

石油化學工業 廢水中 多環芳香族 炭化 水素類에 關한 調查研究

한희정 · 박석환 · 정문식
서울대학교 보건대학원 환경보건학과

An Analytical Study on The Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Wastewater Effluents from Petrochemical Industries

Heejeong Han, Suakhwan Park and Moonshik Zong

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

ABSTRACT

Wastewaters being treated and final effluents were collected from 3 wastewater treatment plants of petrochemical industries, from August 31 to October 4, 1993 in an interval of 10 days, and further analysed by GC/FID to investigate discharge situation and removal efficiency on polycyclic aromatic hydrocarbons.

The results were as follows :

1. The PAHs 294.57 $\mu\text{g/l}$ were discharged in primary treatment effluent of plant A to manufacture vinyl acetate resin and acryl, and removed 54.51% by aeration and totally 84.71%.
2. The PAHs of the highest concentration were discharged in primary treatment effluent of plant B to manufacture PS resin and ABS resin, but removed 91.65% by activated sludge process and 98.19% by activated carbon to discharge PAHs of the lowest concentration comparing to another treatment operations.
3. The PAHs 99.96 $\mu\text{g/l}$ of the lowest concentration were discharged in wastewater of plant C to manufacture epoxy resin, and removed 80.48% by activated sludge process.
4. B treatment system including activated carbon showed up the best removal efficiency of PAHs. Activated carbon therefore, seems to be effective as tertiary treatment.
5. Correlation coefficient of components to total PAHs was generally low, and correlation coefficients of phenanthrene, pyrene and acenaphthylene to total PAHs were each 0.98, 0.97 and 0.80, respectively. Correlation coefficient of the sum of phenanthrene, pyrene and acenaphthylene to total PAHs was 0.99, so that the sum of phenanthrene, pyrene and acenaphthylene was available as index to estimated total PAHs.
6. Phenanthrene and Chrysene were very well treated biologically and acenaphthylene and fluoranthene were untreated biologically.
7. Considering EPA standards, it seems that the concentration of phenanthrene, pyrene, fluoranthene, and benzo(k)fluoranthene is high level.

Keywords : Petrochemical industry, polycyclic aromatic hydrocarbon, effluent, treatment, activated sludge, activated carbon, correlation coefficient, biological treatment efficiency, EPA standards.

I. 서 론

산업폐수와 관련된 관심과 배출규제는 비교적 오래된 문제이나 1980년대 이전의 연구는 BOD, COD,

suspended solid, nutrient loading 등의 재래식 항목 (conventional items)에 집중되어 있었고, 화학적 독성을 나타내는 유해화합물에 관한 관심과 규제는 극히 최근의 일이다. 특히 폐수 중에는 생물학적으

로나 화학적으로 분해가 잘 안되고 지속성이 큰 난분해성 유해화합물이 포함되어 있어서 BOD, COD 등의 측정항목으로는 규제가 안되기 때문에 배출기준을 오염물질별로 세분화하기 위한 연구가 필요하다.

동물 및 인체에 미치는 발암능력과 환경중의 다양한 분포성, 지속성 등으로 문제가 되는 다환방향족 탄화수소류(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 주로 석탄 및 석유의 연소공정과 자동차의 배기가스, 공장의 폐수수에 의해 배출되어 하천에 유입되는데, 우리나라 하천에서의 다환방향족 탄화수소류의 오염수준을 조사한 결과 대표적인 발암물질인 benzo(a)pyrene을 비롯한 phenanthrene, fluoanthrene, anthracene 등 수종이 검출되고 있다.¹⁾

미국 환경보호청(Environmental Protection Agency, EPA)에서는 16종의 PAHs를 특별관리 유해물질(priority pollutants)에 포함시켜 공장에서 배출되는 폐수 및 음용수 중에서의 함유량을 엄격히 규제하고 있으며,^{2,3)} 미국보건복지부생성(U.S. Department of Health and Service)은 benz(a)anthracene, beno(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene 및 indeno(1,2,3-cd)pyrene을 발암성 물질로 규정하고 있다.⁴⁾

다환방향족 화합물은 산소가 결핍된 높은 온도의 상태에서 포화 탄화수소나 저분자 탄화수소의 불완전연소에 의해 합성되는데, 고온에서 탄소-수소, 탄소-탄소 결합이 끊어져 자유 라디칼이 되고 이들 자유 라디칼들은 수소이탈 반응을 통하여 열에 매우 강한 방향족 고리구조를 형성하게 된다. 열합성에 의하여 다환방향족 화합물을 형성하려고 하는 경향은 탄화수소의 종류에 따라서 달라지는데, 일반적으로 고리구조를 갖고 있는 화합물이 다환방향족 화합물을 구성하는 경향이 크다.⁵⁾ 분해에 있어서는 phenanthrene, anthracene 등이 미생물에 의해 분해되나 고분자량의 화합물일수록 분해가 안되고 슬러지 중에 흡착되어 매립된다.⁶⁾

현재 우리나라의 폐수배출량은 '87년도 이후로 연간 12%이상의 증가율을 보이고 있으며, 91년도 환경처 자료에 의하면 7,280,00 m³/day의 폐수가 발생했는데 이 중 PAHs의 배출공정을 갖고 있는 업종(석유정제, 석탄공업, 고무 플라스틱, 금속제련)에서의 배출량이 70%이상을 차지하고 있는 것으로 미루어 보아 그 오염실태는 심각한 것으로 예상되나 도시하수 및 폐수 중에서의 오염수준에 대한 파악은 전혀 안되고 있으며, 이로 인해 오염원 관리나 잠재적 위해에 대한 추정이 불가능한 상태이다. 석유

화학산업이란 일반적으로 석유 또는 천연가스를 원료로 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 등 올레핀계 제품과 벤젠, 톨루엔 등 방향족 화합물을 생산하는 공업과 이들 기초 유분을 원료로 합성수지, 합성섬유 원료, 합성고무, 합성세제 기타 화학제품을 생산하는 산업을 말하는데⁷⁾ 그 산업의 특성상 다환방향족 화합물을 많이 배출할 것으로 추정된다.

따라서 본 연구의 목적은 석유화학공업의 폐수중에 포함된 다환방향족 탄화수소류의 분석을 통해, 그 발생원과 환경으로의 배출상황을 파악하여 차후의 관리대상으로서의 선정에 있어서 기초적인 자료를 제공하고, 현재 석유화학산업의 폐수 처리실태와 처리효율을 평가하여 다환방향족 탄화수소류의 처리방법을 개선하는데 있다.

II. 대상시료 및 실험방법

1. 대상시료 준비

석유화학공장의 폐수처리장에서 다환방향족 탄화수소류의 처리효율을 알아보기 위하여 1993년 8월 31일부터 동 10월 4일까지 10일 간격으로 4회에 걸쳐 서울·경기지역 석유화학제품 생산공장 3곳에서 약 400 ml씩 시료를 채취하였다. 생산제품과 처리방법에 따른 차이를 보기 위해 각기 다른 제품과

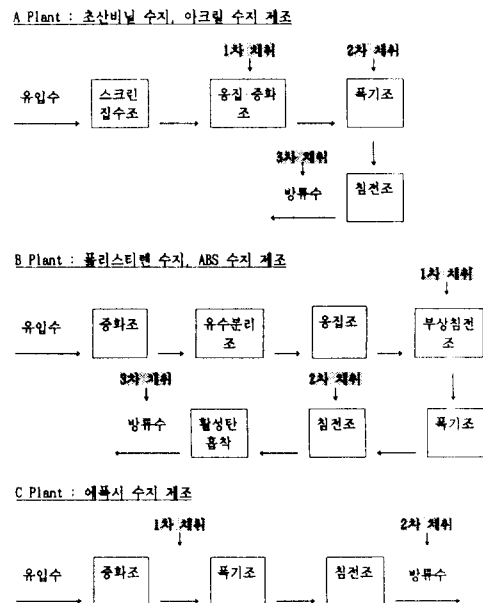


Fig. 1. Flowchart of wastewater treatment process and sampling points in A, B and C plant.

처리방법을 갖는 공장을 대상으로 시료를 채취하였으며, 처리효율을 보기 위하여 원폐수와 처리중 폐수, 최종 방류수를 채취하였다.

초산비닐 수지와 아크릴 수지를 생산하는 공장 A의 경우 원폐수가 스크린 집수조에서 곧바로 중화·응집조로 들어가므로 중화·응집조와 폭기조에서 각각 시료를 채취하였고, 마지막으로 침전조를 거친 최종 방류수를 채취하였다. 폴리스티렌 수지와 ABS 수지를 생산하는 공장 B에서는 유수분리, 중화·응집조를 거친 폐수와 폭기조를 거친 폐수, 그리고 활성탄 흡착법을 거친 최종 방류수를 채취하였으며 에폭시 수지 생산공장인 C에서는 처리장에 응집처리공정이 없이 pH조정 후 폭기조·침전조를 거쳐 곧바로 배출되므로 그 전후에서 시료를 채취하였다. 석유화학제품 생산공장의 주된 폐수 처리공정은 활성슬러지법을 이용한 생물학적 처리로서 위 세 공장의 처리장도 공통적으로 폭기조와 침전조를 갖고 있었는데 폭기시간은 공장 B, C의 경우 20시간이었으며, A에서는 장기폭기법을 이용하기 때문에 11~15일이었다. 각 처리장의 처리공정과 시료채취 위치는 Fig. 1과 같다.

2. 실험방법

1) 시료추출 및 농축

시료에서 다환방향족 탄화수소류를 추출하기 위하여 400 ml의 시료에 대해 methylene chloride (HPLC 등급, J. T. Barker, Inc.)⁹⁾ 50 ml을 첨가하여 추출하고, 25 ml씩 두 번 더 첨가하여 반복 추출하였다. Emulsion층이 methylene chloride층의 1/3보

다 두꺼운 경우 emulsion층을 glass wool로 여과하였고, 그래도 emulsion이 깨지지 않는 경우 원심분리하였다. Three-ball Snyder column이 부착된 Kuderma Danish 농축기(이하 K-D 농축기)를 이용하여 concentration tube가 약 70°C의 물에 부분적으로 잠기도록 수욕에서 가열하여 추출액을 1 ml 정도까지 농축하였다. 위와 같은 방법은 APHA-AWWA-WPCF의 6440 방법으로서 cleanup과정도 역시 이 방법에 준하였다.⁹⁾

2) Cleanup & Separation

Cyclohexane 4 ml을 extract에 가하여 concentration tube를 약 100°C의 물에 부분적으로 잠기도록 하고 K-D 농축기를 이용하여 용매를 cyclohexane으로 교환·농축하였다.

10 g의 activated silica gel(130°C에서 16시간 동안 활성화)에 methylene chloride를 가하여 slurry 상태로 10 mm ID chromatographic column에 충전하고 무수 Na₂SO₄를 1~2 cm를 silica gel위에 첨가하였다. Pentane으로 용출하는 가운데 cyclohexane sample extract를 column에 붓고 그 용출액을 버린 후, methylene chloride와 pentane을 4:6(V/V)으로 섞은 solution 25 ml로 column을 용출하여 모아진 부분을 70°C 수욕에서 K-D 농축기로 약 1 ml까지 재농축한 후 용매를 날려보내서 최종 부피는 1 ml 이하로 하였다.

3) 다환방향족 탄화수소류의 측정

다환방향족 탄화수소류를 분석하는 방법으로는 HPLC, GC/MS, GC 등을 이용하는 방법¹⁰⁾이 보고되었으나, 본 연구에서는 GC와 FID를 이용하여 분

Table 1. The systems and operating conditions of GC

Variables	Conditions
Systems	
Gas chromatograph	Hewlette Packard 5890A, U.S.A.
Detector	Flame ionization detector
Column	15 m×0.32 mm ID, 0.25 μm film SPM TM -1 capillary column, Supelco, U.S.A.
Operating conditions	
Carrier gas	N ₂
Flow rate	2 ml/min
Injection mode	Splitless
Injection volume	1~3 μl
Injection temp.	280°C
Detector temp.	300°C
Temp. programming	
Initial temp.	100°C
Holding time	3 min
Programming rate	7°C/min
Final temp.	280°C

Table 2. Nomenclatures and characteristics of PAHs analysed in this study^{13,14)}

Nomenclature	Formula (M.W.)	M.P. (B.P.) °C	Carcinogenic evaluation*
Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈ (152.20)	92~93(265~275)	—
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀ (154.21)	96.2(279)	—
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀ (166.22)	116(293~295)	3
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀ (178.23)	100(340)	3
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀ (178.23)	218(340)	3
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀ (202.26)	110(—)**	3
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀ (202.26)	156(399)	2A
Benz(a)anthracene	CH(228.28)	158~159(—)	2A
Chrysene	CH(228.28)	255~256(—)	3
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂ (252.32)	168(—)	2B
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂ (252.32)	217(480)	2B
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂ (252.32)	177(—)	2A
Dibenzo(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄ (278.35)	262(—)	2A
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	C ₂₂ H ₁₂ (276.34)	161.5~163(—)	2B
Benzo(ghi)perylene	C ₂₆ H ₁₂ (276.34)	273(—)	3

*: 1; Sufficient evidence in humans, 2A; Limited evidence in humans and sufficient evidence in experimental animals, 2B; Limited evidence in humans and absence of sufficient evidence in experimental animals, 3; Not classifiable to humans.

** : These compounds tend to sublime.

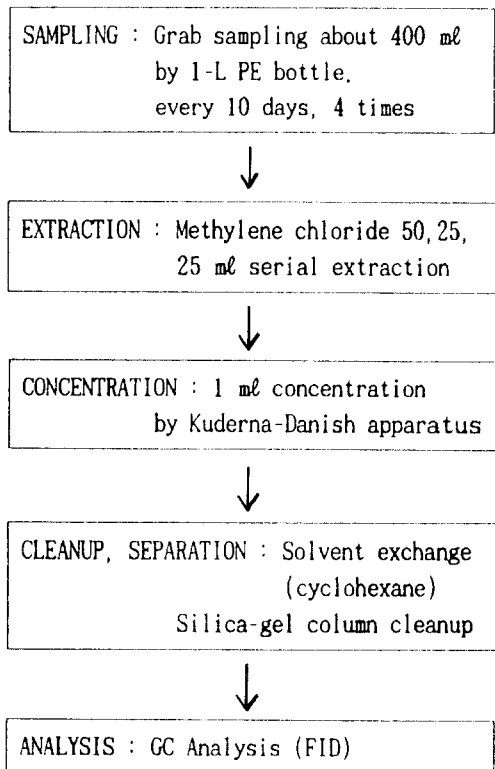


Fig. 2. Diagram of sampling, extraction, concentration, cleanup, and GC analysis.

석하였다. Table 1과 같은 GC system과 분석조건에서 다환방향족 탄화수소 표준품(PAH Mixture 610/525/550, Chem Service)의 가스크로마토그래피상의 면적으로부터 검량선을 작성하고 표준품과 시료성분의 체류시간을 비교하여 정성, 정량하였다.

본 실험에서는 naphthalene을 정량에서 제외하였으며, 분자량이 같고 구조식이 거의 유사하여 HPLC로는 쉽게 분리되나¹¹⁾ GC로는 분리가 잘되지 않는다고 알려진¹²⁾ benzo(b)fluoranthene과 benzo(k)fluoranthene이 SPB™-1 capillary column으로 분리되었기 때문에 따로 정량하였다. 따라서 본 연구에서는 미국 환경보호청에서 priority pollutants로 지정한 16가지 중에서 15가지를 측정하였는데 각 성분의 특성은 Table 2와 같다.

이상의 실험방법을 간단히 표시하면 Fig. 2와 같다.

III. 결과 및 고찰

I. 처리공정에 따른 다환방향족 탄화수소류의 농도와 처리효율

1) A 처리공정

조산비닐 수지와 아크릴 수지를 생산하는 A공장의 1차 처리수에서는 Table 3에서 보는 바와 같이 6가지 성분의 다환방향족 탄화수소류가 검출되었는데, benzo(k)fluoranthene, phenanthrene이 각각 96.72 µg/l, 93.97 µg/l로 가장 높게 나타났고, 고분자량

Table 3. PAHs concentration and treatment efficiency in A treatment system (Unit : µg/l (%))

PAHs	Primary treatment effluent (neutralization, coagulation)	Secondary treatment effluent (activated sludge)	Effluent (settling)
Acenaphthene	2.08(100.00)	ND(0.00)	ND(0.00)
Phenanthrene	93.97(100.00)	27.52(29.29)	16.48(17.54)
Pyrene	47.20(100.00)	29.42(62.33)	9.98(21.15)
Benz(a)anthracene	51.64(100.00)	25.95(62.33)	6.17(11.95)
Chrysene	2.97(100.00)	0.04(1.18)	ND(0.00)
Benzo(k)fluoranthene	96.72(100.00)	51.07(52.80)	13.70(14.16)
Total PAHs	295.57(100.00)	134.00(45.49)	46.33(15.73)

Table 4. PAHs concentration and treatment efficiency in B treatment system (Unit : µg/l (%))

PAHs	Primary treatment effluent (neutralization, coagulation)	Secondary treatment effluent (activated sludge, settling)	Effluent (activated carbon)
Acenaphthene	49.62(100.00)	26.14(52.67)	ND(0.00)
Acenaphthene	12.78(100.00)	7.16(55.98)	3.26(25.48)
Phenanthrene	1250.88(100.00)	68.48(5.47)	21.83(1.74)
Anthracene	9.69(100.00)	ND(0.00)	ND(0.00)
Fluoranthene	6.05(100.00)	2.99(49.34)	ND(0.00)
Pyrene	11.34(100.00)	1.99(17.51)	ND(0.00)
Benz(a)anthracene	17.14(100.00)	7.43(43.33)	ND(0.00)
Chrysene	19.99(100.00)	1.88(9.42)	0.22(1.10)
Benzo(k)fluoranthene	3.43(100.00)	ND(0.00)	ND(0.00)
Benzo(a)pyrene	1.03(100.00)	ND(0.00)	ND(0.00)
Dibenzo(a,h)anthracene	12.91(100.00)	0.64(4.96)	ND(0.00)
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.40(100.00)	ND(0.00)	ND(0.00)
Benzo(ghi)perylene	2.34(100.00)	ND(0.00)	ND(0.00)
Total PAHs	1397.61(100.00)	116.69(8.35)	25.30(1.81)

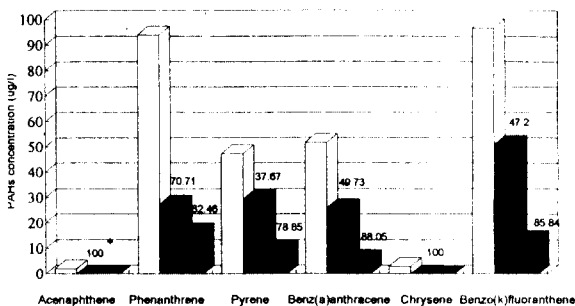


Fig. 3. PAHs concentration and removal efficiency in A treatment system.

*Removal efficiency (%).

의 화합물은 검출되지 않았다.

처리공정을 보면 원폐수는 응집·중화과정을 거쳐 폭기조로 들어가고 침전조에서 최종적으로 배출되는데, 폭기조에서 주로 제거되고 침전조에서는 이 화합물이 입자에 흡착·침전되어 일부가 제거되는 것으로 판단된다. 다환방향족 탄화수소의 총량에 대한 처리효율은 폭기조에서 54.51%, 침전조를 통과한 후 84.27%의 처리효율을 보였다. 특히 pyrene은 폭기조에서 37.67%밖에 처리가 안되었고, 침전조에서 더 많이 제거되었다. Goettens 등의 열경화성 수지 생산공장의 폐수를 전문적으로 처리하는 시스템의 처리효율 연구결과,¹⁵⁾ 또 Tabak 등의

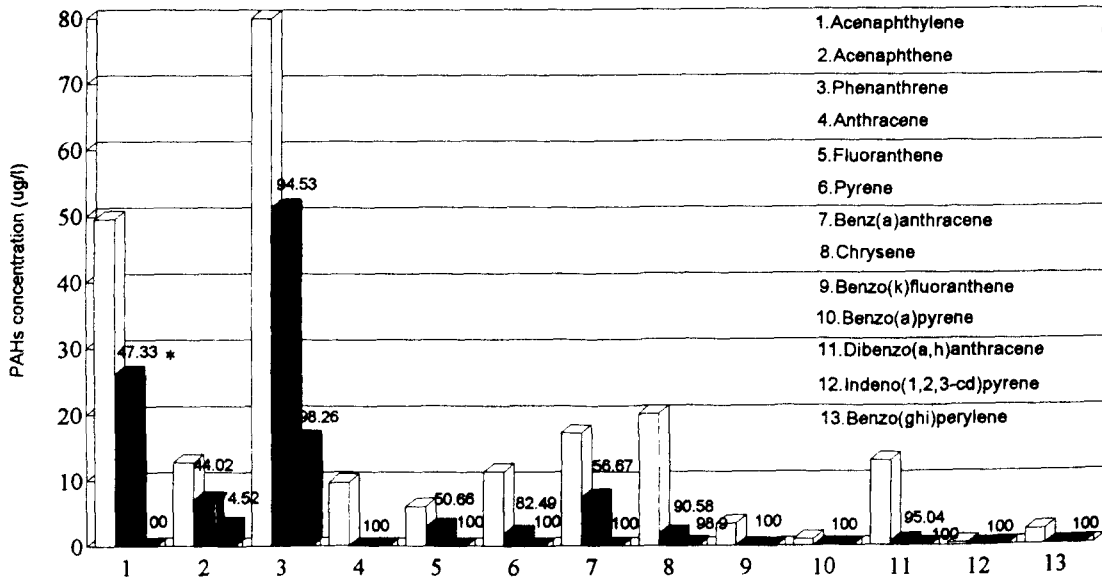


Fig. 4. PAHs concentration and removal efficiency in B treatment system.
*Removal efficiency (%).

생물학적 분해도 연구결과¹⁶⁾와 비교해 낮은 처리효율을 나타내었는데, 이는 미량으로 검출된 acenaphthene과 chrysene이 활성슬러지법에 의해 100.00%와 98.82%로 제거되는 것으로 보아 다량으로 배출된 화합물에 대해 처리한계를 넘기 때문으로 생각된다. 이는 농도가 높은 경우 처리효율이 현저하게 감소하는 Tabak 등의 연구결과와 일치하는 것이며, pyrene의 경우 활성슬러지법으로 60%이하의 처리효율을 나타낸다는 연구결과¹⁷⁾로서도 설명될 수 있다. Fig. 3은 이 처리공정에 의한 다환방향족 탄화수소 종류별로 농도와 처리효율을 나타낸 것이다.

2) B 처리공정

폴리스티렌 수지와 ABS 수지를 생산하는 공장 B의 1차 처리수에서 가장 많은 종류의 다환방향족 탄화수소류가 검출되었는데 농도도 가장 높았다. 그러나, 생물학적 처리 후 활성탄 흡착법을 이용하여 처리함으로써 높은 농도의 다환방향족 탄화수소류가 제거되어 최종적으로 98.19%의 높은 처리효율을 보였다. Table 4와 Fig. 4는 B 공장폐수 중의 다환방향족 탄화수소류의 농도와 활성슬러지법과 활성탄 흡착법을 이용한 B 처리공정의 처리효율을 나타낸 것이다.

복기조와 침전조를 거친 폐수에서는 91.65%가 제거됨으로써 A 처리공정보다 다소 높은 효율을 보였는데, 종류별로 보면 dibenzo(a,h)anthracene이

95.04%, phenanthrene이 94.53%, chrysene 90.58%로 비교적 높은 제거효율을 보였는데, 1차 처리수에서 938.16 $\mu\text{g/l}$ 로 가장 높은 농도를 보인 phenanthrene이 94.53%로 제거됨으로써 생물학적으로 분해가 잘되는 화합물임을 보여주었다.⁶⁾

다른 두 공정에는 없는 B 처리공정의 특징인 활성탄 흡착법으로는 acenaphthene을 제외한 대부분의 다환방향족 탄화수소류가 거의 완벽하게 제거되었는데, 이 활성탄 흡착법은 다환방향족 탄화수소류를 제거하기 위한 여러 연구에서 현재 시도중이다. 특히 Guarino 등은 석유화학공업 폐수로 활성탄 흡착법에 의한 priority pollutants 처리를 연구했는데, 이 방법에 의해 다환방향족 화합물은 0.01 $\mu\text{g/l}$ 이하 수준으로 뚜렷하게 감소하는 결과를 얻었다.¹⁸⁾ 이것은 본 연구에서의 활성탄 흡착법에 의한 높은 제거효율 결과와 일치하였다.

3) C 처리공정

C 공장은 예폭시 수지를 생산하는 공장으로서 중화반응만을 거친 원폐수에서 10종류의 다환방향족 탄화수소류가 고르게 검출되었다. 폐수의 상태는 기름성분을 포함한 타공장의 교질성 폐수와 달리 투명하여 응집반응을 하지 않고 생물학적 처리만을 하였으며, 복기시간도 20시간으로 간단한 처리공정을 갖고 있었다. 총 다환방향족 탄화수소류에 대한 최종적인 처리효율은 80.49%로 세 공정 중에서 가장

Table 5. PAHs concentration and treatment efficiency in C treatment system (Unit : $\mu\text{g/l}$ (%))

PAHs	Activated sludge influent (Neutralization)	Effluent (Activated sludge, settling)
Acenaphthylene	22.91(100.00)	2.99(13.07)
Acenaphthene	0.85(100.00)	0.05(6.25)
Fluorene	3.07(100.00)	ND(0.00)
Phenanthrene	11.98(100.00)	1.93(16.11)
Fluoranthene	20.13(100.00)	13.50(67.06)
Benz(a)anthracene	0.52(100.00)	ND(0.00)
Chrysene	8.54(100.00)	0.67(7.85)
Dibenzo(a,h)anthracene	20.31(100.00)	0.37(1.82)
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1.71(100.00)	ND(0.00)
Benzo(ghi)perylene	9.94(100.00)	ND(0.00)
Total PAHs	99.96(100.00)	19.51(19.52)

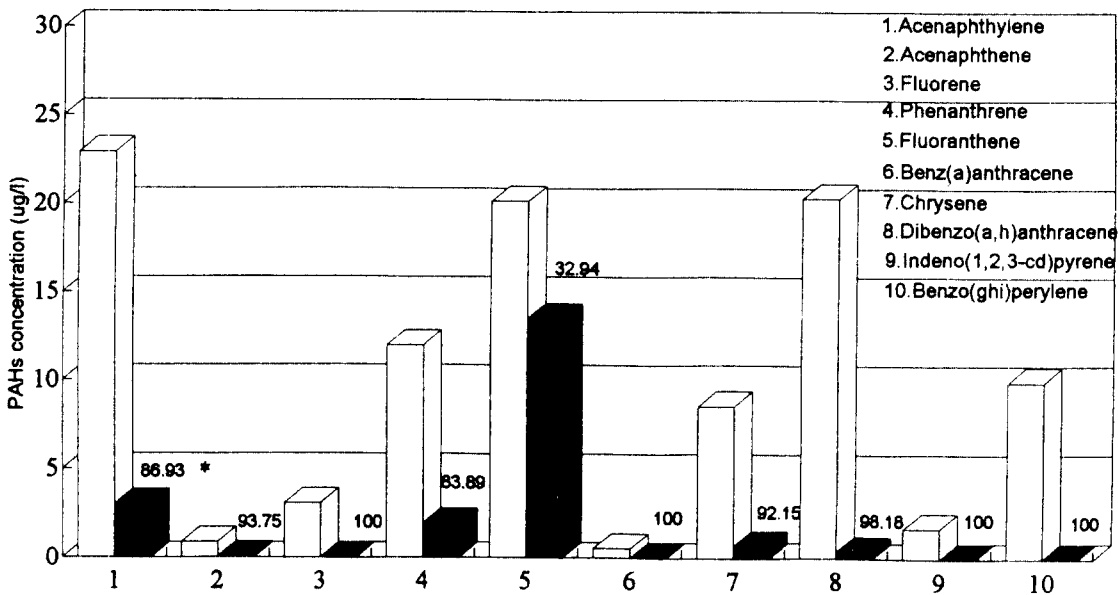


Fig. 5. PAHs concentration and removal efficiency in C treatment system.
*Removal efficiency (%).

낮았으며 역시 고농도보다 저농도의 다환방향족 화합물이 완전히 처리되었다. B공장과 같은 폭기시간이었는데도 fluoranthene이 32.94%밖에 처리되지 않는 등 처리효율이 낮은 것은 폐수 처리효율이 폐수처리 방법, 폐수처리량, 폐수 중의 함유농도와 관련이 있으며, 처리한계가 다르기 때문으로 생각된다. 이외의 화합물들은 최종 방류수에서 미량으로 검출되었으며 83.89%이상으로 제거되었다. 다음 Table 5와 Fig. 5는 C 처리공정의 원폐수와 최종 방류수 중에 포함된 다환방향족 탄화수소류의 농도

와 처리효율을 나타낸 것이다.

2. 처리공정간의 비교

세 공장에 배출되는 폐수 중의 농도를 비교하면 폴리스티렌 수지와 ABS 수지를 생산하는 공장 B에서 가장 많이 검출되었으며 그 다음으로 초산비닐 수지를 생산하는 공장 C였는데 세 공장에서 공통적으로 배출된 다환방향족 탄화수소류는 acenaphthene, phenanthrene, benz(a)anthracene 등 세 종류였으며 특히 phenanthrene은 A, B공장에서 매우

Table 6. Removal efficiency of PAHs by treatment system in A, B and C plant (Unit : %)

PAHs	A	B	C
Acenaphthylene	—	100.00	86.93
Acenaphthene	100.00	74.52	93.75
Fluorene	—	—	100.00
Phenanthrene	82.46	98.26	83.89
Anthracene	—	100.00	—
Fluoranthene	—	100.00	32.94
Pyrene	78.85	100.00	—
Benz(a)anthracene	88.05	100.00	100.00
Chrysene	100.00	98.90	92.15
Benzo(b)fluoranthene	—	—	—
Benzo(k)fluoranthene	85.84	100.00	—
Benzo(a)pyrene	—	100.00	—
Dibenzo(a,h)anthracene	—	100.00	98.18
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	—	100.00	100.00
Benzo(ghi)perylene	—	100.00	100.00
Total	84.27	98.19	80.48

고농도로 검출되었다. 세 공정이 공통적으로 가지고 있는 폭기조와 침전조를 거친 후의 폐수 처리효율을 비교하면 총 다환방향족 탄화수소류에 대해 A, B, C가 각각 84.27%, 91.65%, 80.48%로 B공정이 가장 효과적이었다.

종류별로는 세 공장에서 모두 배출된 acenaphthene, phenanthrene, benz(a)anthracene이 비교가 가능했는데, acenaphthene은 1차 처리수에서 저농도로 나타난 A, C에서는 처리율이 높았으며 phenanthrene은 B공정에서 94.53%로 가장 효과적으로 분해되었다. Benz(a)anthracene은 A, B에서 각각 88.05%, 56.67%, 그리고 미량으로 검출된 C 공정에서는 100%로 제거되었다.

A 처리공정에서는 침전조를 거치기 전의 폐수와 거친 후의 폐수를 따로 측정함으로써 침전조의 처리효율을 알 수 있었는데 침전조만의 처리효율을 계산하면 40.12~76.22%였다.

다환방향족 탄화수소류를 가장 많이 포함되는 B 공장의 1차 처리수는 생물학적 처리인 2차 처리와 활성탄 흡착법을 이용한 3차 처리를 병행함으로써 거의 완벽하게 제거됨으로써 최종 방류수에서는 가장 낮은 농도로 나타났는데, 이는 다환방향족 탄화수소류를 완전히 제거하기 위한 3차 처리로서 활성탄 흡착법이 매우 효과적임을 보여준다. 다음 Table 6은 A, B, C treatment system의 효과를 평가하기 위하여 전체 공정을 거친 후의 처리효율을

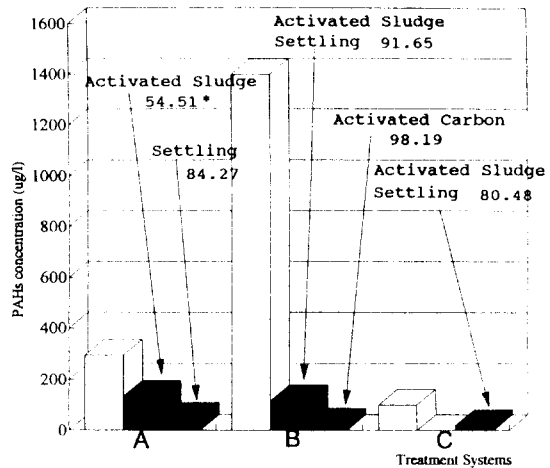


Fig. 6. Removal efficiency of total PAHs in A, B and C treatment system.
*Removal efficiency (%).

Table 7. Removal efficiency of PAHs by biological treatment & settling in A, B and C plant (Unit : %)

PAHs	A	B	C	Average
Acenaphthylene	—	47.33	86.93	67.13
Acenaphthene	100.00	44.02	93.75	79.26
Fluorene	—	—	100.00	100.00
Phenanthrene	82.46	94.53	83.89	86.96
Anthracene	—	100.00	—	100.00
Fluoranthene	—	50.66	32.94	41.80
Pyrene	78.85	82.49	—	80.67
Benz(a)anthracene	88.05	56.67	100.00	81.57
Chrysene	100.00	90.58	92.15	94.24
Benzo(b)fluoranthene	—	—	—	—
Benzo(k)fluoranthene	85.84	100.00	—	92.92
Benzo(a)pyrene	—	100.00	—	100.00
Dibenzo(a,h)anthracene	—	95.04	98.18	96.61
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	—	100.00	100.00	100.00
Benzo(ghi)perylene	—	100.00	100.00	100.00
Total PAHs	84.27	91.65	80.48	85.47

나타낸 것이며 Fig. 6은 처리공정별 총 다환방향족 탄화수소류의 처리효율을 나타낸 것이다.

3. 다환방향족 탄화수소류의 생물학적 처리효율

현재 석유화학공업 폐수의 주된 처리공정인 생물학적 처리와 침전조를 거친 다환방향족 탄화수소류

의 제거효율은 다음 Table 5와 같다. 다환방향족 화합물은 일반적으로 분자량이 클수록 분해가 잘 안된다고 알려져 있는데 본 연구의 대상인 석유화학공업의 폐수 중에는 미량으로 존재하기 때문에 처리에 문제가 없었고 다량으로 배출되는 종류 중에서 acenaphthylene, fluoranthene이 낮은 처리효율을 보였다. 생물학적 처리 후에는 반드시 부유물질을 침전시키고 난 후 배출하기 때문에 입자 흡착성을 띤 화합물이 상당량 제거되었는데 pyrene, benz(a)anthracene의 경우 생물학적 분해도가 50% 이하로 낮지만 침전에 의해 78.85%, 88.05%가 제거되었다. Phenanthrene이 원폐수에서 고농도로 검출되었으나 생물학적 처리를 거쳐 최종 방류수에서는 저농도로 배출되었고, 모든 화합물이 농도에 따라 다른 처리효율을 나타내었다.

4. 총 다환방향족 탄화수소류와 구성성분과의 상관관계

다환방향족 탄화수소류를 분석할 때의 난이성을 고려하여 각 성분 중 지표물질로 사용할만한 성분을 알아보기 위한 여러 연구가 시도되었는데 이는 주로 대기시료 중에서도였다. 본 연구에서는 폐수 중의 총 다환방향족 탄화수소류 함량을 추정하기 위한 지표 물질을 선정하기 위해 총 다환방향족 탄화수소류와 각 구성성분 함량간의 상관관계를 보았다.

Matsushita¹⁹⁾는 박층크로마토그래피(Thin Layer Chromatography, TLC)를 이용하여 대기시료 중에서 총 다환방향족 탄화수소에 대한 benzo(a)pyrene의 상관계수가 0.99이상이라고 보고하였으나 본 연구에서는 benzo(a)pyrene은 거의 검출되지 않았기 때문에 상관계수를 확인할 수 없었다. 또한 불꽃이온화검출기를 이용한 가스크로마토그래피의 경우 이 물질에 대한 감도가 떨어지기 때문에²⁰⁾ phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene 등이 총 다환방향족 탄화수소에 대해 높은 상관성을 보인다는 연구가 있는데,¹²⁾ 폐수 중에서의 다환방향족 탄화수소의 분석은 추출, 농축과 관련된 전처리방법의 복잡성으로 인해 회수율이 낮아서 전반적으로 낮은 상관성을 보였다.

본 연구에서는 검출되지 않은 경우와 미량으로 검출되어서 상관관계를 확인할 수 없었던 종류를 제외하고 상관관계를 보았는데 총 다환방향족 탄화수소류와 높은 상관성을 보인 것은 phenanthrene, pyrene, acenaphthylene으로 상관계수가 각각 0.98, 0.97, 0.80이었으며 Fig. 7, 8에 phenanthrene, pyrene의 결과를 나타내었다. 세 물질을 합하여 총

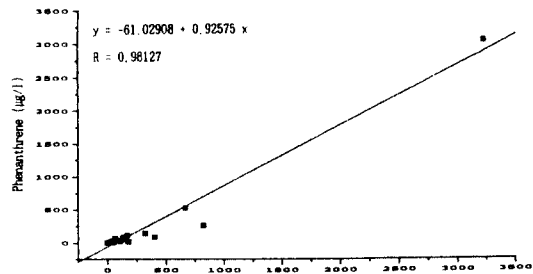


Fig. 7. Correlation of phenanthrene to total PAHs.

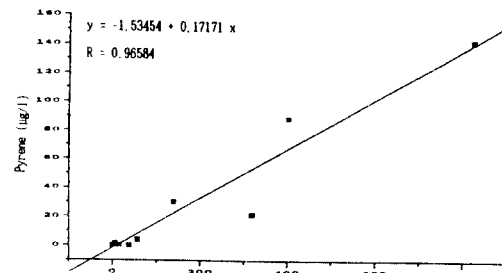


Fig. 8. Correlation of pyrene to total PAHs.

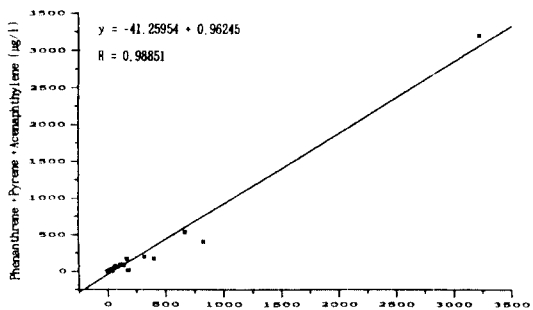


Fig. 9. Correlation of phenanthrene + pyrene + acenaphthylene to total PAHs.

다환방향족 탄화수소류의 함량과 상관관계를 본 결과 0.99의 높은 상관계수를 나타내어서 세 물질을 합하여 총 다환방향족 탄화수소류를 추정하기 위한 지표물질로 선정하는 것이 바람직하다고 생각된다. 이것은 Fig. 9에 나타내었다.

5. 최종 방류수 중 다환방향족 탄화수소류의 농도와 미국의 배출허용기준 비교

배출허용기준이란 개별 배출업소에서 적용되는 규제기준으로서 각 업소가 오염물질을 배출할 때 지켜야 하는 최대배출허용치 또는 허용농도를 말하

Table 8. Comparison of effluent PAHs concentration to EPA effluent standards (Unit : $\mu\text{g/l}$)

PAHs	A	B	C	PSES, PSNS	
				Max. of any one day	Max. for monthly average
Acenaphthylene	ND	ND	2.99	—	—
Acenaphthene	ND	3.26	0.05	47	19
Fluorene	ND	ND	ND	47	19
Phenanthrene	16.48	21.83	1.93	47	19
Anthracene	ND	ND	ND	47	19
Fluoranthene	ND	ND	13.50	54	22
Pyrene	9.98	ND	ND	48	20
Benz(a)anthracene	6.17	ND	ND	—	—
Chrysene	ND	0.22	0.67	—	—
Benzo(b)fluoranthene	ND	ND	ND	—	—
Benzo(k)fluoranthene	13.70	ND	ND	—	—
Benzo(a)pyrene	ND	ND	ND	—	—
Dibenzo(a,h)anthracene	ND	ND	0.37	—	—
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	ND	ND	ND	—	—
Benzo(ghi)perylene	ND	ND	ND	—	—
Total	46.33	25.30	19.51	—	—

는데¹⁾ 우리나라의 경우 페놀, PCB, 유기인, TCE 등을 포함한 24개 항목에 대한 기준이 설정되어 있으나, 다환방향족 탄화수소류에 대한 배출허용기준이 제공된 것이 없고 유해화합물에 대한 규제항목이 미비하여 미국 연방환경법체계(Federal Environmental Regulation)³⁾의 업종별 배출허용기준과 공공하수처리장의 2차 처리기준에 적용하여 비교하였다.

미국은 27개 업종(Categories of Sources)에 따라 주요 오염물질을 관리하며, “현재 실행 가능한 최상 기술(Best Practicable Control Technology, BPT)”, “신규 배출원 수행 기준(New Source Performance Standards, NSPS)”, “기존 배출원 전처리 기준(Pretreatment Standards for Existing Sources, PSES)”, “신규 배출원 전처리 기준(Pretreatment Standards for New Sources, PSNS)”, “경제적으로 달성 가능한 최상의 기술(Best available Technology Economically Achievable, BAT)” 등을 고려한 다양한 기준을 제시하고 있고, 이에 따라 각 주에서 적합한 배출허용기준을 적용하고 있다.

본 연구에서 대상으로 한 폐수는 Organic Chemicals, Plastics, and Synthetic Fiber를 생산하는 공장의 category에 포함되는데, 7가지 종류의 다환방향족 탄화수소류에 대해 공공수역으로 직접 배출되지 않고 공공하수처리장으로 배출되는 전처리 기준(pretreatment standards)이 세워져 있으나, 공공하

수처리장의 2차 처리기준에는 적용되지 않아서 직접적인 비교는 할 수 없었다. 즉, Table 8에 제시한 전처리 기준인 월평균 최대허용치와 비교해서는 우리나라 석유화학공업의 최종 방류수 중의 다환방향족 탄화수소류 농도가 모두 낮은 수준이었지만, 미국의 경우 전처리 기준대로 배출된 폐수는 공공하수처리장에서 재처리되어서 방류되므로 공공하수처리장으로부터 배출되는 다환방향족 탄화수소류의 농도는 매우 낮을 것이므로 이 전처리 기준과 우리나라의 최종 방류수를 비교하는 것은 부적합하다. 따라서 우리나라 석유화학공업의 최종 방류수 중에서 phenanthrene, pyrene, fluoranthene, benzo(k)fluoranthene 등이 높은 농도로 나타났다고 추정된다.

IV. 결 론

석유화학공업의 폐수중의 다환방향족 탄화수소류의 배출상황과 처리효율을 규명하기 위하여 1993년 8월 31일부터 동 10월 4일까지 10일 간격으로 처리중인 폐수와 최종 방류수를 채취하여 불꽃이온화검출기(FID)를 이용한 가스크로마토그래피(GC)로 분석하여 acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benz(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(ghi)per-

ylene 등 15가지의 다환방향족 탄화수소류를 측정하였다. 결과는 다음과 같다.

- ① 초산비닐 수지와 아크릴 수지를 생산하는 공장 A의 1차 처리수에서 다환방향족 화합물은 294.57 $\mu\text{g/l}$ 가 배출되었으며, 폭기조에 의해 54.51%가 제거되고 침전조에서 그 나머지가 제거되어 전체적으로 84.27%가 제거되었다.
- ② 폴리스티렌 수지와 ABS수지를 생산하는 공장 B의 1차 처리수에서 1397.61 $\mu\text{g/l}$ 로 세 공장 중 가장 높은 농도의 다환방향족 탄화수소류가 배출되었는데, 활성슬러지법에 의해 91.65%가 제거되었고, 활성탄 흡착에 의해 98.19%가 제거되어 최종 방류수 중에서는 다른 처리공정에 비해 가장 낮은 농도를 나타내어 3차 처리로서 활성탄 흡착법이 효과적이었다.
- ③ 에폭시 수지 생산공장인 C의 원폐수에서 99.96 $\mu\text{g/l}$ 로 가장 낮은 농도의 다환방향족 탄화수소류가 검출되었는데 폭기조, 침전조에서 80.48%가 제거되는 낮은 효율을 보여 최종 방류수중의 농도는 19.51 $\mu\text{g/l}$ 였다.
- ④ 세 처리공정 중 활성탄 흡착법을 포함한 B 처리공정이 가장 좋은 처리효율을 나타내었다.
- ⑤ 생물학적 처리에 의해 phenanthrene, chrysene이 가장 잘 처리되었으며 acenaphthylene, fluoranthene이 낮은 처리효율을 나타내었다.
- ⑥ 총 다환방향족 탄화수소류 농도와 각 구성성분 간의 상관관계를 조사한 결과 phenanthrene, pyrene, acenaphthylene이 상관계수 0.98, 0.97, 0.80 이었고, 세 화합물을 합한 경우 상관계수는 0.99로 나타나 세 화합물을 합하여 지표물질로 사용할 수 있음을 보여주었다.
- ⑦ 미국의 공공하수처리장으로 배출되는 전처리 기준을 고려해볼 때 우리나라의 석유화학제품 생산공장의 최종 방류수 중 phenanthrene, pyrene, fluoranthene, benzo(k)fluoranthene 등이 높은 농도로 나타났다고 추정된다.

참고문헌

- 1) 환경처 : 수질환경기준 및 배출허용기준 적정화 연구. 1992.
- 2) 유홍일, 이길철, 최성수, 김삼권, 이광수 : 화학물질의 환경위생성 평가연구(I). 국립환경연구원, 1991.
- 3) Federal Register : Effluent Guidelines and Standards. Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 401, 403, 414, Washington, D.C., 1988.

- 4) U.S. Department of Health and Human Services : Second Annual Report on Carcinogens, 1981.
- 5) 정문식, 정문호, 이진현, 김영규 : 환경화학. 신광문화사, 1992.
- 6) Baum, E. J. : Occurrence and Surveillance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Cancer, 45-70, Academic Press, Inc., 1978.
- 7) 박홍석 : 석유화학분야의 난분해성 폐수처리 기술. 난분해 화학유기폐수처리 기술세미나, 1992.
- 8) Paik, Nam Won : Sampling and Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Working Environment. 한국환경위생학회지 **10**, 61-68, 1984.
- 9) APHA, AWWA, WPHA : Standard Methods for the Examination of Water and wastewater, 17th ed., APHA, Washington D.C., 1989.
- 10) May, W. E. and Wise, S. A. : Liquid Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulate Extracts. *Anal. Chem.*, **56**, 225-232, 1984.
- 11) Wise, S. A., Benner, B. A., Chesler, S. N., Hilpert, L. R., Vogt, C. R. and May, W. E. : Characterization of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Two Standard Reference Material Air Particulate Samples. *Anal. Chem.* **58**, 3067-3077, 1986.
- 12) 윤충식, 백남원 : 코크스 제조공정에서 탄화시간과 시료채취 방법에 따른 다환방향족 탄화수소 발생에 관한 연구. 한국산업위생학회지 **3**(1), 37-53, 1992.
- 13) International Agency for Research on Cancer, IARC : IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. *Suppl.* 7, IARC, Lyon, France, 1987.
- 14) National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH : Method No. 5506, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed., DHHS (NIOSH) Publication No. 84-100, NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1984.
- 15) Goettens, E. P., Simon, Z., Baldasso, M. L. and Ferreira, E. S. : SITEL; A Successful Petrochemical Wastewater Treatment System. *Wat. Sic. Tech.*, **20**(10), 141-162, 1988.
- 16) Tabak, H. H., Stephen, A. Q., Mashni, C. I. and Barth, E. F. : Biodegradability Studies with Organic Priority Pollutant Compounds. *Journal WPCF.*, **53**(10), 1503-1518, 1981.
- 17) Deanna, J. R. and Wen, K. S. : Biological Fate of Organic Priority Pollutants in the Aquatic Environment. *Wat. Res.*, **20**(9), 1077-1090, 1986.
- 18) Guarino, C. F., Da-Rin, B. P., Gazen, A. and Goet-

- tems, E. P. : Activated Carbon as an Advanced Treatment for Petrochemical Wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, **20**(10), 115-130, 1988.
- 19) Matsushita, H. : Analytical Methods for Monitoring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment. In Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Cancer, Academic Press, Inc., 140, 1978.
- 20) Davies, G. M., Hodgkinson, A. and Divetta, P. : Measurement and Analysis of Occupational Exposure to Coke Oven Emissions. *Am. Occup. Hyg.*, **30**(1), 51-62, 1986.