한국환경분석학회지 제7권 (제2호) 00~00, 2004
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 주요 휘발성 유기 화합물의 함량

이강영 · 정창수 · 이희승 · 이현경* · 홍기훈
한국해양연구원 폐기물시스템 연구단, *상명대학교 공업화학과

Contemporary Organic Comtamination Levels in Digested Sewage Sludge from Treatment Plants in Korea : (1) Volatile Organic Compounds

Kang-Young Lee, Chang-Soo Chung, Hee-Seung Lee, Hyun-Kyung Lee*, and Gi-Hoon Hong

Korea Ocean Research and Development Institute, Ansan Sa-dong 1270, Kyonggi 425-175
**Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Jongro-gu Hongji-dong 7, Seoul 110-743, Korea*

Volatile organic compounds (VOCs) contents in the sewage sludge derived from the residential and industrial areas were determined in order to characterize contemporary organic contamination levels as a part of the ongoing development of the environmental sound sewage sludge management strategy in Korea. VOCs were extracted from the dewatered sludge cake using a Headspace/GC/MS operated in selected ion monitoring mode. The optimum temperature and time for equilibration procedure between sewage sludge and headspace were determined empirically. Dichloromethane, 1,3-dichloropropene, toluene, ethylbenzene, and xylene were present in the domestic sewage sludges, whereas, dichloromethane, 1,2-chloroethene, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, 1,3-dichloropropene, benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in the sludge from wastewater treatment plant were present in appreciable amount. VOCs contents in Korean sludges were also compared with those in other countries.

Key words: VOCs(volatile organic compounds), sewage sludge, Headspace/GC/MS

1. 서 론

우리나라에서는 관례적인 분류에 따라 하수 슬러지, 폐수 슬러지로 구분하고 있으나, 국제적으로는 통용되는 정의는 다음과 같다.[1] "하수 슬러지란 도시 하수의 처리로부터 남은 잔재물이다. 이는 주로 물리적인 공정이나 화학 및 생물적 처리 공정을 포함한 공정에 의하여 생산된 유기물이 풍부한 폐기물이다. 하수는 지표수 배수 뿐 만 아니라, 수용액상의 가정의 폐기물과, 많은 경우에는 처리된 그리고 미처리된 산업 폐수의 성분을 포함하기도 한다. 하수 슬러지는 광범위한 물질들을 집적하는 경향이 있다. 이것은 BOD가 높고 병원체와 기생충들로 오염되어 있을 수 있다".

하수 처리 장에서 생산한 하수 슬러지는 환경에 최종 처분하게 된다. 폐기물의 최종 처분은 육상(주로 매립), 대기(주로 소각으로 소각재의 처분이 남게 되는 중간 처분임), 그리고 해양(주로 투기)을 대상으로 실시하게 되며, 이러한 최종 처분으로 환경과 인간 건강에 악영향을 미칠 수 있는 환경 문제가 대두 되게 된다.[2] 그러므로 폐기물 관리에서 최종 처분 전략과 정책은 환경 자원 관리상 가장 중요한 단계를 구성하며 최종 처분될 슬러지에 함유된 환경 영향을 미칠 수 있는 물질들에 대하여서는 처분 매체 내에서의 거동과 환경 영향에 대한 지식을 고려하여야 하고 처리 공정을 폐기물 방지와 환경 영향을 최소화하도록 노력하여야 한다.[1] 처분 매체 내에서 하수 슬러지의 환경 영향을 규명하기 위해서는 하수 슬러지의 화학 조성, 환경 독성물질의 종류, 함량 등 특성 규명은 일차적으로 필요한 정보이다.

하수 슬러지는 일반적으로 환경 독성이 있는 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds)을 포함하고 있을 수 있다. VOCs 는 석유류와 유기용제의 사용 중 빈번히 하수로 입력되거나 일부 화합물은 하수처리공정에서 생성될 수 있다. VOCs 는 탄소화합물로서 다양한 형태로 존재하면서 인간의 주변 환경 및

건강에 유해한 영향을 미치거나 대기 중에서 태양광선에 의해 광화학반응을 일으켜 오존(O_3) 및 PAN (perloxy nitrate) 등 광화학 산화성물질을 생성시켜 광화학스모그를 유발한다.[3] 특히 benzene, toluene, ethyl benzene, xylene(BTEX) 은 일반적으로 원유나 석유의 산물인 가솔린계 물질에서 생성되는 VOCs이다. 지하의 석유저장고로부터 유출, 원유 추출정, 정유소, 연결배선에서의 누출로 이들 BTEX 물질은 여러 환경오염물질 중 주요한 오염물질 중 하나가 되었다. benzene 은 옥탄가를 높이기 위한 첨가제로 사용되어 왔으나 발암물질로서 최근 그 사용은 크게 감소하였다. chlorinated VOCs 중 trichloroethylene은 대표적 용매로서 금속의 탈지세정제, 건조제 및 드라이크리닝 용제로 쓰인다. dichloromethane 은 페인트 박리제로 널리 쓰이고 혼합 용제로도 많이 쓰인다. 그 외 냉매, 합성원료 혹은 중간체로 사용된다. 모두 휘발성이 강하고 물에 대한 용해도가 낮으며 미생물에 의한 분해가 어려운 특징을 가지고 있다.[3-6]

본 연구는 하수 슬러지의 특성 규명 작업의 일환으로 우리나라 수 개의 하수 처리장에서 생성된 하수 슬러지의 휘발성유기물질의 함량을 정량하는 분석 방법을 개발하고, 주요 휘발성 유기물질의 함량을 정량하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

전국의 하수 처리장 15개, 폐수 처리장 11개소에서 생산한 하수 슬러지는 하수 처리장에서 탈수 케이크 공정 완료 후 최종 처분되기 직전의 슬러지로 500 ml 유리병에 채취하였다. 사용한 유리병은 세제로 세척하고 130°C로 1시간 정도 오븐에서 건조하여 사용시까지 밀봉상태로 보관하였다. 채취된 시료는 20°C 이하에서 냉동 보관하였다.

2.2. 분석 방법

슬러지 중의 VOCs 농도를 정량하기 위해 Headspace/Gas chromatograph(GC)/Mass spectrometer (MSD)를 이용한다. Headspace 법은 US EPA에 제시된 한 방법[7]으로 폐기물과 토양 등 오염이 큰 시료에 적용되는 방법이다. Headspace 는 사용이 간단하며 유기용매를 사용하지 않는다. 별도의 전처리 과정을 거치지 않고 평형온도와 평형시간을 조절한 후 headspace 로 이동한 VOCs 를 GC 로 일정시간 자동 주입하여 분석한다.[7] Headspace 법은 고농도의 시료분석에 의한 충격부하 및 오염이 적어 폐수, 토양, 슬러지 폐기물 등과 같이 복잡한 매질의 환경시료를 효과적으로 분석할 수 있다. Headspace 법은 염을 첨가하거나 액체상과 기체상, 두 상이 평형에 이를 때 최적을 감도를 나타낸다.

2.2.1. 시 약

분석 대상물질은 일본 하수오니 처리기준에서 환경위해성이 높은 것으로 예상되는 dichloromethane, 1,1-dichloroethane, cis-1,2-dichloroethene, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, carbon tetrachloride, benzene, trichloroethylene, 1,3-dichloropropene, toluene, 1,1,2-trichloroethane, tetrachloroethylene, ethyl benzene, xylene 을 선정하여 분석하였다. 분석 대상물질이 각각 2000 ㎍/ml 포함된 VOCs 표준물질(502/504 Volatile Calibration Mix)은 Supelco 사의 제품을 사용하였다. 모든 용액 제조에는 Milli-Q water system(Millipore Inc., MA, U.S.A)을 통과시켜 정제된 탈이온수를 사용하였다. Matrix modifying solution 제조에 사용되는 phosphoric acid(H_3PO_4)와 sodium chloride(NaCl) 는 Aldrich 사의 제품을 사용하였다.

2.2.2. 기 기

Gas Chromatograph(GC)는 Agilent사의 model 6890N을 사용하였고 검출기는 mass selective detector(MSD) 로 Agilent사의 model 5890N을 사용하였다. 전처리는 Headspace sampler로 Agilent사의 model 7694 장비를 사용하였다.

Headspace sampler 에서 가온 온도는 90°C 였고 가온 시간은 40분 이었다. 컬럼은 DB-624(1.4 μm film thickness, 30 m×0.25 mm i.d.) 컬럼을 사용하였고, 이동 가스로는 순도 99.999%의 헬륨을 사용하였다. 주입구 온도는 220°C, 오븐 온도는 40°C에서 4분간 유지한 후 120°C까지 분당 4°C씩 승온 시켰다. MSD의 ion source와 transfer line 온도는 각각 230°C, 280°C로 하였다. 1cc의 시료는 split mode를 사용하여 split ratio 10:1로 주입된 후 SIM mode로 정량하였다.

2.2.3. 표준 용액

VOCs 정량은 내부표준법으로 하였고 검량선을 작성하기 위해서 VOCs 표준물질을 사용하여 표준용액을 제

조하였다. 표준용액은 22 ml vial에 matrix modifying solution 10 ml을 넣고 일정량의 표준물질을 첨가하여 각각 20, 50, 100, 200, 500 ng/ml가 되도록 제조하였다. 준비된 표준용액에는 주입량에 따른 오차를 막기 위해 내부표준물인 fluorobenzene을 넣어주었다. matrix modifying solution은 탈이온수 500 ml을 준비하고 H_3PO_4로 pH 2를 맞춘 후 180 g의 NaCl을 넣어 제조하였다. PTFE(polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 septum과 알루미늄 캡으로 덮어 crimper 를 사용하여 완전히 밀봉하였다. 준비된 표준용액은 균일하게 되도록 충분히 흔들어 준 후 Headspace sampler에 넣었다. 평형상태에 도달하도록 90°C로 40분 가온하여 기상의 일정량을 GC/MSD로 주입하여 분석하였다.

2.2.4. 슬러지 시료

GC 분석을 위하여, 시료 약 2 g을 22 ml headspace vial에 넣고 matrix modifying solution 10 ml와 일정량의 fluorobenzene을 넣었다. 즉시 기체차단 마개(gastight cap)로 막아 crimper을 이용하여 밀봉하고 시료가 균일하게 되도록 충분히 흔들어 주었다. 준비된 시료는 headspace sampler에 넣어 90°C에서 40분간 항온을 유지하였다. 그 후 Headspace sampler(Agilent 사 model 7694)에 의해 자동으로 1 cc의 가스가 GC-MSD로 주입되었다.

3. 결 과

3.1. 최적의 감도(평형온도, 평형시간, 염의 첨가에 대한 영향)

Headspace 법은 이론적으로 기상과 액상이 평형에 도달했을 때 감도가 가장 크며 이것은 온도와 시간에 따라 다르게 나타난다. 평형온도에 대한 실험은 미량의 물질을 분석하기 위한 것으로 평형온도에서 최적의 감도를 나타낸다는 것을 확인하기 위한 것이다. 또한 평형시간에 대한 실험도 가온 시간에 따른 감도의 변화를 확인하기 위한 것이다. 따라서 미량의 물질을 분석하기 위해서는 평형온도, 평형시간에서 최적의 감도를 나타낼 때 분석하는 것이 가장 효과적이다.

Fig. 1은 평형온도에 대한 실험으로 benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene 이 각각 50 ng/ml 농도인 표준용액을 분석하여 온도변화에 따른 내부표준물에 대한 면적비의 변화를 나타내었다. EPA

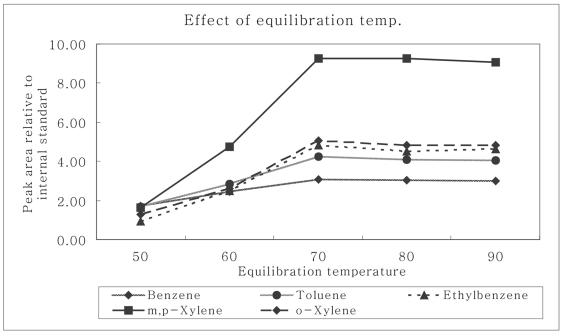

Fig. 1. Effect of equilibration temperature.

에서 제시하는 평형시간을 기준으로 50분 동안 가온 분석하여 평형온도에 대한 영향을 조사하였다. 평형온도에 대한 영향은 50°C~90°C의 온도범위에서 10°C 씩 증가시켜 실험하였다. 실험 결과 각 화합물의 내부표준물에 대한 면적비는 70°C까지 급격히 증가한 후 90°C까지 서서히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. EPA method 5021에서는 85°C를 권장하고 있으나 이 실험을 통해서 70~90°C일 때 최대 감도를 얻을 수 있음이 확인되었다. 따라서 슬러지 시료에 대한 실험에서는 평형에 도달한 후 안정한 값을 나타내는 90°C 로 가온하여 실험하였다.

Fig. 2는 평형시간에 대한 실험으로 benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene 이 각각 50 ng/ml 농도인 표준용액을 90°C에서 가온하여 가온시간 변화에 따른 내부표준물에 대한 면적비의 변화를 나타내었다. 평형시간에 대한 영향은 10분~50분 시간범위에서 10분씩 증가시켜 실험하였다. EPA method 5021에서는 50분을 권장하고 있으나 본 실험에서는 40분 가온했을 때 최대 감도를 얻을 수 있었다. 두 실험의 결과로 슬러지 시료의 실험은 최적의 감도를 갖는 90°C에서, 40분간 가온하여 실험하였다.

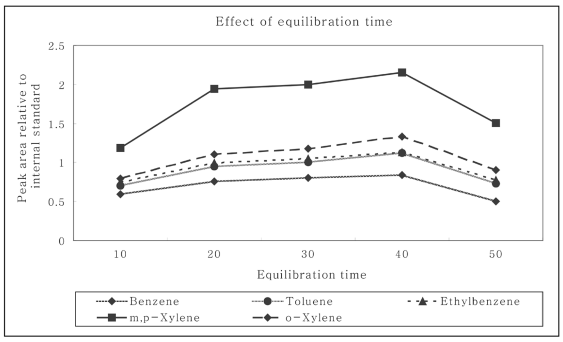

Fig. 2. Effect of equilibration time.

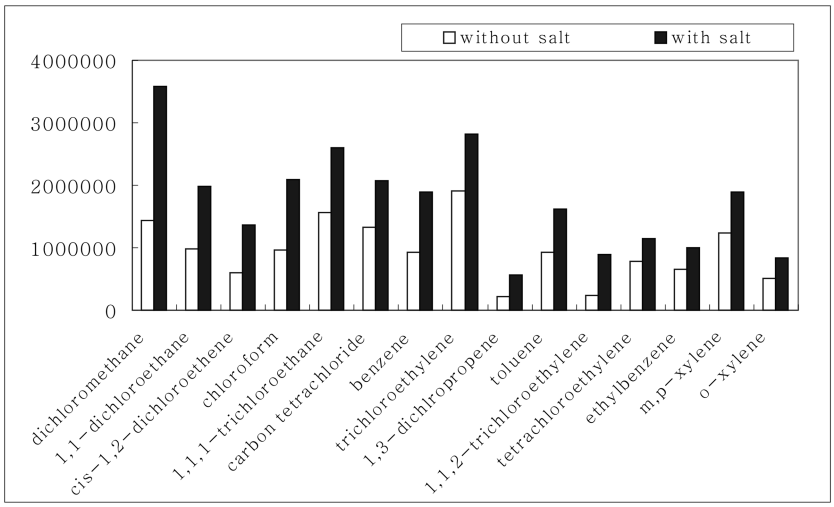

Fig. 3. Effect of salt addition for various VOCs.

또한 Headspace 법은 NaCl과 같은 염을 첨가하여 감도를 향상시킬 수 있다.[5] Fig. 3은 50 ng/ml 농도의 VOCs 표준물질을 90°C에서 40분간 가온하여 분석한 것이며, 염의 효과를 알아보기 위해 염을 첨가하지 않았을 때와 3.6 g의 NaCl을 첨가했을 때의 면적을 Fig. 3에 비교하여 나타내었다. NaCl을 첨가했을 때 피크 면적은 염이 첨가되지 않았을 때와 비교하여 1.47 (trichloroethylene)~3.62(1,1,2-trichloroethane) 배 증가되었다. 염의 첨가는 기질의 특성을 변화시켜 기질의 분배계수에 영향을 줄 수 있으며, 염(NaCl)을 첨가하면 이온세기가 높아져 물에서 용해도가 낮아지므로 추출이 증가한다.[8] 이러한 "salting out effect"에 의해 물에 대한 휘발성 유기 화합물의 용해도가 줄어들고 headspace 상의 휘발성 유기 화합물의 농도가 높아지게 된다.

3.2. 각 처리 시설에서 발생되는 슬러지 중의 VOCs 농도

본 실험에서는 GC/MS를 이용하여 200 ng/ml 농도의 표준물질을 분석한 결과 VOCs 표준물질의 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었고 실제 슬러지 시료를 분

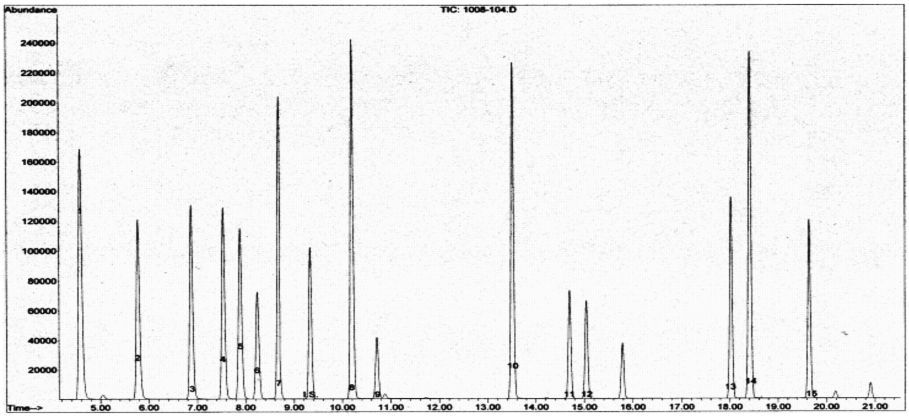

Fig. 4. GC/MS chromatogram (SIM mode) of a standard solution in water at concentration level of 200 ng/ml. Peaks: 1=dichloromethane(tR=4.585); 2=1,1-dichloroethane(tR=5.774); 3=cis-1,2-dichloroethene(tR=6.876); 4=chloroform(tR=7.54); 5=1,1,1-trichloroethane(tR=7.887); 6=carbon tetrachloride(tR=8.242); 7=benzene (tR=8.687); 8=trichloroethylene(tR=10.201); 9=1,3-dicholropropane(tR=10.716); 10=toluene(tR=13.515); 11=1,1,2-trichloroethylene(tR=14.698); 12=tetrachloroethylene(tR=15.045); 13=ethylbenzene(tR=18.026); 14=m,p-xylene(tR=18.419); 15= o-xylene(tR=19.647). I.S.= fluorobenzene(tR=9.339).

석하여 얻은 크로마토그램을 Fig. 5에 나타내었다.

슬러지 시료는 수 많은 화합물이 포함되어 있으므로 크로마토그램에서 볼 수 있듯이 선택한 피크 이외도 많은 피크가 확인되었다. 따라서 앞으로 슬러지의 화학적 조성 및 환경 독성물질의 확인을 위해 다른 피크에 대한 화학종의 확인이 필요하다고 생각된다.

슬러지 내의 VOCs를 정량하기 위해 Table 1에는 각 화합물의 Retention time, selected masses, MDL (minimum detection limited), %RSD(relative standard deviation), r^2(correlation coefficient)에 대한 데이터를 나타내었다.

시료 중에 검출되는 VOCs 를 정량하기 위한 검량곡선은 20, 50, 100, 200, 500ng/ml 농도의 표준용액을 사용하여 작성하였고 각각의 물질에 대한 검량곡선의 상관계수는 0.9937~0.9992로 나타났다. MDL은 3.25~15.82 μg/kg, %RSD는 0.283~3.54%로 나타났으며, 각 처리시설에서 발생되는 하수처리 슬러지와 폐수처리 슬러지의 VOCs 농도는 각각 Table 2와 Table 3에 나타내었다. 본 연구의 목적은 일차적으로 슬러지의 특성 규명이므로 하수와 폐수처리 시설의 실명은 여

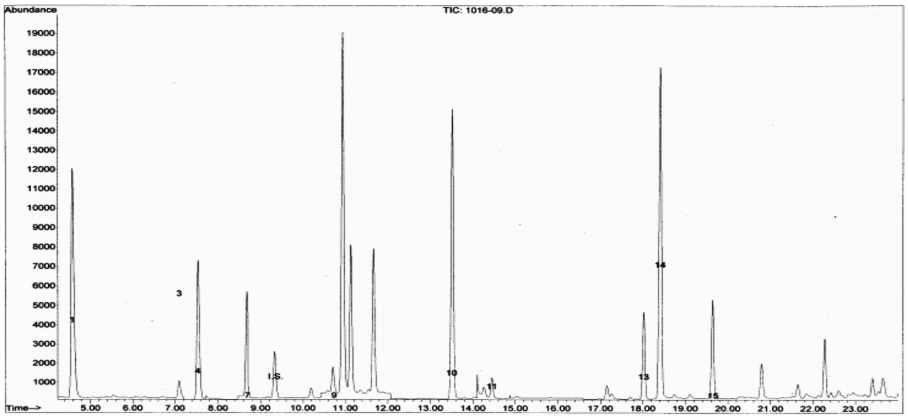

Fig. 5. GC/MS chromatogram (SIM mode) of a sludge sample analyzed headspace sampler. Peaks: 1= dichloromethane(tR=4.585); 3=cis-1,2-dichloroethene(tR=6.876); 4=chloroform(tR=7.54); 7=benzene(tR=8.687); 9=1,3-dicholropropane(tR=10.716); 10=toluene(tR=13.515); 11=1,1,2-trichloroethylene (tR=14.698); 13=ethylbenzene(tR=18.026); 14=m,p-xylene(tR=18.419); 15= o-xylene(tR=19.647). I.S.: fluorobenzene(tR=9.339).

Table 1. Retention time, selected masses, % RSD, MDL and correlation coefficient(r2) of the target compounds

Target compound	Retention Time(min)	Selected mass(m/z)	RSD(%)	MDL (ng/ml.)	correlation coefficient(r^2)
Dichloromethane	4.58	49,84,96	3.34	15.82	0.9952
1,1-Dichloroethane	5.77	63,65,83	0.37	9.11	0.9989
cis-1,2- Dichloroethane	6.87	61,96,98	1.56	8.18	0.9987
Chloroform	7.54	83,85	1.14	8.73	0.9991
1,1,1-Trichloroethane	7.88	61,97,99	1.87	7.75	0.9985
Carbon tetrachloride	8.24	117,119	2.53	7.33	0.9978
Benzene	8.68	77,78	1.60	8.52	0.9988
Trichloroethylene	10.20	95,130,132	3.24	7.03	0.9984
1,3-Dichloropropene	10.71	39,75,77	2.40	10.20	0.9991
Toluene	13.51	91,92	2.51	9.73	0.9973
1,1,2- Trichloroethylene	14.70	83,85,97	3.54	8.62	0.9992
Tetrachloroethylene	15.05	164,166,129	2.30	10.06	0.9965
Ethylbenzene	18.02	91,106	0.28	3.25	0.9940
m,p-Xylene	18.41	91,106	1.23	4.80	0.9953
o-Xylene	19.64	91,106	0.31	5.26	0.9937

Table 2. Concentrations of VOCs determined in domestic sludge (μg/kg, wet wt.)

VOC	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	평균 ± 표준편차
Dichloromethane	6.43	5.10	2.69	8.74	5.84	4.87	2.62	7.79	4.46	5.23	7.58	3.28	5.50	7.09	5.03	5.48 ± 1.82
1,1-Dichloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
cis-1,2-Chloroethene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Chloroform	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
1,1,1-Trichloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Carbon-tetrachloride	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Benzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Trichloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
1,3-Dichloropropene	n.d.	n.d.	143.66	17.02	18.39	n.d.	n.d.	n.d.	1.62	n.d.	n.d.	6.66	n.d.	n.d.	n.d.	37.47 ± 59.78
Toluene	16.75	7.85	4.06	440.60	3.05	42.41	279.63	5.22	22.20	44.39	42.00	3451.13	10.51	6232.09	393.57	733.03 ± 1755.05
1,1,2-Trichloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Tetrachloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Ethylbenzene	5.00	11.98	5.63	5.10	3.98	4.25	18.70	5.79	4.46	4.70	4.95	5.45	6.39	5.14	4.72	6.42 ± 3.89
Xylene	4.48	12.20	4.86	4.65	n.d.	n.d.	32.29	4.44	n.d.	4.70	4.94	4.57	6.19	4.93	4.68	7.74 ± 8.03
total VOCs	32.66	37.13	160.9	476.11	31.26	51.53	333.24	23.24	32.74	59.02	59.47	3471.09	28.59	6249.25	408	763.62 ± 1750.52
건중량/습중량	0.19	0.23	0.18	0.18	0.16	0.28	0.22	0.30	0.19	0.25	0.09	0.11	0.35	0.15	0.11	0.20 ± 0.07

기에 기재하지 않았다.

하수처리 슬러지 중의 VOCs 농도는 대부분의 halogenated VOCs에서 'n.d.' 검출되지 않았고 dichloromethane이 2.62~8.74, 1,3-dichloropropene n.d.~143.66 μg/kg, wet wt. 검출되었다. non-halogenated VOCs 중 toluene은 3.05~6232.09, ethyl benzene 4.25~18.70, xylene n.d.~32.29 μg/kg, wet wt. 검출되었다.

폐수처리 슬러지 중의 VOCs 농도는 dichloromethane이 2.05~169.13, 1,2-chloroethene n.d.~1.49, chloroform n.d.~5.45, 1,1,1~trichloroethane n.d.~1.76, 1,3-dichloropropene n.d.~124.50, benzene n.d.~28.03, ethyl benzene n.d.~9.06, xylene이 n.d.~23.10 μg/kg, wet wt.로 검출되었다.

4. 토 의

우리나라 전국 15개 하수 처리장과 13개 폐수 처리장에서 생성되는 하수 및 산업폐수처리 슬러지 중의 VOCs 농도는 분석된 14종 대부분이 검출되지 않거나 낮은 농도를 나타내고 있다(toluene을 제외).

하수처리 슬러지는 dichloromethane과 1,3-dichloropropene을 제외한 8 종의 halogenated VOCs 가 검출되지 않았고 benzene, toluene, ethyl benzene, xylene 은 모두 미량 검출되었다. VOCs 는 하수처리장에서 전처리 및 1차 처리공정 등의 활성슬러지 공정을 통해 이미 대기 중으로 배출되어 제거됐거나 미생물의 분해에 의해 제거되었기 때문인 것으로 파악할 수 있다.

폐수처리 슬러지 중의 VOCs 농도는 하수처리 슬러지 중의 VOCs 농도에 비해 일반적으로 낮으나 VOCs

Table 3. Concentrations of VOCs determined in industrial sludge (μg/kg, wet wt.)

VOC	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	I10	I11	I12	I13	평균±표준편차
Dichloromethane	6.82	12.06	169.13	8.31	5.88	6.20	6.39	2.05	9.00	109.22	6.80	7.71	68.97	32.20±51.95
1,1-Dichloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
cis-1,2-Chloroethene	n.d.	1.49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.49
Chloroform	n.d.	5.45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.45
1,1,1-Trichloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.76	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.76
Carbontetrachloride	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Benzene	n.d.	n.d.	n.d.	17.82	n.d.	28.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22.93±7.22
Trichloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
1,3-Dichloropropene	n.d.	n.d.	n.d.	37.53	25.45	n.d.	7.74	124.50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	48.81±51.93
Toluene	3.44	13.59	n.d.	4.54	4.34	8.99	6.45	2857.33	3.81	3.88	11.17	n.d.	n.d.	297.75±901.46
1,1,2-Trichloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Tetrachloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Ethylbenzene	5.32	8.85	n.d.	4.24	6.00	6.39	5.60	5.28	6.61	6.15	9.06	4.73	4.42	6.05±1.55
Xylene	n.d.	23.10	n.d.	n.d.	4.59	4.83	5.67	n.d.	6.13	4.94	12.04	n.d.	n.d.	8.76±6.83
total VOCs	15.58	64.54	169.13	72.44	48.02	54.44	31.85	2989.16	25.55	124.19	39.07	12.44	73.39	286.14±813.35
건중량/습중량	0.65	0.22	0.10	0.11	0.12	0.39	0.31	0.09	0.50	0.36	0.36	0.19	0.28	0.28±0.17

의 종류는 더 다양하게 검출되었다. 이것은 다양한 산업공정으로부터 폐기물이 배출되어 다양한 화합물이 존재하게 된 것으로 생각된다. 하수처리 슬러지 중의 VOCs 농도가 폐수처리 슬러지 중의 VOCs 농도보다 높게 나타난 것은 우리나라 대다수 도시의 하수관거 대부분이 우수와 오수가 함께 흐르는 합류식 관거로 구성되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 비가 올 경우 대기에 배출된 VOCs 는 빗물과 함께 하수처리장으로 유입된다. 특히 toluene 은 일반적으로 원유나 석유의 산물인 가솔린계 물질에서 나오는 물질이다. 따라서 toluene 은 자동차 운행이 많은 도시 지역의 도로 유출수로부터 하수처리장에 유입된 것으로 파악할 수 있다. 그 외 검출된 VOCs 도 대부분 dichloromethane, ethyl benzene, xylene 으로 자동차관련시설, 석유제품 관련시설에서 방출되는 물질이다.

우리나라 하수와 폐수처리 슬러지 중의 VOCs 농도를 다른 나라에서 생산된 슬러지 중의 VOCs 농도와 비교하여 Table 4에 나타내었다. 우리나라 하수 슬러지 중 VOCs는 toluene을 제외하고 대부분의 VOCs가 검출되지 않거나 μg kg^{-1} 수준의 낮은 농도로 나타났다. 대부분의 슬러지는 80% 이상의 물을 함유하고 있으므로 VOCs 농도를 건중량 값으로 환산하여 다른 나라와의 비교가 가능하다. 본 연구에서 하수처리 슬러지와 폐수처리 슬러지의 건중량/습중량의 비는 0.09~0.65이며 건중량으로 환산시 습중량의 약 0.24±0.12 배가 되는 것으로 확인할 수 있다(Table 2, 3). British Columbia 의 슬러지는 toluene 이 0.39 μg g^{-1} dry wt., xylene 0.25 μg g^{-1} dry wt., dichlorobenzene 0.12 μg g^{-1} dry wt. 농도의 VOCs 를 함유하고 있고 Canadian 의 슬러지는 대부분 1.5 μg kg^{-1} dry wt. 이하의 낮은 농도가 함유되어 있다. Spain의 슬러지 또한 7.3 μg kg^{-1} dry wt. 이하의 낮은 농도를 나타내었다. VOCs는 시간이 지남에 따라 반감되거나 분해되어 그 농도는 감소하게 된다. 하수처리 공정으로부터 전처리 및 1차 처리 공정에 의해 20-30% 감소하고, 1차 청정공정(primary clarifier)에 의해 최대 10% 이상 방출된다.[9] VOCs는 슬러지 자체 내의 함량이 매우 적고 시간이 경과함에 따라 반감되거나 분해되기 때문에 슬러지가 환경에 최종처분 됐을 때 환경에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 생각된다.

Table 4. Concentration of some VOCs in sewage sludge of other sites

	VOCs	British Columbia[a] (μg g^{-1} dry wt.)	Canadian municipal sludgesb (μg kg^{-1} dry wt.)	Spainc (μg l^{-1}dry wt.)	This study (μg kg^{-1} wet wt.)
Halogenated volatiles	1,4 Dichlorobenzene	0.12	0.42	-	-
	cis-1,2-Dichloroethylene	0.011	-	-	-
	Dichloromethane	n.d.	-	-	17.89
	Tetrachloroethylene	0.018	0.09	n.d.	n.d.
	Chloroform	-	0.12	2.9	0.19
	trichloroethylene	-	0.23	0.56	n.d.
Non-halogenated volatiles	Benzene	-	0.06	1.3	1.64
	Toulene	0.39	1.1	7.3	496.89
	Ethlybenzene		0.36	0.36	6.03
	o/m/p-Xylene	0.25	1.5	1.48	5.50

a. Bright and Healy (2003)
b. Webber (1996)
c. Caixach (2003)

5. 결 론

본 연구는 하수 슬러지의 특성 규명 작업의 일환으로 우리나라의 하수 처리장에서 생성된 하수 슬러지의 휘발성유기물질의 함량을 정량하는 분석 방법을 개발하고, 주요 휘발성 유기물질의 함량을 정량하였다. 하수 슬러지로 부터의 휘발성 유기 화합물의 추출은 헤드스페이스 방법을 사용하였다. 하수 슬러지로 부터 휘발성 유기 화합물의 용출을 최적화하기 위하여 염을 가하였고, 가온 온도는 90℃로 유지하였고, 가온 시간은 40분 이었다.

하수 처리 슬러지에는 dichloromethane이 2.6~28.74, 1,3-dichloropropene은 n.d.~143.66, toluene은 3.05~6232.09, ethyl benzene은 4.25~18.70, xylene은 n.d.~32.29 μg/kg, wet wt.가 각각 포함되어 있고, 폐수 처리 슬러지에는 dichloromethane이 2.05~169.13, 1,2-chloroethene이 n.d.~1.49, chloroform이 n.d.~5.45, 1,1,1-trichloroethane n.d.~1.76, 1,3-dichloropropene이 n.d.~124.50, benzene이 n.d.~28.03, ethyl benzene이 n.d.~9.06, xylene이 n.d.~23.10 μg/kg, wet wt. 이 포함되어 있었다.

우리나라의 하수 슬러지 중 VOCs 함량을 다른나라의 하수 슬러지 중 VOCs 함량과 비교하였다. 하수 슬러지에 포함된 VOCs 는 슬러지 자체 내의 함량이 매우 적고 시간이 경과함에 따라 반감되거나 분해되기 때문에 슬러지가 환경에 최종처분 됐을 때 환경에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국해양연구원 해양수산 연구개발사업(SCPM200-00-1585-4)으로 지원되었음을 밝힙니다.

참고문헌

1. 홍기훈, 정창수, 김석현, 김영일, 2003, “런던협약의 이해: 국가 폐기물 및 기타 물질의 최종 처분 관리 정책 자료집”, 304pp, 범신사, 서울.
2. 홍기훈, 김석현, 정창수, 정종률, 2000, “해양환경영향평가개론:폐기물 최종 처분과 해양환경관리”, 502pp, 시그마 프레스, 서울.
3. 환경부, 2002, “하수슬러지 처리 종합계획", 19pp
4. Eweis, J. B., Ergas, S. J., Chang, D. P. Y., Schroeder, E. D., 1998, “Bioremediation Principles”, McGraw-Hill, U.S.A.
5. Harwood, C. S., Gibson, J., J. Bateriol, 1997, 179(2), 301~309.
6. Fries, M. R., Zhou, J., Chee-Sanford, J.,Tiedje, J. M., Appl Environ Microbiol, 1994, 60(8), 2802~2810.
7. EPA Method 5021, 1996, “Volatile Organic Compounds in Soils and Other Solid Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis", U.S.A.
8. Fisher A, Muller M, Klasmeier J. Chemosphere , 2004, 54, 689~694.
9. Caixachb J., Riverab J. Wat. Res., 2003, 37,

3913~3920.
10. Rogers H.R., Sci. Total Environ., 1996, 185, 3~26.
11. Duarte-Davidson R., Jones K.C., Sci. Total Environ., 1996, 185, 59~70.
12. Kemp J., Zytnep R.G., Pergamon, Wat. Res., 2000, 34, 3531~3542.
13. Webber M.D., Rogers H.R., C. D. Watts, Sci. Total Environ., 1996, 185, 27~44.
14. Bright DA, Healy N., Environ. Pollut, 2003, 126, 39~49.
15. Pincince DR., J. Wat. Pollut. Control. Fed., 1995, 63(2), 77~119.