

## UF를 이용한 수도권지역 매립지 침출수의 유기물질 특성분석

이 준 흥

환경관리공단 수도권사업본부

### Analysis of Organic Matter in Leachates from Metropolitan Area Landfill Sites Using Ultrafiltration

Jun Heung Yi

*Sudokwon Landfill Division, Environmental Management Corporation*  
Seo-gu Backseok-dong 58, Incheon 404-140, Korea

In order to find the characteristics of molecular distribution on landfill site leachate, treated or raw samples from 3 municipal waste landfill site in metropolitan area were cut-offed by ultrafiltration, and analysed various organic terms ; TOC, COD, total protein, total carbohydrate, carboxyl group, carbonyl group and phenolic hydroxyl group. From the results of molecular sieve by UF and TOC and COD analysis, it was shown that the low molecular weight organic matters were leached easier than high, because almost of organic matters of raw leachate had molecular range below 1000, and the older landfill site, the lower concentration of it. The concentration of carboxyl group was very high in raw leachate of young landfill site(Sudokwon), and the concentration of protein and carbohydrate having high molecular weight in general was relatively high in old one(Kyongsedong, Nangido). This is because small molecule is more soluble than big one in general. In Sudokwon leachate treatment process, it was confirmed that low molecular weight organic matters below 1000 were treated easily in biological process, on the other hand, those of over 1000 were treated in chemical process(Fenton) effectively. In the viewpoint of specific organic groups, almost of carboxyl group were treated in biological process, and chemical process is more effective for treatment of protein, carbohydrate and carbonyl group.

**Key word** : molecular distribution, metropolitan area, ultrafiltration(UF), organic matters.

#### 1. 서 론

우리나라의 생활폐기물 처리현황을 보면 '97년 총 발생량 47,895톤/일 중 매립 63.9%, 소각 7.1%, 재활용 29.0%로 매립의 의존도가 가장 높으며 매립되는 생활폐기물중 음식물 쓰레기가 차지하는 비율은 27.3%로 가장 많은 부분을 차지하고 있어<sup>1)</sup> 매립후 침출수의 발생량 및 특성에 매우 큰 영향을 미치고 있다.

Chian<sup>2)</sup> 등에 의하면 매립지에서 발생하는 침출수의 수질은 매립방법, 폐기물의 조성, 기후, 강수량, 매립경과 기간 등 여러가지 요소에 의해 결정되어지고 대체적으로 유기물질과 질소성분은 높은

반면 중금속 및 인의 함량은 낮은 것으로 보고하고 있으며, Forgie<sup>3)</sup> 등에 의하면 매립후 2~3년이 경과된 시기에는 침출수내의 유기물질 농도가 높고 BOD/COD 비율이 0.4 이상 유지되며 pH가 낮은 것으로 보고하고 있으며, 이후 매립기간이 경과될수록 pH가 상승되는 반면 BOD, COD가 낮아지는<sup>4)</sup> 것으로 보고된 바 있다. 이러한 다양한 침출수의 특성 및 처리에 큰 영향을 주는 것은 침출수중에 함유된 유기물질로 이들 유기물질의 성분분석은 침출수 처리 및 매립지 안정화 등을 이해하고 예측하는 중요한 자료로 활용할 수 있을 것이다.

일반적으로 유기성분의 특성분석 방법으로는 GC, GC/MS, HPLC 등을 이용하여 특정 유기물질을 정

성, 정량 분석하는 방법,<sup>5-7)</sup> GPC(Gel permeation chromatography)나 UF(Ultrafiltration)를 이용하여 분자량 분포에 따라 분석하는 방법<sup>8-11)</sup> 및 침출수 중의 단백질, 탄수화물의 양을 총량으로 측정하고, carbonyl group, carboxyl group, phenolic hydroxyl group 등은 관능기별로 분석하는 방법<sup>12,13)</sup> 등이 있다. 본 연구는 수도권지역 3개 매립지의 침출원수 및 수도권매립지의 침출수 처리공정수에 함유된 유기성분을 UF(Ultrafiltration)를 이용하여 분자량 분포 특성을 파악하였고, 이들 각각의 분자량에 함유된 총 단백질, 총 탄수화물 및 carbonyl group 등 관능기를 측정하여 침출수 특성변화의 예측 및 효과적인 침출수 처리를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시 료

실험에 사용된 시료는 현재 매립이 진행중인 수도권매립지('92~), 오래전 매립이 완료된 서울시 남지도 매립지('78~'93) 및 인천시 경서동 매립지('90~'92)의 침출수를 대상으로 하였다. 수도권매립지는 침출수 처리를 생물학적 및 화학적 처리방법을 병행하고 있어 처리 단계별로 시료를 선택하였고 남지도 및 경서동 매립지는 침출원수를 대상 시료로 선택하였으며 각각 시료는 채수 즉시 4℃로 유지되는 냉장고에 보관 후 매 실험시 0.45 μm membrane filter로 여과하여 사용하였다.

### 2.2. Ultrafiltration

Ultrafiltration(UF)은 Slater<sup>10)</sup>가 제시한 여과방법으로 실시하였으며, Fig. 1에 나타내었다. 여과장치는 Ultrasart Cell 10(Sartorius)으로, 전처리한 시료를 투입한 후 자석교반자를 회전시키면서 N<sub>2</sub> gas를 이용, 55psi로 압력을 가해지면서 서서히 여과하였으며 사용된 filter(Amicon, U.S.A)는 YM30, YM3, YM1로 각각 분자량 30000, 3000, 1000으로 cut-off하여 분석시료로 사용하였다.

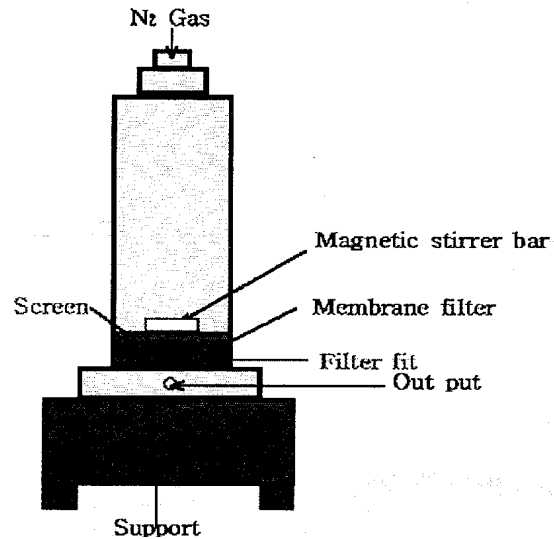


Fig. 1. Schematic Diagram of Ultrafiltration.

### 2.3. 분석방법

침출수의 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC는 Standard Methods<sup>14)</sup>에 따라 분석하였으며 유기물은 총 단백질, 총 탄수화물, carboxyl group, carbonyl group, phenolic hydroxyl group 등을 분석하였다. 총 유기탄소는 TOC Analyzer(DC-180, Dohrmann)로 분석하였고 흡광도 측정은 UV Spectrophotometer(Cary 1E, Varian)를 사용하였으며 분석에 사용된 시약은 특급 또는 이에 준하는 등급을 사용하였다. 단백질의 총량은 Bensadoun<sup>15)</sup>에 의해 제시된 방법에 따라 tri-chloroacetic acid를 첨가후 고속원심분리(10,000 rpm, 10 min)시켜 시료 중에 존재하는 순수 단백질만을 추출한 다음 Folin phenol reagent(Sigma)와 반응시켜 생성되는 청색을 750 nm에서 흡광도를 측정하였으며 표준물질로는 bovine serum albumin(Sigma)을 사용하였다. 총탄수화물 분석은 Anthrone test<sup>16)</sup>를 따랐으며 시료 중에 존재하는 탄수화물과 Anthrone 시약이 반응함에 따라 생성되는 푸른색을 625 nm에서 흡광도를 측정하였고 표준물질로 D-glucose(Sigma)를 사용하였다. Hydroxylamine을 이용한 carboxyl group 분석<sup>17)</sup>은 시료와 ethylene glycol의 반응에 의해 형성된 ester에 hydroxylamine과 ferric chloride를 첨가하여 생성되는 적자색을 500 nm에서

흡광도를 측정하였으며 표준물질로 sodium acetate (Wako)를 사용하였다. Carboxyl group 분석에서 시료중에 존재하는 ester가 주요 방해요인으로 작용하는데 ester의 생성은 boiling water bath에서 반응시 2분 후 최대가 되고 4분 후부터는 감소하므로 수욕상의 반응시간을 적절히 조절하여 제거 가능하며 마지막 표선 맞추기전 pH가 2.0 이상이면 갈색의 용액이 되고 pH 1.2 이하에서는 발색이 흐려지므로 pH의 조절이 중요하다. Edward B. Sanders와 Jack Schubert<sup>18)</sup>에 의해 제시된 carbonyl group 분석은 시료 중에 존재하는 carbonyl 화합물을 산성화시킨 후 2,4-dinitro-phenylhydrazine 과 반응시켜 생성된 2,4-dinitrophenylhydrazone의 적자색을 515 nm에서 흡광도를 측정하였으며 표준물질로 acetophenone(Sigma)을 사용하였다. Carbonyl group 분석은 낮은 pH(2.5-2.7), 가열온도(80℃) 및 가열시간(10 min)을 적절히 조절하여 fructose, sucrose, glucose와 같은 탄수화물에 의한 방해영향을 최소화 할 수 있다. Phenolic hydroxyl group 분석은 Standard Methods<sup>14)</sup>를 따랐으며 시료 중에 존재하는 tannin과 lignin을 함유한 aromatic hydroxyl group이 folin phenol reagent와 반응하여 생성되는 푸른색을 700 nm에서 흡광도를 측정하였는데 표준물질로 phenol(Wako)을 사용하였다. Phenolic hydroxyl group 분석에는 여러 가지 방해요인이 작용할 수 있는데 특히 2 mg Fe(II)/ℓ, 125 mg sodium sulfite/ℓ는 1 mg tannic acid/ℓ와 같은 발색효과를 나타내므로 유의하여야 한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 침출수의 분자량 분포특성

수도권지역 매립지에 대한 현황 및 침출수 분석 결과는 Table 1에 나타낸 바와 같이 현재 매립이 진행중인 수도권매립지의 TOC 및 COD 값이 가장 높고 다음은 경서동, 난지도 순으로 나타나 매립이 진행된 시점이 오래될수록 침출수에 함유된 유기물질의 양이 적었다.

**Table 1.** The status of target landfill sites.

name of landfill	using period	total volume of waste (m <sup>3</sup> )	law leachate (mg/ℓ)
Sudokwon	1992~present	57,752,000	TOC 1231
			COD <sub>Cr</sub> 3970
Kyongsedong	1990~1992	3,861,000	TOC 322
			COD <sub>Cr</sub> 1351
Nangido	1978~1993	91,970,000	TOC 173
			COD <sub>Cr</sub> 624

UF를 사용하여 각 매립지 침출원수를 분자량별로 cut-off한 후 TOC 및 COD<sub>Cr</sub>를 분석한 값의 분포비율을 Fig. 2에 나타내었다. TOC와 COD<sub>Cr</sub> 분석 결과는 Fig. 2에서와 같이 거의 유사한 경향을 나타내고 있으며, 각 매립지 침출수의 유기물질이 대부분 분자량 1000 이하의 저분자 물질로 구성되어 있음을 알 수 있었다. TOC값으로 비교시 분자량 1000 이하에서는 수도권(83.7%)>경서동(69.0%)> 난지도(64.5%) 순으로, 분자량 1000~3000에서는 반대로 난지도(19.8%)>경서동(9.4%)>수도권(6.4%) 순으로 그 비율이 높았다. 이러한 결과는 매립지내에서 저분자 유기물질이 물에 대한 용해도가 비교적 높아 고분자량의 유기물질보다 상대적으로 빨리 용출되어 나올 것이라고 예측된 바와 일치한다. 따라서 수도권 매립지의 경우 1공구 매립이 완료된 이후부터는 전체적인 유기물질의 양은 감소하면서 고분자물질의 비율이 점차 증가될 것으로 예상된다.

수도권매립지 침출수의 처리공정별 분자량 분포에 따른 TOC 분석결과(Table 2) 미생물 처리공정인 포기공정에서 전체 TOC 1,231 mg/ℓ에서 300 mg/ℓ로 75.6% 처리효율을 나타내었으며, 호기성 라군조에서 포기만을 실시하는 생물학적 처리결과 분자량 분포 비율은 분자량이 1000 이상인 유기물질의 비율은 변화가 없거나 증가한 반면 1000 이하인 유기물질 비율이 83.7%에서 58.0%로 크게 감소한 것으로 보아 충분한 양의 공기가 공급되는 포기공정에서 저분자 유기물의 CO<sub>2</sub>로의 전환이 활발하였음을 알 수 있었다. 화학적 처리공정으로 채택된 Fenton 공정의 TOC 처리효율은 61.3%로 호기성공정에 비하여 크지 않았으나 분자량 분포 비율이 1000 이상의 고분자 유기물질의 비율이 감소하

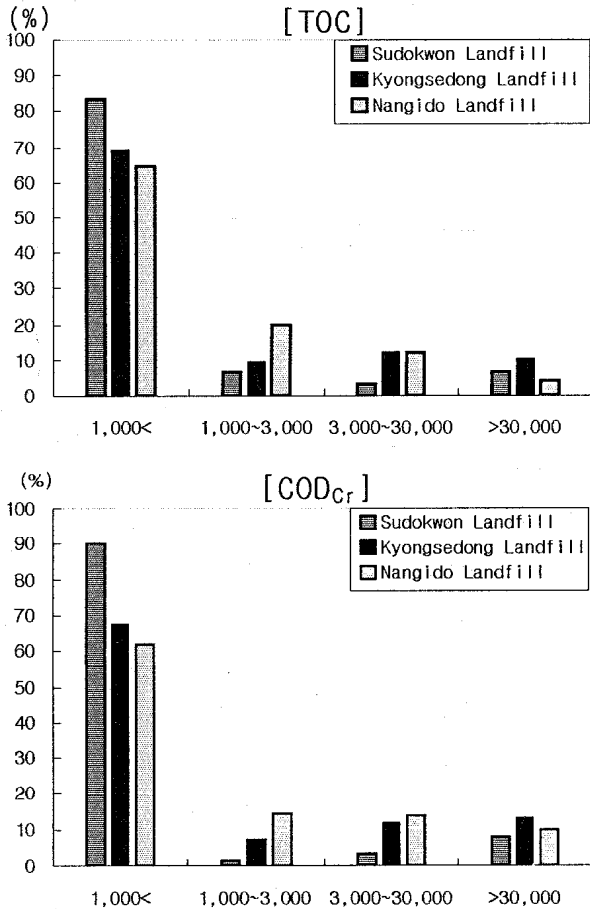


Fig. 2. Molecular weight distribution of some leachates.

고 저분자 유기물질의 비율이 증가하여 유기물질의 CO<sub>2</sub>로의 전환보다 OH-radical 반응에 의한 산화분해 과정이 활발하여 유기물질의 저분자화가 효율적으로 이루어지고 있음을 알 수 있었다. Fenton 공정의 처리수는 저분자 유기물질의 분포비율이 높아 더 많은 유기물 처리가 필요할 경우 추가 공정으로는 생물학적 처리가 효율적일 것으로 판단되나 Fenton 처리과정에서 투입된 약품에서 올 수 있는 독성을 고려해야 할 것이다.

3.2. 침출수의 유기물질 특성분석

수도권지역 매립지 침출수의 유기물질 특성분석 결과(Table 3) TOC에 대한 총 단백질의 비율은 수도권, 경서동, 난지도가 각각 11.6, 96, 172%이었

으며, COD<sub>Cr</sub>대비 총 단백질의 비율은 각각 3.6, 22.9, 47.6%로 매립종료가 오래된 매립지 침출수일 수록 총 단백질의 비율이 높았다. 이것은 탄수화물이나 지방질 등의 탄소-탄소결합에 비하여 단백질이 가지고 있는 peptide 결합이 비교적 강한 결합을 가지고 있어서 매립장내의 분해가 어렵기 때문이라고 생각된다.

Table 2. TOC percentage of UF permeates of each leachate treatment step in Sudokwon landfill site.

	TOC of whole water (mg/L)	Percentage of each molecular size			
		<1000	1000~3000	3000~30,000	>30,000
Law Leachate	1,231	83.7	6.4	3.2	6.7
Biological Treatment	300	58.0	22.3	15.3	4.4
Chemical Treatment	116	75.5	15.9	1.9	6.7

Table 3. Specific organic analysis of law Leachate from landfill sites.

(unit : mg/L)

	COD <sub>Cr</sub>	TOC	Total Protein	Total Carbohydrate	Carboxyl group	Carbonyl group	Phenolic Hydroxyl group
Sudokwon	3970	1231	143 (11.6)	124 (10.1)	2182 (177.3)	208 (16.9)	57 (4.6)
Kyongsedong	1351	322	309 (96.0)	76 (23.6)	94 (29.2)	52 (16.1)	35 (10.9)
Nangido	624	173	297 (171.7)	42 (24.3)	41 (23.7)	49 (28.3)	22 (12.7)

\* ( ) : Calculated by each value/TOC(%)

총 탄수화물의 경우 TOC에 대한 비율이 수도권, 경서동, 난지도가 각각 10.1, 23.6, 24.3%이었으며, COD<sub>Cr</sub>에 대한 비율은 3.1, 5.6, 6.7%로 매립지내에서 상대적으로 쉽게 분해되고 있음을 알 수 있었다. 또한 지방산이 대부분 일 것으로 보이는 carboxyl group의 경우도 TOC와 COD<sub>Cr</sub>에 대한 비율이 수도권매립지가 매우 높은 반면 경서동과 난지도 매립지는 매우 낮은 비율로 분포하고 있어 탄수화물과 마찬가지로 매립지내에서 분해가 용이하게 진행되고 있음을 알 수 있었다.

반면 산업에서 주로 이용되는 화학물질로 가정의 생활쓰레기에는 혼입량이 매우 적을 것으로 예상되는 carbonyl group과 phenolic hydroxyl group

의 경우 전체 유기물질(TOC)에 대한 비율이 수도권이 각각 16.9, 4.6%인데 비하여 경서동 16.1, 10.9%, 난지도 28.3, 12.7%로 오래된 매립지가 높았다. 이것은 전체 TOC값의 감소에 따른 해당 성분들의 비율이 커졌기 때문일 수도 있으나 수도권에 비하여 경서동 및 난지도 매립지가 매립당시 반입쓰레기의 구분이 엄격하지 않아 산업쓰레기가 일부 매립된 가능성도 간과할 수 없을 것이다.

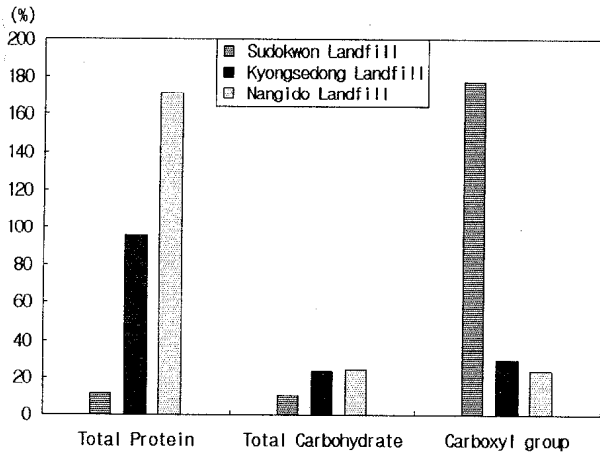


Fig. 3. TOC percentage of each organics from some landfill sites.

침출수내 각 유기물질 성분의 존재량을 상대적으로 비교하기 위하여 해당성분의 농도를 TOC 값으로 나눈 값을 Fig. 3에 나타내었다. Carboxyl group의 경우 매립이 진행중인 수도권매립지 침출수에는 상대적으로 높은 비율(177%)로 존재하였으나 경서동(29%)과 난지도(24%) 매립지는 매우 낮았으며, 총 단백질과 탄수화물은 carboxyl group의 경우와 반대로 오래된 매립지일수록 존재비율이 높았다. 이러한 결과는 오래된 매립지에서 분자량이 큰 유기물질이 많이 존재하는 것으로 확인된 앞의 결과를 비추어볼 때 오래된 매립지에 존재하는 분자량이 큰 유기물질의 대부분이 난용성의 단백질 및 탄수화물임을 알 수 있었다.

### 3.3. 처리공정별 유기물질 특성분석

수도권매립지 침출수 처리장에 가동중인 처리공정별 각 유기물질 그룹의 분포는 Fig. 4에서와 같

이 생물학적 처리공정을 거치면서 carboxyl group의 농도와 분포비율이 매우 낮아져서 저분자 형태의 지방산이 생물학적 처리공정에 매우 효율적임을 알 수 있었으며, 총 단백질과 탄수화물의 경우 생물학적 처리시 분해가 되더라도 같은 단백질과 탄수화물로 존재할 수 있어 처리 후 농도 감소가 적었으나 화학적 처리공정을 거치면서 농도가 크게 낮아져서 화학적 처리공정의 효율은 이들 물질의 처리에 크게 좌우됨을 알 수 있었다. phenolic hydroxyl group의 경우 일반적으로 분자량이 크지 않아도 생물독성을 나타내는 분자종이 많고 또 방향족 고리화합물의 안정성 때문에 생물학적 처리보다 화학적 처리에서 더 큰 제거효율을 나타낸 것으로 판단된다.

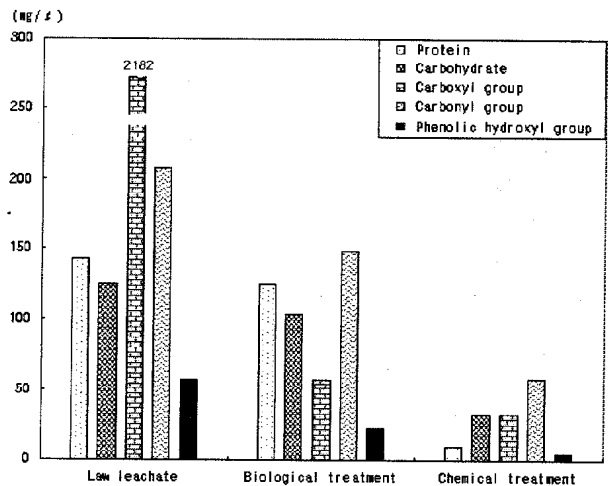


Fig. 4. Specific organic analysis of leachate treatment in Sudokwon landfill site.

## 4. 결 론

수도권지역 매립지 침출수를 UF를 이용하여 분자량 분포 특성을 파악하고 각 분자량에서 총 단백질, 총 탄수화물, carboxyl group 등 관능기별로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 쓰레기 매립지 침출수의 유기물질은 대부분 분자량 1000 이하의 저분자 물질로 구성되어 있고 오래된 매립지일수록 고분자량의 유기물질이 차지하는 비율이 증가하여 저분자량의 유기물질이 우

선 용출됨을 알 수 있었다.

2) 매립이 진행중인 수도권 매립지 침출수는 저분자량의 지방산이 대부분일 것으로 생각되는 carboxyl group의 함량이 높고, 오래된 매립지일수록 일반적으로 분자량이 큰 물질인 단백질, 탄수화물의 비율이 높게 나타났다.

3) 수도권 매립지 침출수는 미생물 처리공정에서 분자량 1000 이하의 물질이, 화학적 처리공정인 Fenton 공정에서는 분자량 1000 이상인 고분자 물질의 처리효율이 높음을 알 수 있었다.

4) 특정 group 별로는 생물학적 처리공정에서는 carboxyl group이, 화학적 처리공정에서는 단백질, 탄수화물 및 carbonyl group의 제거효율이 높은 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 환경기본통계편람, 1999, 환경부.
- 2) E. S. K. Chian and F. B. Dewalle, *ASCE*, 1976, 102, 411-421.
- 3) D. J. L. Forgie, *Water Poll. Res.*, 1988, 23, 308-328.
- 4) R. Ariela and A. Yoram, *JWPCF*, 1979, 51, 2705-2716.
- 5) B. L. Sawhney and R. P. Kozloski, *J. Environ. Qual.*, 1984, 13, 349-352.
- 6) C. Oman and P. Hynning, *Proceedings sardinia* 91. *Third international landfill Symposium, S. Margher di Pala. Cagliari*, 1991, 14-18.
- 7) Birgit Schultz and Peter Kjeldsen, *Water Res.*, 1986, 20, 965-970.
- 8) K. Urano, K. Katagiri and K. Kawamoto, *Water Res.*, 1979, 14, 741-745.
- 9) N. Millot, C. Granet and A. Navarro, *Water Res.*, 1987, 21, 709-715.
- 10) C. S. Slater, C. G. Uchirin and R. C. Ahlert, *J. Environ. Sci. Health*, 1985, A20(1), 97-111.
- 11) F. B. Dewalle and E. S. K. Chian, *Environ. Sci. Technol.*, 1977, 11, 158-163.
- 12) F. B. Dewalle and E. S. K. Chian, *J. Biotechnol. Bioeng.*, 1974, 16, 739-755.
- 13) O. J. Johansen and D. A. Carlson, *Water Res.*, 1976, 10, 1129-1134.
- 14) APHA, AWWA, WEF, 1992, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Ed." American Public Health Association, Washington, D.C., U.S.A.
- 15) Hans Ulrich Bergmeyer, *Methods of Enzymatic Analysis*, 1983, 12, 88-92.
- 16) S. P. Colowick and N. D. Kaplan, 1957, "Academic Press", 84-85, NewYork.
- 17) H. A. C. Montgomery, J. F. Dymock and N. S. Thom, *Analyst*, 1962, 87, 949-955.
- 18) E. B. Sanders and J. Schubert, *Anal. Chem.*, 1971, 43, 59-62.