

환원황 화합물을 중심으로 한 매립가스의 조성에 대한 연구

The Analysis of LFG Composition with Respect to Malodorous Sulfur Compounds

김기현* · 오상인 · 최여진 · 전의찬 · 사재환¹⁾ · 선우 영²⁾

세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구실,
¹⁾동신대학교 환경공학과, ²⁾건국대학교 환경공학과
(2003년 10월 14일 접수, 2003년 12월 11일 채택)

Ki-Hyun Kim*, Sang In Oh, YJ Choi, Eui Chan Jeon,
Jae Hwan Sa¹⁾ and Young Sunwoo²⁾

Atmospheric Environment Laboratory, Department of Earth Sciences, Sejong University,
¹⁾*Department of Environmental Engineering, Dongshin University*
²⁾*Department of Environmental Engineering, Konkuk University*

(Received 14 October 2003, accepted 11 December 2003)

Abstract

In this study, the concentrations of reduced S compounds (including hydrogen sulfide (H_2S); methyl mercaptan (CH_3SH); dimethyl sulfide ($(CH_3)_2S$); carbon disulfide (CS_2); and dimethyl disulfide ($(CH_3)_2S_2$) were determined from landfill gas (LFG) in three municipal landfill sites in the two cities of Gwang Ju (GJ) and Jeju (JJ), Korea. The S gas concentrations measured in these landfill sites were found to be dominated by H_2S with its mean concentration of 850 ppm from 10 LFG samples. Both absolute and relative dominance of H_2S was seen to be significant in most LFG samples, except those collected from very old and inactive landfills. Unlike the pattern of H_2S , other S gases were typically observed at much reduced concentration levels (a few ppm or less) as follows: DMS (3.5); CH_3SH (1.3); CS_2 (1.2); and DMDS (0.02 ppm). If compared equally in mass concentration unit ($mg\ m^{-3}$), H_2S generally explained far above 90% of all S gas masses determined concurrently. Moreover, as its mass concentration commonly exceeds those of the major aromatic VOC components in LFG (like benzene and toluene), it appeared to be one of the most dominant gaseous components emitted as LFG in a quantitative sense.

Key words : Hydrogen sulfide, Sulfur gas, Malodor, VOC, Landfill

1. 서 론

인구의 증가와 그에 따른 문명화/도심화는 필연적

으로 쓰레기의 배출량을 증가시켰고, 이에 대한 처리는 중요한 환경문제로 자리매김하고 있다. 현재까지 매립 또는 소각과 같은 방법은 이들 폐기물을 처리하는 가장 기본적이고 중요한 수단으로 간주되고 있다. 따라서 이러한 처리방법과 관련된 기술은 지속적으로 기술적인 향상을 거듭해 왔다. 특히 폐기물을

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-3408-3233, E-mail: khkim@sejong.ac.kr

단순히 매립하는데 치중하던 과거 시점의 접근과 달리, 주변 환경의 오염을 최소화하기 위한 친환경적 구조에 대한 배려 및 이들 시설로부터 배출되는 가연성 연료의 회수와 활용에 대한 고려가 중요한 부분으로 다루어지고 있다(EPA, 2002). 따라서 매립시설물로부터 배출되는 배출가스 중에 함유된 메탄이나 이산화탄소와 같은 주성분의 순도나 함량은 이들의 경제적 활용을 결정짓는 주요 인자로 활용되고 있다(김기현 등, 2002).

이들 배출가스를 효율적으로 활용하는 일은 경제적 측면에서 여러모로 유용성을 내포할 수도 있다. 그러나 배출가스의 활용과 연계된 순기능적 측면에 대한 고려와 동시에 이들 가스의 활용을 극대화하기 위해서는 이들 가스의 화학적 물리적 특성을 세밀하게 규명하는 것이 중요하다. 특히 배출가스에는 여러 가지 유해한 성분들이 고농도로 농축되었다는 점을 감안하면, 단순히 이러한 자원의 재활용과 연계된 환경적 문제도 간과하기 곤란한 주요한 사안으로 감안이 되어야 할 것이다. 따라서 이들 매립가스에 함유된 여러 가지 유해성분을 정량적 및 정성적으로 파악하는 부분은 매립가스의 활용이나 매립장 환경의 운용에 중요한 변수로 고려되어야 할 것이다(Mosher *et al.*, 1999).

이미 과거에 시도된 여러 유형의 선행연구 결과들에 따르면(환경대기에 비해), 배출가스에는 휘발성 유기화합물(VOC) 또는 중금속 성분인 수은과 같이 유해한 성분들이 상당히 고농도 수준에서 배출이 이루어진다는 것을 확인할 수 있다(김기현 등, 투고중; Kim and Kim, 2002; Lindberg and Price, 1999). 기존의 연구에서 확인된 배출가스의 주요 성분들 중에서 아직까지 상대적으로 배출규모나 분포특성이 잘 알려지지 않은 주요 성분으로 황화수소를 위시한 환원황 가스성분들(reduced S gases)을 예로 들 수 있다. 이들 환원황 화합물들은 매립장에서 발견되는 핵심 악취성 성분으로서 뿐만 아니라, 인체에 높은 유해성을 지녔다는 점에서 환경보건학적으로도 중요한 관리대상에 속한다(NDEQ, 1997). 따라서 매립장 환경 관리의 측면에서도 이들 성분에 대한 적절한 관리가 요구된다. 본 연구에서는 매립장 지역의 주요 악취원으로 간주되는 환원황 성분들의 배출 특성을 이해하기 위해, 배출가스의 조성을 악취황 성분들을 중심으로 분석하고자 하였다. 특히 본 연구에서는 황화수소

로 대표되는 단일 황 성분 뿐만 아니라, 악취성분으로 간주되는 대부분의 황성분들에 대해 포괄적으로 분석하고자 하였다. 이를 통해, 이들 황성분들 간의 절대적 및 상대적 분포특성을 규정할 수 있는 근거를 제시하고자 하였다. 그리고 동시에 이들의 환경 거동을 여타 주요 배출성분이나 휘발성 유기화합물들과의 관계로부터 설명하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구실에서는 대기환경시료에 존재하는 수 ppt 수준의 낮은 농도 시료의 검출에 까지 응용이 가능한 것으로 알려진, PFPD(pulsed flame photometric detector: O.I. Co., Model 5380) 방식의 검출기를 장착한 GC 시스템(Donam Instruments, Model DS 6200)을 이용하였다. 시료 분리를 위한 컬럼으로는 DB-VRX(60m×0.32mm, 1.8μm)를 사용하였으며, 한번 분석에 총 20분이 소요되도록 설정하였다. 이와 같은 검출기의 성능을 절대 질량 단위가 아니라(분석 대상 성분이 함유된 시료 공기의 실제 소요 양을 감안한), 농도단위로 표기하게 되면, 검출한계의 표기는 실제 가변적으로 표기된다. 즉, 일반적으로 캐필러리 컬럼으로 구성된 고전적인 GC분석시스템을 활용할 경우, 일회 분석시 GC내부로 주입 가능한 대기시료의 양을 무한정 늘리는 것이 물리적으로 제한된다. 이처럼 분석 시료의 주입량이 제한되는 조건에서는, 낮은 농도의 환경시료를 분석하는 것은 구조적으로 불가능하다. 이런 조건에서 검출능을 향상시키기 위한 수단으로 “저온농축/열탈착” 시스템을 이용할 수 있다. 이런 시스템을 도입시키면, 분석 대상 시료의 양을 수~수 십 리터 정도로 확장하는 것이 용이하다.

앞서 언급한 바와 같이 분석대상 시료의 농도수준에 따라, 황분석 시스템은 크게 저농도 모드와 고농도 모드의 두 가지 형태로 구성하는 것이 가능하다. 고농도 모드는(열탈착 시스템 등과 같이 인위적으로 검출능을 향상시키기 위한 기기나 수단을 배제한 상태에서) loop-injection 등의 방식을 활용하여 원시료를 분석시스템에 바로 주입시켜 분석하는 방식에 해당한다. 이러한 방식은 수 ppb에서 ppm 단위의 고농도 시료를 분석할 때 적합한 방식이다. 이에 반하

여 저농도 모드의 경우, 저농도 시료를 대량으로 저온농축 시스템에 유입시키고, 그 다음 단계에서 열탈착 시스템 (UNITY/Air server system, Markes, Inc.)을 가동시켜, 분석하는 방식이다. 이 경우, 시료의 채취량에 대한 자유로운 조절이 가능하므로, 환경대기시료와 같이 ppt 단위의 저농도 시료를 분석하는데 필수불가결한 방식이다.

기존의 연구에서 환원황 성분의 분석에 주로 사용된 FPD검출기는 일반적인 검출한계가 ng 영역대에 있어, 환경대기 중에 ppt 수준까지 낮은 농도로 존재하는 환원황 성분을 포괄적으로 검출하는데는 많은 제한이 따랐다 (Kim and Andreae, 1987). 따라서 본 연구진은 검출한계를 pg 영역대로 개선한 PFPD 시스템을 이용하여, 새로운 분석기법을 개발하는데 주력하였다. 본 시스템의 경우 대기시료를 수 백 ml 정도 채취하면, 쉽게 ppt 영역의 검출이 가능할 뿐 아니라, 고농도 시료도 수 백 μ l 정도를 GC 내부로 주입하면 쉽게 ppb 영역의 검출이 가능하다는 특성을 지니고 있다. 본 연구실에서는 저농도와 고농도 시료를 포괄적으로 분석하기 위해, 저농도 모드와 고농도 모드를 동시에 가변적으로 활용할 수 있는 듀얼 시스템을 구성하였다. 즉, 관측 대상 시료의 농도 수준에 따라, 양 쪽 모드 중 한 가지로 고정된 후 분석을 수행할 수 있는 시스템이다. 본 연구에서는 주로 매립장의 고농도 시료를 분석대상으로 설정하였기 때문에 고농도 모드에서만 분석을 수행하였다. 따라서, 로터리 밸브를 이용하여 loop-injection 시스템의 개폐를 조절하며, GC의 칼럼에 분석 대상 시료를 주입시키는 온칼럼 방식의 분석을 수행하였다. 이를 위해 500 μ l 용량의 루프를 사용하였기 때문에, GC 내부로 주입할 수 있는 시료의 양은 최대 500 μ l 수준을 초과할 수는 없다. 따라서, 고농도 모드에서는 (저농도 모드에 비해) 약 1,000배 수준 낮은 수 ppb 수준의 검출한계를 유지하였다.

상대적으로 낮은 검출능에도 불구하고, 고농도 모드의 사용이 선호될 수도 있다. 이와 같은 이유는 다음 두 가지로 요약할 수 있다. 일단 분석 대상인 미지의 시료가 일정 수준 이상의 고농도일 경우를 가정하자. 저농도 모드에 이러한 시료를 곧바로 주입시킬 경우, 시스템에 심각한 오염을 초래할 수 있다. 그리고 황화수소와 같이 반응성이 강하고 흡착 손실의 가능성이 큰 성분을 저농도에서 분석하고자 할 경

우, 저농도의 표준시료를 확보하여야 한다. 그런데 이와 같은 저농도의 시료는 안정성이나 정확도를 확보하는 것이 상대적으로 용이하지 않다 (예를 들어, 고농도 시료를 희석시켜 인위적으로 저농도 시료를 준비할 경우, 여러 가지 오차요인이 발생할 수 있다). 따라서 원시료가 고농도를 띠는 경우, 그 자체를 소량으로 GC에 직접 주입시켜 분석할 수 있는 고농도 모드의 활용이 상대적으로 안정된 분석결과를 제시할 수 있다.

본 연구에서는 일반적으로 악취성분으로 간주되는 H_2S , CH_3SH , DMS, DMDS와 CS_2 를 주 분석 대상으로 분석하였다 (그런데 제주지역의 시료분석에서는 CS_2 에 대한 메모리 효과로 인해, 정량적인 분석이 제한되었다). 시료의 분석은 다음의 순서로 진행되었다. 10리터 용량의 테들러 백을 이용하여 매립장에서 현장시료를 채취하고, 이를 24~48시간 이내에 실험실로 가져와서 황성분의 농도를 결정하였다. 이들은 앞서 언급한 500 μ l 용량의 루프를 이용하여 GC에 직접 주입시키는 방식으로 분석하였다. 이들 성분에 대한 검량은 이들이 함유된 고농도 (10 ppm) 표준시료를 활용하였다. 이를 위해, 일단 10 mL 용량의 가스 시료 분석 전용 주사기를 이용하여, 농도가 10 ppm인 원표준시료를 다양한 농도대에서 분석하였다 (예를 들어, 적정량의 원시료를 주사기에 주입시킨 후 (이미 블랭크 농도가 검출에 영향을 미치지 않는다는 것이 파악된 실험실 내부의 공기를), 주사기로 적정량 추가적으로 더 빨아 들이는 방식으로 10개 정도의 농도단계에서 희석배율을 결정하여 검량선을 만들었다.). 본 연구에서 사용된 고농도 모드 분석의 검량선, 검량특성 등에 대해서는 본 연구진의 최근 연구에서 상세하게 제시하였다 (Kim, submitted).

본 연구에서는 배출가스의 조성을 보다 상세하게 이해하기 위해, 동일한 분석 대상 시료로부터 단순히 황성분의 분석 뿐만 아니라 % 농도대에 달하는 중요 배출성분들 (CH_4 , CO_2 , THC 등)과 주요 방향족 VOC의 관측도 동시에 이루어졌다. 이들에 대한 분석방법은 이미 본 연구진의 선행 연구결과에서 상세하게 제시한 바 있다 (김기현 등, 2003; 김민영 등, 2002). 선행연구에 의하면, 이들의 검출한계는 모든 성분이 1 (DMDS)~2.6 pg 대 (DMS)인 것으로 확인되었다. 시료량 500 μ l를 감안할 경우, 0.5 (DMDS)

~2.4 ppb (H₂S) 수준으로 이들 성분을 검출되는 것으로 나타났다. 또한 시료에 대한 3차례 반복분석결과를 토대로 재현성과 연관된 정밀도를 상대표준오차로 산출한 결과, 0.8~2.5%로 확인되었다.

3. 결과 및 토론

3.1 악취항 성분의 농도분포

본 연구에서는 광주시에 위치한 한 개의 매립장 (W)와 제주시 지역에 위치한 두 개 매립장, H와 N 으로부터 채취한 배출가스를 이용하여, 황성분의 조성을 분석하였다. 광주시의 W 매립장은 91년부터 가동한 0.28 km² 규모의 시설물로서, 현재까지 매립이 진행 중이고, LFG의 배출이 활발하게 이루어지고 있는 지역이다. 이에 비해, 제주지역의 두 곳 중 H는 (광주의 W에 비해 조금 작은) 0.20 km² 규모로, 92년 이래 현재까지 위생방식의 매립이 진행 중인 곳이다. 반면, N은 이미 매립이 종료되고 안정화가 된 0.08 km² 급 소규모 시설물에 해당한다 (실제로 N의 경우, 매립장 상단에는 추구장과 같은 체육시설물이 완공되었다.).

모든 지역에 대한 시료의 채취는 2003년 7월과 8월 기간 중에 실시되었다. 본 연구를 위한 채취기간 중 W 매립장의 경우, 시료의 채취시점인 03년 8월에 중앙회수시설이 준공되고 있어, 모든 배출가스를 중앙집중식 회수방법으로 전환될 예정이다. 따라서 실질적으로 시료의 확보는 채취가 가능한 총 6개의 배출공으로부터 이루어 졌다. 반면 제주의 H는 이미 중앙회수시설이 원활하게 가동되고 있기 때문에, 이로부터 채취한 것과 시료채취가 가능한 두 개의 배출공으로부터 확보된 시료의 분석으로 제한되었다. 그러나 N의 경우, 전지역을 대표하는 한 개의 배출공을 통해 소량의 배출이 이루어진다. 이 지역의 경우, 이미 배출되는 가스의 양이 미미하기 때문에, 이러한 중앙집중식 배출공을 남겨 둔 이유는 재활용의 목적보다는 총괄적인 관리의 목적이 더 크다고 할 수 있다. 각각의 배출공 또는 중앙회수 시설에서 두 개씩 동일 시료를 태들러 백을 이용하여 채취하고, 분석하였고 이들의 평균 농도를 분석에 활용하였다. 표 1에는 3개의 매립장 시설물로부터 확보한 10개의 배출 시료로부터 결정한 농도자료를 총괄적으로

Table 1. The results of LFG analysis for malodorous S compounds in Gwang-Ju landfill site: Data for individual ventpipes.

(A) Sampling conditions and basic parameters of ventilated gas

Vent No.*	Temp. (°C)	Velocity (m/s)	CO ₂	O ₂	CH ₄ (%)	THC	NMHC
W-1	37	0.18	34.8	1.5	44.7	45.7	1.00
W-2	32	0.28	35.2	1.3	44.8	45.8	1.01
W-3	29	0.28	19	9.3	24.8	25.1	0.38
W-4	34	0.12	8.1	13.6	17.6	18.2	0.55
W-5	42	0.38	14.2	9.5	12.9	13.2	0.25
W-6	32	0.23	17	11.9	27	27.5	0.51
H-1			20.7	13.6	10.9	13.1	2.17
H-2	NM*	NM	39	0.4	42.6	43.1	0.51
H-C			33.1	0.5	41.3	42.1	0.84
N-C	NM	NM	21.5	1.5	37.7	40.1	2.45

*Capital letters were taken as the initial letters of Woon Jung (W), Hoi Chun (H), and No Hyung (N) landfill, respectively; Numbers are chosen arbitrarily, while the letter C denote central collective system for LFG.

(B) Reduced sulfur compounds in ppb unit

Vent No.	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS
W-1	539,600	104	84	1,370	7.3
W-2	225,020	76	2,293	209	18.3
W-3	681,370	88	44	355	5.4
W-4	32,180	7,120	5,353	5,352	7.4
W-5	212	38	33	25	7.2
W-6	8,163	130	151	156	4.6
H-1	854,580	1,683	1,760	NM	59.4
H-2	5,142,900	2,186	1,852	NM	32.5
H-C	1,035,600	1,111	22,550	NM	34.3
N-C	336	143	1220	NM	3

(C) Major aromatic VOCs in ppb unit

Vent No.	Ben-zene	Tol-uene	Ethyl-benzene	m,p-xylene	o-xylene	Styrene
W-1	816	4,716	1,723	1,794	3,913	101
W-2	1,513	976	837	934	1,953	37
W-3	172	1,903	1,261	987	2,568	59
W-4	2,767	6,341	1,162	1,523	3,079	248
W-5	143	661	496	509	1,206	53
W-6	135	1,065	412	524	1,028	51
H-1	184	414	267	225	292	8.42
H-2	1,603	3,444	1,899	1,602	2,020	1,451
H-C	697	1,566	1,624	1,012	1,495	1,279
N-C	117	21.9	53.7	34.2	48.9	135.6

제시하였다. 그리고 이들 자료를 측정 매립장에 상관 없이 동일하게 간주하고, 통계처리한 결과를 표 2에 제시하였다.

Table 2. The results of LFG analysis for aromatic VOCs in Gwang-Ju landfill site: Data for individual vent.

(A) Sampling conditions and basic parameters of ventilated gas

	Temp. (°C)	Velocity (m/s)	THC	CH ₄	NMHC	CO ₂	O ₂
Mean	34.33	0.25	31.39	30.42	0.97	24.26	6.31
Med	33	0.26	33.82	32.34	0.7	21.1	5.4
SD	4.59	0.09	13.49	13.43	0.75	10.48	5.74
Min	29	0.12	13.08	10.91	0.25	8.1	0.4
Max	42	0.38	45.83	44.82	2.45	39	13.6
N	6	6	10	10	10	10	10

(B) Reduced sulfur compounds in ppb unit

	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS
Mean	851,990	1,268	3,534	1,245	17.95
Med	382,310	136	1,490	282	7.35
SD	1,556,360	2,199	6,876	2,070	18.54
Min	212.3	37.9	32.7	25	3
Max	5,142,900	7,120	22,550	5,352	59.4
N	10	10	10	6	10

(C) Aromatic VOCs in ppb unit

	BEN	TOL	EB	MPX	OX	STR
Mean	815	2,111	973	914	1,760	342
Med	441	1,316	999	960	1,724	80
SD	891	2,069	655	596	1,208	545
Min	117	21.9	53.7	34.2	48.9	8.42
Max	2,767	6,341	1,899	1,794	3,913	1,451
N	10	10	10	10	10	10

본 연구의 주 대상이 된 3개의 매립장 모두 배출가스의 농도를 비교분석할 수 있는 배출공의 수가 제한적이고, 배출공의 배치나 분포가 특이하게 구성되어 있다. 따라서 이러한 결과로부터 충분히 의미있는 대표값을 산출한다는 것은 쉽지 않다. 그렇지만 제한적인 범위 이내에서, 본 연구의 결과는 그 나름대로 황성분들 간의 관계를 유추할 수 있는 의미있는 근거를 제시할 수 있을 것으로 사료된다. 먼저 W나 H와 같이 현재 매설이 진행 중인 매립장에서 황성분의 배출이 엄청난 규모로 이루어지고 있음을 알 수 있다. W에서 관측된 황화수소의 경우, 가장 낮은 농도인 212 ppb에서 가장 높은 농도인 681 ppm까지 약 103배 이상의 농도 차이를 보인다는 것을 확인할 수 있다. 황화수소가 이처럼 극단적인 고농도와 함께 큰 변이를 보이는 반면, DMDS와 같은 성분은 4.6~18.3 ppb의 낮은 농도에서 제한된 범위를 이탈하지

않는 것으로 나타났다.

특히 이러한 관측에서 유의할 사실은 배출공의 농도가 절대적으로 황화수소라는 단일 성분에 의해 좌우된다는 점을 들 수 있다. 비록 W의 5번 배출공의 결과는 같은 지역 내의 여타 배출공들의 결과와 상이하게 모든 성분의 농도가 현저하게 떨어지는 양상을 보이지만, 여전히 황화수소가 가장 고농도를 유지하는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 결과는 동일한 매립장 환경 하에서도 유사한 환원황 성분들간의 생성원이나 생성율에 현격한 차이가 존재할 수 있음을 뚜렷하게 시사한다. W에서 관측한 황화수소의 농도 분포가 대단히 높은 농도의 존재와 함께 예외적인 가변성을 동시에 보여주었지만, H의 결과는 상대적으로 대단히 균질한 경향을 보인다. 특히 2개의 배출공에서 측정된 결과나 중앙회수시설에서 측정된 결과가 W와 달리 일정한 범위대를 벗어나지 않는 현상이 뚜렷하였다. 이러한 경향은 단순히 H₂S 뿐만 아니라 다른 관측 성분들에서도 거의 일관성있게 나타났다. 마지막으로 한 개의 중앙회수 지점으로부터 시료를 채취한 N의 경우, 자체적인 비교가 곤란하다. 그러나 거의 안정화가 된 지역의 특성을 반영하듯, W의 가장 낮은 농도와 유사할 정도로 황화수소의 농도가 336 ppb로 나타나 수 백 ppm의 극단적인 고농도와는 현격한 차이를 보였다. 그런데 N의 경우, DMDS가 가장 낮은 수준으로 나타난다는 점이 타 매립장과 유사하지만, 이와 달리 DMS 성분의 농도가(H₂S를 4배 정도 초과할 정도로) 높게 나타난다는 점은 여타 매립장과는 뚜렷한 차이를 보였다.

3.2 타 성분에 대비한 악취황 성분의 상대적 분포특성

본 연구의 주요 목표는 매립장 배출 가스 중에 함유된 황성분들의 절대적 및 상대적 농도분포를 이해하기 위한 부분에 있다. 이미 앞서 3.1에서 이들 상호간의 관계로 분포특성에 대한 진단을 시도하였다. 이들의 특성을 보다 상세하게 이해하기 위해, 이들의 분포특성을 여타 성분들과의 관계로부터 해석해 볼 수 있다. 이들과 동시에 관측된 주요 성분 및 방향족 VOC의 농도분석 결과는 표 1의 상, 하단에 동시에 제시하였다. 일반적인 예상과 같이 주성분들의 경우, 농도 분포가 대단히 규칙적인 범위 내에서 변화하는 것을 알 수 있다. 특히 메탄이 단일 성분으로는 가장

Table 3. Modified variables of S gases in relation with other concurrently determined parameters.

(A) Modified concentrations of S and VOC components and their mass concentration ratios for each vent.

Vent	ΣS mg m ⁻³	Σ Aromatic* mg m ⁻³	H ₂ S/ ΣS	$\Sigma(S)/\Sigma(Aro)$ (Unitless)	CH ₄ /CO ₂	S(S)NMHC	$\Sigma(S)/CH_4$ (%)
W-1	770	54.0	0.99	14.3	0.47	0.15	0.26
W-2	326	25.3	0.98	12.9	0.46	0.06	0.11
W-3	967	29.4	1.00	32.9	0.47	0.51	0.59
W-4	90.6	59.8	0.50	1.52	0.79	0.03	0.08
W-5	0.57	13.0	0.53	0.04	0.33	4.60E-04	0.001
W-6	12.7	13.4	0.91	0.95	0.58	0.01	0.01
H-1	1220	5.69	0.99	214	0.19	0.11	1.68
H-2	7302	49.1	1.00	149	0.4	2.87	2.58
H-C	1529	32.0	0.96	47.7	0.45	0.36	0.56
N-C	3.93	1.66	0.12	2.4	0.64	3.20E-04	0.002

(B) Statistical summary of all measurement data given in (A) section.

Vent	ΣS mg m ⁻³	Σ Aromatic mg m ⁻³	H ₂ S/ ΣS	$\Sigma(S)/\Sigma(Aro)$ (Unitless)	CH ₄ /CO ₂	S(S)NMHC	$\Sigma(S)/CH_4$ (%)
Mean	1,222	28.3	0.80	47.6	0.48	0.41	0.59
Med	548	27.3	0.97	13.6	0.47	0.09	0.18
SD	2,207	20.5	0.31	74.0	0.16	0.88	0.87
Min	0.57	1.66	0.12	0.04	0.19	3.20E-04	0.001
Max	7,302	59.8	1.00	214	0.79	2.87	2.6
N	10	10	10	10	10	10	10

*Here, aromatic denotes mainly the major aromatic VOC including BTEX.

고농도를 취하고, 그 다음에 이산화탄소가 뒤를 이었다. 이와 달리 방향족 VOC들의 경우, 황성분에 비해 일정한 농도 범위대에서 수 백 또는 수 천 ppb영역으로 관측되었다. 특히 배출가스 중의 VOC는 일반적으로 관측된 결과와 유사하게(김기현 등, 2003; 백성욱 등, 2003), 거의 대부분 톨루엔이 가장 고농도 성분인 것을 알 수 있었다.

매립장의 배출가스 성분으로 배출되는 황성분의 실질적인 기여도를 평가하기 위해, 표 3에는 부피/부피 무단위 농도를 질량단위의 농도로 환산한 결과를 토대로 질량적인 기여도를 비교한 결과를 제시하였다. 우선 표 3의 황성분의 평균 농도합을 보면, 입방미터 당 1222 mg으로 약 1그램 수준을 상회하는 고농도로 배출된다는 것을 알 수 있다. 그리고 이에 대한 H₂S의 기여도를 알 수 있는 H₂S/ ΣS 의 비값을 보면, N 지역 또는 W의 일부 배출공을 제외하고는 0.9를 상회할 정도로 H₂S가 황성분의 절대적 구성원임을 확인할 수 있다. $\Sigma S/\Sigma$ (aromatic)의 비를 보면, 일반적으로 황성분의 농도가 주요 VOC 성분으로 알

려진 방향족 성분들(BTEX류)에 비해서 수 십배 정도의 규모로 크다는 것을 알 수 있다. 표 3에서 황성분의 기여도를 평가하기 위한 간접적인 수단으로 비메탄계 탄화수소(NMHC: 간접적으로 총 VOC를 대체하는 지표로 활용 가능)의 총량에 대비한 비값을 산출하였다. 비록 H지역의 시료에서 대단히 높은 비값이 발견된 영향을 많이 받았지만, 비값의 전체적인 평균도 0.40에 달할 정도로 높게 나타났다. 이와 같이 황성분의 양적 기여도는 부피/부피의 농도에서 가장 중요한 것으로 나타났던 메탄에 비해 비해 평균적으로 0.6% 수준에 근접하는 주요 미량성분임을 알 수 있다.

배출가스에 함유된 악취항 성분들의 농도분포를 결정짓는 요인들을 이해하기 위해, 황성분과 동시에 관측된 모든 인자들을 포괄적으로 놓고 상관성 분석을 시도하였다. 표 4에 제시된 결과를 보면, 일부 황성분들 간(CS₂와 CH₃SH 또는 DMS)에 높은 상관성이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 관계는 사실 황성분들 간의 자체적인 상관관계 외에도 일부 VOC

Table 4. Results of correlation analysis between S gases and the relevant environmental parameters measured concurrently from three landfill sites in Korea.

	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	CS ₂	DMDS	SS	THC	CH ₄	NMHC	CO ₂	O ₂	BEN	TOL	EB	MPX	OX	STR	TEMP	VELOCITY
H ₂ S	Pearson correlation 1.000	0.111	0.052	-0.212	0.448	1.000**	0.327	0.338	-0.175	0.585	-0.393	0.254	0.206	0.588	0.429	0.094	0.785**	-0.404	-0.056
		7.6E-01	0.189E-01	6.9E-01	1.9E-01	0.0E+00	3.6E-01	3.4E-01	6.3E-01	7.6E-02	2.6E-01	4.8E-01	5.7E-01	7.4E-02	2.2E-01	8.0E-01	7.1E-03	4.3E-01	9.2E-01
	Sig. (2-tailed).																		
N	10	10	10	6	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	6
CH ₃ SH	Pearson correlation 1.000	0.189	0.973**	0.112	0.116	0.116	-0.320	-0.314	-0.134	-0.382	0.390	0.806**	0.714*	0.213	0.398	0.298	0.193	-0.042	-0.685
		6.0E-01	1.1E-03	7.6E-01	7.5E-01	3.7E-01	3.8E-01	7.1E-01	2.8E-01	2.6E-01	4.9E-03	4.9E-03	2.0E-02	5.5E-01	2.6E-01	4.0E-01	5.9E-01	9.4E-01	1.3E-01
	Sig. (2-tailed).																		
N	10	10	6	6	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	6
DMS	Pearson correlation 1.000	0.866*	0.326	0.061	0.244	0.248	-0.044	0.239	-0.301	0.158	0.036	0.362	0.122	-0.035	0.624	-0.146	-0.605		
		2.6E-02	3.6E-01	8.7E-01	5.0E-01	4.9E-01	9.0E-01	5.1E-01	4.0E-01	6.6E-01	9.2E-01	3.0E-01	7.4E-01	9.2E-01	5.4E-02	7.8E-01	2.0E-01		
	Sig. (2-tailed).																		
N	10	6	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	6
CS ₂	Pearson correlation 1.000	-0.112	-0.173	-0.250	-0.256	0.041	-0.446	0.404	0.864*	0.901*	0.377	0.637	0.541	0.995**	-0.015	-0.789			
		8.3E-01	7.4E-01	6.3E-01	6.2E-01	9.4E-01	3.8E-01	4.3E-01	2.6E-02	1.4E-02	4.6E-01	1.7E-01	2.7E-01	3.9E-05	9.8E-01	6.2E-02			
	Sig. (2-tailed).																		
N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
DMDS	Pearson correlation 1.000	0.451	-0.106	-0.125	0.339	0.335	0.026	-0.007	-0.188	0.076	-0.099	-0.325	0.386	-0.039	0.143				
		1.9E-01	7.7E-01	7.3E-01	3.4E-01	3.4E-01	9.9E-01	6.0E-01	9.9E-01	8.4E-01	7.9E-01	3.6E-01	2.7E-01	9.4E-01	7.9E-01				
	Sig. (2-tailed).																		
N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	6
SS	Pearson correlation 1.000	0.327	0.339	-0.176	0.585	-0.393	0.259	0.210	0.592	0.432	0.096	0.790**	-0.412	-0.087					
		3.6E-01	3.4E-01	6.3E-01	7.6E-02	2.6E-01	4.7E-01	5.6E-01	7.1E-02	2.1E-01	7.9E-01	6.5E-03	4.2E-01	8.7E-01					
	Sig. (2-tailed).																		
N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	6

*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).
 **Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

성분들과 높은 상관성이 존재하는 것이 파악된다. 그러나, 주요 가스성분이나 환경인자들(배출속도나 기온)과는 강한 상관성을 확인하기 어렵다. 본 연구에서 확보한 분석 결과가 시료의 수와 같은 부분에서 제한적이기 때문에, 아직까지 이러한 결과로부터 의미있는 해석을 도출하기는 어렵다. 그렇지만, 현재의 수준에서 발견되는 결과는 황성분이나 이와 유사한 미량성분인 VOC 성분들의 생성이나 배출이 비교적 유사한 작용에 의해 생성되고 배출될 개연성을 어느 정도 확인할 수 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

매립장의 배출가스 성분에 대한 조성을 연구하기 위한 본 연구진의 지속적인 연구의 일환으로, 본 연구에서는 배출가스 중에 함유된 악취성 황화합물의 농도분포를 결정하였다. 이를 위해 2003년 여름 기간 동안 광주와 제주지역의 3개 매립장에서 배출가스 시료를 확보하고, 이들 시료에 함유된 다섯 가지 황성분(4가지 악취 관련성분에 해당하는 H_2S , CH_3SH , DMS , $DMDS$ 외에도 CS_2)과 주요 화학종을 동시에 분석하였다. 본 연구의 결과에 의하면, 악취황 성분의 농도분포는 거의 결정적으로 황화수소라는 단일 성분에 지배적으로 종속될 가능성을 확인할 수 있다. 이를 보다 확장하여, 양적인 규모로 조성성분들 간의 관계를 비교한 결과, 황성분은 일부 VOC 성분들(주로 방향족)과 같이 주요 미량성분들에 비해 더 높은 양적 기여도를 보일 수 있다는 점을 확인할 수 있었다. 그리고 NMHC 값을 토대로 전체 VOC에 대비한 비율을 산출하였을 때도 약 40% 가까운 중량비를 차지한다는 점이 확인되었다.

다양한 악취황 성분들간의 절대적 또는 상대적 조성을 명확하게 설명하는 기존의 연구결과가 부재하다는 점을 감안할 때, 본 연구결과는 이러한 특성을 이해할 수 있는 전기를 제공하였다는 의의를 지닌다. 특히 본 연구에서 나타난 H_2S 의 상대적인 기여도는 매립장 회수시설물의 관리 등에도 중요한 지표로 활용될 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 아직까지 관측결과가 대단히 제한적으로 이루어졌다는 점에서, 향후의 연구에서는 관련 분야의 DB를 보다 더 확장하여 보다 의미있는 자료를 제시할 수 있어야

할 것으로 사료된다. 특히 이들 성분의 함량 수준이 배출가스의 활용이나 관리에 있어 중요한 변수로 작용할 수 있다는 점에서 이들에 대한 정확한 정보는 중요한 의미를 지닐 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 기초과학·연구 지원사업(2003-015-C00680)의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- 김민영, 김기현, 조석주, 이민환(2002) 난지도매립장 배출공으로부터 관측한 메탄 및 이산화탄소의 농도분포. 한국지구과학회지 23(3), 270-279.
- 김기현, 오상인, 최여진(2003) GC 방식을 이용한 대기 중 악취황 성분들의 분석특성에 대한 연구. 분석과학회지, 투고중.
- 백성욱, 송정환, 김미현, 김수현, 원양수, 공인철, 김승현(2003) 도시 쓰레기 매립장 지표면에서의 VOC 배출 특성. 대한환경공학회지, 게재예정.
- EPA(2002) Solid waste management and greenhouse gases: A life-cycle assessment of emissions and sinks. EPA530-R-02-006 (2nd Ed), May 2002.
- Kim, K.-H. (submitted) The detection properties of GC/PFPD method on reduced S gases. Environmental Science & Technology.
- Kim, K.-H. and M.O. Andreae (1987) Determination of carbon disulfide in natural waters by adsorbent preconcentration and gas chromatography with flame photometric detection. Analytical Chemistry 59, 2670-2673.
- Kim, K.-H. and M.Y. Kim (2002) Mercury emissions as landfill gas from a large-scale abandoned landfill site in Seoul. Atmospheric Environment, 36(31), 4919-4928.
- Kim, K.-H., G.-H. Choi, S.-I. Oh, Y.-J. Choi, Y. Sunwoo, E.C. Jeon, and DW. Ju (submitted) BTEX emissions as landfill gas from two urban landfill sites in Korea. Environmental Pollution.
- Lindberg, S.E. and J.L. Price (1999) Airborne emissions of mercury from municipal landfill operations: a short-term measurement study in Florida. J. Air and

- Waste Manage. Assoc., 49, 520-532.
- Lindberg, S.E., D. Wallschlager, E.M. Prestbo, N.S. Bloom, J.L. Price, and D. Reinhart (2001) Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA. *Atmospheric Environment*, 35(23), 4011-4015.
- Mosher, B.W., P.M. Czepiel, R.C. Harris, J.H. Shorter, C.E. Kolb, J.B. McManus, E. Allwine, and B.K. Lamb (1999) Methane emissions at nine landfill sites in the northern United States. *Environ. Sci. & Technol.* 33, 2088-2094.
- Nebraska Department of Environmental Quality (NDEQ) (1997) Technical basis for a total reduced sulfur ambient air quality standard, May 1997.