

Residue levels of phthalic acid esters (PAEs) and diethylhexyl adipate (DEHA) in various industrial wastewaters

Hyesung Kim^{1,2}, Sangah Park¹, Hyeri Lee³, Jinseon Lee⁴, Suyeong Lee¹, Jaehoon Kim⁵,
Jongkwon Im⁵, Jongwoo Choi¹, Wonseok Lee^{1,★}

¹Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental research, Incheon 22689, Korea

²Inha University, Department of Environmental Engineering, Incheon 22212, Korea

³Geum River Environment Research Center, National Institute of Environmental research, Chungcheongbuk-do 29027, Korea

⁴Accident Prevention and Assessment Division, National Institute of Chemical Safety, Daejeon 34111, Korea

⁵Water Environmental Engineering Research Division, National Institute of Environmental research, Incheon 22689, Korea

(Received October 21, 2016; Revised April 7, 2016; Accepted April 15, 2016)

업종별 산업폐수 중 프탈산에스테르와 디에틸헥실아디페이트의 잔류수준

김혜성^{1,2} · 박상아¹ · 이혜리³ · 이진선⁴ · 이수영¹ · 김재훈⁵ · 임종권⁵ · 최종우¹ · 이원석^{1,★}

¹국립환경과학원 환경측정분석센터, ²인하대학교 환경공학과, ³국립환경과학원 금강물환경연구소,

⁴화학물질안전원 사고예방심사과, ⁵국립환경과학원 물환경공학연구과

(2016. 10. 21. 접수, 2016. 4. 7. 수정, 2016. 4. 15. 승인)

Abstract: Many phthalic acid esters (PAEs), including DMP, DEP, DBP, BBP, and DEHP, as well as DEHA are widely used as plasticizers in plastics. An analytical method was developed and used to analyze these compounds at 41 industrial facilities. The coefficient of determination (R^2) for each constructed curve was higher than 0.98. The method detection limit (MDL) values were 0.4–0.7 $\mu\text{g/L}$ for PAEs and 0.6 $\mu\text{g/L}$ for DEHA. In addition, the recovery rate was shown to be 77.0–92.3%, while the relative standard deviation was shown to be in the range of 5.8–10.5%. DMP ($n=3$), DEP ($n=2$), DBP ($n=2$), BBP ($n=2$), and DEHA ($n=3$) were detected in the range of 2.2–11.1% in the influent. DEHP was a predominant compound and was detected at $>$ MDL in both the influent ($n=16$, 35.6%) and the effluent ($n=4$, 10.0%) at a high removal efficiency (92–100%). The highest levels of residue in industrial wastewater influent were 137.4 $\mu\text{g/L}$ of DEHP at plastic products manufacturing facility, 12.5 $\mu\text{g/L}$ of DEHA at a chemical manufacturing facility, and 14.0 $\mu\text{g/L}$ of DEP at an electronics facility. The highest concentration of effluent was 12.5 $\mu\text{g/L}$ of DEHP at a chemical manufacturing facility, which indicated that the effluent was below the allowable concentration (800 $\mu\text{g/L}$). Therefore, the levels of PAEs and DEHA that are discharged into nearby streams could not influence the health of the ecosystem.

요약: 본 연구에서는 플라스틱의 가소제로 널리 사용되고 있는 프탈산에스테르(DMP, DEP, DBP, BBP,

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7686 Fax : +82-(0)32-560-7905

E-mail : boystone@korea.kr

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.

DEHP) 5종과 디에틸헥실아디페이트(DEHA)의 수질 중 분석법을 확립하고, 41 개 지점의 산업폐수를 분석하였다. 검정곡선은 분석대상성분 모두 결정계수 0.98이상으로 수질오염공정시험기준을 만족하는 직선성을 나타내었으며, 방법검출한계(MDL)는 프탈산에스테르가 0.4~0.7 µg/L, 디에틸헥실아디페이트가 0.6 µg/L를 수준이었다. 그리고 회수율은 77.0~92.3 %였으며, 상대표준편차는 5.8~10.5 % 범위였다. 41개 지점의 산업폐수 중 유입수 45점과 방류수 40점을 분석한 결과, 유입수에서 DMP ($n=5$), DEP ($n=2$), DBP ($n=1$), BBP ($n=2$), DEHA ($n=3$)의 검출율은 2.2~11.1 %였다. DEHP는 유입수 ($n=16$)에서 35.6 %, 방류수 ($n=4$)에서 10.0 %을 나타내 92~100 %의 높은 제거효율을 보였다. 산업폐수 업종별 유입수 중 최고 잔류수준은 플라스틱제품제조업 137.4 µg/L (DEHP), 기타화학제품 제조업 12.5 µg/L (DEHA), 전기업 14.0 µg/L (DEP)이었다. 방류수 중 최고농도는 기초화학물질 제조업 2.1 µg/L (DEHP)이었다. 전 지점에서의 DEHP는 수질오염물질의 배출허용기준(특례지역 800 µg/L)을 초과하지 않았다. 따라서 인근 하천에 흐르는 산업폐수 중 프탈산에스테르(Phthalic Acid Esters)와 디에틸헥실아디페이트가 수생태계환경에 미치는 영향이 크지 않을 것이다.

Key words: phthalic acid esters, industrial wastewater, influent, effluent

1. 서 론

프탈산에스테르(Phthalic acid esters, PAEs)는 플라스틱 제조과정에서 성형의 용이성을 높이기 위해 첨가되는 가소제(plasticizer) 화학물질로 1930년대 이후부터 각종 PVC 제품, 어린이 장난감, 화장품, 향수, 세제, 접착제, 건축자재 등의 제조에서 광범위하게 사용되고 있다.¹ 특히, 몇몇 프탈산에스테르(diethylhexyl phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), buthyl benzyl phthalate (BBP), diisononyl phthalate (DINP), dioctyl phthalate (DOP), diisodecyl phthalate (DIDP))는 체내에서 호르몬 작용을 방해하거나 혼란시키는 내분비계장애물질(Endocrine disruptor compounds, EDCs)로 분류되어 있으며, 급성독성은 낮으나 동물실험에서 생식계, 간 독성 및 발암성 등의 유해성이 있는 것으로 알려져 있다.¹ 이와 같은 가소제 화학물질은 플라스틱을 제조하는 과정에서 발생하는 산업폐수와 이러한 물질을 함유하고 있는 폐기물,² 어류³ 등에 분포할 수 있기 때문에 최종적으로 인체에 노출될 수 있다.⁴ 따라서 미국 EPA의 경우 먹는물 수질기준에서 DEHP는 6.0 µg/L,⁵ di-ethylhexyladipate (DEHA)는 400.0 µg/L로 지정하고 있고,⁶ WHO에서는 DEHP 및 DEHA를 각각 8.0 µg/L와 80.0 µg/L,⁷ 그리고 일본에서는 공공용수 중 DEHP의 기준을 60.0 µg/L로 지정하고 있다.⁸ 또한, 국내에서는 DEHP의 기준을 청정지역 20.0 µg/L, 가, 나지역 200.0 µg/L, 특례 지역 800.0 µg/L로 지정하고 있다.⁹

국의 공공하수처리시설에서의 프탈산에스테르의 검출농도를 살펴보면 덴마크의 경우 DBP는 불검출에서

1.03 µg/L, BBP는 0.05~0.97 µg/L, DEHP는 34.5~44.3 µg/L이었고, 독일의 경우에는 DBP는 0.2~10.4 µg/L, DEHP는 1.74~182 µg/L 수준이었다.¹⁰⁻¹¹ 또한, 중국에서는 dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), BBP, DEHP의 농도가 각각 4.05~6.49, 2.25~16.86, N.D~5.67, 2.42~30.99 µg/L로 검출되었다.¹²

우리나라에서 프탈산에스테르의 모니터링 결과를 살펴보면 공공하수처리시설 방류수의 DBP 2~8 µg/L, DEHP 13~28 µg/L로 검출되었고,¹³ 하천수 중에서는 DEP 0.01~0.54 µg/L, DBP 0.21~3.63 µg/L, DEHP 0.06~1.96 µg/L 농도 범위로 검출되었다.¹⁴

이와 같이 국내외에서 하천수와 공공하수처리시설의 방류수에서의 일부 프탈산에스테르의 모니터링이 수행되고 있지만, 우리가 음용수 등으로 사용할 수 있는 하천에 직접적으로 영향을 미치는 산업폐수 중 프탈산에스테르 배출상태에 대한 자료가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 향후 산업폐수관리체계 개선을 위한 정책추진의 기초자료를 제공하기 위하여, 산업폐수 처리시설의 유입수와 방류수 중 DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP 및 DEHA에 대한 업종별 배출수준을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 표준물질

본 연구에서 프탈산에스테르의 분석에 사용된 아세톤(acetone), 메탄올(methanol), 노말헥산(n-hexane) 등의 용매는 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Japan)

에서 잔류농약 및 PCB시험등급을 구매하였으며, 정제수(distilled water)는 J.T Baker (USA)에서 구매하였다. 전처리에 사용한 염화나트륨(sodium chloride)과 무수황산나트륨(sodium sulfate anhydrous)은 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Japan)에서 구매한 것을 500 °C에서 8 시간 가열하여 가능한 유기불순물을 제거한 후 사용하였다. 실험에 사용된 바이알, 플라스크 등 모든 기구는 모두 유리제품을 사용하였으며, 초음파 세척, 정제수, 아세톤:메탄올(1:1) 혼합용매의 순서로 세정하여 풍건하였다. 풍건이 완료된 유리조자류는 고순도 메탄올을 이용하여 다시 세척하고, 500 °C에서 8 시간 동안 가열한 뒤, 시료분석 전에 노말헥산으로 세정하여 사용하였다. 표준물질은 Accustandard (USA)에서 표준물질(M-525-4-5X, DEP, DBP, BBP, DEHP, DEHA, DMP, hexachlorobenzene, hexachlorocyclopentadiene 0.5 mg/mL, pentachlorophenol 2.0 mg/mL in acetone)과 내부표준물질(M-525-2-IS, acenaphthene-d10, chrysene-d12, phenanthrene-d10 0.5 mg/mL in acetone)을 구매하여 사용하였다.

2.2. 산업폐수 시료의 채취

산업폐수 시료는 2014년 6월부터 7월까지 산업시설의 특성을 고려하여 41 개의 지점에서 유입수 ($n=45$)와 방류수 ($n=40$)를 각각 채취하였다. 시료는 용매로

세척한 갈색 유리병에 공기층이 없도록 채운 상태에서 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 마개로 밀봉한 후, 빛 노출 및 온도에 따른 시료의 변질이 발생되지 않도록 아이스박스에 넣어 실험실로 운반하였으며, 모든 시료는 분석 전까지 4 °C 이하에서 냉장 보관하였다.

배출시설업종(코드명, 업체 수)은 전기업(A, 1), 1차 비철금속 제조업(B, 4), 반도체 제조업(C, 3), 기초화학물질 제조업(D, 7), 1차 철강 제조업(E, 1), 섬유제품·염색·정리 및 마무리 가공업(F, 3), 펄프 종이 및 판지 제조업(G, 4), 기타화학제품 제조업(H, 8), 플라스틱제품 제조업(I, 2), 석유 정제품 제조업(J, 1), 알코올 음료 제조업(K, 3), 도축·육류가공 및 저장처리업(L, 1), 합성 고무 플라스틱 물질 제조업(M, 4), 고무제품 및 플라스틱제품 제조시설(N, 1)로 나누어 시료를 구분하였다.

2.3. 산업폐수 시료의 분석방법

산업폐수 시료 중 5종의 프탈산에스테르(DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP) 및 디에틸헥실아디페이트 분석은 수질오염공정시험기준(ES 04501.1b)¹⁵과 EPA Method 606 (US EPA, 2015)¹⁶에 준하여 수행하였다.

위 두 방법에 따라, 각 산업폐수 200 mL를 250 mL의 분별 깔때기에 분취하여 내부표준물질(10 mg/L, 100 µL)과 염화나트륨(10 g)을 첨가한 후 노말헥산(10 mL)

Table 1. Instrument analysis condition and monitoring Ions of target compounds using GC/MS

GC		6890N GC	
Injection temperature		280	
Injection mode		Split (5:1), 1 µL	
Oven temperature program		50 10 /min 290 (10 min)	
Carrier gas		He (1.0 mL/min)	
MS		5975C inert XL MSD	
Ionization mode		Electron impact, 70 eV	
Ion source temperature		230	
Ion mode		SIM (Selected ion monitoring)	
Function	Compounds	Monitoring ion(m/z)	Retention time
1	DMP	163, 77, 194	11.587
	Acenaphthene-d10 (IS)	162, 158, 66	12.096
	DEP	149, 177, 76	13.326
2	DBP	149, 150, 104	17.347
	Fluoranthene-d10 (IS)	212, 213, 106	18.530
3	BBP	149, 91, 206	20.942
	DEHA	129, 57, 147	21.285
	Chrysene-d12 (IS)	240, 236, 120	22.053
	DEHP	149, 57, 167	22.442

으로 10분간 진탕하여 추출하였다. 두 층이 분리될 때까지 10분간 정치시킨 다음, 노말헥산 층은 무수황산 나트륨을 통과시켜 수분을 제거하였다. 이를 15 mL의 시험관에 취한 다음 질소가스를 이용하여 1 mL까지 농축한 후 기기분석을 진행하였다.

프탈산에스테르 및 디에틸헥실아디페이트의 정성 및 정량 분석은 J&W Scientific의 DB-5MS (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness)를 장착한 GC-MS (6890N/5975C, Agilent Technologies, USA)를 사용하였다. 상세한 기기분석에 관한 조건은 Table 1에 나타내었다.

2.4. 분석방법의 정도관리

2.4.1. 바탕시료 분석

DEP 및 DEHP의 경우 실험실과 주변환경에 의해 경험적으로 바탕시료에서 검출되는 것으로 알려져 있으므로,¹⁷ 본 연구에서는 실험과정에서 있을 수 있는 오염요인을 파악하고자 전처리 단계별(B1~18)로 바탕시료를 분석하였다(Fig. 1).

2.4.2. 검정곡선 작성

5종의 프탈산에스테르(DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP) 및 디에틸헥실아디페이트의 정량을 위한 검정곡선

은 표준용액을 전처리 과정을 포함하여 50, 100, 200, 500, 1000, 1500, 2000 µg/L의 농도로 제조한 후 분석하였다.

2.4.3. 방법검출한계 및 정량한계

분석방법의 방법검출한계(Method detection limit, MDL) 및 정량한계(Limit of quantification, LOQ)는 시료와 동량의 정제수에 500 µg/L 농도의 표준물질을 첨가하고 7 개의 시료를 반복 측정하여 얻은 측정값의 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계 값으로 하였으며, 10을 곱한 값을 정량한계 값으로 하였다. 정밀도와 정확도를 나타내는 상대표준편차(RSD)와 회수율은 아래 식으로 산출하였다.¹⁸

$$RSD(\%) = \frac{\text{측정한농도 표준편차}}{\text{측정한농도 평균}} \times 100$$

$$\text{회수율}(\%) = \frac{\text{측정한농도평균}}{\text{첨가한농도}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 산업폐수 중 PAEs 및 DEHA 분석방법 확립

3.1.1. 바탕시료의 검정

실험단계별로 18 개(B1~B18)의 바탕시료(reagent

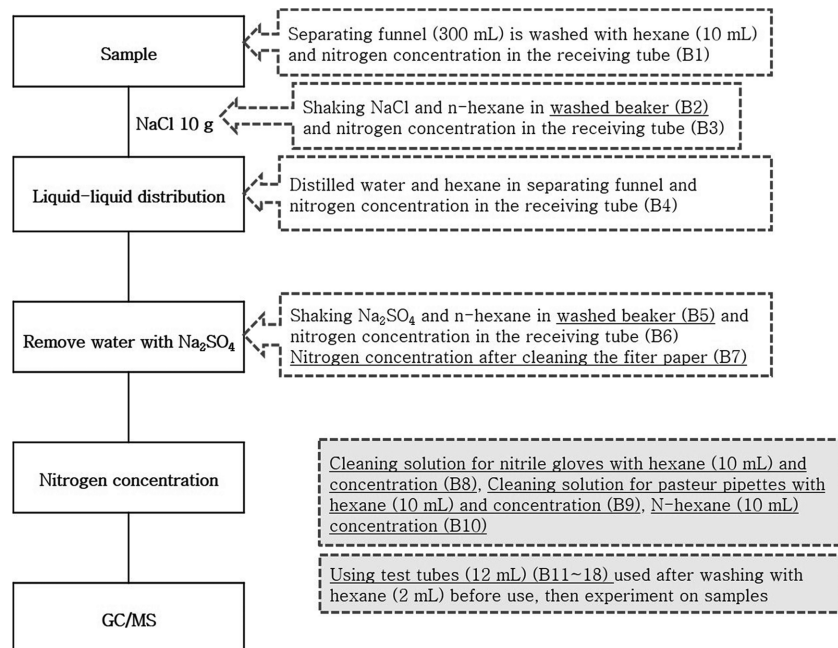


Fig. 1. Preparation and experimental procedure of phthalates and endocrine disruptors.

blank)를 분석한 결과, 유리섬유 여과지와 나이트릴 장갑에서 정량한계 미만의 DEHP가 검출되었다. 그러나 유리섬유 여과지의 경우 회화로에서 가열 후 (500 °C/24 hr) 노말헥산으로 세척하여 분석한 결과 DEHP는 검출되지 않았다. 한편, 나이트릴 장갑의 경우에는 PAEs가 검출될 가능성이 있으므로 실험 전 이에 대한 오염여부 확인이 필수 수행되어야 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 각 시료군(batch)마다 바탕시료를 추가하여 분석을 진행하였으며, 목적 화합물이 검출되었을 경우에는 이를 보정하였다.

3.1.2. 검정곡선의 직선성

프탈산에스테르 및 디에틸헥실아디페이트 총 6종을 50~2000 µg/L에서 분석하여 얻은 검정곡선의 결정

계수(R²)는 0.98에서 0.99로 모두 0.98이상의 양호한 직선성을 나타내어 수질오염공정시험기준 DEHP 항목의 결정계수 기준을 만족하는 결과를 얻었다 (Table 2).

3.1.3. 방법검출한계/정량한계 및 정확도/정밀도

수질시료 중 프탈산에스테르 및 디에틸헥실아디페이트의 방법검출한계의 범위는 0.4~0.7 µg/L 였으며, 정량한계 범위는 1.3~2.0 µg/L로 나타났다(Table 2). 이는 수질오염공정시험기준(ES 04501.1)의 DEHP의 정량한계인 2.5 µg/L 보다 낮은 결과를 보였다.

분석방법의 정확도를 나타내는 회수율의 범위는 77.0~92.3 %로 나타났으며, 정밀도를 나타내는 상대표준편차(RSD)는 5.8~10.5 %의 범위로 나타나, 수질오

Table 2. Linearity, MDLs, LOQs, accuracies (recoveries) and precisions (RSD%) for target compounds

Compounds	R ²	Calibration curve equation	MDL ^a (µg/L)	LOQ ^b (µg/L)	Recovery (%)	RSD ^c (%)
DMP	0.9967	Y=0.33X-0.0071	0.7	2.0	89.5	9.3
DEP	0.9930	Y=0.76X-0.0200	0.6	1.8	92.3	7.8
DBP	0.9901	Y=0.80X-0.0210	0.5	1.6	85.2	7.4
BBP	0.9806	Y=0.28X-0.0046	0.6	1.8	82.7	8.8
DEHP	0.9961	Y=0.48X-0.0680	0.4	1.3	90.4	5.8
DEHA	0.9875	Y=0.27X-0.0001	0.6	2.0	77.0	10.5

^aMethod detection limit

^bLimit of quantitation

^cRelative standard deviation

Table 3. PAEs and DEHA average concentrations in the wastewater influent and effluent

Category of industry	PAEs(µg/L)										DEHA(µg/L)	
	DMP		DEP		DBP		BBP		DEHP		In	Out
	In	Out	In	Out	In	Out	In	Out	In	Out		
A	n.d. ^a	n.d.	14.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	58.7	1.0	n.d.	n.d.
C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D	0.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	26.2	2.1	n.d.	n.d.
E	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.6	n.d.	1.0	n.d.	5.1	n.d.
G	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	145.6	1.0	n.d.	n.d.
H	1.7	n.d.	4.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	31.5	0.5	12.5	n.d.
I	n.d.	n.d.	n.d.	5.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	137.4	n.d.	n.d.	n.d.
J	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.3	n.d.	n.d.	n.d.	1.0	n.d.	n.d.	n.d.
L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13.1	n.d.	n.d.	n.d.
M	5.8	2.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.2	n.d.	45.8	n.d.	8.7	n.d.
N	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

^an.d.: not detected

염공정시험기준의 정확도 (75~125 %) 및 정밀도 ($\pm 25\%$) 기준을 모두 만족하였다.

3.2. 산업폐수 중 프탈산에스테르 및 디에틸헥실아디페이트의 잔류수준 및 배출특성

3.2.1. 산업폐수 중 프탈산에스테르 및 디에틸헥실아디페이트의 잔류농도

14 개 업종의 폐수시료 유입수 45점, 방류수 40점을 분석한 결과(Table 3), 유입수에서는 DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DEHA가 검출되었으며, 방류수에서는 DMP, DEP, DEHP가 검출되었다. DMP는 유입수 4점에서 2.5~20.5 $\mu\text{g/L}$ 로, 방류수 1점에서 7.2 $\mu\text{g/L}$ 로 검출되었고, DEP는 유입수 2점에서 14.0~32.1 $\mu\text{g/L}$ 로, 방류수 1점에서 10.1 $\mu\text{g/L}$ 로 검출되었다. DEHP는 가장 많은 시료에서 검출되었으며, 유입수 16 점에서 2.9~274.8 $\mu\text{g/L}$ 로, 방류수 4점에서 2.7~14.5 $\mu\text{g/L}$ 로 검출되었다. DBP, BBP, DEHA는 유입수에서만 검출되었으며, 각각 13.3 (1점), 4.9~13.7 (2점), 15.2~100.0 $\mu\text{g/L}$ (3점)의 농도범위를 보였다. 전 지점에서 DEHP는 수질오염물질의 배출허용기준(수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙, 개정 2013.9.5) 특례지역 800 $\mu\text{g/L}$ 을 초과한 지역이 나타나지 않았다.⁹

이를 공공하수처리시설의 방류수와 하천수에서의 프탈산에스테르의 모니터링 결과와 비교하여 보면, 신진환은 미호천에서의 공공하수처리시설의 방류수 중 DEHP와 DBP 농도는 각각 13~28 $\mu\text{g/L}$, 2~8 $\mu\text{g/L}$ 로 검출된다고 하여¹³ 본 연구결과와 유사하였다. 하지만 명승운 등은 우리나라의 43 개 하천수에서 DEP, DBP, DEHP가 각각 0.01~0.54 $\mu\text{g/L}$, 0.21~3.63 $\mu\text{g/L}$, 0.06~1.96 $\mu\text{g/L}$ 농도 범위로 검출되었다고 보고하여¹⁴ 본 연구결과보다 다소 낮은 농도로 검출되었는데, 이는 본 연구에서 사용한 산업폐수 처리장의 방류수와는 하천수의 농도수준이 다소 차이가 있는 것으로 생각된다.

프탈산에스테르 및 디에틸헥실아디페이트의 분석결과를 배출업종별로 살펴보면, DMP는 유입수에서 3업종(0.7~5.8 $\mu\text{g/L}$), 방류수에서 1업종(2.4 $\mu\text{g/L}$)이 검출되었다. DEP는 유입수에서 2업종(14.0, 4.0 $\mu\text{g/L}$), 방류수에서는 1업종(5.1 $\mu\text{g/L}$)이 검출되었고 DBP는 유입수에서 2업종(13.3, 3.3 $\mu\text{g/L}$)이 검출되었다. BBP는 유입수에서 2업종(1.2, 4.6 $\mu\text{g/L}$), DEHA는 유입수에서 3업종(5.1~12.5 $\mu\text{g/L}$)에서 검출되었고, DEHP는 유입수 9업종(1.0~137.4 $\mu\text{g/L}$), 방류수 4업종(0.5~2.1 $\mu\text{g/L}$)에서 검출되었다(Table 3).

3.2.2. 산업폐수 업종별 프탈산에스테르 및 디에틸헥실아디페이트의 배출특성

총 14 업종에서의 유입수 시료를 보면 DEHP가 펄프 종이 및 판지 제조업(G) > 플라스틱제품제조업(I) > 1차 비철금속 제조업(B) > 합성고무 플라스틱 물질 제조업(M) > 기타화학제품 제조업(H) > 기초화학물질 제조업(D) > 도축, 육류가공 및 저장처리업(L) > 알콜음료 제조업(K) 및 섬유제품, 염색, 정리 및 마무리 가공업(F) 순으로 높게 검출되었고, DBP는 석유 정제품 제조업(J) > 알콜음료 제조업(K)에서 검출되었다. DEHA는 기타화학제품 제조업(H) > 합성고무 플라스틱 물질 제조업(M) > 섬유제품, 염색, 정리 및 마무리 가공업(F) 순으로 검출되었고 DEP는 전기업(A) > 기타화학제품 제조업(H) 순으로 검출되었다.

방류수에서는 DEHP 기초화학물질 제조업(D) > 1차 비철금속 제조업(B) 및 펄프 종이 및 판지 제조업(G) > 기타화학제품 제조업(H) 순으로 검출되었고, DEP는 플라스틱제품 제조업(I)에서만 검출되었다. DMP는 합성고무 플라스틱 물질 제조업(M)에서만 검출되었다.

유입수와 방류수의 농도차이를 이용하여 유입수와 방류수의 처리효율(%)을 산출하였으며, 그 계산식은 처리효율(%) = (유입수-방류수)/유입수 \times 100이다. 그 결과, DEHP의 경우 92.0~100%를 나타냈고, DMP는 58.6~100.0%를 나타내었다. DEP가 플라스틱제품 제조업(I)에서 유입수에는 검출되지 않았으나 방류수에서 검출되었다. 이는 방류되기 전 방류수저장시설에서 오염이 있을 것으로 판단되었다. 나머지 항목에서 유입수에서 검출되지 않은 곳에서는 방류수 또한 검출

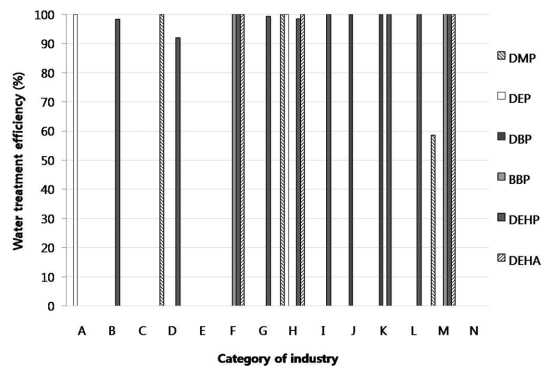


Fig. 2. Water treatment efficiency(%) for PAEs and DEHA in the industrial wastewater.

되지 않았고, 유입수에서 검출된 업종일지라도 방류수에서는 검출되지 않아 모두 100.0%의 효율을 나타내었다(Fig. 2).

4. 결 론

본 연구는 플라스틱의 가소제로 널리 사용되고 있는 프탈산에스테르(DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP) 5종과 디에틸헥실아디페이트의 수질 중 분석방법을 확립하고자 하였으며, 우리가 음용수로 사용할 수 있는 하천에 직접적으로 영향을 미치는 산업폐수 중 프탈산에스테르와 디에틸헥실아디페이트를 분석하여 산업폐수관리체계 개선에 기여하고자 하였다.

전처리과정 중 오염의 가능성이 있을 것으로 판단되는 요소의 18개 단계별 바탕시료를 실험한 결과 나이트릴장갑에서 검출한계 이하의 프탈산에스테르가 검출되었다. 실험 시 나이트릴장갑의 사용에 주의가 필요할 것이다.

정도관리결과 프탈산에스테르와 디에틸헥실아디페이트는 검정곡선의 결정계수(R^2)값은 0.98이상을 만족하였다. 분석물질들의 정량한계는 1.3~2.0 µg/L였고, 정확도는 77.0~92.3%, 정밀도는 5.8~10.5%로 나타나 수질오염공정시험기준을 모두 만족하였다.

14개 업종의 폐수시료 유입수 45점, 방류수 40점을 분석한 결과, 유입수에서는 DMP ($n=5$), DEP ($n=2$), DBP ($n=1$), BBP ($n=2$), DEHA ($n=3$)가 전지점 중 2.2~11.1%로 검출되었지만, DEHP는 유입수 ($n=16$)에서 35.6%와 방류수 ($n=4$)에서 10.0%로 검출되었다. 공공하수처리시설 방류수 중 DEHP와 DBP농도는 본 연구결과와 유사하였으나 하천수에서 DEP, DBP, DEHP가 본 연구결과보다 다소 낮은 농도로 검출되었는데 이는 본 연구에서 사용한 산업폐수시설의 방류수와 하천수의 농도수준이 다소 차이가 있었다.

산업폐수의 유입수 및 방류수를 분석한 결과, 유입수 중 DEHP의 농도는 플라스틱제품제조업(I)에서 137.4 µg/L, DEHA는 기타화학제품 제조업(H)에서 12.5 µg/L, DEP는 전기업(A)에서 14.0 µg/L으로 각각 가장 높게 검출되었다. 방류수에서는 DEHP가 기초화학물질 제조업(D)에서 2.1 µg/L로 가장 높게 검출되어 업종별 배출농도의 차이를 보였다.

산업폐수시설 자체처리시설의 처리효율은 DEHP가 92.0~100%, DMP는 58.6~100%를 나타내었다. DEP가 플라스틱제품 제조업에서 유입수에 검출되지 않았으나 방류수에서 검출되어 방류되기 전 방류수저장시

설에서 오염이 있을 것으로 판단되었다. 나머지 유입수에서 검출되지 않은 곳에서는 방류수 또한 검출되지 않았고, 유입수에서 검출되었어도 방류수에는 모두 검출되지 않아 100%의 처리효율을 나타내었다.

프탈산에스테르 5종과 디에틸헥실아디페이트는 산업폐수의 업종별 배출특성의 차이가 있음을 확인하였으나 전 지점에서 DEHP는 수질오염물질 배출허용기준(특례지역 800 µg/L)을 초과하지 않아 인근 하천에 흐르는 산업폐수 중 프탈산에스테르 5종과 디에틸헥실아디페이트는 수질환경에 미치는 영향은 크지 않을 것이다.

References

1. Pthalate Riskprofile, *Korea food& Drug administration*, 2012.
2. L. S. Sheldon and R. A. Hites, *Environ Sci Technol.*, **12**, 1188-1194 (1978).
3. D. T. Williams, *J. Agric. Food. Chem.*, **21**, 1128-1129 (1973).
4. M. Ema, R. Kurosaki, H. Amano and Y. Orgawa, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **28**, 223-228 (1995).
5. EPA Standard and regulation, http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/di_2-ethylhexyl_phthalate.cfm, Assessed 6 Jan 2016.
6. EPA Standard and regulation, http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/di_2-ethylhexyl_adipate.cfm, Assessed 6 Jan 2016.
7. Guidelines for drinking-water quality, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_contents.pdf, Assessed 2004.
8. Environmental policy, <https://www.env.go.jp/water/impure/item.html>, Assessed 7 Apr 2015.
9. Ministry of Environment Notification No. 629-34 (2015. 12. 22), Republic of Korea.
10. P. Fauser, J. Vikelsoe, P. B. Sorensen and L. Carlsen, *Water Res.*, **37**, 1288-1295 (2003).
11. H. Fromme, T. Kucher, T. Otto, K. Pilz, J. Muller and A. Wenzel, *Water Res.*, **36**, 1429-1438 (2002).
12. D. Gao, Z. Li, Z. Wen and N. Ren, *Chemosphere*, **95**, 24-32 (2014).
13. J. H. Shin, Y. D. Jung and Y. J. Lee, *Korean Geoenvirom. Soc.*, **9**(7), 5-11 (2008).
14. S. W. Myung, Y. J. Chang, H. K. Min and M. S. Kim,

- Anal. Sci. Technol.*, **13**(5), 616-623 (2000).
15. Ministry of Environment Notification No. 2015-238 (2015.12.28), Republic of Korea.
 16. EPA-Method, <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/606>, Assessed 7 Apr 2015.
 17. A. F. Noti and K. GROB, *Anal. Chim. Acta*, **555**, 238 (2006).
 18. J. S. Han, S. H. Choe, J. I. Kim, E. J. Yoo, Y. R. Kim and B. K. Kim, 'Environmental examination and inspection QA/QC handbook', 2nd Ed, p13-36, *National Institute of Environmental Reserch*, 2011.