

업종별 유해성 유기물질의 확인에 대한 연구

박선구[†] · 김성수 · 고오석 · 정성웅 · 박준대 · 유승도* · 류재근* · 조현우**

국립환경연구원 영산강수질검사소

*국립환경연구원

**경기대학교 화학과

(1996. 7. 5. 접수)

A Study on the Identification of Hazardous Organic Substances for Industrial Classification

Sun Ku Park[†], Sung Soo Kim, O Suk Ko, Sung Woong Jung, Jun Dae Park

Seung Do Ryu*, Jae Kyun Ryu*, Hyun-Woo Cho**

Yongsan River Water Resource Research Institute National Institute of Environmental Research 813 Woosan-Ri
Songkwang-Myon Seun Chun-City, Jeunranam-Do, Korea

*National Institute of Environmental Research 280-17 Bulkwang-dong, Eunpyung-gu, Seoul, 122-040, Korea

**Department of Chemistry, Kyonggi University San 94-6, Yui-dong, Paldal-ku, Suwon, Kyonggi-do, Korea

(Received July 5, 1996)

요약: 광주천 유역내에 분포된 8개 업종 26개 배출원의 원폐수로부터 인간에게 유해한 11개의 유기화학물질 tetrachloroethylene, ethyl benzene, p-xylene, o-xylene, isopropyl benzene, n-propyl benzene, 1,2,4-trimethyl benzene, 1,3,5-trimethyl benzene, p-isopropyl toluene, sec-butyl benzene, naphthalene을 액체-액체 추출법으로 분리하였다.

추출물 중 각 화합물들의 구조는 기체 크로마토그래피/질량분석계(GC/MS)를 사용하여 확인하였고, 표준시료와 비교함으로써 밝혔다.

Abstract: Eleven organic chemical substances, tetrachloroethylene, ethyl benzene, p-xylene, o-xylene, isopropyl benzene, n-propyl benzene, 1,2,4-trimethyl benzene, 1,3,5-trimethyl benzene, p-isopropyl toluene, sec-butyl benzene, and naphthalene, which have hazardously influenced to human, were extracted from untreated wastewater collected at 26 companies of 8 types industry in the basin of Kwangju stream.

Their structures were elucidated by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS) and in comparison with each standard reagents.

Key words: GC/MS, hazardous substances, fragment ions, organic analysis

1. 서론

종래에는 유해 화학물질로 인한 환경오염의 심각성이 크게 대두되지 않아 이에 대한 조사 연구가 미흡하였으나 오늘날 산업발달에 따른 화학물질 사용량이 계속 증가하고 있고, 이들 화학물질이 많은 적든 인체에 유해성을 지니고 있음이 밝혀짐에 따라 큰 관심의 대상이 되고 있다.

최근에는 새로운 화학물질의 등장으로 인간이나 자연환경에 대한 위해성이 날로 증가됨에 따라 이들 화학물질에 대한 정확한 분석과 해석으로 종합관리를 추진하여 이들 화학물질로 인한 위해를 사전 예방하는데 주력하고 있다.

본 연구에서는 광주천 유역을 중심으로 크게 동구, 서구, 북구로 나뉘어져 분포된 다양한 업종 중 8개 업종(화학, 세탁, 세차, 사진, 인쇄, 섬유, 전기전자, 금속) 26개 배출원을 폐수 배출량, 생산 공정과정 등을 고려하여 선택하였으며 업종별 유해물질의 화학적 성분에 대한 조사 분석, 구조 해석을 하여 구체적인 종류별 분류와 수질 오염사고 발생시 원인 물질과 배출원을 신속히 추적하는 데 활용코자 이 연구를 수행하게 되었다.

2. 실험

2.1. 분석기기와 시약

Cas Chromatography(GC)는 베리안사의 STAR

3400 CX를 사용했으며, Mass Spectrometer(MS)는 베리안사의 SATURN 3를 사용했다.

시료분석을 위한 GC/MS 조건: 컬럼 DB 5 MS, 30m×0.25mm×0.25 μ m; split ratio, 20:1; 운반 가스(헬륨) 흐름속도, 1mL/min; 시료 주입 온도, 230 $^{\circ}$ C; transfer line 온도, 230 $^{\circ}$ C; oven 온도 program, 5분 동안 40 $^{\circ}$ C로 유지한 다음, 4 $^{\circ}$ C/min씩 승온하여 120 $^{\circ}$ C에서 3분 동안 유지한 후 3 $^{\circ}$ C/min씩 승온시켜 160 $^{\circ}$ C에서 3분 동안 머물고 다시 10분 동안 4 $^{\circ}$ C씩 온도를 올려 200 $^{\circ}$ C까지 조작하였다. MS의 이온화 방식으로서 전자 충격 이온화법(EI mode)이 사용되었고 전자에너지는 70eV였다.

유기용매와 모든 유리는 수질 오염 공정시험 방법에 의해서 종류·건조하여 사용했으며, 검출된 화합물을 확인하기 위한 표준품 SUPELCO사의 VOC mix 1과 2, 시약은 GR급을 사용했다. GC/MS에 의한 VOC mix 1과 2의 total ion chromatograms은 Fig. 1과 2에 보여 주는 바와 같다. 각 화합물의 질량 스펙트럼에 의한 특성 질량이온은 아래와 같다.

2.2. 채취와 추출

업종별 배출원의 원폐수 시료 채취는 방문 현장조사를 통하여 휘발성 미량 유기물질 검출용 100mL 바이얼병에 기포가 없도록 압축 도구를 사용하여 20mm 표준 알루미늄 뚜껑과 19mm 테프론 마개와 함께 조심스럽게 봉하였으며, 부가적으로 폐수 채취용 2L 병에 채취한 후, 얼음상자에 보관하여 지체하지 않고 실험실

Compound	Characteristic Ions(Relative Abundance)
p-isopropyl toluene	134(M ⁺ , 23.7), 119(M ⁺ -CH ₃ , 100), 105(M ⁺ -C ₂ H ₅ , 2.7), 91(M ⁺ -C ₃ H ₇ , 16.1), 77(M ⁺ -C ₄ H ₉ , 6.6).
sec-butyl benzene	134(M ⁺ , 15.3), 106(M ⁺ -C ₂ H ₄ , 8.8), 105(M ⁺ -C ₂ H ₅ , 100), 91(M ⁺ -C ₃ H ₇ , 18.9), 77(M ⁺ -C ₄ H ₉ , 19.1).
isopropyl benzene	120(M ⁺ , 25.4), 105(M ⁺ -CH ₃ , 100), 91(M ⁺ -C ₂ H ₅ , 5.2), 77(M ⁺ -C ₃ H ₇ , 13.3).
n-propyl benzene	120(M ⁺ , 21.0), 105(M ⁺ -CH ₃ , 3.4), 91(M ⁺ -C ₂ H ₅ , 100), 77(M ⁺ -C ₃ H ₇ , 3.3).
ethyl benzene	106(M ⁺ , 32.2), 91(M ⁺ -CH ₃ , 100), 77(M ⁺ -C ₂ H ₅ , 8.4).
o-xylene,	106(M ⁺ , 39.8), 91(M ⁺ -CH ₃ , 100), 77(M ⁺ -C ₂ H ₅ , 14.7).
1,2,4-trimethyl benzene	120(M ⁺ , 45.2), 105(M ⁺ -CH ₃ , 100), 91(M ⁺ -C ₂ H ₅ , 12.2), 77(M ⁺ -C ₃ H ₇ , 14.7)
tetrachloroethylene	168(44.7), 166(100), 164(81.9), 133(19.6), 131(71.5), 129(71.4), 98(3.5), 96(23.7), 94(37.5), 68(6.8), 59(17.4).
naphthalene	128(100), 127(8.0), 102(8.7), 77(1.6).

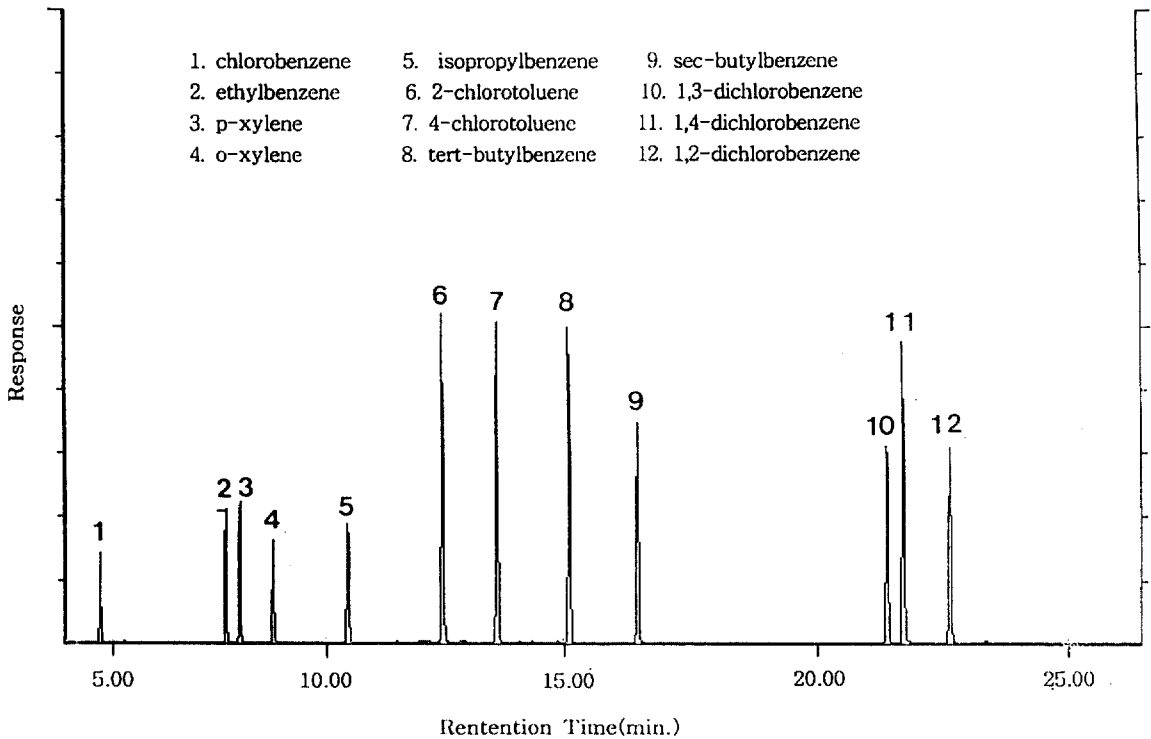


Fig. 1. The total ion chromatogram of the standard VOC mix 1.

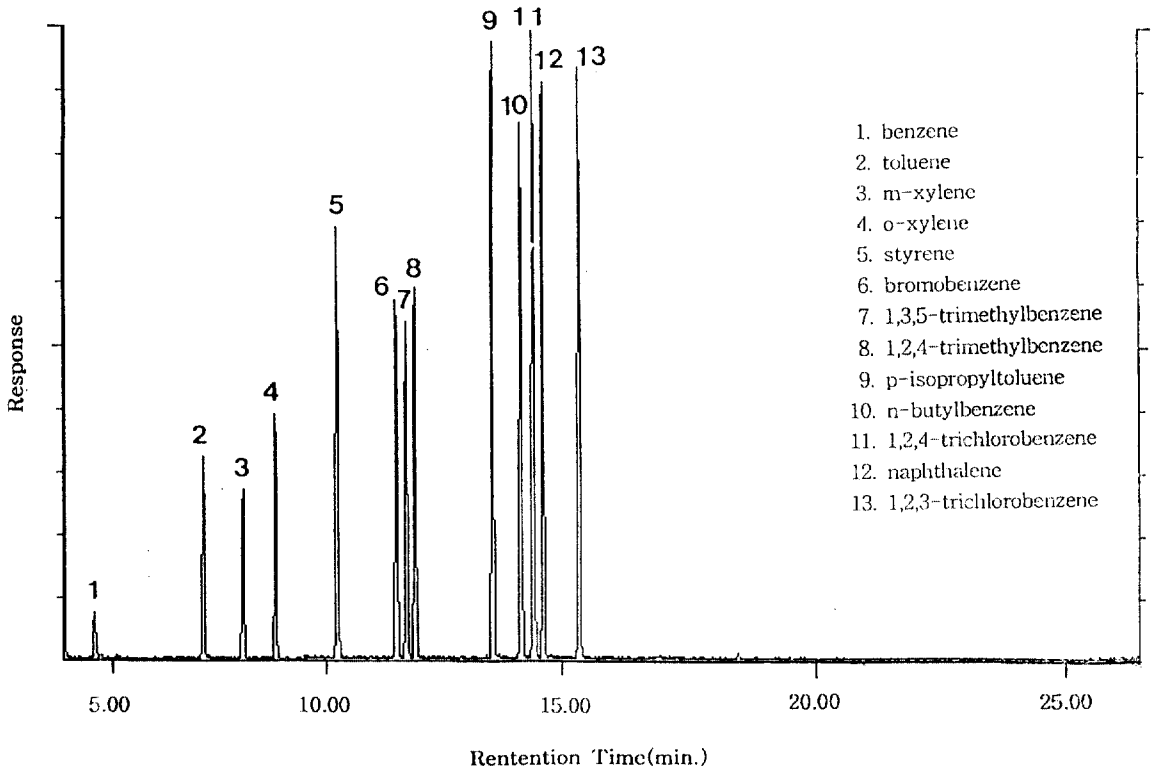


Fig. 2. The total ion chromatogram of the standard VOC mix 2.

로 운반하였다. 분별 깔때기에 시료 40mL를 담고 여기에 잔류농약 분석용 n-헥산 10mL를 첨가하여 20분 동안 수신회 반복해서 진탕한 후, 잠시 방치하면 노르말 헥산층과 물층이 형성되는데, 이 중 n-헥산층을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. GC/MS에 의한 머무름 시간

광주천 유역을 중심으로 분포된 다양한 업종 중 폐수 배출량, 지역분포도, 유출되는 지점과의 거리를 고려하여 선택된 8개 업종(화학, 세탁, 세차, 사진, 인쇄, 섬유, 전기전자, 금속) 26개 배출원의 원폐수를 잔류농약 분석용 n-헥산으로 추출한 다음, 무수황산나트륨으로 건조시킨 후 1.0 μ L를 마이크로 실린지로 취하여 실험부분에서 언급된 GC/MS 조건에서 주입하였다. 이때 금속을 제외한 7개 업종 중 화학업종에서는 11개의 유기물질이 검출되었는데, total ion chromatogram에서 머무름 시간(Retention time, R_t) 5.56분에서 테트

라클로로에틸렌, R_t 10.44분에서 이소프로필벤젠, R_t 11.04에서 n-프로필벤젠, R_t 12.15에서 1,2,4-트리메틸벤젠, R_t 13.67에서 p-이소프로필톨루엔, R_t 14.67에서 나프탈렌, R_t 16.48에서 sec-부틸벤젠과 같은 머무름 시간을 나타내고 있다. 인쇄업종에 대한 total ion chromatogram에서는 화학업종에서 얻어진 R_t 5.56에서 테트라클로로에틸렌 R_t 10.60에서 이소프로필벤젠 이외에 머무름 시간(R_t) 7.81, 8.21과 9.18에서 각각 에틸벤젠, p-크실렌, o-크실렌과 같은 머무름 시간을 나타내는 물질이 검출되었다(Fig. 3). 전기·전자업종에서는 인쇄업종에서 검출된 것과 같은 물질인 테트라클로로에틸렌, 에틸벤젠, p-크실렌, o-크실렌이 각각 R_t 5.56, 7.79, 8.19, 9.16에서 분리되었다. 섬유, 사진, 세차 업종에서는 머무름 시간이 5.56분에서 테트라클로로에틸렌이 검출되었으며, 세탁업종에서는 화학이나 인쇄 업종에서 얻어진 테트라클로로에틸렌(R_t 5.56), p-크실렌(R_t 8.21), 이소프로필벤젠(R_t 10.61), n-프로필벤젠(R_t 11.04) 이외에 R_t 11.97과 12.15에서 2개의 화합물인 1,3,5-트리메틸벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠이 각각

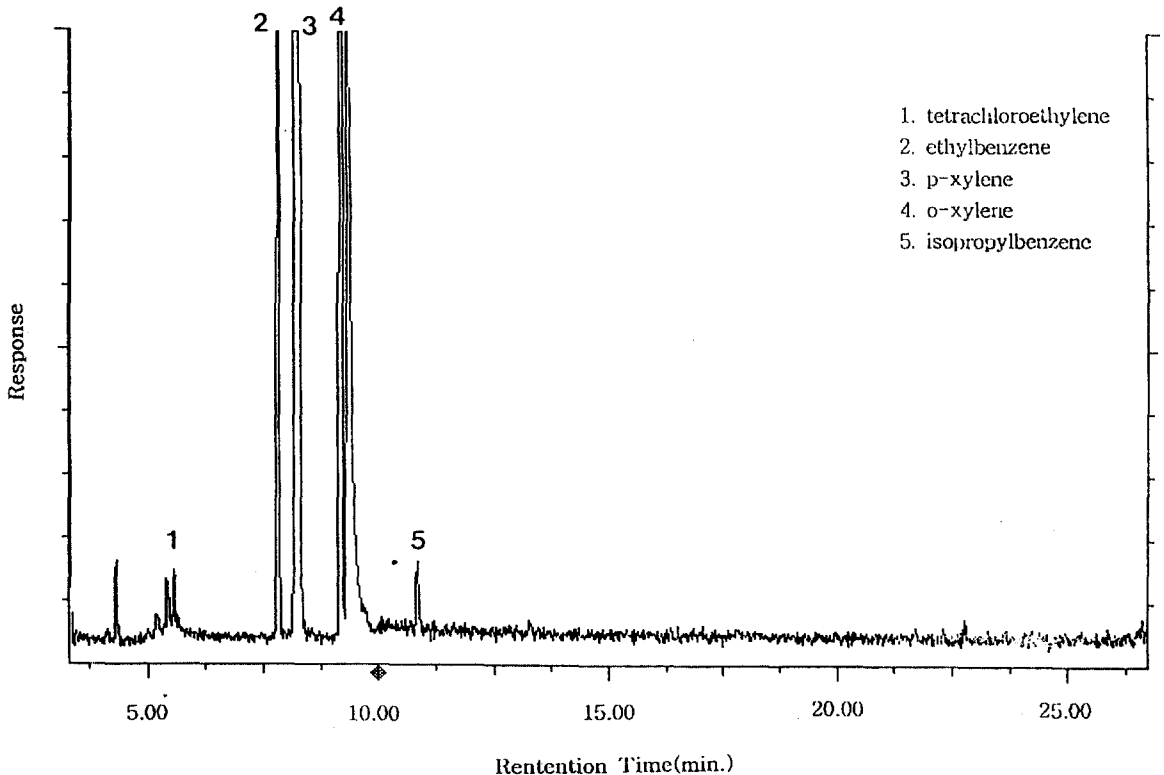


Fig. 3. The total ion chromatogram of the extract of the sample from the printing industry.

분리되었다.

3.2. GC/MS에 의한 질량스펙트라

8개 업종 26개 배출원의 원폐수 시료로부터 추출한 노르말 헥산층 1.0 μ L를 GC/MS에 주입하여 11개의 유기물질이 확인되었다. 8개 업종에 대한 11개 유기물질을 질량스펙트럼으로 분석·해석하였고, 이들 각각을 표준 시약으로 비교 확인한 결과, 테트라클로로에틸렌, 에틸벤젠, o- 및 p-크실렌, 이소프로필벤젠, n-프로필벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠, p-이소프로필벤젠, sec-부틸벤젠, 나프탈렌 화합물이 검출됨을 알 수 있었다(Table 1).

테트라클로로에틸렌은 금속업종을 제외한 7개 업종에서 검출되었는데, 이것은 드라이크리닝, 용매, 금속의 그리스 제거 등 다양한 산업적인 용도로 사용되며, 마취성과 피부염을 유발시키는 독성을 가지고 있음이 알려졌다.¹

테트라클로로에틸렌은 total ion chromatogram에서 7개 업종 모두 같은 머무름 시간 R_t 5.56분에서 분

리되었으며, 이것의 질량 스펙트럼들 살펴보면 분자이온 및 토막이온의 cluster m/z peak로부터 자연의 염소 동위원소 존재비(isotopic abundance)가 M+2²형임을 알 수 있었으며, 또한 문헌치³와 일치하였다.

분자이온의 존재비(abundance)[M⁺]은 그 분자의 안정성과 그 분자를 이온화시키는 데 필요한 에너지량에 의존하기 때문에 [M⁺]의 크기로 그 분자구조에 대한 정보를 얻을 수 있다.⁴ 본 연구에서는 화학업종에 대한 GC/MS를 측정된 결과 나프탈렌이 검출되었는데, 이 화합물의 질량 스펙트럼을 살펴보면 m/z 128의 base peak가 곧 나프탈렌의 분자이온임을 표준 시료의 스펙트럼과 비교해서 알 수 있었으며, 높은 abundance의 분자량 이온을 보이는 것은 방향족성(aromaticity)에 의한 안정화된 고리구조로부터 해석할 수 있었다. 이상의 값은 문헌치⁵와 일치하였다.

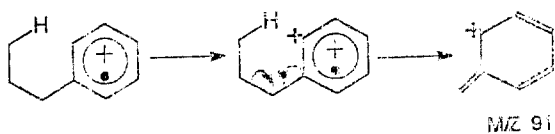
세탁업종에서 n-프로필벤젠, 그리고 화학업종에서 검출된 n-프로필벤젠과 sec-부틸벤젠은 직물염료, 인쇄, 그리고 유기합성 용매 용도로 사용되며, 이들의 질량 스펙트럼으로부터 m/z 120, 134에서 각각의 분자량 이온을 보였고 이로부터 C₉H₁₂, C₁₀H₁₄의 분자식을

Table 1. The Identification of Organic Chemical Substances for Industrial Classification

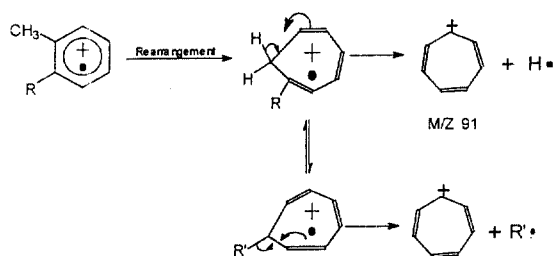
industry substances	Chemistry	Dry Cleaning	Car Washing	Photograph Developing	Printing	Textiles	Electricity and Electron	Metal Molding
tetrachloroethylene	○	○	○	○	○	○	○	
ethyl benzene					○		○	
p-xylene		○			○		○	
o-xylene					○		○	
isopropyl benene	○	○			○			
n-propyl benzene	○	○						
1,2,4-trimethyl benzene	○	○						
1,3,5-trimethyl benzene		○						
p-isopropyl toluene	○							
sec-butyl benzene	○							
naphthalene	○							

※ ○ : Detected

유추할 수 있었으며, m/z 91, 105에서 base peak가 특징적으로 나타났다. 이것은 알킬 갈래 연쇄가 프로필 이거나 이보다 클 경우에서처럼 six-membered 고리 전이상태를 거친 hydrogen rearrangement 순서로 다음과 같은 메카니즘⁶에 의해 파이-전자들이 비편재화 되어 안정화된 이온을 생성하게 되었다. 이들의 값은 문헌치⁷와 일치하였다. 이들 화합물에 대한 구체적인 질량 스펙트럼 데이터는 실험부분에 나타내었다.



폴리에스터 섬유, 염료 제조시, 그리고 용매용도로 사용되는 o-, p-크실렌은 세탁, 인쇄, 전기전자업종으로부터 확인되었으며, 이들의 질량 스펙트럼을 살펴보면 m/z 106에서 분자량 이온을 보였고 이로부터 분자식은 C₈H₁₀임을 유추할 수 있었고, m/z 91에서 base peak가 특징적으로 나타났다. McLafferty는 이것을 알킬 rearrangement한 다음, 수소가 떨어져 나가 벤질릭(benzylic) 이온이 아닌 사이클로헵타트리엔(cycloheptatriene)과 같은 tropylium으로 쉽게 이성질체화(isomerization)되는 단계의 메카니즘⁸으로 설명하였다.



인쇄와 전기전자에서 얻어진 에틸벤젠은 눈, 피부를 자극시키고 마취성의 유해성을 가지며, 수지용매와 스티렌 제조시 사용된다. 이의 질량 스펙트럼을 살펴볼 때 벤질릭(benzylic) 결합의 분열에 의해 생성된 m/z 91 벤질 이온 C₇H₇⁺가 공명으로 매우 안정화된 base peak임을 나타내었다.

이소프로필 벤젠은 화학, 세탁, 인쇄업종, 그리고 p-이소프로필 톨루엔은 화학업종에서 검출되었으며, 이

중 이소프로필벤젠은 마취성과 폐놀, 아세톤 제조시 사용됨이 알려졌으며, 이들의 질량 스펙트럼으로부터 m/z 120과 134에서 분자량과 분자식이 각각 C₉H₁₂, C₁₀H₁₄임을 알 수 있었으며, 에틸벤젠에서와 같은 메카니즘에 의해 각각 m/z 105, 119에서 base peak를 확인하였으며, 벤질기에 직선사슬과 가지달린 사슬이 치환된 이온의 안전성을 비교해 볼 때 가지달린 벤질기가 전하의 안전성이 더 큼을 시사해 주고 있었다.

1,2,4-, 1,3,5-트리메틸벤젠은 화학, 세탁업종에서 발견되었으며, m/z 120 peak로부터 분자량과 분자식 C₉H₁₂임을 알 수 있었으며, 메탈기가 분절된 m/z 105가 base peak로 나타났는데, 1,2,4-트리메틸벤젠의 경우 입체적 장애 때문에 2번 위치의 메틸기가 먼저 분절됨을 예측할 수 있었다.

본 연구에서 검출된 각각의 화합물에 대하여 library searching한 결과, match quality는 tetrachloroethylene은 95%, ethyl benzene은 95%, p-xylene은 93%, o-xylene은 91%, isopropyl benzene은 88%, n-propyl benzene은 90%, 1,2,4-trimethyl benzene은 93%, 1,2,3-trimethyl benzene은 92%, p-isopropyl toluene은 95%, sec-butyl benzene은 94%, naphthalene은 97%였다.

본 연구에서 검출된 화합물들은 벤젠고리 화합물들이 대부분인데, 이들에 대한 최종 확인을 위해 표준 시약으로 비교·분석하였으며, 문헌치와도 비교·분석하였다. 확인된 유기물질 이외에 미확인 화합물이 상당히 많아 이들에 대한 분석·해석, 그리고 표준 시약과 비교·확인하는 연구가 계속 진행중에 있으며, 업종별 유기물질의 분리·분석·해석을 정확하게 수행함과 동시에 종류별로 분류하여 수질오염사고 발생시 원인물질과 배출원을 신속히 추적하고자 한다.

4. 결론

광주천 유역에 위치한 8개 업종(화학, 세탁, 사진, 인쇄, 섬유, 전기전자, 금속)의 26개 업소를 분석 대상으로 배출원의 원폐수 중 유해 유기물질을 기체 크로마토그래피/질량 분석계(GC/MS)로 분리, 확인하였다.

화학업종에서는 테트라클로로에틸렌, 이소프로필벤젠, n-프로필벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, p-이소프로필 톨루엔, sec-부틸벤젠, 나프탈렌이 검출되었으며, 세탁업종에서는 테트라클로로에틸렌, p-크실렌, 이소프로

필벤젠, n-프로필벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠이, 세차업종과 사진업종에서는 테트라클로로에틸렌이, 인쇄업종에서는 테트라클로로에틸렌, 에틸벤젠, p-크실렌, o-크실렌, 이소프로필벤젠이, 섬유업종에서는 테트라클로로에틸렌이, 전기전자업종에서는 테트라클로로에틸렌, 에틸벤젠, p-크실렌, o-크실렌이 검출되었다.

그 결과 업체별 검출빈도가 높은 화합물의 순서는 테트라클로로에틸렌, 이소프로필벤젠, p-크실렌, 에틸벤젠, n-프로필벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, o-크실렌, 1,3,5-트리메틸벤젠, p-이소프로필톨루엔, sec-부틸벤젠 및 나프탈렌이었다.

참고문헌

1. (a) S. Budavari, M. J. O. Neil, A. Smith, and P. E. Heckelman, *The Merck Index*, Eleventh Edition, p.1449, Merck & CO. Inc., New Jersey, U.S.A., 1989.
(b) "유해화학물질의 국내의 규제동향", p.168, 환경부, 1994.
2. J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, and R. G. Cooks, "Introduction to Organic Spectroscopy", p.349-353, Macmillan Publishing Company, New York, 1987.
3. F. W. McLafferty, D. B. Stauffer, "The Wiley-NBS Registry of Mass Spectral Data", p. 506, Wiley-Interscience, New York, 1988.
4. F. W. McLafferty, "interpretation of Mass Spectra", 2nd edition, p. 34, W. A. Benjamin Inc., 1973.
5. F. W. McLafferty, "interpretation of Mass Spectra", 2nd edition, p. 76, W. A. Benjamin Inc., 1973.
6. F. W. McLafferty, "interpretation of Mass Spectra", 2nd edition, p. 59, 110, W. A. Benjamin Inc., 1973.
7. F. W. McLafferty, D. B. Stauffer, "The Wiley-NBS Registry of Mass Spectral Data", p. 121, 200, Wiley-Interscience, New York, 1988.
8. F. W. McLafferty, "interpretation of Mass Spectra", 2nd edition, p. 109, W. A. Benjamin Inc., 1973.