

하수슬러지 중 노말헥산추출물질 (HEM) 함량 분석 및 토양 시용시 연간 오염부하량 추정

남재작* · 박우균 · 임동규 · 이상학¹⁾

농업과학기술원 환경생태과, ¹⁾경북대학교 자연과학대학 화학과

(2001년 11월 12일 접수, 2002년 2월 6일 수리)

Quantitation of n-Hexane Extractable Material (HEM) and Estimation of Annual Pollutant Loading Rate by Sewage Sludge Applied to Land

Jae-Jak Nam*, Woo-Kyun Park, Dong-Kyu Lim and Sang-Hak Lee¹⁾ (National Institute of Agricultural Science & Technology, Suwon 441-707, Korea; ¹⁾Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

Abstract : To estimate annual pollutant loading rate of n-hexane extractable material (HEM) to soil 84 sewage sludge samples were analyzed. The average content of HEM was 27.7±26.5 g/kg, and ranged from 1.05 to maximum 194 g/kg. According to the number of population of the city the areas were classified as five regions, i.e. big, large, middle, small, and rural area in which the waste water treated plants were grown. The contents of HEM were 22.7±16.7, 33.3±25.8, 22.0±8.7, 31.0±38.8, 27.7±25.1 g/kg, in big, large, middle, small, and rural area, respectively. The applied areas with sewage sludge to land also were divided as 4 sites by US EPA criteria such as agricultural, forest, public contact sites, and reclamation site. The quantitation of annual pollutant loading rate was estimated using a function (99 percentile concentration = $\bar{X} + 3\sigma$) when the application amounts were in dosages of 7,000, 26,000, 18,000, 74,000 kg/ha in 5 regions, respectively. The annual pollutant loading rate of HEM to soil by sewage sludge application was maximum 1,032, 3,832, 2,653, and 10,908 kg/ha in agricultural, forest, public contact sites, and reclamation site, respectively.

Key words : hexane extractable material, HEM, sewage sludge, loading rate

서 론

우리나라에는 150여 개의 생활하수 처리장에서 연간 106만 톤의 하수슬러지가 발생되고 있으며, 이를 하수슬러지의 처리는 대부분 해양투기나 매립에 의존하여 왔다¹⁾. 그러나 매립지의 부족과 매립지 침출수에 의한 환경오염으로 80% 정도의 수분을 함유한 하수슬러지의 매립에는 많은 어려움이 있어 왔고, 해양투기는 영양염류와 유기물에 의한 해양환경오염 우려로 국제적인 제한을 가하고 있다. 또한 하수슬러지의 소각이나 자원화 방법이 부분적으로 사용되고 있지만 처리비용과 효율성 측면에서 널리 사용되지 못하고 있는 형편이다. 이런 문제점으로 인해 하수슬러지의

처리수단으로서 퇴비화를 통한 농경지 활용이 일부 연구자들에 의해 연구되어 왔다^{2~4)}. 외국의 여러 나라에서는 하수슬러지의 농경지 사용이 허용되고 있으나 국내에서는 유해성분으로 인한 농작물 피해방지와 토양환경보전을 위해 군 단위 이하 농·어촌지역에서 발생되는 생활하수슬러지만 사전 검토 후 사용도록 하고 있다⁵⁾.

노말헥산추출물질 (HEM)은 n-hexane에 추출되는 물질로 비휘발성의 탄화수소, 탄화수소 유도체, 그리이스, 유상물질 (油狀物質) 및 광유류와 식물성 유지, 동물성 지방, 비누, 그리고 약스 등을 포함하고 있다^{6,7)}. 우리나라 토양기준에는 HEM에 대한 항목은 없으며 수질 및 폐기물과 관련되어 배출수와 폐기물 매립지의 유출수에서 광유 등에 대해서는 1~5 mg/kg, 동식물 유지류에 대해서는 5~30 mg/kg 초과하지 않도록 하고 있다^{8,9)}. 미국 EPA에서는 HEM (oil and grease)을 BOD, TSS, pH, 병원성 대장균 등

*연락처:

Tel : +82-31-290-0213 Fax : +82-31-290-0277
E-mail : jjnam@rda.go.kr

과 함께 일반오염물질로 규정하고 있다¹⁰⁾. 이는 긴 지방족 사슬을 가지고 있는 HEM의 특성상 수질오염에 미치는 영향이 클 뿐 아니라 토양에 다량 존재시 토양의 물리성을 악화시키고 작물에 피해를 줄 우려가 있기 때문이다. 하수슬러지에서 추출된 HEM 속에는 Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) 등의 오염물질이 포함되어 있고 이 물질들은 식물체를 통해 생물농축이 일어나는 주요 오염물질 중 하나이다¹¹⁾. Han 등³⁾의 연구에 의하면 우리나라에서 발생되는 생활 하수슬러지의 대부분은 현재의 퇴비원료 기준을 적용시 중금속 기준에서 부적합한 것으로 나타났다. 그러나 이러한 연구들은 주로 중금속과 PCBs 등의 미량 화합물에만 국한되어 있고, HEM과 같은 양적인 오염원에 대한 연구는 아직 수행된 적이 없다.

따라서, 본 연구는 기존의 퇴비원료로 사용되던 재료들과는 다른 하수슬러지의 특성을 파악하고자, 국내에서 발생되는 하수슬러지를 대상으로 HEM을 분석하고, 미국 EPA의 접근법을 사용하여 하수슬러지가 국내 토양에 투입될 때 HEM의 연간 오염부하량을 추정하고자 수행하였다¹²⁾.

재료 및 방법

시료채취

본 시험에 사용된 시료는 전국 150개소의 하수 처리장 중 74개 하수처리장에서 84점의 시료를 2001년 4월부터 5월까지 2개월에 걸쳐 수집하였다. 시료는 각 하수처리장에서 채취하여 비닐 끈으로 봉한 후 4°C의 냉장고에 보관하면서 분석시료로 사용하였다.

하수슬러지 분류

수집된 시료는 각 하수처리장이 수용하고 있는 지역의 인구 규모에 따라 Table 1과 같이 5 단계로 분류하였다. 이는 현재 “사전검토 후 사용가능 퇴비원료” 중 하수슬러지의 경우 인구기

Table 1. Classification of sewage sludge depend on the size of city

Regions	Population range ($\times 10,000$)	No. of samples collected	Amount of sludge production collected site (10^3 kg/yr)
A	> 100	11	421,074
B	50 ~ 100	7	176,187
C	20 ~ 50	14	133,240
D	10 ~ 20	22	56,649
E	< 10	30	22,855
Total		84	810,005

준으로 분류되는 도시 규모에 따라 결정되기 때문이다⁵⁾. 인구 100만 이상의 광역시들이 속한 지역에 위치한 하수처리장은 Region A, 인구 50만 이상의 대도시는 Region B, 20만 이상의 중도시는 Region C, 10만 이상의 소도시 (도·농복합지역)는 Region D, 그리고 10만 이하의 농촌지역은 Region E로 각각 분류하였다. 대도시 이상(Region A, B)의 하수처리장은 수적인 면에서는 중·소도시 이하의 소규모 하수처리장 보다 적었으나 양적인 면에서는 생활하수 슬러지 발생량의 대부분을 차지하였다.

HEM 분석

채취한 시료는 먼저 105°C 항량건조법으로 수분을 분석하였다. HEM 분석은 EPA 9071에 준하여 분석하였으며⁶⁾, 분석장비는 재래식 Soxhlet 장치를 대신하여 Automated Soxhlet Extraction (Soxtherm, Gerhardt, Germany) 방법을 사용하였다. 시료 20 g을 무수황산나트륨 20~50 g과 혼합 후 수분이 제거된 상태에서 원통여지에 넣어 Table 2와 같은 분석조건으로 분석하였다. 분석한 자료는 수분을 보정하여 건물량 기준으로 HEM 함량을 나타내었다.

결과 및 고찰

하수슬러지 중의 HEM 함량

하수슬러지 중의 평균수분 함량은 약 80%였고 최소 55.9%에서 최대 88.1%의 범위를 나타내었다. 하수슬러지 중의 HEM 함량은 평균 $27.7 \pm 26.5 \text{ g/kg}$ 였고 최소 1.05 g/kg에서 최대 194 g/kg을 나타내어 분석시료간에 큰 차이를 보였다 (Table 3).

Table 2. Analytical condition of Soxtherm

Solvent :	n-Hexane
Extraction temperature :	180°C
Boiling time :	1 hour
Solvent reduction :	5 × 15 mL
Extraction time :	1 hour 30 minitues

Table 3. Analysis of water content and HEM in sewage sludge

Contents	Average	Standard deviation	Range
Water content (% w/w)	79.6	4.8	55.9~88.1
HEM (g/kg)	27.7	26.5	1.05~194

Table 4. The content of water and HEM in sewage sludge depend on the size of city

Regions	Water content (% , w/w)		HEM (g/kg)	
	Average	Range	Average	Range
A	80±5	72~85	22.7±16.7	5.4~62.7
B	82±2	78~83	33.3±25.8	12.4~88.6
C	81±4	73~88	22.0±8.7	10.3~37.4
D	80±5	65~86	31.0±38.8	2.97~190
E	78±6	56~84	27.7±25.1	1.13~106

도시의 인구수에 의해 분류된 지역별 HEM 함량은 Table 4에 나타내었다. 발생지역별 HEM 평균농도는 광역시에서 22.7 g/kg, 대도시에서 33.3 g/kg, 중도시에서 22.2 g/kg, 소도시에서 31.0 g/kg, 농촌지역에서 27.7 g/kg이었다. 분석된 시료 중 HEM의 최대농도는 소도시에 속한 시료로 106 g/kg이었다. 이 결과는 도시의 규모가 클수록 HEM 함량도 증가할 것이라는 예상과는 다르게 나타났다. HEM 물질의 배출은 도시의 인구규모 뿐만 아니라 도시의 산업화정도와 생활수준의 차이 등 여러 변수가 있을 수 있기 때문으로 생각되었다. 그러나 오염물질의 배출이 적을 것으로 예상되는 소도시와 농촌지역에서 높은 HEM 함량을 나타낸 것은 HEM을 구성하는 물질이 광물성 유류 뿐만 아니라 동·식물성 유지류를 포함하고 있으므로^{7,10)}, 농촌지역의 경우 비록 독성이 큰 오염물질 배출은 적지만 HEM의 함량은 증가하였을 것으로 생각되었다. HEM의 평균농도는 대도시들이 속하는 Region B 지역에서 가장 높게 나타났고, 소도시>농촌지역>광역시>중도시 순이었다. 그러나 소도시 지역과 농촌지역의 최소값은 각각 2.97 g/kg과 1.13 g/kg으로 다른 지역에 비해 현저히 낮았으나 최대값은 각각 190 g/kg과 106 g/kg으로 다른 지역에 비해 크게 높았다. 이를 지역에서 발생되는 하수슬러지의 HEM 함량은 최대 약 100배 정도의 차이를 보여 하수처리장간의 차이가 심한 반면에, 중도시 지역이 가장 차이가 작았고 평균값도 가장 낮았다.

HEM의 연간 오염부하량 추정

하수슬러지의 토양 시용시 발생할 수 있는 HEM의 오염 정도를 추정하기 위해 HEM의 단위 면적당 연간 오염부하량을 계산하였다. 연간 오염부하량 계산은 EPA의 방법에 따라 수행하였다¹²⁾. 먼저 부하량 계산을 위해 도시 규모별 HEM의 99% 포함농도를 식(1)에 따라 계산하였다. 이 식에 따라 구해진 99% 포함농도는 Table 5에 나타내었다.

$$\text{99th percentile concentration} = \bar{X} + 3\sigma \quad \dots \quad (1)$$

Table 5. 99th percentile concentration of HEM depend on the sludge source

Regions	HEM (g/kg)
A	72.8
B	110.7
C	48.1
D	147.4
E	103.0
Average	96.4

99% 포함농도는 Region D에서 147.4 mg/kg을 나타내어 가장 높았고, Region C에서 48.0 g/kg을 나타내어 가장 낮았다. 평균 HEM 농도가 Region B에서 가장 높은 값을 보인데 비해 Region D에서 가장 높은 99% 포함농도를 나타낸 것은 최대 HEM 값을 갖는 시료를 포함하여 다른 지역과 구별되는 높은 HEM 농도의 시료를 포함하여 표준편차(0)가 커졌기 때문이었다. 그리고 Region C의 경우 가장 낮은 99% 포함농도 48.0 g/kg을 나타낸 것은 평균 HEM 함량은 Region A와 비슷하였지만 표준 편차가 8.7 g/kg으로 크게 작았기 때문이었다 (Table 5).

하수슬러지 연간 토양 시용량은 현재 우리나라의 기준이 정해져 있지 않으므로 미국 EPA의 기준을 적용하였다. 이 기준에 따르면 대상 토양을 농경지, 산림, 공공용지, 개량용지로 분류하고 각각 7,000, 26,000, 18,000, 74,000 kg/ha (건물량 기준)를 하수슬러지 최대 허용량으로 정하고 있다¹²⁾. 이렇게 구해진 값들을 이용하여 HEM의 연간 오염부하량은 식(2)에 따라 계산하였다.

$$\text{ALPLR} = C \times \text{AWSAR} \times 0.001 \quad \dots \quad (2)$$

여기서,

ALPLR = annual pollutant loading rate in kilograms per hectare per 365 day period.

C = pollutant concentration in milligrams per kilogram (dry weight basis).

AWSAR = annual whole sludge application rate in metric tons per hectare per 365 day period (dry weight basis)

0.001 = a conversion factor

Table 6에 하수슬러지 사용시 수반될 HEM의 연간 오염부하량을 나타내었다. HEM의 연간 오염부하량은 농경지 (7,000 kg/ha, 건물량 기준)의 경우 최대 1,032 kg/ha, 개량용지 사용기준인 74,000 kg/ha를 적용한 경우 10,908 kg/ha으로 추정되었다. 그 외 산림기준을 적용할 때는 최대 3,832 kg/ha, 공공용지 기준을

Table 6. Estimation of annual pollutant loading rate of HEM by application of sewage sludge on soil

Regions	HEM (kg/ha/yr)			
	Agricultural	Forest	Public contact site	Reclamation site
A	510	1,893	1,310	5,387
B	775	2,878	1,993	8,192
C	337	1,251	866	3,559
D	1,032	3,832	2,653	10,908
E	721	2,678	1,854	7,622
Average	675	2,506	1,735	7,134

적용할 때는 최대 2,653 kg/ha의 연간 오염부하량이 추정되었다. 그러나 HEM의 일부분으로 포함되어 있는 지방족 탄화수소, 알킬벤젠, PCBs, 그리고 PAHs 등과는 달리 아직까지^{13,14)} 이 정도의 HEM 물질이 토양에 유입시 어떤 환경적인 문제가 발생할지에 관한 위해 평가 연구는 수행된 바가 없다. 따라서, 기존에 농업에 사용되던 퇴비자원과는 확연히 다른 특징을 가지고 있는 하수슬러지의 사용이 작물에 미치는 영향과 토양 미생물상, 토양 생물상, 토양 물리성, 그리고 토양 화학성에 미칠 수 있는 장기적인 영향도 고려하는 연구가 선행되어야 할 것으로 생각된다.

폐기물 매립지 침출수 중의 HEM 함량의 규제는 존재하지만 아직 토양에서의 HEM 함량에 대한 기준은 정해져 있지 않다⁸⁾. 그리고 얼마 정도의 HEM이 존재할 때 토양 유출수에서 수질환경기준을 초과할 수 있는지에 대한 연구는 수행된 바가 없다. 이는 지금까지 토양에서는 HEM 물질이 유입될 수 있는 가능성성이 없었기 때문으로 생각된다. 그러나 하수슬러지와 같은 새로운 폐기물의 퇴비화를 통한 농경지 활용을 검토한다면 중금속과 유해 유기화합물에 대한 검토와 더불어 HEM에 대한 연구도 수행될 필요가 있을 것이다.

요 약

하수슬러지 중에 존재하는 HEM에 대해 분석하고, 이를 토양에 사용할 때 발생하는 연간 오염부하량에 대해 추정하였다. 전국의 하수처리장에서부터 수집된 하수슬러지 시료 84점에 대해 분석한 HEM의 평균함량은 27.7 ± 26.5 g/kg이었고, 최소 1.05에서 최대 194 g/kg을 나타내어 분석시료간에 큰 편차를 보였다. 하수처리장이 위치한 도시의 규모에 따라 5단계로 나누었을 때 HEM의 함량은 광역시, 대도시, 중도시, 소도시, 농촌지역에 각각 22.7 ± 16.7 , 33.3 ± 25.8 , 22.0 ± 8.7 , 31.0 ± 38.8 , 27.7 ± 25.1 g/kg을 나타내었다. 미국 EPA의 하수슬러지 토양시용량 기준을 적용하여 농경지,

산림, 공공용지, 개량용지로 분류하고 각각 7,000, 26,000, 18,000, 74,000 kg/ha (건물량 기준)를 하수슬러지 최대 사용량으로 가정하여 HEM의 연간 오염부하량을 계산하였다. 건물량 기준으로 사용량이 7,000 kg/ha인 농경지의 경우 최대 1,032 kg/ha의 HEM 부하량을 나타내었고, 개량용지 사용기준인 74,000 kg/ha를 적용한 경우 HEM의 연간 오염부하량은 10,908 kg/ha으로 추정되었다. 그 외 산림기준을 적용할 때는 최대 3,832 kg/ha, 공공용지 기준을 적용할 때는 최대 2,653 kg/ha의 연간 오염부하량이 추정되었다.

참 고 문 헌

1. Korean Ministry of Environment (2000) Year book of environmental statistics.
2. Song, J. C., Yu, M. J. and Kim, D. M. (1986) A study on the composting of sewage sludge, *J. Kor. Solid Wastes Engineering Society* 3(2), 121-129.
3. Han, E. J., Choi, H. G., Lee, J. A., Kim, K. Y., Lee, C. K., Park, K. H. and Phae, C. G. (2000) Investigation on possibility of composting by properties analysis of organic sludge composts, *J. of KOWREC* 8(1), 109-120.
4. Phae, C. G., Cho, J. K., Kwak, N. H. and Kim, D. W. (1998) A study on the evaluation of optimum treatment by analysis of sewage sludge properties, *J. Kor. Solid Wastes Engineering Society* 15(3), 252-260.
5. Korean Ministry of Agriculture and Forest (1998) The criteria of fertilizer, *KMAF Notice No. 1998-39*.
6. US EPA (1994) Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods(SW-846), Method 9071B.
7. Korean Ministry of Environment (1991) Standard methods of water analysis, Chapter 9. n-Hexane extractable material.
8. Korean Ministry of Environment (1998) Waste Management Act, Enforcement regulations, Appendix 7.
9. Korean Ministry of Environment (1998) Water Protection Act, Enforcement regulations, Appendix 5.
10. EPA (2000) CFR Title 40: Protection of Environment, Chapter I-Environmental Protection Agency.
11. Harms, H. (1996) Bioaccumulation and metabolic fate of sewage sludge derived organic xenobiotics in plants, *The science of the total environment*, 185, 83-92.
12. US EPA (1992) Technical support document for land application of sewage sludge, Vol. II, EPA 822/R-93-001b.
13. Lega, R., Ladwig, G., Meresz, O., Clement, R. E., Crawford, G., Salemi, R. and Jons, Y. (1997) Quantitative determination of organic priority pollutants in sewage sludge by

- GC/MS, *Chemosphere* 34(8), 1705-1712.
14. Mangas, E., Vaquero, M. T., Comellas, L. and Broto-Puig (1998) Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils, *Chemosphere* 36(1), 61-72.