

## 수도권매립지 침출수의 유기화합물 동정

주창한, 김진한, 송수성  
환경관리공단 수도권사업본부

### Identified Organic Compounds in Sudokwon Landfill Leachate

Chang-Han Joo, Jin-Han Kim and Soo-Sung Song  
The Sudokwon Division, Environmental Management Corporation  
Seo-gu Baekseok-dong 58, Incheon 404-140, Korea

The leachate may constitute a various organic and inorganic substances. Therefore knowledge of the quantity and composition of leachate is important in designing treatment facility and determining environment risk. The purpose of this paper is to analyze to the organic compounds in leachate from Sudokwon, Kyongsedong and Nangido landfill in order to identify specific organic compounds. The analyses were made with Gas Chromatography/Mass Spectrometer. Organochlorine insecticides in Sudokwon landfill leachate were not detected. The 76 organic compounds were analyzed in leachate, but the 41, 36, 14 organic compounds were identified in Sudokwon, Kyongsedong and Nangido landfill leachate respectively. The number of identified organic compounds decreased with increasing age of the landfill.

**Key words** : GC/MS, leachate, organic compound, organochlorine insecticide

#### 1. 서론

침출수 중에 포함되어 있는 유기물질은 매립하는 폐기물의 종류, 매립 후 분해정도, 매립조건에 따라 성분이 매우 다양하다. 또한 이러한 성분들은 계속 변화하므로 침출수 처리 공정 결정, 침출수 공정 운영 및 장기적인 침출수 처리 계획을 수립하는 데 어려움이 있다. 침출수로 인한 환경 오염을 최소화 하기 위하여 발생된 침출수를 기준 이하로 처리하는 것은 매우 중요한 일이다. 그러나 지하수를 오염시킬 수 있는 환경 위해성 물질이 침출수 중에 존재하는가? 어떤 유기물질이 침출수 처리에 영향을 주는가? 농도는 어느 정도인가? 등을 확인하는 것도 침출수 처리 계획 수립 및 매립지 설치 운영에 중요한 분야이다. 이러한 연구들은 외국에서는 이미 1970년대에 Chian 등<sup>1,2</sup>에 의하여 연구가 되었으며 1980년대에는 특성분석<sup>3</sup>과 그 성분들의 정밀 연구<sup>4</sup>가 최근에는 유해물질들의 전이에 대한 연구가 진행되고 있다. 국내에서는 지금까지 주로 COD기준으로 침출수를 관리하고 있

으며 국내 침출수 중에 포함되어 있는 유해물질의 특성 및 성분조사에 대해서는 거의 조사된 실적이 없는 상태이다. 유해물질의 환경 위해성에 관한 관심이 증가되고 있으므로 매립이 완료된 매립지의 침출수와 매립이 진행중인 매립지의 침출수에 포함되어 있는 유기물질의 분석은 중요하다고 생각된다. 본 연구에서는 gas chromatography/mass spectrometer(GC/MS)를 이용하여 침출수 중에 존재하는 유기물질을 확인하였으며 몇 가지 화합물들은 표준물질을 사용하여 농도를 분석함으로써 침출수 처리 계획 수립 및 환경오염방지 계획 수립에 참고로 사용하고자 한다.

#### 2. 재료 및 방법

##### 2.1. 시료

현재 매립이 진행중인 수도권매립지('92~)와 오래전 매립이 완료된 서울시 난지도매립지('78~

'93), 인천 경서동매립지('90~'92)의 침출수를 대상으로 하였으며, 1998년 8월 31일에 채수한 시료를 채수 즉시 dichloromethane으로 추출하여 사용하였다.

## 2.2. 실험방법

COD, BOD는 수질오염공정시험법에 준하여 분석하였고 유기염소계 살충제는 Standard Method<sup>5</sup>의 분석방법에 따라 시료를 1000 배 농축 후 분석하였다. TOC는 Dohrmann사의 DC-180기기를 사용하였으며 침출수의 유기물질 추출에 사용한 dichloromethane(J.T.Baker, 미국), tert-butylmethyl ether(J.T.Baker, 미국), hexane(J.T.Baker, 미국)는 HPLC급 시약을 사용하였으며 기타 언급이 없는 시약은 특급이나 1급 시약을 사용하였다.

침출수 중 염기성 물질과 중성 물질은 Birgit Schultz<sup>6</sup>이 사용한 방법을 이용하여 침출수 시료 1 l에 dichloromethane 200 ml를 넣은 후 자석교반기를 이용하여 1시간 동안 교반 후 층 분리하여 dichloromethane층은 보관하고 수층만 다시 dichloromethane 50 ml로 2회 추출하여 dichloromethane층은 보관중인 dichloromethane층에 합친다. 이 합쳐진 dichloromethane층에 0.5M NaOH 50 ml를 넣고 2회 추출하여 층 분리 후 dichloromethane층은 sodium sulfate를 이용하여 탈수시키고 30°C에서 농축시킨 후 GC/MS를 이용하여 중성 물질 및 염기성 물질을 분석한다. NaOH층은 4M HCl을 이용하여 pH를 2~3으로 조절한 후 dichloromethane 50 ml를 첨가하여 2회 추출하고 dichloromethane층을 분리한 후 sodium sulfate로 탈수시킨 후 30°C에서 농축시켜 GC/MS로 산성 물질을 분석한다. 산성 물질인 유기산은 GC 분석시 tailing 현상이나 ghost 현상이 발생하므로 분석전 메틸화를 시켜 분석을 한다. 유기산의 메틸화는 C. Oman과 P. Hynning<sup>7</sup>이 유기산 분석에 사용한 방법을 이용하여 침출수 시료 1 l를 황산으로 pH 2로 조절한 후 hexane : tert-butyl methyl ether(2:1) 혼합 용매 80 ml로 2회 추출한 후 유기용매층을 2 ml가 될 때까지 농축하고 HCl/methanol 300 ml를 첨가하여 75°C에서 15분간

반응 시킨 후 증류수 4 ml를 첨가한다. 이 반응이 끝난후 hexane : tert-butyl methyl ether(2:1) 혼합 용매 15 ml로 2회 추출하고 유기용매층을 sodium sulfate를 사용하여 탈수하고 유기용매가 거의 없어질 때까지 농축시킨 후 hexane을 소량 첨가하여 시료를 녹인 후 실리카겔 컬럼을 통과시킨 후 hexane으로 용리시키고 hexane 용리액은 버리고 벤젠으로 용리시킨 용리액을 GC/MS 이용하여 유기산분석을 한다.

GC/MS는 Kratos사 Concept 2S를 사용하였으며 70eV의 전자충격이온화 방식을 사용하였고, GC는 Simadzu사 GC-14A를 사용하였으며 컬럼은 J&W DB-5ms(60m×0.25mm I.D×0.25μm)를 사용하였다. 주입기 온도는 270°C, Interface는 280°C, 컬럼은 60°C에서 2분간 머무른 후 120°C까지는 5°C/min으로 120°C에서 270°C는 8°C/min으로 승온하여 270°C에서 20분간 정지했다. 검출된 봉우리는 Wiley/NBS Library를 이용하여 성분을 확인하였고 aniline의 11 개 물질은 표준물질을 구입하여 같은 조작을 함으로써 침출수에 포함된 물질을 정량 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 일반 물성

국내 매립지 중에서 수도권, 경서동 및 난지도 매립지의 COD, BOD등 일반 물성을 Table 1에 나타내었다. BOD/COD<sub>Cr</sub>의 값을 보면 수도권매립지 침출수는 0.53, 경서동매립지 침출수는 0.06, 난지도매립지 침출수는 0.07로 나타나 경서동 및 난지도매립지는 상당히 안정되었음을 알 수 있다.

### 3.2. 유기염소계 살충제 분석

유기염소계 살충제는 살충제로서 효과가 높은 반면에 화학적으로 매우 안정하여 자연에서 분해가 잘 되지 않아 동식물체에 축적되어 결국은 인체에 치명적인 영향을 준다고 알려져 있으므로 지속적인 감시가 필요한 화합물이다. 수도권매립지에

**Table 1.** General parameters analyzed in raw leachates from three landfills:

Parameters	Sudokwon	Kyongseong	Nangido	Gryta landfill in Sweden <sup>7</sup>		
				Point 1	Point 2	Point 3
pH	7.7	7.9	8.2	7.6	7.2	7.4
BOD(mg/ℓ)	2,080	88	32	64*	43*	910*
COD <sub>Min</sub> (mg/ℓ)	1,034	691	238			
COD <sub>Cr</sub> (mg/ℓ)	3,945	1,409	465	600	460	2,100
TOC(mg/ℓ)	1,227	225	154			

\* : BOD<sub>7</sub>

반입되는 폐기물 중의 농산물들에서도 유기염소계 살충제를 사용하였을 가능성이 있고 타 경로를 통하여 유기염소계 살충제가 유입될 가능성이 있다. 따라서 수도권매립지 침출수를 Standard Methods<sup>5</sup>에서 제시한 유기염소계 살충제 분석 방법을 이용하여  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC, heptachlor, aldrin, dieldrin, edrin, chlordane, heptachlor epoxide, 4,4-DDE 및 4,4-DDD 등 10 개 유기염소계 살충제를 분석하였으나 검출한계 이하로 나타났다. 따라서 아직까지 수도권매립지 침출수는 유기염소계 살충제에 의한 영향은 없는 것으로 나타났으나 지속적인 관찰이 필요할 것으로 판단된다. 각 유기염소계 살충제의 검출한계는 Table 2.에 나타내었다.

**Table 2.** Detection limit of some organochlorine insecticides.

Substances	Detection limit ( $\mu\text{g}/\ell$ )
$\alpha$ -BHC	0.5
$\beta$ -BHC	0.3
Heptachlor	4
Aldrin	0.4
Heptachlor epoxic	0.2
Chlordane	1
4,4-DDE	0.04
Dieldrin	0.8
Edrin	2
4,4-DDD	0.2

### 3.3. 유기물질 분석

매립지 침출수 중에 존재하는 유기화합물질들의 종류와 매립 기간에 따른 유기물의 변화 특성을 알기 위하여 수도권, 경서동, 난지도의 침출수를 대상으로 총 76 개 유기화합물을 선정하여 정성분석 하였고, 이중 12 개의 유기화합물에 대해서 정량분석을 하였다. 그 결과 수도권매립지 침출수에서는 41 개의 유기물질, 경서동매립지 침출수에서는 36 개의 유기물질, 난지도매립지에서는 14개의 유기물질의 존재를 확인하였다. 이러한 유기물질들은 BOD, COD<sub>Cr</sub>의 농도가 낮을수록 확인이 어려웠고 확인된 유기물질의 종류도 적었다. 매립지의 안정화 과정은 회분식으로 운영되는 혐기성 소화 과정과 매우 유사하고 혐기성 소화에서는 지방산이 많이 생성된다.<sup>8,9</sup> 침출수 중에 포함되어 있는 유기성분 중 유기산 화합물이 가장 많은 비율로 존재한다고 알려져 있으므로<sup>10,11</sup> 검출되는 유기산의 종류와 매립지 안정화 정도를 살펴보면 BOD가 2,080 mg/ℓ, COD<sub>Cr</sub> 3,945 mg/ℓ, BOD/COD<sub>Cr</sub>=0.52로 현재 매립이 진행 중인 수도권매립지 침출수의 경우 다양한 종류의 유기산이 검출되고 있으므로 혐기성 소화가 활발하게 일어나고 있다고 볼 수 있다. 난지도매립지 침출수와 경서동매립지 침출수의 경우 BOD값은 각각 32 mg/ℓ, 88 mg/ℓ 이고 BOD/COD<sub>Cr</sub>=0.07, 0.06으로 혐기성 분해가 거의 완료된 단계이고 매립지 안정화가 상당히 진행된 것으로 추정 할수 있으나 BOD/COD<sub>Cr</sub>의 비는 비슷

하여도 COD<sub>Cr</sub> 값이 1,409 mg/l로 상대적으로 높은 경서동매립지 침출수의 경우 검출되는 유기산의 종류가 수도권매립지의 침출수와 거의 비슷하다. 그러나 COD<sub>Cr</sub> 값이 465 mg/l로 낮은 난지도 매립지의 침출수는 검출되는 유기산이 없다. 따라서 경서동매립지의 경우 BOD/COD<sub>Cr</sub>=0.06으로 낮은 값이지만 다양한 유기산의 검출로 보아 아직도 폐기물의 혐기성 소화가 일어나고 있지만 난지도 매립지의 경우 검출되는 유기산이 없으므로 혐기성소화가 완료되었을 가능성이 높고 안정화가 많이 진행된 것으로 추정된다. 따라서 BOD/COD<sub>Cr</sub> 비가 비슷하여도 검출되는 유기산의 종류는 차이가 날 수 있으므로 매립지의 안정화 정도, 매립지의 연령에 따른 침출수 처리 방법, 처리 효율 검토에는 유기산을 분석하면 좀더 정확한 자료를 얻을 수 있을 것으로 추정된다. 그러나 유기산 분석은

메틸화의 효율에 따라 검출한계가 틀려질 수 있으므로 좀더 정밀한 분석이 필요하다고 판단된다. Sweden의 Gryta매립지<sup>7</sup>와 비교 시 수도권매립지 침출수에서 좀더 많은 지방산이 검출되었고 인 화합물의 경우 Gryta매립지에서는 많이 검출되었으나 수도권, 경서동, 난지도에서는 검출되지 않아 대조를 보였다. 페놀 화합물의 경우 Gryta매립지 침출수는 다양한 페놀 화합물이 검출되었으나 수도권매립지 침출수는 3/4-methyl phenol의 농도가 아주 높게 나타났으나 페놀 화합물 종류는 적었다. 또한 Gryta매립지에서는 나프탈렌 화합물, phthalic 화합물이 많이 검출되었으나 수도권에서는 검출되지 않았다. 수도권, 경서동 및 난지도매립지 침출수에서 확인된 유기화합물의 종류는 Table 3과 같다. 또한 몇 개의 크로마토그램을 Fig. 1, 2, 3에 나타내었다.

**Table 3.** Identified organic compounds in leachates from Sudokwon, Kyongsedong, Nangido landfill. (단위: µg/l)

Substance	No	Sudokwon	Kyongsedong	Nangido	Gryta landfill in Sweden <sup>7</sup>		
					Point1	Point2	Point3
<b>Aliphatic Compound</b>							
Tri-n-butylphosphate		-	-	-	<2	<2	6.6
Hexanoic acid	1	+	+	-	+	+	+
2-Ethylhexanoic acid		-	-	-	-	-	+
Tetradecanoic acid	2	+	+	-	-	-	+
Hexadecanoic acid	3	+	+	-	-	-	+
Octadecanoic acid	4	+	+	-	-	-	+
Triethylphosphate	5	+	-	-	+	+	+
Tributylphosphate		-	-	-	+	+	+
Tris(2-chloroethyl)phosphate		-	-	-	-	-	+
Heptanoic acid	6	+	+	-			
Octanoic acid	7	+	+	-			
Nonanoic acid	8	+	+	-			
Decanoic acid	9	+	+	-			
<b>Alicyclic compound</b>							
Cyclohexancarboxylic acid	10	1770	300	-	-	-	+
Chlorendic acid		-	-	-	+	+	+
Fenchon	11	+	+	-	+	+	+
Camphor	12	160	50	-	+	+	+
Cyclohexanol	13	+	-	-			
1-Methyl-4(2-propanol-2-yl)cyclohexane	14	+	-	-			
2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol	15	+	+	-			
Caprolatam		-	+	-			
5-Methyl-2-oxo-tetra-hydrofuran		-	-	-			
5-Methyl-2(1-methylethyl)cyclohexanol		-	-	-			
5-oxo-Camphor		-	-	-			

- : Not Detected, + : Identified

Table 3. Continued

(단위:  $\mu\text{g}/\ell$ )

Substance	No	Sudokwon	Kyongsedong	Nangido	Gryta landfill in Sweden <sup>7</sup>		
					Point1	Point2	Point3
<b>Phenolic Compound</b>							
Phenol	16	210	-	-	<1	<1	27.3
3/4-Methyl phenol	17	1100	130	-	<1	<1	34.3
p-Nonylphenol		-	-	-	<10	<10	106.6
2-Methyl phenol	18	20	10	-	-	+	+
2-Isopropylphenol	19	+	+	+	+	+	-
2,4-dimethylphenol	20	10	-	-	+	+	-
2,6-dimethylphenol		-	-	-	+	+	+
3,4-dimethylphenol	21	+	+	-	+	+	-
3,5-dimethylphenol		-	-	-	+	+	+
4-Chloro-o-cresol		-	-	-	+	+	+
4-Chloro-m-cresol		-	-	-	+	+	+
Tert-butylphenol	22	+	+	+	+	+	-
2-Benzothiazolol	23	+	+	+	+	+	+
2,2'-Dihydroxydiphenylethane		-	-	-	+	-	-
4,4'-Dihydroxydiphenylmethane		-	-	-	+	-	-
3-Ethylphenol	24	+	-	-	-	-	-
Bisphenol-A	25	300	1700	-	-	-	-
p-Methylguariacol		-	+	-	-	-	-
<b>Monocyclic aromatic Compound</b>							
1,2-Dichlorobenzene		-	-	-	1.3	<1	1.11
1,4-Dichlorobenzene		-	-	-	1.1	<1	<1
Bezoic acid	26	700	-	-	-	-	+
3,5-Dimethyl benzoic acid	27	+	+	-	+	+	-
Phenylacetic acid	28	+	+	-	-	-	+
3-Phenylpropionic acid	29	+	+	-	-	-	+
2-(4-chloro-2-methylphenoxy)-propionic acid		-	-	-	+	-	-
N,N-Diethyl-3-methylbenzamide		-	-	-	+	+	+
N-Butylbenzenesulfon amide		-	-	-	+	+	+
Aniline	30	160	60	-	-	-	-
2-Phenyl-2-propanol	31	+	+	+	-	-	-
3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionic acid	32	+	+	+	-	-	-
2,6-Di-tert-butyl-quinone	33	+	-	-	-	-	-
2-(4-Isobutylphenyl)propionic acid	34	+	+	+	-	-	-
Benzenemethnol		-	+	-	-	-	-
Benzeneethanol		-	+	-	-	-	-
Toluidine		-	-	+	-	-	-
<b>Bicyclic aromatic Compound</b>							
Diphenylamine		-	-	-	2.3	3.5	<2
Naphenylamine		-	-	+	10.6	4.5	3.8
1-Methylnaphtalene		-	-	-	1.6	1.1	<1
2-Methylnaphtalene		-	-	-	2.1	1.4	<1
1,1-Biphenyl	35	20	10	10	-	-	-
Benzophenon		-	-	+	-	-	-
<b>Polycyclic aromatic Compound</b>							
Phenantrene		-	-	-	1.1	<1	<1

- : Not Detected, + : Identified

Table 3. Continued

(단위:  $\mu\text{g}/\text{l}$ )

Substance	No	Sudokwon	Kyongsedong	Nangido	Gryta landfill in Sweden <sup>7</sup>		
					Point1	Point2	Point3
<b>Heterocyclic Compound</b>							
Dethroabietic acid	36	+	-	-	+	+	+
<b>Phthalic Compound</b>							
Diethylphthalate		-	-	-	<10	<10	94.9
Di-n-butylphthalate	37	190	90	30	<5	<5	14.5
Butylbenzyl phthalate		-	-	-	<50	<5	14.5
Ethylhexylphthalate	38	+	-	-			
<b>Miscellaneous Compound</b>							
Octasulfur	39	+	+	-	+	+	+
Nicotine	40	900	170	-			
7-Methylindole	41	+	+	-			
Caffein		-	+	-			
3-Methoxy-4,7-dimethyl-isoindole		-	-	+			

- : Not Detected, + : Identified

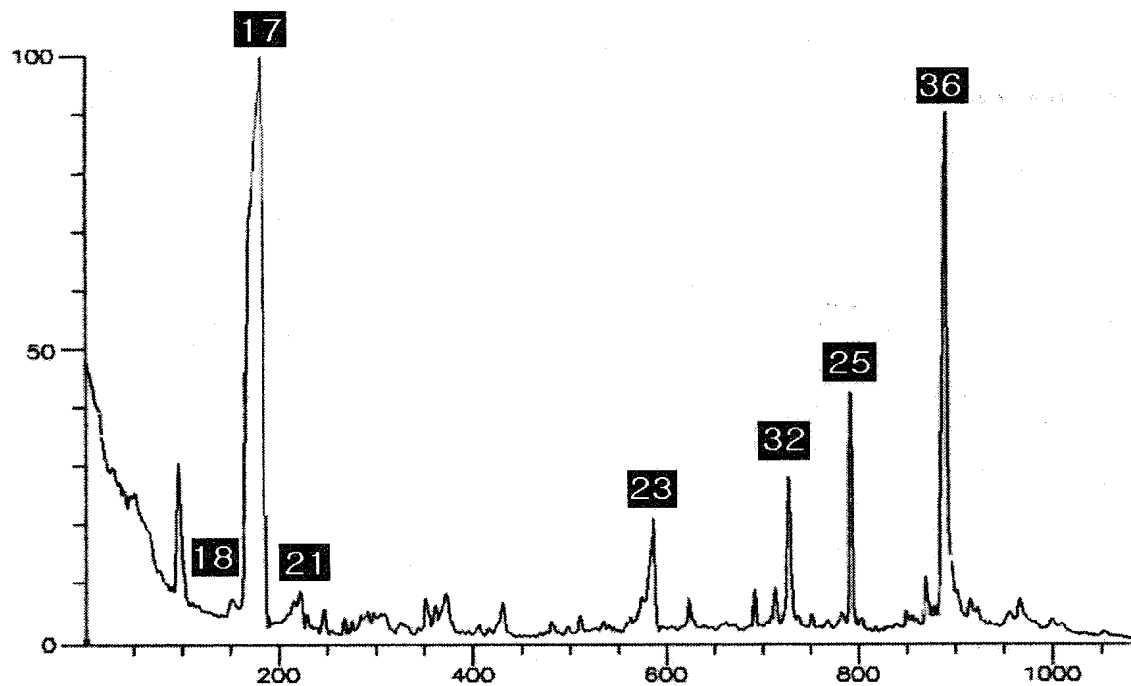


Fig. 1. GC/MS chromatogram of the basic/neutral fraction of extract from Sudokwon landfill leachate.

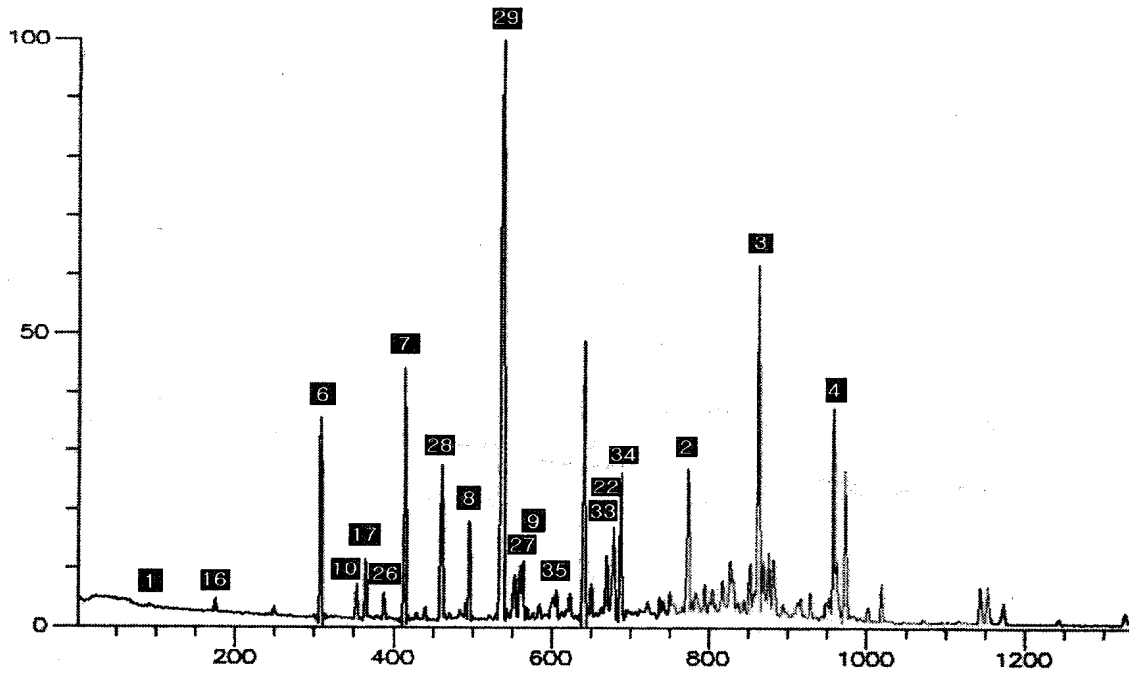


Fig. 2. GC/MS chromatogram of the acidic fraction of extract from Sudokwon landfill leachate.

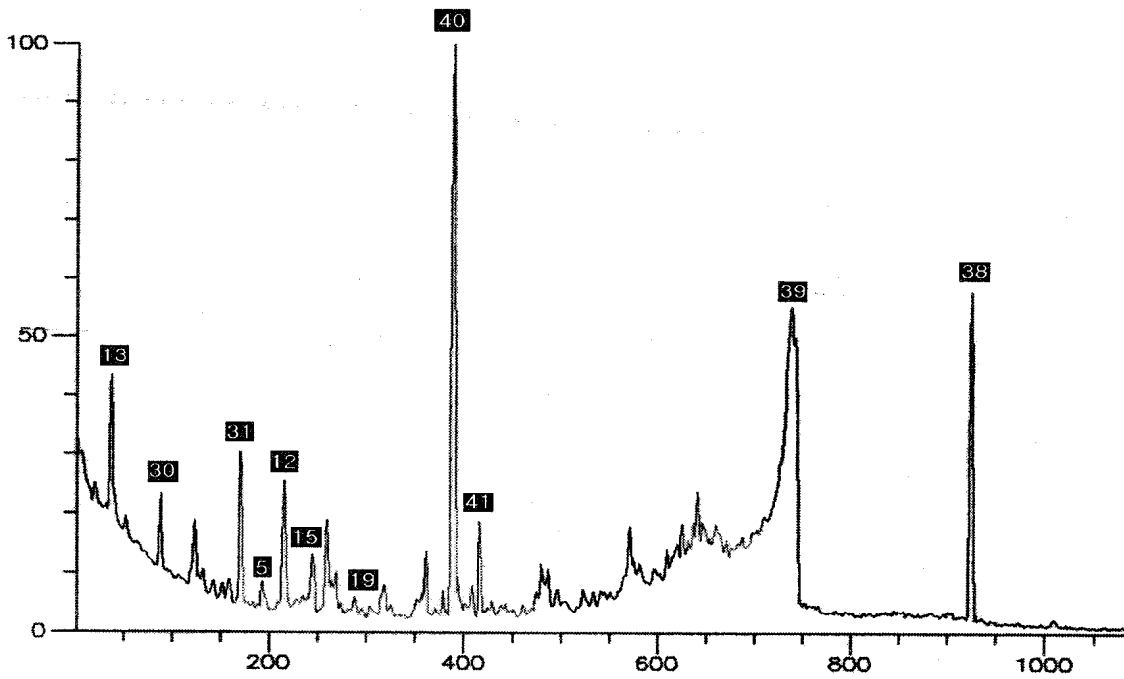


Fig. 3. GC/MS chromatogram of the methylation from Sudokwon landfill leachate.

## 4. 결 론

수도권, 경서동 및 난지도매립지의 침출수를 dichloromethane으로 추출한 후 GC/MS로 분석한 결과는 다음과 같다.

- 1) 수도권매립지 침출수에서는  $\alpha$ -BHC 등 10개의 유기염소계 살충제는 검출되지 않았다.
- 2) 총 76개 유기화합물을 선정하여 분석한 결과 수도권매립지 침출수에서 41개, 경서동매립지 침출수에서 36개, 그리고 난지도매립지 침출수에서 14개 화합물이 있음을 확인하였다.
- 3) 경서동매립지, 난지도매립지 침출수의 BOD는 100이하로 낮은 값이지만 난지도매립지 침출수에서는 검출된 유기산이 없으나 경서동매립지 침출수는 수도권매립지 침출수와 비슷한 종류의 유기산이 검출되는 것으로 보아 난지도매립지는 안정화가 상당히 진행되었고 경서동매립지는 아직도 산분해가 진행되고 있다고 추정된다.
- 4) Gryta매립지와 비교시 수도권매립지 침출수에서는 인 화합물, 페놀 화합물은 적게 검출되었으나 크레졸, 니코틴 등이 높은 농도로 검출되었다.

## 참고문헌

1. E. S. K. Chian, *Water Research*, **1977**, 11, 225-232.
2. M. Khare and N. C. Dondero, *Environ. Sci. & Tech.*, **1977**, 11, 814-819.
3. J. Artiola-Fortuny and W. H. Fuller, *J. Environ. Qual.*, **1982**, 11, 663-669.
4. H. J. Ehrig, *Waste Mgmt. Res.*, **1983**, 17, 699-705.
5. APHA, **1992**, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th", American Public Health Association, Washington, D.C.
6. B. Schultz and P. Kjeldsen, *Water Research*, **1986**, 20(8), 965-970.
7. C. Oman and P. Hynning., *Proceedings Sardinia 91. Third International Landfill Symposium S. Margherita di Pula Cagliari.*, **1991**, 14-18.
8. M. H. Henderson and T. A. Steedman, *J. Chromatography*, **1982**, 244, 337-346.
9. C. T. Yan and J. F. Jen, *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 259, 259-264.
10. O. J. Johansen and D. A. Carlson., *Water Research*, **1976**, 10, 1129-1134.
11. 주창한, 문동호, 박철균, 한국폐기물학회지 투고중.