

# 최종연구보고서

2014년도 환경기술연구개발사업에 의하여 연구중인 “섬유염색, 날염 폐수의 특정수질유해물질 발생 메카니즘에 관한 연구”에 관한 연구의 최종 보고서를 붙임과 같이 제출 합니다.

연구기관 : 한양대학교 EIRCA 산학협력단

연구책임자 : 박 경 호 (인)

연구기관장 : 김 우 승 (인)

안산녹색환경지원센터장 귀하

# 제 출 문

안산녹색환경지원센터장 귀하

본 보고서를 “섬유 염색, 날염 폐수의 특정수질유해물질 발생 메카니즘에 관한 연구”에 관한 최종 보고서로 제출합니다.

연구기관명 : 한양대학교 ERICA캠퍼스 산학협력단

연구책임자 : 박 경 호 교수 (과학기술대학 응용화학과)

연 구 원 : 김길훈, 이상휘, 오혜원

# 결과 활용 방안

(기재사항은 본 연구로 도출된 결과를 실제 적용함으로 환경개선에 기여키 위한 수단을 작성하시기 바랍니다.)

## I. 연구제목

“섬유 염색, 날염 폐수의 특정수질유해물질발생 메카니즘에 관한 연구”(박경호)

## II. 본 연구의 배경과 필요

각 지역에 위치한 산업단지의 규모와 사업의 종류가 다양해지면서 이에 따른 공정 및 제조 과정에서 발생하는 폐수에 대한 체계적인 관리가 필요하게 되었고, 검출되는 성분 중 환경에 치명적인 영향을 주는 물질들을 “특정수질유해물질”로 규정(수질환경보전법제2조3호)하여 검출 시 엄격한 행정적 처분을 통해 관리 중이다. 다만 원료에 포함되지 않았으나, 반응으로 발생하는 유해물질에 대하여 규명 시 검출로 인정되지 않기 때문에 유해물질 발생에 대한 정확한 원인 규명이 필요한 상황이다. 특히 섬유의 염색공정산업 간 발생하는 폐수 중 검출되는 “특정수질유해물질”에 대한 원인규명이 미흡하여 행정처분의 대상이 되고 있는 상황이며, 따라서 사업자와 행정실무자 모두 참고할 수 있는 유해물질 발생에 대한 연구 자료가 필요하다.

## III. 연구의 결과 활용

공정과정에서 검출되는 주요 성분(PCE, TCE)에 대하여 주된 발생경로는 사용되는 원료 중 왁스제거제(탈유제) 성분에 포함이 되어있으며, 또한 염색염료에 분산제 등 일부 첨가제 성분에서 특정수질유해물질이 포함되어 있음을 확인. 원인물질에 대한 발생경로를 파악함으로써, 문제원료에 대한 사용자제 등 1차적인 조치가 이루어졌으며, 향후 타 염색공정업체 및 신규 업체에 대한 원료사용을 규제함으로써 환경유해물질 발생에 대한 사전조치가 가능하게 되었다.

## IV. 활용 후 환경개선 효과

문제원료에 대한 사용자제 후 폐수 중 검출되는 유해물질의 종류와 농도가 감소하였으며, 결과적으로 염색공정 간 발생하는 폐수의 오염의 정도를 낮춰 토양 및 수질에 대한 문제 개선이 가능하게 되었다. 해당 원료를 사용하는 다른 사업장에 대한 추가적인 행정조치로 향후 발생하는 일부환경유해물질을 감소시킬 수 있다. 또한 폐수처리 및 정수과정에서 사용되는 용수의 양이 감소하여 수자원절감의 효과가 있다.

## V. 연구 활용의 방법

염료에 첨가되는 유해물질 외에도 사용되는 원료에 포함되어있는 물질에 대한 허용량을 규제하는 방법의 구체적인 대체 방안이 필요하며, 특히 현재 특정수질유해물질로 취급되는 PCE가 포함된 왁스제거제 및 탈유제 제품의 사용에 대하여 향후 논의가 필요하다. 동시에 제조업체 측이나 과제를 통한 추가연구로 대체물질의 개발이나 같은 기능을 가진, 기존의 염색 공정간 사용되는 왁스성분의 제거에 같은 수준의 효율을 보이며 비용에 부담이 없는 다른 화합물의 제공을 추진하여야 한다. 여러 조건에도 불구하고 대체가 불가능 할 시 검출량에 대한 특례기준의 완화 등 제도에 대한 검토가 이루어져야 한다고 생각한다. 추가적으로 사용 중인 염료의 첨가물이나 염료에 대하여 판매업체의 정확한 성분목록(MSDS)의 작성기준을 더욱 강화하여 보다 무해하고 오염물질의 배출을 감소 할 수 있는 방향으로 활용되어야 한다.

# 요 약 문

## I. 제목

섬유 염색, 날염 폐수의 특정수질유해물질 발생 메커니즘에 관한 연구

## II. 연구의 목적 및 필요성

많은 원료와 첨가물이 사용되는 염색공업에서 발생하는 폐수에 대하여 “특정수질유해물질”로 분류하여 특별관리 대상인 위험물질의 검출 시 엄격한 행정관리 규제의 대상이 되고 있다. 하지만 원료 내에 특정수질유해물질이 포함되어있지 않으나, 폐수 내 부반응과정을 거쳐 생성된 특정수질유해물질에 대해서는 검출로 인정하지 않는다는 지침에 따라서 업체는 폐수에서 유해물질이 검출될 경우 원료 내에 검출물질이 포함되어있지 않으며, 폐수 내에서 발생하는 과정에 대해 원인규명을 해야 하는 상황이다. 결과적으로는 비전문가인 사업자와 행정기관 입장에서는 이와 같은 상황에 대해 참고할 수 있는 활용할 수 있는 과학적 근거에 기초한 연구 자료가 필요하다.

## III. 연구의 내용 및 범위

현재 염색공정에서 사용되는 원료 및 첨가물의 정확한 성분파악을 통해 원료물질 내 특정수질유해물질의 포함 여부에 관한 조사연구를 진행하였다. 섬유염색의 공정종류가 다양한 만큼 많은 종류의 원료와 첨가물에 관한 MSDS를 수집하여 목록을 정리한 후, 특정수질유해물질과 기타 유해물질, 폐수 내 부반응과정에서 유해물질로 합성이 가능한 성분들에 대한 조사를 수행하였으며, 유해물질이 포함된 폐수 및 원료성분을 표준물질과 비교하기 위해 IR, NMR, HPLC, GC/MS 기기를 사용하여 분석하여 확인하였다. 폐수 내 주 검출물질인 PCE(Perchloroethylene)과 TCE(Trichloroethylene)을 주요 연구 대상물질로 선정하여 조사를 진행하였으며, 추가적으로 업체에서 사용하는 공업용수에 대한 유해물질 포함여부의 분석과 유해물질 합성가능성이 있는 물질에 대해서는 실제 원료와 표준물질을 합성하여 비교 분석을 시도하였으며, pH, 압력 등 염색공장에서 발생하는 폐수에 가해지는 물리적 환경이 실험실 환경에서는 제한적이기 때문에 고온 조건에서의 합성가능성에 중점을 두어 진행하였다.

실용적이고 내실 있는 연구결과 도출을 위하여 연구제안자와 함께 연구방향 설계와 진행을 수행하였으며, 실제 특정수질유해물질 검출업체를 4곳 선정하여, 과제연구기간 동안 각 업체에서 발생하는 폐수시료와 공업용수에 대한 시료채취와 사용원료, 공정방법 등 전반적인 정보의 제공을 협조 받아 조사를 진행하였다.

#### IV. 연구결과

업체의 폐수와 공업용수의 시료분석결과 검출된 특정수질유해물질인 PCE와TCE의 주요 발생원인은 사염, 나염 염색 업체에서 기계(벨트)의 잔류왁스 청소용에 사용되는 왁스제거제 및 탈유제 원료의 포함성분임을 확인하였으며, MSDS 표기성분 외 다른 특정수질유해물질성분의 존재가 의심되어 추가연구를 진행 중이다. 사용염료 중 녹색 계열염료에서 구리(Cu)의 포함을 확인하였으며, 일부 염료에서 국제유해물질로 취급 받는 Azo계(-N=N-) 작용기가 포함되어 있어 유해유기화합물로의 부반응이 발생할 수 있다. 염료의 첨가물 중 특정수질유해물질인 포름알데하이드(Formaldehyde)성분이 염료의 분산제(Dispersion agent)로 MSDS의 성분목록에서 확인하였다.

#### V. 기대효과

주요 특정수질유해물질의 검출원인이 염료 및 원료에 포함된 성분으로 확인되었기 때문에, 원인성분을 포함한 염료와 원료의 사용을 줄이거나 유사 성능과 효율을 가진 대체원료를 사용함으로써, 특정수질유해물질의 발생을 감소시킬 수 있다. 원료와 염료의 화학성분 목록에 대한 조사 자료를 바탕으로 행정기간과 업체관계자의 원료 선택 및 유해물질 검출 시 원인규명에 대한 부담을 덜 수 있으며, 위와 같은 조치를 통해 검출되는 특정수질유해물질의 농도와 종류를 감소시켜 결과적으로는 폐수처리에 사용되는 금전비용과 수자원, 시간을 절감할 수 있으며 업체와 행정관계자의 검출에 대한 갈등과 부담감을 해소하여 사업경영에 몰두할 수 있는 기업 환경의 개선을 기대한다. 염색폐수의 분석연구와 함께, 공정에 사용되는 원료에 대한 참고와 응용이 가능하며 이는 대체원료의 개발과 무해한 염료의 개발연구 진행으로 이어질 수 있다.

#### VI. 연구결과의 활용 및 향후계획

해당 원료 사용업체에 대한 권고근거 및 사업자의 원료선택 및 폐수 수질오염 배출 예측서 작성 등 행정참고자료로서의 활용이 가능하다. 조사대상 업체를 제외한 다른 지역 및 산업단지 내 위치한 염색공정사업장 내 특정수질유해물질 검출에 대한 원인 규명 간 사용될 수 있으며, 염색공정에서 사용되는 원료 및 첨가물 중 원인성분 포함에 따른 사용규제 근거로 활용하며 업체별 사용품목, 폐수 발생량, 처리실태 등에 대한 기준자료로써 사용될 수 있다. 특정수질오염물질 발생원인 성분 및 원료에 대한 대체물질 연구 및 대응방안에 관련된 추가연구와 행정적인 검토가 필요하며 일부 원료 내 표기 되지 않은 원료에 대한 추가연구 및 염료 내 포함되어있는 국제규제물질에 대한 조사연구로 범위를 확장하여 결과적으로는 행정적인 참고자료 뿐 만 아니라, 학술적으로도 참고가치가 있는 결과를 도출해내고자 한다.

# 목 차

## <본문목차>

### 제 1 장 서론

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 1.1 연구필요성 .....          | 2  |
| 1.2 연구목적 .....           | 10 |
| 1.2.1 연구개발 목표 및 내용 ..... | 10 |
| 1.2.2 연구개발 추진체계 .....    | 11 |

### 제 2 장 연구 내용 및 결과

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 2.1 연구중점 및 평가의견 반영사항 .....    | 13 |
| 2.1.1 연구사업 추진현황 .....         | 14 |
| 2.2 연구수행에 따른 문제점 및 개선방향 ..... | 15 |
| 2.3 연구 내용 및 결과 .....          | 16 |

### 제 3 장 기대성과 및 활용방안

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 3.1 기대성과 .....             | 70 |
| 3.1.1 행정·산업적 측면 .....      | 70 |
| 3.1.2 기술적 측면 .....         | 70 |
| 3.2 연구 활용방안 및 향후추진계획 ..... | 71 |

|               |    |
|---------------|----|
| 참 고 문 헌 ..... | 73 |
|---------------|----|

# 목 차

## < 표 목차 >

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 표1. 환경부 지정 특정수질유해물질 28종               | 2  |
| 표2. 경기도 ○○공단 표본시료 채수결과                | 5  |
| 표3. 경기도 △△염색공단 표본시료 채수결과              | 5  |
| 표4. 섬유염색의 종류와 원료 / 첨가물의 종류            | 6  |
| 표5. 특정수질유해물질 19종 합성 / 반응 메커니즘         | 16 |
| 표6. 과제연구에 선정된 염색업체의 공정 및 사용원료         | 19 |
| 표7. 1차 염색업체 원폐수 / 공업용수 분석결과           | 22 |
| 표8. 업체별 공정과정 및 사용원료성분(A업체)            | 23 |
| 표9. 업체별 공정과정 및 사용원료성분(B업체)            | 25 |
| 표10. 업체별 공정과정 및 사용원료성분(C업체)           | 28 |
| 표11. 업체별 공정과정 및 사용원료성분(D업체)           | 32 |
| 표12. 업체별 원료 합성반응실험 조합표                | 34 |
| 표13. A업체 2차 원폐수(구역별 시료채취) / 공업용수 분석결과 | 40 |
| 표14. B업체 2차 원폐수 / 공업용수 분석결과           | 41 |
| 표15. C업체 2차 원폐수 / 공업용수 분석결과           | 41 |
| 표16. D업체 2차 원폐수/ 공업용수 분석결과            | 42 |
| 표17. 3차 업체 원폐수/공업용수 분석결과              | 56 |
| 표18. A업체 장소별 폐수 분석결과                  | 57 |
| 표19. 현재 사용되는 특정수질유해물질이 포함된 원료목록       | 59 |

# 목 차

## <그림목차>

|   |    |
|---|----|
| 그림1. 경기도 안산시 반월공단 / 양주시 검준염색산업단지                          | 4  |
| 그림2. A업체 농축폐수 HPLC spectrum                               | 20 |
| 그림3. B업체 농축폐수 HPLC spectrum                               | 20 |
| 그림4. C업체 농축폐수 HPLC spectrum                               | 21 |
| 그림5. D업체 농축폐수 HPLC spectrum                               | 21 |
| 그림6. 고온조건에서의 A업체 폐수 HPLC spectrum                         | 35 |
| 그림7. 고온조건에서의 B업체 폐수 HPLC spectrum                         | 35 |
| 그림8. 고온조건에서의 C업체 폐수 HPLC spectrum                         | 36 |
| 그림9. 고온조건에서의 D업체 폐수 HPLC spectrum                         | 36 |
| 그림10. 산성조건에서의 A업체 ① 과정 HPLC spectrum                      | 37 |
| 그림11. 산성조건에서의 A업체 ①+③ 과정 HPLC spectrum                    | 37 |
| 그림12. 산성조건에서의 B업체 ① 과정 HPLC spectrum                      | 38 |
| 그림13. 산성조건에서의 B업체 ①~⑤ 과정 HPLC spectrum                    | 38 |
| 그림14. 산성조건에서의 D업체 ①+⑤ 과정 HPLC spectrum                    | 39 |
| 그림15. 산성조건에서의 D업체 ①~⑤ 과정 HPLC spectrum                    | 39 |
| 그림16. PCE(PerChloroEthylene) <sup>13</sup> C-NMR spectrum | 45 |
| 그림17. PCE standard sample HPLC spectrum(220nm)            | 45 |
| 그림18. PCE(PerChloroEthylene) standard sample IR spectrum  | 46 |

|   |    |
|---|----|
| 그림19. A,B업체 왁스제거제 IR spectrum                               | 46 |
| 그림20. D업체 탈유제 IR sepctrum                                   | 46 |
| 그림21. A,B업체 왁스제거제 $^1\text{H}$ -NMR spectrum                | 47 |
| 그림22. A,B업체 왁스제거제 $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum             | 47 |
| 그림23. D업체 탈유제 $^1\text{H}$ -NMR spectrum                    | 48 |
| 그림24. D업체 탈유제 $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum                 | 48 |
| 그림25. A,B업체 왁스제거제 HPLC spectrum                             | 49 |
| 그림26. D업체 탈유제 HPLC spectrum                                 | 49 |
| 그림27. TCE(TriChloroEthylene) standard sample IR spectrum    | 52 |
| 그림28. TCE(TriChloroEthylene) $^1\text{H}$ -NMR spectrum     | 52 |
| 그림29. TCE(TriChloroEthylene) $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum  | 53 |
| 그림30. TCE standard sample HPLC spectrum(220nm)              | 53 |
| 그림31. PCE+TCE standard sample $^1\text{H}$ -NMR spectrum    | 54 |
| 그림32. PCE+TCE standard sample $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum | 54 |
| 그림33. PCE+TCE standard sample HPLC spectrum(220nm)          | 55 |
| 그림34. 왁스제거제의 MSDS 중 누출사고 시 대처방법 부분                          | 60 |
| 그림35. 유해화학물질관리법 체계 중 취급시설의 정기·수시검사 및 안전진단                   | 62 |
| 그림36. 유해화학물질관리법 체계 중 화학물질의 유통량 조사                           | 65 |
| 그림37 유해화학물질관리법 체계 중 화학물질의 배출량 조사                            | 66 |

---

섬유 염색, 날염 폐수의  
특정수질유해물질 발생  
메커니즘에 관한 연구

---

박 경 호

안산녹색환경지원센터

# 제 1 장 서 론

---

|                 |  |
|-----------------|--|
| 1.1 연구필요성 ..... |  |
| 1.2 연구목적 .....  |  |

---

## 1.1 연구 필요성

산업이 발달함에 따라 공정의 종류가 다양해지면서, 사용하는 화학적 약품들의 종류와 양이 늘어나게 되었다. 특히, 공정 및 제조과정에서 필연적으로 발생하는 “폐수”의 양도 많아지면서 그 안에 포함하는 화학물질들에 대해 엄격하고 집중적인 규제가 필요해졌다. 환경 분야 과학기술의 발달로 오염물질 중 특히 사람의 건강과 자연환경에 중대한 위해를 주는 물질들을 “특정수질오염물질”로 규정(수질환경보전법 제2조 3호)하고, 대기 / 수질오염들을 화학적 분석하여 측정으로 나타나는 오염물질의 발생과 포함 여부, 검출 시 엄격한 행정적 처분을 통해 관리되고 있다.

표1. 환경부 지정 특정수질유해물질 28종

| 구분               | 물질(화학명)  |
|------------------|--|
| 중금속류 화합물<br>(9종) | 구리(Cu), 납(Pb), 비소(As), 수은(Hg), 시안(CN), 유기 인(P)<br>6가 크롬(Cr), 카드뮴(Cd), 셀레늄(Se)  |
| 염소계 화합물<br>(10종) | 테트라클로로에틸렌(PCE), 트리클로로에틸렌(TCE),<br>디클로로메탄, 1,1-디클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄<br>폴리클로리네이티드바이페닐(PCB), 사염화탄소, 염화비닐,<br>에피클로로 하이드린, 클로로포름 |
| 포름계<br>(2종)      | 브로모포름, 포름알데하이드   |
| 아크릴계<br>(2종)     | 아크릴로니트릴, 아크릴아마이드   |
| 기타<br>(5종)       | 벤젠, 페놀류 화합물, 1,4-다이옥산<br>디에틸헥실프탈레이트(DEHP), 나프탈렌  |

섬유산업 중에서도 환경오염에 큰 영향을 미치고 있는 염색공정의 경우, 주로 수질 오염에 따른 환경 피해를 줄이고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 특히 섬유 산업은 주로 습식공정으로 이루어져 있기 때문에 많은 양의 용수의 소비량이 요구되어 다른 산업보다도 수질 오염에 큰 영향을 주며, 그 중에서도 수질오염의 주된 요인은 염색 공정에서 발생하는 염색폐수이다. 현재 염색가공업 분야는 고부가 가치를 창출 할 수 있는 다양한 기술이 개발되고 있지만 여전히 환경오염의 주된 원인으로 인지되어 오고 있다. 특정물질은 미량으로도 인체 및 수생태계에 중대한 피해를 주기 때문에 철저한 관리가 필요하고 먹는 물의 안전관리를 위해 상수원 상류 일정 지역에 대해서 발생폐수(원폐수) 기준의 입지 및 규제가 필요하다.

매년 하루 약 10만 톤의 염색폐수가 발생하며, 비용의 절감과 처리효율 개선을 위하여

산업단지 별로 공동처리시설을 구축하여 협동조합을 형성, 폐수 처리를 위해 노력하고 있으나, 여전히 원폐수 내 특정수질유해물질이 다소 검출되어 오고 있다.

**특정수질유해물질에 대한 관리 강화(법 제15조의2 신설)**

- ① 수도권 주민의 식수원인 한강의 수질을 개선하고 안정적인 상수원 확보를 위하여 한강 수계에 위치하고 있는 특정수질유해물질 배출시설에 대한 체계적 관리가 필요함.

**기본부과금의 감면절차 (수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙 제 57조)**

- ① 영 제52조제2항 제3호에 해당하는 사업자가 배출부과금의 감면을 받으려는 경우에는 같은 조 제3항 본문에 따라 확정배출량에 관한 자료를 시·도지사 등에게 제출하여야 한다. 이 경우 폐수의 발생·처리·재이용의 공정도 및 재이용되는 물의 양, 폐수의 재 이용률 등 폐수배출시설에서 발생된 폐수를 재이용한 사실을 증명하는 자료를 첨부하여야 한다.

안산시와 양주시에 위치한 염색 산업단지는 폐수를 배출하는 주요 산업들 중하나로, 공정 및 제조로부터 발생하는 폐수의 처리에 대한 연구와 폐수의 슬러지에서 산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 등의 광촉매물질을 합성하는 연구 등 처리공정과 친환경적 응용방법에 대하여 지금도 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 하지만 섬유염색 제조 및 공정에서 사용되는 수많은 종류의 원료와 부원료, 첨가물들이 포함된 폐수의 유해성과 위험성에 대한 연구는 폐수 중 유해성 유기물질의 측정에 대한 연구결과 자료 뿐이며, 아직은 그 외에 위와 관련하여 조사가 진행된 사례가 없다. 섬유의 종류와 염색방법에 따라 사용되는 원료와 첨가물 또한 다르기 때문에 염색공정으로부터 발생하는 폐수

**폐수배출시설의 적용기준(수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙 제 6조 관련)**

다. 가목 1)에서 "특정수질유해물질·중금속이 포함된 폐수를 배출하는 시설"이란 특정수질유해물질 또는 중금속이 포함된 원료(용수를 포함한다. 이하 같다), 부원료 또는 첨가물을 사용하는 시설으로써 특정수질유해물질 또는 중금속이 「환경분야 시험·검사 등에 관한 법률」 제6조에 따른 환경오염공정시험기준에 따른 검출한계 이상의 폐수를 배출하는 시설을 말한다. **다만, 원료로 사용되거나 생산공정에서 사용되는 용수에만 특정수질유해물질 또는 중금속이 포함되어 있는 경우로서 그 용수에 포함되어 있는 특정수질유해물질 또는 중금속이 「먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙」 별표 1에 따른 먹는 물의 수질기준 중 수돗물의 수질기준 이하인 폐수배출시설은 가목에 따른 특정수질유해물질·중금속이 포함된 폐수를 배출하는 시설에서 제외한다.**

에는 많은 유기물질들과 염료성분에 포함된 중금속성분 등이 포함되어 있기 때문에, 이들 폐수 속에서 어떤 화학적 반응에 의해 유해 물질이 만들어질 수 있는 가

능성이 충분히 있다고 생각되어진다. 이러한 문제점 때문에 최근 환경부에서는 섬유염색 제조에 사용하는 원료와 첨가물에 특정수질유해물질이 포함되어 있지 않고, 생산공정에서 각종물질이 합성으로 반응하여 검출된 특정수질유해물질은 검출로 인정하지 않는다는 유권해석이 있음에 따라서, 검출 시 비전문가인 사업자 측에서는 원료에는 포함되어 있지 않았던 특정수질유해물질이 생산 공정 중에서는 발생된다는 것을 원인 규명해야 공장폐쇄, 사용중지 명령 등 행정적인 규제와 처벌을 받지 않을 수 있는 상황이다.

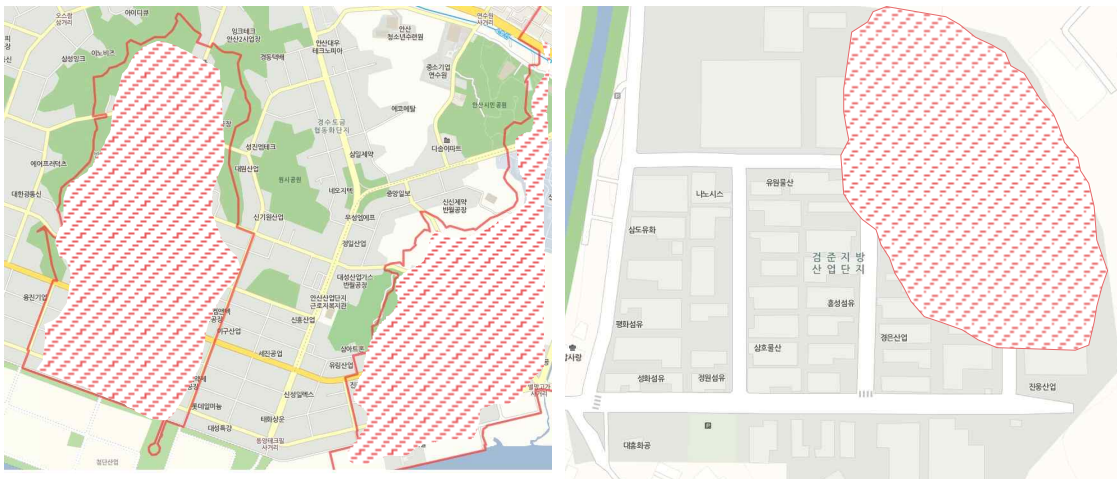


그림 1. 경기도 안산시 반월공단 / 양주시 검준염색산업단지

실제로, 현재 안산반월공단의 경우 목내동, 초지동 등 약 62개의 염색업체가 위치하고 있으며 실크염색, 가공섬유염색, 나염 등 다양한 염색공정이 이루어지고 있다. 양주 검준염색산업단지의 경우, 한국 섬유소재연구소를 포함하여 사염, 날염 염색사업장과 염료 제조시설, 인쇄판을 제작하는 제판 및 도금시설 등 약 60개의 업체가 군집하여 단지를 형성하고 있다.

염색 산업이 활발해 지면서, 사업장의 수도 증가함에 따라, 유입/배출되는 염색폐수의 양도 평균 80,000 m<sup>3</sup>/day로 해마다 증가하는 추세이다. 배출되는 폐수에서의 유기물 처리를 위한 기술개발과 연구가 이루어지고 있지만, 원료와 첨가물의 합성으로 발생하는 특정수질유해물질에 대한 메커니즘 분석이 이루어지면 근본적인 유해물질 발생에 대한 억제, 검출 시 행정규제에 대한 완화와 사전배출시설 신고가 가능한 장점이 있기 때문에, 비전문가인 사업자와 행정기관 입장에서는 이와 같은 연구과제에 대한 활용도가 굉장히 높을 것으로 판단된다.

특히 이번 연구조사에서 확인한 결과에 의하면, 양주시에 위치한 검준염색 단지에서는 많은 섬유/염색공장에서부터 배출되는 폐수에 대한 관리가 상당히 합리적으로

이루어지고 있음에도 불구하고, 일부 업체의 원 폐수에서 특정수질유해물질이 검출되어 규제대상으로 선정되었고, 업체 측의 자체조사와 외부의뢰를 통한 원인규명을 위해 애쓰고 있지만, 체계적인 관리를 위한 분석 결과 및 관련 정보가 부족하여 이에 대처하기가 어려운 상황이다.

표2. 경기도 ○○공단 표본시료 채수결과(부분)

| Compound name       | Measured.conc(µg/L) | Allowance level(µg/L) | EPA priority pollutant |
|---------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|
| Trichloroethylene   | 34.6                | 300                   | ○                      |
| Toluene             | 7.4                 | -                     | ○                      |
| Tetrachloroethylene | 75.6                | 100                   | ○                      |

표3. 경기도 △△염색공단 표본시료 채수결과(2014. 2. 용수, 원폐수, 처리수)

| 항 목              | 사업<br>(용수) | 사업<br>(원수) | 사업<br>(방류수) | 피혁<br>(원수)     | 피혁<br>(원수)     | 피혁<br>(방류수)     | 세척<br>(용수)  | 세척<br>(원수)  | 세척<br>(방류수)  | 비고  |
|------------------|------------|------------|-------------|----------------|----------------|-----------------|-------------|-------------|--------------|-----|
| Cu               | 0.044      | 0.062      | 0.054       | 0.032          | 0.637          | 0.055           | 0.024       | 0.06        | 0.061        | ppm |
| Pb               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| As               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| Se               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| Hg               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 0.0007         | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| Cd               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| Cr <sup>6+</sup> | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| CN               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 폐놀               | 불검출        | 0.008      | 불검출         | 불검출            | 0.47           | 0.02            | 불검출         | 0.019       | 불검출          |     |
| PCE              | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| TCE              | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 벤젠               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 사염화탄소            | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 디클로로메탄           | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 1,1-디클로로에틸렌      | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 1,2-디클로로에탄       | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 클로로포름            | 불검출        | 불검출        | 0.0773      | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 염화비닐             | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 아크릴로니트릴          | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 브로모포름            | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 항 목              | 나염<br>(용수) | 나염<br>(원수) | 나염<br>(방류수) | 염색(직물)<br>(용수) | 염색(직물)<br>(원수) | 염색(직물)<br>(방류수) | 면염색<br>(용수) | 면염색<br>(원수) | 면염색<br>(방류수) | 비고  |
| Cu               | 0.049      | 0.093      | 0.224       | 0.044          | 0.05           | 0.061           | 0.08        | 1.029       | 0.117        | ppm |
| Pb               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 0.095       | 불검출          |     |
| As               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| Se               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| Hg               | 불검출        | 0.0024     | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 0.0012      | 불검출          |     |
| Cd               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| Cr <sup>6+</sup> | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| CN               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 폐놀               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 0.081       | 0.079        |     |
| PCE              | 불검출        | 0.0121     | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| TCE              | 0.0073     | 0.0519     | 0.0063      | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 벤젠               | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 사염화탄소            | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 디클로로메탄           | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 1,1-디클로로에틸렌      | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 1,2-디클로로에탄       | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 클로로포름            | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 염화비닐             | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 아크릴로니트릴          | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 불검출          |     |
| 브로모포름            | 불검출        | 불검출        | 불검출         | 불검출            | 불검출            | 불검출             | 불검출         | 불검출         | 0.0342       |     |

염색업체는 대부분 면, 실크, 나일론 등의 원단을 소재로 사염, 날염방식 등의 염색 공정을 하고 있으며, 각 종류에 따라 공정 시 염색과정에 대한 원료들의 염료성분은 비슷하거나 동일하나, 섬유의 특징에 따른 표백제, 유화제 정련제 등의 성분은 다르기 때문에 특정 공정에 들어가는 성분에 의해 유해물질이 합성되는 경로가 다양해질 수 있다. 행정기관에 제출한 사업계획서의 공정 시 사용원료에 대한 성분표시를 어기고 사업자의 비밀첨가물 사용에 의한 특정수질유해물질 발생가능성도 충분하기 때문에, 이는 세밀하고 과학적 조사를 통해, 업체의 비양심적인 비 허가물질 사용여부에 대한 연계성도 밝혀낼 수 있다.

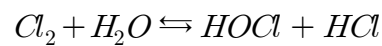
표4. 섬유염색의 종류와 원료/ 첨가물의 종류

| 섬유염색 종류                         | 사용되는 약품   | 주요 성분   |
|---------------------------------|---|---|
| 전처리<br>(나일론염색)                  | 정련제<br>(염색 전 세탁공정)                                  | 계면활성제   |
|                                 | 금속이온봉쇄제 (중금속 봉쇄)                                    | EDTA (에틸렌디아민사아세트산)  |
|                                 | 유화제   | polyoxyethylene oleyl amine   |
|                                 | 분산제   | polyoxyethylene tallow amine  |
|                                 | 재부착방지제  | -   |
|                                 | 침투제   | polyoxyethylene stearly amine   |
|                                 | 안정제   | Epoxidized Soybean Oil  |
|                                 | 환원제   | Butylated Hydroxy Toluene   |
|                                 | 산화제   | 과산화수소   |
|                                 | 팽윤제   | 트리클로로벤젠(trichlorobenzene), 메틸나프탈렌(methylnaphthalene), 오르토-페닐페놀(ortho-phenylphenol)  |
|                                 | 세정제   | Cellulose Acetate Butyrate, 수용성CAB  |
|                                 | 표백제<br>(면섬유 불순물제거)                                  | $H_2O_2$ , $H^+$ , $HO_2^-$ , $O^-$ 차아염소산, 아염소산<br>$H_2SO_3$ , $NaHSO_3$ , $Na_2S_2O_4$ (환원표백)<br>$CaOCl_2$ , $HCl$ , $ClO_2$ , $HClO_3$ (산화표백) |
|                                 | 소포제   | 스아이렌, 뷰타디엔, 아크릴산  |
|                                 | 효소  | amylase   |
| 가성소다(머서화)<br>(형태안정, 광택, 강도)     | $CeOH + NaOH \rightarrow CeONa + H_2O$<br>$NaHCO_3$ |   |
| 분산염료염색법<br>(폴리에스테르,<br>아세테이트 등) | 염료  | aminoazobenzene, diphenylamine 유도체<br>aminoanthraquinone 유도체  |
|                                 | 분산제   | polyoxyethylene, tallow amine   |
|                                 | 빙초산(아세트산)   | $CH_3COOH$  |
|                                 | 금속이온봉쇄제   | EDTA (에틸렌디아민사아세트산)  |
|                                 | 하이드로설파이트(표백)  | $Na_2S_2O_4$  |
|                                 | 가성소다  | $NaOH$  |
|                                 | 소핑제   | DicyaneDiamide계   |

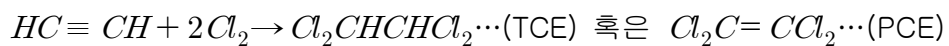
| 섬유염색 종류                           | 사용되는 약품     | 주요 성분                                     |
|-----------------------------------|-------------|---|
| 산성염료염색법<br>(나일론)                  | 염료          | $\alpha$ -amino acid 의 축합물                |
|                                   | 개미산(포름산)    | $HCOOH$                                   |
|                                   | 빙초산(아세트산)   | $CH_3COOH$                                |
|                                   | pH조절제       | L-주석산, L-주석산수소칼륨, L-주석산나트륨                |
|                                   | 소핑제         | 방향족Sulfone산 축합물                           |
|                                   | 균염제         | polyoxyethylene tallow amine              |
| 금속착염염료<br>염색법<br>(양모 등)           | 염료          | $\alpha$ -amino acid 의 축합물                |
|                                   | 균염제         | polyoxyethylene tallow amine              |
|                                   | 소듐아세테이트     | $CH_3COONa$                               |
|                                   | 소듐설파이트      | $Na_2SO_3$                                |
|                                   | 황산          | $H_2SO_4$                                 |
|                                   | 아세트산        | $CH_3COOH$                                |
|                                   | 양모보호제 등     | 포르말린                                      |
| 반응성 염료<br>/직접염료 염색법<br>(면, 레이온 등) | 염료          | 셀룰로오스                                     |
|                                   | 망초(소금)      | sodium sulfate ( $Na_2SO_4$ )             |
|                                   | 알칼리제(소다회)   | 폴리에스테르 수산화나트륨 용액                          |
|                                   | 육중유연제       | Lanolin화합물, Hetero & Organo-bromic<br>혼합물 |
|                                   | 균염제         | polyoxyethylene tallow amine              |
|                                   | 완염제         | 소금, 초산, 유화소다                              |
|                                   | 소핑제         | Alkyl Phosphate, 4급 Ammonium염             |
|                                   | 고착제         | 4급 Ammonium염, Alkyl Phosphate             |
| 염기성염료<br>염색법<br>(아크릴 등)           | 염료          | 말라카이트 그린                                  |
|                                   | 균염제         | polyoxyethylene tallow amine              |
|                                   | 빙초산(아세트산)   | $CH_3COOH$                                |
|                                   | 아세트산나트륨     | $CH_3COONa$                               |
| 후 가공                              | 유연제         | 폴리에스테르 및 폴리아마이드                           |
|                                   | 대전방지제       | 계면활성제                                     |
|                                   | 항균제         | 은, 구리, 아연 등의 금속첨가물                        |
|                                   | 소취제         | 이온성을 가진 금속화합물(코발트염계)                      |
|                                   | 흡습가공제       | 에리트리톨(erythritol)과 크시리톨(xylitol)          |
| 날염                                | 염료          | 염료성분                                      |
|                                   | 소듐알기네이트     | $(C_6H_7NaO_6)_n$                         |
|                                   | 우레아         | $CO(NH_2)_2$                              |
|                                   | 중조(탄산수소나트륨) | $NaHCO_3$                                 |
|                                   | 환원방지제       | Sodium 3-Nitro Bengene Sulphonate.        |
|                                   | 접착제         | 알긴산나트륨                                    |
|                                   | 호료          | 복합알긴산소다                                   |
|                                   | 침투제         | polyoxyethylene oleyl amine               |

이번 연구 과제는 염색 공장에서 발생하는 원 폐수 안에서 일어날 수 있는 화학적 반응 및 이에 대한 메커니즘 확인으로 특정수질유해물질 발생경로를 파악하기 위해, 염료를 제외한 공정상에서 사용되는 첨가제들을 대상으로 조사하고자 한다.

염색공정에 사용되는 약품들의 성분 중 염료성분은 주로 금속성분을 이용한 색소나 천연색소가 사용된다. 따라서 대부분 유기물질로 이루어진 기타 원료 및 첨가물들로부터 특정수질유해물질로 합성 가능한 예를 들면, 표백제 등에 포함된 성분인 차아염소산( $HOCl$ ), 아염소산( $HClO_2$ )은 염소수 중에서 다음과 같은 평형 생성물로 존재한다.



또는 산화수는 등의 수용액에 염소를 통과시킬 때 나타나는 반응으로써, 염소성분의 존재는 아세틸렌과 반응하여 특정수질유해물질 중 트리클로로에틸렌(TCE), 테트라클로로에틸렌(PCE)로 합성될 가능성이 높다.



다만 이러한 반응은 보통 조건에서 이루어지기 힘든 반응으로써 400°C 정도의 고온, 고압의 조건이나 특정 촉매조건에서 일어나는 반응이지만, 폐수처리장 내 처리시설의 물리적 환경이 고온, 고압조건이거나 염료로 사용하는 금속성분의 원료가 촉매로 작용할여 위와 같은 특정수질유해물질이 합성되어 검출될 수도 있다. 주목할 만한 점은, 테트라클로로에틸렌(PCE), 트리클로로에틸렌(TCE)이외에도 특정수질유해물질로 규정된 물질들 중 폴리클로리네이티드바이페닐, 디클로로메탄, 디클로로에틸렌, 클로로포름, 에피클로로하이드린, 사염화탄소 등 10개 물질이 염소(Cl)를 포함하는 물질들으로써, 금속화합물을 제외한 19개 유기물질 중 절반이 넘는 비율을 차지한다. 따라서 원료성분에 염소성분이 포함된 경우, 외부 환경이 반응조건에 맞게 갖추어진다면, 특정수질유해물질로 합성될 가능성이 매우 높은 것이다. 섬유염색공정에서 섬유의 정련(표백)과정과, 염색 후 세척하는 과정에서 염소가 주요성분인 표백제의 사용 비중이 매우 높기 때문에, 반응메커니즘 파악은 매우 중요한 과제이다.

아래의 반월공단 내 공정 후 발생하는 폐수시료를 분석한 자료에서는, TCE(트리클로로에틸렌), PCE(퍼클로로에틸렌) 등 특정수질유해물질로 규정된 성분이 검출 되는 것을 알 수 있다. 이러한 상황에서 과제의 연구결과 자료를 활용하여 발생경로 파악과 원인규명 시 성분검출에 대한 행정적인 법적 규제를 피할 수 있다.

현재 염색 산업은 고부가가치 산업으로 인정받아 그 규모가 커져가는 만큼, 반월단지 내에서 염색업체의 성장도 갈수록 커져가고 있다. 업체의 종류에 따라 늘어나는 폐수의 발생과 그에 따른 정부의 규제가 까다로워지는 만큼, 이러한 연구과제는 업체의 분위기 개선과 동시에 친환경적 이미지를 통한 브랜드가치 상승으로 이어질 수 있다. 더 나아가 안산 반월단지의 외에도 동두천에 위치한 염색단지의 폐수분석결과에서는 좀 더 많은 종류의 특정수질유해물질이 검출되었으며, 현 상황에서 많은 염색단지가 위치한 반월단지에서도 다양한 염색공정이 이루어지기 때문에 각 업체의 폐수검출 시 많은 종류의 특정수질유해물질이 검출되어 행정적 규제의 대상이 될 것으로 판단된다. 연구사례가 없었던 만큼, 과제의 연구주제는 그 가치가 충분하다.

위와 같은 유사사례가 많이 발생할 것으로 예상되는 가운데 염색공정에서 발생하는 원폐수를 분석, 특정수질오염물질 검출 시 그 반응과정을 역 추적하여 원료에 포함된 원인물질을 찾고, 실험을 통해 얻어지는 결과의 신뢰성과 화학적 반응메커니즘을 체계화하여 결과적으로는 지도, 점검 시 반복되는 생산 공정중의 특정수질유해물질 검출여부에 대한 논란을 불식시키고 사업자 측에서도 원인을 밝혀야하는 불편함의 해소를 목적으로 하는 과학적인 조사연구의 필요성을 제시하는 바이다.

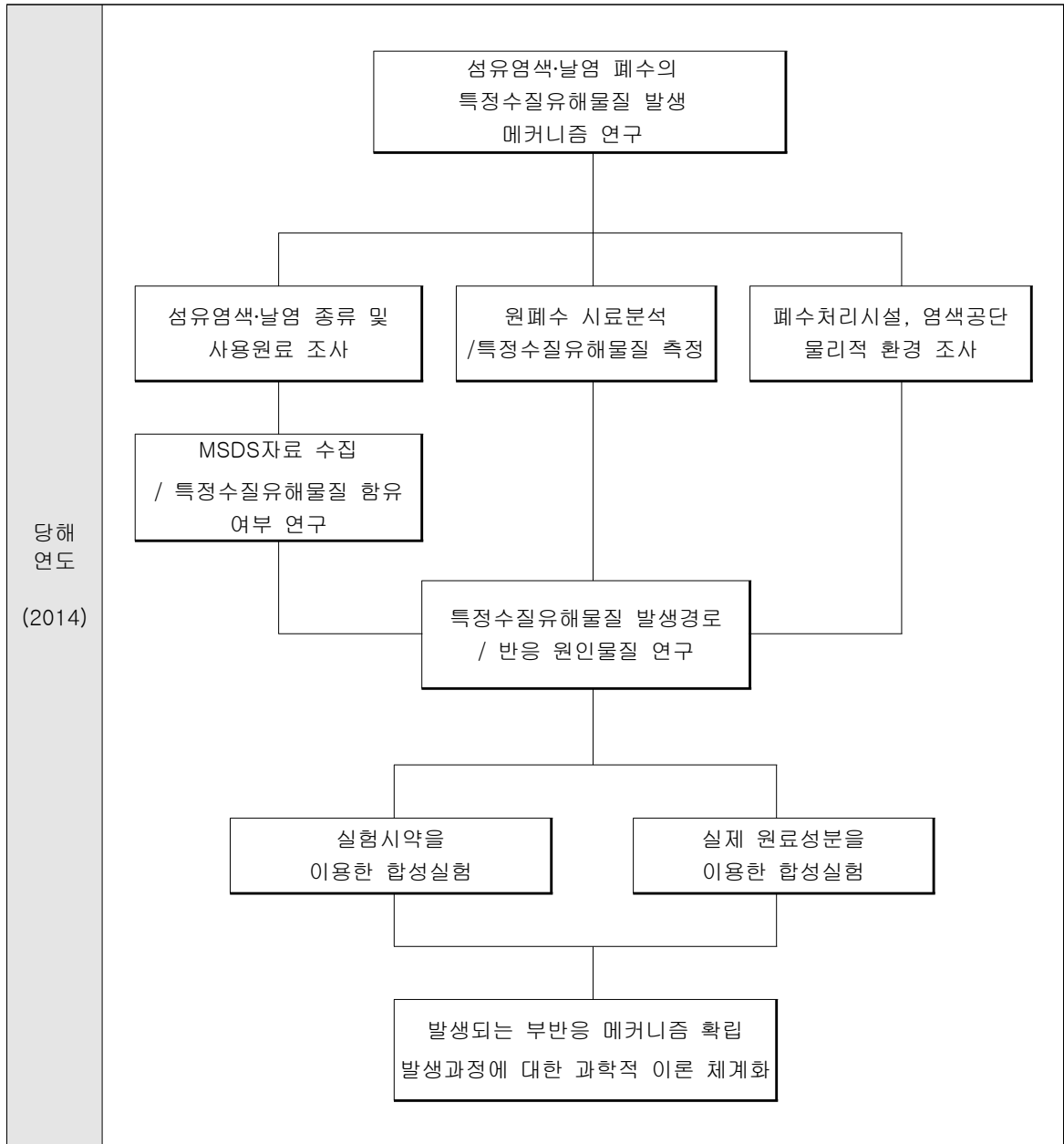
## 1.2 연구 목적

유권 해석에 의한 연구의 목적에 따라, 다양한 염색공정 종류와 각 공정마다 사용 되는 원료 및 첨가물의 특정수질유해물질 성분 포함여부에 대해 자세히 파악하고 재료에 포함 된 여러 성분들 중 화학적 합성반응으로 인하여 특정수질유해물질이 생성 될 수 있는 경우와, 원 폐수 내에 포함되어있는 특정수질유해물질을 검출하여 그 발생경로를 역 추적하여 반응에 대한 메커니즘을 연구하는 것이 주된 연구계획 이다. 반응과정 및 부 반응과정의 확인으로써, 반응의 원인이 되는 염색공정 재료 및 첨가물, 부 원료의 성분이나 영업자의 사업비밀, 불법으로 사용되는 성분에 대한 개연성을 파악하여 염색공정방법의 개선이나 대체물질의 개발 및 사용을 권장함으 로써, 염색공정 간 발생하는 폐수의 오염도나 특정수질유해물질의 농도를 낮춰 수 질환경과 염색단지 내 오염물질발생처리를 최소화 하여 녹색성장에 기여할 것이다. 특히, 안산반월공단 등 염색 사업단지가 갖춰진 시설의 폐수처리시설 등에서 활용 하여, 원폐수의 특정수질유해물질 검출에 따른 행정적 처분이나 법적 규제에 대한 부담을 줄여 사업자의 업무환경 개선에 긍정적인 영향을 줄 수 있으며, 최종적으로 는 얻어진 결과의 신뢰도와 데이터를 바탕으로 체계화된 manual을 제작하여 비전문가인 사업자와 환경행정기관의 행정지도 및 점검 시 반복되는 생산공정중의 특정 수질유해물질검출여부에 대한 논란을 해결하여 업자의 불안감을 해소하고 사업경영 에 몰두할 수 있는 기업환경 분위기를 조성하여 기업발전에 기여할 수 있다. 추가 적으로 분석화학 및 유기합성분야에서 위의 연구결과를 참고할 수 있도록 논문 및 학회지를 게재하여 특정수질유해물질 발생방지 및 처리에 대한 기술연구로 이어지 는 연구 자료로써의 활용에 그 목적이 있다.

### 1.2.1 연구개발 목표 및 내용

| 구 분             | 연구개발 목표   | 연구개발 내용  |
|-----------------|---|--|
| 당해 연도<br>(2014) | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 원료 및 첨가제의 “특정수질 유해물질” 의 확인 및 원인규명</li> <li>- 염색공정 중 반응하여 생성되는 특정수질유해물질의 경로 파악 및 체계화</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 염색공정에 쓰이는 원료의 전체 적인 성분 및 특정수질유해물질 포함여부 분석연구</li> <li>- 염색공정 중 원료물질 간 부반응 / 오염물질 생성 메커니즘 연구</li> </ul> |

## 1.2.2 연구개발 추진체계



- 섬유염색의 종류(나일론, 면, 아크릴염색 등)와 날염의 종류에 따른 사용 원료 파악
- MSDS자료를 바탕으로 원료 및 첨가물 내 포함된 유해물질 파악
- 분석기기를 활용한 원료 내 포함된 유해물질에 대한 분석연구
- 염색공단(검준산업단지)의 원폐수 시료에 대한 유해물질 포함여부 분석
- 주요 성분들의 이론적 반응메커니즘 확인 및 반응 역추적을 통한 성분 확인
- 염색공정 간 사용하는 원료 / 실험시약을 이용한 공정재현실험
- 연구제안자와의 공동 과제수행으로 신뢰성 및 활용도 높은 결과 도출
- 반응에 대한 화학반응 메커니즘 및 과학적 이론 자료화

## 제 2 장 연구 내용 및 결과

---

|                               |
|-------------------------------|
| 2.1 연구중점 및 평가의견 반영사항 .....    |
| 2.2 연구수행에 따른 문제점 및 개선방향 ..... |
| 2.3 연구 내용 및 결과 .....          |

---

## 2.1 연구중점 및 평가의견 반영사항

|   |  |
|---|--|
| <p style="text-align: center;"><b>평가의견<br/>및<br/>연구중점</b></p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>◎ 폐수의 유해물질 메커니즘의 이해는 환경적, 법제적으로 지역사회에 미치는 영향이 방대함. 따라서 연구결과가 광범위한 영역에서 활용될 수 있도록 신뢰 높은 연구 수행이 필요</li> <li>◎ 폐수처리장의 다양한 시료를 취급 및 특정수질 유해물질의 충분한 분석과 염색공단 및 폐수처리시설에 대한 현 실태를 충분히 파악</li> <li>◎ 특정수질오염물질 28가지에 대한 충분한 이해와 여러 염색공정의 종류에 대한 사용원료를 정확히 파악</li> </ul>  |
| <p style="text-align: center;"><b>반영사항</b></p>                | <ul style="list-style-type: none"> <li>◎ 경기도청 및 센터와 각 염색업체의 협조아래, 지속적인 염색공단 출장방문으로 염색 산업 내 유해물질검출 실태와 문제점, 사용 원료와 섬유 염색공정에 대한 정확하고 세밀한 조사 연구수행으로 높은 활용도와 신뢰도 있는 결과 도출.</li> <li>◎ 각 업체의 자체 폐수처리시설 및 배수관 등 여러 관점에서 접근, 직접 공업용수 및 원 폐수 시료와 사용 중인 염료/원료 및 첨가물을 채취하여 원료성분 대한 목록과 샘플을 비교분석하여 연구를 진행</li> <li>◎ 염색공정별 사용원료에 대한 MSDS목록의 구체적 정리와 시료를 표준 화학물질과 대조하여 각 원료별 성분에 대한 정확한 파악을 통해 유해물질 발생에 대한 과학적 접근을 실시</li> </ul> |

2.1.1 연구사업 추진현황

| 일련<br>번호 | 사 업 내 용                        | 추진 일정 (9개월) |    |    |    |    |    |     |     |     | 비 고       |
|----------|--------------------------------|-------------|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----------|
|          |                                | 4월          | 5월 | 6월 | 7월 | 8월 | 9월 | 10월 | 11월 | 12월 |           |
| 1        | 관련문헌조사                         | 5           |    |    |    |    |    |     |     |     | 계획<br>5%  |
|          |                                | 2           | 3  |    |    |    |    |     |     |     | 진행<br>5%  |
| 2        | 염색·탈염 종류<br>및 원료, 첨가물<br>특성 조사 | 5           | 5  | 5  |    |    |    |     |     |     | 계획<br>15% |
|          |                                |             | 3  | 3  | 5  | 4  |    |     |     |     | 진행<br>15% |
| 3        | 원료, 첨가물<br>성분분석                |             |    | 5  | 5  | 5  | 5  |     |     |     | 계획<br>20% |
|          |                                |             | 3  | 3  | 5  | 5  | 4  |     |     |     | 진행<br>20% |
| 4        | 원 폐수<br>성분분석                   |             |    |    | 5  | 5  | 5  |     |     |     | 계획<br>15% |
|          |                                |             | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | 3   |     | 진행<br>15% |
| 5        | 반응메커니즘<br>연구, 체계화              | 2           | 3  |    |    | 5  | 5  | 5   |     |     | 계획<br>20% |
|          |                                |             |    | 3  | 5  | 5  | 5  | 2   |     |     | 진행<br>20% |
| 6        | 원료, 시약<br>반응실험연구               |             |    |    |    |    | 5  | 5   | 5   |     | 계획<br>15% |
|          |                                |             |    |    | 4  | 4  | 4  | 3   |     |     | 진행<br>15% |
| 7        | 조사결과 종합<br>보고서 작성              |             |    |    |    | 5  |    |     |     | 5   | 계획<br>10% |
|          |                                |             |    | 2  |    | 3  |    |     | 3   | 2   | 진행<br>10% |
|          | 사업진도(%)                        |             |    |    |    |    |    |     |     |     | 100%      |

## 2.2 연구수행에 따른 문제점 및 개선방향

### - 사업자 측의 정보 공유 및 공정과정 비공개

염색폐수에 대한 규제와 관리가 엄격한 만큼, 위와 같은 연구과제를 진행하는 과정에서 대부분의 업체가 공정과정이나 사용원료, 원폐수 분석에 대한 정보를 비공개하며 협조를 거부하였다. 안산 반월공단의 경우 과제진행에 필요한 정보를 비공개하여 연구진행에 문제를 느끼고, 연구제안자와 협의 후 경기도 양주시 검준염색산업단지 내 유해물질 검출업체에 대하여 직접 방문, 연구과제의 필요성과 연구로 검출되는 유해물질에 대한 법적규제가 무효함을 설명 후 업체의 적극적인 지원 및 정보 공유 등을 협조 받았다.

### - 사용원료의 MSDS 체계화 미흡, 원료 내 비밀성분에 대한 파악이 어려움

업체에서 사용 중인 원료의 정확한 목록과 MSDS의 체계화 상태가 많이 미흡하였으며, 각 업체에서 사용 중인 원료에 대한 MSDS정보와 그 성분이 대부분 일치하였으나, 제품 제조 간 첨가되는 비공개 원료에 대한 정확한 파악이 어렵기 때문에, 표기된 성분목록을 중심으로 부반응 메커니즘에 대한 연구를 진행하였으며, 다양한 분석방법을 적용하여 비공개원료와 유해물질합성 사이의 부반응 관계에 대하여 연구를 진행하였다.

### - 갈수기로 인한 공업용수 부족으로 급수차 및 저수지 사용으로 유해물질 유입 우려

염색공정에 사용되는 용수는 주로 상수도(30%), 공업용수(50%), 하천수(20%)로 구성되어 있으며, 7~9월 경 양주시 검준염색산업단지에서 갈수기로 인하여 수요량에 미치지 못하였고, 일부 필요 공업용수를 인근수원지에서 공업수를 공급을 받아 사용하였다. 때문에 일부 업체에서는 공급량의 부족으로 최소한의 공장만 가동하거나 제품생산량을 줄여 정상적인 공정과정이 불가능하였다. 또한 저수지, 급수차 등 각 업체별로 제공받는 공업용수의 종류가 다르기 때문에 위와 같은 방법의 공업용수의 공급으로 발생할 수 있는 오염물질의 유입 가능성 또한 배제할 수 없다. 따라서 연구진행 간 각 업체의 원 폐수와 사용하는 공업용수도 함께 분석을 수행하였으며, 공업용수 내 특정수질유해물질 등 기타물질의 포함여부도 함께 분석을 진행하였다.

## 2.3 연구 내용 및 결과

실용적인 과제 수행을 위해 연구제안자(경기도청 북부환경관리사업단과 공동으로 연구 과제를 수행하였으며, 유해물질이 검출된 대상 업체 선정과 지속적인 연구 진행을 통하여 제안자가 원하는 연구목표에 중점을 두어 진행하였다. 업체 조사에 앞서 공업폐수의 분석특정수질유해물질에 대한 기본적인 조사를 실시하였으며, 폐수의 분석에 대한 연구사례를 참고하여 염색공정 시 유해물질이 합성되어 검출 및 발생 가능성이 있는 기본적인 물성 반응 메커니즘에 대하여 조사하였다.

표5. 특정수질유해물질 19종 합성/반응 메커니즘

| 물질명 (화학식)  | 분자구조 | 작용기          | 합성/반응메커니즘   | 기타   |
|--|------|--------------|---|--|
| <b>Trichloroethylene</b><br>(TCE)<br>$C_2HCl_3$                  |      | Cl<br>C=C    | <Production><br>* $ClCH_2CH_2Cl + 2Cl_2 \rightarrow ClCH=CCl_2 + 3HCl$<br>* $2Cl_2CHCHCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2ClCH=CCl_2 + CaCl_2 + 2H_2O$<br>* $Cl_2CHCHCl_2 \rightarrow ClCH=CCl_2 + HCl$  | M.w : $131.39 \text{ g mol}^{-1}$<br>Density : $1.46 \text{ g/cm}^3$<br>( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )<br>m.p : $-73 \text{ }^\circ\text{C}$<br>b.p : $87.2 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| <b>Tetrachloroethene</b><br>(PCE)<br>$Cl_2C=CCl_2$               |      | Cl<br>C=C    | <Production><br>* $C_2Cl_6 \rightarrow C_2Cl_4 + Cl_2$<br>* $ClCH_2CH_2Cl + 3Cl_2 \rightarrow Cl_2C=CCl_2 + 4HCl$ (at $400^\circ\text{C}$ )   | M.w : $165.83 \text{ g mol}^{-1}$<br>Density : $1.622 \text{ g/cm}^3$<br>m.p : $-19 \text{ }^\circ\text{C}$<br>b.p : $121.1 \text{ }^\circ\text{C}$                                  |
| <b>Polychlorinated biphenyl</b><br>(PCB)<br>$C_{12}H_{10-x}Cl_x$ |      | Cl<br>Phenyl | * electrophilic chlorination of biphenyl with chlorine gas  | M.w : $395.32 \text{ g mol}^{-1}$<br>Density : $1.2 \sim 1.6 \text{ kg/L}$<br>flash points : $170 \sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$   |
| <b>Carbon tetrachloride</b><br>$CCl_4$                           |      | Cl           | <Production><br>* $CH_4 + 4Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4HCl$<br>* $C_2Cl_6 + Cl_2 \rightarrow 2CCl_4$<br>* $CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$  | M.w : $153.82 \text{ g mol}^{-1}$<br>Density : $1.5867 \text{ g/cm}^3$<br>m.p : $-22.92 \text{ }^\circ\text{C}$<br>b.p : $76.72 \text{ }^\circ\text{C}$                              |
| <b>Dichloromethane</b><br>$CH_2Cl_2$                             |      | Cl           | <Production><br>* $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$<br>* $CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$<br>* $CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$<br>* $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$   | M.w : $84.93 \text{ g mol}^{-1}$<br>Density : $1.1317 \text{ g/cm}^3$<br>m.p : $-96.7 \text{ }^\circ\text{C}$<br>b.p : $39.6 \text{ }^\circ\text{C}$                                 |
| <b>1,1-Dichloroethylene</b><br>$C_2H_2Cl_2$                      |      | Cl<br>C=C    | <Production><br>* $Cl_2CHCH_2Cl + NaOH \rightarrow Cl_2C=CH_2 + NaCl + H_2O$  | M.w : $96.94 \text{ g mol}^{-1}$<br>Density : $1.213 \text{ g/cm}^3$<br>m.p : $-122 \text{ }^\circ\text{C}$<br>b.p : $32 \text{ }^\circ\text{C}$                                     |
| <b>Chloroethene</b><br>$H_2C=CHCl$                               |      | Cl<br>C=C    | <Production><br>* $CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2CH_2Cl$<br>* $CH_2=CH_2 + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ClCH_2CH_2Cl + H_2O$<br>* $ClCH_2CH_2Cl \rightarrow CH_2=CHCl + HCl$<br>* $C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2=CHCl$<br>* $C_2H_6 + 2Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl + 3HCl$<br>* $C_2H_6 + HCl + O_2 \rightarrow C_2H_3Cl + 2H_2O$<br>* $2C_2H_6 + \frac{3}{2}O_2 + Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl + 3H_2O$ | M.w : $58.94 \text{ g mol}^{-1}$<br>Density : $0.911 \text{ g/mL}$<br>m.p : $-153.8 \text{ }^\circ\text{C}$<br>b.p : $-13.4 \text{ }^\circ\text{C}$                                  |

| 물질명 (화학식)  | 분자구조 | 작용기                              | 합성/반응메커니즘  | 기타   |
|--|------|----------------------------------|--|--|
| 1,2-Dichloroethane<br>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>  |      | Cl                               | <p>&lt;Production&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> → ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl</li> <li>* 2H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> + 4HCl + O<sub>2</sub> → 2ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O</li> </ul> <p>&lt;Application&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl → H<sub>2</sub>C=CHCl + HCl</li> </ul>   | M.w : 98.96 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 1.253 g/cm <sup>3</sup><br>m.p : -35 °C<br>b.p : 84 °C                            |
| Trichloromethane / Chloroform<br>CHCl <sub>3</sub>   |      | Cl                               | <p>&lt;Production&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* CH<sub>4</sub> + Cl<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>Cl + HCl</li> <li>* CH<sub>3</sub>Cl + Cl<sub>2</sub> → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + HCl</li> <li>* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> → CHCl<sub>3</sub> + HCl</li> </ul> <p>&lt;Application&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* CHCl<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> → CCl<sub>4</sub> + HCl</li> <li>* CHCl<sub>3</sub> + 2HF → CHClF<sub>2</sub> + 2HCl</li> </ul> | M.w : 119.38 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 1.489 g/cm <sup>3</sup><br>m.p : -63.5 °C<br>b.p : 61.15 °C<br>450 °C decomposes |
| Chloromethyloxirane / Epichlorohydrin<br>C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO                                     |      | Cl<br>epoxide                    | <p>&lt;Production&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* </li> <li>* </li> </ul> <p>&lt;Application&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* CH<sub>2</sub>CHOCH<sub>2</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O → HOCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>(OH) + HCl</li> </ul>   | M.w : 92.52 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 1.1812 g/cm <sup>3</sup><br>m.p : -25.6 °C<br>b.p : 117.9 °C                      |
| Benzene<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>   |      |                                  | <p>&lt;Production&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + CH<sub>4</sub></li> </ul> <p>&lt;Application&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* </li> <li>* </li> </ul>   | M.w : 78.11 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 0.8765 g/cm <sup>3</sup><br>m.p : 5.53 °C<br>b.p : 80.1 °C                        |
| 1,4-Dioxane<br>C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  |      | ether                            | <p>&lt;Production&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* acid-catalysed dehydration of diethylene glycol</li> </ul> <p>&lt;Application&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* 2CH<sub>3</sub>MgBr + (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub> → MgBr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub> + (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mg</li> </ul>  | M.w : 88.11 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 1.033 g/mL<br>m.p : 11.8 °C<br>b.p : 101.1 °C                                     |
| Bis(2-ethylhexyl) phthalate<br>C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COO) <sub>2</sub> |      | C=O<br>ether<br>Phenyl<br>methyl | <p>&lt;Production&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>O + 2C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OH → C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</li> </ul>  | M.w : 390.56 g mol <sup>-1</sup><br>m.p : -50 °C<br>b.p : 385 °C   |

| 물질명 (화학식)  | 분자구조              | 작용기  | 합성/반응메커니즘  | 기타  |
|--|-------------------|--|--|---|
| <b>Acrylonitrile /</b><br>2-propenenitrile<br>C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N  |                   | C≡N<br>C=C   | <Production><br>* 2CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub> + 2NH <sub>3</sub> + 3O <sub>2</sub><br>→ 2CH <sub>2</sub> =CH-C≡N + 6H <sub>2</sub> O  | M.w : 53.06 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 0.81 g/cm <sup>3</sup><br>m.p : -84 °C<br>b.p : 77 °C                    |
| <b>Bromoform /</b><br>Tribromomethane<br>CHBr <sub>3</sub>   |                   | Br   | -  | M.w : 252.73 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 2.89 g mL <sup>-1</sup><br>m.p : -4 to 16 °C<br>b.p : 147 to 151 °C     |
| <b>Naphthalene</b><br>C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>   |                   |  | <b>* Sulfonation Step</b><br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> → C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -SO <sub>3</sub> H + H <sub>2</sub> O<br><b>* Polymerization Step</b><br>C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -SO <sub>3</sub> H + CH <sub>2</sub> =O →<br>SO <sub>3</sub> H-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -SO <sub>3</sub> H) <sub>n</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br><b>* Neutralization Step</b><br>C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -SO <sub>3</sub> H-(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -SO <sub>3</sub> H) <sub>n</sub> + NaOH<br>→ C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -SO <sub>3</sub> Na-(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -SO <sub>3</sub> Na) <sub>n</sub> +<br>H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | M.w : 128.17 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 1.0253 g/cm <sup>3</sup><br>(20 °C)<br>m.p : 78.2 °C<br>b.p : 217.97 °C |
| <b>Acrylamide /</b><br>prop-2-enamide<br>C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO  |                   | C=O<br>NH <sub>2</sub>   | -  | M.w : 71.08 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 1.13 g/cm <sup>3</sup><br>m.p : 84.5 °C<br>b.p : None                    |
| <b>Formaldehyde /</b><br>Methanal<br>CH <sub>2</sub> O   |                   | C=O  | <Production><br>* hydrogenation of CO ice<br>H+CO → HCO<br>HCO + H → H <sub>2</sub> CO<br>(rate constant = 9.2×10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )<br>* 2CH <sub>3</sub> OH + O <sub>2</sub> → 2CH <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O<br>* CH <sub>3</sub> OH → H <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> (Ag cat, 650 °C)<br><br><organic synthetic application><br>3CH <sub>2</sub> O + 3H <sub>2</sub> S → (CH <sub>2</sub> S) <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O   | M.w : 30.03 g mol <sup>-1</sup><br>Density : 0.8153 g/cm <sup>3</sup><br>m.p : -92 °C<br>b.p : -19 °C                 |
| <b>Organophosphorus(V) compounds</b><br>P(=O)(OR) <sub>3</sub> / RP(=O)(OR') <sub>2</sub><br>/ R <sub>2</sub> P(=O)(OR') / R <sub>3</sub> P=O<br>/ [PR <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]X <sup>-</sup> / PH <sub>5</sub><br><br><b>Organophosphorus(III) compounds</b><br>P(OR) <sub>3</sub> / P(OR) <sub>2</sub> R' / P(OR)R' <sub>2</sub><br>/ PH <sub>3</sub> | P-C<br>P-S<br>P=O | <Production><br>* PCl <sub>3</sub> + 3ROH → P(OR) <sub>3</sub> + 3HCl<br>* PH <sub>3</sub> + HX + 4CH <sub>2</sub> O → [P(CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]X <sup>-</sup><br>* PR <sub>3</sub> + R'X → [PR <sub>3</sub> R' <sup>+</sup> ]X <sup>-</sup><br><br><Reactions><br> | Phosphonates<br>: RP(=O)(OR') <sub>2</sub><br>Phosphinates<br>: R <sub>2</sub> P(=O)(OR')<br>Phosphine oxides<br>:R <sub>3</sub> P=O   |   |

위 표에 나열된 유해물질들은 대부분 유기 물질들로서 폐수 속 여러 물질들이 부반응을 일으켜 다른 유해 물질들 또는 이들 유해 물질로 변할 수 있는 가능성이 충분하다. 특히 염소계 유해 물질인 테트라클로로에틸렌(사염화에틸렌/PCE)과 트리클로로에틸렌(삼염화에틸렌/TCE)을 포함, 클로로에탄(Chloroethane), 디 클로로메(Dichloro-methane), 1,1-디 클로로에틸렌(1,1-Dichloroethylene) 등 염소가 포함된 대부분의 특

정수질유해물질들은 섬유염색 공정 내 원료성분이나 폐수 중에 존재 할 경우 화학적, 물리적 환경조건에서 부반응과정을 통해 다른 염소계 유해물질로 변화 될 수 있으나, 그 조건과 반응 메커니즘이 다양하기 때문에 자세한 연구가 필요하다. 위와 같이 중금속류를 제외한 19종의 특정수질유해물질을 폐수 내 주요검출물질로 선정하여 각 화학물질의 구조와 작용기, 생성, 부 반응과정 외 물리적 특성을 조사하였으며, 폐수 분석 대상 업체로는 양주시 검준염색 산업단지 내 위치한 특정수질유해물질 검출업체 4 곳을 연구제안자와 선정하여 원 폐수 및 공업용수와 원료를 각각 채취하여, 이 중 TCE, PCE를 포함하여 염색폐수 분석 시 주요 검출되는 13종의 유해물질로 그 범위를 좁혀 분석하는 과제연구 수행을 진행하였다.

표6. 과제연구에 선정된 염색업체의 공정 및 사용원료

| 구 분  | 업 체 명 | 주 요 사 용 원 료   | 비 고                      |
|------|-------|---|--------------------------|
| 나염   | A업체   | 염료(안료,고착제,암모니아,물)<br>왁스제거제, 유연제   | pH:7~7.5                 |
| 본염   | B업체   | 락카(제품/바인더(고착제) 포함 안료)<br>요소(습윤제), 중조<br>환원방지제, pH조절제(사과산)<br>왁스, 신너<br>하이드로, 가성소다(폴리계열/175℃)<br>비눗물(자연섬유) | -                        |
| 일반염색 | C업체   | 안료, 유연제, 빙초산, 분산제<br>탈유제, 고착제<br>소핑제, CARRIER(제품/저온침투제)   | 고압염색<br>(2.2~2.5K /130℃) |
| 사염   | D업체   | 과산화수소, 개미산(포름산), 빙초산<br>소다회, 차아황산소다, 황산나트륨<br>왁스, 소핑제, 유연제, 탈유제 등   | -                        |

1차 업체 방문 시, D업체를 제외한 염색업체들의 공업용수 및 원 폐수를 채취하였으며, 각 공정별 사용원료에 대한 물질안전보건자료(MSDS)자료를 제공받았다. 폐수 내 특정수질유해물질의 유무와 검출농도의 측정은 경기도청 관할 분석센터에서 각 유해물질의 분석법에 근거하여 시행한 실험 자료를 바탕으로 참고하였고, 채취한 공업용수와 폐수를 증발농축기를 이용하여 물 성분을 제거 후 농축하여 LC를 사용하여 측정하였으며, 경기도청에서 실시한 폐수 내 유해물질의 농도 분석결과는 다음과 같다.

그림 2. A업체 농축 폐수 HPLC spectrum

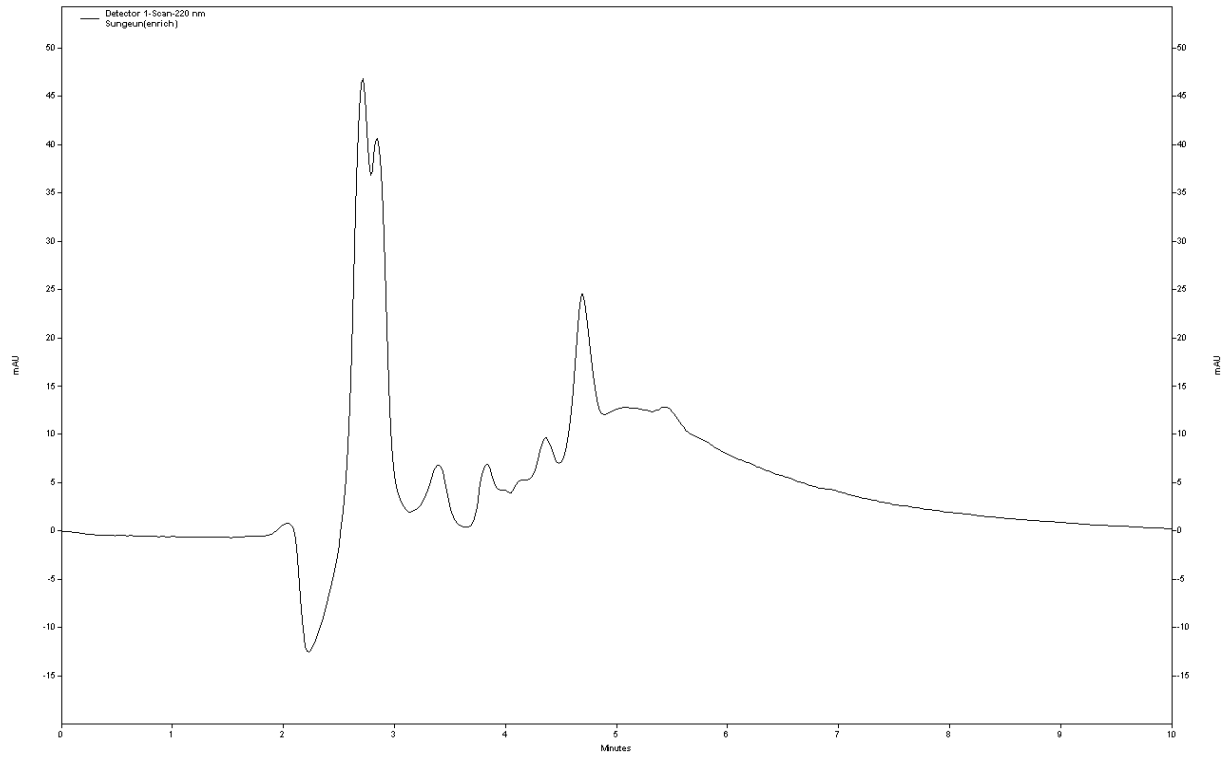


그림 3. B업체 농축 폐수 HPLC spectrum

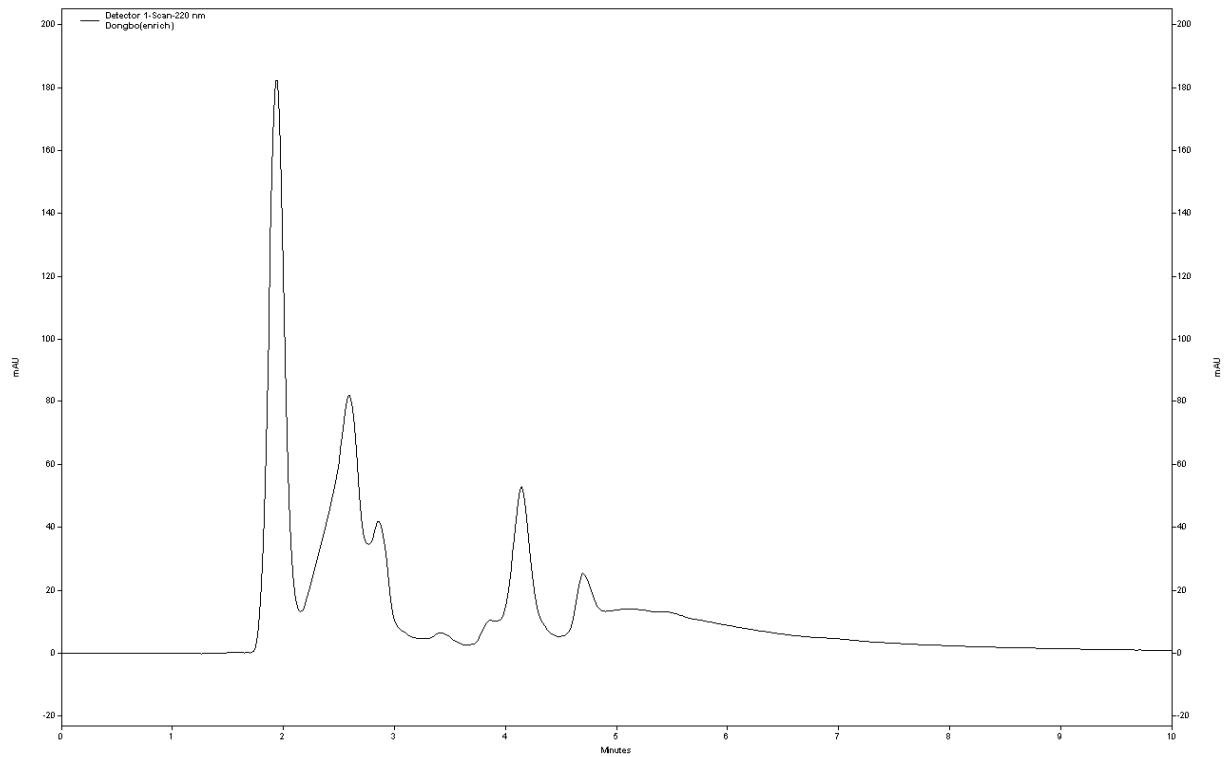


그림 4. C업체 농축폐수 HPLC spectrum

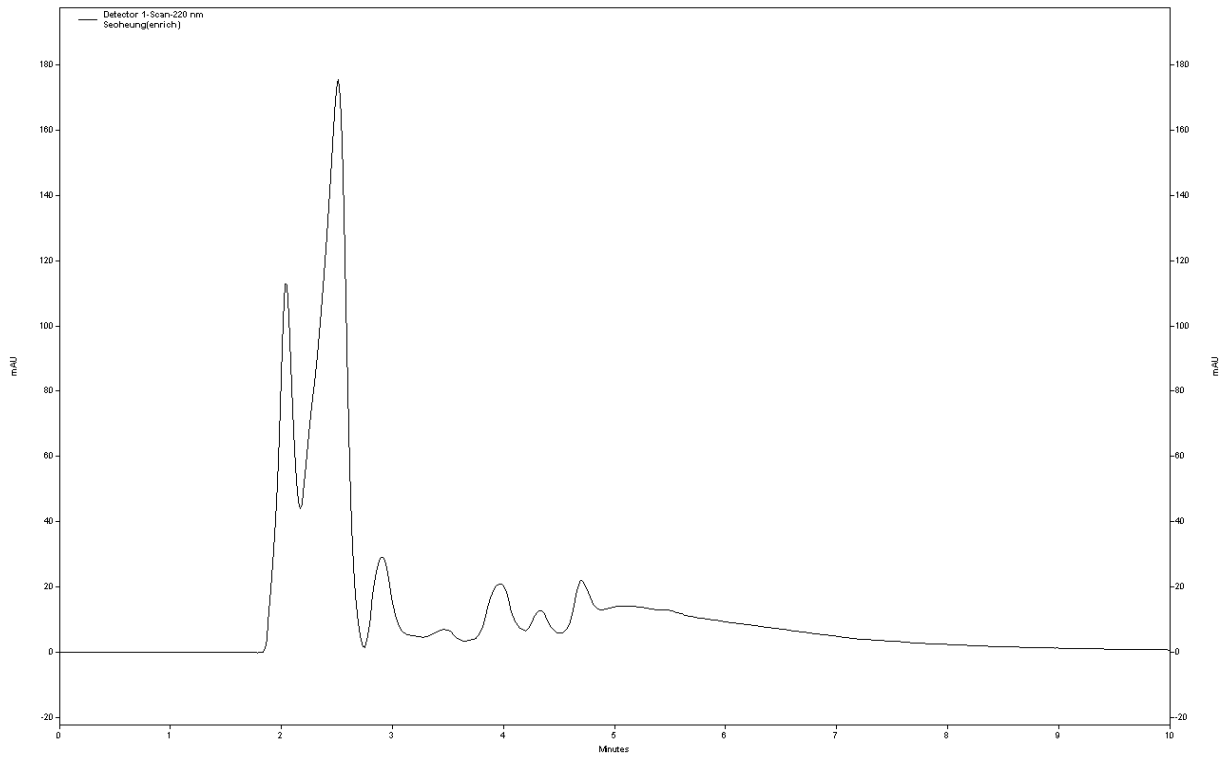


그림 5. D업체 농축 폐수 HPLC spectrum

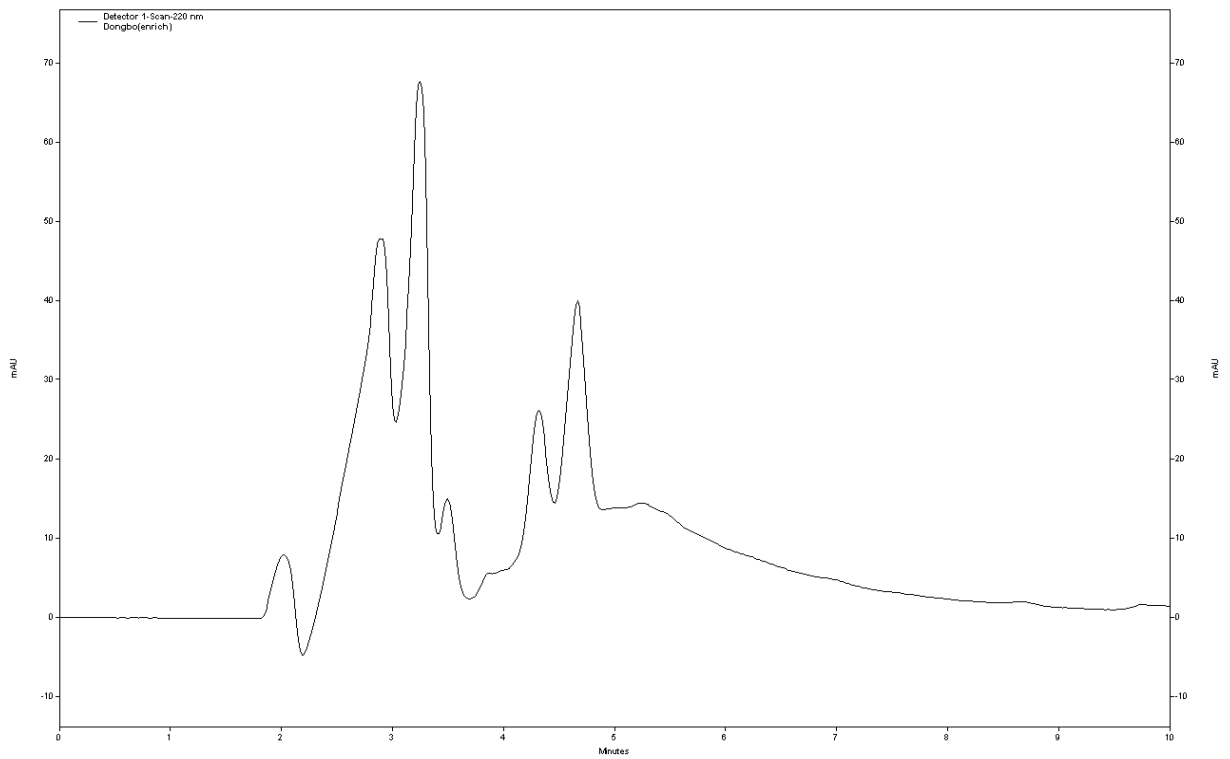


표7. 1차 염색업체 원 폐수 / 공업용수 분석결과

(단위 : mg/L)

| 시 료 명<br>항 목 | A업체<br>(공업용수) | A업체<br>(원폐수) | B업체<br>(공업용수) | B업체<br>(원폐수) | C업체<br>(공업용수) | C업체<br>(원폐수) |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| CN           | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          |
| 페놀           | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          |
| PCE          | 불검출           | 1.0852       | 0.0063        | 0.3714       | 불검출           | 불검출          |
| TCE          | 불검출           | 2.0057       | 0.0365        | 1.4745       | 불검출           | 불검출          |
| 벤젠           | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          |
| 사염화탄소        | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          |
| 디클로로메탄       | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          |
| 1,1-디클로로에틸렌  | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          |
| 1,2-디클로로에탄   | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          |
| 클로로포름        | 불검출           | 0.0160       | 0.0161        | 0.0077       | 0.0072        | 불검출          |
| 염화비닐         | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          |
| 아크릴로니트릴      | 불검출           | 0.0688       | 불검출           | 불검출          | 불검출           | 불검출          |
| 브로모포름        | 불검출           | 불검출          | 0.0229        | 불검출          | 0.0089        | 불검출          |

1차 분석은 A업체, B업체, 그리고 C업체에서 채취한 공업용수와 원폐수 시료로부터 실시하였으며 중금속류를 제외한 주요 유기오염물질을 대상으로 분석하였다. HPLC측정 결과와 도청에서 분석한 데이터를 근거에 의하면 B업체와 C업체에서 사용한 공업용수에서 특정수질유해물질인 PCE와 TCE, 클로로포름과 브로모포름 등, 미량의 유해물질들의 검출을 확인할 수 있다. 하지만 두 업체의 원 폐수에서는 공업용수에서 검출된 동일한 포름계 유해물질들의 검출 농도가 낮아지거나 불검출 된 결과로부터, 이들 업체에서는 포름계 원료를 사용하지 않음을 알 수 있었다. 또한 A업체는 공업용수에서 어떤 유해물질도 검출되지 않았음에도 불구하고 원 폐수에서 포름계 유해물질이 검출됨에 따라서 포름계 원료를 사용 또는 폐수 속 부반응에 의해 생성된다고 생각되었다. 다른 유해 물질로서 PCE와 TCE는 B업체에서 사용한 공업용수에 미량 포함된 것과 상관없이 A업체와 B업체 업체들의 원 폐수에서 기준치 이상 검출됨에 따라, 위와 마찬가지로 염색 원료에 포함되어 있거나, 포함되어 있지 않다면 폐수 안에서 일

어나는 부반응에 의해 생성되었음을 예측할 수 있다. 이러한 검출결과를 바탕으로, 각 업체에 협조를 구하여 각 공정별 사용원료의 목록과 MSDS를 제공받았으며, 원료 내 포함성분에 대하여 조사하였다.

표8. 업체별 공정과정 및 사용원료성분(A업체)

| 업체명                        | 공정작업       |           | 원료                                     | 성분   | 기타  |      |
|----------------------------|------------|-----------|--|--|---|------|
| A업체                        | 일반<br>안료작업 | 안료작업      | 나염용 바인더<br>(N-140)                     | Acrylic copolymer  | 10~20%  |      |
|                            |            |           |  | Poly[oxy(dimethylsilylene)]  |   |      |
|                            |            |           |  | Water  |   |      |
|                            |            |           | 증점제<br>(P-600)                         | Hydrocarbons C1-C10  | 3.5~4%  |      |
|                            |            |           |  | Isoalkanes   |   |      |
|                            |            |           |  | Cyclics  |   |      |
|                            |            | 아모니아      | Ammonia                                | 0.5%   |   |      |
|                            |            |           | 요소                                     | Urea   | 5%  |      |
|                            |            | 발염작업      | 발염바인더<br>(DIS-100)                     | Acrylic emulsion latex   | -   |      |
|                            |            |           |  | Kerosene   |   |      |
|                            |            |           |  | Surfactant   |   |      |
|                            |            |           |  | Water  |   |      |
|                            |            |           | 발염제<br>(Discharging agent)             |  | Zinc formaldehyde sulfoxylate                             | 7~8% |
|                            |            |           | 안료                                     | Yellow HR  | butane amide  | -    |
|                            |            |           |  |  | 2,2'-((3,3-dichloro(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyl)bis(azo))bis |      |
|                            |            |           |  | 2,2'-[(3,3'-dichloro[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(azo)]bis[3-oxo-N-phenylbutyramide] |   |      |
|                            |            |           |  | Black BL   | Carbon black (de crystalized)                             | -    |
|                            |            |           |  | Red HR   | 4-((4-(amino carbonyl)methyl)azo)-N-(2-methoxy)           | -    |
|                            |            |           |  |  | 2-naphthalene carboxyamide                                |      |
|                            |            |           | Blue R                                 | Copper(II) Phthalocyanine  | -   |      |
|                            |            | Green FFR | Copper polychloro-phthalocyanine green | -  |   |      |
|                            |            | 오바작업      | 조색제_지당(R-902)                          |  | Titanium dioxide  | 30%  |
|                            |            |           |  |  | Aluminum hydroxide  |      |
| Silicon dioxide, amorphous |            |           |  |  |   |      |

| 업체명                  | 공정작업               | 원료  | 성분                                       | 기타                            |        |
|----------------------|--------------------|---|--|-------------------------------|--------|
| A업체                  | 오바작업               | 분산제                                       | 영업비밀                                     | 5%                            |        |
|                      |                    |   | Water                                    |                               |        |
|                      |                    | 증점제(A-60)                                 | Acrylic acid-butyl                       | 3%                            |        |
|                      |                    |   | Acrylate-ethyl                           |                               |        |
|                      |                    |   | Acrylate-styrene polymer                 |                               |        |
|                      |                    |   | 영업비밀                                     |                               |        |
|                      |                    |   | Water                                    |                               |        |
|                      | 유화제                | Polyoxyethylene alkyl ether               | 계면활성제                                    |                               |        |
|                      | 발염작업               | 왁스<br>Auto belt wax<br>KH(N) (A370-A0095) | Acetic acid ethyl ester                  |                               |        |
|                      |                    |   | Acryl resin                              |                               |        |
|                      |                    |   | Toluene                                  |                               |        |
|                      |                    |   | Methanol                                 |                               |        |
|                      |                    | 세척제                                       | Polyoxyethylene alkyl aryl ether         |                               |        |
|                      |                    |   | Butyl cellosolve                         |                               |        |
|                      | 로라작업               | 안료작업 동일                                   |  | -                             |        |
|                      | 텐터 및 출고            | 유연제                                       | White                                    | Coconut diethanolamide        | 170℃공정 |
|                      |                    |   |  | Polyoxyethylene caster oil    |        |
|                      |                    |   |  | Polyether compound            |        |
|                      |                    |   |  | Methylpolysiloxane            |        |
|                      |                    |   |  | Water                         |        |
|                      |                    |   | Trisilicone<br>-A20                      | Decamethylpentasil oxane      |        |
|                      |                    |   |  | Mixed cyclic siloxanes(D6~D8) |        |
|                      |                    |   |  | Organomodified siloxane       |        |
| Water                |                    |   |  |                               |        |
| Trisilicone<br>-C200 |                    |   | Decamethylpentasiloxane                  |                               |        |
|                      |                    |   | Mixed cyclic siloxanes(D6~D8)            |                               |        |
|                      |                    |   | Organomodified siloxane                  |                               |        |
|                      |                    |   | aminopropyl amino ethyl-<br>polysiloxane |                               |        |
|                      |                    |   | polyethylene glycol tridecyl ether       |                               |        |
|                      | Special surfactant |   |  |                               |        |
| Water                |                    |   |  |                               |        |

표9. 업체별 공정과정 및 사용원료성분(B업체)

| 업체명            | 공정작업 | 원료            | 성분   | 기타     |  |  |
|----------------|------|---------------|--|--------|--|--|
| B업체            | 발염   | 왁스            | Acyl resin   | 32-37% |  |  |
|                |      |               | Toluene  | 30-35% |  |  |
|                |      |               | Acetic acid ethyl ester ; Ethyl acetate                    | 10-15% |  |  |
|                |      |               | Methanol; methyl alcohol                                   | 10-15% |  |  |
|                |      |               | 2-propanol; isopropyl alcohol, isopropanol                 | 8-12%  |  |  |
|                |      |               |  |        |  |  |
|                |      | 정련제           | Polyoxyethylene  | <20%   |  |  |
|                |      |               | Laurylamine ether  |        |  |  |
|                |      |               | Sodium lauryl  |        |  |  |
|                |      |               | Ether sulfate  |        |  |  |
|                |      | 세척제           | 톨루엔 _ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>        | 30%    |  |  |
|                |      |               | 차아황산 나트륨 _ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 100%   |  |  |
|                |      |               | 수산화나트륨 _ NaOH  | 100%   |  |  |
|                |      |               | 아세트산 메틸 _ CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>               | 30%    |  |  |
|                |      |               | 메틸 알코올   | 5%     |  |  |
|                |      |               | 메틸 에틸 케톤 _ CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 35%    |  |  |
|                |      | 발염용호료 (CS-11) | Polymerized Rosin  | -      |  |  |
|                |      |               | Sodium TripolyPhosphate                                    |        |  |  |
|                |      | DITEX CS-60   | HexaMetaPhosphate  | -      |  |  |
|                |      |               | Sodium Sulfate   |        |  |  |
|                |      |               | Sodium TripolyPhosphate                                    |        |  |  |
|                |      |               | Sodium Alginate  |        |  |  |
|                |      | 호료 방부제 DA-116 | 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one                               | -      |  |  |
|                |      |               | Water  |        |  |  |
|                |      | 소포제 KS-300    | 실리콘  | -      |  |  |
|                |      |               | Water  |        |  |  |
|                |      |               | Alcohols, C12-14-2-secondary, Ethoxylated                  |        |  |  |
|                |      |               | Cetyl Alcohol Ethoxylate                                   |        |  |  |
|                |      | 소색(탈색)제       | 메틸 알코올   | -      |  |  |
|                |      |               | Water  |        |  |  |
|                |      |               | Cetyl alcohol ethoxylate                                   |        |  |  |
|                |      | 환원방지제 PT-A    | Benzenesulfonic acid,                                      | -      |  |  |
| 3-nitro-sodium |      |               |  |        |  |  |
| 요소             |      |               |  |        |  |  |
| Water          |      |               |  |        |  |  |

| 업체명                         | 공정작업                        | 원료                                 | 성분  | 기타    |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---|-------|
| B업체                         | 발염                          | RDS                                | Water   | -     |
|                             |                             |                                    | Alcohols C12-14-secondary Ethoxylated                                   |       |
|                             |                             |                                    | Cetyl alcohol ethoxylate  |       |
|                             |                             | 효료<br>SS-8                         | Starch, Hydrogen Phosphate  | 발염용   |
|                             |                             |                                    | Polymerized Rosin   |       |
|                             |                             |                                    | Sodium TripolyPhosphate   |       |
|                             |                             |                                    | Sodium Alginate   |       |
|                             |                             | Suncron Red<br>S-BLSF 200%         | C.I Disperse Red 92   | 염료    |
|                             |                             |                                    | Disperse agent<br>(Sodium Lignosulfonate,<br>Polymer with Formaldehyde) |       |
|                             |                             | Suncron<br>T/Blue S-GL<br>200%     | Disperse Blue 60 (antraquinone)   | 염료    |
|                             |                             |                                    | Disperse agent  |       |
|                             |                             | Suncron<br>Rubine SE-CB<br>200%    | C.I disperse Violet 33  | 염료    |
|                             |                             |                                    | disperse agent  |       |
|                             |                             | Suncron Grey<br>SE-GMS             | AZO disperse dye 59948-51-5   | 염료    |
|                             |                             |                                    | AZO disperse dye 52239-04-0   |       |
|                             |                             | 발염 바인더<br>DK binder<br>-DCB        | Ethylene vinyl copolymer  | 나염용   |
|                             |                             |                                    | urea  |       |
|                             |                             |                                    | ethylene glycol   |       |
|                             |                             | 발염용 바인더<br>DK binder<br>WH-G       | ethylene vinyl acetate copolymer  | 백색 발염 |
|                             |                             |                                    | Titanium Dioxide  |       |
|                             |                             |                                    | urea  |       |
|                             |                             | Glitter용 바인더<br>DK binder<br>GLB-C | Ethylene glycol   | -     |
|                             |                             |                                    | Ethylene vinyl acetate copolymer  |       |
|                             |                             |                                    | urea  |       |
|                             |                             | 고착 증진제<br>DK Fixer-800             | Acryl amide copolymer   | 나염용   |
|                             |                             |                                    | Isopropyl alcohol   |       |
|                             |                             | 유화 증점제<br>DK<br>Emulsifier-EV      | Polyoxyethylene ether   | -     |
|                             |                             |                                    | methanol  |       |
|                             |                             |                                    | isopropyl alcohol   |       |
|                             |                             | 증점제<br>DK-AM                       | Polyacryl acid  | 나염용   |
| Paraffin Oil                |                             |                                    |   |       |
| 사막힘 방지제<br>DK-DMS           | Dimethyl Polysiloxane       | -                                  |   |       |
|                             | polyoxyethylene alkyl ether |                                    |   |       |
| 건조방지제 및<br>사막힘 방지제<br>DK-GE | Ethylene glycol             | -                                  |   |       |
|                             | methanol                    |                                    |   |       |

| 업체명                         | 공정작업 | 원료                                | 성분                                | 기타  |
|-----------------------------|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----|
| B업체                         | 날염   | black 바인더<br>DK binder-LB         | Ethylene vinyl acetate copolymer  | 나염용 |
|                             |      |                                   | urea                              |     |
|                             |      |                                   | carbon black                      |     |
|                             |      | white 바인더<br>DK binder<br>WH-500W | Titanium dioxide                  | -   |
|                             |      |                                   | ethylene glycol                   |     |
|                             |      |                                   | Ethylene vinyl acetate copolymer  |     |
|                             |      | 섬유용 가공제<br>SD-208                 | 3-[(2-aminoethyl) amino]propyl me | -   |
|                             |      |                                   | di-methyl siloxane                |     |
|                             |      |                                   | Polyoxyethylene alkyl ether       |     |
|                             |      |                                   | Water                             |     |
|                             |      | 섬유용 가공제<br>ANTISTA<br>R-500       | Carbamidine compound              | -   |
|                             |      |                                   | water                             |     |
|                             |      | 섬유용 가공제<br>HISOFT NS              | Octadecanamide                    | -   |
|                             |      |                                   | water                             |     |
|                             |      | 섬유용 가공제<br>SILI MS                | Octadecanamide                    | -   |
|                             |      |                                   | Polydimethyl siloxane             |     |
|                             |      |                                   | Polyoxyethylene alkyl ether       |     |
|                             |      |                                   | water                             |     |
|                             |      | 섬유용 가공제<br>SAMTEX G-7             | Glyoxal resin                     | -   |
|                             |      |                                   | Formaldehyde                      |     |
|                             |      |                                   | water                             |     |
|                             |      | 섬유용 가공제<br>SILICONE SF            | 3-[(2-aminoethyl) amino]propyl me | -   |
|                             |      |                                   | di-me siloxane                    |     |
|                             |      |                                   | PEG ether of alkyl alcohol        |     |
| Polydimethyl siloxane       |      |                                   |                                   |     |
| Polyoxyethylene alkyl ether |      |                                   |                                   |     |
| water                       |      |                                   |                                   |     |

표10. 업체별 공정과정 및 사용원료성분(C업체)

| 업체명                         | 공정작업  | 원료            | 성분  | 기타               |
|-----------------------------|---|---------------|---|------------------|
| C업체                         | cotton<br>염색공정  | 표백            | 과산화수소(Hydrogen peroxide)  | 5%               |
|                             |   |               | 소다회(탄산나트륨)  | 2%               |
|                             |   | 염색            | 망초(황산나트륨_Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )  | 5~80%            |
|                             |   |               | 소다회(아세트산)   | 15~25%           |
|                             |   | 쇼핑            | 쇼핑제   | 3%               |
|                             |   | 기계청소          | 하이드로(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )  | 5%               |
|                             |   |               | 가공소다(수산화나트륨_NaOH)   | 2%               |
|                             |   |               | 캐리아   | 2%               |
|                             |   | nylon<br>염색공정 | 염색  | 빙초산(Acetic acid) |
|                             | 고착처리  |               | 산성고착제   | 2~4%             |
|                             | 기계청소  |               | 하이드로(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )  | 5%               |
|                             |   |               | 가공소다(수산화나트륨_NaOH)   | 2%               |
|                             |   |               | 캐리아   | 2%               |
|                             | polyester<br>염색공정   | 조제 염료 투입      | 분산제   | 2%               |
|                             |   |               | 빙초산(Acetic acid)  | 1%               |
|                             |   | 후처리           | 하이드로(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )  | 2%               |
|                             |   |               | 가공소다(수산화나트륨_NaOH)   | 2%               |
|                             |   |               | 캐리아   | 2%               |
|                             |   | 수세            | 빙초산(Acetic acid)  | 1%               |
|                             |   | 기계청소          | 하이드로(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )  | 5%               |
|                             |   |               | 가공소다(수산화나트륨_NaOH)   | 2%               |
|                             |   |               | 캐리아   | 2%               |
|                             | 염료  | COLOLAN BLUE  | Disodium hydroxy 3-hydroxy-4-<br>[(1-hydroxy-8-sulpho-2-naphthyl)azo<br>naphthalene-1-sulphonato(-4)]<br>chromate(2-) | -                |
|                             |   | ACID YELLOW   | Sodium hydroxy [2-hydroxy-5-nitro-3-<br>[[2-oxo-1-(phenylcarbonyl)propyl]azo<br>o]benzenesulphonato(3-)]chromate(1-)  | -                |
|                             |   |               | sodium sulfate  | -                |
|                             |   |               | Isobutyl oleate   | -                |
|                             |   | ACID RED      | HR. ACID RED REG  | -                |
| sodium sulfate              |   |               | -   |                  |
| Isobutyl oleate             |   |               | -   |                  |
| Rifalon T/Q<br>Blue S-GL200 | 4,11-diamino-2-(3-methoxypropyl)-<br>1H-naphth[2,3-f]isoindol-1,3,5,10(2H)<br>-tetrone          | -             |   |                  |
| Rifalon Navy<br>Blue H-GL   | 4-(2-Bromo-4,6-dinitrophenylazo)-5-a<br>cetylamino-2-ethoxy-N,N-bis(2-acet-<br>oxyethyl)aniline | -             |   |                  |

| 업체명                                       | 공정작업  | 원료                          | 성분  | 기타 |
|---|---|-----------------------------|---|----|
| C업체                                       | 염료  | Rifa Acid Navy Blue BN Conc | C.I Acid Blue 113   | -  |
|   |   | Koreset Green B             | C.I unknown   | -  |
|   |   | Reactive Yellow S4GL 150%   | C.I Yellow unknown  | -  |
|   |   | KOLOCID BLACK BR            | Bis[3-hydroxy-4-[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)azo]-7-nitro-1-naphthalenesulfonate(3-)]chromate(3-) trisodium | -  |
|   |   | KOLOCID BLACK LD H          | C.I Black unknown   | -  |
|   |   | Sunzol Black NWR liq        | Reactive Black  | -  |
|   |   |                             | Reactive Orange   |    |
|   |   |                             | Reactive Yellow   |    |
|   |   |                             | water   |    |
|   |   | Suncron Black ECO-RD liq    | C.I disperse Orange   | -  |
|   |   |                             | C.I disperse Violet   |    |
|   |   |                             | C.I disperse Blue   |    |
|   |   |                             | Sodium Lignodulfonate   |    |
|   |   |                             | Sodium naphthalene sulphonte formaldehyde   |    |
|   |   |                             | water   |    |
|   |   | Suncron Blue E-FBL          | C.I disperse Blue 56  | -  |
|   |   |                             | Sodium Lignodulfonate   |    |
|   |   |                             | Sodium naphthalene sulphonte formaldehyde   |    |
|   |   | Suncron Red E-FB 200%       | 1-Amino-4-hydroxy-2-phenoxy-9,10-anthraquinine  | -  |
|   |   |                             | Sodium Lignodulfonate   |    |
|   |   |                             | Sodium naphthalene sulphonte formaldehyde   |    |
|   |   | Suncron Rubine SE-GL 200%   | 2-[4-(2-Cyanoethyl-ethylamino)phenyl]diazanyl-5-nitrobenzotrile   | -  |
|   |   |                             | Sodium Lignodulfonate   |    |
| Sodium naphthalene sulphonte formaldehyde |   |                             |   |    |
| Suncron Yellow E-3G 200%                  | 1H-Indene-1,3(2H)-dione,2-(3-hydroxy-2-quinoliny)   | -                           |   |    |
|   | Sodium Lignodulfonate   |                             |   |    |
|   | Sodium naphthalene sulphonte formaldehyde   |                             |   |    |
| Sunzol Navy Blue SB                       | Azo reactive dye Blue 222A  | -                           |   |    |
|   | Sodium sulfate  |                             |   |    |
| Sunfix Red S2B                            | Tetrasodium 5-[[4-chloro-6-[[3-[[2-(sulphonatooxy)ethyl]sulphonyl]phenyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-4-hydroxy-3-[(2-sulphonatophenyl)azo]naphthalene-2,7-disulphonate | -                           |   |    |
|   | Sodium sulfate  |                             |   |    |

| 업체명                     | 공정작업  | 원료                           | 성분   | 기타 |
|-------------------------|---|------------------------------|--|----|
| C업체                     | 염료  | Sunfix Red S2B               | Tetrasodium 5-[[4-chloro-6-[[3-[[2-(sulphonatooxy)ethyl]sulphonyl]phenyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-4-hydroxy-3-[(2-sulphonatophenyl)azo]naphthalene-2,7-disulphonate                  | -  |
|                         |   |                              | Sodium sulfate   |    |
|                         |   | Sunfix Red S3B 150%          | 1,5-Naphthalenedisulfonicacid,2-[2-[8-[[4-chloro-6-[[3-[[2-(sulfooxy)ethyl]sulfonyl]phenyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-1-hydroxy-3,6-disulfo-2-naphthalenyl]diazenyl]-sodium salt (1:5) | -  |
|                         |   |                              | Sodium sulfate   |    |
|                         |   | Sunfix Yellow S3R 150%       | 1,3,6-Naphthalenetrisulfonicacid,7-[2-[2-[(aminocarbonyl)amino]-4-[[4-chloro-6-[[3-[[2-(sulfooxy)ethyl]sulfonyl]phenyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phenyl]diazenyl]-,sodiumsalt(1:4)     | -  |
|                         |   |                              | Sodium sulfate   |    |
|                         |   | Sunzol Black B 150%          | 2,7-Naphthalenedisulfonicacid,4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[2-[4-[2-(sulfooxy)ethyl]sulfonyl]phenyl]diazenyl]-,sodiumsalt(1:4)   | -  |
|                         |   |                              | Sodium sulfate   |    |
|                         |   | Sunzol Black GR conc         | 2,7-Naphthalenedisulfonicacid,4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[2-[4-[2-(sulfooxy)ethyl]sulfonyl]phenyl]diazenyl]-,sodiumsalt (1:4)  | -  |
|                         |   |                              | Reactive dyes encompass azo dye  |    |
|                         |   |                              | Sodium sulfate   |    |
|                         |   | Sunzol Turquoise Blue G 133% | Phtalocyanine copper reactive dyestuffs  | -  |
|                         |   |                              | Sodium sulfate   |    |
|                         |   | CATIONIC Yellow 3GRL         | 1,3,3-Trimethyl-2-((methyl(p-tolyl)hydrazono)methyl)-3H-indolium chloride  | -  |
| CATIONIC Black GGL conc | [4-[(4-dimethylaminophenyl)-phenylmethylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]-dimethylazaniumchloride | -                            |  |    |
|                         | 2-[[[4-methoxyphenyl)methylhydrazono]methyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium methyl sulphate            |                              |  |    |
|                         | 2-[2-[4-[(2-Cyanoethyl)methylamino]phenyl]vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride               |                              |  |    |
|                         | C.I Basic blue 162  |                              |  |    |

| 업체명 | 공정작업 | 원료                        | 성분   | 기타 |
|-----|------|---------------------------|--|----|
| C업체 | 염료   | CATION Black 2GH          | [4-[(4-dimethylaminophenyl)-phenylmethylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]-dimethylazaniumchloride    | -  |
|     |      |                           | N-(4-(bis(4-(dimethylamino)phenyl)methylene)cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)methanaminium chloride        | -  |
|     |      |                           | 2-[2-[4-[(2-Cyanoethyl)methylamino]phenyl]vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride                  | -  |
|     |      |                           | 4-Phenylazo-1,3-Phenylenediamine Monohydrochloride.  | -  |
|     |      | CATIONIC Red GTL          | (Ethanaminium,2-[4-[2-(2-chloro-4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl]ethylamino)-N,N,N-trimethyl-             | -  |
|     |      | CATIONIC Blue FRL         | 2-[[[4-[(2-cyanoethyl)methylaminolphenyl]azo]-6-methoxy-3-methyl]methyl sulfate]                       | -  |
|     |      | CATIONIC Blue BG          | Diethyl(3H-1-ethoxy-3-phenoxazinylidene)ammonium chloride  | -  |
|     |      | C.I basic viloet 016      | 3H-Indolium, 2-[2-[4-(diethylamino)phenyl]ethenyl]-1,3,3-trimethyl-, chloride (1:1)                    | -  |
|     |      | CATIONIC RED 4G           | 2-[2-[4-[(2-Cyanoethyl)methylamino]phenyl]vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride                  | -  |
|     |      | CATIONIC ORANGE D-3R 200% | Ethanaminium,2-[ethyl[4-[2-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl]amino]-N,N,N-trimethyl-, chloride(1:1)       | -  |
|     |      | C.I blasic blue 41        | 2-[2-[4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl]diazenyl]-6-methoxy-3-methyl benzothiazolium methyl sulfate | -  |

표 11. 업체별 공정과정 및 사용원료성분(D업체)

| 업체명 | 공정작업 | 원료                          | 성분  | 기타  |                             |      |
|-----|------|-----------------------------|---|---|-----------------------------|------|
| D업체 | 사염   | 과산화수소                       | hydrogen peroxide                             | 99%   |                             |      |
|     |      |                             | 안정제   | 1%  |                             |      |
|     |      | 개미산                         | Formic acid                                   | 100%  |                             |      |
|     |      |                             | 초산(acetic acid)                               | 0.8%  |                             |      |
|     |      | 빙초산                         | Acetic acid                                   | 100%  |                             |      |
|     |      | 소다회                         | 탄산나트륨   | 99.2%                                       |                             |      |
|     |      |                             | 염화나트륨   | 0.5%  |                             |      |
|     |      |                             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 0.003%                                      |                             |      |
|     |      | 차아황산소다                      | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 85%   |                             |      |
|     |      | 황산나트륨                       | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 100%  |                             |      |
|     |      | HEXA LON-RZ                 | alkyl amine                                   | 50%   |                             |      |
|     |      | HEXA SOF-C                  | Alkylamide compounds                          | 100%  |                             |      |
|     |      | HEXA NOL<br>NS#30           | Ethoxylated alkyl ether compounds             | 30%   |                             |      |
|     |      | DNA 878                     | 폴리디메틸실록산                                      | 5~20%                                       |                             |      |
|     |      |                             | Trade secret component                        | 1~20%                                       |                             |      |
|     |      |                             | 물   | 60~80%                                      |                             |      |
|     |      | 쇼팡제                         | Zeolite. crystalline aluminosilicate          | 99%   |                             |      |
|     |      | 육중유연제                       | Polycarboxylic acid derivative                |   |                             |      |
|     |      | W-TD                        | 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르                              | 99%   |                             |      |
|     |      |                             |   |   |                             |      |
|     |      |                             |   | DIAPON P                                    | 에톡시레이트드 하이드로겐에이티드 알킬 아민     | -    |
|     |      |                             |   | 가성소다  | 수산화나트륨                      | 70%  |
|     |      |                             |   | CARRIER- 100                                | Trichloro Benzene           | 100% |
|     |      |                             |   | 성유염색용<br>캐리아                                | methyl naphthalene          | -    |
|     |      |                             |   |   | polyoxyethylene alkyl ether |      |
|     |      |                             |   |   | butyl cellosolve            |      |
|     |      |                             |   |   | water                       |      |
|     |      |                             |   | 계면활성제<br>L-PAN50                            | Benzalkonium chloride       | -    |
|     |      |                             |   | aromatic ether<br>유화분산물<br>PRODISPER<br>DSP | Aromatic ether              | -    |
|     |      |                             |   |   | Methyl naphthalene          |      |
|     |      | polyoxyethylene alkyl ether |   |   |                             |      |
|     |      | ethoxylate caster oil       |   |   |                             |      |
|     |      | butyl cellosolve            |   |   |                             |      |
|     |      |                             | water   |   |                             |      |

| 업체명 | 공정작업  | 원료   | 성분  | 기타  |
|-----|---|--|---|---|
| D업체 | 사염  | 정련제<br>HEXANOL<br>NH300  | Ethoxylated Nonylphenol   | -   |
|     |   |  | isopropyl alcohol   |   |
|     |   |  | water   |   |
|     |   | 섬유유연제<br>DS-7000A  | dipropylene glycol  | -   |
|     |   |  | 영업비밀  |   |
|     |   |  | acetic acid   |   |
|     |   | 계면활성제<br>SUNFOL NP-40  | polyoxyethylene alkyl aryl ether  | -   |
|     |   | 정련 세정제<br>SNOGEN-G   | Sodium alkyl sulfate  | -   |
|     |   | 산성균염제<br>NECOLOR<br>SN-TC  | RN[(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O)NH] <sub>2</sub>  | 비이온<br>계면활성제  |
|     |   |  | polyoxyethylene stearylamine ether  |   |
|     |   | 환원제<br>NEW-RC  | 특수 무기염 배합물<br>( Formamidine sulfinic acid )   |   |
|     |   | 섬유 염색용<br>분산 균염제   | Butyl cellosolve  | -   |
|     |   |  | polyoxyethylene alkyl ether   |   |
|     |   |  | ethoxylated castor oil  |   |
|     |   |  | Oleic acid  |   |
|     |   |  | water   |   |
|     |   | 대전방지제<br>EL-40   | Guanidinium Chloride  | -   |
|     |   |  | Calcium chloride solution   |   |
|     |   |  | Phosphoric acid   |   |
|     |   |  | D-Sorbitol  |   |
|     |   |  | water   |   |
|     |   | 산성고착제  | 4,4-dihydroxy diphenyl sulfone  | 산성<br>염료용   |
|     |   |  | acetic acid   |   |
|     |   |  | isopropyl alcohol   |   |
|     |   |  | sodium n-octyl sulfate  |   |
|     |   |  | polyoxyethylene alkyl ether   |   |
|     |   |  | water   |   |
|     | 반응성 염료용<br>고착제<br>PV-200  | Ammonium chloride  | -   |   |
|     |   | alkylamine copolymer   |   |   |
|     |   | water  |   |   |
| 염료  | Yellow 3GRL<br>240 RED GTL<br>77 RED 5B<br>160 BLACK 2GH<br>BLACK GGL CONK<br>N/BLUE 2RL<br>yellow 3GRL<br>240 RED GTL<br>77 RED 5B | T/BLUE G<br>200 YELLOW 3GL<br>200 RED FB<br>BLUE FBL<br>RUBINE GL<br>Bprd SEBL<br>T/BLUE HGL<br>액체 BLACK EXSF<br>150 YELLOW GR | 160 BLACK 2GH<br>BLACK GGL CONK<br>N/BLUE 2RL<br>YELLOW S3R<br>RED S3B<br>N/BLUE SB<br>BLUE RS<br>액체 BLACK NMR<br>YELLOW SF4G | RED REG<br>BLUE 2G<br>140 RED 3BN<br>BLACK BR<br>BLUE 2R<br>N/BLUE SBN<br>YELLOW 2R<br>RED 2B<br>NAVY R |

먼저, 사용원료성분에 대한 MSDS 조사결과, C업체를 제외한 B업체와 A업체 업체서 사용 중인 왁스제거제와, D업체에서 같은 목적으로 사용 중인 탈유제에서 특정수질유해물질인 PCE(Perchloroethylene)가 포함된 것을 확인할 수 있다. 염색공정에 사용되는 기계의 벨트에 잔류하는 왁스성분을 제거하기위해 사용되는 원료로써, 주기적으로 사용되기 때문에 이는 폐수에서의 검출 및 폐수 내 고온의 환경에서 TCE이나, 다른 염소계 특정수질유해물질로 부반응이 충분히 일어날 가능성을 가질 것으로 판단된다. 따라서 이러한 가능성을 확인하기 위하여 PCE(Perchloroethylene, Aldrich. 98%)를 구입하여 표준물질로 사용하였고, 이 PCE를 각 업체에서 실제 사용하고 있는 왁스제거제 또는 탈유제 대신 사용하여 여러 원료 및 첨가물들과 공정별 사용 비율을 바탕으로 혼합하여 모방폐수를 제작하였다. 제작된 폐수는 고온 및 극한 pH 조건 등에서 부반응이 일어날 수 있는 가정 하에 일정시간이 지난 뒤 자체 분석을 실시하였다. 먼저 각 업체별 원료들의 조합 한 원료들을 나열하였고, 분석 결과들의 스펙트럼을 도시하였다.

표12. 업체별 원료 합성반응실험 조합표

| 업체  | 번호 | 원료명                                | 기타           |
|-----|----|------------------------------------|--------------|
| A업체 | ①  | 왁스, PCE(standard), 정련제, 세척제        | 날염작업         |
|     | ②  | 지당(R-902), 분산제, 유화제, 증점제(A-60)     | 오바작업         |
|     | ③  | 발염바인더(DIS-100), 발염제, 안료            | 발염작업         |
|     | ④  | 바인더(N-140), 증점제(P-600), 암모니아, 요소   | 안료작업         |
|     | ⑤  | 유연제, 염료                            | 텐더작업         |
| B업체 | ①  | 왁스, PCE(standard), 정련제, 세척제        | -            |
|     | ②  | 날염용 호료(CS-11), C-60, 호료방부제(DA-116) | -            |
|     | ③  | 소포제(KS-300), 소색제, 환원방지제(PT-A)      | -            |
|     | ④  | RDs, 호료(SS-8), 발염바인더 등             | -            |
|     | ⑤  | 증점제, 사막힘방지제, 섬유가공제 등               | -            |
| C업체 | ①  | 과산화수소, 소다회, 망초, 소핑제, 하이드로, 캐리아 등   | cotton 염색    |
|     | ②  | 산성고착제, 하이드로, 빙초산, 가공소다, 캐리아 등      | nylon 염색     |
|     | ③  | 분산제, 빙초산, 하이드로, 가성소다, 캐리아 등        | polyester 염색 |
| D업체 | ①  | PCE(standard)                      | -            |
|     | ②  | 과산화수소, 개미산, 빙초산, 소다회 등 첨가물 14종     | -            |
|     | ③  | 계면활성제(하이드로/DIAPON P)               | -            |
|     | ④  | 가성소다                               | -            |
|     | ⑤  | CARRIER-100                        | -            |

그림 6. 고온조건에서의 A업체 폐수 HPLC spectrum

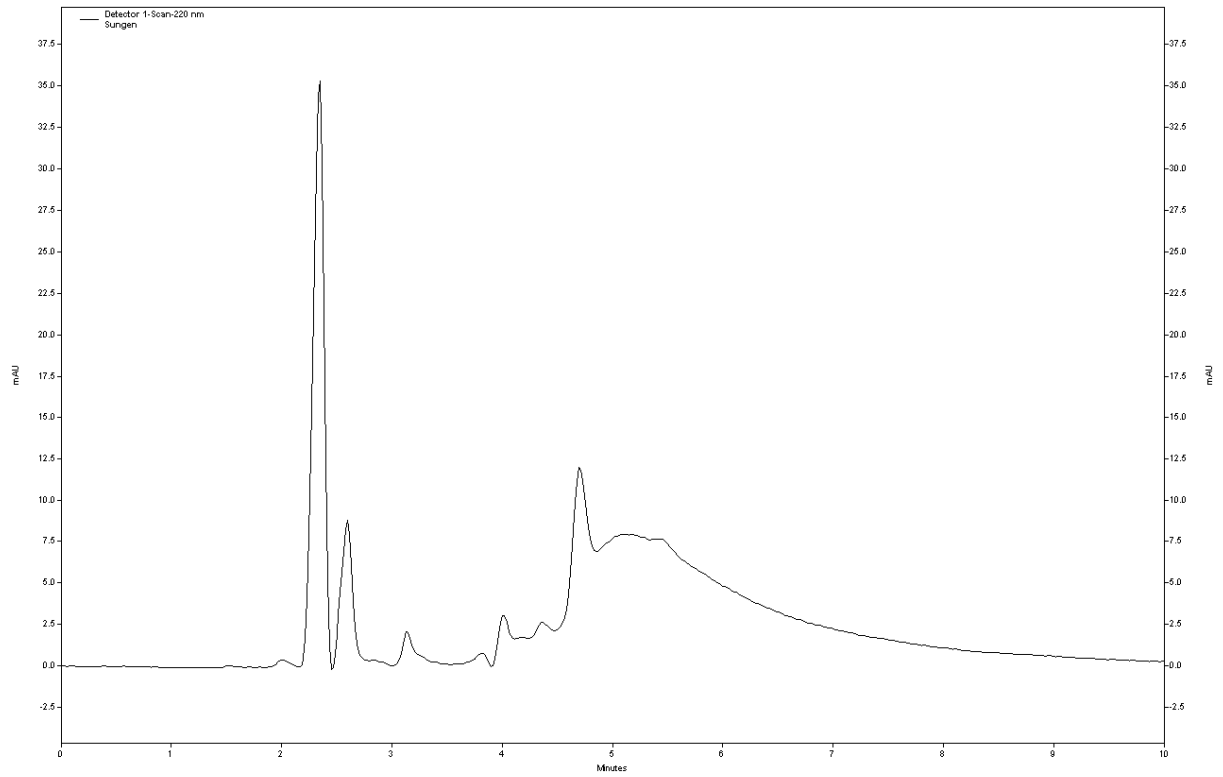


그림 7. 고온조건에서의 B업체 폐수 HPLC spectrum

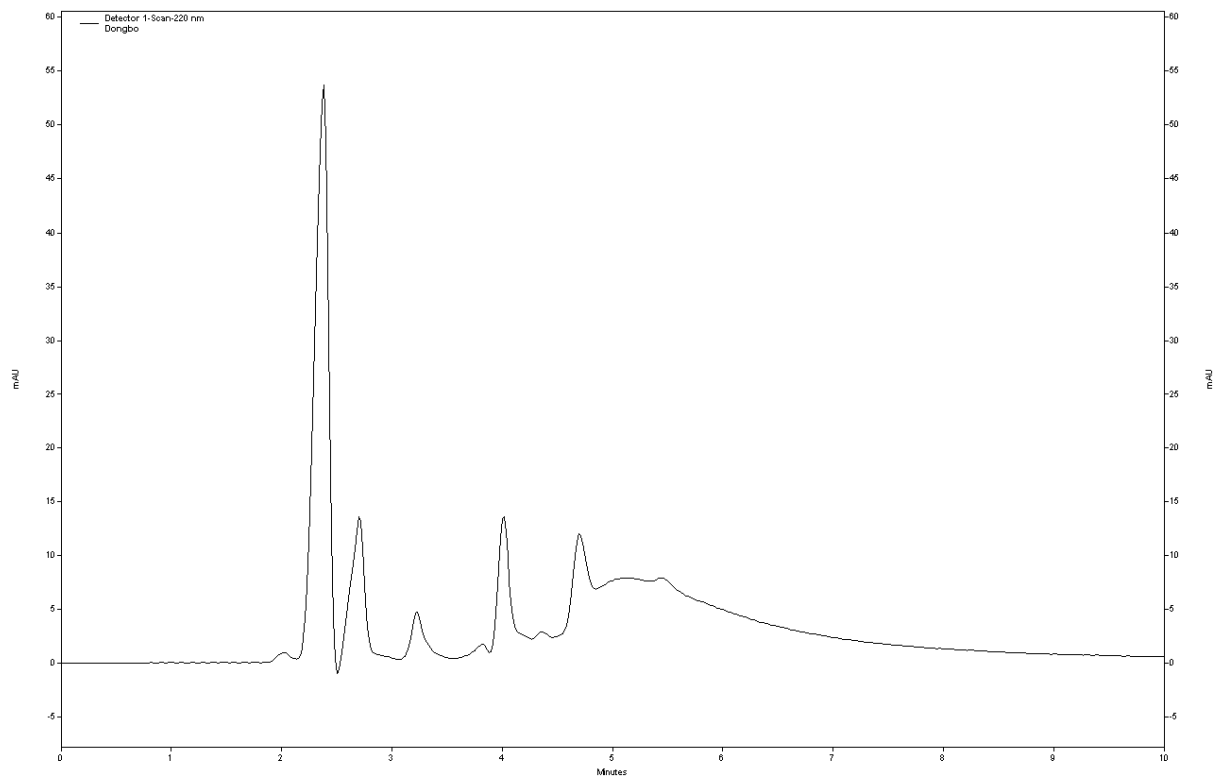


그림 8. 고온조건에서의 C업체 폐수 HPLC spectrum

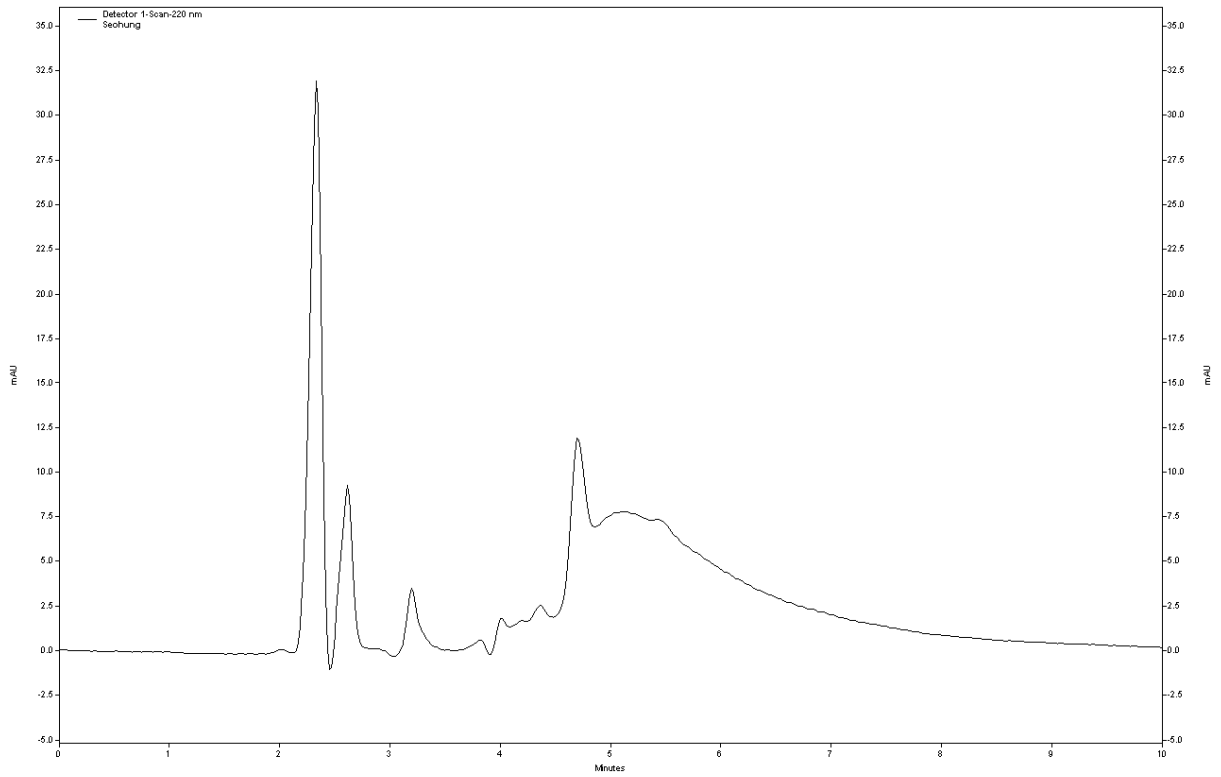


그림 9. 고온조건에서의 D업체 폐수 HPLC spectrum

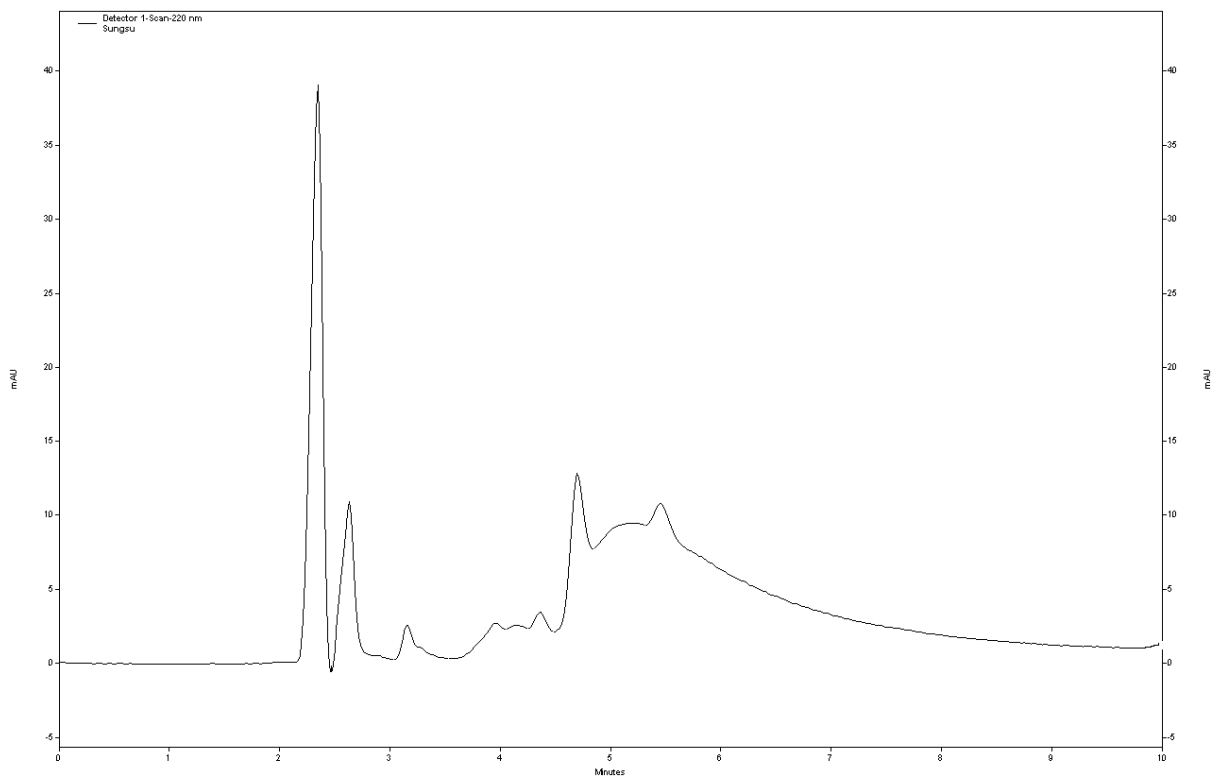


그림 10. 산성조건에서의 A업체 ① 과정 HPLC spectrum

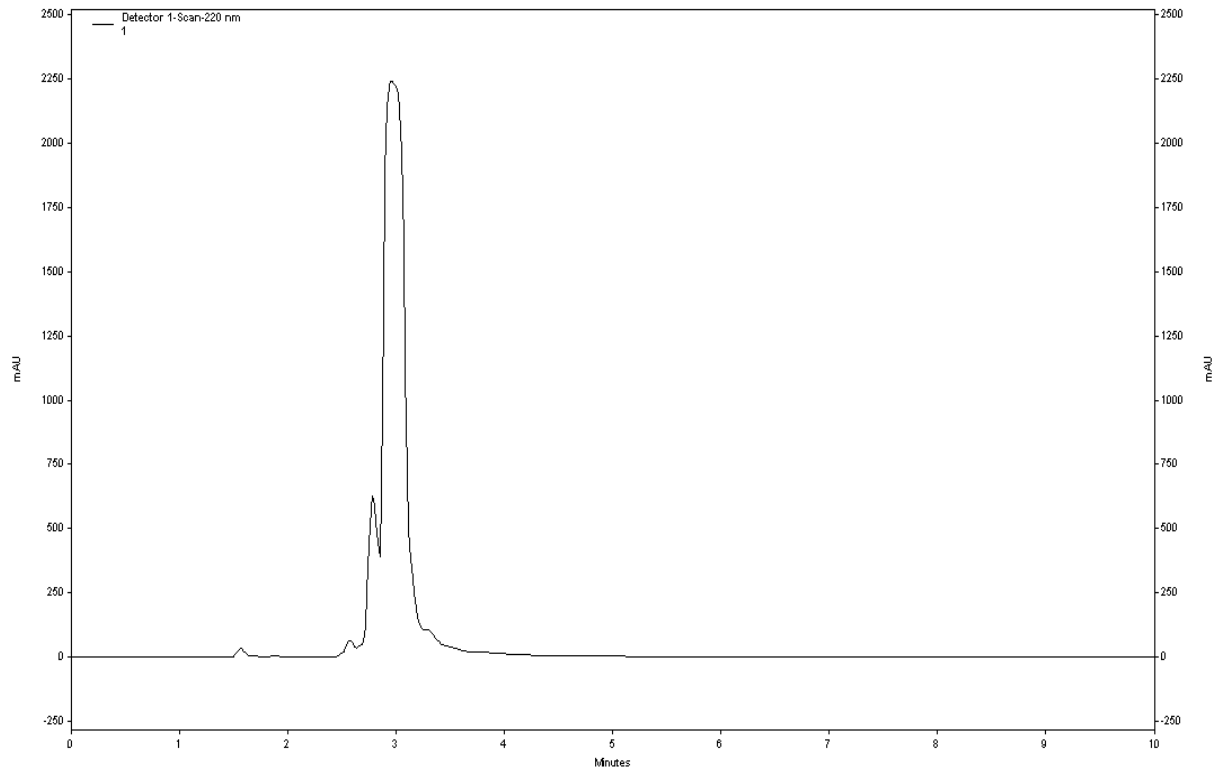


그림 11. 산성조건에서의 A업체 ①+③ 과정 HPLC spectrum

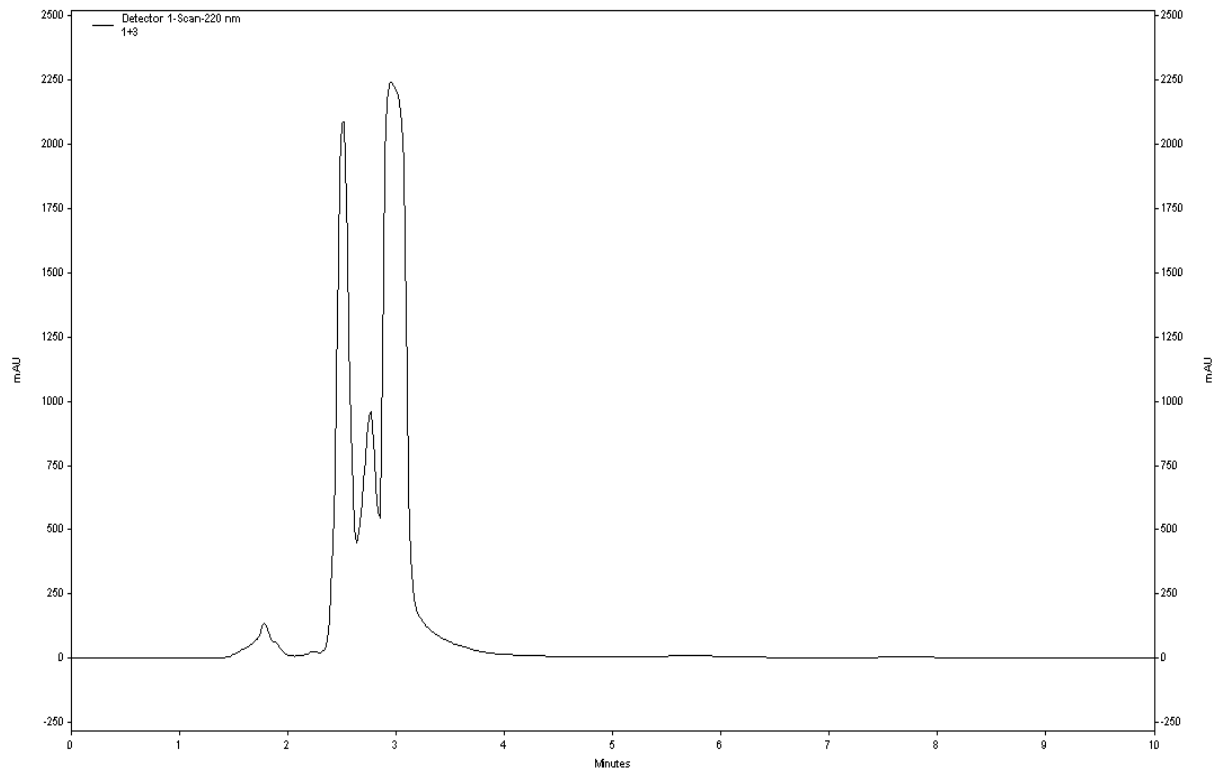


그림 12. 산성조건에서의 B업체 ① 과정 HPLC spectrum

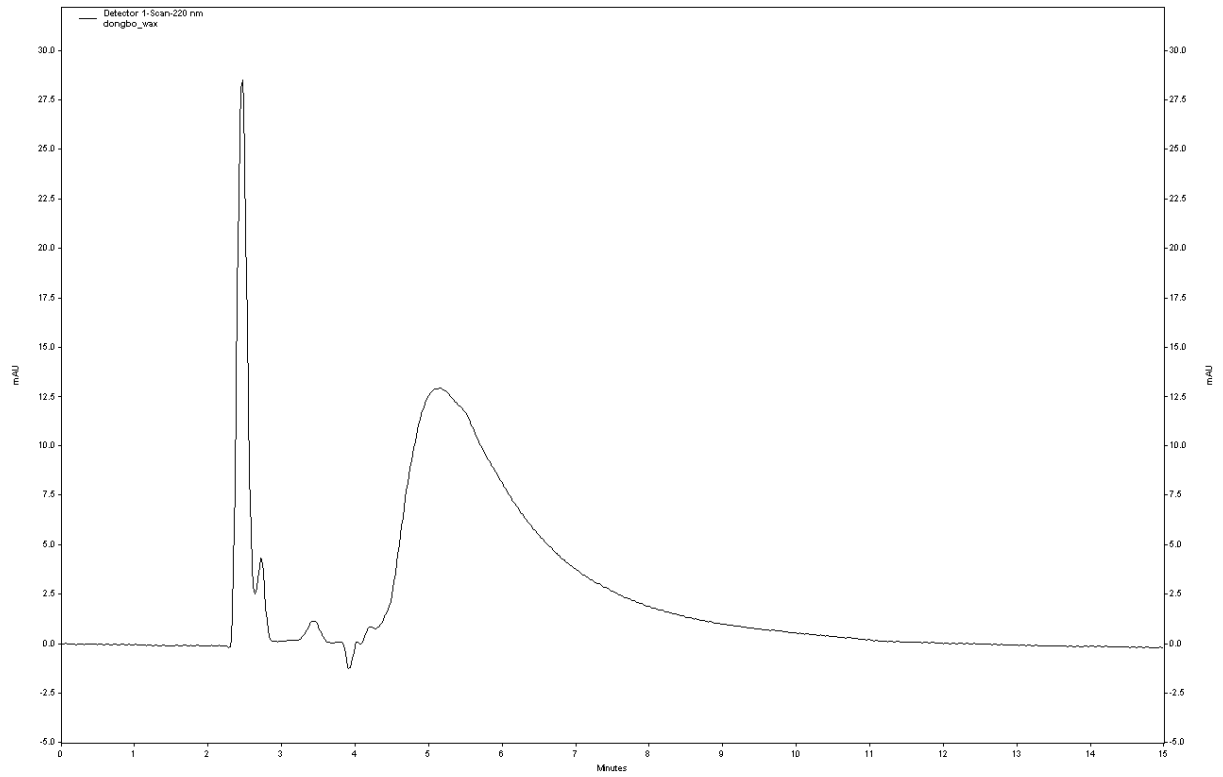


그림 13. 산성조건에서의 B업체 ①~⑤ 과정 HPLC spectrum

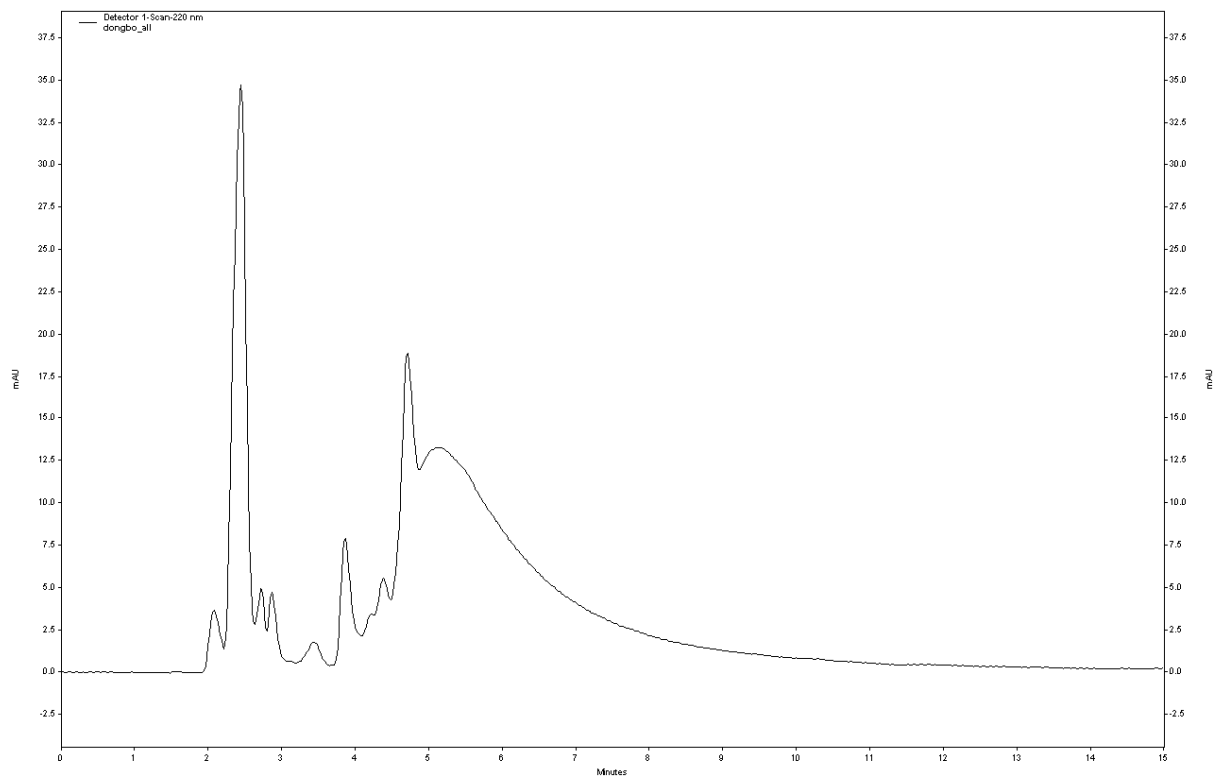


그림 14. 산성조건에서의 D업체 ①+⑤ 과정 HPLC spectrum

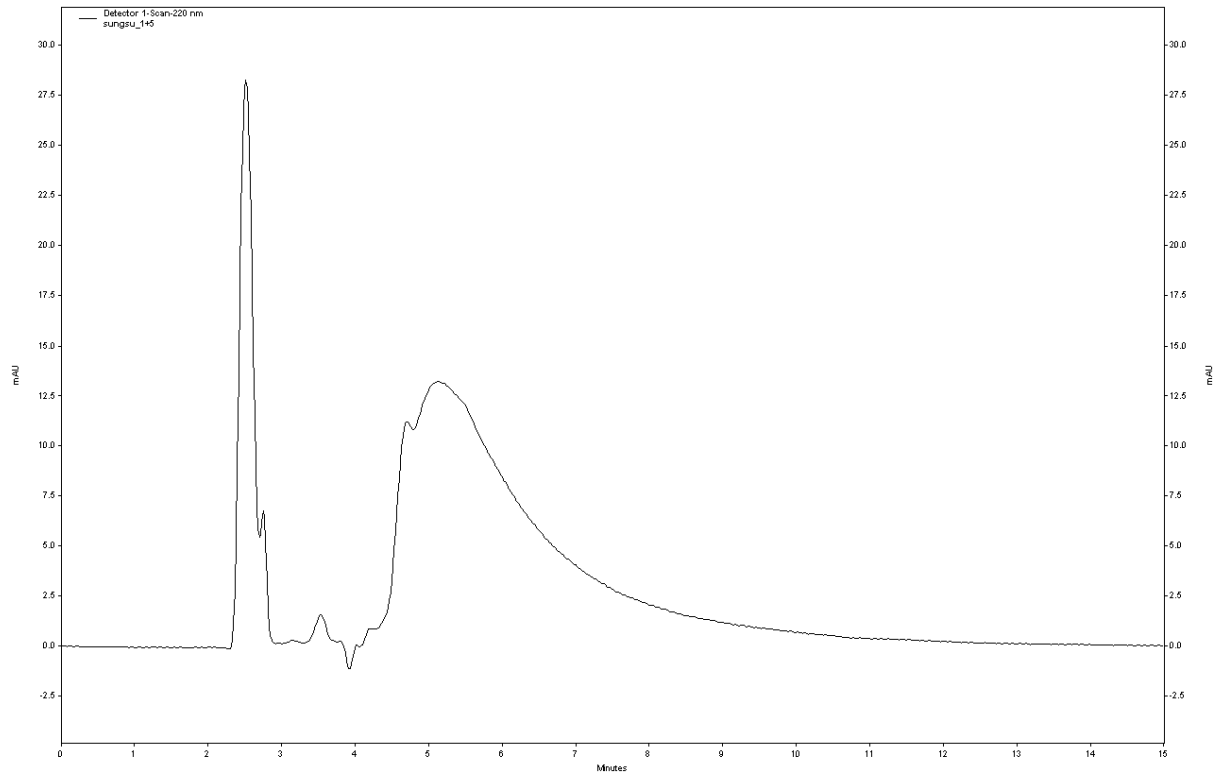
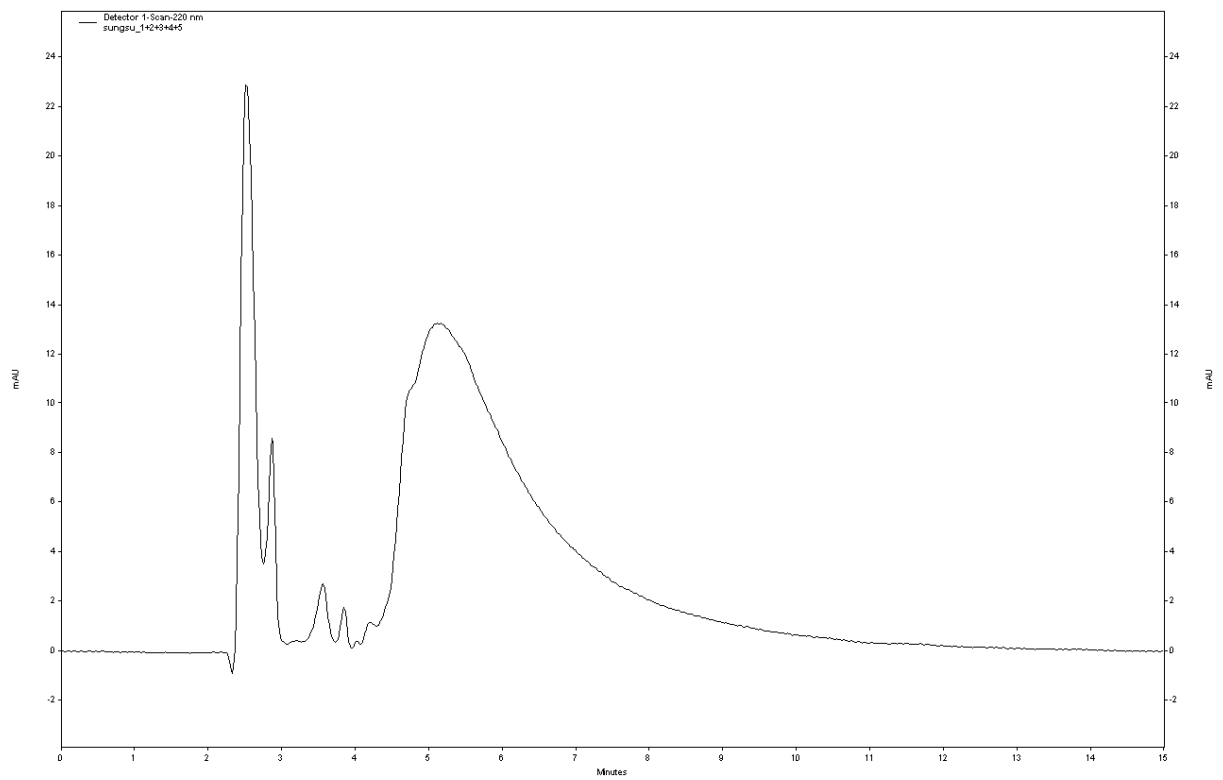


그림 15. 산성조건에서의 D업체 ①~⑤ 과정 HPLC spectrum



위의 여러 다른 환경조건에 따른 원료 간 부반응을 고려한 모방 폐수의 분석으로부터 얻어진 스펙트럼을 근거로 하여 얻어진 결과로, 여러 원료들의 조합 및 반응 조건에서는 모방폐수 제작 시 첨가된 PCE 외에는 다른 Chlorine계 유해물질은 검출되지 않음을 확인할 수 있다. 이 실험들이 모든 폐수에서 일어날 수 있는 모든 부반응들을 모두 포함한다고는 할 수 없으나 열적환경 및 pH의 영향에 의해서는 PCE 성분이 다른 유해물질로 변형 또는 또 다른 유해 물질을 만들어내지 않음을 확인 되었다.

이 시점에서 선정된 네 개 업체, A업체, B업체, C업체 및 D업체의 2차 공업용수/원폐수 분석결과가 얻어졌다.

표13. A업체 2차 원폐수(구역별 시료채취) / 공업용수 분석결과

(단위 : mg/L)

| 항 목              | 시 료 명 | 특례기준  | A업체  |          |          |          |         |
|------------------|-------|-------|------|----------|----------|----------|---------|
|                  |       |       | 공업용수 | 원폐수(1구역) | 원폐수(2구역) | 원폐수(3구역) | 원폐수     |
| Cu               |       | 3     |      |          |          |          |         |
| Pb               |       | 0.5   | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| As               |       | 0.25  | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| Se               |       | 1     | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| Hg               |       | 0.005 | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| Cd               |       | 0.1   | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| Cr <sup>6+</sup> |       | 0.5   | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| CN               |       | 1     | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| 페놀               |       | 5     | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| PCE              |       | 0.1   | 불검출  | 불검출      | 6.2690   | 19.0930  | 7.6730  |
| TCE              |       | 0.3   | 불검출  |          | 18.5380  | 50.4560  | 16.3460 |
| 벤젠               |       | 0.1   | 불검출  | 불검출      | 불검출      |          | 불검출     |
| 사염화탄소            |       | 0.08  | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| 디클로로메탄           |       | 0.2   | 불검출  | 불검출      | 불검출      |          | 불검출     |
| 1,1-디클로로에틸렌      |       | 0.6   | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| 1,2-디클로로에탄       |       | 0.3   | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| 클로로포름            |       | 0.8   |      | 불검출      |          |          |         |
| 염화비닐             |       | 1.0   | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |
| 아크릴로니트릴          |       | 1.0   | 불검출  | 불검출      |          | 3.4090   | 0.0872  |
| 브로모포름            |       | 0.3   | 불검출  | 불검출      | 불검출      | 불검출      | 불검출     |

표14. B업체(염색) 2차 원폐수 / 공업용수 분석결과

(단위 : mg/L)

| 항 목 | 시 료 명            | 특례기준  | B업체  |     |
|-----|------------------|-------|------|-----|
|     |                  |       | 공업용수 | 원폐수 |
|     | Cu               | 3     |      |     |
|     | Pb               | 0.5   | 불검출  | 불검출 |
|     | As               | 0.25  | 불검출  | 불검출 |
|     | Se               | 1     | 불검출  | 불검출 |
|     | Hg               | 0.005 | 불검출  | 불검출 |
|     | Cd               | 0.1   | 불검출  | 불검출 |
|     | Cr <sup>6+</sup> | 0.5   | 불검출  | 불검출 |
|     | CN               | 1     | 불검출  | 불검출 |
|     | 페놀               | 5     | 불검출  | 불검출 |
|     | PCE              | 0.1   | 불검출  |     |
|     | TCE              | 0.3   | 불검출  |     |
|     | 벤젠               | 0.1   | 불검출  | 불검출 |
|     | 사염화탄소            | 0.08  | 불검출  | 불검출 |
|     | 디클로로메탄           | 0.2   | 불검출  | 불검출 |
|     | 1,1-디클로로에틸렌      | 0.6   | 불검출  | 불검출 |
|     | 1,2-디클로로에탄       | 0.3   | 불검출  | 불검출 |
|     | 클로로포름            | 0.8   | 불검출  |     |
|     | 염화비닐             | 1.0   | 불검출  | 불검출 |
|     | 아크릴로니트릴          | 1.0   | 불검출  | 불검출 |
|     | 브로모포름            | 0.3   | 불검출  |     |

표15. C업체 2차 원폐수 / 공업용수 분석결과

(단위 : mg/L)

| 항 목 | 시 료 명            | 특례기준  | C업체  |     |
|-----|------------------|-------|------|-----|
|     |                  |       | 공업용수 | 원폐수 |
|     | Cu               | 3     |      | 불검출 |
|     | Pb               | 0.5   | 불검출  | 불검출 |
|     | As               | 0.25  | 불검출  | 불검출 |
|     | Se               | 1     | 불검출  | 불검출 |
|     | Hg               | 0.005 | 불검출  | 불검출 |
|     | Cd               | 0.1   | 불검출  | 불검출 |
|     | Cr <sup>6+</sup> | 0.5   | 불검출  | 불검출 |
|     | CN               | 1     | 불검출  | 불검출 |
|     | 페놀               | 5     | 불검출  | 불검출 |
|     | PCE              | 0.1   | 불검출  | 불검출 |
|     | TCE              | 0.3   | 불검출  | 불검출 |
|     | 벤젠               | 0.1   | 불검출  | 불검출 |
|     | 사염화탄소            | 0.08  | 불검출  | 불검출 |
|     | 디클로로메탄           | 0.2   | 불검출  | 불검출 |
|     | 1,1-디클로로에틸렌      | 0.6   | 불검출  | 불검출 |
|     | 1,2-디클로로에탄       | 0.3   | 불검출  | 불검출 |
|     | 클로로포름            | 0.8   | 불검출  |     |
|     | 염화비닐             | 1.0   | 불검출  | 불검출 |
|     | 아크릴로니트릴          | 1.0   | 불검출  | 불검출 |
|     | 브로모포름            | 0.3   | 불검출  | 불검출 |

표16. D업체 2차 원폐수 / 공업용수 분석결과

(단위 : mg/L)

| 항 목 | 시 료 명            | 특례기준  | D업체  |     |
|-----|------------------|-------|------|-----|
|     |                  |       | 공업용수 | 원폐수 |
|     | Cu               | 3     |      |     |
|     | Pb               | 0.5   | 불검출  | 불검출 |
|     | As               | 0.25  | 불검출  | 불검출 |
|     | Se               | 1     | 불검출  | 불검출 |
|     | Hg               | 0.005 | 불검출  | 불검출 |
|     | Cd               | 0.1   | 불검출  | 불검출 |
|     | Cr <sup>6+</sup> | 0.5   | 불검출  | 불검출 |
|     | CN               | 1     | 불검출  | 불검출 |
|     | 페놀               | 5     | 불검출  | 불검출 |
|     | PCE              | 0.1   | 불검출  | 불검출 |
|     | TCE              | 0.3   | 불검출  | 불검출 |
|     | 벤젠               | 0.1   | 불검출  | 불검출 |
|     | 사염화탄소            | 0.08  | 불검출  | 불검출 |
|     | 디클로로메탄           | 0.2   | 불검출  | 불검출 |
|     | 1,1-디클로로에틸렌      | 0.6   | 불검출  | 불검출 |
|     | 1,2-디클로로에탄       | 0.3   | 불검출  | 불검출 |
|     | 클로로포름            | 0.8   |      | 불검출 |
|     | 염화비닐             | 1.0   | 불검출  | 불검출 |
|     | 아크릴로니트릴          | 1.0   | 불검출  | 불검출 |
|     | 브로모포름            | 0.3   |      | 불검출 |

2차 검사에서도 공업용수는 대체로 양호한 상태로 분석되었다. 다만 Cu 성분과 포름계 유해물질이 여전히 미량 검출되었는데, 이는 특례 기준에 비해 극소량이기에 큰 문제점으로 고려치 않았다. 먼저 A업체와 B업체 업체의 원폐수 2차 검사에서도 여전히 클로린계 유해물질, PCE와 TCE가, 그리고 포름계 유해물질인 클로로포름, 브로모포름과 아크릴로니트릴이 검출되었다. 이는 1차 검사 후 조사된 MSDS에 유해물질이 포함된 원료 및 첨가제를 사용 금지 권고 조치 후 임에도 이러한 유해물질이 검출되었기에 좀 더 자세한 연구가 필요 되었다. 반면에 다른 두 업체인 C업체와 D업체는 MSDS에 유해물질이 포함된 원료 및 첨가제를 사용 금지 권고 조치 후 클로린계와 포름계 유해물질이 전혀 검출되지 않는 것으로 보아 이전 사용되어 왔던 왁스제거제 및 탈유제가 위 유해물질의 근원으로 파악되었다.

먼저 A업체 업체의 경우 1차 검사 때에도 특례기준지를 상당히 초과하는 양의 유해물질이 검출되었으므로 2차 검사에는 구역별로 원폐수를 수거해 검사하였다. 결과로는 공업용수에는 포함되지 않은 PCE와 TCE가 1구역을 제외하고 원폐수를 포함, 2구역,

3구역에서 특례 기준치보다 많은 양이 검출 되었다. 물질별로는 PCE의 특례 기준치는 0.1 ppm인데 검출된 양은 6.2690 ~ 19.0930 ppm으로써 이는 기준치의 63 ~ 191 배 가량 많은 수치이다. 또한 TCE의 경우는 특례 기준치가 0.3 ppm인데 반해 검출된 양은 16.3460 ~ 50.4560 ppm으로써 역시 54 ~ 168 배 이상 초과된 양이 검출되었다. 이는 폐수 채취 간 첫 공정구역과 마무리 공정과정에서의 검출량의 농도 차이, 업체출장방문 중 확인한 업체의 폐수배출 처리시설 및 배수시설의 관리 상태불량 등 환경적인 원인으로써, 배수관과 각 구역별 발생폐수 저장소에 엉겨있는 공정찌꺼기(Sludge) 등에 잔류한 오염물질이 폐수와 동시에 함께 배출되는 것으로 연구제안자 및 업체 관계자를 통해 확인하였다. 또한 다른 유해 물질로 클로로포름과 아크릴로니트릴도 마찬가지로 1구역을 제외하고 다른 모든 폐수에서 검출되었다. 하지만 클로로포름의 경우, 특례기준인 0.8 ppm 보다 낮은 0.0144 ~ 0.0408 ppm 이 검출되었고, 아크릴로니트릴의 경우도 원폐수 2구역과 원폐수에서는 특례 기준치 1.0 ppm 보다 낮은 0.0389와 0.0872 ppm이 검출되었다. 하지만 원폐수 3 구역에서는 특례 기준치보다 높은 3.4090 ppm이 검출되어 PCE, TCE와 마찬가지로 좀 더 자세한 조사 연구가 필요하였다.

B업체 업체의 2차 폐수분석결과로는 특례 기준치보다 낮은, PCE가 0.0339 ppm, TCE가 0.1212 ppm, 클로로포름이 0.1736 ppm, 브로모포름이 0.2168 ppm (특례 기준치 = 0.3 ppm)의 검출 결과를 보였는데, 이는 최근 유해물질을 포함한 원료사용을 중단하였으나 이전의 유해물질들이 염색기계 및 폐수 배출시설에 잔류하여 나타난 것으로 판단된다. 하지만 위의 검출된 유해물질들이 기준치 보다 낮은 검출량을 나타냈으나 안전한 폐수 관리를 위해서 이 들 물질의 근원을 찾기 위해 좀 더 자세한 조사 연구가 필요하였다.

다른 두 업체인 C업체에서 클로로포름이 특례기준치보다 낮은 0.0134 ppm이 검출된 결과 이외엔 특이 사항 없는 결과가 얻어졌다. 이로써 이 두 업체는 첫 번째 권고조치를 잘 따른 후 유해 물질이 검출되지 않는 것으로 보아 유해물질이 포함된 원료 및 첨가제 사용이 1차 검사에서 검출된 유해 물질의 근원으로 사료되어진다.

2차 검사의 결과의 원인을 좀 더 정확히 알아보기 위하여 3차 검사를 위한 폐수 수집 및 각 업체의 담당자를 만나 작업 환경 및 사용 원료에 대하여 자세히 인터뷰를 하였다. 다행히 업체 측에서 적극적인 도움으로 알게 된 것은 이 두 업체는 1차 폐수 검사 후 MSDS 상에 유해 물질이 포함된 원료 및 첨가제 사용금지 권고 후에도 이들을 여전히 사용해 오고 있었다. 업체 측이 밝힌 이유로, 특히 A업체 업체의 경우 섬유에

날염과정이 고무 벨트위에서 이루어지고 있는데, 이때 섬유가 고무 벨트에 접촉되는 현상을 방지하기 위해 왁스를 사용하고, 또 주기적으로 이 왁스를 제거하기 위해 왁스제거제를 사용해야만 하는 어려움이 있었다. 업체 측 연구원에 의하면 이런 유해물질을 포함한 왁스제거제를 대체할 원료를 찾을 수 없다고 하면서 이런 어려움을 토로하였다. 또 다른 유해 물질인 클로로포름과 아크릴로니트릴의 검출에 대해서는 때에 따라 달리 사용되는 염색 물질 속에 포함되어 있다는 답을 얻었으며, 앞으로 관리를 좀 더 철저히 하겠다는 약속을 하였다.

여기서 근원을 찾을 수 없는 유해 물질이 발견 되었는데, TCE(Trichloroethylene)은 왁스제거제 및 탈유제 등 이번 조사 연구에서 고려되었던 어떤 원료 및 첨가제에도 포함되지 않았다. 특히 이번 조사에서 계속적으로 원폐수에서 검출되고 있는 A업체 업체가 사용하는 왁스제거제에는 PCE(Tetrachloroethylene)와 Octadecyl trimethyl ammonium chloride가 포함되어 있는 것으로 MSDS 조사에서 알려졌다(보고서 페이지). 또한 어떤 세척제에도 포함되어 있지 않고, 섬유에 색깔을 만드는 염색원료로서도 이 TCE는 사용되지 않은 것으로 조사 되었다. B업체에서도 같은 왁스제거제를 사용하였고, D업체는 탈유제를 사용하였는데 이 또한 PCE와 Ethoxylate Alkyl ether compounds를 포함하고 있는 것으로 조사 되었다. 따라서 원폐수 검사 결과에 계속해서 검출되어지고 있는 이 TCE의 근원을 찾기 위해 신중한 조사연구를 하였다.

먼저 Chlorine계 화합물들은 다른 물질로 반응하기 위해서는 많은 화학반응에너지가 필요한 것으로 알려져 있으며, 이는 폐수처리시설 및 염색공정 간 주어지는 온도와 압력환경보다 훨씬 더 높은 조건을 의미 한다. 따라서, 폐수 내 검출되는 TCE는 Chlorine계 원료가 염색 공정 또는 폐수 속에서 다른 부반응에 일어나기가 쉽지 않다는 결론에 도달하였다. 이에 원폐수 속 검출되어지는 특정수질유해물질에 대하여 발생 원인을 찾기 위해 염색공정에서 사용되는 원료 및 첨가물에 대하여 초점을 맞추어 원료에 대한 시료 분석을 실시하였다. 특히 왁스제거제에 PCE성분의 포함을 MSDS에서 확인할 수 있으나, 표시 된 원료성분의 정확한 확인을 위하여, 해당 물질의 표준시약과 각 업체에서 채취한 왁스제거제 원료를 각각 IR(Infra-Red, Varian series - 640 FT-IR ATR)와 NMR(Nuclear- magnetic resonance, Varian-500Mhz NMR spectroscopy), HPLC(High Performance Liquid Chromatography, 기기명)로 분석하여 결과를 비교하여 원료 내 성분 일치여부를 확인하였다. 이에 대한 결과를 아래의 스펙트럼으로 나타내었다.

그림 16. PCE(PerChloroEthylene)  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum

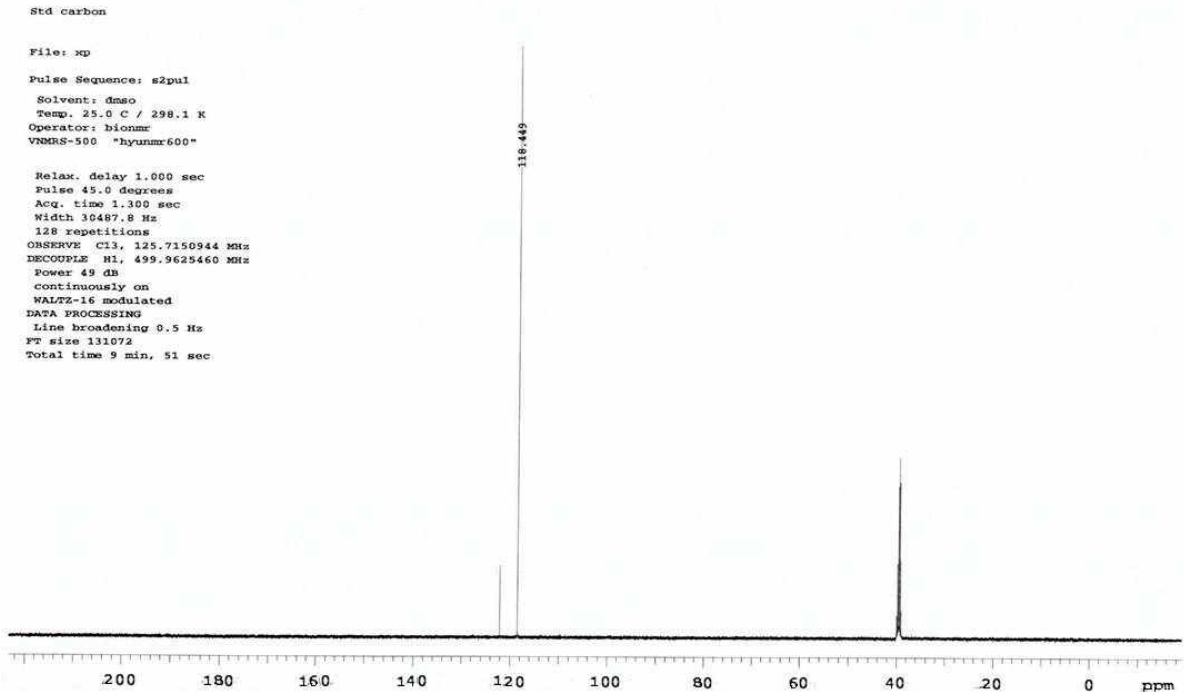


그림 17. PCE(Perchloroethylene) standard sample HPLC spectrum(220nm)

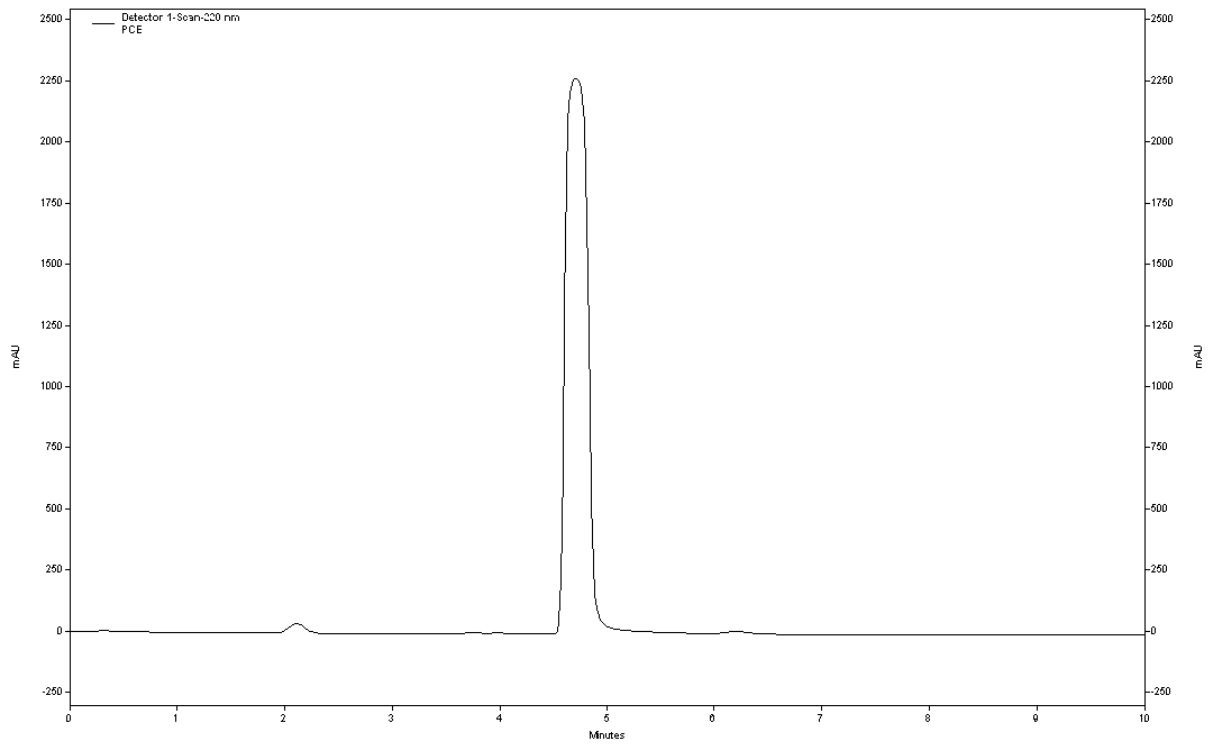


그림 18. PCE(PerChloroEthylene) standard sample IR spectrum

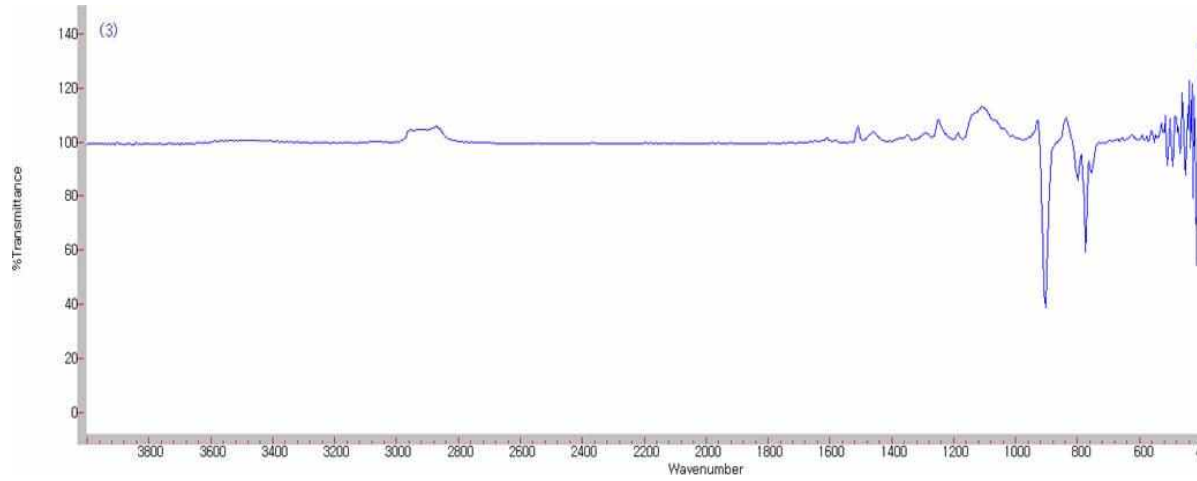


그림 19. A, B업체 약스제거제 IR spectrum

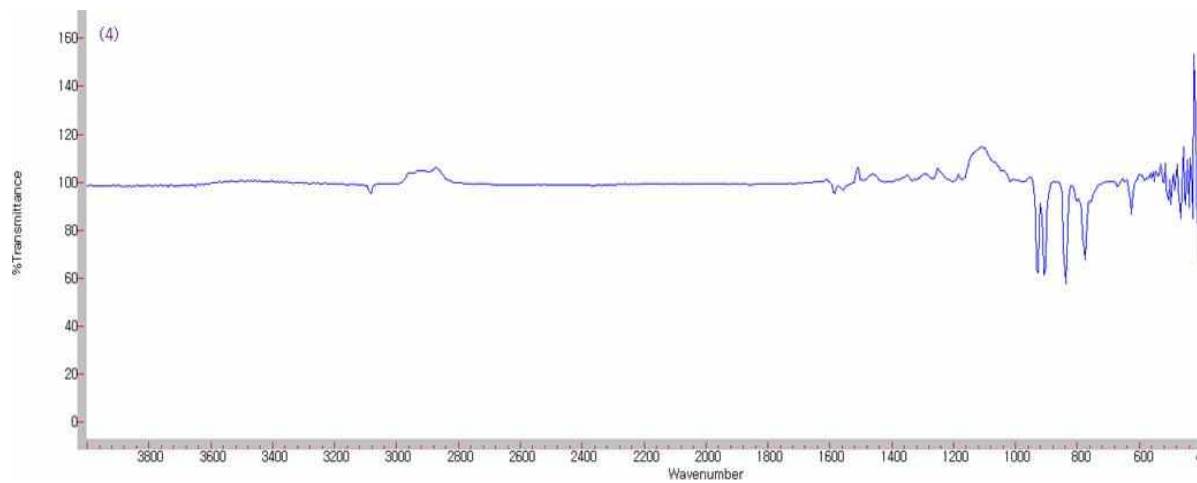


그림 20. D업체 탈유제 IR spectrum

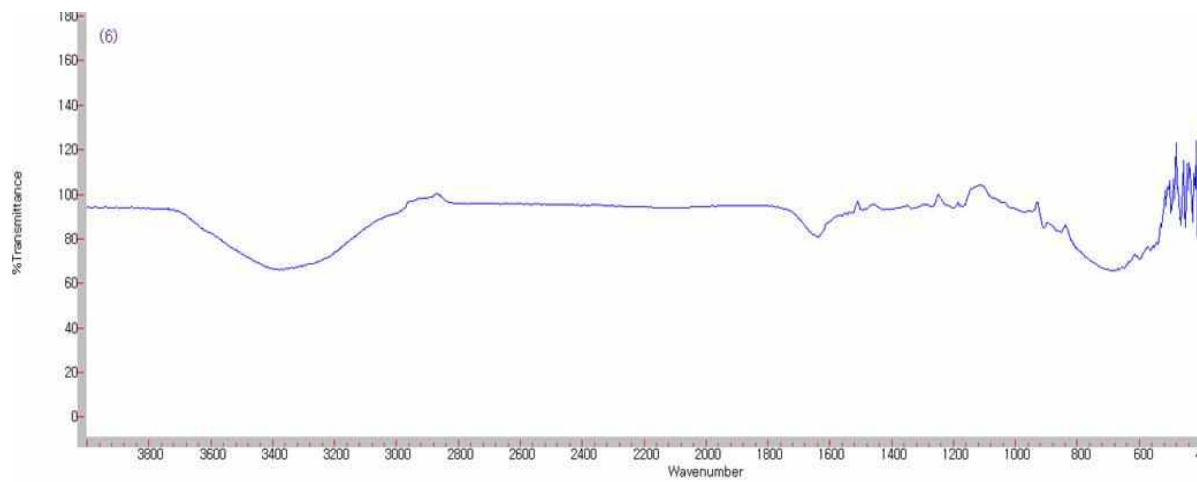


그림 21. A, B엽체 왁스제거제  $^1\text{H}$ -NMR spectrum

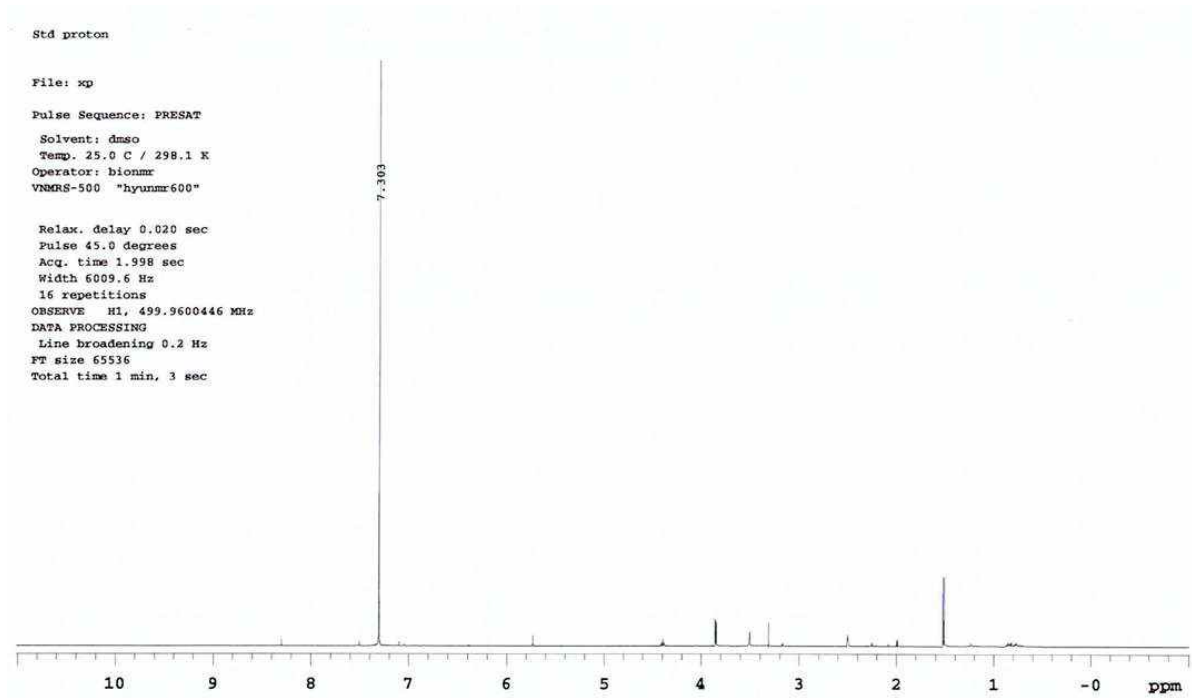


그림 22. A, B엽체 왁스제거제  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum

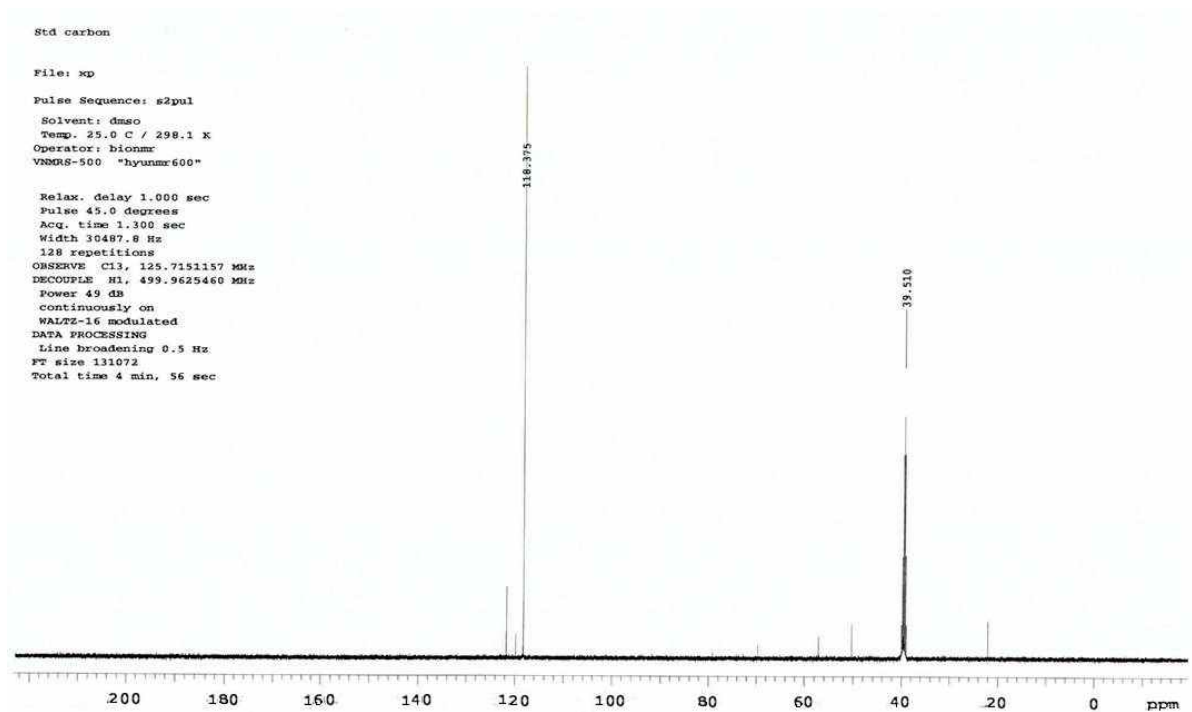


그림 23. D업체 탈유제  $^1\text{H}$ -NMR spectrum

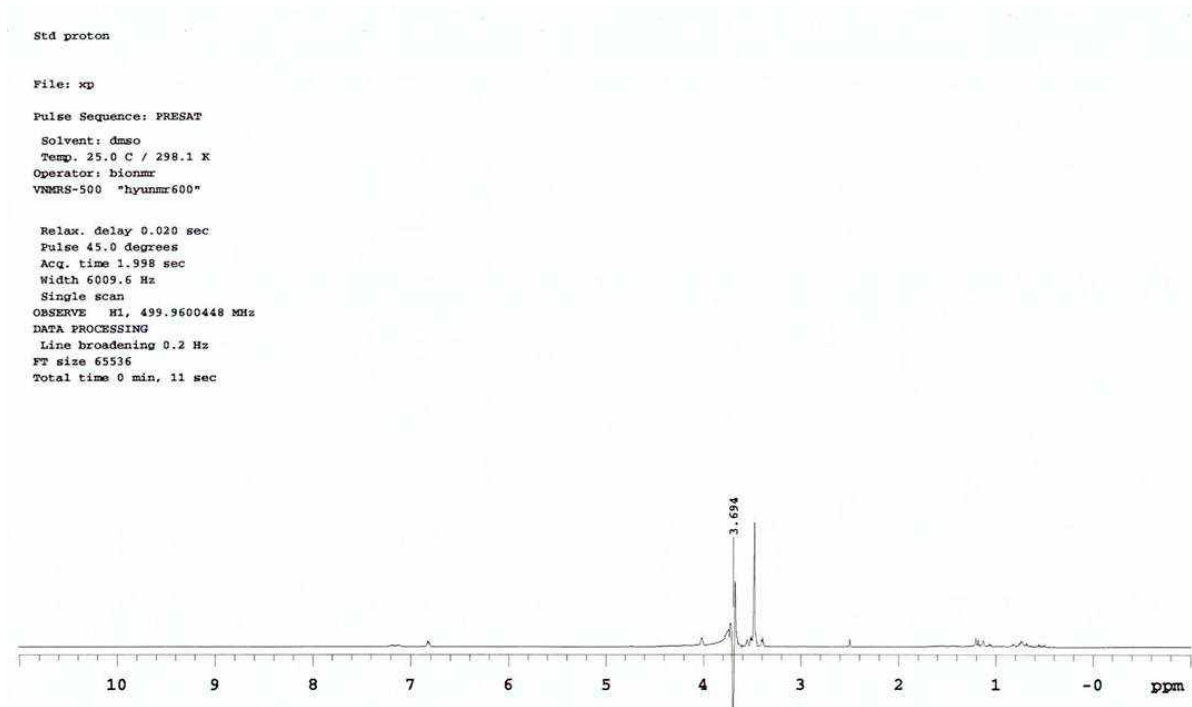


그림 24. D업체 탈유제  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum

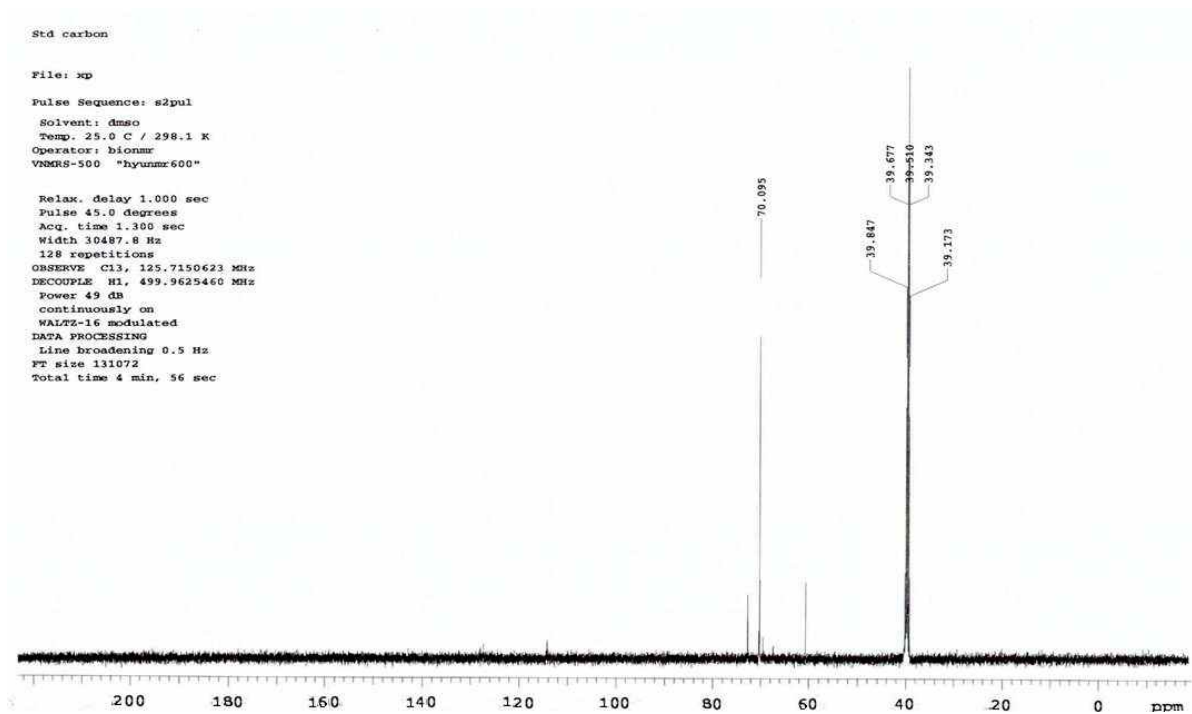


그림 25. A, B업체 왁스제거제 HPLC spectrum(220nm)

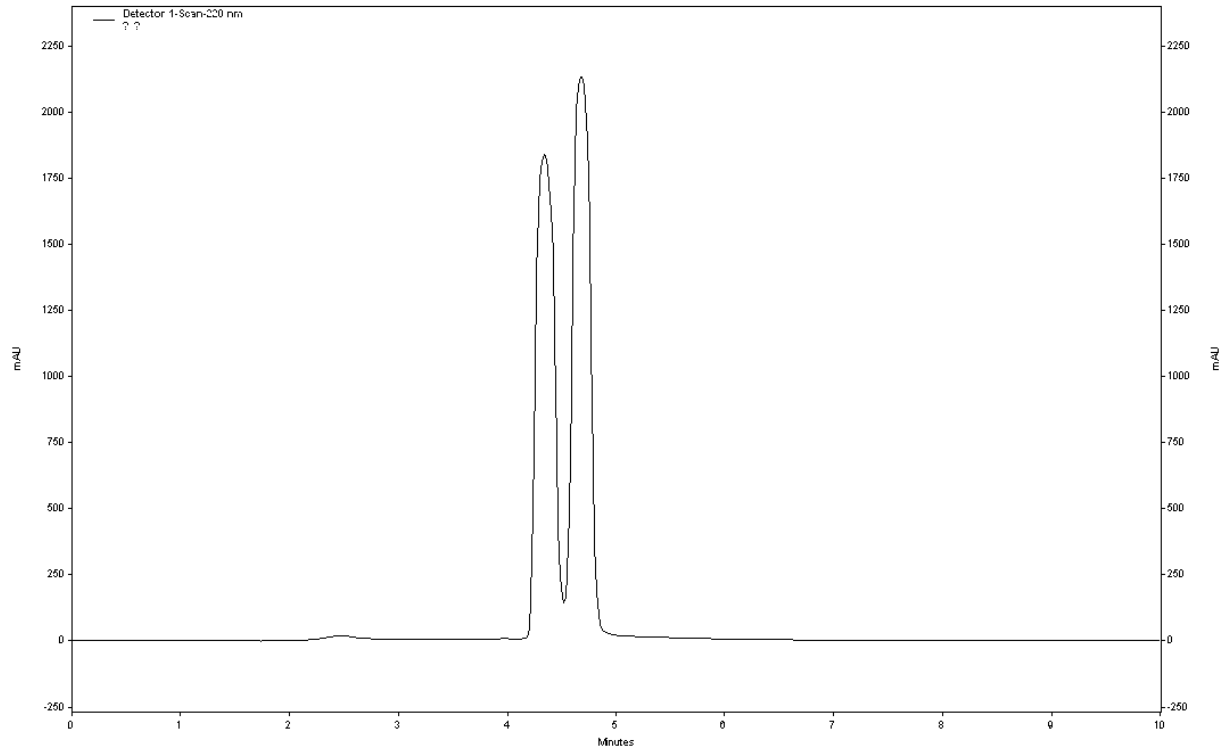
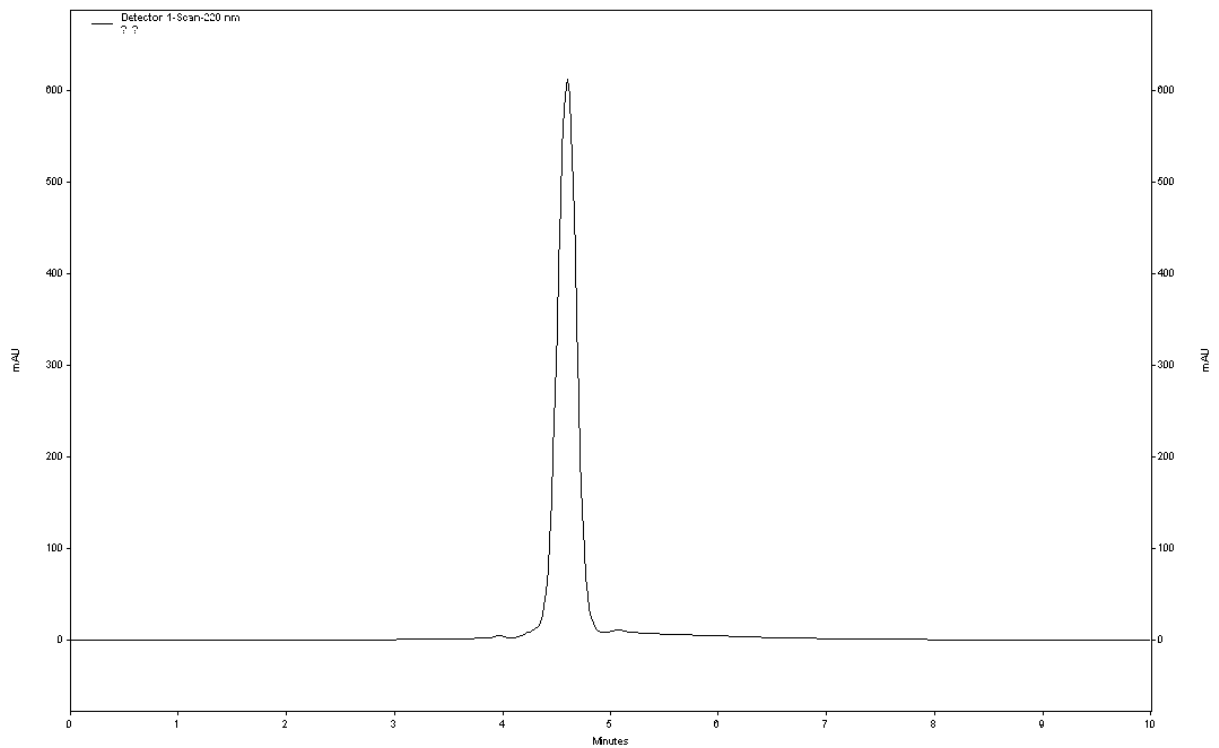


그림 26. D업체 탈유제 HPLC spectrum(220nm)



먼저, 분석방법으로 IR은 다른 전처리 과정 없이 다이아몬드 셀 위에 직접시료를 올려 놓은 후 스펙트럼을 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  실험의 경우 용매는 DMSO를 사용하였으며, 따라서  $^1\text{H}$  spectrum의 2.5ppm영역과  $^{13}\text{C}$ 의 39ppm 영역에서 각각 solvent peak가 나타났다. HPLC는 Thermo surveyor 기기를 사용하였고 Hypersil C-18 column을 이용하여 혼합물의 분리를 실시하였으며, 이동상은 Methanol 100% 조건에서 0.5mL/min, 20 $\mu\text{L}$ 의 시료를 주입하여 10분간 측정이 진행되었다. PDA detector로 220nm에서 분리물질의 검출이 이루어졌으며, 표준물질과 분석시료 모두 이동상과 동일한 Methanol에 1:1000 부피비로 희석하여 시료 전처리를 하였다.

PCE를 Aldrich사의 제품으로 구입, 위의 분석 기기들을 사용하여 분석하였다. PCE의 IR spectrum의 경우  $750\sim 900\text{ cm}^{-1}$  와  $850\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-Cl 구조 및 C=C 구조의 결합에 대한 peak를 확인하였으며(그림18),  $^1\text{H-NMR}$  분석에서는 PCE가 수소 원자를 가지고 있지 않기 때문에 특이 peak는 확인하지 못했다.  $^{13}\text{C-NMR}$  분석에서는 약 110ppm 부근에서  $\text{Cl}_2\text{C}$ 의 탄소의 피크를 확인하였다(그림16). 마지막으로 HPLC에서는 위의 조건에서 리텐션 타임=4.83에서 PCE 피크를 확인하였다(그림17). 이들의 결과를 참고로 하여 각 업체에서 사용하는 왁스제거제 및 탈유제를 분석하여 결과들을 비교 분석하였다.

A업체와 B업체에서 사용하는 왁스 제거제는 같은 원료로써, 분석한 IR spectrum에서 참고자료로 사용한 PCE의 스펙트럼에서와 같은 영역에서 비슷한 모양의 peak(그림19)가 나타남을 확인할 수 있었다.  $^1\text{H}$ -와  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼에서도 비슷한 패턴의 피크(그림21,그림22)가 확인되었고, HPLC 분석에서는 정확히 같은 리텐션 타임(그림25)에서 피크가 확인되었다. 얻어진 위의 결과로부터 이들 업체들이 사용하는 왁스제거제에는 PCE가 포함되어있는 것이 확인되었다. 하지만 이상한 점은 PCE의 경우, 이름에서 나타난 것처럼 분자내에 네 개의 염소(Cl)가 포함되기 때문에 탄소(C)와 수소(H)의 결합이 존재하지 않는 구조적 특성을 가지기 때문에  $^1\text{H-NMR}$  분석결과 H의 peak가 나타나지 않지만, 왁스제거제의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서는 H의 peak가 확인되었다. 때문에 이 결과는 다른 물질의 추가적인 포함을 의심할 수 있다. 또한 HPLC의 분석에서 보면, PCE의 피크 옆에 굉장히 강한 감응의 또 다른 물질이 확인되었다. 앞에서 보고한 MSDS의 내용에 보면 왁스제거제에는 99.5%가 PCE의 성분이고, 0.5%의 Octadecyltrimethyl- ammonium chloride가 포함되어 있다고 표시 되어있었다. 본 연구에서 얻어진 HPLC의 결과를 보면 0.5%의 Octadecyltrimethylammonium chloride로 고려하기 어려울 정도의 큰 피크가 비슷한 영역에서 나타난 결과로써 이는

다른 물질일 것임을 고려하여 다시 원료분석을 하게 되었다.

추가적인 포함성분의 의심물질로 가장 유력한 화합물질은 같은 특정수질 유해물질인 TCE를 생각할 수 있다. 먼저, 구조적인 유사성을 보이며 두 물질이 고온의 조건에서 반응물과 생성물의 관계에 있기 때문에 PCE가 주 성분인 왁스제거제에서 부 반응이 일어날 가능성이 있으며, 원료에 대한 사전 조사결과에서 섬유염색공정 간 사용되는 원료인 왁스를 제거하기 위해 TCE가 주 성분인 왁스제거제가 사용되었던 사례가 있기 때문에 위와 같은 근거로 PCE외에 존재하는 성분의 유력한 후보로 TCE를 선정하였다. TCE는 세 개의 염소(Cl)가 결합하여 한 개의 수소(H)가 결합된 구조로, 탈유제가 아닌 왁스제거제에서만 나타난  $^1\text{H-NMR}$ 에서 나타난 peak의 근거가 될 수 있으며, 추가로 기기를 이용한 표준물질의 분석결과를 비교하여 확인할 필요성이 있다. 위에서 고려한 또 다른 물질을 찾기 위해, 현 시점까지 A업체 업체의 원폐수 분석결과에 계속해서 검출되고 있는 TCE(Trichloroethylene)로 가정하고 PCE와 마찬가지로 Aldrich사의 TCE를 구입하여 위와 같은 방법으로 기기 분석을 하여 참고자료를 만들었다. IR 스펙트럼에서는  $3,081\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{sp}^2\text{ C-H}$  피크가 확인되었고, PCE와 비슷하게  $780\text{cm}^{-1}$ 에서 C-Cl,  $830\sim 950\text{cm}^{-1}$ 에서 C=C 피크가 확인되었다(그림27).  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서는 용매 피크를 제외하고 7.32ppm에서 C-H 피크가 확인되었고(그림 28),  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼에서는 110.4ppm에서 피크가 확인되었다(그림29). HPLC 분석에서는 리텐션 타임 4.36에서 피크가 확인되었다(그림30). 이들의 결과를 아래에 나타내었다.

그림 27. TCE(Trichloroethylene) standard sample IR spectrum

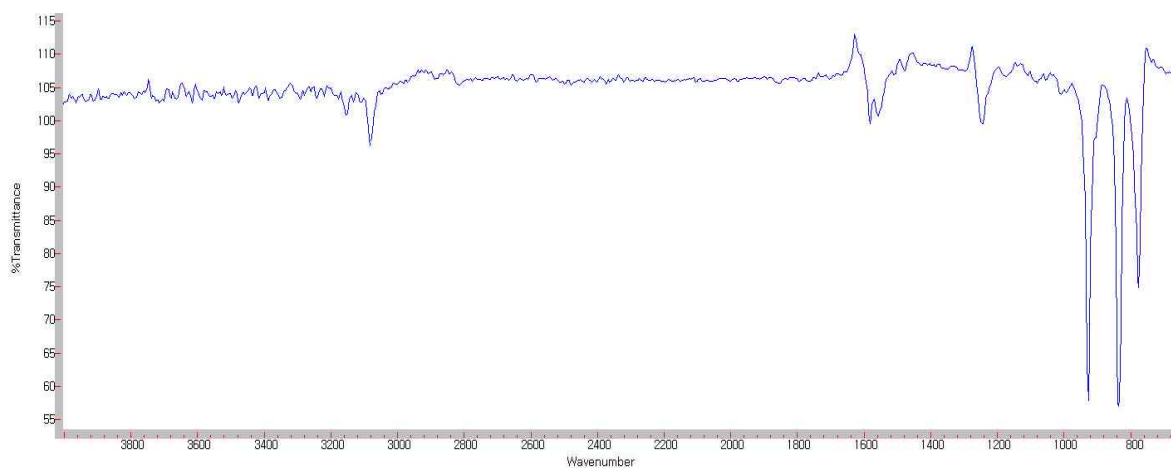


그림 28. TCE(Perchloroethylene) <sup>1</sup>H-NMR spectrum

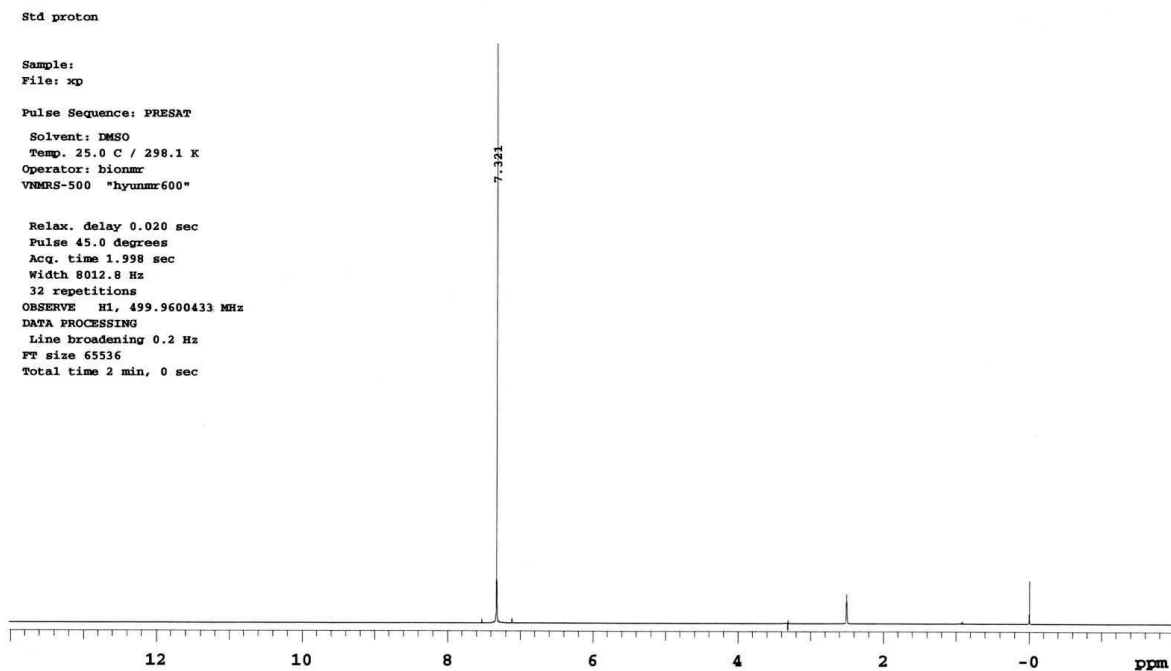


그림 29. TCE(Trichloroethylene)  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum

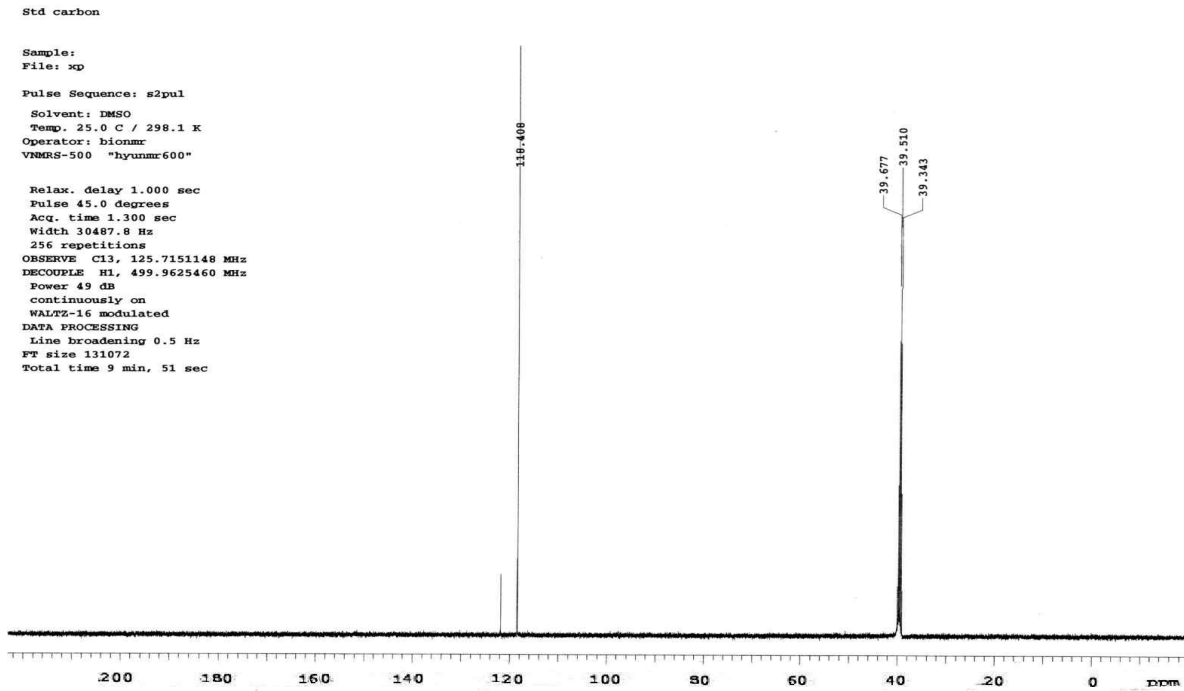
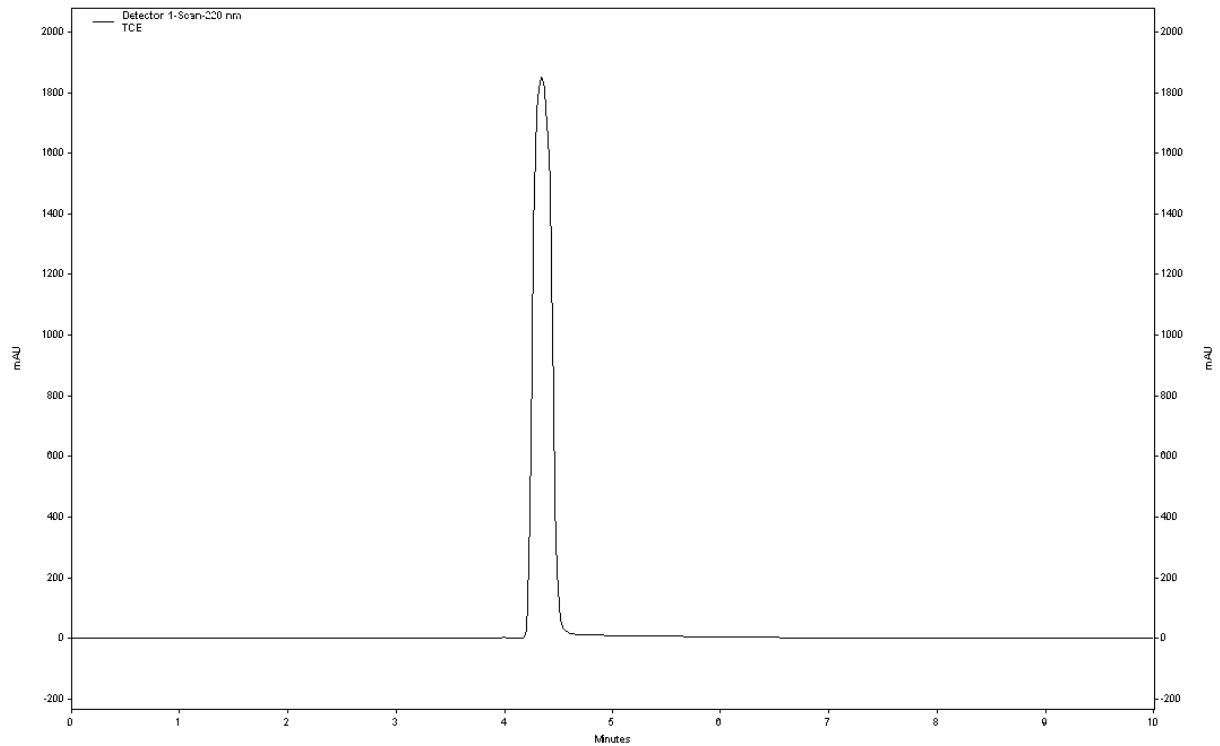


그림 30. TCE standard sample HPLC spectrum(220nm)



이들 TCE의 스펙트럼 분석 결과들을 왁스제거제의 결과들과 비교해 보면, 거의 모든 스펙트럼에서 TCE의 피크들이 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 특히 HPLC의 결과는 거의 같은 리텐션 타임(\*\*\*)에서 피크가 확인되었다. 이를 좀 더 확실하게 하기 위해, Aldrich사에서 구입한 PCE와 TCE를 혼합하여 대조 샘플을 제작하였다. 마찬가지로 이들을 위에서 사용한 방법으로 분석하여 스펙트럼을 얻었다(그림\*\*-\*).

그림 31. PCE+TCE standard sample  $^1\text{H}$ -NMR spectrum

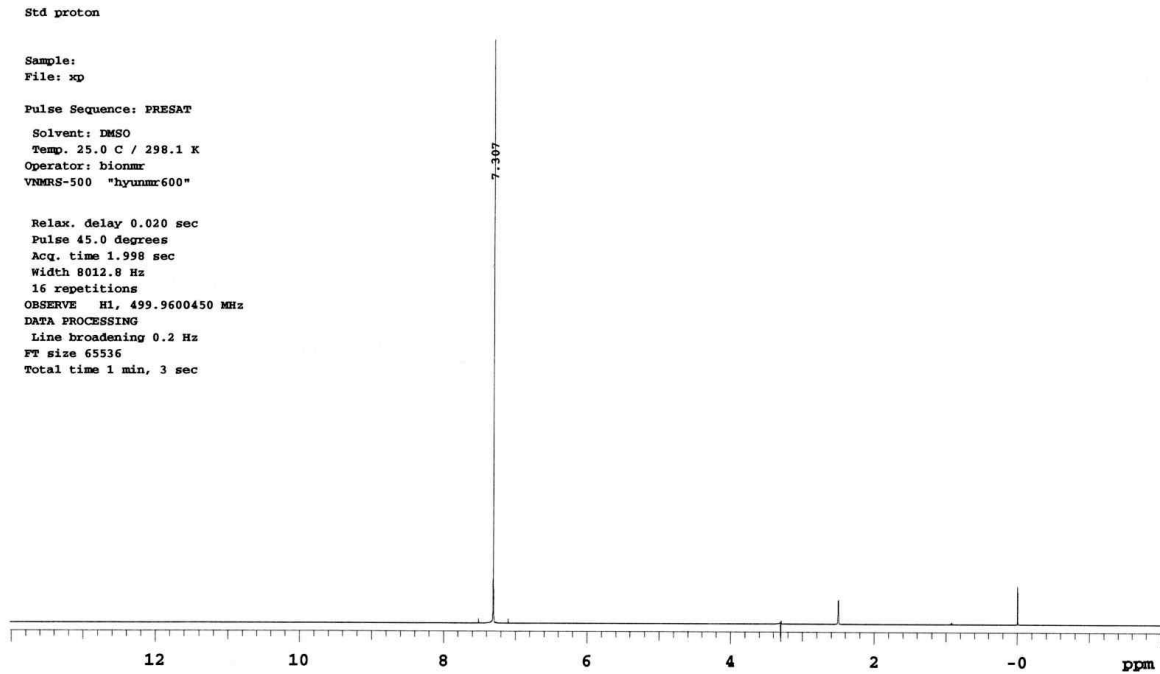


그림 32. PCE+TCE standard sample  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum

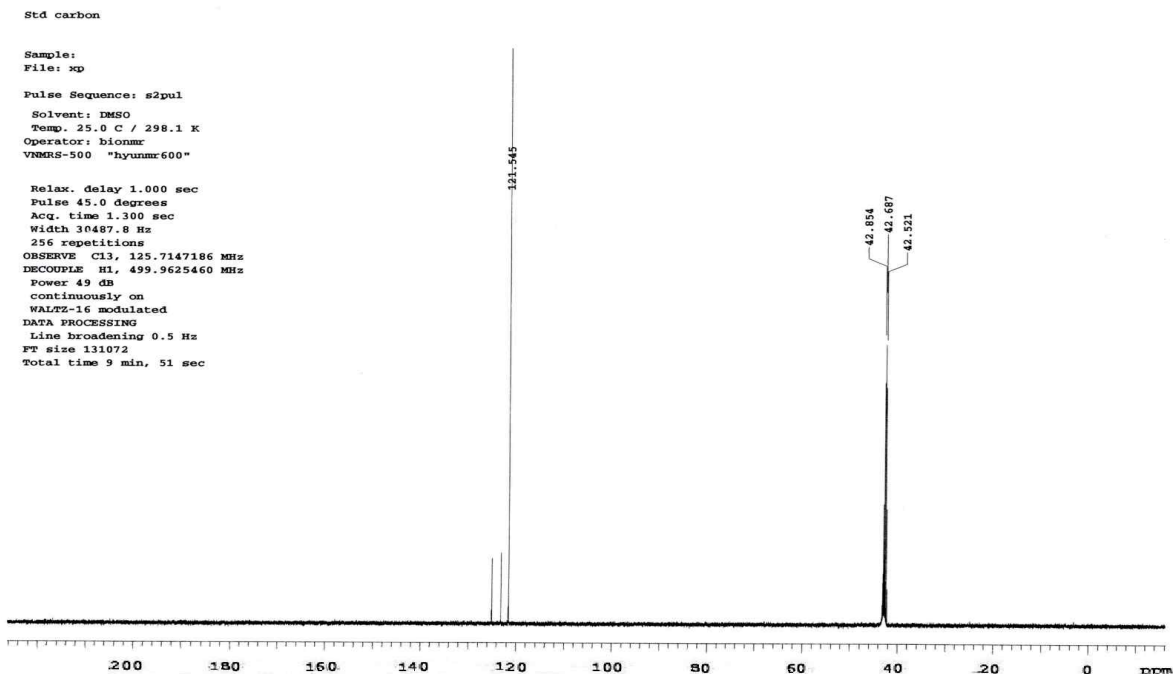
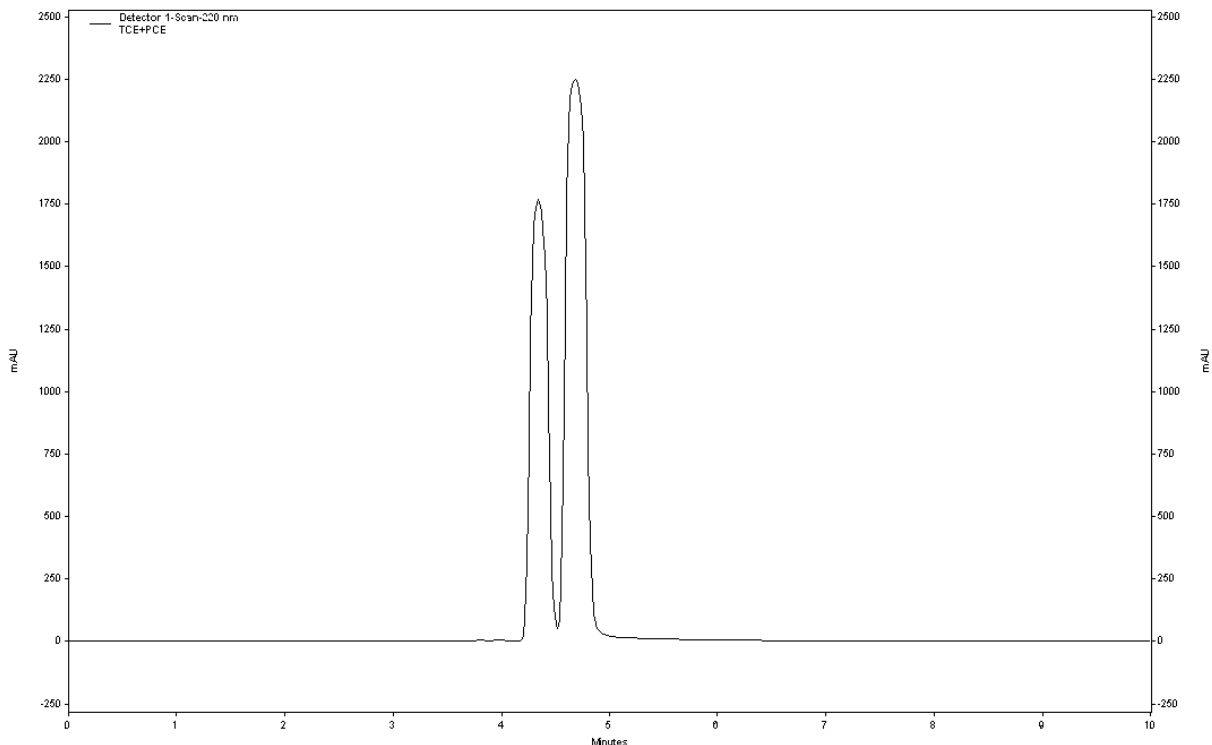


그림 33. PCE+TCE standard sample HPLC spectrum(220nm)



마찬가지로 A업체 및 B업체 업체들에서 사용한 왁스제거제의 분석 결과와 위에서 만든 대조 샘플의 스펙트럼을 비교한 결과 대부분의 대조 샘플의 스펙트럼 피크들이 왁스제거제의 분석 결과에 포함 되어 있는 것을 알 수 있었다. 특히 HPLC의 결과는 왁스제거제와 대조 샘플이 거의 같은 제품인 것처럼 결과가 얻어짐에 따라서 왁스제거제의 성분 중에 PCE뿐만 아니라 TCE의 성분도 상당한 양이 포함되어 있음을 알 수 있었다.

D업체 업체에서 사용한 탈유제의 경우, 구성 성분인 Alkyl ether compound로 인하여 peak의 모양이 넓게 나타나지만, PCE의 확인된 피크 위치를 비교해 본 결과 PCE의 특징을 나타내는 피크가 포함 되어 있었으며(그림20),  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum에서 약 120ppm 영역에서 C=C의 결합을 확인할 수 있다(그림24). 또한 HPLC 스펙트럼도 탈유제 속에 PCE가 포함되어 있음을 보여주는 결과를 얻었다(그림26). 하지만 이들 결과에서는 TCE라고 고려될 만한 피크가 확인되지 않았으므로, 본 연구에서 분석한 결과에 따르면 탈유제에는 TCE가 포함되어있지 않음을 확인하였다.  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼에서 탄소(C)를 나타내는 peak의 수가 더 나타나며, 크기가 다양한 점으로 볼 때, 왁스제거제와 탈유제의 원료성분은 PCE를 제외한 다른 유기화합물이 포함되어 있는 혼합물임을 알 수 있으며, 이는 탈유제에서 약 50%의 혼합비율을 가지는 Alkyl ether compound인 다른 유기물질에 의해 나타났음을 알 수 있었다.

표17. 3차 업체 원폐수 / 공업용수 분석결과

(단위 : mg/L)

| 항 목 \ 시 료 명 | 특례기준  | A업체<br>원폐수 | C업체<br>원폐수 | B업체<br>원폐수 | D업체<br>(공업용수) | D업체<br>원폐수 |
|-------------|-------|------------|------------|------------|---------------|------------|
| Cu          | 3     | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| Pb          | 0.5   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| As          | 0.25  | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| Se          | 1     | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| Hg          | 0.005 | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| Cd          | 0.1   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| Cr6+        | 0.5   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| CN          | 1     | 불검출        | 1.05       | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 페놀          | 5     | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| PCE         | 0.1   | 3.4170     | 0.0061     | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| TCE         | 0.3   | 4.2970     | 0.0104     | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 벤젠          | 0.1   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 사염화탄소       | 0.08  | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 디클로로메탄      | 0.2   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 1,1-디클로로에틸렌 | 0.6   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 1,2-디클로로에탄  | 0.3   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 클로로포름       | 0.8   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 염화비닐        | 1.0   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 아크릴로니트릴     | 1.0   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |
| 브로모포름       | 0.3   | 불검출        | 불검출        | 불검출        | 불검출           | 불검출        |

3차 원폐수 분석 결과를 위 표17에 나타내었다. 이 결과는 2차 결과와 비슷하게 B업체와 D업체 에서는 더 이상 특정수질유해물질이 검출되지 않았다. 이 두 업체에서는 1차 원폐수 검사 후 왁스제거제 또는 탈유제 사용 금지 권고 조치를 잘 이행하여 더 이상 Chlorine계 및 포름계 유해 물질들을 배출하지 않음이 확인되었다. 하지만, A업체 업체의 경우 상당히 많은 수치의 변화가 있었으나 여전히 PCE는 3.4170 ppm, TCE는 4.2970 ppm의 높은 수치가 검출되었다. 이 업체는 여전히 왁스제거제를 사용하고 있는 것으로 확인 되었고, 왁스제거제의 관리 및 사용이 처음에 비해 상당히 잘 이루어지고 있었으나 여전히 만족할 만한 결과를 만들어 내지 못하고 있었다. 또한 이전 분석에서는 검출되지 않았던 사염화탄소와 디클로로메탄이 특례기준치 보다는

낮지만 0.0222와 0.0122 ppm 검출된 것으로 보아 또 다른 원료를 사용하고 있는 듯 하였다. 이 두 유해 물질은 최근 정부에서 1급 수질오염 물질로 관심을 많이 가지고 있는 부분이라 관리 감독이 좀 더 철저히 이루어져야 할 부분이다. 이번 결과에서는 특례기준치 보다 낮게 검출되어 더 이상 고려하지 않기로 하였다.

표18. A업체 장소별 폐수 분석결과

(단위 : mg/L)

| 항 목 | 시 료 명       | 특례기준  | A업체 ①<br>기계엿 폐수 | A업체 ②<br>배합실 폐수 | A업체 ③<br>롤러실 폐수 | A업체 ④<br>폐수처리장 |
|-----|-------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
|     | Cu          | 3     |                 |                 |                 |                |
|     | Pb          | 0.5   | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | As          | 0.25  | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | Se          | 1     | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | Hg          | 0.005 | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | Cd          | 0.1   | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | Cr6+        | 0.5   | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | CN          | 1     | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | 페놀          | 5     | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | PCE         | 0.1   | 0.2446          | 0.8780          | 0.4112          | 3.4170         |
|     | TCE         | 0.3   |                 | 0.8000          | 0.3207          | 4.2970         |
|     | 벤젠          | 0.1   | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | 사염화탄소       | 0.08  | 불검출             | 불검출             | 불검출             |                |
|     | 디클로로메탄      | 0.2   | 불검출             | 불검출             | 불검출             |                |
|     | 1,1-디클로로에틸렌 | 0.6   | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | 1,2-디클로로에탄  | 0.3   | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | 클로로포름       | 0.8   | 불검출             | 불검출             | 불검출             | 불검출            |
|     | 염화비닐        | 1.0   | 불검출             |                 |                 | 불검출            |
|     | 아크릴로니트릴     | 1.0   | 불검출             |                 |                 | 불검출            |

여전히 많이 검출되고 있는 PCE와 TCE의 분석을 좀 더 자세히 알아보기 위하여 A업체 업체의 구역별 원폐수를 분석하였다. 먼저 업체를 방문하여 폐수 발생의 과정을 알아본 결과 발생하는 폐수의 경로는 ①→④로 이어지며, 타 업체 대비 왁스제거제의 사용량이 많으며, 특히 기계 및 날염 과정에 사용되는 벨트 청소를 실시 한 후 발생하는 폐수 중 PCE와 TCE의 농도가 급격하게 증가하게 됨을 알게 되었다. 이후 업체의 자체 폐수 처리장에 이들이 누적되어 높은 농도가 검출되는 것을 알 수 있다. 염

화비닐과 아크릴로니트릴의 경우 염료의 배합실 과정에서 발생하여 폐수로 합류되고, 염색과정 후 희석되거나 폐수 중에서 분해되어 처리장에서는 검출되지 않는 것을 근거로 하여 염료 내 포함되어있는 첨가제의 성분으로 판단된다.

C업체의 원폐수 3차 분석 결과에서는 특이하게 기준치(1 ppm) 이상의 CN(시안, 1.05 ppm)과 미량의 PCE(0.0061 ppm), TCE(0.0104 ppm)가 검출되었다. 이 업체를 방문하여 확인한 결과, 업체는 1차 검사 후 왁스제거제 및 탈유제 사용 금지 권고 조치 후 이들의 사용을 하지 않았고, 이에 2차 검사에서는 PCE 및 TCE가 원폐수에서 검출되지 않았다. 하지만 3차 검사에서 이들이 검출됨에 따라 원인을 분석해 본 결과, 검출원인으로 공업용수 혹은 처음 본 조사연구 시작할 때 제공한 원료 및 첨가제 외의 다른 원료의 사용에 의한 것으로 생각되어진다. CN의 검출은 RED계열 염료에 포함되어 있는 CN작용기의 영향이 큰 것으로 판단된다. 이처럼 염색 업체에서는 때에 따른 사용 원료가 다양하고 원료 속 화학물질들이 어떤 것인지 확실히 알려지지 않은 것들이 많기에 이들의 유해 물질이 생겨나는 원인과 그 발생 메커니즘을 밝히기가 쉽지 않다.

결론적으로, 업체에서 검출되는 특정수질유해물질 중 PCE 및 TCE와 같은 유해물질이 사용되는 원료에 포함된 것을 확인하였으며, 이에 연구제안자를 통해 각 사용업체에 왁스제거제 및 탈유제 등 염색기계의 벨트 내 잔류왁스의 세척에 쓰이는 원료에 대해 대체원료로 교체 및 시정조치가 이루어졌다. 연구제안자의 입장에서 향후 기타 염색 업체의 사용원료 등록 시 참고자료 및 특정수질유해물질 검출업체의 특정 원료사용에 대한 활용 가능한 참고자료로써 연구결과를 제공하였다.

업체에서 사용 중인 원료 및 첨가물에 특정수질유해물질이 포함되지 않았다는 관계자들의 견해와는 다르게 결론적으로 염색폐수에서 검출되는 특정수질유해물질의 발생원인과 반응메커니즘을 규명하기 위하여 각 업체에서 사용 중인 원료의 성분을 조사하는 과정에서 주요 검출물질인 PCE(Perchloroethylene)이 일부 염색공정 간 사용되는 원료 성분에 포함되어 있는 것을 확인하였으며, 추가적으로 TCE(Trichloroethylene)의 포함 여부를 확인하기 위하여 지속적으로 연구를 수행하고 있다. 이 밖에도 염료의 분산제(Dispersion agent)에 포함되어 있는 포름알데하이드(Formaldehyde)성분과 특정 염료(녹색)의 성분인 구리(Cu) 등 특정수질유해물질이 원료 및 첨가물에 포함되어 있는 것으로 확인되었으며, 업체의 폐수분석결과에서 확인되는 기타 특정수질유해물질의 발생 원인으로 판단된다. 검출되는 브로모포름과 클로로포름 물질은 주로 왁스, 그리스의 액 추출과정이나 염소소독의 부산물로 발생이 가능하며, 아크릴로니트릴은 안

료작업 중 첨가되는 암모니아(NH<sub>4</sub>OH)와 염료 작용기 중 프로필렌(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub>)의 반응이나, 아크릴섬유의 제조에 사용된 약품성분의 잔류성분에 영향을 받을 수도 있다.

표19. 현재 사용되는 특정수질유해물질이 포함된 원료목록

| 업 체 명 | 원 료               | 주요 성분                         |
|-------|-------------------|-------------------------------|
| A업체   | 대전방지제             | Formaldehyde                  |
|       | 왁스제거제             | Perchloroethylene             |
| B업체   | 염료분산제             | Zinc formaldehyde sulfoxylate |
|       | 섬유가공제 SAMTEX G-7  | Formaldehyde                  |
|       | 발염바인더             | Titanium 화합물                  |
|       | 고착증진제DK Fixer-800 | Acryl amide                   |
|       | 왁스제거제             | Perchloroethylene             |
| C업체   | 염료분산제             | Formaldehyde                  |
| D업체   | 탈유제               | Perchloroethylene             |
| 공통    | 염료                | Azo계 작용기                      |
|       | 염료용제              | Naphthalenesulfonic acid      |
|       | 유화제, 증점제          | 영업비밀성분 포함                     |

원료의 MSDS 성분목록과 각 업체의 염색폐수의 검출결과를 종합하여, 특정수질유해물질의 발생과 기타 유해화합물의 발생가능성이 있는 주요물질들이 포함된 원료들은 위 표와 같이 요약이 가능하며 사염과 날염공정 중 왁스사용기계의 세척용으로 사용되는 왁스제거제 외에도 염료의 분산제와 첨가물질에도 포름알데하이드와 아크릴아마이드, 나프탈렌 등의 특정수질유해물질이 포함된 것을 확인하였으며. 위 물질들의 실제 반응은 압력과 온도, pH 등 물리적 환경조건이 고려되지만, 실험실 환경에서는 일부 재현은 가능하나, 실제 염색공정에서 주어지는 고온, 고압의 환경조건형성이 어려운 부분이 있었다. 연구에 앞서 보다 신뢰도 높고 실제로 결과가 실용적으로 활용되기 위해 연구제안자와 함께 연구를 진행하였으며, 유해물질 검출로 실제 규명이 필요한 업체의 선정과, 정보 및 자료의 공유를 통해 염색공단 및 폐수처리시설에 대한 현실태를 파악할 수 있었다. 실제로 원료를 사용한 폐수제조와, 극한조건에서의 폐수 내 부반응에 대하여 연구를 진행하였으나, 폐수 내 첨가되는 원료성분 외에 부반응 과정으로 발생하는 추가물질은 확인할 수 없었으며, 이에 원료 내 첨가되는 물질 중 특정수질유해물질이 포함되어 있는 원료의 분석을 위주로 연구가 진행되었으며, 공정 간

사용하는 원료성분에 대한 정확성 있는 분석과 세밀한 조사를 통해 염색원료와 첨가물에 포함된 특정수질유해물질을 검출해내었다. 첨가되는 많은 유기화합물의 다양한 반응경로와 발생메커니즘을 파악하는 단계에서 검출유해물질의 1차적인 원인이 원료로 판명되어 연구진행자의 의도에 따라 원료분석 위주로 연구가 진행되었다.

과제연구를 진행하면서 현재 염색사업장 내 사용 중인 정확한 원료의 명칭과 목록, 성분목록표의 구성이 많이 미흡하였으며, 특히 일부 특정수질유해물질을 포함하였으나 표기하지 않았거나 규제대상인 물질임에도 불구하고 엄연히 첨가물로 사용되는 경우를 확인할 수 있었다. 2013~2014년을 기준으로 특정수질유해물질에 대한 범위가 확대되었으며, 환경문제가 대두됨에 따라 그 규제 및 행정적 처분을 통한 관리가 엄격해지면서 많은 조치가 이루어지고 있으나, 염색공정을 포함하여 기존에 특정수질유해물질을 일부 원료 및 주요 첨가물로 사용하는 업체에서는 그 대책이나 보완사항에 대한 대처가 시급한 것으로 판단되나, 전문적인 지식이 부족하기 때문에 원료와 첨가물의 선택 시 제품의 물질안전보건자료(MSDS)에 의존 할 수 밖에 없는 상황이다. 따

그림 34. 왁스제거제의 MSDS 중 누출사고 시 대처방법 부분

| 6. 누출사고 시 대처방법                |  |
|-------------------------------|--|
| 가. 인체를 보호하기 위해 필요한 조치사항 및 보호구 | (분진·흡·가스·미스트·증기·스프레이)의 흡입을 피하십시오.<br>닫힌 공간에서의 노출은 매우 유해할 수 있음<br>들어갈 필요가 없거나 보호장비를 갖추지 않은 사람은 출입하지 마시오.<br>매우 미세한 입자는 화재나 폭발을 일으킬 수 있으므로 모든 점화원을 제거하십시오.<br>모든 점화원을 제거하십시오<br>얽질러진 것을 즉시 닦아내고, 보호구 항의 예방조치를 따르시오.<br>오염 지역을 격리하십시오.<br>위험하지 않다면 누출을 멈추시오<br>피해야할 물질 및 조건에 유의하십시오 |
| 나. 환경을 보호하기 위해 필요한 조치사항       | 누출물은 오염을 유발할 수 있음<br>수로, 하수구, 지하실, 밀폐공간으로의 유입을 방지하십시오<br>환경으로 배출하지 마시오   |
| 다. 정화 또는 제거방법                 | 누출물을 모으시오.<br>다량 누출시 액체 누출물과 멀게하여 도량을 만드시오<br>불활성 물질(예를 들어 건조한 모래 또는 흙)로 얽지른 것을 흡수하고, 화학폐기<br>물 용기에 넣으시오.<br>소량 누출시 모래, 흙, 비가연성 물질로 흡수하십시오<br>소화를 위해 제방을 쌓고 물을 수거하십시오.<br>액체를 흡수하고 오염된 지역을 세제와 물로 씻어 내시오.  |

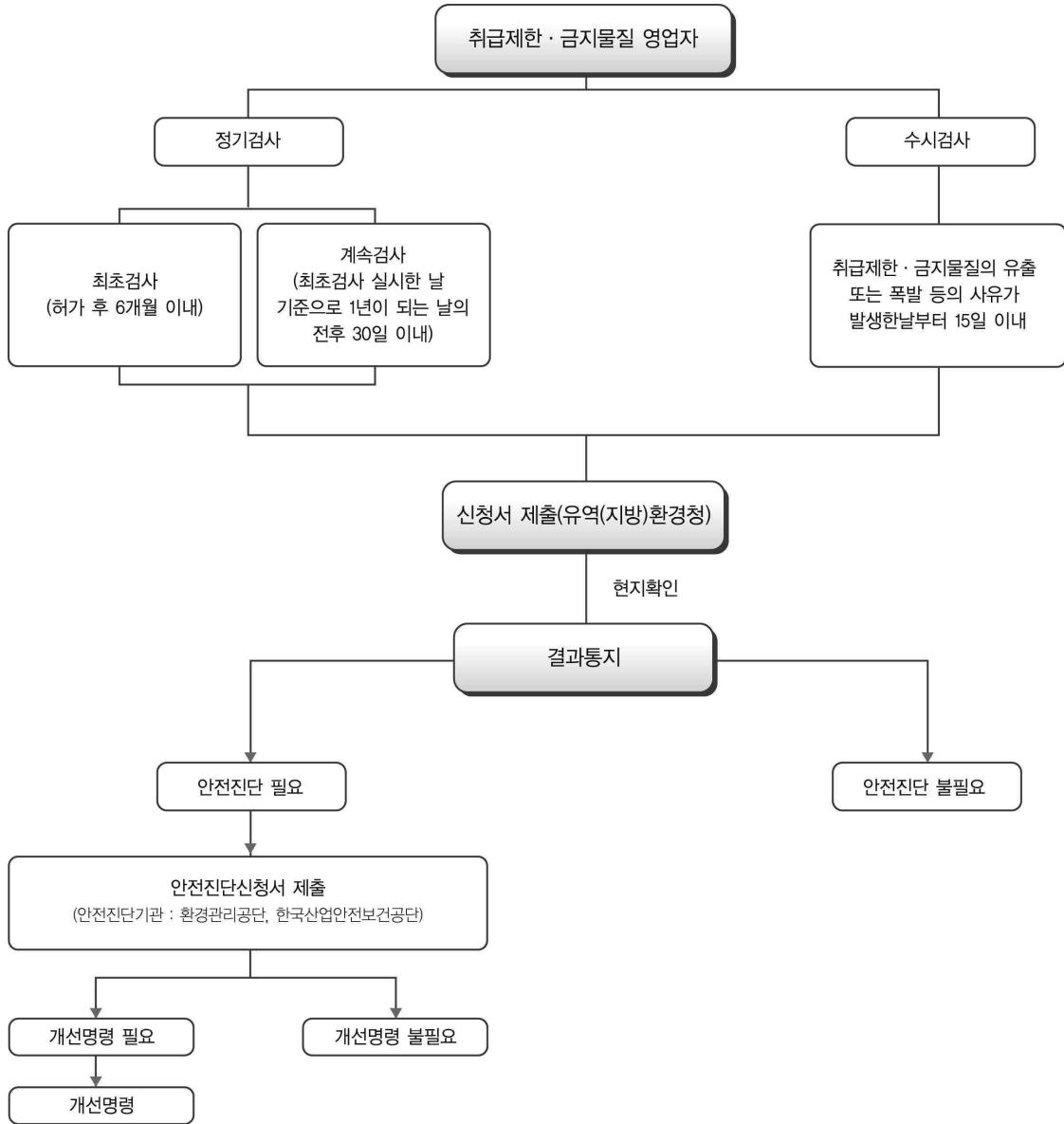
라서 각 제품을 제조하는 업체에서 MSDS가 제품의 정확한 성분목록을 포함하지 못할 경우 특정수질유해물질을 포함한 기타 오염물질들이 검출되는 문제가 발생할 수 있기 때문에 정직한 MSDS의 작성과 유지와 함께 원료제품을 사용하는 업체 측에서도 주기적인 원료목록의 갱신과 체계적인 관리가 중요할 것으로 판단된다.

MSDS에는 사용 중인 제품의 원료목록 뿐 만 아니라, 포함된 물질의 독성정보와 함께 원료의 유해성이 판단될 시 유출 및 배출과정에서의 대처방법이 상세하게 적혀있기 때문에, 제품을 사용하여 폐수가 발생하거나 토양 및 대기 중으로 유출 될 시 1차적인 조치를 취함으로써, 발생과 오염을 최소화 할 수 있도록 유도하고 있으나 대부분의 제품의 판매자와 업체 실무자는 이를 모르거나 간과하고 있다.

예를 들어, 현재 PCE가 포함되어있는 것으로 확인되는 왁스제거제의 MSDS정보에 따르면, 『누출 사고 시 대처방법』부분에 원료의 수중 유출 시 “용해 된 경우에는 농도가 10ppm이상이 되는 지역에 유출량의 10배에 해당하는 활성탄 등 흡착제를 사용할 것” 이라고 명시되어 있으며, 이는 원료가 사용된 폐수를 배출 할 시 활성탄이 장착된 흡착필터를 이용하여 1차적인 처리 후 배출할 경우 그 발생량이 대폭 감소할 수 있음을 의미한다. 염색공정 상 폐수로 배출될 수밖에 없는 제품에 하수구로의 유입을 방지해야하는 경고문구가 있는 것은 유해화학물질에 대한 사용규제 및 유해물질이 포함된 제품의 유통에 대한 체계적인 관리가 부족함을 의미하며, 위해 방지를 위한 현행체제의 개선과 종합적이고 지속적인 관리가 시급하다.

최근 성립된 유해화학물질 관리법에 의하면 이러한 유해물질의 취급시설에 대해 정기적인 검사 및 안전진단으로 지속적인 관리가 필요함을 명시하고 있다(그림35).

그림 35. 유해화학물질관리법 체계 중 취급시설의 정기·수시검사 및 안전진단



## 제 3 장 기대성과 및 활용방안

---

- 3.1 기대성과 .....
  - 3.2 연구 활용방안 및 향후추진계획 .....
-

## 3.1 기대성과

### 3.1.1 행정·산업적 측면

특정수질유해물질에 대한 배출기준과 행정규제가 엄격해지는 만큼, 염색사업장에서 갖는 많은 부담감을 덜 수 있으며, 특히 폐수배출시설에서 특정수질유해물질이 검출될 경우 비전문가 사업자와 행정관계자가 원인규명을 위해 시간과 분석비용 등 많은 불편함을 해소할 수 있고 결과적으로는 사업경영에 몰두할 수 있는 기업환경 분위기를 조성할 수 있다. 또한 폐수배출업소 특정수질유해물질 검출 시 행정처분 간 참고자료로 효율적인 업무처리가 가능해진다. 특히 유해물질검출의 원인물질의 사용을 자제함으로써 사전에 일부 유해물질의 검출을 방지하여 폐수의 처리 및 정수를 위해 소모되는 수자원과 비용을 절감하여 염색폐수 처리환경을 소폭 개선할 수 있다.

왁스제거제를 포함한 일부 원료들은 사염, 나염 염색공정에서 필수적으로 사용되는 왁스성분의 제거를 위해 필요하기 때문에, 충분한 조사가 이루어진 후 대체가 불가능할 시 특례기준의 완화 등 연구결과를 바탕으로 폐수 배출시설에 대한 추가적인 행정적 조치를 통해 사업자와 행정실무관계자의 검출로 인한 논쟁해결을 기대한다.

또한 왁스제거제 외에도 염료의 분산제 등 다른 유해물질이 포함된 원료에 대하여 제조업체의 영업 비밀성분 및 MSDS내 표기되지 않는 추가적인 물질에 대해 체계적인 정리를 이루어 앞으로의 염색 산업 및 유사분야에서 원료선택 시 사업자 측에서 폐수배출시설에 대한 설치허가 시 보다 정확한 행정처리가 가능해진다.

### 3.1.2 기술적 측면

폐수의 처리효율 개선 및 폐수 내 특정수질유해물질 검출분석 등 환경화학분야에서 앞으로의 관련 분석연구 간 참고와 응용자료로써 활용이 가능하며, 특히 유기합성 분야 중 염색 산업분야에서 원료 내 특정수질유해물질이 포함되지 않은 기존의 제품과 유사하거나 향상된 성능을 가진 대체원료의 개발과 공급이 시급하기 때문에, 첨가물 및 원료의 개발 등 관련 분야의 활성화를 기대한다. 예를 들어, 왁스제거제의 목표인 왁스성분을 제거할 수 있는 유기화합물 중 유해물질이 아니며 쉽게 분리되어 무해한 성질을 가진 화합물을 개발하여 대체공급이 원활하게 이루어진다면 기존의 염색 산업에 크게 영향을 미칠 것으로 판단된다. 또는 본 연구과제에서는 4곳의 대표적 염색사업장을 대상으로 조사하였지만, 타 공정산업에서 발생할 수 있는 특정수질 유해물질 발생에 관련하여 과학기술적 참고자료로써 활용을 기대한다.

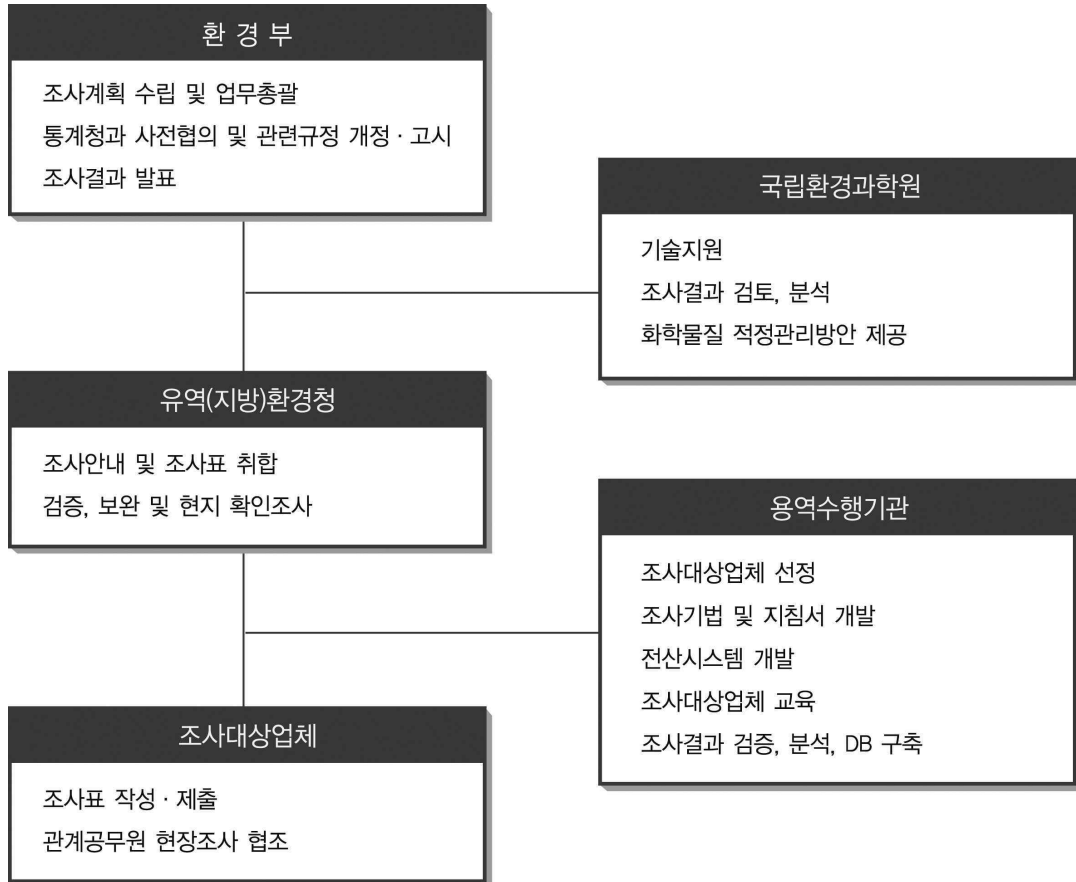
### 3.2 연구 활용방안 및 향후추진계획

섬유염색 공정 간 발생하는 폐수에서 검출되는 특정수질유해물질의 발생 원인규명을 목표로 진행된 조사연구로, 특정수질유해물질이 포함된 원료와 성분 분석실험을 통해 파악된 결과는 다음과 같이 활용될 수 있다.

- 염색사업자의 원료선택 및 폐수 수질오염배출예측서 작성 간 참고자료로 활용
- 염색공정폐수 성분검사 및 지도점검 시 행정자료 활용
- 염색단지 내 폐수배출시설등록 및 사전 인허가시 참고자료로 활용
- 공정에서 사용되는 원료 및 첨가물 중 원인성분 포함에 따른 사용규제 근거로 활용
- 공업용수에서 발생하는 유기물질 성분 분석 연구에 참고문헌으로 활용
- 업체별 사용품목, 폐수 발생량, 처리실태 등에 대한 기준자료로 활용
- 특정수질오염물질 원인성분 및 원료에 대한 대체물질 연구와 대응방안 추가연구

과제연구수행동안 파악된 현재 화학물질의 관리 및 체계화의 미흡사항을 근거로, 이를 보완하기 위한 추가적인 수행과제들이 필요 하다고 판단된다. 염색공정을 포함하여 각

그림 36. 유해화학물질관리법 체계 중 화학물질의 유통량 조사



사업장에서 현재 취급중인 화학물질의 사용량과, 제품을 생산하는 업체의 제조량 등을 파악하여 주요 우선 유해물질과 관리대상물질을 선정하여, 위해 상에 따른 환경배출관리 및 여러 국제협약 이행을 위한 기초자료로 활용하기 위한 위와 같은 조사가 실시되어 보다 체계적인 관리를 통한 미흡한 부분에 대한 보완이 이루어지길 기대한다. 위와 같은 정책을 바탕으로 기업과 공공기관의 지속적인 유해물질에 관한 정보공유를 통하여, 대기, 수질, 토양 등으로 배출되는 유해물질의 양을 자발적으로 유도할 수 있는 결과로 나타날 수 있다.

그림 37 유해화학물질관리법 체계 중 화학물질의 배출량 조사



이 외에도 관련사업 분야에서 참고자료로써 다양하게 활용될 수 있으며, 연구결과에 따라 대체원료 개발 및 타 공정으로 발생하는 폐수에 대한 분석 등 관련 연구과제제안으로 계속되어 지속적인 연구를 통해 더 나아가 친환경 대체원료 및 신기술의 개발과 환경문제 개선 등 국내 염색 산업과 행정기관에 긍정적인 효과를 기대한다.

향 후 연구기간동안 정확성 있고 신뢰도 있는 연구결과를 위해 본문 중 미흡한 부분을 보완하고자 하며, 분석기기를 이용한 원료 내 표기되지 않은 기타유해성분의 파악과, 검출된 특정수질유해물질에 대해 원료 물질 간 반응메커니즘의 파악, 염료에 포함된 국제유해물질에 관련된 내용을 추가적으로 조사할 계획이며, 필요 시 추가 폐수채취 및 분석을 통하여 연구기간 동안 최대한 내실 있는 결과를 유도해내고자 한다.

## 참 고 문 헌

---

Keun-Sung Yook, Dermination of organic pollutants in dyeing waste water. Analytical science & technology vol.10, no.5, 1997

Deok-Hee Cho\*, Il-Seok Song, In-Gu Kim, Woong-Soo Kim  
Jong-Bo Kim, Tae-Hyun Kim, Sun-Min Hwang, Woo-Kyong Nam, 2000,  
Analysis of formaldehyde using DNPH cartridge/LC-MS  
in the Ban-Woll · Shi-Hwa Industrial Complex,  
Korean J. Sanitation. Vol. 21, No. 1, pp.35~43(2006)

Heidi Griffith, 2004, Measuring Environmental Volatile Organic Compounds by U.S. EPA Method 8260B with Headspace Trap GC/MS, PerkinElmer Life and Analytical Sciences

명승운, 2005, GC/MS를 이용한 산업폐수중의 염화페놀류 분석, Analytical science & technology, VOL18, NO4, 320-328

Rajeev Jain and Shalini Sikarwar, 2006, Photocatalytic and adsorption studies on the removal of dye Congo red from wastewater, Int. J. Environment and Pollution, Vol. 27, Nos. 1/2/3,

Nicolae Chirila, 2014, Remarks on recent developments in the chemical oxido-reduction reaction used in treat the wastewater, Procedia Technology 12 ( 2014 ) 621 - 627

Andreas tiem and kathrin R shimidt, 2011, Sequential anaerobic/aerobic bio degradation of chloroethene-aspects of field appleication, science direct, 851, No of page7

Francesc Torrades , Julia García-Montaña, 2014, Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions, Dyes and Pigments 100 (2014) 184-189

홍지녀, 하진욱, 2002 ,광촉매의 구조 및 수용액PH가 TCE광분해 활성에 미치는 영향, applied chemistry Vol 6 No 1 380-383

김성진 선임 연구원 한국염색기술연구소, 대구 염색산업동향, 섬유패션산업동향 2012 2월호 74-76

Injung Lee, 2012, Determination of hazardous semi-volatile organic compounds in industrial wastewater using disk-type solid-phase extraction and GC-MS, ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY Vol. 25, No. 4, 236-241, 2012

포항공과대학교 환경공학부 김영모, 2009, 염색폐수 특성 및 처리 방법, DICER Report, 토픽리뷰, 2009년 9월

Han-River Environment Research Center Mee-Kyung Kim, 2008, Characteristics and Treatment Technologies of Textile Wastewater, 大韓環境工學{會誌·特輯- Special Feature - 3~8. 2008.

연세대학교 정보 산업공학과 손승희, 2010, 직물 염색공정에서 회수수를 활용한 친환경 생산계획, 2010년 대한산업공학회 추계학술대회 884-889

정봉진, 2006, 하수처리장에서 발생하는 악취 및 휘발성 유기화합물의 특성, 한국냄새환경학회지 제 5권 제 4호 245-251

최인자(원진노동환경건강연구소), GC/MS를 이용한 현장의 유기미지시료 분석

Current Opinion in Biotechnology 2011, 22:1-7

Shenghua Yue, Eberhard Karls University, Germany, 2012

METHOD 8260B VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY / MASS SPECTROMETRY (GC/MS), 1996

Optimization of activated sludge process design for the waste water from the large-scale dyeing industrial complex, Environmental Research Institute Yeungnam University

조혜윤, 대형병원 폐수의 수질특성 및 생태독성 평가, 물환경 poster session 234

유해화학물질 관리법 해설서, 환경부

이목영, 소규모 염색공장에서 펜톤산화에 의한 폐수처리 및 수질특성, 물환경 poster session 229-239

국립환경과학원 환경자원연구부 자원순환연구과 정성경, 도료공정에서 발생된 폐기물중 유기물질류의 함량 특성, p149

원호식, 2005, 반월공단 난분해성 염색폐수의 화학적/생물학적 처리공정 기술개발

임종현 윤봉희, 2005, 반월국가산업단지 토양환경조사, 환경부 보도자료

박주양, 2001, 반월 시화공단의 사업장 폐기물과 산업폐수의 발생, 관리 및 처리 현황의 database화

염색가공업, 한국산업안전보건공단

한국섬유개발연구원 김동권, 2007, 염색, 섬유지식정보 네트워크에 의한 섬유산업 정보화

환경부, 2004, 섬유염색업체용 화학물질 배출량 산정지침, 발간 번호 11-1480000-000710-14

전북대학교 환경공학과 박미영 종이제조 및 섬유제조업에서 발생하는 폐수의 공정별 성분분석

건국대학교 생명환경과학대학 식량자원학과 정일민, 페놀화학류 분석법

환경부, 2011, 수질오염공정시험기준

# 주 의 문

2014년 최종연구보고서(14-2-10-16)

## 섬유염색날염 폐수의 특정수질유해물질 발생 메커니즘에 관한 연구

발행인 : 센터장 원 호 식

발행일 : 2014년 11월 28일

발행처 : 안산녹색환경지원센터

주 소 : 경기도 안산시 상록구 사3동 한양대학교 내

전 화 : 031-400-4236, 436-8141~5

팩 스 : 031-400-4237

e-mail : agec@agec.or.kr

---

### ※ 주 의

1. 이 보고서는 안산녹색환경지원센터에서 시행한 환경기술연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 안산녹색환경지원센터에서 시행한 환경기술연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.