낙동강 수계 하수처리장 방류수 중의 벤조트리아졸류, 벤조티아졸류 및 벤젠설폰아마이드류 검출

Occurrence of Benzotriazoles, Benzothiazoles and Benzenesulfonamides in the Wastewater Treatment Plant Effluents in Nakdong River Basin

염훈식 · 손희종[†] · 김경아 · 김희영 · 류동춘

Hoon-Sik Yoom · Hee-Jong Son[†] · Kyung-A Kim · Hee-Young Kim · Dong-Choon Ryu

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

Water Quality Institute, Busan Water Authority

(Received March 12, 2018; Revised March 27, 2018; Accepted March 28, 2018)

Abstract : In this study, the detection characteristics of benzotriazoles (BTRs), benzothiazoles (BTs), and benzenesulfonamides (BSAs) were investigated in the effluent from the sewage treatment plant (STP) discharging effluent to the Nakdong River basin and major tributaries of Nakdong River. Detection frequency and detection concentration were the highest in BTR, and regarding the BTs and BSAs, very low detection frequency and detection concentration were presented. In case of STP effluent samples and tributaries of Nakdong River, 1-H-Benzotriazole (BTR) and 4-methyl-1-H-benzotriazole (4TTR) were frequently detected at a relatively high concentration than other BTRs. The concentration of BTR and 4TTR in the STP effluent samples ranged from 19 to 1190 ng/L and 13 to 735 ng/L, respectively. And the concentration of BTR and 4TTR in the tributary samples ranged from 11 to 563 ng/L and 10 to 162 ng/L, respectively. Among the BTs, 2-(methylthio)benzothiazole (MeSBT) was detected with the highest detection frequency and concentration in effluent (10~61 ng/L) and tributary samples (11~53 ng/L). Regarding the BSAs, N-ethyl-para-toluenesulfonamide (Et-p-BSA) showed the highest concentration and detection frequency in effluent (10~46 ng/L) and tributary samples (10~19 ng/L). The concentration levels in this study were relatively lower than other previous studies on wastewater and river water samples, and occurrence trend was similar to other previous studies as BTR, 4TTR, MeSBT and Et-p-BSA were dominant in our samples.

Key Words : Benzotriazoles, Benzothiazoles, Benzenesulfonamides, Nakdong River Basin, Sewage Treatment Plant (STP) Effluents, Occurrence

요약 : 본 연구에서는 낙동강 수계에 위치한 하수처리장 최종 방류수와 방류수가 유입되는 지류에서 벤조트리아졸류(BTRs), 벤조티아졸류(BTs) 및 벤젠설폰아마이드류(BSAs)의 물질별 검출 특성을 조사하였다. 검출 빈도와 검출 농도는 BTR류가 가장 높았으며, BT류와 BSA류의 경우는 매우 낮은 검출 빈도와 검출 농도를 나타내었다. 하수처리장 방류수 및 낙동강 지류에서 검출 빈도 및 검출 농도가 높은 BTR류는 BTR과 4TTR이었다. 하수처리장 방류수에서의 검출농도 범위는 BTR이 19~1,190 ng/L, 4TTR이 11~563 ng/L였으며, 지류에서는 각각 13~735 ng/L 및 10~162 ng/L이었다. BT류 중에서 검출 빈도와 농도가 가장 높은 MeSBT는 하수처리장 방류수와 지류에서 각각 10~61 ng/L 및 11~53 ng/L의 농도로 검출되었으며, BSA류 중에서는 Et-p-BSA가 하수 방류수 및 지류에서 각각 10~46 ng/L 및 10~19 ng/L의 농도로 검출되어 가장 높은 검출 빈도와 검출 농도를 나타내었다. 외국의 지표수와 하수처리장 방류수에서의 검출현황을 조사한 연구한 조사결과에서도 BTR류에서는 BTR과 4TTR, BT류에서는 MeSBT 및 BSA류에서는 Et-p-BSA가 주요 검출종으로 나타났으며, 낙동강의 지류들 및 하수처리장 방류수에서의 검출농도가 외국에 비해서 비교적 낮은 편으로 나타났다.

주제어 : 벤조트리아졸류, 벤조티아졸류, 벤젠설폰아마이드류, 낙동강 수계, 하수처리장 방류수, 검출

1. 서론

최근에는 분석기술의 발달로 수중에 잔존하는 합성 유기 물질들에 대해 수 ng/L의 극미량 농도까지 정성·정량이 가능하게 되었다. 따라서 강, 호소 및 지하수와 같은 상수원이나 먹는 물에서의 합성 유기물질들의 검출 및 거동에 대한 많은 연구결과들이 보고되고 있다.¹⁻³⁾

최근에는 각종 산업 현장이나 가정에서 광범위하게 사용되는 벤조트리아졸류(benzotriazoles, BTRs), 벤조티아졸류(benzothiazoles, BTs), 그리고 벤젠설폰아마이드류(benzenesulfonamide, BSAs)의 분석법 및 수환경 중에서의 검출에

대한 연구결과들이 많이 보고되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 이들 BTR류, BT류, 및 BSA류는 생산량이 많은 화학물질들(high-volume production chemicals)로 그 용도 또한 매우 다양하다.⁷⁾

BTR류는 부식방지제, 비행기의 제빙액, 자동차의 부동액, 절삭유, 냉각시스템, 가정 주방세제, 사진의 김서림 방지, 플라스틱 용품의 UV 안정화제 등의 용도로 가정 및 산업용으로 많이 사용되고 있다.^{7,8)} BT류는 주로 고무 제조업에서 가황 촉진제로 사용되며, 종이와 가죽 제조업에서의 보존제, 부동액 첨가제 및 사진의 감광제로 사용된다.^{7,8)} 또한, BSA류는 염료의 합성이나 광화학품, 살충제, 살균제, 가소제 및 페인트와 코팅제의 곰팡이 방지제 등으로 사용된다.^{7,8)}

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4788 Fax: 051-669-4669

외국의 지표수와 지하수, 그리고 하수 방류수에서 이들 물질들이 검출되며, 특히 BTR류와 BT류의 검출 빈도와 농도가 높은 것으로 보고되고 있다.^{6,8)} 상수원에서 이들 물질들의 주 오염원은 하·폐수 처리장의 방류수이며, 수천 ng/L의 농도로 검출되는 것으로 알려져 있다.^{6,7,9-11)} 또한, Asimakopoulos 등의 연구¹²⁾에서는 우리나라를 포함한 전 세계 7개국에 거주하는 사람들의 뇨(urine)에서의 BTR류와 BT류의 검출농도를 조사한 결과, 검출빈도는 각각 12~72% 및 40~100%, 검출농도는 각각 0.1~24.5 ng/mL 및 0.2~184 ng/mL로 보고하고 있어 이들 물질들에 대한 인체 노출율이 매우 높은 것으로 보고하고 있다.

BTR류, BT류 및 BSA류는 물에 대한 용해도가 높고, 생물분해에 대한 내성이 강하기 때문에 수중에 장시간 잔존하며 생체독성을 유발한다.⁷⁾ 특히, BTR류 중 몇몇은 인체 발암의심물질로 분류되어 있으며, 어류에 발정 효과(estrogenic effect)를 유발한다.^{13,14)} 또한, BT류의 경우도 일부 물질들이 미생물에 대해 돌연변이를 유발하며,¹⁵⁾ 인체 발암물질로 보고되고 있다.¹⁶⁾ BSA류는 일부 물질들이 생체독성을 나타내며, 현재 추가적인 독성실험이 요구되는 물질로 알려져 있다.⁷⁾

낙동강은 중·상류에 공단들과 많은 하수처리장들이 위치하고 있어 하류에 위치한 정수장들은 다양한 종류의 미량유해물질들에 상시 노출되어 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾

본 연구에서는 낙동강 수계의 하수처리장의 방류수에 함유된 BTR류, BT류 및 BSA류의 잔류 농도 및 검출 특성을 평가하여 향후 미량오염물질 관리방안 마련을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 표준물질

본 연구에는 4종의 BTR류(BTR, 4TTR, XTR, CIBTR), 4종의 BT류(BT, NH₂BT, OHBT, MeSBT) 및 4종의 BSA류(BSA, o-TSA, Me-p-TSA, Et-p-TSA)에 대해 조사하였으며, 12종의 표준물질은 Sigma Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. Methanol, acetonitrile 및 acetic acid는 Merck사의 HPLC 등급을 사용하였다. 초순수는 Milli-Q system (Millipore, USA)에서 생산된 것을 사용하였다.

실험에 사용된 표준물질의 물리·화학적 특성을 Table 1에

Table 1. Physical chemical properties of BTRs, BTs and BSAs

	Compounds	Abbreviation	CAS No.	M.W.	Structure	Formula
BTRs	1-H-benzotriazole	BTR	95-14-7	119.1	C ₆ H ₅ N ₃
	4-methyl-1-H-benzotriazole	4TTR	29878-31-7	133.2	C ₇ H ₇ N ₃
	5,6-dimethyl-1H-benzotriazole	XTR	1354973-50-4	147.2	C ₈ H ₉ N ₃
	5-chloro-1-H-benzotriazole	CIBTR	94-97-3	153.6	C ₆ H ₄ ClN ₃
BTs	benzothiazole	BT	95-16-9	135.2	C ₇ H ₅ N ₂ S
	2-aminobenzothiazole	NH ₂ BT	136-95-8	150.2	C ₇ H ₆ N ₂ S
	2-hydroxybenzothiazole	OHBT	934-34-9	151.2	C ₇ H ₅ NOS
	2-(methylthio)benzothiazole	MeSBT	615-22-5	181.3	C ₈ H ₇ NS ₂
BSAs	benzenesulfonamide	BSA	98-10-2	157.2	C ₆ H ₅ SO ₂ NH ₂
	orto-toluenesulfonamide	o-TSA	88-19-7	171.2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NH ₂
	N-methyl-para-toluenesulfonamide	Me-p-TSA	640-61-9	185.2	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NHCH ₃
	N-ethyl-para-toluenesulfonamide	Et-p-TSA	80-39-7	199.3	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NHC ₂ H ₅

나타내었다. 분석의 정량은 MeOH에 표준물질을 녹여 10~1,000 ng/L 농도(10 point)로 검량선을 작성하였고, 모든 시료수에 대한 target 물질들의 LOQ (limit of quantification)는 BSA를 제외한 11종은 10 ng/L였고, BSA는 50 ng/L였다.

2.2. 시료채수

시료채수 지점은 상류부터 하류까지 낙동강 본류에 영향을 미칠 수 있는 지류 9개 지점과 낙동강 본류 및 지류로 방류되는 하수처리장(처리용량 50,000 톤/일 이상) 11개 지점을 선정하였으며, Fig. 1에 낙동강 지류 9개 지점을 ●, 하수처리장 방류수 11개 지점을 ★로 간략히 표시하여 나타내었다. Table 2에는 11개 지점의 하수처리장의 처리공정,

용량 및 유입원 등을 나타내었다.

시료수의 채수는 2017년 6월, 9월, 11월에 각각 3회 채수하였다. 채수한 시료수는 변질을 막기 위해 유리병에 채수 직후 0.5% 메탄올(v/v)을 첨가하여 냉장보관하였으며, 모든 샘플은 PTFE 재질의 0.2 µm 멤브레인 필터(Millipore, USA)로 여과한 후 분석하였다.

2.3. 분석

BTR류, BT류 및 BSA류의 분석에는 적은 시료량으로도 고감도의 분석효율을 나타내는 on-line SPE가 장착된 LC-MS/MS를 사용하였다.²⁰⁾ On-line용 SPE cartridge는 Agilent사의 PLRP-S cartridge (2.1 × 12.5 mm, 15-20 µm)를 사용하

Fig. 1. Description of the sampling sites in Nakdong river basin.

Table 2. Description of the 11 surveyed sewage treatment plants (www.konetic.or.kr)

STPs	Process	Capacity (ton/day)	Sources	Discharge area
1 Andong (AD)	AS ^{a)}	54,000	domestic sewage, feces and urine, livestock wastewater	main stream
2 Gimcheon (GC)	AS ^{a)}	80,000	domestic sewage, industrial wastewater	tributary
3 Wonpyeong (WP)	AS ^{a)} +DNR ^{b)}	60,000	-	tributary
4 Gumi4 (GM4)	A ₂ O	50,000	domestic sewage, rainwater, industrial wastewater	main stream
5 Gumi (GM)	DNR	330,000	domestic sewage, industrial wastewater, rainwater, sanitized feces and urine	main stream
6 Sincheon (SC)	A ₂ O	680,000	domestic sewage, rainwater, food waste disposal facility effluent	tributary
7 Dalseocheon (DSC)	A ₂ O	400,000	domestic sewage, industrial wastewater, sanitized feces and urine, landfill leachate	tributary
8 Bukbu (BB)	A ₂ O	170,000	domestic sewage, rainwater	tributary
9 Seobu (SB)	A ₂ O	520,000	domestic sewage, rainwater, sanitized feces and urine	tributary
10 Jinju (JJ)	CNR ^{c)}	150,000	-	tributary
11 Yangsan (YS)	ASA ^{d)}	98,000	domestic sewage, rainwater, feces and urine	tributary

^{a)} AS : activated sludge process, ^{b)} DNR : Daewoo nutrient removal process (modified A₂O process)

^{c)} CNR : Cilium nutrient removal process (modified A₂O process), ^{d)} ASA : Advanced step aeration process

였으며, 분석 칼럼은 Agilent사의 Eclipse C18 (100 × 2.1 mm, 3.5 μm)를 사용하였다. 물질의 분리를 위한 이동상은 5 mM ammonium formate (solvent A)와 ACN (solvent B)을 사용하였다. LC와 MS-MS 분석조건을 Table 3에 나타내었다.

각 물질의 MS 조건의 최적화를 위해 Masshunter workstation Ver. 6 (Agilent, USA)의 source optimizer 프로그램을 사용하여 가장 낮은 감도의 물질이 최적으로 검출되는 조건을

Table 3. Detailed LC method and optimized MS parameter

LC (Agilent 1290 infinity)			
Solvent A	Water, 5 mM Ammonium formate		
Solvent B	MeOH		
Flow rate	0,3 mL/min		
Gradient	Time	Composition	
	0,00 min	A	B
	3,00 min	98%	2%
	5,50 min	0%	100%
	7,50 min	0%	100%
	7,60 min	98%	2%
	12,00 min	98%	2%
Injection volume	900 µL		
Draw and eject speed	900 µL/min		
MS/MS (Agilent G6490A)			
	Value (+)	Value (-)	
Gas temp.	230 °C	230 °C	
Gas flow	11 L/min	11 L/min	
Nebulizer	35 psi	35 psi	
Sheath gas temp.	200 °C	200 °C	
Sheath gas flow	10 L	10 L	
Capillary	3,000 V	3,500 V	
Nozzle	1,000 V	1,000 V	

Table 4. MS/MS parameters for the analysis of BTRs, BTs, BSAs by MRM mode

Group	Com- pounds	Precursor ion (CV=380 V)	Product Ion (CE (V))		Polarity
			Quantification	Confirmation	
BTRs	BTR	120.1	92.0 (18)	65.0 (22)	+
	4TTR	134.1	79.0 (22)	77.0 (30)	+
	XTR	148.1	93.0 (22)	77.0 (32)	+
	CIBTR	154.1	99.0 (26)	90.0 (22), 72.9 (44)	+
BTs	BT	136.1	109.1 (32)	77.1 (28)	+
	NH ₂ BT	151.1	124 (22)	109 (28)	+
	OHBT	152.1	124 (20)	119 (26)	+
	MeSBT	182	167.1 (26)	109.1 (32)	+
BSAs	BSA	156	92.1 (32)	79.1 (32)	-
	o-TSA	170.1	79.0 (22)	106.1 (14)	-
	Me-p-TSA	186.1	91.0 (20)	65.1 (42)	+
	Et-p-TSA	200.1	155.0 (8)	91.0 (20)	+

Fig. 2. MRM chromatograms of 12 target compounds used in this study.

MS/MS 분석조건으로 선정하였으며, 상세한 MS/MS의 분석조건을 Table 4에 나타내었다. 12종의 표준물질들을 순수에 투입하여 최적화된 LC-MS/MS 분석조건으로 분석한 multiple reaction monitoring (MRM) chromatogram을 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 낙동강 지류에서의 검출 특성

BTR류, BT류 및 BSA류 12종에 대해 2017년 6월, 9월 및 11월에 낙동강 지류에서의 검출농도를 Table 5에 나타내었다. 반면천 지점(S1)에서는 BTR류, BT류 및 BSA류 12종은 전혀 검출되지 않았다. BTR류 중에서 BTR과 4TTR은 지류 9개 지점 중 8개 지점에서 검출되었으며, 각각의 검출농도 범위는 13~735 ng/L 및 10~162 ng/L였다. 또한, CIBTR은 9월에 진천천 지점(S7)에서만 17 ng/L 농도로 검출되었고 6월과 11월은 검출한계 미만이었다. XTR은 전 지

Table 5. Detected concentrations of BTRs, BTs, BSAs in tributaries of Nakdong river basin (ng/L)

Compounds	S2			S3			S4			S5		
	Jun.	Sep.	Nov.	Jun.	Sep.	Nov.	Jun.	Sep.	Nov.	Jun.	Sep.	Nov.
BTR	734.6	15.3	ND	25.9	18.4	22.2	40.7	58.9	67.2	65.7	13.2	153.8
4TTR	ND	162.2	ND	ND	25.7	21.7	19.1	10.5	22.9	ND	ND	37.3
XTR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CIBTR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OHBT	10.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MeSBT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14.8	ND	ND	11.4	ND
NH ₂ BT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BSA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o-TSA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-p-TSA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Et-p-TSA	ND	11.8	ND	ND	16.5	ND	ND	ND	ND	ND	16.9	ND
Compounds	S6			S7			S8			S9		
	Jun.	Sep.	Nov.	Jun.	Sep.	Nov.	Jun.	Sep.	Nov.	Jun.	Sep.	Nov.
BTR	114.5	96.5	98.4	526.1	217.4	92.4	222.9	31.5	23.9	23.1	74.9	296.1
4TTR	55.0	102.1	32.1	ND	102.0	135.5	ND	12.3	ND	ND	62.9	82.2
XTR	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CIBTR	ND	ND	ND	ND	16.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OHBT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14.5	ND
MeSBT	ND	10.8	ND	ND	53.4	ND	ND	ND	ND	ND	19.5	ND
NH ₂ BT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BSA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26.8	63.4
o-TSA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Me-p-TSA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Et-p-TSA	ND	10.5	ND	ND	18.7	10.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND

* ND: Not detected (< LOQ)

점에서 검출되지 않아 본류로의 유입 가능성이 없는 것으로 확인되었다.

BTs류 4종은 불검출 또는 저농도로 낙동강 지류에서 검출되었다. BT류 4종 중 BT와 NH₂BT는 검출되지 않았으며, OHBT가 내성천 지점(S2)과 양산천 지점(S9)에서 각각 10 ng/L 및 15 ng/L의 농도로 1회씩 검출되었다. 또한, MeSBT가 5개 지점에서 검출되었으며, 그 농도는 11~53 ng/L 범위였다.

BSA류의 경우는 BSA만이 내성천 지점(S9)에서 9월과 11월에 각각 27 ng/L와 63 ng/L의 농도로 검출되었으며, o-TSA와 Me-p-TSA는 검출되지 않았다. Et-p-TSA는 5개 지점에서 11~53 ng/L 농도 범위로 검출되었다.

따라서, 낙동강 수계 주요 지류들에서의 BTR류, BT류 및 BSA류 12종에 대한 검출 특성을 살펴보면 BTR류의 검출 농도와 검출 빈도가 가장 높게 나타난 반면 BT류와 BSA류의 경우는 비교적 낮은 검출농도와 검출 빈도를 나타내었다. 이는 이전에 보고된 외국의 경우와 매우 유사한 결과이다.⁸⁾

3.2. 하수처리장 방류수에서의 검출 특성

최종 처리 방류수를 낙동강 수계(본류 및 지류)로 방류하

는 하수처리장들 중에서 50,000 톤/일 이상의 처리용량을 가진 11곳의 하수처리장의 최종 방류수에 대해 2017년 6월, 9월 및 11월에 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3((a)~(c))에서 볼 수 있듯이 BTR류의 경우 11개 하수처리장 방류수에서 모두 검출되었으며, 검출된 BTR류의 대부분은 BTR과 4TTR이었다. BTR은 구미4단지(GM4, STP4), 구미(GM, STP5) 및 신천(SC, STP6) 하수처리장의 방류수에서 가장 높은 농도로 검출되었으며, 최대 검출농도는 각각 414 ng/L, 993 ng/L 및 1,190 ng/L였다. 또한 4TTR의 경우도 최대 검출농도가 각각 385 ng/L, 563 ng/L 및 202 ng/L로 나타났다. Herrero 등⁷⁾과 Liu 등²¹⁾의 연구결과에서는 BTR류의 경우, 하수처리장의 처리 공정상에서 BT류와 BSA류에 비해 제거율이 월등히 낮기 때문에 하수처리장 최종 방류수에서의 검출 농도와 검출 빈도가 BT류와 BSA류에 비해 높고, 하수처리장 방류수의 직접적인 영향을 받는 수계의 경우도 BT류 및 BSA류에 비해 BTR류의 검출 빈도나 검출 농도가 월등히 높게 나타나는 것으로 보고하고 있다.

BT류는 하수처리 공정상에서의 제거율이 50%~70% 정도로 비교적 높아 하수처리장 방류수에서의 검출 농도가 BTR류에 비해 매우 낮다.²²⁾ 본 연구결과에서도 이와 유사

Fig. 3. Proportion (%) of individual compounds to total BTRs, BTs and BSAs concentration in the effluent of 12 STPs.

한 경향으로 나타나고 있다.

2017년 9월의 결과(Fig. 3(b))에서는 11개 하수처리장 방류수 시료 중 9개 시료에서 검출되어 6월(Fig. 3(a))과 11월(Fig. 3(c))의 결과와 매우 상이한 경향을 나타내었다. 9월의 결과를 나타낸 Fig. 3(b)를 보면 MeSBT와 OHBT만이 검출되었으며, MeSBT는 김천(KC, STP 2) 및 달서천 하수처리장 방류수(DSC, STP 7)를 제외한 9개 하수처리장 방류수에서 검출되어 BT류 중에서 가장 높은 검출빈도를 나타내었고, 최대 검출농도는 61 ng/L였다. OHBT는 양산 하수처리장 방류수(YS, STP 11)에서 9월에 107 ng/L의 농도로 검출

되었다(Fig. 3(b)).

BSA류의 경우, 최근 연구결과에서 BSA는 하수처리 공정에서 비교적 제거가 용이하지만, o-TSA는 오히려 유입수 보다 최종 처리수에서의 잔존 농도가 증가하는 것으로 보고하고 있으며,²³⁾ 이에 대한 구체적인 원인에 대한 연구 결과는 아직 보고되어 있지 않은 실정이다. BSA는 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 9월 양산 하수처리장(YS, STP 11)의 방류수에서 126 ng/L의 농도로 검출되었고, Et-p-TSA는 달서천 하수처리장(DSC, STP 7)의 방류수를 제외한 10개 하수처리장 방류수에서 검출되었으며 그 농도는 10~46 ng/L로 나타났다(Fig. 3(b)).

여러 지류들 중 금호강(S6)과 진천천(S7)은 각종 산업폐수와 생활하수를 처리하는 신천 하수처리장(STP6), 달서천 하수처리장(STP7), 북부 하수처리장(STP8) 및 서부 하수처리장(STP9)이 위치하고 있어 하수처리장의 생물학적 처리공정에서 제거율이 비교적 낮은 BTR (25~50%)^{24,25)}과 4TTR (26~68%)²⁵⁾이 방류되어 금호강(S6)과 진천천(S7)에서 BTR과 4TTR의 검출농도가 다른 지류들에 비해 비교적 높게 나타난 것으로 판단된다.

Table 6에는 2017년 6월, 9월 및 11월에 낙동강 수계의 11개 하수처리장 방류수들에서 검출된 BTR류, BT류 및 BSA류에 대해 평균 검출농도, 최소/최대 검출 농도 및 검출 빈도 등을 간략히 요약하여 나타내었다. 앞에서 설명하였듯이 MeSBT와 Et-p-TSA를 제외한 BT류와 BSA류는 거의 검출되지 않았다. 하지만 BTR류는 비교적 검출 빈도가 높았으며 그 중 BTR이 총 29회/33회로 가장 높은 검출빈도를 보였다. BTR의 검출 농도범위는 19~1190 ng/L 범위로 검출되었다. 4-TTR은 22회/33회 검출되었으며, 11~563 ng/L 범위로 검출되었다.

3.3. 국외에서의 검출 현황

본 연구에 사용된 12종의 물질 중 낙동강에서 검출빈도가 높은 BTR, TTR, MeSBT 및 Et-p-TSA 4종에 대해 세계 각국의 하수처리장 방류수와 강에서의 검출 농도와 비교한 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 볼 수 있듯이 BTR의 경우 독일에서 9600 ng/L^{9,10)}의 농도로 검출되어 가장 높은 검출농도를 나타내었으며, 본 연구의 결과에서는 2017년 6월 신천 하수처리장 방류수에서 검출된 1190 ng/L이 가장 높은 검출 농도로 나타났다.

Table 6. Concentration levels of BTRs, BTs and BSAs (ng/L) in the final effluents of 11 STPs

	BTRs				BTs				BSAs			
	BTR	4-TTR	CIBTR	XTR	BT	NH ₂ BT	OHBT	MeSBT	BSA	o-TSA	Me-p-TSA	Et-p-TSA
Aver. ^{a)}	210	120	35	78	-	16	107	31	126	35	-	16
S.D. ^{b)}	286	139	20	124	-	2	-	18	-	28	-	10
Max.	1190	563	58	298	-	18	107	61	126	55	-	46
Min.	19	11	13	12	-	15	107	10	126	15	-	10
D.F. ^{c)}	29/33	22/33	4/33	5/33	0/33	2/33	1/33	13/33	1/33	2/33	0/33	13/33

^{a)}Aver. : average concentration, ^{b)}S.D. : standard deviation, ^{c)}D.F. : detection frequency

Table 7. Occurrence of BTRs, BTs and BSAs in the world

Class & Compound	Water source (ng/L)		Country	Ref.
	STP effluent	River water		
BTR	< 9600	< 2700	Germany	9,10)
	< 390	-	Greece	27)
	64~2342	24~153	Spain	6,22)
	< 3690	72~1474	Switzerland	10,28)
	800~3610	-	UK	26)
BTRs	19~1190	N.D.~735	Korea	this study
	2,690~5,700	-	UK	26)
	2,000	700	Germany	7,9)
4TTR	5,700	-	Greece	27)
	900~1697	< LOQ~200	Spain	6,29)
	100~4000	100~625000	Switzerland	7)
	11~563	N.D.~162	Korea	this study
BTs	500	-	China	7)
	200~13000	10	Germany	7)
	46~50	-	Greece	27)
	< LOQ~1,000	< LOQ~13000	Spain	6,7)
	N.D.~61	N.D.~53	Korea	this study
BSAs	Et-p-TSA	2~100	Spain	7)
		N.D.~46	Korea	this study

또한, 4TTR의 경우는 영국²⁶⁾과 그리스²⁷⁾에서 5700 ng/L의 최대 검출농도를 나타내었으며, 본 연구에서는 9월 구미 하수처리장 방류수의 563 ng/L가 최대 검출 농도로 나타났다. MeSBT와 Et-p-TSA의 경우는 본 연구에서 검출된 농도와 세계 각국에서의 검출농도를 비교해 볼 때 낙동강에서의 이들 물질에 대한 검출농도가 비교적 낮은 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 낙동강 수계와 낙동강 수계에 위치한 하수처리장 최종 방류수에서의 벤조트리아졸류(BTRs), 벤조티아졸류(BTs) 및 벤젠설폰아마이드류(BSAs)의 물질별 검출 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 낙동강 수계에 위치한 하수처리장 방류수와 방류수가 유입되는 지류에서의 검출 빈도와 검출 농도는 BTR류가 가장 높았으며, BT류와 BSA류의 경우는 매우 낮은 검출 빈도와 검출 농도를 나타내었다.

2) 하수처리장 방류수 및 낙동강 지류에서 검출 빈도 및 검출 농도가 높은 BTR류는 BTR과 4TTR이었다. 하수 방류수에서의 검출농도 범위는 BTR이 19~1190 ng/L, 4TTR이 11~563 ng/L였으며, 지류에서는 각각 13~735 ng/L 및 10~162 ng/L이었다.

3) BT류 중에서 검출 빈도와 농도가 가장 높은 MeSBT

는 하수처리장 방류수와 지류에서 각각 10~61 ng/L 및 11~53 ng/L의 농도로 검출되었으며, BSA류 중에서는 Et-p-BSA가 하수 방류수 및 지류에서 각각 10~46 ng/L 및 10~19 ng/L의 농도로 검출되어 가장 높은 검출 빈도와 검출 농도를 나타내었다.

4) 외국의 지표수와 하수처리장 방류수에서의 검출현황을 조사한 연구한 조사결과에서도 BTR류에서는 BTR과 4TTR, BT류에서는 MeSBT 및 BSA류에서는 Et-p-BSA가 주요 검출종으로 나타났으며, 낙동강의 지류들 및 하수처리장 방류수에성의 검출농도가 외국에 비해서 비교적 낮은 편으로 나타났다.

KSEE

References

- Yang, Y., Toor, G. S., Wilson, P. C. and Williams, C. F., "Micropollutants in groundwater from septic systems: transformations, transport mechanisms, and human health risk assessment," *Water Res.*, **123**, 258~267(2017).
- Tröger, R., Klöckner, P., Ahrens, L. and Wiberg, K., "Micropollutants in drinking water from source to tap - method development and application of a multiresidue screening method," *Sci. Total Environ.*, **627**, 1404~1432(2018).
- Bruce, G. M., Pleus, R. C. and Snyder, S. A., "Toxicological relevance of pharmaceuticals in drinking water," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 5619~5626(2010).
- Xu, W., Yan, W. and Licha, T., "Simultaneous determination of trace benzotriazoles and benzothiazoles in water by large-volume injection/gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, **1422**, 270~276(2015).
- Zhao, X., Zhang, Z. F., Xu, L., Liu, L. Y., Song, W. W., Zhu, F. J., Li, Y. F. and Ma, W. L., "Occurrence and fate of benzotriazoles UV filters in a typical residual wastewater treatment plant in Harbin, China," *Environ. Pollut.*, **227**, 215~222(2017).
- Salas, D., Borrull, F., Marcé, R. M. and Fontanals, N., "Study on the retention of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in mixed-mode solid-phase extraction in environmental samples," *J. Chromatogr. A*, **1444**, 21~31(2016).
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E. and Marcé, R. M., "An overview of analytical methods and occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the environment," *TrAC*, **62**, 46~55(2014).
- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E. and Marcé, R. M., "Efficient tandem solid-phase extraction and liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method to determine polar benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide contaminants in environmental water samples," *J. Chromatogr. A*, **1309**, 22~32(2013).
- Stefan W. and Thorsten R., "Determination of Benzotriazole Corrosion Inhibitors from Aqueous Environmental Samples by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem

- Mass Spectrometry,” *Anal. Chem.*, **77**, 7415-7420(2005).
10. Kiss, A. and Fries, E., “Occurrence of benzotriazoles in the rivers Main, Hengstbach, and Hegbach (Germany),” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **16**, 702~710(2009).
11. Susan, D. R., “Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues,” *Anal. Chem.*, **84**, 747~778 (2012).
12. Asimakopoulos, A. G., Wang, L., Thomaidis, N. S. and Kannan, K., “Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: a perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure,” *Environ. Int.*, **59**, 274~281(2013).
13. Seeland, A., Oetken, M., Kiss, A., Fries, E. and Oehlmann, J., “Acute and chronic toxicity of benzotriazoles to aquatic organisms,” *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **19**, 1781~1790 (2012).
14. Tangtian, H., Bo, L., Wenhua, L., Shin, P. K. S. and Wu, R. S. S., “Estrogenic potential of benzotriazole on marine medaka (*Oryzias melastigma*),” *Ecotoxicol. Environ. Safe*, **80**, 327~332(2012).
15. Kinae, N., Kawashima, H., Kawane, R., Saitou, M., Saitou, S. and Tomita, I., “Detection and isolation of mutagenic substances from sea water,” *J. Pharm. Dyn.*, **4**, 5~63(1981).
16. Sorahan, T., “Cancer risks in chemical production workers exposed to 2-mercaptobenzothiazole,” *Occup. Environ. Med.*, **66**, 269~273(2009).
17. Kim, K. A., Son, H. J., Lee, S. W., Ryu, D. C. and Kwon, K. W., “Occurrence of nitrosamines in Nakdong river basin,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**, 49~57(2014).
18. Seo, C. D., Son, H. J., Choi, J. T., Ryu, D. C. and Yoo, P. J., “Occurrence of organophosphorus flame retardants (OPFRs) in Nakdong river basin: mainstreams, tributaries and STP effluents,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**, 396~403(2015).
19. Seo, C. D., Son, H. J., Choi, J. T., Yoo, P. J. and Jang, S. H., “Occurrence of UV filters in Nakdong river basin: mainstreams, tributaries and STP effluents,” *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**, 472~479(2015).
20. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. and kim, S. H., “Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD,” *Chemosphere*, **66**, 977~984(2007).
21. Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A. and Kookana, R. S., “Occurrence and removal of benzotriazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant,” *Environ. Pollut.*, **165**, 225~232(2012).
22. Achim, K., Martin, J. and Thorsten, R., “Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants,” *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3792~3798(2005).
23. Akinranti A., Pablo G. F., Viola L. B., Marilena E. D., Anna A. B. and Nikolaos S. T., “Benzosulfonamides in wastewater: Method development, occurrence and removal efficiencies,” *Chemosphere*, **119**, S21~S27(2015).
24. Ryu, J., Oh, J., Snyder, S. A. and Yoon, Y., “Determination of micropollutants in combined sewer overflows and their removal in a wastewater treatment plant (Seoul, South Korea),” *Environ. Monit. Assess.*, **186**, 3239~3251(2014).
25. Asimakopoulos, A. G., Ajibola, A., Kannan, K. and Thomaidis, N. S., “Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece,” *Sci. Total Environ.*, **452~453**, 163~171(2013).
26. Susan, D. R., “Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues,” *Anal. Chem.*, **84**, 747~778 (2012).
27. Alexandros, G. A., Akinranti, A., Kurunthachalam, K. and Nikolaos, S. T., “Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece,” *Sci. Total Environ.*, **452~453**, 163~171(2013).
28. Jiang, J. Q., Zhou, Z. and Sharma, V. K., “Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micropollutants in waste water - a review from global views,” *Microchem. J.*, **110**, 292~300(2013).
29. Carpinteiro, I., Abuin, B., Ramil, M., Rodríguez, I. and Cela, R., “Simultaneous determination of benzotriazole and benzothiazole derivatives in aqueous matrices by mixed-mode solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry,” *Anal. Bioanal. Chem.*, **402**, 2471~2478(2012).