

Study on characteristics of specific hazardous substances in the industrial wastewater effluent

Seungho Kim[★], Youngseop Choi, Yunhee Kim, Jongmin Kim, Gilsik Chang,
Seokjin Bae and Younggwon Cho

Health and Environment Research Institute of Gwangju, Gwangju 61986, Korea

(Received April 12, 2016; Revised June 10, 2016; Accepted June 17, 2016)

사업장 방류수 중 특정수질유해물질 배출 특성 연구

김승호[★] · 최영섭 · 김연희 · 김종민 · 장길식 · 배석진 · 조영관

광주광역시보건환경연구원

(2016. 4. 12. 접수, 2016. 6. 10. 수정, 2016. 6. 17. 승인)

Abstract: In this study, 165 wastewater discharge facilities in 10 business types were investigated with regard to 24 specific hazardous substances that included heavy metals, VOCs, CN, and phenol in the Gwangju city. Cu in the range from 0.008 to 35.420 mg/L was detected in all business types and the detection rate was 46.8 %. Other heavy metals, such as Cd, As, Hg, Pb, and Cr⁺⁶ were detected as well. However, their detection rates ranged between 0.6 and 1.8 %. CN and phenol were detected in one and five facilities, respectively. 12 species of VOCs were detected: chloroform 80.6 % (0.42 to 81.60 µg/L), benzene 16.4 % (1.49 to 3.31 µg/L), trichloroethylene 11.5 % (1.78 to 6.02 µg/L), 1,1-dichloroethylene 10.3 % (1.23 to 5.89 µg/L), and dichloromethane 8.5 % (0.28 to 968.86 µg/L) in the detection rate order. The concentration of VOCs was detected in trace amounts, except for dichloromethane that exceeded the effluent quality standard in three business types, namely, metal manufacturing, food industry, and car washing facility. Chloroform was detected in all business types, where 24.88 µg/L were detected in the laundry business and 53.41 µg/L in the water supply business; the mean concentration of chloroform in these two business types was higher than elsewhere. Therefore, for the disposal of non-degradable specific hazardous substances in industrial wastewater, it is necessary to introduce physical and chemical processes, such as activated carbon adsorption, fenton oxidation, ozone treatment, as well as photocatalyst and the UV radiation.

요약: 본 연구에서는 10 업종 165 개소의 폐수배출사업장을 대상으로 방류수 중 중금속, 휘발성유기화합물, CN, phenol 등 특정수질유해물질 24 종 대하여 배출특성을 조사하였다. 중금속 중 Cu는 0.008~35.420 mg/L 농도 범위를 보였으며 검출율 46.8 % (165개 중 79 개)로 전 업종에서 검출되었다. 그 외 Cd, As, Hg, Pb, Cr⁺⁶의 검출율은 0.6~1.8 %로 낮았다. CN은 1 개, phenol은 5 개 사업장에서 검출되었다. VOCs는

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)62-613-7612 Fax : +82-(0)62-613-7618

E-mail : goodone@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.

12 종이 검출되었고 chloroform 80.6 % (0.42~81.60 µg/L), benzene 16.4 % (1.49~3.31 µg/L), trichloroethylene 11.5 % (1.78~6.02 µg/L), 1,1-dichloroethylene 10.3 % (1.23~5.89 µg/L), dichloromethane 8.5 % (0.28~968.86 µg/L) 등의 순으로 검출율이 높게 나타났다. 대부분의 VOCs는 미량 검출되었으나 dichloromethane는 금속제조, 식료품제조, 세차시설 3 개 업종에서 수질배출허용기준을 초과하였다. Chloroform은 모든 업종에서 검출되었으며, 세차시설 및 수도사업에서 평균 농도가 각각 24.88 µg/L, 53.41 µg/L로 높게 나왔다. 산업 폐수중의 난분해성인 특정수질유해물질 처리를 위해 물리·화학적인 처리방법인 활성탄 흡착, 펜틴산화, 오존처리, 광촉매 및 UV radiation 등 공법 도입이 필요할 것으로 판단된다.

Key words: specific hazardous substances, wastewater, heavy metals, VOCs

1. 서 론

산업 발달로 인하여 다양한 제품의 개발 생산에 따라 각종 오염물질이 산업폐수로 배출되고 있다. 생산 활동에 사용되는 물질은 세계적으로 약 246,000여종의 화학물질이 유통되고 있는 가운데 우리나라에서 사용되는 화학물질은 약 4만여종에 이르며, 매년 400여종의 화학물질이 신규로 사용되고 있는 것으로 알려져 있다.^{1,2} 화학물질은 산업의 발달과 더불어 우리 사회에 다양한 편의를 제공 하였지만, 최근 들어 국민의 생활수준이 높아지고 삶의 질에 대한 관심이 커지면서 화학물질의 위해성에 대한 관심이 증가하고 있다. 환경 중으로 배출되는 화학물질의 대부분은 대기로 배출되고, 총 배출량의 0.3 % 정도가 수계로 배출되는 것으로 대기 배출에 비해 수계 배출량이 작으나, 이들 물질의 유해성이 높아 인간의 건강 및 수생태계에 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에 수계배출에 주목하고 있다.^{3,5}

주로 중금속류와 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)인 특정수질유해물질은 산업체의 생산 공정에서 다양한 원료물질의 사용, 소량 다품종 위주로의 생산 공정 변화, 생산과정중의 합성과 분해 등 다양한 원인으로 인해 폐수 중에 검출될 가능성이 점차 높아지고 있다.⁶

국·내외에서의 기존 연구 결과에 따르면, 염색공정, 도금공정, 가죽 가공공정, 석유화학, 반도체, 금속가공 및 펄프 및 제지 등 산업분야에 따라 시안(cyan, CN), 페놀(phenol), 중금속류 및 VOCs가 다수 검출되었다고 보고되고 있다. 대부분의 VOCs는 주로 산업체에서 페인트, 코팅제, 접착제, 청소용제 생산공정에서 용매로 사용되며 또한 금속탈지제, 냉매제의 용도, 금속 세척제, 도료의 용제, 유지·수지·고무 등의 추출용제 등 다양하게 사용된다. CN은 주로 전기도금, 금속세

척, 살충제, 사진현상 및 제판, 플라스틱 제조 관련 산업 등에 사용되며, 도금액과 세정액으로 사용된다. Phenol은 페놀수지, 살균제, 합성세제, 합성섬유, 농약 제조 등에 사용된다. 중금속류는 주로 금속 제조시설에서의 세척공정, 가공금속 제품, 기계 및 장비제조 시설에서는 수세, 도금, 탈지 및 표면처리 공정 등 산업체 전반에서 발생되고 있다.⁷⁻¹⁰ VOCs, CN, phenol 및 중금속 등은 일정수준 이상 노출될 경우 인체에 독성을 나타낼 뿐만 아니라 수중 생태계에 악영향을 미친다.¹¹

현재 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률에서는 특정수질유해물질 28종을 지정·관리하고 있는데 이러한 특정수질유해물질은 대부분 산업폐수 방류수에 포함되어 공공수역에 직접적 영향을 줄 우려가 있어 엄격한 배출허용기준 적용으로 관리하고 있다. 그러나 산업폐수와 생활하수로 배출되는 중금속 및 VOCs는 처리과정을 거친 후에도 방류수 중에 잔류되어 수환경으로 배출되며, 지하수 및 하천수 등에서 검출되고^{12,13} 있음에도 불구하고 지자체에서는 산업폐수의 특정수질유해물질에 대한 구체적인 관리 체계 운영이 미비한 실정이다. 이에 각 지자체의 실질적인 감시와 모니터링을 통해 특정수질유해물질을 배출하는 업종별로 분류해서 집중 관리하는 효율성 제고가 요구되고 있다.¹⁴ 또한 지자체 사업장 폐수 중 유해물질에 대한 배출 특성 조사 및 연구 수행이 필요하다.

본 연구에서는 광주지역의 폐수배출사업장에서 배출되는 방류수를 대상으로 업종별로 중금속 및 VOCs 등의 24 종 특정수질유해물질의 농도와 검출빈도에 대한 배출 특성을 조사하였다. 그리고 이러한 결과를 바탕으로 향후 배출 사업장에 대한 특정수질유해물질의 효율적인 관리를 위한 기초 자료로써 활용하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 조사대상

광주지역에 소재하고 있는 폐수배출사업장은 1,066 개소로 국내 총 폐수배출사업장의 약 2.1%를 차지하고 있다. 사업장의 규모별로 분류할 경우 50 m³/일 이하인 5종 사업장이 998 개소(93.6%)로 거의 대부분을 차지하고 있으며, 1종 (2000 m³/일 이상) 4 개소, 2종 (700~2000 m³/일) 8 개소, 3종 (200~700 m³/일) 22 개소, 그리고 4종 (50~200 m³/일) 34 개소로 분포되어 있다. 업종별로 분류할 경우 운수 장비 수선 및 세차시설 업종이 650 개소 (약 61.0%)로 전체 업종 중 가장 높은 비율을 보였다.¹⁵ 조사대상은 시·구에서 2015년 1월부터 12월까지 지도·점검한 165 개소의 폐수 배출사업장을 대상으로 특정수질유해물질을 조사하였다. 사업장 중 세차시설이 81 개소 (49.1%)로 가장 많이 차지하였으며, 보건업 19 개소 (11.5%), 금속제조 15 개소 (9.1%), 식료품제조 12 개소 (7.3%), 기타시설 11 개소 (6.7%), 도금시설 9 개소 (5.5%), 고무제조 6 개소 (3.6%), 세탁시설 4 개소 (2.4%), 섬유제조 4 개소 (2.4%), 수도사업 4 개소 (2.4%) 순으로 나타났다. 그리고 각각의 사업장은 업종별로 세차시설 (washing and dry cleaning services, WD), 금속제조 (manufacture of basic metal products, MM), 도금 (plating and anodizing of metals, PA), 식료품제조 (manufacture of food products, MF), 보건업 (human health, HH), 섬유제조 (manufacture of synthetic fibers, MS), 세차시설 (motor vehicle cleaning services, MC), 수도사업 (water supply, WS), 고무제조 (manufacture of synthetic rubber, MR), 기타시설 (other facility, OF)의 10 개 업종으로 각각 분류하여 그룹화 하였다.

2.2. 조사항목 및 분석방법

본 연구에서는 특정수질유해물질 중 중금속 7종 (Cu, Pb, As, Hg, Se, Cd, Cr⁶⁺)과 VOCs 15종 (trichloroethylene, tetrachloroethylene, benzene, carbon tetrachloride, dichloromethane, 1,1-dichloroethylene, 1,2-dichloroethane, chloroform, 1,4-dioxane, vinyl chloride, acrylonitrile, bromoform, toluene, xylene, ethylbenzene) 및 CN, phenol 등 총 24 종을 조사대상 물질로 선정하였다.

분석방법은 수질오염공정시험기준¹⁶에 준하였으며 중금속류는 원자흡광분광도계인 AAS (AAAnalyst 800, Perkin-elmer), CN와 phenol은 수질자동분석기

Table 1. Instrument conditions of HS_GC/MS for the analysis of VOCs

Parameter	Conditions
GC/MSD Model	Agilent 7890B/5977A
Oven time	35 °C (1 min) → 10 °C/min → 250 °C (0 min)
MS Source	230 °C
MS Quad	150 °C
Carrier gas	He
Column	DB-5MS 60 m × 320 μm × 1 μm
Inlet mode	Split raion (5 : 1)
Flow	1.5 mL/min
Detector	MS
Ionization mode	EI mode
EI Energy	70 eV
Acq Mode	SIM
Headspace Model	Agilent 7697A
Oven temp.	95 °C
Vial equilibration	30 min
Loop temp.	110 °C
Transfer line temp.	120 °C
Pressure	18 psi
Injection duration	1 min

(SYNCA, BLTEC)를 이용하여 분석하였다. VOCs은 Headspace_GC/MSD (7890B/5977A, Agilent)를 이용한 분석하였으며 운영조건은 Table 1과 같다.

2.3. 정도관리

대상 물질에 대한 분석결과의 신뢰성을 확보하기 위해 수질오염공정시험기준의 정도보증/정도관리에 의해 방법검출한계(method detection limit, MDL), 정량한계(limit of quantification, LOQ), 정밀도 및 정확도를 산출하여 정도관리를 수행하였다. 정제수에 정량한계 부분의 농도가 되도록 표준물질을 동일하게 첨가한 7개 시료를 전처리한 후 분석하여 표준편차에 99% 신뢰수준의 t 값인 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 하였다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배 정도가 되도록 표준물질을 첨가한 4개 시료를 분석절차와 동일하게 측정하여 정밀·정확도를 조사하였다.

2.4. 통계분석

폐수배출사업장 업종별로 특정수질유해물질 검출 패턴 확인을 위해 일원배치 분산분석 기법을 사용하였다. 일원배치 분산분석(one way ANOVA)은 하나의

독립변수로 두 집단 이상의 평균을 비교하는 통계적 분석방법이다.¹⁷ 모든 통계분석은 SPSS 18.0 (SPSS Inc., USA)을 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정도관리

Table 2에 24종의 특정수질오염물질에 대한 정도관리 결과를 나타내었다. 정제수에 중금속류는 5~3000 µg/L, CN와 phenol은 300~1000 µg/L, VOCs는 5~80 µg/L 농도범위가 되도록 표준물질을 첨가한 3개 이상의 시료를 준비하여 전처리 과정을 거친 후 기기로 분석하여 검정곡선을 작성하였으며, 전 항목에서 r^2 값이 0.99 이상의 직선성을 보였다. 방법검출한계는 0.003~16.0 µg/L, 정량한계는 0.01~50.0 µg/L 범위를 보였고 분석방법의 정확도는 91.8~101.7%의 범위로 나타났다. 정밀도는 측정값에 대한 상대 표준편차로 계산하였으며, 0.2~4.3%의 범위로 모든 조사항목에서

10% 이내로 나타났다. 폐수배출사업장 방류수 시료에서의 회수율을 조사하기 위해 방류수에 정량한계 농도의 10 배 정도가 되도록 표준물질을 첨가한 후 시료 분석절차와 동일하게 측정하였다. 중금속류 회수율은 97.8~102.1%의 범위로 나타났으며 CN, phenol은 각각 97.4%, 103.6%, VOCs는 91.7~106.5%의 범위를 보였다.

3.2. 특정수질유해물질 배출 특성

3.2.1. 중금속류 배출 특성

폐수배출사업장 방류수중의 중금속에 대한 수질분석 결과는 Table 3과 같다. 중금속의 Cu는 79개 사업장에서 검출되어 검출율 47.9%로 가장 높았다. 그 외 Cd은 3개, As와 Hg은 2개, Pb와 Cr⁺⁶는 1개 사업장에서 검출되었다. 한편, Se가 검출된 사업장은 없었다. 165개 사업장중 배출허용기준을 초과한 경우는 1개 사업장으로 Cu 35.420 mg/L, Pb 4.870 mg/L, Cr⁺⁶ 115.500 mg/L로 나타났으며 99.3%가 기준을 만족하

Table 2. Method quality data for the quantification of specific hazardous substances

Compound	Linearity		MDL (µg/L)	LOQ (µg/L)	Accuracy (%)	Precision (RSD, %)	Recovery (%)
	Conc. range (µg/L)	r^2					
Cu	1000~3000	0.999	2.0	5.0	100.4	0.3	97.8
Pb	1000~3000	0.999	3.0	10.0	99.9	0.3	100.8
As	10~50	0.999	0.147	0.467	100.9	0.5	98.8
Hg	5~20	0.999	0.008	0.026	99.3	0.2	98.2
Cr ⁺⁶	1000~3000	0.999	2.0	5.0	100.0	0.3	101.5
Cd	500~2000	0.999	0.003	0.01	99.9	0.5	102.1
Se	2~10	0.993	0.034	0.108	100.3	0.5	99.4
CN	300~1000	0.999	10.7	34.0	101.7	0.8	97.4
Phenol	300~1000	0.999	16.0	50.0	97.6	1.2	103.6
Vinyl chloride	5~80	0.998	0.193	0.616	95.9	1.5	106.5
1,1-dichloroethylene	5~80	0.997	0.089	0.283	97.9	4.3	102.6
Acrylonitrile	5~80	0.999	0.031	0.098	99.8	0.4	100.7
Dichloromethane	5~80	0.998	0.159	0.507	98.6	2.0	99.8
Chloroform	5~80	0.999	0.192	0.613	97.9	1.9	100.6
1,2-dichloroethane	5~80	0.998	0.097	0.308	96.5	1.8	103.2
Benzene	5~80	0.998	0.080	0.254	98.5	3.2	104.4
Carbon tetrachloride	5~80	0.998	0.127	0.406	96.1	1.9	102.5
Trichloroethylene	5~80	0.997	0.133	0.423	100.0	1.7	99.2
Tetrachloroethylene	5~80	0.997	0.102	0.326	98.7	1.8	100.3
Bromoform	5~80	0.997	0.151	0.482	98.0	1.9	104.2
Toluene	10~80	0.998	0.075	0.238	96.7	0.5	94.7
Ethylbenzene	10~80	0.998	0.069	0.219	91.8	0.9	91.7
Xylene	10~80	0.999	0.057	0.183	97.8	0.8	94.7
1,4-dioxane	5~80	0.998	0.040	0.127	100.0	0.3	99.6

Table 3. Characteristics of metals concentration from industrial wastewater

Compounds	N _{detected} (N _{total} =165)	Frequency (%)	Concentration (mg/L)			Effluent Standard (mg/L)
			Min	Max	Median	
Cu	79	47.9	0.008	35.420	0.061	3
Pb	1	0.6	4.870	4.870	4.870	0.5
As	2	1.2	0.008	0.038	0.023	0.25
Hg	2	1.2	0.0006	0.0012	0.0009	0.005
Cr ⁺⁶	1	0.6	115.500	115.500	115.500	0.5
Cd	3	1.8	0.007	0.034	0.009	0.1
Se	0	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	1

었다. 중금속류 검출빈도는 총 1,155건 중 94건으로 검출율이 8.1%를 나타냈으며, 검출농도는 배출허용기준에 대한 평균 17.6% 수준이었다. 한편 배출허용기준을 초과한 사업장은 1개소로 도금업종으로 폐수 중에 철, 아연, 크롬, 구리, 카드뮴, 구리, 망간, 납 등이 다량 포함되어 있다.¹⁸ 폐수처리공정의 원폐수 저장시설인 집수조의 고장으로 인한 물리·화학적 처리 공정을 거치지 않아 중금속이 침전되지 않고 일시적으로 방류되어 발생한 결과로 해당 사업장의 자체 개선 후 배출허용기준 이내로 방류되고 있음을 확인하였다.

중금속 중에서 Cu의 검출농도는 0.008~35.420 mg/L로 대부분의 업종에 걸쳐 검출되었다. 일부 높게 검출된 도금시설을 제외하면 전체적인 평균 농도는 0.061 mg/L로 기준의 2.0% 이하로 낮게 나왔다. 김등¹⁴ 연구에서 경기도 지역의 폐수배출사업장 94개소를 대상으로 Cu의 배출특성을 조사한 결과 검출농도는 0.008~8.070 mg/L 범위로 전체 검출된 방류수의 평균농도는 0.588 mg/L로 나타났으며 도금업 및 인쇄회로기판 생산을 주종으로 하는 전자부품업종에서 Cu가 검출되었다. 본 연구에서도 도금업의 방류수에서 Cu 농도 범위가 비슷하게 나타났다.

Cu는 내구성, 연성, 전성, 전기 및 열전도도가 높기 때문에 전선, 파이프, 밸브, 이음매, 동전, 식기, 건축자재, 무기, 합금, 피복제 등에 널리 사용되고 있으며 주철관이나 철관에 비해 내식성, 내산성이 강하여 가정용 수도배관으로 널리 사용되고 있다. 또한 Cu 화합물은 약취제거, 살균제, 살충제, 탈취제, 도금제, 염료, 인쇄, 비료 첨가제, 식품첨가제 등으로 산업저면에 폭넓게 사용되고 있다.¹⁹ Cu는 인체 위해성 보다는 수생태계의 위해성이 높고 국내 산업에서 사용량이 많으며 수계내 검출빈도가 높은 특성을 가지고 있다. 선진국(미국, 유럽)에서는 이러한 수생태계 위해성을 고려하여 업종별로 배출허용기준 가이드라인이 국내보

다 강화된 기준으로 규제하고 있는 상황이다.²⁰ 따라서 수생태계의 위해성을 우선적으로 고려한다면 현행 배출허용기준에서 업종별 배출특성을 반영하는 차등화 규제 방법을 적용해 볼 필요가 있다고 판단된다. 그 외의 Pb, As, Hg, Cr⁺⁶, Cd 등 중금속은 사업장 방류수 검출빈도가 낮으며 특정수질유해물질 오염부량

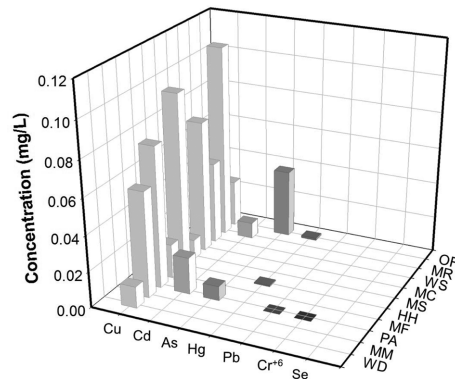


Fig. 1. Average concentration distribution of heavy metals from the industrial wastewater.

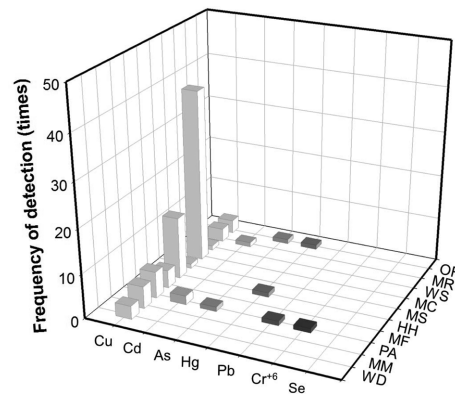


Fig. 2. Frequency distribution of heavy metals from the industrial wastewater.

이 낮을 것으로 판단된다.

업종별 중금속 배출특성을 Fig. 1, 2에 나타냈다. 세탁시설(WD), 금속제조(MM), 식료품제조(MF), 섬유제조(MS), 세차시설(MC), 수도사업(WS) 업종인 사업장 방류수에서는 중금속 중 Cu만 검출되었으며 배출허용기준 이내로 배출되었다. 세차시설(MC)에서 배출되는 방류수 중 Cu는 81 개 중 39 개의 사업장에서 검출되었으며 Cu 농도는 0.013~1.110 mg/L 범위였다. 이는 세차 시 자동차 하부 바닥에서 도금된 부품이나 타이어 마모된 입자 및 브레이크 패드에서 Cu가 배출된 것으로 판단된다. 그 외 중금속은 검출되지 않았다. 도금업(PA)은 9 개 사업장에서 Cu가 6 회, 평균 농도는 0.078 mg/L 였으며, Cd는 2 회, 평균 농도는 0.021 mg/L로 나타났다. 이외 Pb, As, Cr⁶⁺ 등 다양한 중금속이 검출되었다. 이는 도금공정 과정 및 화성처리, 산처리공정, 세정시설에서 폐수가 발생하는데 도금원료의 종류에 따라 배출되는 폐수중의 중금속류도 다양한 특성을 보인 것으로 판단된다.

고무제조(MR)은 6 개 사업장에서 Cu가 3 회 검출되었으며 평균 농도 0.108 mg/L, Cd은 1 회 검출되었고 농도는 0.009 mg/L로 나타났다. 고무제조(MR)는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 등을 원료로 제품을 생산하는 과정 중에서 분리, 탈수 공정에서 폐수가 발생되며 또한 세척, 가류, 흡수/추출, 솔벤트재생, 정제와 같은 공정에 발생하는 것으로 판단된다. 기타시설(OF)은 11 개 사업장에서 Cu가 3 회 검출, 평균 농도는

0.026 mg/L, As는 1 회 검출, 평균 농도는 0.038 mg/L로 나타났으며 Hg은 1 회 검출되었으며 농도는 0.0012 mg/L로 조사되었다.

3.2.2. 휘발성유기화합물질 배출 특성

사업장의 폐수처리 방류수에 대한 VOCs 농도와 검출빈도는 Table 4와 같다. VOCs 결과 조사된 사업장에서 chloroform 80.6%, benzene 16.4%, trichloroethylene 11.5%의 검출율을 나타냈다. 다음으로는 1,1-dichloroethylene 10.3% > dichloromethane 8.5% > tetrachloroethylene 4.2% > acrylonitrile 3.6% > bromoform, ethylbenzene 3.0% > xylene 2.4% > toluene 1.8% > 1,4-dioxane 1.3% 순으로 검출율을 보였으며 vinyl chloride, 1,2-dichloroethane, carbon tetrachloride이 검출된 사업장은 없었다. VOCs 15항목에 대한 검출빈도는 총 2,475 건 중 242건으로 검출율 9.87%를 보였고 검출농도는 배출허용기준에 대한 평균 3.0% 수준이었다. VOCs 중 dichloromethane의 배출허용기준을 초과한 사업장은 5 개소로 전체 사업장의 3%를 차지하였다. 한편 배출허용기준 초과사업장은 폐수처리공정의약품 투입이 적절치 않아 물리화학적 공정에서 완벽한 처리가 이뤄지지 않아 발생한 결과로 해당 사업장의 자체개선 후 배출허용기준 이내로 방류되고 있음을 확인하였다.

Chloroform은 133 개소 사업장의 방류수에서 검출되었으며 농도 범위는 0.42~81.60 µg/L로 나타났다.

Table 4. Characteristics of VOCs concentration from industrial wastewater

Compounds	N _{detected} (N _{total} =165)	Frequency (%)	Concentration (µg/L)			Effluent Standard (µg/L)
			Min	Max	Median	
Vinyl chloride	0	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	500
1,1-dichloroethylene	17	10.3	1.23	5.89	2.36	300
Acrylonitrile	6	3.6	1.00	11.11	3.94	200
Dichloromethane	14	8.5	0.28	968.86	20.86	200
Chloroform	133	80.6	0.42	81.60	3.11	800
1,2-dichloroethane	0	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	300
Benzene	27	16.4	1.49	3.31	2.19	100
Carbon tetrachloride	0	0.0	N.D.	N.D.	N.D.	40
Trichloroethylene	19	11.5	1.78	6.02	2.78	300
Tetrachloroethylene	7	4.2	2.63	2.72	2.71	100
Bromoform	5	3.0	2.45	6.90	3.11	300
Toluene	3	1.8	9.36	123.00	11.84	7000
Ethylbenzene	5	3.0	2.01	41.80	11.56	-
Xylene	4	2.4	2.86	61.92	30.26	5000
1,4-dioxane	2	1.2	32.81	39.83	36.32	2000

폐수 처리의 원수에서 검출되지 않는 사업장이 많음에도 거의 대부분의 사업장에서 검출되는데 이는 폐수처리 과정 중에 차아염소산이나 염소 소독 시 발생하는 chloroform의 생성거동과 비슷한 화학반응인 것으로 판단된다.^{21,22} 이에 공정상에 사용되는 염소계 소독제를 대체할 수 있는 소독제 사용 및 오존소독 공정을 추가함으로써 chloroform의 발생을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.²³

Benzene은 165 개 사업장 중 27 개소에 검출되었으며 농도 범위는 1.49~3.31 µg/L로 미량 나타났다. 주로 용매, 가솔린 첨가제로써 사용되며 중합체, 세정제, 살충제, 의약품, 색료, 플라스틱, 수지를 포함한 다른 산업 화학 용품을 만들기 위해 사용된다. 또한 인쇄, 석판인쇄 그리고 드라이클리닝에 사용되며 페인트, 고무, 접착제 그리고 코팅액과 세정제에도 포함되어 있어 폐수배출시설의 방류수 중에 검출된 것으로 판단된다.²⁴

Dichloromethane은 14 개소 사업장에서 검출되었으며, 농도 범위는 0.28~969.86 µg/L로 나타났다. 금속제조(MM) 2 개소, 세차시설(MC) 2 개소, 식품제조(MF) 1개소 업종에서 배출허용기준을 초과하였다. 이는 금속가공 및 금형제조시 금속표면을 세정, 세탁 및 세차, 곡물의 살균훈증 시 사용되는데 폐수를 처리한 공정상에서 물리·화학적 공정으로 산화/환원 및 응집·침전법을 주로 사용하고 있으나 완벽한 처리가 되지 않은 것이 원인이다. Dichloromethane은 염화메틸 또는 메탄을 염소화하거나 클로로폼을 아연과 아세트산으로 환원하면 얻어지는 화합물로서 주로 반응용제, 냉매나 세척제 등으로 쓰이고 높은 휘발성 때문에 주로 호흡기 장애를 일으키며 발암가능성 물질로 보고되었다.²⁵ 1,1-dichloroethylene은 17 개 사업장에서 검출되었으며, 농도는 1.23~5.89 µg/L로 미량 나타났다. 의약품 생산 시 용매, 식품 및 기타 포장재에서 발견되는 화합물로서 연성 포장재에 많이 사용되고, 배관, 철관의 코팅, 접착제, 합성고무, 냉각제 등에 주로 사용되어 검출되는 것으로 판단된다.²⁶

Trichloroethylene (TCE)는 19 개 사업장에서 검출되었으며 농도는 1.78~6.02 µg/L 범위로 평균농도 2.78 µg/L로 미량검출 되었다. TCE는 금속제품의 유지유 제거로써 전자기기, 자동차 산업 및 금속산업과 매우 밀접한 관계를 갖고 있으며 우수한 추출용매로써 그리스, 지방, 왁스, 타르 등을 제거하는데 사용되어 검출된 것으로 판단된다. 한 등²⁷ 연구에서 경기도 지역의 폐수배출사업장 64 개소를 대상으로 VOCs의

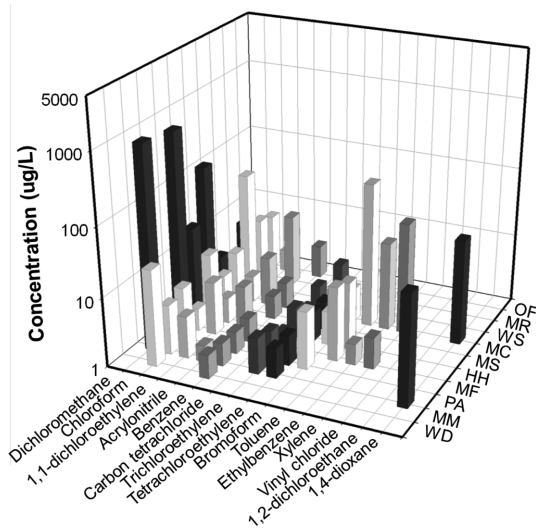


Fig. 3. Average concentration distribution of VOCs from the industrial wastewater.

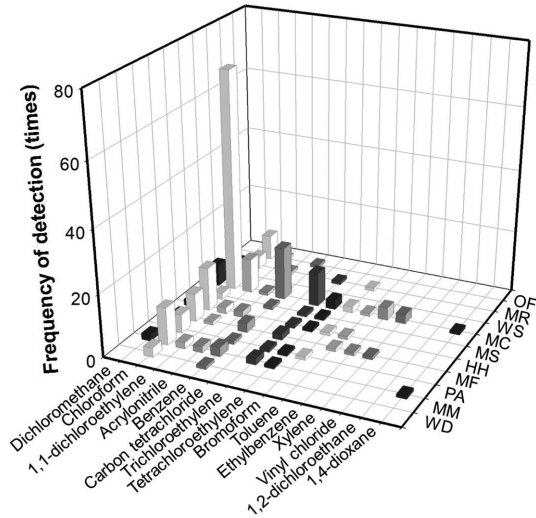


Fig. 4. Frequency distribution of VOCs from the industrial wastewater.

배출특성을 조사한 결과, TCE의 검출농도범위는 N.D~15.60 µg/L, 평균 농도 7.60 µg/L로 주로 도금업, 섬유제조업종에서 검출되었으며, 본 연구결과 TCE의 농도 범위와 비슷한 수준이었다.

VOCs의 업종별 배출 특성은 Fig. 3, 4에 나타내었다. 세탁시설(WD)에서 배출되는 방류수 중 chloroform의 평균 농도는 24.88 µg/L였으며, 4 개중 3 개의 사업장에서 검출되었다. 이것은 세탁시 표백제나 합성세제 등의 과다 사용으로 인하여 폐수 중 염소소독부

산물인 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)의 생성과 관련이 있는 것으로 판단된다.²⁸

금속제조(MM)에서 금속가공제품 및 금형제조 시 금속표면을 세척시 사용된 용매인 dichloromethane이 2개 사업장에서 검출되었는데 배출허용기준을 4배 정도 초과하는 857.33 µg/L 농도가 검출되기도 하였다. Chloroform은 15개 중 12개 사업장에서 검출되어 검출율이 80.0%을 보였다. 또한, 1,1-dichloroethylene, acrylonitrile, benzene, trichloroethylene, tetrachloroethylene, 1,4-dioxane 등 다양한 검출 특성을 보였다.

도금(PA)에서는 chloroform의 평균 농도가 6.34 µg/L였으며, 9개 사업장 방류수에서 검출되었다. Benzene, bromoform은 각각 1개 사업장에서 검출되었으며 도금공정 중 탈지제로²⁹ 사용되는 trichloroethylene, tetrachloroethylene의 검출 농도는 각각 2.79 µg/L, 2.72 µg/L로 배출허용기준에 비해 매우 낮은 수준이었다. 식료품제조(MF)는 12개 사업장으로 음식료품 제조 및 도축시설로 구분하였으며, 특히 도축시설에서 1,1-dichloroethylene, dichloromethane, chloroform, benzene, trichloroethylene, toluene, ethylbenzene, xylene 등 다양한 검출 특성을 보였다. 보건업(HH)은 19개 사업장으로 주로 병원에서 발생하는 폐수로 chloroform의 검출율이 73.6%로 높았으며 농도범위는 1.86~43.96 µg/L이었다. 또한 1,1-dichloroethylene 2개소, acrylonitrile 2개소, dichloromethane 2개소, trichloroethylene 1개소, bromoform 1개소, toluene 1개소에서 검출되었다. 섬유제조(MS)은 염색가공 4개 사업장 방류수를 조사하였으며 dichloromethane, chloroform, benzene, trichloroethylene, tetrachloroethylene로 미량 검출되었다.

세차 시설(MC)은 운수장비 수선업체의 세척시설로서 81개 사업장을 대상으로 대형 세척업 2개소를 제외한 대부분의 사업장은 주유소와 함께 세차 시설이 되어있어 작은 규모로 운영되고 있다. Chloroform이 71개 사업장에서 검출되었고 검출율 87.7%로 가장 높게 나왔다. 이어서 benzene 21.0%, 1,1-dichloroethylene 13.6%, trichloroethylene 13.6%, dichloromethane 8.6% 순으로 검출율을 보였다. 다른 업종에 비해서 toluene,

xylene, ethylbenzene이 검출되었는데 이는 주유소의 주변에서 기름 성분 물질과 차량의 하부의 오일이 미량이지만 폐수로 유입된 것으로 판단된다. 또한 acrylonitrile, tetrachloroethylene, bromoform, 1,4-dioxane 등 미량 검출되었다. 세차장 2개소에서는 배출허용기준을 초과된 dichloromethane이 검출되는 등 다양한 VOCs가 검출되어 해당 사업장의 철저한 폐수처리와 주기적인 모니터링이 필요하겠다.

수도사업(WS)은 생활용수를 만드는 정수장으로 chloroform이 4개 사업장에서 검출, 21.98~81.60 µg/L 농도 범위를 보였으며 다른 업종에 비해 상대적으로 높은 값을 보였다. 또한 상수원에 자연적으로 발생하는 유기물이 염소소독 과정에서 생성된 결과로 염소 처리된 음용수 내에서의 클로로포름의 농도는 2.00~44.00 µg/L으로 생성공정에서 많은 양의 수돗물을 사용하는 식품 및 음료에서도 발견될 수 있다.³⁰ 고무제조(HR) 및 기타시설(OF) 업종에서는 대부분 미량으로 검출되었으며 다른 업종과 마찬가지로 클로로포름의 검출이 가장 두드러지게 나타났다.

VOCs는 특정상 수계로의 배출량이 다른 매체로의 배출량에 비해 많지 않고 수계 잔류량도 크지 않지만, 본 연구에서의 대상물질을 비롯하여 인체 발암성 또는 발암우려물질이 많을 뿐만 아니라 발생 경로가 다양하고 영세 사업장 일수록 그 관리가 부실해 지기 쉬우므로 물환경 관리를 위해서 개별 사업장 방류수에 대한 각별한 주의를 기울여야 한다.

3.2.3. CN, phenol 배출 특성

CN과 phenol에 대한 수질분석 결과는 Table 5와 같다. 폐수배출사업장 방류수 검사 결과 165개 사업장 중 CN은 1개소, phenol은 5개소에서 검출되었으며 검출율은 각각 0.6%, 3.0%로 나타났다. CN의 최대 농도가 0.030 mg/L, phenol의 최대 농도는 0.200 mg/L로 배출허용기준에 대해 평균 1%, 8% 수준으로 초과된 사업장은 없었다. 특히 phenol은 수지, 섬유, 접착제, 철강, 알루미늄, 가죽, 고무 등의 제조 업종에 폐수 중에 포함되어 있으며 소독제, 세척제와 같은 상

Table 5. Characteristics of CN and phenol concentration from industrial wastewater

Compounds	N _{detected} (N _{total} =165)	Frequency (%)	Concentration (µg/L)			Effluent Standard (µg/L)
			Min	Max	Median	
CN	1	0.6	0.030	0.030	0.030	3
Phenol	5	3.0	0.020	0.200	0.040	0.5

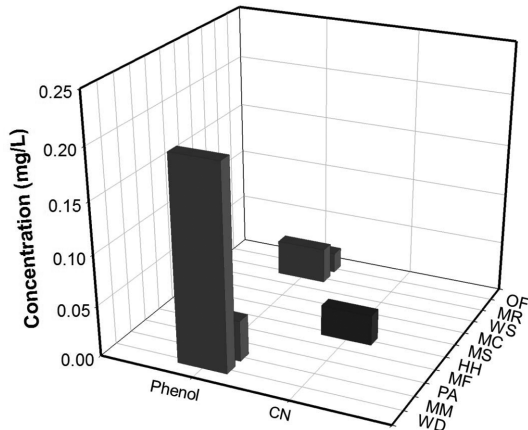


Fig. 5. Average concentration distribution of phenol and CN from the industrial wastewater.

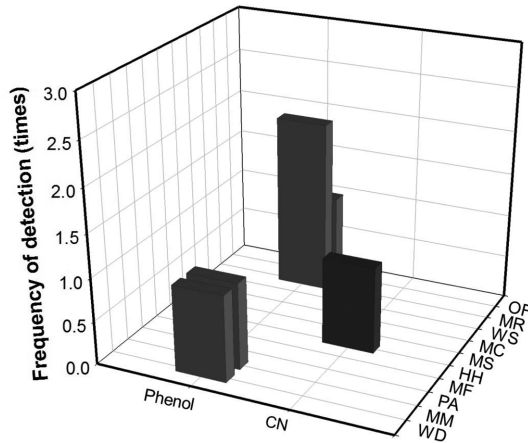


Fig. 6. Frequency distribution of phenol and CN from the industrial wastewater.

업용 제품 중에도 0.5~26.0%의 페놀이 함유되어 있는 것으로 보고되었다.³¹

업종별 CN과 phenol의 배출 특성을 Fig. 5, 6에 나타내었다. 보건업(HH)에서 배출되는 방류수 중 CN의 농도는 0.030 mg/L 였으며, 11 개 중 1 개의 사업장에서 검출되었다. 이는 X-ray 검사시 사진현상을 위해

사용되는 시안화칼륨에 의한 것으로 판단된다. 다른 업종에서는 CN이 검출되지 않았다. 업종별 phenol 배출 특성은 금속제조(MM) 1 개, 세탁시설(WD) 1 개, 고무제조(MR) 2개, 기타시설(OF) 1 개 사업장에서 검출되었으며, 각각 농도는 0.040 mg/L, 0.200 mg/L, 0.035 mg/L, 0.020 mg/L로 나타났다. 김 등¹⁴ 연구에서 CN은 94 개 사업장 중 8 개의 방류수에서 검출되었으며 농도 범위는 0.020~0.240 mg/L로 나타났다. 주로 도금업종에서 검출되어 도금액과 세정액으로 사용되는 CN에 의한 것으로 판단하였으며, phenol은 18 개 사업장에서 검출되었으며 농도 범위는 0.012~0.367 mg/L로 전자부품업종에서 주로 검출되었다. 이는 주로 인쇄회로기판을 제조하는 사업장으로 페놀수지를 사용하기 때문인 것으로 판단하였다. 본 연구와 검출 농도 범위는 비슷한 수준이지만 업종에 따라 다름을 알 수 있었다.

3.3. 업종별 특정수질유해물질 상관성

업종별 특정수질유해물질의 차이점을 보기위해 모든 업종에서 검출되고 있는 Cu와 chloroform 대상으로 관계를 살펴보았다. Table 6에 업종별에 따른 특정수질유해물질인 Cu와 chloroform의 일원배치 분산분석한 결과를 나타내었다. 각 업종별 특정수질유해물질의 평균 농도값을 비교하기 위해 사후분석인 Duncan 법을 이용하였다. 일원배치 분석결과 Cu는 F=1.404, p=0.204으로 유의확률이 0.05 이하일 때 업종별 사이에서는 통계적으로 차이가 없는 것으로 판단된다. Chloroform은 F=18.725, p=0.000로서 통계적으로 업종별로 차이가 있는 것으로 세탁시설(WD) 및 수도시설(WS)에서 평균값이 높아지는 형태를 보였으며 다른 업종 사이에서 뚜렷한 차이점을 보였다.

Fig. 7, 8에서 업종별 중금속의 Cu와 chloroform 농도 분포를 나타내었다. Cu의 업종별 평균 농도 분포는 크게 차이를 보이고 있지 않았으나, chloroform은 세탁시설(WD)과 수도사업(WS)에서 다른 업종에 비해 높은 값을 보였다.

Table 6. The result of one-way ANOVA for Cu and chloroform according to the business type

Compounds		Business type										F(p)
		WD (n=4)	MM (n=15)	PA (n=9)	MF (n=12)	HH (n=19)	MS (n=4)	MC (n=81)	WS (n=4)	MR (n=6)	OF (n=11)	
Cu	Mean	0.01	0.06	0.08	0.02	0.10	0.01	0.07	0.05	0.11	0.03	1.404(0.204)
Chloroform	Mean	24.88	5.23	6.34	2.11	9.46	3.13	4.89	53.41	7.87	6.47	18.725(0.000)*

p* < 0.05

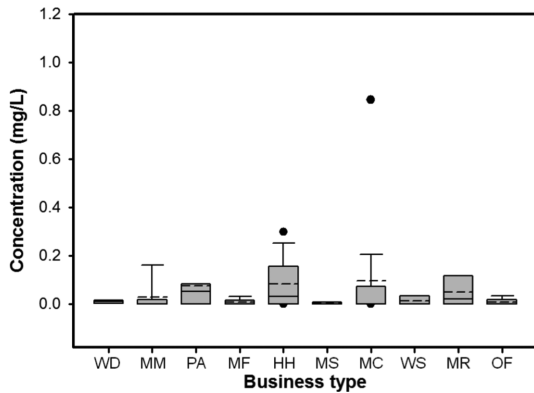


Fig. 7. Concentration distribution of Cu from the industrial wastewater.

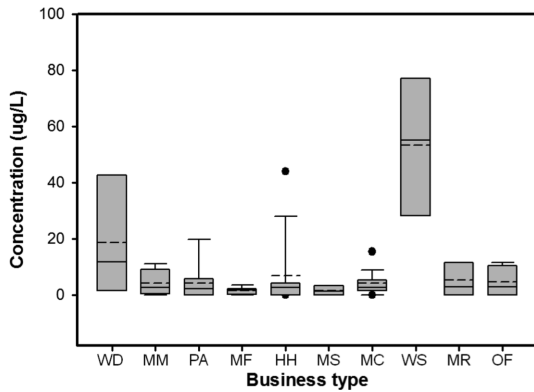


Fig. 8. Concentration distribution of chloroform from the industrial wastewater.

세탁시설(WD) 및 수도시설(WS)의 경우 시설 공정에서 염소의 사용량이 다른 업종에 비해 많음을 알 수 있었다. 세탁시설(WD)은 chloroform의 평균 농도 24.88 $\mu\text{g/L}$ 로 다른 업종에 비해 3~12 배 높게 나왔다. 세탁 과정 중 chloroform을 사용하지 않지만 표백제, 혼합세제, 소독제 등을 많이 사용하여 폐수 중 차아염소산이 chloroform을 발생시키며 또한 염소이온이 유기물을 산화시켜 chloroform을 생성한다.

수도시설(WS)에서는 chloroform의 평균 농도 53.41 $\mu\text{g/L}$ 로 다른 업종에 비해 6~25 배 높게 나왔다. 상수원수를 정수 처리하는 과정에서 오염물질의 산화와 미생물에 대한 안전성을 확보하기 위한 염소처리가 널리 사용되고 있으며, 염소가 수중의 유기물질과 반응하여 염소소독부산물인 THMs의 생성에 의해서 chloroform이 발생된다. 환경부 조사에 의하면 21 개 정수장의 정수에서 주요 소독부산물인 THMs의 농도범

위는 8.39~75.08 $\mu\text{g/L}$ 이며 이중 chloroform이 1.25~60.84 $\mu\text{g/L}$ 농도 범위를 보였으며 소독부산물인 THMs 중 chloroform의 농도 기여율의 74 % 정도 차지하는 것으로 나타났다.^{32,33} Chloroform의 경우는 염소 처리를 실시한 모든 수도수에서 검출되어 chloroform의 생성이 염소처리와 관계가 있음이 판단된다.

일반적 폐수처리 공정은 물리적 처리인 스크리닝, 침사, 응결, 침강분리, 부상분리, 흡착 등, 화학적 처리인 중화, 폭기, 산화, 환원, 이온교환 등, 생물학적 처리인 살수여상법, 활성슬러지법, 혐기성소화법, 호기성소화법 등으로 구분할 수 있다. 본 연구의 폐수배출사업장은 주로 소규모 영세 사업장이 많이 분포되어 있어 폐수처리공정은 생물학적 처리의 활성슬러지법이 기본으로, 몇가지 물리·화학적 처리 공정이 추가되어 이뤄져있다. 하지만 이 시설만으로 난분해성 특정수질오염물질 처리가 어려우므로 가능한 대안인 물리·화학적 처리방법으로 활성탄 흡착, 펜탄산화, 오존 처리, 광촉매 및 UV radiation 등을 생각해볼 수 있고 생물학적 처리 방법으로는 고효율 미생물 균주를 이용한 생물학적 처리, 2단 폭기 방식, 회분식 활성오니법, 혐기성 여상 등 공법 도입이 필요할 것으로 판단된다.³⁴⁻³⁸ 또한 폐수처리 공법은 복잡하여 경험이 풍부한 전문가 필요한데 현장 운전자의 잦은 교체로 인한 기술 축적이 미약하여 주기적인 기술적 지도가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 광주지역 10 업종의 165 개 폐수배출사업장 방류수를 대상으로 중금속 및 휘발성유기화합물질 등 24 종의 특정수질유해물질을 분석하여 오염물질 종류와 농도, 검출빈도 등 배출 특성을 조사하였다.

중금속 중 Cu는 0.008~35.420 mg/L 농도 범위를 보였으며 검출율 46.8 %로 전 업종에서 검출되었다. 그 외 Cd, As, Hg, Pb, Cr⁶⁺의 검출율은 0.6~1.8 %로 낮았다. Se는 검출되지 않았다. 도금업종 1 개 사업장을 제외하고는 모든 중금속의 농도가 배출허용기준 이내였다. CN은 보건의업에서 1 개소, phenol은 고무제조업 등 5 개소로 검출율이 각각 0.6 %, 3.0 %로 낮았으며 검출 농도는 배출허용기준의 평균 1 %, 8 % 수준으로 조사되었다.

VOCs 중 vinyl chloride, 1,2-dichloroethane, carbon tetrachloride을 제외한 12 종이 검출되었으며, chloroform 80.6 % (0.42~81.60 $\mu\text{g/L}$), benzene 16.4 % (1.49~3.31

µg/L), trichloroethylene 11.5 % (1.78~6.02 µg/L), 1,1-dichloroethylene 10.3 % (1.23~5.89 µg/L), dichloromethane 8.5 % (0.28~968.86 µg/L) 등의 순으로 검출율이 높게 나타났다. Dichloromethane은 금속제조, 식료품제조, 세차시설 업종 중 5 개소 사업장에서 배출허용기준을 초과하였다.

모든 업종에서 chloroform이 검출되었으며, 특히 세탁시설 및 수도사업에서 평균 농도가 각각 24.88 µg/L, 53.41 µg/L로 높게 나왔다. 금속제조, 도금, 식료품제조, 보건업, 세차시설 업종에서는 dichloromethane, chloroform, 1,1-dichloroethylen, acrylonitrile, benzene, trichloroethylene, tetrachloroethylene, 1,4-dioxane 등 다양한 VOCs가 검출되었다.

특정수질오염물질에 대한 관리가 점차 강화하는 추세임을 감안하면 폐수처리 공정에 대한 기술적인 보완과 개선을 통해 2 차 오염물질이 발생되지 않는 처리기술의 도입 및 배출 사업장에 대한 기술적 지원이 필요하다. 또한 소독 및 산화공정에서 사용 될 대체물질 개발 연구가 진행되어야 할 것이다.

이번 조사결과만으로 해당 업종에서 특정수질유해물질의 배출 여부를 단정하기에는 통계적으로 자료가 부족할 수 있으므로, 폐수 중에서 이들 수질오염물질의 정확한 검출원인을 파악하기 위해서는 사용원료, 생산공정, 폐수발생과 흐름 등 전반적인 분석이 병행되어야 하겠다.

향후 체계적인 수질관리를 위해 폐수배출 사업장 인·허가 또는 지도·점검 시에는 지하수 배관망 등으로부터 오염, 원료의 구성성분, 생산공정 중 반응에 따른 반응부산물 등 다양한 원인과 경로를 파악하며 폐수처리공정 등 전 과정에 대한 면밀한 검토를 거쳐 배출 가능한 오염물질을 선정하고 특정수질유해물질의 경우 미량이라도 공공수역으로 직접 방류되어 생태계에 영향을 줄 수 있으므로 지속적인 모니터링이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 환경부 “환경 분야 시험검사의 국제적 적합성 기반구축” 사업 지원으로 수행 되었습니다.

References

1. I.-J. Lee, C.-G. Lee, S.-N. Heo and J.-G. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **23**(5), 477-484 (2010).
2. S.-N. Heo, I.-J. Lee, C.-G. Lee, Y.-K. Lim and J.-G. Lee, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **13**(3), 131-142 (2010).
3. National Institute of Environmental Research, ‘Study on extended authorization of specific toxic substance and establishment of the effluent standard’, 2007.
4. National Institute of Environmental Research, ‘The investigation of hazardous substance and the suggestion of management plan for the extension of the human's health protecting items’, 2008.
5. I.-J. Lee, C.-G. Lee, S.-N. Heo, J.-G. Lee, H.-R. Kim, D.-S. Yang, J.-H. Kim and Y.-H. Lee, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **14**(3), 128-136 (2011).
6. National Institute of Environmental Research, ‘A study on discharge of hazardous water pollutants in industrial wastewater’, 2012.
7. H.-K. Bea, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(4), 254-259 (2012).
8. I.-J. Lee, T.-H. Lim, S.-N. Heo, J.-G. Lee, Y.-H. Lee, H.-Y. Lee and S.-U. Cheon, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **15**(3), 197-202 (2012).
9. B. Z. Wua, T. Z. Fenga, U. Sreea, K. H. Chiuc and J. G. Loab, *Anal. Chim. Acta*, **576**(1), 100-111 (2006).
10. S. Suthipong and S. Siranee, *J. Environ. Manag.*, **90**(11), 3283-3289 (2009).
11. A. S. Kevin, A. E. Pual and O. R. Michael, *Sci. Total Environ.*, **360**(1-3), 180-195 (2006).
12. A. D. Nikolaou, S. K. Golfinopoulos, M. N. Kostopoulou, G. A. Kolokythas and T. D. Lekkas, *Water Res.*, **36**(11), 2883-2890 (2002).
13. K.-B. Yoo and B.-S. Lim, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**(3), 340-345 (2003).
14. M.-J. Kim, T.-H. Kim, K.-H. Na, H.-I. Song, C.-G. Lim, K.-H. Lee and K.-S. Shim, *Gyeonggi-do Research Inst. Health and Environ.*, **25**, 77-87 (2012).
15. Ministry of environment, ‘The discharge and treatment of industrial wastewater’, 2015.
16. Ministry of Environment, Korea, ‘Korean standard method of water pollutants’, 2015.
17. M.-M. Jung, S.-H. Yun, H.-J. Eom, S.-K. Kang, D.-J. Kim, C.-O. Jang and E.-H. Cho, *KSME*, **7**(1), 33-43 (2005).
18. M. A. Barakat, *Arab. J. Chem.*, **4**(4), 361-377 (2011).

19. Y.-C. Kim, *J. Korean Soc. Water Environ.*, **23**(4), 440-447 (2007).
20. National Institute of Environmental Research, 'A study on authorization of existing specific hazardous substances(10 species) and feasibility of the effluent standard', 2010.
21. H.-J. Seo, J.-M. Kim, K.-W. Min, Y.-J. Kang, K.-J. Paik, J.-T. Park and S.-J. Kim, *Anal. Sci. Technol.*, **22**(3), 272-276 (2009).
22. Y.-J. Kim, J.-W. Choi, K.-S. Hyun and S.-J. Lee, *KSWST J. Wat. Treat.*, **14**(1), 35-42 (2006).
23. M.-K. Kim, J.-H. Ahn and D.-S. Kong, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**(1), 3-8 (2008).
24. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 'Toxicological Profile for Benzene', Public Health Service, U. S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, 2007.
25. J. P. Rioux and R. A. Myers, *J. Emerg. Med.*, **6**(3), 227-238 (1988).
26. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 'Toxicological Profile for 1,1-dichloroethylene', Public Health Service, U. S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, 2015.
27. S.-H. Han, J.-S. Lee, I.-G. Kim, C.-W. Hwang, W.-S. Kim, E.-A. Kim, S.-M. Kim and W.-K. Nam, *Gyeonggi-do Res. Inst. Health and Environ.*, **20**, 135-144 (2007).
28. S.-H. Nam and U.-G. Lee, *Kor. J. Environ. Health Soc.*, **18**(2), 82-91 (1992).
29. G.-H. Kwon, *J. Kor. Soc. Environ. Admin.*, **11**(4), 305-311 (2005).
30. Ministry of environment, 'Study on extended authorization of specific toxic substance and establishment of the effluent standard', 2015.
31. Environmental Protection Agency, U.S., 'Treatability manual', 1981b.
32. National Institute of Environmental Research, 'A Study on Occurrence and Control of Disinfection Byproducts (DBPs) in Drinking Water(II)', 2011.
33. K.-C. Lee, B.-C. Gegal, I.-H. Choi and W.-T. Lee, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(5), 269-276 (2015).
34. H.-I. Kim, J.-H. Moon and J.-W. Chung, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(5), 311-316 (2014).
35. J.-B. Jung, S.-H. Lee and Z.-U. Bae, *J. Korean Chem. Soc.*, **50**(6), 454-463 (2006).
36. J.-W. Kang, K.-H. Lee and S.-J. Jun, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **19**(2), 165-175 (1997).
37. K.-S. Lee, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **18**(3), 277-286 (1996).
38. J.-B. Seo and C.-M. Hwang, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**(7), 479-484 (2013).