

# 국내 하수 및 폐수 처리 탈수 슬러지의 특정 금속 및 반금속의 함량

김 석현<sup>1)</sup>, 홍 기훈<sup>1)</sup>, 최 기영<sup>1),2)</sup>, 전효택<sup>2)</sup>, 홍 성진<sup>1)</sup>, 김 영일<sup>1)</sup>, 정 창수<sup>1)</sup>, 이 강영<sup>1)</sup>

## 1. 서론

하수 및 폐수 처리장 (Wastewater treatment plant, WTP)은 여러 근원에서 나온 물을 처리한다. WTP에서의 두 가지 최종 산물은 오니 (슬러지, sludge)와 방류수 (effluent)이다. 오니의 처리 방법은 일부 국가에서는 인을 75%까지 제거하고 인간 건강이나 환경에 악영향을 미치지 않는 범위에서 농경지에 이용하는 방향으로 가고 있다 (Sörme and Lagerkvist, 2002; Nicholson et al., 2003). 하수 오니를 농경지에 적용하기 위하여서는 중금속들의 함량을 기준이하로 만족시켜야 한다. 최근 기존의 기준치를 더 낮추는 경향이 있으며, 또한 단위 면적당 적용할 수 있는 총량도 함께 규제치가 낮아지고 있다. 또한 모든 폐기물에 부담금을 부과하는 국가들도 있다 (예, 스웨덴, 미화 25불/톤). 과거에는 슬러지의 중금속들은 산업 활동에서 기인하였으나, 폐수의 처리 기술 발달로 중금속 배출은 점차 감소하고 있다. 영국의 경우에는 Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn 함량이 각각 1994년에 비하여 1998년에는 거의 절반을 감소하였다 (CEFAS, 1998). 하수 및 폐수 처리장으로 들어오는 물에 있는 중금속은 거의 대부분 슬러지에 남고 방류수로는 극히 일부만 배출된다. 일반적으로 도시 하수 처리 오니에 존재하는 중금속들은 상수 도관, 치과, 자동차 세차장, 미술학교 등의 점 오염원과 대부분 비점오염원인 대기, 자동차 브레이크 라이닝, 타이어, 아스팔트, 휘발유, 경유 등 자동차 운행과 관련된 것, 우수의 유입, 건물 마모 등이 주요 근원인 것으로 보인다 (Sörme and Lagerkvist, 2002).

본 연구에서는 우리 나라 현재 하수 처리장과 폐수 처리장에서 발생되어 환경에 처분되고 있는 탈수 슬러지의 특성화 규명 작업의 일환으로 이들에 함유된 베릴륨(Be), 바나듐(V), 크롬 (Cr), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 아연 (Zn), 비소 (As), 셀레늄 (Se), 은 (Ag), 카드뮴 (Cd), 수은 (Hg), 납 (Pb)의 총 13개 원소의 총합량을 분석하였다. 이들 중금속들은 생물 독성이 높아서 거의 대부분의 국가에서 배출을 규제하고 있는 원소들로서, 인간에게는 각종 질병과 신체 장애를 유발한다. 특히 Be, Cd, Cr은 발암물질이며, Pb, Hg, Ni, V, As, Cd은 기형을 발생시킬 수도 있고 내분비 호르몬 작용을 교란시킬 수도 있는 내분비계 장애물질 (endocrine disruptor)이다. 그 동안 우리나라에서는 하수 오니의 중금속 함량은 주로 물에 용출될 수 있는 분률에 대하여서 조사되었으나 오니의 환경 처분 시 환경에서의 거동을 파악하기 위한 기본 자료를 구축하기 위하여 본 조사 연구에서는 총합량을 측정하였다.

주요어 : 하수오니, 탈수 슬러지, 중금속

1)한국해양연구원 폐기물 연구 센터 (shkim@kordi.re.kr)

2)서울대학교 공과대학 지구환경시스템 공학부 (chon@snu.ac.kr)

## 2. 재료 및 방법

2002년 5월부터 10월까지 전국 34개 하수 처리장, 71개 폐수 처리장, 2개 축산 폐수 처리장에서 발생하는 탈수 슬러지를 현장에서 비닐 봉지에 밀봉하고 냉동하여 실험실로 운반하고 이를 냉동건조기로 건조하였다. 수은(Hg)을 제외한 금속 원소들에 대하여서는 건조된 시료를 모르타르로 분쇄하여 약 0.1g을 취하여 Teflon bomb에 넣고 진한 HNO<sub>3</sub> 4 ml을 가한 후 가열판 위에 180℃로 1 시간 방치한 후 진한 HF 4ml와 진한 HCl 4 ml을 가하여 잔류물이 완전히 녹아 투명한 용액이 될 때까지 180℃로 유지하였다. 일단 용액이 투명하여진 후 뚜껑을 열고 가열판 위에서 용액을 증발시켰다. 완전히 증발이 되면 Teflon bomb 내에 남아 있는 잔사를 1% HNO<sub>3</sub>로 녹인 후 회석하여 ICP-MS (VG PQII+)로 측정하였다. 수은은 건조 분쇄된 시료 약 0.2g을 Teflon bomb에 넣고 진한 HNO<sub>3</sub> 과 HCl을 각각 2.5ml 을 가한 후 뚜껑을 닫고 가열판 위에서 120℃로 4 시간 가열하였다(Smith 1993). 이것을 냉각 및 정지하여 용액 일정량을 취하여 자동 수은 증기 발생 장치에서 수은 이온을 SnCl<sub>2</sub>로 금속 수은으로 환원하여 금 포집 장치에 포집한 후 원자형광분광기 (Tekran 2500)로 측정하였다. 자료의 품질 보증을 위하여 미국 NIST의 하수오니 표준 물질인 Industrial sludge 2781과 Domestic sludge 2782를 사용하였고, Be의 경우는 해저퇴적물인 캐나다 NRCC의 MESS-1과 미국 USGS의 MAG-1을 3개씩 동시 분석하였다.

## 3. 결과

총 105개 하수 및 폐수 오니에 함유된 금속들의 원소별 함량별 출현 빈도 분포는 다음과 같다. 대부분의 금속 및 반금속들의 분포가 정규분포를 보이지 않음으로 중앙값 (median)을 평균값과 함께 표기 하였다 (Table 1). 본 조사는 폐수 처리 탈수 슬러지에 포함된 중금속 함량을 개략적으로 파악하는 데 목적이 있었기 때문에 각 사업장의 구체적인 이름은 여기서 포함하지 아니하였다.

### 3.1 원소별 함량별 출현 빈도 분포

평균값으로부터의 분산의 정도는 Ag, As, Be, Co, Pb, V, Zn, Ni, Cd, Cr, Se, Hg의 순이다. 각각의 원소별로 함량별 출현빈도 분포를 보면 다음과 같다. Be은 조사한 105개 업체 슬러지 중 62%가 1.0 ppm 이하이고, 2 ppm 이하가 79%로서 5 ppm을 넘는 경우는 4개 사업장이었다. 즉 7개 사업장만 별도 관리하면 하수오니의 평균 함량은 1.22에서 1.02로 std/mean 은 1.21에서 1.06으로 크게 낮아진다. V은 조사한 슬러지 중 93% 이하가 200 ppm 이고, 약 90%가 100 ppm 이하이다. 2 개 사업장에서 700 ppm이 넘는 슬러지가 발생되었다. Cr은 100 ppm 이하가 57%, 1000 ppm 이하가 90%를 차지하고, 10,000 ppm 이

넘는 경우에는 4개 업체이다. Co 는 10 ppm 이하가 51%, 20 ppm 이하가 78%, 100 ppm 이하가 97%, 200 ppm 이하가 3개 업체이다. Ni은 100 ppm 이하가 66%, 300 ppm 이하가 81%를 차지하고, 1,000 ~ 10,000 ppm을 차지하는 것이 8개 업체이었다. Cu는 100 ppm 이하가 38%이고, 1,000 ppm 이하가 93%를 차지하였다. Zn은 1000 ppm 이하가 60%, 2000 ppm 이하가 87%를, 10,000 ppm 이하가 95%를 차지하였다. As은 10 ppm 이하가 79, 20 ppm 이하가 97%를 차지하였다. Se은 1 ppm 이하가 47%, 5 ppm 이하가 96%,이고 최고치는 161 ppm 이었다. Ag는 1 ppm 이하가 40 % 이고, 5 ppm 이하가 63 퍼센트, 10 ppm 이하가 90%를 차지하고, 최고 값이 18 ppm 이었다. Cd은 1ppm 이하가 53%, 5 ppm 이하가 87%, 10 ppm 이하가 92%, 최고 100 ppm 이었다. Hg 은 1 ppm 이하가 67%, 5 ppm 이하가 99%를 차지하고 최대 100 ppm 이었다. Pb은 10 ppm 이하가 15%, 50 ppm 이하가 50%, 100 ppm 이하가 76%, 500 ppm 이하가 93% 이므로 최대값은 979 ppm 이었다. Ag, Be를 제외한 거의 모든 금속 함량이 높은 쪽에 속하는 사업장은 총 조사 대상 105개 업체 중 업체 수로는 10% 미만으로서 이들 업체들의 처리 오니를 별도 관리하거나 처리 공정을 개선하면 오니의 품질을 크게 개선시킬 수 있는 것으로 판단된다.

Table1. Metal and metalloid contents in dewatered sewage sludge in Korea (mg kg<sup>-1</sup>, dry wt.).

Element	Median	Mean	1 std	min	max	Std/mean
Be	0.56	1.22	1.48	0.00	6.77	1.2
V	37.1	64.5	120.5	1.2	778.0	1.9
Cr	84	1202	4888	1	35278	4.1
Co	9.7	18.6	29.9	0.6	188.2	1.6
Ni	49	367	1121	2	9793	3.1
Cu	223	499	1147	7	9527	2.3
Zn	780	2070	5017	23	33783	2.4
As	5.36	6.95	7.77	0.59	68.83	1.1
Se	1.3	3.1	15.7	0.0	161.3	5.2
Ag	2.1	4.0	4.1	0.0	18.4	1.0
Cd	0.84	4.21	13.08	0.00	100.48	3.1
Hg	0.49	1.81	10.42	0.00	107.12	5.8
Pb	48.8	114.7	191.5	0.7	979.4	1.7

### 3.2 원소 간의 상관 관계

조사 대상 탈수 슬러지들에서는 Be은 As, Ag와 함께 출현하였고, V은 As, Se, Cd 과 함께, Co는 Ni, Ag와 함께, Cu는 Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg와 함께, Zn은 As, Ag, Cd, Pb와

함께, Se 은 Ag, Cd, Pb과 함께, Cd 은 Hg, Pb와 함께 출현하는 경향을 보였다.

Table 2. Correlation matrix of metals present in dewatered sewage sludge (Pearson Correlation Coefficient significant at the 0.01 level is only included).

	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Hg	Pb
Be	1												
V		1											
Cr			1										
Co				1									
Ni				0.430	1								
Cu						1							
Zn						0.424	1						
As	0.359	0.496				0.577	0.316	1					
Se		0.533				0.302		0.806	1				
Ag	0.556			0.216		0.303	0.254	0.558	0.251	1			
Cd		0.342				0.326	0.206	0.703	0.753	0.350	1		
Hg						0.532					0.210	1	
Pb							0.528	0.581	0.400	0.298	0.423		1

### 3. 3 외국 자료와의 비교

외국의 하수오니의 금속 함량은 Table 3과 같다. 우리나라는 Cr, Zn 가 다른 나라 하수 오니에 비하여 높으나 나머지 다른 금속들의 함량은 유사하다. 그러나 이는 평균값을 단순 비교한 것으로 향후 좀더 많은 자료가 모아지면 통계적으로 유의한 차이를 구분하여 볼 수 있을 것이다.

Table 3. Comparison of metal and metalloid contents in dewatered sewage sludge in Korea with other countries

	<sup>1</sup> New York	<sup>2</sup> BC	<sup>3</sup> EC	<sup>4</sup> China	<sup>5</sup> Live stock	<sup>6</sup> urban	<sup>7</sup> urban	<sup>8</sup> UK	<sup>9</sup> Ger- many	<sup>10</sup> Ger- many	<sup>11</sup> Korea
Be											1.22
V											64.5
Cr	112	91	1750	663	152	71	370	163		900	1202
Co		4.9									18.6

Ni	82	68	400	62.2	33	15	300	59		200	367
Cu	829	1300		254	382	167	1200	565	278	800	499
Zn	676	1200	4000	2822	3283	697	4500	802	1320	2500	2070
As		6.1						6			6.95
Se		6.2									3.1
Ag		120									4.0
Cd	5.1	5.7	40			11.4	10	3.4	2.88	10	4.21
Hg		96	25					2.3		8	1.81
Pb	108	96	1200	57	40	250	330	221		900	114.7

<sup>1</sup> Qureshi *et al.* (2004), <sup>2</sup> British Columbia (Bright and Healey, 2003), <sup>3</sup> High end-Limit values for agricultural land application (EC, 2001), <sup>4</sup> Wong *et al.* (2004), <sup>5</sup> Livestock sludge (Chen and Liu, 2004), <sup>6</sup> Urban sewage sludge, Spain (Fuentes *et al.*, 2004), <sup>7</sup> Urban sewage sludge, Greece (Karvelas *et al.*, 2003) <sup>8</sup> Nicholson *et al.* (2003), <sup>9</sup> During *et al.* (2003), <sup>10</sup> German limit concentration of heavy metals for land application (Horn *et al.*, 2003), <sup>11</sup> This study

#### 4. 결론

2003년 하수 및 폐수 처리장 103개에서 생산된 오니 중 13종의 중금속 함량을 조사하였다. 중요한 결론은 다음과 같다.

(1) 13 종 모두가 저 함량에 치우친 unimodal distribution을 보인다. 따라서 고 함량 오니를 생산하는 업체의 공정을 개선하거나, 고함량오니만 별도로 처리 처분을 하는 방안을 강구하면 처분 환경은 크게 개선될 것으로 사료된다. 크롬과 아연은 다른 나라에 비하여 비교적 높은 것으로 보인다.

(2) 고함량 10 %에 속하는 처리장별로 구분하여 보면 Be, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Hg, Pb은 주로 하수 처리장에서 높고, V, Cr, Co, Ni 은 폐수 처리장이 많이 차지한다.

(3) 현 조사 자료가 100 개 처리장을 망라하고 있으나 같은 처리장에서 생산된 오니에 함유된 중금속 총량이 여건에 따라 달라지는 것으로 보이고, 또한 하수 처리장도 우수 유입 등 계절적인 요인이 있으므로 향후 전국적으로 하수 오니의 품질을 체계적으로 조사할 필요가 있다.

## 사사

본 연구는 한국해양연구원에서 수행한 것입니다 (SCPM 200-00-1585-4).

## 참고 문헌

- Qureshi S, Richards BK, Streenhuis TS, McBride MB, Baveye P, Dousset S. 2004. Microbial acidification and pH effects on trace element release from sewage sludge. *Environmental Pollution* 132, 61-71.
- Bright DA and Healey N. 2003. Contamination risks from biosolids land application: Contemporay organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Great Vancouver, British Columbia. *Environmental Pollution* 126, 39-49.
- CEFAS. 1998. Monitoring and surveillance of non-radioactive contaminants in the aquatic environment and activities regulating the disposal of wastes at sea, 1998. Sci. Ser., *Aquat. Environ. Monit. Rep.*, CEFAS, Lowestoft, (53), 75p.
- Dü ring R.-A. Hoß T, G ä th S. 2003. Sorption and bioavaiability of heavy metals in long-term differently tilled soils amended with organic wastes. *The Science of the Total Environment* 313, 227-234.
- EC. 2001. Disposal and recycling routes for sewage sludge. Part 2-Regulatory report.
- Fuentes A, Liorens M, Saez J, Aguilar I, Ortuno JF, Meseguer VF. 2004. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilized sewage sludges. *Journal of Hazardous Materials A108*, 161-169.
- Hilman J, Hill J, Wilkinson JM. 2004. Effect of season of application on the adhesion, retention and recontamination of herbage by potentially toxic metals and sewage sludge. *Science of the Total Environment* (in press).
- Horn AL, Dü ring R.-A., G ä th S. 2003. Comparison of decision support systems for an optimized application of compost and sewage sludge on agricultural land based on heavy metal accumulation in soil. *The Science of the Total Environment* 311, 35-48.
- Karvelas M, Katsoyiannis A, Samara C. 2003. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere* 53, 1201-1210.
- Nicholson FA, Smith SR, Alloway BJ, Carlton-Smith C, Chambers BJ. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment* 311, 205-219.
- Profumo A, Spini G, Cucca L, Pesavento. 2002. Determination of inorganic beryllium species in the particulate matter of emissions and working areas. *Talanta* 57,

929-934.

Sharara FI, Seifer DB, Flaws JA. 1998. Environmental toxicants and female reproduction. *Fertility and sterility* 70, 613-622.

Wong JWC, Xiang L, Gu XY, Zhou LX. 2004. Bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using FeS<sub>2</sub> as an energy source. *Chemosphere* 55, 101-107.

Chen SY, Lin JG. 2004. Bioleaching of heavy metals from livestock sludge by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of sludge solids concentration. *Chemosphere* 54, 283-289.