



Global Inspiration
세계속의 경기도

발 간 등 록 번 호

71-6410578-000015-10

보건환경연구원보

The Report of Gyeonggi-do Institute of Health & Environment

2007 / 제20호



경기도보건환경연구원



6378

경기도보건환경연구원

보건환경연구원보

The Report of Gyeonggi-do Institute of Health and Environment



경기도보건환경연구원

경기도 상징물

브랜드(국문 표기용)



브랜드(영문 표기용)



경기도의 슬로건

- Global Inspiration), 세계속의 경기도(Gyeonggi-Do)"는, 세계 각국의 창의적인 아이디어와 영감들이 끊임없이 교차하는 글로벌 시대에 경기도가 첨단 지식과 기술, 창조적인 생각과 행동으로 동북아 경제 시대의 중심이 되고, '세계속의 경기도'가 된다는 의미를 함축

경기도의 마크

- 경기도의 강력한 네트워크와 팀워크를 상징하는 동시에 21세기 글로벌 시대의 네트워크를 상징
- 무한한 성장 가능성과 기회를 찾아, 세계를 향해 뻗어 나가는 역동적인 모습을 표현
- 또한 지역간·계층간의 갈등을 극복하고 모두가 한마음이 되어 세계를 향해 힘차게 나아가는 경기도의 상생의 리더쉽을 반영

경기도의 컬러

- 주 색상인 '블루(Blue)'는 첨단 지식과 기술, 창조적인 생각과 혁신적인 행동을 상징
- '스카이 블루톤'은 경기도를 향해 열려있는 무한한 가능성과 기회를 의미
- 보조색상인 '오렌지(Orange)'는 경기도민의 따사로운 마음과 화합의 정신을 의미
- '그린(green)'은 지구 사랑과 환경 사랑의 푸른 마음을 표현

■ 도 나무 (은행나무)

- 역경에 강인하고 수령이 많은 은행나무의 웅대한 모습은 큰 번영을 뜻하며 양질의 목질과 과실을 맺고 신록과 단풍은 관상수로 손꼽힙니다.



■ 도 새 (비둘기)

- 인류의 영원한 평화를 상징하는 비둘기는 도민평화를 통한 조국 평화통일로의 염원을 담고 있습니다.



■ 도 꽃 (개나리)

- 대량으로 도내에서 자생하면서 번식이 용이하여 큰 번영을 뜻하고 친근, 명랑, 고귀한 빛을 나타냅니다.



격 려 사



존경하는 보건·환경가족 여러분, 반갑습니다.
경기도지사 김문수입니다.

21세기는 보건, 환경, 에너지 정책이 그 어느 때보다 중요하게 부각되는 시대입니다. ‘환경’에 대한 중요성은 아무리 강조해도 지나치지 않습니다. 아무리 생활이 편리해지고 최첨단을 누리고 있어도 자연과 환경이 파괴되면 아무 의미가 없습니다. 인간은 자연을 떠나서는 살 수 없기 때문입니다. 환경을 지키는 것은 곧 우리의 생명을 지키는 일입니다.

지금 우리가 누리고 있는 자연환경은 우리 후손들에게 고스란히 물려주어야 할 소중한 자산입니다. 미래의 후손들이 맑고 깨끗한 자연환경을 마음껏 누릴 수 있어야 우리 사회가 건강해지고 지속가능한 발전을 이룰 수 있습니다.

경기도는 향후 10년간 대한민국 미래를 담은 환경보전 정책을 마련하는데 주력하고 있습니다. 환경 분야별 데이터 구축, 광역생태축의 보전, 녹지 공간 확보 및 훼손녹지의 복원, FTA-지구변화협약·친환경 에너지 등 국제 동향에 대한 대응, 블루-그린 네트워크 구축 등 대한민국 미래의 자연과 환경과 인간의 삶을 위한 진지한 준비를 하고 있습니다.

경기도는 「쾌적한 삶의 환경조성」을 위하여 팔당호의 수질을 1급수 수준으로 끌어 올리고 하천수질 및 대기환경을 획기적으로 개선하며, 자연환경을 보전·복원하는데 총력을 다 하고 있습니다.

앞으로도 ‘깨끗한 물, 맑은 공기’의 청정 환경을 조성하고 주민의 건강을 증진시키는 다양한 보건·환경서비스행정에 더욱 박차를 가할 것입니다. 특히 식품안전을 체계화할 수 있는 행정시스템을 갖추어 나갈 계획입니다. 아울러 환경에 대한 보전과 개발이 공존하는 ‘지속가능한 발전’을 이룰 수 있도록 NGO는 물론 지역주민의 협력과 조언을 구하고, 환경공영제의 확대 추진과 환경에 대한 교육과 홍보를 강화해 나갈 것입니다.

경기도의 보건·환경정책의 청사진을 마련하고 합리적인 해결방안을 제시하는 싱크탱크가 바로 보건환경연구원입니다. 우리 연구원에서 운영하고 있는 식품·의약품의 사전검사, 전염성 감시사업 등을 비롯한 대기, 수질, 소음, 악취, 토양검사 시스템과 연구 활동은 도민의 삶과 청정 환경에 직결된 더없이 중요한 활동들입니다. 이번에 발간하는 경기도 보건환경연구원보 제20권에는 2007년도에 추진해온 경기도의 보건·환경연구 분야의 다양한 연구 내용이 수록 되어 있습니다. 본 자료가 보건·환경 조성을 위해 널리 활용되기를 기대합니다. 아울러 연구원보 발간과 경기도정 발전을 위해 힘써 주신 모든 분들께 진심으로 감사드립니다.

2008년 3월

경기도지사 김 문 수

발 간 사



경기도는 대한민국의 정치, 경제, 사회 및 문화 중심지로서 세계화의 시대 흐름 속의 개방과 변화의 주체입니다. 우리연구원은 1,100만 경기도민의 안전한 먹거리 제공을 위한 안전급식기동팀을 운영하고, 전염병, 식중독 등 각종질병의 사전예방과 확산방지를 위해 유행예측조사 사업을 수행하고 있습니다. 또한 수돗물바이러스 검사기관 지정운영 및 수질오염 총량제 구축 운영, 대기측정망 운영으로 오존 예·경보, 다이옥신 등 환경감시시스템을 상시 운영하며, 보건·환경 제반분야의 조사·연구, 교육·지도를 통한 도민 건강증진과 쾌적한 환경조성 등 삶의 질 향상의 중추적인 역할을 담당하고 있습니다.

지구 환경 변화로 인한 기상이변 및 자연재해와 세계화에 따른 인적, 물적 교류의 확대로 신종 전염병의 해외유입, 대단위 풍토병의 발생 및 황사, 내분비계 장애물질로 인한 생태계교란, 오존층의 파괴, 풍수해 등 자연재난이 인류를 위협하고 있습니다.

보건·환경에 대한 위해요인들은 이제 경기도나 대한민국의 문제가 아닌 지구촌 공동체의 문제로 능동적인 대처가 절실한 현실에 우리는 살아가고 있습니다.

따라서, 각종 질병과 환경 문제로 인한 위협 속에서 우리 연구원에 주어진 역할과 임무가 막중함을 깊이 인식하고, 도민들이 쾌적한 환경 속에서 건강한 생활을 영위 할 수 있도록 창의적인 업무혁신을 통한 조사·연구 행정서비스 제공하고 급변하는 시대 흐름에 능동적으로 대처하여 미래를 열어 나아갈 것입니다.

경기도보건환경연구원은 세계화 및 WTO체제에 대비하여 보건·환경 분야의 위해요인과 현안사항 해결 등 고충해소에 능동적인 대처를 위한 학술연구용역사업 추진, ISO 등 국제기준에 의한 적합성 제도 도입과 국가간 상호인정체제 확립에 따른 국제공인시험기관(KOLAS) 전부서 운영 및 국·내외 산학협동연구 확대하는 등 글로벌 역량을 강화하여 “쾌적한 환경과 건강한 삶을 위한 선진연구기관 구현”을 목표로 경기도정 및 국가발전에 기여해 나아갈 것입니다.

2007년 한 해 동안 노력해온 창의적이고, 미래지향적인 연구·개발 결과를 보건환경연구원보로 발간하게 되었습니다. 본 자료의 기초과학과 원천기술에 대한 연구내용이 보건·환경 관련 제반 분야에 널리 활용되어 쾌적하고 건강한 삶을 조성하는 기반이 되길 바랍니다. 물심양면으로 지원해 주신 도지사님을 비롯한 경기도의회 의원님 및 관계자 여러분들께 감사드리고 땀과 정성이 가득한 연구를 위해 수고하여 주신 보건환경연구원 모든 직원들의 노고에 감사드립니다.

2008년 3월

경기도보건환경연구원장 김 종 찬

일러두는 말



『본 연구원보』는 2007년도에 본원 및 북부지원에서 도정시책 과제로 발굴 추진하였던 연구사업을 중심으로 편집하였습니다.

총 2개 부문으로 구성되어 있으며 제1부문에는 2007년도 조사연구보고서를 과제단위로 수록하였으며

제2부문 부록에는 연혁, 청사현황, 조직 및 인력, 부서별기능, 예산규모, 시험·검사장비, 검사실적 등 일반현황과 역대 간부명단, 경기도보건환경연구원보투고규정, 부서별 전화 번호를 수록하여 참고가 될 수 있도록 하였습니다.

특히 원고 작성 체제는 경기도보건환경연구원보 투고규정에 의거 작성함으로써 전국 시·도 보건환경연구원, 학회 등에서 작성하고 있는 연구 논문 체제와 그 틀을 같이 하였습니다.

해마다 발간하는 책자이지만 보다 충실하고 내실 있게 꾸미려고 노력 하였으나 미흡한 점이 한 두 가지가 아닐 것이라고 생각합니다.

부족한 부분을 지적해 주시면 다음 원보 제작에 참고하여 보다 나은 원보가 되도록 하겠습니다.

앞으로 많은 지도와 협조를 부탁드립니다.

연락처 : 경기도보건환경연구원 총무과 (031-250-2510)

목 차

I. 2007년 조사연구 보고

1. 경기지역 노로바이러스 감염증의 유전적 다양성 연구	11
2. 유통한약재의 중금속에 대한 안전성 조사 및 시료 전처리 방법 연구	19
3. 근적외선 분광분석법을 이용한 식용유지 품질평가 연구	29
4. 어린이 기호식품인 캔디류(포장재)중 중금속에 관한 연구	41
5. UPLC를 이용한 잔류농약 다성분 동시분석 연구	55
6. 다중이용시설별 실내공기질 평가 연구	63
7. 오산지역 대기배출총량규제의 효율적 방안연구	73
8. 반월·시화 산업단지 화학업종의 방지시설별 악취물질 제거효율에 관한 연구	79
9. 토양미생물을 이용한 복합유류 오염토양의 정화에 관한 연구	91
10. 음식물쓰레기의 효소 가수분해 및 UASB 반응기를 이용한 메탄 생산	101
11. 대기 중 PCDDs/Fs와 Co-PCBs의 입자-가스상 분포 특성	111
12. 대기 중 PCDDs/Fs와 Co-PCBs의 관련성 연구	117
13. 경안천의 수질 및 생태계 조사	123
14. 공단지역 폐수의 휘발성유기화합물 농도분포 조사	135
15. 경안천유역 수질모델 연구	145
16. 개인하수처리시설 고도처리공정 연구	157
17. 시계열분석을 이용한 지하수 수질관리 방안에 관한 연구	163
18. 중랑천 서식어류의 항생제 조사를 통한 하천의 실태환경 연구	175
19. 곰팡이 독소 생성양상에 관한 연구	183
20. 신축건물에서의 Aldehydes 와 VOCs 분포특성 연구	189
21. 공단·하수처리장 배출유역 하천수의 휘발성유기화합물(VOCs) 농도특성 연구	199
22. 경기북부지역 지하수 수질측정망의 수질특성 분석	207

I . 2007년 조사연구 보고

여 백

경기지역 노로바이러스 감염증의 유전적 다양성 연구

김운호 · 용금찬 · 박포현 · 김양희 · 송춘숙 · 김경아 · 이소현 · 조한길 · 임영식 · 이정복 · 김종찬
미생물팀

Genetic Analysis of Human Noroviruses Detected from Acute Gastroenteritis Patients in Gyeonggi, Korea

Woonho Kim , Kumchan Yong , Pohyun Park, Yanghee Kim, Chunsuk Song, Kyunga Kim,
Sohyun Lee, Hangil Jo, Youngsik Lim, Jongbok Lee and Jongchan Kim
Microbiology Team

Abstract : Recently, Noroviruses related acute gastroenteritis outbreak cases are continuously reported in Gyeonggi, Korea and make significant threats of public health because of the large scale of outbreak and rapid transmission. In this study, genotypic distributions and genetic diversities of norovirus strains were analysed by RT-RNA and sequence analysis. A total of 13,606 stool samples collected from patients with acute gastroenteritis, and sequences of the capsid region of 273 norovirus positive strains were analysed by automatic sequencing. We investigated sequence variations among genotypes by analysis of Megalign program. Nine of genogroup I and nine of genogroup II of norovirus strains were detected during 2001~2007 and the major genotypes were GII-4, GII-17, GII-1, and GII-5. We investigated that homologies of nucleotide sequence between different genogroup strains were less than 50% and homologies among other subtypes within the same genogroup were approximately 70%. Therefore, Norovirus strains circulating in Gyeonggi, Korea have significant genetic diversity. Molecular epidemiological information and genetic materials associated with norovirus infections will be provided for investigators who are interested in development of diagnostic scheme and strategy of prevention of noroviruses in Gyeonggi, Korea.

Key Words : Norovirus, gastroenteritis, genotypic distributions, genetic diversities

요약 : 본 연구를 위해 2001년부터 2007년 10월까지 수집한 급성 위장관염 환자를 대상으로 노로바이러스 검출여부를 조사하였으며 검사결과 13,606 환자검체 중 519 건의 노로바이러스가 검출되어 A군 로타바이러스에 이어 바이러스성 급성 위장관염의 주요한 원인체임을 확인하였다. 연구기간동안 검출된 273건에 대해 노로바이러스 유전자형 분포 및 유전자의 다양성을 조사하기 위해 노로바이러스의 유전자 검출과 염기서열 분석을 실시한 결과, 현재까지 보고 된 노로바이러스 유전자군 GI 14종, GII 17종 중에서 경기지역 내에서 유행하는 노로바이러스 유전자군 GI 은 9종, GII는 9종이 검출되어 다양한 유전자형의 노로바이러스가 유행하고 있는 것으로 확인되었고 주요한 노로바이러스 유전자형은 GII-4형, GII-17형, GII-1형, GII-2, 그리고 GII-5형의 6종의 유전자형으로 확인되었다. 검출된 노로바이러스의 유전자에 대한 염기서열분석을 통해 유전자의 다양성을 분석한 결과 다른 형간에는 70% 정도의 낮은 상동성을 보여 유행하는 노로바이러스주 사이에 높은 유전자 상이성이 존재함을 확인하였다 본 연구를 통해 국내에서 유행하고 있는 노로 바이러스에 대한 유전자형의 분포양상과 노로바이러스 감염실태를 파악하였으며, 노로바이러스의 실험실 진단 및 예방을 위한 기초 자료를 확보하여 국내 노로바이러스 연구를 위한 기초자원을 확보하였다.

주제어 : 노로바이러스, 위장관염, 유전자군, 유전자형

1. 서 론

노로바이러스는 1970년대까지 원인체가 밝혀지지 않아 이 질환이 비 세균성 장염을 유발하는 winter vomiting disease로 불려졌다.

‘노로바이러스’로 최초로 불리우게 된 것은 1968년 미국 오하이오주 Norwalk지역의 한 초등학교에서 복통과 설사를 주 증상으로 하는 급성 위장관염이 발생하면서부터였다. 세균병원체는 검출되지 않아 바이러스가 원인으로 의심되었으나 이전의 집단식중독 발생예와 같이 조직배양에서 증식되지 않아 환자로부터 원인체가 분리되지 않았다. 1972년 여러 연구자들의 노력으로 면역전자현미경(IEM, Immune electron microscopy)에 의해 원인체의 직경이 27 nm인 것이 밝혀졌다. 이 바이러스는 집단 식중독이 발생한 Norwalk라는 지명을 따라 Norwalk virus라고 명명되었고, 정확한 바이러스의 분류가 이루어지기 전에는 형태학적으로 유사한 소형의 구형 바이러스들과 함께 SRSV(Small Round Structured Virus)로 총칭되었다¹⁾.

이러한 바이러스성 설사질환의 주요 원인체로는 로타바이러스, 노로바이러스와 사포바이러스를 포함하는 사람 칼리시바이러스, 장아데노바이러스, 아스트로바이러스 등이 있다. 이 중 노로바이러스는 4종의 설사바이러스 중 성인에서 검출률이 가장 높으며, 집단 식중독 및 급성 위장관염의 중요한 원인체로 알려져 있다²⁾.

노로바이러스 감염은 다른 장내 병원성 미생물이 관여하지 않은 경우 경미한 임상증상을 보이며 특별한 치료 없이 회복된다³⁾. 임상증상은 대개 바이러스에 감염된 후 약 24~48시간 이내에 갑작스럽게 나타나며, 경과 12~60시간으로 비교적 짧고, 평균 3일간 지속되며, 실험적으로 감염된 사람들의 75%는 5일안에 회복되었다⁵⁾. 감염환자에서는 설사, 복부통증, 메스꺼움 등의 증상이 나타나며, 그 외에 성인에서 ‘발작성 구토’가 나타나

이로 인해 다른 세균감염증인 *Salmonella* spp., *Shigella* spp., *Staphylococcus aureus* 및 다른 바이러스 감염과 감별할 수 있는 것으로 알려져 있다⁴⁾. 특히, 노로바이러스는 식품이나 물을 매개로한 집단 발병과 매우 밀접한 관련이 있어 전 연령대에 걸쳐 식중독성 위장관염을 일으키며, 비교적 증상이 가볍고 수일 내에 회복되지만 쇠약자나 노년층에서 심한 탈수증이 발생되면 치명적 일수 있다⁶⁾.

급성 위장관염 바이러스는 주로 그 형태에 따라 분류되는데, 최근 분자생물학의 빠른 발달로, 유전적 특징에 의한 분류가 가능하게 되었다⁷⁾. 노로바이러스는 이전에 Norwalk-like virus 등으로 불리웠으나 International Committee on Taxonomy of Viruses (ICTV)에서 ‘norovirus’로 명칭을 통일시켰다⁸⁾. Norovirus는 Lagovirus, Vesivirus, Sapovirus 등과 함께 family caliciviridae에 속하며 약 7.4 kb의 (+)외가닥 RNA를 핵산으로 가지고 있으며 유전자는 세 개의 단백질을 코딩하는 것으로 알려져 있다. 이 중 ORF1은 helicase, VPg, protease, polymerase를 암호화하고 있고, ORF2는 캡시드 단백질(capsid)을 암호화하고 있으며 ORF3는 ORF2에 의해 합성된 캡시드 단백질의 안정화를 위한 보조적인 역할을 수행하는 구조 단백을 전사하는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 노로바이러스는 유행하는 바이러스주 간에 많은 유전적 변이가 보고되어, 이러한 변이를 근거로 유전적 유연관계 (phylogenetic relationship)에 관한 연구가 많이 보고되었다¹⁰⁾. 특히, 캡시드단백질(capsid)부위와 RNA dependent RNA polymerase(RDRP)의 유전적 조성에 따라 다양한 유전자형으로 분류되며 이중 사람에서는 I, II IV형의 노로바이러스가 감염되어 문제를 유발하는 것으로 알려져 있다. 최근의 보고에 의하면 사람에서 주로 문제를 일으키는 I형과 II형의 노로바이러스는 capsid부위의 다양성을 근거로, GI은 14개, GII는 17개의 유전자형으로 분류되는 것으로 밝혀졌다¹¹⁾. 이러한 유전적 분류를 바탕으로 ORF2 유전자를 이용한 제조합단백질 발현 및 이를 이용한 항체의 개

발 등에 대한 연구가 진행되어 노로바이러스 감염양상으로 분석하기 위한 항체가 측정법 및 노로바이러스 항원검출법 개발 등에 대한 많은 성과들이 보고된 바 있다⁹⁾.

현재까지 노로바이러스의 진단을 위해서는 면역전자현미경법, 바이러스 항원검출을 위한 ELISA법, 노로바이러스의 특이적 염기서열을 이용한 RT-PCR법이 개발되어 사용되고 있으나 현재 RT-PCR법이 가장 널리 노로바이러스에 대한 진단 및 연구목적으로 사용되고 있다¹²⁾. 이 방법은 신속하고 민감도가 높아 바이러스 원인으로 추정되는 위장관염 집단발생을 역학적으로 조사하는데 널리 사용되고 있고¹³⁾, 최근 Nested RT-PCR은 민감도를 높이는데 사용되고 있으며 일반적으로 1회 RT-PCR을 수행하는 방법에 비해 민감도를 10~1,000배 높일 수 있어, 특이도를 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾.

본 연구에서는 최근 급성 위장관염 및 집단 발병의 주요 원인 바이러스로 알려져 있는 노로바이러스의 감염실태 및 유전자형 분포양상을 조사하기 위해 설사환자 감시체계 운영을 통해 확보된 노로바이러스 양성검체와 집단식중독 양성검체를 이용한 노로바이러스 감염실태를 조사하였고, RT-PCR을 통해 확보한 유전자의 염기서열분석을 통해 경기지역 내에서 유행하는 노로바이러스의 유전자형의 분포 및 유전계통학적인 분석을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 검체 수집 및 검체 처리

본 연구에서는 2001년부터 2007년도까지 급성 위장관염 바이러스 감시 사업을 통해 수집된 설사 분변 가검물과 집단식중독 발병에 의해 수집된 설사 분변 가검물을 사용하였다. 분변 1g을 멸균된 0.1M PBS(phosphate buffered saline) 9 ml에 넣어 3분간 vortex 후 4℃에, 3,000 rpm에서 30분간 원심분리 (Eppendorf, Hamburg, Germany)하여 상층액 500 μ l을 취해

새로운 튜브에 옮겨 소분한 뒤 노로바이러스 검출에 사용할 때까지 -70℃에서 보관하였다.

2.2. 바이러스 RNA 추출

분변 부유액 200 μ l에 Tri-zol (Invitrogen) 600 μ l를 첨가하여 30초간 vortex 한 후, 5분간 실온에서 방치하고, 여기에 chloroform 200 μ l를 첨가하여 30초간 vortex하였다. 10분간 실온에 방치한 다음 14,000 rpm으로 4℃에서 15분간 원심분리 하였다. 상층액을 취하여 동량의 isopropyl alcohol을 넣고 혼합 후 -20℃에서 2시간 에서 하루 동안 방치하였다. 그 후 4℃, 14,000 rpm으로 30분간 원심분리 하여 상층액을 제거한 다음 70% 에탄올 800 μ l 첨가하고 10분간 4℃, 14,000 rpm으로 다시 원심분리하여 세척하였다. 상층액을 제거하고 20분간 실온에서 건조시킨 후 DEPC-DW 30 μ l를 첨가하여 RNA를 용출시키고, 이를 RT-PCR을 위한 주형으로 사용하였다.

2.3. RT-PCR

Kojima 등(2002)이 보고한 노로바이러스 검출용 프라이머를 검출조건의 향상을 위해 일부 수정하여 노로바이러스 유전자검출을 위해 사용하였다. (Table 1).

Onestep RT-PCR를 위해 2X RT-PCR Master mix 12.5 μ l, 10pmole sense primer와 antisense primer 각각 2 μ l, DW 6 μ l, RNA 2 μ l를 포함한 25 μ l 반응액을 사용하였다. 유전자 증폭을 위해 thermocycler (GeneAmp PCR system 2700, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 48℃에서 40분간 reverse transcription를 수행하고, 94℃, 3분 동안 반응시킨 뒤 94℃ 30초, 54℃ 30초, 72℃ 45초로 35 cycles를 반복한 후 72℃에서 7분간 extension 하였다.

RT-PCR이 종료된 산물 2 μ l를 이용하여 semi-nested RT-PCR을 수행하였으며 10X PCR reaction buffer, 2.5 mM dNTP, 20 pmol primer, 1U Taq polymerase (Bioneer)를 넣어서 50 μ l

Table 1. The Sequences of oligonucleotides used for the detection of RNAs of noroviruses

Genotype	Primer	Sequence (5'→3')	Position	Application
I	GI-F1M	CTGCCCCGAATTYGTAAATGATGAT	5342	Onestep RT PCR
	GI-R1M	CCAACCCARCCATTRTACATYTG	5671	Onestep RT PCR/ Seminested PCR
	GI-F2	ATGATGATGG CGTCTAAGGA CGC	5357	Seminested PCR
II	GII-F1M	GGGAGGGCGA TCGCAATCT	5058	Onestep RT PCR
	GII-R1M	CCRCCIGCATRICCRTTRTACAT	5401	Onestep RT PCR/ Seminested PCR
	GII-F3	TTGTGAATGAAGATGGCGTCGART	5088	Seminested PCR

반응액을 제조한 후 실험에 사용하였다. 반응 조건은 94℃에서 3분동안 반응시킨 후 94℃ 30초, 56℃ 30초, 72℃ 45초로 25 cycles를 반복하고 72℃에서 7분간 extention 하였다. PCR 산물은 1% LE agarose gel (Gibco, USA)에 전기영동 후, etidium bromide (Bioneer, USA)로 염색하였으며 UV하에서 관찰하여 특이적인 크기의 유전자 산물을 확인하였다.

2.4. PCR 산물의 정제

증폭된 PCR 산물은 1% 아가로즈 젤 (Gibco)로 전기영동 하여 확인한 뒤, DNA절편을 절단하고, Gel Purification kit (Bioner)를 사용하여 정제하였다. 절편을 에펜돌프 튜브에 넣고 3배 부피의 젤 용해용 완충용액(Buffer GB)을 첨가하고 50℃에서 젤을 용해시킨 뒤, spin column으로 옮겨 4℃에서 14,000 rpm으로 1분간 원심분리 후, 세척용 완충용액 750 µl을 첨가하고 14,000 rpm에서 1분간 원심한다. 상층액을 취하여 잔여 세척용 완충용액을 제거하고 30~50 µl의 증류수로 DNA를 회수하여 다음 실험에 이용하였다.

2.5. Automatic sequencing

PCR을 통해서 증폭된 노로바이러스 양성 PCR product를 이용하여 각각의 유전자형에 특이적인 프라이머를 사용하여 양쪽 방향으로 di deoxynucleotide chain termination 기법을 사용하는 Bigdye sequencing kit (ABI prism Applied Bi

osystems, Perkin Elmer, Boston USA)를 사용하여 sequencing reaction을 하였다. 얻어진 산물을 Bigdye removal kit (Amersham Pharmacia, England)로 정제한 뒤, automated DNA sequencer (model 377; Applied Biosystems, Boston, USA)로 염기서열 분석을 수행하였다.

2.6. DNA 염기서열 분석

Sequencing된 염기서열은 DNASTar (Madison, USA) 프로그램을 통해 염기서열의 결정 및 비교분석을 수행하였다. 계통학적 분석을 통해 국내에서 검출된 노로바이러스 중 273건에 대해 유전자형의 결정을 통해 국내에서 유행하는 유전자형의 분포양상을 파악하였으며 각 유전자형 사이의 염기서열의 변이에 대한 분석을 수행하였다.

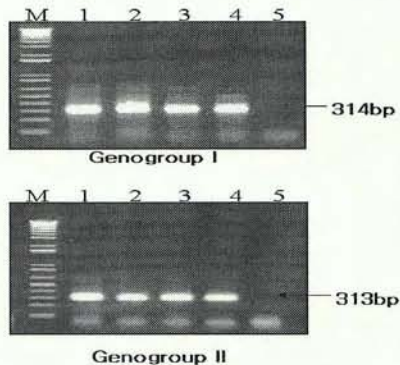
3. 결과 및 고찰

3.1. 노로바이러스의 검출

급성위장관염증상 환자로부터 추출한 RNA를 이용하여 노로바이러스 Genogroup I 과 Genogroup II를 각각 RT-PCR과 semi-Nested PCR를 수행하였으며 Genogroup I 과 Genogroup II에 특이적인 크기 (GI : 314bp, GII :313bp)의 노로바이러스 유전자를 확인하였다(Fig. 1).

3.2. 국내 노로바이러스 검출현황

2001년부터 2007년 10월까지 설사감시사업으로 수집한 급성 위장관염 환자의 검체를 검사한 결과 2001년부터 2005년 까지 3.65% (366/10,028), 2006년 4.94%(82/1,657) 그리고 2007년 10월까지 8.53% (164/1,921)에서의 양성률을 확인하였으며 일반적으로 10월부터 2월까지 노로바이러스의 유행이 빈번한 것을 확인하였다. 특히 2006년 12월부터 2007년 2월까지의 노로바이러스 검출률이 20% 이상으로 확인되어 지역적으로 큰 규모의 유행이 있었던 것으로 추측할 수 있었다(Table 2). 집단 식중독 발병에 의한 검체는 2006년 11월부터 2007년 10월까지 68건의 식중독 발생건 중 총



Lane M : 1kb DNA Ladder
Lane 1, 2, 3, 4 : Norovirus Positive Sample
Capsid Region
Lane 5 : Negative RT-PCR Control

Fig.1. Detection of norovirus capsid gene from stool out of patients of gastroenteritis.

644건이 수집되었으며, 이중 25.93% (167/644)의 노로바이러스 양성율을 보여주어 설사감시사업의 경우보다 높은 양성율을 보였다. 또한, 2006년 12월과 2007년 3월에 폭발적인 식중독 발생증가양상을 보였다(Table 3).

3.3 국내 노로바이러스 유전자형 분포양상

2001년부터 2007년 동안 지역 내에서 발생하는 설사 환자에서 검출된 노로바이러스 양

성검체 273건을 대상으로 표준 노로바이러스 주와의 계통유전학적 분석한 결과 다양한 유전자형의 노로바이러스가 국내에서 유행하고 있음을 확인하였다. 실험결과 경기도 지역 내에서 검출되는 노로바이러스 유전자형은 GI형이 9종류, GII형이 9종류로 18종의 노로바이러스 유전자형이 유행하는 것을 확인하였다. 유전자형별로 발생하는 빈도를 살펴보면 2001년 이후 7년간 국내 유행한 18종의 유전자형 중 GII-4형이 약 43.22%, GII-17형이 15.38%의 발생빈도로 도내에서 가장 흔하게 유행하는 두가지 유전자형으로 확인되었으며 그 외에 GII-1형이 11.35%, GII-5형이 10.98%, GII-2형이 5.86%의 빈도로 발생하는 것을 확인하였고 그 외에 유전자형의 경우는 빈도가 매우 낮았다(Table 4). 2006년 12월부터 2007년 2월까지 유행한 주요한 노로바이러스 유전자형은 설사감시사업의 경우 GII-4형이 유행하였으나 집단발병의 경우 GII-4형과 GII-17형이 동시에 유행한 것을 알 수 있었다.

3.4. 국내 검출 노로바이러스 유전자 변이 및 계통학적 분석

경기도지역내에서 유행하는 노로바이러스의 캡시드 유전자의 각 유전자형내에서 다른 유전자형과의 염기서열의 상동성 및 계통학적 분석을 수행한 결과 2001년에서 2007년 동안에 국내에서 산발적으로 발생한 설사 환자에서 GI의 경우 9가지 아형의 노로바이러스가 검출되었으며, GII의 경우도 9가지의 유행주가 확인되었다(Table 4). 국내에서 산발적으로 검출된 노로바이러스의 계통학적분석을 근거로 발생 빈도가 높은 같은 아형간의 유전자 변이 및 각각 아형간의 계통학적 분석을 수행하였다. 각각의 유전자군 내에서는 GI 과 GII에서 각각 93.8~100%, 92.7~100%의 상동성을 보이는 것을 확인하였으며, 각 유전자형 내에서 계통학적으로 근접한 유전자형 내에서는 각각 73.1~83.1%와 67.7~85.2%의 상동성을 보이는 것으로 확인되었다.

Table 2. Monthly prevalence of norovirus infection in national surveillance by RT-PCR using capsid gene during 2001~2007 in Gyeonggi-Do, Korea

Year Month	Total		2001~2005		2006		2007	
	No.of tested	No.of Positive(%)	No.of tested	No.of Positive(%)	No.of tested	No.of Positive(%)	No.of tested	No.of Positive(%)
JAN	934	99(10.59)	655	69(10.53)	167	7(4.19)	112	23(20.53)
FEB	1013	84(8.29)	719	47(6.53)	141	4(2.83)	153	33(21.56)
MAR	1348	45(3.33)	1,031	22(2.13)	155	5(3.22)	162	18(11.11)
APR	1329	30(2.25)	965	15(1.55)	104	3(2.88)	260	12(4.61)
MAY	1389	15(1.07)	1,027	10(0.97)	162	3(1.85)	200	2(1.00)
JUN	1301	14(1.07)	985	11(1.11)	117	1(0.85)	199	2(1.00)
JUL	1359	22(1.61)	965	13(1.34)	148	1(0.67)	246	8(3.25)
AUG	1245	18(1.44)	921	12(1.30)	124	0(0.00)	200	6(3.00)
SEP	1204	58(4.81)	872	30(3.44)	140	14(10.00)	192	14(7.29)
OCT	1036	75(7.23)	711	29(4.07)	128	0(0.00)	197	46(23.35)
NOV	688	59(8.57)	563	45(7.99)	125	14(11.20)		
DEC	760	93(12.23)	614	63(10.26)	146	30(20.54)		
Total No. detected	13,606	612(45.0)	10,028	366(3.65)	1657	82(4.94)	1,921	164(8.53)

4. 결 론

Table 3. Distribution of human norovirus isolated in patient of diarrheal outbreak occurred during 2006~2007 in Gyeonggi, Korea

Genotype	No.of cases	No.of tested	No.of Positive
NOV	0	0	0
DEC	11	89	76
JAN	3	35	10
FEB	6	10	5
MAR	10	97	48
APR	1	27	0
MAY	7	86	9
JUN	8	75	6
JUL	9	97	5
AUG	3	30	0
SEP	8	94	7
OCT	2	4	1
Total No. detected	68	644	167

본 연구를 통해 국내에서 유행하고 있는 노로바이러스에 적용이 가능한 RT-PCR 방법을 개선하고 적용하였으며 이를 통해 지역 내 노로바이러스 감염과 관련하여 전국적인 실태를 조사할 수 있었다. RT-PCR 및 nested PCR을 통해 국내 급성 위장관염환자에서의 노로바이러스 감염양상을 조사하였으며, 그 결과 2001년부터 2005년 까지 3.64% (366/10,028), 2006년 4.94% (82/1,657) 그리고 2007년 10월까지 8.53% (164/1,921)에서의 양성률을 확인하였다. 특히, 2006년 12월부터 2007년 2월까지의 노로바이러스 검출률이 20% 이상으로 확인되어 지역적으로 노로바이러스가 유행이 있었던 것으로 조사되었다. 본 실험을 통해 확보한 노로바이러스 양성검체를 이용한 유전자형의 분포 양상에 대한 조사를 수행하여 GI의 경우 9가지, GII의 경우에도 9가지의 다양한 유전자형이 유행하고 있음을 확인할 수 있었다. 2001~2007년 동안에 국내에서 유행한 주요한 노로바이러스 유전자형은 GII-4형 (43.22%), GII-17형 (15.38%), GII-1형(11.35%) 그리고 GII-5형(10.98%) 으로 확인되어 진단법이나

Table 4. Genotypic prevalence of Norovirus strains in Korea during 2001~2007

Genotype	No. of sample	Incidence (%)
GI-1	1	0.36
GI-2	4	1.46
GI-3	1	0.36
GI-4	4	1.46
GI-5	4	1.46
GI-6	2	0.73
GI-7	0	0.00
GI-8	1	0.36
GI-9	0	0.00
GI-10	2	0.73
GI-11	0	0.00
GI-12	0	0.00
GI-13	0	0.00
GI-14	1	0.46
GII-1	31	11.35
GII-2	16	5.86
GII-3	0	0.00
GII-4	118	43.22
GII-5	30	10.98
GII-6	0	0.00
GII-7	0	0.00
GII-8	0	0.00
GII-9	0	0.00
GII-10	0	0.00
GII-11	4	1.46
GII-12	2	0.73
GII-13	5	1.83
GII-14	0	0.00
GII-15	0	0.00
GII-16	5	1.83
GII-17	42	15.38
total	253	100.00

백신개발을 위해 고려해야 할 유전자형으로 사료된다.

본 연구는 국내에서 유행하는 노로바이러스의 발생 빈도와 유전자형 분석을 통해 국내 감염실태를 파악함으로써, 예방대책 및 새로운 유형의 노로바이러스의 유입을 조기에 탐지할 수 있는 유용한 기초 자료로 활용할 수 있으며, 국내에서 발생하는 바이러스성 식중독 관리를 위한 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Kapikian AZ, Wyatt RG, Dolin R, Thornhill TS, Kalica AR, and Chanock RM.. (1972), Visualization by immunoelectron microscopy of a 27-nm particle associated with acute infectious nonbacterial gastroenteritis. *J Virol*, 10:1075-1081
2. Chikhi-Brachet R, Bon F, Toubiana L, Pothier P, Nicolas JN, Flahault A, and Kohli E. (2002), Virus diversity in a winter epidemic acute diarrhea in France. *J Clin Microbiol*, 40:4266-4272.
3. Inouye K, Yamashita K, Yamadera S, Yoshikawa M, Kato N, and Okabe N. (2000), Surveillance of viral gastroenteritis in Japan: pediatric cases and outbreak incidents. *J Infect Dis*, 181:S270-S274.
4. Adler JL and Zickl R. (1969), Winter vomiting disease. *J Infect Dis*, 119:668-693.
5. Lopman BA, Brown DW, and Koopmans M. (2002), Human caliciviruses in Europe. *J Clin Virol*, 24:137-160.
6. Parashar U, Quiroz ES, Mounts AW, Monroe SS, Fankhauser RL, Ando T, Noel JS, Bulens SN, Beard SR, Li JF, Bresee JS, and Glass RI. (2001), "Norwalk-like viruses". Public health consequences and outbreak management. *MMWR Recomm Rep*, 50:1-17.
7. Atmar RL and Estes MK. (2001), Diagnosis of noncultivable gastroenteritis viruses, the human caliciviruses. *Clin Microbiol Rev*, 14: 15-37.
8. Mayo MA. (2002), A summary of taxonomic changes recently approved by ICTV, *Arch Virol*, 147:1655-1663.
9. Jiang X, Wilton N, Zhang WM, Farkas T, Huang PW, Barrett E, Guerrero M, Ruiz-Palacios G, Green KY, Green J, Hale AD, Estes MK, Pickering LK, and Matson

- DO. (2000), Diagnosis of Human Caliciviruses by Use of Enzyme Immunoassays. *J Infect Dis*, 181:S349-S359.
10. Lambden PR, Caul EO, Ashley CR, and Clarke IN. (1993), Sequence and genome organization of a human small round-structured virus. *Science*, 259:516-519.
11. Kirkwood CD and Bishop RF. (2001), Molecular Detection of Human Calicivirus in Young Children Hospitalized with Acute Gastroenteritis in Melbourne, Australia, during 1999. *J Clin Microbiol*, 39:2722-2724
12. Yoda T, Suzuki Y, Terano Y, Yamazaki K, Sakon N, Kuzuguchi T, Oda H, and Tsukamoto T. (2003), Precise characterization of norovirus-specific monoclonal antibodies with broad reactivity. *J Clin Microbiol*, 41:2367-2371.
13. Burton-MacLeod JA, Kane EM, Beard RS, Hadley LA, Glass RI, and Ando T. (2004), Evaluation and comparison of two commercial enzyme-linked immunosorbent assay kits for detection of antigenically diverse human noroviruses in stool samples. *J Clin Microbiol*, 42:2587-2595.
14. Green J, Wright PA, Gallimore CI, Mitchell O, Morgan-Capner P, and Brown DWG.. (1998), The role of environmental contamination with small round structured viruses in a hospital outbreak investigated by reverse-transcriptase polymerase chain reaction assay. *J Hosp Infect*, 39:39-45.

유통한약재의 중금속에 대한 안전성 조사 및 시료 전처리 방법 연구

정홍래·김영숙·김종화·김명길·오상현·이정복·김종찬
약품화학팀

Safety Survey of Heavy Metal & Method Development of Sample Preparation for Oriental Medicines

Hong-Rae Jung, Young-Sug Kim, Jong-Hwa Kim, Myung-Gil Kim, Sang-Hun Oh,
Jong-Bok Lee and Jong-Chan Kim

Pharmacy Chemistry Team

Abstract : This study was carried out to survey the safety of heavy metals and develop the sample preparation method for oriental medicines. The level of Pb, Cd, As and Hg contained in oriental animal medicine were 23.3%, 30.0%, 16.7% and 20.0% respectively based on legal limit of herbal medicine. From animal medicines, the exceeding rates of legal limits for two and above heavy metals, one heavy metal were 30.0% and 23.3% respectively. Herbal medicines which were exceeding the legal limit were Cinnamomi Ramulus, Atractylodis Rhizoma Alba, Zingiberis Rhizoma and Hoelen. Rate of Atractylodis Rhizoma Alba and Cinnamomi Ramulus exceeded legal limits were 60% and 42.9% respectively. Migration rates of Pb and Cd from herbal medicines to boiled herbal medicines ranged from 5.0% to 11.1% and from 0.2% to 13.4% respectively. Migration rates of Pb and Cd of reboiled herbal medicines reduced to 40%~80% and 40%~65% respectively. In method development for sample preparation, dry ash method with 0.2% DETAPMP(Diethyl triamine penta methyl phosphate sodium salts) solution as modifier could obtain higher recovery rates of 82.0% and 99.7% for Pb and Cd respectively.

Key Words : heavy metal, animal medicine, herbal medicine, migration, dry ash method, DETAPMP

요약 : 본 연구 논문은 동물성 한약재와 식물성 한약재의 중금속 오염에 대한 안전성평가와 식물성 한약재의 탕제 제조 시 중금속 이행량 연구 및 중금속 분석을 위한 시료전처리 방법을 개발 하고자 하였다. 동물성 한약재의 경우 식물성 한약재의 중금속 기준 적용 시 납, 카드뮴, 비소 그리고 수은이 각각 23.3%, 30.0%, 16.7% 및 20.0%가 기준을 초과하였다. 2종 이상의 중금속이 기준치를 초과한 비율은 30.0%였으며 1종 중금속을 초과한 비율은 23.3%였다. 식물성 한약재의 경우 법적기준치를 초과한 한약재는 계지, 백출, 건강 및 백복령이었으며 백출의 경우 부적합 율은 60%였으며 계지의 경우 42.9%였다. 식물성 한약재의 탕제로 중금속 이행율은 납은 5.0~11.1%, 카드뮴은 0.2~13.4%였다. 재탕에서의 이행율은 납의 경우 초탕의 40~80%, 카드뮴은 40~65%를 나타냈다. 시료전처리를 위한 실험법개발은 기존 건식법에 0.2% DETAPMP를 개질제로 사용하여 최적화한 결과 납과 카드뮴은 각각 82.0%와 99.7%의 평균회수율을 얻을 수 있었다.

주제어 : 중금속, 동물성 한약재, 식물성 한약재. 이행, 건식법, DETAPMP

1. 서 론

최근 건강에 대한 관심의 증가로 한약재의

소비량이 늘어가고 있으며 이러한 소비의 증가는 순수한 국내 한약재로는 공급량을 충당하기 어려워 가격경쟁력을 갖춘 외국산 한

약재의 수입이 늘고 있으며 수입산의 대부분을 중국산이 차지하고 있다¹⁾. 한약재의 소비량 증가는 국민의 섭취량 증가를 말하며 이러한 증가는 한약재 중 축적성이 강한 중금속 같은 위해물질로 인해 국민 건강에 악영향을 미칠 수 있다¹⁰⁻¹³⁾.

WHO/FAO 합동식품 첨가물 전문가 위원회(JECF : A Joint Expert Committee on Food Additives)에서는 중금속 중 납, 수은, 카드뮴 및 비소에 대해 감시대상이 되는 금속으로 잠정주간섭취허용량(PTWI : Provision Tolerable Weekly Intake)을 산출하여 그 위해성을 비교하도록 권고하고 있으며^{2,3,8)}, 우리나라에서도 식품의약품안전청고시에 의해 생약(한약, 한약재)등의 중금속허용기준을 설정하여 관리하고 있다⁴⁾. 한약재와 같은 식물의 중금속 오염은 환경의 영향을 많이 받을 수밖에 없으며 토양, 대기 등 환경오염이 가중되는 우리나라뿐만 아니라 한약재 주 수입원인 중국 역시 산업화가 활발하게 이루어지고 있어 한약재의 중금속 오염으로부터 안심할 수 없다⁴⁾. 이러한 중금속은 체내 축적성이 강하여 납, 카드뮴의 경우 내분비계 장애 추정물질로 규정되고 있다. 그러나 한약재는 채소와 같이 직접 음용하지 않고 탕제로 제조하여 음용하기 때문에 한약재의 오염도 중요하지만 탕제로 이행되는 중금속의 양이 매우 중요하다.

본 연구에서는 한약재 중 중금속의 안전성 평가를 위하여 첫 번째로 국내 유통 중인 주요 탕제에 쓰이는 다소비 한약재를 중심으로 중금속 오염 실태를 조사하였고, 두 번째로 중금속에 오염된 한약재의 탕제 제조 시 가용 섭취물질의 중금속 이행율을 조사하여 실제 음용 시 중금속 섭취량에 대하여 연구하고, 규격기준이 설정되지 않은 동물성 한약재에 대해 중금속 오염실태 조사 연구로 안전성을 평가하여 도민건강을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다. 또한 전처리방법 연구로서 고주파 분해기에 의한 습식분해방법을 건식법으로 개선하고자 하였다. 고주파 습식분해방법은 시료의 양이 적고 장비가 고가이며 습식분해 후

산 농도가 높아 회석하여 사용하므로 미량의 중금속분석에 어려움이 있으나 실험결과의 재현성이 좋은 장점이 있다. 반면에 건식법은 고주파분해 방법보다 시료의 양을 많이 취할 수 있으며 산 농도를 조절할 수 있는 장점이 있고 사용 장비도 고주파 분해방법보다 저렴하며 시료의 전처리도 단순하지만 일부 중금속의 회수율이 낮은 단점이 있다. 본 연구에서는 기존의 건식법에 인산염을 개질제로 첨가하여 중금속과 반응 중금속의 회화온도를 상승시키고 건조, 탄화 및 회화의 온도와 시간을 조절하여 현재 전처리장비인 고가의 고주파 분해장치를 사용하는 방법을 저비용의 건식법에 적용하여 정확도와 정밀성 등을 높이며 신속하게 많은 량의 시료를 동시에 처리 할 수 있는 분석방법을 개발하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

유통 한약재에 대한 중금속 실태조사에 사용한 재료는 십전대보탕, 인삼사물탕, 쌍화탕, 갈근탕에 사용되는 한약재 16종 79건(Table 1)을 경기도내 대도시인 수원시, 안양시, 성남시 및 부천시 의 한약도매상에서 구입하였고

Table 1. List of target herbal medicines

Korean Name	Latin Name
갈근	Puerariae Radix
감초	Glycyrrhizae Radix
계지	Cinnamomi Ramulus
계피	Cinnamomi Cortex
건강	Zingiberis Rhizoma
대추	Zizyphi Fructus
마황	Ephedrae Herba
백삼	Ginseng Radix Alba
백복령	Hoelen
작약	Paconiae Radix
백출	Atractylodis Rhizoma Alba
숙지황	Rehmanniae Radix Preparata
천궁	Cnidii Rhizoma
황기	Astragali Radix
오미자	Schisandre Fructus
당귀	Angelicae Gigantis Radix

Table 2. List of target oriental animal medicines

Korean Name	Latin Name
선퇴	Cicadidae Periostracum
구판	Testudinis Plastrum
모려	Ostreae Testa
백강잠	Bombycis Corpus
별갑	Amydae Carapax
오령지	Trogopterorum Faeces
용골	Fossilia Ossis Mastodi
전갈	Scorpion
제조	Holotrichia
지렁	Lumbricus
천산갑	Manitis Squama
합개	Gecko
해표초	Sepiae Os
녹각교	Cerivi Cornus Colla

동물성한약재는 선퇴 등 14종 30건(Table 2)을 수원시 한약도소매상에서 구입하였다.

2.2 실험방법

2.2.1. 전처리방법

한약재의 전처리 방법은 식품의약품안전청 고시 방법인 고주파 분해법으로 사용된 기기는 ETHOS1(Milestone, USA)였으며 전처리방법 절차는 Fig. 1과 같다. 수은은 시료를 갈아 약전 100호 체를 통과시켜 직접 분석하였다.

2.2.2. 탕제로의 이행 시험

탕제로의 이행 실험은 중금속이 오염된 한약재 100g에 물 1300ml을 넣고 대용약탕기에서 2시간 30분 달여 초탕으로 하고 다시 물 1300ml넣고 2시간30분을 달인 액을 재탕으로 하여 각각 50ml를 취하여 고주파 분해방법으로 분해한 후 농축하여 최종 25ml로 분석하였다(Fig. 2).

2.2.3. 시약 및 기구

실험에 사용된 시약은 중금속 측정용 질산

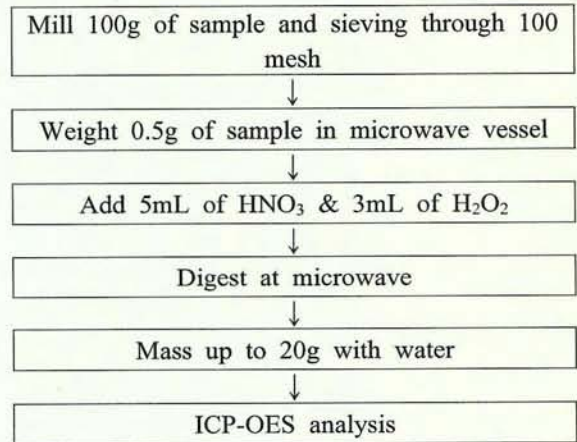


Fig. 1. Flow chart for sample preparation in herbal medicine.

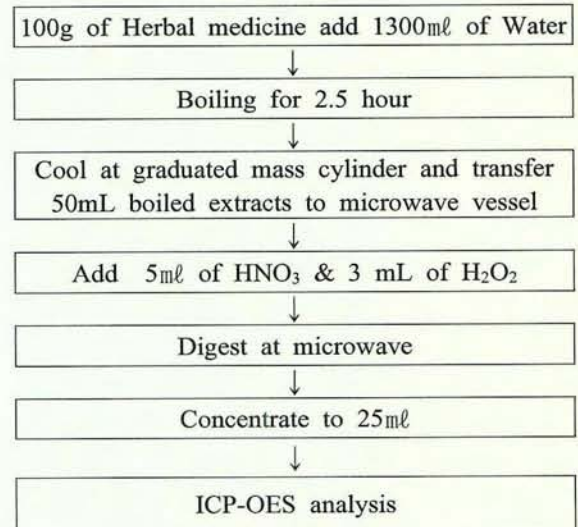


Fig. 2. Flow chart for sample preparation in boiled extracts.

Table 3. Analytical condition of ICP-OES

Instrument	Perkin Elmer optima 5300DV
Power	1450W
Aux. gas	0.2L/min. as Ar
Neb. gas	0.65L/min. as Ar
	wavelength
Pb	220.353
Cd	228.802
As	188.979

(Wako, JAPAN), 과산화수소수(WAKO, JAPAN), 물은 초순수 제조기(Barnstead, USA)를 사용하였으며 표준품 Pb, As, Cd 및 Hg는 1000mg/kg stock solution(WAKO, JAPAN)을 희석하여 사용하였고 실험에 사용되는 초자는 질산에 24 시간 담구어 둔 후 초순수로 세척하여 사용하였다.

2.2.4. 기기분석조건

납, 카드뮴, 비소를 분석하기 위한 기기는 ICP-OES OPTIMA 4000 (Perkin Elmer, USA)였고 분석조건은 Table 3과 같으며 수은은 MERCURY ANALYZER (NIE-20, JAPAN)로 분석하였다.

2.2.5. 회수율

시료의 회수율을 측정하기 위하여 쌀 CRM (Certified Reference Material: 표준과학원, KOREA)을 사용하여 시료를 보정하였다.

2.2.6. 전처리방법의 개선

한약재 전처리 시 인산염 개질제의 종류, 개질제 사용 용매, 개질제 첨가량과 건식법의 건조, 탄화 및 회화에 따른 온도와 시간의 최적화를 구하였으며 회수율은 중금속이 오염된 한약재를 고주파 습식분해하여 분석된 값과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동물성 한약재

동물성 한약재 14종 30건을 검사하였으며 검사결과는 Table 4와 같았다. 동물성 한약재는 중금속 허용기준이 설정되어 있지 않아 식물성 한약재의 중금속 허용기준인 납 5mg/kg, 카드뮴 0.3mg/kg, 비소 3mg/kg 및 수은 0.2mg/kg을 적용한 결과 30건의 시료 중 납 7건(23.3%), 카드뮴 9건(30.0%), 비소 5건(16.7%) 및 수은 6건(20.0%)이 식물성 한약재 허용기준치를 초과하여(Table 5) 식물성 한약재 규제 중금속 4종

의 오염이 높은 것으로 나타났다. 식물성 한약재 허용기준을 초과하는 동물성 한약재는 총 검사건수 30건 중 16건(53.3%)이었으며 1종 중금속 기준치 초과는 30건 중 7건(23.3%)이었고 2종 이상 기준을 초과한 한약재는 9건(30.0%)으로 동물성 한약재의 중금속 오염특징은 단일 중금속 보다는 2종 이상의 중금속 오염이 많이 되어 있음을 알 수 있었다(Table 6). 한약재 종류로는 해표초, 지룡 및 전갈은 검사한 건수 모두 식물성 한약재 기준을 초과하였고 백강잠 등도 3건 중 2건이 식물성 허용기준을 초과하였으나 선태 및 구판 등은 오염이 되지 않은 것으로 나타났다.

3.2. 식물성 한약재

식물성 한약재 16종 79건을 검사한 결과 8건이 허용기준을 초과하여 10.1%의 부적률을 나타냈으며 부적합된 한약재의 중금속은 납 2건(2.5%), 카드뮴 3건(3.8%) 및 카드뮴과 납 동시 부적합은 3건(3.8%)이었으며 비소와 수은은 허용기준을 초과하는 한약재는 없었다. 부적합 한약재로는 계지 3건, 백출 3건, 건강 및 백복령은 각 1건이 부적합 되었다. 백출의 경우 총 5건을 검사하여 3건이 부적합되어 60%의 부적합율을 나타냈으며 계지(계피포함)의 경우 총 7건을 검사하여 3건이 부적합되어 42.9%의 부적합율을 나타내었으며 납 3mg/kg이상, 카드뮴 0.1mg/kg이상이 6건 검출되어 85.7%의 중금속 검출율을 나타내 백출과 계지(계피포함)는 식물 특성상 중금속을 잘 흡수하는 것으로 나타났다(Fig. 3). 납이 3mg/kg이상 검출된 한약재는 24건(30.4%), 카드뮴이 0.1mg/kg이상 검출된 한약재는 41건(51.9%)으로 카드뮴 오염이 납보다 높게 나타났다. 식물의 중금속 오염은 주로 토양 오염에 의하며 식물에 흡수되는 중금속은 토양과 식물에 차이가 있으나 카드뮴이 잘 이행 되는 것으로 보고되고 있으며⁵⁾ 한약재 역시 카드뮴의 오염이 납에 비해 높은 것으로 나타났다. 비소가 1mg/kg이상 검출된 한약재는 3건으로 중금속 허용기준을 초과하

Table 4. Target animal medicines and contaminated heavy metals

Name	Number of sample	Number of Legal limit over	Contaminated heavy metal
Cicadidae Periostracum	2	0	
Testudnis Plastrum	3	0	
Ostreae Testa	3	1	Hg
Bombycis Corpus	3	2	Hg, As, Cd, Pb
Amydae Carapax	1	0	
Troglodyterorum Faeces	2	1	Hg, Pb
Fossilia Ossis Mastodi	3	2	As, Cd
Scorpion	2	2	Cd, Hg
Holotrichia	1	0	
Lumbricus	3	3	Hg, As, Cd
Manitis Squama	1	1	Hg, Pb
Gecko	1	0	
Sepiae Os	3	3	Hg, As, Cd
Cervi Cornus Colla	2	1	Pb

Table 5. Results of heavy metal contamination in animal medicines

Heavy metal	Range of concentration(mg/kg)				
	No of detection				
Pb	below 1.0	1~5	5~10	beyond 10	maximum
	18	5	5	2	34.5
Cd	below 0.1	0.1~0.3	0.3~1.0	beyond 1	
	16	5	3	6	37.0
As	below 1.0	1~3	3~10	beyond 10	
	21	4	2	3	3.8
Hg	below 0.1	0.1~0.2	0.2~1.0	beyond 1.0	
	21	3	5	1	1.4

Table 6. No of animal medicines exceeding herbal legal limit of heavy metal

Heavy metal	Cd	Pb	As	Hg	Pb,Cd	As,Cd	Pb,Hg	As,Cd,Pb	Cd,Pb,Hg	As,Cd,Hg
No.	3	1	1	2	1	2	2	2	1	1

Table 7. Migration concentrations of heavy metal from herbal medicines to boiled water

	Atractylodis Rhizoma Alba($\mu\text{g/kg}$)	Cinnamomi Ramulus($\mu\text{g/kg}$)	Zingiberis Rhizoma($\mu\text{g/kg}$)	Eucomniae Cortex($\mu\text{g/kg}$)
Pb	57~140	13~25	12~25	150~180
Cd	11.6~29.0	1.0~1.8	3.0~4.0	4.0~6.3

Table 8 Migration rates(%) of heavy metal from herbal medicines to boiled water

	Atractylodis Rhizoma Alba	Cinnamomi Ramulus	Zingiberis Rhizoma	Eucomniae Cortex
Pb	11.1	5.0	6.2	7.2
Cd	13.4	1.1	0.2	3.7

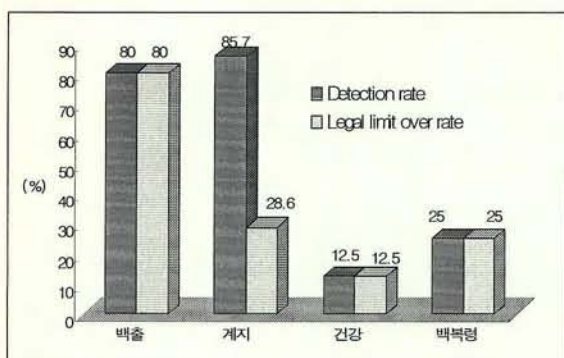


Fig. 3. Detection rate of heavy metal in herbal medicines.

는 한약제는 없어 납과 카드뮴에 비해 오염이 적은 것으로 나타났다. 한약제 부위에 따른 오염 비교 시 백출은 삼주의 뿌리 및 줄기, 계지는 계지나무의 어린줄기, 계피는 계지나무의 껍질 그리고 백복령은 버섯의 균사체로서 한약제의 중금속 오염은 부위와는 상관관계가 없는 것으로 나타났다.

3.3. 탕제 제조시 중금속 이행율

중금속에 오염된 식물성 한약제 계지(계피 포함), 백출, 건강 및 두충에 대해 중금속 이행율을 조사한 결과는 Table 8과 같이 백출의 경우가 납, 카드뮴이 각각 11.1%와 13.4%로 이행이 가장 많이 되었으며 두충, 계지 및 건강은 이행율이 10%미만으로 중금속 이행이 적었고 백출을 제외한 한약제에서는 납보다는 카드뮴의 이행율이 낮음을 알 수 있었다. 이행량은 Table 7과 같이 납의 경우 두충에서 150~180 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 가장 높았으며 계지와 건강은 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이하로 매우 낮았고 카드뮴의 경우 백출에서 11.6~29.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 가장 높았으며 두충, 건강 및 계피는 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 미만으로 나타났다. 재탕하였을 때 중금속의 이행(Fig.4)은 납의 경우 초탕에 비해 40%~80% 감소하였으며 카드뮴의 경우 40%~65%감소하여 재탕 시 한약제의 중금속 오염으로부터 안전함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 김 등⁶⁾이 연구한 한약제 중금속 이행결과에서 불검출 보다는 높은 수

치이지만 이는 전처리방법의 개선과 기기의 발달로 인한 차이로 극미량 중금속 측정이 가능했기 때문이라 사료된다. 중금속에 오염된 한약재를 탕제로 제조하였을 때 실제 음용하는 양은 한약제의 중금속 오염량의 20% 이내로 매우 낮았으며 식품공전의 음료기준인 납 5mg/kg 및 카드뮴 0.3mg/kg보다 낮은 수준으로 납의 경우 이행농도가 가장 높은 두충과 비교 시 식품기준의 3.6%에 해당하며 카드뮴의 경우 이행농도가 가장 높은 백출과 비교 시 식품기준의 9.76%에 해당하는 양으로서 이행된 중금속의 농도는 식품기준과 비교하여도 매우 낮은 농도로 나타났다.

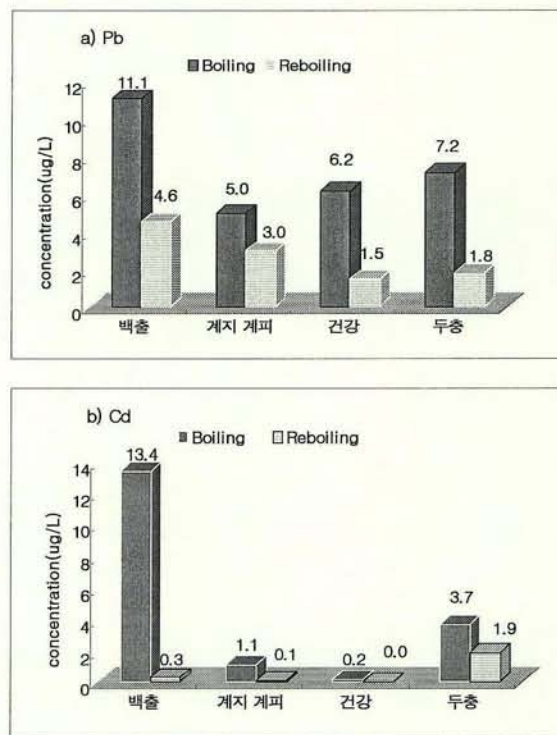


Fig. 4. Comparison of migration rates of a)Pb and b)Cd between boiled and reboiled in herbal medicines.

3.4. 전처리 방법의 개발

개질제로 사용 할 수 있는 인산염 종류는 인산, 무기인산염 및 인산염계 계면활성제가 있으나 무기 인산염은 나트륨과 칼륨과 같은

염성분이 ICP에 영향을 줄 수 있기 때문에 사용하지 않았다. 연구는 인산염계 개질제로 인산기가 5개 붙은 DETAPMP (Diethyl triamine penta methyl phosphate sodium salts)와 인산을 사용하였다. 인산의 농도가 1%이상 일 때는 탄화와 회화단계에서 폴리피로인산을 형성하여 시료와 함께 도가니에 막을 입히게 됨으로 측정이 불가능하여 폴리피로인산에 의한 막 형성을 막기 위해 인산의 농도를 0.2%로 고정하였다. 쌀 CRM의 경우 개질제를 물에 녹여 사용이 가능하나 한약재와 같이 구성성분이 복잡한 시료에서는 개질제와 섞이지 않아 개질제가 잘 녹고 한약재와 잘 섞이는 용매를 선택하여야 하며 이러한 용매로 아세토니트릴, 이소프로필알콜을 선택하여 각각에 대해 실험하였다. 건조시간 및 온도는 120℃ 10분, 탄화 온도는 300℃ 30분 그리고 회화온도는 550℃ 4시간으로 고정하였다. 한약재의 종류에 따라 차이가 있으나 탄화온도가 높으면 탄화단계 없이 회화가 되어 300℃로 고정하였다. 회화 온도 역시 한약재의 종류에 따라 차이가 있으나 500℃에서는 일부 한약재의 회화가 불충분하였으며 600℃에서는 카드뮴이 50%이상 손실되어 550℃로 설정하였다.

개질제 종류에 따른 중금속의 회수율을 보면 인산을 사용하는 경우(Fig. 5) 카드뮴은 평균 76.9%의 회수율을 나타냈으며 가장 높은 회수율 건강으로 96.3 %, 가장 낮은 회수율은 백출로 65.7%를 나타냈다. 납은 평균 73.3%의 회수율을 나타냈으며 가장 높은 회수율은 건강으로 80.4%, 가장 낮은 회수율은 계피로 65.4%를 나타내어 카드뮴의 회수율이 납보다 약 3%이상 높게 나타났다. DETAPMP를 개질제로 사용하는 경우(Fig.6) 카드뮴은 평균 99.7%의 회수율을 나타냈으며 가장 높은 회수율은 건강으로 104.8 %, 가장 낮은 회수율은 계피로 95.4%를 나타냈다. 납은 평균 82.0%의 회수율을 나타냈으며 가장 높은 회수율은 건강으로 92.8%, 가장 낮은 회수율은 계피로 74.4%를 나타내어 카드뮴의 회수율이 납보다 13%이상 높게 나타났다. 이는 DETAPMP를 개

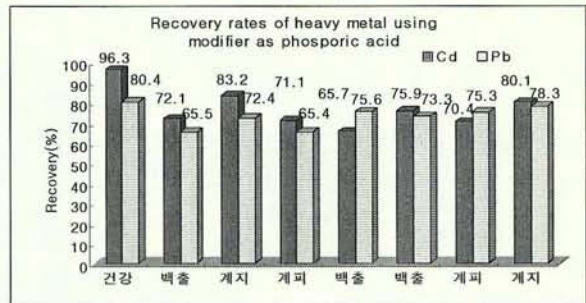


Fig. 5. Recovery rates of heavy metal using 5mL of 0.2% Phosphoric acid as modifier : ACN(solvent), drying condition (120℃,10min), carbonization condition(300℃, 30min) and ash condition(550℃ 4hr.).

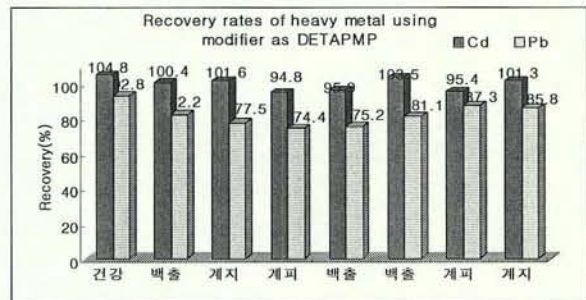


Fig. 6. Recovery rates of heavy metal using 5mL of 0.2% DETAPMP as modifier :ACN (solvent), drying condition (120℃,10min), carbonization condition(300℃, 30min) and ash condition(550℃ 4hr.).

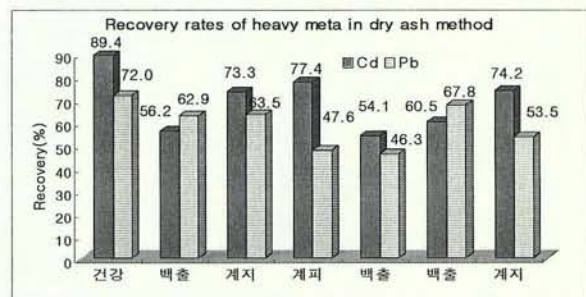


Fig. 7. Recovery rates of heavy metal in dry ash method at 300℃of carbonization condition and 550℃of ash condition for 4hr.

질제로 사용 시 카드뮴은 납보다 인산염과 반응이 효율적으로 일어나 회화온도의 상승으로 높은 회수율을 나타낸 것으로 사료된다. 개질제를 첨가하지 않은 고전적인 건식법에서는

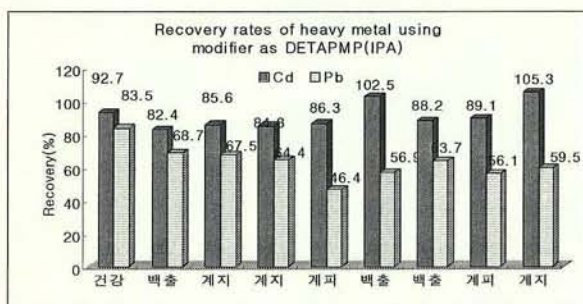


Fig. 8. Recovery rates of heavy metal using 5ml of 0.2% DETAPMP as modifier : IPA (solvent), drying condition(120°C, 10min), carbonization condition(300°C, 30min) and ash condition(550°C 4hr.).

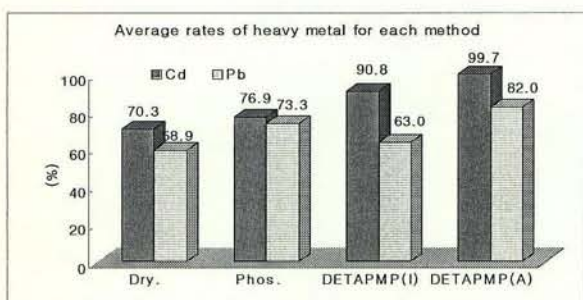


Fig. 9. Comparison of recovery rates of heavy metals for each method.

Fig. 7, Fig. 9에서 보듯이 카드뮴과 납이 평균 70.3%와 58.9%의 낮은 회수율을 나타냈으며 백출은 카드뮴과 납의 회수율이 54.1%와 46.9%로 가장 낮게 나타나 DETAPMP 개질제 평균회수율에 보다 30%이상 낮은 것으로 나타났다. 용매에 대한 영향으로 이소프로필알콜을 사용 시 (Fig. 8) 평균 회수율은 카드뮴 90.8% 및 납 63.0%로 나타나 이소프로필알콜 (IPA)보다 아세토니트릴의 회수율이 높은 것으로 나타났다(Fig. 9). 각 시험법 비교 시 DETAPMP를 사용하여 아세토니트릴에 녹였을 때가 카드뮴과 납이 가장 높은 회수율인 99.7%와 82.0%, 고전적인 건식법은 카드뮴과 납이 평균 70.3%와 58.9%로 나타나 인산염계 개질제를 사용함으로써 건식법에서 회수율을 높일 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 동물성 한약재의 경우 대상 한약재 14종 30건에 대한 결과로서 기준치는 설정되어 있지는 않으나 총 검사건수 30중 16건(53.3%)이 식물성 한약재 기준치를 초과하여 중금속 오염이 심한 것으로 나타났다. 동물성 한약재 중금속 오염 특징은 1종 중금속보다는 2종 이상 오염된 한약재가 8건인 26.7% 높았으며, 식물성 한약재에서 소량 검출되었던 비소와 수은이 각각 5건, 6건 검출되어 비소와 수은의 오염이 심한 것으로 나타나 동물성 한약재에 대한 잠정주간섭취허용량(PTWI)을 산출하여 동물성 한약재에 대한 중금속허용기준 선정이 필요하다고 사료된다.

2. 식물성 한약재의 경우 16종 79건의 검사 결과 기준치를 초과한 중금속은 납과 카드뮴이 8건이었으며, 비소와 수은은 기준치를 초과한 한약재가 없어 비소와 수은에 대한 한약재의 안전성을 확인 할 수 있었다. 부적합 한약재는 백출, 계지, 건강 및 백복령이었으며 백출은 5건 중 3건이 부적합되어 60%의 부적율을 나타냈고 계지(계피포함)의 경우는 7건 중 3건이 기준치를 초과하였다. 또한 납 3mg/kg이상, 카드뮴 0.1mg/kg이상 검출된 한약재는 7건(85.7%)으로 나타나 백출과 계피(계지)는 식물 특성상 중금속을 잘 흡수하는 것으로 나타났다.

3. 중금속에 오염된 한약재의 탕제 제조시 이행율은 납의 경우 5.0%~11.1%(12 μ g/kg~180 μ g/kg), 카드뮴은 0.2%~13.4%(1.0 μ g/kg~29 μ g/kg)로 나타나 탕제로의 이행율이 매우 낮았다. 이행율은 한약재에 따라 차이가 있었으며 이는 일부 중금속들이 한약재에 포함된 특정 성분에 따른 영향으로 특정성분이 가열 추출시 착화합물을 형성하여 착화합물의 화학적 성질에 따라 침전되거나 용해되어⁵⁻⁷⁾ 이행율의 차이가 발생 한 것으로 사료된다. 또한 이러한 실험결과 유해중금속에 오염된 한약재라도 실제 음용 시 매우 낮은 농도이므로 이에 대한 한약재별 중금속허용기준을 설정하기 위한 보다 많은 연구가 필요하며 이를 뒷받침하기 위한 한약재의 탕제 방법 및 탕액의 실험방법에

대한 표준화가 필요할 것으로 사료된다.

4. 시료전처리 방법에서는 건식법에 인산염계 개질제인 DETAPMP를 첨가하여 분석한 결과 개질제 용매와 상관없이 쌀의 CRM에서는 납, 카드뮴, 비소 모두 95%의 회수율을 얻을 수 있었다. 그러나 시료의 성질이 복잡한 한약재의 경우 개질제 용매의 종류에 따라 차이를 보였으며 최종적으로 DETAPMP 농도 0.2% 용매 아세트니트릴 사용 시 가장 좋은 결과인 카드뮴은 평균 99.7%의 회수율, 납은 평균 82.0%의 회수율을 얻을 수 있어 개질제를 사용한 건식법도 중금속 전처리 방법으로서 좋은 방법이라고 사료된다.

참고문헌

1. 박진한(2006), 창업정보학회지 9(2), pp. 45-57.
2. 김종욱, 최호영, 조정희, 김도훈, 강인호, 심영훈, 김은경 (2002), 한약재유해물질 모니터링사업(I). 대한본초학회지 17(2), pp. 235-245.
3. 박해모, 최경호, 정진용, 이선동 (2006), 한약재 복용으로 인한 섭취량 추정 및 위해성 평가연구, 한국환경보건학회지 32(2), pp. 186-191.
4. 식품의약품안전청 고시 제 2004-170호(2006).
5. 정구복, 김원일, 이종식, 김진호, 이정책 (2007), 토양 내 중금속 존재형태와 미나리 중 함량과의 관계, 한국토양비료학회지 40(2), pp. 164-171.
6. 김남재, 심상범, 류재환, 김종우, 홍남두 (1996), 한약 중 중금속 함량 및 용출에 관한 연구. 경희의학 12(2), pp.158-166.
7. Okuda T, Mori K, Ida KT (1982), Effects of the interaction of tannins with co-existing substances. II. Reduction of heavy metal ions and solubilization of precipitates, Yakugaku Zasshi, pp. 102-735.
8. Yoshida T, Koyama S, Okuda T (1981), Effects of the interaction of tannins with co-existing substances. I. Inhibitory effects of tannins on cuperic ion-catalyzed autoxidation of ascorbic acid. Yakugaku Zasshi, pp.101-685.
9. FAO/WHO(1984), Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius XVII (Contaminants), Food and Agriculture Organization of United Nations/World Health Organization, Rome.
10. Massaro, E.J.(1990), Handbook of Human Technology, pp149~188.
11. Rhee, J.S(1995), A Study on the Content of Heavy Metal in Domestic or Foreign Oriental Medicine by means of Quantitative Analytical Method.
12. Park, C.Y.(1987), A Study on Heavy metal and Residual Pesticide in Oriental Medicine.
13. Kim, M.M(1985), A Study on Heavy metal Contents in Soil and Vegetable.

여 백

근적외선 분광분석법을 이용한 식용유지 품질평가 연구

김재관 · 최옥경 · 황선일 · 정진아 · 김윤성 · 박신희 · 손미희 · 권혜정
식품분석팀

Quality Evaluation of Vegetable oils by NIRS

Jae-Kwan Kim, Ok-Kyung Choi, Sun-II Hwang, Jin-A Jeong, Yun-Sung Kim,
Sin-Hee Park, Mi-Hui Son and Hye-Jung Kwon
Food Analysis Team

ABSTRACT : The possibility of rapid quantitative analysis of AV(Acid Value), IV(Iodine Value) and fatty acids in vegetable oils with NIRS(Near-infrared spectroscopy) was evaluated. A calibration equation calculated by MPLS regression technique was developed and correlation coefficient of determination for AV, IV, C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, and C20:0 contents were 0.9727, 0.997, 0.9805, 0.942, 0.9987, 0.9994, 0.9966, and 0.975 respectively. According to the data obtained from validation study, R^2 of contents of perilla, corn, soybean, rapeseed oils were 0.897, 0.993, 0.935, 0.707, 0.994, 0.996, 0.984, 0.798, SEP of contents of 0.185, 1.367, 0.899, 0.640, 1.498, 1.360, 0.476, 0.076 by MPLS. The results indicate that the NIRS procedure can potentially be used as a non-destructive analysis method for the rapid and simple measurement of AV, IV and fatty acids in vegetable oils.

Key Word : NIRS, Vegetable oils, AV, IV, fatty acids.

요약 : 근적외선 분광광도법을 이용하여 식물성식용유지의 AV, IV, C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, 및 C20:0를 신속하게 정량하여 품질을 평가할 수 있는 가능성을 조사하였다. MPLS를 이용하여 도출된 검량선 상관도는 각각 0.9727, 0.997, 0.9805, 0.942, 0.9987, 0.9994, 0.9966, 0.975로 나타났다. 검증했을때의 상관도는 각각 0.897, 0.993, 0.935, 0.707, 0.994, 0.996, 0.984, 0.798로 나타났으며 SEP는 0.185, 1.367, 0.899, 0.640, 1.498, 1.360, 0.476, 0.076으로 나타나 스크리닝 분석법으로써 활용이 가능한 것으로 나타났다.

주제어 : 근적외선 분광분석법, 식용유지, 산가, 요오드가, 지방산

1. 서 론

식용유지는 단백질, 탄수화물과 함께 식품의 3대 영양소로서 중요한 에너지원인 동시에 생리작용에 필요한 필수지방산을 공급하며 지용성비타민의 운반체로 작용하는 중요한 영양 성분이다. 또한 각종 식품에 풍부한 풍미를 부여할 뿐만 아니라 열을 전달하는 매체로서 음식의 유연성과 바삭바삭한 질감을 형성하여 음식의 맛을 향상시켜주는 등 식품에 독특한

특성을 부여하고 식후 포만감을 느끼게 한다^{1,2)}.

최근 외식산업의 발달 등 식생활의 급격한 서구화로 인해 식용유지의 섭취량이 지속적으로 증가하였는데 국민 1인당 1년에 공급되는 유지량이 1985년 9.2kg에서 2005년에는 18.5kg로 증가되었으며 같은 기간 1인당 1일 공급량 역시 25.3g에서 50.7g로 20년 동안 약 두배가 증가되었다. 또한 식용유지의 소비동향은 동물성유지는 지속적으로 감소하고 식물성유지의 소비량이 증가하는 경향을 보이고 있다³⁾.

이와 같은 식용유지의 소비추세는 식품의 질과 안전성을 중요시하는 사회현상에 따라 품질관리 및 품질평가를 더욱 중요한 문제로 대두시키고 있다.

식용유지의 품질평가에 대하여 많은 연구가 보고되고 있으나 그 방법이 복잡하여 다량의 시약이 필요하고 재현성과 분석에 걸리는 시간 때문에 많은 양의 시료를 처리하는 반복적인 분석에는 여러 가지 문제점을 노출하고 있다. 따라서 식용유지의 품질을 쉽게 판별할 수 있는 분석법을 확립하여 효율적인 품질관리가 이루어져야 할 것이다. 이에 본 연구에서는 적은 양의 시료로서 빠른 시간 내에 측정이 가능한 근적외선분광분석법을^{4,9)} 이용하여 산가, 요오드가, 지방산 등을 신속, 정확하게 측정하여 식용유지의 품질을 평가할 수 있는 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석시료

2007년 1월부터 12월까지 경기지역에서 유통되고 있는 식용유지를 대상으로 하였다. 유형별로는 고추씨기름 7건, 콩기름 49건, 옥수수기름 39건, 올리브유 33건, 채종유(카놀라유) 34건, 포도씨유 33건, 미강유(현미유) 5건, 해바라기유 6건, 팜유 6건, 향미유 4건, 호박씨유 2건, 호두유 3건, 정제가공유지 및 홍화유 각 1건, 기타식용유지 3건등 총 15종 226건을 대상으로 하였다.

2.2. 시약 및 기기

지방산 methyl ester(palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidic acid)표준품은 순도 99%제품(Sigma Co., USA)을 사용하였으며 그 외의 이화학적 성분분석에 사용한 시약은 HPLC용 및 특급시약(DaeJung, Korea, J.T. Baker. USA, Merck. USA, Wako, Japan)을 사용하였다. NIR

Systems은 liquid analyzer가 장착된 NIRS 6500 Spectrophotometer(FOSS NIR System Inc, U.S.A)를 사용하였으며 가동 및 통계프로그램은 ISI SCAN(Verson 2.71)과 WINISI IIITM(Version 1.50E, InfraSoft International U.S.A)를 사용하였다. 이화학적인 방법에 의한 산가(AV, Acid Value), 요오드가(IV, Iodine Value)의 측정은 manual titrator (Schott, Germany)를 사용하였으며 지방산은 dry thermo bath(MG-2100, EYELA, JAPAN)와 HP-7683 injector가 장착된 GC HP-6890 (Hewlett Packard, U.S.A)system을 사용하였다.

2.3. 스펙트럼측정 및 화학적 분석

투과법을 이용하여 Table 1의 조건으로 각 시료의 스펙트럼을 측정하였다. 시료를 직경 8mm의 일회용 바이알에 취하여 온도에 의한 스펙트럼의 오차를 줄이기 위해 60℃로 가온한 후 liquid analyzer를 사용하여 파장 400~2,500nm의 범위에서 2nm의 간격으로 측정하여 1,050개의 data points를 얻었다. Reference로 공기를 16회 반복 측정한 후 각 시료를 32회 반복 측정한 평균치로서 스펙트럼을 얻었으며 시료 1점당 2회 반복 측정하였다.

Table 1. Conditions of scanning parameters

Detection mode	Liquid transmission
Sample cell	Vial, 8×40mm
Temperature	60℃
Attachment profile	Liquid analyzer
Wavelength	400~2,500nm
Spectrum	1,050 data points
Scanning	Reference revs. 16
	Sample 1
	Sample revs. 32

AV, IV 및 지방산 분석은 식품공전법에 따라 각각 3회 분석하여 그 평균치를 이화학적 분석치로 하였으며 지방산 분석조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Analysis condition of GC

Detector	FID(Hewlett Packard, U.S.A)
Column	SP TM -2560 capillary column (100m×0.25mm×0.20μm film)
Gas Flow Rate	N ₂ : 1mℓ/min
	Air : 300mℓ/min
	H ₂ : 30mℓ/min
	Split ratio : 1/50
Temperature	Injector : 230℃
	Detector : 230℃
	Oven : 180℃
	5℃/min for 10min 230℃ for 20min

3. 결과 및 고찰

3.1. 식용유지의 품질특성

각 식용유지의 AV 및 IV의 특성을 Table 3에 나타내었다. 각 식용유지에 따라 다양한 값을 나타냈는데 AV의 경우 고추씨유 1.2~1.7, 콩기름 0.01~0.11, 옥수수기름 0.07~0.21, 올리브유 0.08~0.94, 카놀라유 0.02~0.11, 팜유 0.05~0.07, 포도씨유 0.06~0.18, 현미유 0.2~0.5, 해바라기유 0.04~0.36, 향미유 0.23~3.5, 호박씨유 2.4~0.0, 호두유 0.08~1.5, 기타식용유지 0.08~0.38, 정제가공유지 0.07, 홍화유 0.10으로 나타났다. 정제가공유지 및 홍화유를 제외한 각 식용유지의 평균값은 각각 1.4, 0.06, 0.11, 0.51, 0.06, 0.06, 0.12, 0.34, 0.13, 1.1, 0.1, 1.4, 0.69, 0.17로 나타났다. 고추씨유와 같이 색택이 진한 식용유지에서 AV가 비교적 높게 나타났으며 맑은 색택을 나타내는 식용유지에서 비교적 낮게 나타나는 경향을 보였다. 이중 해바라기유와 향미유에서 각각 1건이 규격기준을 초과하는 것으로 나타나 약 0.88%의 부적합률을 나타냈다. 대량으로 유통되고 식품가공용으로 사용되지 않은 완제품에

서의 AV 부적합은 매우 드문 현상으로 본 연구에서 부적합으로 판정된 제품은 유통과정에 문제가 있는 것으로 추정된다. 특히 향미유의 경우 올리브유를 주성분으로 하고 이에 후추 등을 다량 첨가한 것으로 후추의 수분 등으로 인해 AV가 높아진 것으로 사료된다. 한편 IV는 고추씨유 133.5~138.1, 콩기름 124.1~137.1, 옥수수기름 116.4~127.1, 올리브유 76.1~87.9, 카놀라유 112.1~122.2, 팜유 52.1~56.9, 포도씨유 126.1~144.9, 현미유 101.0~108.7, 해바라기유 80.1~134.5, 향미유 83.4~133.3, 호박씨유 118.1~119.4, 호두유 149.6~156.7, 기타식용유지 90.4~132.3, 정제가공유지 98.3, 홍화유 140.9로 나타났으며 해바라기유의 경우 고올레산 해바라기유를 제외하면 126.6~134.5의 값을 나타내었다. 정제가공유지 및 홍화유를 제외한 각 식용유지의 IV 평균값은 각각 135.3, 130.4, 121.9, 82.1, 117.3, 135.0, 104.5, 122.4, 115.3, 140.9, 119.4, 152.1, 111.9로 나타나 식용유지의 불포화도에 따라 많은 차이를 나타내었다.

Table 4 및 Fig. 1은 각 식용유지의 지방산 조성 및 지방산 표준품의 크로마토그램을 나타낸 것으로 C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{18:3}, C_{20:0}이 각각 고추씨유에서는 13.4~17.3%, 2.2~2.5%, 8.0~9.2%, 71.1~74.8%, 0.31~0.63%, 0.29~0.35%로 평균값은 각각 14.3%, 2.4%, 8.8%, 74.0%, 0.40%, 0.32%로 나타났다. 콩기름에서는 11.1~12.9%, 3.8~5.4%, 20.8~27.7%, 51.6~55.5%, 4.2~7.8%, 0.34~0.42%로 평균값은 각각 11.9%, 4.7%, 23.3%, 54.1%, 6.1%, 0.38%로 나타났다. 옥수수기름에서는 11.8~14.6%, 2.0~2.7%, 27.7~32.4%, 49.9~56.2%, 0.35~1.9%, 0.39~0.52%로 평균값은 각각 12.9%, 2.2%, 29.9%, 53.9%, 0.92%, 0.45%로 나타났다. 올리브유에서는 10.6~24.3%, 2.8~6.1%, 35.7~77.8%, 2.3~22.2%, 0.48~0.82%, 0.37~0.78%로 평균값은 각각 13.9%, 3.9%, 70.5%, 8.0%, 0.63%, 0.45%로 나타났다. 카놀라유에서는 4.6~8.9%, 2.0~2.7%, 45.7~62.3%, 21.0~36.6%, 5.9~10.1%, 0.59~

Table 3. The Comparison of AV, IV and fatty acids in vegetable oils

		Acid value	Iodine value
Red pepper seed Oil	Min.	1.2	133.5
	Max.	1.7	138.1
	Mean	1.4	135.3
Soybean oil	Min.	0.01	124.1
	Max.	0.11	137.1
	Mean	0.06	130.4
Corn oil	Min.	0.07	116.4
	Max.	0.21	127.1
	Mean	0.11	121.9
Olive oil	Min.	0.08	76.1
	Max.	0.94	87.9
	Mean	0.51	82.1
Canola oil	Min.	0.02	112.1
	Max.	0.11	122.2
	Mean	0.06	117.3
Palm oil	Min.	0.05	52.1
	Max.	0.07	56.9
	Mean	0.06	53.3
Grape Seed oil	Min.	0.06	126.1
	Max.	0.18	144.9
	Mean	0.12	135.0
Brown rice oil	Min.	0.2	101.0
	Max.	0.5	108.7
	Mean	0.34	104.5
Sunflower oil	Min.	0.04	80.1
	Max.	0.36	134.5
	Mean	0.13	122.4
Seasoning oil	Min.	0.23	83.4
	Max.	3.5	133.3
	Mean	1.1	115.3
Pumpkin seed oil	Min.	2.4	118.1
	Max.	3.5	119.4
	Mean	2.9	118.7
Walnut oil	Min.	0.08	149.6
	Max.	1.5	156.7
	Mean	0.69	152.1
Other vegetable oils	Min.	0.08	90.4
	Max.	0.38	132.3
	Mean	0.17	111.9

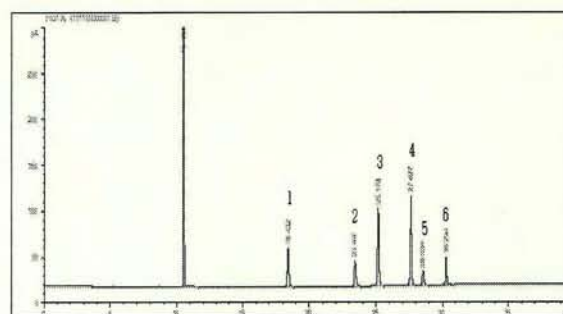


Fig. 1. Chromatography of fatty acid standards.

1. Palmitic acid, 2. Stearic acid, 3. Oleic acid, 4. Linoleic acid, 5. Linolenic acid, 6. Arachidic acid

0.64%로 평균값은 각각 5.5%, 2.2%, 58.9%, 24.8%, 8.4%, 0.2%로 나타났다. 팜유에서는 44.8~45.9%, 4.5~4.6%, 36.9~37.4%, 9.3~9.7%, 0.14~0.17%, 0.36~0.38%로 평균값은 각각 45.3%, 4.6%, 37.1%, 9.5%, 0.16%, 0.38%로 나타났다. 포도씨유에서는 6.9~9.7%, 3.6~5.4%, 14.9~27.6%, 58.7~73.7%, 0.18~0.88%, 0.16~0.39%로 평균값은 각각 8.0%, 4.1%, 20.4%, 66.9%, 0.38%, 0.24%로 나타났다. 현미유에서는 15.4~18.1%, 1.8~2.1%, 40.3~43.6%, 22.5~27.5%, 0.41~0.43%, 0.62~0.74%로 평균값은 각각 17.1%, 2.0%, 41.9%, 24.9%, 0.42%, 0.70%로 나타났다. 해바라기유에서는 3.8~6.8%, 3.4~5.3%, 24.7~87.4%, 5.0~64.9%, 0.14~0.94%, 0.26~0.34%로 평균값은 각각 6.2%, 4.0%, 36.9%, 52.5%, 0.47%, 0.30%로 나타났다. 향미유에서는 9.8~15.9%, 2.4~4.8%, 19.0~76.5%, 6.8~57.4%, 0.73~13.8%, 0.34~0.43%로 평균값은 각각 11.7%, 4.0%, 39.3%, 39.9%, 4.7%, 0.4%로 나타났다. 호박씨유에서는 13.7~14.2%, 6.5~6.7%, 20.9~21.1%, 57.3~57.8%, 0.36~0.59%, 0.3~0.5%로 평균값은 각각 14.0%, 6.6%, 21.0%, 57.6%, 0.48%, 0.40%로 나타났다. 호두유에서는 6.8~7.8%, 2.6~2.9%, 14.8~18.1%, 60.4~61.1%, 11.6~13.3%, 0~0로 평균값은 각각 7.3%, 2.8%, 16.9%, 60.8%, 12.2%, 0%로 나타났다. 기타 식용유지에서는 9.8~15.9%, 2.5~4.5%,

Table 4. The Comparison of AV, IV and fatty acids in vegetable oils

Vegetable oils		Item	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{20:0}	SFA	PUFA	UFA
Red pepper seed oil	Min.		13.4	2.2	8.0	71.1	0.31	0.29	15.8	71.7	79.8
	Max.		17.3	2.5	9.2	74.8	0.63	0.35	20.2	75.1	84.2
	Mean		14.3	2.4	8.8	74.0	0.40	0.32	16.7	74.4	83.3
Soybean oil	Min.		11.1	3.8	20.8	51.6	4.2	0.34	15.6	56.0	81.6
	Max.		12.9	5.4	27.7	55.5	7.8	0.42	18.4	62.9	84.4
	Mean		11.9	4.7	23.3	54.1	6.1	0.38	16.6	60.2	83.4
Corn oil	Min.		11.8	2.0	27.7	49.9	0.35	0.39	14.0	51.0	82.2
	Max.		14.6	2.7	32.4	56.2	1.9	0.52	17.8	57.7	86.0
	Mean		12.9	2.2	29.9	53.9	0.92	0.45	14.8	53.5	82.7
Olive oil	Min.		10.6	2.8	35.7	2.3	0.48	0.37	14.6	2.2	40.1
	Max.		24.3	6.1	77.8	22.2	0.82	0.78	31.2	22.7	85.4
	Mean		13.9	3.9	70.5	8.0	0.63	0.45	18.1	8.6	79.1
Canola oil	Min.		4.6	2.0	45.7	21.0	5.9	0.59	6.6	24.6	88.8
	Max.		8.9	2.7	62.3	36.6	10.1	0.64	11.1	43.8	93.3
	Mean		5.5	2.2	58.9	24.8	8.4	0.2	8.0	33.2	92.0
Palm oil	Min.		44.8	4.5	36.9	9.3	0.14	0.36	49.5	46.6	9.9
	Max.		45.9	4.6	37.4	9.7	0.17	0.38	50.7	47.4	10.1
	Mean		45.3	4.6	37.1	9.5	0.16	0.38	50.0	47.0	9.9
Grape Seed oil	Min.		6.9	3.6	14.9	58.7	0.18	0.16	11.0	59.1	84.6
	Max.		9.7	5.4	27.6	73.7	0.88	0.39	15.4	74.0	88.9
	Mean		8.0	4.1	20.4	66.9	0.38	0.24	12.2	67.3	87.8
Brown rice oil rice-bran	Min.		15.4	1.8	40.3	22.5	0.41	0.62	17.3	22.9	63.6
	Max.		18.1	2.1	43.6	27.5	0.43	0.74	20.9	27.9	68.5
	Mean		17.1	2.0	41.9	24.9	0.42	0.70	19.5	25.1	67.0
Sunflower oil	Min.		3.8	3.4	24.7	5.0	0.14	0.26	7.6	5.3	87.5
	Max.		6.8	5.3	87.4	64.9	0.94	0.34	12.5	61.7	92.4
	Mean		6.2	4.0	36.9	52.5	0.47	0.30	10.4	52.7	89.7
Seasoning oil	Min.		9.8	2.4	19.0	6.8	0.73	0.34	12.3	8.4	80.1
	Max.		15.9	4.8	76.5	57.4	13.8	0.43	19.9	64.2	87.7
	Mean		11.7	4.0	39.3	39.9	4.7	0.4	16.1	44.6	83.9
Pumpkin seed oil	Min.		13.7	6.5	20.9	57.3	0.59	0.30	20.7	78.8	57.9
	Max.		14.2	6.7	21.1	57.8	0.36	0.50	21.2	79.3	58.2
	Mean		14.0	6.6	21.0	57.6	0.48	0.40	21.0	79.0	58.0
Walnut oil	Min.		6.8	2.6	14.8	60.4	11.6	0	9.6	72.2	89.2
	Max.		7.8	2.9	18.1	61.1	13.3	0	10.8	74.4	90.4
	Mean		7.3	2.8	16.9	60.8	12.2	0	10.0	73.0	90.0
Other vegetable oils	Min.		9.8	2.5	22.2	6.8	0.91	0.34	12.3	20.3	80.1
	Max.		15.9	4.5	67.0	54.4	13.8	0.41	19.9	61.6	87.7
	Mean		12.1	3.9	43.0	33.7	7.1	0.37	16.2	40.8	83.8

C_{16:0} : Palmitic acid, C_{18:0} : Stearic acid, C_{18:1} : Oleic acid, C_{18:2} : Linoleic acid, C_{18:3} : Linolenic acid
 C_{20:0} : Arachidic acid, SFA : Saturated fatty acid, UFA : Unsaturated fatty acid, PUFA : Polyunsaturated fatty acid.

22.2~67.0%, 6.8~54.4%, 0.91~13.8%, 0.34~0.41로 평균값은 각각 12.1%, 3.9%, 43.0%, 33.7%, 7.1%, 0.37%로 나타났다. 정제가공유지는 4.1%, 1.9%, 53.8%, 18.4%, 0.60%, 7.6%로 나타났으며 기타 포화지방산이 13.6%로 나타났다. 홍화유는 7.5%, 2.8%, 15.0%, 74.4%, 0%, 0.3%로 나타났다.

지방산조성비에 의한 포화지방산의 함량은 팜유>정제가공유지>호박씨유>현미유>올리브유>고추씨유·콩기름>기타식용유지·향미유>옥수수유>포도씨유>홍화유>해바라기유·호두유>카놀라유순으로 높게 나타났다. 단일불포화지방산은 올리브유>카놀라유>기타식용유지>현미유>향미유>해바라기유>옥수수유>콩기름>호박씨유·포도씨유>호두유>홍화유>고추씨유>정제가공유지>팜유 순으로 높게 나타났다. 다중불포화지방산은 고추씨유·홍화유>호두유>포도씨유>콩기름>호박씨유>옥수수유>해바라기유>향미유>기타식용유지>카놀라유>현미유>올리브유>정제가공유지>팜유의 순으로 많은 것으로 나타났다. 이러한 지방산 조성은 올리브유와 현미유를 제외하고 기 보고된 연구결과와 비슷한 것으로 나타났다¹⁰⁻¹⁸⁾. 올리브유에서 기 보고된 바와는 다소 상이한 결과를 나타낸 것은 33건의 시료 중 3건에서 기인되었다. 3건의 올리브유 시료는 AV 및 IV에서는 규격기준 이내의 결과를 보였으나 지방산은 트랜스지방산이 다량 함유된 것으로 나타나 품질이 떨어지는 제품이 일부 유통되는 것으로 추정된다. 따라서 지방산 규격신설이 필요할 것으로 사료되며 더불어 이에 대한 지속적인 추적조사가 필요할 것으로 판단된다. 한편 현미유에서는 다른 식물성 식용유지와는 달리 2개의 지방산이 더 있는 것으로 나타났으나 표준품의 부재로 지방산 종류를 확인하지는 못하였으며 기 보고된 미강유등과 비교했을 때 linoleic acid (C18:2)가 약 8~10%정도 낮게 나타났다.

3.2. 검량식 작성 및 검증

400~2,500nm에서 측정된 스펙트럼을 Table 5의 조건으로 미분하여 검량식을 작성하였다. 선택된 파장영역에서 1차미분하고 4nm 간격으로 4개점을 smooth한 후 산란보정(SNV and Detrend)하는 방법으로 수행하였다. 그리고 Table 6에서와 같이 시료를 4개의 상호확인그룹(Cross validation groups)으로 나누어 data set에서 계산되어질 때 사용되는 최대 term 수를 16으로 정하고, 크게 차이가 나는 시료를 지우는 과정을 3~5회 반복하여 각 성분별로 작성하였다. 검량선 검증은 검량식 작성시 포함되지 않은 30개의 시료를 사용하였으며 시료 분석의 정확도는 근적외선분광분석 결과와 각 항목별 결정계수 및 표준오차로 나타내었다.

Table 5. Conditions of the first derivative

	derivative	1st
	gap	4 nm
Math treatment	smooth	4 point
	second smooth	1 point
Scatter	SNV and Detrend	

Table 6. Conditions of calibration curve for vegetable oils

Cross validation groups	4
Maximum number of terms	16
Number of outlier elimination passes	3~5
Missing data value	0
Critical 'T' outlier value	2.5
Critical 'GH' outlier value	10
Critical 'X' outlier value	10

부분최소제곱법(MPLS regression)으로 작성된 검량식은 Table 7과 같다. 유지의 중요한 품질 평가 항목인 AV는 R^2 (Coefficient of determination) 값이 0.9727, SEC(Standard Error of Calibration)는 0.0553, SECV(Standard Error of Cross Validation)는 0.0856으로 나타나 비교적 안정된 검량선을 얻을 수 있었다.

Table 7. Results of MPLS analysis for determining the acid value, iodine value and fatty acids

Item	Calibration			Validation			
	RSQ	SEC	SECV	RSQ	SEP	SEPC	Bias
Acid value	0.9727	0.0553	0.0856	0.897	0.185	0.188	0.017
Iodine value	0.9970	1.0854	1.1793	0.993	1.367	1.390	0.082
Palmitic acid	0.9805	0.4304	0.5038	0.935	0.899	0.999	0.108
Stearic acid	0.9420	0.2536	0.2761	0.707	0.640	0.652	0.005
Oleic acid	0.9987	0.7769	0.8595	0.994	1.498	1.513	0.516
Linoleic acid	0.9994	0.5780	0.6463	0.996	1.360	1.379	0.131
Linolenic acid	0.9966	0.1871	0.2177	0.984	0.476	0.486	0.010
Arachidic acid	0.9750	0.0217	0.0279	0.798	0.076	0.080	0.004

MPLS : Modified Partial Least Squares

SEC : Standard Error of Calibration

SEP : Standard Error of Prediction

SECV : Standard Error of Prediction Corrected for bias

SEPC : Standard Error of Prediction Corrected for bias

Bias : Difference between reference and NIR values

검량식을 검증한 결과 AV는 R^2 값이 0.897, SEP (Standard Error of Prediction)는 0.185, SEPC(Standard Error of Prediction Corrected for bias)는 0.188, bias 0.017로 나타났다. 검량선의 R^2 값이 0.99이상으로 나타날 경우 매우 신뢰성 있는 검량선으로 판단할수 있는데 AV의 R^2 이 값이 그 이하로 나타난 것은 검량선 작성에 사용된 시료의 AV의 범위가 0.01~3.5로 비교적 좁고 특히 대부분 시료의 AV가 0.2이하로 나타난 것에 기인한다. 검증했을 때의 R^2 역시 0.9 이하로 낮게 나타났는데 이는 호박씨 기름과 고추씨기름등에 기인한 것으로 시료 구입의 어려움 때문에 검량선에 사용한 시료의 수가 적고 또한 심하게 착색되어 있어 낮게 나타났다. 그러나 이것을 제외하고 검증했을 때의 R^2 값은 0.932로 나타나 실제 분석에 응용할 때 AV가 0.2이하로 낮게 나타나는 검량선과 0.5이상으로 나타나는 식용유지의 검량선을 작성하여 시험하는 것이 효과적으로 나타났다으며 분석오차를 줄이기 위해 지속적인 시료의 업데이트가 필요할 것으로 사료된다.

IV는 R^2 값이 0.997, SEC는 1.0854, SECV는

1.1793으로 나타났으며 미지시료를 이용하여 검량식을 검증한 결과 R^2 값이 0.993, SEP는 1.367, SEPC는 1.390, bias는 0.082로 나타났다. 검량선의 R^2 값이 매우 높게 나타난 것은 식용유지의 IV 범위가 52.1~156.7로 분포범위가 넓기 때문이며 AV과 달리 시료의 선택에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. IV는 지방산의 불포화도를 파악할 수 있는 중요한 항목이나 시험자의 숙련도가 떨어질 경우 오차가 크게 나타나는 단점이 있다. 그러나 작성된 검량선은 식용유지의 IV를 높은 재현성으로 효과적으로 측정할 수 있는 것으로 나타났다.

지방산 중 palmitic acid는 R^2 값이 0.9805, SEC는 0.4304, SECV는 0.5038로 나타났으며 검증한 결과 R^2 0.935, SEP는 0.899, SEPC는 0.999, bias는 0.108로 나타났다. Stearic acid는 R^2 0.942, SEC는 0.2536, SECV는 0.2761로 나타났다으며 검증한 결과 R^2 0.707, SEP는 0.640, SEPC는 0.652, bias 0.005이었다. Oleic acid는 R^2 0.9987, SEC는 0.7769, SECV는 0.8595로 나타났다으며 검증한 결과 R^2 0.994, SEP는 1.498, SEPC는 1.513, bias 0.516으로 나타났다.

Linoleic acid는 R^2 0.9994, SEC는 0.578, SECV는 0.6463으로 나타났으며, 검증한 결과 R^2 0.996, SEP는 1.360, SEPC는 1.379, bias 0.131으로 나타났다. Linolenic acid는 R^2 0.9966, SEC는 0.1871, SECV는 0.2177로 나타났으며 검증한 결과 R^2 0.984, SEP는 0.476, SEPC는 0.486, bias 0.01로 나타났다. Arachidic acid는 R^2 0.975, SEC는 0.0217, SECV는 0.0279로 나타났으며 검증한 결과 R^2 0.798, SEP는 0.076, SEPC는 0.080, bias 0.004로 나타났다. 대부분의 지방산에서 비교적 안정된 결과를 나타내었으나 stearic acid와 arachidic acid는 검증했을 때 신뢰도가 다소 낮게 나타났다. 신뢰도가 낮게 나타난 이유는 호박씨기름과 호두유 등의 시료수가 적었기 때문인데 충분한 시료를 확보하면 훨씬 더 높은 신뢰도를 나타낼 것으로 판단되며 작성된 검량선은 식용유지의 품질평가에는 활용이 가능한 것으로 나타났다.

Fig. 2~9는 이화학적 분석결과를 바탕으로 MPLS를 이용하여 작성한 검량선으로 정량범위는 AV 0~1.54, IV 51.4~180.1, palmitic acid 0~30.9%, stearic acid 0.23~6.7%, oleic acid 0~97.2%, linoleic acid 0~108.3%, linolenic acid 0~12.1% 그리고 arachidic acid 0~0.82%로 나타났다. 식용유지에 따라 AV, IV 및 지방산 조성 등 품질특성이 조금씩 다르기 때문에 각 검량선마다 data points가 2~3곳에 몰려있는 경향을 나타내고 있으며 이에 따라 검량식으로 정량할 수 있는 범위도 비교적 넓은 분포를 나타내고 있다.

3.3. 이화화적인 분석법과 근적외분석법의 오차비교

Table 8은 검증용 시료군에서 근적외분광분석법에 의한 결과와 식품공전법으로 수행하여 얻은 결과를 바탕으로 최소오차 및 최대오차를 단순 비교한 것으로 AV의 경우 시험법간의 차이는 최소 0.0, 최대 0.77이었으며, IV는 최소 0.01, 최대 2.9, palmitic acid는 최소 0.05%, 최대 2.9%, stearic acid는 최소 0.01%,

Table 8. Minimum and maximum errors with the NIR spectrum data and chemical assay data

Item	Min	Max
Acid value	0.0	0.77
Iodine value	0.01	2.9
Palmitic acid(%)	0.05	2.9
Stearic acid(%)	0.01	2.2
Oleic acid(%)	0.18	2.5
Linoleic acid(%)	0.07	3.5
Linolenic acid(%)	0.01	1.7
Arachidic acid(%)	0.01	0.19

최대 2.2%, oleic acid는 최소 0.18%, 최대 2.5%, linoleic acid는 최소 0.07%, 최대 3.5%, linolenic acid는 최소 0.01%, 최대 1.7%, arachidic acid는 최소 0.01%, 최대 0.19%로 나타났다. 한편 두 시험법의 평균값의 차이를 비교한 결과 시험법간의 차이는 AV의 경우는 0.02이었으며, IV는 0.08, palmitic acid는 0.11%, stearic acid는 0.01%, oleic acid는 0.19%, linoleic acid는 0.13%, linolenic acid는 0.01%로 arachidic acid는 0.004% 나타나 각각의 전체 평균값의 차이는 매우 적은 것으로 나타났다. AV를 비롯한 일부항목에서 비교적 큰 오차를 보이고 있으나 이는 검량선 작성 시 시료의 수가 적었던 호박씨, 고올레산 해바라기유, 고추맛 기름 등에 의한 것으로 이러한 현상은 시료의 수를 증가시킴으로서 쉽게 해결할 수 있을 것으로 판단된다. 적정법에 의한 AV, IV의 시험법이 시료의 채취량이나 종말점에서 시험자간의 판단차이 등으로 인해 많은 문제점을 노출하고 있는 점을 감안하면 본 시험법에서의 오차는 크게 문제가 되지 않을 것으로 사료된다. 한편 버터, 마아가린 등의 동시분석 가능성도 검토하였으나 수분함량이 많이 이를 제거해야 하는 문제로 인해 본 연구에서는 제외시켰다. 본 연구의 결과 근적외선 분광분석법으로 단시간 내에 AV, IV, 지방산 6종의 함량을 측정하여 식물성 식용유지의 품질특성

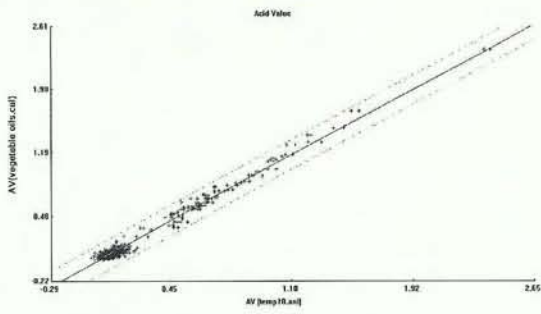


Fig. 2. Calibration curve for acid value in vegetable oils using MPLS.

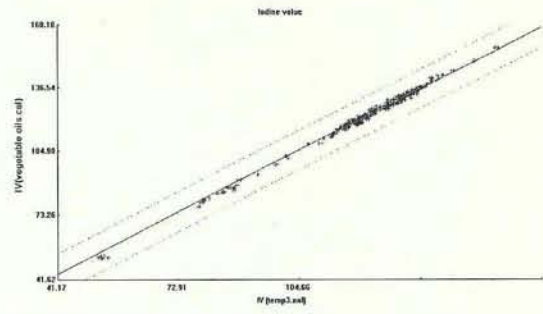


Fig. 3. Calibration curve for iodine value in vegetable oils using MPLS.

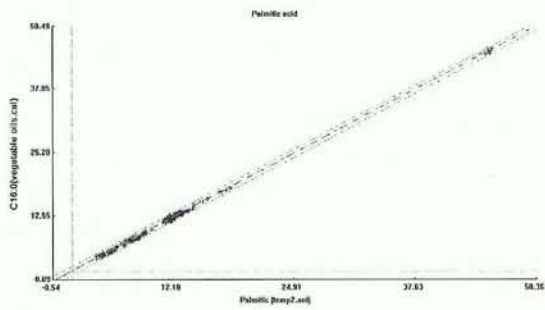


Fig. 4. Calibration curve for palmitic acid in vegetable oils using MPLS.

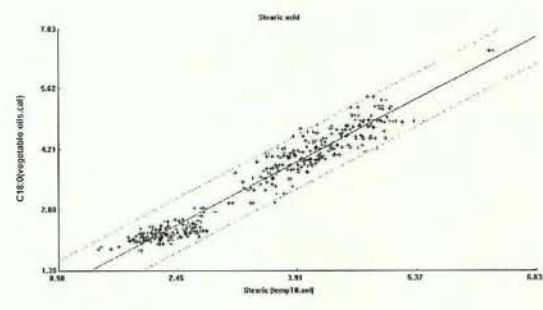


Fig. 5. Calibration curve for stearic acid in vegetable oils using MPLS.

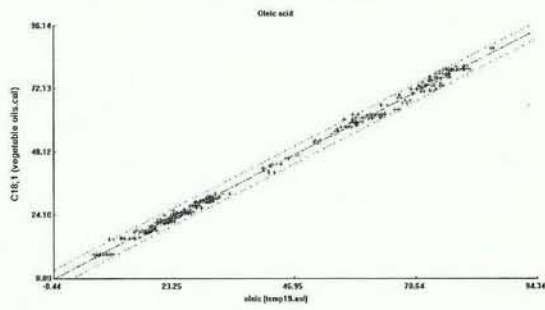


Fig. 6. Calibration curve for oleic acid in vegetable oils using MPLS.

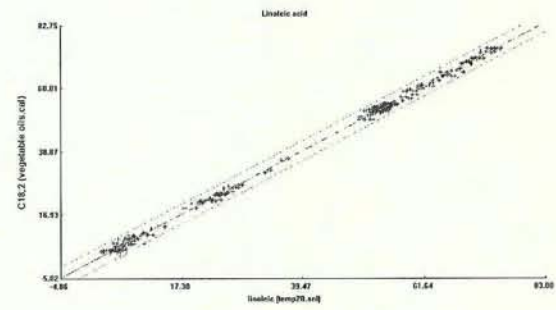


Fig. 7. Calibration curve for linoleic acid in vegetable oils using MPLS.

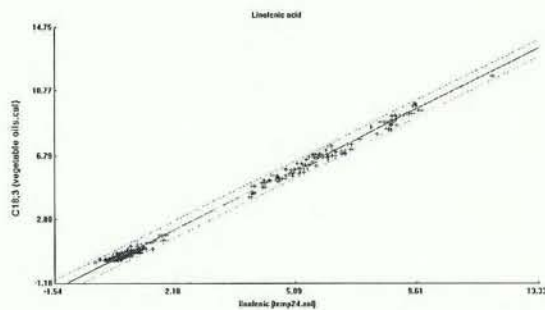


Fig. 8. Calibration curve for linolenic acid in vegetable oils using MPLS.

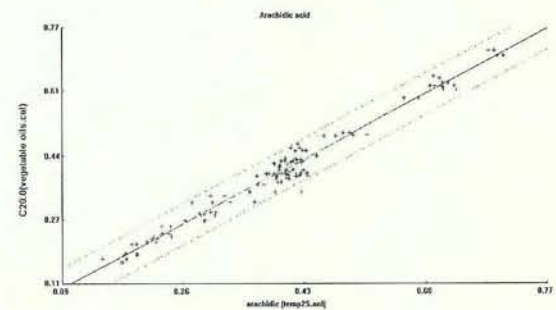


Fig. 9. Calibration curve for arachidic acid in vegetable oils using MPLS.

을 파악할 수 있는 가능성이 제시되었으며 스크리닝분석법으로써 충분한 활용가치가 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

근적외선 분광분석법을 이용하여 식물성식용유지의 AV, IV, 지방산(palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidic acid)을 측정할 수 있는 방법을 개발하였으며 유통중인 식용유지를 분석한 결과 다음과 같았다.

1. 개발된 검량식의 R^2 , SEC, SECV 값은 AV 가 각각 0.9727, 0.0553, 0.0856, IV는 0.997, 1.0854, 1.1793, 지방산 중 palmitic acid는 0.9805, 0.4304, 0.5038, stearic acid는 0.942, 0.2536, 0.2761, oleic acid는 0.9987, 0.7769, 0.8595, linoleic acid는 0.9994, 0.578, 0.6463, linolenic acid는 0.9966, 0.1871, 0.2177, arachidic acid는 0.975, 0.0217, 0.0279로 안정된 검량선을 얻었다.

2. 근적외선분광분석법과 이화학적 분석법의 평균값 차이는 AV 0.02, IV 0.08, palmitic acid 0.11%, stearic acid 0.01%, oleic acid 0.19%, linoleic acid 0.13%, linolenic acid 0.01%로 arachidic acid 0.004%로 나타났다.

3. 검량식을 검증한 결과 R^2 , SEP, SEPC, bias는 각각 AV에서 0.897, 0.185, 0.188, 0.017, IV에서 0.993, 1.367, 1.390, 0.082, palmitic acid에서 0.935, 0.899, 0.999, 0.108, stearic acid에서 0.707, 0.640, 0.652, 0.005, oleic acid에서 0.994, 1.498, 1.513, 0.516, linoleic acid에서 0.996, 1.360, 1.379, 0.131, linolenic acid 0.984, 0.476, 0.486, 0.010, arachidic acid에서 0.798, 0.076, 0.080, 0.004로 나타났다.

4. 지방산 조성비에 의한 포화지방산의 함량은 팜유>정제가공유지>호박씨유>현미유>올리브유>고추씨유, 콩기름>기타식용유지, 향미유>옥수수유>포도씨유>홍화유>해바라기유·호두유>카놀라유순으로 높게 나타났다. 단일불포화지방산은 올리브유>카놀라유>기

타식용유지>현미유>향미유>해바라기유>옥수수유>콩기름>호박씨유·포도씨유>호두유>홍화유>고추씨유>정제가공유지>팜유순으로 높게 나타났다. 다중불포화지방산은 고추씨유·홍화유>호두유>포도씨유>콩기름>호박씨유>옥수수유>해바라기유>향미유>기타식용유지>카놀라유>현미유>올리브유>정제가공유지>팜유의 순으로 높게 나타났다.

본 연구에서 개발한 방법은 간단하게 식용유지를 측정할 수 있어 스크리닝시험법으로 활용하면 인력, 분석시간 절약, 예산절감 및 실험환경 개선 등의 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 송재철 (1992), 식품재료학, 교문사, pp. 351-361.
2. 김동훈 (1998), 식품화학, 탐구당, pp. 451-506.
3. 한국농촌경제연구원 (2005), 식품수급표, <http://www.krei.re.kr/kor/main.php>
4. Marena Manley and Kerstin Eberle(2006), Comparison of Fourier transform near infrared spectroscopy partial least square regression models for South African extra virgin olive oil using spectra collected on two spectrophotometers at different resolutions and path lengths, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **14**(2), pp. 111-126.
5. T. Golebiowski, A.S. Leong and J.F. Panozzo (2005), Near infrared reflectance spectroscopy of oil in intact canola seed (*Brassica napus* L.). II. Association between principal components and oil content, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **13**(5), pp. 255-264.
6. T. Golebiowski (2004), Near infrared reflectance spectroscopy of oil in intact canola seed(*Brassica napus*, L.). I. Attributes of the intact seed spectrum, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **12**(5), pp. 325-330.

7. A. Jiménez Márquez (2003), Monitoring carotenoid and chlorophyll pigments in virgin olive oil by visible-near infrared transmittance spectroscopy. On-line application, *Journ al of Near Infrared Spectroscopy* 11(3), pp. 219-226.
8. Kazuhiro Nakamichi, a Ken-ichiro Suehara, a* Yasuhisa Nakano, a Koji Kakugawa, b Masa hiro Tamaic and Takuo Yanoa (2002), Measurement of the concentrations of mannosyl erythritol lipid and soybean oil in the glyco lipid fermentation process using near infrared spectroscopy, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 10(1), pp. 53-61.
9. 홍진환, 최재천, 최현철, 강명희, 최장덕, 양창숙, 김광수, 백성열, 김보경, 오해성, 이희식, 조래광 (1997), 근외분광분석법에 의한 옥배유, 팜유, 돈지의 산가, 요오드가, 비누화가 측정, *식품의약품안전청연보* 1, pp. 123-129.
10. 황종택, 강한철, 김태수, 박원중 (1999), 포도씨의 지방질 조성과 이화학적 특성, *한국식품영양학회지* 12(2), pp. 150-155.
11. 권용주, 송근섭. 이태규 (1985), 호박씨의 지방성분에 관한 연구 전북대학교 농업과 학기술연구소 농대논문집 16, pp. 107-114.
12. 최기영, 고영수 (1979), 한국산 식물식용유의 성분에 관한 연구-제3보 해바라기 종자의 유성성분에 대하여- *한국영양학회지* 12(2), pp. 2075-2085.
13. 권경순, 김현구, 안명수 (1996), 일반계 및 다수계 미강유의 지방질 함량과 중성지방질 조성, *한국식품과학회지* 28(2), pp. 207-211.
14. 김준한, 곽동윤, 최명숙, 문광덕 (1999). 한국산과 중국산 홍화종실의 화학적 성분 비교, *한국식품과학회지* 31(4), pp. 912-918.
15. 신동화, 정종구 (1998), 쌀눈 유지의 저장 중 변화와 지방산 구성, *한국식품과학회지* 30(1), pp. 77-81.
16. 김현위, 배수경, 이해순 (2003), 국내 유통되는 올리브오일의 품질특성 실태조사, *한국식품과학회지* 35(6), pp. 1064-1071.
17. 강명화, 류수노, 김진경, 방진기, 이봉호 (1999), 국내 유류작물의 생산과 식용유 수급동향, *한국국제농업개발학회지* 11(3), pp. 298-306.
18. 김세원, 고영수 (1992), 국내 식물성 혼합유의 산화 안정성 및 가열시 이화학적 변화에 관한 연구, *韓國生活科學研究* 10, pp. 193-220.

여 백

어린이 기호성식품인 캔디류(포장재)중 중금속에 관한 연구

김기철 · 박용배 · 이명진 · 김중범 · 허정원 · 김대환 · 이정복 · 김종찬
보건연구기획팀

Levels of Heavy Metals in Candy Packages and Candies Likely To Be Consumed by Small Children

Ki-Cheol Kim, Yong-Bae Park, Myung-Jin Lee, Jung-Beom Kim, Jeong-Weon Huh,
Dae-Hwan Kim, Jong-Bok Lee and Jong-Chan Kim
Health Research & Planning Team

Abstract: 92 samples of child-consumed candies and candy packages were analyzed for seven heavy metals. Lead (Pb) was detected at concentrations of 110.3 mg kg^{-1} to $6394.1 \text{ mg kg}^{-1}$ in ten of 92 candy packages. The directive factor of Pb contamination had originated in the lead-based ink of the outer cover. Particularly, Pb was detected at high concentrations in case of green- or yellow-colored packages. Chromium (Cr) was detected at high concentrations in cases where Pb was also detected at high concentrations, and the Cr levels ranged from 136.9 mg kg^{-1} to $1429.3 \text{ mg kg}^{-1}$ in seven of the 92 candy packages. Hexavalent chromium [Cr(VI)] was detected at 87%–105.0% of the total Cr in polypropylene-coated wrappers with printed outer covers. These results imply that the Cr(VI) in the package originates from ink pigments such as PbCrO_4 and CrO_3 . The migration of Cr(VI) increased with elution time up to $0.20 \mu\text{g (cm}^2)^{-1}$ for 30 days in basic (pH 10.0) solution; however, there were no migrations in acidic (pH 4.0) and neutral (pH 7.0) solutions. The migration of Pb increased with elution time up to $0.65 \mu\text{g (cm}^2)^{-1}$ and $0.28 \mu\text{g (cm}^2)^{-1}$ in basic (pH 10.0) and acidic (pH 4.0) solutions, respectively. However, any migration was hardly observed in neutral (pH 7.0) solution.

Key Words: Heavy metals, candy and candy packages, migration, lead, hexavalent chromium [Cr(VI)]

요약 : 초등학교 주변 문방구 등 소규모 식품판매점에서 유통되는 캔디류 및 포장재 각 92건에 대하여 납, 카드뮴 등 7종의 중금속 오염실태를 조사하였다. 중국 등 외국산 캔디류포장재 10건에서 납(Pb)이 $110.3 \sim 6394.1 \text{ mg kg}^{-1}$ 의 고농도로 검출되었으며, 직접적인 검출인자는 포장재 외면의 Pb-based 잉크에 기인한다. 납(Pb)이 검출된 10건 중 7건에서는 크롬(Cr) 또한 $136.9 \sim 1429.3 \text{ mg kg}^{-1}$ 의 고농도로 검출되었으며, 이들은 대부분 독성이 강한 6가크롬[Cr(VI)] 화합물인 것으로 조사되었다. 외면이 인쇄된 비닐재질의 식품포장재중 6가크롬은 총크롬(Total Cr) 대비 87~105.0% 검출률을 나타내었다. 납(Pb) 및 6가크롬[Cr(VI)]이 고농도로 검출된 포장재는 주로 녹색 또는 황색계통의 색상을 나타내었으며, 이러한 색상은 PbCrO_4 , CrO_3 와 같은 컬러 잉크안료에 기인하는 것으로 조사되었다. 고농도의 중금속이 검출된 시료에 대한 용출시험 시 6가크롬은 알카리용액(pH 10)에서 30일간 용출시 $0.20 \mu\text{g (cm}^2)^{-1}$ 까지 이행량이 증가되는 경향을 보여주는 반면, 산성(pH 4) 및 중성(pH 7)용액에서는 거의 이행되지 않았다. 납(Pb)의 경우는 알카리 및 산성용액에서 각각 $0.65 \mu\text{g (cm}^2)^{-1}$, $0.28 \mu\text{g (cm}^2)^{-1}$ 까지 이행량이 증가되는 반면, 중성용액에서는 6가크롬과 마찬가지로 이행되지 않았다.

주제어 : 중금속, 납(Pb), 6가크롬[Cr(VI)], 이행, 캔디 및 포장재

1. Introduction

The word "package" refers to a container that provides a means of protecting, marketing, or handling a product, and it includes a unit package, an intermediate package, and a shipping container. In many countries, various plastic materials are used in food packaging, and most of them are printed by color inks on the outer cover. Importantly, food products such as candies that are likely to be consumed frequently by small children are wrapped in colorful packages in order to induce them to purchase the products. Heavy metals, such as lead, chromium, and copper, can be put onto the children's hands that hold candies. Due to their frequent hand-to-mouth behavior, children are likely to be posed by ingesting these heavy metals. There is a general understanding that the package surface in contact with the food should be free of printing ink, that is, the package itself should form an effective barrier between the printed surface and the food, and the unintentional transfer of components of printing inks from the outer printed surface onto the food contact surfaces should be avoided. Use of printing inks only on the outer surface of the package does not ensure that it will not contaminate the food, although the inner surface of the package is coated with films such as polyethylene or polypropylene. There are 4 mechanisms by which substances used in printing inks can migrate from the printed surface to the food contact surface: blocking, rubbing, peeling, and diffusion¹⁾. There are several scientific studies on migration of contaminants from packages into food²⁻⁵⁾.

Moreover, there has been considerable scientific progress in understanding and modeling the migration of adventitious substances with hazardous potential from packages into foodstuffs that are in direct or indirect contact with the packages⁶⁻⁹⁾.

Many kinds of child-consumed candy products were sold at a low price at retail stores near elementary schools in South Korea. Most of the packaging is so poorly designed that the inner coating does not maintain structural integrity, allowing ink components in the outer package layer to migrate into the candy. Furthermore, candy contact surfaces of the packages have a potential for contamination because finished packaging films are frequently distributed to end users in reel form in which the outer printed surface and food contact surfaces of the packages are in contact with each other. There are many kinds of metal-based inorganic pigments. The metal components can migrate from the printed surface to the food contact surface if the package is poorly designed. In particular, heavy metals from the ink can migrate onto the candy if harmful lead (Pb)-or hexavalent chromium [Cr(VI)] - based inks are intentionally used in the food package. Migration can be severe if the surface of the candy is sticky.

For more than a century, Cr(VI) exposure has been known to be associated with cancer induction in humans, especially bronchial carcinoma and lung cancer¹⁰⁻¹³⁾. However, not all the Cr(VI) compounds are equally potent as carcinogens. In particular, the water-insoluble Cr(VI) compounds of particulate forms are more potent carcinogens than the water-soluble

ones¹⁴⁻¹⁵). Most studies using particulate Cr(VI) have focused on lead chromate (PbCrO_4) as a model compound for particulate salts¹⁶⁻¹⁷). PbCrO_4 is an inorganic pigment used in paints, inks and plastics however, most of the countries have prohibited the use of lead chromate in food packages because it is deleterious to health. The aim of this study was to survey the presence of heavy metals in candies and candy packages from retail stores near elementary schools in South Korea. In addition, the effect of pH on the migration of heavy metals was investigated using food simulants.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

All the standard stock solutions of heavy metals were certified reference materials that were purchased from Wako Chemical Co. (Japan). The concentrations of the stock solution were as followed: Pb (999 ± 0.005), Cd (1002 ± 0.006), Cr (1006 ± 0.006), Cu (1002 ± 0.005), Zn (1004 ± 0.005), Co (1004 ± 0.006), and Mn (1004 ± 0.004) mg l^{-1} . HNO_3 and H_2O_2 were of heavy metal analysis grade and purchased from Wako Chemical Co. (Japan). Reagent water, toluene, and acetone were of analytical reagent grade and purchased from J. T. Baker (USA). MgCl_2 , Na_2CO_3 , NaOH , and diphenylcarbazine for Cr(VI) analysis were purchased from Fluka Chemicals (Switzerland). Buffer solution was prepared at pH 7.0 and used according to the U. S. EPA (Environmental Protection Agency) method 3060A in the laboratory.

2.2. Digestion of candies and candy packages for heavy metal analysis

Candy samples were digested with microwave-assisted acid digestion. Samples were weighted to approximately 2.0 g in a vessel, to which 9.0 ml HNO_3 and 1.0 ml H_2O_2 were added. The temperature of the microwave instrument was increased from room temperature to 200°C at 5°C min^{-1} and held at this temperature for 15 min. After digesting, the solution was gently heated to remove HNO_3 , and the residue was then diluted to 10–20 ml with 0.5 mol l^{-1} HNO_3 . Sample blanks were performed with empty vessel, to which 9.0 ml HNO_3 and 1.0 ml H_2O_2 were added.

Candy packages were digested using the dry ash method (500°C , 6 hr). Samples were weighted to approximately 0.2 g in ceramic crucible and diluted to 10–100 ml with 0.5 mol l^{-1} HNO_3 after digesting. Sample blanks were also performed with empty ceramic crucible. Eight or nine Samples and their blank were simultaneously analyzed as a sample batch. All the solutions were assayed by ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 5300DV, USA). The concentration ranges for standard solutions were typically between 50 and 5000 g l^{-1} .

2.3. Analysis of hexavalent chromium [Cr(VI)] in candy packages

The extraction of water-insoluble Cr(VI) in candy packages was performed by alkaline digestion (EPA method 3060A) instead of microwave-assisted acid / dry ash digestion because of oxidation-reduction potential induced

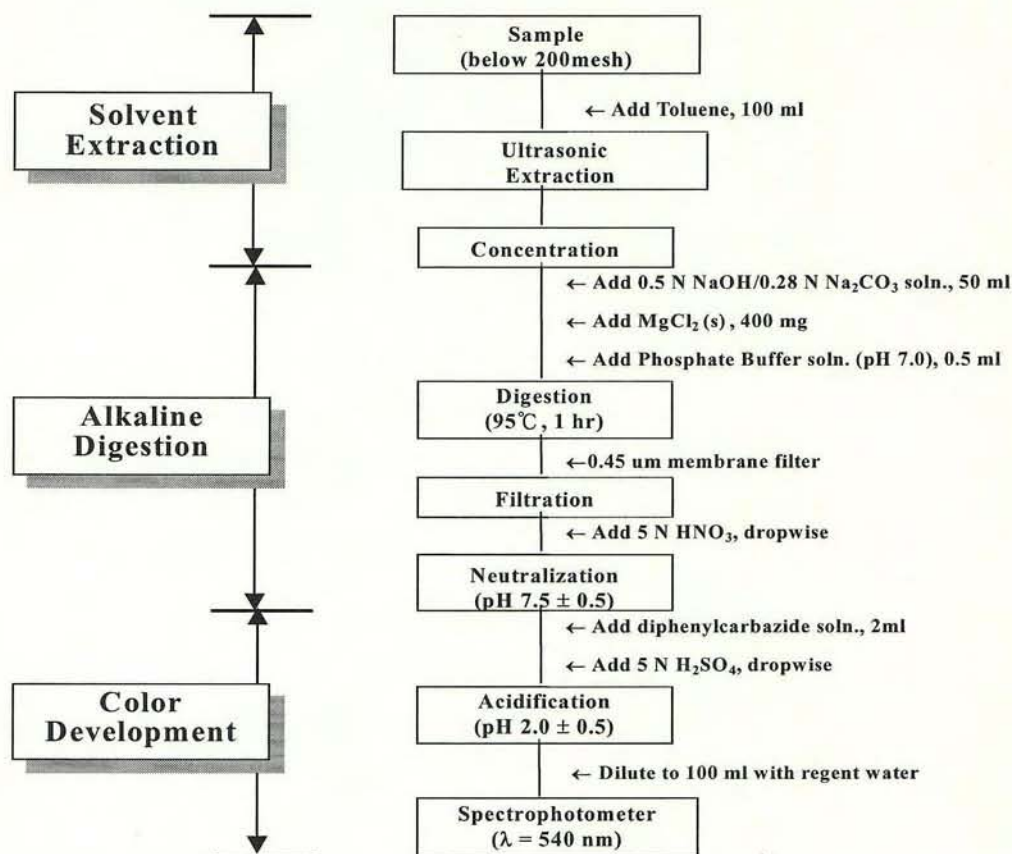


Fig. 1. Flowchart of sample treatment in hexavalent chromium analysis.

by reactions between Cr ions and polymer materials. However, as the digestion solution contains lots of sodium ions that could be interfered in measurement of chromium ions optically it is difficult to analyze the chromium by ICP (inductively coupled plasma) or AAS (atomic absorption spectrophotometer). From this point of view, the Cr(VI) reaction with diphenylcarbazide is the most common and reliable method for analysis of Cr(VI) solubilized in the alkaline digestate. The use of diphenylcarbazide has been well established in

the colorimetric procedure (EPA method 7196A). It is highly selective for Cr(VI) and little interference was encountered when it was used on alkaline digestives.

Fig. 1 presents a flowchart of the solvent extraction, alkaline digestion, and color development of the samples. First, toluene was used as the solvent for effectively extracting water-insoluble pigments. Toluene is an effective organic solvent in extracting package components such as ink, resin and adhesives. In the present study extraction took place in a water bath at

40°C, simultaneously with ultra-sonication for an hour. Thereafter, ink pigments in the particulate form were dispersed in the solvent. After concentrating the extracts, 3–5 drops of isopropanol were added to activate the reaction between pigments and the digestion solution.

The samples were digested using 0.28 mol I^{-1} Na_2CO_3 / 0.5 mol I^{-1} NaOH solution and heated at 95°C for 1hr to dissolve the Cr(VI) and stabilize it against reduction to trivalent chromium. After cooling to ambient temperature the solution was filtrated through a 0.45 μm membrane filter. The dissolved Cr(VI) of the digestion solution was analyzed colorimetrically by reaction with diphenylcarbazide in acid solution. Addition of an excess of diphenylcarbazide yielded a red-violet product, and its absorbance was measured photometrically at 540 nm by UV-VIS spectrophotometer (Scinco, S-3100, South Korea). To compensate for possible slight losses of Cr during digestion or other operations of the analysis, Cr(VI) standard solutions were treated by using the same procedure as that used for the sample, and reagent water was used as the sample blank.

The calibration ranges for Cr(VI) were typically between 200 and 1000 $\mu\text{g I}^{-1}$. To verify the absence of interference during solvent extraction, alkaline digestion and color development, recovery tests were accomplished by analyzing the samples that has been spiked with Cr(VI).

2.4. Migration test

Migration test was carried out to investigate the migration possibility of heavy metals from candy packages to candies. As a sample for the

migration test, pieces of polyethylene film (yellow candy packages, total surface area: 50 cm^2) were immersed in 200 ml of food simulant solutions under acidic (pH 4.0), neutral (pH 7.0), and basic (pH 10.0) conditions, and all the samples used in the migration test contained 6394 mg kg^{-1} of Pb and 1428 mg kg^{-1} of Cr. This was a 30-day test with interim measurements being taken at days 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 25 and 30 at room temperature. For each measurement, 20 ml was taken and concentrated to 1–2 ml, and then diluted to 10 ml with 0.5 mol I^{-1} HNO_3 . All the migration measurements were made in duplicate.

3. Results and discussion

3.1. Analytical quality assessment

3.1.1. Linearity of calibration curves

Under the experimental conditions described in the above materials and methods section, linear calibration curves were constructed in the concentration range of 50–5,000 $\mu\text{g I}^{-1}$ and 200–1,000 $\mu\text{g I}^{-1}$ for the seven heavy metals and Cr(VI), respectively. Regression analysis gave that all the calibration curves were linear in the investigated concentration range. The linearity of the method was also tested by standard solutions treated using the same method for the samples in the concentration range of 50–400 $\mu\text{g I}^{-1}$ and 200–400 $\mu\text{g I}^{-1}$ for the seven heavy metals and Cr(VI), respectively. Their slopes were similar with the above ones, which was an additional proof that there was no interference from sample pre-treatments. Calibration curves were constructed by plotting the instrumental response

Table 1. Analytical parameters of calibration curves of the heavy metals

Analytical instrument	Heavy metal	Concentration Range ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Regression equation ^a		
			Slope ($b \pm \text{S.D.}$) ^b $\times 10^2$	Intercept ($a \pm \text{S.D.}$) ^b $\times 10^2$	$R^2(n)^c$
ICP-OES	Pb	50–5000	0.150 ± 0.004	0.45 ± 0.59	0.9999(5)
		50– 400	0.146 ± 0.002	1.14 ± 0.23	0.9998(4)
	Cd	50–5000	3.053 ± 0.017	8.96 ± 10.36	0.9999(5)
		50– 400	3.049 ± 0.020	-4.69 ± 1.88	0.9997(4)
	Cr	50–5000	1.054 ± 0.017	-3.98 ± 3.14	0.9999(5)
		50– 400	1.028 ± 0.004	0.43 ± 0.47	0.9999(4)
	Cu	50–5000	1.876 ± 0.047	40.51 ± 20.89	0.9999(5)
		50– 400	1.727 ± 0.038	80.87 ± 10.45	0.9991(4)
	Mn	50–5000	10.15 ± 0.14	56.01 ± 20.05	0.9999(5)
		50– 400	10.17 ± 0.04	-6.33 ± 2.55	0.9999(4)
	Co	50–5000	0.695 ± 0.011	-1.15 ± 4.45	0.9999(5)
		50– 400	0.683 ± 0.003	-0.31 ± 0.52	0.9996(4)
	Zn	50–5000	1.517 ± 0.014	27.97 ± 9.93	0.9999(5)
		50– 400	1.524 ± 0.013	20.60 ± 0.18	0.9999(4)
UV/Vis-Spectrophotometer	Cr(VI)	200–1000	$(7.72 \pm 0.04) \times 10^{-4}$	$(1.36 \pm 0.23) \times 10^{-2}$	0.9997(5)
		200–500	$(7.90 \pm 0.04) \times 10^{-4}$	$(0.67 \pm 0.24) \times 10^{-2}$	0.9992(4)

^a Linear unweighted regression analysis ($y = bx + a$, where x is concentration in $\mu\text{g l}^{-1}$)

^b S.D. is the standard deviation of intercept and slope

^c R^2 is the square of correlation coefficient and n is the number of points in each calibration curve; each point is the mean of three experimental measurements.

against the concentration of heavy metals in the standard solution. The correlation coefficients were usually higher than 0.999. The analytical parameters of representative calibration curves are summarized in Table 1.

3.1.2. Precision and accuracy

To verify the precision of the method, a homogenized candy package (about 1.2 g) was divided in six aliquots of 0.2g each, which were submitted the overall analytical method and measured five times for the same sample. The percent relative standard deviations were found less than 3% in all the above cases.

In order to evaluate the accuracy of the

method, the recovery tests were studied for seven heavy metals and hexavalent chromium [Cr(VI)]. A homogenized candy-package containing known concentrations of the seven heavy metals and Cr(VI) was prepared and divided into two sets of three aliquots of 0.2 g each. For one set of samples, the spike solution of seven heavy metals was added directly to the sample aliquots, and the spike solution of Cr(VI) was added to the other set of samples. Each set of samples was analyzed by the described overall method. The recoveries from the spiked solutions were 98.5–103.2% and 100.9% for seven heavy metals and Cr(VI), respectively (Table 2).

Table 2. Recovery studies for the determination of the heavy metals

Analytical instrument	Heavy metals	Spiked Concentration ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Mean recovery $\pm$ S. D.(%) ^a
ICP-OES	Pb	200	98.5 $\pm$ 2.1
	Cd	200	102.4 $\pm$ 1.9
	Cr	200	100.2 $\pm$ 1.4
	Cu	200	98.5 $\pm$ 2.4
	Mn	200	102.3 $\pm$ 2.2
	Co	200	99.5 $\pm$ 1.7
	Zn	200	103.2 $\pm$ 2.4
UV/Vis-Spectrophotometer	Cr(VI)	400	100.9 $\pm$ 1.5

^a S. D. is the standard deviation of the mean recovery

3.1.3. Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ)

The LOD is defined as the lowest concentration of an analyte in a sample that can be detected. The LOQ is defined as the lowest concentration of an analyte in a sample that can be determined with acceptable precision and accuracy under the analytical conditions of the method. The LOD/LOQ could be calculated by the unweighted least-squares method. In this studies, LOD/LOQ were calculated based on the slope (S) of the calibration curve and the standard deviation (SD) of y-intercepts of regression lines according to the formula: $\text{LOD} = 3.3(\text{SD}/S)$, $\text{LOQ} = 10(\text{SD}/S)$. Based on the above equations, the calculated LOD values for Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Co, Zn, and Cr(VI) were 13.0, 11.2, 9.8, 36.8, 6.5, 21.1, 21.6, and 9.8 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectively. The calculated LOQ values were 39.3, 33.9, 29.8, 111.4, 19.8, 64.0, 65.5, and 29.8 $\mu\text{g l}^{-1}$, respectively.

3.2. Levels of heavy metals in candies and

candy packages

Table 3 presents the level of heavy metals in packages of candies that are likely to be consumed by small children. We obtained 92 samples from retail stores near elementary schools in South Korea. Results are presented for seven heavy metals in candy packages, of which 31 were from South Korea and 61, imported from foreign countries. Eight or nine samples were simultaneously analyzed as a sample batch. A sample blank was analyzed with each sample batch.

Most of the samples were made of splendidly colored polyethylene and polypropylene films. In particular, candy packages from China were very colorful, and the heavy metal levels in these samples were considerably high as compared to others. Pb levels of over 100 mg kg^{-1} were detected in 10 of 92 samples, of which nine samples were from China and one, Malaysia.

The directive factor of lead contamination had originated in the lead-based color ink of the

Table 3. Levels of heavy metals in candy packages

Manufacturing country (Sample No.)	Concentration of heavy metals (mg kg ⁻¹)						
	Cu	Cd	Pb	Mn	Cr	Co	Zn
South Korea (31)	ND-115.3 (8.18) ^a	ND ^b	ND-9.9 (1.05)	ND-1.1 (0.10)	ND-44.2 (2.38)	ND-3.0 (0.15)	ND-114.8 (6.61)
China (39)	ND-354.6 (20.38)	ND-7.74 (0.50)	ND-6394.1 (356.89)	ND-5.5 (0.39)	ND-1429.3 (81.52)	ND-1.2 (0.18)	ND-2579.5 (187.65)
Mexico (3)	10.9-66.1 (30.34)	ND	2.0-45.0 (17.65)	ND	ND	ND	2.4-9.4 (5.29)
Malaysia (3)	0.8-8.55 (3.43)	ND-0.20 (0.06)	0.5-158.4 (53.3)	ND	0.3-29.3 (10.03)	ND-0.3 (0.15)	ND-230.0 (78.0)
Indonesia (3)	3.7-529.8 (181.21)	ND	0.3-6.5 (2.53)	ND	0.2-1.5 (0.76)	0.2-0.3 (0.24)	0.7-81.6 (30.60)
USA (2)	16.4 87.2	ND	ND	ND	ND	ND	3.2 74.3
Colombia (2)	3.3 33.1	ND	ND	ND 0.30	ND	ND	ND 1.0
Others (9)	0.9-46.3 (11.38)	ND	ND-13.7 (1.88)	ND-8.3 (0.93)	ND-82.6 (9.58)	ND-6.5 (0.86)	0.2 -102.6 (23.39)

^a() : average concentrations of heavy metals

^b ND : Not Detected

outer cover. In particular, Pb was detected at high concentrations in cases of green- or yellow-coloured packages; pigments such as lead chromate, lead sulphate, and lead oxide could confer these colours.

The concentration of chromium was also higher in cases when the lead concentration was high, as illustrated in Fig. 2. These results demonstrate that harmful pigments such as lead chromate, which have been prohibited by law from being used in packaging materials, are being intentionally used in some countries.

Table 4 illustrates the levels of heavy metals in candies that are likely to be consumed by small children. We obtained 92 samples from retail stores near elementary schools in South Korea. Like candy package, sample blank was analyzed with each sample batch. In general, zinc, manganese, and copper were detected at high concentrations at averages of 2.14, 1.58, and 0.70 mg kg⁻¹, respectively, as compared to the

concentrations of other metals in the 92 samples. The types of candies sampled were lollipops, chocolate, chewing gum, jelly, etc. On the whole, the migration of heavy metals from the candy package to the candy was not observed in this result.

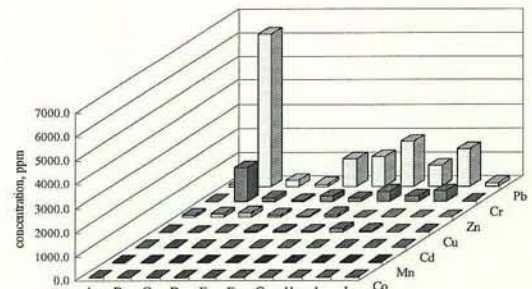


Fig. 2. Characteristic profile of heavy metals in 10 candy package samples.

Table 4. Levels of heavy metals in candies likely to be consumed by small children

Manufacturing country (Sample No.)	Concentration of heavy metals (mg kg ⁻¹)						
	Cu	Cd	Pb	Mn	Cr	Co	Zn
South Korea (31)	0.1–3.2 (0.53) ^a	ND ^b	ND–0.1 (0.02)	ND–6.0 (0.55)	ND–0.1 (0.02)	ND–0.05 (0.005)	0.01–8.3 (1.18)
China (39)	ND–10.0 (0.78)	ND–0.05 (0.001)	ND–1.3 (0.12)	ND–11.2 (2.61)	ND–25.1 (1.14)	ND–0.04 (0.003)	0.1–20.8 (2.80)
Mexico (3)	0.03–0.2 (0.10)	ND	ND	ND	ND–0.03 (0.008)	ND–0.4 (0.13)	ND–0.23 (0.14)
Malaysia (3)	0.1–3.5 (0.37)	ND	0.02–0.16 (0.08)	ND–6.6 (2.21)	0.1–0.6 (0.26)	ND–0.02 (0.008)	0.1–7.9 (2.74)
Indonesia (3)	ND–2.2 (0.83)	ND–0.01 (0.003)	0.02–0.06 (0.04)	0.8–5.1 (2.26)	ND–0.3 (0.12)	ND–0.04 (0.02)	0.1–13.2 (5.36)
USA (2)	0.31 0.38	ND	ND 0.01	ND 0.11	ND	ND	0.09 0.94
Colombia (2)	0.86 0.17	ND	0.07 ND	0.29 0.02	0.005 ND	ND	0.37 ND
Others (9)	0.08–2.7 (1.28)	ND	ND–0.3 (0.06)	ND–7.3 (2.03)	ND–0.4 (0.14)	ND–0.07 (0.02)	0.1–11.3 (3.37)

^a () : average concentrations of heavy metals

^b ND : Not Detected

Table 5. Concentrations of heavy metals in candies and candy packages

No.	Concentration ± S.D. ^a (mg kg ⁻¹)				Surface type of candy
	Pb		Cr		
	Package	Candy	Package	Candy	
A	110.3 ± 2.0	ND ^b	26.5 ± 0.5	ND	hard
B	6394.2 ± 43.8	0.06 ± 0.001	1429.3 ± 30.8	0.23 ± 0.005	Powdery
C	273.3 ± 3.8	ND	158.0 ± 0.7	ND	Powdery
D	125.4 ± 1.9	ND	43.0 ± 0.4	ND	Powdery
E	1192.1 ± 9.2	ND	225.0 ± 4.1	5.45 ± 0.10	sticky
F	1254.0 ± 13.4	1.31 ± 0.03	136.9 ± 1.1	0.48 ± 0.01	sticky
G	1893.7 ± 25.9	0.21 ± 0.005	422.7 ± 3.6	5.66 ± 0.12	sticky
H	920.5 ± 12.0	0.13 ± 0.004	219.7 ± 1.7	0.26 ± 0.01	sticky
I	1581.2 ± 39.0	0.32 ± 0.007	445.8 ± 3.9	25.13 ± 1.20	sticky
J	158.5 ± 4.3	0.16 ± 0.004	29.3 ± 0.5	0.26 ± 0.005	hard

^a S.D. is the standard deviation of intercept and slope

^b ND: Not Detected

However, a part of the samples appeared to be contaminated due to their packages, as described in Table 5. These results illustrate that some heavy metals could migrate from the package when the candy surfaces are sticky, allowing the surface of the candy to adhere to the inner cover of the package. Further, this would allow lead-based inks in the outer package layer to migrate into the candy because the packages, as mentioned in Table 5, were so poorly designed that their inner coatings did not maintain their structural integrity.

3.3. Analysis of hexavalent chromium [Cr(VI)] in candy packages

Table 6 presents the concentrations of Cr(VI) and Pb in candy packages that were detected at levels over 100 mg kg^{-1} of the total Cr. The

colors of these candy packages were mainly yellow or green. In this table, numbers 1 and 2 were box-type candy packages, which were made of polyethylene hard plastic, and the Cr(VI) were detected less than 15% of the total Cr. This result does not indicate that the packages were not made using Cr(VI), but it means that extraction of the Cr compounds by toluene was difficult in hard plastic materials. On the other hand, sample numbers from 3 to 7 were wrapper-type candy packages, which were coated with polypropylene and had printed outer covers, and Cr(VI) was detected in these packages at 87%–105.0% of the total Cr, and the ink components could be perfectly extracted from the printed outer covers using the toluene solvent. These results imply that the Cr(VI) in the package originates from ink pigments such as PbCrO_4 and CrO_3 .

Table 6. Concentration of chromium (total, hexavalent) & lead in candy package

No.	Type of package (inner cover)	Main color of package	Cr (mg kg^{-1})		Pb (mg kg^{-1}) (n = 3)
			Total Cr ^a $\pm$ S.D. ^c (n = 3)	Cr (VI) ^b $\pm$ S.D. ^c (n = 5)	
1	Hard Plastic (not coated)	Yellow	1429.3 $\pm$ 30.8	188.5 $\pm$ 2.4	6394.2 $\pm$ 43.8
2	Hard Plastic (not coated)	Green	158.0 $\pm$ 0.7	ND ^d	273.3 $\pm$ 3.8
3	Wrapper (PP coated)	Green	422.7 $\pm$ 3.6	400.3 $\pm$ 2.1	1893.7 $\pm$ 25.9
4	Wrapper (PP coated)	Yellow	445.8 $\pm$ 3.9	440.5 $\pm$ 2.0	1581.2 $\pm$ 39.0
5	Wrapper (PP coated)	Yellow & green	225.0 $\pm$ 4.1	196.8 $\pm$ 3.3	1192.1 $\pm$ 9.2
6	Wrapper (PP coated)	Yellow & Red	219.7 $\pm$ 1.7	230.2 $\pm$ 2.7	920.5 $\pm$ 12.0
7	Wrapper (PP coated)	Green	136.9 $\pm$ 1.1	126.7 $\pm$ 1.4	1254.0 $\pm$ 13.4

^a Total Cr is determined by ICP-OES

^b Cr (VI) is determined by UV-VIS Spectrophotometer (= 540nm)

^c S.D. is the standard deviation of intercept and slope

^d ND: not detected

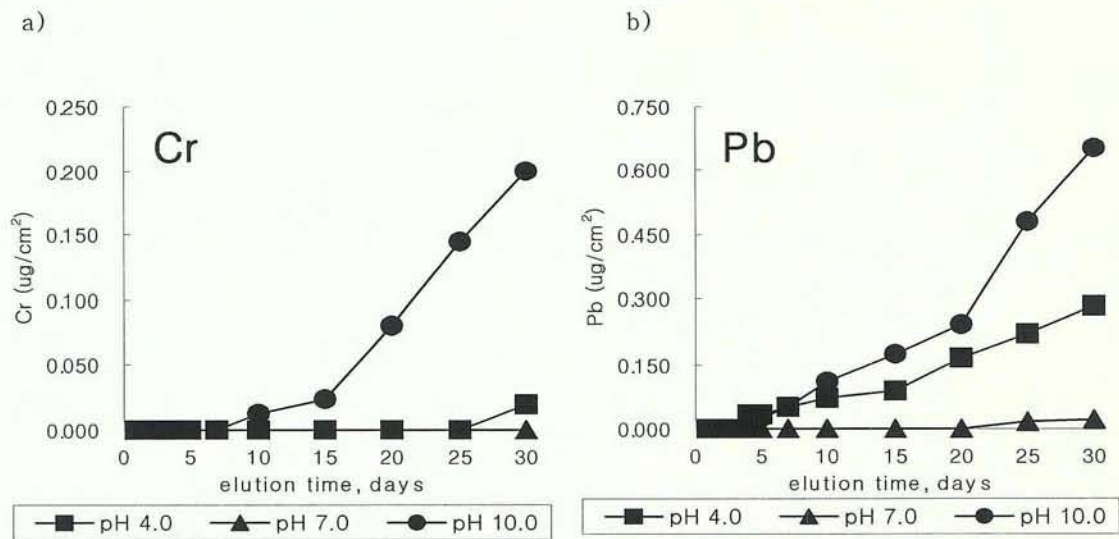


Fig. 3. Effect of pH on migration of a) Cr and b) Pb in food simulants.

3.4. Effect of pH on migration of heavy metals from candy packages

In general, the pH of the foodstuffs including that of traditional food ranges from 4.0 to 10.0 in South Korea. Because the migration of heavy metals could be generated from food packages and packaging, the packages of food have to be carefully considered in relation to the pH of the packed food. In this study, acidic, neutral, and basic reagent water, which were provided with large surface area to candy packages, were used as simulants instead of candies themselves in order to investigate the outstanding effect of pH on migration of heavy metals from candy packages within 30 days.

Fig. 3 illustrates the effect of pH on migration of Cr(VI) and Pb ions from candy packages to food simulants, which are acidic (pH 4.0), neutral (pH 7.0), and basic (pH 10.0) solutions. The migration of Cr(VI) increased with elution

time up to $0.20 \mu\text{g} (\text{cm}^2)^{-1}$ for 30 days in basic (pH 10.0) solution; however, no migration was observed in acidic (pH 4.0) and neutral (pH 7.0) solutions. On the other hand, Pb migrated considerably as compared with Cr(VI) up to $0.65 \mu\text{g} (\text{cm}^2)^{-1}$ and $0.28 \mu\text{g} (\text{cm}^2)^{-1}$ in basic (pH 10.0) and acidic (pH 4.0) solutions, respectively. However, hardly any migration was observed in neutral (pH 7.0) solution. These results demonstrate that Cr (VI) ion could migrate from the printed outer covers to foods with basic pH.

4. Conclusion

There are many kinds of candy products likely to be consumed frequently by small children. Most of them are sold at retail stores near elementary schools in South Korea. Generally, wrappers with colorfully printed outer covers are used to packages of candy products in order to

induce small children to purchase them. Most of the pigments of the printing inks were based on metallic compounds such as Zn, Cu, Pb and Cr. However, harmful metals such as Pb and Cr have been prohibited by law in most of the countries from being used in food packaging.

In this study, harmful metals such as Pb and Cr(VI) were detected at high concentrations in a part of candy packages. Pb was detected from 110.3 mg kg⁻¹ to 6394.1 mg kg⁻¹ in 10 of 92 candy packages. Cr was detected at high concentrations in cases where Pb was also detected at high concentrations, and the Cr concentration ranged from 136.9 mg kg⁻¹ to 1429.3 mg kg⁻¹ in 7 of the 92 candy packages. The outer cover of these candy packages was green or yellow in color. It is assumed that these metals result from lead chromate used as inorganic pigments in ink or paint. Generally, lead chromate is known as a water-insoluble compound however, as stated above, it can migrate into acidic or basic foods. These results indicate that heavy metals could migrate from the printed outer packages to food. In addition, scientific studies have demonstrated that these metals pose significant environmental and health hazards as toxic constituents of incinerator ash and stack emissions or landfill leachate. Therefore, the intentional use of pigments such as lead chromate in food packages or packaging materials must be strictly regulated.

References

1. Bradley EL, Castle L, Dines TJ, Fitzgerald AG, Gonzalez Tunon-P, Jickells SM, Johns SM, Layfield ES, Mountfort KA, Onoh H, Ramsay IA.(2005), Test method for measuring non-visible set-off from inks and lacquers on the food-contact surface of printed packaging materials, *Food Additives and Contaminants* **22**(5), pp. 490-502.
2. Parry SJ, Aston DSJ. (2004), Migration of inorganic contaminants into dry food from packaging made from recycled paper and board, *Food Additives and Contaminants* **21**(5), pp. 506-511.
3. Castle L, Jickells SM, Gibert J, Harrison N.(1990), Migration testing of plastics and microwave-active materials for high-temperature food-use applications, *Food Additives and Contaminants* **7**, pp. 779-797.
4. Summerfield W, Cooper I. (2001), Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing, *Food Additive and Contaminants* **18**, pp. 77-88.
5. Thompson D, Parry SJ, Benzing R. (1997), The validation of a method for determining migration of trace elements from food packaging materials into food, *Journal of Radioanalysis and Nuclear Chemistry* **217**, pp.147-150.
6. Franz R, Huber M, Piringer OG. (1994), Testing and evaluation of recycled plastics for food packaging use – possible migration through a functional barrier, *Food Additives and Contaminants* **11**, pp. 479-496.
7. Johns SM, Hickells SM, Read WA, Framshaw HW, Castle L. (1996), Studies on functional barriers to migration. 2. Use of model substances to investigate transfer from paper and board packaging to Food, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **92**, pp. 273-278.

8. Laoubi S, Vergnaud JM. (1996), Theoretical treatment of pollutant transfer in a finite volume of food from a polymer packaging made of a recycled film and a functional barrier, *Food Additives and Contaminants* **13**, pp. 293-306.
9. Duffy E, Hearty AP, Gilsenan MB, Gibney MJ.(2006), Estimation of exposure to food packaging materials - 1: Development of a food-packaging database, *Food Additives and Contaminants* **23**(6), pp. 623-633.
10. Newman DA. (1981), A case of adeno-carcinoma of the left inferior turbinated body, and perforation of the nasal septum, in the person of a worker in chrome pigments, *Glasgow Med. J* **33**, pp. 469-470.
11. IARC, (1990), Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Chromium, Nickel and Welding. International Agency for Research on Cancer, Lyons, France **49**.
12. Léonard A, Lauwerys RR. (1980), Carcinogenicity and mutagenicity of chromium, *Mutat. Res.* **76**, pp. 227-239.
13. Levy LS, Vanitt S. (1986), Carcinogenicity and mutagenicity of chromium compounds: the association between bronchial metaplasia and neoplasia, *Carcinogenesis* **7**, pp. 831-835.
14. Patierno SR, Banh D, Landolph JR. (1988), Transformation of C3H/10T1/2 mouse embryo cells by insoluble lead chromate but not soluble calcium chromate: relationship to mutagenesis and internalization of lead chromate particles, *Cancer Res.* **47**, pp. 2342-2346.
15. Holmes Amie-L, Wise Sandra-S, Xie Hong, Gordon Nancy, Thompson W-Douglas, Wise Sr, John Pierce (2005), Lead ions do not cause human lung cell to escape chromate-induced cytotoxicity, *Toxicology and Applied Pharmacology* **203**, pp. 167-176.
16. Wise JP, Orenstein JM, Patierno SR. (1993), Inhibition of lead chromate clastogenesis by ascorbate: relationship to particle dissolution and uptake, *Carcinogenesis* **14**, pp. 429-434.
17. Wise JP, Stearns DM, Wetterhahn KE, Patierno SR. (1994), Cell-enhanced dissolution of carcinogenic lead chromate particles: the role of individual dissolution products in clastogenesis, *Carcinogenesis* **15**, pp. 2249-2254.

여 백

UPLC를 이용한 잔류농약 다성분 동시분석 연구

김기유 · 엄미나 · 강정복 · 도영숙 · 문수경 · 정일형 · 손종성 · 피일선
박은미 · 김영수 · 이성봉 · 조상훈 · 문선애 · 조성미 · 강충원 ·
류재영 · 이병훈
수원농산물검사소

Simultaneous Analysis of Multi-Residual Pesticides Using UPLC

Ki-Yu Kim, Mi-Na Eom, Jung-Bok Kang, Young-Suk Do, Su-Gyeong Moon, Il-Hyeong Jung,
Jong-Sung Son, Il-Seon Pi, Eun-Mi Park, Young-Su Kim, Seong-Bong Lee, Sang-Hun Cho, Sun-Ae
Moon, Seong-Mi Cho, Chung-Won Kang Jae-Young Ryu and Byeong-Hun Lee
Suwon Agricultural Products Inspection Team

Abstract : A simple and efficient method for multiple determination of 41 pesticides in agricultural commodities using ultra performance liquid chromatography(UPLC) with PDA detector. Extraction using acetonitrile assisted by homogenizer is carried out, then evaporated at 40°C with gentle air, followed by clean-up using solid-phase extraction on a NH₂ column. This method is highly sensitive, selective, and reproducible, with a broad linear range and reliable accuracy. Three blank of rice samples are spiked with 0.40 mg/kg of the 41 pesticides, and the corresponding recoveries are between 62.09% and 99.58%; the precisions range from 1.03% to 13.92%; and the minimum detection limits of this method are 0.005-0.109 mg/kg.

Key Words : residual pesticide, UPLC-PDA

요약 : 출하 직전에 살포하는 잔류성이 낮은 신종농약과 분석방법이 복잡하고 장시간 소요되는 특징을 가진 농약 성분들을 UPLC-PDA를 이용하여 효율적으로 동시에 분석할 수 있는 최적의 동시 다성분 분석 방법을 실험한 결과 다음과 같다.

41종의 농약에 대한 검량선은 결정계수 r^2 값이 0.9990~0.9999 였으며, 검출한계 0.005~0.109 mg/kg으로 나타났으며 정량한계는 0.018~0.363 ppm 으로 나타났다. 회수율에 따른 재현성은 쌀의 경우 첨가농도 0.4 mg/kg 일 때 62.09%~99.58%로 편차범위는 1.03%~13.92% 였다. Phentoxazone, cycloprothrin, spiromesifen을 제외한 38개 농약성분은 식품공전상의 MRL 수준으로 나타났다.

주제어 : 잔류농약, UPLC-PDA

1. 서 론

최근 신선하고 안전한 농산물이 웰빙식품으로 인식됨에 따라 채소류의 소비가 중요해지

고 있으며,¹⁻⁴⁾ 농산물의 생산 유통 구조 개선으로 원활한 공급 형태가 이루어지고 있지만, 농약 살포에 대한 우려가 높고 농산물의 안전성과 관련해 국내외 여건 및 소비자의 소비의식이 변화함에 따라 안전성을 확보하지 못해서 불신이 따르는 등^{3,4)} 소비자의 호응에는 미치지 못하고 있다.

소비자가 만족할 수 있는 농산물 안전관리를 위해서 잔류농약 검사가 필요하고 유통농산물에 대해서는 대부분의 채소가 공영도매시장을 통해 거래가 이루어짐을^{1),2)} 감안하면 경매가 이루어지는 시점에서 신속하고 정확한 잔류농약 검사로 규제관리 하는 것이 바람직하고 이는 생산자의 추적이 비교적 용이하여 적절한 조치가 따를 수 있기 때문이다. 이로서 부적합한 농산물 유통을 근원적으로 차단하여 식품안전을 확보하고 유통 농산물의 안전성을 평가하는데 있다.

농산물은 잔류농약에 대한 모니터링의 필요성과 함께 효과적인 모니터링 방법으로 규제관리해야 한다. 우리나라의 잔류농약 검사는 식품공전⁵⁾에 따르고 있으며 보통 GC와 HPLC를 통한 다양한 검출기로 조건에 따른 분석을 제시하고^{6),7)} 있다.

특히, 잔류농약 검사 중 수탁의뢰 받은 농산물 경매 전 검사의 경우 짧은 시간적 제한 내에 단 한번에 가능한 많은 수의 농약을 분리 정량할 수 있는 잔류농약 다성분 동시분석법이 요구되나, 식품공전 중 다성분 동시분석법⁵⁾은 출하직전에 살포하는 잔류성이 낮은 신중농약 등이 제외된 방법이다.

따라서 출하직전에 살포하는 잔류성이 낮은 신중농약과 분석방법이 복잡하고 장시간 소요되는 특징을 가진 신중농약을 포함하여 총 41종의 농약에 대하여 UPLC-PDA(ultra performance liquid chromatography - photodiode array detectors)를 이용하여 동시에 만족할 수 있는 최상의 분석조건을 개선하여 안전한 농산물 유통에 기여코자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

농약표준품은 Labour Dr. Ehrenstorfer로부터 구입하였고 잔류농약 분석용 methanol, acetonitrile 등은 J.T. Baker사의 LC grade를 사용하였다. H₂O는 Milli-Q 장치를 이용한 증류수를 사용하였다. 정제용 SPE 카트리지는 Strata NH₂(55 μ m, 70A)1,000 mg/ 6ml 를 사용하고 공시료로 사용한 쌀은 유기농산물을 시장에서 구입하였다.

2.2. 기기 및 분석 조건

UPLC분석은 Waters ACQUITY Ultra Performance LC™ Systems을 사용하여 역상칼럼인 Acquity UPLC C18 (100mm X 2.1mm)를 이용하여 분석하였다. 각각의 분석조건은 Table 1과 같다.

2.3. 전처리 방법

공시료인 쌀은 1kg를 분쇄기로 분쇄하였으며 체로 걸러 균질화한 쌀 분말 약 50 g을 취하고 회수율 시험을 위해 농약 표준품 혼합제를 첨가하여 충분히 흡수시킨 다음 물 40 ml를 가하여 2시간 정도 방치 한 후 Acetonitrile 100 ml을 넣어 2분간 균질화 하였다.

균질액을 여과한 후 여액을 NaCl 10 g이 들어 있는 용기에 옮긴 후 1분간 진탕하고 용매층이 분리될 수 있도록 30분간 정치하였다. 용매층이 분리되면 acetonitrile층 10 ml을 각 2개의 시험관에 취하여 공기 농축한 후 추출 정제하였다.(Fig. 1)

2.4. 검량선 작성 및 회수율 시험

표준품 41종을 acetonitrile 에 녹여서 stock solution 으로 한 각 group 별 혼합 표준용액을 10ppm 5ppm 2ppm 1ppm 0.5ppm의 농도로 만들어서 농도에 따른 피크의 면적으로 검정곡선 작성을 단순 선형 회귀곡선으로 작성하였

Table 1. Analytical conditions of UPLC

Model	Waters ACQUITY Ultra PerformanceLC™ Systems			
Detector	PDA@ 200~400(254nm)			
Column	Waters C ₁₈ , 2.1mm ID×100mm, 1.7 μ m spherical			
Mobilephase	A:100%H ₂ O B:100%ACN			
Flow Rate	0.4 mL/min			
Gradient	Time (min)	Profile %A	Profile %B	Curve
	0.0	80	20	6
	0.1	80	20	6
	2.0	50	50	6
	5.0	35	65	6
	7.0	20	80	6
	8.0	10	90	6
	9.0	10	90	6
	10.0	80	20	6

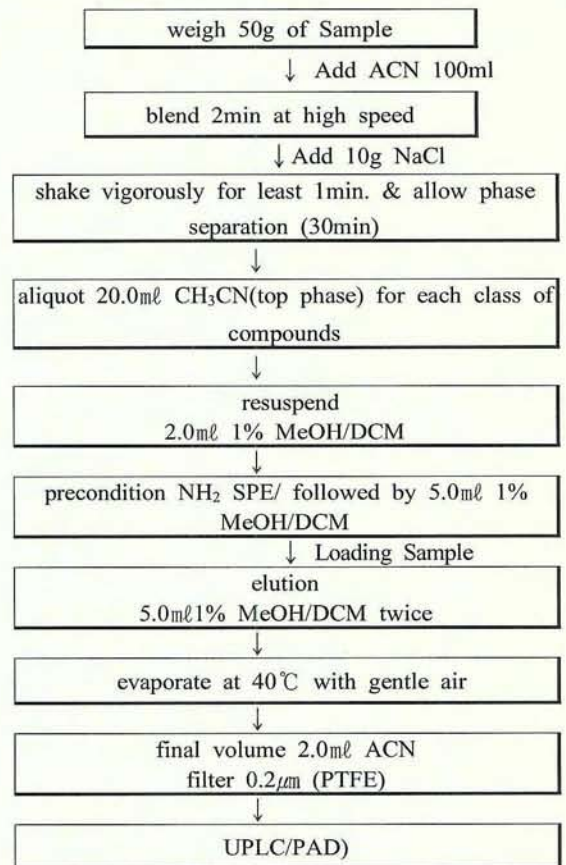


Fig. 1. Flow chart of treatment in sample.

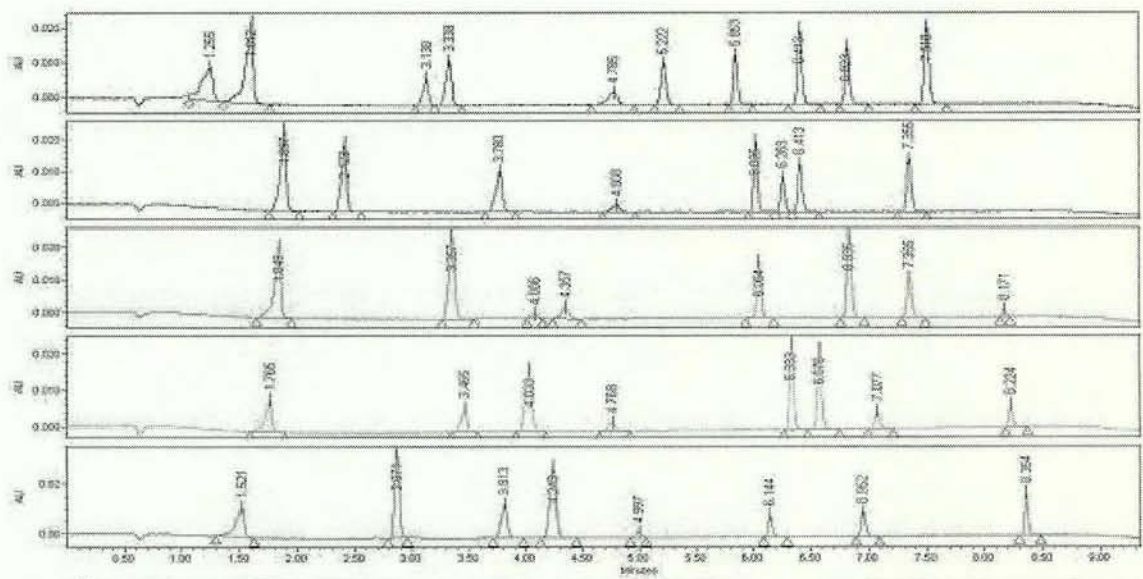


Fig. 2. Total chromatogram of 41 pesticides.

으며, 각 성분에 대한 검출한계와 정량한계는 표준용액의 크로마토그램을 사용하여 Morrison의 방법⁸⁾에 따라 다음의 식을 만족하는 As의 면적을 각 성분의 농도로 환산하여 구하였다.

검출한계 : $As - Ab \geq 3 \times Sb$

정량한계 : $As - Ab \geq 10 \times Sb$

여기서 As는 sample signal의 평균면적, Ab는 blank signal의 평균면적 그리고 Sb는 blank signal의 표준편차를 나타낸다.

회수율 시험은 농산물 시료에 acetonitrile에 녹인 표준혼합액을 각 성분이 0.4mg/kg이 되도록 3반복 처리 혼합하여 분석과정을 통하여 회수율을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준물질의 분리

각 표준물질들의 retention time(RT)는 Table 2와 같았고 chromatogram은 Fig. 2와 같이 나

타났다.

A 그룹의 경우 thiamethoxam 1.255분 부터 fenpyroximate 7.510분의 범위 내에서 Fig. 2의 첫번째 chromatogram을 보였으며 dimethomorph의 경우는 이성체로서 3.138분과 3.338분의 RT를 보였다.

B 그룹의 경우 pyroquilon 1.897분 부터 flufenoxuron 7.355분 범위, C 그룹의 경우 thiacloprid 1.849분 부터 cycloprothrin 8.171분의 범위, D 그룹의 경우 cymoxanil 1.765분 부터 spiromesifen 8.224분의 범위, E 그룹의 경우 imidacloprid 1.521분 부터 spirodiclofen 8.354분의 범위 내에서 Fig. 2와 같은 순서로 chromatogram을 보였으며 각 개별 group에 속한 표준물질들은 서로 중첩됨이 없이 잘 분리됨을 알 수 있었다.

3.2. 검정곡선과 결정계수

각 개별 group에 속한 표준물질들은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 표준물질의 농도비와 면적에 따른 검정농도에서 회기방정식에 따라

Table 2. Retention times of 41 pesticides

group	compound
A	1. Thiamethoxam(1.255) 2. Acetamiprid(1.612) 3. Dimethomorph(3.138, 3.338)
	4. Thenychlor(4.785) 5. Tebufenozide(5.222) 6. Pyraclostrobin(5.853)
	7. Trifloxystrobin(6.413) 8. Lufenuron(6.823) 9. Fenpyroximate(7.510)
B	1. Pyroquilon(1.897) 2. Methabenzthiazuron(2.423) 3. Azoxystrobin(3.780)
	4. Flufenacet(4.808) 5. Hexaflumuron(6.025) 6. Benzoximate(6.263)
	7. Imibenconazole(6.413) 8. Flufenoxuron(7.355)
C	1. Thiacloprid(1.849) 2. Pyrimethanil(3.357) 3. Fenhexamid(4.086)
	4. Methoxyfenozide(4.357) 5. Pyrazolate(6.054) 6. Pentoxazone(6.835)
	7. Pyributicarb(7.355) 8. Cycloprothrin(8.171)
D	1. Cymoxanil(1.765) 2. Flumioxazin(3.465) 3. Boscalid(4.033)
	4. Fenoxycarb(4.768) 5. Novaluron(6.333) 6. Cyhalofop-butyl(6.576)
	7. Pyriproxyfen(7.077) 8. Spiromesifen(8.224)
E	1. Imidacloprid(1.521) 2. Ferimzone(2.871) 3. Tiadinil(3.813) 4. Mepanipyrim(4.243)
	5. Fluacrypyrim(4.997) 6. Oxaziclomefone(6.144)
	7. Teflubenzuron(6.952) 8. Spirodiclofen(8.354)

구했으며 일직선 관계가 있음을 알 수 있었다. 각 그룹별의 표준물질에 대한 결정계수(R^2) 값들은 Table 3과 같다.

Mepanipyrim

$$Y=43269.8301X+1983.62864 \quad R^2=0.9997$$

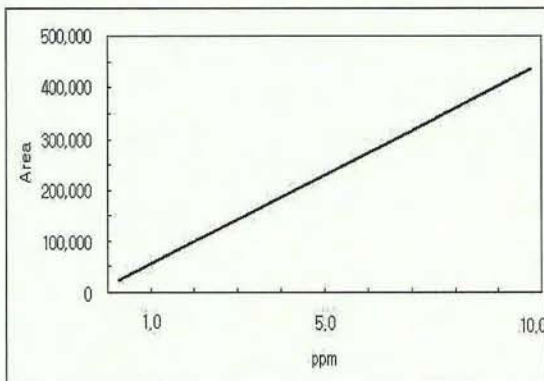


Fig. 3. Determination coefficient of mepanipyrim.

3.3. 검출 감도 및 회수율 검정

41종의 농약에 대한 농산물의 MRL은 농산물잔류허용 기준 고시⁹⁾에 따른 범위를 조사하여 Table 4에 나타냈다.

검출기의 감응도는 Morrison의 방법⁸⁾에 따라 각각의 표준용액의 S/N ratio에 따른 검출한계(L.O.D)와 정량한계(L.O.Q)를 구하였으며 Table 4에 나타냈다.

S/N ratio는 baseline에 대한 noise와 peak의 상대비로 그 값이 높을 수록 표준물질이 주어진 조건에서 잘 검출된다는 의미로 L.O.D와 L.O.Q가 낮아진다.

A 그룹의 경우 Acetamiprid의 LOD 0.007ppm 와 LOQ 0.022ppm 가 낮은 검출한계와 정량한계를 나타내고 Thenylchlor 의 LOD 0.025ppm 와 LOQ 0.083ppm 이 높게 나타났다.

B 그룹의 경우 Pyroquilon의 LOD 0.007ppm 와 LOQ 0.022ppm 가 가장 낮은 검출한계와 정량한계를 나타내고 Flufenacet 의 LOD 0.059ppm 와 LOQ 0.196ppm 가 높았다. C 그룹의 경우 Pyroquilon의 LOD 0.007ppm 와 LOQ 0.022ppm 가 낮은 검출한계와 정량한계를 나타내고 cycloprothrin 의 LOD 0.109ppm 와 LOQ 0.363ppm 가 높았다. D 그룹의 경우 boscalid의 LOD 0.009ppm 와 LOQ 0.028ppm 가 낮은 검출한계와 정량한계를 나타내고 fenoxycarb의 LOD 0.055ppm 와 LOQ 0.185

Table 3. Coefficient of determination(R^2) of 41 pesticides

group	compound
A	1. Thiamethoxam(0.9990) 2. Acetamiprid(0.9993) 3. Dimethomorph(0.9998)
	4. Thenylchlor(0.9997) 5. Tebufenozide(0.9999) 6. Pyraclostrobin(0.9996)
	7. Trifloxystrobin(0.9997) 8. Lufenuron(0.9999) 9. Fenpyroxymate(0.9999)
B	1. Pyroquilon(0.9997) 2. Methabenzthiazuron(0.9993) 3. Azoxystrobin(0.9998)
	4. Flufenacet(0.9999) 5. Hexaflumuron(0.9999) 6. Benzoximate(0.9999)
	7. Imibenconazole(0.9999) 8. Flufenoxuron(0.9999)
C	1. Thiacloprid(0.9999) 2. Pyrimethanil(0.9993) 3. Fenhexamid(0.9996)
	4. Methoxyfenozide(0.9996) 5. Pyrazolate(0.9995) 6. Pentoxazone(0.9998)
	7. Pyributicarb(0.9999) 8. Cycloprothrin(0.9998)
D	1. Cymoxanil(0.9996) 2. Flumioxazin(0.9) 3. Boscalid(0.9993)
	4. Fenoxycarb(0.9999) 5. Novaluron(0.9998) 6. Cyhalofop-butyl(0.9999)
	7. Pyriproxyfen(0.9999) 8. Spiromesifen(0.9998)
E	1. Imidacloprid(0.9997) 2. Ferimzone(0.9999) 3. Tiadinil(0.9999)
	4. Mepanipyrim(0.9997) 5. Flucacrypyrim(0.9999) 6. Oxaziclomefone(0.9999)
	7. Teflubenzuron(0.9999) 8. Spirodiclofen(0.9996)

ppm 가 높았다. E 그룹의 경우 mepanipyrim의 LOD 0.005ppm 과 LOQ 0.018ppm 가 낮은 검출한계와 정량한계를 나타내고 fluacrypyrim의 LOD 0.081ppm 와 LOQ 0.272ppm가 높게 나타났다.

Cycloprothrin의 경우 시료 전처리에 따른 5배 농축시료를 주입함에도 정량한계가 최저 MRL의 기준 0.05ppm을 초과함에서 이처럼 PDA검출기의 감응도에 따른 한계를 보이는 몇몇 농약에 대한 유용성은 보완이 요구된다.

Table 4. MRLs, L.O.Ds, L.O.Qs and recovery of 41 pesticides

Compound	MRL range	L.O.D (mg/kg)	L.O.Q (mg/kg)	Recovery in rice	
				mean $\pm$ S.D.	
A_1 Thiamethoxam	0.05 ~3.5	0.016	0.053	77.59	2.14
A_2 Acetamiprid	0.05~0.7	0.007	0.022	82.22	2.19
A_3 Dimethomorph	0.1	0.008	0.025	91.42	1.70
A_4 Thenylchlor	0.05~5.0	0.025	0.083	87.44	5.66
A_5 Tebufenozide	0.1~3.0	0.014	0.048	79.70	9.26
A_6 Pyraclostrobin	0.1	0.017	0.055	82.85	3.63
A_7 Trifloxystrobin	0.05~2.0	0.010	0.033	81.95	4.80
A_8 Lufenuron	0.2~0.5	0.013	0.044	83.06	6.53
A_9 Fenpyroximate	0.5~10.0	0.009	0.031	85.25	3.57
B_1 Pyroquilon	0.1	0.007	0.022	86.03	3.34
B_2 Methabenzthiazuron	0.1	0.009	0.029	87.07	1.64
B_3 Azoxystrobin	0.05~5.0	0.011	0.038	85.37	9.48
B_4 Flufenacet	0.05	0.059	0.196	82.57	11.53
B_5 Hexaflumuron	0.3~5.0	0.011	0.037	85.84	11.04
B_6 Benzoximate	0.5	0.019	0.065	72.40	4.80
B_7 Imibenconazole	0.2~1.0	0.015	0.051	86.39	12.62
B_8 Flufenoxuron	0.05~10.0	0.013	0.042	83.35	13.92
C_1 Thiacloprid	0.1~1.0	0.007	0.025	90.52	1.81
C_2 Pyrimethanil	0.05~5.0	0.007	0.023	84.17	2.82
C_3 Fenhexamid	0.5~3.0	0.078	0.259	78.20	2.64
C_4 Methoxyfenozide	0.5~5.0	0.036	0.119	90.86	3.93
C_5 Pyrazolate	0.1	0.013	0.042	62.49	7.83
C_6 Pentoxazone	0.05	0.008	0.025	85.20	5.00
C_7 Pyributicarb	0.05	0.015	0.051	91.87	2.14
C_8 Cycloprothrin	0.05	0.109	0.363	85.12	3.01
D_1 Cymoxanil	0.1~3.0	0.016	0.052	75.93	7.59
D_2 Flumioxazin	0.1	0.020	0.068	62.09	10.40
D_3 Boscalid	0.3~3.0	0.009	0.028	72.08	9.92
D_4 Fenoxycarb	0.5	0.055	0.185	99.58	13.84
D_5 Novaluron	0.3~1.0	0.010	0.033	93.01	4.88
D_6 Cyhalofop-butyl	0.1	0.010	0.032	81.70	7.02
D_7 Pyriproxyfen	0.2~2.0	0.039	0.1	94.05	2.15
D_8 Spiromesifen	0.05~6.0	0.041	0.138	90.88	4.15
E_1 Imidacloprid	0.05 ~3.5	0.012	0.039	94.46	10.38
E_2 Ferimzone	0.05~0.7	0.006	0.019	96.95	1.03
E_3 Tiadinil	0.1	0.011	0.036	85.93	11.40
E_4 Mepanipyrim	0.05~5.0	0.005	0.018	88.39	5.68
E_5 Fluacrypyrim	0.1~3.0	0.081	0.272	93.81	4.69
E_6 Oxaziclomefone	0.1	0.025	0.084	97.72	4.01
E_7 Teflubenzuron	0.05~2.0	0.020	0.067	68.38	7.66
E_8 Spirodiclofen	0.5~2.0	0.016	0.054	91.07	2.15

상기의 분석조건하에서 쌀에 첨가된 농약의 회수율을 구한 결과는 다음과 같다.

Flumioxazin 62.09% pyrazolate 62.12%의 경우를 제외하고 대부분의 농약에 대해서는 70% 이상의 회수율을 얻었으며 일반적인 검체의 전처리에 따른 검출방해요소가 따르지만 이는 비교적 검체로부터 기인되는 전처리에 따른 방해요소가 적은 것도 있었다.

4. 결 론

식품공전 중 동시다성분 분석법에 따라 41종 농약에 대하여 UPLC PDA를 이용한 효율적인 검사업무를 하고자 유효성 및 재현성을 알아 본 바 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 분석조건에서 thiamethoxam 1.255분부터 spiromesifen 8.224분의 범위 내에서 각 개별 group에 속한 표준물질들은 각각의 chromatogram에서 서로 중첩됨이 없이 잘 분리됨을 알 수 있었다.

2. 각 개별 group에 속한 표준물질들의 농도비와 면적에 따른 회기방정식으로 검량선은 직선성의 결정계수로 thiamethoxam(0.9990)에서 spirodiclen(0.9996)로 나타났다.

3. 검출한계와 정량한계는 mepanipyrim 이 0.005ppm 과 0.018ppm 에서부터 cycloprothrin 이 각각 0.109ppm 과 0.363ppm 으로 나타났다. Cycloprothrin 등 의 경우처럼 검출기의 감응도가 최저MRL 기준을 초과 하는 농약에 대한 보완으로는 검출감도가 우수한 UV검출기 등의 병행 활용이 필요하다.

4. 동시다성분 분석에 따른 쌀에 대한 회수율 시험으로 flumioxazin 62.09% pyrazolate 62.12%의 경우를 제외하고는 대부분의 농약에 대해서는 70% 이상의 회수율을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. 농림부 (2007), 2007년도 농림업 주요 통계, 농림부, pp. 290-500.
2. 농림부 (2007), 2006 채소류 생산 실적, 농림부, pp. 1-102.
3. 농산물유통공사 (2006), 2006 주요 채소류 소비패턴. 농산물유통공사, pp. 22-25.
4. 농림부, 친환경농산물 소비자 신뢰도 제고 방안. 미래농정연구원, pp. 5-12.
5. 식품의약품안전청 (2006), 식품공전. 한국식품공업협회, pp.849-855
6. 박주황 등 6인 (2004), Gas-Liquid Chromatography를 이용한 사과 및 배 중의 농약 다성분 잔류분석법. 한국환경농학회지 23권 3호, pp. 148-157
7. 식품의약품안전청 (2004), 식품중 다중농약 다성분 분석법 개선. 식품의약품안전청, pp. 32-115
8. Morrison GH. (1980), Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *anal. Chem.* 52, 2242-2249.
9. 기준고시 식품의약품안전청 (2007), 식품의 기준 및 규격 중 개정(고시 제2007-63호)

여 백

다중이용시설별 실내공기질 평가 연구

신종현 · 이기종 · 이진경 · 이용기 · 이수문

대기조사팀

A Study on Indoor Air Quality in Various Type of Public Facilities

Jong-Hyun Shin, Ki-Jong Lee, Jin-Kyung Lee, Yong-Ki Lee and Soo-Moon Lee

Ambient Air Research Team

Abstract : In this study, daily variation of each pollutant and characteristics of pollution of indoor air quality were investigated at the various public facilities, which was performed from Jan. to Oct. 2007, targeted for seventy-four public facilities in Gyeonggi-do. First, characteristics of pollution of each public facility showed that CO₂ concentration was highest in library, PM₁₀ in hospital and child care center, NO₂ in sauna, underground shopping center and subway station were detected near criteria, respectively. Daily variation of each pollutant indicated that CO₂, NO₂ and O₃ at afternoon(1~6PM), CO at night(7~12PM), and radon at early in the daybreak(1~6AM) showed relatively high concentrations. Many facilities showed above the legal limits at night and early morning time except measuring time(8AM~7PM) which was suggested by Korea Standard Method of Indoor Air Quality. The results of this study indicated that a drastic measure should be practiced for hospital, child care center, library, subway station, underground shopping center and sauna which are susceptible to indoor air pollution. Because the facilities showed above the legal limits at night and early morning time, and are different the main business hours, the Korea Standard Method of Indoor Air Quality for measuring time is required to be revised.

Key words : indoor air quality, public facilities, characteristics of pollution, day variation of pollutant

요약 : 본 연구는 다양한 다중이용시설별 실내공기질 오염특성과 오염물질별 일변화를 파악하고자 2007년 1월부터 10월까지 경기도내 74개 다중이용시설을 조사 및 평가한 결과이다. 먼저 시설별 오염특성 조사에서 CO₂는 도서관이 가장 높았고, PM₁₀은 병원과 어린이집에서, NO₂는 찜질방, 지하상가, 지하역사에서 기준에 근접한 농도로 조사되어 기준초과 가능성이 큰 시설로 파악되었다. 그리고 오염물질별 일변화를 조사하기 위해 24시간 연속측정한 결과, CO₂, NO₂, O₃은 오후 13~18시에, CO는 야간 19~24시에, 라돈은 새벽 01~06시에 높은 농도를 보였으며 공정시험방법의 측정시간(08~19시) 이외인 야간과 새벽에도 기준초과 시설이 많았다. 이상의 연구결과는 실내공기질 오염에 취약한 병원, 어린이집, 도서관, 지하역사, 지하상가, 찜질방등은 다른 시설군들 보다 철저한 관리가 요구되며, 또한 다중이용시설 마다 주 이용시간이 상이하고 오염물질이 야간이나 새벽 시간에도 기준을 초과하는 경우가 많으므로 측정시간에 대한 공정시험법 개선이 필요함을 시사하고 있다.

주제어 : 실내공기질, 다중이용시설, 오염특성, 오염물질의 일변화

1. 서 론

현대사회는 인구증가와 함께 각종 산업이 급

격히 발달되어 왔다. 그러나 그 결과 수질오염, 대기오염, 토양오염, 폐기물, 소음진동 등 많은 환경오염 문제가 발생되었다. 이러한 환경오염

중 실내환경오염은 새로운 생활환경문제로 최근 최대의 관심사로 지목되고 있다.

미국 EPA 보고에 의하면 현대인들은 하루 중 80~90% 이상의 많은 시간을 실내에서 생활하고 있는 것으로 조사되었다. 이렇듯 현대인들이 장시간 시간을 보내는 실내공간에는 이산화탄소, 일산화탄소, 질소산화물, 오존 등의 가스상 오염물질과 부유먼지, 미생물 등의 입자상 오염물질이 발생되며, 더욱이 복합화합물로 만들어진 실내건축자재의 사용량이 증가됨에 따라 포름알데히드, 휘발성유기화합물, 석면과 같은 인체 유해성이 큰 오염물질이 실내에 더 많이 방출되고 있다. 그런데 주거공간은 더욱 기밀화 되어 실내에서 발생한 이러한 다양한 오염물질들이 배출되지 못하고 재실자에게 건강상 악영향을 끼쳐 빌딩증후군(sick building syndrome : SBS), 화학물질과민증(multiple chemical sensitivity : MCS) 등과 같은 질병을 유발하는 것으로 알려지면서 실내공기오염은 새로운 사회문제로 부각 되고 있다^{1,4)}.

환경부에서는 이에 대한 대책으로 2004. 5. 30일부터 다중이용시설등에 관한 실내공기질관리법을 시행하게 된다. 이 법에서는 기존에 관리되어 왔던 지하상가와 지하역사 외에 대규모 점포, 의료기관, 실내주차장, 찜질방 등 15개 시설군을 법적관리시설로 대폭 확대하였으며 관리오염물질도 10개 항목으로 늘려 생활환경의 질적 향상을 도모하였다.

그러나 그간의 연구들은 다양한 다중이용시설들에 대한 연구조사와 오염물질의 일중 변화에 대한 연구들은 미흡하여 실내공기질 관리가 비효율적으로 이뤄지는 측면이 있어 왔다.

본 연구에서는 경기도 지역에 위치한 다중이용시설들의 실내공기질에 대한 일변화 및 시설별 오염특성을 파악하고자 하였다. 이를 통하여 다중이용시설 관리방법의 문제점과 개선방안을 제시하여 쾌적한 실내환경을 유지할 수 있도록 하는데 일조하고자 한다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 연구대상

본 연구는 2007. 1월부터 10월까지 경기도내에 위치한 다중이용시설 중 Table 1과 같이 노인병원, 어린이집, 병원, 대규모점포, 도서관, 실내주차장, 장례식장, 지하역사, 지하상가, 찜질방 등 10개 시설군 총 74개소를 대상시설로 선정하였다.

Table 1. Public facilities in the study

Facilities	Group A ¹	Group B ²
Silver town	5	4
Child care center	3	3
Hospital	8	3
Large store	13	5
Library	4	3
Indoor parking	22	4
Funeral hall	3	3
Underground shopping center	3	2
Subway station	6	3
Sauna	7	3
Total	74	33

¹ means analyses of four items ; PM10, CO₂, CO, HCHO

² indicated analyses of seven items ; PM10, CO₂, CO, HCHO, NO₂, O₃, Rn

2.2. 측정항목 및 실험방법

Table 1의 A그룹, 총 74개소에서는 이산화탄소(CO₂), 일산화탄소(CO), 미세먼지(PM10), 포름알데히드(HCHO) 등 4개 항목을 측정하였고, 이중 시설별 2~4개소씩 총 33개소인 B그룹에서는 이산화질소(NO₂), 오존(O₃), 라돈(Rn)을 추가하여 총 7개 항목을 측정하였다. 모든 측정항목은 Table 2와 같이 실내공기질 공정시험법에서 정하고 있는 주시험 방법으로 측정하였다. 시료채취는 11시부터 15시 사이에 대상시설의 오염도를 대표할 수 있는 2개 지점에서 실시하였다.

Table 2. Measuring items and analysis methods

Items	Method	Sampling condition	Equipments
PM10	Mini volume air sampling method	Sampling time 8 hr, 3 m ³ /min	Model : Ecotech 1100
CO ₂	NDIR	Sampling time 1 hr	Model : API 360E
CO	NDIR	Sampling time 1 hr	Model : API 300E
NO ₂	Chemical radiation method	Sampling time 8 hr	Model : API 200E
O ₃	Ultraviolet spectrophotometry	Sampling time 8 hr	Model : API 400E
HCHO	2,4-DNPH derivatization HPLC	Sampling time 30 min	Model : SIBATA-MPΣ100 HPLC(360nm), Agilent 1100
Radon	Continuous radon monitors	Sampling time 8 hr	Model : SRM-200R

그리고 실내공기질의 일변화 특성을 파악하기 위해 전체 74개소중 33개소인 B그룹에서는 CO₂, CO, NO₂, O₃, Rn을 24시간 연속 측정하였으며 시료채취지점은 공동휴게실, 대기실, 매표소 등 대상시설의 대표지점으로 판단되는 1개 지점으로 하였다.

또한 실내와 실외의 오염물질을 비교하기 위해 조사대상시설에 가장 근접한 대기측정소의 측정일 자료를 활용하여 비교 분석하였다.

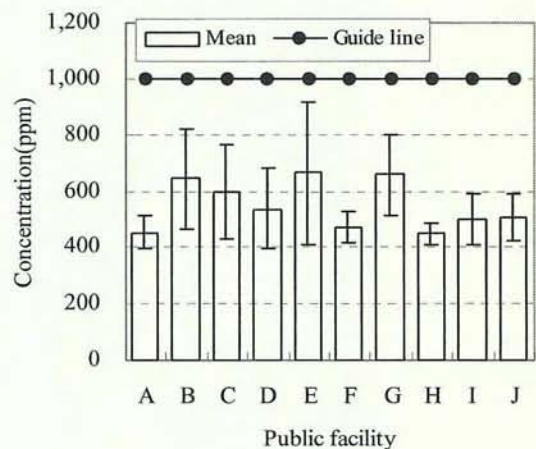
3. 결과 및 고찰

3.1. 다중이용시설별 오염특성

실내에서의 CO₂는 사람의 호흡에서 주로 배출되고 연료의 연소시에도 발생된다.

CO₂의 시설별 평균농도는 Table 3과 Fig. 1에서와 같이 도서관(666±252.9 ppm) > 지하상가(656±142.4 ppm) > 어린이집(643±177.1 ppm) > 병원 > 대규모점포 > 실내주차장 > 찜질방 > 장례식장 > 노인병원 > 지하역사 순이었으며 농도범위는 364~1,019 ppm이었다. 최고농도로 실내공기질 유지기준인 1,000 ppm을 초과한 곳은 도서관으로 측정시 이용자나 재실자의 수가 많아 CO₂ 발생량이 컸음에도 냉방을 하며 환기를 하지 않았기 때문이었다.

서²⁾, 류³⁾의 서울과 호남지역 다중이용시설을 대상으로 조사한 연구결과에서도 본 연구와 유사한 결과를 보여주고 있다. 따라서 실내 CO₂



A : Silver town, B: Child care center, C: Hospital, D: Large store, E: Library, F: Funeral hall, G: Underground shopping center, H: Subway station, I: Sauna, J: Indoor Parking

Fig. 1. The result of CO₂ in public facilities.

농도는 지역에 따른 차이는 크지 않고 시설 특성에 지배적인 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

PM10은 실내공기질관리법에서 유지기준을 설정하여 관리하고 있는데 노인병원, 병원, 어린이집은 100 µg/m³, 실내주차장은 200 µg/m³, 그 외 시설은 150 µg/m³이다.

Table 3과 Fig. 2에서와 같이 PM10의 시설별 평균농도는 실내주차장(107.7±39.8 µg/m³) > 지하역사(100.2±29.4 µg/m³) > 병원(92.5±19.6 µg/m³) > 찜질방(86.2±45.9 µg/m³) > 어린이집(85.7±17.6 µg/m³) > 지하상가 > 장례식장 > 대규모점포 > 노인병원 > 도서관 순이었으며 농도범위는

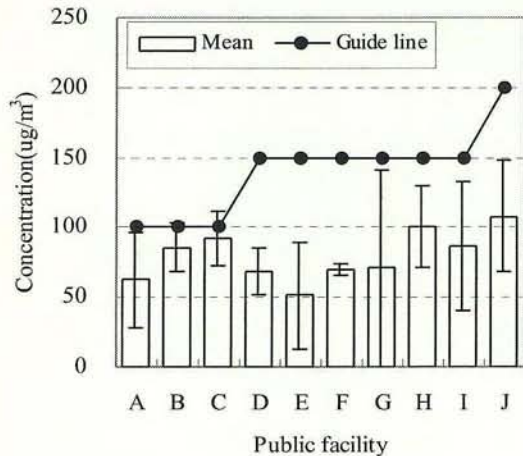
Table 3. The result of concentrations from public facilities

Item		Silver town	Child care center	Hospital	Large store	Library	Funeral hall	Underground shopping center	Subway station	Sauna	Indoor Parking
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mean	62.5	85.7	92.5	69.0	51.5	69.3	70.7	100.2	86.2	107.7
	S.D.	34.2	17.6	19.6	16.9	38.4	4.3	70.7	29.4	45.9	39.8
	Range	12.3-92	70.5-105	57.7-120.1	48-101	70-89	65-73.5	48-84	69.5-144.5	28.5-134.6	57.5-240.5
CO ₂ (ppm)	Mean	453	643	594	538	666	469	656	448	501	506
	S.D.	59.9	177.1	167.0	143.1	252.9	56.2	142.4	35.9	89.0	81.7
	Range	383-536	463-817	364-901	398-850	420-1019	405-510	552-818	402-493	379-643	399-724
CO (ppm)	Mean	0.3	0.5	1.0	0.9	0.5	0.5	0.9	0.7	1.1	5.4
	S.D.	0.13	0.05	0.64	0.52	0.27	0.19	0.15	0.21	0.61	5.01
	Range	0.2-0.5	0.4-0.5	0.5-2.2	0.4-1.9	0.2-0.6	0.4-0.7	0.7-1.0	0.5-1.1	0.4-2.1	0.9-19.0
HCHO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Mean	22.6	19.7	22.4	46.5	29.1	29.1	37.7	11.5	23.2	16.9
	S.D.	14.74	4.39	19.30	76.19	15.27	29.23	22.19	2.99	8.57	15.32
	Range	7.7-39.5	16.4-24.7	4.6-64	0-289.7	22.9-50.1	9.0-62.6	12.1-50.7	6.8-15.2	12.2-37.3	1.9-64.8
NO ₂ (ppb)	Mean	15.4	24.8	27.4	36.4	17.3	23.3	42.5	40.2	46.2	57.0
	S.D.	9.7	17.2	13.2	8.8	6.3	14.6	26.9	21.9	9.7	18.3
	Range	7-28	13-45	14-40	28-48	13-25	7-35	24-62	48-58	36-55	45-80
O ₃ (ppb)	Mean	28.3	13.3	26.2	11.3	16.3	12.0	2.8	12.5	13.7	8.1
	S.D.	23.1	14.9	20.6	9.8	21.0	3.9	0.4	10.0	10.1	9.7
	range	16-60	5-31	14-50	2-24	2-41	8-15	3	10-24	2-20	2-23
Rn (pCi/L)	Mean	1.58	0.97	0.99	0.89	1.40	1.44	1.25	1.42	1.11	0.98
	S.D.	0.47	0.54	0.36	0.24	0.96	0.71	0.85	1.16	0.59	0.40
	Range	0.9-1.93	0.59-1.59	0.66-1.37	0.68-1.2	0.64-2.47	0.72-2.1	0.65-1.9	0.60-2.24	0.69-1.78	0.63-1.4

Table 4. The daily variation of each item on public facilities

Item	Time	Silver town	Child care center	Hospital	Large store	Library	Funeral hall	Underground shopping center	Subway station	Sauna	Indoor Parking	Total
CO ₂ (ppm)	A ¹	367	377	361	423	494	498	381	387	578	360	423
	B ²	406	436	476	442	519	459	477	490	485	428	462
	C ³	479	605	569	542	866	448	477	838	423	506	575
	D ⁴	423	410	396	604	647	674	449	604	571	446	522
CO (ppm)	A	0.25	0.51	0.41	0.64	0.39	0.31	0.68	0.36	0.86	1.64	0.6
	B	0.24	0.49	0.61	0.80	0.37	0.48	0.61	0.62	0.85	1.99	0.7
	C	0.24	0.35	0.72	0.93	0.34	0.38	0.63	0.88	0.33	2.98	0.8
	D	0.34	0.57	0.80	1.11	0.44	0.56	0.68	0.79	0.87	4.31	1.0
NO ₂ (ppb)	A	2.1	14.6	23.9	20.6	11.7	21.1	23.3	29.1	30.2	35.2	21.2
	B	8.8	24.6	24.5	28.5	18.3	28.4	38.0	39.4	36.1	45.1	29.2
	C	15.5	23.6	32.3	30.2	17.0	26.9	51.4	45.8	42.7	67.5	35.3
	D	8.2	20.7	39.5	28.3	19.6	31.4	49.1	40.9	58.6	52.5	34.9
O ₃ (ppb)	A	10.4	4.9	2.8	2.5	10.4	3.4	12.3	1.7	6.7	2.9	5.8
	B	12.4	5.3	6.9	3.5	14.9	6.3	6.3	3.1	10.3	4.1	7.3
	C	12.8	18.7	13.7	15.5	19.6	12.5	7.5	2.6	27.2	7.4	13.8
	D	5.2	7.2	2.9	3.1	11.9	4.2	6.6	1.8	7.6	1.5	5.2
Rn (pCi/L)	A	5.70	2.80	1.56	1.64	1.88	2.17	0.95	2.75	0.89	1.76	2.21
	B	2.92	1.56	1.29	1.52	1.50	2.06	1.81	1.29	1.01	1.63	1.66
	C	2.43	0.94	1.19	0.91	1.47	1.28	1.34	1.62	0.70	1.03	1.29
	D	6.23	1.57	1.36	1.14	2.61	1.75	2.01	1.31	0.87	1.25	2.01

※ 1, 2, 3 and 4 means data of continuous analysis for each 6-hr interval ; 01:00-06:00, 07:00-12:00, 13:00-18:00, 19:00-24:00



A : Silver town, B: Child care center, C: Hospital, D: Large store, E: Library, F: Funeral hall, G: Underground shopping center, H: Subway station, I: Sauna, J: Indoor Parking

Fig. 2. The result of PM10 in public facilities.

12.3~240.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되었다.

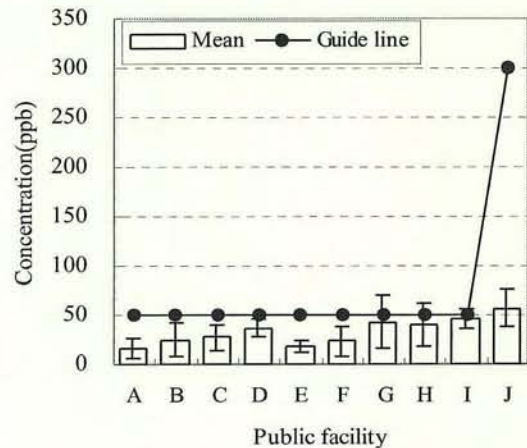
최고농도는 실내주차장으로 유지기준을 초과하였다. 이곳은 버스터미널 승강장과 같은 공간을 사용하고 있어 차량에서 발생한 매연이 환기 불량으로 실내에 축적되었기 때문으로 판단된다.

그리고 병원 2개소와 어린이집 1개소에서 유지기준을 초과하였다. 이들 시설의 평균농도가 기준대비 93%와 86%의 평균농도를 보였으며 농도 편차도 19.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 17.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 다른 시설보다 낮은 것으로 나타나 대부분의 병원, 어린이집에서의 미세먼지 농도가 유지기준에 근접한 농도임을 확인할 수 있었다.

NO_2 는 고온연소의 부산물로서 차량이나 조리기구의 연소과정에서 발생된다⁴⁾. NO_2 는 권고기준으로 관리되고 있는데 주차장은 300 ppb, 그 외 시설은 50 ppb이다.

Table 3과 Fig. 3에서와 같이 NO_2 의 평균농도는 실내주차장(57 ± 10 ppb) > 점질방(46 ± 22 ppb) > 지하상가(43 ± 27 ppb) > 지하역사(40 ± 22 ppb) > 대규모점포 > 병원 > 어린이집 > 장례식장 > 도서관 > 노인병원 순이었으며 농도범위는 7~80 ppb였다.

실내주차장은 차량에서 나오는 배출가스로



A : Silver town, B: Child care center, C: Hospital, D: Large store, E: Library, F: Funeral hall, G: Underground shopping center, H: Subway station, I: Sauna, J: Indoor Parking

Fig. 3. The result of NO_2 in public facilities.

인해 NO_2 가 다른 시설에 비해 높은 평균농도를 보였으나 기준농도가 높아 기준대비 19% 정도로 낮은 농도수준이었다. 그러나 지하상가, 지하역사에서는 각각 1개소씩 기준을 초과하였으며 평균농도 또한 비교적 높았다. 이는 이들 시설이 간선도로의 지하에 위치하며 입구가 개방되어 있어 차량에서 배출된 NO_2 가 다량 유입된 것이 원인인 것으로 사료된다. 또한 대부분 지하에 위치한 점질방은 입구가 주차장과 연결된 곳이 많아 이곳을 통해 NO_2 가 유입된 것으로 보인다. 한편, 노인병원은 시외곽의 대기상태가 양호한 곳에 위치하고 있어 시설군중 가장 낮은 농도로 조사된 것으로 판단된다. 기준 대비 평균농도는 점질방이 92%, 지하상가가 85%, 지하역사가 80%로 기준에 근접하고 있으며 각 시설당 1개소씩 기준을 초과하고 있어 관리가 필요한 오염물질임을 확인할 수 있었다.

포름알데히드의 평균농도는 대규모점포(46.5 ± 76.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 지하상가(37.7 ± 22.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 장례식장(29.1 ± 29.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 도서관(29.1 ± 15.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 점질방 > 노인병원 > 병원 > 어린이집 > 실내주차장 > 지하역사 순이었으며 농도범위는 1.9~289.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되었다.

대규모점포에서 조사지점중 최고농도로 검출되어 유지기준을 초과하였다. 이곳은 약 15일 전에 매장 리모델링 공사를 실시하였는데 공사시 사용된 건축자재에서 방출된 것으로 판단된다.

그러나 기준을 초과한 대규모점포 1곳을 제외한 다른 시설들에서의 평균농도는 유지기준의 10~39% 수준으로 비교적 낮은 농도로 측정되었다.

라돈은 건물 기반이나 토양, 상수도, 콘크리트와 같은 건축자재에서 실내공기 중으로 방출되어 사람에게 폐암등 호흡기계 질환을 일으키는 것으로 알려져 있다⁴⁾.

라돈의 시설별 평균농도는 노인병원 (1.58 ± 0.47 pCi/L) > 장례식장 (1.44 ± 0.71 pCi/L) > 지하역사 (1.42 ± 1.16 pCi/L) > 찜질방 > 병원 > 실내주차장 > 어린이집 > 대규모점포 순이었으며 농도범위는 $0.59 \sim 2.47$ pCi/L로 모든 시설에서 기준을 만족하고 있다.

일반적으로 라돈농도는 환기가 되지 않고 습도가 높을수록 그리고 지하에 위치할수록 높은 것으로 알려져 있다^{4,7,8,9)}. 이번 연구에 포함된 노인병원은 자연환기만을 실시하고 있었고 장례식장이나 지하역사는 지하에 위치하였기 때문에 다른 시설에 비해 높은 농도를 보인 것으로 사료된다.

실내의 오존은 대기 중에서 광화학반응으로 생성된 오존과 복사기, 프린터기 등 사무용 기구에서 발생되는데 법에서 권고기준으로 관리되고 있으며 주차장은 80 ppb, 그 외 시설은 60 ppb이다⁴⁾.

조사결과 농도범위가 2~60 ppb로 노인병원 1곳에서 기준을 초과하였다. 이곳은 실내에 오존을 발생시킬 발생원이 없었으나 측정 당일 대기중 오존 농도가 68 ppb로 높게 측정된 맑은 날이었기 때문에 실외의 오존이 유입된 것으로 판단된다.

CO 평균농도는 모든 시설에서 유지기준의 22%이하의 낮은 수준으로 실내공기질 기준을 만족하고 있어 실내공기오염을 일으킬 우려가 가장 적은 것으로 판단된다.

3.2. 실내공기질 일변화 특성

CO₂, CO, NO₂, O₃, Rn 등 5개 항목은 24시간 장기측정하여 일변화 특성을 살펴보았는데 새벽(1~6시), 오전(7~12시), 오후(13~18시), 야간(19~24시)으로 시간대를 나누어 Table 4에서와 같은 결과를 얻었다.

CO₂는 하루중 오후에 가장 높은 농도를 나타냈는데 10개 시설군 중 7개 시설군인 노인병원, 어린이집, 도서관, 실내주차장, 병원, 지하역사, 지하상가 등이었다. 그러나 대규모점포와 장례식장은 야간에, 찜질방은 야간과 새벽에 높은 농도를 보여주고 있는데 이 시설들의 주 이용시간대와 CO₂의 최고농도 시간대가 일치하는 것으로 판단된다.

개별시설의 측정결과를 보면 오후에 지하상가 1개소, 도서관 1개소, 대규모점포 1개소, 장례식장 1개소에서 기준을 초과하여 11~14시까지 측정한 단기측정결과 보다 3개소가 많은 기준초과가 있었다.

CO는 대부분의 시설에서 야간에 높은 농도를 보여주고 있으나 일 농도변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 그리고 모든 시설이 전 시간대에 걸쳐 실내공기질 기준을 만족하고 있었다.

NO₂는 오후에 높은 농도를 나타냈으며 지하상가, 지하역사, 실내주차장, 대규모점포가 이 시간대에 높은 농도를 보였다. 개별시설에서의 기준초과는 보육시설에서 1개소, 병원 1개소, 지하상가 1개소, 지하역사 2개소, 찜질방 3개소로 총 8개소에서 기준을 초과하여 단기측정결과보다 5개소나 많았다.

대기중 O₃은 광화학반응이 일어나는 낮 시간대에 높아져 15~16시에 최고치를 보이다가 해가 진 저녁에 감소하는 일변화 패턴을 보이는데 실내중의 O₃도 오후(13.8 ppb) > 오전(7.3 ppb) > 새벽(5.8 ppb) > 야간(5.2 ppb) 순으로 외기중 오존변화와 일치하고 있다.

그러나 이번 조사에서 지하상가는 오전, 지하역사는 새벽에 농도가 높아 일반적인 오존

일변화를 따르지 않았는데 이는 이들 시설에서 측정할 당시 날씨가 흐리거나 비가 오는 등 기상에 큰 영향을 받는 오존의 특성 때문에 나타난 결과로 사료된다¹⁰⁾.

라돈은 새벽(2.21 pCi/L)에 가장 높았고 오전부터 낮아져 오후(1.29 pCi/L)에 가장 낮은 농도로 조사되었다.

라돈은 앞에서도 언급하였듯이 환기가 불량할수록 높게 나타나는데 대부분의 시설에서 새벽시간에 환기를 하지 않아서 나온 결과로 보여 진다. 특히 노인병원 2개소, 어린이집 1개소, 도서관 1개소에서 야간부터 새벽에 환경기준인 4 pCi/L를 초과하는 것으로 조사되어 새벽시간에도 환기가 필요한 것으로 나타났다.

3.3. 오염물질의 실내외 농도 비교

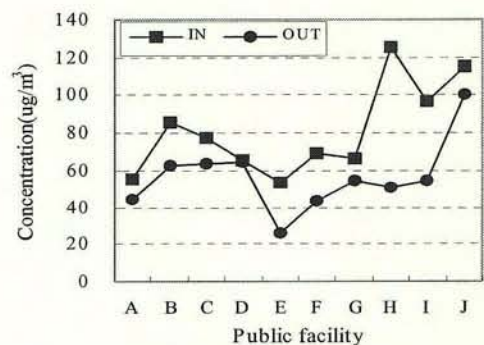
Table 5에서와 같이 PM10의 I/O비는 1.0~2.5 범위였으며 지하역사, 도서관, 찜질방이 다른 시설 보다 실내농도가 높은 것으로 나타났다.

CO도 I/O비가 0.7~5.9로 노인병원과 도서관만 실외농도가 높았으며 그 외 다른 시설들에서는 실내의 농도가 더 높은 것으로 나타났다.

NO₂도 I/O비가 0.8~2.9로 실내의 농도가 높은 경향을 보이고 있다. 실내주차장에서는 CO와 NO₂의 I/O비가 각각 5.9, 2.9로 내부에서 발생하는 양이 지배적인 것으로 나타났다.

그러나 O₃의 I/O비는 0.1~0.7로 외기의 농도가 실내 보다 높은 것으로 나타나고 있다.

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에서 보듯이 실내의 PM10, NO₂, O₃은 외기 농도의 증감에 따라 동조(同調)하는 경향을 보이고 있는 것은 앞서의 분석결과를 증명하고 있다.

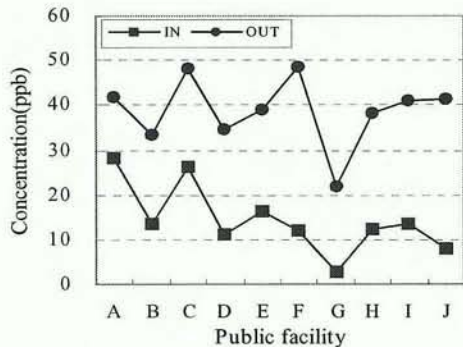


A : Silver town, B: Child care center, C: Hospital, D: Large store, E: Library, F: Funeral hall, G: Underground shopping center, H: Subway station, I: Sauna, J: Indoor Parking

Fig. 4. I/O ratio of PM10.

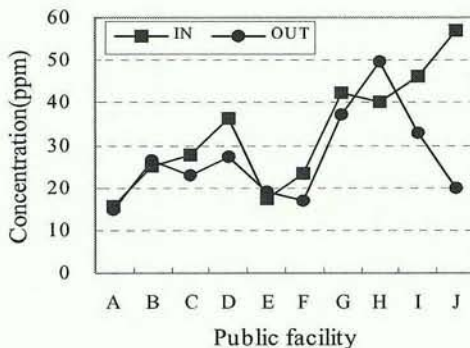
Table 5. Mean concentration of indoor and outdoor air pollutants in surveyed facilities

Facility	PM10($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			CO(ppm)			NO ₂ (ppb)			O ₃ (ppb)		
	IN	OUT	I/O	IN	OUT	I/O	IN	OUT	I/O	IN	OUT	I/O
Silver town	55.1	44.3	1.2	0.2	0.3	0.7	15.4	14.8	1.0	28.3	41.8	0.7
Child care center	85.7	63.0	1.4	0.5	0.5	1.0	24.8	26.3	0.9	13.3	33.3	0.4
Hospital	77.2	63.7	1.2	0.7	0.5	1.5	27.7	23.0	1.2	26.2	48.0	0.5
Large store	65.0	64.6	1.0	0.8	0.5	1.7	36.4	27.2	1.3	11.3	34.4	0.3
Library	53.0	26.0	2.0	0.4	0.5	0.7	17.3	19.0	0.9	16.3	39.0	0.4
Funeral hall	69.3	43.7	1.6	0.5	0.3	1.5	23.3	17.0	1.4	12.0	48.3	0.2
Underground shopping center	66.0	54.0	1.2	0.9	0.4	2.1	42.5	37.0	1.1	2.8	22.0	0.1
Subway station	124.9	50.3	2.5	0.6	0.5	1.3	40.2	49.7	0.8	12.5	38.0	0.3
Sauna	96.7	54.3	1.8	1.1	0.6	1.9	46.2	33.0	1.4	13.7	41.0	0.3
Indoor Parking	115.4	100.3	1.2	2.7	0.5	5.9	57.0	19.8	2.9	8.1	41.3	0.2



A : Silver town, B: Child care center, C: Hospital, D: Large store, E: Library, F: Funeral hall, G: Underground shopping center, H: Subway station, I: Sauna, J: Indoor Parking

Fig. 5. I/O ratio of O₃.



A : Silver town, B: Child care center, C: Hospital, D: Large store, E: Library, F: Funeral hall, G: Underground shopping center, H: Subway station, I: Sauna, J: Indoor Parking

Fig. 6. I/O ratio of NO₂.

4. 결 론

2007년 1월부터 10월까지 경기도내에 위치한 지하역사, 지하상가, 도서관, 의료기관, 실내주차장, 대규모점포, 보육시설, 노인병원, 장례식장, 찜질방 등 10개 시설군 총 74개 다중이용시설의 실내공기질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단기측정(11~14시)에서 도서관의 CO₂ 평균농도가 가장 높았으며 유지기준도 1개소에서 초과하였다. PM10은 실내주차장과 지하역

사에서 시설군중 높은 농도로 조사되었으나 유지기준과 비교하였을 때는 병원과 어린이집에서 각각 93%, 86%로 기준에 근접하고 있으며 농도의 편차도 적어 기준초과 가능성이 큰 시설로 파악되었다. NO₂도 실내주차장의 평균농도가 가장 높았으나 찜질방과 지하상가, 지하역사에서 기준의 92%, 85%, 80%로 기준에 근접한 것으로 조사되어 이들 시설군 역시 기준초과 가능성이 큰 시설로 파악되었다. HCHO는 모든 시설에서 기준의 39%이하의 낮은 농도로 조사되었으나 내부공사를 한 대규모점포에서 환경기준을 초과하여 기존시설에서도 내부공사시 친환경자재 사용, 환기 철저 등의 실내공기질 개선 노력이 필요한 것으로 파악되었다. CO와 Rn은 모두 기준 이내로 비교적 낮은 농도로 측정되고 있었다.

2. 실내공기질의 일변화특성을 파악하기 위해 33개 시설에서 24시간 동안의 장기측정을 한 결과 CO₂, NO₂, O₃은 오후(13~18시)에, CO는 야간(19~24시)에, 라돈은 새벽(1~6시)에 높은 농도를 보였다. 그러나 CO₂는 대규모점포와 장례식장에서 야간에 높았고, 찜질방에서 야간과 새벽에 높았으며 NO₂는 도서관, 병원, 장례식장, 찜질방에서 야간에 높은 농도를 보이는 등 시설마다 차이가 있었다. 그리고 장기측정결과 기준초과 시설이 총 18개소로 단기측정시 보다 크게 증가하였다.

3. 오염물질의 실내외 농도를 비교해 보니 I/O비가 PM10은 1.0~2.5, CO는 0.7~1.9로 실내의 농도가 더 높았고 NO₂는 0.8~1.4로 실내가 조금 높은 수준이었다. 그러나 오존은 0.1~0.7로 외기의 농도가 더 높은 것으로 분석되었다.

이상의 연구결과를 바탕으로 다중이용시설 실내공기질 개선을 위해 다음과 같은 시설별 관리방안을 제시하고자 한다.

먼저 미세먼지 오염에 취약한 보육시설, 병원은 관리가 조금만 소홀해도 기준을 초과할 수 있으므로 환기시설을 보강하고 자연환기도 자주 하는 등의 노력이 필요하다.

도서관은 대부분 자연환기만 하고 있어 CO₂

가 초과하는 경우가 있으므로 냉난방으로 환기가 불량한 여름과 겨울에 환기에 보다 세심한 주의가 필요하다.

지하상가, 지하역사, 점질방에서는 이산화질소가 기준 이상으로 높게 측정되는 경우가 많은데 이 오염물질을 저감시키기 위해 전처리 없이 환기를 한다면 오히려 외기 중의 높은 NO_2 가 유입될 수 있으므로 활성탄 필터를 사용하여 환기를 실시하여야 한다.⁴⁾

포름알데히드 관리를 위해서는 내부인테리어 공사를 할 때 친환경 건축자재를 사용하고 공사 후에 환기횟수를 높여 오염물질이 축적되지 않도록 관리하여야 한다.

라돈은 환기가 불량한 새벽에 기준을 초과하고 있어 새벽시간에도 이용되는 병원, 노인병원, 점질방, 장례식장 등은 24시간 환기를 계속하여야 한다.

실내공기가 하루 중 오후에 가장 높은 오염도를 보이고 있으므로 시설 관리자는 이 시간에 환기 등 실내공기질 관리에 철저를 기해야 한다.

시설별로 이용시간이 상이하므로 시설들의 실내공기 오염도를 정확히 반영하기 위해서는 측정시간을 현재 오전 8시에서 오후 7시까지로 제한되어 있는 것을 24시간 연속측정하여 가장 높은 농도를 보이는 시간의 전후 4시간을 평균하여 규제하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 환경부 (2004), 다중이용시설등에 관한 실내공기질 관리법.
2. 서병량, 정만호, 전준민 (2006), 호남지역의 다중이용시설별 실내공기질 실태조사, 한국환경보건학회지 **32**, pp. 387-397.
3. 류인철, 옥곤, 고현욱, 한규문, 전재식, 이상수, 신정식 (2006), 서울시 다중이용시설에서의 실내공기질 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회 **41**, pp. 158-159.
4. 한국실내공기·산소연구회 (2004), 실내공기와 건강.
5. 환경부 (2004), 실내공기질공정시험방법.
6. 손부순, 이종화 (1996), 실내공기오염과 실외공기오염과의 관계, 국립건강연구소 연구논문집 **6**, pp. 79-84.
7. 이철민, 김윤신, 김중철, 전형진 (2004), 서울시 지하철역사의 라돈농도분포 조사, 한국환경보건학회지 **30**, pp. 469-480.
8. 김순애, 백남원 (2002), 도시 일부지역에서의 실내 라돈농도에 관한 연구, 한국환경위생학회지 **28**, pp. 89-98.
9. Zuo-Yuan, W. Jay, etc (1996), Radon measurements in underground dwellings from two prefectures in China Health Physics **2**, pp. 192-198.
10. 경기도보건환경연구원 (2006), 경기도대기오염평가보고서.

오산지역 대기배출총량규제의 효율적 방안연구

류형열 · 김구환 · 배용수 · 임한수 · 홍순모 · 임채국 · 김극태 · 이종길
대기화학팀

Efficient regulation of total emissions of air pollutants in the Osan industrial area

Hyeung-Rial Ryu, Gu-Hwan Kim, Young-Soo Bae, Han-Su Lim, Soon-Mo Hong, Chae-Gook Lim,
Keug-Tae Kim and Jong-Gil Yi
Atmospheric Chemistry Team

Abstract : The main purpose is to find out discharge characteristics and reduction effect of NO_x, SO_x, dust in order to prepare total mass emission control and to compute a cost of investment in equipment and maintenance on factory which has emitted air pollutant materials. As a result of this study, Total mass emission control should consider the sense of balance with other areas. Besides, they need to find a way on emission from area and mobile sources to obtain the desired result. Four plants of first-class factory would need ₩3billion to invest in equipment and additional ₩1billion to maintain their equipment, if they adopt BAT. As total mass emission control would be adopted to factory, If they are reflecting the views of estimating class and standard effluent charge rate of the air pollutants, it might be expected to reduce amount of emission in industrial circles. As a result of this study, We know that additional discussion is required and It is need to gain financial resources to obtain the successful total amount of air emission regulation and to induce the large factory in Gyeonggi-do to continue on the path to industrial production

Key Words : Total mass emission, BAT, Dust, SO_x, NO_x

요약 : 오산 지역 내 공장 배출 오염물질 중 먼지, 황산화물, 질소산화물에 대한 배출특성을 파악, 총량규제를 시행할 경우에 대비하기 위해 사업장별 투자 및 유지비용을 산출하고, 항목별 저감효과에 대하여 알아보고자 본 연구를 수행하였다. 조사결과 타 지역과의 형평성을 고려하고, 이동오염원 및 면오염원에 대한 대책이 병행되어야 실질적인 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료되었다.

질소산화물 배출허용기준대비 30% 상회하는 1종 업체 중 4개소에 BAT 기술을 적용하여 결과를 계산한 결과, 시설투자비로 약 30억 원이 필요하고, 시설유지비로 매년 10억 정도가 추가로 요구되는 것으로 나타났다. 적용이후 기대되는 감소효과는 종 산정 자료대비 96.5% 감축 및 2005년 기본부과금 자료대비 27.9% 산업계 오염배출량이 감소될 수 있는 것으로 예측되었다. 투자비 및 시설유지비의 재원에 대한 추가적인 논의가 총량규제 이전에 충분히 논의 되어야 향후 총량규제의 원활한 추진이 가능할 것이며, 또한 도내 대형 업체들의 생산 활동이 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 대기배출총량, BAT, 먼지, 황산화물, 질소산화물

1. 서 론

우리나라 수도권은 면적대비 인구밀도가 높

고 에너지 다소비형 경제구조를 가지고 있어 대기오염 악화 가능성이 아주 높은 상태이며, 배출량을 국토면적으로 나눈 단위면적당 배출

량은 대부분 OECD국가들에 비해 작게는 2배에서 10배 이상을 상회하고 있다. 일인당 배출량 수준은 상대적으로 높지 않다 하더라도 인구밀도가 높은 좁은 국토에서 대기오염 배출량을 줄이기 위한 지속적인 노력이 필요하다.

일반적으로 대기오염 배출원을 크게 인위적 배출원(anthropogenic source)과 자연 배출원(natural source)로 나눌 수 있다. 인위적 배출원은 특성에 따라 고정오염원(stationary source)과 이동오염원(mobile source)으로 분류되며, 고정오염원은 점오염원(point source)과 면오염원(area source)으로 구분된다. 점오염원은 발전소, 대형 산업 및 소각시설 등과 같이 배출규모가 큰 오염원으로서 관리가 용이한 것을 말하며, 면오염원은 배출규모가 작은 소형 오염원으로서 개별적인 조사 및 관리가 어려워 일정 면적당 발생하는 발생량으로 관리하는 것이 편리한 오염원을 말한다.

이동오염원은 자동차와 같은 도로이용오염원과, 건설, 농업기계 및 선박과 같은 비 도로 이동 오염원으로 구분된다. 자연배출원에는 식생, 습지 및 토양에서의 배출, 동물에서의 암모니아배출, 산불 등이 있으며, 인위적인 제어가 거의 불가능 하다는 특징을 지닌다.

면오염원 저감대책으로는 연료규제, 지역난방 확대, 저 NOx 보일러 및 LNG 시설 관리 강화, 태양광 보급 및 실내 난방 조절규범, 환경친화적 건물기준 및 인증강화, 주유소 Stage II 의무화, 건축용 도로 유기용제 함량 제한 및 수성도료 사용 확대, 도장 및 세정시설에 대한 비산배출허용기준 설정 및 관리 강화, 소비재 유기용제 함량제한, 컵백 아스팔트 사용제한 등이 있다.

자동차 부분에서는 제작차 배출허용기준의 지속적인 강화, 저공해자동차 보급, DPF, DOC 등 후처리 장치 부착유도, 노후자동차 조기폐차, 운행차 배출가스 관리제도 개선, 연료 품질기준 강화 등이 시행될 것이며, 비도로 이동오염원 관리대책으로서 배출기준 강화, SCR, DPF 등 후처리장치 보급, 선박용 연료의 황함량 강화 등의 조치가 이루어지게 될 것이다.

사업장에서 배출되는 대기오염물질을 대폭 삭감하기 위하여 기존의 농도기준에서 한 단계 더 발전한 배출총량 기준으로 사업장을 관리하게 되었으며, 1단계 총량규제로 관리되는 대상은 점배출원으로 대형 연료연소(에너지산업연소, 제조업 연소), 대형 생산 공정, 대형 소각시설 등이 이에 해당된다.

'07. 7. 1부터 시행되는 1단계 수도권지역 배출총량관리제는 연간 질소산화물 30톤, 황산화물 20톤, 먼지 1.5톤을 초과하여 배출하는 사업장이 그 대상이 되며, 2년 후인 '09. 7. 1년부터는 2단계로서 연간 질소산화물 4톤, 황산화물 4톤, 먼지 0.2톤을 초과하여 배출하는 사업장이 해당되게 된다.

수도권 대기관리지역(26개 지역)은 서울시, 인천시, 수원시, 안양시, 성남시, 안산시, 광명

Table 1. Status of target factories

(Unit : ton, each, %)

		No. of factory	NOx		SOx		Dust	
			Amount of emission	No. of factory	Amount of emission	No. of factory	Amount of emission	No. of factory
Sum		15135	64871	-	40677	-	2709	-
1st stage	Gyeong gi-do	105	29915	65	23508	82	639	42
	sum	136	52515	91	30462	103	1452	65
	ratio	77.2	57.0		77.2		44.0	
2nd stage	Gyeong Gi-Do	243	31526	215	24657	196	720	176
	sum	309	54510	277	31840	240	1547	224
	ratio	78.6	57.8		77.4		46.5	

시, 의정부시, 과천시, 구리시, 시흥시, 의왕시, 평택시, 군포시, 고양시, 부천시, 용인시, 김포시, 오산시, 하남시, 남양주시, 이천시, 동두천시, 양주시, 화성시, 파주시등으로 연천군, 포천시, 가평군, 광주시, 양평군, 여주군, 안성시를 제외한 도내 24개시가 이에 해당된다.

Table 1은 경기도내 위치한 단계별 대상 사업장 현황을 나타내고 있다. 수도권소재 대기오염배출사업장의 경우 전국대비 경기도에 30%에 해당되는 업체수가 위치하고 있으며, 수도권 업체의 70% 이상이 경기도에 소재해 있다. 경기도내 총생산이 전국에서 차지하는

비중은 23.89%인 123조 원에 해당하는 것으로, 최근 연평균 증가율이 10.9% 대로 급성장하고 있다. 이유로는 삼성, 현대, LG 등 국내 대형업체의 핵심사업장이 위치해있고, 소비자와 경제활동인구가 많은 거대시장을 형성한다는 것을 들 수 있다. Table 2는 연도별 대기 오염물질배출업체수를 나타내고 있다.

Table 2. Emission factories of air pollutants by class
(Unit : each)

Year	Total	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5
1996	31,229	686	1,332	1,308	4,589	23,314
1997	31,855	697	1,302	1,286	4,917	23,653
1998	30,865	669	1,178	1,245	4,814	22,959
1999	32,437	681	1,201	1,235	5,036	24,284
2000	37,462	655	1,177	1,180	5,027	29,423
2001	39,874	637	1,144	1,162	5,022	31,909
2002	42,323	648	1,188	1,171	5,011	34,305
2003	43,737	627	1,151	1,144	4,943	35,872
2004	42,367	992	1,559	2,594	13,237	23,985
2005	42,308	998	1,605	2,683	14,026	22,996

2. 고 찰

수도권지역 배출총량관리제 중 본 연구에서는 대기 배출사업장을 그 대상으로 했다.

Table 3에서와 같이 산업 활동에 의한 배출은 황산화물의 발생에서 가장 큰 기여율을 나타냄을 알 수 있다.

Table 3. Contribution rates to air pollutants
(Unit : %)

	SOx	NOx	PM ₁₀	TSP	VOC	CO	NH ₃
Combustion of energy industry	24.5	12.4	3.1	3.6	0.6	2.7	1.3
Combustion of public facility	19.6	10.6	5.7	7.7	0.5	5	1.9
Combustion of manufacturing	36.9	6.6	10.1	13.7	0.2	1	0.7
Production process	5.9	1.8	1.5	2.2	5.6	0.3	3.5
Transportation and storage of energy	-	-	-	-	4.3	-	-
Using organic solvent	-	-	-	-	61.5	-	-
Road mobile source	3.8	51.5	66.8	59.9	20.8	86.8	11
Non-road mobile source	8.6	15.4	12.6	12.2	2	4.1	0.3
Waste disposal	0.8	1.7	0.2	0.7	4.5	0.2	0
Agriculture	-	-	-	-	-	-	81.3

산업시설에서 배출되는 오염물질은 최적방지기술(BAT : Best Available Technology)에 의해 오염도를 최소화 할 수 있는데, 이는 산업체의 특성 및 공정구성을 고려한 적용 가능한 최적기술을 말한다.

2.1. 먼지(Dust)

일반적으로 분진(粉塵)이라고도 하며, fume, mist, 연기 등이 있다. 먼지 집진기술은 여러 가지가 있으나 주로 사용되는 것들로서는 중력을 이용한 cyclone, 먼지를 하전시켜 제거하는 electrostatic precipitator(E.P), 여과포를 이용한 백필터(bag filter) 등이 있다.

2.2. 황산화물(SOx)

아황산가스는 강한 냄새의 무색기체로 대기 중에서 황산(H₂SO₄)으로 변화되어 산성비를 형성하며, PM₁₀ 및 PM_{2.5}의 주요 성분이 된다.

건식법은 CaO, MgO와 같은 흡착제를 이용하여 황산화물을 제거하는 방법으로 건설비, 운영비가 저렴하고 폐수발생이 없으며, 공간이 많이 필요하지 않고 제어장치가 단순한 것이 장점이나, 저감효율이 낮은 단점이 있다.

반건식법은 Ca(OH)₂ 슬러리 등을 이용하여 황산화물을 제거하는 방법으로 저감효율이 최대 90% 정도로 높고 폐수처리가 필요 없으며 건설비가 건식법 보다는 비싸지만 습식법 보다는 저렴하나, 슬러리 공급시설이 필요하다.

습식법은 가성소다(NaOH) 등과 같은 용액을 이용하여 황산화물을 제거한다. 저감효율이 최대 95% 정도로 아주 높지만 건설비와 운영비가 많이 들며 별도의 폐수처리시설이 필요한 것이 단점이다.

2.3. 질소산화물(NOx)

이산화질소(NO₂)는 심한 자극성 냄새의 갈색가스이다. 일산화질소(NO)는 무색기체로 일반적으로 연료 연소시 생성되는 기체로 고온,

고압 조건하에서 질소(N_2)와 산소(O_2)의 결합에 의해 생성되며, 대기중에서 산소와 반응하여 빠른 속도로 이산화질소가 된다. 일산화질소와 이산화질소를 합쳐 질소산화물(NO_x)로 총칭된다. 이산화질소는 질산(HNO_3)이 되며, 더 나아가 PM_{10} 의 주요 성분인 질산염을 형성한다.

질소산화물을 줄이기 위한 방법으로는 크게 연소 방법을 변경시키는 것과 배연탈질기술로 나눌 수 있다.

Low NO_x 버너의 사용은 버너의 형식을 개량하여 질소산화물을 저감하는 것으로서 연소실 내의 온도 분포를 균일하게 하고 고온 부분을 피함으로써 질소산화물을 저감시키는 방법으로 효율은 40~60% 정도로 알려져 있다.

선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)은 암모니아 적정량을 배가스에 분사하여 촉매층을 통과시켜 질소산화물을 질소와 물로 분해시키는 방법으로 질소산화물 저감효율은 99% 이상이며 소각장에서 사용할 경우 촉매의 종류에 따라 다이옥신도 추가로 저감하는 효과가 있다. 반면에 고가의 촉매를 사용하여야 하며 촉매독으로 작용할 수 있는 물질을 미리 제거할 수 있는 전처리 시설이 필요하다.

선택적 무촉매 환원법(Selective Noncatalytic Reduction, SNCR)은 촉매 없이 연소로 내에 암모니아 또는 암모니아수를 분사하는 방식으로 SCR에 비하여 건설비, 유지관리비가 저렴하나 저감효율이 50~80% 정도이며 백연현상이 발생할 가능성이 단점으로 나타난다.

3. 결 과

오산시에는 2005년 현재 1종 대기배출업소 사업장이 8개사, 2종 4개사, 3종 3개사, 4종 22개사, 5종 44개 사업장이 소재하는 등 총 81개 대기배출사업장이 위치해있다. 오산시 및 경기도에 제출된 종산정시 사용된 자료를 근거로 Table 4를 만들었고, 표에서 약 10%에 해당하는 1종 사업장이 오산시 전체 산업계 배출총

량의 먼지 97% 이상, 황산화물, 질소산화물의 99% 이상을 배출하는 것으로 조사됐다.

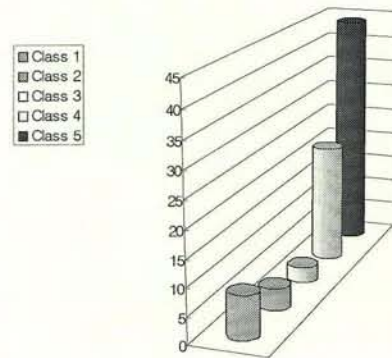


Fig. 1. Distribution of factories by class in Osan area.

Table 4. Emission rates of factories by class in Osan area

(Unit : %)

Class	Dust	SOx	NOx
1	97.6	99.5	99.2
2	0.8	0.4	0.2
3	0.3	0.1	0.1
4	1.1	0.1	0.4
5	0.2	0.0	0.1

Table 5. Emissions based on class 1 and 2 of factories in Osan area

(Unit : ton/yr)

	Class	Stacks	Dust	SOx	NOx	Sum
Sum		90	12132.1	9158.0	1567.9	22858.0
A	1	22	150.41	4.64	69.34	224.39
B	1	22	85.5	17.6	4.8	107.9
C	1	1	10374.9			10374.9
D	1	1	89.8	75.93	55.59	221.32
E	1	1	516.26	130.05	102.81	749.12
F	1	3	778.6	8567.92	1028.35	10374.87
G	1	1	43	327	304	674
H	2	3	11.77	8.98	2.79	23.54
I	2	19	41.2	4.17	0.17	45.54
J	2	16	33.52	0	0	33.52
K	2	1	7.17	21.7	0	28.87

상대적으로 대부분의 배출을 차지하는 1종 사업장을 대상으로 BAT 기술을 적용하고 투자비용 및 저감효과를 분석했고, 1% 미만을 배출하는 것으로 나타난 2~5종 사업장을 평가대상에서 제외했다.

위의 표 및 그림에서 1~5종까지의 자료비교는 공통된 자료를 확보하기 어려워 중 산정시 제출된 자료만을 근거로 했으며, BAT적용 자료는 2005년도 기본부과금 산출시 제출된 자료를 근거로 하였다.

Table 5에서 먼지는 오산시 전체 산업부하의 98% 이상을 부하하는 1, 2종 업체만을 그 대상으로 조사한 결과 C, E, F사에서 95% 이상이 배출되는 것으로 나타났다. 표에서 황산화물은 F사에서 93% 이상을 배출하는 것으로 나타났으며, 질소산화물은 E, F, G사에서 90%에 가까운 양을 배출하는 것으로 조사됐다.

Table 5에서보다 Table 6에서 1종의 경우 96% 이상, 2종은 64.3%로 배출량이 감소된 것을 볼 수 있었다. 최초 중 산정 신고 시 가동시간 및 처리효율에 여유분을 두어 계산했으나, 최근 국내 경기 등의 원인으로 실제 가동시간이 줄어들고, 방지운설 운영에 대한 기술의 안정 등의 원인으로 원래 계산된 배출량에 비해 상당량 감소된 모습으로 예측됐다.

기본부과금 부과를 위해 제출된 자료(2005년)를 토대로 만든 것이 Table 6으로 중 산정 이후 방지시설 보강 및 운전기술의 향상으로 현저히 낮은 양을 배출하는 것으로, 먼지의 경우 평균배출농도 C사는 9.1 mg/Sm³, E사는 38 mg/Sm³, F사는 3.5 mg/Sm³로 기준대비 배출농도가 낮은 상태로 보고됐고, 3개사 모두 이미 2~3단계의 BAT 기술(원심력집진시설, 흡수에 의한 시설, 여과집진시설, E.P)을 적용하고 있었다.

E사의 경우 배출허용기준대비 약 45%를 상회하는 배출농도지만 NO_x 농도를 저감시키기 위한 BAT 설비 증설시 추가 먼지제거도 가능하리라 판단되어 먼지에 대한 BAT 적용은 생략했다.

Table 6. Emissions of class 1 and 2 of factories in Osan area in 2005

(Unit : ton/yr)

	Class	No. of stack	Dust	SO _x	NO _x	Sum
Sum		90	68.9	240.2	593.6	902.7
A	1	22	34.3	61.0	69.7	165.0
B	1	22	1.9	11.7	14.2	27.7
C	1	1	1.0	2.0	17.5	20.4
D	1	1	2.8	1.7	23.0	27.5
E	1	1	2.9	0.1	21.0	23.9
F	1	3	7.1	25.8	347.1	380.0
G	1	1	3.1	129.0	79.2	211.3
H	2	3	5.3	0.0	13.3	18.5
I	2	19	3.8	0.9	1.2	5.9
J	2	16	3.6	0.1	0.0	3.6
K	2	1	3.3	8.1	7.6	18.9

Table 7. Emissions after BAT application

(Unit : ton/yr)

Name	Class	Dust	SO _x	NO _x	Sum
Sum		61.3	99.6	425.5	586.4
A	1	34.3	61.0	69.7	165.0
B	1	0.0	0.0	0.0	0.0
C	1	1.0	2.0	10.9	13.8
D	1	2.8	1.7	15.6	20.1
E	1	0.3	0.1	13.2	13.6
F	1	7.1	25.8	294.0	326.9
G	1	0.0	0.0	0.0	0.0
H	2	5.3	0.0	13.3	18.5
I	2	3.8	0.9	1.2	5.9
J	2	3.6	0.1	0.0	3.6
K	2	3.3	8.1	7.6	18.9

황산화물의 경우 F사도 배출량은 많았으나 2005년 현재 평균배출농도는 2.2 ppm으로 낮아졌고, B사와 G사는 2007년 현재 공장가동이 중단된 상태여서 Table 7에는 배출량을 0.0으로 표기했으며, BAT 적용에서 제외했다.

질소산화물의 경우 C, D, E, F사에 BAT 기술 적용시 저감량 및 비용을 분석했다. BAT 적용시 배출농도대비 총량은 Table 7과 같이 감소하는 것으로 조사됐다.

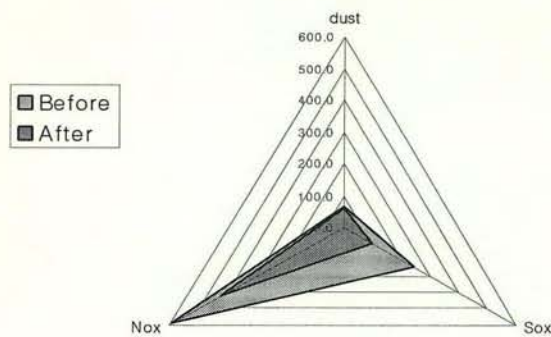


Fig. 2. Variation of emissions before and after BAT application

오산시 1, 2종에서 배출되는 배출총량 및 변화를 Table 6, Table 7 및 Fig. 2에 표기했다. 3~5종까지의 중 산정 산출자료를 확보하지 못해 오산시 전체사업장의 현실감 있는 자료 비교는 표기하지 못했다. Table 7 및 Fig. 2의 효과를 얻기 위해서는 Table 8 정도의 재원이 필요한 것으로 계산되었다.

Table 8. The cost of investment and maintenance after BAT application

(Unit : hundred million W/year)

	Class	Standard effluent charge rate	Investment cost in equipment	Cost of management
Sum		0	29.7	10.0
A	1	0	0	0
B	1	0	0	0
C	1	0	1.4	0.7
D	1	0	1.4	0.7
E	1	0	1.9	0.8
F	1	0	25	7.8
G	1	0	0	0
H	2	0	0	0
I	2	0	0	0
J	2	0	0	0
K	2	0	0	0

4. 결 론

사업장 배출총량 규제물질인 먼지, 황산화

물, 질소산화물에 대한 오산 지역 내 배출특성을 파악, 총량규제를 시행 할 경우를 대비하기 위해 사업장별, 투자 및 유지비용을 산출해 보고 저감효과에 대해 알아보기 위해 연구한 결과 다음과 같은 결과가 도출되었다.

1. 총량규제를 실시하지 않는 지역과의 형평성이 고려되어야 할 것이며, 이동오염원 및 먼 오염원에 대한 대책이 병행되어야 실질적인 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료됨.

2. 배출허용기준의 30%를 초과하는 배출시설에 BAT 기술을 적용한 결과 시설투자비로 약 30억 원 정도가 필요한 것으로 계산되었다.

3. 동시설의 유지관리에는 연간 약 10억 원의 추가 재원이 필요한 것으로 나타났다.

4. 중 산정 자료대비 96.5%의 오염물질을 감축 및 2005년 기본부과금 자료대비 27.9% 산업계 오염배출량이 감소될 수 있는 것으로 예측되었다.

참고문헌

1. 환경부(한국환경정책·평가연구원) (2004. 08.), 수도권지역 배출총량관리제 추진방향.
2. 국립환경과학원 (2001), 배출허용총량(도시지역 대기질 관리를 위한 대기환경용량 산정연구(I)).
3. EnCyber & EnCyber.com 두산백과사전.
4. 한국환경정책·평가연구원 (2002), 총량규제 및 배출권제도의 기본 체계(대기오염물질 총량관리 및 배출권 거래제도 시행을 위한 정책방향에 관한 연구).
5. EPA (2003), 사업장 총량관리제 및 배출권거래제(Tools of the Trade : A Guide to Designing and Operating a Cap and Trade Program for Pollution Control).
6. 경기도 (2007. 5.), 2007도정주요통계.
7. 환경부 (2004. 2.), 대기오염물질 배출 사업장 중 산정방법 변경에 따른 업무처리지침.

반월 · 시화 산업단지 화학업종의 방지시설별 악취물질 제거효율에 관한 연구

권보연 · 김태화 · 오천환 · 김종보 · 김태현 · 김현자 · 조덕희
생활환경팀

A Study of Removal Efficiency for Odorous Pollutants in Emission Control Units from Chemical Industry in the Ban-Woll & Shi-Wha Industrial Complex

Bo-Youn Kweon, Tae-Hwa Kim, Cheon-Hwan Oh,
Jong-Bo Kim, Tae-Hyun Kim, Hyun-Ja Kim and Deok-Hee Cho
Life Environment Team

Abstract : In this study, the removal efficiency of 24 odorous compounds was measured in diverse control process units of 7 individual chemical companies located in Ban-Wall & Shi-wha Industrial Complex in Gyeonggi-do, Korea from March to August, 2007. To quantify the removal efficiency rates of major odorous compounds, we collected odor samples from the inside process and both the front and rear side of 7 control process units. As the results of this study, it was shown that toluene, ammonia, trimethylamine (TMA) and acetaldehyde were dominant odorous compounds in the inside process. In addition, VOCs, TMA and acetaldehyde were also detected at higher concentrations in the stacks and 10 (toluene, acetone, ethyl benzene, xylene etc.) out of 24 index compounds were found to have negative removal efficiencies. According to the removal efficiency evaluation of seven odor control facilities, Company [b] equipped with two connected absorption processes was shown to have (+) removal efficiencies for 16 odor substances and NH_3 , TMA, acetaldehyde, the priority odor substances, which meant the proper control system was installed and operated. Hence, to obtain best removal efficiency of odorous pollutant emission, the database on source characteristics and the development of management techniques of diverse control process units are continually needed.

Key Words : odorous compounds, VOCs, removal efficiency, chemical companies

요약 : 이 연구는 반월 · 시화 산업단지 7개 화학사업장의 공정내부와 방지시설 전 · 후단에서 시료를 채취하여 악취물질 및 휘발성유기화합물(VOCs) 24종에 대한 제거효율을 평가하였다. 각 사업장의 공정내부에서 톨루엔, 암모니아(NH_3), 트리메틸아민(TMA), 아세트알데하이드 등이 검출되었으며, 메틸렌클로라이드가 수십 ppm 검출된 사업장도 있었다. 배출구 또한 톨루엔 등 VOCs와 아세트알데하이드, TMA가 고농도로 배출되어 악취 발생의 원인이 되고 있으며, 조사대상 톨루엔, 아세톤, 에틸벤젠, 자일렌 등 10개 성분은 배출시설의 후단의 농도가 전단보다 높아 음의 처리효율을 보였다. 또한 7개 사업장 악취방지시설의 제거효율 평가 결과, 흡수시설을 2개 연계한 [b] 사업장이 16개의 악취성분에 대해 양(+)의 제거효율 나타냈으며, 특히 악취기여도가 높은 NH_3 가 99.5% 제거되었으며, TMA, 아세트알데하이드가 각각 88.3%, 46.0%의 제거효율을 보여, 적절한 방지시설이 설치되어 운영되고 있었다. 그러므로, 사업장 악취방지시설의 악취제거 효율을 높이기 위해서는 배출원별 발생하는 악취성분에 대한 정확한 조사를 바탕으로 각 성분들에 대한 적합한 방지대책을 수립하고 정기적인 악취제거효율 평가를 통해 방지시설의 효율적 운영을 유도해야 한다.

주제어 : 악취물질, 휘발성유기화합물, 제거효율, 화학사업장

1. 서 론

악취는 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로써, 정유공장, 화학공장, 하수처리장 등에서 복합적인 원인이 되어 발생한다¹⁾.

악취원인물질은 수십만종에 이르고 각각의 악취유발 농도는 각 물질마다 다르며, 실제 느끼는 악취는 많은 종류의 성분이 섞여서 발생하는 복합적인 감각공해로 악취의 강도만으로 인체에 어떤 영향을 미치는지 판단하기도 어렵다. 그뿐만 아니라, 그 원인물질로서 그 양을 정확하게 측정할 수 있어도 악취의 강도나 질적 내용까지는 객관적으로 정확하게 표현할 수 없다²⁾.

2005년 악취방지법의 제정을 통해 악취관리 지역 지정, 사업장 악취방지시설 설치 보조금 지급 등 악취 저감을 위한 지자체의 전폭 예산지원에도 불구하고 악취 민원은 소득향상 및 쾌적한 생활 환경에 대한 욕구와 더불어 지속적으로 제기되고 있는 실정이다.

한편, 경기도에 위치한 반월·시화 산업단지는 대규모 주거지역과 인접한 위치에 있으며, 서풍 및 남풍계열의 기상조건에 의해 악취문제가 지속적으로 제기되는 지역 중 하나이다. 현재 이 지역에는 2005년 1월 현재 7,300여개의 업체가 입주하고 있으며 그 중 300여개 이상의 악취중점관리 사업장이 가동 중으로 식품, 제지, 폐기물, 화학 등 다양한 업체들이 입주해 있다.

악취 민원의 근본적 차단은 악취배출을 줄이는 것으로 사업장에서 배출되는 악취를 제거하기 위해서는 먼저 배출성분 및 그 농도를 측정해야 한다. 그러나 지금까지 악취관련 연구는 현장조사 중심의 공단주변의 부지경계선상의 악취문제에 초점을 두었으며, 배출원으로부터 직접 배출되는 악취특성을 정의할 수 있는 연구자료는 아직도 드문 실정에 있다³⁾. 2005년에 시흥환경개발센터에서 실시한 시화·반월 산업단지 2,000개 업체의 전수조사를 이용한 악취배출원 조사에 의하면, 사업장의 악취방지시설의 악취저감 기능이 열악한 것으로 파악

되었으며, 주요 사업장의 악취방지시설인 스크러버(42%)와 활성탄(22%)의 교체주기를 조사한 결과, 스크러버는 연4회 미만으로 교체하는 시설이 50%에 이르고 활성탄은 연2~3회 교체시설이 50% 해당하는 등 악취방지시설의 저감효율이 낮은 주요 원인으로 파악되고 있다⁴⁾.

본 연구에서는 반월·시화 산업단지내 주요 악취발생원인 화학업종을 대상으로 발생악취물질을 측정하고 배출시설별, 악취원인물질별 제거효율을 측정하여 각 사업장의 악취방지시설을 평가함으로써 사업장 악취관리 정책 및 악취방지기술 개발 등의 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 연구대상

연구대상 사업장은 반월·시화산업단지의 악취관리사업장 중에서 화학업종 7개 업체를 선정하였다. 본 연구의 사업장 악취방지시설은 [a]흡착시설, [b]흡수+흡수시설, [c]흡수+흡착시설, [d]흡착시설, [e]흡수+흡착+흡수시설, [f]흡수+오존시설, [g]흡수시설 사업장으로 Table 1과 같다.

시료채취는 사업장의 공정내부, 배출시설 전단 및 후단 지점으로 2007년 3월부터 8월까지 각각 3회씩 대상사업장이 정상가동하는 기간에 시료를 채취하였으며 분석항목은 지정악취물질 12항목과 VOCs 12항목으로 한정하였다.

Table 1. Chemical plants selected for odor emission measurements in this study

Company	Business type	Main products	Prevention equipment
[a]	Synthetic resin	Semi-paint	Ad
[b]	Organic chem.	Hexamine	Ab+Ab
[c]	Synthetic resin	Polyurethane	Ab+Ad
[d]	Synthetic resin	Ester resin	Ad
[e]	Synthetic resin	Polyurethane	Ab+Ad+Ab
[f]	Medicine	Medicine	Ab(Ozone)
[g]	Grease	Cutting oil	Ab

Ab : Absorption, Ad :Adsorption

2.2. 시료채취 및 분석방법

지정악취물질은 악취공정시험방법의 각 물질별 시료채취방법에 준하였으며⁵⁾, VOCs는 지정악취물질 중 스타이렌 시료채취방법을 이용하였다. 또한 각 분석방법에 대한 기기분석 조건은 Table 2와 같으며, 악취측정의 정도관리 결과는 Table 3에 제시한 바와 같다. 각 성분별 시료채취방법을 살펴보면, 1) 황화합물은 테들라 백을 이용하여 3분 이내에 순간 채취하였으며, 차광막을 이용하여 운반 후 저온열탈착기법(thermal desorption unit ; UNITY, Markes, Ltd)을 이용하여 GC/PFPD로 ppt 수준으로 분석하였다⁶⁾. 2) 스타이렌과 기타 VOCs 악취성분들은 테들라 백을 이용하여 3분 이내에 순간 채취하였으며, 차광막을 이용하여 운반 후 저온열탈착기법을 이용하여 GC/FID(GC/MSD)로 ppb 수준으로 분석하였다⁷⁾.

3) 암모니아는 2개의 임핀저를 직렬로 연결하여, 각각 10 L/min 유량으로 봉산 흡수액에 5분 동안 채취한 후 CARY 300 Spectrophotometer (Varian, U.S.A.)를 이용하여 악취공정시험방법에 따라 분석하였다⁵⁻⁶⁾.

4) 트리메칠아민(TMA)도 2개의 임핀저를 직렬로 연결하여, 각각 10 L/min 유량으로 묽은 황산에 5분 동안 채취한 후 um-Carboxen-PDMS fiber를 이용하여 GC/NPD로 분석하였다⁵⁻⁶⁾.

5) 알데하이드류 화합물은 시료채취 시 DNPH 카트리지가 앞에 오존 스크리버를 장착하고 직산유량계를 이용하여 직사광선이 없는 그늘에서 2.0 L/min의 유량으로 10분 동안 채취하였다. 이는 알데하이드 화합물 채취 시 오존이 존재하면 DNPH 유도체가 감소하거나, 오존과 DNPH가 반응하여 인위적인 불순물을 형성할 수 있기 때문이다. 채취한 시료는 마개를 한 후 알루미늄호일로 포장하여 외부공기 및 햇빛을 차단하여 운반하였으며 즉시 또는 용매로 추출하기 전까지 냉장 (4℃ 이하) 보관하여 3일 이내에 LC/MS로 정성분석하고, LC로 정량하였다^{5,6)}.

Table 2. A summary of instrumental set-up and analytical conditions

Instrument	Analytical conditions
LC/MS (Waters, Micromass ZQ)	Column : Xterra MSC18 (3.5 μ m, 2.1 $\times$ 150 mm,) Injection volume : 5 μ L Column flow : 0.2 mL/min Mobile phase : gradient flow (ACN:H ₂ O) Analysis mode : SIR Analysis ions : [M-H] ⁺ Source temperature : 120℃ Desolvation temperature : 320℃
	Column : CP-volamin (60 m $\times$ 0.32 mm) Column flow : 2 mL/min Oven Temp: 40℃(5 min) $\rightarrow$ 10℃/min $\rightarrow$ 200℃(4 min)
GC/NPD (Varian, CP-3800)	SPME : Combi PAL (CTC Analysis) adsorption at 30℃, 15min desorption at 260℃, 3 min
GC/PFPD (Varian, CP-3800)	Column : CP-Sil 5CB (60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 5 μ m) Column flow : 1.5 mL/min Oven Temp : 80℃(5 min) $\rightarrow$ 8℃/min $\rightarrow$ 250℃(10 min) Sample vol: 200mL (50mL /min $\times$ 4min)
	Unity air server Cold trap :Hydrogen sulphide Concentration Temp:-15℃ Desorb Temp:250℃, Desorb time: 4min Sampling flow :50mL/min
GC/FID (Varian, CP-3800) GC/MSD (Varian, CP-3800)	Column : CP-Sil 5CB (60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 5 μ m) Column flow : 1.5 mL/min Oven Temp : 80℃(5 min) $\rightarrow$ 8℃/min $\rightarrow$ 250℃(10 min) Sample vol : 500mL (50mL /min $\times$ 10 min)
	Unity air server Cold trap :Hydrophobic Concentration Temp:-10℃ DesorbTemp:300℃, Desorb time: 10min Sampling flow :50mL/min
UV/VIS (Beckman, DU-800)	Wavelength range : 640nm

Table 3. Results of basic analytical parameters for the determination of odorous compounds

Odorous Name	MDL (ppb)	Precision (RSE, %)	Odorous Name	MDL (ppb)	Precision (RSE, %)
NH ₃	1.0	10.0	Form-A	0.33	0.8
CH ₃ SH	0.05	1.0	Acrolein	0.42	1.0
H ₂ S	0.06	1.8	Acetone	0.29	0.7
DMS	0.06	0.3	Croton-A	0.32	0.8
DMDS	0.09	0.5	Benz-A	0.42	0.9
TMA	0.07	7.4	Methylene-C	0.33	0.6
Stylene	0.4	0.5	Benzene	0.41	0.8
Acet-A	0.76	0.3	TCE	0.31	1.0
Propion-A	0.17	0.3	Toluene	0.19	0.5
Butyr-A	0.35	0.7	Ethyl -B	0.22	0.5
Isovaleri-A	0.24	0.3	m,p-Xylene	0.24	0.7
Vale-A	0.21	0.3	o-Xylene	0.21	0.6

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 사업장 악취성분 및 그 발생량

2007년 3월부터 8월까지 화학업종 7개 사업장을 대상으로 공정 내(process)에서 배출되는 악취성분들의 분석결과를 Table 4에 요약하였다.

연구대상 7개 사업장 공정내에서 모두 톨루엔이 가장 높게 나타나는 경향을 보이고 있다.

각 사업장마다 평균농도가 높은 3개 악취물질을 살펴보면, 합성수지업종으로 페인트반제품을 생산하는 [a]사업장은 아세톤, 톨루엔, 스타이렌 순이고 유기화학업종으로 헥사민 및 포르말린을 생산하는 [b]사업장은 톨루엔, 폼알데하이드, 암모니아, 기타 화학제품업종으로 폴리우레탄수지를 생산하는 [c]사업장은 톨루엔, 암모니아, 스타이렌 순이었다. 합성수지업종으로 방수제를 생산하는 [d]사업장은 톨루엔, 아세트알데하이드, 스타이렌 순이며, 같은 업종으로 페놀 및 폴리우레탄수지를 생산하는 [e]사업장은 톨루엔, 암모니아, 에틸벤젠 순으로, 의약품업종으로 의약품원료를 합성하는 [f]사업장은 메틸렌클로라이드, 아세톤, 톨루엔 순으로, 윤활유 및 그리스 업종으로 압연유를

생산하는 [g]사업장은 메틸렌클로라이드, 톨루엔, 암모니아 순이었다.

이들 악취성분들의 평균농도는 수백ppb 수준이나 [g]사업장의 메틸렌클로라이드는 수십 ppm 수준으로 사업장 공정내에서 검출되었다.

또한 Table 5에서는 대상 사업장 7곳의 악취방지시설의 전·후단으로부터 직접 채취하여 분석한 악취성분들의 농도를 통계 처리한 것이다. 연구 대상 사업장의 생산제품, 생산공정 및 악취방지시설 등이 상이하나, 방지시설의 전·후단 지점에서 발생하는 악취성분을 분석함으로써 화학업종에 대한 악취성분별 제거효율을 평가하고자 하였다.

대상 사업장에서 발생한 악취성분들은 톨루엔, 메틸렌클로라이드, 스타이렌, 아세톤 등 기타 휘발성유기화합물(VOCs)이 주류였으며 일부 사업장에서는 암모니아와 아세트알데하이드, 트리메칠아민(TMA)이 고농도로 배출되었다. 또한 조사 대상 중 41.5%인 10가지 성분은 오히려 배출시설 후단의 농도가 전단보다 높아 전혀 악취방지시설의 제거 효과를 기대할 수 없었다. 특히, 고농도로 발생한 메틸렌클로라이드의 제거효율은 전혀 기대할 수 없었으며, 톨루엔의 경우 악취방지시설 전단보다 100배까지 높은 고농도가 방지시설 후단에서 검출되어 악취방지시설의 기능을 수행하지 못하고 있었다.

이렇듯 배출시설의 후단의 농도가 전단보다 높은 원인을 여러 가지로 유추해 볼 수 있는데, 첫째, 대부분의 처리시설이 악취방지법 이전에 설치된 것으로 먼지, NO_x, SO_x를 제거하기 위한 대기배출시설을 이용하고 있거나 일부 보완개정한 시설을 사용하고 있었다⁸⁾.

둘째, 각 사업장이 악취방지시설의 운영관리상의 문제 및 경제적인 이유로 흡수액 및 흡착제의 교체주기가 적절하게 이루어 지지 않고 있었다.

이와 같은 결과는 제조공정에서 발생하는 각종 오염물질이 처리시설을 거친 후에도 비교적 높은 농도로 대기중에 배출되어 악취발생의 원인이 되고 있음을 보여준다⁹⁾.

Table 4. An overall summary of process concentration measurements of odorous pollutants from 7 companies investigated in this study(unit in ppb)

	[a]	[b]	[c]	[d]	[e]	[f]	[g]
NH ₃	14.28±14.58 ^a 1.21~30.0(3) ^b	117.75±76.78 29.26~166.68(3)	43.68±35.82 15.71~84.05(3)	97.28±88.55 9.74~186.81(3)	316.47±497.81 27.37~890.71(3)	60.79±48.38 5.91~97.26(3)	90.65±120.77 9.68~229.46(3)
CH ₃ SH	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ S	4.20±3.45 0.21~6.19(3)	-	0.36±0.31 0.0~0.54(3)	-	0.02±0.04 0.0~0.07(3)	0.12±0.21 0.0~0.36(3)	-
DMS	-	0.03±0.03 0.0~0.05(3)	-	0.05±0.04 0.0~0.07(3)	-	0.76±0.34 0.56~1.15(3)	-
DMDS	-	0.04±0.03 0.0~0.05(3)	0.49±0.43 0.0~0.74(3)	0.02±0.02 0.0~0.03(3)	0.02±0.02 0.0~0.03(3)	0.02±0.02 0.0~0.03(3)	-
TMA	2.02±3.50 0.0~6.06(3)	16.79±25.75 0.0~46.44(3)	1.29±1.65 0.16~3.18	16.97±5.39 11.01~21.50(3)	4.42±7.38 0.0~12.94(3)	0.09±0.12 0.0~0.23(3)	0.17±0.30 0.0~0.52(3)
Stylene	53.78±29.38 33.0~74.55(3)	33.19±7.04 26.82~40.74(3)	26.40±4.58 21.55~30.66(3)	179.46±294.73 0.0~519.61(3)	31.39±35.95 0.0~70.61(3)	82.57±138.75 0.0~242.76(3)	73.84±89.92 0.0~173.98(3)
Acet-A	2.24±0.69 1.44~2.69(3)	5.26±2.97 2.11~8.01(3)	2.51±2.10 1.16~4.93(3)	263.51±433.09 8.08~763.56(3)	9.61±5.79 3.38~14.83(3)	21.76±10.87 10.92~32.65(3)	7.58±5.31 1.45~10.89(3)
Propion-A	0.34±0.58 0.0~1.01(3)	0.11±0.18 0.0~0.32(3)	0.42±0.73 0.0~1.26(3)	0.91±0.78 0.29~1.79(3)	0.20±0.19 0.0~0.37(3)	0.70±1.21 0.0~2.10(3)	0.08±0.13 0.0~0.23(3)
Butyr-A	0.81±1.40 0.0~2.42(3)	0.0±0.0 0.0(3)	0.0±0.0 0.0(3)	0.52±0.47 0.0~0.92(3)	0.0±0.0 0.0(3)	0.47±0.82 10.0~1.42(3)	0.44±0.75 0.0~1.31(3)
Isovaleri-A	0.22±0.27 0.01~0.53(3)	0.0±0.0 0.0(3)	0.05±0.08 0.0~0.14(3)	0.06±0.10 0.0~0.18(3)	0.0±0.01 0.0~0.01(3)	0.02±0.03 0.0~0.06(3)	0.73±1.26 0.0~2.19(3)
Vale-A	0.15±0.25 0.0~0.44(3)	0.17±0.17 0.0~0.34(3)	0.24±0.42 0.0~0.72(3)	0.26±0.30 0.0~0.59(3)	0.60±1.0 0.0~1.76(3)	0.21±0.32 0.0~0.58(3)	0.96±1.04 0.0~2.06(3)
Form-A	4.84±2.83 2.84~6.84(2)	299.75±192.88 163.36~436.14(2)	5.11±1.07 4.35~5.86(2)	7.20±1.03 6.47~7.92(2)	1.26±1.71 0.05~2.47(2)	4.45±0.98 3.75~5.14(2)	5.60±0.64 5.15~6.05(2)
Acrolein	1.41±1.99 0.0~2.82(2)	0.0±0.0 0.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	0.04±0.05 0.0~0.07(2)	3.06±4.33 0.0~6.12(2)	0.0±0.0 0.0(2)	0.10±0.13 0.0~0.19(2)
Acetone	1252.37±243.34 1080.30~1424.43(2)	6.63±3.0 4.51~8.75(2)	9.52±6.54 4.89~14.14(2)	14.47±12.93 5.33~23.61(2)	2.93±4.14 0.0~5.86(2)	3391.52±103.96 3318.01~3465.03(2)	61.61±31.16 39.57~83.64(2)
Croton-A	0.04±0.06 0.0~0.08(2)	21.33±30.07 0.06~42.59(2)	0.38±0.54 0.0~0.76(2)	0.62±0.87 0.0~1.23(2)	0.55±0.33 0.32~0.78(2)	0.58±0.81 0.0~1.15(2)	1.0±0.33 0.76~1.23(2)
Benz-A	0.20±0.28 0.0~0.40(2)	0.07±0.10 0.0~0.14(2)	0.01±0.01 0.0~0.01(2)	0.04±0.05 0.0~0.07(2)	12.0±16.97 0.0~28.0(2)	0.05±0.07 0.0~0.10(2)	0.05±0.07 0.0~0.10(2)
Methylene-C	30.50±4.95 27.0~34.0(2)	33.0±0.0 33.0(2)	13.0±18.38 0.0~26.0(2)	13.0±18.38 0.0~26.0(2)	12.0±16.97 0.0~24.0(2)	68002.50±75900.13 14333.0~121672.0(2)	470.5±665.39 0.0~941.0(2)
Benzene	15.0±21.21 0.0~30.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	29.50±0.71 29.0~30.0(2)	15.50±21.92 0.0~31.0(2)
Trichloro ethylene	34.50±48.79 0.0~69.0(2)	33.50±47.38 0.0~67.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	102.50±144.96 0.0~205.0(2)	45.50±21.92 30.0~61.0(2)	61.50±86.97 0.0~123.0(2)
Toluene	655.50±300.52 443.0~868.0(2)	664.0±511.95 302.0~1026.0(2)	94.50±27.58 75.0~114.0(2)	922.0±1084.7 155.0~1689.0(2)	633.5±887.42 6.0~1261.0(2)	140.0±83.44 81.0~199.0(2)	131.5±185.97 0.0~263.0(2)
Ethyl -B	15.0±9.90 8.0~22.0(2)	8.50±3.54 6.0~11.0(2)	0.50±0.71 0.0~1.0(2)	469.0±577.0 61.0~877.0(2)	28.0±32.53 5.0~51.0(2)	44.0±43.84 13.0~75.0(2)	12.5±12.02 4.0~21.0(2)
m,p-Xylene	2.5±3.54 0.0~5.0(2)	0.5±0.71 0.0~1.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	56.0±18.38 43.0~69.0(2)	2.5±3.54 0.0~5.0(2)	34.0±48.08 0.0~68.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)
o-Xylene	3.50±3.54 0.0~6.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	0.0±0.0 0.0(2)	47.5±30.41 26.040~69.0(2)	2.0±2.83 0.0~4.0(2)	23.0±7.07 18.0~28.0(2)	5.5±7.78 0.0~11.0(2)

a : mean and standard deviation, b : min. and max.

Table 5. An overall summary of emission concentration measurements of odorous pollutants from 7 companies investigated in this study (unit in ppb)

	NH ₃	CH ₃ SH	H ₂ S	DMS	DMDS	TMA	Stylene	Acet-A	Propion-A	Butyr-A	Isovaleri-A	Vale-A
Front side	2200.11±					260.83±	701.57±	239.08±	19.24±	36.74±	0.71±	0.79±
	7975.03	0.0±0.0	2.23±6.11	0.26±0.95	0.04±0.05	689.32	1894.31	560.46	63.45	161.87	1.66	1.59
	5.95~					0.0~	0.0~	0.55~	0.0~	0.0~	0.0~	0.0~
Rear side	36685.26	0	0.0~20.54	0.0~4.39	0.0~0.19	2640.61	6889.84	2304.24	293.62	743.10	6.43	5.16
	125.91±	0.0±0.0	1.64±3.29	0.07±0.25	0.03±0.05	34.99±	684.64±	113.29±	7.38±	20.83±	0.45±	1.38±
	249.87					84.61	1605.09	139.08	13.29	48.76	1.21	2.99
	3.91~					0.0~	0.0~	2.31~	0.0~	0.0~	0.0~	0.0~
	1167.06	0	0.0~10.37	0.0~1.15	0.0~0.18	320.19	5450.34	536.86	47.62	177.79	5.15	10.17
	Form-A	Acrolein	Acetone	Croton-A	Benz-A	Methylene-C	Benzene	TCE	Toluene	Ethyl -B	m,p-Xylene	o-Xylene
Front side	333.01±	1.46±	974.57±	5.88±	3.43±9.88	13853.79±	21.57±	17.29±	701.36±	90.71±	109.86±	32.0±
	776.77	2.37	1619.10	19.96		47907.86	14.35	29.92	952.05	165.57	177.01	60.57
	1.08~	0.0~	0.0~	0.0~75.22	0.0~37.32	0.0~	0.0~	0.0~	10.0~	1.0~	0.0~	0.0~
Rear side	2186.95	6.48	5031.55			179912.0	36.0	78.0	2724.0	519.0	534.0	209.0
	229.15±	1.63±	1037.23±	64.76±	2.70±7.17	11096.0±	38.64±	21.5±	77314.14±	151.50±	207.29±	61.07±
	564.45	3.93	1492.83	240.72		39228.98	44.41	35.53	15880.90	237.47	347.07	105.85
	4.32~	0.0~14.	0.0~	0.0~901.1		0.0~	0.0~	0.0~	18.0~	0.0~	0.0~	0.0~
	2095.45	20	4214.24	2	0.0~26.63	147295.0	145.0	83.0	46889.0	752.0	1185.1	296.0

3.2. 사업장 방지시설별 악취제거효율 평가

본 연구대상 사업장의 악취방지시설을 사업장 별로 구분하면, [a]와 [d]사업장은 활성탄을 사용하는 흡착시설, [b]사업장은 2개의 흡수시설, [c]사업장은 흡수 및 흡착시설, [e]사업장은 흡수+흡착+흡수시설, [f]사업장은 흡수 및 오존시설, [g]사업장은 흡수시설을 설치하여 운영하고 있다. 각 방지시설별로 처리유무정도를 비교해보면, 흡수시설 2개를 이용하는 [b]사업장이 24개 성분 중 16개 성분을 처리할 수 있는 것으로 나타났으며, 흡착시설을 이용한 [a], [d]사업장은 각각 7개, 16개의 성분을 흡수와 흡착시설을 이용한 [c]사업장은 11개 성분, 흡수+흡착+흡수시설을 이용한 [e]사업장은 12개 성분, 흡수와 오존처리시설을 한 [f]사업장은 8개 성분, 흡수시설을 설치한 [g]사업장은 11개 성분을 처리할 수 있는 것으로 나타난다. 이 중 흡수시설 2개를 연계한 [b]사업장은 지정악취물질인 암모니아를 99%이상 트리메칠아민을 70%이상 제거하였으며, 검출농도는 낮았지만 알데하이드류 및 VOCs의 제거율도 우수한 것으로 판단된다. 흡착시설을 설치한 [a], [d]사업장의 경우 같은 처리시설이지만 제거효율성분 및 효율에 큰 차이를 나타내고 있으며, 암모니아의 효율은 [a], [d]사업장 모두 저조했으나 트리메칠아민은 모두

양호했고 알데하이드류 및 VOCs의 제거율은 [a]사업장은 저조했으나, [d]사업장에서는 양호한 제거율을 나타냈다. 이 두 사업장 모두 합성수지제조업으로 [a]사업장은 VOCs가 다량으로 배출되며, [d]사업장의 경우 VOCs의 배출량도 적으며, 알데하이드류의 경우 두 사업장 모두 미량이 배출되어 제거율을 논하기에는 다소 무리가 있다고 판단된다.

한편, 흡수시설을 단독으로 설치한 [g]사업장의 경우 암모니아 제거율만 양호하였으며 VOCs에 대한 제거율은 낮게 나타났다. 또한 흡수시설과 오존처리를 병행한 [g]사업장의 경우 트리메칠아민과 VOCs 성분에 대한 양호한 제거율을 보였다. 위와 같은 연구결과는 각 사업장마다 배출되는 악취성분이 다르고 배출농도도 다르기 때문에 악취성분들에 대한 처리시설별 제거효율을 평가한다는 것은 다소 무리가 있으며, 배출시설의 관리 또한 적정유지 관리를 연구자 입장에서 컨트롤 할 수 없는 관리상의 문제점 등으로 악취방지시설의 악취처리효율이 시료채취 시기별로 편차도 심하고 효율도 낮은 것이 많았다. 한편, 배출되는 악취성분별로 어떤 처리시설이 효과적인지는 판단할 수 있는 근거를 제시한 연구결과를 기반으로 하여 사업장의 악취성분들의 배출량 산정을 통해 사업장에 맞는 처리시설을 설치 운영해야 한다¹⁰⁾.

Table 6. A comparison of the basic statistical of removal efficiency of odorous pollutants from 7 companies investigated in this study (unit in %)

	[a]	[b]	[c]	[d]	[e]	[f]	[g]
NH ₃	-9.9±12.7 -24.7~-1.1(3)	99.5±02 99.2~99.7(3)	47.6±49.6 -9.2~-81.7(3)	19.5±20.5 -3.7~35.1(3)	28.1±22.5 11.1~53.6(3)	-1640.6±2907.4 -4997.8~39.6(3)	67.4±32.6 30.2~90.9(3)
CH ₃ SH	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ S	18.3±54.1 -44.1~-49.5(3)	-	32.9±116.2 -101.2~-100(3)	100±0. 100(2)	-	84.1 84.1(1)	-
DMS	100±0.0 100(2)	-	-	-	-	65.3±7.4 61.0±73.8	100±0. 100(2)
DMDS	5.2±0.0 5.2(2)	31.1±0.0 31.1(2)	100±0.0 100(2)	27.9±0. 27.9(2)	100±0.0 100(2)	-54.8±0. -54.8(2)	-19.3±0.0 -19.3(2)
TMA	81.2±12.3 68.6~93.2(3)	88.3±15.1 70.8~97.0(3)	-311.3±712.3 -1133.8~100.0(3)	-165.9±403.4 -630.1~100.0(3)	63.9±27.5 39.1~93.4(3)	45.1±67.0 -2.3~92.6(3)	-471.5±951.6 -1570.0~100.0(3)
Stylene	-137.6±225.8 -358.3~92.9(3)	53.4±42.8 16.0~100.0(3)	-48.4±41.6 -77.8~-19.0(3)	-365.1±745.4 -1224.9~100.0(3)	-192.8±309.9 -412.0~26.3(3)	-50.1±153.2 -158.4~58.2(3)	25.4±28.0 5.6~45.2(2)
Acet-A	-1795.0±1226.6 -3200.0~-937.6(3)	46.0±65.8 -29.6~90.8(3)	0.7±17.6 -13.5~20.4(3)	42.2±56.0 -12.6~99.4(3)	-75.2±223.0 -331.2~76.6(3)	-553.7±131.1 -681.3~-430.6(3)	-47.9±48.7 -101.4~-6.0(3)
Propion-A	30.8 30.8(1)	-83.4±218.2 -335.0~54.2(3)	37.1±12.5 28.1~51.3(3)	55.0±43.6 12.9~100(3)	46.0±33.4 20.2~83.8(3)	36.5 36.5(1)	-31.1±39.9 -58.9~14.6(3)
Butyr-A	-5742.4±3958.9 -10234.2~-2760.9(3)	-80.3±255.1 -260.7~100.0(3)	-52.8 -52.8(1)	100±0.0 100(2)	-1.3±143.3 -102.7~100.0(2)	-15.0 -15.0(1)	-18.4±133.6 -112.8~76.1(2)
Isovaleri-A	96.3 96.3(1)	50.0±70.7 0~100.0(3)	-	-300 -300(1)	11.4±74.0 -40.9~63.8(2)	100 100(1)	-33.4 -33.4(1)
Isovaleri-A	15.2 15.2(1)	100±0.0 100(2)	-70.5±41.8 40.9~100(2)	57.6±23.1 41.3~73.9(2)	100 100(1)	57.1 57.1(1)	-98.1±56.2 -154.9~-42.4(3)
Vale-A	-12.0±58.2 -53.2~29.1(2)	36.5±45.7 4.2~68.7(2)	-133.4±219.3 -288.5~21.6(2)	3.3±1.2 2.5~4.2(2)	-13.4±128.7 -104.4~77.6(2)	-160.2±205.5 -305.6~-14.9(2)	-35.8±0.0 -35.8(2)
Form-A	0.7 0.7(1)	-25.0±176.8 -150~100.0(2)	34.2±93.0 -31.6~100.0(2)	-	-400 -400(1)	-100 -100(1)	17.9±0.0 17.9(2)
Acrolein	5.9±0.2 5.8~6.1(2)	34.1 34.1(1)	93.1±9.8 86.1~100.0(2)	-165.7±336.1 -403.4~72.0(2)	-403.2±515.5 -767.7~-38.7(2)	-2480.9±3531.5 -4978.1~16.2(2)	-362.6±0.0 -362.6(2)
Acetone	-26.7±127.3 -116.7~63.3(2)	-499.0±847.1 -1098.0~100.0(2)	-1.2 -1.2(1)	100 100(1)	3.0±5.5 -0.8~6.9(2)	-	-1.0±0.0 -1.0(2)
Croton-A	13.5 13.5(1)	51.1 51.1(1)	7.9 7.9(1)	6.7 6.7(1)	1.1±38.9 -26.4~28.6(2)	46.3 46.3(1)	-
Benz-A	22.0 22.0(1)	72.7±38.7 45.3~100.0(2)	-8.0 -8.0(1)	10.5±20.5 -4.0~25.0(2)	3.8±59.5 -38.3~45.9(2)	37.0±26.7 18.1~55.9(2)	-101.3±0.0 -101.3(2)
Methylene chloride	-374.4±61.4 -417.9~-331.0(2)	50.0±70.7 0~100.0(2)	0.0 0.0(1)	-61.1 -61.1(1)	100 100(1)	4.6±2.3 3.0~6.3(2)	6.5±0.0 6.5(2)
Benzene	-24.2 -24.2(1)	-	-	-7.6 -7.6(1)	-	100 100(1)	-6.4±0.0 -6.4(2)
Toluene	-13726±4558.9 -16950.5~ -10503.3(2)	82.2±3.9 79.5~ 84.9(2)	-398.7±352.5 -647.9~-149.4(2)	44.4±51.0 8.3~80.4(2)	-60.0±17.8 -72.6~-47.5(2)	-16.2±18.5 -29.3~-3.1(2)	-52.3±0.0 -52.3(2)
Ethyl Benzene	-6103.6±6419.5 -10642.9~ -1564.3(2)	0.0±141.4 -100.0~100.0(2)	-283.3±447.8 -600.0~33.3(2)	13.2±78.5 -42.3~68.8(2)	-74.9±64.1 -120.3~-29.6(2)	65.0±4.2 62.1~68.0(2)	71.3±0.0 71.3(2)
m,p-Xylene	-1275.0 -1275.0(1)	-	-	-33.6±169.4 -153.3~86.2(2)	-194.3±221.0 -350.6~-38.0(2)	75.5 75.5(1)	16.9±0.0 16.9(2)
oXylene	-	-	-	5.2±134.0 -89.5~100.0(2)	-122.8±125.6 -211.6~-34.0(2)	72.5 72.5(1)	-

3.3. 각 사업장별 방지시설 효율 평가

본 연구가 공단내 화학업종을 대상으로 하였지만 일부 사업장은 생산하는 제품의 종류가 다양하여 발생하는 악취성분 및 악취발생량이 일정하지 않았으며, 동일 악취방지시설이지만 흡수액 및 활성탄의 종류가 다양하고 운영 관리도 많은 차이가 있었다. 앞서 분석 결과들은 악취성분의 발생농도에 초점을 맞추었으나 여기서는 각 악취성분들의 최소감지한계농도에 따른 악취기여도를 이용하여 악취방지시설의 효능을 비교하였다. 악취성분의 단순농도는 각 성분들의 최소감지한계농도를 이용한 악취기여도 결과와는 상당한 차이를 보이며, 악취의 특성상 악취기여도 평가가 더 중요한 의미를 지닌다고 판단된다.

따라서 각 사업장 배출시설의 전·후단에서 배출되는 악취유발물질의 평균농도를 이용하여 악취기여도[Odor Contribution Index : $OCI = 10 * \log(\text{악취유발물질농도}/\text{최소감지한계농도})$]로 표현하였으며, 각 사업장별 악취기여도 순으로 5개 항목을 선정하여 악취방지시설의 제거효율을 평가하였다.

3.3.1. 도료 반제품 제조공정

[a]사업장의 도료반제품 제조공정은 원료의 대부분이 톨루엔, 스타이렌모노머, 자일렌, 아크릴수지, 프로필렌글리콜 등을 투입하여 혼합, 반응시키는 공정으로 각 공정별 방지시설은 $120 \text{ m}^3/\text{min}$ 의 흡착시설로 활성탄 교체주기 4개월로 운영중이다. Fig. 1와 같이 [a]사업장은 VOCs와 알데하이드류 등 주요 악취유발물질이 방지시설을 거치면서 오히려 고농도로 대기에 방출되고 있는 실정이다. 또한 공정내부에서도 고농도의 VOCs가 검출되어 작업장 환경이 매우 열악한 상태이며, 배출되는 악취유발물질을 활성탄 흡착시설로 처리하고 있으나 고농도의 VOCs가 제거되지 못하고 있어 현재의 활성탄 교체주기를 단축 및 악취발생량을 추가 산정하여, 현재 혼합공정에 설치된 흡착시설 증설 등 운영관리 및 공정 개선이 필요하다.

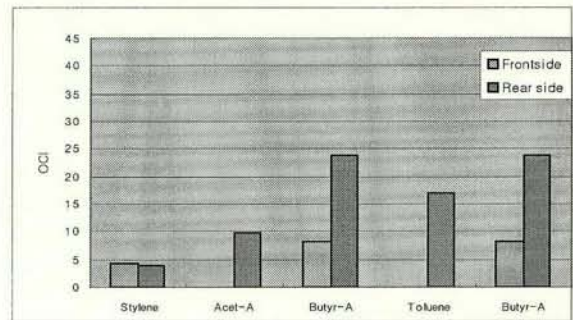


Fig.1. Evaluation of odor contribution index of major odorous compounds between the front and rear side of control unit in company [a]

3.3.2. 헥사민 제조공정

[b]사업장은 기체상 포름알데하이드와 암모니아를 반응시키는 헥사민 제조공정으로 헥사민 반응기 및 농축·분리공정에 $60 \text{ m}^3/\text{min}$ 의 흡수시설 1기와 건조·포장단계에 백필터와 $60 \text{ m}^3/\text{min}$ 의 흡수시설 1기가 각각 설치되어 2회/일로 흡수액을 교체 운영 중이다. 특히 악취의 주요원인 물질인 암모니아를 제거하기 위해 방지시설에 질산을 투입하여 pH를 7이하로 조정하여 운영중으로 Fig. 2와 같이 암모니아의 처리효율이 매우 우수하게 나타났다. 또한 트리메칠아민, 아세트알데하이드, 포름알데하이드 순으로 악취기여도가 높으나 방지시설에서 양호한 처리효율을 보이고 있다.

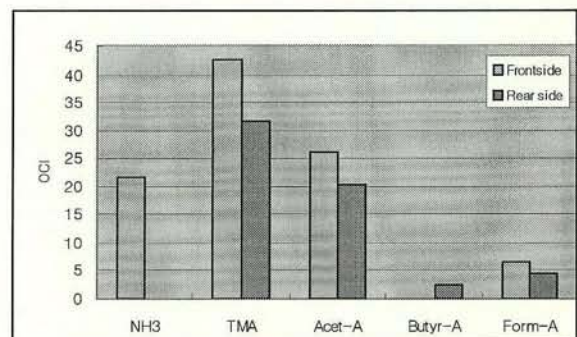


Fig.2. Evaluation of odor contribution index of major odorous compounds between the front and rear side of control unit in company [b].

3.3.3. 합성수지 제조공정

[c],[e]사업장 및 [d]사업장은 각각 폴리우레탄수지, 방수제 등 합성수지 제조업종으로 다른 화학업종보다 악취성분들의 검출농도 및 악취기여도가 낮은 경향을 보이고 있다.

각 사업장별로 살펴보면, [c]사업장은 폴리우레탄수지 테이프 제조공정의 반응시설에 수돗물에 의한 250 m³/min용량의 흡수시설과 활성탄 교체주기가 약 6개월인 250 m³/min용량의 흡착시설을 동시에 운영하고 있다. 또한 폐가스 세정시 발생하는 폐수는 전량 위탁처리하고 있다. 흡수시설은 1개월에 1~2회 완전교체하며 평소에는 물량을 보충해주고 있다.

주요 악취유발물질은 알데하이드류와 트리메칠아민으로 현 처리시설이 타당하다고 판단되나 흡수액의 교체주기와 활성탄의 교체 주기를 조정할 필요가 있다.

[d]사업장은 반제품 에스테르수지 제조공정으로 주원료는 아디프산(1,4-부탄디카르복시산), 에틸렌글리콜이며 활성탄 교체주기가 약 6개월인 250 m³/min용량의 흡착시설을 운영한다.

주요 악취유발성분은 아세트알데하이드와 스타이렌 등이나 배출농도 및 악취기여도가 낮아 방지시설은 타당하나 2007년부터 적용되고 있는 엄격한 배출허용기준을 고려하면 활성탄 교체 주기를 증가시키는 방법을 검토할 필요가 있다. [e]사업장도 합성수지 업종으로 방지시설은 1차 시설로 1주일마다 전량 교체하는 300 m³/min용량의 흡수시설과 2차 300 m³/min용량의 흡수·흡착시설로 흡착시설을 2기로 구성하여 매주 활성탄을 재생하면서 교체 사용하며, 2년마다 전량 교체하는 시스템으로 가동하고 있다.

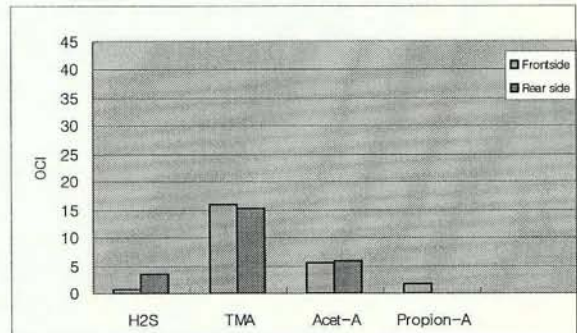
주요 악취유발물질은 알데하이드 화합물 및 스타이렌, 트리메칠아민으로 [c]사업장과 유사하나 악취기여도는 2배 정도 컸다.

실제로 [e]사업장의 경우 1일 24시간 주 5일 가동되는 시스템으로 [c]사업장보다 조업시간 및 제품 생산량이 많아 단순 비교는 어렵다.

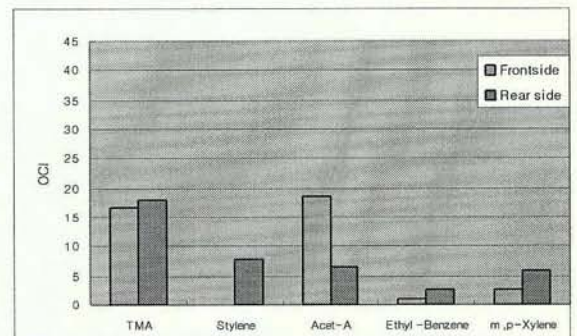
또한 [e]사업장의 경우 시료채취 완료 후 활성탄의 정량 교체가 이루어진 점 등으로 미

루어 연구기간 중 재생하여 사용중인 활성탄이 과과점 이상 사용으로 활성탄의 흡착능력이 현저히 떨어진 것으로 판단되므로 활성탄 전량 교체 주기 등 방지시설 운영방법을 검토할 필요가 있다.

Company [c]



Company [d]



Company [e]

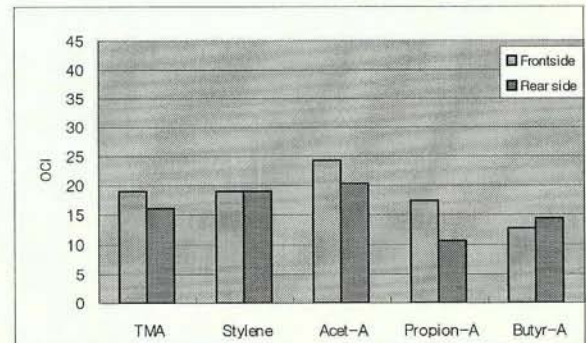


Fig.3. Evaluation of odor contribution index of major odorous compounds between the front and rear side of control units in companies [b], [d] and [e].

3.3.4. 의약품 제조과정

[f]사업장은 의약품제조시설로 생산되는 제품에 따라 회분식(batch) 반응을 하며, 주문 생산품에 따라 원료물질이 다른데 메탄올, 트리부틸아민, 메틸렌클로라이드, 아세트니트릴, 크레졸 등이며 반응시설에는 140 m³/min용량의 흡수시설이, 정제시설에는 200 m³/min 용량의 흡수시설을 악취방지시설로 가동하고 있다.

한편 밀폐된 공정내부는 후드 및 덕트로 벤트시켜 배기가스를 포집하여 악취방지시설로 연결 처리함으로 타 업종에 비해 악취물질의 악취기여도는 낮은 것으로 조사되었다. 그러나 메틸렌클로라이드, 아세톤 등이 고농도로 검출되었는데 이 물질들은 최소감지한계농도가 높아 악취기여도는 낮지만 사업장내 노동자들의 건강을 위해 배기시설에 대한 개선이 요구된다. 한편, 단독 흡수시설 가동과 오존 산화를 추가 가동한 결과는 악취성분에 따라 0~20% 정도의 제거효율 증가로 만족할 만한 결과를 얻지 못했다. 현 흡수시설에 활성탄을 이용한 흡착시설을 추가하여 운영하는 방법을 검토해야 한다고 판단된다.

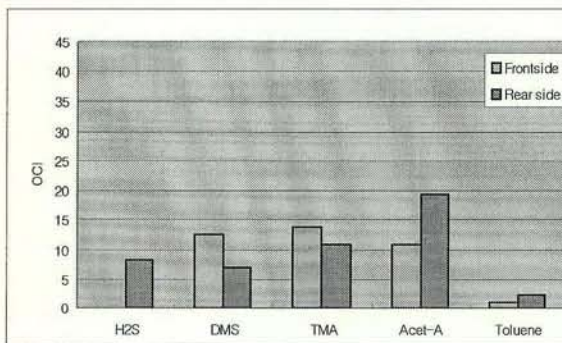


Fig.5. Evaluation of odor contribution index of major odorous compounds between the front and rear side of control unit in company [f].

3.3.5. 윤활유 및 그리스 제조과정

[g]사업장은 절삭유 및 압연류를 생산하는 업종으로 주요 원료는 광유, 동식물유, 황계첨가제, 계면활성제 등이다.

흡수시설의 용량은 100 m³/min로 주 1회 교체하며, 혼합 공정에 설치되어 있다. Fig.6과 같이 알데하이드 화합물과 트리메칠아민, 스타이렌 등이 주요 악취유발성분이나 배출 전·후단의 악취기여도가 같거나 다소 높아 배출시설로서의 기능을 못하고 있다. 알데하이드 화합물 및 트리메칠아민의 제거효율을 높이기 위해 흡수액의 산성도를 증가시키고 교체주기를 증가시킨다면 제거효율을 상당 수준 높일 수 있다고 판단된다.

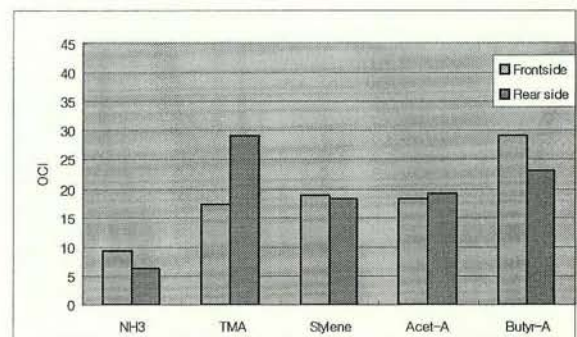


Fig.6. Evaluation of odor contribution index of major odorous compounds between the front and rear side of control unit in company [g].

4. 결 론

반월·시화산업단지의 악취중점관리사업장 중 화학업종을 대상으로 사업장에 설치 운영되고 있는 악취방지시설의 처리효율을 평가하기 위해 7개 사업장을 대상으로 공정내부, 배출시설 전·후단 지점에서 지정악취물질 12종과 12종의 VOCs 12종을 대상으로 배출특성을 조사하고 방지시설의 처리효율을 평가하였다.

1. 7개의 연구대상 사업장의 공정내부에서 모두 톨루엔이 가장 높게 검출되었으며, 그 외 아세트알데하이드, 암모니아, 트리메칠아민, 스타이렌이 검출되었으며, [g]사업장의 경우 메틸렌클로라이드가 수십 ppm이 검출되기도 하였다.

2. 대상 사업장의 배출구에서 톨루엔, 스타이렌 등 VOCs와 암모니아, 아세트알데하이드, 트리메칠아민이 고농도로 배출되어 악취 발생의 원인이 되고 있으며, 조사 대상 중 41.5%인 10개 성분은 방지사설 후단의 농도가 전단보다 높아 악취방지사설의 제거 효과를 기대할 수 없었다. 이는 기존의 NOx, SOx를 제거하기 위한 방지사설로는 악취유발성분의 제거가 미흡하며, 일부 악취방지사설도 흡수액 및 활성탄의 교체주기 등 부적절한 관리가 원인이라고 판단된다.

3. 각 사업장의 배출시설별 제거효율의 평가 결과 흡수시설을 2개 연계한 [b]사업장이 24개 조사 대상 물질중 16개 성분을 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 각 사업장마다 제품원료, 예상 악취성분 및 악취발생량에 따라 다양하게 악취방지사설을 설치·운영중이나 방지사설의 관리 및 운영상의 문제로 제거효율이 낮은 것으로 판단된다.

4. 각 사업장별 악취 제거효율 평가 결과, 헥사민 제조를 하는 [b]사업장의 경우 악취기여도가 높은 모든 물질에 대한 양(+)의 악취제거효율을 나타냈으며, 다른 사업장의 경우 일부 성분들에서 음(-)의 제거효율을 보이기도 하였다. 연구 대상 사업장의 악취원인물질은 비교적 농도가 낮고 다성분이며, 악취가스발생량과 성분 농도의 변화가 커서 현재 운영중인 악취방지기술로는 악취제거효율이 낮고 유지관리에 많은 문제점을 보였다.

참고문헌

- Willig, S., M. Lacorn, and R. Claus (2004), Development of a rapid and accurate method for determination of key compounds of pig odor, *Journal of Chromatography* **1038**, pp. 11-18.
- 정여림 (2002), 기체크로마토그래피를 이용한 악취원인 물질과 휘발성 유기화합물의 분석에 관한 연구, 강원대학교박사학위논문, pp. 140.
- 송동웅, 송찬근, 김철희 (2003) 반월, 시화공단 악취물질의 안산지역 확산 연구, *환경영향평가학회* **12(5)**, pp. 323-340.
- 길인서, 김덕현, 박희재, 정구희 (2006), 지역주민이 참여한 시화·반월산업단지 악취배출원 조사, *한국냄새환경학회* **5(2)**, pp. 119-124.
- 환경부 국립환경과학원 (2005), 악취공정시험방법, pp. 69-195.
- 조덕희 등 8인 (2006), 반월·시화산업단지 화학공장을 대상으로 한 악취물질 배출특성에 관한 연구, *한국냄새환경학회* **5(4)**, pp. 207-216.
- 박상진, 민태홍, 허귀석 (2005), 지정산업폐수처리사업장에서 발생하는 악취물질 및 휘발성 유기화합물조사, *한국냄새환경학회* **4(4)**, pp. 163-17.
- 길인서, 김덕현, 양동집, 정구희 (2006), 시화·반월공단내 기타조립금속제품 제조 및 금속처리업의 VOCs 배출특성 연구, *한국냄새환경학회* **5(3)**, pp. 163-170.
- 최여진, 전의찬, 김기현 (2007), 공단지역의 대기배출시설을 대상으로 한 악취성분의 처리효율에 관한 연구-반월공단 지역을 중심으로, *한국대기환경학회지* **23(1)**, pp. 110-124.
- 이주상, 임백규, 김진구, 이철민 (2001), 흡수·흡착을 이용한 악취처리기술, *환경관리학회지* **7(2)**, pp. 267-272.

여 백

토양미생물을 이용한 복합유류 오염토양의 정화에 관한 연구

최필권 · 허평 · 김복준 · 나경호 · 김상훈 · 경지영 · 이진영

토양분석팀

Bioremediation of Soil Contaminated with Multiple Petroleum Products by Soil Microorganisms

Phil-Kweon Choi, Pyeung Heo, Bog-Joon Kim, Kyung-Ho Na,

Sang-Hoon Kim, Ji-Young Kyung and Jin-Young Lee

Soil Analysis Team

Abstract : The purpose of this study is to investigate the biodegradation characteristics of the BTEX and TPH by petroleum-degrading bacteria which were separated from soil contaminated with petroleum products, and the optimum biodegradation conditions according to the type of soil texture. The removal efficiencies of benzene, toluene, ethyl-benzene and xylene by the mixed gasoline- and diesel- degrading bacteria were 100.0%, 89.2%, 76.4%, 60.8% after 9 days respectively, and thus they were clearly distinguished from the control group. The removal efficiencies of TPH for 37 days by the mixed gasoline- and diesel-degrading bacteria were 76.7% at 1.0 L/min of air flow rate and 89.4% at 5.0 L/min for sandy clay loam, and 87.2% at 0.25 L/min and 91.7% at 2.0 L/min for sandy loam, and they were higher than the control group (42.3%) and proved the petroleum-degrading bacteria are available. The removal efficiency was increased along with the higher air flow rate and permeability but the preventive action for the reduction of soil moisture contents and the volatilization of BTEX according to the increase of air flow rates was needed. The removal rate of TPH for sandy loam which is a typical soil texture in South Korea showed above 90.0% at 2.0 L/min and below of air flow rate.

Key Words : biodegradation, soil texture, BTEX, TPH, permeability

요약 : 본 연구의 목적은 유류로 오염된 토양으로부터 분리된 고효율 분해균주에 의한 BTEX와 TPH의 분해 특성을 조사하고 토성에 따른 최적 유류 분해조건을 파악하는 것이다.

BTEX 분해균주에 의한 9일간의 제거율은 공기공급 없이 Benzene, Toluene, Ethyl-Benzene, Xylene 각각 100.0%, 89.2%, 76.4%, 60.8%였으며 31.0%의 대조군과 명확한 차이를 보였다. TPH 분해 균주에 의한 37일간의 제거율은 사질식양토(sandy clay loam)의 경우 공기공급량 1.0 L/min에서 76.7%, 5.0 L/min에서 89.4%, 사질양토 (sandy loam)의 경우 0.25 L/min에서 87.2%, 2.0 L/min에서 91.7%로서 대조군 토양 (42.3%)에 비해 높은 제거율을 나타내어 분해균주의 유효성을 확인 할 수 있었다. 공기 공급량이 증가 할수록, 공기투과도가 큰 토양일수록 높은 제거효율을 보였으나 공기 공급의 증가에 따른 토양수분의 감소와 BTEX의 휘산을 방지하기 위한 조치가 필요하며 우리나라 토질의 대부분인 사질양토에서는 2.0 L/min 이하의 공기공급으로 90% 이상의 분해 효과를 나타내었다.

주제어 : 생분해, 토성, BTEX, TPH, 투과도

1. 서 론

산업공단지역의 유류 취급, 보관, 저장소 그리고 송유관, 20,000여개 주유소 등을 포함한 다양한 잠재오염원들에 의한 유류 오염사고 등으로 토양, 지하수 오염의 심화가 우려되고 있다. 실제 전국 토양측정망 운영 및 토양실태 조사 결과¹⁾ 토양오염 우려기준 초과지점의 많은 부분이 BTEX, TPH 등 유류물질에 의한 것이며 반환되는 많은 미군부대 부지에서 상당한 유류오염이 확인되고 있다.

유류오염지역의 정화를 위한 시간과 비용을 줄이기 위해 지중 생물학적 정화(*in situ* bioremediation)를 포함한 많은 혁신적인 기술들이 적용되고 개선되어 왔으나 지상처리에 비해 경제적이고 오염물의 추출, 굴착이 필요 없이 대중의 접근이 가능한 상태에서 자연적으로 오염물을 정화할 수 있는 *in situ* bioremediation 기술이 지속적으로 선택, 적용되고 있는 추세이다²⁻⁴⁾. 이 중 bioventing은 석유계 탄화수소(*petroleum hydrocarbons*)로 오염된 토양의 생물학적 분해(*biodegradation*)에 있어 효과적이고 경제적인 기술로 알려져 있으며 상대적으로 낮은 공기주입율(*air injection rate*)로 운전되어 지상으로 이동되는 휘발성 오염물질의 양은 최소화 하는 동시에 생물학적 분해는 최대화 할 수 있는 방법이다^{5,6)}.

bioventing 기술을 성공적으로 수행하기 위해서는 분리 배양된 균주의 분해효율, 적절한 토양 공기투과도(*soil gas permeability*), 토양수분함량(*soil water content*), 적정 미생물농도(*suitable microbial population*), 휘발성오염 가스

(*contaminant vapor plume*)의 제어 등이 고려되어야 한다^{7,8)}.

bioventing 기술의 주요 영향요소인 공기투과도 및 오염물의 이동특성은 토성(*soil texture*)과 토양구조(*soil structure*), 토양수분함량에 따라 달라질 수 있으며 토성에 따라 공기공급율도 변화되어야 한다^{9,10)}.

이러한 영향요인들을 고려하여 본 연구에서는 SVE 외 기존의 생물학적 처리공정으로 제거가 어려웠던 휘발유, 등유, 경유 등 복합 유류물질로 오염된 토양을 지중에서 빠른 시간 내 효과적으로 처리하기 위하여 유류로 오염된 토양으로부터 분리된 분해균주를 이용한 bioventing 공정을 적용해 봄으로서 분해균주에 의한 효과를 규명하고 현장 오염토양에 직접 적용할 경우 주요 영향요인으로 작용하는 토양의 형태(*type*) 즉 토성(*soil texture*)을 고려한 공기공급 방법, 유류 분해 특성, 최적 유류 분해조건을 파악해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

실험에 이용된 토양은 연구원 인근 산간지대 및 논에서 채취하였으며, 유류 분해균주는 경기도 소재 A 연구센터로부터 분양받아 사용하였다. 사전에 균체 증가율과 유류 섭취능력에 대한 회분식 실험(*batch test*)를 거쳐 휘발유, 등유, 경유 각각에 뛰어난 분해능력을 가진 고효율 분해균주를 시험대상 토양 1 kg에 1 g의 비율로 휘발유, 경유는 토양 kg 당 200 mL 첨가 후 고르게 혼합하여 토양반응기 시험을 수행하였다. 실험에 사용된 토양의 이

Table 1. Physicochemical characteristics of soil used in bioventing test

Soil Texture	pH	Organic Compounds	Moisture Contents	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
		%						
Sandy Clay Loam	7.2	6.6	21.0	0.6	0.4	1.5	3.6	0.2
Sandy Loam	6.6	3.0	14.6	0.5	0.4	1.8	3.9	0.2

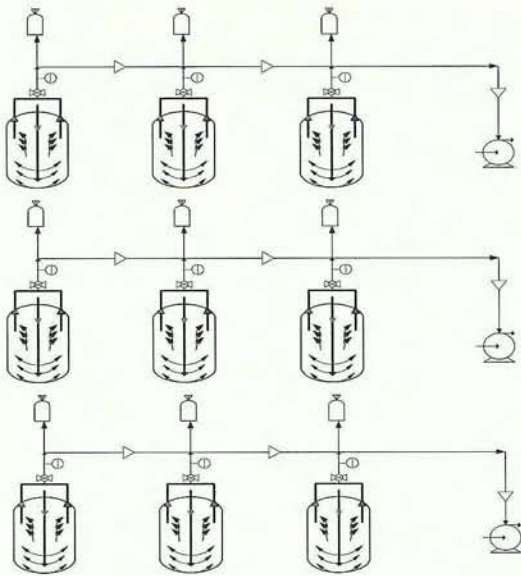


Fig. 1. Schematic diagram of bioventing system used as a remedy for petroleum-contaminated soil.

Table 2. Operating conditions according to soil textures and air flow rates

Operating Conditions	Soil Texture	Air Flow (L/min)
Sterilized Soil	Sandy	1.0
Control Group Soil	Clay	1.0
Mixed Bacteria*	Loam	1.0
Mixed Bacteria*	Sandy	1.0
	Clay	3.0
	Loam	5.0
	Sandy	0.25
	Clay	0.5
	Loam	2.0

* A mixture of the gasoline- and diesel-degrading bacteria

화학적 특성은 Table 1과 같고 토양반응기 실험을 위한 장치 구성은 Fig. 1과 같다. 기질 종류(BTEX, TPH) 별 분해 균주의 유효성을 확인하고 토성과 공기 공급율에 따른 복합 오염 유류의 분해특성 조사를 위해 Table 2와 같은 방법으로 토양반응기 시험을 실시하였다. 120℃에서 12 hr 열건조 한 토양, 별도의 균주 주입없이 무처리 된 일반 토양, 고효율

분해균주가 주입된 토양의 세가지 방법으로 분류하였으며 공기공급율은 BTEX의 휘발을 방지하기 위해 0.2 L/min으로 하여 조사하였다. 또한 시험에 사용된 토양의 토성별로 공기공급 방법을 달리 적용하여 우리나라 토성(soil texture)의 60% 이상을 차지하는 사양토(Sandy Loam)에는 비교적 높은 공극율을 감안하여 0.25 L/min, 0.5 L/min, 1.0 L/min, 점토함량이 상대적으로 많은 사질식양토(Sandy Clay Loam)에는 토양 공극율이 낮아 공기유통이 원활하지 않은 상황을 고려하여 1.0 L/min, 3.0 L/min, 5.0 L/min의 공기 공급율을 적용하였다¹¹⁾. 토성의 분석은 농업과학기술원 토성 및 식물체 분석법의 비중계법(Hydrometer Method)¹²⁾, 토양 중 영양성분의 분석은 EPA method 3015¹³⁾, 기타 토양의 이화학적 특성 및 BTEX, TPH의 함량분석은 토양오염공정시험방법¹⁴⁾에 따랐다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합 유류 분해균주에 의한 BTEX 분해 특성

경유, 휘발유로 오염시킨 토양에 유류 오염 토양으로부터 분리, 배양된 탄화수소를 먹이로 하는 분해미생물(Hydrocarbon-degrading bacteria)을 이용하여 BTEX의 분해 특성을 알아보기 위해 공기공급을 하지 않은 상태에서 시간경과에 따른 토양 내 BTEX 함량변화를 조사하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 분해균주에 의한 유효성을 확인하기 위해 멸균 토양(sterilized soil) 및 분해균주를 주입하지 않은 무처리 일반토양(control)과 비교한 결과 혼합 분해 미생물 주입실험 결과와 대조군간에 유효한 차이를 확인 할 수 있었다. 3~6일 경까지는 전 구간에서 BTEX 함량이 급속히 감소하고 있으나 Benzene의 경우 3일 경과부터, Toluene, Ethyl-Benzene, Xylene의 경우 6일 경과지점부터 분해 양상이 달라지고 있다. 초기의 급속한 BTEX 함량 감소는 이들 화합물

들의 높은 증기압과 헨리상수(Henry's constant) 그리고 낮은 boiling point에 의한 것으로서 생물학적 분해보다 휘발에 의한 영향이 더 지배적으로 작용한 것으로 여겨진다²⁾.

Benzene, Toluene, Ethyl-Benzene, Xylene의 9일 경과시점에서의 제거율은 100.0%, 89.2%, 76.4%, 60.8%로서 휘발성 및 분자량의 크기에 따라 그 생분해율도 줄어들고 있으며 상대적으로 증기압이 낮은 Ethyl-Benzene, Xylene의 경우 분해속도가 느리게 나타나고 있다.

탄화수소 분해미생물(hydrocarbon-degrading bacteria)은 유기물질을 대사하여 이산화탄소와 물을 생산하게 되는 호기성호흡(aerobic respiration)에 산소를 이용하며 석유계 탄화수소(petroleum hydrocarbon)를 효과적으로 분해하기 위해 분해효율이 높은 많은 균이 필요한데 이때 이들의 대사과정(metabolic process)과 균체질량(bacterial mass itself)의 증가를 위해 산소를 필요로 하게 된다²⁾. 결과적으로 초기에는 BTEX의 휘발을 방지하기 위한 조치가 필요하지만 휘발기능이 줄어드는 일정기간 후 적절한 산소 공급 과정을 부과 함으로써 다소 효율이 낮은 Ethyl-Benzene, Xylene

에서도 더 높은 효율을 나타낼 수 있을 것이다.

3.2. 토양 공극내 휘발성 BTEX 분해 특성

토양표면 또는 토양 유기물층에 흡착되어 있는 유류성분 외 토양 공극과 토양반응기 상부의 head space에 존재하는 휘발성 유류성분 또한 성공적인 bioventing 수행을 위해 고려되어야 할 사항이다. 일반적으로 증기압 0.5 mmHg 또는 헨리상수 100 이상의 화합물은 생물학적 분해 기작에 의한 것 보다 휘발(volatilization) 기능에 의해 더 많은 영향을 받으며 공급되는 공기의 흐름에 이끌려 휘발될 수 있으며, 석유계 화합물의 여러 구성물들은 bioventing 시스템에 의해 그들의 증기압(vapor pressure)의 크기에 따라 또는 헨리상수의 크기에 따라 서로 다른 정도로 휘발되므로 필요할 경우 휘발되는 증기를 처리 해야 한다²⁾. 이러한 사항을 고려하여 유출되는 가스 중 BTEX 농도를 알아보기 위하여 토양반응기 내부를 순환하고 외부로 유출되는 가스를 채취하여 BTEX 성분을 분석하였으며 그 결과

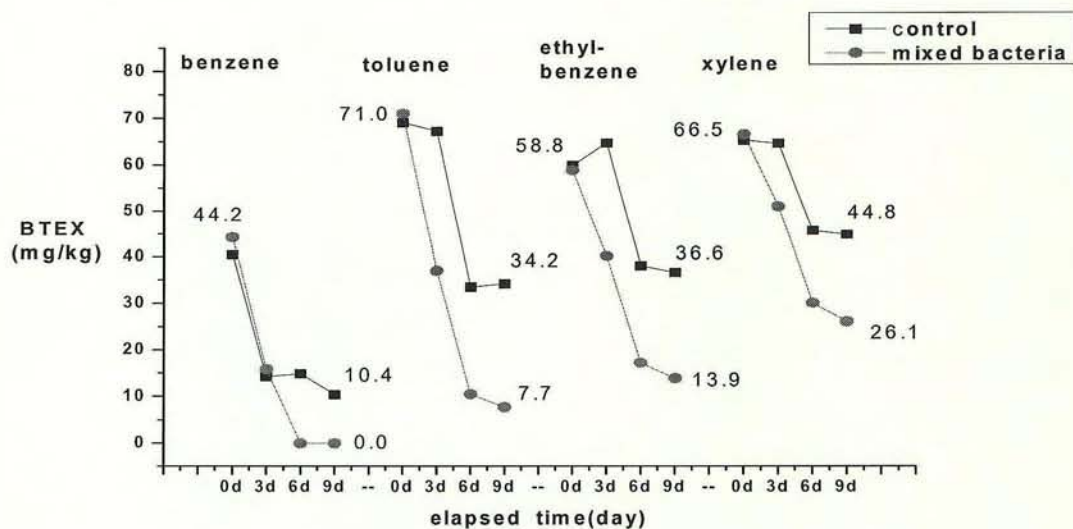


Fig. 2. Variation of residual BTEX concentration in soil by mixed gasoline and diesel degrading bacteria without air injection.

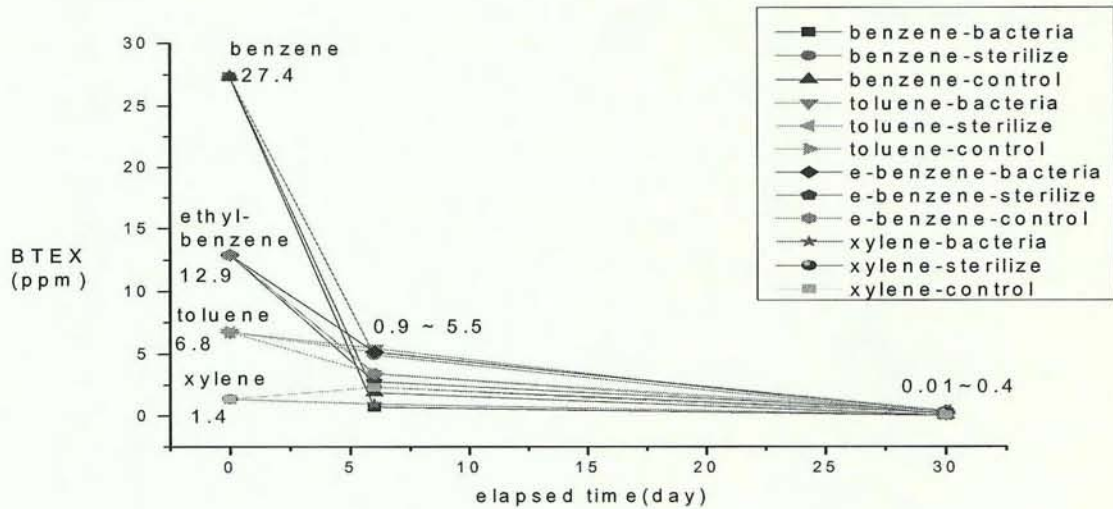


Fig. 3. Variation of vapor phase BTEX concentration in soil pores.

는 Fig. 3과 같다.

초기에 증기압이 높은 Benzene(76 mmHg)이 가장 높게, 증기압이 낮은 Xylene(6 mmHg)이 가장 낮은 농도로 배출되기 시작하였다. 기체상 BTEX의 농도변화 특성은 상대적으로 끓는점(boiling point)이 높고, 휘발성이 낮은 Xylene은 낮은 농도로 느리게 기체상 농도가 저감되고 있으나 Benzene의 경우 6일 경과일 까지 급속히 감소하였고 이후 농도 저감효과가 둔화되는 6일 전후에서 생분해 기작이 지배적으로 작용하고 있는 것으로 보여진다. 이 결과는 Fig. 2의 혼합 분해균주에 의한 BTEX 분해 특성(공기 무공급)에서의 조사 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 대기 가스상물질 배출허용기준¹⁵⁾(Benzene 30 ppm)을 적용해 보았을 때 Benzene의 초기농도는 27.36 ppm으로 허용기준 이내로 나왔으나 공기공급량을 크게하여 운영할 경우 또는 BTEX 농도가 높

은 오염지역에서 bioventing 시스템을 적용 할 경우 휘발되는 가스상물질에 의한 지상부 오염이 우려되며 유출되는 가스에 대한 처리 및 관리가 요구된다. 멸균처리, 무처리 일반 토양의 대조군과 분해균주를 주입한 토양 공극 내 BTEX 농도의 결과를 비교해 보았을 때 무균 또는 일반 토양 서식 미생물과 유류 분해미생물에 의한 차이는 유의한 것으로 판단된다.

3.3. 혼합 분해균주에 의한 TPH 분해 특성 (공기 무공급)

유류 오염토양에서 분리하여 휘발유, 등유, 경유 각각에 분해효율이 높은 균주를 혼합하여 인공으로 조제한 오염토양에 bioventing 시스템을 적용함으로써 분해균주에 의한 TPH의 분해 특성을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다.

Table 3. Variation of vapor phase BTEX concentration in soil pores

Elapsed Time (day)	Benzene			Toluene			Ethyl-Benzene			Xylene		
	bacteria	sterilize	control	bacteria	sterilize	control	bacteria	sterilize	control	bacteria	sterilize	control
0 day	27.36	27.36	27.36	6.75	6.75	6.75	12.92	12.92	12.92	1.37	1.37	1.37
6 day	0.72	4.94	1.89	5.48	5.17	3.41	5.16	2.82	3.45	0.96	2.36	2.33
30 day	0.01	0.08	0.02	0.08	0.41	0.15	0.32	0.39	0.34	0.05	0.26	0.07

경과일 약 6일까지는 증기압 및 헨리상수가 높은 n-octane, n-decane 등 휘발성 탄화수소(volatile hydrocarbon)들의 휘발과정이 생분해 과정에 앞서 지배적으로 작용하고 있다. 석유계 화합물 중 휘발성, 용해성이 낮은 고분자 석유계 화합물(heavier petroleum constituents)들의 경우 생분해 속도는 저분자 물질(lighter components)들에 비해 느리고 휘발보다는 생분해 과정이 주요 메카니즘(mechanism)으로 작용한다고 알려져 있는데²⁾ 본 시험에서는 6~9일 이후 부터 새로운 토양에 적응된 분해 균주에 의한 TPH의 생분해 과정이 점차 증가하는 것으로 보여진다.

30일 경과일을 기준으로 볼 때 대조군인 무처리 일반토양에서 TPH 평균함량 14,018 mg/kg, 혼합 분해 균주 주입군에서 TPH 평균함량 5,139 mg/kg, 평균 제거율은 각각 41.4%, 77.6%로서 혼합 분해 균주에 의한 분해효율은 일반 토양미생물에 비해 높게 나타나 주입된 분해균주에 의한 유효성은 인정되나 제거율은 다소 미흡하여 지속적인 관찰이 요구되고 있다. 또한 본 시험에 이용된 인공오염

토양은 TPH 함량이 최고 25,010 mg/kg의 고농도로서 분해 미생물을 위한 충분한 산소와 영양분(nutrients)의 공급이 필요하며 공기를 공급하지 않을 경우 산소의 결핍, 미생물 대사과정에서 발생하는 독성 부산물의 생성 등 생분해에 이롭지 못한 영향을 많이 받았을 것이다. 따라서 최종 전자수용체(TEA; Terminal Electron Acceptor)로서 산소를 토양 미생물에 공급하는 bioventing 등의 방법을 이용하여 효율을 더 높일 수 있을 것이다.

3.4. 토성과 공기 공급을 변화에 따른 TPH 분해 특성

일반적으로 석유계 유류로 오염된 토양(petroleum-contaminated soils)에서의 공기투과도는 사실상 토양 표면 아래에 존재하는 유류 분해미생물(hydrocarbon-degrading microorganisms)에 공급되는 산소의 양을 결정하게 되며 토성에 따라 투과도도 달라지게 되는데 점토(clay), 실트(silt) 등 미세토양(fine-grained soils)은 상대적으로 입자가 굵은 모래, 자갈

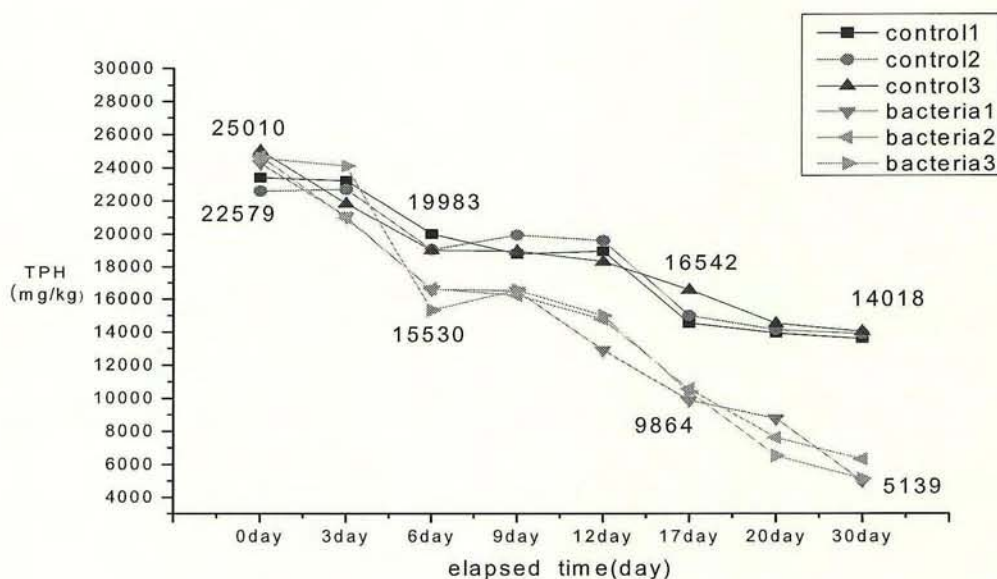


Fig. 4. Variation of residual TPH concentration in soil by mixed gasoline and diesel degrading bacteria without air injection.

등으로 구성된 거친 토양(coarse-grained soils)보다 낮은 투과도를 지니게 된다. 석유계 화합물(petroleum constituents)들은 높은 분자량에도 불구하고 충분한 산소와 영양물질이 공급되는 한 토착미생물(indigenous microorganisms)에 의해 분해 될 수 있으며 석유계 물질의 분해를 위해서 대략 그 물질량의 3~3.5배의 산소가 소모된다^{2,7)}.

따라서 본 연구에서는 우리나라 토성의 대부분을 차지하는 사질양토(sandy loam)와 이보다 공기공급이 어려운 조건을 가상하여 사질식양토(sandy clay loam) 두 가지 토성에서 공기 공급율의 변화에 따른 TPH의 분해특성을 조사하고 아울러 멸균시킨 토양 및 미생물을 별도 주입하지 않은 일반토양과 분해 균주를 주입한 토양에서의 분해 특성을 비교해 보고자 bioventing을 적용하여 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다.

초기에는 증기압(vapor pressure)이 높은 저분자 물질(lighter components)들이 내부 공기 흐름에 따라 휘발되고 대조군으로 사용된 멸균토양에서 TPH의 농도 저감효과가 줄어드는 10일 경부터 생분해가 서서히 진행되고 있다.

또다른 대조군으로서 고효율 분해 균주가 주입되지 않은 일반 토양의 토착미생물에 의한 분해도 같이 진행이 되다 약 23일 이후부터 분해 균주 주입 구간이 일반 토착미생물에 의한 대조군에 비해 높은 분해율을 나타내기 시작하였고 전 구간에서 분해율의 증가세는 차츰 줄어들고 있다.

멸균토양에서의 37일간 제거율은 17.6%, 일반 토양(control) 42.3%, 균주 주입에 의한 것들은 76.7 ~ 91.7%로서 분해 균주 주입에 의한 효과는 명확히 구분되며 공기공급량의 증가에 따라서 제거율도 증가하는 경향을 보이고 있다. 비교적 공극율이 높은 사질양토(sandy loam)에서는 낮은 공기공급율 0.25, 0.5, 2.0 L/min에서도 87.2, 91.4, 91.7%로 높은 제거효율을 보이고, 점토가 많아 공극률이 상대적으로 낮은 사질식양토(sandy clay loam)의 경우 비교적 높은 공기공급 1.0, 3.0, 5.0 L/min에서도 76.7%, 84.5%, 89.4%로서 사질양토(sandy loam)에 비해 낮게 나타나 산소전달의 장애로 인한 결과로 판단된다. 사양토의 경우 0.5 L/min, 2.0 L/min 에서 높은 효율을 보이고 있으나 공기공급에 따른 부하, 휘발성

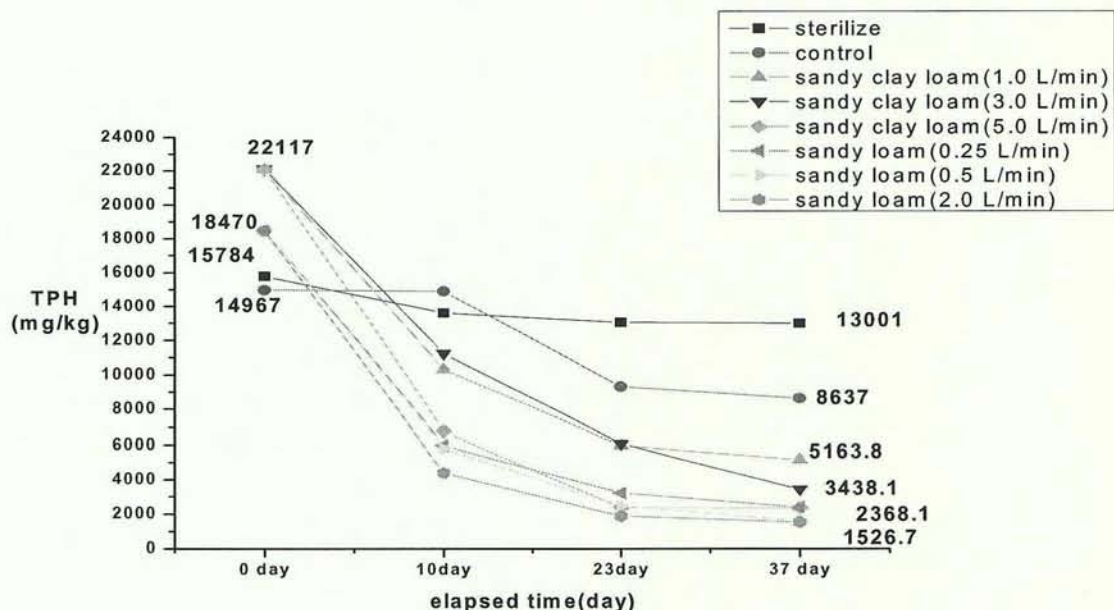


Fig. 5. Variation of residual TPH concentration in soil according to soil textures and air flow rates.

물질의 유출, 오염되지 않은 주변 토양으로의 부득이한 오염 확산, 경제성 등을 고려해 볼 때 약 0.5 L/min 정도가 효과적인 것으로 판단되며, 이 보다 공기공급이 어려운 사질식양토(sandy clay loam)의 경우 3~5 L/min 이상이 적합할 것으로 생각된다. 아울러 공기공급율의 변화에 따른 bioventing 적용 시 주요 고려사항으로서 사질양토(sandy loam)의 경우 내부공기 순환에 따라 bacteria 성장에 필수적인 수분이 감소하여 분해효율이 낮아지는 경우가 발생할 수 있으므로 토양 내 적절한 함수율(moisture contents)을 유지 할 수 있는 수분 공급 시스템이 마련되어야 할 것이다.

4. 결 론

유류로 오염된 토양으로부터 분리된 고효율 분해균주에 의한 BTEX와 TPH의 분해특성을 조사하고 토성 및 공기 공급량에 따른 최적 유류 분해조건을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 토양 공극내 BTEX 농도 조사 결과 대조군으로 사용된 멸균토양, 무처리 일반 토양, 유류 분해균주를 주입한 토양 간의 유의한 차이를 보이며 주입 미생물에 의한 유출 가스 중 BTEX 저감 효과를 확인 하였다.
 2. TPH 분해 균주에 의한 제거율 실험 결과 76.7~91.7%로서 멸균토양 및 일반 토양 17.6~42.3%에 비해 높은 제거율로서 분해균주의 유효성을 확인하였다.
 3. 우리나라 토양 종류의 대부분인 사질양토(sandy loam)에서는 2.0 L/min 이하의 공기공급으로 90% 이상의 TPH를 분해할 수 있었다.
 4. 공기공급량이 크고, 공기투과도가 큰 토양일수록 높은 제거효율을 확인할 수 있었다.
 5. 주입 공기량 증가에 따른 토양 수분함량의 감소와 BTEX의 휘산을 방지하기 위해 적절한 공기 및 수분의 공급과 유지가 필요하였다.
- 이상의 결과로 볼 때 토양오염 우려기준(TPH 500 mg/kg)의 만족과 더 나은 제거 효율을 유지하기 위해 토성에 따른 적정 공기공급 외에

대사 과정에서 생성되는 독성 부산물에 대한 제어, 미생물에 필요한 토양 수분함량의 유지, 그리고 유기, 무기 영양성분의 적절한 혼합, 미생물 밀도 등이 고려되어야 할 것이다.

참고문헌

1. 환경부 (2007), 2006년 토양측정망 및 실태 조사 결과, pp. 1-35.
2. U.S. EPA (1994), Bioventing Principles and Practice vol III, U.S. Government Printing Office via GPO Access, USA, pp. 1-9.
3. 최희철, 지재성, 유도운 (1997), 탄화수소화합물로 오염된 지반환경복원기술 개발, 한국 건설기술연구원, pp. 1-3.
4. National Research Council(NRC) (1993), In Situ Bioremediation, National Academy Press, USA, pp. 3-5.
5. Johnson, P. C., Kembrowski, M. W. and Colthart, J. D. (1990), Quantitative Analysis for the Cleanup of Hydrocarbon-Contaminated Soil by In-situ Soil Venting, *Ground Water* 28(3), pp. 413.
6. 산업자원부 (2001), In-Situ 오염토양복원 On-Line 모니터링 시스템 개발, pp. 13-15.
7. Leeson and Hinchee (1997), Soil Bioventing Principles and Practice, Lewis Publishers, CRC Press, Inc. Boca Raton, USA. pp. 5-6.
8. U.S. EPA (1995), Principles and Practices of Bioventing, EPA/540/R-95/534, USA, pp. 3-5.
9. U.S. EPA (2006), In Situ treatment technology for contaminated soil, Engineering Forum Issue Paper, USA, pp. 1-5.
10. U.S. EPA (2000), Passive Bioventing in Stratified Soils and Shallow Groundwater Conditions, Naval Facilities Engineering Command, USA, pp. 5-8.
11. 정종배, 김민경, 김복진, 김계훈 (1999), Micro-Pipette법과 Hydrometer법에 의한 토양 입경 분석의 비교, *한국토양비료학회지* 32(3), pp. 274-278.

12. 농업과학기술원 (2007), 토양 및 식물체 분석법, pp. 4-54.
13. U.S. EPA, (2007) Method 3015A, Micro - wave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts, USA, pp. 1-25.
14. 환경부 (1997), 토양오염 공정 시험방법.
15. 환경부 (2006), 대기오염 물질별 배출허용 기준, 대기환경보전법 시행규칙 별표3.

여 백

음식물쓰레기의 효소 가수분해 및 UASB 반응기를 이용한 메탄 생산

문희천 · 송일석 · 최시림 · 김동기 · 박익범 · 허종원
환경연구기획팀

Enzymatic hydrolysis of food waste and methane fermentation by UASB bioreactor

Hee-Cheon Moon, Il-Seok Song, Si-Lim Choi, Dong-Gi Kim, Ik-Beom Park, and Jong-Won Heo
Environmental Research and Planning Team

Abstract : In this study, enzymatic hydrolysis of food waste(FW) which can replace the hydrolysis step, rate-limiting step of a conventional anaerobic digestion process was investigated and the methane yield generated from FW medium hydrolyzed by mixing enzymes was estimated by using UASB reactor. As a result of the performance of individual hydrolysis of three commercial enzymes; carbohydrase, protease and lipase, protease showed the highest VSS reduction rate. At a conduct of mixing enzymatic hydrolysis, the highest VSS reduction (62%) and SCOD generation rate(56%) were obtained and 0.2-0.4%(w/w FW) and 8-hr reaction revealed as optimal amount of mixing enzymes and reaction time, respectively. It was confirmed that a high SCOD removal rate(99%), methane purity(74%), and methane yield($0.372 \pm 0.018 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$) were achieved from a operation of UASB bioreactor using FW hydrolysate as a substrate for methane production. Our results suggests that enzymatic hydrolysis of FW can be applied as novel method for overcoming the drawbacks of a conventional anaerobic digestion process such as long HRT, acid accumulation by difference of biodegradability of various organic compounds in FW.

Keyword : food waste, enzyme, hydrolysis, UASB, methane fermentation

요약 : 본 연구의 목적은 기존의 메탄 발효 공정에서 율속단계로 지적되는 산발효조를 대체할 수 있는 전처리 단계로서 음식물쓰레기 효소 가수분해를 연구하였으며 UASB 메탄 발효조에 의한 가수분해액으로부터 고 수율 메탄 생산에 있다. 세 가지 개별 산업용 효소에 의한 음식물쓰레기 가수분해 실험 결과 Protease가 가장 높은 VSS 감소율을 나타내었다. 혼합 효소 가수분해 실험 결과, carbohydrase:protease:lipase의 비가 1:2:1에서 가장 높은 VSS 감소율(약 62%) 및 SCOD 증가율(약 56%)을 나타내었다. 또한, 최적의 혼합 효소 첨가량은 음식물쓰레기 중량 당 0.2-0.4%(w/w FW)였고 최적 반응시간은 약 8 시간으로 나타났다. 음식물쓰레기 가수분해 배지를 이용한 UASB 반응기 운전결과 약 99%의 SCOD 제거율, 74%의 고순도 메탄 및 $0.372 \pm 0.018 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$ 의 메탄 생성량을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 기존 메탄 발효 프로세스에서 율속단계(rate-limiting step)인 고형물의 가수분해 공정의 문제점을 해결함과 동시에 단시간 효소 반응시간에 의한 고형물의 짧은 체류시간(HRT)은 보다 compact한 프로세스가 가능함을 의미한다.

주제어 : 음식물쓰레기, 효소, 가수분해, UASB, 메탄발효

1. 서론

음식물쓰레기는 쉽게 부패하고, 악취 발생, 고 염분 함유 및 질병 발생의 원인 물질로서 적절한 방법으로 의해 처리해야 하는 환경 오염물질로 인식되어져 왔다. 하지만, 음식물쓰레기는 가용성 당, 전분질, 지방질, 단백질, 셀룰로즈 등과 같은 고농도의 유기화합물을 함유하고 있어 생물 공정의 발효기질로서의 활용¹⁾은 처리 비용 감소 및 환경오염 방지뿐만 아니라 자원 재순환의 측면에서 큰 의미가 있다. 이러한 관점에서 음식물쓰레기를 이용한 메탄발효는 화석연료를 대체할 수 있는 신·재생에너지 생산, 지구온난화 가스 감축 효과 및 자원 재활용의 차원에서 최근 많은 주목을 받고 있다²⁾.

음식물쓰레기와 같은 고형폐기물을 메탄 발효 기질로 이용하기 위한 전제조건으로 고형물의 효율적 가수분해 과정이 필수적이다. 기존의 고형폐기물의 메탄 발효 공정에서 입자상 유기물의 가수분해 반응이 전체 발효 공정의 율속단계(rate-limiting step)로 작용하여 유기성분의 분해속도 및 소화조의 수리학적 체류시간을 결정하는 중요한 인자로 작용한다. 또한, 음식물쓰레기는 전분질, 단백질, 지방 등 다양한 유기화합물질로 구성되어있어 가수분해 및 산발효 과정에서 이들 세 가지 성분함량, 각각의 분해속도 및 생분도(Biodegradability)의 차이³⁾에 의해 유기산의 축적에 의한 발효조의 운전이 있어 다양한 문제점을 드러내고 있다. 이러한 고 농도 고형물을 함유한 바이오매스의 효율적 메탄화를 위해 산 발효조 및 메탄 발효조의 공간적 분리⁴⁾ 및 다양한 메탄 발효 공정 최적화를 위한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 신 등⁵⁾은 음식물쓰레기 중의 전분, 단백질 및 셀룰로즈 성분들의 생분해도는 산 발효조의 pH, 체류시간 및 환경조건에 의해 결정되므로 산 발효 단계에서 적정 희석배율을 조정한 결과 (3.0-1.0/d) 음식물쓰레기 중의 셀룰로즈 및 단백질의 가수분해의 증가에 따른 산 발효조의 효율 증가

를 관찰하였다. 또한, 이들은 음식물쓰레기의 약 50%가 셀룰로즈 성분인 야채인 점을 고려하여 셀룰로즈 분해능이 우수한 루멘 미생물을 식종균으로 이용하여 기존 중온 산발효균(59.5%)의 효율과 비교하여 약 1.2배의 향상된 산발효율(71.2%)을 보고하였다⁶⁾. 김 등⁷⁾은 생물학적 질소인 제거 공정(BNR:Biological Nutrient Removal)의 외부 탄소원으로 음식물쓰레기를 활용하기 산발효의 효율 증가를 위해 효소 전처리를 시도하였다. 하지만 고 효율 메탄 발효를 위한 음식물쓰레기의 가수분해 및 산발효 단계를 대체할 수 있는 효소 가수분해에 대한 연구는 미미한 실정이다.

최근 고효율 UASB(Upflow anaerobic sludge bed)는 다양한 종류의 산업 폐수 처리에 광범위하게 응용되고 있다. 특히, 미생물의 자화응집 과정에 의해 형성된 고밀도 혐기성 박테리아의 응집체인 과립 입상 슬러지는 UASB 반응기내 고밀도 메탄 박테리아 유지 및 긴 체류시간을 확보할 수 있어 높은 유기물 부하율(OLR:Organic Loading Rate)에 대응력이 뛰어난 공정으로 인정받고 있다⁸⁾.

이에 본 연구에서는 음식물쓰레기가 함유하고 있는 유기성 고형물의 효율적 전처리 공정으로서 산업용 효소 가수분해의 적용 가능성을 검토하기 위해 세 가지 개별 효소에 의한 음식물쓰레기의 가수분해 반응, 혼합 효소 비율 및 첨가량, 반응시간 등의 최적화를 위해 실험실 규모의 실험을 실시하였다. 또한 효소 가수분해 후의 음식물쓰레기 배지액을 UASB 반응기의 기질로 사용하여 고 효율 메탄 생산을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 음식물쓰레기 및 효소

2.1.1. 음식물쓰레기

음식물쓰레기는 경기도 중소기업센타의 구 내식당으로부터 수거하였으며 수거한 음식물쓰레기의 성상은 야채류(49 w/w%), 곡류(31%),

Table 1. Characteristics of food waste used in this study

pH	4.3	TCOD(mg/L)	263.5
Moisture content(w%)	81.5	SCOD(mg/L)	127.4
Total solid(w%)	18.5	Vegetable(w%)	49
Volatile solid(w _{dm} %) ¹	95.7	Grain(w%)	31
Ash(w _{dm} %) ¹	4.3	Fish and meat(w%)	17
Volatile suspended solid(g/L)	91.0	Density(g/cm ³)	1.048

¹ weight percentage based on dry food waste

어육 및 육류(17%)였다. 수거한 음식물쓰레기를 분쇄기(AM-11, ACE, Nissei, Japan)로 분쇄하여 금속성 체(2,000 μ m mesh size)로 거른 후 효소 가수분해 실험의 원료로 사용하였다. 파쇄한 음식물쓰레기의 특성은 Table 1에서와 같이 수거 과정에서 이미 산발효가 진행되어 pH 4.3였고, 높은 수분함량(81.5 w%) 및 고형물 함량(18.5 w%)을 나타내었다. 고형물함량 중 약 95 w%의 휘발성 고형물(Volatile solid)과 4.3 w%의 재 함량을 포함하고 있었고 또한 총 COD는 263.5 g/L 및 용존성 COD는 약 127.4 g/L를 나타내었다.

2.1.2. 효소

산업용 효소인 Carbohydrase, Protease 및 Lipase를 사용하여 음식물쓰레기의 개별 및 혼합 효소 가수분해를 실시하였다. Carbohydrases는 *Aspergillus aculeatus* 유래 다중 복합 효소

로서 arabanase, cellulase, β -glucanase, hemicellulase, xylanase 등을 포함하는 광범위한 carbohydrases의 한 종류로서 Novozymes社로부터 구입하였다. Protease는 *Aspergillus oryzae* 유래 단백질 분해효소로서 식품산업 특히 육류 가공 산업에 주로 사용되고 Lipase는 *Candida rugos* 유래 지방 분해효소이며 장쇄, 중쇄, 단쇄 지방 가수분해 효소이며 이 두 효소는 Amano社로부터 구입하였다(Table 2).

2.2. 효소 가수분해

2.2.1. 개별 및 혼합 효소 가수분해

최적의 효소 첨가량 및 혼합 비율을 탐색하기 위해 음식물쓰레기를 이용한 개별 및 혼합 효소 가수분해를 실시하였다. 파쇄한 음식물쓰레기와 증류수를 무게비 1:1로 혼합하여 조제한 시료를 모든 효소가수분해 실험을 위해 사

Table 2. Characteristics of each enzyme used in this study

Characteristics	Carbohydrase	Protease	Lipase
Origin	<i>Aspergillus aculeatus</i>	<i>Aspergillus oryzae</i>	<i>Candida rugosa</i>
State	Liquid	Powder	Granular
Product name	Viscozyme [®] L	Protease M Amano G	Lipase AY Amano 30G
Application and remarks	Brewing industry	Protein hydrolysis	
	Fruit water treatment	(Meat/bone stocks)	Fatty acid hydrolysis
	Cell-wall degrading enzymes	Food industry(seasoner)	

용하였다. 개별 효소 가수분해 실험은 1 L Erlenmeyer 플라스크에 조제 시료 500 g을 3 N NaOH로 pH를 4.5로 조절하고 carbohydrase, protease 및 lipase를 파쇄한 음식물쓰레기 당 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4%(w/w wet FW)의 양을 혼합한 후 50 ± 1 °C incubator(DSK 512, Daeil engineering, Korea)에서 150 rpm의 교반 속도로 24 hr 동안 개별 효소 가수분해를 실시하였다. 또한 혼합 효소 가수분해 실험에서는 각 효소의 혼합율(carbohydrase:protease:lipase)을 1:1: 1, 2:1:1, 1:2:1 및 1:1:2로 첨가하였으며 혼합 효소 주입량은 음식물쓰레기에 대해 0.4% (w/w FW)로 일정하게 주입하여 개별 효소 가수분해 실험과 동일한 조건에서 실시하였다. 개별 및 혼합 가수분해 실험은 3 회 반복 실시하였다.

2.2.2. 혼합 효소 첨가량 실험

위의 개별 및 혼합 효소 가수분해 실험 결과에서 carbohydrase:protease:lipase의 혼합비율이 1:2:1일때 음식물쓰레기의 가수 분해율이 가장 높았기 때문에 이 혼합율을 혼합 효소 첨가량 실험을 위한 최적의 비율로 선정하였다. 혼합 효소 첨가량 결정 실험은 효소를 첨가하지 않은 대조군, 음식물쓰레기 무게 당 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 % (w/w FW)의 혼합 효소를 첨가하여 개별 및 혼합 효소 가수분해 실험과 동일한 조건에서 실시하였으며 주기적으로 시료를 채취하여 VSS 감소율 및 SCOD 증가율을 분석하여 가수분해율을 평가하였다.

2.3. 메탄 발효

2.3.1. 음식물쓰레기 배지액

혼합 효소 첨가량 결정 실험 결과를 근거로 하여 1:2:1(carbohydrase:protease:lipase)의 혼합비, 음식물쓰레기 당 0.3%(w/w wet F.W.)의 혼합효소 첨가량 및 약 10 hr의 반응시간을 음식물쓰레기의 효소가수분해 실험 최적 인자로 선정하였다. 이 조건에서 조제된 음식물쓰레기

가수분해액을 4,000 rpm에서 10 분간 원심 분리하여 그 상등액을 증류수로 5 배 희석한 액을 메탄 발효 실험을 위한 UASB 반응기의 유입수로 사용하였다.

2.3.2. UASB 반응기 운전 조건

식종 과립 슬러지는 주정 폐수처리 공장[(주)카스 맥주, 이천소재)의 UASB plant에서 인발하였으며 반응기 용량의 약 25%(v/v reactor)의 과립 슬러지를 식종하여 1개월간 순응 과정을 거친 후 약 60 일 동안 반응기를 운전하였다. Fig. 1에서와 같이 UASB 반응기는 유리 재질로 제작되었고 반응기 용량은 본체[직경(7cm)×높이(66cm)]와 기-액-고체 분리기[직경(11cm)×높이(15cm)]로 구성되고 실 용적은 2.7 dm^3 이다. 연동 펌프를 이용해 약 92 L/day 의 내부수를 순환시켜 내부 반응속도(v_s)는 1 m/h를 유지하였다. Heating jacket을 사용하여 반응기의 온도를 38 ± 1 °C로 조절하였다. 반응기 유입수는 정량 펌프를 이용하여 다양한 유기물 부하율(OLR:Organic Loading Rate), 3.5, 4.9, 7.3, 9.1 kgCOD/m³d 에서 실험을 실시하였으며 유입수의 pH는 조절하지 않았다. 유출수 line을 U자로 제작하고 반응기의 각 부분은 밀폐시켜 외부 공기의 유입을 차단하였다. 20 L 용량의 가스 포집기(water-displace gas collector)는 아크릴로 제작하여 일일 발생 가스량 및 CH₄의 순도를 측정하였다.

2.4. 분석 방법

파쇄한 음식물쓰레기 중 총 고형물(TS:total solid), 휘발성 고형물(VS:volatile solid), 휘발성 부유 고형물(VSS:volatile suspended solid) 함량은 Standard method⁹⁾에 따라 정량하였다. 또한 총 화학적 산소요구량(TCOD:total chemical oxygen demand) 및 용존성 화학적 산소요구량(SCOD:soluble chemical oxygen demand)은 HACH DR/2000 spectrophotometer(U.S.A)을 이용하여 분석하였다. 메탄 순도는 Flame ionization detector(FID)가 장착된 가스크로마토

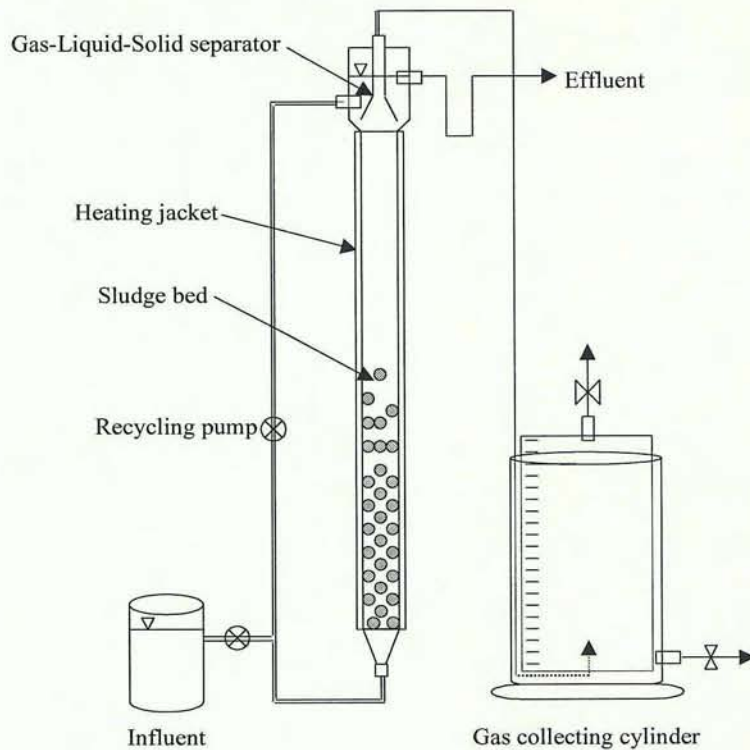


Fig. 1. Schematic diagram of the UASB reactor.

그래피(Hewlett-Packard 6890 series)를 사용하였고 DB-TPH capillary column(30m×0.32 mm×0.25 μ m)을 사용하였다. 시료 주입부와 검출부의 온도는 각각 100 및 250 $^{\circ}$ C로 설정하였고 운반가스로는 헬륨 및 수소-공기 불꽃을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음식물쓰레기 개별 효소 가수분해

산업용 개별 효소 가수분해에 의한 음식물쓰레기 중의 부유 고형물(VSS)의 감소율로 효소의 가수분해능을 평가하였다. Fig. 1에서와 같이 각 효소의 주입량 증가와 함께 VSS 감소율은 쌍곡선 형태로 증가하였다. Lipase의 경우 첨가량 0.1%까지 VSS 감소율이 급격히 증가하여 22%에 이르렀으나 그 이상의 첨가량에서는 VSS 감소율의 증가는 관찰되지 않았다. 실제로 Lipase 실험에서 음식물쓰레기 중의 유지 성분이 효과적으로 제거되었지만

VSS 감소율의 증가에는 큰 영향을 미치지 않

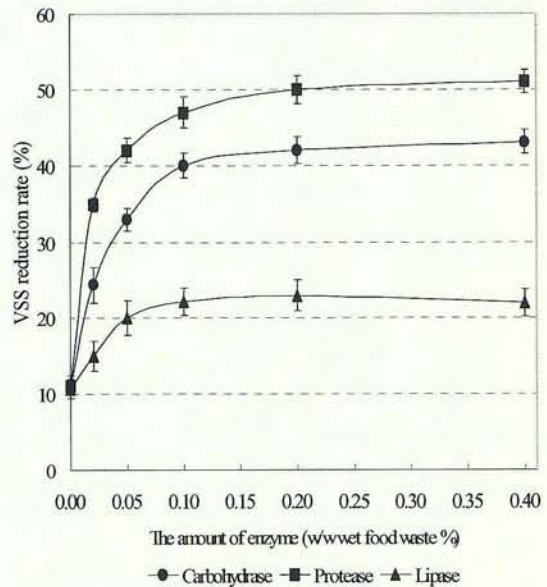


Fig. 2. The reduction rate of volatile suspended solid in accordance with various amounts of each enzyme.

왔다. Carbohydrase를 이용한 가수분해 실험에서는 0.2% 첨가량까지 VSS 감소량이 증가하여 약 43%의 VSS 감소율을 나타내었다. 하지만, protease의 경우 0.2%의 첨가량까지 VSS 감소율이 지속적으로 증가하여 가장 높은 VSS 감소율인 약 51%의 증가율을 보였다. 탄수화합물이 주성분인 음식물쓰레기에서 carbohydrase 보다 protease가 더 높은 VSS 감소율을 나타내었는데, 이러한 결과는 Higgins 등¹⁰⁾ 및 김 등⁷⁾의 실험에서도 관찰되었으며, 이들은 다음과 같이 설명하고 있다. 즉 바이오매스 중 탄수화물 복합체의 생물폴리머 구조에서 lectin-like protein이라는 연결 작용 단백질에 의해 폴리사카라이드(polysaccharides) 결합이 안정되는데 Protease는 이들 lectin-like 단백질을 효율적으로 분해하여 탄수화물의 폴리사카라이드를 효과적으로 용출시키는 것이다.

3.2. 음식물 쓰레기 혼합 효소 가수분해

Table 3은 효소 주입량을 음식물쓰레기 무게 당 0.4%(w/w FW)로 일정하게 하고 각 효소의 다양한 혼합비에서 VSS 감소율과 용출된 SCOD의 증가량을 나타내고 있다. 개별 효소 가수분해 실험 결과에서 예측된 것과 같이 protease 첨가 비율이 높은 carbohydrase:protease :lipase = 1:2:1에서 가장 높은 VSS 감소율과 SCOD 증가율이 관찰되었다. 개별 protease 효소 가수분해 실험의 VSS

감소율(43%)에 비해 훨씬 높은 62%의 VSS 감소율을 보였다. 이러한 결과는 음식물쓰레기 생물 폴리머의 연결작용 단백질(lectin-like protein)이 protease에 의해 가수분해되고 그 이외의 폴리사카라이드 및 유지 성분은 carbohydrase 및 lipase에 의해 분해되어 개별 protease 가수분해 보다 높은 VSS 감소율을 나타낸 것으로 판단된다.

3.3. 최적 혼합비에서의 시간별 VSS 감소율

위의 혼합 효소 가수분해 실험을 근거로 하여 각 효소의 혼합율을 carbohydrase:protease:lipase = 1:2:1로 결정하였다. 또한 음식물쓰레기 가수분해를 위한 최적의 혼합 효소 첨가량을 결정하기 위해 혼합 효소를 첨가하지 않은 대조군, 음식물쓰레기 중량 당 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4%(w/w FW)의 다양한 혼합 효소 첨가량에서 VSS 감소율을 분석하였다. Fig. 3은 시간 경과에 따른 각 혼합효소 첨가량의 VSS 농도를 나타낸 것이다. 대조군에서 약간의 VSS 감소가 관찰되었는데 이것은 음식물쓰레기 중의 미생물에 의한 것으로 판단된다. 혼합효소 첨가량의 증가에 따라 VSS 농도는 급격히 감소하였고 특히 0.1% 첨가량까지는 효소 첨가량에 따른 VSS 농도 감소가 뚜렷하였지만, 0.2-0.4%의 첨가량에서는 그 차이가 미미하였다. 0.4%의 혼합효소 첨가량에서 약 16,000 mg/L의 가장 낮은 VSS 농도를 관찰할

Table 3. The VSS reduction and SCOD generation rate of single and mixing enzymatic hydrolysis of food waste

Enzyme		VSS reduction rate(%)	SCOD generation rate(%)
Mixing ratio of enzymes(C : P : L) ¹	1 : 1 : 1	58	51
	2 : 1 : 1	56	50
	1 : 2 : 1	62	56
	1 : 1 : 2	53	49

The performance of enzymatic hydrolysis was conducted at pH 4.5, 50°C for 24hrs. ¹ means a mixing ratio of each enzyme and C, P and L indicate carbohydrase, protease and lipase, respectively.

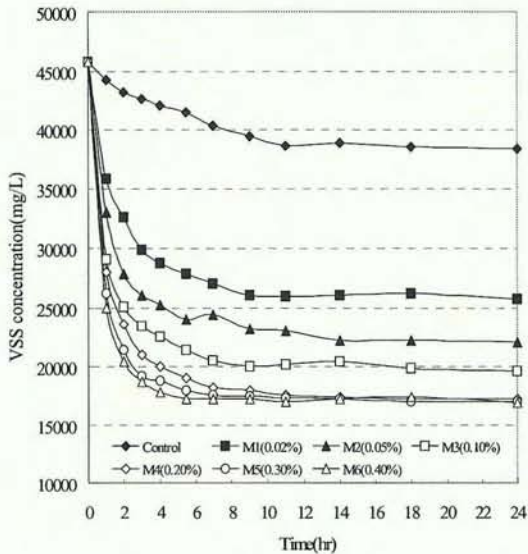


Fig. 3. VSS concentration by adding various amount of mixing enzymes in accordance with time course.

수 있었다. 각 혼합 효소 첨가량에서 음식물쓰레기 중 고형물의 가수분해는 반응초기인 2 시간 전후에서 급격히 일어남을 알 수 있었고 6 시간에서 8 시간 경과 후에는 VSS 농도 변화가 미미함을 고려해 볼 때 음식물쓰레기의 혼합효소 반응시간으로서 8 시간이 적당한 것으로 판단된다. 이러한 결과는, 음식물쓰레기 효소 가수분해를 위한 최적의 조건으로 carbohydrase :protease:lipase = 1:2:1의 혼합 효소비, 0.2-0.4%의 혼합 효소 첨가량 및 8 시간의 효소 가수분해 시간인 것으로 판명되었다.

3.4. 혼합 효소 가수분해에 의한 VSS 감소율과 SCOC 증가율

다양한 혼합 효소 첨가량을 이용한 음식물쓰레기 효소 가수분해 실험에서 순수 VSS 감소량에 대한 순수 SCOD의 증가량을 Fig. 4에 나타내었다. 순수 VSS 감소량에 대한 순수 SCOD 증가량 사이에 0.9608의 높은 상관계수 (r^2)를 나타내었는데 이것은 효소 반응액 중의 SCOD 증가는 음식물쓰레기 중의 고형물의 가

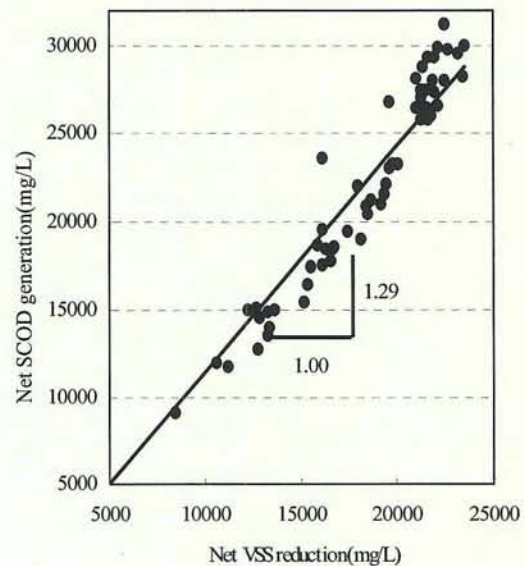


Fig. 4. Net SCOD generation and VSS reduction in the mixing enzymatic hydrolysis of food waste.

수분해에 기인함을 알 수 있었다. 또한 순수 VSS 감소량과 순수 SCOD 증가량의 비율은 1.29로서 혼합 효소 가수분해에 의해 음식물쓰레기 중의 1 g VSS로부터 1.29 g의 순수 SCOD가 생성되었다. 이러한 결과는 김 등⁷⁾이 생물학적 질소인고도처리공정(BNR:Biological Nutrient Removal)의 기질로서 음식물쓰레기의 효소 가수분해 실험에서 얻어진 상관계수 (1.24)보다 약간 높은 수치이다.

3.5. 유기물 부하율에 대한 메탄 생성량

메탄 발효를 실시하기 위해 1 개월간의 순 유기간을 거친 후 약 60 일에 걸쳐 다양한 유기물 부하율(Organic Loading Rate); 3.5, 4.9, 7.3, 9.1 kgCOD/m³d 에서 실험을 실시하였다. Fig. 5에서와 같이 유기물 부하량의 증가에 따라 점차 증가된 메탄량을 나타내었다. 즉 유기물부하율 3.51, 4.9, 7.3, 9.1 kgCOD/m³d 에서 약 2.3, 3.9, 5.9 및 7.8 L의 순수 메탄이 생성

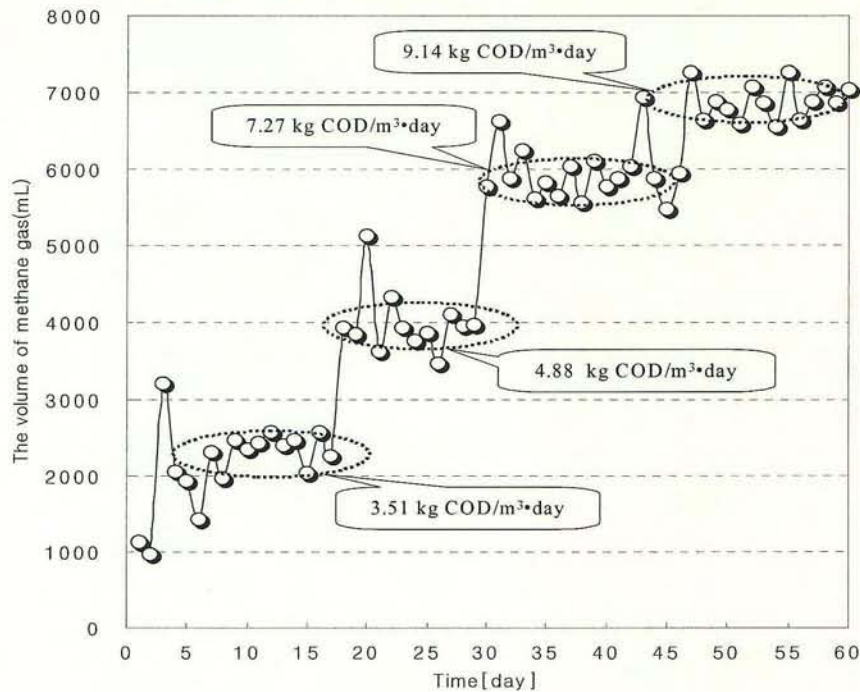


Fig. 5. Various amount of pure methane gas at each organic loading rate.

되었다.

3.6. 메탄 yield 및 COD 제거율

2 개월간의 메탄 발효조 운전기간 중 각 유기물 부하율(OLR)의 정상상태(stage state)에서 분석된 유입수 및 유출수 농도, SCOD 제거율, 생성된 메탄의 순도 및 음식물쓰레기 휘발성 고형물(VS)로부터 생성된 메탄 생성율을 Table

4에 나타내었다. 음식물쓰레기 가수분해액을 5 배 희석하여 사용한 유입수의 SCOD(20.5 ± 0.3 g/L)는 메탄 발효과정에서 대부분의 기질로 소모되어 약 $99.0 \pm 0.3\%$ 의 높은 SCOD 제거율을 나타내었다. 생성된 가스 중 메탄 순도는 $73.0 \pm 1.0\%$ 로 고 순도의 메탄이 생성되었다. 실험에 소모된 SCOD를 근거로 하여 음식물쓰레기 중 VS 함량으로부터 환산하였을 때 약 0.372 ± 0.018 m³CH₄/kgVS의 높은 메탄 생성율

Table 4. Summary of the UASB bioreactor performance

Item	Unit	Value
Influent		
pH	-	4.5 ± 0.2
SCOD	g/L	20.5 ± 0.3
Effluent		
pH	-	7.7 ± 0.3
SCOD	g/L	0.19 ± 0.03
SCOD removal efficiency	%	99.0 ± 0.3
CH ₄ purity	%	73.0 ± 1.0
CH ₄ yield	m ³ /kg VS	0.372 ± 0.018

All values are average data at the stage state of individual OLR.

Table 5. Methane yield of different biomass and food waste

Organic Wastes	Methane Yield ($\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$)
Manures	0.252-0.348
Cow	0.252-0.323
Swine	0.320-0.348
Poultry	0.285-0.330
Agro-Industrial wastes	0.310-0.390
Sugar beet	0.370
Tomato	0.320
Orange	0.330
Brewer's grain	0.310
Sorghum	0.390
Municipal solid waste (MSW)	0.140-0.540
Yard wastes	0.140-0.209
Paper waste	0.215-0.369
Sewage sludge	0.225-0.320
European food waste	0.321-0.540
Korean food waste	0.356-0.440
This study	0.353-0.390

을 나타내었다.

3.7. 다른 biomass와의 메탄 생성량 비교

본 실험에서 생성된 메탄 수율을 다양한 바이오매스 원료로부터 생성된 메탄 생성율과 비교해 보면 Table 5와 같다. 표에서 보는 바와 같이 음식물쓰레기로부터 생성된 메탄 생성량($0.372 \pm 0.018 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$)은 축분, 계분과 같은 가축분뇨($0.252\text{-}0.348 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$), sugar beet, tomato, orange, sorghum 등의 농산물 잔재물($0.310\text{-}0.390 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$) 및 정원 쓰레기, 폐종이류, 하수오니 등의 도시 고형 폐기물 유래 바이오매스($0.140\text{-}0.369 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$)보다는 높은 메탄 생성율을 나타내어 음식물쓰레기는 고 순도 메탄 생성을 위해 높은 잠재력을 가진 바이오매스임을 의미하고 있다. 하지만, 기존의 2단 메탄 발효 공정을 이용한 유럽과 한국의 음식물쓰레기로부터 생성된 메탄 수율($0.321\text{-}0.540$ 및 $0.353\text{-}0.390 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$) 보다는 약간 낮은 수치를 나타내었는데, 이것은 음식물쓰레기의 효소분해 과정에서 음식물쓰레

기 중의 고형분(VSS)의 낮은 가수분해율에 기인한 것으로 판단되며 가수분해율 증가를 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

유기성 폐자원인 음식물쓰레기로부터 고 효율 메탄 생산을 위해 산업용 효소를 사용한 전처리 및 UASB 반응기를 이용한 고 수율 메탄 생산 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 세 가지 산업용 효소(carbohydrase, protease 및 lipase)를 이용한 음식물쓰레기 개별 가수분해 실험에서 protease가 가장 높은 VSS 감소율을 나타내었다.
2. 음식물쓰레기의 혼합 효소 가수분해 실험을 위한 최적 효소 혼합율은 carbohydrase: protease:lipase = 1:2:1로서 약 62%의 높은 VSS 감소율과 약 56%의 SCOD 증가율을 나타내었다.

3. 음식물쓰레기의 최적 효소 혼합율에서 최적의 첨가량 및 효소 반응 시간은 음식물쓰레기 중량 당 0.3%(w/w FW)의 첨가량 및 8 시간의 반응시간이었다.

4. 혼합 효소 가수분해 실험에서 순수 VSS 감소량에 대한 순수 SCOD의 증가량의 비율은 1.29였다.

5. UASB 반응기를 이용한 메탄 생성 실험에서 약 99%의 높은 SCOD 제거율 및 발생가스 중 메탄 순도는 약 73%였다.

6. 음식물쓰레기로부터의 메탄 생성율은 축분 및 농산물 잔재물의 메탄 생성율보다 훨씬 높은 $0.372 \pm 0.018 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgVS}$ 였다.

음식물쓰레기의 효소 전처리 방법은 기존 메탄 발효 프로세스에서 율속단계(rate-limiting step)인 고형물의 가수분해 공정의 문제점을 해결함과 동시에 단시간 효소 반응시간에 의한 고형물의 짧은 체류시간(HRT)은 보다 compact한 프로세스가 가능함을 시사하고 있다. 또한 음식물쓰레기가 함유하고 있는 다양한 성분의 생분해 속도 차에 의한 산 발효조의 충격부하 및 유기산 축적과 같은 문제점에 대한 획기적인 해결 방안으로 판단된다.

참고문헌

1. Moon H. C., Song, I. S., Kim, J. C., and Kim, D. H. (2007), Enzymatic hydrolysis of kitchen refuse and ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* KCTC7107, *The 3th International Energy, Exergy and Environment Symposium* ISBN 978-989-95091-1-5.
2. Largus, T. A., Khursheed, K., Muthanna H. A-D., Brian, A. W. and Rosa, D-E. (2004), Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater, *TRENDS in Biotechnology* 22, pp. 477-485.
3. 허남효 (2007), 음식물쓰레기의 메탄가스 발생량 및 생분해도 평가. 환경기술, 제25호, pp. 19-30.
4. Shuizhou Ke and Zhou Shi (2005), Application of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment, *Int. J. Environent and Pollution* 23, pp. 65-80.
5. Shin, H. S., Han, S. K., Song Y. C., and Lee, C. Y. (2000), Enhanced acidogenic fermentation of food waste (II) : Effect of controlling dilution rate, *J. of KOWREC* 8, pp. 118-123.
6. Shin, H. S., Han, S. K., Song Y. C., and Lee, C. Y. (2000), Enhanced acidogenic fermentation of food waste (I) : Effect of seed inoculation, *J. of KOWREC* 8, pp. 112-117.
7. Kim, H. J., Kim, S. H., and Choi, Y. G. (2005), Effect of enzymatic pretreatment on acid fermentation of food waste, *Kor. J. Env. Hlth* 31, pp. 294-300.
8. Chou, H. H., Huang, J. S., and Hong, W. F. (2004), Temperature dependency of granule characteristics and kinetic behavior in UASB reactors, *J. Chem. Technol. Biotechno.* 79, 797-808.
9. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (1992) : Standard Methods-for the Examination of Water and Wastewater. Ed. by Greenberg, A. C., Clesceri, L. S., Eaton, A. D. 18th Edition, APHA.
10. Higgins, M. J. and Novak, J. T. (1997), Characterization of exocellular protein and its role in bioflocculation, *Journal of Environmental Engineering* 127, pp. 479-485.

대기 중 PCDDs/Fs와 Co-PCBs의 입자-가스상 분포 특성

김동기 · 송일석 · 최시림 · 박익범 · 문희천 · 허종원
환경연구기획팀

Distribution Characteristics of Gaseous-Particulate Phase for PCDD/Fs and Co-PCBs in the Atmosphere

Dong-Gi Kim, Il-Seok Song, Si-Rim Choi, Ik-Beom Park, Hee-Cheon Moon and Jong-Won Heo
Environmental Research and Planning Team

Abstract : To understand the distribution characteristic of PCDD/Fs and Co-PCBs in the ambient air, the gaseous and particulate phase concentrations were measured at Gyeonggi-do area, Korea, during 2004, and compared among total suspended particulates (TSP), temperature and coefficient of variations (CV) for monthly concentration, and statistical analysis was performed for the PCDD/Fs samples. The monthly mean concentrations of PCDD/Fs and Co-PCBs ranged from 7.886 to 17.083 pg/m³, and PCDD/Fs predominantly existed in January, and Co-PCBs existed in July. The concentrations of gaseous and particulate phase for PCDD/Fs and Co-PCBs were found to have a relationship with atmospheric temperature and TSP during the sampling period. Especially, Co-PCBs have high relationship with temperature, and their determination coefficient (R^2) were -0.95 for particle and 0.80 for gas. In the CV for the monthly mean concentrations, The CV of low chlorinated PCDD/Fs were relatively lower in gaseous phase, and the CV of high chlorinated PCDD/Fs were relatively lower in particulate phase. In Co-PCBs, low chlorinated compounds were high CV in particulate phase and lower CV in gaseous phase. In the statistical result, there were characterized by ratios of six components, TCDD, HpCDD, OCDD, TCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF, in PCDD/Fs. The component plot of factors, PC-1 (quartz filter samples) and PC-2 (PUF samples) accounted 50 % and 38 % of the total variance, respectively. Therefore, isomers profile of gaseous and particulate phase PCDD/Fs were distinguished by the distribution of low and high chlorinated isomers.

Key Words : PCDDs/Fs, Co-PCBs, ambient

요약 : 대기 중의 다이옥신 및 Co-PCBs의 분포특성을 이해하기 위해서, 본 연구에서는 2004년도에 가스상과 입자상을 구별하여 분석하였다. 또한 TSP 및 대기온도를 비교 분석하였고 월별 변동계수를 산출과 함께 다이옥신 및 Co-PCBs는 통계적 분석을 수행하였다. 다이옥신과 Co-PCBs의 월별 조사지역 평균농도는 7.866~17.083 pg/m³으로 조사되었으며, 다이옥신은 겨울(1월)에, 그리고 Co-PCBs는 여름(7월)에 높은 농도 특성을 나타내었다. Co-PCBs는 온도와 높은 상관성을 보여주고 있으며, 이때 입자상과 가스상의 상관계수(R^2)는 각각 0.95, 0.80으로 나타났다. 월별 평균 변동계수는 다이옥신의 저염화물의 경우 상대적으로 가스상에서 낮으며, 고염화물은 입자상에서 낮게 조사되었다. 변동계수는 확률분포의 분산을 의미하며 저염화물은 가스상으로, 고염화물은 입자상으로의 분포 특성을 보여주고 있다. 통계적 분석에서는 주요 요소를 6가지(TCCC, HpCDD, OCDD, TCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF)로 나타내었으며, 가스/입자상 PCDDs/Fs의 이성질체 특성은 저염화물과 고염화물의 분포에 따라 특징지어진다.

주제어 : PCDDs/Fs, Co-PCBs, 일반대기

1. Introduction

PCDD/Fs and semi-volatile organic compounds (SOCs) such as PCBs in the atmosphere are distributed between the gaseous and particulate phase. Thus, knowledge of the gas/particle distribution of these compounds is important step in determining the fate of chemicals in the environment. Gas/particle distribution depends on the particulate properties, ambient temperature, relative humidity and the properties of the compound ^{1,2)}.

Congeners with higher vapor pressures (e.g. lower chlorinated congeners) preferentially partition to the gaseous phase. For a given congener, the fraction in the gaseous phase increases with ambient temperature and decreases with increasing particulate concentration.

This study was carried out to evaluate the concentration level and distribution characteristics of gaseous and particulate phase for PCDD/Fs and Co-PCBs in the atmosphere.

2. Methods and Materials

2.1. Sampling

Six cities (1 site per each city) in Gyeonggi-do province were selected as the sampling sites. Sampling was performed from January to November in 2004 every other month. Sampling details are given Table 1. Ambient air was collected with a high volume air sampler (HV-1000F & HV-700F, SIBATA, Japan).

The sampler was equipped with quartz filter connected by two polyurethane foam (PUF) plugs. quartz filter and PUF were used to collect both particulate and gaseous phase of PCDD/Fs and Co-PCBs, respectively. Quartz filter and PUF were pre-cleaned by baking at 800 °C for 4 hrs, extracted by a soxhlet with toluene over 24 hrs,

respectively. All samples were collected with a suction flow of 400 L/hr for 96 hrs, resulting in a sample volume of approximately 2,300 m³. Prior to sampling, [³⁷Cl₄]2,3,7,8-T4CDD standard (ED-2522, CIL, USA) was spiked on PUF in order to estimate a sampling performance and extraction efficiency.

Table 1. Ambient air sampling conditions

Round	Sampling period	Mean temp. (°C)	TSP (μg/m ³)	Rainfall (mm)
1	25-31 Jan.	0.3	123.2	0
2	22-26 Mar.	9.0	139.2	0.5
3	24-27 May	18.3	111.0	1.5
4	20-24 July	26.8	71.4	1.0
5	20-24 Sep.	19.0	67.5	20
6	19-23 Nov.	7.3	130.4	0

2.2. Pretreatment

PCDD/Fs(17 : After sampling, Quartz filter and PUF were extracted with toluene using soxhlet apparatus over 48 hrs. 13C12-labelled standards(EDF-8999, CIL, USA) were spiked before clean-up process. The sample clean-up was performed with disposal silica gel aluminum oxide columns(FMS, USA) according to HPLC clean-up method²⁾. Finally, the purified extracts were concentrated to approximately 50 μl and spiked internal standard(EDF-5999, CIL, USA) prior to analysis.

PCBs : The extracts identical to PCDD/Fs analysis were used and pretreatment was performed according to US EPA Method 1668A.

Analysis instrument : All samples were analyzed by the HRGC/HRMS(Autospec Ultima NT, Micromass).

2.3. Statistical Analysis

For the understanding of gaseous and particulate phase distribution characteristic, the

data normalization by relative concentration comparison method of 2,3,7,8-substituted isomers(17 kinds) and hierarchial cluster analysis(HCA) were executed, and principal component analysis(PCA) was accomplished by SPSS statistical package (12.0 for windows, SPSS Korea).

3. Results and Discussion

3.1. Concentration and distribution of gaseous-particulate phase for PCDD/Fs and Co-PCBs

The monthly concentration of gaseous and particulate phase for PCDD/Fs and Co-PCBs are given in Table 2. TEQ concentrations were calculated using I-TEFs for PCDD/Fs and WHO-TEFs for Co-PCBs.

Monthly mean concentrations were 17.083 pg/m^3 (0.66 pg-TEQ) for January, 13.887 pg/m^3 (0.422 pg-TEQ) for March, 10.366 pg/m^3 (0.225 pg-TEQ) for May, 13.160 pg/m^3 (0.300 pg-TEQ) for July, 7.886 pg/m^3 (0.233 pg-TEQ) for September and 10.278 pg/m^3 (0.422 pg-TEQ) for November, and thus the concentration of January was higher than those of the others. Monthly concentration variation of PCDD/Fs and Co-PCBs is shown in Fig. 1. PCDD/Fs predominantly existed in January, and Co-PCBs predominantly existed in July.

In the variations of gaseous and particulate

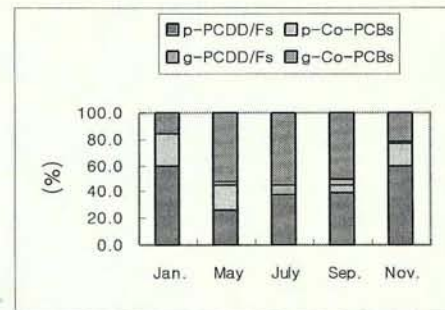


Fig. 1. Monthly variation of gaseous and particulate phase for PCDD/Fs and Co-PCBs.

concentration, the particulate phase concentration was found to highest in January and gaseous phase concentration was found to highest in July, respectively. In case of Co-PCBs, particulate phase concentration was found to be highest in January and gaseous phase concentration was found to be highest in July.

In many prior studies, seasonal variations of PCDD/Fs and Co-PCBs were opined to be related with air mass movement^{3,4)}.

3.2. The relationship among TSP, temperature, and concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs.

In this study, the concentration of gaseous and particulate phase for PCDD/Fs and Co-PCBs were found to have a relationship with atmospheric temperature and TSP during the sampling period. The relationship with TSP and

Table 2. Monthly concentration of gaseous and particulate phase for PCDD/Fs and Co-PCBs [unit: pg/m^3 , (TEQ)]

PCDD and Co-PCBs		Jan.(n=6)	Mar.(n=6)	May(n=6)	July(n=6)	Sep.(n=6)	Nov.(n=6)
Particulate -phase	p-PCDD/Fs	11.003(0.613)	-	3.663(0.126)	4.989(0.15)	3.115(0.167)	6.33(0.372)
	p-Co-PCBs	4.132(0.042)	-	1.322(0.004)	0.171(0.003)	0.645(0.004)	1.798(0.015)
Gaseous -phase	g-PCDD/Fs	0.065(0.004)	-	0.401(0.08)	0.825(0.126)	0.293(0.053)	0.15(0.019)
	g-Co-PCBs	1.883(0.002)	-	4.98(0.016)	7.175(0.022)	3.833(0.009)	2.001(0.007)
PCDD/Fs+Co-PCB(mean)		17.083(0.66)	13.886(0.422)	10.366(0.225)	13.16(0.30)	7.886(0.233)	10.279(0.413)

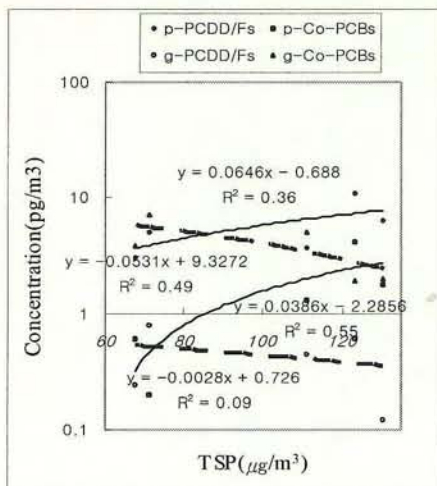


Fig. 2. The relationship between TSP and concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs.

concentration are shown Fig. 2, relationship with temperature and concentration are shown Fig. 3. The concentration of gaseous and particulate phase for PCDD/Fs and Co-PCBs were found to have a liner relationship with TSP⁵⁾. However, those were not enough high, their R^2 were 0.36, 0.55 between TSP and particulate phase concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs, and R^2 between TSP and gaseous phase concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs were 0.09 and 0.49, respectively.

Also, the concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs were found to relationship with temperature. R^2 were 0.90, 0.95 between temperature and particulate phase concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs, and R^2 were 0.09, 0.80 between temperature and gaseous phase concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs.

Especially, total (gaseous plus particulate) Co-PCBs have a high relationship with temperature, and many prior studies have shown the increase of PCBs concentration with higher temperature^{6,7)}.

However, for the understanding of the behavior of PCDD/Fs and Co-PCBs in the atmosphere

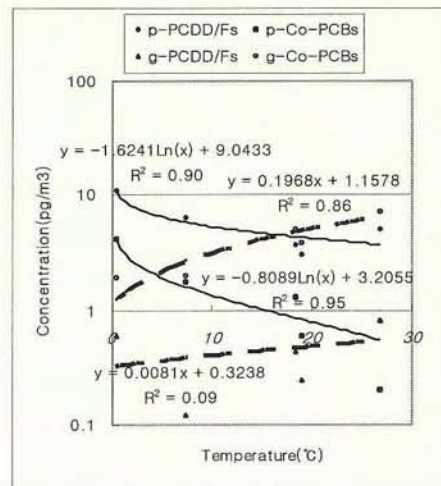


Fig. 3. The relationship between temperature and concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs.

need to study for gas/particulate partitioning.

Fig. 4 represents the coefficient of variations (CV) for gaseous-particulate phase PCDD/Fs and Co-PCBs with monthly concentration. The CV is a dispersion of a probability distribution. To find out the CV for monthly concentration, it can be understood distribution characteristic of isomers for gaseous-particulate phase with PCDD/Fs and Co-PCBs. The CV of 4Cl were relatively low in gaseous phase PCDD/Fs, and those of 6Cl, 7Cl and 8Cl were relatively low in particulate. Therefore, distribution of low chlorinated PCDD/Fs are higher in gaseous phase, and distribution of high chlorinated PCDD/Fs are higher in particulate phase.

In Co-PCBs, low chlorinated compounds were higher CV in particulate phase and lower CV in gaseous phase. Therefore, distribution of lower chlorinated Co-PCBs are higher in gaseous phase.

3.3. HCA and PCA for PCDD/Fs

Statistical analysis was performed 60 samples (Quartz filter n=30, PUF n=30) for PCDD/Fs. The result of HCA showed two groups in

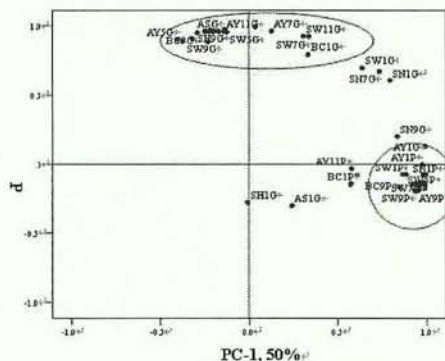
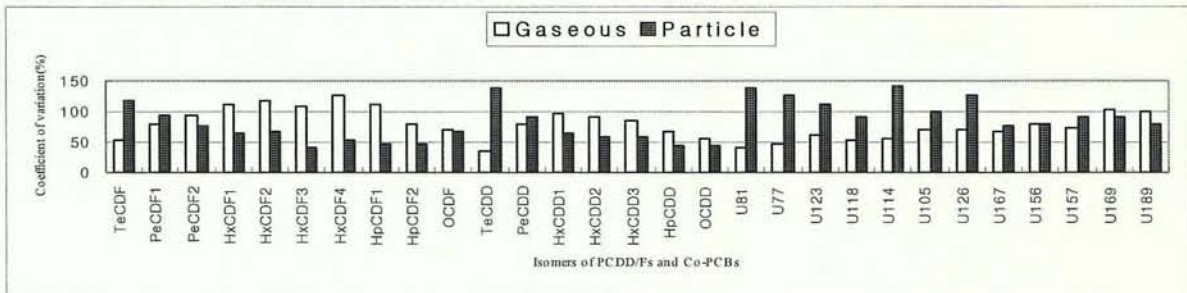
Fig. 4. Coefficient of variation (CV) for PCDD/Fs and ¹⁰⁷¹Co-PCBs with monthly concentration.

Fig. 5. The component plot of factors for PC-1 and PC-2.

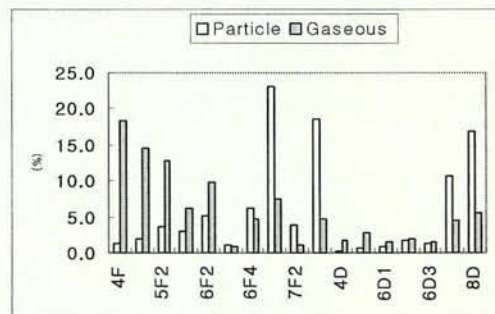


Fig. 6. Isomer profile of quartz filter and PUF sample.

PCDD/Fs (dendrogram from HCA not shown in this paper). There were characterized by ratio of six components, TCDD, HpCDD, OCDD, TCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF. The component plot of factors is shown Fig. 5. PC-1 and PC-2 accounted 50% and 38% of the total variance, respectively. PC-1 was quartz filter samples, and those isomers profiles shown in Fig. 6. PC-2 was PUF samples, and those isomers profile shown in Fig. 6. The isomers profile of gaseous and particulate phase PCDD/Fs were distinguished by the distribution of low and/or high chlorinated isomers. In this study, higher chlorinated PCDD/Fs homologues existed in particulate phase and lower chlorinated homologues existed in gaseous phase.

References

1. Pankow JF. (1992), *Atmospheric Environment* **26A** pp.
2. Cotham WE, Bidleman TF. (1995), *Environmental science and Technology* **29** pp. 2782.
3. Lee RGM, Green NJL, Lohmann R, Jones KC. (1999), *Environmental Science and Technology* **33** pp. 2864.
4. Hyo-Bang M, Gon O, Sung-Hee J, Yung-Ho H (1999), *Organohalogen Compd* **43** pp. 209.
5. Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H. (1982), *Environmental Science and Technology* **16** pp. 189.
6. Hoff RM, Muir DCG, Grift NP. (1992), *Environmental Science and Technology* **26** pp. 266.
7. Halsaa CJ, Lee RGM, Coleman PJ, Burnett V, Hardingjones P, Jones KC. (1995), *Environmental Science and Technology* **29** pp. 2368.

여 백

대기 중 PCDDs/Fs와 Co-PCBs의 관련성 연구

허종원 · 송일석 · 최시림 · 김동기 · 박익범 · 문희천
환경연구기획팀

Relationship between Co-PCBs and PCDDs/Fs in the Atmosphere

Jong-Won Heo, Il-Seok Song, Si-Rim Choi, Dong-Gi Kim, Ik-Beom Park, and Hee-Cheon Moon
Environmental Research and Planning Team

Abstract : PCDDs/Fs and Co-PCBs were measured bimonthly at the six site in 2003~2006 year. We studied the relationship Co-PCBs and PCDDs/Fs in the atmosphere and proposed the numerical formula predicating the PCDDs/Fs concentration with Co-HeptaCB. From relationship between Co-PCBs and PCDDs/Fs based on data of 2003~2005 year, we proposed the numerical formula($PCDDs/Fs = \frac{55.672 \times Co-HeptaCB}{1 + 1.017 \times Co-HeptaCB}$). Especially the total PCDDs/Fs concentration (the sum of 2,3,7,8 substituted congeners) was significantly related to Co-HeptaCB ($R^2=0.73$). We also compared observed total PCDDs/Fs data in 2006 year with total PCDDs/Fs data calculated by formula which was based on the relationship between Co-HeptaCB and total PCDDs/Fs in 2003~2005 year. When Co-HeptaCB concentration is below 0.4 pg/m³, the observed total PCDDs/Fs data was positively correlated with predicted data.

Key Words : PCDDs/Fs, Co-PCBs, ambient air

요약 : Co-PCBs의 형성 메카니즘은 정확하게 알려져 있지는 않지만 다이옥신과 비슷한 재합성(de novo synthesis)과정을 통해 형성되는 것으로 알려져 있고 특히, Co-PCBs 중 non-ortho PCB는 주로 소각과정에서 형성되고 있다고 보고되고 있다. 결과적으로 열적공정에서 Co-PCBs와 다이옥신은 비의도적으로 생성하기 때문에 대기 중에는 비슷한 거동 특성을 보여주고 있으며, 이런 거동 특성으로 인해 본 연구에서는 대기 중 다이옥신과 Co-PCBs의 상관성에 대한 연구를 실시하였다. 2003~2005년 데이터를 바탕으로 Co-PCBs와 다이옥신의 수식을 제시하였고, 이 제시된 수식을 이용하여 2006년도의 예측값과 실측값을 비교하였다. 총 다이옥신 농도는 Co-PCBs의 이성질체 중 특히, Co-HeptaCB와 높은 상관성을 보여주고 있다($R^2=0.73$). 제시된 수식 ($PCDDs/Fs = \frac{55.672 \times Co-HeptaCB}{1 + 1.017 \times Co-HeptaCB}$)에 Co-HeptaCB 농도를 이용하여 2006년의 총 다이옥신의 농도를 예측한 결과 상당히 높은 상관성($R^2=0.94$)을 보여주고 있어 Co-HpetaCB는 총 다이옥신 농도를 예측할 수 있는 좋은 인자로 판단된다. 특히, Co-HpetaCB 농도 범위가 0.4 pg/m³이하일 때는 선형관계성이 ($R^2=0.956$) 뚜렷하게 나타나고 있어 농도가 낮은 지역일 때는 이 모델식을 이용하여 총 다이옥신 농도를 예측할 수 있다.

주제어 : PCDDs/Fs, Co-PCBs, 일반대기

1. Introduction

While PCDDs/Fs and Co-PCBs emitted from various sources transport in the ambient, they can deposit to various environmental sinks and eventually human health can be affected through web food and inhalation. The ambient air is a major pathway for the transport and deposition of natural and anthropogenic PCDDs/Fs and Co-PCBs.

It's known that Co-PCBs and PCDDs/Fs are formed during incineration of municipal waste. The behavior of PCDDs/Fs in the atmosphere might resemble Co-PCBs in the atmosphere¹⁾.

However there has been little information on the atmospheric correlation between Co-PCBs and PCDDs/Fs, because previous studies focused on characterization of dioxin and Co-PCBs level and their distribution in the ambient^{2,3)}.

Also most of studies have researched relationship between dioxin and co-PCBs with data of a short period of time¹⁾.

The data of this paper consist of PCDDs/Fs(17 congeners) and dioxin like PCBs(12 congeners) at six location in Gyeonggi-province during four years(total samples: 91).

We studied the relationship Co-PCBs and PCDDs/Fs in the atmosphere and proposed the numerical formula predicating the PCDDs/Fs concentration with Co-HeptaCB.

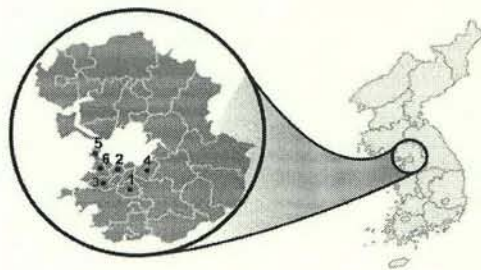
2. Methods and Materials

2.1. Sampling

Total six sites(Suwon, Anyang, Ansan, Seongnam, Bucheon and Siheung) were selected in Gyeonggi-province.

The following Table 1 and Fig. 1 shows information of the sampling location.

These sites provide air pollutants datum (CO, Nox, PM10, SOx) and meteorological parameters (wind speed, wind direction, temperature) because of existence telemetering system for air pollutant monitoring network.



1. Suwon, 2. Anyang, 3. Ansan, 4. Seongnam, 5. Bucheon, 6. Siheung

Fig. 1. Sampling location.

Sampling was performed from January to November in 2004 per two month. Ambient air was collected with a high volume air sampler(HV-1000F & HV-700F, SIBATA, Japan). The sampler was equipped a Quartz filter connected by two polyurethane foam(PUF) plugs. Quartz filter and PUF were pre-cleaned by baking at 800 °C for 4 hrs, extracted by a soxhlet with toluene over 24 hrs, respectively. All samples were collected with a suction flow of 400 L/hr for 96 hrs, resulting in a sample volume of approximately 2,300 m³. Prior to sampling, [³⁷Cl₄]2,3,7,8-T₄CDD standard(ED-2522, CIL, USA) was spiked on PUF in order to estimate a sampling performance and extraction efficiency.

2.2. Pretreatment

PCDD/Fs(17 : After sampling, Quartz filter and PUF were extracted with toluene using soxhlet apparatus over 48 hrs. ¹³C₁₂-labelled standards(EDF-8999, CIL, USA) were spiked before clean-up process. The sample clean-up was performed with disposal silica gel

aluminum oxide columns(FMS, USA) according to HPLC clean-up method2). Finally, the purified extracts were concentrated to approximately 50 μ l and spiked internal standard(EDF-5999, CIL, USA) prior to analysis. The extracts identical to PCDD/Fs analysis were used and pretreatment was performed according to US EPA Method 1668A.

All samples were analyzed by the HRGC/HRMS(Autospec Ultima NT, Micromass Co. UK) using SP-2331 and DB-5MS columns for PCDD/Fs and Co-PCBs, respectively.

Table 1. Information of Sampling sites

Sampling Site	Population (person)	Surrounding
Suwon	1,054,619	Residential
Anyang	629,426	Down town, residential
Ansan	697,239	Industrial
Seongnam	992,758	Residential
Bucheon	863,397	Residential, industrial
Siheung	397,983	Residential, industrial

3. Results and Discussion

We investigated that relationship between congeners of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs (Table 2). From correlation analysis (Table 2), the best relationship was found between Co-HeptaCB and PentaCDFs.

But, we focused on the prediction of the total PCDDs/Fs concentration with Co-PCBs. From regression analysis between the Co-PCBs congener and total PCDDs/Fs, this analysis showed the total PCDDs/Fs seems to be related to HpCB($R^2=0.73$).

As you see Fig. 2, we proposed the formula which can predict the total PCDDs/Fs(the sum of 2,3,7,8 substituted congeners) with HpCB of data in 2003-2005 year. With the formula of hyperbola($PCDDs/Fs = \frac{55.672 \times Co-HeptaCB}{1 + 1.017 \times Co-HeptaCB}$), we also

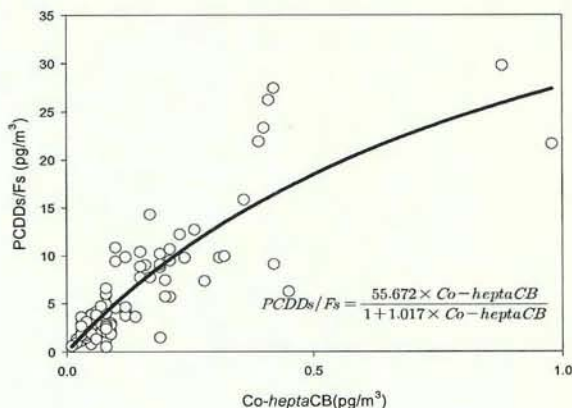


Fig. 2. Prediction curve and concentration of total PCDDs/Fs versus Co-HeptaCB in the atmosphere (2003~2005 year data).

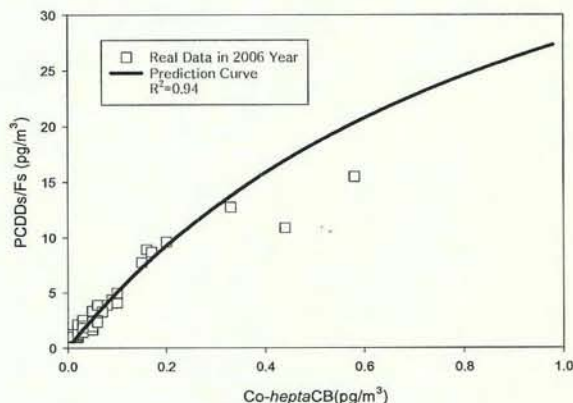


Fig. 3. Comparison of predicted curve and observed value in 2006 (cross-validation).

compared observed total PCDDs/Fs data in 2006 year with total PCDDs/Fs data calculated(Fig.2). In Fig. 3, the relationship has an $R^2=0.94$ of cross-validation analysis. Therefore, the total PCDDs/Fs concentration was significantly related to Co-HeptaCB.

This model can predict the total PCDDs/Fs in atmosphere with only Co-HeptaCB concentration.

Particularly when Co-HeptaCB concentration is below 0.4 pg/m^3 , the relationship with Co-HeptaCB

Table 2. Correlation of coefficient between the congener of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs

	4F	5F-1	5F-2	6F-1	6F-2	6F-3	6F-4	7F-1	7F-2	8F	4D	5D	6D-1	6D-2	6D-3	7D	8D	5F	6F	7F	6D	Total
Te-CBs	0.63	0.58	0.53	0.54	0.53	0.56	0.49	0.53	0.52	0.46	0.45	0.48	0.45	0.46	0.44	0.46	0.48	0.56	0.54	0.54	0.45	0.54
Pe-CBs	0.50	0.46	0.43	0.41	0.41	0.47	0.39	0.41	0.42	0.27	0.44	0.40	0.36	0.39	0.38	0.36	0.33	0.44	0.41	0.42	0.38	0.39
Hexa-CBs	0.74	0.73	0.75	0.66	0.66	0.66	0.71	0.70	0.59	0.42	0.76	0.71	0.68	0.71	0.70	0.67	0.59	0.75	0.69	0.69	0.70	0.65
Hepta-CBs	0.86	0.89	0.91	0.84	0.84	0.79	0.90	0.89	0.73	0.60	0.87	0.86	0.84	0.87	0.86	0.85	0.79	0.91	0.88	0.87	0.86	0.85

4F:2,3,7,8-TCDF, 5F-1:1,2,3,7,8-PCDF, 5F-2:2,3,4,7,8-PCDF, 6F-1:1,2,3,4,7,8-HxCDF, 6F-2:1,2,3,6,7,8-HxCDF, 6F-3:1,2,3,7,8,9-HxCDF, 6F-4:2,3,4,6,7,8-HxCDF
7F-1: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 7F-2:1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 8F:OCDF
4D:2,3,7,8- TCDD, 5D: 1,2,3,7,8-PCDD, 6D-1: 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 6D-2: 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 6D-3: 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 7D: 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD, 8D:OCDD
5F=5F-1+5F-2, 6F=6F-1+6F-2+6F-3+6F-4, 7F=7F-1+7F-2, 6D=6D-1+6D-2+6D-3

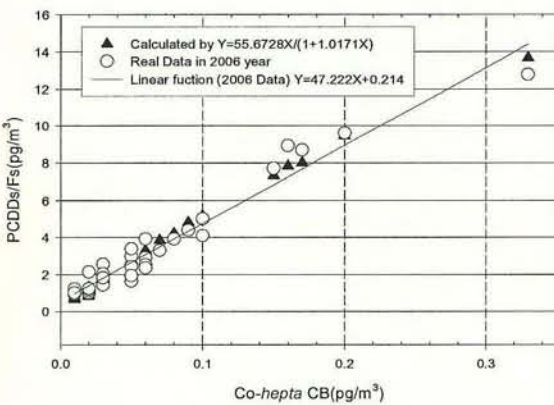


Fig. 4. Comparison of predicted curve and observed data in 2006 when Co-HeptaCB is low level.

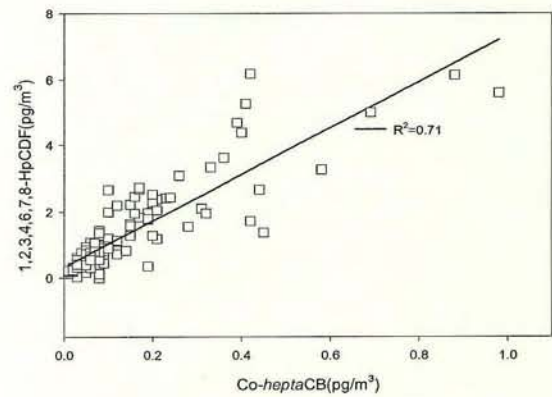


Fig. 5. Comparison of the 1234678-HpCDF and Co-HeptaCB in 2003~2006.

and PCDDs/Fs showed strongly the linear relation. Also the relationship of modeled and observed data has $R^2=0.956$ in the Fig. 4.

Therefore, this model could be predicted total PCDDs/Fs concentration of other region having low level Co-HeptaCB except for industrial region like Ansan.

During 2003~2006 year, the order of PCDDs/Fs congeners concentration in atmosphere was 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF > OCDF > OCDD and the 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF was the major contributors to the total PCDDs/Fs concentration (pg/m^3) in the atmosphere with an annual mean contribution of

21.7%. Because Co-HeptaCB has the high correlation between all congeners of PCDDs/Fs (Table 2) and moreover have the strong relationship of 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(Fig. 4), we estimated that Co-HeptaCB could be use the principal parameter the predictable the PCDDs/Fs concentration.

4. Conclusion

This study estimated the relationship Co-PCBs and PCDDs/Fs in the atmosphere and proposed the numerical formula predicating the PCDDs/Fs

concentration with Co-HeptaCB.

Because Co-HeptaCB has the high correlation between all congeners of PCDDs/Fs, we estimated that Co-HeptaCB could be use the principal parameter the predictable the PCDDs/Fs concentration.

From relationship between Co-PCBs and PCDDs/Fs based on data of 2003~2005 year, we proposed the numerical formula ($PCDDs/Fs = \frac{55.672 \times Co-HeptaCB}{1 + 1.017 \times Co-HeptaCB}$). We also compared observed total PCDDs/Fs data in 2006 with total PCDDs/Fs data calculated by formula which was based on the relationship between Co-HeptaCB and total PCDDs/Fs in 2003~2005. When Co-HeptaCB concentration is below 0.4 pg/m^3 , the observed total PCDDs/Fs data was positively correlated with predicted data.

References

1. Rainer L, Nicholas JL, and Kevin CJ. (1999), *Environ Sci Technol* **33** pp. 4440.
2. Loren HR, Oscar C, Hanadi R, Monica S, and Larry K. (2005), *Chemosphere* **60** pp. 973.
3. Kyoung-soo Kim, and Shigeki Masunaga (2005), *Environmental Pollution* **138** pp. 290.

여 백

경안천의 수질 및 생태계 조사

정주용 · 유재인 · 원종무 · 김규석 · 김문정 · 이경희 · 송진호 · 임현벽 · 최양희 · 최승석
환경생태팀

Water Quality and Ecology Investigation of Gyeongan River

Ju-Yong Jeong, Jae-In Yu, Jong-Moo Won, Kyu-Seok Kim, Moon-Jeong Kim, Kyong-Hee Lee,
Jin-Ho Song, Hyeon-Byeok Im, Yang-Hee Choi and Seung-Seok Choi
Environmental Ecosystems Team

Abstract : Ecology investigations including present condition of habitat, benthic macroinvertebrates, fishes and epilithic diatom as well as water quality were performed to evaluate the current ecological status and biological health of 14 sites of Gyeongan river in 2007. The habitat condition were evaluated as bad for the most sections because various construction works were underway. Korean Saprobic Index(KSI) using benthic macroinvertebrates showed that the mainstream of Gyeongan river was in normal or bad condition but Gonjiam stream, a tributary, in good state. Index of Biotic Integrity(IBI) using fish assemblage showed that the most sections were in bad condition. Diatom Index for Organic Pollution(DAlpo) and Trophic Diatom Index(TDI) indicated that the most sections were in bad condition except most upper stream and Gonjiam stream.

Key Words : benthic macroinvertebrates, biological health, epilithic diatom, Gyeongan river

요약 : 경안천수계 14개 지점을 대상으로 하천 생태계를 정량적으로 분석하고, 건강성을 평가하기 위해 수질조사와 함께 서식지 현황, 저서성대형무척추동물, 어류, 부착조류를 대상으로 2007년도에 생태조사를 실시하였다. 물리적 서식지 평가결과 다양한 공사로 인해 대부분 구간이 보통, 중상류구간은 악화로 평가되었다. 저서성대형무척추동물을 이용한 한국오수생물지수(KSI)평가 결과 경안천 본류구간은 보통 혹은 악화상태였으나 곤지암천은 최적 혹은 양호로 평가되었다. 어류를 이용한 생태 건강성 평가(IBI)결과 대부분의 구간이 악화로 조사되었고 일부구간만이 보통으로 평가되었다. 부착조류를 이용한 DAlpo 값에 의한 유기오염 정도와 TDI 값에 의한 영양염지수 평가결과 경안천 최상류와 곤지암천을 제외한 대부분의 구간에서 악화상태로 나타났다.

주제어 : 저서성대형무척추동물, 건강성 평가, 부착조류, 경안천

1. 서론

담수는 인간생활의 필수적인 자원으로 우리나라의 경우 대부분의 수자원을 지표수로부터 얻고 있다. 특히 담수자원의 대부분을 구성하는

하천의 생태계는 육상생태계와 구별되는 독립적인 특징을 갖고며, 그것은 크게 비생물적 및 생물적 특성으로 설명될 수 있다. 즉 하천

생태계는 상류에서 하류방향으로 유역환경이 변화하면서 수온, 하상, 유입되는 유기물의 양 및 종류, 수변 식생대 등의 물리적인 환경요소가 다르게 나타나며, 이러한 환경요인들은 생물에게도 영향을 주기 때문에 환경변화에 따라서 적응하여 살아가는 생물상은 차이가 있다.

하천생태계의 변화를 유발하는 교란요인은 크게 자연적인 것과 인위적인 것으로 구분할

수 있다. 자연적인 교란은 집중강우에 의한 홍수와 같이 일시적이거나 주기적으로 반복하여 작용하며, 인위적인 교란은 농업활동, 도로공사, 오폐수의 유입 등이 원인으로 비교적 장기적으로 나타난다. 이러한 교란들은 강도 및 기간에 따라 생물군집의 반응도 다르며, 이러한 반응으로는 개체수의 조절, 은신 또는 피신과 같은 행동학적 동태, 생활사의 조절(저서생물) 등으로 나타난다.

수체의 건강성은 교란된 수체의 현재 상황을 파악하게 할 뿐만 아니라 건강성 회복을 위한 판단 근거를 제공한다. 또한 건강한 수체에 대한 생물학적 판단을 근거로 해당 수체의 회복 또는 복원을 위한 목표를 설정할 수 있다. 건강성 평가는 생물학적인 지표와 평가방법을 요구하며, 지역 혹은 국가의 수 환경에 부합하는 표준화된 조사·분석 방법과 평가방법의 개발이 매우 중요하다.

경안천은 경기도 용인에서 발원하여 광주를 거쳐 팔당호로 유입되는 하천으로 유입유량에 비해 오염도가 높아서 경기도의 중점관리대상 하천이다. 본 연구의 목적은 경안천수계를 대상으로 생태조사를 실시하여 생물학적 물환경 평가기법을 이용하여 현재의 생태 상황을 정량적으로 분석하고, 수질개선 전후의 생물상을 파악하여 생태 건강성을 평가하는 데 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시기 및 지점

현지조사는 경안천 본류의 10개, 유입지천인 곤지암천 3개, 오산천 1개 지점의 총 14개 지점을 선정하였으며, 2007년 봄(5월)과 여름(8월) 2차례 실시하였다(Table 1).

2.2. 조사 방법

2.2.1. 수질 및 물리적 서식지 평가

수온, pH, 용존산소, 전기전도도, 탁도, 유량은 현장에서 측정하였고 BOD, TN, TP 등의

항목은 수질오염공정시험법에 준하여 실험실에서 측정하였다. 물리적 서식지 평가는 Plafkin et al.(1989)이 제시하고 Barbour et al.(1999)이 수정·변경한 QHEL(Qualitative Habitat Evaluation Index) 모델을 응용하여 “물 환경종합평가방법 개발 조사연구¹⁾”에서 제시된 평가방법을 이용하였다.

Table 1. Descriptions of target sites

지점	행정구역명	수계
K01	용인시 호동(길업교)	경안천
K02	용인시 유림동(유림교)	
K03	용인시 포곡면 삼계리(삼계교 하류)	
K04	용인시 포곡면 삼계리	
K05	용인시 포곡면 유운리(유운교 하류)	
K06	용인시 모현면 매산리(월촌교)	
K07	용인시 모현면 왕산리(왕산교 하류)	
K08	광주시 역동(경안교)	
K09	광주시 경안동(경안제1교)	
K10	광주시 초월면 지월리(지월교)	
O01	용인시 모현면 매산리(매산교)	오산천
G01	광주시 도척면 궁평리(궁평교)	곤지암천
G02	광주시 실촌면 곤지암리(예계교)	
G03	광주시 초월면 도평리(선리교)	

2.2.2. 채집

저서성무척추대형동물은 각 지점의 수량과 물리적 환경을 고려하여 계류형 정량채집망인 Surber net(30cm×30cm)을 이용하여 각 지점별로 하천규모에 따라 2~5회 정량 채집하였다. 채집된 시료는 현장에서 95% 에탄올에 고정하여 실험실로 운반하여 고르기 한 후 80% 에탄올에 보존하였다. 어류는 투망(망목 5mm×5mm), 족대(망목 3mm×3mm)를 이용하여 채집을 실시하였다. 부착조류는 돌부착규조류(Epilithic Diatom)를 대상으로 하였으며, 해당 지점의 횡단면 전체를 대상으로 주로 호박돌 및 자갈을 채집하였는데 크기는 지름 10cm 정도의 표면이 평평한 돌을 지점 당 2~3개를 채집하였다. 채집한 돌은 비닐 백에 담아 냉장 보관 후 실험실로 운반하였고, 즉시 분석이 어려운 경우 냉동 보관하였다.

2.2.3. 동정

저서성무척추대형동물의 각 분류군 중 수서곤충의 경우는 윤(1988, 1995)^{2,3)}, McCafferty(1981)⁴⁾, Kawai(1985)⁵⁾, Merritt & Cummins(1984, 1996)^{6,7)} 및 Peckarsky et al.(1990)⁸⁾을 참고하여 동정하였다.

어류는 현장에서 채집된 동정하여 개체수를 기록한 후, 사진촬영이나 표본제작에 필요한 소수의 개체들은 실험실로 운반하거나 10% 포르말린에 고정하였다. 어류의 동정은 Uchida(1939)⁹⁾, 정(1977)¹⁰⁾, 전(1980, 1983, 1984, 1986, 1989, 1997)¹¹⁻¹⁶⁾, 김(1982, 1984, 1988)^{17, 18,19)}, 김 등(1985)²⁰⁾, 손(1987)²¹⁾, 이(1988)²²⁾, 최 등(1990)²³⁾에 따랐으며, 학명의 적용과 어류목록의 배열순서 및 생태구분 등은 “2001 환경부 제2차 자연환경 전국기초조사사업”에 의거하였다.

부착조류는 고정한 시료 1mL Sadwick Rafter Chamber에 담아 광학현미경(Carl Zeiss, Germany) 100~400의 배율에서 검정하였고, 식물성플랑크톤의 동정은 일본담수조류도감, 한국담수조류도감에 따라 동정하였다.

2.2.4. 군집구조분석

군집구조분석은 조사지점별로 정량적으로 채집된 시료로부터 출현한 분류군의 수를 비교하여 출현개체수, 우점종, 군집지수(우점도, 다양도, 풍부도, 균등도)를 산출하였다. 총출현 개체수를 N , i 종의 개체수를 N_i , 총출현종수를 S , 제1우점종의 개체수를 N_1 , 제2우점종의 개체수를 N_2 라 할 때, 다음의 식으로 표현될 수 있다.

$$\text{우점도지수}(DI) = \frac{N_1 + N_2}{N}$$

$$\text{다양도지수}(H^+) = \sum_{i=1}^S P_i \log_2 P_i, P_i = \frac{N_i}{N}$$

$$\text{종풍부도지수}(RI) = \frac{S-1}{\ln N}$$

$$\text{균등도지수}(J') = \frac{H^+}{\log_2 S}$$

2.3. 수생태 건강성 평가

2.3.1. 저서성무척추대형동물

저서성무척추동물을 이용한 건강성 평가는 “물환경종합평가방법 및 개발 조사연구”에서 제안된 한국오수생물지수(KSI, Korean Saprobic Index)와 Barbour et al.(1999)에 의해 제안된 수생태 건강성 평가지표(BIBI, Benthic Macroinvertebrates Index of Biological Integrity)를 이용하였다.

2.3.2. 어류

본래 Karr(1981)는 북미의 어류군을 이용한 12 매트릭(Metric)을 제안하였으나, “물환경종합평가방법 개발 및 조사연구”에서는 장수하는 어류항목을 반영한 흡반류 항목 및 국내에서는 외래종으로 분포하는 Sunfish 종수, 상관도가 떨어지는 육식성 어종의 개체수 빈도와 외래종의 개체수 빈도를 제외한 8개 매트릭을 이용하여 평가하였다.

2.3.3. 부착조류

부착조류를 이용한 건강성 평가는 영양염지수(TDI, Trophic Diatom Index)와 유기물지수(DAlpo, Diatom Index for Organic Pollution)를 이용하였다. TDI는 현장시료를 이용하여 영구표본을 제작하여 일반적으로 통용되는 표준 방법에 따라 종 수준의 분류군별로 계수하였다(200개 이상). 계수한 결과를 이용하여 각 분류군이 지니는 TDI에 대한 민감도 값(s)과 지표값(v)을 구분하여 추출하고, 동시에 수질오염에 대한 내성종과 그 계수한 값을 구분하여 표시하였다

$$TDI = (WMS \times 25) - 25$$

$$WMS(\text{weighted mean sensitivity}) = \frac{\sum A_j S_j V_j}{\sum A_j V_j}$$

DAlpo는 현장시료를 이용하여 영구표본을 제작하여 일반적으로 통용되는 표준 방법에 따라 종 수준의 분류군별로 계수한다(500개 이상). 최종 계수한 결과를 이용하여 상대 풍부도를 구하고 3개 그룹으로 구분하여 추출하고 그룹

별 총 상대풍부도(%)를 합산하여 표시한다.

$$DAI_{po} = 50 + 0.5(\sum X_i - \sum S_j)$$

$\sum X_i$ = 민감종의 %상대풍부도의 합

$\sum S_j$ = 내성종의 %상대풍부도의 합

3. 결과 및 고찰

3.1. 수질

경안천수계의 14개 지점에서 5월과 8월에 각 3번씩 시료를 채취하여 수질을 분석하였고, BOD를 물 환경을 평가하였다(Fig. 1). 봄철인 5월의 경우 최상류에서 1.4 mg/L로 좋음의 수질 등급을 보였으나 하류로 가면서 점차 증가하여 K05지점에서는 12.0 mg/L로 최고를 기록한 후 점차 감소하여 하류에서 7.8 mg/L로 약간나쁨의 등급을 나타냈다. 오산천의 경우도 약간나쁨의 상태를 보였으나 곤지암천의 경우는 좋음~약간 좋음의 수질상태를 보였다.

8월의 경우에는 많은 강우로 인해 유량이 많이 증가한 상태였다. 최상류에서 0.9 mg/L로 아주좋음은 수질을 보였으며, K08에서 3.0 mg/L로 최고를 기록하였고, 하류에서도 1.9 mg/L로 좋음의 수질 등급을 유지하였다. 5월에 약간나쁨의 수질을 보였던 오산천도 1.8 mg/L로 좋음의 등급을 보였고 곤지암천도 1.0 mg/L 정도로 수질이 개선되었다.

3.2. 물리적 서식지 평가

“물환경종합평가방법 개발 및 조사연구”에서 제안한 물리적 서식지 평가방법에 의해 평가한 결과 대부분의 구간에서 인위적인 공사로 자연성이 훼손된 상태이며, 특히 경안천 본류 중류는 물리적 서식지가 많이 교란된 상태였다.

물리적 서식지 평가 결과를 보면 대부분의 구간의 환경상태는 보통(C)으로 나타났고, 공사가 여러 곳에서 진행되고 있는 중상류 구간의 환경상태는 악화(D)로 나타났다.

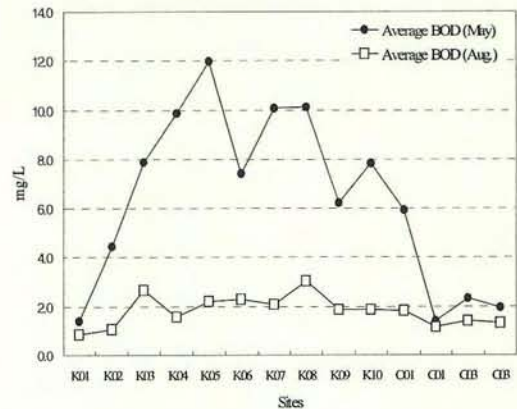


Fig. 1. Average BOD with sites for May and August, 2007.

3.3. 저서성무척추대형동물

3.3.1. 분류군

2차에 걸친 조사결과 경안천수계에서는, 총 4문 7강 18목 59과 113종이 출현하였으며, 이 중 비곤충류는 편형동물류 1종, 연체동물류 11종, 환형동물류 7종, 갑각류 3종 등 총 22종이 출현하였다. 수서곤충류는 하루살이류 25종, 잠자리류 16종, 노린재류 3종, 뱀잠자리류 2종, 딱정벌레류 12종, 파리류 16종, 날도래류 17종 등 총 91종이 서식하는 것으로 확인되었으며, 수서곤충류는 전체 출현 종에서 약 80.5%를 차지하였다. 1차 조사에서는 총 4문 7강 16목 54과 102종이, 2차 조사에서는 4문 7강 17목 38과 64종이 확인되어 여름철에 출현종이 현저히 감소한 것으로 나타났다.

3.3.2. 출현종수의 변동

경안천수계에서 출현한 저서성무척추대형동물의 백분율 출현종수는 Fig. 1과 같다. 1차 조사의 경우 하루살이목이 전체 출현종수의 약 32.5%로 가장 높은 점유율을 보였다. 그 다음으로는 파리목과 날도래목이 각각 15%, 잠자리목이 14.7% 그 외 편형동물문, 연체동물문, 환형동물문, 갑각강의 비곤충류가 16.7%, 기타 수서곤충류가 13.7%를 차지하였다. 또한 2차

조사에서도 하루살이목이 전체에서 32.8%를 차지하여 가장 높은 점유율을 보였고 각 분류군의 전체적인 구성비는 1차 조사와 차이가 비교적 적었다.

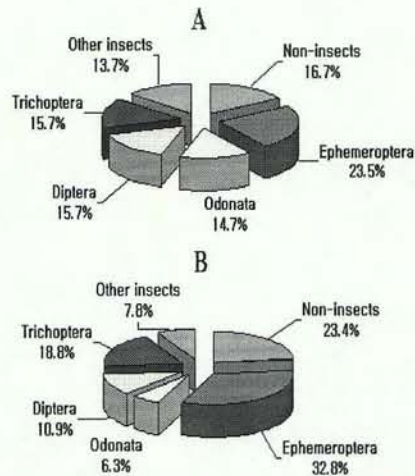


Fig. 2. Proportional change of emerged species with seasons. (A: spring, B: summer)

3.3.3. 출현개체수의 변동

저서성대형무척추동물의 개체수 현존량은 1, 2차 조사에서 다소 차이를 보였다(Fig. 3). 1차 조사에서는 환형동물과 파리목이 각각 전체 개체수 현존량의 49.6%와 35.8%로 매우 높은 점유율을 보였으나 2차 조사에서는 날도래목과 하루살이목이 각각 36.7%와 30.2%를 차지하였다. 이는 출현종수와 마찬가지로 기후적인 요인과 하도 내 공사와 같은 인위적인 요인에 따른 서식지 교란 때문인 것으로 판단할 수 있다. 즉 장마기에는 하천의 유량과 유속을 증가시켜 유동성이 큰 모래와 같은 하상에 굴을 파고 서식하는 실지렁이 및 깔다구류와 같은 저서성대형무척추동물은 하류로 쉽게 유실될 가능성이 높다. 그러나 자갈 및 호박돌과 같이 상대적으로 안정된 하상구조에 고착하여 서식하는 날도래목과 하루살이목의 경우 이러한 교란의 영향이 비교적 적다. 이러한 근거로 2차 시기에는 이들 두 분류군의 개체수 현존량이 높게 나타났을 것으로 판단된다.

3.3.4. 군집지수의 변화

조사 시기 및 지점의 평균 우점도 지수(DI) 0.662 ± 0.225 , 다양도 지수(H') 2.401 ± 1.059 , 균등도 지수(J') $0.564 \pm .190$, 풍부도 지수(RI)는

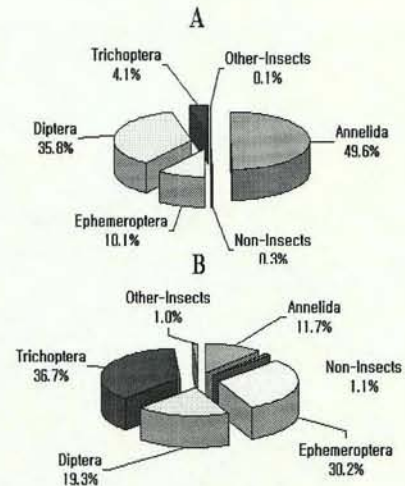


Fig. 3. Proportional change of number of individual emerged species with seasons. (A: spring, B: summer)

2.258 ± 1.064 로 나타났다. 또한 각 군집지수는 조사지점의 물리적 서식환경의 차이에 따라 편차가 비교적 큰 것으로 확인되었다. 군집지수 분석결과 경안천은 용인시와 광주시 사이의 중류구간에서 우점도 지수가 높고 다양도 지수가 낮은 경향을 보였으며 강우의 영향을 받는 여름철보다는 군집이 안정되어있는 봄철에 더욱 단순한 군집구조를 가지는 것으로 확인되었다.

3.3.5. 한국오수생물지수(KSI)

KSI 평가에 의하면 경안천 본류수계(K01~K10)에서 평균 지수값이 높은 것으로 조사되었으며, 조사 시기에 따른 편차도 매우 컸다(Fig. 4). 특히 경안천본류 중 물리적 교란이 큰 중류구간(K03~K07)의 경우 평균 KSI 값이 3.0이상으로 매우 높았으며, 이에 따른 환경상태는 보통(C)이거나 악화(D)로 평가되어 빈약하거나 불량한 물 환경상태를 보였다. 이와는 달리 곤지암천의 경우는 평균적으로 환경상태가 최적(A) 혹은 양호(B)한 환경상태로 평가되었다.

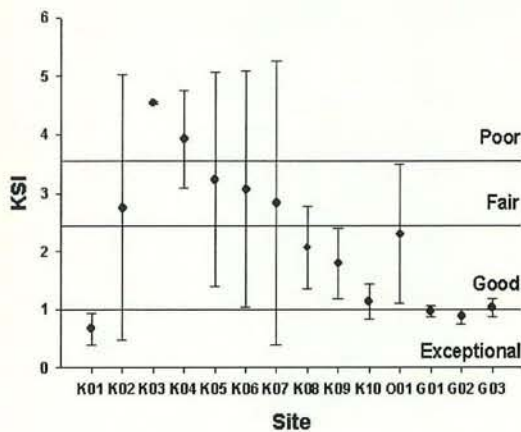


Fig. 4. Korean saprobic index(KSI) for each site

3.3.6. 수생태 건강성 평가지수(BIBI)

수생태 평가지수를 적용한 결과 곤지암천의 3개 지점은 “약간교란”의 상태로 평가되었으며, 조사 시기에 따라 교란이 없거나 미미한 것으로 판단되었다(Fig. 5). 그러나 경안천의 경우에는 “다소교란”의 상태로 확인되었고, 특히 K03, 04, 06 지점은 “심한교란”으로 판정되어 교란의 정도가 매우 심각한 것으로 확인되었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이, 하도 내 공사 및 인공 구조물, 오염원 유입에 의한 것으로 판단된다.

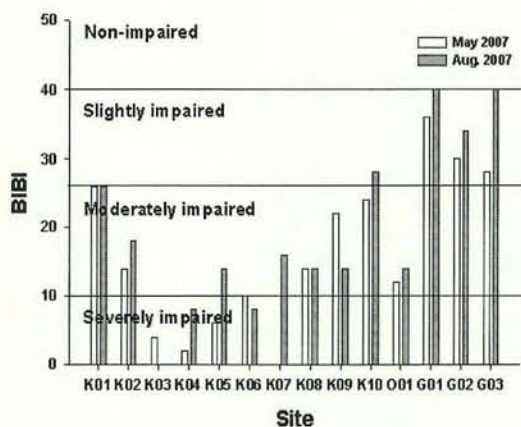


Fig. 5. Benthic macroinvertebrates index of biological integrity(IBIB) for each site.

3.4. 어류

3.4.1. 분류군

경안천 수계에서 출현한 어류의 총 7과 30종으로 나타났다. 1차 조사에서 출현한 어종은 7과 26종 이었고, 2차 조사에서는 6과 24종 이었다. 출현 어종을 생활양식으로 분류하면 대부분 1차 담수어이고 육봉형어류인 밀어와 민물검정망둑이 2종, 주연성 혹은 소하성 어류는 1종도 발견되지 않았다. 과별 어종수를 보면 잉어과 어류 19종, 미꾸리과 4종, 검정우럭과와 망둑어과는 각각 2종, 동자개과와 메기과, 통가리과는 각각 1종이었다. 우리나라의 어류상은 잉어과와 미꾸리과 어류가 대다수를 차지하는데 본 조사 지역도 이와 일치하는 것으로 나타났다.

조사지역에서 확인된 고유종은 가시납지리, 쉬리, 돌마지, 각시붕어, 중고기, 물개, 진물개, 참종개, 왕종개, 새코미꾸리, 통가리, 얼룩동사리 등 12종(40.4%)으로 우리나라 전체 평균인 22.5%보다 높게 나타났으며, 외래 어종으로는 떡붕어와 큰입우럭 2종이 출현하였다. 우점종으로는 피라미가 상대풍부도 64.7%, 아우점종은 모래무지가 8.7%를 차지하였으며, 물개, 붕어, 참마자, 누치, 긴물개, 꼬리 등이 1.0% 이상을 점유하였다(Fig. 6, 7).

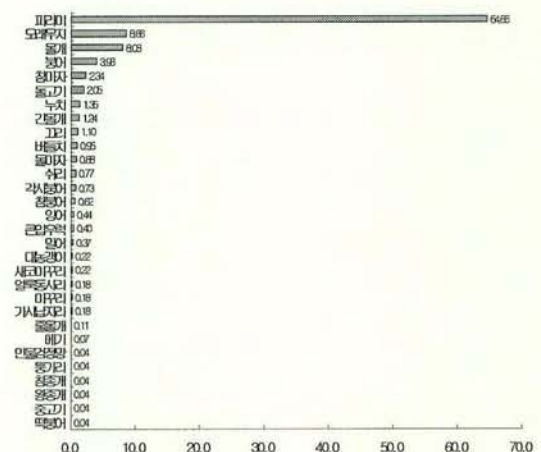


Fig. 6. Relative richness of emerged species.

3.4.2. 우점종의 변화

경안천본류의 경우 대부분 제1우점종은 피라미로 나타났고, 제2우점종은 최상류구간은 버들치와 참마자였고, 중류와 하류지역은 붕어, 잉어, 물개, 모래무지, 누치 등 주로 바닥에서 유기물을 섭식하는 종들로 확인되었다.

지천인 오산천의 경우 제1우점종은 피라미, 제2우점종은 모래무지와 붕어로 나타났고, 곤지암천의 경우에는 제1우점종은 피라미, 제2우점종은 긴물개, 쉬리, 참마자, 각시붕어, 돌고기, 돌마자 등으로 다양하게 나타났다. 1, 2차 조사에서 제1우점종이 평균 67.4%, 제2우점종이 18.1%로 우점종의 점유율이 85.4%로 높게 나타나 군집구조가 단순하였다.

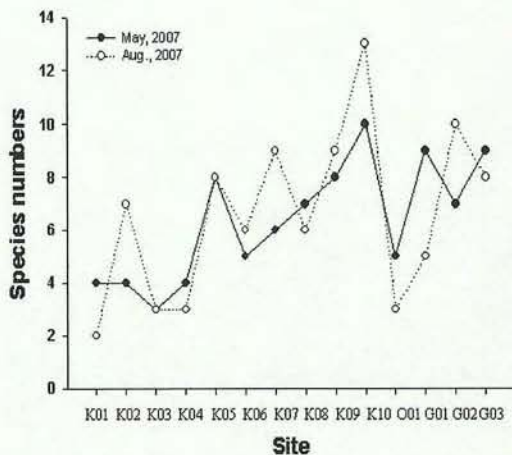


Fig. 7. Number of emerged species for each site.

3.4.3. 군집지수의 변화

채집된 어류 개체수에 근거한 군집지수 평가 결과 우점도지수는 0.83으로 높게 나타났으며, 평균 다양도지수는 1.02, 평균 균등도지수는 0.55, 평균 풍부도지수는 1.25로 나타났다. 우점도지수는 경안천 최상류지점에서 1.00으로 가장 높았으며, 최하류(K10)에서 0.45로 가장 낮았다. 최상류지점에서 가장 큰 우점도를 보인 것은 출현종수가 미미하여 상대우점도가 높게 나타난 결과로 판단된다. 다양성지수는 최하류에서 2.07로 가장 높았으며 K03지점에서 0.29로 가장 낮았다. 균등도지수는 K10지점에서

0.90으로 가장 높았으며, K03지점에서 0.13으로 가장 낮았다. 풍부도지수는 K10지점에서 2.91로 가장 높았고 K01지점에서 0.23으로 가장 낮았다.

3.4.4. 수생태 건강성 평가(IBI)

어류를 이용한 수생태 건강성 평가결과 공사로 인해 인위적인 하상교란과 오염원이 유입되는 경안천본류 수계 대부분은 “악화상태”를 일부구간만이 “보통상태”였다.

3.5. 부착조류

3.5.1. 군집구조 및 우점종

동정 분류된 부착규조류는 1차 조사에서 87종, 2차 조사에서는 94종이었으며 두 번의 조사에서 총 108종이 확인되었다. 봄철에는 24~44종이 확인되었고 본류 K03에서 가장 적은 24종이 K06에서 가장 많은 44종이 출현하였다. 여름철에는 30~52종으로서 K03과 K07에서 적은 종이 출현한 반면 K10에서 가장 많은 종이 확인되었다(Fig. 8).

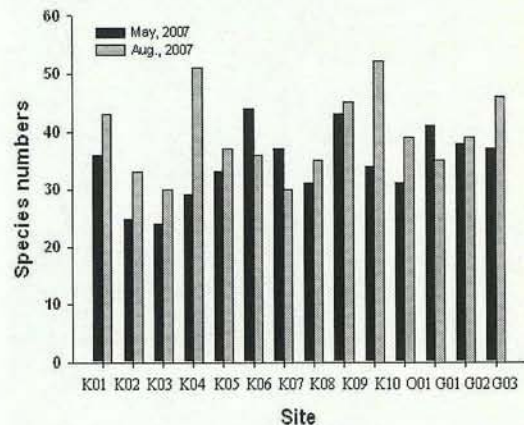


Fig. 8. Number of emerged species for each site.

경안천본류의 각 지점의 우점종은 그림과 같이 봄철에 K01에서 *Achnanthes minutissima*가 29.4%였으며, 아우점종은 *Cymbella minta* var. *silesiaca* (24.5%)이었다. K02지점의 우점종은

*Naviacula subminuscula*로서 유기오염 내성종으로 알려져 있으며 아우점종은 *Nitzschia palea*와 *Navicula saprophila* 두 종 역시 유기오염 내성종으로 알려져 있다. 이들 3종은 이 지점에서 72%의 높은 상대 빈도를 점유하였다. K03, K04, K06, K07, K09 지점에서의 우점종은 *Nitzschia palea*로 16.8~78.3%의 범위를 보였으며, 아우점종은 *Navicula subminuscula*, *Franillaria elliptica*, *Nitzschia fonticola*, *N. frustulum*으로 구성되어 있다. *N. palea*와 *N. subminuscula*는 유기오염 내성종인 반면 *Nitzschia*속의 2종은 오염이 심하지 않은 수계에 광범위하게 서식하고 있다. 그러나 K10 지점은 다른 곳과 달리 *Nitzschia fonticola*가 우점하고 있었다.

곤지암천의 경우 G01~03에서 우점종은 *Achnanthes minutissima*로 24.6~46.7%의 상대빈도를 나타내었으며, 아우점종은 G01~03에서 각각 다른 종으로 확인되었다. 오산천의 경우 우점종은 *Navicula subminuscula*이었고 아우점종은 *Navicula seminulum*으로서 두 종 모두 유기오염 내성종으로 알려져 있다.

여름철의 경우 경안천 K01 지점의 우점종은 봄철과 동일하였고 K06의 *Nitzschia palea*를 제외한 K02~10까지 우점종은 봄철의 *Navicula subminuscula*와 *Nitzschia palea*에서 *Fragilaria elliptica*와 *Nitzschia inconspicuae*로 종조성이 변화되었다. 특히 5월의 우점종은 유기오염 내성종이었으나 여름철의 우점종은 오염원이 적은 중부수성 수역에 광범위하게 서식하는 종들로서 2007년 여름 매우 잦은 강우 때문에 오염도가 낮아진 때문으로 판단된다. 곤지암천의 G01~02지점의 우점종은 봄철과 같았으나 G03의 우점종은 *Navicula subminuscula*로 아우점종은 *Navicula seminulum*으로 변화되었다.

3.5.2. 종다양도 및 우점도

우점도지수는 봄철에 0.09~0.62로서 거의 모든 지점에서 낮았다. 보통 극단적인 환경조건을 갖는 지점에서 높은 값을 나타내지만 본 조사에서는 K04지점에서만 0.62로 높았다. 경안

천본류에서 오염이 심한 지점에서 우점도지수가 높지 않은 것은 오염에 내성을 가진 2~3종이 비슷한 비율로 서식하기 때문인 것으로 판단된다. 여름철에는 0.09~0.27로서 대체로 낮았으며 이것은 여름철에 오염도가 감소하여 오염 내성종이 증식할 기회가 감소함으로서 종조성의 변화와 우점종 및 아우점종들의 상대빈도가 거의 유사하기 때문인 것으로 판단된다.

종다양성지수는 봄철에 1.15~2.84의 범위였다. 경안천 K04에서 1.13으로 최저값을 보였고 유기오염 내성종인 *Nitzschia palea*가 70%이상의 상대빈도로 우점하면서 오염에 내성이 없는 종들이 다양하게 서식할 수 있는 환경이 소실되었기 때문에 우점도는 증가한 반면 다양도는 감소하였다. 그러나 종류에서 하류로 가면서 다양성지수는 점차 증가하였으며 K10에서 2.41를 기록하였다. 곤지암천의 경우 상류보다 중하류에서 다양도가 높아졌다. 오염원이 적은 상류에는 *Achnanthes minutissima* 등의 상대빈도가 높은 반면 오염도가 상대적으로 높은 중하류에서는 오염 내성종들이 함께 출현해 다양성이 높아진 것으로 판단된다. 오산천의 다양도는 0.99로서 경안천과 곤지암천의 평균적인 다양도를 나타냈다.

여름철의 경우 경안천의 다양도는 1.93~3.05의 범위로서 K07를 제외한 모든 지점에서 봄철의 다양도보다 약간 증가하였다. 곤지암천의 경우 G03에서 출현종수와 함께 다양도지수가 1.32로 급격하게 증가하였다. 오산천 역시 다양도지수가 2.37에서 3.05로 증가하였다(Fig. 9).

3.5.3. DALPO와 TDI에 의한 생태 건강성 평가

봄철의 DALPO값은 K01에서 66.5로 가장 높았고 K04에서 6.6으로 가장 낮았다. 경안천본류 K02~09의 DALPO값은 20이하로서 유기오염이 매우 심한 강부수성이었고 K10에서는 32로 중부수성 수질로 평가되었다. 곤지암천의 DALPO값은 41.9~57.8로서 중부수성에서 빈부수성의 범위로 상류는 아직 심각한 오염원에 노출되지 않았으나 G02는 어느 정도 노출된 상태였다. 오산천의 DALPO값은 15.3으로 유기오염원

에 심하게 노출된 강부수성 수질로 평가되었다.
여름철의 경안천본류의 DA_{lpo}값은 19.6~49.5

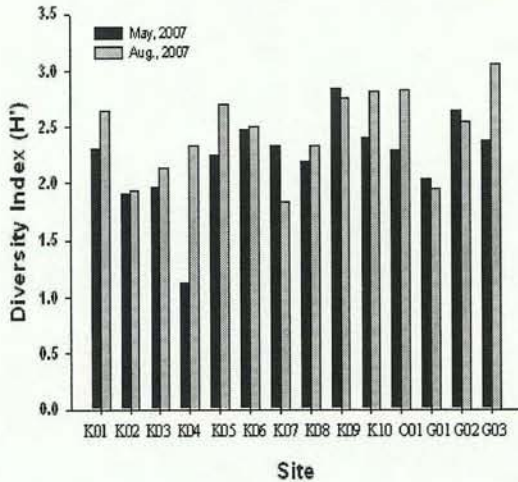


Fig. 9. Diversity index for each site.

로 전체 지점에서 수질이 개선된 것으로 나타났다. 그러나 봄철에 빈영부성이었던 K01에서 47.2로 감소함으로서 중부수성으로 악화되었다. 이렇게 악화와 개선이 반복되는 것은 오염원이 제거되거나 차단되어 하천수질이 개선된 것이 아니라 단지 많은 강수량에 의한 일시적인 개선으로 볼 수 있다. 곤지암천의 경우에는 오히려 봄철보다 악화된 결과를 나타내었다(Fig. 10).

영양염을 기준으로 한 TDI는 봄철 경안천 본류의 경우 45.0~95.5로 최상류 K01에서 가장 낮았고, K02에서 K10까지 모든 지점에서 77이상으로 부영양상태를 나타내었다. 곤지암천의 경우 36.4~61.6으로 상류와 하류에서는 중영양 이하이나 중류에서는 중 또는 부영양상태로 변화되었다. 오산천에서는 95.9로 부영양상태로 많은 오염원에 노출되어 있는 것으로 판단된다.

여름철의 경안천 본류의 TDI는 K01에서 40.6으로 봄철보다 약간 감소하였다. K01~10까지는 66.7~88.7로서 평균적으로 약간 감소하는 경향을 나타내었으나, K03, K05~09까지는 매우 높았으며 이들 모두 오염원에 노출되어 있는 것으로 사료된다. 곤지암천의 경우 31~55의 범위

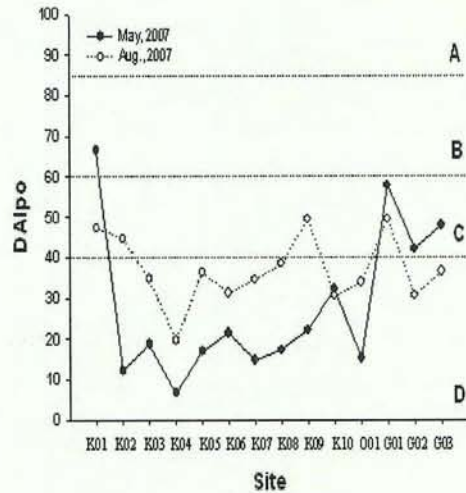


Fig. 10. DA_{lpo} index for each site.

로 중하류에서는 봄철보다 개선되지 않은 것으로 나타났다. 오산천에서는 67.4로 봄철보다 많이 개선된 것으로 확인되었다.

경안천수계에 대한 DA_{lpo}와 TDI에 의한 생태건강성 평가결과 경안천 K01은 봄여름 두 번의 조사에서 양호하게 조사되었으나 K02~10까지의 생태건강성은 불량한 것으로 조사되었다. 곤지암천은 두 번 모두 양호한 상태였으며 오산천은 봄철에는 불량한 상태였으나 여름철에는 보통으로 약간 개선 것으로 나타났다(Fig. 11).

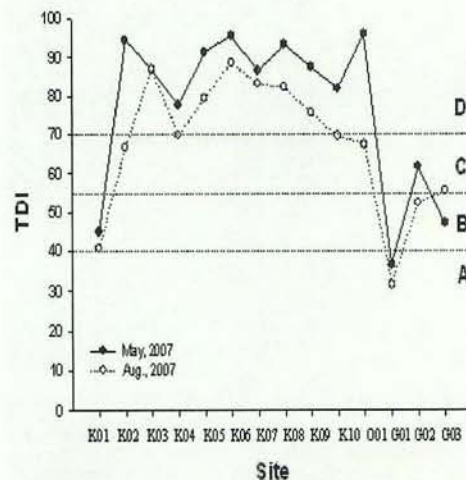


Fig. 11. Trophic diatom index(TDI) for each site

4. 결 론

물리적 서식지 평가결과 대부분의 구간에서 인위적인 공사가 진행 중으로 자연성이 많이 훼손된 상태였으며, 특히 경안천 중류에서는 다양한 공사로 인해 물리적 서식지가 많이 교란된 상태였다. 따라서 경안천 수계 대부분 구간의 환경상태는 보통(C)로 나타났고, 공사가 진행 중인 경안천 중상류 구간의 환경은 악화(D) 상태인 것으로 나타났다.

경안천 수계에서 출현한 어류는 총 7과 30종으로 나타났다. 1차 조사에서 출현한 어종은 7과 26종 이었고, 2차 조사에서는 6과 24종 이었다. 조사지역에서 확인된 고유종은 가시납지리, 쉼리, 돌마자, 각시붕어, 중고기, 물개, 진물개, 참종개, 왕종개, 새코미꾸리, 통가리, 얼룩동사리 등 12종(40.4%)으로 우리나라 전체 평균인 22.5%보다 높게 나타났으며, 외래 어종으로는 떡붕어와 큰입우럭 2종이 출현하였다. 우점종으로는 피라미가 상대풍부도 64.7%, 아우점종은 모래무지가 8.7%를 차지하였으며, 물개, 붕어, 참마자, 누치, 긴물개, 끄리 등이 1.0% 이상을 점유하였다.

1차 조사에서 경안천 본류의 경우 생물서식공간이 교란된 상태였고, 2차 조사에서는 강우로 인해 유량이 많이 증가한 상태였으며, 전체적인 어류의 종구성은 변화가 없는 것으로 나타났다. 어류를 이용한 수생태 건강성 평가 결과, 인위적인 하상교란과 오염원이 존재하는 경안천 본류 대부분 구간은 악화(D)된 환경상태를 나타내고, 일부 구간만이 보통(C)의 환경상태를 보였다.

저서성무척추대형동물에 대한 조사결과, 총 4문 7강 18목 59과 113종이 출현하였으며, 이 중 비곤충류는 편형동물류 1종, 연체동물류 11종, 환형동물류 7종, 갑각류 3종 등 총 22종이 출현하였다. 수서곤충류는 하류살이류 25종, 잠자리류 16종, 노린재류 3종, 뱀잠자리류 2종, 딱정벌레류 12종, 파리류 16종, 날도래류 17종 등 총 91종이 서식하는 것으로 확인되었으며, 수서곤충류는 전체 출현 중에서 약 80.5%를 차

지하였다.

각 조사 시기 중에서 일반적으로 군집이 안정된 상태인 봄철에 비교적 다양한 102종이 출현하였고, 집중강우에 영향을 받는 여름철에는 64종으로 많이 감소하였다. 조사지점 중에서 인위적인 서식지 교란이 심한 삼계교(K03)~왕산교(K07) 구간에서 군집구조가 매우 단순한 것으로 조사되었으며, 조사 시기에 따라서 군집구조의 변화가 큰 것으로 조사되었다. 이러한 환경상태에서 경안천 본류는 교란에 대한 내성범위가 넓고 광범위한 분포지역을 갖는 일부 분류군의 점유율이 매우 높은 것으로 나타났다. 반면에 곤지암천의 경우 경안천 본류 및 오산천에 비해 유역의 인위적인 토지이용도가 상대적으로 낮고 수환경이 매우 양호하여서 조사시기에 관계없이 저서성무척추대형동물 군집의 안정도가 매우 높은 것으로 확인되었다. 저서성대형무척추대형동물을 이용한 건강성 평가 결과, 경안천 본류 및 오산천의 경우 평균적으로 양호~보통의 환경상태 그리고 하천의 건강도는 “다소 교란”을 받는 것으로 조사되었고, 곤지암천의 경우는 평균적으로 최적의 환경상태로 평가되었을 뿐만 아니라 교란도 거의 없거나 미미한 수준인 것으로 확인되었다.

동정 분류된 부착규조류는 1차 조사에서 87종, 2차 조사에서는 94종이었으며 두 번의 조사에서 총 108종이 확인되었다. 부착조류를 이용한 DA_{lpo} 값은 1차 6.6~66.5, 2차 19.6~49.6의 범위였다. 두 번 조사된 DA_{lpo} 값은 거의 비슷하였으나 봄보다는 여름철에 약간 증가하는 경향을 보였다. 이 값에 의한 유기오염 정도는 경안천 본류 K2~K9 구간에서 강부수성이었으며, 곤지암천은 빈부수성에서 중부수성, 오산천은 강부수성과 중부수성의 수질을 나타냈다. TDI 값은 봄철에 45.0~95.5 범위였으며 두 번의 조사에서 경안천 본류구간 K2~K10까지는 부영양화, 곤지암천은 중영양 그리고 오산천은 부영양화 상태로 나타났다. 이들 지수에 의한 건강성 평가결과, 경안천 최상류 지점은 양호한 것으로 되었으나 K2~K10까지의 대부분의 구간은 불량한 것으로 나타났다. 곤지암천은

두 번의 조사에서 모두 양호한 상태였으며 오산천은 봄철에는 불량한 상태였으나 8월에서 보통으로 약간 개선된 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 환경부, 국립환경과학원 (2006), 물환경종합평가방법 조사연구(III) - 수생태 건강성 조사 및 평가체계 연구.
2. 윤일병 (1988), 한국동식물도감, 문교부.
3. 윤일병 (1995), 수서곤충검색도설, 정행사.
4. McCafferty, W. P. (1981). Aquatic Entomology, Jones and Bartlett, pp. 448.
5. Kawai, T. (1985), An Illustrated Book of Aquatic Insects of Japan, 東海大學出版會.
6. Merritt, R. W and Cummins, (1984), An Introduction to the Aquatic Insects of North America, 2nd ed. Kendall/Hunt Publ. Co. Dubuque Iowa.
7. Merritt, R. W and Cummins, (1996), An Introduction to the Aquatic Insects of North America, 3rd ed. Kendall/Hunt Publ. Co. Dubuque Iowa.
8. Peckarsky, B. L., Fraissinet, P. R., Penton, M. A., and Conklin, D. J. (1990), Freshwater Macroinvertebrates of Northeastern North America, Cornell Univ. Press, Ithaca and London, pp. 442.
9. Uchida, K. (1939), 조선어류지, 수산시업장보조, 6, pp. 1-460.
10. 정문기 (1977), 한국어도보, 일지사, pp. 59-497.
11. 전상린, 최기철 (1980), 한국산 잉어와 어류의 1신종. *Pseudopungtungia tenuicorpus*에 관하여, 한국동물학회지, 23, pp. 41-48.
12. 전상린 (1983), 한국산 미꾸라지과 어류의 분포와 검색에 관하여, 상명여대논문집, 11, pp. 289-321.
13. 전상린 (1984), 한국산 동자개과 및 메기과 어류의 분포와 검색에 관하여, 상명여대논문집, 14, pp. 83-115.
14. 전상린 (1986), 한국산 농어과 주연성 담수 어류의 분포와 검색에 관하여, 상명여대논문집, 18, pp. 335-355.
15. 전상린 (1987), 한국산 독종개과 및 큰가시고기와 주연성 담수어의 검색과 분포, 상명여대논문집, 19, pp. 549-576.
16. 전상린 (1989), 한국산 향어속, 연준모치속 및 버들치속 어류의 검색과 분포, 상명여대논문집, 23, pp. 17-36.
17. 김익수 (1982), 한국산 납자루아과 어류의 분류학적 연구, 전북대학교 생물학연구원보, 3, pp. 1-18.
18. 김익수 (1984), 한국산 모래무지아과 어류의 계통분류학적 연구, 한국수산학회지, 17, pp. 436-448.
19. 김익수 (1988), 한국산 담수산 골표상목과 극기상목 어류의 분포, 생물학연보, 8, pp. 83-173.
20. 김익수, 이금영, 양서영 (1985), 한국산 잉어아과 어류의 계통분류학적 연구, 한국수산학회지, 18, pp. 381-400.
21. 손영목 (1987), 한국산 통가리과 어류의 계통분류학적 연구, 중앙대학교 박사학위논문, pp. 81.
22. 이충열 (1988), 한국산 동자개과 어류의 계통분류학적 연구, 전북대학교 박사학위논문, pp. 157.
23. 최기철, 전상린, 김익수, 손영목 (1990), 원색한국담수도감, 향문사, pp. 277.

여 백

공단지역 폐수의 휘발성유기화합물 농도분포 조사

한송희 · 이재성 · 김인구 · 황찬원 · 김웅수 · 김은아 · 황선민 · 남우경
수질보전팀

Distribution of Volatile Organic Compounds from Wastewater in Industrial Complex

Song-Hee Han, Jae-Sung Lee, In-Gu Kim, Chan-Won Hwang, Wong-Su Kim,
En-A Kim, Sun-Min Kim and Woo-Kyung Nam
Water Quality Conservation Team

Abstract : The purpose of this study was to investigate the distribution of volatile organic compounds(VOCs) for industrial wastewater samples in industrial complex. It was performed for 64 wastewater treatment facilities by industrial classification (metal, plating, textile, electron, chemistry) and 2 sewage treatment plants. 11 VOCs were analyzed using purge and trap - GC. Chlorinated VOCs such as chloroform, dichloromethane were widely detected from the samples of industrial wastewater effluent. Levels of VOCs were low concentration and measured concentrations did not exceed the internal and external effluent standards. The amount of VOCs decreased at each stage of the wastewater treatment plant detected at high concentration or various compounds. On the contrary, it was shown some VOCs could be formed as a result of reacting with chemicals used in treatment process. VOCs were not detected or were detected at low values from the samples of sewage treatment plants. But it is necessary to set guidelines and continuous monitoring system for VOCs in sewage treatment plants as a water quality management of public area.

Key Words : volatile organic compounds, industrial wastewater, sewage treatment plant, GC

요약 : 공단지역에서 발생하는 산업폐수 내 휘발성유기화합물(VOCs)에 대한 배출특성을 조사하기 위해 개별 폐수배출사업장 64개와 하수종말처리시설 2지점을 대상으로 본 연구를 수행하였다. 개별사업장은 업종별(금속, 도금, 섬유, 전자, 화학)로 구분하여 조사하였으며, 분석 결과 오염도가 높거나 검출물질이 다양했던 개별사업장을 선정하여 폐수처리과정에서의 공정별 VOCs 농도변화를 검토하였다. 채취 시료는 대상물질 VOCs 11종에 대해 purge and trap - GC를 이용하여 분석하였다. 표준물질을 1 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 로 희석한 검량선의 상관계수는 0.995이상이었으며 방법검출한계는 0.15 ~ 0.50 $\mu\text{g/L}$, 정밀도는 1.0 ~ 2.8%로 나타났다. 개별사업장 폐수방류수에서는 클로로포름, 디클로로메탄 등의 검출빈도가 높게 나타났으며 검출농도는 대체로 낮은 수준으로 국내 배출허용기준을 초과하지 않았다. 도금업종에서는 대상물질이 모두 검출되었고 다른 업종에 비해 높은 배출농도를 보여 VOCs 오염부하가 큰 것으로 나타났다. 선정된 도금, 화학업종 폐수처리시설에서의 물질별 감소율은 89% 이상으로 나타났다. 한편, 처리공정 중 사용하는 화학물질로 인해 추가적으로 생성되는 물질이 확인되어 해당 시설에서는 유해물질의 생성을 최소화할 수 있는 방안을 적극적으로 모색해야 할 것으로 판단된다. 하수종말처리시설로 유입되는 폐수에 잔류하는 VOCs는 처리과정을 거치면서 상당량 제거되어 방류수 내 VOCs는 미량으로 검출되었다. 그러나 하수종말처리시설의 방류수가 환경수계로 직접 유입된다는 점을 고려하여 낮은 농도라 하더라도 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

주제어 : 휘발성유기화합물, 산업폐수, 하수종말처리시설, GC

1. 서 론

유해화학물질에 대한 관리제도와 이에 따른 수질오염물질 지정 및 기준적용은 국내·외적으로 강화되고 있는 추세이다¹⁾. 미국과 유럽 등의 선진국에서는 수질기준 규정, 기준강화 및 위해성 평가 등 미량유해물질에 대해 체계적 관리를 하고 있다. 국내에서도 이와 관련된 연구를 수행하여 지속적으로 관리항목을 확대해 나가고 있다. 관련 연구로서 먹는물 기준 강화 및 확대, 하천·호소수에 대한 건강보호 기준 선진화 연구 등이 있으며 산업폐수에 대한 “특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용 기준 설정 연구”를 추진하고²⁾ 그 결과를 바탕으로 수질유해물질의 신규 지정 및 기준적용을 단계적으로 강화해 나가고 있다.

유해화학물질 중 하나인 휘발성유기화합물(VOCs)은 액체연료의 연소과정이나 석유제품, 페인트 등의 제조 과정 등에서 세정제 및 용제로 광범위하게 사용된다. 산업폐수와 생활하수로 배출되는 VOCs는 처리과정을 거친 후에도 방류수 중에 잔류, 환경수계로 유입되어 지하수, 하천수에서 다양하게 검출되고 있다^{3,4,5)}. VOCs는 일정수준 이상 노출될 경우 인체에 암을 유발시키거나 독성을 나타낼 뿐만 아니라 수중 생태계에 악영향을 미친다⁶⁾. VOCs를 제거하는 유효한 방법으로 생물학적 처리법, 흡착법, 공기 스트리퍼 이용법, 분리막법, 고도산화 등^{7,8,9)} 여러 방법이 있으나 대부분의 기존 산업폐수 처리시설은 유기물질을 제거하기 위한 방법으로 사용되고 있을 뿐 폐수에 대한 VOCs 배출실태조차 제대로 파악되고 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 산업폐수 내 VOCs의 배출특성을 파악하기 위해서 공단지역을 대상으로 현황 조사 및 시료 분석을 수행하였다. 대상 산업단지에 위치한 개별사업장은 업종별로 구분하여 조사하였으며 배출된 방류수가 하수종말처리시설로 다시 유입되어 처리된다는 점을 고려하여 하수종말처리시설 유입폐수와 방류수에 대해서도 분석하였다. 또한 오

염도가 높은 개별사업장을 선정하여 처리공정별 VOCs 농도변화를 검토하였다. 본 연구를 통해 산업공단 지역의 VOCs 배출실태 파악 및 특정수질유해물질의 효율적인 관리를 위한 기초자료를 마련하는데 기여하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 대상지역 현황

산업단지는 다양한 업종의 사업장이 밀집되어 있어 각종 오염원 발생에 따른 관리가 필요한 지역이다. 대상 산업단지 내에는 폐수를 방류하는 사업장이 P 공단은 1,181개, S 공단은 733개에 이른다. 대상 산업단지별 주요 업종현황¹⁰⁾은 Fig. 1과 Fig. 2와 같다.

환경부에서 발표한 화학물질환경배출량조사(TRI)¹¹⁾에 따르면 산업단지에서의 배출량은 총 배출량의 72.3%에 이르는 것으로 나타났다.

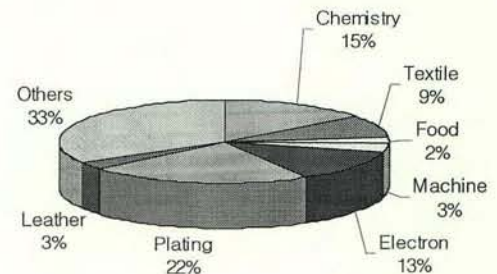


Fig. 1. Distribution by industrial classification in P industrial complex.

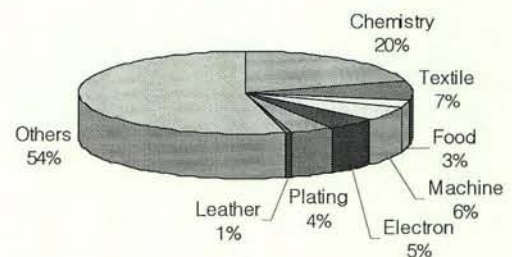


Fig. 2. Distribution by industrial classification in S industrial complex.

본 연구의 대상지역인 P, S 공단은 전체 배출량의 각각 4.5%, 2.9%를 차지했다. 두 공단에서 대상 화학물질은 주로 대기로 배출되었으며 배출량의 0.93%인 32톤 가량의 화학물질이 환경수계로 배출되는 것으로 조사되었다.

2.2. 시료 채취 및 분석

대상공단 내 산업폐수에 대한 VOCs의 배출 실태를 조사하기 위해 64개 개별사업장의 방류수와 각 공단의 하수종말처리시설의 원폐수 및 방류수를 대상으로 선정하였다. 개별사업장은 업종별 배출현황을 파악하기 위해 금속, 도금, 섬유, 전자, 화학 업종으로 구분하였으며 화학업종은 그 종류가 다양하여 유·무기 기초화합물, 의약, 기타화합물 제조 부분으로 세분화하였다. 개별사업장은 각 업종별로 3 ~ 5개 사업장을 선정하여 P 공단 35개, S 공단 29개를 대상으로 총 64개 지점에 대해 조사하였다. 대상 사업장의 47%가 생물학적 처리를 포함한 종합적인 폐수처리방법을 이용하였으며, 규모에 따른 구분에 있어서 3종 사업장이 가장 많았으나 각 업종별로는 고르게 분포하였다. 폐수배출량에 따른 규모 및 처리방법별 분포는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. 또한 분석결과 검출물질이 다양하거나 오염도가 높은 개별사업장 2지점을 선정하여 원수 및 주공정처리수를 분석하고 대상물질의 농도 변화를 검토하였다. 각 공단의 하수종말처리시설에 대해서는 원폐수 및 방류수의 수질을 분석하여 물질별 감소율 및 총유입·유출부하량을 산정하였다.

시료는 유리병에 기포가 생기지 않도록 주의하여 채수하고 2% 아비산나트륨용액을 넣어 잔류염소를 제거, 밀봉하여 채취하였다. 시료는 즉시 실험하였으나 보관이 필요할 경우에는 황산(1+5) 1방울/10mL를 가하여 pH를 2 이하로 조정하여 4℃ 냉장 보관하였다¹²⁾. 채수 시료는 특정수질유해물질로 지정된 물질 외에 환경부에서 작성된 우선검토대상 1순위 물질²⁾을 검토하여 벤젠 등 11개 VOCs(Benzene, Tol

uene, Ethylbenzene, Xylene, 1,1-Dichloroethene:1,1-DCE, Dichloromethane:DCM, Chloroform:CHCl₃, 1,1,1-Trichloroethane:1,1,1-TCA, 1,2-Dichloroethane:1,2-DCE, Trichloroethylene:TCE, Tetrachloroethylene:PCE) 물질에 대해서 분석하였다.

본 실험의 VOCs 표준물질은 Accustandard사의 CLP-BTEX-10X와 Supelco사의 KDWR VOC Mix B를 3차 증류수로 희석하여 사용하였으며 수질오염공정 시험법¹³⁾과 먹는물 시험방법¹²⁾에 준하여 purge and trap 및 GC를 이용하여 분석하였다. 물질별 검출정도에 따라 클로로포름 등 6개 할로젠족 탄화수소는 ECD 검출기를 이용하였고 벤젠 등 4개 방향족 탄화수소는 FID 검출기를 이용하였다. Table 1에 purge and trap 및 GC의 운영조건을 나타내었다.

1.0 ~ 50.0 µg/L 농도범위에서 검량선을 작성하여 구한 상관계수는 0.995이상이었다. 표준물질 1 µg/L를 7회 반복 측정하여 계산된 검출한계는 0.15 ~ 0.50 µg/L였으며 표준물질 2 µg/L를 4회 반복 측정하여 정밀도를 구한 결과 전체적으로 3%이하의 상대표준편차를 나타냈다. 대상물질의 각각의 검출한계 및 정밀도는 Table 2와 같다.

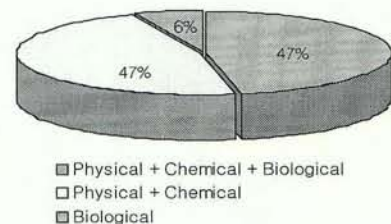


Fig. 3. Composition of target facilities by wastewater treatment process.

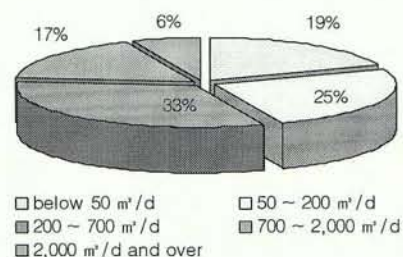


Fig. 4. Composition of target facilities by scale.

Table 1. Analysis condition of purge and trap-GC

Condition for purge and trap		
Trap	Tekmar XPT	
Purge time	11 min	
Purge flow	40 mL/min	
Sparge vessel	5 mL	
Desorb temp	225°C	
Condition for GC		
Model	Agilent 6890N	
Detector	FID	ECD
Column	Vocol (60 m×0.53 mm×3 μm)	
Carrier gas	N ₂	
Flow rate	6 mL/min	10 mL/min
Oven temp.	40 °C(2 min),	40 °C(2 min),
	10 °C/min to	10 °C/min to
	100 °C(1 min),	100 °C(1 min),
	20 °C/min to	15 °C/min to
	200 °C(1 min)	200 °C(1 min)
Inj. temp.	200 °C	200 °C
Det. temp	230 °C	230 °C
Split ratio	5:1	10:1

Table 2. Method detection limits(MDL) and analytical precision of the standards

Chemicals	MDL(μg/L)	Precision(%)
Benzene	0.17	1.18
Toluene	0.17	2.01
Ethylbenzene	0.17	1.41
Xylene	0.18	1.08
1,1-Dichloroethene	0.22	2.07
Dichloromethane	0.15	2.60
Chloroform	0.31	2.82
1,1,1-Trichloroethane	0.22	2.09
1,2-Dichloroethane	0.50	0.96
Trichloroethylene	0.21	2.27
Tetrachloroethylene	0.23	2.44

3. 결과 및 고찰

3.1. 개별사업장 폐수의 VOCs 배출특성

3.1.1 물질별 특성

공단지역 내 개별사업장의 폐수처리 방류수에 대한 물질별 VOCs 검출 수준과 검출빈도 결과를 Table 3에 나타냈다.

물질별 검출빈도는 클로로포름 33회, 자일렌 22회, 디클로로메탄 20회 순으로 나타났으며 각 항목의 검출농도는 설정된 배출허용기준을 초과하지 않았다. 각 물질별 농도수준은 Fig. 5에서와 같이 대부분 N.D ~ 50.0 μg/L 사이에서 검출되어 우려할 만한 수준은 아닌 것으로 나타났다.

배출허용기준이 설정되어 이미 시행되고 있는 벤젠, 디클로로메탄, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌은 각각 2회, 20회, 3회, 4회 검출되었으며 대부분 낮은 수준이었다. 디클로로메탄은 TRI 결과 대상 공단지역에서 38 kg/y가 수계로 배출하는 것으로 조사되어 검출가능성이 클 것으로 예상되었다. 분석 결과 검출농도범위는 N.D ~ 80.0 μg/L, 평균 19.9 μg/L로 환경부에서 실시한 화학관련 사업장 방류수의 조사결과²⁾(10 ~ 29 μg/L, 평균 20 μg/L) 및 A.D. Nikalaou 등⁴⁾의 연구결과(N.D ~ 14 μg/L)보다 다소 높은 수준이었다. 1,1-디클로로에틸렌, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄은 현재 배출허용기준은 설정되어 있으나 아직 시행전에 있는 항목이다. 설정기준과 비교하였을 때 초과하는 경우는 없었으나 클로로포름의 검출빈도가 높고 검출농도도 다른 항목에 비해 높게 나타났다. 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌은 TRI 결과에서 화학물질 취급량과 수계배출량이 많은 것으로 조사되었다. 본 연구에서는 특히 자일렌의 검출횟수가 두드러졌는데 그 농도수준은 대체로 낮았다. 이는 방향족 탄화수소가 유기할로젠 화합물보다 더 가볍고 용해성이 낮은 물리·화학적 특성으로 대기 중으로 쉽게 휘발되거나 탈기될 가능성이 높기 때문인 것으로 해석된다.

Table 3. Characteristics of VOCs detection from industrial wastewater samples

Chemicals	Detected No. of samples (n=64)	Range of concentration ($\mu\text{g/L}$)	Mean ($\mu\text{g/L}$)	Effluent standards ($\mu\text{g/L}$)
Benzene	2	N.D ~ 1.4	1.3	100
Toluene	10	N.D ~ 243.3	31.8	-
Ethylbenzene	3	N.D ~ 14.3	5.5	-
Xylene	22	N.D ~ 23.1	3.3	-
1,1-Dichloroethene	3	N.D ~ 2.7	2.2	300
Dichloromethane	20	N.D ~ 80.0	19.9	200
Chloroform	33	N.D ~ 330.0	33.1	800
1,1,1-Trichloroethane	3	N.D ~ 6.6	4.1	-
1,2-Dichloroethane	3	N.D ~ 30.8	15.1	300
Trichloroethylene	3	N.D ~ 15.6	7.6	300
Tetrachloroethylene	4	N.D ~ 16.2	5.6	100

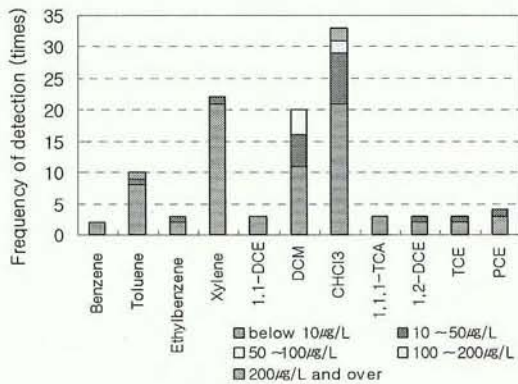


Fig. 5. Frequency and distribution of VOCs detection from industrial wastewater samples.

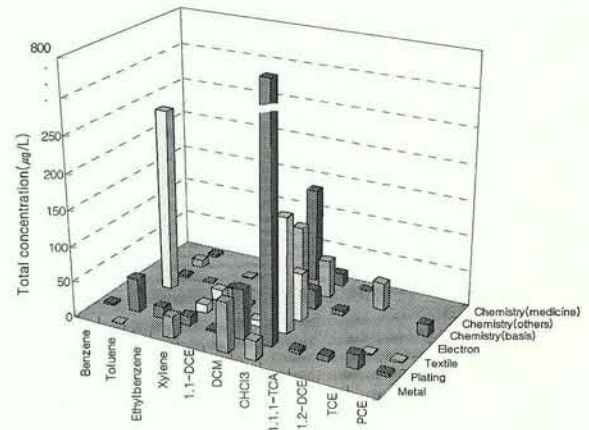


Fig. 6. Cumulative distribution of VOCs from industrial wastewater samples.

3.1.2. 업종별 특성

Fig. 6과 Fig. 7은 개별사업장 폐수의 업종별 VOCs 분포를 검출총량으로 나타낸 것이다. 대상 배출원에 대한 전체 검출률은 약 81%였으며, 업종별 검출률에 있어서 도금과 전자업종은 모든 시료에서 대상물질이 1개 이상 검출되었고 나머지 업종에서도 50% 이상의 검출률을 보였다. 모든 업종에서 디클로로메탄과 클로로포름의 검출이 두드러졌는데 특히 도금업종의 폐수방류수에서 클로로포름이 다량 배출된 것으로 나타났다.

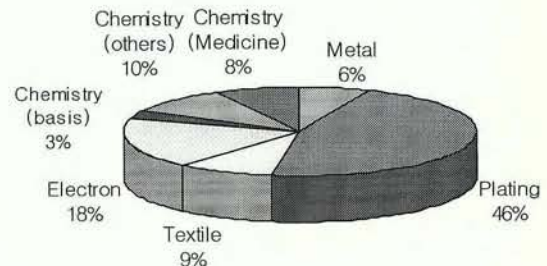


Fig. 7. The composition of total VOCs by industrial classification.

금속업종의 폐수방류수에는 대상물질 중 톨루엔, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로포름이 검출되었으며 대부분 $50 \mu\text{g/L}$ 이하의 농도로 검출되어 오염기여율은 크지 않았다.

도금업종의 폐수방류수 내 VOCs는 전체 배출량의 46%를 차지했으며 특히 클로로포름의 검출 최대값이 $330.0 \mu\text{g/L}$ 로 다른 업종에 비해 높은 농도를 보였다. 또한 도금공정 중 탈지제로 사용¹⁴⁾되는 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌도 검출되는 등 대상물질이 모두 검출되었다. 환경부 폐수발생량 통계자료¹⁵⁾에 따르면 도금업종 개별사업장의 97%가 50톤 이하의 소규모로 운영되고 있으며 대상 공단지역에는 290여개의 도금업종 사업장이 입주해 있는 상황이다. 전체 폐수배출량은 다른 업종에 비해 적지만 특정수질유해물질 배출 업소 수는 가장 많은 것으로 조사되어, 영세한 사업장의 경우 적절한 폐수처리에 어려움이 있을 것으로 보인다. 따라서 유해성 폐수를 완벽하게 처리하고 환경오염부하량을 줄이기 위해서는 처리기술개발 및 최적공정운영, 체계적인 화학물질 관리 등 사업장과 지자체의 노력이 필요할 것으로 판단된다.

섬유업종에서는 자일렌, 디클로로메탄, 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 검출을 확인하였으며 클로로포름이 다소 높은 값을 보였으나 나머지는 대부분 $10 \mu\text{g/L}$ 의 농도로 검출되었다.

전자업종에서의 폐수방류수에서는 톨루엔, 자일렌, 1,1-디클로로에틸렌, 디클로로메탄, 클로로포름이 $\text{N.D} \sim 243.3 \mu\text{g/L}$ 범위로 검출되었다. 그 중 톨루엔이 비교적 높게 나타났는데 이는 PCB(인쇄회로기판) 제조공정시 용제로 사용한 톨루엔이 폐수처리를 거친 후에도 완벽하게 제거되지 못했기 때문임을 확인하였다. 전자업종의 8개 전사업장에서 1개 항목 이상이 검출되었는데 특징적으로 모든 사업장이 응집, 여과공정만을 운영하는 것으로 조사되었다.

화학업종은 화학물질 전체 취급량의 65%를 차지할 정도로 화학업종에서 사용하는 화학물

질의 사용량이 많고 종류도 다양하기 때문에 유·무기 기초화합물, 의약, 기타화합물 제조로 세분화하여 조사하였다. 분석 결과, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에틸렌 등이 검출되었으며 다른 업종에 비해 검출물질 수는 다양했으나 예상했던 바와는 달리 VOCs 검출농도가 그리 높지 않았다.

3.1.3. 폐수처리공정에서의 VOCs 감소율

도금업종과 화학업종의 경우 공정 특성상 많은 화학물질을 사용하기 때문에 검출물질의 종류가 다양하고 오염도가 높게 나타난다는 점을 고려하여 2개 사업장에 대한 처리공정별 검출정도와 VOCs 변화량을 조사하였다.

대상 사업장 A는 여러 사업장에서 배출되는 도금폐수를 공동처리하고 있으며 주처리공정도 및 채수지점은 Fig. 8과 같다. 원수 및 화학, 물리, 생물학적 처리 후 방류되는 지점에서 채수하였으며 분석결과는 Fig. 10과 같았다. A 사업장의 원폐수에서는 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 디클로로메탄, 클로로포름, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌이 검출되었다. 클로로포름을 제외한 대상물질은 처리공정에 따라 점차 감소됨을 확인할 수 있었는데 특히 방향족 화합물은 화학처리 이후 88% 이상의 빠른 감소 경향을 보였다. 종합처리를 거친 후 방류수에서는 톨루엔, 1,1-디클로로에틸렌, 디클로로메탄, 클로로포름이 검출되었으며 클로로포름 외의 물질은 각각 95%이상 감소되어 총 VOCs량이 98% 감소되는 것으로 나타났다. 반면, 클로로포름은 화학처리 이후 급격하게 증가하는 현상을 보였다. 이는 도금 폐수 내 시안화합물을 제거하기 위해 알칼리성 염소가스를 투입하는데, 이 과정에서 염소와 유기물이 반응하면서 그 부산물로 클로로포름이 생성되기 때문으로 추정된다. 박 등¹⁶⁾은 원수에서 검출되지 않았던 페놀화합물에 대한 GC/MS 분석을 통해, 수처리 과정 중 화학물질이 분해되면서 페놀화합물이 생성되는 메커니즘을 규명한 바 있다. 따라서 해당 처리시설에서는 화학물질 이용이나 처리 중 반응으로 인한 2차

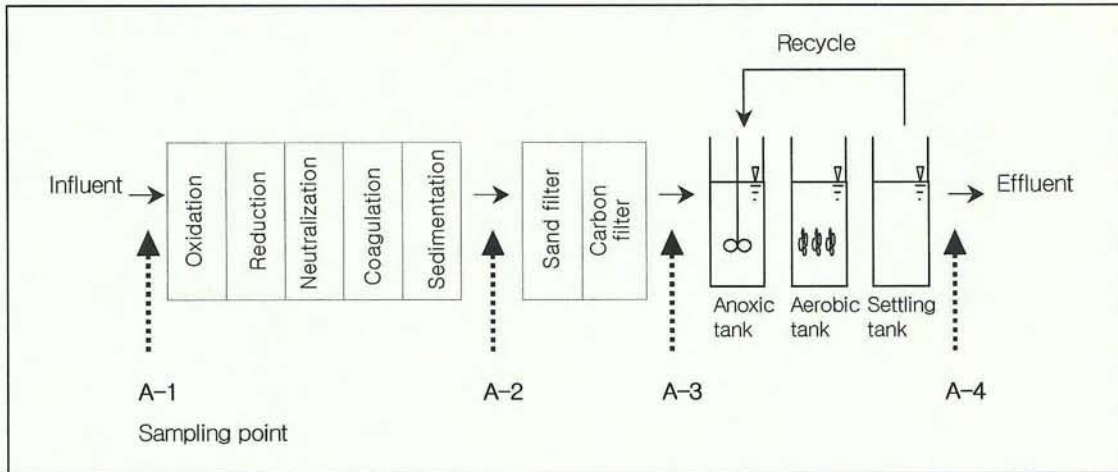


Fig. 8. Diagram of A wastewater treatment plant and sampling points.

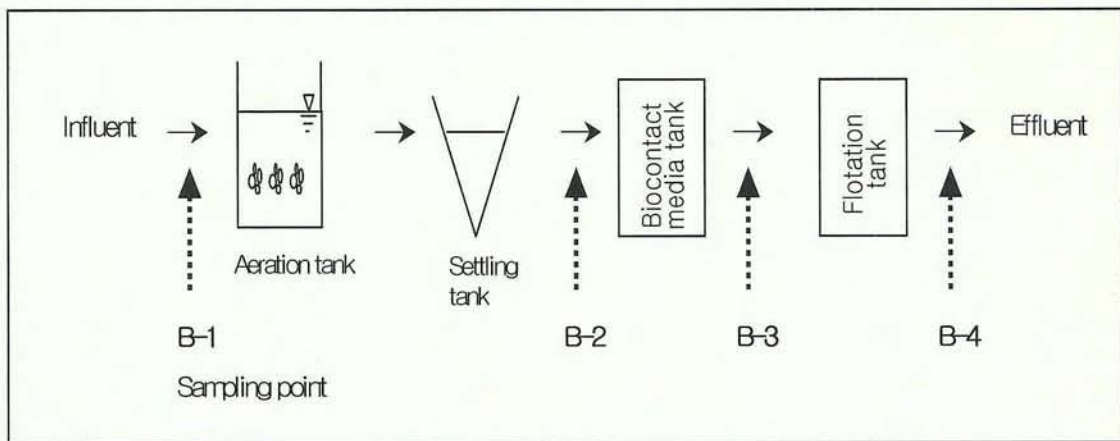


Fig. 9. Diagram of B wastewater treatment plant and sampling points.

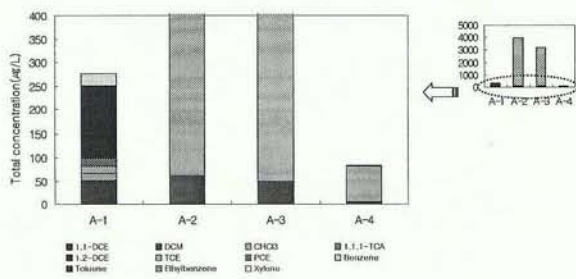


Fig. 10. Variation of VOCs at treatment stages of plant A.

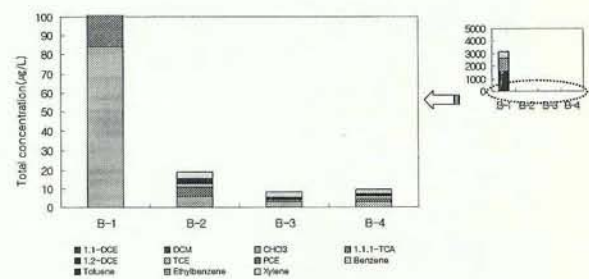


Fig. 11. Variation of VOCs at treatment stages of plant B.

Table 4. Specification of target sewage treatment plants

Plant	Capability (ton/day)	Inflow rate (ton/day)	Treatment process	Characteristics of industrial complex	
				No. of wastewater treatment facility	Major industries
P	534,000	Total : 397,000 Wastewater : 181,000	AS BNR-C	1,181	Plating Chemistry
S	279,000	Total : 239,000 Wastewater : 135,000	CNR	733	Textile Chemistry

오염물질의 생성을 최소화할 수 있는 방안을 모색해야 할 것이다.

합성수지를 생산하는 대상 사업장 B는 제품 생산 공정에서 톨루엔과 자일렌을 사용하여 폐수에서 검출될 가능성이 있다. 대상시료는 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 원수 및 포기조 후단, 담체조 후단, 방류류에서 채취하여 조사하였다. 분석 결과를 Fig. 11에 나타냈으며 원수에서는 BTEX 등 방향족 화합물이 다량 검출되는 등 총 8개 대상물질의 검출을 확인하였다. 대상물질은 1차 생물학적 처리를 거치면서 포기조에서 물질별로는 89% 이상 감소되었고 총량으로는 99% 감소가 일어났다. 이러한 변화량은 미생물에 의한 분해와 흡착에 의한 제거 뿐 아니라 물질 특성상 높은 증기압으로 인한 휘발이나 처리과정 중 포기기에 의한 탈기량도 상당부분 기여할 것으로 추측된다. 임 등¹⁷⁾은 실험을 통해 VOCs 중 대부분은 휘발 및 탈기에 의해 제거되며 벤젠, 디클로로메탄 등의 경우에는 생분해에 의한 제거도 중요한 부분을 차지하여 생분해와 휘발의 경쟁기작에 따라 상대적인 제거율이 결정됨을 확인한 바 있다.

3.2. 하수종말처리시설에서의 VOCs 배출특성

대상 하수종말처리시설에서는 단지 내 개별 사업장에서 1차적으로 자체 처리한 폐수를 종합 처리하여 서해 환경수계로 방류한다. 처리 시설별 특성 및 각 산업단지의 현황을 Table 4에 나타냈다. 각 시설로 유입되는 공장폐수량은 P 시설로 약 45%, S 시설의 경우에는 약 56%가 유입되는 것으로 조사되었다¹⁰⁾.

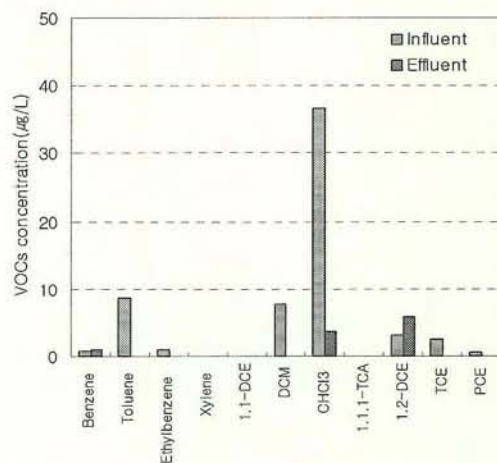


Fig. 12. Concentration of VOCs at influent and effluent in plant P.

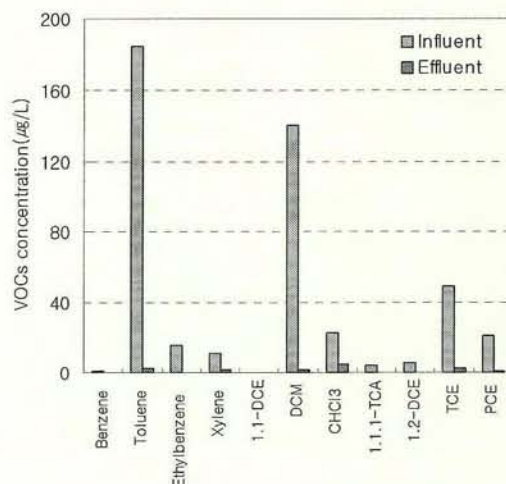


Fig. 13. Concentration of VOCs at influent and effluent in plant S.

대상 하수종말처리시설에서 채수한 원폐수와 방류수의 VOCs 검출농도를 Fig. 12 및 Fig.

13에 나타났다. P 시설의 경우 원폐수에서 클로로포름, 톨루엔 등의 8종이 검출되었다. 이들 물질은 처리과정을 거치면서 대부분 감소하였고 총 감소율이 83%였으며, 방류수에서는 클로로포름 등 3종이 10 $\mu\text{g/L}$ 이하로 검출되었다. 몇 가지 항목에서는 방류수에서 더 높은 경우도 있었는데 이는 유입에서 방류되기까지 걸리는 시간이 9시간 이상으로 상당한 시간적 차이가 있기 때문에 나타난 현상으로 추측된다.

S 시설에서는 P 시설보다 검출농도도 높고 물질종류도 더 다양하게 유입되어 톨루엔, 디클로로메탄, 트리클로로에틸렌 등 10종이 검출되었다. 방류수에는 물질별로 79% 이상 감소되었고 총량으로는 97%가 감소하여 클로로포름, 트리클로로에틸렌 등 6종이 미량 검출되었다. 그러나 유량을 고려한 오염부하량에 있어서, P 시설의 경우 폐수에 의한 총유입부하량이 10.88 kg/day, 전체 방류량의 총유출부하량이 4.07 kg/day로 산정되었고 S 시설의 경우 폐수에 의한 총유입부하량이 60.90 kg/day, 전체 방류량의 총유출부하량이 3.09 kg/day로 산정되었다. 대상 하수종말처리시설의 최종방류수는 서해상으로 방류되고 있으며 환경 생태계에 직접적인 영향을 미칠 수 있다는 점을 감안한다면, 그 농도가 낮게 나타난다 하더라도 유해화학물질에 대한 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

산업공단 지역의 폐수배출 개별사업장과 하수종말처리시설을 대상으로 VOCs를 분석하여 배출특성을 조사하였다. 또한 오염도가 높거나 검출물질이 다양했던 개별사업장을 선정하여 폐수처리과정에서의 VOCs 농도변화를 검토하였다.

1. 개별사업장 폐수방류수 분석결과, 클로로포름, 자일렌, 디클로로메탄 순으로 검출빈도가 높았으며 특히 할로젠족 탄화수소의 오염

기여가 높았다. 농도범위는 대체로 낮게 나타나 대상지역에서의 VOCs 배출이 우려할 만한 수준은 아닌 것으로 나타났다.

2. 업종별 특성에 있어서, 도금업종의 오염부하가 높았으며 화학업종은 검출물질은 다양했으나 낮은 검출농도를 보였다.

3. 폐수처리과정에서의 원폐수에 대한 방류수의 물질별 감소율은 89% 이상이었으며 낮은 농도수준으로 방류되었으나, 처리과정 중 사용하는 화학물질로 인해 새로운 유해물질 생성의 가능성이 확인되었다.

4. 하수종말처리시설로 유입되는 폐수 내 잔류하는 VOCs는 처리과정을 거치면서 상당량 감소하여 방류수에서는 미량 검출되었다. 그러나 공공수역으로 직접 방류되어 생태계에 영향을 미칠 수 있다는 점을 고려하여, 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 정윤철, 손대희 (2002), 유해물질의 폐수배출허용기준 설정을 위한 조사평가체계연구, *한국물환경학회지*, **18(2)**, pp. 103-112.
2. 환경부 (2002). 특정수질유해물질 확대지정 및 배출허용기준 설정 연구.
3. 환경부 홈페이지, 휘발성유기화합물.
4. Anastasia, D. N. and Spyros, K. G. (2002), Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece, *Water Research*, **36**, pp. 2883-2890.
5. 유갑봉, 임봉수 (2003), 충남지역 지하수 중 VOCs 분포특성연구, *대한환경공학회지*, **25(3)**, pp. 340-345.
6. Kevin A. S., Pual A. E. and Michael O. R. (2006), Integrated understanding of urban land, groundwater, baseflow and surface-water quality-The city of Birmingham, UK. *Science of the Environment*, **360**, pp. 180-195.
7. Ming P., Leland M. V. and Sean X. L. (2003), Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation, *Journal of*

- Hazardous Materials*, **B98**, pp. 69-90.
8. 정용식, Chen Xiaoying, 정중식 (2005), 휘발성유기화합물 함량이 높은 산업폐수의 처리, *대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집*, pp. 1447-1449.
 9. 이경호 (2003), 수중 속에 존재하는 VOC에 대한 활성탄과 황토의 흡착 비교, *한국환경분석학회지*, **6(3)**, pp. 179-188.
 10. 경기도공단환경관리사업소 2007년 현황자료.
 11. 환경부 (2007), 2005년 화학물질 배출량 조사결과 보고서, 2005년도 배출량조사 세부통계자료.
 12. 환경부 (2002), 먹는물 공정시험법.
 13. 환경부 (2006), 환경부고시 제2006-52호.
 14. 권기홍 (2005), 유해성 탈지제의 대체를 통한 도금공정의 개선, *환경관리학회지*, **11(4)**, pp. 305-311.
 15. 환경부 (2005), 공장폐수의 발생과 처리.
 16. 박선구, 류재근 (1999), 업종별 산업폐수의 유기화학물질 배출특성에 관한 연구, *한국물환경학회지*, **15(4)**, pp. 571-580.
 17. 임성균, 정연균, 고광백, 최광호 (1998), 하수처리장에서의 VOC 거동을 예측하기 위한 모형의 검증 및 민감도 분석, *대한토목학회지*, **18(2)**, pp. 95-105.

경안천유역 수질모델 연구

민윤기 · 김요용 · 최일우 · 김미정 · 장영호 · 김극태 · 신형순 · 강동한
수질화학팀

Water Quality modelling in the Gyeongan River, Gyeonggi

Yoon-Ki Min, Yo-Yong Kim, Il-Woo Choi, Mi-Jung Kim, Young-Ho Jang,
Kuk-Tae Kim, Hyung-Soon Shin and Dong-Han Kang
Water Chemistry Team

Abstract : For the comprehensive water quality management, Ministry of Environment (MOE) codified the Total Water Pollution Load Management system(TWPLM). Rational water quality management is prerequisite of successful enforcement for TWPLM. This paper describes about water quality model(Qual2K) applied to the Gyeongan River. The reliability index(the indicator of the model performance) were 1.06~1.43 from the calibration and verification. According to Qual2K, BOD concentration of the Gyeongan River decreased about 36% of the pollutant loading by Youngin sewage treatment plant effluent quality was improved. We will be modified with more reliable measurement data about pytoplankton, bottom algae and SOD(sediment oxygen demand) in near future.

Key Words : Gyeongan River, Qual2K, Water quality model

요약 : 우리나라 수질관리정책은 기존의 배출원 관리정책에서 수질오염총량관리제를 바탕으로 한 유역관리정책으로 변화하고 있다. 수질오염총량제도의 성공적인 시행을 위한 전제조건은 합리적인 수질관리이다. 이를 위해서 수질모델을 많이 이용하고 있고 있는데 본 연구에서는 Excel 기반의 Qual2K를 이용하여 경안천 유역의 수질모델을 구축하였다. 구축한 경안천 수질모델의 검보정시 신뢰도 지수는 1.06~1.43으로 나타나 비교적 수질모델의 적합성이 높은 것으로 나타났다. 또한 수립한 수질모델을 바탕으로 경안천 상류지역 오염부하량의 주요 배출원인 용인하수처리장의 수질개선 등을 가정한 오염원 삭감 시나리오에 대한 수질개선 효과 예측시 36%의 수질개선효과가 있는 것으로 모의되었다. 본 연구에서 다루지 못한 조류 및 SOD(Sediment Oxygen Demand) 등에 대한 사항은 연구를 계속 진행하여 보다 현실적인 수질모델을 수립해야 할 것이다.

주제어 : 경안천, Qual2K, 수질모델

1. 서 론

현재 수질관리정책은 유역관리정책으로 변화하고 있다. 유역관리정책이란 기존 배출수질 관리와 달리 유역전반에 대한 오염원 배출총량을 관리하는 정책을 말하며, 수질오염총량관

리제로 표현하기도 한다. 이와 같이 수질오염총량제도를 유역관리를 위한 기본도구로 활용하면서 수질관리정책 시행에 따른 수질개선 효과예측 및 유역의 환경용량 산정 등 오염총량제도를 시행하기 위한 자료가 필요하게 되었다. 우리나라에서 수질오염총량제도를 처음

시행한 지역은 한강수계 경안천 유역의 광주 시이다. 한강수계의 수질오염총량제는 시장·군수의 재량에 따라 실시여부를 선택할 수 있는 임의제로 운영되고 있다. 때문에 경안천 유역을 공유하는 용인시는 아직까지 수질오염총량제도를 실시하지 않고 있다.

물환경관리기본계획¹⁾에 의하면 경안천의 목표수질은 BOD 3.5 mg/L이다. 달성기간은 2015년이나 2006년말 현재 경안천 수질은 BOD 4.4 mg/L로서 목표수질을 달성하기 위하여 경안천 전체 유역을 대상으로 수질오염총량관리제를 이용한 체계적이고 합리적인 수질관리정책을 시행할 필요가 있다.

수질오염총량제도의 성공적인 시행을 위한 전제조건은 합리적인 수질관리이다. 이를 위해서 수체와 오염물질의 순환과정을 해석해야 하는데 이러한 과정은 주로 수질모델을 이용하고 있다. 그동안 우리나라에서는 1985년 미국 EPA가 개발한 수질모델인 Qual2E를 많이 사용하여 왔으며, 현재 Qual2E를 국내 실정에 맞도록 수정한 Qualko, Qual-NIER 등이 개발되어 수질오염총량관리제도 운영에 사용하고 있다. 최근에는 Excel 프로그램을 기반으로 Qual2K가 개발, 보급되어 기존 수질모델에 비하여 사용자 편의성이 많이 개선되었다^{2,4)}.

본 연구에서는 Qual2K를 이용하여 경안천 유역의 체계적인 수질관리를 위한 수질모델을 수립하고, 오염원 삭감 시나리오에 따른 수질 개선효과를 예측하고자 하였다. 또한 향후 수질오염총량계획 수립 및 목표수질 설정을 위한 도구로도 활용하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 연구대상

2.1.1. 연구대상

본 연구대상지역은 경안천 유역으로 동경 127°, 북위 37°에 위치하고 있다. 경안천은 경기도 용인시 호동 문수봉에서 발원하여 북서류하다 용인시를 관류하면서 방향을 북으로 바

꾸어 광주시를 관류하고, 경안천 최대 지류인 곤지암천을 합류한 후 수도권의 상수원인 팔당호로 합류한다. 경안천 유역은 유역면적은 561 km², 유로연장 47.38 km, 유역인구 378,978명이며 지방하천(용인시 구간) 및 국가하천(광주시 구간)으로 나누어진다. 경안천은 제1지류인 오산천, 곤지암천 등과 금학천, 양지천 등의 제2지류로 구성되어 있다⁵⁾.

2.1.2. 단위유역⁵⁾

경안천 유역의 단위유역은 경안천 본류와 제1지류인 오산천 및 곤지암천을 중심으로 총 5개로 구분하였다(Table 1, Fig. 1).

Table 1. The unit basins of Gyeongan River

Unit basin	Section	Remark
Gyeongan_upper	the head of Gyeongan ~ the junction of Osan	Mainstem (20~40km)
Osan	the head of Osan ~ the junction of Osan	Tributary (12km)
Gyeongan_middle	the junction of Osan ~ the junction of Gonjiam	Mainstem (5~20km)
Gonjiam	the head of Gonjiam ~ the junction of Gonjiam	Tributary (25km)
Gyeongan_down	the junction of Gonjiam ~ the end of Gyeongan	Mainstem (0~5km)



Fig. 1. The basin of the Gyeongan River.

2.2. 수질 및 유량측정

경안천 유역의 수질 및 유량측정은 분류 및 지류로 구분하여 측정지점을 선정하였다(Fig. 2). 유량측정(유속-단면적법) 및 온도, pH, BOD, COD 등 14개 수질측정항목은 수질오염 공정시험방법에 따라 수행하였다.

Table 2. Water quality analysis item

Item	Remark	Item	Remark
Temp.	In-Situ	T-N	-
pH	In-Situ	NH ₄ -N	-
DO	In-Situ	NO ₂ -N	-
Conductivity	In-Situ	NO ₃ -N	-
SS	-	T-P	-
BOD ₅	CBOD _f	PO ₄ -P	-
COD _{Mn}	-	Chl-a	-

3. 수질모델

3.1. 하천 수질모델 : Qual2K^{2-4,6-8)}

하천 수질모델은 Qual I (1970), Qual II (1973), Qual2E(1980)로 발전되어 왔으며, 최근에는 대형하천 및 호수의 일부 반응기작까지 고려한 Qual2K(2002)가 개발되었다. Qual2K는 Tufts University의 Chapra and Pelletier에 의해 개발된 모델로 미국 EPA에서는 Qual2E 모델의 단점을 보완할 수 있는 차세대 모델로 지원하려고 하고 있다.

Qual2K는 Qual2E에서는 모의가 불가능한 수초나 부착조류에 의한 용존산소 변화, 부유조류 사멸시 발생하는 유기물 변화 및 무산소 상태에서 반응이 일어나는 탈질화 과정 등이 포함되어 있으며, 수지형 지류를 가진 대형수계에도 활용이 가능하도록 구간(Reach)와 계산요소(Computational Element)의 최대 한계값이 대폭 확장되었다. 또한 Microsoft Windows 환경에서 VBA(Visual Basic for Application)를 사용하여 Excel 프로그램으로써 사용자가 쉽게 모의결과를 확인할 수 있는 장점이 있다.

이와같이 Qual2K는 기존 수질모델보다 한단

계 발전된 모델로서 Qual2E와 비교할 때 다음과 같은 유사성과 차이점을 가지고 있다(Table 3).

Table 3. Similarities and Differences between Qual2E and Qual2K

Similarities
• One dimensional • Branching • Steady state hydraulics • Diel heat budget • Diel water-quality kinetics • Heat and mass inputs
Differences
• Software Environment and Interface • Model segmentation • Carbonaceous BOD speciation • Anoxia • Sediment-water interactions • Bottom algae • Light extinction • Both alkalinity and total inorganic carbon are simulated. • A generic pathogen is simulated. • Reach specific kinetic parameters • Weirs and waterfalls

3.2. 기본원리⁶⁻⁸⁾

Qual2K는 기존의 Qual2E를 구간으로 하였으므로 기본원리는 동일하다. Qual2K는 각 구간별 질량이동을 Fig. 3과 같이 가정한다.

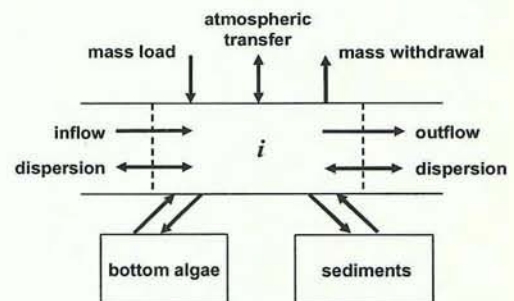


Fig. 3. Mass balance in a reach segment *i*.

이와같은 조건에서 Qual2K는 Fig. 4와 같은 상호작용을 바탕으로 수질의 모의한다. 모의가 가능한 수질항목은 총 16종이며, 이를 위한 상태변수들은 Table 4에 나타내었다.

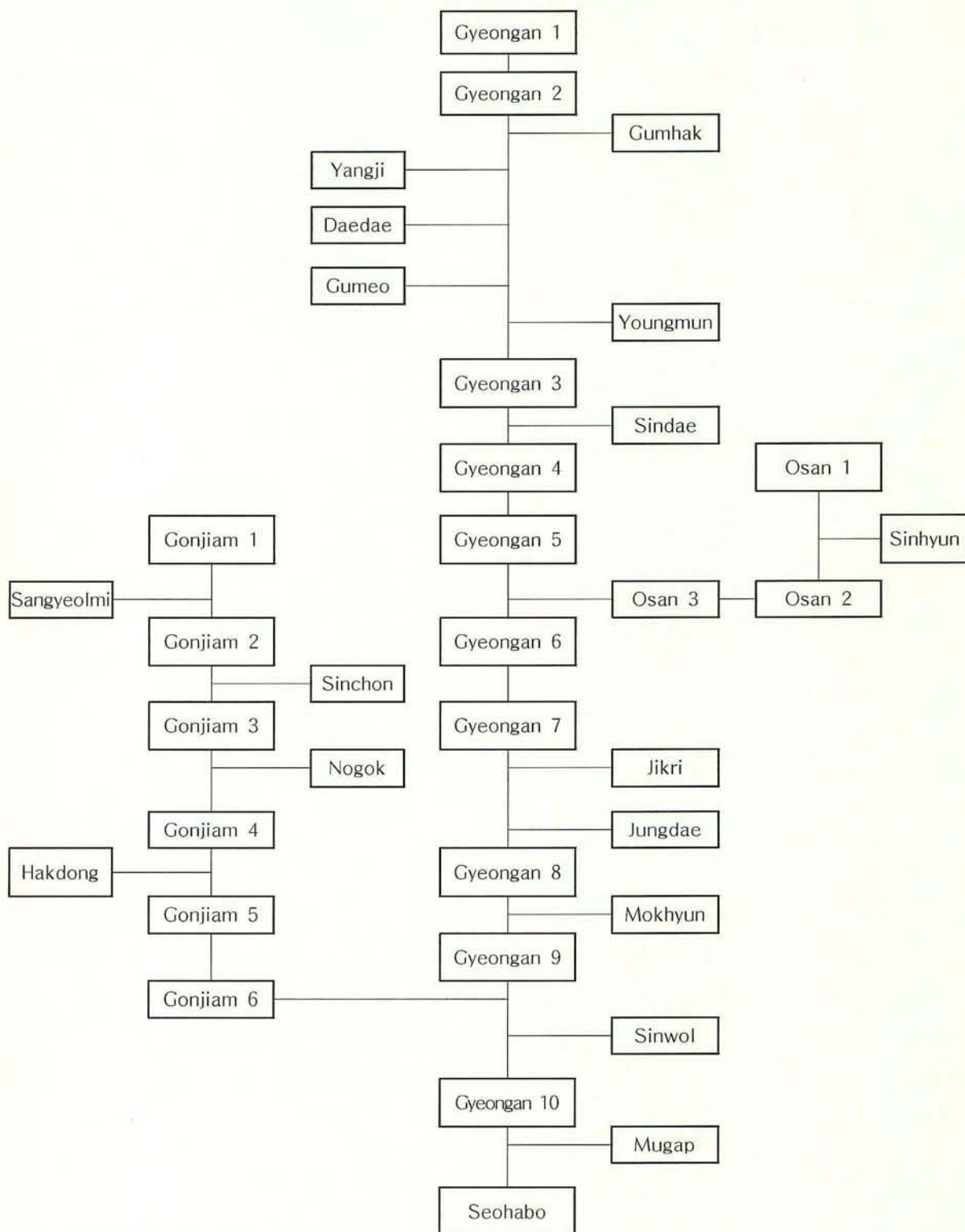


Fig. 2. Monitoring stations along the basin of Gyeongang River.

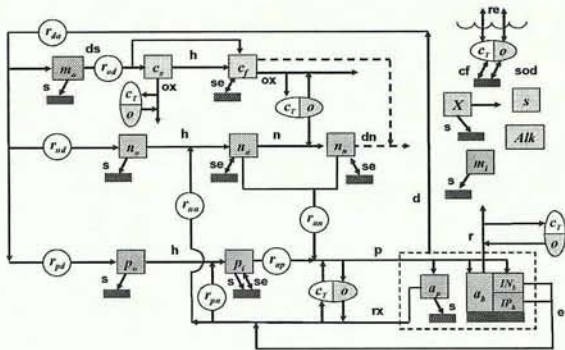


Fig. 4. Model kinetics and mass transfer processes. Kinetic processes are dissolution (ds), hydrolysis (h), oxidation (ox), nitrification (n), denitrification (dn), photosynthesis (p), respiration (r), excretion (e), death (d), respiration/excretion (rx). Mass transfer processes are reaeration (re), settling (s), sediment oxygen demand (SOD), sediment exchange (se), and sediment inorganic carbon flux (cf).

Table 4. Model state variables

Variable	Symbol	Units
Conductivity	s	mhos
Inorganic suspended solids	m_i	mgD/L
Dissolved oxygen	o	mgO ₂ /L
Slowly reacting CBOD	c_s	mgO ₂ /L
Fast reacting CBOD	c_f	mgO ₂ /L
Organic nitrogen	n_o	gN/L
Ammonia nitrogen	n_a	gN/L
Nitrate nitrogen	n_n	gN/L
Organic phosphorus	p_o	gP/L
Inorganic phosphorus	p_i	gP/L
Phytoplankton	a_p	gA/L
Detritus	m_o	mgD/L
Pathogen	X	cfu/100 mL
Alkalinity	Alk	mgCaCO ₃ /L
Total inorganic carbon	c_T	mole/L
Bottom algae biomass	a_b	mgA/m ²
Bottom algae nitrogen	IN_b	mgN/m ²
Bottom algae phosphorus	IP_b	mgP/m ²

3.3. 모델적합성 평가

하천수질을 모의하기 위한 모델의 적합성 평가방법은 여러 종류가 있다. 대부분 실측값과 모의값 사이의 편차를 이용하는 방법을 많이 사용하는데⁹⁻¹¹⁾ 본 연구에서는 신뢰도 지수

(Reliability Index, RI) 평가방법을 이용하였다.

신뢰도 지수는 다음의 식을 이용하여 구하는데 모의값과 실측값이 일치하면 값이 1.0이 되고, 두 값의 차이가 클수록 신뢰도 지수값은 1.0보다 큰 값을 갖게 된다. 보통 2이하의 값을 가지면 모델의 적합성은 양호한 것으로 판단한다.

$$RI = \frac{1 + \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^T \sum_{n=1}^N \frac{[1 - Y_{tn}/X_{tn}]^2}{[1 + Y_{tn}/X_{tn}]^2}}}{1 - \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^T \sum_{n=1}^N \frac{[1 - Y_{tn}/X_{tn}]^2}{[1 + Y_{tn}/X_{tn}]^2}}}$$

Y_{tn} : 실측자료 X_{tn} : 모델자료
 T : 측정기간의 횟수
 N : (X,Y)조의 수

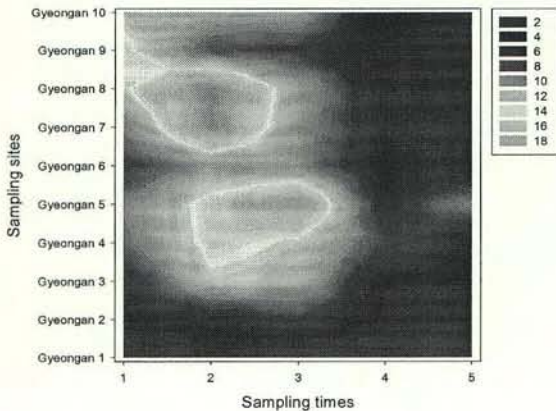
4. 실험결과

4.1. 수질 및 유량측정결과

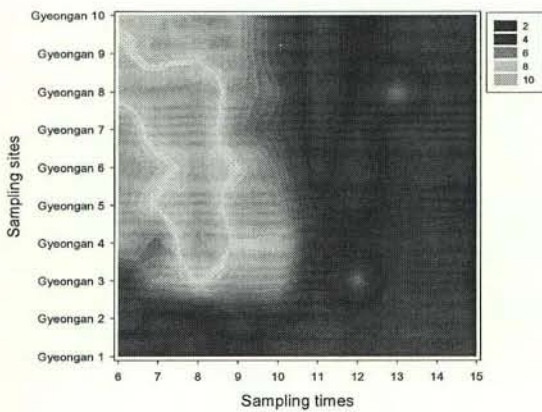
4.1.1. 경안천 수질변화 특성

2007.04 ~ 2007.11월까지부터 8일 간격으로 수질을 측정된 결과(총 24회) 계절변화에 따라 수질변화도 뚜렷하게 나타났다(Fig. 5). 봄철에는 비점오염부하 및 측정기간 중 하천정비공사의 영향으로 인하여 경안천 하류유역의 BOD가 최고 19.2 mg/L를 기록하기도 하였다. 하절기에는 7월 중반(11회)이후 풍부한 유량과 함께 수질이 점차 양호해 짐을 알 수 있었다. 그리고 가을철로 접어들면서 경안천 수질이 전수역에 걸쳐 매우 양호하게 유지되는 것으로 나타났다.

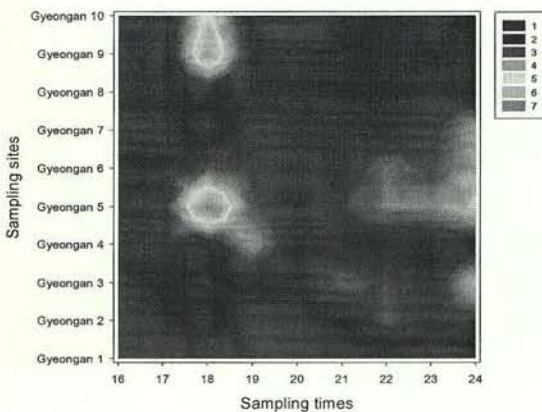
경안천은 용인시 및 광주시 중심지역을 통과하는 하천이다. 경안천 수질의 공간적 분포를 살펴보면 상류 용인시 중심지역을 지나는 Gyeongang 2~3지점과 광주시구간을 통과하는 Gyeongang 8지점에서 수질변화가 일어남을 알 수 있다. 그 원인인 우수토실 관리부실로 인하여 하수가 관거로 배제되지 않고 하천으로 월류되는 것과 도로 및 하천변 주차장 등에서 유입되는 비점오염부하 때문이라고 생각한다.



(a) spring



(b) summer



(c) autumn

Fig. 5. Spatial-Temporal distribution of the Gyeongan River BOD concentration(mg/L).

4.1.2. 유량측정결과

경안천 유역의 유량측정은 수질측정과 동일

하게 2007.04~2007.11월까지 총 24회에 걸쳐 측정하였다. 본 연구에서는 그 중 모델구축에 사용한 봄, 가을철 유량을 중심으로 경안천의 중간지점인 Gyeongan 6지점 유량을 Fig. 6에 나타내었다. 물환경관리기본계획 및 한강수계 수질/수량 측정결과^{12,13)}에 따르면 Gyeongan 6 지점 부근의 저수기 유량은 약 $1.7 \text{ m}^3/\text{s}$ 이며, 평수기 유량은 약 $2.3 \text{ m}^3/\text{s}$ 이다.

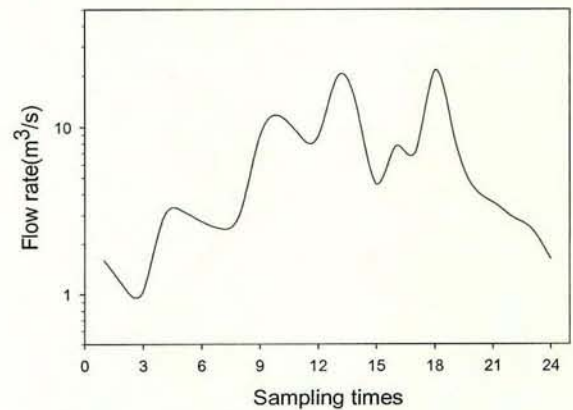


Fig. 6. Flow rate of Gyeongan 6.

4.2. 모델입력자료

4.2.1. 모델구성 및 유량계수

경안천 유역을 모의하기 위한 모델구성은 Fig. 2와 같이 경안천 본류를 중심으로 오산천, 곤지암천 유역을 지류로 하고, 그 외 유입지천 및 유역의 하수처리장은 점오염원으로 구성하였다. 그리고 모의구간 40 km를 5개 단위유역, 19개 구간, 80개 계산요소로 나누어 수질모델을 수립하고 보정 및 검증을 하였다.

Qual2K에 사용된 수식은 하천길이를 축으로 하여 일차원적 물의 흐름, 확산에 의한 물질이동, 물리적, 생물학적 변화, 점오염원에 의한 유입 등을 포함하고 있다. 이러한 현상을 모의하기 위해서는 수리학적 특성과 각 수질인자의 변화계수, 수문학적 물수지가 결정되어야 한다. 본 연구에서 경안천의 수리학적 특성(유속, 수심, 유량관련계수)은 봄(4~5월) 및 가을(10~11월)에 실측한 자료를 바탕으로 다음의

회귀식을 이용하여 산출하였다(Table 5).

$$V = aQ^b \quad H = cQ^d$$

V: 평균유속(m/s) Q: 유량(m³/s)
H: 평균수심(m) a, b, c, d: 계수

Table 5. Hydraulic factor in the Gyeongan River

Reach	Velocity		Depth	
	a	b	c	d
1	0.7623	0.8476	0.1893	0.2761
2	0.2668	0.5265	0.1919	0.4523
3	0.1746	0.6313	0.1730	0.6286
4	0.0620	0.7939	0.2857	0.3125
5	0.3630	0.4049	0.1158	0.3460
6	0.1940	0.5005	0.1332	0.3306
7	0.1940	0.5005	0.1332	0.3306
8	0.1505	0.3095	0.1180	0.9795
9	0.1301	0.8509	0.3251	0.1874
10	0.1301	0.8509	0.3251	0.1874

4.2.2. 반응계수

본 연구에서는 Qual2K에서 모의가능한 16개 수질항목 중 DO, CBOD_t, T-N, T-P, NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄⁻를 선정하여 수질을 예측하였다. 7개 항목 수질을 모의하기 위하여 사용한 각 구간별 상태변수들의 값은 모델보정 및 검증 과정에서 시행착오법으로 산정하였다(Table 6).

4.3. 모델보정 및 검증

4.3.1. 모델보정

본 연구에서 수질모델 보정은 경안천의 저수기 유량에 가까운 11월 측정자료를 사용하였다. 경안천 본류구간 10개 지점을 대상으로 모델보정 결과, RI값은 1.14~1.38로 나타났다(Table 7).

수질모의항목 7개 중 DO, CBOD_t, T-N, T-P의 보정결과를 그림으로 나타내었다(Fig. 7). 세로축은 각 항목의 농도(mg/L 또는 µg/L)를, 가로축은 하류지점 상류까지의 거리(km)이다.

Table 6. Calibrated parameters

Parameter	Value	Unit
Carbon	40	gC
Nitrogen	7.2	gN
Phosphorous	1	gP
Dry Weight	100	gD
Chlorophyll	1	gA
ISS settling velocity	0.1 ~ 0.5	m/day
O ₂ reaeration model	Owens-Gibbs	
Fast CBOD oxidation rate	0.3 ~ 1.2	day ⁻¹
Organic N hydrolysis	0.1 ~ 1.0	day ⁻¹
Organic N settling velocity	0.1 ~ 0.3	m/day
Ammonium nitrification	1 ~ 10	day ⁻¹
Nitrate denitrification	0.05 ~ 0.1	day ⁻¹
Sed. denitrification transfer coeff.	0.05 ~ 0.1	day ⁻¹
Organic P hydrolysis	0.1 ~ 1.0	day ⁻¹
Organic P settling velocity	0.1 ~ 1.0	m/day
Inorganic P settling velocity	0.5 ~ 1.5	m/day
Detritus dissolution rate	5	day ⁻¹
Detritus settling velocity	0.1	m/day

4.3.2. 모델검증

본 연구에서 모델검증은 평수기 유량에 근접한 10월 측정자료를 활용하였다. 모델보정과 동일한 방법으로 모델 적합성을 평가하였다(Table 7, Fig. 8). 모델검증결과 보정결과에 비하여 DO는 유사한 결과를 나타냈으며, BOD 및 NH₄⁺는 실측값보다 높게 모의되는 것으로 나타났다. 그러나 NO₃⁻, T-N, PO₄⁻, T-P의 경우는 실측값과 매우 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

Table 7. Reliability index for calibration and verification

	DO	BOD	NH ₄	NO ₃	T-N	PO ₄	T-P
Calibration	1.14	1.20	1.38	1.15	1.17	1.35	1.33
Verification	1.15	1.34	1.43	1.06	1.06	1.19	1.19

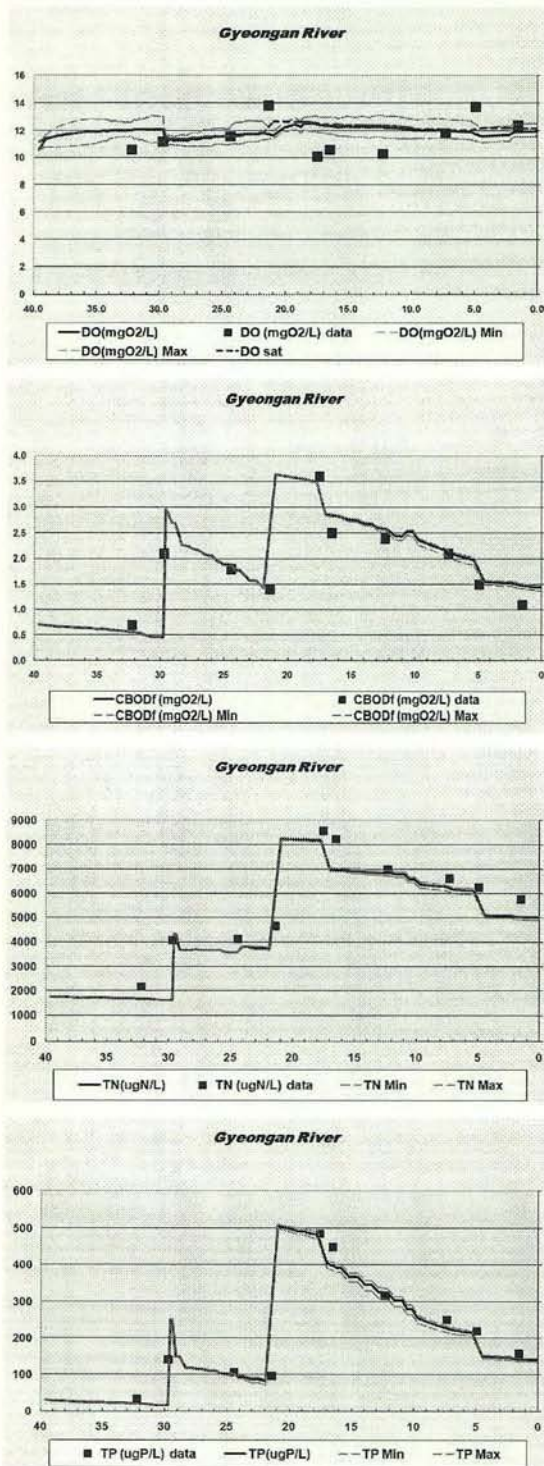


Fig. 7. Calibration of water qualities in Gyeongang River.

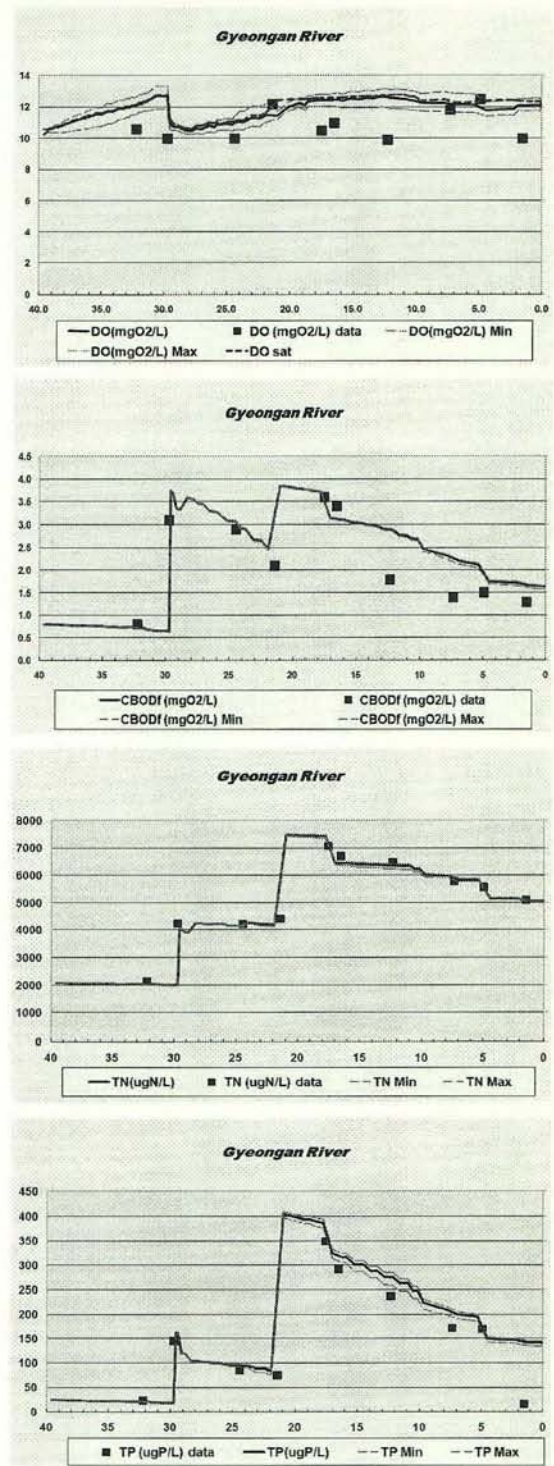


Fig. 8. Verification of water qualities in Gyeongang River.

4.4. 수질개선 시나리오에 따른 수질예측

4.4.1. 경안천 유역 오염배출량

경안천 유역의 총 BOD 배출량은 11,056 kg/일이다(2006년말 기준). 이를 단위유역별, 배출원별로 살펴보면 경안천 상류지역의 생활계 오염원이 차지하는 비중이 상당히 큰 것을 알 수 있다(Table 8). 그러나 경안천 중하류 및 곤지암천 유역인 광주시 지역은 수질오염총량제가 이미 실시중이어서 상당부분 체계적인 오염원 관리가 이루어지고 있어 오염물질 배출량이 경안천 상류지역보다 작게 배출되고 있다.

Table 8. Daily BOD loads of the basin⁵⁾

Source Basin	Generation loads(kg/day)					
	Total	A	B	C	D	etc.
1	32,594	14,503	12,262	4,193	1,599	37
2	4,520	2,726	1,182	163	449	0
3	16,155	10,394	1,325	3,347	1,087	2
4	13,835	4,666	6,205	1,622	1,322	20
5	3,729	1,454	1,434	128	684	29
Sum	70,833	33,743	22,408	9,453	5,141	88

Source Basin	Discharge loads(kg/day)					
	Total	A	B	C	D	etc.
1	5,680	5,018	169	91	400	2
2	1,025	885	19	9	112	0
3	1,971	1,647	27	23	272	2
4	1,597	1,119	115	13	330	20
5	783	558	20	5	171	29
Sum	11,056	9,227	350	141	1,285	53

Basin : 1. Gyeongang_upper, 2. Osan, 3. Gyeongang_middle,

4. Gonjam, 5. Gyeongang_down

Source : A. Domestic, B. Livestock, C. Industry, D. Land use

경안천 유역 오염물질 배출량 중 50%를 차지하고 있는 경안천 상류유역의 경우 대부분의 오염물질이 생활계에서 배출되고 있다. 이들 오염물질은 용인하수처리장을 통하여 경안천 수계로 배출된다. 용인하수처리장에서 방류되는 BOD 부하량은 340 kg/일로 경안천 상류유역 BOD 유달부하량의 약 70%를 차지하고 있다.

4.4.2. 수질개선 시나리오 및 수질예측

경안천 수질개선을 위해서는 무엇보다도 상류유역의 수질개선이 시급한 상황이다. 이를 위하여 우선 유달부하량의 70%를 차지하고 있는 용인하수처리장 방류수질 개선이 중요하다. 현재 용인하수처리장 방류수질은 BOD 7.5 mg/L, NH_4^+ 6 mg/L, T-P 1.5 mg/L 수준을 유지하고 있다. 앞으로 방류수질은 BOD 5 mg/L 이하, NH_4^+ 1 mg/L 이하, T-P 1 mg/L 이하로 개선한다(Simulation scenario_1)는 조건으로 경안천 수질을 모의하면 경안천 상류유역의 수질은 BOD 27%, T-N 32%, T-P 19%정도 개선되는 것으로 나타났다(Fig. 9).

또한 하수관거 정비사업을 통한 하수월류수 유입차단 및 환경공영제(팔당지역 7개 시·군 하수미처리지역의 개인하수처리시설 중 적정 운영관리가 미흡한 시설에 대한 기술 및 재정 지원 제도로 경기도에서만 시행하고 있음) 시행으로 인한 개인하수처리시설의 방류수질 개선으로 경안천 상류유역 유입지천(금학천, 양지천, 대대천, 금어천, 영문천, 신대천)의 수질을 개선할 수 있다(Simulation scenario_2)는 시나리오를 추가로 분석하였다(용인하수처리장 방류수질개선 포함). 유입지천의 수질관리 목표는 BOD 1.5 mg/L 이하, T-N 4 mg/L 이하, T-P 0.1 mg/L 이하로 설정하여 경안천 상류유역 수질을 모의한 결과(Fig. 9) 현재보다 BOD 36%, T-N 34%, T-P 24%정도 수질이 개선되는 것으로 나타났다.

5. 결 론

본 연구는 경안천 유역을 대상으로 수질모델을 수립하고 수질개선사업 시행에 따른 성과를 예측하고자 하였다. Qual2K를 이용한 경안천 수질모델 검·보정 결과, 모의항목 7개에 대하여 비교적 양호한 예측이 가능하였다. DO, BOD, NH_4^+ 의 경우 실측값보다 다소 높은 모의경향을 나타내었다.

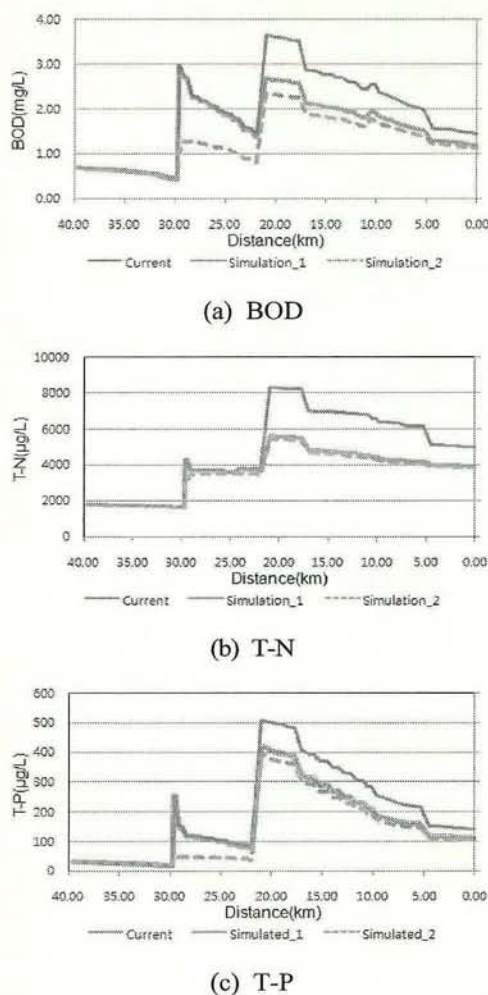


Fig. 9. Simulated water quality for the scenario.

또한 기존의 수질모델과 달리 Qual2K는 각 단위구간별 상태변수를 사용할 수 있어 T-N, NO_3^- , T-P, PO_4^- 항목은 거의 실측값에 가까운 모의결과를 얻을 수 있었다.

수질개선 시나리오에 따른 수질예측 결과, 경안천 상류유역의 수질은 용인 하수처리장 방류수질에 매우 민감함을 알 수 있었다. 용인 하수처리장 방류수질 개선시 경안천 수질은 현재보다 19~32%정도 수질개선이 가능하며, 또한 금학천, 양지천 등 지천의 수질개선을 통하여 24~36%정도 수질이 개선되는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 Qual2K에서 모의가능한 16개 항목 중 DO, BOD, T-N, T-P 등 7개 항목에

대해서 수질모델을 수립하였으므로 향후 SOD, 병원균 등에 대한 모델수립을 계속 진행하여 보다 안정적인 수질모델을 수립할 필요가 있다. 또한 현재 진행중인 2007년말 기준 오염물질 배출현황 자료를 바탕으로 단위유역별 유달부하율 및 삭감부하량 산정 등을 수행하여 합리적인 경안천 수질관리를 위한 노력을 계속해야 할 것이다. 따라서 향후 경안천 유역뿐만 아니라 타 유역에 대해서도 수질오염총량관리계획 수리 및 목표수질 설정을 위한 도구로서 본 연구결과를 활용할 수 있도록 계속하여 수질모델을 보완하여야 할 것이다.

감사의 글

본 연구에서 경안천 유역의 수질 및 유량측정자료는 환경생태팀에서 수행하고 있는 “팔당수계 하천모니터링 사업”의 측정성과를 활용하였다. 휴일도 없이 수질오염총량관리지침에 따라 8일 간격으로 총 178개 지점에 대하여 측정, 분석에 여념이 없는 직원여러분께 감사의 인사를 전합니다.

참고문헌

1. 환경부, (2006), 물환경관리기본계획.
2. 금강수계관리위원회, 금강물환경연구소, (2006), 정상·비정상 모델링 기법개발 및 적용성 평가: 2년차(최종)보고서, 금강물환경연구소.
3. 송해원, (2006), 경안천 수계 유역관리 효과 분석을 위한 HSPF-Qual2K모델 연계적용에 관한 연구, 이화여자대학교 과학기술대학원.
4. 정성수, (2005), 안양천에서 Qual2E와 Qual2K 모델의 비교연구, 한경대학교 산업대학원.
5. 경안천 중권역관리계획 실무작업반 회의결과 (경기도 내부자료), (2007).
6. S.C. Chapra, G.J. Pelletier, (2003), Qual2K Documentation & Users Manual, Tufts University, Medford, MA., USA.
7. Prakash Raj Kannel, S. Lee, Y.-S. Lee, S.R. Kanel and G.J. Pelletier, (2007), Application

- of automated Qual2Kw for water quality modeling and management in the Bagmati River, Nepal, *Ecological Modelling*, **202**, pp. 503-517.
8. G.J. Pelletier, S.C. Chapara and Hua Tao, (2006), Qual2Kw - A framework modelling water quality streams and rivers using a genetic algorithm for calibration, *Environmental Modelling & Software*, **21**, pp. 419-425.
 9. 김미아, 김영희, 이홍근, 황대호, 김지영, (2004), 화옹호의 부영양화 방지를 위한 영양염류 삭감을 산정, *한국물환경학회지*, **20(6)**, pp. 589-596.
 10. 경기도보건환경연구원, (2001), 진위천의 수질 오염현황과 개선방안.
 11. 정종필, 김요용, 정연훈, 정은희, 박진호, 김태열, 이현진, 김종찬, (2005), 신천의 수질 개선방안 연구(II), *경기도보건환경연구원보*, **18**, pp. 207-217.
 12. 한강수계관리위원회, 한강물환경연구소, (2005), 수역별 수질/수량 관측망 설치 및 운영보고서.
 13. 한강수계관리위원회, 한강물환경연구소, (2006), 수역별 수질/수량 관측망 설치 및 운영보고서.

여 백

개인하수처리시설 고도처리공정 연구

신형순 · 김요용 · 최일우 · 김미정 · 장영호 · 민윤기 · 김극태 · 강동한
수질화학팀

Development of Nutrient Removal System on the Individual Sewage Treatment Plant

Hyung-Soon Shin, Yo-Yong Kim, Ill-Woo Choi, Mi-Jeoung Kim, Young-Ho Jang, Yoon-Ki Min,
Keug-Tae Kim and Dong-Han Kang
Water Chemistry Team

Abstract : The aim of this study is to find out the most suitable nutrient removal process on the individual sewage treatment plants which have been established to remove only organic matters. And the main purpose is to provide an optimum operating condition. As a result of this study, the individual sewage treatment plants should be composed of three reactors and chemical additional device, which are arranged with denitrification reactor, intermittent aeration reactor, aeration reactor. Namely, the 1st denitrification reactor should be anoxic condition, the 2st intermittent aeration reactor might be operated according to influent BOD₅ and total nitrogen(T-N) loading rate, and the 3rd aeration reactor should be aerated continuously in order to improve nitrification and sludge settling efficiency. Furthermore, total phosphorus(T-P) removal could be obtained by adding PAC(poly aluminium chloride) to the mixed liquor placed between last bio-reactor and 2nd settling tank. Consequently, the effluent BOD₅ and SS concentration were below 7 mg/L and T-N concentration was less than 12 mg/L. Also, T-P concentration could be obtained below 0.5 mg/L by injecting PAC(0.33 g Al³⁺ /inf. g T-P) into the system.

Key Word : individual sewage treatment plant, nutrient removal system, PAC(poly aluminium chloride)

요약 : 유기물 제거용 공법으로 설치된 개인하수처리시설에 적합한 고도처리공정을 개발하고, 안정적 운영 조건을 제시하고자 본 연구를 수행하였다. 개인하수처리시설에 가장 적합한 반응조 구성은 제1반응조 무산소조, 제2반응조는 유입 BOD와 T-N에 따라 포기/비포기를 조정하는 간헐포기방식, 마지막 생물반응조는 질산화와 슬러지 침강성 강화를 위해 연속포기로 운영하고, 인은 화학적 응집으로 제거하는 시스템인 것으로 판단된다. 실험결과 유출수내 BOD, SS는 7 mg/L이하, T-N 12 mg/L 이하를 달성하였으며, 응집제로 PAC를 주입(0.33 g Al³⁺/inf. g T-P)하여 T-P 역시 0.5 mg/L 이하로 처리 가능하였다.

주제어 : 개인하수처리시설, 고도처리, PAC(poly aluminium chloride)

1. 서 론

팔당특별대책지역 내 하수도 보급률은 2005년 기준 62.3%에 불과하여 경기도 평균(82.2%)에도 미치지 못하고 있는 실정이다¹⁾. 또한, 이 지역내 소규모 개인하수처리시설은 공공하수처리시설

용량의 90%에 해당하는 332,600 m³/d로 26,000개소가 넓은 지역에 산재되어 있으나, 공영관리가 아닌 개인소유자가 관리함에 따라 그 동안 팔당수질 악화의 주범으로 지목받아왔다^{2, 3)}.

이런 배경으로 2007년 하수도법을 개정하여 시설용량에 관계없이 BOD와 SS만 규제받던

개인하수처리시설에 대하여 시설용량 50 m³/d 이상 시설은 공공하수처리시설과 동일한 방류수 수질기준을 적용받도록 하수도법을 강화하였다(기존시설 2012년 적용). 그러나, 현재 팔당특별대책지역 내 설치된 약 1,000개소의 50 m³/d 이상 개인하수처리시설은 대부분 접촉산화공법, 활성슬러지공법 등 유기물 제거용 공법으로 설치되어 총질소(T-N)와 총인(T-P)을 규제기준(각각 20, 2 mg/L) 이내로 처리하는 것은 불가능한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 기존 2차처리 공법으로 설치된 시설에 대하여 최소한의 시설개선(Retrofitting)을 통하여 현장에 적용 가능한 고도처리공정을 개발하고, 안정적 처리를 유지할 수 있는 운영조건을 제시하고자 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 고도처리공정 구성

본 연구에서 고안한 반응조 모식도는 Fig. 1과 같다. 유입하수는 전처리 및 유량조정조를 거친 후 제1반응조로 유입하게 되며 제1반응조와 제2반응조는 원수부하에 따라 포기와 교반을 교대할 수 있도록 산기장치와 교반장치(agitator)를 동시 설치하고, 제3반응조는 연속 포기하도록 설계하였다. 제1반응조와 제2반응조는 포기시 유기물제거 및 질산화, 비포기시에 제1반응조는 원수이용 탈질, 제2반응조는 내생탈질을 기대하였다. 제3반응조는 연속 포기하여 잔류 유기물 제거 및 질산화, 슬러지 침강성이 강화되도록 설계하였다. 또한 통상적인 개인하수처리 시설은 잉여슬러지 처리설비가 없어 생물학적 방법으로 인을 제거(BPR)하여도 농축조의 혐기화에 따라 인의 재용출이 발생한다. 따라서 이러한 점을 고려하여 T-P는 응집제를 포기조 말단에 주입하여 화학 처리되도록 계획하였다.

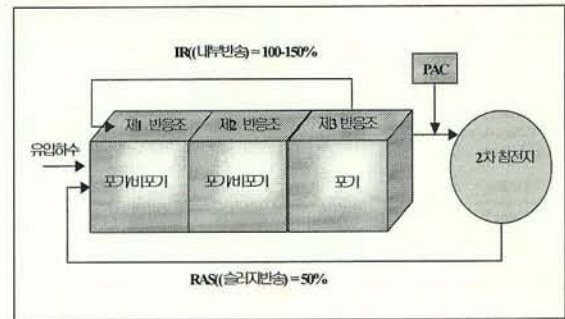


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale plant.

Table 1은 설계수질과 운영조건에 따른 고도처리공정 설계결과를 나타내었다. 수계오염총량관리기술지침⁴⁾에 제시된 주거시설의 대표농도에서 전처리조 및 유량조정조에서 제거될 양을 가정하여 설계농도를 산정하였으며 ASM2D 모델로 체류시간을 모의하였다. 기존 설치된 50 m³/d 이상 개인하수처리시설 현황을 조사한 결과 대부분 생물반응조 체류시간(HRT)이 15-30시간인 것으로 파악되어 설계체류시간은 현장 적용에 적합하다고 판단된다.

Table 1. Design conditions and results of lab-scale plant

Design conditions				Design results	
Inf. conc. (mg/L)	Design condition			HRT (hr)	
BOD 180	MLSS(mg/L)	3,000		tank-1	6.5
SS 150	IR(%)	100		tank-2	6.5
T-N 45	RAS(%)	50		tank-3	2.0
T-P 5	Temp.(°C)	15		2nd settler	3.0

2.2. 실험방법

2.2.1. 생물반응조 운영조건

반응조 운전조건은 크게 T-N 제거 조건 확립을 위한 Step-1, 2 단계와 화학적 인제거 조건을 실험 하였던 Step-3 단계로 구분하여 최적 운영조건을 산정하고자 하였다. Step-1에서는 의왕하수처리장

1차침전조 월류수를 그대로 이용하였으며, Step-2, 3 단계에서는 개인하수 C/N비(4.5)와 유사하도록 메탄올을 첨가하여 유입원수를 조정하였다. 이상의 운영조건 및 변경사항 등을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Operation conditions of lab-scale plant

	Aeration condition			Inf. conc. (mg/L)		
	Tank-1	Tank-2	Tank-3	BOD	T-N	T-P
Step-1-1	Ox/Ax ¹⁾	Ox/Ax	Ox ²⁾	110	34.4	7.8
Step-1-2						
Step-2	Ax ³⁾	Ox/Ax	Ox	154	30.2	5.5
Step-3						

※ 1) Ox/Ax : intermittent aeration

2) Ox : oxic condition

3) Ax : anoxic condition

2.2.2. 화학적 응집처리 운영조건

생물반응조 말단의 혼합액(mixed liquor) 1 L를 대상으로 Jar-test를 실시하였고 그 결과를 생물반응조에 연속주입하면서 최적주입량을 결정하고자 하였다. Jar-test 실험은 급속교반(200 rpm, 1 분), 완속교반(50 rpm, 10 분)과 침전과정(20 분)을 거친 상등액의 T-P, 알칼리도, pH를 측정하여 최적 응집제 주입량을 산정하였다.

응집제 주입지점은 Fig. 1과 같이 포기조 말단에서 2차침전조 이송관에 주입하는 것으로 선정하였다. 고도처리공법은 2차처리 공법보다 SRT를 길게 운전하므로 슬러지 bulking 및 슬러지 침강성저하가 우려되므로 T-P제거와 함께 SS를 개선할 목적으로 선정한 것이다⁵⁾. 또한 다른 지점에 비하여 슬러지발생량이 적고, 2차 침전조를 고액분리에 그대로 활용할 수 있는 장점이 있다. 응집제는 알칼리도 소모량이 적고 슬러지 생성량이 적으며 색도 등을 유발하지 않는 PAC⁶⁾(poly aluminium chloride, Al_2O_3 10%, 염기도 45-50%)를 선정하였고, 100배 희석하여 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 제거 특성

Fig. 2는 운전기간중의 유입수와 유출수의 BOD₅, COD_{Mn}, SS를 각각 나타냈다. 반응조 운전기간동안 각 단계별로 유입수부하와 반응조 포기조건변화, SRT, 내부반송량(Internal recycle) 등의 조건변화에 관계없이 안정적으로 처리되어 BOD₅, COD_{Mn}, SS 모두 처리수질 7 mg/L 이하를 달성할 수 있었다.

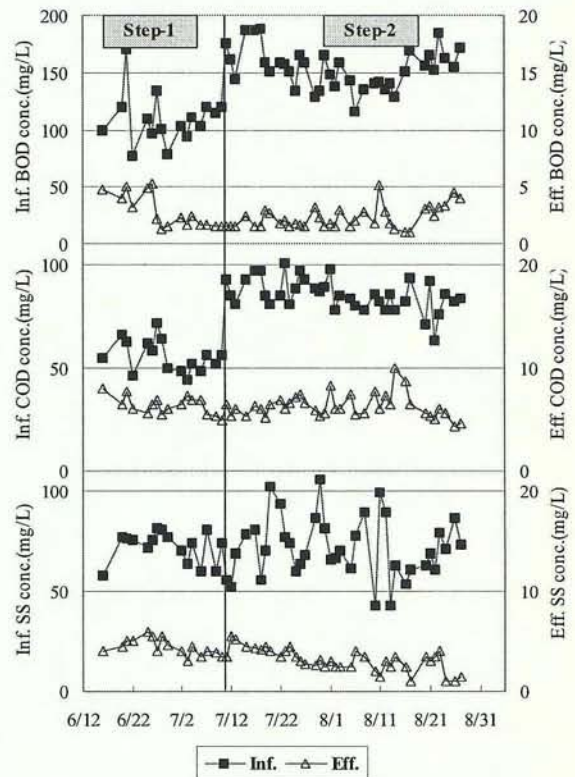


Fig. 2. Variations of BOD₅, COD_{Mn}, SS with different operating conditions.

3.2. T-N 제거 특성

Fig. 3은 운전기간중의 유입수와 유출수의 T-N 변화를 나타내었다. 하수처리장 1차침전조 월류수(C/N비 3.4)를 원수로 이용하였던

Step-1에서는 간헐포기비와 포기조건을 조정하여도 T-N 제거효율이 30%로 재래식 2차처리 공법의 질소제거효율에 불과하였다. 메탄올로 BOD농도를 40 mg/L 증가시켜 C/N비를 4-5로 조정하였던 Step-2에서는 조건변경 후 5일안에 처리효율이 증가하여 평균 65%의 처리효율을 나타내었고, 방류수 T-N 농도는 8 - 12 mg/L 이었다.

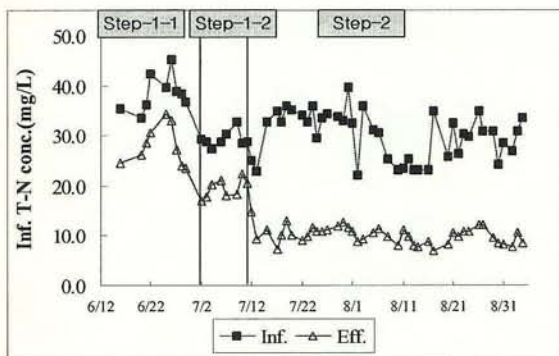


Fig. 3. Variations of T-N with different operating conditions.

각 Step 별 질소제거 효율의 차이를 규명하기 위하여 방류수 내 T-N, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도를 조사하여 Fig. 4에 표시하였다. 질소제거효율이 저조하였던 Step-1의 경우 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도는 평균 2 mg/L 이하로 질산화는 양호하였으나 탈질반응이 진행되지 않아 대부분 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 형태로 방류되었다. 탈질반응이 일어나지 않은 이유는 탈질시 이용할 유기물 농도가 부족하였기 때문으로 판단된다. 특히, 제1반응조를 2 반응조와 동시에 간헐포기(포기/비포기 90분/60분, 35분/25분)하였던 Step-1-1의 경우에는 탈질반응이 거의 진행하지 않아 비포기 cycle 때에도 DO와 ORP가 탈질에 필요한 0.5 mg/L, -100mV 이하로 유지되지 않았다. 제1반응조를 비포기하여 무산소조로 운전하였던 Step-1-2의 경우에는 Step-1-1보다 탈질반응이 양호하여 효율이 약간 개선되는 것을 확인하여 Step-1과

같이 원수내 C/N비가 낮고, 조용적이 커서 F/M비가 낮은 경우에는 제1반응조는 완전비포기 조건으로 운전해야함을 알 수 있었다.

메탄올로 유입원수의 C/N비를 조정하였던 Step-2에서는 T-N 제거효율 65%로 유출 T-N 농도는 12 mg/L 이하였으며, 대부분은 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 형태로 방류되었다. 내부반송량(IR)에 따른 T-N 제거율을 조사하기 위하여 IR을 100%에서 150%로 증가시켜 실험한 결과 처리효율은 거의 유사하였는데 이 역시 F/M비가 0.12로 탈질에 필요한 유기물이 이미 소모되어 추가 탈질이 진행되지 못한 것으로 판단된다. 또한 SRT를 30일에서 40일로 변경한 결과 T-N 제거효율에 차이는 보이지 않았다. 제1반응조에서 탈질과 제2반응조 포기시 유기물이 완전 소모되어 제2반응조의 비포기 운전시 추가 탈질은 거의 일어나지 않았다. 따라서 제2반응조 포기/비포기 시간은 과폭기에 의한 슬러지 해체 등의 문제를 야기하지 않으면서 포기비용을 절감할 수 있는 조건으로 운전해야 할 것이다.

이상의 결과를 정리하면 생물반응조 체류시간이 15-30시간인 현장의 상황을 고려할 때 C/N비는 만족하나 유기물이 부족할 것으로 예상되며 이때 최적의 운영조건은 제1반응조는 비포기, 제2반응조는 간헐포기로 운전해야 할 것으로 판단된다.

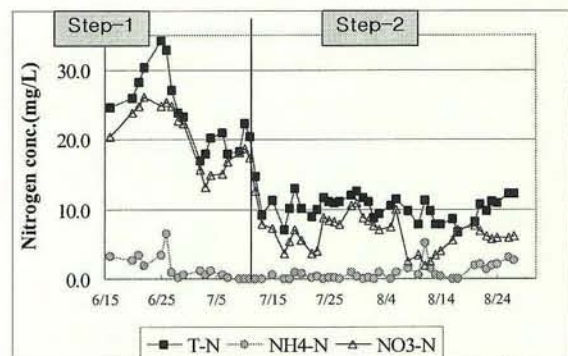


Fig. 4. Profile of T-N, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in the effluent.

3.3. T-P 제거 특성

개인하수처리시설에서 발생한 슬러지는 년 1-2회 위탁처리로 폐기하므로 SRT를 길게 운전하여 슬러지 발생량을 줄이는 방식으로 운전하게 된다. 따라서 본 연구에서도 SRT를 30-40일로 길게 운전하면서 T-P 제거효율을 조사한 결과 Step-1, 2 과정은 유기물과 T-N 제거 조건 확립에 관심을 기울여 재래식 2차처리의 제거효율(25-35%)만 달성되어 법정기준인 2 mg/L를 초과하였다. 이에 따라 응집제를 주입하여 화학적 인제거를 실시하였던 Step-3에서는 방류수중 T-P를 0.5 mg/L 이내로 안정적으로 제거할 수 있었다. Fig. 5에 운전기간 중 유입수와 유출수의 T-P농도를 나타내었다.

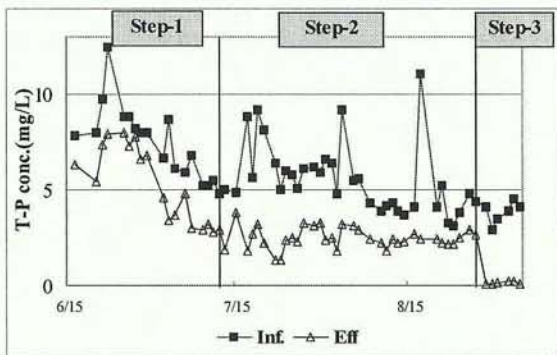


Fig. 5. Variations of T-P with different operating conditions.

3.3.1. Jar-test

Fig. 6은 Jar-test 후 $\text{Al}^{3+}/\text{inf. T-P}$ 비(mass)에 따른 처리수의 T-P와 알칼리도를 표현한 것이다. 실험에 사용된 생물반응조 혼합액(T-P 2.15, 알칼리도 68 mg/L)에 10% PAC를 100배 희석하여 단계 주입한 결과 T-P를 1.0과 0.5 mg/L 이하로 처리하기 위해서는 각각 0.96과 1.60 g $\text{Al}^{3+}/\text{inf. g T-P}$ 의 PAC 주입이 필요하였다. 또한, 급속교반 시간에 따른 응집효율변화를 조사하기 위해 1.60 g $\text{Al}^{3+}/\text{inf. g T-P}$ 주입조건에

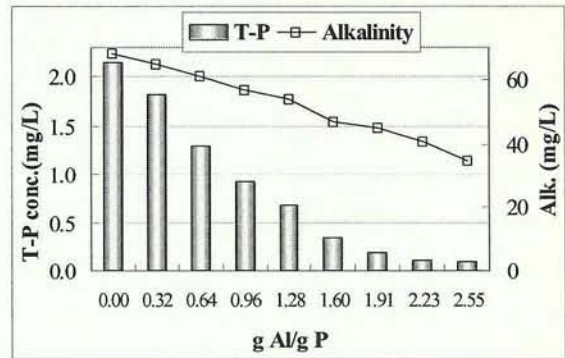


Fig. 6. Variations of T-P and alkalinity with different PAC addition ratio.

서 0.5분에서 3분까지 실험한 결과 응집효율 변화는 거의 발생하지 않았다. 이로부터 생물 반응조 말단에서 2차침전조 이송관에 응집제를 주입하여도 충분한 혼합에 의해 인을 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

3.3.2. 연속주입실험

T-P 농도를 0.5 mg/L 이하로 제거하기 위하여 Jar-Test 결과인 1.60 g $\text{Al}^{3+}/\text{inf. g T-P}$ 비율로 PAC를 주입한 결과 처리수질은 달성하였지만 주입한 응집제에 의해 알칼리도가 소모되어 반응조 pH가 5.5이하로 저하하는 예상하지 못한 변화가 발생되었다. 이는 주입한 응집제가 슬러지내 포함되어 작용한 것으로 판단되며 이는 슬러지의 VS함량이 0.68에서 0.55로 감소한 것으로부터 유추할 수 있다. 따라서 주입비를 단계적으로 1.0, 0.85, 0.33으로 감소시킨 경우 알칼리도 및 pH 저하가 발생되지 않고 T-P 0.5 mg/L 이하로 95%이상 처리되었다.

이상의 결과로부터 응집제주입에 의한 화학적 인 제거시 Jar-test 결과를 바로 적용하기보다는 유입원수내 T-P 농도 대비 0.33 g $\text{Al}^{3+}/\text{inf. g T-P}$ 비율만 주입하여도 0.5 mg/L 이하를 달성할 수 있을 것으로 판단된다. 만일 10% PAC(as Al_2O_3)를 이용하여 개인하수 100 $\text{m}^3/\text{일}$ 을 화학처리할 경우 원수 T-P 5.0에서

0.5 mg/L로 처리하기 위한 응집제량은 하루 2.75 L, 1년 1 m³(25-30 만원) 정도가 소요될 것으로 예측된다.

4. 결 론

1. 개인하수처리시설에 가장 현실적인 반응조 구성은 제1반응조 무산소조, 제2반응조는 유입 BOD와 T-N에 따라 포기/비포기를 조정하는 간헐포기방식, 마지막 생물반응조는 질산화와 슬러지 침강성 강화를 위해 연속포기로 운영하고, 인은 화학적 응집으로 제거하는 시스템인 것으로 판단된다.

2. MLSS 2,500±300 mg/L, SRT 30-40일로 운영하여 BOD, SS는 7 mg/L이하, T-N 12 mg/L 이하를 달성하였으며, 응집제로 PAC를 주입하여 T-P 역시 0.5 mg/L 이하로 처리 가능하였다.

3. 제2반응조 간헐포기 시간은 원수내 BOD와 T-N부하에 따라 산정해야하고, 비포기시 탈질은 유기물 부족으로 기대할 수 없었다.

4. 최적 응집제 주입률은 0.33 g Al³⁺/g T-P 로 산정되었다.

참고문헌

1. 환경부 (2006), 2005년 하수도통계.
2. 장영호 외 5인 (2006), 경안천 상류지역 개별오수처리시설의 개선방안 연구, 경기도보건환경연구원보, pp. 147-154.
3. 경기지역환경기술개발센터 (2004), 오수처리 시설 기술지원사업 최종보고서.
4. 국립환경과학원 (2004), 수계오염총량관리기술지침.
5. 고광백 외 6인 공역 (2004), 폐수처리공학, pp. 724-728, 동화기술, 서울.
6. 하준수, 최의소 (1997). 하수처리장에서 화학적응집을 이용한 인처리 개선에 따른 약품슬러지의 특성에 관한 연구, 한국폐기물학회지, 14(6), pp. 597-603.

시계열분석을 이용한 지하수 수질관리 방안에 관한 연구

장은아 · 우정식 · 성연국 · 김세광 · 서인숙 · 김종성 · 김균희
먹는물검사팀

A Study on Groundwater Quality Management Using Time Series Analysis

Eun-Ah Jang, Jung-Sik Woo, Yeon-Kook Sung, Se-Kwang Kim,
In-Suk Seo, Jong-Sung Kim, and Gyun-Hee Kim
Drinking Water Team

Abstract : As water demands get increasing recently, the importance of groundwater is rising. Especially, the dependance on groundwater of Gyeonggi-do area is the highest in Korea. But groundwater quality deteriorates these days due to waste water, fertilizer, and leachate. Therefore, it is necessary to manage and use groundwater as planned. So this study was carried out to forecast the groundwater withdrawal and quality of Gyeonggi-do area by using time series analysis to be able to be used as a material for establishing groundwater policy. As a result, AR(1) model was identified as a appropriate model for withdrawal, chloride concentration, and nitrate concentration. The estimated models were validated by the independency check of residuals and the forecasts corresponded to the observed values. It suggests that the time series analysis can be a useful method to predict groundwater quality where other methods cannot be employed. By the estimated models, it was predicted that the groundwater withdrawal, chloride concentration, and nitrate concentration will decrease a little bit. If groundwater data get accumulated over longer term, more reliable results will be yielded and be able to serve to establish a appropriate groundwater management policy.

Key Words : Groundwater, Time series analysis, Box-Jenkins method, Forecast

요약 : 최근 도시화 및 인구증가에 따른 용수 수요량이 계속 증가함에 따라 지하수 자원의 중요성과 효율성은 날로 증가하고 있다. 특히 경기도는 그 이용량이 전국에서 가장 높은 실정이다. 그러나 이렇게 사용량이 증가하면서 도시하수, 공장폐수, 비료, 침출수 등에 의한 지하수 오염이 가속화 되고 있다. 따라서 지하수 자원의 체계적인 관리 및 이용이 필수적이라 하겠다. 이에 본 연구에서는 시계열분석을 이용하여 향후의 지하수 이용량 및 수질변화를 예측함으로써 적절한 지하수 관리 정책 수립을 수립하는데 기초 자료로 활용될 수 있도록 하고자 수행되었다. 분석 결과 지하수 이용량 및 염소이온 농도, 질산성 질소 모두 AR 모수 1개를 갖는 AR(1)모형으로 식별되었으며 이렇게 추정된 모형에 의한 예측치는 대체로 관측치와도 일치하였다. 이는 시계열분석 방법이 수리수문 특성 및 반응기작을 명확하게 규명하기 어렵고 시간과 비용을 많이 요구하여 이론모형과 같은 다른 모형의 적용이 어려운 지하수와 같은 대상수체의 장래 수질을 예측하고 적절한 결과를 도출하는데 유용한 방법이 될 수 있음을 시사해준다. 추정된 모형에 의해 장래의 지하수 이용량 및 염소이온, 질산성질소 농도를 예측한 결과 다소 감소하는 것으로 예측되었는데 지하수의 이용량 및 수질 부문의 자료가 장기간에 걸쳐 축적된다면 좀 더 신뢰성 높은 결과를 도출함으로써 향후의 적절한 지하수 관리정책 수립에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

주제어 : 지하수, 시계열분석, 박스-젠킨스 방법, 예측

1. 서론

최근 도시화 및 인구증가에 따른 용수 수요량이 증가하면서 지하수 이용량 또한 지속적으로 증가하고 이와 함께 지하수 자원의 중요성과 효율성이 날로 커지고 있다. 특히 경기도는 전국에서 가장 높은 지하수 이용량을 보이고 있어 타 시·도에 비해 지하수에 대한 의존율이 높은 특성을 나타내고 있다. 그러나 이러한 지하수 이용량 증가와 함께 생활하수 및 공장폐수, 비료, 매립지 침출수 등에 의한 지하수 오염 또한 가속화 되고 있다. 경기도 지역의 지하수수질측정망 수질 자료를 살펴보면, 2000년도에 2.6%였던 수질기준 초과율은 2006년도에 6.2%로 증가한 것으로 나타났다. 이는 경기도 지역도 지하수 오염에서 자유로울 수 없음을 나타내는 것이다.

일반적으로 지하수는 대수층이 한번 오염되면 오염물질이 반영구적으로 지하수 환경 내에 잔존하고 복구를 위해서는 엄청난 경비와 시간이 소요된다¹⁾. 때문에 지하수 자원에 대한 체계적인 관리 및 이용이 무엇보다 중요하다 하겠다.

수자원의 효율적 이용 및 관리를 위해서는 장·단기적인 수질관리 정책이 요구되는데 이를 위해서는 향후의 이용량 및 수질에 대한 예측이 선행되어야 한다²⁾. 일반적으로 장래의 수질을 예측하기 위해서는 물질수지원리를 이용한 이론모형이 널리 이용되고 있다³⁾. 그러나 이러한 이론모형은 주어진 수체에서 일어나는 수질반응기작과 수리수문변화, 유입 오염물질 양에 관한 상세한 자료가 필요하고 수체가 복잡하고 방대할 경우 이론모형을 개발하는 데에는 많은 시간과 노력이 요구되는 한계가 있다⁴⁾. 또한 입력 자료가 충분하지 못할 경우에는 오차의 발생 확률 또한 높아진다. 따라서 주어진 수체에 이론모형을 적용하기 어려운 경우에는 새로운 방법이 요구된다. 이처럼 이론모형 적용이 어려운 수체에 대해서 이용될 수 있는 방법 중 하나가 시계열모형(time series model)이다.

시계열모형은 시간에 따른 자료의 변화를 통계방법을 이용하여 수식화한 것으로 대상수체의 수리수문현상이나 수질반응기작은 모형에 포함되지 않는다. 때문에 시계열분석은 본 연구의 대상인 지하수와 같이 수리수문 특성과 반응기작을 명확하게 규명하기 어려운 대상수체의 수질 변화 분석하고 예측하는데 유용하게 이용될 수 있다.

이에 본 연구에서는 시계열분석을 이용하여 향후의 지하수 이용량 및 수질변화를 예측함으로써 적절한 지하수 관리 정책 수립을 위한 기초자료로 활용될 수 있도록 하고자 한다.

2. 연구 대상 및 방법

2.1. 연구 대상

본 연구에서는 지하수 이용량과 지하수 수질을 대상으로 모형분석을 수행하였다. 본 모형 분석을 위해 이용된 자료는 지하수조사연보에 수록된 지하수 이용량 및 수질자료이다.

지하수 이용량은 국가에서 지하수 이용실태조사가 처음 실시된 1994년부터 2006년까지의 경기도 지역의 연간 지하수 이용량을 이용하였고, 수질자료는 반기별로 1995년부터 2006년까지 측정된 지하수수질측정망 수질 자료 중 경기도의 일반지역과 오염우려지역의 측정지점 수질자료를 평균하여 사용하였다. 특별히 수질항목은 1995년부터 지속적으로 측정되어진 질산성 질소와 염소이온만을 분석 대상으로 하였고 이외의 항목은 축적된 자료가 너무 적어 모형분석에서 제외하였다.

2.2. 박스-젠킨스 시계열 분석

시계열분석이란 월, 년과 같은 일련의 특정한 시간 구간에 작성된 자료 즉, 시계열 자료(time series data)의 상호관계를 밝히고 이를 설명할 수 있는 모형을 설정하여 미래에 대한 예측을 하는 것을 말한다⁵⁾. 이러한 시계열 분석은 사회, 경제현상을 비롯하여 기상 및 농업

에 이르기까지 다양한 분야에서 적용되고 있다. 수환경 분야에서는 처음 강우량과 하천 유출수량의 연간 변동을 분석하고 장래변화를 예측하는데 적용되기 시작했으며 현재 수문자료 뿐만 아니라 수질자료 분석과 예측에 널리 이용되고 있다⁶⁾.

시계열분석법 중 Box-Jenkins 방법은 시계열 분석에서 가장 널리 이용되는 방법의 하나로 자료를 모형화하는 과정이 체계적이며 거의 모든 형태의 시계열 자료에 적용할 수 있다⁷⁾. 이 방법은 시계열의 표준모형인 AR모형(Autoregressive Model), MA모형(Moving Average Model), ARMA모형(Autoregressive-Moving Average Model), ARIMA모형(Autoregressive Integrated Moving Average Model) 등의 이론적 성질을 기초로 하여 시계열 자료로부터 최적의 모형을 결정하는 분석 방법으로 모형식별, 모수추정, 적합성 진단 과정을 거쳐 예측을 수행한다⁸⁾.

Fig. 1은 Box-Jenkins 방법에 의한 시계열분석 과정을 나타낸 것인데, 먼저 시계열 도표를 통해 주어진 자료의 분포 모양과 추세 등을 파악함으로써 정상계열 형태를 갖는지 판단하고 정상계열 형태를 갖지 않을 경우 계차변환을 실시하여 정상상태를 갖도록 하고 자기상관함수(ACF)와 편자기상관계수(PACF)를 이용하여 시계열이 AR모형, MA모형, ARMA모형, ARIMA모형인지 식별하고 모형의 차수를 결정한다. 이와 같은 단계를 거쳐 식별된 모형의 모수를 추정하고 이렇게 추정된 모형은 하나의 시험적인 모형으로 추정과 적합성 진단을 통하여 보다 적절한 모형으로 개선해 나가며 추정된 모형의 잔차에 대한 상관관계를 검정하여 모수검정 결과에 따라 적합한 모형을 채택하고 이 모형에 의해서 예측치를 계산하게 된다.

본 연구에서는 Box-Jenkins 방법의 모형화 과정에 따라 모형을 추정하고 검증된 모형을 이용하여 지하수 이용량 및 수질을 예측하였다. 위 일련의 모형 분석 과정은 SPSS 통계패키지를 이용하여 수행하였다.

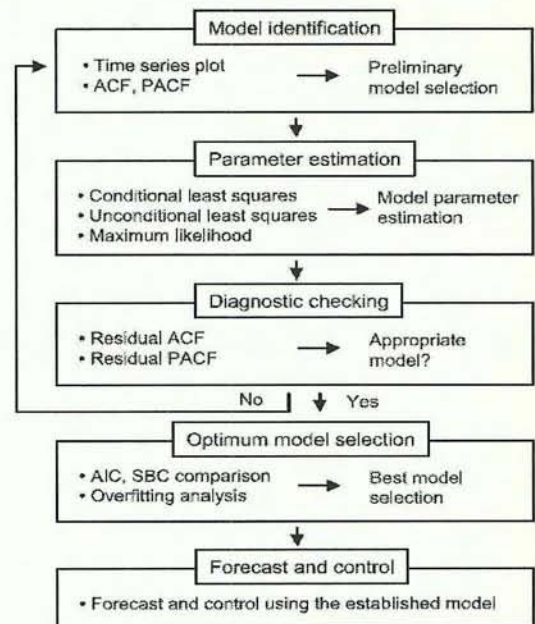


Fig. 1. Flow chart of Box-Jenkins time series analysis.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지하수 이용 및 수질 현황

2006년도 경기도 지역의 연간 지하수 이용량은 553,699,103 m^3 에 이른다. 그 중에 생활용수가 340,822,288 m^3 로 61.6%를 차지하고 있고 농업용수가 169,528,083 m^3 (30.6%), 공업용수가 36,359,427 m^3 (6.6%)를 차지하는 것으로 나타났다(Fig. 2).



Fig. 2. The groundwater use in Gyeonggi.

이러한 경기도의 지하수 이용량은 전국 지하수 이용량의 14.9%를 차지하는 양으로 16개 광역시도 중 가장 높은 이용량으로 타 시도에 비해 높은 지하수 의존율을 보여주고 있다 (Fig. 3).

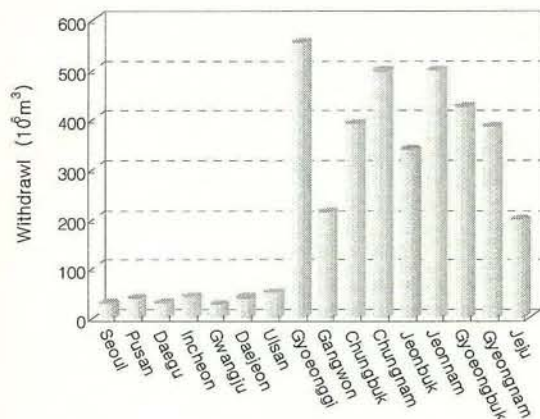


Fig. 3. The groundwater use in Korea.

Fig. 4는 연도별 지하수 수질기준 초과율을 나타내고 있는데 2006년도 경기도 지역의 수질기준 초과율은 6.2%로 전국 평균 수질기준 초과율 4.0%에 비해 높게 나타났다. 동시에 이는 2000년의 2.6%에 비해 상당히 증가한 수치로 경기도 지역의 지하수 수질이 대체로 악화되고 있음을 보여주고 있다.

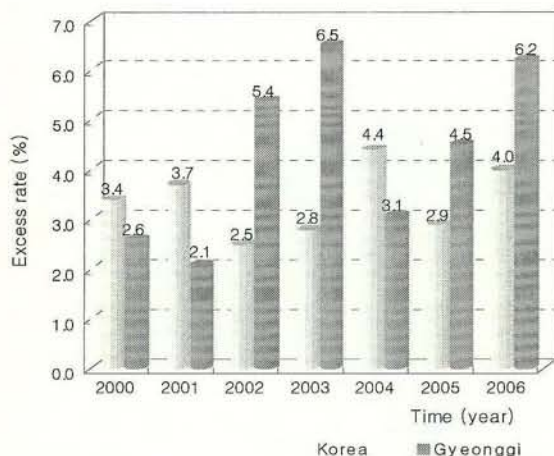


Fig. 4. The excess rate of groundwater standard.

수질기준 초과항목으로는 2006년도를 기준으로 질산성질소가 11건(26%)으로 가장 높았고 그 외 염소이온과 총대장균군, 일반세균 등 일반항목과 함께 TCE와 같은 특정유해물질의 초과도 나타나고 있다. 이는 경기도 지역의 지하수 오염이 이미 진행되었으며 이에 대한 관리대책이 시급함을 의미한다(Fig. 5).

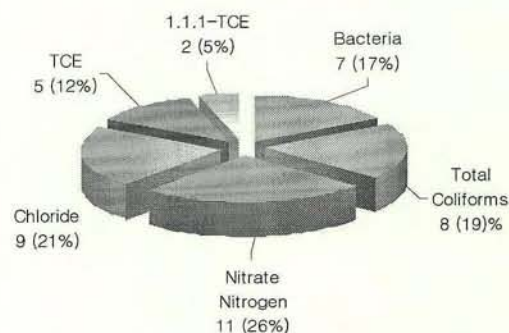


Fig. 5. The items of excess of groundwater standard.

3.2. 시계열 모형 분석

3.2.1. 지하수 이용량

Fig. 6의 지하수 이용량의 시계열 도표를 살펴보면 대략적으로 비정상성은 보이지 않고 Fig. 7의 자기상관함수가 급격히 감소하는 형태로 볼 때 정상계열로 판단된다. 때문에 정상계열로 변환시키기 위한 차분이나 대수변환과 같은 여타의 작업은 필요하지 않다.

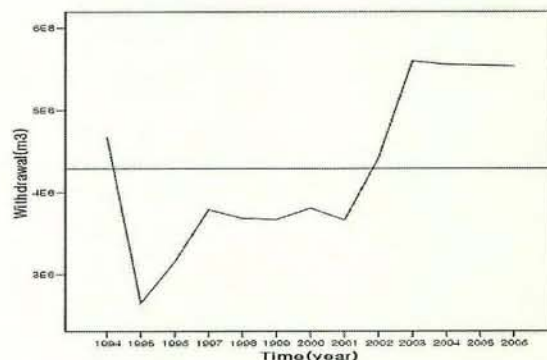


Fig. 6. The time plot of withdrawal.

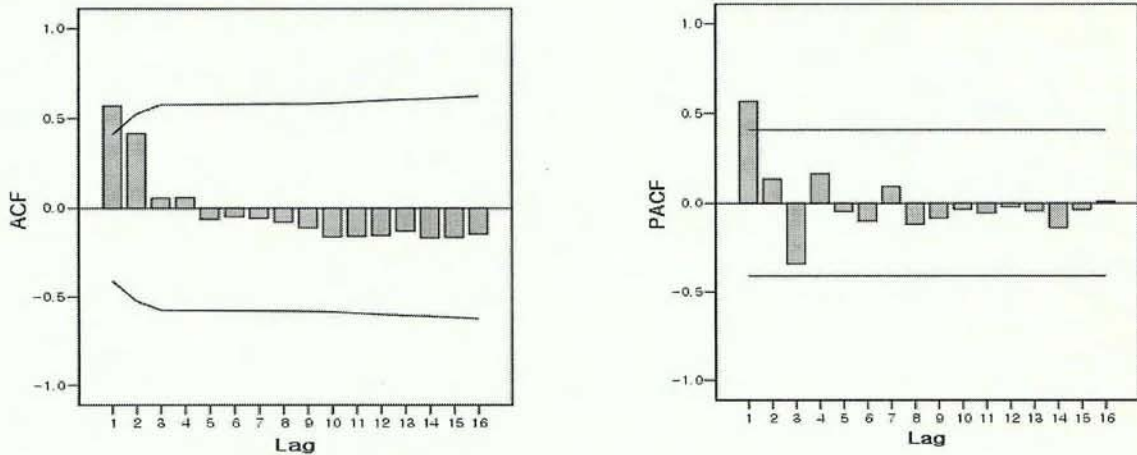


Fig. 7. Estimated ACF and PACF of withdrawal.

Table 1. Estimated model for withdrawal

Parameter	Estimate	Std. error	T-RATIO	p-Value	SE	Residual Variance
ϕ_1	0.70281	0.21825	3.22020	0.00816	74748029.2	5.5873E
C	450760791.36830	59733196.36413	7.54624	0.00001		+151402.8744

다음으로 자기상관함수(ACF)와 편자기상관함수(PACF)를 이용하여 적용할 모형의 차수를 식별할 수 있는데 Fig. 7에서 자기상관계수가 시차 1에서 유의적으로 크게 나타나지만 이후로 절단되는 형태는 아니므로 AR유형임을 잠정적으로 판단할 수 있고 편자기상관계수가 시차 1에서 유의한 돌출점을 보이고 나머지 시차들에서는 “0”으로 절단되는 형태이므로 AR(1)모형으로 잠정 추정된다. 이 AR(1)모형은 식(1)과 같이 표현된다⁹⁾.

$$y_t = C + \phi_1 y_{t-1} + e_t \quad (1)$$

위 AR(1)모형의 모수 추정 결과는 Table 1과 같다. 추정된 AR(1)모형이 통계적으로 적절한지 살펴보면 $|\phi_1| < 1$ 이므로 정상성 조건을 만족하고 95% 신뢰수준 하에서 p값은 유의수준 0.05보다 작으므로 추정된 AR(1)의 모수 ϕ_1 과 C는 통계적으로 유의하다. 또한 Fig. 8의 잔차의 자기상관도 및 편자기상관도를 살펴보면 95% 신뢰구간에서 잔차의 자기상관

계수 및 편자기상관계수의 값들이 모두가 통계적으로 0으로 추정된 모형의 백색잡음들이 서로 독립이며 정규성을 따른다. 따라서 설정된 AR(1)모형과 추정된 모수 값은 지하수 이용량 자료에 적합한 것으로 판단된다.

Fig. 9에 실측값과 위의 모형에 의해 추정된 값을 비교하여 나타내었다. 2007년 이후 값은 설정된 모형에 의해 예측된 값인데, 단기예측에 적합한 시계열분석의 특성을 고려하여 2008년까지의 이용량을 예측하였다. 예측 결과에 의하면 2007년 이후 경기도 지역의 지하수 이용량은 다소 감소할 것으로 예측되었다.

추정된 모형의 예측력을 검토해보면 모형에 의해 추정된 예측값의 95% 신뢰구간 내에 모든 관측치가 포함되어 추정된 모형의 예측이 적절한 것으로 판단된다. 또한 예측치의 정확성을 측정하기 위한 과정으로 계열의 마지막 몇 개 시점을 제거한 후에 모형을 재추정하는데 본 연구에서는 2006년도 자료를 제거한 후에 모형을 재추정하였다. 재추정한 AR(1)의 모수가 0.66299로 원래 계수 0.70281과의 차가

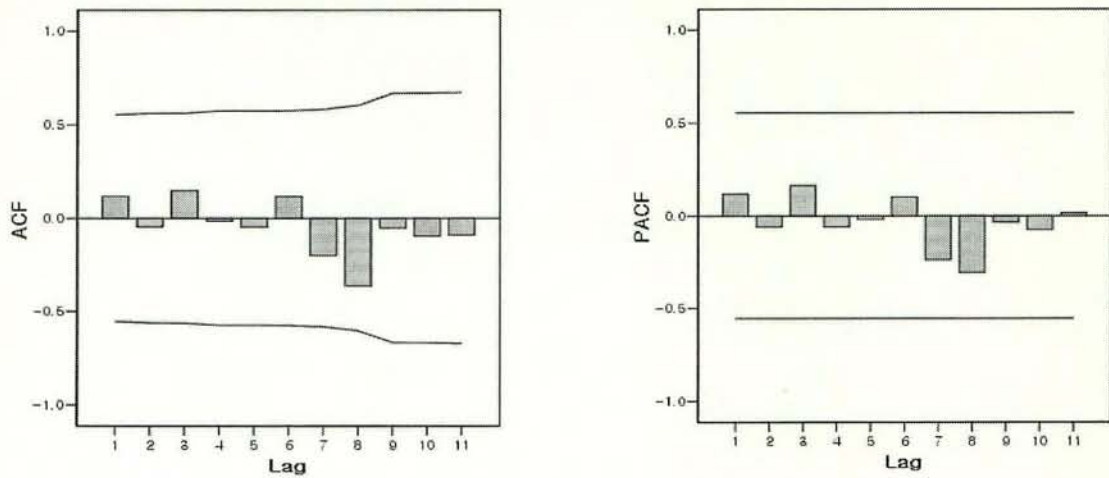


Fig. 8. Residual ACF and PACF for AR(1) model of withdrawal.

0.1보다 작고 Table 2에서 보여주듯이 2006년도 관측치가 재추정된 모형의 예측 값들에 대한 95% 신뢰구간 내에 포함되어 있으므로 추정된 모형에 의한 예측값이 관측치와 적절히 일치하는 것으로 판단된다.

Table 2. Comparison of forecast with observed value for withdrawal in 2006

Observed value	Forecast	95% Confidence Interval	
		LCL	UCL
553699103	516847863	338179745	696605298

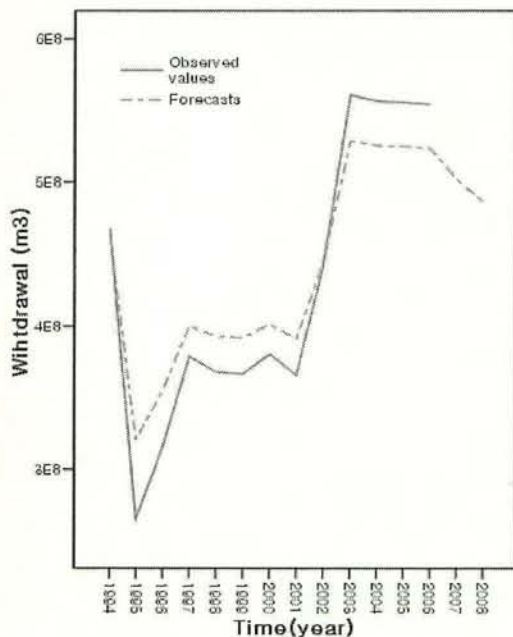


Fig. 9. Comparison of forecasts with observed values for withdrawal.

3.2.2. 염소이온

Fig. 10의 염소이온의 시계열 도표와 Fig. 11의 자기상관함수의 형태로 볼 때 정상계열로 판단된다.

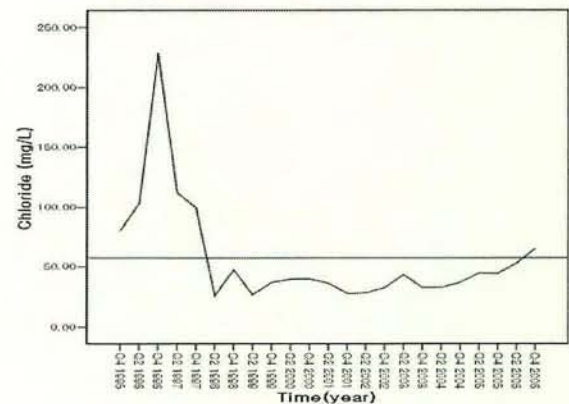


Fig. 10. The time plot of chloride concentration.

Fig. 11의 자기상관함수 형태는 “0”으로 급격히 절단되는 형태로 볼 수 없고, 편자기상관함수는 시차 1에서 유의적인 돌출점을 보여주고 나머지 시차에서는 “0”으로 절단되는 형태이므로 AR(1)모형이 염소이온의 적합 모형으로 판단된다. 식별된 염소이온에 대한 모형의 모수 추정 결과는 Table 3과 같다.

추정된 모형에서 $|\phi_1| < 1$ 이므로 정상성 조건을 만족하고 95% 신뢰수준 하에서 p값이

유의수준 0.05보다 작으므로 추정된 AR(1)의 모수 ϕ_1 과 C는 통계적으로 유의하다. 또한 Fig. 12의 잔차의 자기상관도 및 편자기상관도를 살펴볼 때 95% 신뢰구간에서 잔차의 자기상관계수 및 편자기상관계수 모두가 통계적으로 0이므로 추정된 모형의 백색잡음들은 서로 독립이고 따라서 추정된 모형은 통계적으로 적합한 것으로 판단된다.

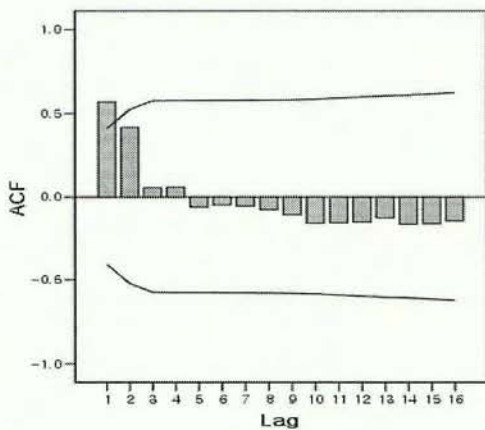


Fig. 11. Estimated ACF and PACF of chloride.

Table 3. Estimated model for chloride

Parameter	Estimate	Std. error	T-RATIO	p-Value	SE	Residual Variance
ϕ_1	0.56542	0.17500	3.23161	0.00400	37.45497	1402.87440
C	58.90324	17.03335	3.45811	0.00235		

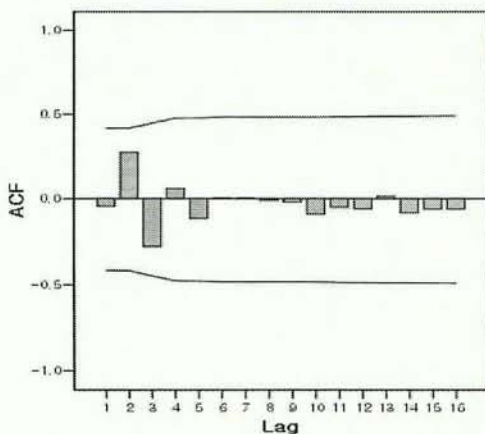


Fig. 12. Residual ACF and PACF for AR(1) model of chloride.

Fig. 13에 실측값과 위의 모형에 의해 추정된 값을 비교하여 나타내었다. 2007년 이후 값은 설정된 모형에 의해 예측된 값인데 단기예측에 적합한 시계열분석의 특성을 고려하여 2008년까지의 이용량을 예측하였다. 예측 결과 2007년 이후 염소이온 농도는 다소 감소할 것으로 예측되었다.

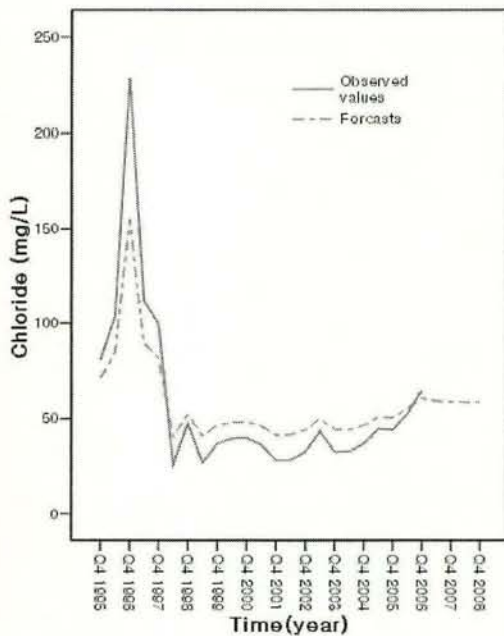


Fig. 13. Comparison of forecasts with observed values for chloride concentration.

추정된 AR(1)모형의 예측력을 진단하기 위해 2006년도의 2분기, 4분기 자료를 제거한 후에 모형을 재추정하였는데 재추정한 AR(1)의 모수가 0.56481로 원래 계수 0.56542와의 차가 0.1보다 작고 재추정한 모형의 잔차 자기상관함수도 두드러진 차이가 없으며 2006년도의 2분기 및 4분기의 관측치 모두가 재추정된 모형의 예측값의 95% 신뢰구간 내에 포함되어 있으므로 예측이 적절한 것으로 판단할 수 있다(Table 4).

3.2.3. 질산성 질소

Fig. 14는 질산성질소의 시계열 도표인데 염

Table 4. Comparison of forecasts with observed values for chloride in 2006

Time	Observed value	Forecast	95% Confidence Interval	
			LCL	UCL
2006 Q2	52.75	53.47	-44.67	151.61
2006 Q4	65.00	55.34	-49.79	158.47

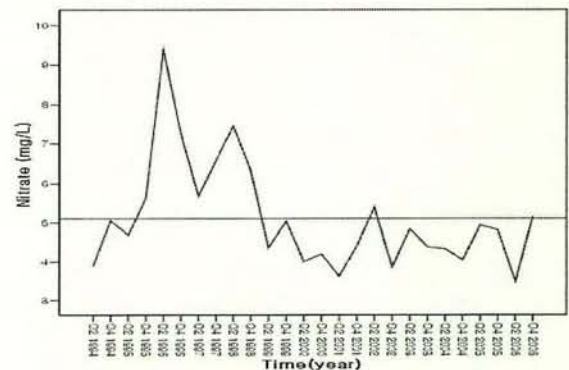


Fig. 14. The time plot of nitrate concentration.

소이온과 마찬가지로 비정상성은 보이지 않은 것으로 판단되며, 이는 Fig. 15의 자기상관함수가 다소 급격히 감소하는 형태로 볼 때 더욱 명확해진다.

Fig. 15의 자기상관함수의 형태가 “0”으로 절단하기보다는 “0”을 향해서 지수적으로 감소하는 형태이고 편자기상관함수는 시차 1에서만 유의적인 돌출점을 보여주며 나머지 시차에서는 0으로 감소하는 형태이므로 AR 모수 1개를 갖는 AR(1)모형이 적합한 것으로 판단된다.

위에서 식별된 질산성질소에 대한 AR(1)모형의 모수 추정 결과는 Table 5와 같다. 추정된 모형에서 $|\phi_1|$ 은 1보다 작으므로 정상성 조건을 만족하고 95% 신뢰수준 하에서 p값이 유의수준 0.05보다 작으므로 추정된 AR(1)의 모수 ϕ_1 과 C는 통계적으로 유의하다. 또한 Fig. 16의 잔차의 자기상관도 및 편자기상관도를 살펴볼 때 95% 신뢰구간에서 잔차의 자기상관계수 및 편자기상관계수 모두가 통계적으

로 0이므로 추정된 모형은 통계적으로 적합한 것으로 판단된다.

Fig. 17은 실측값과 위 모형에 의해 추정된 값을 비교하여 나타낸 것이다. 2007년 이후 값

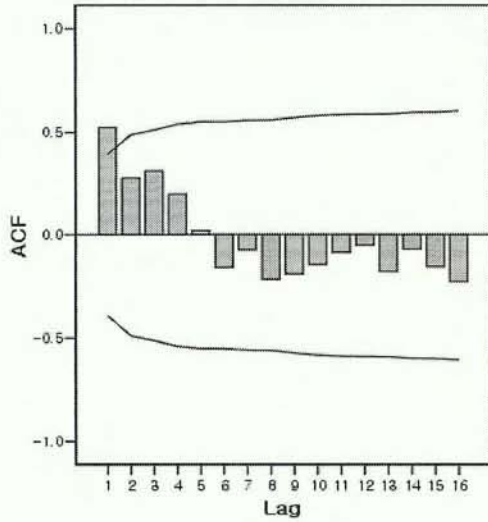


Fig. 15. Estimated ACF and PACF of nitrate.

Table 5. Estimated model for nitrate

Parameter	Estimate	Std. error	T-RATIO	p-Value	SE	Residual Variance
ϕ_1	0.52162	0.17035	3.06215	0.00535	1.17403	1.37834
C	5.06547	0.46235	10.95705	0.00000		

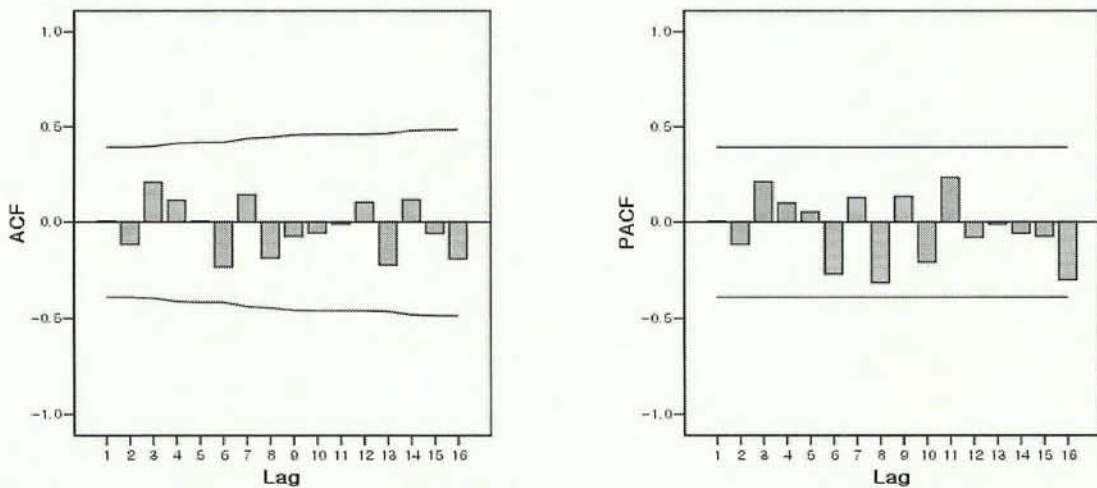


Fig. 16. Residual ACF and PACF for AR(1) model of nitrate.

은 추정된 모형에 의해 예측된 값인데 예측 결과에 의하면 2007년 이후 질산성질소 농도는 다소 감소할 것으로 예측되었다.

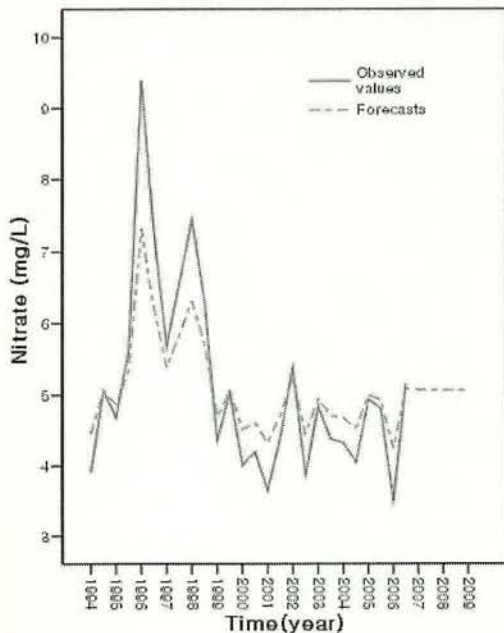


Fig. 17. Comparison of forecasts with observed values for nitrate concentration.

추정된 AR(1)모형의 예측력을 진단하기 위해 2006년도 2분기, 4분기 자료를 제거한 후에 모형을 재추정하였는데 재추정한 AR(1)의 모수가 0.54372로 원래 계수 0.52162과의 차가 0.1보다 작고 Table 6에서 보여주듯이 2006년도 관측치가 재추정된 모형의 예측값들에 대한 95% 신뢰구간 내에 포함되어 있어 추정된 모형에 의한 예측값이 관측치와 적절히 일치하는 것으로 판단된다.

Table 6. Comparison of forecasts with observed values for nitrate in 2006

Time	Observed value	Forecast	95% Confidence Interval	
			LCL	UCL
2006 Q2	3.50	4.94	2.54122	7.48598
2006 Q4	5.16	5.01	2.15819	7.87219

4. 결 론

본 연구는 시계열모형을 이용하여 향후의 지하수 이용량과 수질을 예측함으로써 지하수 관리 정책을 수립하는데 기초 자료로 활용될 수 있도록 하고자 수행되었다.

분석 대상으로 선정된 지하수 이용량 및 염소이온 농도, 질산성질소 농도는 모두 1개의 AR 모수를 갖는 AR(1)모형으로 식별되었고 식별된 모형의 모수를 추정한 결과 지하수 이용량과 염소이온 농도, 질산성질소 농도에 대한 모형은 각각 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$y_t = 450760791 + 0.70281y_{t-1} + e_t \quad (2)$$

$$y_t = 58.90324 + 0.56542y_{t-1} + e_t \quad (3)$$

$$y_t = 5.06547 + 0.52162y_{t-1} + e_t \quad (4)$$

이렇게 추정된 모형은 모든 관측치가 예측치의 95% 신뢰구간 내에 존재하고 마지막 시점의 자료를 제외한 모형 재추정 과정에서도 유의한 것으로 나타나 예측력에 있어서도 적절한 것으로 나타났다. 이는 수리수문 특성 및 반응기작을 명확하게 규명하기 어렵고 시간과 비용을 많이 요구하여 이론 모형과 같은 다른 모형을 적용하기 어려운 지하수에 적용하여 장래의 수질을 예측하고 적절한 결과를 도출하는데 시계열분석 방법이 유용한 방법이 될 수 있음을 시사해준다.

위 추정된 모형에 의해 지하수 이용량 및 염소이온 농도, 질산성질소 농도를 예측한 결과 지하수 이용량과 염소이온 농도 및 질산성질소 농도는 모두 다소 감소하는 것으로 예측되었다. 그러나 본 연구에서는 한정적인 지하수 이용량 및 수질 자료를 가지고 수행되었기 때문에 좀 더 신뢰할만한 결과를 얻기 위해서는 좀 더 장기간에 걸친 자료 축적이 필요할 것으로 생각된다. 박스-젠킨스 방법은 신뢰할 수 있는 예측결과 도출을 위해서는 40~50개 이상의 월별자료나 20개 이상의 분기별 자료를 요구하고 있다¹⁰⁾는 점을 고려해 볼 때 앞으로 지하수의 이용량 및 수질 부문의 자료가

장기간에 걸쳐 축적된다면 좀 더 신뢰성 높은 결과를 도출함으로써 향후의 지하수 관리정책 수립에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 한정상 (1994), 국내 지하수자원의 오염실태와 최적 관리대책. *환경과 생명*, 4, pp. 106-123
2. 조정석, 류병로, 한양수 (1999), 전이함수 잡음모형에 의한 하천수질의 시계열분석, *한국물환경학회지*, **15(4)**, pp. 465-477.
3. McCutcheon, S. C. (1990), *Water quality modeling, volume 1, transport and surface exchange in rivers*. CRC Press, Boca Ranton, FL, USA.
4. 박석순, 정태영, 윤용운, 김범철 (1996), 박스-젠킨스법을 이용한 소양호 수질변화 시계열분석, *대한환경공학회지* **18(6)**, pp. 767-780.
5. 조덕호, 엄홍석 (2005), 낙동강 하천수질에 측에 관한 연구-월별 시계열자료를 이용한 고령지점을 중심으로, *환경정책*, **13(2)**, pp. 5-30.
6. 윤용운 (1995), STATGRAPHICS를 이용한 박스-젠킨스방법의 시계열분석론, 경문사.
7. Huck, P. M., and Farquhar, G. J. (1974), Water quality models using the Box-Jenkins method. *J. Environ. Eng. Div.* **100(5)**, pp. 733-751.
8. 김해경, 김태수 (2003), 시계열 분석과 예측 이론, 박문사.
9. 이명재, 김규범, 손영철, 이진용, 이강근 (2004), 국가 지하수관측소 지하수위 자료에 대한 시계열분석 연구, *지질학회지* **40(3)**, pp. 305-329.
10. 정동빈, 원태연 (2006) 시계열 자료와 단순화 분석 I, 한나래.
11. D'Astous, F. and Hipel, K. W. (1979), Analyzing environmental time series, *J. Environ. Eng. Div.* **105(5)**, pp. 979-992.
12. Thomann, R. V. (1967), Time-series analysis of water quality data, *J. San. Eng. Div.* 93(1), pp. 1-22.
13. 건설교통부 (1995-2007), 지하수조사연보.
14. 정찬호 (2001), 대도시 지하수의 이용실태와 관리방안, *지반환경*, **2(2)**, pp. 18-25.
15. 허명희 (2007), SPSS 시계열 분석과 결측값 분석, (주)데이터솔루션.

여 백

중랑천 서식어류의 항생제 조사를 통한 하천의 실태환경 연구 -경기북부지역을 중심으로-

권연옥 · 박광희 · 박명기 · 방선재 · 신상운 · 고환욱
북부지원 미생물검사팀

The research of actual conditions of river through the antimicrobial survey from the
freshwater fishes live in Jungrangcheon of centering around Gyeonggi north district

Yeon-Ok Kwon, Kwang-Hee Park, Myung-Ki Park, Seon-Jae Bang, Sang-Woon Shin,
and Hoan-Uck Ko

Microbiological Inspection Team in North Branch

Abstract : This study was carried out to investigate antimicrobial survey and the value of the heavy metal from freshwater fishes in Jungrangcheon and Sincheon from April to October in 2007. *Escherichia coli* isolated 67 strains (51.5%) from 130 samples in cultured fishes. The antimicrobial high resistance rates were Tetracycline 49.3 %, Ampicillin 41.8%, Ticarcillin 32.8%, respectively. For *E. coli*, the strains with the resistance against more than one antibiotics were 85.1% in the freshwater fishes. The quantitative detection of residual concentration of 4 kinds of Tetracyclines were Oxytetracycline average 0.151(ND~1.717) mg/kg and Tetracycline average 0.167(ND~1.253) mg/kg, but Chlortetracycline and Doxycycline was not detected. The average concentrations of heavy metals in the freshwater fishes were Pb average 0.548(0.008~2.903) mg/kg, Cd average 0.017(0.001~0.084) mg/kg which are below of the standard concentrations of Food Code.

Key Words : Jungrangcheon, fish, Antimicrobial, Lead, Cadmium

요약 : 본 연구는 2007년 4월부터 10월까지 경기북부지역을 흐르는 중랑천과 신천에 서식하는 어류의 항생제 내성, 항생제 잔류, 중금속 조사를 통해 하천의 실태 환경을 조사하였다. 총 130 건의 어류를 실험한 결과 하천 어류에서 분리된 *E. coli*는 67건(51.5%)이었다. 항생제 내성은 Tetracycline 49.3 %, Ampicillin 41.8%, Ticarcillin 32.8 % 순으로 나타났다. 한 가지 이상의 항생제에 내성을 보이는 *E. coli*는 85.1%로 나타났다. 어류에서 Tetracycline계 항생제 4종을 분석한 결과 Oxytetracycline 평균 0.151(불검출~1.717) mg/kg과 Tetracycline 평균 0.167 (불검출~1.253) mg/kg이 검출되었고, Chlortetracycline과 Doxycycline은 검출되지 않았다. 중금속 결과 카드뮴의 평균은 0.017(0.001~0.084) mg/kg이었고, 납의 평균은 0.548(0.008~2.903) mg/kg으로 식품공전의 납 기준인 2.0 mg/kg 미만으로 나타났다.

주제어 : 중랑천, 어류, 항생제, 납, 카드뮴

1. 서 론

항생제는 인간과 동물의 질병치료는 물론

농수산물 생산성 증가 등 광범위한 목적으로 사용되고 있다. 생활수준의 향상에 따른 수산물과 축산물 소비의 증가는 수산양식업과 축

산업의 고밀도 사육으로 이어져, 이로 인한 질병발생률을 증가시켜 그 치료를 위한 항생제 사용량이 해마다 증가하고 있다.¹⁾

항생제가 함유된 식품을 장기간 섭취하거나, 무절제하고 부적절한 사용은 인체 장관에 존재하는 병원성세균의 항생제 내성을 유발 또는 증대시킬 수 있고, 비록 병원성이 없는 세균이라 하더라도 항생제 내성이 증대된 경우 인체 내 또는 자연계에서 쉽게 병원성 균으로 전이될 수 있다. 이로 인해 치료약제의 효과감소 및 중복감염, 의료비 증가 등이 문제가 되고 있다.²⁾

경기북부지역의 하수도 보급률은 79.6%로 전국 평균 하수도 보급률 83.5%(2005)³⁾에 비해 낮고, 현재 농축수산에서는 항생제 사용과 관련된 규제법안 및 시행령이 없어 아무 제약 없이 항생제를 사용하고 있다. 이런 점에서 생활하수와 자연하천이 혼합된 상수원을 정화하여 상수도로 공급하는 우리나라 실정상 항생제 등의 오염원 유입에 의한 하천의 항생제 내성균이 분포가 높을 가능성이 있다.

최근 하천에서의 의약품 및 항생제 잔류가 사회적 의제가 되고 있어, 하천에서의 항생제 내성과 잔류에 관련된 연구들이 조금씩 이루어지고 있으나 아직 미비한 실정이다.

이에 경기북부지역을 흐르는 중랑천과 신천에 서식하는 어류를 통한 항생제 내성 양상, 항생제 잔류량 및 어류의 중금속 함유량을 조사함으로써 하천의 실태환경과 오염정도를 파악해 도민의 보건향상을 위한 항생제 내성균 저감화대책의 기초 자료로 제공하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 조사대상

본 연구는 2007년 4월부터 10월까지 중랑천과 신천에 서식하는 어류를 채집하여 하천의 실태환경을 파악하고자 조사하였다. 채취 장소는 Fig. 1과 Table 1에서와 같다.

2.2. 미생물 분리 및 동정

2.2.1. 검체의 전처리

검체채집은 투망을 사용하였으며, 채집 즉시 4℃ 냉장상태를 유지하여 실험실로 운반한 후, 전처리를 하였다.

Table 1. A sampling of the streams

Location	Point
Jungrangcheon P1	Uijeongbu-si, Singok-dong, Singok Bridge
Jungrangcheon P2	Uijeongbu-si, Jangam-dong, Jangam Bridge
Sincheon P1	Yangju-si, Sorae-dong, Sorae Bridge
Sincheon P2	Dongducheon-si, Sangpae-dong, Sangpae Bridge
Sincheon P3	Yeoncheon-gun, Choseong-ri, Choseong Bridge

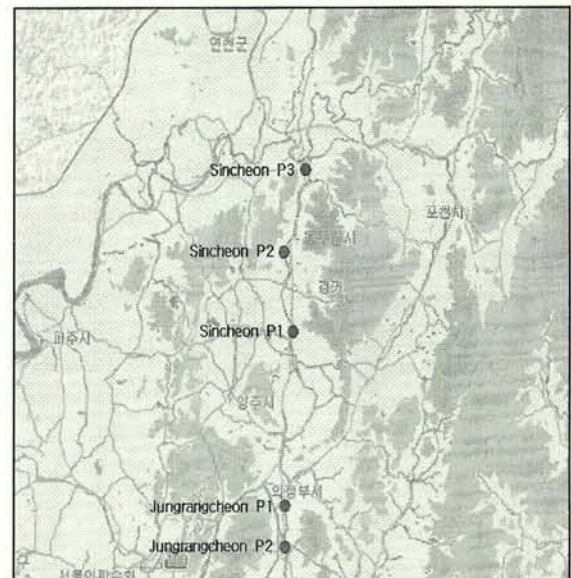


Fig. 1. Location of sampling stations of the Jungrangcheon and Sincheon.

2.2.2. *E. coli* 분리 및 동정

어류에서 *E. coli*의 분리는 감염성실험실진단 질환별시험법⁵⁾에 준하여 실험하였다. Tryptic soy broth (Oxoid, England)에 35℃, 18~24시간 증균 배양하고, 선택배지인 Eosin Methylene Blue agar (Oxoid, England)와 MacConkey agar (Oxoid, England)의 평판에 도말하여 35℃, 18~24시간 배양하였다. 전형적인 성상의 집락을 선택하여 VITEK (Biomeriux, France)과 API20E (Biomeriux, France)로 생화학적 동정을 확인하였다.

Table 2. Antimicrobial disks used for the resistance rate test of the *E. coli*

Antimicrobial agent	Disk content	Zone Diameter		
		R ¹⁾	I ²⁾	S ³⁾
Ampicillin(AM)	10 ug	≤13	14-16	≥17
Amikacin(AN)	30 ug	14≤	15-16	≥17
Ampicillin/Sulbactam (SAM)	10/10 ug	11≤	12-14	≥15
Cephalothin(CF)	30 ug	14≤	15-17	≥18
Cefazolin(CZ)	30 ug	14≤	15-17	≥18
Cefepime(FEP)	30 ug	14≤	15-17	≥18
Cefotetan(CTT)	30 ug	12≤	13-15	≥16
Cefotaxime(CTX)	30 ug	14≤	15-22	≥23
Ciprofloxacin(CIP)	5 ug	15≤	16-20	≥21
Chloramphenicol(C)	30 ug	12≤	13-17	≥18
Gentamicin(GM)	10 ug	12≤	13-14	≥15
Imipenem(IPM)	10 ug	13≤	14-15	≥16
Nalidixic acid(NA)	30 ug	13≤	14-18	≥19
Tetracycline(TE)	30 ug	14≤	15-18	≥19
Ticarillin(TIC)	10 ug	14≤	15-19	≥20
Trimthoprim/ Sulfamethoxazole(SXT)	1.25/23.75 ug	13≤	14-16	≥17

1) R, resistant, 2) I, intermediate, 3) S, susceptible

2.2.3. 항생제 감수성 검사

*E. coli*로 동정된 균주를 Mueller Hinton broth에 접종 후 35℃, 18~24시간 배양한 후 균배양액 농도가 McFarland No. 0.5가 되도록 희석하여 Mueller Hinton agar에 골고루 바르고 5분간 방치하였다. 항생제디스크는 디스펜서를 이용하여 배지에 부착하였다. 부착된 평판을 35℃, 16~18시간 배양한 뒤, 억제대(Inhibition zone)의 크기를 측정하였다.

표준균주는 *E. coli* ATCC 25922를 사용하였다. 항생제 감수성 검사에 사용된 디스크 16종(Oxoid, England)과 항생제 내성정도를 나타내는 NCCLS(National Committee for Clinical Laboratory Standards)⁶⁾ 기준은 Table 2와 같다.

2.3 항생제 분석

항생제는 식품공전⁷⁾의 Tetracycline계 항생제 4종 동시분석법을 이용하여 실험하였다. 항생제 분석과정 및 기기분석은 Fig. 2와 Table 3과 같다.

2.4. 중금속 분석

채집한 물고기는 식품공전⁸⁾에 따라 가식부위를 이용하여 1.0~1.5 g의 시료를 취한 후, 질산(wako, Japan) 20 ml와 황산(wako, Japan) 1 ml를 넣어 microwave(Milestone, Italy)를 이용하여 산분해 하였다. 납과 카드뮴 분석은 AA-Graphite(Aanalytik Jena AG, Germany)로 측정하였고, 분석조건은 Table 4와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. *E. coli*의 분리

총 130건 중 67건에서 *E. coli*가 분리 동정되어 51.5%의 검출률을 보였다.

Fig. 3을 보면 *E. coli* 분리율은 6월과 8월에 가장 높게 나타났으나, 계절별 분리율은 차이

를 보이지 않았다. 어종에 따른 *E. coli* 분리는 Table 5 에서와 같이 붕어, 잉어, 피라미, 기타에서 비슷한 분리율을 보였다.

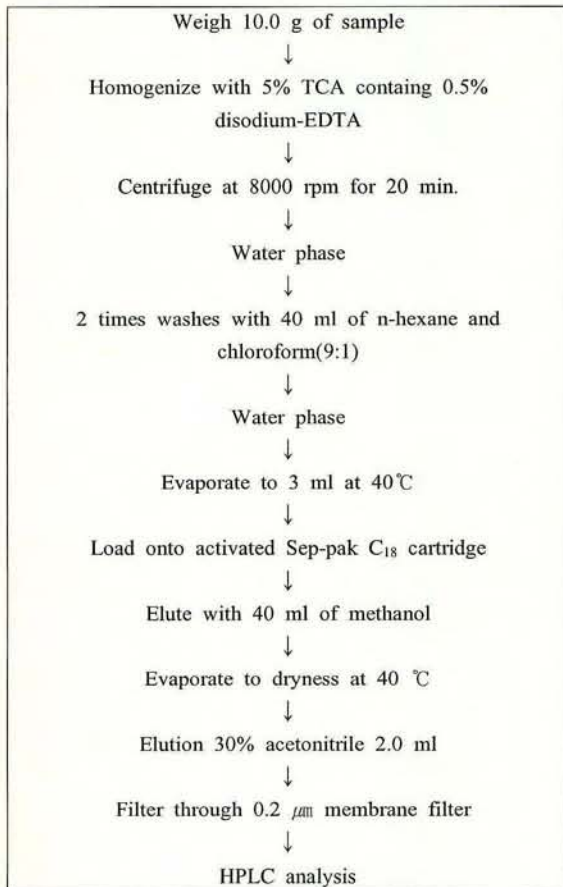


Fig. 2. Flow chart of treatments in antimicrobial analysis samples.

3.2. 항생제 내성 결과

디스크확산법으로 실험한 *E. coli* 67주의 항생제 내성 결과는 Fig. 4와 같다.

항생제 내성률은 Tetracycline이 49.3%로 가장 높은 내성을 보였고, Ampicillin 41.8%, Ticarcillin 32.8%, Cefalothin 28.4%, Nalidixic acid 22.4% 순으로 나타났으며, Cefepime과 Cefotetan은 98.5%의 감수성을 나타내었다.

16종의 항생제중 1가지 이상의 항생제에 내성을 보인 균은 85.1%로 2006년의 환경별 *E. coli*의 내성률⁹⁾과 비교해보면 하천환경 75.5%,

수산환경 50% 및 축산환경 67.5%보다 높게 나왔으며, 2가지 이상의 항생제에 다제내성을 보인 균은 61.2%로 나타났다.

Table 3. Analytical conditions of HPLC

HPLC systems	Younglin instrument Acme 9000		
Column	Shiseido C ₁₈ UG120 (4.6 mm×250 mm, 5μm)		
Mobile phase	A : Acetonitrile: 0.01M Oxalic acid = 2:7 B : Methanol		
Gradient condition	Time(min)	A	B
	5 min	85%	15%
	10 min	75%	25%
	20 min	50%	50%
Flow rate	25 min	100%	0%
	1 ml/min		
Detector	UV 360nm		
Injection volume	20 μl		
Run time	25 min		

Table 4. The operating conditions of AA-graphite

Classification	Conditions	
Element	Pb	Cd
Wavelength (nm)	283.3	228.8
Low slit (nm)	0.8	0.8
Pyrolysis	700	300

Table 5. Detection rate of *E. coli* from freshwater fishes

Fishes	No. of samples	<i>E. coli</i> (%)
Total	130	67(51.5)
Crucian carp	65	37(56.9)
Carp	30	13(43.3)
Pale chub	26	14(53.8)
Others	9	4(44.4)

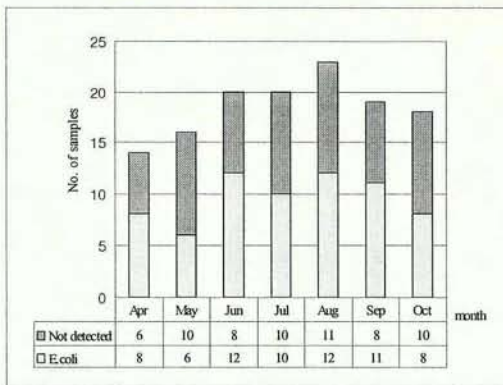


Fig. 3. Comparison of monthly detection rate of *E. coli* in all examined samples.

3.3. 항생제 분석 결과

Tetracycline계 항생제 4종에 대한 결과는 Oxytetracycline이 평균 0.151(불검출~1.717) mg/kg 검출되었고, Tetracycline이 평균 0.167(불검출~1.253) mg/kg이 검출되었다. Doxycycline과 Chlortetracycline은 모두 검출되지 않았다. Oxytetracycline의 경우 2건에서 담수어의 식품허용기준치인 0.2 mg/kg을 초과하였

다. 또한 메기에서 Oxytetracycline과 Tetracycline이 모두 1.0 mg/kg 이상으로 검출되었다. 본 결과와 같이 자연하천에 서식하는 어류에서 항생제가 잔류한다는 점은 항생제의 사용 및 하수처리의 철저한 관리가 필요하며 또한 향후에도 지속적인 연구가 이루어져야 한다고 사료된다.

Table 6. Tetracycline level in body freshwater fishes

Streams	Tetracyclines (mg/kg)			
	OTC ¹⁾	TC ²⁾	CTC ³⁾	DC ⁴⁾
Average	0.151 (ND ⁵⁾ ~1.717)	0.167 (ND~1.253)	ND	ND
Jungrang-cheon	0.017 (ND~0.072)	0.013 (ND~0.079)	ND	ND
Sincheon	0.285 (ND~1.717)	0.321 (ND~1.253)	ND	ND

1) OTC, Oxytetracycline, 2) TC, Tetracycline, 3) CTC, Chlortetracycline, 4) DC, Doxycycline, 5) ND, Not detected

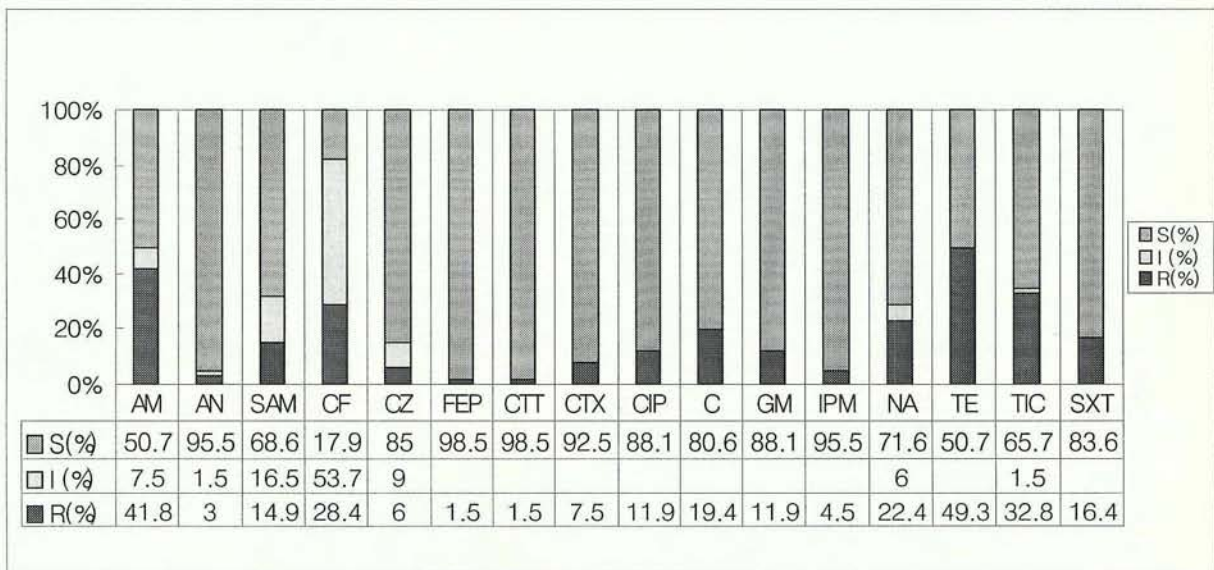


Fig. 4. The antimicrobial resistance pattern of *E. coli* isolates.

3.4. 중금속 검사 결과

중금속은 수질오염의 정도에 따라 어패류의 체내에 축적될 수 있는데, 신천과 중랑천 어류의 납과 카드뮴을 분석해본 결과 납 평균함량은 0.548(불검출~2.903) mg/kg으로 현재 우리나라의 경우 어류의 납 잔류허용기준 2.0 mg/kg 보다는 낮게 나타났으나¹⁰⁾ 한강 및 지천의 어류 체내 함량 0.225 mg/kg¹¹⁾의 0.026(불검출~0.423) mg/kg 그리고 Codex¹²⁾의 어류에 대한 납 함량기준 0.3 mg/kg 보다는 훨씬 높은 수치를 나타내었다.

카드뮴의 평균은 0.017(불검출~0.084) mg/kg로¹¹⁾ 평균 0.011(불검출~0.086) mg/kg과 다른 연구¹³⁾의 0.01~0.06 mg/kg 결과와 유사하게 나타났다.

한편 Table 7 및 Table 8에서와 같이 채취지점 및 어종간의 납과 카드뮴은 큰 차이가 없는것으로 나타났다.

Table 7. Heavy metals concentration in different streams from freshwater fishes

Streams	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Average	0.548 (ND~2.903)	0.017 (ND~0.084)
Jungrangcheon	0.502 (ND~1.499)	0.017 (ND~0.055)
Sincheon	0.572 (ND~2.903)	0.017 (ND~0.084)

Table 8. The heavy metals contents freshwater fishes

Fishes	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Crucian carp	0.564 (ND~2.034)	0.010 (ND~0.048)
Carp	0.493 (ND~0.853)	0.021 (ND~0.084)
Pale chub	0.612 (ND~2.903)	0.018 (ND~0.055)
Others	0.461 (ND~0.686)	0.015 (ND~0.048)

4. 결 론

본 연구에서는 중랑천과 신천에 서식하는 어류의 항생제등 조사를 통해 하천의 실태환경을 알아보고자 하였으며, 총 130건의 어류를 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 하천 어류에서 분리된 *E. coli*의 항생제 내성을 확인한 결과 Tetracycline 49.3 %, Ampicillin 41.8%, Ticarcillin 32.8% 순으로 높게 나타났다.

2. *E. coli*에서 한 가지 이상의 항생제에 내성을 보이는 균주는 85.1%였으며, 두 가지 이상의 항생제에 내성을 보이는 다제내성균은 61.2%로 나타났다.

3. Tetracycline계 항생제 4종 결과 Oxytetracycline이 평균 0.151(불검출~1.717) mg/kg 과 Tetracycline이 평균 0.167(불검출~1.253) mg/kg 검출 되었고, Chlortetracycline과 Doxycycline은 검출되지 않았다.

4. 어류의 중금속 결과는 납이 평균 0.548 (불검출~2.903) mg/kg으로 식품공전의 기준인 2.0 mg/kg 미만이었다. 카드뮴은 0.017(불검출~0.084) mg/kg으로 낮은 수치를 나타내었으며, 신천과 중랑천간의 중금속 함량의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 김남순, 김동숙, 장선미, 정희진, 김철규, 오향순, 김민자, 엄중식, 손창목, 천병철, 김은주 (2006). 항생제사용실태 조사 및 평가. 국가항생제내성안전관리사업 연구보고서. 4, pp.199~250.
2. 손광태 (2006). 어류양식장 분리 병원성세균의 항균제 내성 특성. 식품공학과. 부경대학교. pp. 1~92.
3. 정다혜 (2005). 하천수로부터 분리한 *Escherichia coli*의 Fluoroquinolone계 항생제에 대한 내성 현황. 생물학과. 서울여자대학교. 서울. pp. 1~34.
4. 환경부 (2006). 2005 하수도통계. 행정간행물등록번호 11-1480000-00159.

5. 국립보건연구원 (2005). 감염병실험실진단
질환별실험법. pp.83~95.
6. NCCLS (2004). Performance Standards for
antimicrobial susceptibility testing : Fourtee-
nth informational supplement, 24, 1.
7. 식품의약품안전청 (2007). 식품공전. pp.881~882.
8. 식품의약품안전청 (2007). 식품공전. pp.358~359.
9. 정윤희, 정현희 권영일, 김혜란 (2006). 환경
중의 항생제 내성균 모니터링(강과 하천을
중심으로). 국가항생제내성안전관리사업 연
구보고서. 4, pp. 93~107.
10. 조석주, 배경석, 정의근, 윤종철, 이상열, 이
종현, 이승천, 윤호균, 신정식, 김명희
(2004). 한강 및 지천에 분포하는 어류체내
의 유해성 중금속 농도에 관한 연구. 서울시
보건환경연구원보. 40, pp. 465~473.
11. 김희연, 김진철, 김서영, 이진하, 장영미, 이
명숙, 박종석, 이광호 (2007). 유통중인 어류
의 중금속 모니터링. Korea J. Food SCI.
TECHNOL.. 39(4), pp. 353~359.
12. Codex Alimentarius Commission (2006)
Draft Report of the 38th Session of the
Codex Committee on Food Additives and
Contaminats. 06/29/41. Netherlands.
13. 김미혜, 김정수, 소유섭, 정소영, 이종옥
(2003). 여러가지 식품 중 중금속 함량에
관한 연구. Korea J. Food SCI. TECHNOL..
35(4), pp. 561~567.

여 백

곰팡이 독소 생성양상에 관한 연구 - 식품중 아플라톡신 오염현황 중심으로 -

박민정 · 윤미혜 · 홍혜근 · 조태석 · 이인숙 · 박정화 · 고환욱
북부지원 식품분석팀

A Study on the Conditions of Mycotoxin Production - Based on the Aflatoxin Contents and Production in Food -

Min-Jung Park, Mi-Hye Yoon, Hae-Geun Hong, Tae-Suk Joe, In-Sook Lee, Jeong-Hwa Park and
Hoan-Uck Ko

Food Analysis Team in North Branch

Abstract : A survey of total aflatoxin levels was conducted on 143 samples(nuts, fermented foods and their processed products) collected in commercial markets in Korea. The total aflatoxins were quantified by the immunoaffinity column clean-up method with high performance liquid chromatography(HPLC) - fluorescence detector(FLD). Total aflatoxins were found in 43(30%) samples with a range of 0.01 ~ 3.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$. These results show that the contamination level of aflatoxin in foods consumed in Korea is low compared with the standard in Korea Food Code(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ as aflatoxin B₁). Aflatoxin B₁ was increased during storage except doenjang.

Key words : aflatoxin, immunoaffinity column, HPLC-FLD

요약 : 국내 유통중인 견과류, 장류 등 가공식품 143건에 대하여 immunoaffinity column 정제를 거쳐 HPLC-FLD 분석방법을 이용하여 아플라톡신 오염실태를 조사하였다. 그 결과 총 43건(30%)의 시료에서 아플라톡신이 검출되었으며 오염수준은 아플라톡신 B₁으로서 0.01 ~ 3.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 총 아플라톡신으로서 0.01 ~ 3.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 범위로 나타났다. 본 연구결과에서 나타난 견과류 및 장류에 대한 아플라톡신 오염수준은 국내, 외 연구결과와 유사하거나 비교적 낮게 나타났으며 국내 아플라톡신 기준 및 미국, CODEX에서 설정된 기준규격 이하로 검출되었다. 개봉후 저장기간에 따른 아플라톡신 변화량 조사 결과 된장을 제외한 5개 시료에서 아플라톡신 B₁이 다소 증가하는 경향을 보였다.

주제어 : 아플라톡신, immunoaffinity column, HPLC-FLD

1. 서 론

곰팡이 독소는 *Aspergillus*속, *Penicillium*속 및 *Fusarium*속에 의해서 생성되는 독소이며, 아플라톡신(aflatoxin)은 *Aspergillus flavus*, *Asp. parasiticus*¹⁾, *Asp. nomious* 등²⁾의 *Aspergillus*속 곰팡이에 의해 생성되는 2차대사산물이다. 지금까지 20여 종의 아플라톡신이 알려져 있으나 일반적으로 발견되는 아플라톡신은 B₁, B₂,

G₁, G₂로서 주로 곡류, 견과류, 사료 등 농산물과 그 가공품에서 광범위하게 발견되고 있다. 이 중에서도 아플라톡신 B₁은 발암성, 기형유발, 간장독성 등을 유발하는 가장 강력한 독성물질로, 국제 암연구회 (IARC, International Agency for Research on Cancer) 에서 group 1 (carcinogenic to humans) 으로 분류하고 있다³⁾.

미국, 영국, 캐나다, 일본 등 선진국에서는 아플라톡신을 비롯한 많은 곰팡이독소에 대한

활발한 연구가 이루어지고 있으며 특히 아플라톡신에 대하여는 농산물, 가공식품 및 사료 등에서 허용기준을 설정하고 있는데, 대체로 5~50 ppb 수준으로 규제하고 있다. 각국의 관리현황을 살펴보면 유럽연합(EU)에서는 땅콩, 견과류, 건조과일류, 곡류, 가공식품 등에 대하여 B₁으로서 2~8 µg/kg, 총 아플라톡신으로서 4~10 µg/kg을 최대기준으로 설정하고 있으며, 미국 식품의약국(FDA, Food and Drug Administration)에서는 브라질넛, 식품, 땅콩, 땅콩가공품, 피스타치오넛에 대하여 총 아플라톡신으로서 20 µg/kg의 기준을 설정하여 운용하고 있다^{4,5)}. 국제규격위원회(CODEX)에서는 아몬드, 헤이즐넛, 피스타치오, 비가공 땅콩에 대하여 총 아플라톡신으로서 15 µg/kg으로 최대기준을 정하고 있으며⁶⁾, 우리나라의 경우에는 곡류, 두류, 견과류 및 그 단순가공품에 대하여 아플라톡신 B₁으로서 10 µg/kg의 기준을 설정하여 규제하고 있다. 또한 최근에는 된장, 고추장, 고춧가루에 대하여 아플라톡신 B₁으로서 10 µg/kg의 기준을 신설함으로써 규제를 강화하였으며⁷⁾ 땅콩 및 견과류를 함유한 과자류에 대한 아플라톡신 기준설정을 입안·예고하였다⁸⁾.

본 연구에서는 이러한 국제적인 방향을 고려하여 유통 중인 장류, 견과류 등의 식품을 대상으로 총 아플라톡신에 대한 오염실태를 조사하였고, 개봉 후 저장기간에 따른 아플라톡신의 변화양상을 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

2007년 1월부터 10월까지 시중 마트, 온라인 상에서 소포장, 벌크 형태로 유통되고 있는 견과류 및 그 가공식품(77건), 장류(24건), 일반 가공식품(곡류, 두류 등 13건), 기타식품(고춧가루, 메주, 커피 등 29건)을 대상으로 아플라톡신 오염도를 조사하였다. 개봉 후 저장기간에 따른 아플라톡신 변화량 조사에 사용한 재

료는 1차 오염도 조사에서 아플라톡신 B₁이 검출된 된장, 옥수수콘, 땅콩가루, 땅콩 등 6건의 시료를 사용하였다.

2.2. 표준품 및 시약

실험에 사용한 아플라톡신 B₁, B₂, G₁, G₂ 표준품은 Sigma사에서 구입하여 사용하였으며 acetonitrile(Burdick & Jackson, HPLC Grade), methanol(J. T. Baker, USA, HPLC Grade), trifluoroacetic acid(Fluka)는 특급을 사용하였다.

2.3. 정제용 컬럼 및 분석장비

정제용 칼럼은 immunoaffinity column (Afla Test, VICAM, USA)을 사용하였고, 분석장비는 HPLC(Agilent, 1200 series)를 사용하였다.

2.4. 표준용액 조제

아플라톡신 표준원액은 아플라톡신 B₁, B₂, G₁, G₂ 표준품 각각 1 mg을 acetonitrile 10 ml에 녹여 정확히 100 mg/l로 하고 아플라톡신 혼합 표준용액은 각 원액 1 ml씩을 분취하여 유도체화한 후 이동상(30% acetonitrile)으로 각각의 농도로 희석하여 사용하였다.

2.5. 시료 전처리 방법

시료 내 아플라톡신 전처리 과정은 2005년 식품의약품안전청 연구결과 보고서에서 확립한 방법을 적용하였다⁹⁾. 균질화한 시료 25 g을 취하여 1% NaCl이 포함된 70% methanol 용액 100 ml를 첨가한 후 20분간 진탕하여 여과한 것을 추출액으로 하였다. 이 추출액 10 ml에 증류수 20 ml를 혼합한 용액 15 ml를 immunoaffinity column에 부하한 후 증류수 10 ml로 세척한 다음 acetonitrile 3 ml를 첨가하여 용출하였다. 용출액을 질소로 완전히 농축시킨 후 trifluoroacetic acid (TFA) 200 µl와 이동상 800 µl를 첨가하여 유도체화시킨 용액을 시험

용액으로 사용하였다(Fig. 1).

2.6. HPLC에 의한 정량

아플라톡신을 정량분석하기 위하여 HPLC

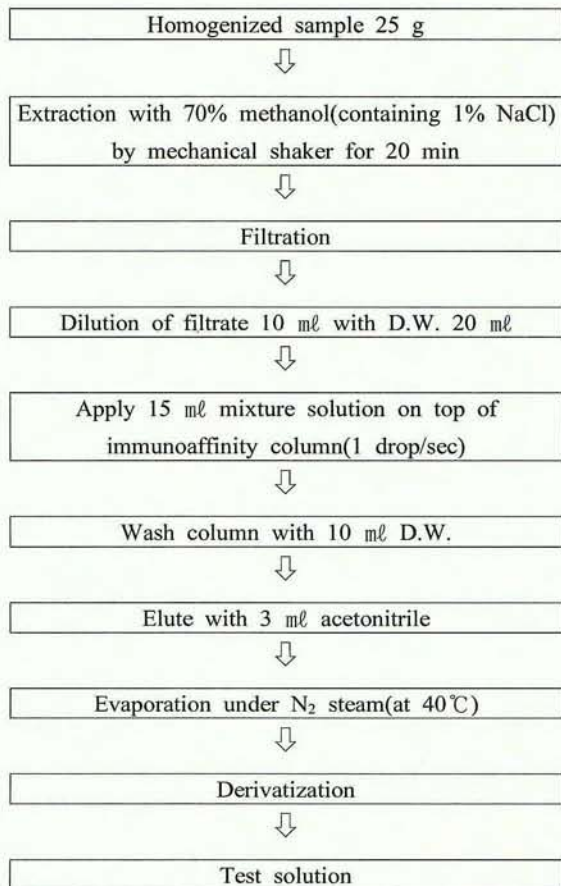


Fig. 1. Flow diagram of sample preparation for analysis of total aflatoxins in various foods.

Table 1. HPLC condition for the determination of aflatoxins

Instrument	HPLC(Agilent 1200 series)
Column	Capcell pak C ₁₈ UG120
Detector	Fluorescence detector
Wavelength	Ex 360 nm, Em 450 nm
Mobile phase	Water : Acetonitrile = 70 : 30
Flow rate	0.7 ml/min
Injection volume	50 μ l

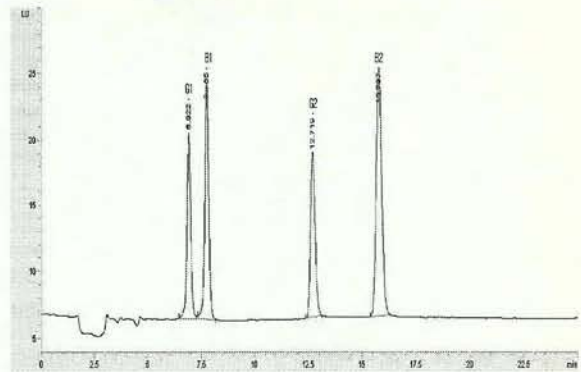


Fig. 2. HPLC chromatogram of total aflatoxin standard.

system을 사용하였고 검출기는 Fluorescence detector(FLD, Ex. 360 nm, Em. 450 nm), column은 Capcell pak C₁₈ UG120(250 mm×4.6 mm, 5 μ m, Shiseido), 이동상은 30% acetonitrile로 유속 0.7 ml/min, 시료용액 주입량은 50 μ l로 하여 총 아플라톡신을 분석하였다(Table 1).

2.7. 개봉 후 저장기간에 따른 아플라톡신 변화량

2.1.절에서 언급한 6건의 시료를 상온(15~25℃)에서 보관하면서 개봉직후, 1개월, 6개월 후 시료 전처리 방법과 동일하게 처리하여 HPLC-FLD로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료 중 아플라톡신 회수율

아플라톡신 혼합표준용액의 크로마토그램은 Fig. 2에 나타내었다. 아플라톡신 B₁, B₂, G₁ 및 G₂에 대한 검출한계(limit of detection, LOD)를 알아보기 위하여 혼합표준용액을 저 농도로 희석하면서 HPLC-FLD로 분석한 결과 0.01 μ g/kg이었다. 총 아플라톡신의 회수율은 아플라톡신이 검출되지 않은 시료를 선정하여 총 아플라톡신 혼합 표준용액을 최종농도 5 μ g/kg이 되도록 첨가한 후 시료 전처리 방법

Table 2. Incidence and detection range of total aflatoxin levels in foods

Type of food	No. of samples	No. of positive samples	Incidence rate(%)	No. of positive samples (detection range($\mu\text{g/kg}$))				
				Total AFs	AFB ₁	AFB ₂	AFG ₁	AFG ₂
Nuts and processed products	79	34	43.0	34 (0.01~3.96)	34 (0.01~3.13)	16 (0.02~0.68)	8 (0.04~0.26)	9 (0.03~0.12)
- peanut	30	9	30.0	9	9	2		
- other nut	37	13	35.1	13	13	2		
- peanut butter	12	12	100.0	12	12	12	8	9
Fermented soybean foods	24	5	20.8	5 (0.04~2.46)	5 (0.04~2.14)	3 (0.07~0.36)		
- doenjang	11	5	45.5	5	5	3		
- chunggukjang	9	0	0	0	0	0		
- mixed soybean pastes	4	0	0	0	0	0		
General precessed products	13	1	7.7	1 (0.06)	1 (0.06)			
- cereal products	4	0	0	0	0			
- bean products	7	1	14.3	1	1			
- other products	2	0	0	0	0			
Others	27	3	11.1	3 (0.04~2.12)	3 (0.04~1.93)	1 (0.20)		
- powdered red pepper	8	0	0	0	0			
- powdered milk	2	0	0	0	0			
- meju	2	1	50.0	1	1	1		
- corn snack	11	2	18.2	2	2			
-coffee	4	0	0	0	0			

* AF: Aflatoxin

과 동일하게 분석하였다. 회수율 실험 결과 아플라톡신 B₁은 72.9 ~ 85.5%, B₂는 83.2 ~ 100.8%, G₁은 74.8 ~ 84.6%, G₂는 75.8 ~ 84.1%로 나타났다.

3.2. 유통식품 중 아플라톡신 오염도 조사

국내에서 유통중인 견과류 및 그 가공식품(77건), 장류(24건), 일반가공식품(곡류, 두류 등 13건), 기타식품(고춧가루, 메주, 커피 등 29건)을 대상으로 총 아플라톡신 오염실태를 조사한 결과, 총 143건 중 43건(30.1%)에서 아플라톡신 오염이 확인되었고, 오염수준은 아플라톡신 B₁으로서 0.01 ~ 3.13 $\mu\text{g/kg}$, B₂로서 0.02 ~ 0.68 $\mu\text{g/kg}$, G₁으로서 0.04 ~ 0.26 $\mu\text{g/kg}$, G₂로서 0.03 ~ 0.12 $\mu\text{g/kg}$, 총 아플라톡신으로서 0.01 ~ 3.96

$\mu\text{g/kg}$ 범위로 나타났다(Table 2). B₂ 또는 G₁, G₂가 단독으로 검출되지 않고 B₁과 함께 검출되었으며 그 양도 B₁이 가장 많게 나타났다. 본 연구결과에서 검출된 아플라톡신의 오염수준은 국내(아플라톡신 B₁으로서, 10 $\mu\text{g/kg}$ 이하) 및 미국(총 아플라톡신으로서, 20 $\mu\text{g/kg}$ 이하)과 CODEX(총 아플라톡신으로서, 15 $\mu\text{g/kg}$ 이하)의 기준규격을 초과하는 것은 없는 것으로 나타났다.

식품유형별로 총 아플라톡신 검출건수 및 검출률은 Table 2와 같이 견과류 및 그 가공식품이 79건 중 34건(43.0%), 장류는 24건 중 5건(20.8%), 일반가공식품은 13건 중 1건(7.7%), 기타식품은 27건 중 3건(11.1%)에서 아플라톡신이 검출되어 견과류 및 그 가공식품에서 검출빈도와 검출량이 가장 높게 나타났다. 특히 땅콩

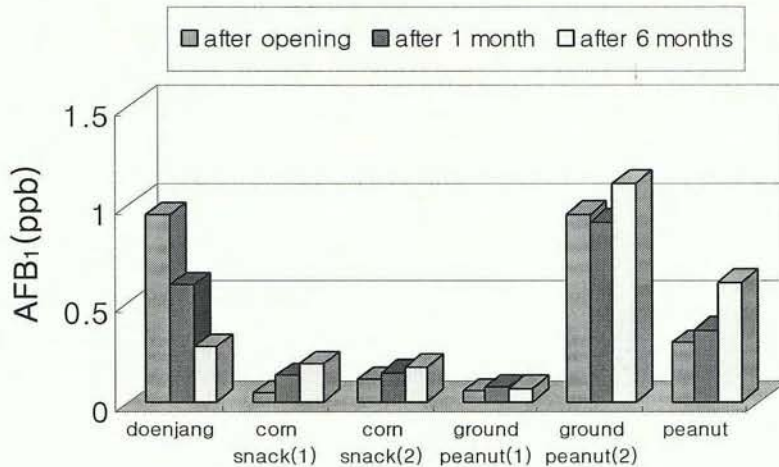


Fig. 3. Changes of the concentrations of aflatoxin B₁ at room temperature during storage.

터의 경우 12건 중 7건에서 아플라톡신 4종이 모두 검출되었으며, 총 아플라톡신으로서 최고 3.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 이 검출되었는데 이들은 모두 온라인상에서 구입한 수입산이었다. 기타식품 중에서는 메주에서 1건, 스낵류(옥돌콘, 믹스너트 등)에서 2건이 검출되었다. 유통경로별로 살펴볼 때 특징적인 것은 시중 마트에서 구입한 제품에 비해(6.7%) bulk 형태로 구입한 제품(38.1%)이나 온라인상에서 구입한 제품(58.0%)에서 검출빈도가 높았다. 이는 시료의 수집시기 및 장소, 저장조건 또는 유통경로에 따라 오염수준이 달라질 수 있음을 보여준다.

국내의 조사 사례를 살펴보면, 장 등¹⁰⁾은 아플라톡신 B₁으로서 0.04 ~ 2.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 총 아플라톡신으로서 0.04 ~ 5.51 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 범위로 나타났다고 보고하였고, 오 등¹¹⁾은 전체 시료 565건 중 27건(4.77%)이 검출되었고 검출빈도는 곡류 0.17%, 견과류 0.35%, 가공식품 3.01%, 기타식품 1.24% 검출되었다고 보고하였다. 본 연구에서는 여러 결과와 비교해볼 때 검출빈도는 다소 높은 편이나 오염수준은 비교적 낮은 것으로 나타났다.

3.3. 개봉 후 저장기간에 따른 아플라톡신의 변화량

아플라톡신의 오염도 조사 중 1차 실험에서 아플라톡신이 검출된 된장, 옥돌콘, 하모니콘, 땅콩가루(샐러드용), 땅콩가루(찜용), 땅콩 등 6건의 시료에 대해 상온에서 보관하면서 개봉 직후, 1개월 후, 6개월 후 아플라톡신 B₁의 변화량을 조사하였다. 그 결과 대체적으로 아플라톡신 B₁이 저장기간에 따라 증가하는 경향을 보였으나 된장의 경우에는 다소 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 3). 이는 계절적 특성상 여름철에 습도가 높아져서 곰팡이의 생성조건에 맞았기 때문이라고 생각되며 된장의 경우 전통식품의 발효과정 중에 아플라톡신이 파괴될 가능성이 있다고 할 수 있으나¹²⁻¹⁴⁾, 저장기간에 따른 변화량에 대하여 더 많은 연구가 필요할 것이다.

4. 결 론

1. 국내에서 유통중인 식품을 대상으로 총 아플라톡신 오염실태를 조사한 결과, 총 143건 중 43건(30.1%)에서 아플라톡신 오염이 확인되었고, 오염수준은 아플라톡신 B₁으로서 0.01 ~ 2.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 총 아플라톡신으로서 0.01 ~ 3.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 범위로 국내 기준치인 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 을 초과하는 것은 없었다.

2. 저장기간에 따른 아플라톡신 변화량 조사 결과 대부분 저장기간이 길어질수록 증가하는 경향을 보였으나 된장의 경우 다소 감소하였다.

참고문헌

- Gourama, H. and Bullerman, L. B. (1995), *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus*; aflatoxigenic fungi of concern in foods and feeds-a review. *J. Food Protec.* **58**, pp. 1395-1404.
- Kurtzman, C. D., Horn, B. W. and Hesselitine, C. W. (1987), *Aspergillus nomius*, a new aflatoxin producing species related to *Aspergillus flavus* and *Aspergillus tamari*. *J. of Microbiol.* **53**, pp.147-158.
- IARC (2002), Monograph on the evaluation of carcinogenic risk to humans(Lyon:IARC), Vol.82, pp. 171 .
- European Commission, Commission Regulation. available at http://europa.eu.int/eur-lex/en/consleg/pdf/2001/en_2001R0466_do_001.pdf
- Food and Drug Administration, Action levels for poisonous or deleterious substances in human food and animal feed. available at <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/fdaact.html#afla>
- Codex alimentarius commission, Joint FAO/WHO food standards programme codex committee on food additives and contaminants. available at ftp://ftp.fao.org/codex/ccfac37/fa37_19e.pdf
- 식품의약품안전청(2007), 식품의 기준 및 규격 중 개정(식품의약품안전청고시 제 2007 -63호)
- 식품의약품안전청(2007), 식품의 기준 및 규격 중 개정(안) 입안예고(식품의약품안전청 공고 제 2007-188호)
- 이종옥, 오금순, 소유섭, 박성수, 서정혁, 최우정, 이보희, 우건조 (2005), 식품 중 총 아플라톡신 실태조사. *식품의약품안전청 연구보고서*. **9**, pp. 148.
- 장미란, 이창희, 조성혜, 박준식, 권은영, 이은진, 김소희, 김대병 (2007), HPLC-FLD 및 LC-MS/MS에 의한 식품 중 총아플라톡신 오염실태 조사. *한국식품과학회지*. **39(5)**, pp. 488-493.
- 오금순, 서정혁, 소유섭, 박성수, 최우정, 이종옥, 김희연, 우건조 (2007), 식품중 총 아플라톡신의 노출량 평가. *한국식품과학회지*. **39(1)**, pp. 25-28.
- 강길진, 박종훈, 조정일 (2000), 김향 미생물에 의한 된장 중 aflatoxin 제어 및 그 품질특성. *한국식품과학회지*. **32**, pp. 1258-1265.
- 김종규, 노우섭 (1998), 한국산 간장과 된장의 숙성 중 aflatoxin의 변화와 그 특징-제1보 경쟁 미생물(*Bacillus subtilis*)이 *Aspergillus parasiticus*의 성장과 aflatoxin 생성에 미치는 영향. *한국식품위생안전성학회지*. **13**, pp. 313-317.
- Park, K. Y., Lee, K. B., Bullerman, L. B. (1988), Aflatoxin in production by *Aspergillus parasiticus* and its stability during the manufacture of Korean soy paste(doenjang) and soy sauce(kanjang) by traditional method. *J. Food Prot.* **51**, pp. 938-945.

신축건물에서의 Aldehydes 와 VOCs 분포특성 연구

이강혁 · 김병록 · 김진길 · 송희일 · 김창규 · 임흥빈

북부지원 대기화학팀

A Study on Characteristics Of Aldehydes and VOCs in New Buildings

Kang-Hyuck Lee, Byeong-Lok Kim, Jin-Guil Kim, Hee-Il Song, Chang-Gyu Kim and Heung-Bin Im

Atmospheric Chemistry Team in North Branch

Abstract : Aldehydes and Volatile organic compounds(VOCs) are emitted as gases from certain solids or liquids. VOCs include a variety of chemicals, some of which may have short- and long-term adverse health effects. This study attempts to provide information about the present physical factors(temperature, humidity), aldehydes and VOCs of public facilities in Northern Geonggi province during February to September in 2007. The major results obtained from this study can be summarized as follows ; The results of indoor air quality on new buildings showed that aldehydes and VOCs have the highest level of formaldehyde($88.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$), toluene($73.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$) respectively. Formaldehyde mean concentration in Childcare centers and Libraries exceed the recommended standard value($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$) that have $169.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $171.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively. Thus, we need to enhance indoor air quality doing optimal ventilation and bake-out in childcare centers and libraries. We suggest that childcare centers and libraries be investigated on the health risk assessment

Key Words : Aldehydes, VOCs, New buildings, Formaldehyde

요약 : 본 연구는 2007년 2월부터 9월까지 경기북부에 위치한 보육시설 등 1년 이내 신축한 18개 시설을 대상으로 알데히드물질 및 휘발성유기화합물질에 대한 실내·외 농도특성, 시설별 농도특성, 측정시기별 포름알데히드 농도변화 등을 평가하였다. 신축건물의 실내공기질 측정결과, 알데히드물질 중에서는 포름알데히드 평균농도 $88.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (구성비 63%), 휘발성유기화합물질에서는 톨루엔 평균농도 $73.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (구성비 46%)로 조사되어 각각 가장 높은 농도를 보였다. 시설별 농도특성 조사결과는 포름알데히드 항목이 보육시설 $169.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 도서관 $171.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 실내공기질 기준 $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하는 것으로 조사되었다. 그 외 항목은 모두 실내공기질기준 이내이거나 검출되지 않았다. 측정시기에 따른 포름알데히드 농도변화에서는 일변화의 경우 오후까지 농도가 상승하였고, 오전에 비해 오후농도는 거의 2배 가량 높아 하루의 농도변화가 큰 것으로 나타났다. 리모델링에 따른 농도를 보면 리모델링 후 건축자재의 영향으로 농도가 높아짐을 알 수 있었고, 그 이후 1년이 지난 시점에서는 오히려 리모델링직후 보다 26% 높게 나타나 교재도구 등에 의해 2차 오염이 이루어짐을 알 수 있었다. 실외온도 및 습도에 대한 포름알데히드 농도 변화는 비슷한 경향으로 나타났다. 본 연구결과 성장기 아이들이 대부분 이용하는 시설인 보육시설 및 도서관이 건강상 악영향 물질인 포름알데히드에 심각하게 노출되어 있어 베이크 아웃(bake-out) 및 환기실시 등 지속적인 실내공기질 관리방안이 필요할 것으로 판단된다.

주제어 : Aldehydes, VOCs, 신축건물, 포름알데히드

1. 서론

실내공기오염이란 다양한 실내공간에서 공기가 오염된 상태를 말하며, 매우 복합적인 원인들에 의해서 야기될 수 있으며, 실내 거주자들의 생명을 위협할 정도는 아닐지라도 건강에 악영향을 미칠 수 있다. 또한 실외와 달리 한번 오염될 경우 쉽게 정화되지 않아 쾌적한 실내 환경의 저해요인이 될 뿐만 아니라 재실자들의 건강을 직·간접적으로 위협하게 되기 때문이다. 여기서 실내란 단순히 사무실이나 일반 가정만을 가리키는 것이 아니라 공공 건물, 학교, 병원, 상가, 지하시설물, 실내작업장, 각종 교통수단 등을 모두 포함하는데 이러한 실내공간이 오염되었을 경우 장기간 실내에서 생활하는 사람은 인체에 큰 영향을 받을 수 있다¹⁾.

최근 건축물에서 재실자의 건강과 쾌적한 환경 확보를 위한 실내공기질에 대한 관심과 요구가 증가하는 추세이다. 특히 신축 건축물의 경우 대부분 기밀성 및 환기량이 충분히 확보되지 않은 상황이 발생하게 된다. 더구나 검증되지 않은 각종 건축자재의 무분별한 사용과 여러 화학물질을 포함한 가구류 및 집기류가 실내에 다량으로 사용되므로 화학물질에 의한 공기 오염을 초래하여 이른바 건물 증후군의 원인이 되고 있다. 게다가 각종 건축자재 등에서 방출되는 알데하이드류 및 VOCs가 가장 큰 원인으로 알려져 있다²⁾.

그리고 유기화합물중에는 휘발성유기화합물, 잔류성 유기오염물질 등이 있는데, 포름알데히드도 휘발성유기화합물의 한 종류지만 인체에 미치는 영향이 크고 발생빈도가 다른 휘발성유기화합물보다 현저하게 높아서, 그 중요성이 엄청나게 크므로 보통 휘발성유기화합물과는 별도로 분리하여 다룬다. 환경부의 “다중이용시설 등의 실내공기질 관리법”에서도 포름알데히드를 다른 휘발성유기화합물과 별도로 다루고 있다³⁾.

최근 경기북부지역에는 대단위 아파트단지 등 건설이 한창 진행 중에 있고, 이에 따라 아

파트단지 주변 등으로 신축건물도 계속 증가하고 있는 추세이다. 그러나 아토피 및 발암물질의 원인으로 알려져 있는 알데하이드류 및 휘발성유기화합물질에 대한 실내공기질 오염실태 조사는 미미한 실정이며, 현재 우리나라 대부분의 조사연구에서 측정대상물질은 실내 오염 물질기준이 설정된 몇몇 오염물질에만 국한되어 있어 다양한 양상을 나타내는 실내 환경의 공기오염물질에 대한 조사자료가 매우 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 현재 실내공기질 관리법으로 규제하는 물질과 미규제 오염물질을 포함한 알데하이드류 및 개별 VOCs 물질에 대한 정확한 오염실태 및 분포특성을 조사하여 향후 실내공기질 관련정책에 필요한 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 연구대상 및 방법

2.1. 연구대상 및 시료채취

본 연구는 2007년 2월부터 9월까지 경기북부 지역에 위치한 대규모 점포 등 1년 이내의 신축된 다중이용시설 18곳을 대상으로 각각의 시설에 대하여 동일지점에서 3회씩 실내공기질 공정시험방법⁴⁾에 준해 오염이 심할 것으로 생각되는 지점을 채취하였으며, 조사대상시설에 대한 일반적인 현황을 Table 1에 나타내었다.

대조공기질은 오염원인 거의 없을 것으로 판단되는 광릉국립수목원의 일반인이 출입할 수 없는 지점에서 채취하였다.

2.2. 측정항목 및 분석방법

시료분석은 실내공기질공정시험방법으로 분석하였으며, 분석항목은 온도, 습도, 포름알데히드와 악취유발물질인 일부 알데히드 (아세트알데히드, 프로피온알데히드, 뷰티르알데히드, n, iso-발레르알데히드), 및 미국 EPA Method TO-14A에 규정된 독성 VOCs 40종⁵⁾을

측정대상물질로 선정하여 비교·분석하였다. 측정항목 및 분석방법에 대한 세부적인 사항을 Table 2에 나타내었다.

Table 1. The status of target facilities

Facilities		Site location city	Sampling sites(floor)
Railway stations	R-1	Uijeongbu	waiting room(1F)
	R-2	Yangju	waiting room(1F)
	R-3	Yangju	waiting room(1F)
Libraries	L-1	Uijeongbu	performing room(B1)
	L-2	Uijeongbu	reading room(1F)
	L-3	Uijeongbu	stack room(3F)
	L-4	Uijeongbu	reading room(3F)
Indoor parking lots	P-1	Uijeongbu	parking lot(B1)
	P-2	Uijeongbu	parking lot(B1)
	P-3	Uijeongbu	parking lot(B3)
	P-4	Uijeongbu	parking lot(1F)
	P-5	Pocheon	parking lot(4F)
Large-scale markets	M-1	Uijeongbu	living supplies(B1)
	M-2	Uijeongbu	living supplies(B1)
Korean saunas	K-1	Yangju	rest room(2F)
	K-2	Namyangju	rest room(1F)
Childcare centers	C-1	Uijeongbu	classroom(2F)
	C-2	Uijeongbu	classroom(1F)

Table 2. Measuring items & analysis methods

Pollutants	sampling & analysis methods
Aldehydes	- 2,4-DNPH derivatization HPLC (Agilent 1100)
	- measuring 2 times during 30 min, 1000 mL/min
VOCs*	Canister-TD-GC/Mass(Varian CP3800)

* Appendix 1. 참조

3. 결과 및 고찰

3.1. Aldehydes 와 VOCs 측정결과

3.1.1. 대조공기질 측정결과

신축건물의 실내·외 농도를 비교·평가하기 위하여 광릉국립수목원의 공기질을 8월에 측정한 결과 9개 물질이 검출되었으며, 평균 농도는 포름알데히드 32.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 아세트알데히드 29.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 프로피온알데히드 20.99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 디클로로디플루오로메탄 1.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 메틸렌클로라이드 1.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 트리클로로메탄 1.07

$\mu\text{g}/\text{m}^3$, 톨루엔 3.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조사되었고, 그 외 항목은 모두 검출되지 않았다.

3.1.2. 신축건물의 실내·외 평균농도

조사대상 신축건물의 실내·외 평균농도를 파악하기 위하여 온도, 습도, Aldehydes 및 VOCs 측정결과를 Table 3에 나타내었다. 실내/실외 농도비인 I/O비는 일반적으로 오염물질의 실외에서 실내환경으로의 유입을 추론하기 위해 사용된다.

Aldehydes 평균농도를 보면 포름알데히드 88.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 실내공기질기준 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이 내였으나 대조공기질에 비해 2배 이상 높은 수치로 나타났으며, I/O비는 3.5로 조사되었다.

포름알데히드를 제외한 나머지 Aldehydes 농도는 I/O비를 비교해 보았을 때 실외에서 높게 검출되었다. 따라서 포름알데히드물질이 주로 실내에 오염원이 존재한다는 사실을 이번 조사 결과로 알 수 있었으며, 또한 실내공기질 관리에 포름알데히드물질은 특별히 신경을 써야 하는 것으로 나타났다.

VOCs는 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하여 수백종류의 물질들이 있는데, 본 연구에서는 미국 EPA TO-14A에 명시되어 있고 인체에 영향을 미치는 40종을 측정대상으로 하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 디클로로디플루오로메탄 등 13개 물질이 검출되었고 그 외 VOCs는 검출되지 않아 표 및 본 연구결과에 제시하지 않았다. VOCs 중 벤젠을 포함하여 몇몇 물질들은 암을 유발하고 인체에 많은 위해성을 지니고 있어 특별한 관리가 요구된다. VOCs 중에서 인체에 영향을 주는 물질들은 주로 인위적인 배출원에 의해 배출된다. VOCs의 인위적인 배출원으로는 자동차, 세탁소, 주유소, 정유소 등이 있으며, 실내에서 발생하는 VOCs로는 건축자재, 접착제, 방향제, 페인트 등에서 발생된다⁶⁾.

Table 3에 나타난 VOCs 측정결과를 살펴보면 톨루엔 73.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높게 검출되었고 대조공기질에 비해 22배 높은 수치를 보였으나 신축공동주택의 실내 공기질 기준 (1000

$\mu\text{g}/\text{m}^3$)과 비교해 보았을 때 1/14의 아주 낮은 수준이었다. 트리클로로메탄 $36.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 홍콩의 실내공기질 권고기준($163 \mu\text{g}/\text{m}^3$)⁷⁾에 비해 1/5가량 낮은 농도였다. m,p-자일렌 $18.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 등으로 조사되었다.

또한 VOCs농도의 I/O비를 비교해 보았을 때 VOCs경우는 모두가 실외보다 실내에서 농도가 높게 나와 주로 실내에 오염원이 있는 것으로 조사되었으나, 대부분 낮은 농도로 조사되어 유해성은 그다지 크지 않은 것으로 판단된다.

Table 3. Mean concentration of facilities($\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mean $\pm$ SD)

Pollutants	New buildings		
	In	Out	I/O ratio
Temperature($^{\circ}\text{C}$)	24.6 $\pm$ 7.0	23.6 $\pm$ 10.9	-
Humidity(%)	50.4 $\pm$ 15.9	51.1 $\pm$ 16.3	-
Formaldehyde	88.06 $\pm$ 73.75	25.19 $\pm$ 17.81	3.5
Acetaldehyde	20.50 $\pm$ 19.12	25.47 $\pm$ 28.39	0.8
Propionaldehyde	5.91 $\pm$ 5.70	19.19 $\pm$ 20.06	0.3
Butyraldehyde	17.90 $\pm$ 27.09	21.12 $\pm$ 19.83	0.8
iso-Valeraldehyde	ND	2.86 $\pm$ 9.54	-
n-Valeraldehyde	6.73 $\pm$ 9.57	7.06 $\pm$ 11.60	0.9
Dichlorodifluoromethane	1.74 $\pm$ 2.82	0.51 $\pm$ 0.58	3.4
Trichlorofluoromethane	0.23 $\pm$ 0.45	0.08 $\pm$ 0.18	3.0
Methylene chloride	5.87 $\pm$ 8.63	0.66 $\pm$ 1.56	8.9
Trichloromethane	36.38 $\pm$ 41.19	31.09 $\pm$ 48.97	1.2
Benzene	2.16 $\pm$ 5.10	ND	-
Carbon tetrachloride	0.97 $\pm$ 1.72	0.28 $\pm$ 0.71	3.5
Toluene	73.23 $\pm$ 77.23	34.83 $\pm$ 54.23	2.1
Ethylbenzene	8.99 $\pm$ 8.67	3.05 $\pm$ 6.83	2.9
m,p-Xylene	18.96 $\pm$ 23.34	4.47 $\pm$ 9.26	4.2
Styrene	0.96 $\pm$ 1.97	ND	-
o-Xylene	4.19 $\pm$ 7.82	0.07 $\pm$ 0.24	60.1
1,2,4-Trimethylbenzene	4.53 $\pm$ 6.56	1.36 $\pm$ 4.71	3.3
1,2,4-Trichlorobenzene	0.14 $\pm$ 0.48	ND	-

※ ND : Not Detected

3.1.3. Aldehydes 와 VOCs 분포

신축건물의 실내공기질 주요물질 오염특성을 파악하기 위하여 Aldehydes의 구성비를 Fig. 1에 나타내었다. 알데히드물질중 포름알데히드가 63%로 가장 높았고, 아세트알데히드 15%, 뷰티르알데히드 13%, n-발레르알데히드 5%였으며, 프로피온알데히드 4%로 가장 낮은 분포를 보였다. 또한 Fig. 2는 측정 대상시설에서

측정된 VOCs의 분포를 나타낸 것으로 톨루엔, 트리클로로메탄, m,p-자일렌의 순서로 각각 45%, 23%, 12%로 전체 VOCs의 80%를 이들 물질이 차지하는 것으로 조사되었다. 톨루엔은 페인트, 살충제 등에서 많이 발생되며 호흡에 의해 흡입되고 피부, 눈, 목을 자극하여 두통, 현기증, 피로를 일으키며 고농도에 노출될 경우 마비 상태에 빠지고 의식을 상실하며 사망에도 이르게 하는 물질이며, 트리클로로메탄은 클로로포름이라고도 하며 중추신경계를 억제하고 간과 신에 대한 독작용이 있으며 심장장애를 일으키기도 하며 실험동물에서 암종이 발생하는 물질이다. m,p-자일렌은 성장장애, 태아독성, 임신독성 등의 유해독성물질이다^{6,7)}.

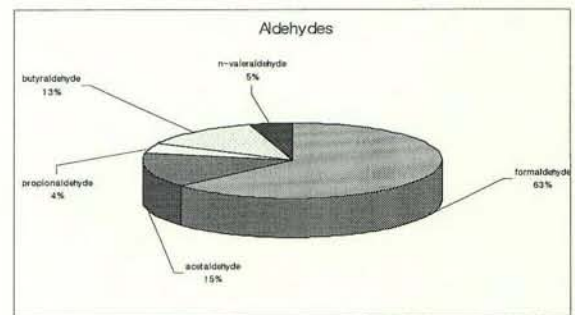


Fig. 1. Component ratio of aldehydes in new buildings.

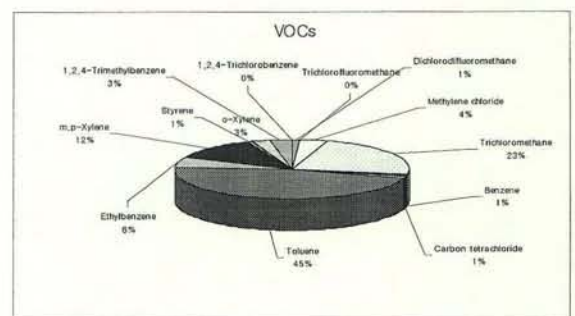


Fig. 2. Component ratio of VOCs in new buildings.

3.2. 시설에 따른 농도특성

3.2.1. 보육시설

Fig. 3은 실내공기질법 미적용 소규모 보육시설

을 연구대상으로 선정하여 실내·외 Aldehydes와 VOCs의 평균농도를 나타낸 것이다. 조사결과를 보면 포름알데히드 $169.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되어 실내공기질 기준 $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하였고, 또한 I/O 비는 8.3으로 나타나 다른 항목에 비해 아주 높은 수치를 보여 주었다. 아세트알데히드 $47.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 일본 실내공기질기준 ($48 \mu\text{g}/\text{m}^3$)⁷⁾에 거의 육박하는 것으로 조사되었으며, 악취유발 물질인 뷰티르알데히드 $52.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$, I/O비 1.9로 다른시설에 비해 비교적 높은 수치를 보였다.

포름알데히드는 환경부의 보육시설 조사결과⁸⁾와 비교해 볼때 평균농도 및 I/O비에서 각각 우리 조사결과가 4.4배, 2배 높게 검출되었는데, 원인은 주로 실내 오염원인 교육기자재, 놀이완구 및 건축내장재 등의 실내환경적인 요인의 영향을 받기 때문으로 판단된다. 특히 소아들은 성인에 비해 단위체적당 호흡량이 많고, 활동량이 많아 호흡이 깊으며, 키가 작아 공기보다 무거운 오염 물질에 노출될 위험이 더 크고, 아직 신경계 등 신체주요기관이 발달단계에 있어 오염물질의 생물학적 효과가 더 크다.

따라서 보육시설에 관한 실내공기질 관리기준은 성인에 비해 낮아야 하며, 소아 및 어린이들의 인지기능에 영향을 미치지 않는 안전한 수준이어는 정도인가에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

VOCs의 경우는 트리클로로메탄이 $77.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높게 검출되었으나 홍콩 실내 공기질 기준($163 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 비교해 볼때 1/2 수준으로 나타났고 I/O비는 0.9로 실외가 실내 보다 높게 조사되었다.

톨루엔은 $40.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 실내농도는 높지 않은 것으로 나타났으나, I/O비가 3.6으로 나타나 실내에서 주로 오염이 이루어지는 것으로 조사되었다. 나머지 검출된 물질들은 대부분 미량으로 검출되었다.

보육시설에서는 조사대상물질 중 14개 물질이 검출되었고 그 외 항목은 모두 검출되지 않았다. 이러한 조사결과로 볼때 보육시설은 특히 베이커아웃을 주기적으로 실시함과 동시에 적절한 환기

를 통해 포름알데히드 및 VOCs 농도를 줄여야 할 것으로 사료된다.

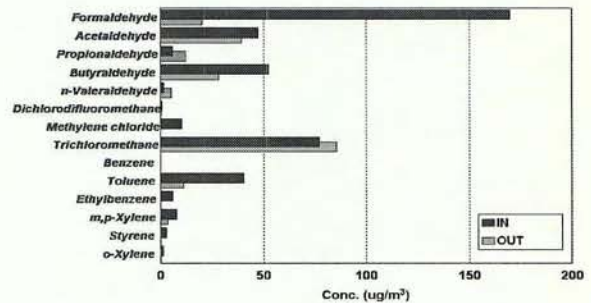


Fig. 3. In/Out concentrations of aldehydes and VOCs in childcare centers.

3.2.2. 철도 역사의 대합실

경기북부지역의 신축된 지하역사가 없어 지상 역사를 연구대상으로 하였고, Fig. 4는 철도역사 대합실의 실내·외 Aldehydes와 VOCs의 평균농도를 나타낸 것이다. 조사결과 포름알데히드 $18.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 등 대부분의 알데히드물질은 낮은 농도로 나타났다. 또한 I/O비에서도 실외가 더 높은 수치를 나타내어 실내보다는 실외오염이 더 큰 것으로 조사되었다. 이는 대부분이 도로변에 위치하고 있기 때문으로 판단된다. VOCs의 경우는 트리클로로메탄 $37.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$, I/O비 13.1로 다른 항목에 비해 가장 높은 수치를 나타냈고 실내오염도 가장 높은 것으로 조사되었다. 또한 I/O비를 고려할 때 모두 실내 오염원이 존재하는 것으로 나타났다.

철도 역사의 대합실에서는 조사대상 물질 중 11개 물질이 검출되었고 그 외 항목은 모두 검출되지 않았다. 철도역사는 신축건물임에도 불구하고 다른 시설에 비해 전반적으로 검출농도가 적은 것으로 나타났고, Aldehydes 보다는 VOCs 관리가 더 필요하다는 것을 본 조사를 통해 확인 할 수 있었다.

3.2.3. 도서관

Fig. 5는 도서관의 실내·외 Aldehydes와 VOCs의 평균농도를 나타낸 것이다. 조사결과 포

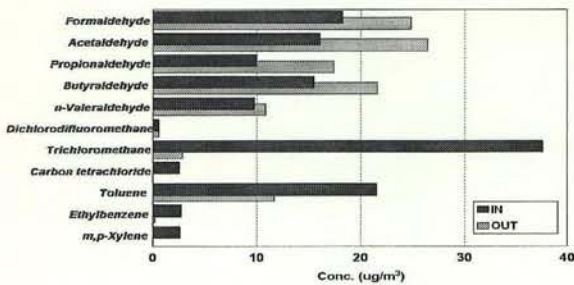


Fig. 4. In/Out concentrations of aldehydes and VOCs in railway stations.

름알데히드 $171.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 본 조사대상 시설에서 가장 높은 수치를 나타냈으며, 국내 실내공기질 기준($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 초과하였고, I/O비 6.4로 실내오염이 큰 것으로 조사되었다. 이러한 원인은 L-1 도서관의 공연실 바닥에 용탄자를 시공하는 과정에서 접착제를 다량 사용하여 포름알데히드 물질이 높게 검출된 것으로 추정된다. 또한 준공전 밀폐된 상태로 충분한 베이크 아웃을 실시하지 못한 것이 원인이라 판단된다. 그 외 알데히드물질은 대부분 낮은 농도로 조사되었다. VOCs의 경우는 톨루엔 $99.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$, I/O비 5.4로 조사되어 다른 VOCs물질에 비해 상대적으로 높은 수치를 보였으며, 그 외 VOCs 물질은 미미한 수준이었다. 도서관에서는 조사대상 물질 중 18개 물질이 검출되었고 그 외 항목은 모두 검출되지 않았다. 보육시설과 마찬가지로 포름알데히드 농도를 줄이는 등 실내공기질 관리가 필요한 시설로 조사되었다.

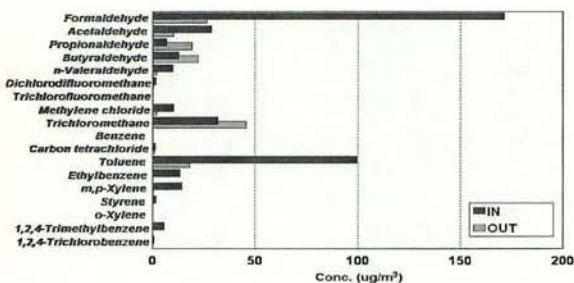


Fig. 5. In/Out concentrations of aldehydes and VOCs in libraries.

3.2.4. 대규모점포

Fig. 6은 대규모점포의 실내·외 Aldehydes와

VOCs의 평균농도를 나타낸 것이다. 대규모 점포의 경우, 실내공기질 기준을 초과하는 항목은 없었다. 조사결과, 포름알데히드 $81.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 톨루엔 $176.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 상대적으로 높게 검출되었고 톨루엔은 다른시설과 비교해 볼때 가장 높은 수치를 나타냈다. 그러나 실내공기질과 비교해 볼때 1/6수준으로 낮은 농도였으며, I/O비를 고려할때 각각 1.6, 1.8로 실내에서의 오염은 우려수준이 아닌 것으로 사료된다. 대규모점포 특성상 환기장치를 상시 가동하여 실내공기를 관리하고 있기 때문이라 보여진다. 대규모 점포에서는 조사대상 물질 중 13개 물질이 검출되었고 그 외 항목은 모두 검출되지 않았다.

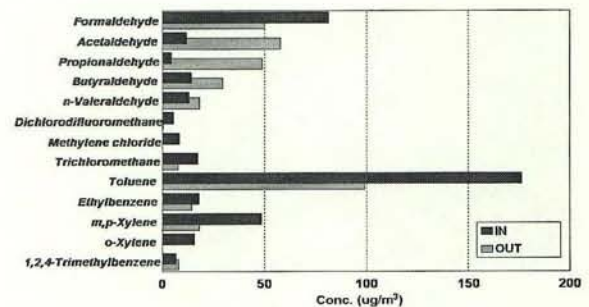


Fig. 6. In/Out concentrations of aldehydes and VOCs in large-scale markets.

3.2.5. 실내주차장

Fig. 7은 주차장의 실내·외 Aldehydes와 VOCs의 평균농도를 나타낸 것이다. 조사결과 주차장의 특성상 나타나는 자동차 배출가스물질이 대부분 분포하는 것으로 조사되었다. 포름알데히드 $42.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 알데히드물질 중 가장 높은 농도로 검출되었으며, VOCs물질 중에서는 톨루엔 $81.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 트리클로로메탄 $41.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 자일렌 $39.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 벤젠 $12.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 에틸벤젠 $12.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 등으로 조사되었으며, 그 외에는 미미한 수준이었다. 주차장에서는 조사대상 물질 중 17개 물질이 검출되었고 그 외 항목은 모두 검출되지 않았다. 그러나 주차장임에도 불구하고 상대적으로 다른 시설에 비해 휘발성유기화합물의 농도가 높지 않은 것으로 조사되었지만 다른 시설에서는 미미하거나 검출되지 않은 발암물질인 벤젠이

12.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 검출되었는데 홍콩 실내공기질 기준 (16.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)⁷⁾에 육박하는 수치를 보여 특별한 관리가 필요한 것으로 나타났다. 이는 자동차 공회전시 배출되는 배기가스의 영향 때문이라고 판단된다.

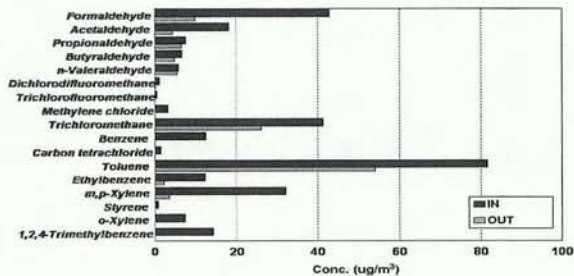


Fig. 7. In/Out concentration of aldehydes and VOCs in indoor parking lots.

3.2.6. 찜질방

Fig. 8은 찜질방의 실내·외 Aldehydes와 VOCs의 평균농도를 나타낸 것이다. 조사결과 포름알데히드 44.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, I/O비 2.4, 톨루엔 19.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, I/O비 1.4로 상대적으로 높았고, 나머지 물질은 대체로 낮은 농도이거나 실외농도가 오히려 높게 나타났다. 조사대상 물질 중 11개 물질이 검출되었고 그 외 항목은 모두 검출되지 않았다.

찜질방의 경우 원운재 등⁹⁾이 조사한 포름알데히드보다 1/2 수준이었었고, 조현석 등¹⁰⁾이 조사한 찜질방의 휘발성유기화합물의 실내농도 보다 톨루엔이 1/10 수준 등으로 대부분 항목에서 우리 조사결과가 낮은 농도로 검출되었다. 이는 최근 들어 친환경 건축자재의 사용 및 찜질방 특성상 베이킹 아웃 효과로 보여진다.

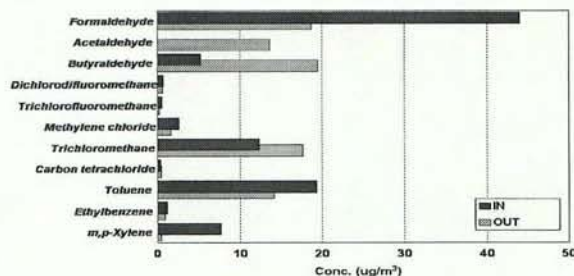


Fig. 8. In/Out concentration of aldehydes and VOCs in Korean saunas.

3.3. 측정시기별 Formaldehyde 농도

포름알데히드는 인체에 대한 자극성이 강하여 흡입시 눈, 코를 자극하고 유아의 경우 천식을 유발할 수 있는 등 건강상의 악영향 물질로 알려져 있으며, 국제암연구소(IARC)에서는 '04년부터 사람에 대해 발암성이 있는 1급 발암물질로 분류하는 등 최근 국제적으로 관리가 강화되고 있는 물질이다¹¹⁾. 이러한 포름알데히드의 인체영향에 대한 중요성 때문에 본 연구에서는 '06년¹²⁾에 이미 조사하였던 리모델링한 C-1 보육시설을 대상으로 포름알데히드의 일변화 및 리모델링에 따른 농도변화를 추가로 조사하여 보았다.

먼저, 일변화(Fig. 9)를 살펴보면 오전에는 다소 낮다가 정오까지 농도가 상승하였고 그 이후에는 농도변화가 작은 것으로 나타났으며, 오히려 오후로 갈수록 포름알데히드 농도는 다소 상승하였다. 이러한 결과로 볼 때 오전부터 환기를 충분히 실시하여 포름알데히드 농도를 줄이는 방안을 강구해야 할 것으로 사료된다. 또한 온·습도의 일변화가 적어 이에 대한 상관성은 알 수 없었다.

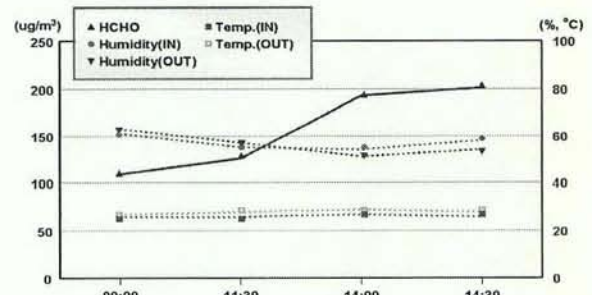


Fig. 9. Daily variation of HCHO in a remodeled childcare center.

리모델링에 따른 포름알데히드 농도변화(Fig. 10)를 살펴보면 2006. 2월에 측정한 농도는 리모델링 전의 농도를 나타낸 것이며, 2007. 8월에서부터 리모델링후의 농도를 나타낸 것이다. 리모델링 직후인 2006. 8월 이후부터 건축내장재 등의 영향으로 증가하였고 겨울철 온습도에 영향으로 다소 낮아지는 경향을 보였다. 그런데 1년이 지난 2007. 8월에 포름알데히드 농도는 1년 전 보다 26% 높은 농도를 보여 생활가구 및 교재도구 등의

영향으로 2차오염이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 또한 온도에 대한 추이변화에서는 실내의 냉난방에 영향으로 온도변화가 적어 포름알데히드 농도와 상관성을 알 수 없었으나 실외온도는 비슷한 경향으로 나타났다. 습도는 실외의 차이가 적어 실내·외 모두 포름알데히드의 변화추이 곡선과 거의 비슷한 경향으로 나타나 장성기 등¹³⁾과 유사한 결과를 보였다.

이러한 결과로 볼 때 포름알데히드는 리모델링 후 1년이 지나도 오히려 증가하는 경향을 보이므로, 오염을 줄이기 위해 베이카아웃 및 환기 실시 등 지속적인 실내공기질 관리방안이 필요한 것으로 나타났다.

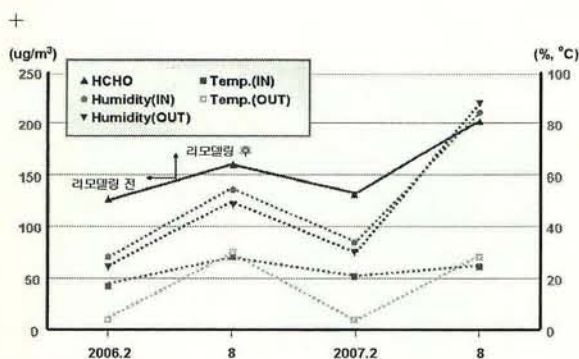


Fig. 10. Half-yearly variation of HCHO in a remodeled childcare center.

4. 결 론

2007년 2월부터 9월까지 경기북부에 위치한 1년 이내 신축건물을 대상으로 보육시설 등 18개 시설에 대한 실내·외 Aldehydes와 VOCs 물질에 대한 실내공기질 조사결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. Aldehydes 와 VOCs 측정결과, 신축건물에서 알데히드물질 중 포름알데히드 평균농도 $88.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 구성비 63%로 가장 높았고, VOCs 중 톨루엔 평균농도 $73.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 구성비 45%로 가장 높은 수준을 보였다. 그 외 물질들은 낮은 농도이거나 검출되지 않았다.

2. 시설별 농도특성 조사결과 포름알데히드가 보육시설에서 $169.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 도서관에서 $171.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 실내공기질 기준을 초과하였고, 특히 유아 및 어린이

들의 환경에 대한 민감성을 감안할 때 시급히 개선이 필요한 것으로 사료된다. 이들 시설 외에는 모두 실내공기질 기준 이내였다.

3. 측정시기별 포름알데히드 농도 조사결과 일변화에서는 오전부터 환기를 실시하는 방안이 필요할 것으로 보여지며, 리모델링에 따른 농도변화는 리모델링 후 1년이 지나도 오히려 포름알데히드 농도가 증가하는 경향을 보였고, 실외온도 및 습도가 포름알데히드 추이곡선과 거의 비슷한 경향을 보였다. 그러므로 실내 포름알데히드 농도를 줄이기 위해 베이카아웃 및 환기 실시 등 지속적인 실내공기질 관리가 필요한 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 심원양 (2006), 충주지역 상가건축물의 실내 공기 환경실태 조사연구, 충주대학교, pp. 1.
2. 류형규 (2005), 신축공동주택 실내공기오염 물질의 발생원인 및 방출특성에 관한 실험 연구, 중앙대학교, pp. 2.
3. 차동원 (2007), 실내공기오염, 기문당, pp. 49.
4. 환경부 (2004), 다중이용시설등의 실내공기질 공표시험방법.
5. 미국환경청 (2007), www.epa.gov.
6. 환경부 (2004), 실내공간 실내공기오염 특성 및 관리방법 연구, pp. 107 - 111.
7. 국립환경연구원 (2004), 전국 신축공동주택 실내공기질 실태조사, pp.24-27.
8. 장성기 등 6인 (2007), 보육시설 실내공기 중 VOCs와 Carbonyl compounds의 오염특성, 한국 대기환경학회 추계학술대회논문집, pp. 123-124.
9. 원운재 등 9인 (2006), 다중이용시설의 실내공기질 실태조사, 강원도보건환경연구원보, pp. 67-73.
10. 조현석 등 5인 (2007), 서울시 일부 점점방의 휘발성유기화합물(VOCs)의 농도분포 특성, 한국 실내환경학회 연차학술대회논문집, pp. 261-263.
11. 환경부 (2007), www.mc.go.kr.
12. 이강혁 등 6인 (2006), 다중이용시설에 대한 실내공기질 오염실태 조사연구, 경기도보건환경연구원보, pp.173-180.
13. 장성기 등 6인 (2007), 거주시간 증가에 따른 공동주택 실내오염도 변화추이, 한국 실내환경학회 연차학술대회논문집, pp. 143.

Appendix 1. Compendium method TO-14A VOC TCL DATA SHEET

Compendium(Synonym)	Formula	Molecular weight	Boiling point(°C)	Melting point(°C)
Freon 12 (Dichlorodifluoromethane)	Cl_2CF_2	120.91	-29.8	-158.0
Methyl chloride (Chloromethane)	CH_3Cl	50.49	-24.2	-97.1
Freon 114 (1,2-dichloro-1,1,2,2,-tetrafluoroethane)	$\text{ClCF}_2\text{CClF}_2$	170.93	4.1	-94.0
Vinly chloride (chloroethylene)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	62.50	-13.4	-1538.0
Methyl bromide (bromoethane)	CH_3Br	94.94	3.6	-93.6
Ethylchloride (chloroethane)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	64.52	12.3	-136.4
Freon 11 (trichlorofluoromethane)	CCl_3F	137.38	23.7	-111.0
Vinylidene chloride (1,1-dichloroethane)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	96.95	31.7	-122.5
Dichloromethane (methylene chloride)	CH_2Cl_2	84.94	39.8	-95.1
Freon 113(1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane)	$\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$	187.38	47.7	-36.4
1,1-Dichloroethane (ethylidene chloride)	CH_3CHCl_2	98.96	57.3	-97.0
cis-1,2-Dichloroethylene	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	96.94	60.3	-80.5
Chloroform (Trichloromethane)	CHCl_3	119.38	61.7	-63.5
1,2-Dichloroethane (ethylene dichloride)	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	98.96	83.5	-35.3
Methyl chloroform (1,1,1-trichloroethane)	CH_3CCl_3	133.41	74.1	-30.4
Benzene(cyclohexatriene)	C_6H_6	78.12	80.1	5.5
Caron tetrachloride (tetrachloromethane)	CCl_4	153.82	76.5	-23.0
1,2-Dichloropropene (propylene dichloride)	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	112.99	96.4	-100.4
Trichloroethylene (Trichloroethene)	$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$	131.29	87	-73.0
cis-1,3-Dichloropropene (cis-1,3-dichloropropylene)	$\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$	110.97	104.3	-
trans-1,3-Dichloropropene(trans-1,3-dichloropropylene)	$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$	110.97	112.0	-
1,1,2-Trichloroethane (vinyl trichloride)	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$	133.41	113.8	-36.5
Toluene(methyl benzene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_3$	92.51	110.6	-95.0
1,2-Dibromoethane (ethylene dibromide)	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	187.88	131.3	9.8
Tetrachloroethylene (Perchloroethylene)	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	165.83	121.1	-19.0
ChloroBenzene(phenyl chloride)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112.56	132.0	-45.6
Ethyl Benzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	106.17	136.2	-95.0
m-xylene(1,3-dimethylbenzene)	$1,3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	106.17	139.1	-47.9
p-Xylene(1,4-dimethylxylene)	$1,4-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	106.17	138.3	13.3
Styrene (vinyl Benzene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	104.16	145.2	-30.6
1,1,2,2-Tetrachloroethane	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	167.85	146.2	-36.0
o-Xylene(1,2-dimethylbenzene)	$1,2-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	106.17	144.4	-25.2
1,3,5-TrimethylBenzene (mesitylene)	$1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_6$	120.20	164.7	-44.7
1,2,4-TrimethylBenzene(pseudocumene)	$1,2,4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_6$	120.20	169.3	-43.8
m-Dichlorobezne (1,3-Dichlorobenzene)	$1,3-\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$	147.01	173.0	-24.7
Benzyl chloride(u-chlorotoluene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	126.59	179.3	-39.0
o-DichlroBenzene (1,2-Dichlorobenzene)	$1,2-\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$	147.01	180.5	-17.0
p-DichlroBenzene (1,4-Dichlorobenzene)	$1,4-\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$	147.01	174.0	53.1
1,2,4-Trichlorobezne	$1,2,4-\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$	181.45	213.5	17.0
hexachlorobutadiene(1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene)	C_4Cl_6	260.80	186	-21.0

여 백

공단 · 하수처리장 배출유역 하천수의 휘발성유기화합물(VOCs) 농도특성 연구

이현진 · 오조교 · 정연훈 · 정은희 · 박경수 · 정종필 · 김태열 · 권상조
북부지원 수질화학팀

Characteristics of VOCs Concentration from River Water in the vicinity of Wastewater and Sewage Treatment Plants

Hyun-jin Lee, Jo-Kyo OH, Yeon-Hoon Jung, Eun-Hee Jung,
Kyeong-Su Park, Jong-Pil Jung, Tae-Yeul Kim and Sang-Jo Kwon
Water Chemistry Team in North Branch

Abstract : Because of increasing discharge of hazardous chemical substances, water quality standards are revised and intensified to protect human health and natural environment. In north Gyeonggi, there are many small-scale facilities that are likely to discharge harmful substances, for example dyeing, plating and leather etc. For these reasons, we monitored volatile organic compounds(VOCs) concentrations on river water in the vicinity of wastewater and sewage treatment plants. All the river water quality in every VOCs are generally good, however, on some rivers that a lot of polluted water inflow into from water treatment plants, it is necessary to monitor continuously especially during the low water seasons. In addition, preparing to trace water pollutants, we also analyzed more than twenty kinds of wastewater samples classified by industry, and the result is that dyeing, plating, metalworking wastewater samples contained high concentrations of VOCs. These facilities are mostly small and beyond control, therefore, we should consider the problems caused by these conditions.

Key words : Volatile Organic Compounds(VOCs), river water, monitoring

요약 : 환경정책기본법의 개정으로 수질환경기준이 수질 및 수생태계 환경기준으로 바뀌면서 건강보호항목이 대폭 확대, 강화되었다. 현재 경기북부지역은 소규모 배출 수계에 섬유, 염색, 도금, 피혁업 관련 사업장이 편재해 있으므로 휘발성유기화합물(VOCs)에의 노출 위험이 있다고 판단, 건강보호항목에 새로이 추가된 VOCs에 대해 하천수 모니터링을 실시하였다. 모든 하천 수질은 양호한 상태였으나 폐수종말처리시설 혹은 공공하수처리시설 방류수량이 많은 몇몇 하천은 갈수기를 중심으로 지속적인 모니터링이 필요한 것으로 사료된다. 또한, 공공수역에 배출되는 오염원의 추적조사가 필요할 것을 대비하여 20여개 업종별 폐수 시료를 채취하여 분석하였는데, 섬유·염색, 도금, 금속 등의 업종에서 VOCs의 일부가 다량 검출되었다. 이들의 대부분은 5종사업장으로 그 규모가 영세하여 관리에 소홀할 수 있으므로 특히 주의가 필요하다.

주제어 : 휘발성유기화합물(VOCs), 하천수, 모니터링

1. 서 론

오늘날 고도의 산업화가 이루어지면서 그

구조의 다양화, 기술력의 첨단화, 생산의 다량화로 배출되는 오염물질도 수와 양적인 면에서 대폭 증가하였다. 현재 국내에서 생산·유

통되는 화학물질의 수는 3만 8천여 종에 이르며, 매년 300종 이상의 신규 화학물질이 수입·제조 및 유통되어 물 환경 및 인체 건강의 위협 요인으로 작용하고 있다. 이러한 이유로, 유기물 위주의 배출제한이 어느 정도 이루어진 시점에서 한 발 더 나아가, 수용체 관점에서의 위해성을 줄이기 위한 방안으로 특정 수질유해물질에 대한 규제책이 제시되고 있다. 이 같은 상황에서, 앞으로의 물환경 관리 정책 입안을 위해서는 여러 특정수질유해물질에 대한 하천수의 사전 모니터링이 필요할 것이다. 또한, 경기북부지역 사업장의 특성상 도금, 염색, 피혁 관련 사업장이 편재해 있어, 공단 및 폐수 배출사업장 주변 공공수역은 유해물질에의 노출위험이 있음에도 불구하고 조사 자료가 미흡할 뿐만 아니라, 전체 취수량의 97%를 댐, 하천, 저수지 등의 지표수에 의존하는 현 실정에서 정수비용 및 생산되는 처리수의 안정성에 영향을 미칠 수 있다.

본 연구에서는 환경정책기본법 중 하천 및 호소에 대한 사람의 건강보호를 위한 물 환경기준에 2007년 1월 1일부로 추가된 특정수질유해물질 6개 항목에 중점을 두고, 경기 북부지역의 하천수의 농도를 모니터링 하였다.

2. 연구방법

2.1. 조사 대상 물질 및 특성

조사 대상 물질은 하천에 대한 사람의 건강 보호를 위한 물 환경기준에 추가된 신규 6개 항목에 트리클로로에틸렌을 추가한 총 7개 항목이며, 그 위해성은 Table 1에 나타내었다. IARC에서는 모든 항목을 인체 발암 가능물질 이상으로 분류하고 있으며, 특히 벤젠은 인체 발암물질로 분류되어 있다. 이 물질들에 대한 최근 5년간 국내 수계 배출량¹⁾이 Fig. 1, 2에

1) 화학물질 배출량 조사제도(TRI, Toxics Release Inventory) : 화학업종 등 36개 업종, 종업원수 30인 이상인 사업장을 대상으로 388종의 화학물질에 대한 매체별 연간 배출량 및 이동량을 조사

나타나 있다. 배출량은 대체적으로 감소해 왔으나 소량이나마 꾸준히 배출되고 있다. 특히 트리클로로에틸렌의 배출량은 상당량 증가하였고, 경기지역 배출량이 전체 배출량의 약 21%를 차지하고 있다.

Table 1. Health effects of VOCs

Substances	Health Effects
Carbon Tetrachloride	○ IARC ²⁾ Carcinogenicity 2B ○ liver, kidney and lung damage
1,2-Dichloroethane	○ IARC Carcinogenicity : 2B ○ central nervous system disorders, adverse lung, kidney, liver circulatory and gastrointestinal effect
Tetrachloroethylene (PCE)	○ IARC Carcinogenicity : 2A ○ liver damage
Dichloromethane	○ IARC Carcinogenicity : 2B ○ damage to the nervous system and to blood, liver damage
Benzene	○ IARC Carcinogenicity : 1 ○ temporary nervous system disorders, immune system depression, anemia, chromosome aberrations
Chloroform	○ IARC Carcinogenicity : 2B ○ liver, kidney and lung damage
Trichloroethylene (TCE)	○ IARC Carcinogenicity : 2A ○ liver damage

※ Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans (IARC, 2004)

2.2. 폐수배출 현황 및 하천별 폐수방류량 분포

경기 북부지역 수계에 배출되는 폐수 특성을 파악하기 위하여 배출업소 현황과 업종별 폐수 배출량 및 수계별 폐수 방류량에 대한

2) IARC(International Agency for Research on Cancer) 1 : Carcinogen to humans, 2A : Probably carcinogenic to humans, 2B : Possibly carcinogenic to human, 3 : Not classifiable as its carcinogenicity to human, 4 : The agent is probably not carcinogenic to humans

사전 조사를 실시하여 각각 Fig.3, 4로 나타내었다. 총 4,000여개의 배출업소 중 약 92%가 5종 사업장으로 대부분이 영세한 시설이었고, 각 업종에 따른 폐수 방류량은 섬유 업종이 38% 정도로 가장 많았으며 비금속, 식품, 피혁 순이었다(Fig. 3).

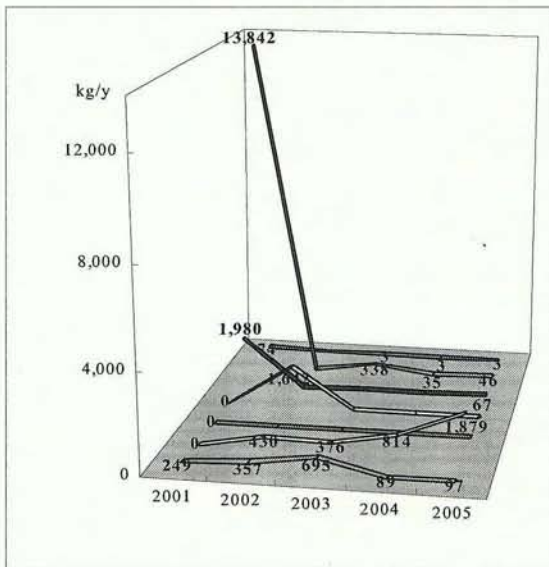


Fig. 1. Discharge VOCs into water system in South Korea.

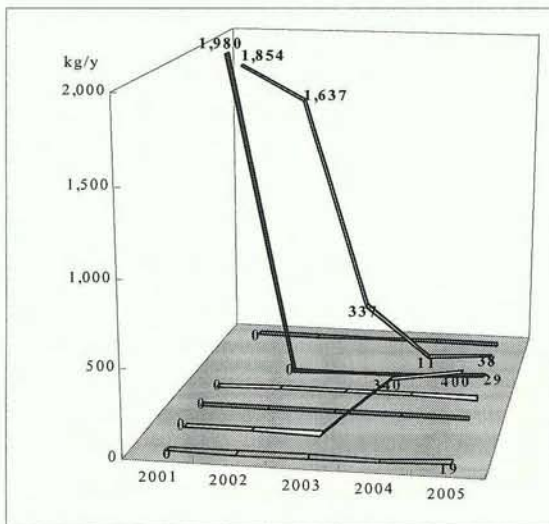


Fig. 2. Discharge VOCs into water system in Gyeonggi area.

■ Benzene □ TCE ■ PCE □ Carbon Tetrachloride
■ Chloroform ■ 1,2-Dichloroethane ■ Dichloromethane

기타 사업장의 경우는 전체의 약 30%를 차지하고는 있으나 대부분이 폐수를 위탁처리하거나 농수산물 단순가공 폐수를 배출하는 업체들로써, 그 폐수가 수계에 방류되어 큰 영향을 미칠 것으로 사료되지는 않았다.

경기북부지역 수계별 폐수 방류 현황은 Fig. 4에 나타내었다. 폐수 배출량이 가장 많은 하천은 구리시와 남양주시 경계를 가르는 왕숙천이며 다음이 양주, 동두천, 연천에 걸쳐 있는 신천, 파주시에 위치한 문산천, 곡릉천 순이었다.

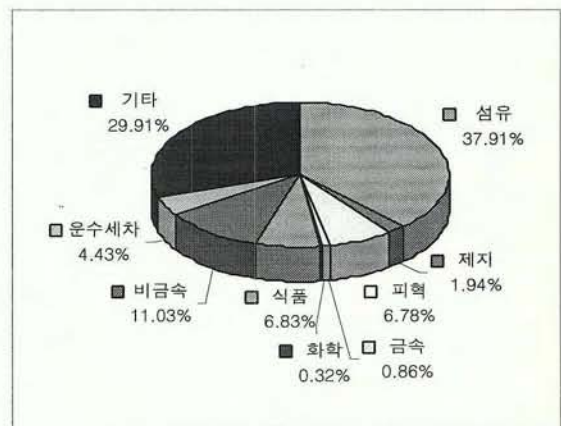


Fig. 3. Distribution of wastewater discharge classified by industry.

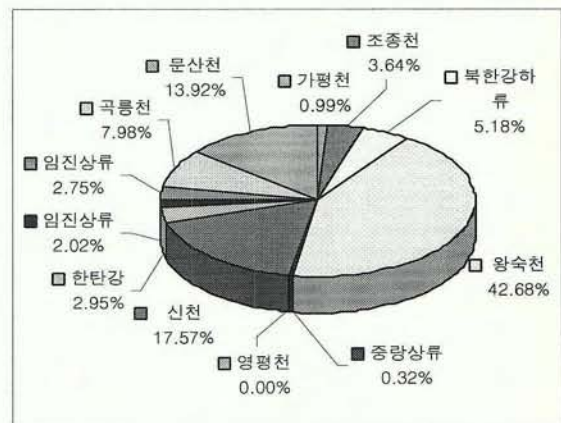


Fig. 4. Distribution of wastewater discharge classified by stream.

2.3. 시료 채취

시료 채취는 크게 두 가지 목적으로 실시하

였다. 먼저, 자연수계의 VOCs 농도 모니터링을 위하여 2007년 2월부터 11월에 걸쳐서 북부지역 주요 하천 수질측정망 27개 지점 및 수질 감시망 1개 지점에서 2회 하천수 시료를 채취하였다.

두 번째로, 하천수 모니터링 결과 특정 오염물이 일정 수준 이상으로 검출될 경우 해당 물질의 배출원을 추적하기 위하여 주 오염원 중 하나인 환경기초시설과 공단 및 산업단지 폐수종말처리장 방류수를 채수하고, 북부지역 폐수배출업체 현황을 참고로 현재 가동 중인 개별 사업장 중 업종별 대표 1~3개 업체씩 선정, 원폐수와 방류수를 채취하였다.

2.4. 분석방법

분석은 수질오염공정시험방법에 따라 실시하였다. 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 클로로포름은 Headspace-GC/ECD로, 디클로로메탄, 벤젠은 Purge & Trap-GC/FID로 분석하였다.

3. 결 과

3.1. 하천수 및 공공처리시설 방류수 분석 결과

하천수 모니터링 결과와 수계별 공공처리시설 방류량 및 그 농도를 각각 Table 2와 3으

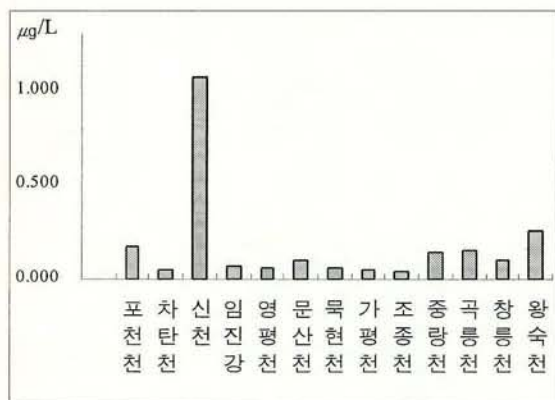


Fig. 5. TCE concentrations of river water.

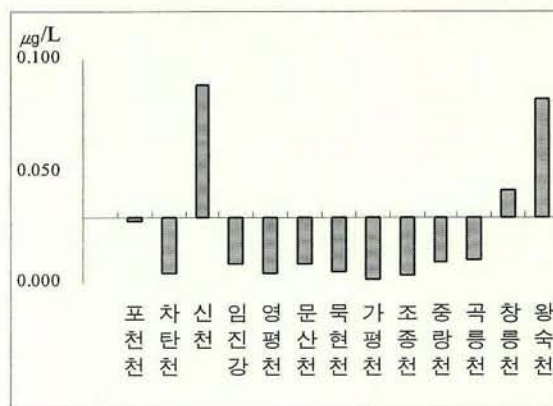


Fig. 6. PCE concentrations of river water.

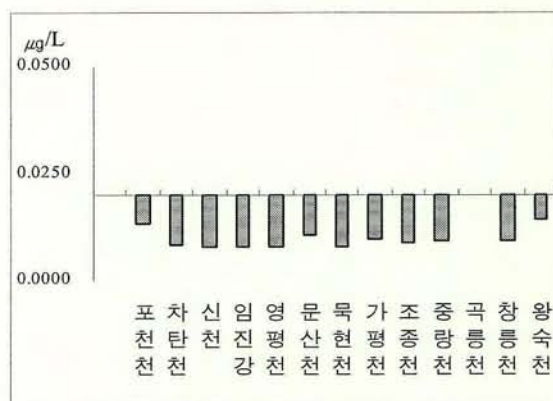


Fig. 7. Carbon tetrachloride concentrations of river water.

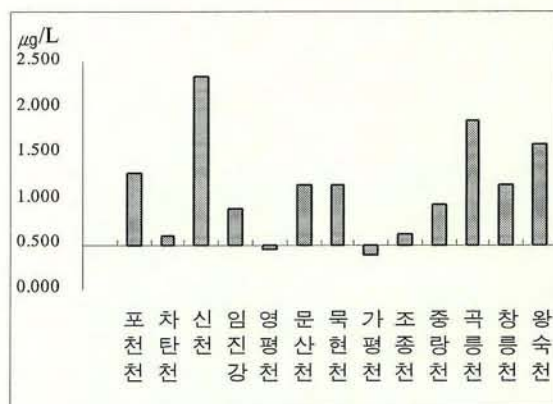


Fig. 8. Chloroform concentrations of river water.

로 나타내었다. 하천수의 VOCs 농도 분석 결과 거의 모든 항목에 대하여 수질오염공정시험법상의 검출한계를 초과하지는 않았으나, 국내 모니터링 평균값과 비교하기 위해 검출된 모든 농도값을 표기하였다. 1,2-디클로로에탄,

디클로로메탄, 벤젠은 검출되지 않았으며, 검출된 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 사염화탄소, 클로로포름에 대해 하천수 농도와 국내 모니터링 평균값을 비교하여 그래프를 Fig. 5, 6, 7, 8로 나타내었다. Fig. 6, 7, 8에 나타난 바와 같이, 테트라클로로에틸렌과 사염화탄소는 미량이긴 하나 신천, 곡릉천, 창릉천, 왕숙천에서 평균값을 초과하였으며, 클로로포름은 대부분의 하천에서 평균값 대비 높은 수치를 보였다. Fig. 5의 트리클로로에틸렌은 국내 모니터링 평균값이 조사된 바 없으므로, 하천수 중의 농도만 표기하였다. 위의 Fig. 4와 아래 Table 3을 참고해 볼 때, 폐수 배출 유량 및 공공처리시설 방류량이 많은 하천의 VOCs

농도가 그렇지 않은 하천에 비해 미미하게나마 높게 나타나고 있다. 이러한 이유로, 특히 클로로포름의 경우 염소소독 부산물 등으로 발생하기 쉬운 만큼, 갈수기에 공공처리시설 방류수로 인한 하천수 중의 농도 증가가 예상된다. 또한, 신천은 다른 하천에 비해 약간 높은 수치를 나타내었는데, 이는 양주와 동두천에 밀집해 있는 염색, 피혁 공단 등에서 나오는 폐수 유입량이 다른 하천에 비해 많기 때문인 것으로 사료된다. 반면, 포천천의 경우는 공단 폐수종말처리장 및 기타 사업장 배출폐수에 기인한 다소 높은 농도를 예상했으나 모니터링 결과상 특이 사항이 없었다.

Table 2. VOCs concentrations of river water

(unit : $\mu\text{g/L}$)								
연 번	항목	TCE	PCE	Carbon Tetrachloride	1,2- Dichloroethane	Dichloromethane	Benzene	Chloroform
	우리나라 위해성평가치 ³⁾		0.40	0.15	0.33	4.09	0.49	4.62
	건강보호기준		40	4	30	20	10	80
	국내모니터링 평균값 ⁴⁾		0.03	0.02	0.03	0.72	0.03	0.49
1	포천천	0.175	0.028	0.0135	-	-	-	1.279
2	차탄천	0.046	0.004	0.0085	-	-	-	0.591
3	신천	1.069	0.089	0.0079	-	-	-	2.327
4	임진강	0.066	0.008	0.0083	-	-	-	0.884
5	영평천	0.059	0.005	0.0080	-	-	-	0.440
6	문산천	0.103	0.009	0.0107	-	-	-	1.138
7	묵현천	0.065	0.005	0.0078	-	-	-	1.135
8	가평천	0.055	0.002	0.0100	-	-	-	0.377
9	조종천	0.040	0.003	0.0088	-	-	-	0.616
10	중랑천	0.144	0.010	0.0094	-	-	-	0.927
11	곡릉천	0.150	0.010	0.0201	-	-	-	1.845
12	창릉천	0.106	0.041	0.0095	-	-	-	1.149
13	왕숙천	0.257	0.082	0.0143	-	-	-	1.589

3) 위해성평가치(Criteria)는 자연생태계나 인간 건강에 절대적으로 안전한 수질을 보장할 수 있는 이상적인 수질상태로 현재의 과학적 기술 수준과 경제적 수준을 고려하지 않고 나타냄.

4) 모니터링값은 전국 85~113개 지점에서 측정한 값의 평균임.

Table 3. Discharge and VOCs concentrations of wastewater and sewage treatment plants by stream

(unit : $\mu\text{g/L}$)

유입하천	공공처리시설 방류량(t/d)	TCE	PCE	Carbon Tetrachloride	1,2-Dichloro- ethane	Dichloro- methane	Benzene	Chloroform
포천천	31,000	0.051	0.042	0.0061	-	-	-	2.084
	20,000*	-	1.300	-	-	-	-	2.400
차탄천	2,000	0.030	0.002	0.0156	-	-	-	2.169
신천	159,120	0.229	0.025	0.0164	-	-	-	3.538
	23,000**	0.100	-	-	-	-	-	1.000
한탄강-임진강	16,000	0.017	0.005	0.0158	-	-	-	3.306
임진강	25,500	0.026	0.002	0.0069	-	-	-	3.951
영평천	1,790	0.041	0.006	0.0067	-	-	-	1.300
	14,000***	-	-	-	-	-	-	5.700
문산천	7,920	0.032	0.005	0.0074	-	-	-	2.063
묵현천	43,000	0.076	0.012	0.0065	-	-	-	2.226
가평천	1,300	0.034	-	0.0591	-	-	-	6.744
조종천	5,075	0.014	0.002	0.0193	-	-	-	2.003
중랑천	205,000	0.040	0.044	0.0148	-	-	-	3.097
곡릉천	57,000	0.028	0.029	0.0064	-	-	-	2.682
창릉천	-	-	-	-	-	-	-	-
왕숙천	241,200	0.149	0.134	0.0068	-	-	-	2.930
북한강	14,600	0.022	-	0.0288	-	-	-	4.469
한강본류	270,200	0.046	0.016	0.0070	-	-	-	4.395

※ * S공단 폐수종말처리장, ** G공단 폐수종말처리장(실처리용량 10,000t/d), *** Y공단 폐수종말처리장

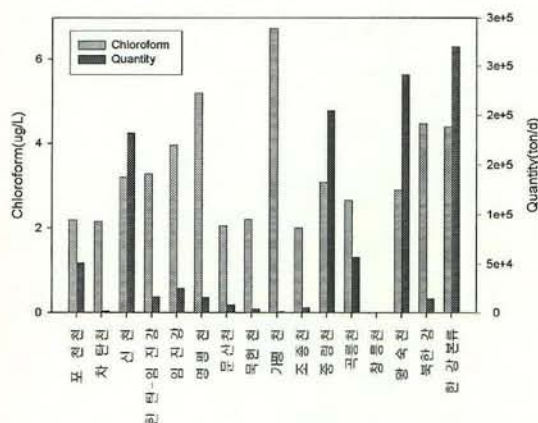


Fig. 9. Discharge and chloroform concentrations of wastewater treatment plants classified by stream.

Fig. 9는 각 수계별로 유입되는 공공처리시설 방류수량과 방류수의 클로로포름 농도 (Table 3)를 그림으로 나타낸 것이다. 포천천, 신천, 중랑천, 곡릉천, 왕숙천 등으로 비교적 다량의 처리수가 방류되고 있고 처리수 중의 클로로포름 농도 또한 높다. 따라서 Fig. 10의 수계별 방류량 및 방류수질과 Fig. 5, 6, 7, 8의 하천별 VOCs 농도를 종합하여 볼 때, 필요할 경우 상기의 하천들을 중심으로 모니터링을 수행해야 할 것이다.

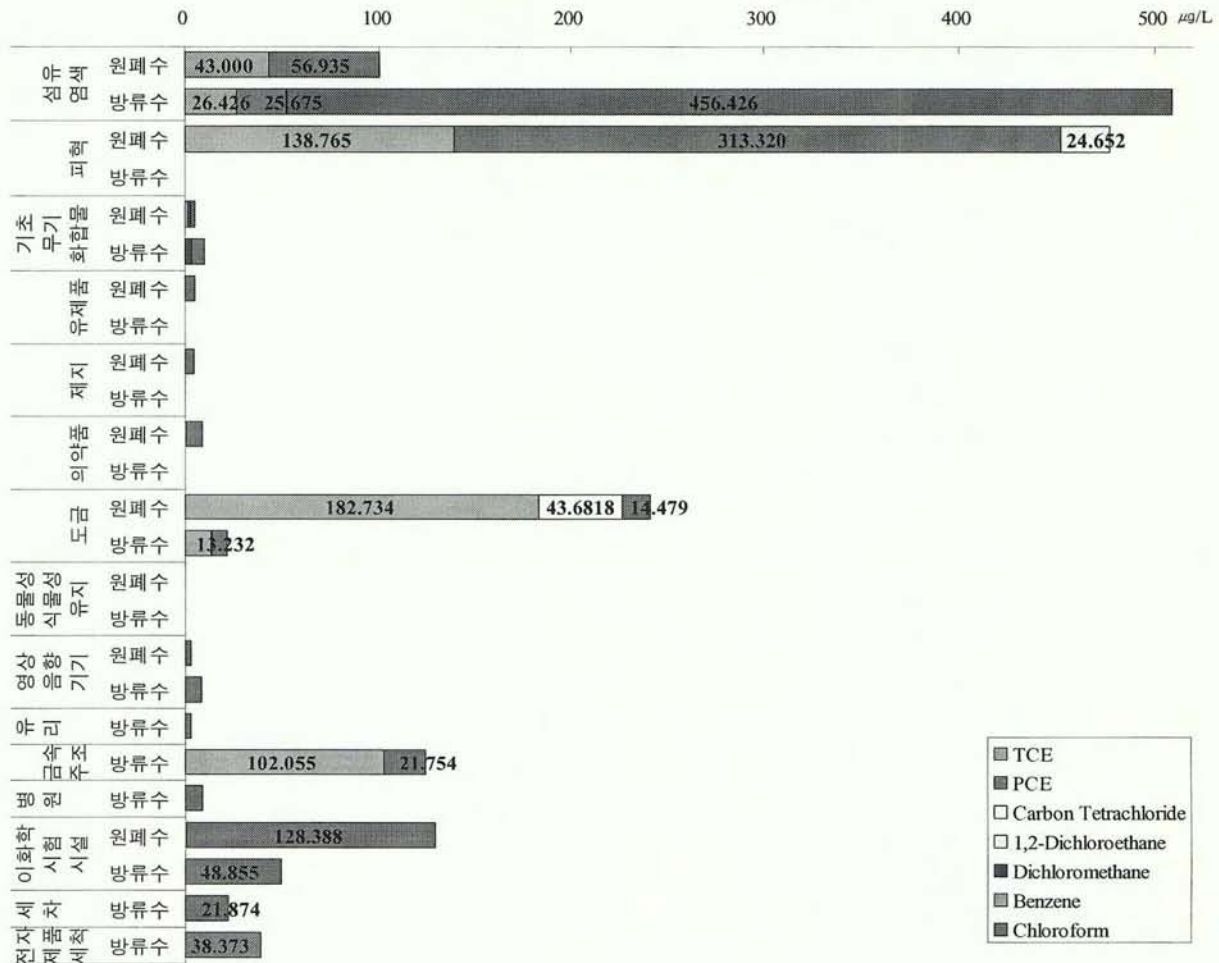


Fig. 10. VOCs concentrations of wastewater samples by industry.

3.2. 업종별 배출 폐수 분석 결과

본 연구의 두 번째 목적인 오염원 추적조사를 위해, 북부지역에서 현재 가동 중인 업체 중 업종별로 1~5개 가량의 업체를 선정하여 그 원폐수와 방류수를 분석한 결과가 아래 Fig. 10과 같다. 업종 분류는 수질환경보전법 시행규칙 제 6조 관련 별표 4 배출시설에 따른 분류에 최대한 근접하도록 하여 총 20여개의 업종으로 나누었고 종별 분류는 하지 않았으며, 직접 폐수를 배출하지 않거나 위탁 처리하는 업종은 그림에 나타내지 않았다. 농도값은 동일 업종별 다수의 시료 분석치 중 최대값을 표기하였으므로 업종별 대표 농도로 보

기는 어려우나, 해당 업종에서 발생 가능한 폐수의 농도 수준으로 인식할 수 있을 것이다.

결과를 보면, 섬유·염색 업종에서 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌이 검출이 되었고, 특히 방류수의 클로로포름의 농도는 건강보호기준을 5배 이상 초과하였다. 화학 업종에서는 원폐수는 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 뿐만 아니라 1,2-디클로로에탄 농도도 높았으나 방류수에서는 검출이 되지 않았다. 금속주조나 금속부품 세척 업종에서도 각각 트리클로로에틸렌과 테트라클로로에틸렌 농도가 높았으며, 특히 도금 업종에서는 비록 원폐수이긴 하지만 상대적으로 위해성이 높은 사염화탄소가 상당량 검출되었다.

4. 결 론

본 연구에서는, 2007년 건강보호기준에 신설된 테트라클로로에틸렌, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 디클로로메탄, 벤젠, 클로로포름에 트리클로로에틸렌 1종을 추가한 총 7종의 VOCs에 대해 갈수기를 중심으로 하천수질을 모니터링하고 이와 함께 공공처리시설 방류수 분석도 실시하였다. 모든 하천의 수질은 전반적으로 양호한 수준이었으나, 폐수 및 공공처리시설 방류량이 많은 신천, 곡릉천, 왕숙천 등은 모니터링 대상 물질이 휘발성임을 감안하더라도 다른 하천에 비해서 농도가 약간 높게 나타나는 경향을 보였고, 따라서 이들 하천에 대해서는 지속적인 모니터링이 필요할 것이다. 공공처리시설 방류수 역시 양호하였으나 하천수에 비해 클로로포름 농도가 대체로 높게 나타났다.

개별 사업장의 업종별 배출폐수 분석 결과, 섬유·염색, 도금, 금속 및 전자부품 세척 업종 등에서 VOCs 중 일부 물질이 상당량 검출되었다. VOCs는 그 특성상 수계로의 배출량이 다른 매체로의 배출량에 비해 많지 않고 수계 잔류성도 크지 않지만, 본 연구에서의 대상물질을 비롯하여 인체 발암성 혹은 발암우려물질이 많을 뿐만 아니라 발생 경로가 다양하고 영세 사업장일수록 그 관리가 부실해 지기 쉽다. 따라서 경기북부지역 사업장의 90% 이상이 배출량 50 t/d 미만인 5종 사업장인 점과 하천의 규모가 배출시설 방류수의 영향을 크게 받을 수 있을 정도로 작다는 사실을 고려해 볼 때, 물환경 관리를 위해서는 공공처리시설 배출수 뿐만 아니라 개별 사업장 배출 폐수 역시 각별한 주의를 기울여야 할 것이다.

본 연구의 결과를 기반으로 미량이나마 유해 물질이 나타나는 하천을 중심으로 폐수 및 공공처리시설 방류량이 많은 하천에 대해 갈수기를 중심으로 유해물질 농도 자료를 확보함으로써, 이후 새로이 발생될 검사업무에 대비하고 유해 화학물질 관리를 위한 기초자료를 마련함과 더불어 특정 물질의 농도가 높은 하천은 오염원에 대한 추적조사를 통해 상수원 및 이용주민의 건강 보호를 목적으로 적절히 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 환경부, 국립환경과학원 (2006), 공장폐수의 발생과 처리, 국립환경과학원.
2. 강미아, 조수현, 정교철, 이승환, 김순일 (2006), 낙동강 상수원에 부하되는 미량유해 화학물질의 사전 모니터링, *The Journal of Engineering Geology*, Vol.16, No.4, pp. 351-357.
3. Jerrey M. Gaba (2005), *Environmental Law*, 형설출판사.
4. 국립환경연구원 (1995), 폐수배출시설 표준원단위조사연구, 동화기술, pp. 145-289.
5. 이철희, 이순화 (2007), 화학물질과 생태독성, 라이프 사이언스.
6. 환경부 (2005), 화학물질 배출량 조사결과 보고서.
7. 환경부 (2006), 도시지역 비점오염 최적관리를 위한 조사 사업.
8. 환경부 (2007), 환경통계연감 2007(제20호).

경기북부지역 지하수 수질측정망의 수질특성 분석

김재광 · 권경안 · 변주형 · 박진호 · 박현구 · 임윤정
북부지원 먹는물검사팀

Characteristic Analysis of Water Quality from Groundwater Monitoring Network in the North Area of Gyeonggi-do

Jae-Kwang Kim, Kyung-Ahn Kwon, Ju-hyung byun, Jin-Ho Park,
Hyun-Gu Park and Yun-Jung Lim
Drinking Water Team in North Branch

Abstract: This paper aims to analyze the characteristics of water quality from groundwater monitoring network in north area of Gyeonggi-do. The target area was classified into general area, contamination forecast area and national monitoring area. and the analysis period was from 2002 to 2007. Analysis items were five general items and fifteen hazardous items. From the general area, most of underground water was being used as the household water, and all analysis items except $\text{NO}_3\text{-N}$ that its mean concentration is 1.6~8.9 mg/l and RSD is 0.6~3.2 showed below the Korea Drinking Water Standard. From the contamination forecast area, most of underground water was being used as the industrial water, and the mean concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ was 2.6~23.4 mg/l and RSD was 0.9~12.8. From the national monitoring area, hazardous items were detected at the some areas but most of them were not detected, and the maximum and minimum concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ were 7.8 mg/L and 0.6 mg/L respectively. A further study will be required to elucidate the pollution status and behavior of $\text{NO}_3\text{-N}$.

Key Word: $\text{NO}_3\text{-N}$, groundwater monitoring network, general area, contamination forecast area, national monitoring area

요약: 본 연구는 경기북부지역 지하수 수질측정망의 수질특성을 분석하는데 목적이 있다. 수질측정망은 일반지역, 오염우려지역, 국가관측망지역으로 나눌 수 있다. 분석기간은 2002~2007년 이며, 분석항목은 일반항목 5개, 유해물질 항목 15개이다. 결론으로는 첫째 일반지역에서는 지하수의 용도가 대부분 가정용으로 사용이 되고 있으며, 질산성 질소를 제외한 분석항목은 먹는물 수질기준이내이고, 질산성질소의 평균농도는 1.6~8.9 mg/L, RSD 0.6~3.2이다. 둘째 오염우려지역에서는 지하수가 대부분 공업용수로 사용되고 있으며, 질산성질소 평균농도는 2.6~23.4 mg/L, RSD 0.6~3.2이다. 셋째 국가지하수 관측망에서는 유해물질 항목은 몇몇 지역에서 검출이 되었으나 대부분 불검출이다. 최대농도 7.8 mg/L, 최소농도 0.6 mg/L로 검출이 되었다. 향후 연구는 질산성질소의 오염현황 및 거동에 대해서 밝히는 것이 중요할 것이다.

주제어: 질산성질소, 지하수 수질측정망, 일반지역, 오염우려지역, 국가관측망지역

1. 서 론

우리 인간사회의 소중한 자원으로써 그 이용가치가 높아지고 있는 지하수는 그 양과 질은 인간뿐 만 아니라 지구의 생명에 큰 영향

을 미친다. 지하수의 양은 한정되어 있고 한번 오염된 지하수는 원상태로 복구가 힘들다. 이미 전국적으로 일부지역에서는 지하수의 과다 사용과 수질오염 등의 문제점이 현실로 나타나고 있어 지하수의 체계적인 이용과 보전 관

리가 시급한 실정이다. 이에 따라 정부에서는 수질측정망을 전국적으로 구축(2006년 기준 2462지점)하여 지하수 수질 현황과 수질변화 추세를 정기적으로 파악하고 있다.

수질측정망을 분류하면 오염우려지역, 일반지역, 지하수 관측망으로 분류한다. 오염우려지역은 영농관련, 수질오염관련, 폐기물관련, 기타 지역으로 구분하며 지역 지방환경청에서 관리하고 있다. 일반지역은 도시지역, 농림지역, 자연환경보존지역이며 시·도에서 관리하며 지하수 관측망은 2005년부터 수질측정망에 편입되었고 광역적인 대표성을 부여한다는 의미에서 지하수 함양지역과 배출지역에 대하여 각각 설치함으로써 광역적인 수문지질특성을 분석가능토록 하였다. 함양지역은 기존의 기상 또는 우량 관측소 지점과 연계하여 설정하고 지하수 배출지역은 기존의 수위 관측소 설치 지점과 연계하여 설정한다. 단위 면적당 지하수 이용량이 많아 과다 채수의 경향이 높은 지역이나 오염에 취약한 지역에 비중을 두어 배치토록 하며, 수자원공사에서 운영하고 있다. 본 연구는 시·군별 지하수 이용현황을 바탕으로 경기북부지역의 수질을 수질측정망 자료를 분석하여(2002~2007년) 경기북부지역의 수질변화 추세를 파악하며, 지질프로그램(Arc GIS)을 이용하여 지하수 지질도를 작성하러는데 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 측정지점 및 기간

경기북부지역은 10개 시·군으로 고양시, 구리시, 가평군, 동두천시, 연천군, 양주시, 의정부시, 남양주시, 포천시, 파주시가 포함된다. 10개 시군의 2005년 기준 지하수 용도를 Fig. 1에 나타내었다. 지하수를 용도별로 구분하면 크게 생활용, 공업용, 농업용 및 기타의 4가지로 구분하며 이를 다시 세분하면 아래 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1에 나타낸바와 같이 용도별 지하수 이

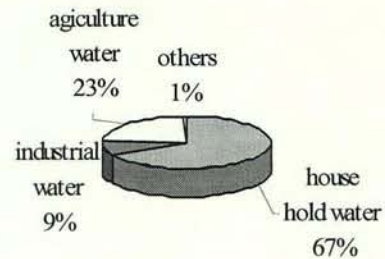


Fig. 1. Utilization status of underground water in the north Gyeonggi-do in 2005.

Table 1. Type of underground water use

Use	Details
Household water	Domestic, school, civil defense, armed forces etc.
Industrial water	National and local industrial complex etc.
Agricultural water	Gardening, fisheries, livestock industry etc.
Others	Hot spring, drinking well etc.

용 현황을 보면 생활용이 67%로 가장 많은 부분을 차지하고 다음으로 농업용 23%, 공업용 9%, 기타 1%순이다. 이 비율은 분석기간 내 큰 차이를 보이지 않아 최근 자료인 2005년 사용하였다. 2005년 경기북부지역 10개 시·군별 이용현황을 Fig. 2에 나타내었다. 경기북부지역의 총 지하수 이용량은 147,548,880 m³/year이며 이중 파주시는 31,816,294 m³/year 가장 많으며, 구리시는 2,347,352 m³/year 로 가장 이용량이 적다. Fig. 2에 나타낸바와 같이 일부지역을 제외하고는 생활용수가 차지하는 비율이 높은 것을 알 수 있다.

수질현황을 파악하기 위하여 오염우려지역을 관리하는 지방환경청 자료는 2002~2006년 상·하반기로 했으며 해당시군은 동두천, 고양, 구리, 남양주, 양주이다. 지하수관측망을 관리하는 건교부 자료는 2005~2006년 상·하반기이며 해당시군은 의정부, 동두천, 남양주,

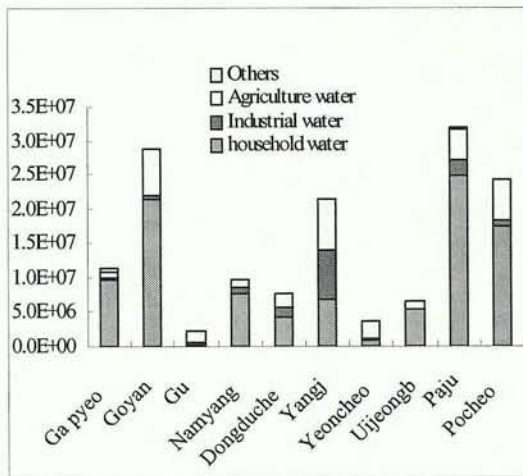


Fig. 2. Utilization status of underground water in cities and counties of north Gyeonggi-do in 2005.

파주, 양주, 포천, 가평이다. 그리고 시·도 일반지역을 운영하는 경기도 보건환경연구원 자료는 2002~2007년 상·하반기 자료로 했으며 해당시군은 경기북부 10개 시군이다.

2.2. 수질 분석항목 및 방법

지하수분석항목으로는 일반항목(pH, 대장균군, $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl , 일반세균) 5항목과 특정유해물질(Cd, As, CN, Hg, 유기인, 페놀, Pb, Cr^{6+} , TCE, PCE, 1,1,1-TCE, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌) 15항목을 하였다. $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl 이온 분석에는 이온크로마토그래피(IC), 일반세균, 대장균군은 먹는물공정시험법, Cd, As, CN, Hg, Pb, Cr^{6+} 는 ICP-MS를 유기인, TCE, PCE, 1,1,1-TEC은 GC(NPD, ECD, FID)로 분석 정량 하였으며, 기기별로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지하수 수질측정망 검사결과

지하수 수질측정망 결과를 분석하면 질산성 질소를 제외한 일반항목은 대부분 먹는물기준 이내이며 일부 초과되는 항목은 일부지역에서

특정년도에만 검출이 되었다. 특정유해물질의 농도는 대부분 불검출이며 검출될 경우 검량 한계부근에 나타났다. 따라서 수질측정망별로 질산성질소를 기준으로 분석기간 내 경향성과 수질변화 추이 및 지질도를 작성하였다.

물속의 질산성질소는 자연계의 질소순환의 과정으로써 존재하며, 무기비료로 주로 이용되기도 한다. 지하수나 지표수중의 질산성질소의 농도는 일반적으로 1.0~2.0 mg/L로써 낮으나 농경지로부터 유출되거나 인축의 배설물에 의하여 오염된 경우 높은 농도를 나타내기도 한다. 물 속의 질산성질소의 존재는 유기물질의 최종분해산물이므로, 유기물에 의한 과거의 오염을 나타낸다.

3.1.1. 일반지역의 검사결과

일반항목에서는 pH가 2002년에 한 지점에서 초과되었으며 질산성질소를 제외한 대부분 항목은 수질기준 이내로 나타났다. Table 2에 농도를 나타내었다.

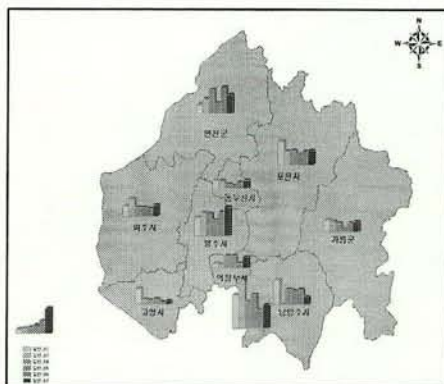
특정유해물질(Cd, As, CN, Hg, 유기인, 페놀, Pb, Cr^{6+} , TCE, PCE, 1,1,1-TCE, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌)은 검사기간 중 일부지역에서 해당 년도에만 기준이내로 검출이 되어 특정유해물질에 대한 오염은 없는 것으로 판단된다. 질산성질소는 먹는물기준 10 mg/L를 적용할 경우 초과 지점이 분석기간 내내 여러 지역에서 검출이 되었다. Fig. 3은 지역별 분석기간내의 평균값을 나타내었다. 분석기간(2002~2007년)내 평균값은 1.6~8.9 mg/L범위이고 상대표준편차는 0.6~3.2로 평균값 분포로 볼 경우 분석기간 내 수질분포는 일정하다고 볼 수 있다.

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9는 분석기간별 질산성질소의 측정지점별 농도 분포를 나타내었다. 개별지점별 질산성질소의 농도분포는 년도별 평균값 및 표준편차와는 달리 몇몇 시·군에서 큰 차이를 보이고 있다. 년도별 최대농도는 2002년 남양주 51.1 mg/L, 2003년 구리 62.5 mg/L, 2004년 연천 24.9 mg/L, 2005년 구리 32.9 mg/L, 2006년 연천

Table 2. Groundwater monitoring concentrations in general area

(Unit : mg/L)						
Year City & County	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Dongducheon	pH (8.7)	Cd (0.005)			As (0.006)	
Goyang	As (0.008)				BTEX (0.001- 0.003)	Toluene (0.003)
Guri	pH (9.0)			As (0.015)		
Namyangju					As (0.007, 0.034)	
Paju	TCE (0.002)					
Yangju		TCE (0.006)	TCE (0.003)			
Yeoncheon	pH (9.1) TCE (0.004)					
Pocheon	PCE (0.004)	TCE (0.027)	TCE (0.007)			

35.7 mg/L, 2007년 구리 35.3 mg/L로 나타났다. 분석기간을 통하여 표준편차는 구리시가 최대(9.8)이며 다음으로 남양주(6.6), 연천(5.1), 양주(4.9), 고양(3.1), 포천(3.0), 파주(2.2), 가평(2.0), 동두천(2.0), 의정부(1.9)순이다. 오염편차가 심한지역은 오염지역이 주변지역을 오염시키기 않도록 방지대책을 세워야 한다.



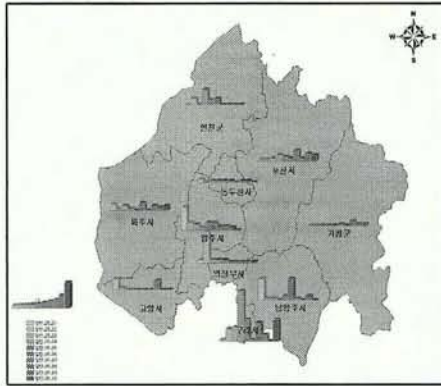


Fig. 7. Concentration distribution for each monitoring point in 2005.

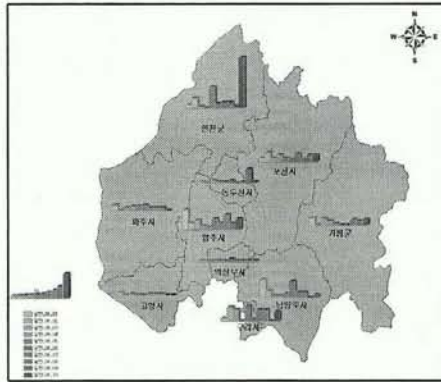


Fig. 8. Concentration distribution for each monitoring point in 2006.

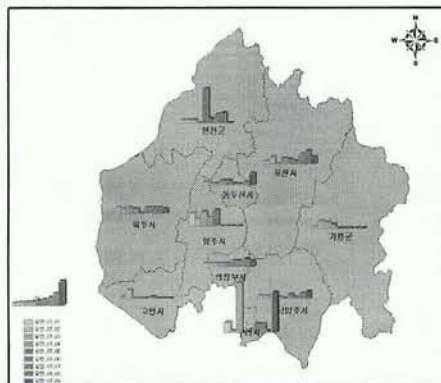


Fig. 9. Concentration distribution for each monitoring point in 2007.

3.1.2. 오염우려지역의 검사결과

오염우려지역에 해당되는 곳은 동두천, 고양, 구리, 남양주, 양주이며 검사기간은 2002~2006년이다. 일반항목 중 질산성질소를 제외한 타 항목은 모두 기준 이내로 검출이 되었다. Table 3에 농도를 나타내었다. 특정유해물질 중 1.1.1-TCE, TCE, PCE, Cr^{6+} 가 2004년 구리, 양주, 포천에서 기준이내 검출되었고 타 지역은 불검출로 나타났다.

Table 3. Groundwater monitoring concentrations in contamination forecast area

(Unit : mg/L)

Year	2004
City & County	
Guri	TCE(1.02), Cr^{6+} (0.02) 1.1.1-TCE(0.008)
Yangju	TCE(0.005)
Pocheon	1.1.1-TCE(0.008)

질산성질소의 평균농도분포를 Fig. 10에 나타내었다. 오염우려지역에서의 분석기간 전체에 대한 지역별 평균값은 2.6~23.4 mg/L 범위이며, 상대표준편차는 0.9~12.8범위이다. 분석기간 중 평균값이 가장 높이 나타난 지역과 해당년도는 구리시로 2006년 41.0 mg/L 이고 상대표준편차는 12.8이다.

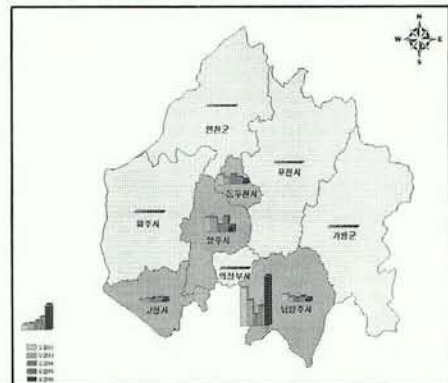


Fig. 10. Mean concentrations of NO_3-N in contamination forecast area.

Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15는 분석기간별 질산성질소의 측정지점별 농도분포를 나타내었다. 연도별 최대농도는 2002년 구리 73.3 mg/L, 2003년 구리 62.2 mg/L, 2004년 동두천 23.2 mg/L, 2005년 구리 30.9 mg/L, 2006년 구리 109.8 mg/L로 나타났다.

NO₃-N의 분석기간내 상대표준편차는 구리시 (23.5)가 최대이며 다음으로 동두천(6.4), 양주 (4.1), 고양(2.0), 남양주(1.8)순으로 나타났다. 구리시는 측정지점이 3곳이고, 이중 2곳은 지하수를 공업용으로 사용하고 있으며 나머지 1곳은 생활용으로 쓰이고 있다. 공업용으로 사용되는 지점은 지하수기준이 40 mg/L이 적용되지만 고농도로 오염된 지하수는 지하로 흘러 지하수 전체를 오염시키기 때문에 문제가 될 수 있다. 구리시의 경우 지하수 이용량이 Fig. 2에서

보듯이 전체 경기북부지역 이용량(147,548,880 m³/년)의 1.6%인 2,347,352 m³/년이다. 전체에서 차지하는 비율은 경기북부지역 중 가장 낮다.

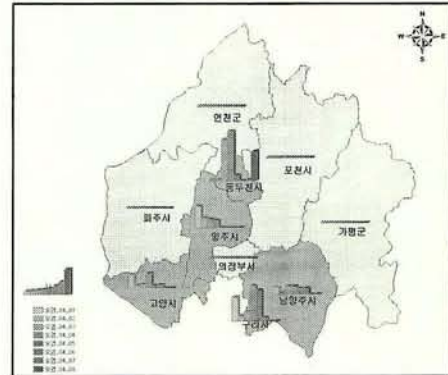


Fig. 13. Concentration distribution for each monitoring point in 2004.

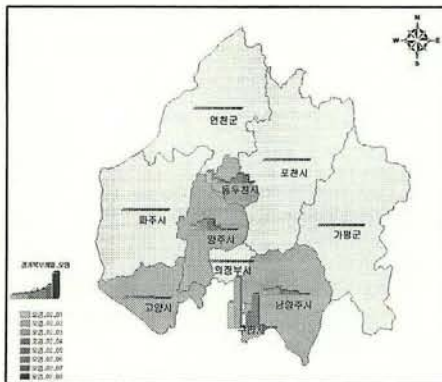


Fig. 11. Concentration distribution for each monitoring point in 2002.



Fig. 14. Concentration distribution for each monitoring point in 2005.



Fig. 12. Concentration distribution for each monitoring point in 2003.



Fig. 15. Concentration distribution for each monitoring point in 2006.

3.1.3. 지하수관측망 검사결과

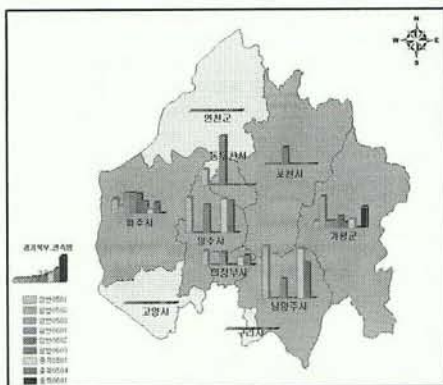
해당지역은 의정부, 동두천, 남양주, 파주, 양주, 포천, 가평이며 검사기간은 2005~2006년이다. 특정유해물질 중 톨루엔, xylene이 일부지역에서 검출되었으나 기준이내이다. 파주, 가평에서 2005~2006년에 걸쳐 pH가 8.7~12.0으로서 기준이 초과되었다. Table 4에 농도를 나타내었다.

Table 4. Groundwater concentrations in national monitoring area

(Unit : mg/L)

Year City & County	2005	2006
Dongducheon	Toluene (0.078)	
Paju	pH(12.1,12.0) Toluene (0.015, 0.098, 0.003)	pH(10.9)
Gapyeong	pH(8.7)	pH(8.7) Benzene(0.001)

일반지역과 오염우려지역에서 문제가 되었던 질산성 질소는 기준 이내로 나타났다. Fig. 16은 질산성질소의 농도분포를 나타내었다. 암반층, 충적층에서 농도는 최저0.6 mg/L, 최고7.8 mg/L으로 먹는물 기준 10 mg/L이하로 분석이 되었다.



4. 건설교통부, 한국수자원공사 (2005), 지하수 조사연보.
5. 건설교통부, 한국수자원공사 (2006), 지하수 조사연보.조사연보.
6. 경기도, 한국수자원공사 (2004), 경기도 지하수 관리계획 보고서.
7. 환경부, 2007년도 지하수 수질측정망 운영결과.
8. 이순진 (2006), 대구지역 수질측정망의 수질특성분석(I), 한국물환경학회 춘계학술발표 2006년.

경기도보건환경연구원보 투고요령

1. 목적 이 규정은 경기도보건환경연구원에 투고된 논문이 동일한 체제로 발간될 수 있도록 원고 작성기준을 정하는 데 그 목적이 있다.

2. 원고심사 본 원보에 게재되는 원고는 논문심사위원회의 심사를 통과하여야 하며 필요할 경우 원고의 내용이 크게 변경되지 않는 범위 내에서 수정할 수 있다.

3. 논문의 작성언어 및 분량

- 1) 논문은 국문 또는 영문으로 간결하게 적어 내용을 충분히 표현할 수 있는 최소한도의 길이로 제한할 것이며 내용의 중복을 피한다. 영문요약과 국문요약을 각각 첨부하며 다섯 단어 이내의 주제어(key word)를 요약 하단에 첨부한다.
- 2) 논문은 가로쓰기로 하고 워드프로세서(한글 2002이상)를 이용하여 A4용지에 25mm의 왼쪽 및 오른쪽 여백을 두고 글자크기 10, 행간 160%, 2단 편집(너비 75mm, 간격 10mm)으로 작성한다. 분량은 표와 그림을 제외하고 10면을 초과하지 않는다.

4. 논문의 구성

- 1) 원고의 표지(제1면)에는 제목, 소속부서, 저자명을 본문에 사용된 언어에 상관없이 국문과 영문으로 표기하여야 한다.
제목은 간결하게 논문의 내용을 표현한 것으로 한다. 저자명은 국문의 경우 2인 이상일 때 (·)으로 연결하고 영문의 경우에는 이름((-)로 연결하고)과 성의 첫 글자는 대문자, 나머지는 소문자로 표기하며 2인 이상일 경우 (,)로 연결한 후 마지막 저자의 이름은 (and)로 연결한다.
- 2) 논문의 형식은 표지, Abstract(영문요약 및 국문요약), 서론, 실험방법(또는 재료 및 방법), 결과, 고찰(혹은 결과 및 고찰), 결론(Conclusion), 참고문헌, 부록(표, 그림)의 순서로 함을 표준으로 한다.
- 3) 영문 및 국문 요약은 논문의 목적과 주요성과를 구체적으로 알 수 있는 동시에 분리하여도 의미가 통할 수 있어야 한다.
- 4) 본문(서론에서 참고문헌까지)은 2단 편집하고 각 단원별 제목은 아래에 예시한 바와 같이 아라비아 숫자로 표현하여 내용이 간단·명료하게 구분될 수 있도록 한다.

(예) 2.(times new roman) 재료 및 방법(신명태고딕) ----- 가운데 정렬

2.1.(times new roman) 시료전처리(신명태고딕) ----- 왼쪽 정렬

2.1.1(times new roman) 표준용액의 조제(신명태고딕) ----- 왼쪽 정렬

- 5) 원고 본문중의 표현은 가능한 한 학술용어를 영문의 경우 Chemical Abstract에서 채택하고 있는 규칙을 따르도록 권장하며 수량은 아라비아 숫자를 사용하여야 한다. 단위는 SI단위계 사용을 원칙적으로 한다.
- 6) 모든 단위는 수치와 띄워 씀을 원칙으로 하나, %, °C(K)등은 예외로 한다.

5. 표와 그림의 표기방법

- 1) 표(Table)와 그림(Fig.)의 제목과 설명은 영문으로 하되 본문을 참고하지 않아도 그 내용을 알 수 있어야 하며 아라비아 숫자로 일련번호를 붙여야 한다.
(Table 1., Table 2.,...../ Fig. 1., Fig. 2.,)
모든 표와 그림(사진)은 본문의 적정한 위치에 편집·작성하며 그 크기는 65 mm 또는 130 mm로 한다.
- 2) 표(Table)의 경우 제목의 첫 글자만 대문자로 한다.
예) Table 1. Effect of temperature on the BOD removal efficiency
- 3) 그림(Fig. 1.)의 경우 제목의 첫 글자만 대문자로 하며 제목 끝에 마침표를 붙인다.
예) Fig. 1. Schematic diagram of experiment set-up used for the biological wastewater treatment.

6. 참고문헌 표기방법

- 1) 본문에 인용된 참고문헌을 표시하기 위해서는 해당되는 단어의 오른쪽 어깨에 아라비아 숫자와 반괄호로 표기한다.
(예)이 실험결과는 김등¹⁾의 연구 결과와 일치되는 것으로
 - 2) 본문에 인용된 참고문헌이 2개 이상인 경우는 아래의 예와 같이 표기한다.
(예 1) 이 실험결과는 김등^{1,2)}의 연구 결과와 일치되는 것으로(2개인 경우)
(예 2) 이 실험결과는 김등¹⁻³⁾의 연구 결과와 일치되는 것으로(3개 이상인 경우)
(예 3) 이 실험결과는 김등^{1-3, 6-8)}의 연구 결과와 일치되는 것으로(여러개가 복합적으로 나열된 경우)
 - 3) 인용된 문헌들은 본문에 인용된 순서대로 일련번호를 붙여서 참고 문헌에 표시한다.
 - 4) 참고문헌이 학술잡지인 경우 저자명, 출판년도, 논문명, 학술지명, 권, 호, 페이지 범위의 순으로 한다.
 - 5) 참고문헌이 단행본인 경우 저자명, 출판년도, 서명, 출판판수, 권(2권 이상일 경우) 페이지 범위, 편집자명, 출판사명, 출판국명, 페이지 범위의 순으로 한다.
- ※ 참고문헌의 표기 때는 공동저자의 경우 5인이하는 “김창규 등 2인”과 같이 쓰지 않고 모두 표기하며 6인 이상시 “김창규 등 6인”과 같이 표기한다.

부서별 전화번호

부	서	전 화 번 호	부	서	전 화 번 호
원	장	031)250-2501	토 양 분 석 팀		250-2585
총 무 팀 장		250-2507	환 경 연 구 기 획 팀		250-2580
총 무 담 당		250-2510	수 질 연 구 부 장		250-2680
경 리 담 당		250-2506	환 경 생 태 팀		250-2552
보 건 연 구 부 장		250-2520	수 질 보 전 팀		250-2565
미 생 물 팀		250-2530	수 질 화 학 팀		250-2595
약 품 화 학 팀		250-2535	먹 는 물 검 사 팀		250-2570
식 품 분 석 팀		250-2540	북 부 지 원 장		852-7800
보 건 연 구 기 획 팀		250-2524	서 무 담 당		852-7801
수원농산물검사소		236-9413	미 생 물 검 사 팀		852-7812
구리농산물검사소		569-0211	식 품 분 석 팀		852-7814
대 기 연 구 부 장		250-2550	대 기 화 학 팀		852-7816
대 기 조 사 팀		250-2556	수 질 화 학 팀		852-7818
대 기 화 학 팀		250-2560	먹 는 물 검 사 팀		852-7820
생 활 환 경 팀		250-2590			

■ 본 원

주 소 : 경기도 수원시 장안구 파장동 324-1번지

대표전화 : (031)250-2500

F A X : (031)250-2610

■ 북부지원

주 소 : 경기도 의정부시 신곡동 800번지

대표전화 : (031)852-7811

F A X : (031)852-7823

● 연구원 홈페이지 주소 : <http://www.kihe.re.kr>



Global Inspiration
세계속의 경기도

경기도보건환경연구원

Gyeonggi-do Institute of Health & Environment
440-290 경기도 수원시 장안구 이몽골길 13(파장동)