

우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 다환방향족탄화수소의 함량

이 강 영 · 정 창 수 · 김 영 일 · 이 현 경 · 홍 기 훈
한국해양연구원 폐기물시스템 연구단 · 상명대학교 공업화학과
(2004년 10월 12일 접수; 2005년 4월 18일 채택)

Contemporary organic contamination levels in digested sewage sludge from treatment plants in Korea : (2) Non-alkylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Kang-Young Lee, Chang-Soo Chung, Young-Il Kim,
Hyun-Kyung Lee and Gi-Hoon Hong

Korea Ocean Research and Development Institute, Ansan 425-175, Korea

Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea

(Manuscript received 12 October, 2004; accepted 18 April, 2005)

The 16 priority PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) designated by US Environmental Protection Agency were analyzed for some digested sludges from wastewater treatment plants in Korea. PAHs are an important group of organic contaminants present in sewage sludge due to their persistence and toxic potential. PAHs were extracted from freeze-dried sludges using a methylene chloride-methanol (2:1) mixture in a soxhlet extractor. The extracts were cleaned-up by silica gel/alumina combination column and subsequently fed into gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS) for determining PAH contents. The sum of the 16 PAHs in the sewage sludge varied from 534.8 to 5754.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt.. In the sewage sludge, phenanthrene appears as the most abundant PAHs, followed by naphthalene, pyrene, fluoranthene. Source of the investigated sewage sludges relatively predominated pyrogenic. PAHs levels of sewage sludges in Korea appeared to be lower than those in other countries.

Key Words : PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), Sewage sludge, Source recognition, GC/MS

1. 서 론

PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 벤젠고리가 최소 2 개 이상 결합되어 있는 탄화수소 그룹을 일컫는데, 고리의 위치와 개수에 따라 100 개 이상의 물질로 구분된다. PAHs는 물에 대한 용해도가 작고 입자상 물질에 대한 친화력이 높기 때문에 생물에 의한 분해력이 매우 낮은 안정한 물질이다¹⁾. 미국 환경보호청 (US EPA)이 우선 오염물질로 지정한 16 개 PAHs 중 중 naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene,

anthracene은 2~3 개의 벤젠고리로 이뤄진 저분자량 PAHs (LPAHs, low molecular PAHs)이며 고등동물에 암을 일으키지는 않으나, 독성이 있으며 입자에 대한 흡착율이 낮고 미생물에 의한 분해가 비교적 빠르다. Fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, dibenzo(a,h)anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(ghi)perylene은 벤젠고리가 4~6 개로 이뤄진 고분자량 PAHs (HPAHs, high molecular PAHs)로 고등동물에 발암과 돌연변이를 일으킬 수 있으며 입자에 대한 흡착율이 비교적 높고 미생물에 의한 분해가 매우 느리다^{2,3)}.

주위 환경에 존재하는 PAHs는 생물과정 (biogenic)이나 인간활동에 의해 생성된다. 인위적인 기

Corresponding Author : Kang-Young Lee, Korea Ocean Research and Development Institute, Ansan 425-175, Korea
Phone: +82-31-400-6189
E-mail: leekang@kordi.re.kr

원은 원석유 (crude oil), 셰일유 (shale oil) 그리고 석유정제 제품에 존재하는 석유기원 (petrogenic)과 화석연료의 연소를 포함한 열처리로 생성되는 열기원 (pyrogenic)으로 대별되나 환경에는 두 가지 근원이 함께 존재하기도 한다⁴⁾. 원석유는 모암에서 유기물 열적 숙성을 거쳐 생성되어 지하 저장고로 이동하고 이 원유에 존재하는 PAHs의 종류와 함량은 초기 유기물의 특성과 성숙도에 의하여 결정되며 고온 고압에서 장기간 노출되면 더 숙성된 원유가 생성된다. 즉 원유가 더 많이 성숙될수록 2 개 혹은 3 개의 벤젠고리를 갖는 PAHs가 많아지는 반면 3 개 혹은 4 개 벤젠고리의 PAHs는 적어진다. 한편 해양퇴적물로부터 생성된 원유에는 육상퇴적물로부터 생성된 원유에 비하여 3 개 혹은 4 개 벤젠고리를 가진 PAHs가 더 많이 존재한다. 원유가 유전에서 생산되면, 대개 550°C 미만의 온건한 조건에서 정제되어서 여러 석유제품으로 나누어진다 (가솔린, 제트 연료, 디젤, 그 외 연료유)⁵⁾. 이 정제 과정에서는 새로운 PAHs 형성은 거의 없다. 그러나 550°C 이상의 고온 정제과정을 거쳐 생산되는 병커 C유 (fuel oil #6)에는 benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)fluoranthene, benzo(e)pyrene 그리고 benzo(a)pyrene과 같이 5 개의 벤젠고리를 가진 PAHs가 생성된다. PAHs가 가장 많이 함유된 석유제품은 콜타르유 (coal tar oil)이다. 콜타르유에 존재하는 PAHs는 석탄에 원래 존재하던 naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene과 chrysene이 농축되어 있고, 열기원인 benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(e)pyrene 그리고 benzo(a)pyrene과 같은 화합물들이 많이 존재한다.

일반적으로 도시 하수에 포함된 PAHs 중 80 % 이상은 유기물질의 불완전 연소에 의해 발생한다. 유기물의 불완전 연소는 산불이나 화산활동 등에 의한 유기물 분해로 발생하거나 디젤이나 가솔린 등의 석유 화학제품의 연소과정, 알루미늄이나 carbon black 생산 그리고 원유의 정제과정 등에서도 생겨나게 된다⁶⁾. 따라서 PAHs는 산업폐기물 뿐만 아니라 가정 하수, 빗물, 공기 중의 물질, 도로의 유출수 등에 포함되어 있다.

하수 슬러지는 환경으로 배출된 PAHs가 인위적으로 집적된 한 형태이다. 하수 슬러지 중에 포함되어 있는 PAHs는 최종 처분방법에 따라 주위환경으로 전파된다. 본 연구는 하수 슬러지의 특성 규명 작업의 일환으로 우리나라 수 개의 하수 처리장에서 생성된 하수 슬러지 중 US EPA 우선오염물질

인 16 종의 PAHs 함량을 GC/MS로 정량하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

전국의 하수 처리장 16 개, 폐수 처리장 14 개소에서 탈수 케이크 공정 완료 후 생산된 하수 및 폐수처리 슬러지를 500 ml 갈색유리병에 채취하였다. 사용된 갈색유리병은 세제로 씻어 오븐에서 건조시킨 후 알루미늄 호일로 입구를 막아 muffle furnace (THERMOLYNE, U.S.A)에서 500°C 로 약 4 시간 태워 유기물을 제거하고 methylene chloride로 3 회 이상 씻어준 후 건조시켜 사용하였다. 채취된 시료는 -20°C 이하에서 동결 건조시켜 보관하였다.

2.2. 시약

ULTRA RESI-ANALYZED methylene chloride, methanol, n-hexane, pentane은 J.T. Baker (USA) 사에서 구입하여 사용하였다. Silica-gel 60 (0.063~0.200 mm)과, neutral aluminium oxide 90 active (0.063~0.200 mm)는 Merck (Germany) 사 제품, BAKER ANALYZED copper (20~30 mesh)는 J.T. Baker 사 제품을 사용하였다. Potassium hydroxide (KOH)는 JUNSEI (Japan) 사에서, Hydrochloric acid (HCl)는 Merck 사에서, 그리고 anhydrous sodium sulfate (Na₂SO₄)는 Aldrich (USA) 사에서 구입하였다. Naphthalene-d₈, phenanthrene-d₁₀는 Aldrich 사에서 구입하였고 2-fluorobiphenyl 및 PAHs calibration standards는 Supelco (USA) 사 제품을 사용하였다.

2.3. 실험방법

PAHs 분석은 EPA method⁷⁾을 바탕으로 Aceves et al. (1988)⁸⁾과 Moreda et al. (1998)⁹⁾의 방법을 응용하였고 간단히 서술하면 다음과 같다. 동결 건조된 슬러지 시료 약 1 g 을 150 ml methylene chloride : methanol (2:1) 용매로 24 시간 Soxhlet 추출하였다. 회수율을 측정하기 위해 추출하기 전 시료에 surrogate standard (naphthalene-d₈, phenanthrene-d₁₀)를 각각 200 ng 씩 주입하였다. Rotary evaporator (Eyelar, Japan)를 사용하여 5 ml 까지 농축한 후 50 ml 의 6 % KOH/methanol 용액을 넣어 1시간 동안 환류 시켰다. HCl로 활성화된 copper powder를 넣어 하룻밤 방치하였다. 추출용액을 분별깔때기에 옮긴 후 30 ml hexane으로 추출하였다. 위 과정을 2 번 반복하고 rotary evaporator를 사용하여 다시 1 ml 까지 농축하였다. 방해물질을 제거하기 위해 정제과정은 silica gel/alumina 컬럼을 사용하였다. 컬럼에 hexane을 채우고 silica gel 10 g,

우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 다환방향족탄화수소의 함량

alumina 10 g 을 습식 충전한 후 Na₂SO₄ 층은 1~2 cm 두께가 되도록 넣었다. 컬럼에 농축된 시료를 넣은 후 20 ml hexane으로 용리시킨 후 60 ml hexane : methylene chloride (4:1)를 넣어 용출액을 모았다. 용출액은 rotary evaporator로 약 2 ml 까지 농축한 후 다시 고순도 질소가스로 1 ml 까지 농축하였다. 농축된 시료에 일정량의 내부표준물질 (2-fluorobiphenyl ; 20ng)을 넣어 충분히 섞어주고 분석 전 까지 -30℃ 에서 보관하였다.

2.4. 기기분석

Gas Chromatograph (GC)는 Agilent사의 model 6890N을 사용하였고 검출기는 Mass Selective Detector (MSD)로 Agilent사의 model 5890N을 사용하였다. 컬럼은 DB-17MS (50% phenyl methylpolysiloxane, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness)를 사용하였고, 이동 가스로는 순도 99.999 %의 헬륨을 사용하였다. 주입구 온도는 280℃ 이고 오븐 온도는 100℃ 에서 2 분간 유지한 후 200℃ 까지 분당 10℃ 씩 승온 시키고 325℃ 까지 분당 30℃ 씩 승온시켜 325℃ 에서 8 분간 유지하도록 하였다. MSD의 ion source와 transfer line의 온도는 각각 230℃, 325℃ 였다. 시료의 주입은 splitless mode로 1 μl 의 시료가 GC/MSD로 주입되었다. GC/MSD는 SIM (Selected Ion Monitoring) mode로 정량하였고 각각의 정량 ion은 Table 1에 나타내었다.

슬러지 중 US EPA 우선 오염물질인 비-알킬화된 16 PAHs를 정량 분석 하였으며 GC/MS를 이용하여 얻은 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 surr.1과 surr.2는 각각 surrogate로 각 실험의 회수율을 측정하기 위해 사용된 naphthalene-d₈과 phenanthrene-d₁₀의 피크이고 I.S.는 GC 내부표준물질 (internal standard)인 2-fluorobiphenyl의 피크이다. 하수 슬러지는 여러 근원의 하수와 폐수를 하수처리장이나 폐수처리장에서 처리공정을 거친 후 발생하는 고형물로서 수많은 화합물이 포함되어 있다. 위의 크로마토그램에서 볼 수 있듯이 16 종의 선택한 피크 이외도 많은 피크가 확인되었다. 따라서 앞으로 하수 슬러지의 화학적 조성 및 환경 독성물질의 확인을 위해 다른 피크에 대한 화학종의 확인과 정량이 필요하다.

하수 슬러지 중의 PAHs를 SIM mode로 정량하기 위한 정량이온 (selected mass)은 Table 1에 나타내었다. 시료 중에 검출되는 PAHs는 내부 표준물질법 (Internal standard method)으로 정량하였고 정량하기 위한 검량곡선은 10~2000 ng/ml 농도의 표준용액을 사용하여 작성하였다. 표준용액에 대한 각 화합물별 상대표준편차 (% RSD, relative standard deviation), 최소검출한계 (MDL, minimum detection limited), 검정계수 (r², calibration coefficient)

Table 1. Abbreviation, molecular formula, number of ring, molecular weight and selected mass of 16 PAHs

No.	Target compound	Abbreviation	Molecular formula	Number of ring	Molecular weight	Selected Mass (m/z)
1	Naphthalene	naph	C ₁₀ H ₈	2	128	128
2	Acenaphthylene	ac1	C ₁₂ H ₈	2	152	152
3	Acenaphthene	ace	C ₁₂ H ₁₀	2	154	154
4	Fluorene	fl	C ₁₃ H ₁₀	2	166	166
5	Phenanthrene	phe	C ₁₄ H ₁₀	3	178	178
6	Anthracene	ant	C ₁₄ H ₁₀	3	178	178
7	Fluoranthene	flu	C ₁₆ H ₁₀	3	202	202
8	Pyrene	pyr	C ₁₆ H ₁₀	4	202	202
9	Benzo(a)anthracene	baa	C ₁₈ H ₁₂	4	228	228
10	Chrysene	chr	C ₁₈ H ₁₂	4	228	228
11	Benzo(b)fluoranthene	bbf	C ₂₀ H ₁₂	4	252	252
12	Benzo(k)fluoranthene	bkf	C ₂₀ H ₁₂	4	252	252
13	Benzo(a)pyrene	bap	C ₂₀ H ₁₂	5	252	252
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	ind	C ₂₂ H ₁₂	5	276	276
15	Dibenzo(a,h)anthracene	dba	C ₂₂ H ₁₄	5	278	278
16	Benzo(ghi)perylene	bgp	C ₂₂ H ₁₂	6	276	276

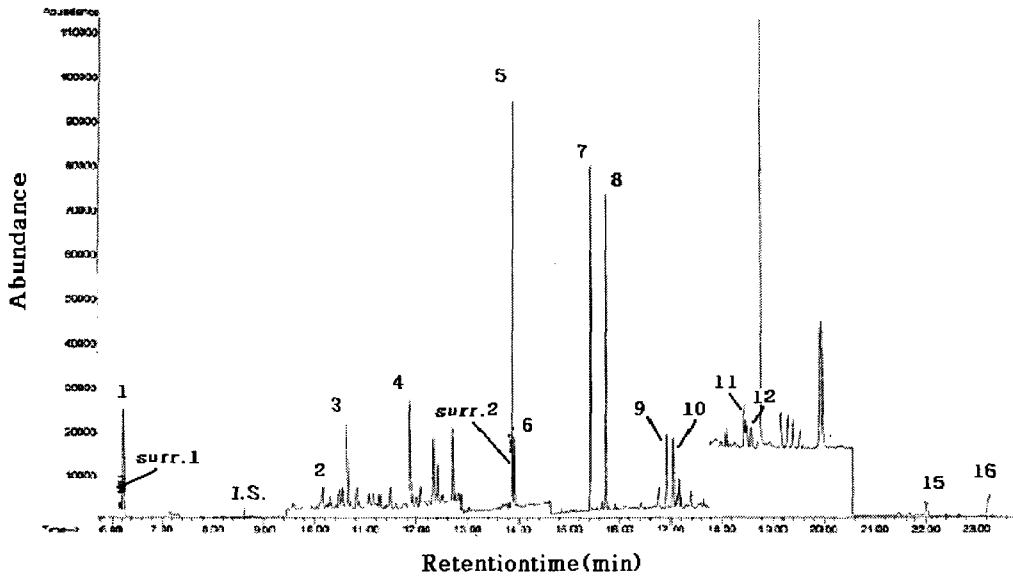


Fig. 1. GC/MS chromatogram (SIM mode) corresponding to the analysis of sewage sludge sample derived municipal wastewater treatment plant in Korea.

(Peak: 1=naphthalene, 2=acenaphthylene, 3=acenaphthene, 4=fluorene, 5=phenanthrene, 6=anthracene, 7=fluoranthene, 8=pyrene, 9=benzo(a)anthracene, 10=chrysene, 11=benzo(a)pyrene, 12=benzo(b)fluoranthene, 15=indeno(1,2,3-cd)pyrene, 16=benzo(ghi)perylene, surr.1, 2= surrogate, I.S.=internal standard.)

Table 2. Relative standard deviation (RSD, %), minimum detection limit (MDL) and calibration coefficient (r^2) of 16 PAHs

Target compound	RSD (%)	MDL ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	calibration coefficient (r^2)
Naphthalene	1.28	0.14	0.9993
Acenaphthylene	1.28	0.12	0.9992
Acenaphthene	1.07	0.07	0.9993
Fluorene	1.89	0.13	0.9990
Phenanthrene	1.37	0.16	0.9991
Anthracene	1.25	0.14	0.9990
Fluoranthene	1.09	0.17	0.9992
Pyrene	0.66	0.11	0.9991
Benzo(a)anthracene	1.57	0.26	0.9988
Chrysene	2.14	0.12	0.9997
Benzo(b)fluoranthene	2.07	0.11	0.9923
Benzo(k)fluoranthene	1.63	0.30	0.9988
Benzo(a)pyrene	1.13	0.05	0.9989
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	2.20	0.41	0.9978
Dibenzo(a,h)anthracene	1.35	0.25	0.9982
Benzo(ghi)perylene	1.06	0.21	0.9989

cient)에 대한 데이터는 Table 2에 나타내었다. 각각의 물질에 대한 % RSD는 0.66 (pyrene)~2.19 (indeno(1,2,3-cd)pyrene) % 로 나타났고 MDL은 0.05 (benzo(a)pyrene)~0.41 (indeno(1,2,3-cd)pyrene) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 로 나타났다. 또한 각 화합물별 검량곡선의 검정계수는 0.9978 (indeno(1,2,3-cd)pyrene)~0.9997 (chrysene)로 나타났다 (Table 2).

2.5. 데이터 통계 처리

데이터의 기술통계 (descriptive statistics), 요인 분석 (factor analysis) 및 군집분석 (cluster analysis)은 SPSS (version 11.0) 통계프로그램을 사용하였다.

3. 결 과

전국 30 개의 하수 슬러지 처리장에서 생성된 슬러지 중 16 종의 PAHs를 각각 정량 분석하여 각 처리시설에서 발생하는 하수 슬러지의 PAHs 농도를 Table 3에 나타내었다. 우리나라에서는 하수 슬러지를 관례적인 분류에 따라 하수처리 슬러지와 폐수처리 슬러지로 구분하고 있으므로 Table 3에 나타난 S1~S16은 하수처리 슬러지로 II~II4는 폐수처리 슬러지로 구분하여 나타내었다. 본 연구의 목적은 일차적으로 슬러지 중 PAHs의 함량을 파악

우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 다환방향족탄화수소의 함량

Table 3. Concentrations of 16 PAHs determined in sewage sludge

sample	PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$, dry weight)																$\Sigma 16$ PAHs
	naph	acl	ace	fl	phe	ant	flu	pyr	baa	chr	bbf	bkf	bap	ind	dba	bgp	
S1	265.1	19.0	112.6	66.8	611.7	n.d.	813.9	858.1	348.1	348.3	339.1	165.3	373.1	30.1	237.9	312.6	4901.8
S2	301.0	48.9	141.1	163.8	346.3	110.1	208.8	262.0	182.6	62.2	25.5	32.3	n.d.	n.d.	34.1	94.7	2013.5
S3	308.8	76.5	95.9	173.4	628.4	96.2	720.2	623.6	347.8	245.9	312.0	184.8	290.3	105.1	249.1	273.5	4731.5
S4	118.1	83.8	221.3	307.5	776.1	176.1	441.6	434.7	165.1	106.4	154.9	99.7	164.5	103.2	141.1	212.8	3707.1
S5	908.0	46.9	156.9	122.8	1213.5	565.6	340.4	811.3	301.4	51.6	43.1	100.6	572.9	n.d.	n.d.	14.2	5249.2
S6	680.7	74.1	398.6	481.4	1393.4	283.2	783.5	682.8	211.6	172.2	122.3	16.9	n.d.	14.0	91.8	161.0	5567.6
S7	245.6	25.6	70.9	85.6	563.7	n.d.	368.9	506.0	110.2	84.4	48.6	42.8	57.8	n.d.	38.9	132.4	2381.1
S8	279.3	77.3	149.0	178.3	362.3	116.0	294.0	278.0	130.0	131.0	114.5	80.7	120.0	98.6	111.2	157.5	2677.5
S9	462.4	27.2	54.6	28.5	346.7	n.d.	67.9	179.8	41.1	50.1	30.1	85.8	19.1	n.d.	42.9	128.6	1564.8
S10	341.4	44.2	89.8	108.7	167.4	27.9	172.2	170.5	86.2	48.6	72.6	33.1	n.d.	n.d.	35.2	69.6	1467.3
S11	32.0	70.5	57.3	103.3	153.2	80.6	118.5	115.5	128.7	95.5	122.8	125.1	112.9	108.9	122.1	163.1	1709.9
S12	50.2	106.3	136.1	230.0	438.6	157.2	223.5	189.3	157.9	141.3	160.8	177.5	139.2	n.d.	159.5	178.7	2646.2
S13	255.1	16.5	81.7	142.3	1055.0	89.4	787.7	714.5	n.d.	151.8	475.3	470.3	159.9	4.5	45.0	106.2	4555.2
S14	447.3	56.0	94.0	173.6	399.6	49.0	229.7	390.6	72.6	40.2	22.6	53.6	n.d.	n.d.	24.4	69.0	2122.2
S15	168.1	6.5	21.4	n.d.	314.5	74.7	80.2	490.0	1.4	n.d.	50.5	83.4	9.6	n.d.	n.d.	5.6	1305.9
S16	301.1	29.3	102.4	123.7	668.0	11.9	500.3	684.9	90.1	54.1	51.9	25.1	65.8	3.2	42.0	119.1	2873.0
I1	156.1	33.2	n.d.	71.6	101.4	29.1	56.7	77.3	9.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	534.8
I2	214.3	74.9	46.5	65.9	287.6	134.9	155.3	136.4	79.4	109.9	66.4	71.0	82.3	98.6	80.0	90.7	1794.3
I3	110.3	65.2	50.3	114.2	211.2	85.2	168.9	143.5	82.8	87.6	92.2	99.6	99.4	111.4	90.1	136.5	1748.4
I4	314.8	89.1	79.1	188.3	208.7	22.6	94.5	200.8	10.6	22.1	48.5	36.7	115.9	n.d.	n.d.	n.d.	1431.8
I5	127.7	34.3	65.4	67.8	79.4	84.0	18.5	13.4	n.d.	n.d.	581.0	635.4	220.1	n.d.	n.d.	n.d.	1927.0
I6	373.3	98.0	359.5	166.4	228.2	104.4	151.7	152.2	90.1	82.7	72.2	73.5	76.4	88.0	75.9	95.4	2288.1
I7	232.0	18.5	141.7	17.0	167.5	n.d.	33.2	140.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	750.4
I8	151.7	14.6	293.3	39.3	74.9	9.1	29.0	n.d.	13.5	9.0	2.1	32.3	n.d.	4.8	n.d.	27.2	700.6
I9	173.7	15.1	72.3	54.0	90.4	6.1	24.5	31.7	5.7	n.d.	258.2	279.0	n.d.	9.4	0.3	42.9	1063.4
I10	64.4	63.3	22.5	70.4	133.3	69.5	160.6	84.1	82.7	71.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	75.0	897.6
I11	400.3	39.6	140.7	261.9	2431.7	1669.6	139.6	414.0	180.9	40.3	n.d.	n.d.	18.3	n.d.	n.d.	17.6	5754.5
I12	199.3	75.6	30.6	97.1	173.8	83.5	331.4	169.3	171.1	84.9	120.6	96.4	96.4	n.d.	104.5	108.8	1943.3
I13	234.7	33.6	121.9	104.6	231.3	47.4	358.4	370.1	139.6	108.5	123.0	18.8	n.d.	9.5	68.6	146.0	2116.0
I14	329.9	49.4	132.2	179.1	360.7	56.6	224.8	247.8	108.8	59.2	44.6	29.1	n.d.	n.d.	33.9	82.7	1938.9
S $\bar{x}^{1)}$	322.8	50.5	124.0	155.6	589.9	114.9	384.5	462.0	148.4	111.5	134.2	111.1	130.3	29.2	85.9	137.4	3092.1
I $\bar{x}^{2)}$	220.2	50.3	111.1	107.0	341.4	171.6	139.1	155.8	69.6	48.3	100.6	98.0	50.6	23.0	32.4	58.8	1777.8
T $\bar{x}^{3)}$	274.9	50.4	118.0	132.9	473.9	141.3	270.0	319.1	111.6	82.0	118.5	105.0	93.1	26.3	61.0	100.7	2478.8

'n.d.' = not detected, ¹⁾ Average of S1~S16(S \bar{x}), ²⁾ Average of I1~I14(I \bar{x}), ³⁾ Average of S1~S16 and I1~I14 (T \bar{x})

하는 것으로 하수와 폐수 처리시설의 실명은 여기에 기재하지 않았다.

하수 슬러지의 $\Sigma 16$ PAHs 농도범위는 534.8~5754.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt. 로 나타났고 평균농도는 2478.8 \pm 1516.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt. 였다. 그 중 하수처리

슬러지 (S1~S16)의 $\Sigma 16$ PAHs 농도범위는 1305.9~5567.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt. 로 나타났고 평균농도는 3092.1 \pm 1468.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt. 였다. 반면 폐수처리 슬러지 (I1~I14)의 $\Sigma 16$ PAHs 농도범위는 534.8~5754.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt. 로 나타났고 평균농도는

1777.8±1284.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt. 였다 (Fig. 2). 대체로 하수처리 슬러지의 $\Sigma 16$ PAHs 함량은 폐수처리 슬러지의 $\Sigma 16$ PAHs 함량보다 높았다 ($p < 0.05$, Fig. 2).

일반적으로 하수처리 슬러지에는 phenanthrene, fluoranthene, pyrene 등 벤젠고리 3~4 개를 갖는 PAHs가 높은 농도로 나타났다. 하수 및 폐수처리 슬러지 중 각각의 PAHs 기여도를 파악하기 위해

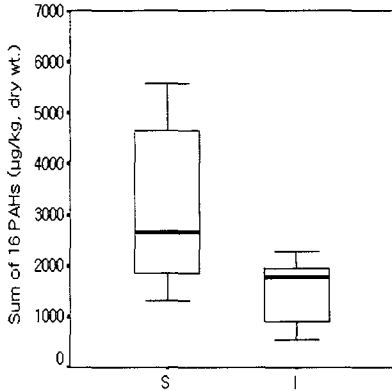


Fig. 2. Comparison of median of PAHs in sewage sludges from city and residential areas (S) with that of sludges from industrial complexes (I).

16 PAHs의 평균조성을 Fig. 3에 나타냈다. 하수처리 슬러지와 폐수처리 슬러지 간의 뚜렷한 PAHs 조성 차이는 없는 것으로 파악되었다. 하수 및 폐수처리 슬러지는 모두 phenanthrene (19%)이 가장 많이 포함되어 있었고 다음으로 naphthalene, fluoranthene, pyrene이 많이 포함되어 있었다. 하수 슬러지에는 벤젠고리 2~3 개의 naphthalene, phenanthrene, fluoranthene과 벤젠고리 4 개를 갖는 pyrene이 많이 포함되어 있었고 전체적으로 16 개 주요 종들이 골고루 출현하고 있었던 반면, 폐수처리 슬러지에는 naphthalene, phenanthrene의 벤젠고리 3 개 이하의 저분자량 PAHs가 많이 포함되어 있었고 벤젠고리 6 개인 benzo(ghi)perylene까지 골고루 포함되어 있었다. 한편 각 처리장별 슬러지에 대한 $\Sigma 16$ PAHs의 농도별 빈도분포를 Fig. 4에 나타냈다. 하수처리 슬러지의 경우, $\Sigma 16$ PAHs의 농도가 3000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt. 미만인 처리장은 16 개의 처리 시설 중 10 개소였고 6 개의 처리장에서 3000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt. 이상의 농도를 나타냈다. 폐수처리 슬러지는 $\Sigma 16$ PAHs의 농도가 3000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, dry wt. 이상인 경우 14 개의 처리 시설 중 1 개소로 나타났다. 향후 더 많은 처리장에서 생성되는 슬러지를 분석

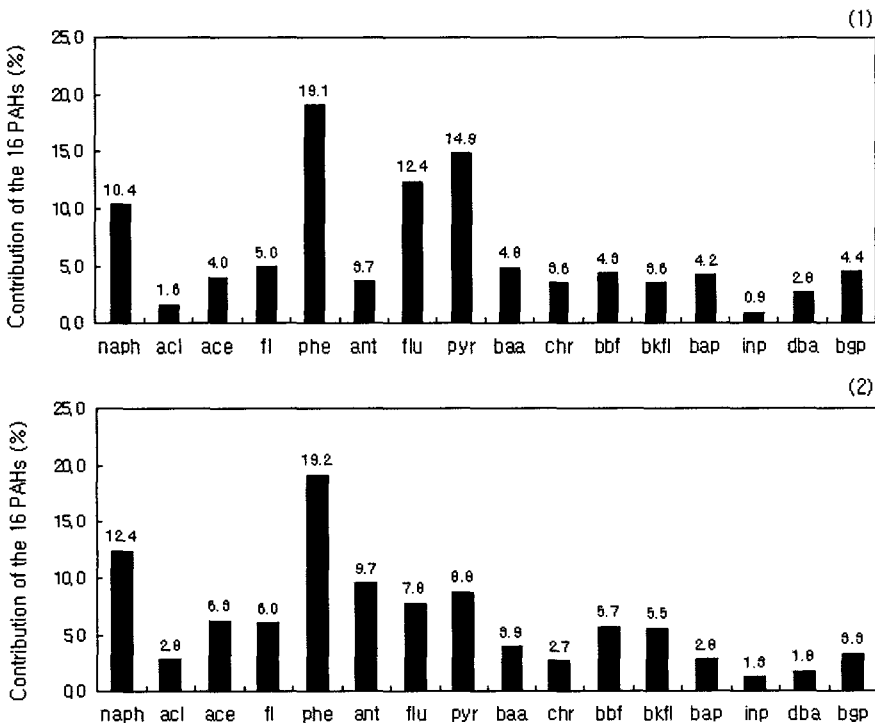


Fig. 3. Contribution of individual PAHs levels to 16 PAHs levels in the sewage sludge (mean) from city and residential areas (1) and the sludge from industrial complexes (2).

우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 다환방향족탄화수소의 함량

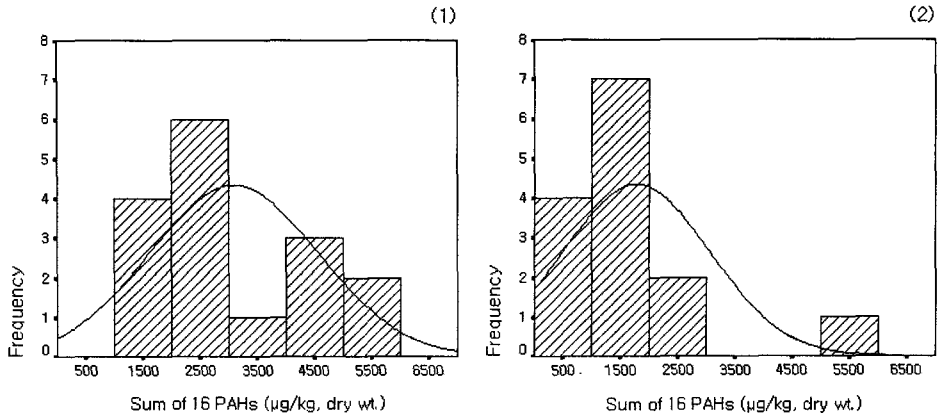


Fig. 4. Frequency distribution of $\Sigma 16$ PAHs concentration in sewage sludge from city and residential areas(1) and sludge from industrial complexes(2).

하여야 할 수 있으나 PAHs 함량이 높은 폐수 처리장은 극소수일 것으로 판단된다.

4. 고찰

4.1. PAHs 중 별 함량간의 상관성 (Covariability)

하수 슬러지별 PAHs 오염 수준들 간의 유사점과 차이점에 대한 자세한 정보를 얻기 위해 상관성 분석을 하였다. 우선 전체 30 개 하수 슬러지에 대해 총 PAHs 함량과 개별 PAH 중 함량 간의 상관관계를 조사하였다 (Table 4). 이 통계적 방법은 각 처리장이 생산하는 슬러지에 함유된 PAHs 중 조성의 유사성을 평가하고 슬러지에 있는 개별 PAH가 같

은 근원에서 유래 하였는지의 여부를 판단하게 해준다. $\Sigma 16$ PAHs와 phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene은 각각 상관계수가 0.7 ($p < 0.05$) 이상으로 높은 상관관계를 나타냈다. 이는 벤젠 고리가 3 개인 phe, flu과 벤젠 고리가 4 개인 pyr, chr이 슬러지에 포함된 총 16 PAHs 함량을 결정함을 시사한다. 또한 phe/ant, flu/pyr, flu/chr, flu/bgp, baa/chr, bbf/bkf, chr/inp, chr/bgp 그리고 dba/bgp이 유의한 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

4.2. 요인분석 (factor analysis) 및 군집분석 (cluster analysis)

하수 슬러지별 PAHs 오염 수준들 간의 유사점과

Table 4. Correlation coefficients between the PAH concentrations in sewage sludge

PAH																	Σ16 PAHs	PAH	
naph	acl	ace	fl	phe	ant	flu	pyr	baa	chr	bbf	bkf	bap	inp	dba	bgp				
1																	0.553	naph	
	1	0.404	0.364	0.531														0.376	acl
		1	0.563											0.438	0.514			0.622	ace
			1	0.613														0.855	fl
				1	0.590	0.386	0.466		0.403									0.575	phe
					1	0.848	0.445	0.622	0.444									0.760	ant
						1	0.835	0.635	0.822	0.413								0.707	flu
							1	0.611	0.580				0.422	0.626			0.438	0.810	pyr
								1	0.740				0.611	0.699			0.675	0.724	baa
									1	0.406			0.466	0.886	0.399	0.897		0.617	chr
										1	0.927		0.438						bbf
											1	0.382							bkf
												1							bap
													1	0.597	0.516			0.567	inp
														1	0.933			0.440	dba
															1			0.453	bgp
																		1	Σ16 PAHs

Denotes the statistical significance level of $p=0.05$ (two-tailed test)

Numbers in boldface denote the statistical significance level of $p=0.01$ (two-tailed test)

차이점을 평가하기 위하여 요인분석과 군집분석을 하였다. 먼저 요인분석을 위한 변수들의 표본 적정성을 파악하기 위해 KMO-Bartlett's test(>0.6)를 하였다. 요인분석은 주성분분석 (principal component analysis)으로 하였고 아이겐값 (Eigenvalue > 1.0)을 기준으로 2 개의 요인을 추출하였다 (Table. 5). 요인의 회전 (rotation)은 Varimax 방법으로 하였다.

추출된 2 개의 요인으로 전체의 68 % 설명할 수 있었다. 요인 1 (46 % of total variance)에는 fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)anthracene, 그리고 benzo(ghi)perylene의 물질이 포함되어 있었다. 이 요인은 fluoranthene 기준으로 분자량 202 이상인 고분자량 PAHs 로 구성되어 있다. 요인 2 (22 % of total variance)는 naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, 그리고 anthracene이 포함되어 있고 anthracene 기준으로 분자량 178 이하인 저분자량 PAHs로 구성되어 있다. 요인분석에 의해 추출된 2 개의 요인을 사용하여 Ward 방법으로 군집분석을 하였으며 그 결과 크게 4 개 군으로 대별될 수 있다 (Fig. 5).

Σ16 PAHs 함량이 적으며 저분자량 PAHs가 많이 포함된 특성을 갖는 집단은 L1 (I1, I5, I7, I8, I9) 이었고 Σ16 PAHs 함량이 적으며 고분자량 PAHs가 많이 포함된 특성을 갖는 L2 (S2, S9, S10, S11, S14, S15, I2, I3, I4, I6, I12, I13, I10, I14)군집이 형성되었다. H1과 H2는 Σ16 PAHs 함량이 많은 집단

으로 고분자량 PAHs가 많이 포함된 특성을 갖는 H1 (S5, S6, I11)집단 그리고 HPAHs가 많이 포함된 특성을 갖는 H2 (S1, S3, S4, S7, S8, S12, S13, S16)집단으로 나뉜다. Σ16 PAHs 함량이 많은 H1과 H2 집단은 I11 슬러지를 제외하고 모두 하수처리시설에서 생성된 슬러지로 구성되어 있었다. 고분자량 PAHs의 함량이 저분자량 PAHs 함량에 비해 상대적으로 많이 포함된 특성을 갖는 L2와 H2 집단에 속한 슬러지는 전체 30 개의 슬러지 중 약 73 % (22/30)를 차지한다.

4.3. PAH 중 지문을 이용한 탄화수소의 기원 규명

일반적으로 탄화수소의 기원 규명은 개별 탄화수소 분자의 함량에 근거한 “지문 (fingerprint)”에 의존하게 된다. PAHs의 종 함량비는 근원에 따라 다르기 때문에 (Table 6) 여러 연구에서 지문 화합물로 선정되고 있다^{10,11)}. 그러나 일부 종들은 여러 근원에 공통적으로 존재하고 있어 구분이 일차적으로 쉽지 않은 경우가 많다. 따라서 개별 탄화수소 화학종의 함량에 근거한 지문의 일차적인 적용은 근원을 잘못 규명할 가능성이 크므로, 여러 종류의 지문들을 동원하여 근원을 규명하는 총체적인 방법 (holistic approach)이 필요하다¹¹⁾. 특히 우리나라의 경우에는 각 출처별로 PAHs 중 조성과 함량이 상세히 조사

Table 5. VARIMAX rotated factor loading for PAHs of sewage sludges

	Factor 1	Factor 2
naphthalene		0.764
acenaphene		0.509
fluorene		0.647
phenanthrene		0.909
anthracene		0.783
fluoranthene	0.828	
pyrene	0.608	
benzo(a)anthracene	0.775	
chrysene	0.959	
benzo(a)pyrene	0.538	
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.929	
benzo(ghi)perylene	0.940	
% variance ^{a)}	46	22

^{a)}Variance explained by each factor

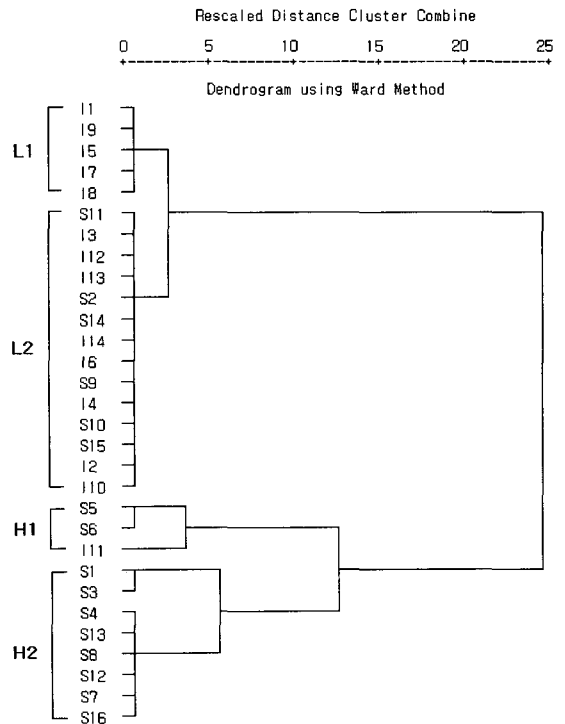


Fig. 5. Hierarchical cluster analysis result.

우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 다환방향족탄화수소의 함량

되어 있지 않으므로 그 기원을 명확히 규명하는 것은 어렵다. 그러나 일차적인 목적으로 문헌자료에 근거하여 기원 별로 PAHs 중 지문을 정리하였다 (Table 6).

우선 슬러지에 포함된 PAHs 중 벤젠고리가 2~3 개인 저분자량 PAHs의 함량의 합 (Σ LPAHs)과 벤젠고리가 4~6 개인 고분자량 PAHs의 함량의 합 (Σ HPAHs)의 비는 1 이상이면 석유기원으로 1 미만이면 열기원으로 분류하고 있다³⁾. 이 기준에 의하면 하수 처리장 5 개소 (S2, S5, S6, S9, S14)와 폐수 처리장 7개소 (I1, I4, I6, I7, I8, I11, I14)에서 발생된 슬러지에는 석유기원 PAHs가 열기원보다 우세하였다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 어느 한 기준으로 특정기원을 추정하기에는 불충분하다. 따라서 많은 연구자들은 여러 함량비를 바탕으로 석유기원과 열기원으로 구분하는 특정 값을 연구하였다 (Table 7)^{3,12~15)}. 본 연구에서는 phenanthrene/anthracene, fluoranthene/pyrene, pyrene/benzo(a)

pyrene, chrysene/benzo(a)anthracene의 함량비를 조사하였고(Table 8) PAHs 기원을 추정하기 위해 phenanthrene/anthracene의 비와 fluoranthene/pyrene의 비를 동시에 적용하였다(Fig. 6).

Fig. 6에는 석유기원을 대표하는 셰일유 (shale oil, SRM 1580)와 석탄 (raw coal, \blacklozenge) 그리고 열기원을 대표하는 콜타르 (coal tar, SRM 1597)와 목재 연소물 (wood burning, \bullet)의 phenanthrene/anthracene 비와 fluoranthene/pyrene 비를 포함시켰다. 대부분의 슬러지에 함유된 PAHs는 처리장 별로 서로 정도의 차이가 있었으나 열기원이 석유기원에 비하여 상대적으로 우세한 것으로 나타났다. 그러나 자세한 기원 구분을 위해서는 더 많은 단성분 (end-member)들과 좀 더 자세한 분자지수들을 상세하게 조사하여야 할 것을 시사해 준다.

4.4. 외국 슬러지와외의 비교

우리나라 하수 슬러지의 PAHs 농도와 외국에서

Table 6. Some fingerprints of PAHs in petrogenic and pyrogenic materials

Source	Oil type	Σ LPAHs/ Σ HPAHs	phe/ant	flu/pyr	pyr/bap	chr/baa	ref.
Petrogenic	Shale oil (SRM 1580)	-	58	0.75	5.0	-	4
	Kerosene	-	480	3.6	-	-	5
	Crude oil	-	21	0.49	3.3	4.1	5
	Diesel #2	-	15	1.3	21	0.47	5
	Fuel oil #2	-	28	0.48	140	3.1	5
	Raw coal	-	199.2	0.3	5.3	1.2	16
	PWS (Prince William Sound, Alaska) petrogenic background material	0.8	27.5	0.7	5.0	3.2	11
	Monterey petroleum	0.4	9.0	1.0	13.5	2.2	11
	Swedish diesel oil	-	4.8~24.0	0.2~9.4	5.7~89.6	-	17
	UK diesel fuel	-	49.7	0.4	207.5	0.5	18
Pyrogenic	Coal tar (SRM 1597)	-	2.60	1.37	2.45	0.73	4
	Fuel oil #6 (Bunker C oil)	-	4	10	0.52	1.3	5
	Lube & motor oil	-	3.6	0.4	5.9	0.56	5
	Coniferous softwood burning product	0.2	6.4	1.3	2.4	0.6	11
	Coal combustion emission product	-	40.4	0.1	25.8	0.5	16
	Used lubricating oil	0.9	3.6	0.8	0.7	0.3	19
	Wood waste pyrolysis product	-	0.7~2.0	-	-	-	20

Table 7. Characteristic values of molecular indices for petrogenic and pyrogenic origins of PAHs^{12,15)}

	Σ LPAHs/ Σ HPAHs	phe/ant	flu/pyr	pyr/bap	chr/baa
Petrogenic source	>1	>15	<1	-	>2.5
Pyrogenic source	<1	<10	>1	>10	<1.1

Table 8. Some molecular fingerprints of PAHs in sewage sludge

	Σ LPAHs	Σ HPAHs	Σ LPAHs/ Σ HPAHs	phe/ant	flu/pyr	pyr/baa	chr/baa
S1	1075.3	3826.5	0.3	-	0.9	2.3	1.0
S2	1111.2	902.3	1.2	3.1	0.8	-	2.9
S3	1379.2	3352.3	0.4	6.5	1.2	2.1	1.4
S4	1682.9	2024.2	0.8	4.4	1.0	2.6	1.6
S5	3013.6	2235.6	1.3	2.1	0.4	1.4	5.8
S6	3311.4	2256.2	1.5	4.9	1.1	-	1.2
S7	991.3	1389.8	0.7	-	0.7	8.8	1.3
S8	1162.2	1515.4	0.8	3.1	1.1	2.3	1.0
S9	919.3	645.5	1.4	-	0.4	9.4	0.8
S10	779.3	688.1	1.1	6.0	1.0	-	1.8
S11	496.9	1213.1	0.4	1.9	1.0	1.0	1.3
S12	1118.4	1527.8	0.7	2.8	1.2	1.4	1.1
S13	1640.0	2915.2	0.6	11.8	1.1	4.5	-
S14	1219.6	902.7	1.4	8.2	0.6	-	1.8
S15	585.1	720.8	0.8	4.2	0.2	51.1	-
S16	1236.4	1636.6	0.8	56.3	0.7	10.4	1.7
I1	391.5	143.2	2.7	3.5	0.7	-	-
I2	824.1	970.1	0.8	2.1	1.1	1.7	0.7
I3	636.4	1112.0	0.6	2.5	1.2	1.4	0.9
I4	902.6	529.2	1.7	9.2	0.5	1.7	0.5
I5	458.5	1468.4	0.3	0.9	1.4	0.1	-
I6	1329.9	958.2	1.4	2.2	1.0	2.0	1.1
I7	576.7	173.6	3.3	-	0.2	-	-
I8	582.8	117.8	4.9	8.2	-	-	1.5
I9	411.7	651.7	0.6	14.8	0.8	-	-
I10	423.3	474.3	0.9	1.9	1.9	-	1.2
I11	4943.8	810.7	6.1	1.5	0.3	22.7	4.5
I12	660.0	1283.4	0.5	2.1	2.0	1.8	2.0
I13	773.4	1342.6	0.6	4.9	1.0	-	1.3
I14	1107.9	831.0	1.3	6.4	0.9	-	1.8

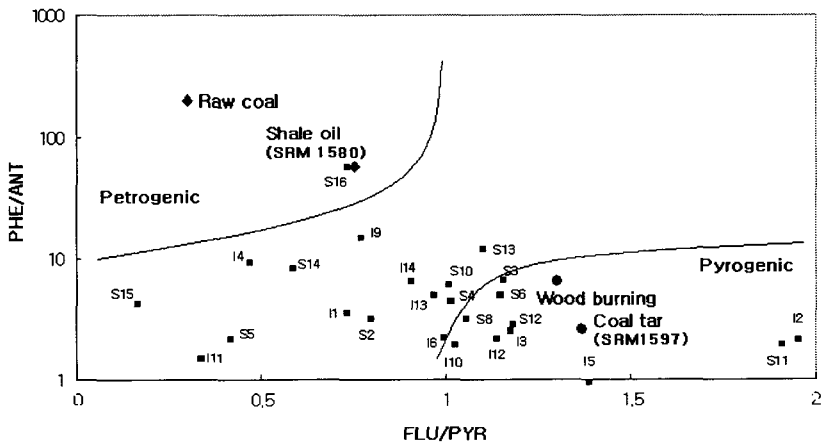


Fig. 6. Plot of the isometric ratios phe/ant (phenanthrene vs anthracene) vs flu/pyr (fluoranthene vs pyrene) for sludges and four reference matrices to attempt delineation of petrogenic and pyrogenic sources. Values for shale oil, raw coal, coal tar, and wood burning referred to Table 6.

Table 9. Comparison of Σ 16 PAHs concentration in sludge measured in this study with those in other countries

Sites	Average (mg/kg, dry wt.)	Range (mg/kg, dry wt.)	Reference
Korea (2004)	2.5	0.5~5.8	this study
Canada (1996)	11.8	2.2~79	21
Germany (1995~1998)	7.1	2~15	22
Switzerland (1999)	-	1.7~2.2	23
Spain (2001)	3.0	1.1~5.5	22

생산된 하수 슬러지의 PAHs 농도를 비교하여 Table 9에 나타내었다. 우리나라 하수 슬러지의 PAHs 농도범위는 0.5~5.8 mg/kg, dry wt.로 나타났고 평균 농도는 2.5 mg/kg, dry wt. 였다. 이 값은 스페인의 하수 슬러지에서 검출된 PAHs 농도범위 (1.1~5.5 mg/kg, dry wt.)와 매우 유사하다. 캐나다의 하수 슬러지 중 PAHs의 농도는 평균 11.8 mg/kg, dry wt. 였고 독일의 하수 슬러지에 대한 연구에서는 PAHs 함량이 2~15 mg/kg, dry wt. 으로 보고되었다. 또한 스위스의 하수 슬러지에는 1.7~2.2 mg/kg, dry wt.의 PAHs가 포함되어 있었다.

5. 결 론

우리나라 전국 16 개 하수 처리장과 14 개 폐수 처리장에서 생성되는 처리 슬러지 중 함유되어 있는 주요 16 개 다환방향족탄화수소 (PAHs)의 함량을 조사하였다. 우리나라 하수 슬러지 중 주요 16 개 PAHs의 총 함량은 534.8~5754.5 $\mu\text{g/kg}$, dry wt. 였고 평균농도는 2478.8 $\mu\text{g/kg}$, dry wt. 였다. 하수 슬러지의 PAHs 기원을 파악하기 위해 각각 개별 성분의 PAH 농도비율을 적용하였으며 이에 따라 하수 슬러지의 PAHs 기원은 처리장 별로 서로 정도의 차이가 있었으나 열기원이 석유기원에 비하여 상대적으로 우세하게 나타났다. 또한 우리나라 하수 슬러지의 PAHs 함량은 외국에서 생산되는 하수 슬러지의 PAHs의 함량과 비교하여 비슷한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국해양연구원에서 수행한 연구개발사업 (SCPM200-00-1585-4)으로 지원되었음을 밝힙니다.

참 고 문 헌

- 1) Fernandes, M. B., M. A. Sicre and A. Boireau, 1997, Aquatic hydrocarbon distributions in the Seine Estuary: Biogenic polyaromatics and n-alkanes, *Estuaries*, 20, 281-290.
- 2) Kim, G. B., K. A. Maruya, R. F. Lee, J. H. Lee and C. H. Koh, 1999, Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea, *Mar. Pollut. Bull.*, 38, 7-15.
- 3) Budzinski, H., I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard and P. Garrigues, 1997, Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Mar. Chem.*, 58, 85-97.
- 4) Soclo, H. H., P. H. Garrigues and M. Ewald, 2000, Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas, *Mar. Pollut. Bull.*, 40, 387-396.
- 5) Potter, T. L. and K. E. Simmons, 1998, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series-Composition of Petroleum Mixtures, Vol. 2, USA.
- 6) Mantseva, E., A. Malanichev and N. Vulykh, 2002, Polyaromatic Hydrocarbons in the Environment, MSC-E, Russia.
- 7) U. S. EPA (Environment Protection Agency) Method 8100, 1986, Polynuclear aromatic hydrocarbons, USA.
- 8) Aceve, M., J. Grimalt, J. Albaiges, F. Broto and L. Comellas, 1988, Analysis of hydrocarbons in aquatic sediments: II. Evaluation of common preparative procedures for petroleum and chlorinated hydrocarbons, *J. Chromatogra.*, 436, 503-509.
- 9) Moreda, J. M., A. Arranz, S. De Betono, A. Cid and J. F. Arranz, 1998, Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge, *Sci. Tot. Environ.*, 220, 33-43.
- 10) Fang, M. D., C. L. Lee and C. S. Yu, 2003, Distribution and source recognition of polycy-

- clic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan, *Mar. Pollut.*, 46, 941-953.
- 11) Page, D. S., P. D. Boehm, G. S. Douglas, A. E. Bence, W. A. Burns and P. J. Mandkiewicz, 1999, Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska, *Mar. Pollut. Bull.*, 38, 247-260.
 - 12) Luca, G., A. Furesi, R. Leardi, G. Micera, A. Panzanelli, P. C. Piu and G. Sanna, 2004, Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy), *Mar. Chem.*, 86, 15-32.
 - 13) Park, S. S., Y. J. Kim and C. H. Kang, 2002, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmos. Environ.*, 36, 2917-2924.
 - 14) Macias-Zamora, J. V., E. Mendoza-Vega and J. A. Villaescusa-Celaya, 2002, PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B. C., Mexico, *Chemosphere*, 46, 459-468.
 - 15) Readman, J. W., G. Fillmann, I. Tolosa, J. Bartocci, J. P. Villeneuve, C. Catinni and L. D. Mee, 2002, Petroleum and PAH contamination of the Black Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, 44, 48-62.
 - 16) Chen, Y., X. Bi, B. Mai, G. Sheng and J. Fu, 2004, Emission characterization of particulate/gaseous phase and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion, *Fuel*, 83, 781-790.
 - 17) Sjogren, M., H. Li, U. Rannug and R. Westerholm, 1995, A multivariate statistical analysis of chemical composition and physical characteristics of ten diesel fuels, *Fuel*, 74, 983-989.
 - 18) Rhead, M. M. and S. A. Hardy, 2003, The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions, *Fuel*, 82, 385-393.
 - 19) Wong, P. K. and J. Wang, 2001, The accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil over time—a comparison of supercritical fluid and liquid-liquid extraction methods, *Environ. Pollut.*, 112, 407-415.
 - 20) McGrath, T., R. Sharma and M. Hajaligol, 2001, An experimental investigation into the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from pyrolysis of biomass materials, *Fuel*, 80, 1787-1797.
 - 21) Webber, M. D., H. R. Rogers, C. D. Watts, A. B. A. Boxall, R. D. Davis and R. Scoffin, 1996, Monitoring and prioritisation of organic contaminants in sewage sludges using specific chemical analysis and predictive, non-analytical methods, *Sci. Tot. Environ.*, 185, 27-44.
 - 22) Perez, S., M. Guillaumon and D. Barcelo, 2001, Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants, *J. Chromatogr.*, 938, 57-65.
 - 23) Berset, J. D. and R. Holzer, 1999, Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sewage sludges using supercritical fluid extraction and mass spectrometric detection, *J. Chromatogr.*, 852, 545-558.
 - 24) Mangas, E., M. T. Vaquero, L. Comellas and F. Broto-Puig, 1998, Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils, *Chemosphere*, 36, 61-72.
 - 25) Tolosa, I., M. Bayonaj and J. Albaiges, 1996, Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2495-2503.
 - 26) Bright, D. A. and N. Healy, 2003, Contaminant risks from biosolids land application: Contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Great Vancouver, British Columbia, *Environ. Pollut.*, 126, 39-49.
 - 27) Zdrahal, Z., P. Karasek, L. Lojkova, M. Buckova, Z. Vecera and J. Vejrosta, 2000, Pressurised liquid extraction of ketones of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils, *J. Chromatogra.*, 893, 201-206.
 - 28) Bouloubassi, I., J. Fillaux and A. Saliot, 2001, Hydrocarbons in surface sediments from the

- Changjiang (Yangtze River) estuary East China Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, 42, 1335-1346.
- 29) Motelay-Massei, A., D. Olivon, B. Garban, M. J. Teil, M. Blanchard and M. Chevreuil, 2004, Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France, *Chemosphere*, 55, 555-565.
- 30) Rogers, H. R., 1996, Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges, *Sci. Tot. Environ.*, 185, 3-26.
- 31) Sweetman, A. J., 1994, Development and application of a multi-residue analytical method for the determination of n-alkanes, linear alkylbenzenes, polynuclear aromatic hydrocarbons and 4-nonylphenol in digested sewage sludges, *Wat. Res.*, 28, 343-353.
- 32) Perez, S., M. Farre, M. J. Garcia and D. Barcleo, 2001, Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert[®] 100 bioassay, *Chemosphere*, 45, 705-712.
- 33) Tavares, Jr. M., J. P. Pinto, A. L. Souza, I. S. Scarminio and M. C. Solci, 2004, Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil, *Atmos. Environ.*, 38, 5039-5044.