂	[K ⁺][ClO ₄] ⁻
CAS Number	10034-81-8	77778-74-7
Molar mass	223.21	138.55
Appearance	White solid or fragmentary powder	Solid crystals of colorless of white
Odor	Inodorousness	Inodorousness
Melting point	~250°C	400°C
Boiling point	Not applicable	Not applicable
Density(20°C)	2.21 g/mL	2.52 g/mL
Solubility in water	9.96x10 ⁵ mg/L(25°C)	2.06x10 ⁴ mg/L(25°C)
Solubility in organic solvent	Methanol, Ethanol, n-Propanol, Acetone, Ethylacetate, Ethyl ether	Methanol, Ethanol, n-Propanol, Acetone, Ethylacetate
Vapor pressure	very low	very low

퍼클로레이트는 강력한 산화제로서의 특성을 이용하여 상업적으로 개발·이용되고 있다. 퍼클로이트 이온의 염소원자는 네 개의 산소에 의해 잘 보호되고 있어 대부분의 퍼클로레이트 화합물(특히 포타슘퍼클로레이트와 같은 전기성 금속 염)은 혼합물이 가열될 때까지 유기화합물을 산화시키지 않는다. 암모늄 퍼클로레이트는 순수할 때 안정적이지만 반응성 금속 또는 유기화합물과 폭발성 혼합물을 형성할 수 있다. 이러한 특성은 발화가 필요한 곳에서 유용하게 쓰인다.

상업적으로 주로 쓰이는 퍼클로레이트로는 ammonium perchlorate(NH₄ClO₄), perchloric acid(HClO₄), potassium perchlorate(KClO₄), sodium perchlorate(NaClO₄)가 있다. 주로 로켓 추진제, 불꽃놀이용 또는 군사용 폭발물, 기폭제, 성냥, 윤활유, 에어백과 특정 비료에 사용되며 식품 포장에서 정전기 제어에 이용된다.

퍼클로레이트 염의 검출은 소독제, 표백제, 제초제, 그리고 대부분 로켓 추진제에서 비롯된다. 퍼클로레이트는 로켓 연료와 불꽃놀이의 부산물이다. 또한 군수산업, 염색 및 제지산업, 전자부품 제조업에서 배출 가능성이 있다.

퍼클로레이트는 국내 화학물질 배출량 조사대상에는 속해 있지 않아 유통 및 배출량에 대한 자료는 없으며, 미국 역시 퍼클로레이트에 대한 화학물질배출량(Toxic Released Inventory, TRI) 자료는 없다. 따라서 우선적으로 퍼클로레이트 염에 대한 배출량 및 유통량 조사를 실시하여 기준 설정 근거를 확보할 필요가 있다.²⁾

퍼클로레이트는 수용성이라 수계에서의 이동성이 매우 좋다. 그리고 일반적으로 지하수 및 지표수 조건에서 수십 년 동안 잔존할 수 있어 먹는물과 생태계에 미치는 영향, 야채의 축적에 의한 인간에 간접적 노출 경로에서 낮은 농도일 때 독성과 인체영향이 불분명한 이유로 우려된다. 식품, 물 및 환경의 다른 부분에 있는 과염소산염 오염은 건강에 해로운 영향 때문에 미국에서 연구되었다. 과염소산은 갑상선에서의 갑상선 호르몬 생성을 감소시킨다. IARC와 미국 EPA에서 퍼클로레이트를 발암성 물질로 분류하지는 않고 있다.

퍼클로레이트를 환경기준 또는 배출허용기준으로 설정하고 있는 국가는 없다. 국내에서는 먹는물 감시항목으로써 0.015mg/L로 설정되어 있고, 미국의 경우 먹는물 권고기준(Drinking Water Equivalent Level, DWEL) 0.015mg/L로 설정되어 있다. 2012년 국립환경과학원의 조사에서 퍼클로레이트는 개별 배출업소에서 검출빈도가 높고 수질준거치를 초과하고 있어 배출허용기준(안)이 제시된 바 있다. 퍼클로레이트는 처리성 검토에 따른 기술근거 배출허용기준을 적용하여 “청정”지역 0.03mg/L, “가·나·특례”지역은 0.3mg/L로 제안되었다. ‘기초무기화학물질 제조시설’ 및 ‘비철 금속 제련, 정련, 및 합금 제조시설’의 경우 청정지역은 0.4mg/L, 가지역, 나지역 및 특례지역은 4mg/L의 기준을 적용한다.²⁾ 퍼클로레이트의 국내외 수질기준과 국내 폐수배출시설 업종별 처리효율 조사결과를 Table 16, Table 17에 나타내었다.

Table 16. Water quality standards and effluent standards of Perchlorate in Korea and other countries⁵⁾ (단위 : mg/L)

국가	먹는물 기준	수질환경기준	배출허용기준	
			청정	가나특례
국내	감시항목(권고기준) : 0.015	-	0.03	0.3
미국	EPA : (PHG*) : 0.006 캘리포니아주(MCL) : 0.006	-	-	
일본	-	-	-	
EU	-	-	-	
WHO	-	-	-	

※ * PHG : Public health goal(2004) : 공중 보건 목표

Table 17. Removal efficiencies of Perchlorate in different type of industries (influent : > 0.03mg/L)⁵⁾

대상 업종	업체 (개소)	검출 대상 (개)	처리효율 범위(%)	평균(%)
기타 기초유기화합물 제조시설	3	6	-172.1~100	51.1
합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설	3	3	-112~100	4.2

비철금속 제련, 정련 및 합금 제조시설	1	3	-17.6~100	55.5
기타 1차 비철금속 제조시설	1	3	81.5~97.2	89.2
폐수처리업의 폐수저장시설 및 폐기물처리업의 폐수발생시설	1	1	-25.9	-25.9
산업시설의 정수시설 (정수능력이 1일 당 100세제곱미터 이상)	1	2	100	100

라. 안티몬(Antimony, Sb)

안티몬은 주기율표 5B족(15족 5주기)에 속하는 원소이다. 광물은 휘안석(Sb₂S₃)이며 이 밖에 비소, 납, 구리, 은 등의 광석 속에 이들의 금속과의 고용체로서 산출된다. 안티몬의 산화물 중 대표적인 물질로는 삼산화안티몬이 있는데 동위원소는 안정한 ¹²¹Sb (57.36%)과 ¹²³Sb (42.64%)가 있으며 35개의 방사성 동위원소가 알려져 있다. 이 외에도 오산화안티몬, 안티몬 트리아세트산, 안티몬산나트륨과 같은 안티몬 화합물이 있다. 안티몬과 그 화합물은 비소와 같이 독성이 강하며 소량으로도 두통, 어지럼증 등이 나타나므로 주의해야 한다. 안티몬의 물리화학적 특성을 Table 18에 정리하여 나타내었다.

Table 18. Physicochemical characteristics of Sb

Sb	
CAS Number	7440-36-0
원소기호	Sb
원자번호	51. 5B족(15족 5주기)
화학계열	준금속
원자량	121.60 g/mol
전자배열	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
상태	고체
밀도	6.68 g/cm ³ (실온)
녹는점	630.6℃
끓는점	1,635℃(1440℃로도 보고됨)
융해열	19.79 kJ/mol
기화열	193.43 kJ/mol
비열용량	25.23 J/mol·K (25℃)
산화상태	5, 3, -3
전기음성도	2.05 (Pauling scale)
동소체	안정형으로 은백색 광택을 지닌 결정과 비금속성인 노랗색과 검은색이 있다.
색	은백색
냄새	자료 없음
용해도(물)	불용
증기압	1mmHg at 886℃

안티몬은 합금으로서 많이 사용된다. 특히 고체화할 때 팽창하는 성질을 이용하여 납-안티모니계, 주석-안티모니계, 납-주석-안티모니계가 활자합금(용)·베어링합금·축전지용 극판에 사용된다. 순금속으로서는 보호용 도금으로 사용되고, 반도체의 재료로서는 최근 그 수요가 증가하였다. 이밖에 의약품, 안료, 방염제, 페인트, 세라믹, 에나멜, 고무 등에도 많이 쓰인다.

광석의 채굴 및 가공 과정에서 안티몬 금속과 합금, 안티몬 산화물, 안티몬과 다른 물질의 결합 생산 중에 환경으로 유입된다. 또한 소각로와 화력발전소에서 적은 양으로 환경에 배출된다.²⁾

Table 19와 같이, 2010년~2016년의 화학물질 배출량 조사결과(환경부)를 보면, 연간 4,898kg/년~12,188kg/년의 안티몬이 배출되고 있으며 그 중 수계배출량은 2010년에 79kg/년, 2011년 42kg/년, 2012년 69kg/년, 2013년 543kg/년, 2016년 14kg/년이다. 2010년에서 2012년까지는 경기도, 경상북도 지역의 고무제품 및 플라스틱제품 제조업, 전기장비 제조업에서 수계로 배출되었고, 2013년에는 전라남도과 충청북도 지역의 화학물질 및 화학제품 제조업에서 배출되었다. 2016년에는 전라남도 2차 금속 제조업에서 안티몬이 배출되었다.

Table 19. Annual emissions of Sb

년도	연간 총 배출량 (kg/년)	수계배출량(kg/년) (수계배출비율)	배출지역	배출업종 (한국표준산업분류기준)
2010	7,261	79 (1.09%)	경기, 경북	고무제품 및 플라스틱제품 제조업(22), 전기장비 제조업(28)
2011	5,962	42 (0.70%)	경기, 경북	고무제품 및 플라스틱제품 제조업(22), 전기장비 제조업(28)
2012	4,898	69 (1.41%)	경기, 경북	고무제품 및 플라스틱제품 제조업(22), 전기장비 제조업(28)
2013	6,384	543 (8.51%)	전남, 충북	화학물질 및 화학제품 제조업; 의약품 제외(20)
2014	7,337	0 (0.00%)	-	-
2015	12,188	0 (0.00%)	-	-
2016	9,130	14 (0.15%)	전라남도	2차 금속 제조업(24)

Source: 화학물질 배출량 조사(환경부, 2010~2016)⁷⁾

우리나라에서는 산업안전보건기준에 관한 규칙으로 발암성 물질 9가지를 법적으로 규정하고 있는데 그 중 안티몬 및 그 화합물(삼산화안티몬)이 포함되어 있다(산업안전보건기준에 관한 규칙 제420조). IARC에서도 삼산화안티몬을 “사람에게 암을 일

으킬 가능성이 있는 물질”로 구분하고 발암성 등급 2B로 분류하고 있다. 안티몬의 인체에 대한 비발암성 기반 수질준거치는 0.0024mg/L이나 발암성 기반 인체 수질준거치는 가용한 발암영향 계수(q1)가 확인되지 않았기 때문에 설정되지 않았다(US EPA)²⁾

Table 20와 같이 우리나라는 환경기준으로 사람의 건강보호 기준 0.02mg/L로 설정되어 있고 미국은 priority toxic pollutants로 물과 수용체(수생생물) 중심일 때 0.0056mg/L, 수생생물만을 대상으로 할 때는 0.64mg/L를 수질준거치로 제시하고 있다. 안티몬의 배출허용기준은 우리나라와 미국이 설정하고 있다. 우리나라는 청정 지역 0.02mg/L, 가·나·특레지역 0.2mg/L로 설정되어 있고 미국은 업종 및 규모에 따라 기준이 차이가 난다. 단위는 배출농도 단위가 아닌 생산량당 배출총량(mg/kg)으로 설정되어 있어 우리나라 농도 기준과 직접 비교할 수 없다.²⁾

Table 20. Water quality standards and effluent standards of Sb in Korea and other countries⁵⁾ (단위 : mg/L)

국가	먹는물 기준 감시항목 (권고기준) 0.02	수질환경기준 사람의 건강보호 기준 0.02	배출허용기준	
			청정	가나특레
국내	(권고기준) 0.02	기준 0.02	0.02	0.2
미국	MCL 0.006	Priority toxic pollutants Water quality criteria (사람의 건강보호 기준) -Water+Organism =0.0056 -Organism Only =0.640	업종별, 규모별 차등(mg/kg) BPT* : 0.077~7.491 BAT** : 0.003~0.678 NSPS*** : 0.003~0.678 PSES**** : 0.003~0.678 PSNS***** : 0.003~0.678 가스·전기발전(지하수 정화시설) : 0.006 공공하수처리장 : 0.006	
일본	수질관리목표설 정항목(목표치) 0.02	-	-	
EU	0.005	-	-	
WHO	권고기준 0.005	-	-	

※ * BPT : Best practicable control technology currently available
(실용 가능한 최적 처리기술)

** BAT : Best available technology economically achievable
(최적가용기술, 최선의 활용 가능 기술)

*** NSPS : New source performance standards(신규오염원 이행 기준)

**** PSES : Pretreatment standards for existing sources(기존오염원의 전처리기준)

***** PSNS : Pretreatment standards for new sources(신규오염원의 전처리기준)

국내 폐수배출시설 업종별 안티몬의 처리효율을 Table 21에 정리하여 나타내었다.

Table 21. Removal efficiencies of Perchlorate in different type of industries
(influent : > 0.02mg/L)⁵⁾

대상 업종	업체 (개소)	검출 대상 (개)	처리효율 범위(%)	평균(%)
1차 전지 및 축전지 제조시설	4	7	23.8~78.8	53.9
1차 철강 제조시설	1	2	76.3~99.5	87.9
2차 철강 제조시설	1	1	33.3	33.3
기타 1차 비철금속 제조시설	1	2	96.3~98.6	97.5
합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설	3	4	65.9~93.8	85.4
화학섬유 제조시설	2	3	51.0~93.4	73.4
기타 2010)폐수처리업의 폐수저장시설 및 폐기물처리업의 폐수발생시설, 2008)도금시설	1	2	34.3~90.0	62.1

2. 신규 법제화 항목의 배출특성

본 연구에서는 24개 업종 208건의 폐수를 대상으로 신규 법제화 물질인 스타이렌, 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 퍼클로레이트, 안티몬을 분석하였으며 그 결과는 Table 22와 Fig. 1과 같다. 분석결과 전체 208건의 시료 중 Styrene은 5건(검출률 2.4%), DEHA 2건(검출률 2.0%), Perchlorate 91건(검출률 43.8%), 안티몬 22건(검출률 10.6%)로 Perchlorate와 Sb은 Styrene과 DEHA에 비해 높은 검출빈도를 보였다.

Table 22. Characteristics of new regulated water pollutants from industrial wastewater samples

Compounds	N_{detected} ($N_{\text{total}}=208$)	Mean (mg/L)	Detection Range (min~max) (mg/L)	Detection rate (Detection/Total)
Styrene	5	0.065	0.007~9.462	2.4%(5/208)
DEHA	2	0.0001	0.0057~0.0116	2.0%(2/208)
Perchlorate	91	0.067	0.002~4.637	43.8%(91/208)
Sb	22	0.052	0.02~9.05	10.6%(22/208)

* N_{detected} = Number of detectino times

* N_{total} = Number of total samples

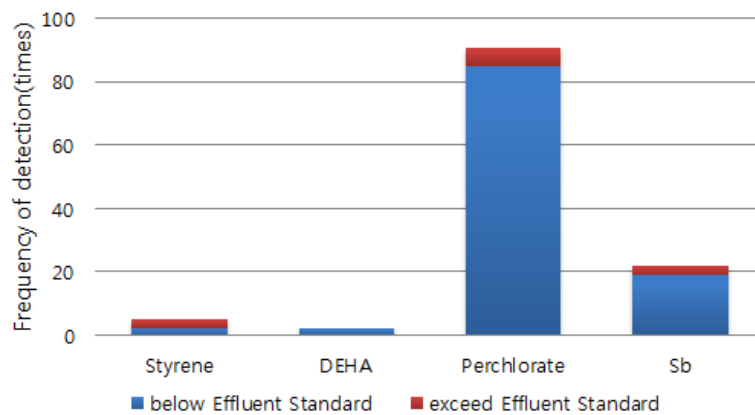


Fig. 1. Frequency and distribution of new regulates water pollutants from industrial wastewater in Ulsan

가. 스타이렌(Styrene)의 배출특성

본 연구에서는 신규 법제화 항목인 스타이렌과 더불어 배출허용기준으로 관리되고 있는 15종의 VOCs 항목을 분석하여 검출빈도를 비교하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 15종의 VOCs 항목들 중 1,4-Dioxane(30회)과 Chloroform(29회)이 가장 높은 검출빈도를 보였으며 Xylene(12회), Naphthalene(12회), Bromoform(8회)도 비교적 높은 빈도를 보였다. 다음으로는 Dichloromethane(5회) > Acrylonitrile(4회), 1,2-Dichloroethane(4회), Toluene(4회) > Benzene(3회) > Vinyl Chloride(1회), Carbon tetrachloride(1회) 순이었고 1,1-Dichloroethylene, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene이 검출된 시료는 없었다. 이 중 Benzene에서 기준치의 약 3배를 초과한 시료가 1회 발견되었다.(벤젠 가·나·특레지역 배출허용기준 : 0.1mg/L) 반면 Styrene의 경우, 검출빈도는 5회로 다소 낮았으나 5건 중 3건의 시료가 2019년 1월 1일부터 적용되는 배출허용 기준치를 초과하였다.(스타이렌 가·나·특레지역 배출허용기준 : 0.2mg/L). Styrene의 검출시료 농도는 Fig. 2.에 나타내었다.

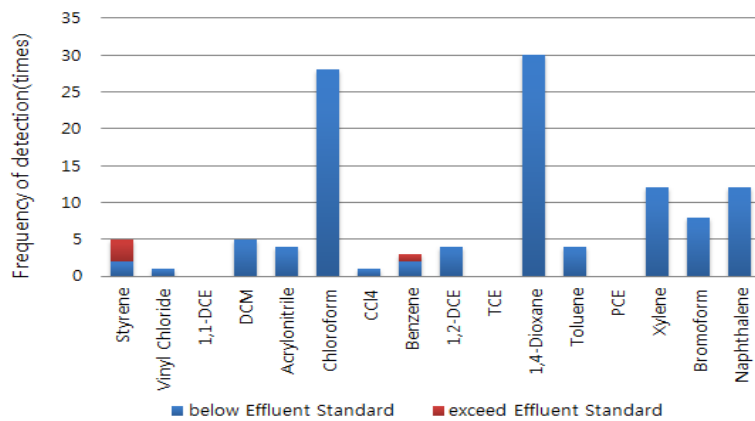


Fig. 2. Frequency and distribution of VOCs detection from industrial wastewater in Ulsan

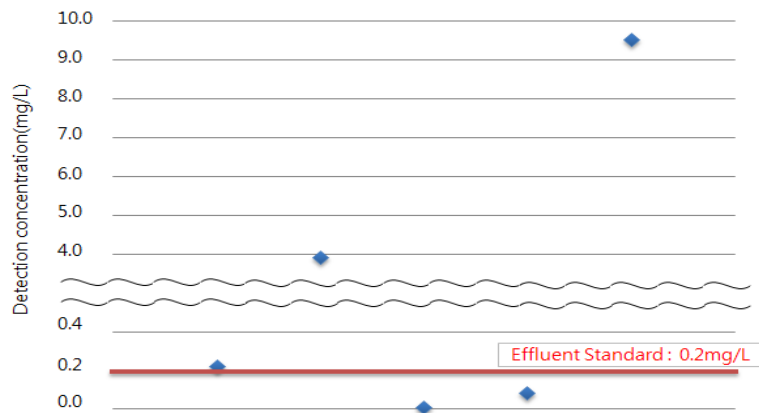


Fig. 3. Concentration of detection Samples of Styrene

Styrene의 업종별 분석결과를 Table 23에 나타내었다. 기준을 초과하지 않은 두 건의 시료는 「석유화학계 기초화합물 제조시설」과 「기초무기화학물질 제조시설」의 배출수이며 각각 0.084mg/L, 0.007mg/L로 미량이었다. 기준을 초과한 시료 3건 중 1건의 검출농도는 0.202mg/L로 기준치에 근사하였고 나머지 2건의 검출농도는 3.819mg/L, 9.462mg/L로 기준치의 약19배, 47배에 육박하는 높은 농도를 보였다. 기준치를 초과한 3건의 시료 모두 「합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설」 배출수라는 공통점이 있었다. 스타이렌은 폴리스티렌 등의 합성수지, 합성고무화 합성수지 도료의 원료로 사용되므로 「합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설」에서의 배출 가능성이 증명되었다.

한편 고농도의 Styrene이 검출된 두 건의 시료는 동일 업장의 시료임을 확인하였다. 아직 배출허용기준 적용 전이지만 기준 적용이 한 달 가량 남은 시점에서 이와 같은 고농도의 Styrene이 검출된 점은 해당 사업장에 철저한 폐수처리와 주기적인 모니터링이 요구된다.

Table 23. Monitoring results of Styrene from industrial wastewater in Ulsan

Type of Industry	Styrene			
	Detection rate (Detection /Total)	Mean (mg/L)	Detection Range (min~max) (mg/L)	
A	낙농제품 및 식용빙과류 제조시설	0%	N.D	N.D
B	설탕 제조시설	0%	N.D	N.D
C	펄프·종이 및 종이제품 제조시설	0%	N.D	N.D
D	석유정제품 제조시설	0%	N.D	N.D
E	석유화학계 기초화합물 제조시설	5.6%(1/18)	0.005	0.084
F	기타 기초유기화학물질 제조시설	0%	N.D	N.D
G	기초무기화학물질 제조시설	10%(1/10)	0.001	0.007
H	산업용가스 제조시설	0%	N.D	N.D
I	합성염료, 유연제 및 기타 착색제 제조시설	0%	N.D	N.D
J	비료 및 질소화합물 제조시설	0%	N.D	N.D
K	합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설	60%(3/5)	2.566	0.202~9.462
L	가공염 및 정제염 제조시설	0%	N.D	N.D
M	기타 분류되지 아니한 화학제품 제조시설	0%	N.D	N.D
N	화학섬유 제조시설	0%	N.D	N.D
O	고무제품 및 플라스틱제품 제조시설	0%	N.D	N.D
P	비철금속 제련, 정련 및 합금 제조시설	0%	N.D	N.D
Q	알루미늄 압연·압출 및 연신제품 제조시설	0%	N.D	N.D
R	금속가공제품 제조시설	0%	N.D	N.D
S	병원시설	0%	N.D	N.D
T	폐수처리업 폐수저장 및 폐기물처리업 폐수발생시설	0%	N.D	N.D
U	이화학 시험시설	0%	N.D	N.D
V	도금시설	0%	N.D	N.D
W	운수장비 수선 및 세차 또는 세척시설	0%	N.D	N.D
X	건설업	0%	N.D	N.D
	Total	2.4%(5/208)	0.062	0.007~9.462

* N.D(Not Detected) = Detection limit less than

나. 디에틸헥실아디페이트(DEHA)의 배출특성

DEHA 검출시료 농도는 Fig. 4에 나타내었다. 208건의 시료 중 2건이 검출되었으나 0.0057~0.0116mg/L의 범위로 미량이었다. Table 24의 업종별 분석 결과를 보면 검출된 시료는 두 건 모두 「합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설」의 배출수였다. DEHA는 합성수지를 유연하게 하는 가소제로 사용되므로 「합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설」에서의 배출 가능성이 있으나 대체로 처리가 잘 되고 있는 것으로 보인다.

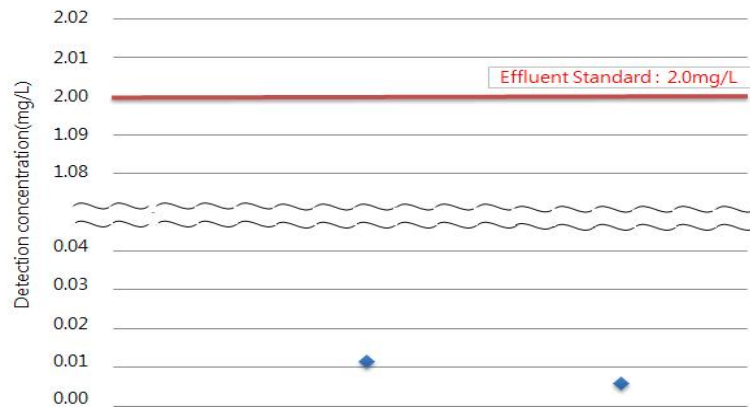


Fig. 4. Concentration of detection Samples of DEHA

Table 24. Monitoring results of DEHA from industrial wastewater in Ulsan

	Type of Industry	DEHA		
		Detection rate (Detection /Total)	Mean (mg/L)	Detection Range (min~max) (mg/L)
A	낙농제품 및 식용빙과류 제조시설	0%	N.D	N.D
B	설탕 제조시설	0%	N.D	N.D
C	펄프·종이 및 종이제품 제조시설	0%	N.D	N.D
D	석유정제품 제조시설	0%	N.D	N.D
E	석유화학계 기초화합물 제조시설	0%	N.D	N.D
F	기타 기초유기화합물 제조시설	0%	N.D	N.D
G	기초무기화학물질 제조시설	0%	N.D	N.D
H	산업용가스 제조시설	0%	N.D	N.D
I	합성염료, 유연제 및 기타 착색제 제조시설	0%	N.D	N.D
J	비료 및 질소화합물 제조시설	0%	N.D	N.D
K	합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설	40%(2/5)	0.0035	0.0057~0.0116
L	가공염 및 정제염 제조시설	0%	N.D	N.D
M	기타 분류되지 아니한 화학제품 제조시설	0%	N.D	N.D
N	화학섬유 제조시설	0%	N.D	N.D
O	고무제품 및 플라스틱제품 제조시설	0%	N.D	N.D
P	비철금속 제련, 정련 및 합금 제조시설	0%	N.D	N.D
Q	알루미늄 압연·압출 및 연신제품 제조시설	0%	N.D	N.D
R	금속가공제품 제조시설	0%	N.D	N.D

S	병원시설	0%	N.D	N.D
T	폐수처리업 폐수저장 및 폐기물처리업 폐수발생시설	0%	N.D	N.D
U	이화학 시험시설	0%	N.D	N.D
V	도금시설	0%	N.D	N.D
W	운수장비 수선 및 세차 또는 세척시설	0%	N.D	N.D
X	건설업	0%	N.D	N.D
Total		1.0%(2/208)	0.0001	0.0057~0.0116

* N.D(Not Detected) = Detection limit less than

다. 퍼클로레이트(Perchlorate)의 배출특성

Perchlolate의 경우 가장 높은 빈도로 검출되었다. 예고된 배출허용기준(가·나·특례지역 0.3mg/L, 기초무기화학물질 제조시설, 비철금속 제련·정련 및 합금 제조시설의 경우 4.0mg/L)을 적용했을 경우 6건의 시료가 기준치를 초과하였다.

퍼클로레이트 검출시료와 업종별 배출특성을 Fig 5와 Table 25에 나타내었다. 퍼클로레이트는 24개 업종 중 3개 업종을 제외하고 21개 업종에서 모두 검출되었다. 산업체에서 사용되는 퍼클로레이트염의 중요한 용도는 주로 강력한 산화력에 비해 상온에서 상대적으로 안정한 특성에 기인하여 연마제, 세척제, 금속부식제, 의약품, 화약류, 합성유기화학 촉매 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 국내 화학물질 배출량 조사(2016년, 환경부) 대상에는 퍼클로레이트가 속해 있지 않기 때문에 퍼클로레이트의 배출량 및 주요 배출 업종에 대한 자료는 없으나, 본 연구에서도 확인할 수 있듯이 퍼클로레이트는 다양한 물질의 형태로 산업체 전반에서 사용되고 있다고 보여 진다. 따라서 향후 이와 관련하여 퍼클로레이트의 국내 배출량 조사와 더불어 발생기작 및 배출특성에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

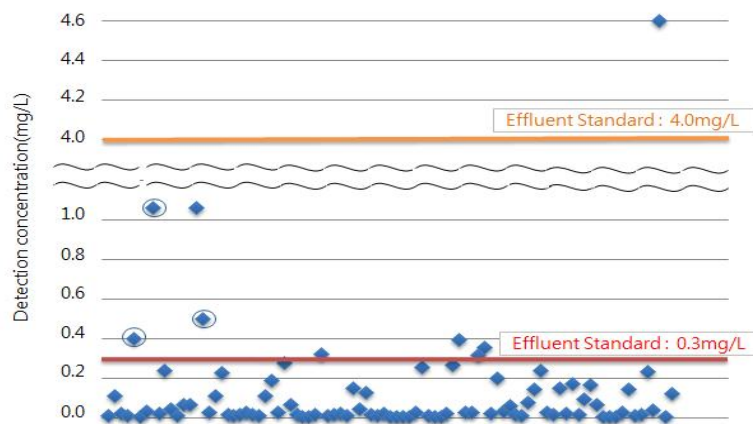


Fig. 5. Concentration of detection Samples of Perchlorate

Table 25. Monitoring results of Perchlorate from industrial wastewater in Ulsan

Type of Industry	Perchlorate		
	Detection rate (Detection /Total)	Mean (mg/L)	Detection Range (min~max) (mg/L)
A 낙농제품 및 식용빙과류 제조시설	33%(1/3)	0.001	0.002
B 설탕 제조시설	50%(1/2)	0.003	0.005
C 펄프·종이 및 종이제품 제조시설	60%(3/5)	0.074	0.033~0.225
D 석유정제품 제조시설	38%(3/8)	0.015	0.013~0.091
E 석유화학계 기초화합물 제조시설	33%(6/18)	0.296	0.003~4.637
F 기타 기초유기화합물 제조시설	50%(3/6)	0.013	0.016~0.046
G 기초무기화합물질 제조시설	60%(6/10)	0.132	0.002~1.057
H 산업용가스 제조시설	31%(4/13)	0.015	0.007~0.150
I 합성염료, 유연제 및 기타 착색제 제조시설	100%(2/2)	0.160	0.012~0.308
J 비료 및 질소화합물 제조시설	100%(3/3)	0.109	0.009~0.299
K 합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설	60%(3/5)	0.097	0.121~0.233
L 가공염 및 정제염 제조시설	0%	N.D	N.D
M 기타 분류되지 아니한 화학제품 제조시설	40%(2/5)	0.033	0.017~0.148
N 화학섬유 제조시설	50%(2/4)	0.007	0.011~0.018
O 고무제품 및 플라스틱제품 제조시설	75%(3/4)	0.020	0.008~0.044
P 비철금속 제련, 정련 및 합금 제조시설	100%(2/2)	0.445	0.391~0.499
Q 알루미늄 압연·압출 및 연신제품 제조시설	0%	N.D	N.D
R 금속가공제품 제조시설	42%(5/12)	0.034	0.003~0.172
S 병원시설	100%(3/3)	0.017	0.008~0.024
T 폐수처리업 폐수저장 및 폐기물처리업 폐수발생시설	83%(5/6)	0.012	0.010~0.025
U 이화학 시험시설	0%	N.D	N.D
V 도금시설	50%(2/4)	0.012	0.021~0.027
W 운수장비 수선 및 세차 또는 세척시설	44%(22/50)	0.047	0.003~0.365
X 건설업	27%(10/37)	0.038	0.003~1.060
Total	44%(91/208)	0.07	0.002~4.637

* N.D(Not Detected) = Detection limit less than

라. 안티몬(Sb)의 배출특성

24개 업종 208건의 폐수에 대한 안티몬의 분석 결과 및 기존의 관리대상인 중금속류 11종의 검출빈도를 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다. 안티몬의 검출빈도는 22회로, Se(14회), Cd(6회), Pb(4회), As(1회) 다음으로 적다. 용해성 Fe과 용해성 Mn에서 각각 1회 배출허용기준을 초과한 것을 제외하면 기존 항목들에서는 미량의 중금속이 검출되었다. 반면 안티몬은 전체 검출 건수 22건 중 3건이 신설된 배출허용기준(가·나·특례지역 0.2mg/L)을 초과하였다. 이 중 두 건은 기준치에 근접하였으나 한 건의 시료에서 기준치의 30배에 달하는 고농도의 안티몬이 검출되었다.

안티몬의 업종별 배출특성을 Table 26에 나타내었다. 업종별 안티몬 배출농도는 「석유화학계 기초화합물 제조시설」 > 「석유정제품 제조시설」 > 「폐수저장시설 및 폐수발생시설」 > 「비철금속 제련·정련 및 합금 제조시설」 순이다.

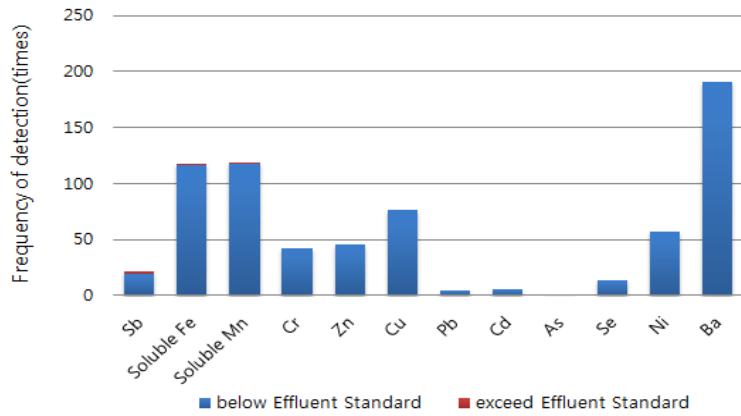


Fig. 6. Frequency and distribution of Heavy metals detection from industrial wastewater in Ulsan

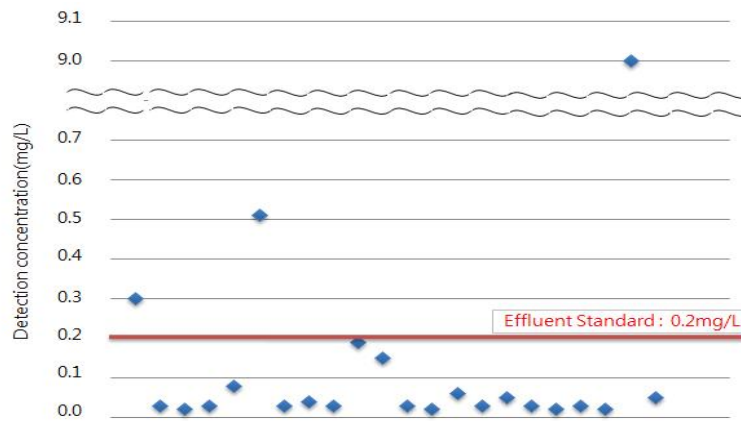


Fig. 7. Concentration of detection Samples of Sb

Table 26. Monitoring results of Sb from industrial wastewater in Ulsan

Type of Industry	Sb		
	Detection rate (Detection /Total)	Mean (mg/L)	Detection Range (min~max) (mg/L)
A	0%	N.D	N.D
B	0%	N.D	N.D
C	0%	N.D	N.D
D	40%(3/8)	0.111	0.08~0.51
E	17%(3/18)	0.507	0.02~9.05
F	17%(1/6)	0.025	0.15
G	10%(1/10)	0.003	0.03
H	0%	N.D	N.D
I	0%	N.D	N.D
J	0%	N.D	N.D

K	합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설	0%	N.D	N.D
L	가공업 및 정제업 제조시설	0%	N.D	N.D
M	기타 분류되지 아니한 화학제품 제조시설	40%(2/5)	0.014	0.03~0.04
N	화학섬유 제조시설	75%(3/4)	0.025	0.03~0.05
O	고무제품 및 플라스틱제품 제조시설	0%	N.D	N.D
P	비철금속 제련, 정련 및 합금 제조시설	100%(2/2)	0.030	0.03
Q	알루미늄 압연·압출 및 연신제품 제조시설	0%	N.D	N.D
R	금속가공제품 제조시설	0%	N.D	N.D
S	병원시설	67%(2/3)	0.017	0.02~0.03
T	폐수처리업 폐수저장 및 폐기물처리업 폐수발생시설	17%(1/6)	0.032	0.19
U	이화학 시험시설	0%	N.D	N.D
V	도금시설	0%	N.D	N.D
W	운수장비 수선 및 세차 또는 세척시설	4.0%(2/50)	0.001	0.02
X	건설업	5.4%(2/37)	0.002	0.03~0.06
Total		11%(22/208)	0.052	0.02~9.05

* N.D(Not Detected) = Detection limit less than

V. 결론

본 연구에서는 2019년 1월 1일부터 신규 법제화 대상 물질로 지정되는 스타이렌(Styrene), 비스(2-에틸헥실)아디페이트(Bis(2-ethylhexyl)adipate, DEHA), 퍼클로레이트(Perchlorate), 안티몬(Sb)에 대한 선제적 연구를 통해 울산지역 내 폐수배출시설의 각 항목별 배출실태 및 업종별 배출특성을 알아보고자 24개 업종의 폐수 시료 208건을 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 배출허용기준 적용 전 신규 법제화 항목을 분석한 결과 전체 24개 업종 208건의 시료 중 Styrene은 5건(검출률 2.4%), DEHA 2건(검출률 2.0%), Perchlorate 91건(검출률 43.8%), 안티몬 22건(검출률 10.6%)이 검출되었다.

2. Styrene은 다른 VOCs 항목과 비교하였을 때 검출빈도는 다소 낮은 편이었으나 검출 시료 중 60%가 배출허용기준을 초과하였으며 특히 「합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설」에서 고농도의 Styrene이 배출됨을 확인하였다. 고농도 Styrene을 배출한 사업장에 대해 철저한 폐수처리와 모니터링이 요구된다.

3. DEHA의 경우 검출률이 2.0%로 가장 낮았다. 국내 화학물질 배출량 조사에서 DEHA는 수계 배출량과 폐수 위탁 처리량이 다른 물질에 비해 현저히 낮았다. 「합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설」에서의 배출 가능성이 있으나 배출량이 적거나 기준 이하로 처리가 잘 되고 있는 것으로 보인다.

4. Perchlorate는 가장 높은 검출빈도를 보였으며 다양한 물질의 형태로 산업체 전반에서 사용되고 있는 것으로 보인다. 24개 업종 중 3개 업종을 제외한 모든 업종에서 검출되었으며 검출 농도는 「비철금속 제련·정련 및 합금 제조시설」 > 「석유화학계 기초화합물 제조시설」 > 「기초무기화학물질 제조시설」 순이다. 향후 Perchlorate에 대한 국내 배출량 조사와 발생 기작 및 배출특성에 관한 연구가 우선적으로 행해져야 한다고 생각된다.

5. 안티몬은 12종의 중금속 항목 중 검출빈도는 5번째로 낮았으나 신설된 배출허용기준을 초과한 시료가 3건이었으며 그중 「석유화학계 기초화합물 제조시설」에서 검출된 안티몬 농도는 기준치의 30배에 달했다. 기준 적용 전임을 감안하여 해당 업종에 대해서는 지속적인 모니터링이 필요하다고 생각된다.

6. 네 가지 항목 모두 몇 개의 업체를 제외하고는 배출허용기준 이내로 안정적인 수준이나, 몇몇 업체에서 기준치의 20~50배에 달하는 고농도의 오염물질을 배출하고 있어 해당 업장에 대해서는 적절한 폐수처리에 대한 관리와 오염물질 배출에 대한 지속적인 모니터링이 요구된다.

참고문헌

1. National Institute of Environmental Research(NIER), "Monitoring of hazardous chemicals for wastewater discharge facilities in the Nackdong river basin(Ⅱ), p.1(2011)
2. National Institute of Environmental Research(NIER), "Estimation of the Treatability and Management Practices to treat Water Pollutant Candidates(Ⅱ), p.1, p.6, p.7, p.8, p.9, p.12, p.13, p.21(2013)
3. Ministry of Environment(MOE), "Survey of Specific Hazardous Substances from Wastewater by Industrial Wastewater Treatment Plants", p.1~5(2012a)
4. National Institute of Environmental Research(NIER), "Study on Discharge Characteristics of Water Pollutants among Industrial Wastewater per Industrial Classification and the robability Evaluation", p.2(2016)
5. National Institute of Environmental Research(NIER), "2015 신규 수질오염물질 처리 핸드북", 머리말, p.2, p.8, p.27 (2015)
6. National Institute of Environmental Research(NIER), "Survey on the water pollutants list in industrial wastewater by industrial classification", p.1(2016)
7. 환경부 화학물질안전원, "화학물질 배출량 조사결과 보고서", (2010~2016)

Abstract

From 1 January 2019, Effluent quality standard will be applied to the target measurement items : Styrene, Bis(2-ethylhexyl)adipate(DEHA), Perchlorate and Antimony. This study was carried out to investigate and evaluate the discharge characteristics of this new regulated water pollutants at wastewater discharge facilities in Ulsan. The 208 wastewater samples of 24 business types were analyzed. The Internal Quality Control of the measurement items and the analysis equipment was carried out to verification of the analysis method, and the results were all satisfactory.

As a result of analysis, among the 208 samples of 24 industries, Styrene, DEHA, Perchlorate, and Antimony were detected 5 times(detection rate 2.4%), 2 times(detection rate 2.0%), 91 times(detection rate 44%), 22 times(detection rate 11%) respectively. Although Styrene was detected at a lower frequency compared to other VOCs items, 60% of Styrene detected exceeded the Effluent Quality Standard, with its concentration especially higher in 「Manufacture of synthetic resin and other plastic materials」. DEHA showed a small quantity within the acceptance level was detected in 「Manufacture of synthetic resin and other plastic materials」. Perchlorate showed the highest frequency of detection and was found in all industries except for three of the 24 industries. In addition, a high concentration of Perchlorate was detected particularly at 「Manufacture of smelting, refining and alloys of non-ferrous metals」, 「Manufacture of basic organic petrochemicals」 and 「Manufacture of basic inorganic chemicals」. Lastly 14% of Antimony samples exceeded the Effluent Quality Standard, especially with high concentrations in 「Manufacture of basic organic petrochemicals」.

All four substances were mostly within the appropriate level, but some manufactures emit high concentrations of pollutants. Therefore, with the Effluent Quality Standard being applied in these industries, thorough appropriate wastewater treatment and continuous monitoring is required.