

# 국내 하·폐수슬러지 중 다환방향족탄화수소 및 염화페놀류의 분포 특성

주준형 · 김민영 · 이성희 · 오정은<sup>†</sup>

부산대학교 환경공학과

(2008년 3월 3일 접수, 2008년 7월 2일 채택)

## Analysis and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Chlorophenols in Sewage and Industrial Wastewater Sludge in Korea

Joon-Hyung Ju · Min-Young Kim · Sung-Hee Lee · Jeong-Eun Oh<sup>†</sup>

Department of Environment Engineering, Pusan National University

**ABSTRACT :** In order to evaluate the levels and distribution patterns, the concentrations of PAHs and chlorophenols were investigated in sludge samples discharged from 6 WWTPs located along Nak-dong river and 7 STPs in Busan, Korea. Levels of 16 PAHs and 19 chlorophenols in sludge samples ranged from 1.28 to 44.9 mg/kg dry wt. and from 213 to 3,850 µg/kg dry wt., respectively. Levels of PAHs in sludge samples except I5 and S4 were detected lower than those of previous studies. The distribution patterns of PAHs and chlorophenols varied with industrial wastewater sludge samples because industrial wastewater sludge had different industrial input sources. However, the distribution patterns of PAHs and chlorophenols in sewage sludge were pretty similar. Phenanthrene, fluoranthene and pyrene were dominant and the fractions of these 3 PAHs relative to 16 PAHs in sewage sludge ranged from 30.8 to 50.7%. 2-chlorophenol is dominated in most sewage sludge samples and the fraction ranged from 36.0 to 66.8%.

**Key Words :** PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), Chlorophenols, Sewage Sludge, Industrial Wastewater Sludge, Distribution Pattern

**요약 :** 낙동강 유역에 위치한 산업폐수종말처리장에서 채집한 폐수슬러지 시료와 부산 지역 하수처리장에서 채집된 하수슬러지 시료를 대상으로 19종의 염화페놀류와 미국 환경보호청(US EPA)에서 우선 오염물질로 지정한 16종의 PAHs를 분석하여 농도 실태 및 분포 특성을 확인하고자 하였다. 분석결과 PAHs는 1.28~44.9 mg/kg dry wt.의 범위를 보였으며 대부분의 슬러지 시료에서 선행연구와 비슷하거나 낮은 농도를 보였지만 I5와 S4 시료의 경우 매우 높은 농도로 검출되어 슬러지의 종류 및 폐수 발생원에 따라 차이를 보이는 것을 알 수 있었다. 염화페놀류는 213~3,850 µg/kg dry wt.로 검출되었으며, 폐수슬러지에서 더 높은 농도로 나타났다. 특히 공단처리수가 하수와 같이 유입되는 하수슬러지 시료의 경우 폐수슬러지와 비슷한 농도수준을 보여 하수보다는 폐수에 의해 이들 물질의 농도가 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 또한 슬러지의 종류에 따른 PAHs와 염화페놀류의 분포패턴을 파악하기 위해 주성분분석 및 군집분석을 실시하였다. 폐수슬러지의 경우 폐수가 배출되는 산업의 종류에 따라 서로 다른 분포패턴을 보였지만 하수슬러지는 비교적 유사한 분포패턴을 보였다. 식품산업이 대부분을 차지하는 16 폐수슬러지 시료의 경우 하수슬러지와 유사한 분포패턴을 보여 폐수 발생원에 의한 영향을 많이 받는 것을 알 수 있었다. 하수슬러지에서 PAHs는 선행연구와 마찬가지로 phenanthrene, pyrene, fluoranthene이 상대적으로 높은 조성비(30.8~50.7%)를 보였으며, 염화페놀류는 2-chlorophenol이 36.0~66.8%의 높은 비율로 나타났다.

**주제어 :** 다환방향족탄화수소, 염화페놀, 하수슬러지, 폐수슬러지, 분포패턴

### 1. 서론

슬러지는 통상 상수, 공업용수, 산업용폐수, 하수 및 분뇨의 수처리 과정에서 발생하는 최종산물로 폐수 및 하수 중에 존재하는 유기물 및 오염물질이 활성슬러지 공정에 의해 슬러지에 수착되어 제거되기 때문에 수 처리장에서 배출되는 슬러지에는 많은 종류의 오염물질이 포함되어 있다.<sup>1)</sup> 국내에서는 1970년대 이후 대도시 인구집중과 산업 발달에 따른 폐수 증가로 인해 슬러지 발생량이 매년 증가하여,

2005년 기준으로 전국 수처리 시설에서 9,105,900톤의 슬러지가 발생하였으며 그 중 하수종말처리시설에서 2,505,762톤, 폐수종말처리시설에서 6,600,149톤의 슬러지가 발생하였다.<sup>2)</sup> 국내 하·폐수처리장에서 배출되는 슬러지는 해양투기(53%), 소각(13%), 재활용(31%) 및 육상 매립(3%) 등의 방법으로 처리되고 있으며, 대부분 해양 투기에 의존하고 있는 실정이다.<sup>3)</sup> 그러나 폐기물 및 기타 물질의 처분에 의한 해양오염을 방지하기 위한 국제적 규제('72 런던협약)가 점차 강화되고 해양배출 허용기준을 만족시키는 하수슬러지를 포함한 7개 품목에 대해서만 배출을 허용하는 '1996 의정서'가 2006년 3월 24일 발효됨에 따라 육상폐기물은 육상처리를 원칙으로 하고 불가피한 경우에만

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: jeoh@pusan.ac.kr  
Tel: 051-510-3513

Fax: 051-582-5965

해양투기를 허용하였으며, 해양투기를 하더라도 위해도 등에 대한 엄격한 사전평가에 의해서만 해양투기가 가능하게 되었다. 우리나라도 국제적 추세에 따라 2007년 협약가입을 계획하고 있으며, 2011년부터 하수슬러지의 해양투기를 전면 금지하는 계획을 추진하고 있어 슬러지 처리 방안이 시급한 문제로 떠오르고 있다.

미국 및 유럽연합 국가에서는 농경지 및 토양에 하수슬러지를 재활용하여 처리하고 있으며, 토양 및 식물의 오염에 의한 인체 위해성을 방지하기 위하여 유럽연합 국가들을 중심으로 토양에 재활용되는 슬러지에 포함된 다양한 유기오염물질에 대한 연구가 수행되었다.<sup>4~6)</sup> 특히 슬러지에 존재하는 중금속,<sup>7)</sup> 다이옥신류,<sup>7~15)</sup> 폴리염화비페닐,<sup>14~16)</sup> 폴리염화나프탈렌<sup>16)</sup> 등 다양한 오염물질에 대한 연구들이 많이 진행되었다. 이러한 오염물질 중 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 산업폐수, 하수, 강우 및 대기 침적 등 다양한 경로를 통해 하·폐수종말처리장으로 유입되며, 낮은 용해도와 입자상 물질에 대한 높은 친화력으로 인해 수처리 공정을 거치는 동안 90% 이상이 슬러지에 흡착되어 하·폐수로부터 제거되기 때문에 슬러지에 포함된 PAHs에 대한 연구가 국내외 연구자들에 의해 많이 수행되었다.<sup>16~20)</sup> 유럽연합(EU)에서는 토양에 재활용하는 슬러지에 포함된 유기화합물에 대한 규제기준을 제시하였으며, 그 중 PAHs는 acenaphthene, phenanthrene, fluorene, flucranthene, pyrene, benzo(b+j+k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene를 합한 농도가 6 mg/kg dry wt.을 초과하지 않도록 규정하고 있다.<sup>21)</sup>

염료, 목제 및 제지산업 등 다양한 분야에서 제조 원료로서 사용되는 염화페놀류(chlorophenols, CPs)는 특히 산업 활동 및 제초제와 같은 다른 오염물의 분해산물로부터 유래되어 토양이나 수질과 같은 환경에서 발견되며 발암성 물질로 알려져 있다. 분자량이 큰 염화페놀류는 환경 중에서 잔류성을 가지고 있기 때문에 이들 물질에 오염된 토양이나 음용수가 인간에게 영향을 미칠 수 있다. 미국 환경청(US EPA)을 염화페놀류 중 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol(PCP)를 수질 중 11개 우선 오염 페놀류로 분류하고 있다.<sup>22)</sup> 특히 염화페놀류는 다이옥신의 전구체로 알려져 있어 대기 중에 존재하는 염화페놀류와 다이옥신의 관계를 규명하는데 연구들이 많이 수행되어 왔으나 슬러지 시료에 존재하는 염화페놀류에 대한 연구는 국내에서는 전무한 상황이며 국외에서도 일부 염화페놀 이성질체를 대상으로 농도 수준을 파악하는데 그치고 있다.<sup>25~27)</sup>

슬러지에 포함된 미량유해물질의 경우 수처리장으로 들어오는 유입수의 발생원 및 유입량, 수처리 공정의 종류 등 다양한 조건에 의해 영향을 받을 수 있기 때문에<sup>17)</sup> 모니터링 및 거동을 파악하기 위한 지속적인 연구가 필요하지만 국내에서는 슬러지에 함유된 미량유해물질에 대한

연구가 미흡한 실정이다. 또한 해양투기에 의존하고 있던 슬러지의 처리 및 관리방안을 수립하기 위해 슬러지에 포함된 미량유해물질의 농도 및 분포패턴을 파악하여 기본 자료를 확립할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 국내 수처리장에서 발생하는 슬러지를 대상으로 US EPA에서 우선 유해물질로 지정한 16종의 PAHs와 우선 오염 페놀류에 속한 4종의 염화페놀류를 포함한 19종의 염화페놀류를 분석하여 국내 하·폐수 처리장에서 배출되는 슬러지 종류에 따른 오염물질의 농도를 파악하고, 통계분석을 통해 배출패턴을 확인하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료채취

본 연구를 위해 낙동강 유역에 위치한 폐수종말처리장 6곳과 부산 지역에 위치한 하수처리장 7곳에서 슬러지 시료를 채집하였으며(Fig. 1), 폐수종말처리장과 하수종말처리장의 주요 처리공정 및 특징을 Table 1에 나타내었다. 시료채취 지점으로 선정된 폐수종말처리장의 경우 주요 발생원의 업종에 따른 PAHs 및 염화페놀류의 농도 및 분포특성을 파악하기 위해 폐수종말처리장으로 유입되는 폐수의 주요 발생원을 고려하였으며, 이들 폐수종말처리장에서 발생하는 폐수슬러지는 모두 해양투기에 의해 처리되고 있기 때문에 향후 슬러지 처리 및 관리를 위한 기본 자료를 확보하기 위해 선정하였다. 또한 부산 지역 하수처리장의 경우 100% 하수만 유입되는 지점과 공단 처리수가 같이 유입되는 지점을 모두 시료채취 지점으로 선정하여 하수와 산업폐수에 의한 영향을 파악하고자 하였다. 슬러지 시료는 처리공정을 거친 후 최종적으로 배출되는 탈수 케이크를 채집하여 갈색 폴리에틸렌 병에 담은 후 실링테이프 로 봉하고 실험실로 이동하였으며, 실험실로 옮겨진 시료는 실온에서 건조하여 수분을 제거한 다음 분쇄하여 추출 전까지 4℃에서 보관하였다.

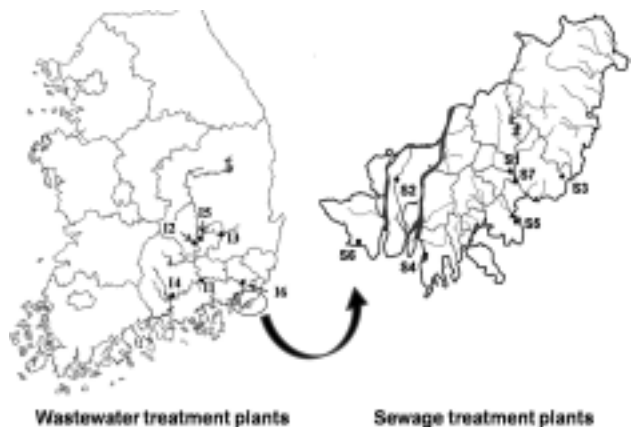


Fig. 1. Sampling locations of sludge samples.

**Table 1.** The sources and characteristics of sludge samples and the total concentration of PAHs and chlorophenols in sludge samples

Site type	Sample ID	Capacity (ton/day)	Treatment process <sup>1)</sup>	Major input source of influent	Concentration	
					ΣPAHs (mg/kg dw)	ΣCPs (µg/kg dw)
WWTPs	I1	30,000	AS	Paper(62%)	5.93	1,717
	I2	28,000	AS	Textile(32%)	3.21	1,000
	I3	115,000	AS	Fiber(58%) + Sewage	1.30	450.5
	I4	35,000	AS	Paper(86%)	1.87	865.1
	I5	80,000	AS+RBC	Dyeing(49%), Textile(26%)	44.9	3,847
	I6	20,000	AS	Food(52%), Metal molding(21%)	5.41	340.1
STPs	S1	135,000	BF	Sewage(100%)	4.87	284.4
	S2	15,000	SBR+SF	Sewage(100%)	1.34	303.7
	S3	65,000	AS+SF	Sewage(100%)	1.38	410.5
	S4	615,000	AS+BR	Sewage+treated wastewater from industry	15.9	480.4
	S5	340,000	AS	Sewage(100%)	2.50	290.3
	S6	80,000	MLE	Sewage+treated wastewater from industry	4.90	431.6
	S7	550,000	AS	Sewage(100%)	1.28	212.8

<sup>1)</sup> AS: Activated Sludge, SF: Sand Filter, BF: Bio Filter, BR: Bio Reactor, SBR: Sequencing Batch Reactor, MLE: Modified Ludzack-Ettinger process, RBC: Rotating Biological Contactor

2.2. 시약 및 기기

본 연구에 사용된 모든 시약류는 분석대상물질의 측정분석 시 불순물에 의한 영향을 미치지 않는 것을 확인 후 사용하였다. 수분제거를 위한 무수황산나트륨은 Wako사(Tokyo, Japan)의 특급시약을 사용하였으며, n-헥산과 디클로로메탄(MC)은 J.T Baker사(Phillipsberg, USA)의 잔류농약 분석용을 사용하였다. 실린지 첨가용 내부표준물질(p-terphenyl-d<sub>14</sub>)과 PAHs 분석용 내부표준물질(naphthalene-d<sub>8</sub>, acenaphthene-d<sub>10</sub>, phenanthrene-d<sub>10</sub>, chrysene-d<sub>10</sub>, perylene-d<sub>10</sub>), 그리고 염화페놀류 분석용 내부표준물질(2-chlorophenol-d<sub>4</sub>, pentachlorophenol-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>)은 Accustandard사(New Heaven, CT, USA)에서 구입하였다. 분석기기는 Agilent사(Palo, Alto, CA, USA)의 가스크로마토그래피/질량선택검출기(HP6890 GC/HP 5973N MSD)를 사용하였으며, 기기조건은 Table 2에 나타내었다.

2.3. 실험방법

염화페놀류와 PAHs를 분석하기 위해 실온에서 건조시

킨 2.0 g의 슬러지 시료에 내부표준물질을 첨가한 다음 속실렛 추출장치로 16시간 동안 추출하였으며, 추출용매는 250 mL의 MC를 사용하였다. 추출된 시료는 회전증발농축기로 약 1 mL로 농축한 다음 10% 비활성 실리카겔 컬럼을 이용하여 정제하였다. 10% 비활성 실리카겔 10 g과 무수황산나트륨 1 g을 유리 컬럼(30 mm × 15 mm id)에 채워 n-헥산 60 mL로 활성화 시킨 후, 농축된 시료를 충전하고 n-헥산을 100 mL 흘려주어 PAHs를 용출한 다음, 다시 MC 100 mL를 흘려주어 염화페놀류를 용출하여 분석물질을 분리하였다. 염화페놀류의 경우 분석 감도를 향상시키기 위하여 유도체화 과정(acetylation)을 거친 다음 기기로 분석하였으며, PAHs 분석시 슬러지 내 불순물 및 방해물질이 다량 함유되어 분석이 불가능한 경우 추가로 활성 실리카겔 10 g을 유리컬럼(30 mm × 15 mm id)에 채운 후 n-헥산을 100 mL 흘려 불순물을 제거한 다음 MC 100 mL를 흘려주어 정제하였다. 정제된 시료는 500 µL로 농축한 다음 실린지 첨가용 내부표준물질을 주입하여 GC/MS로 분석하였으며, PAHs와 염화페놀류의 회수율은 각각 78.6 ± 15.5%와 56.7 ± 18.7%의 범위를 보였다.

**Table 2.** GC/MS conditions for chlorophenols and PAHs Analysis

GC	HP6890	MS	HP5973N
Injector	Splitless	Ionization mode	Electron impact
Carrier gas	He, 1 mL/min	Detection mode	Selected ion monitoring
Sample volume	1 µL	Electron energy	70 eV
Column	DB-5MS(J&W Scientific; 60 m×0.32 mm id×0.25 µm)	Interface temp.	270 °C
	PAHs		Chlorophenols
Oven Temp.	40 °C (5 min) → 10 °C/min → 100 °C → 5 °C/min → 310 °C (10 min)	40 °C (5 min) → 15 °C/min → 100 °C → 4 °C/min → 190 °C → 30 °C/min → 300 °C (5 min)	
Injector Temp.	280 °C		250 °C

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PAHs

6개 폐수종말처리장과 7개 하수처리장에서 채집된 슬러지 시료를 대상으로 US EPA에서 우선 유해물질로 지정한 16종의 PAHs를 분석하였으며, 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 폐수슬러지에 존재하는  $\Sigma 16$  PAHs의 농도범위는 1.30~44.9 mg/kg dry wt.(mean :  $10.4 \pm 17.0$  mg/kg dry wt.)였으며, I1과 I5 시료를 제외한 나머지 슬러지 시료는 해양오염방지법에서 규정하고 있는 슬러지의 해양배출 허용기준을 모두 만족하였다. I1의 경우 naphthalene과 phenanthrene이 각각 1.27 mg/kg dry wt.과 1.15 mg/kg dry wt.로 해양오염방지법에서 규정하고 있는 제2기준인 0.80 mg/kg dry wt.와 1.00 mg/kg dry wt.을 각각 초과하였다. I5는 다른 슬러지 시료에 비해 매우 높은 농도( $\Sigma 16$  PAHs : 44.9 mg/kg dry wt.)를 보였으며, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene이 해양오염방지법에서 규정한 제2기준을 초과하였다. 특히 benzo(b)fluoranthene과 benzo(a)pyrene의 경우 폐기물의 해양배출을 금지하는 제1기준(4 mg/kg dry wt.과 4.5 mg/kg dry wt.)을 초과할 정도로 높은 농도를 나타내었다. 하수슬러지 시료의 경우  $\Sigma 16$  PAHs의 농도범위는 1.28~15.9 mg/kg dry wt.(mean :  $4.60 \pm 5.2$  mg/kg dry wt.)로 폐수슬러지보다 상대적으로 낮은 농도로 검출되었으며, 1개 시료(S4)를 제외한 나머지 슬러지 시료 모두 해양오염방지법에서 규정하고 있는 슬러지의 해양배출 허용기준을 만족하였다. S4의 경우 해양오염방지법에서 PAHs에 대해 규

정하고 있는 7종의 물질 중 naphthalene을 제외한 6종의 PAHs가 제2기준을 초과하여 다른 하수슬러지 시료에 비해 매우 높은 농도를 보였으나 하수슬러지의 해양배출을 금지하는 제1기준을 초과한 물질은 없었다. 일반하수와 공단처리수가 같이 하수처리장으로 유입되는 S4와 S6에서 상대적으로 높은 PAHs 농도를 보였으며, 일반하수만 유입되는 하수처리장에서 채집된 하수슬러지의 경우 S1을 제외하고는 모두 낮은 농도를 보였다.

기존의 선행 연구와 비교한 결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 이번 연구에서 조사된 PAHs 농도는 대부분 선행연구들과 비슷한 수준이거나 낮은 농도로 검출되었다.<sup>20)</sup> I5와 S4 슬러지 시료만이 선행연구와 비교하여 상대적으로 높

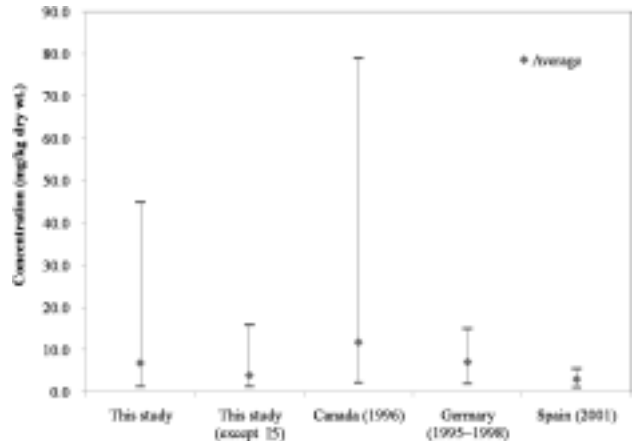


Fig. 2. Comparison of  $\Sigma 16$  PAHs levels in sludge with those of other studies.

Table 3. The concentrations of 16 PAHs in sludge samples in Korea

Compounds	Regulation for ocean dumping (mg/kg dry wt.)		Concentration(mg/kg dry wt.)							
			Industrial wastewater sludge(n=6)				Sewage sludge(n=7)			
			1st standards	2nd standards	Min	Max	Mean	Median	Min	Max
Naphthalene	4	0.8	0.229	1.27	0.508	0.294	0.047	0.252	0.122	0.106
Acenaphthylene	-	-	0.004	0.548	0.107	0.017	0.008	0.089	0.026	0.018
Acenaphthene	-	-	0.031	0.114	0.074	0.066	0.016	0.198	0.066	0.052
Fluorene	-	-	0.108	0.407	0.245	0.245	0.042	0.659	0.212	0.151
Phenanthrene	5	1	0.153	2.83	0.886	0.500	0.151	2.82	0.800	0.411
Anthracene	4	0.8	0.029	1.06	0.246	0.090	0.039	1.04	0.252	0.123
Fluoranthene	10	2.5	0.161	5.57	1.41	0.596	0.010	2.71	0.750	0.355
Pyrene	-	-	0.165	4.49	1.38	0.907	0.189	2.02	0.657	0.414
Benzo(a)anthracene	5	1	0.017	3.16	0.608	0.077	0.050	1.08	0.295	0.162
Chrysene	-	-	0.029	3.39	0.680	0.145	0.067	1.04	0.306	0.152
Benzo(b)fluoranthene	4	0.8	0.028	6.35	1.17	0.114	0.069	1.20	0.327	0.141
Benzo(k)fluoranthene	-	-	0.013	2.43	0.469	0.092	0.021	0.477	0.124	0.051
Benzo(a)pyrene	4.5	0.9	0.032	4.93	0.918	0.126	0.041	0.937	0.252	0.125
Indino(1,2,3-cd)pyrene	-	-	0.020	4.04	0.728	0.047	0.030	0.576	0.156	0.079
Dibenzo(a,h)anthracene	-	-	0.001	1.26	0.229	0.013	0.004	0.084	0.025	0.015
Benzo(g,h,i)perylene	-	-	0.092	3.59	0.782	0.209	0.061	0.708	0.225	0.143
$\Sigma 16$ PAHs	-	-	1.30	44.9	10.4	4.31	1.28	15.9	4.60	2.50

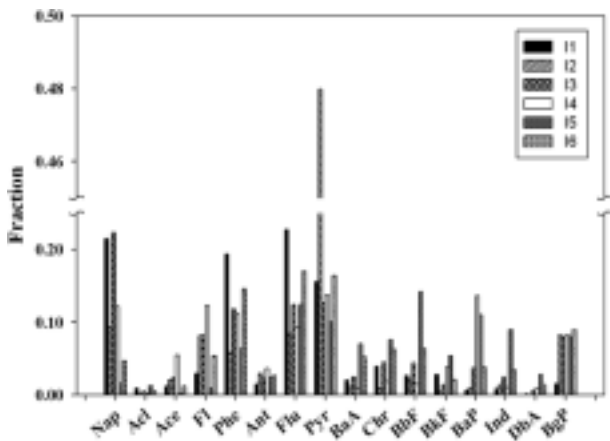
은 농도를 나타내었다. I5 시료의 경우 캐나다를 제외한 다른 연구 결과들에 비하여 매우 높은 농도를 보이는 것으로 나타났으며, S4는 독일에서 보고된 농도수준과 비슷한 것으로 나타났다.

Fig. 3은 슬러지 시료에 존재하는 16 PAHs의 분포패턴을 나타낸 것으로 선행연구에서는 phenanthrene, pyrene, fluoranthene과 같은 3~4개의 벤젠링을 가지는 PAHs가 상대적으로 많이 존재하는 것으로 보고하고 있다.<sup>19,20)</sup> 하지만 본 연구에서는 슬러지 시료에 따라 분포패턴이 다소 차이를 보이는 것으로 나타났다. 하수슬러지의 경우 선행 연구 결과와 마찬가지로 phenanthrene, pyrene, fluoranthene이 30.8~50.7%로 상대적으로 높은 구성비를 나타내었으나, 16종의 PAHs가 전체적으로 고르게 분포하는 것을 알 수 있었다. 반면 폐수슬러지의 경우 다양한 분포패턴을 보였으며, 시료에 따라 우세한 PAHs가 다르게 나타났다. 이는 산업공정에 사용되는 재료가 다양하며, 여러 경로를 통해 PAHs가 생성될 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

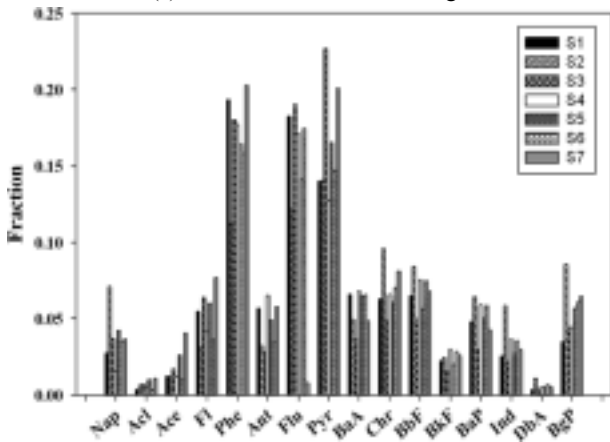
이러한 슬러지 종류에 따른 PAHs 분포패턴의 차이를 확인하기 위해 슬러지에 존재하는 PAHs의 조성비를 변수로 하여 주성분분석 및 군집분석을 실시하였으며, 그 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)의 주성분 분석 결과에서 나타낸 바와 같이 Group 1은 S7 하수 슬러지 시료를

제외한 나머지 6개의 하수슬러지와 I6 폐수슬러지로 분류되며, phenanthrene, pyrene, fluoranthene이 높은 조성비를 나타내었다. Group 1에 포함된 I6 폐수슬러지 시료의 경우 유입수 중 52%가 식품산업으로부터 발생하기 때문에 하수슬러지 중의 PAHs와 비슷한 분포패턴을 보였다.

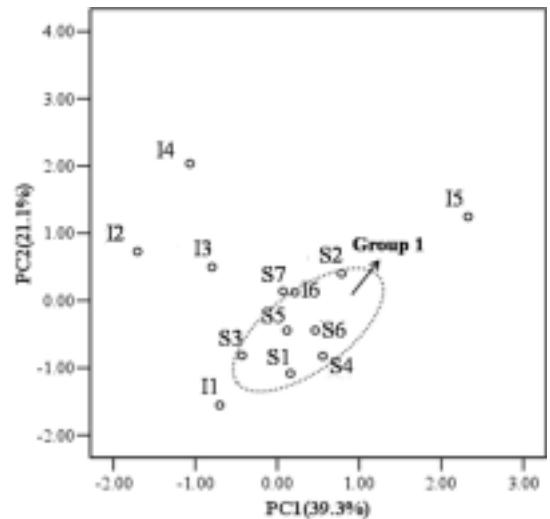
폐수슬러지의 경우 I1과 I3 시료만이 naphthalene, pyrene, phenanthrene, fluoranthene이 우세하게 나타나는 유사한 분포패턴을 나타내었으며, 다른 폐수슬러지 시료는 모두 서로 다른 분포패턴을 보였다. I2는 pyrene이 매우 높은 조성비를 보였지만, 다른 PAHs는 모두 10% 미만으로 나타났으며, I4는 naphthalene, pyrene, phenanthrene, fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(g,h,i)perylene이 모두 비슷한 조성비를 나타내었다. I5의 경우 2~3개의 벤젠링을 가지는 PAHs의 농도는 낮은 반면 4~6개의 벤젠링을 가지는 PAHs가 높은 농도를 보여 다른 슬러지 시료와는 분포패턴이 명백히 다르게 나타났다. 이러한 분포패턴의 차이는 Fig. 4(b)의 군집분석 결과에서도 확인할 수 있었으며, 폐수슬러지의 경우 다양한 업종으로부터 배출되는 폐수에 의해 PAHs



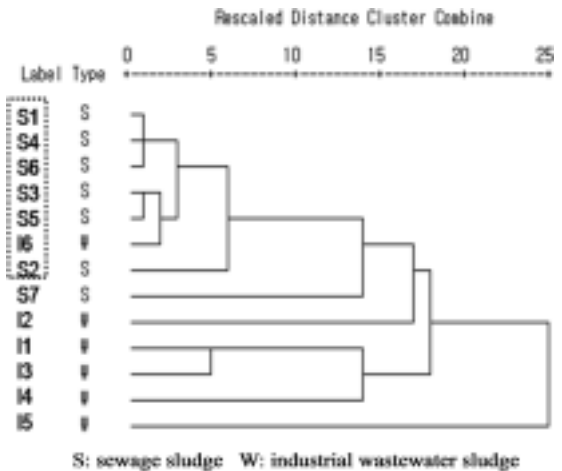
(a) Industrial wastewater sludge



(b) Sewage sludge



(a) Principal Component Analysis



(b) Cluster Analysis(Ward method)

Fig. 3. PAHs profile in sludge samples in Korea.

Fig. 4. The characteristic of distribution patterns of PAHs in sludge.

가 영향을 받기 때문에 하수슬러지에 비해 매우 다양한 분포패턴을 보이는 것으로 생각된다. 국내 선행연구와 비교해 보면 남재작 외<sup>19)</sup>는 84개 하수슬러지 중 PAHs 농도를 분석한 결과 평균  $3.29 \pm 3.10$  mg/kg으로 나타났으며, fluorene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene과 같은 2~4개의 벤젠링을 가지는 PAHs가 가장 많은 양을 차지하는 것으로 보고하였다. 이강영 외<sup>20)</sup>는 30개의 하·폐수슬러지 시료를 분석하였으며, 하수슬러지와 폐수슬러지 중 PAHs의 평균 농도는 각각  $3.09 \pm 1.47$  mg/kg dry wt.과  $1.78 \pm 1.28$  mg/kg dry wt.로 대체로 하수슬러지의 농도가 더 높게 나타나는 것으로 보고하였다. 또한 하수슬러지는 naphthalene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene이 우세하게 나타난 반면, 폐수슬러지는 naphthalene, phenanthrene의 벤젠고리 3개 이하의 저분자량 PAHs가 많이 포함되어 있었고 벤젠고리 6개인 benzo(g,h,i)perylene까지 골고루 포함되어 있어 슬러지 종류에 따라 PAHs의 농도 및 분포가 차이를 보인다고 보고하였다.

### 3.2. 염화페놀류(CPs)

폐수종말처리장 및 하수처리장에서 채집된 슬러지 시료에 존재하는 19종의 염화페놀류를 분석하였으며, 분석결과는 Table 4에 나타내었다. 폐수슬러지의 경우  $\Sigma 19$  CPs의 농도범위는  $340 \sim 3,850$   $\mu\text{g/kg dry wt.}$ (mean :  $1,370 \pm 1,308$   $\mu\text{g/kg dry wt.}$ )을 나타내었다. 특히 펄프, 제지폐수를 처리하는 폐수종말처리장(I1)에서 채집된 슬러지에 포함된 염

화페놀류의 농도가 높게 검출되었으며, 이는 펄프의 염소 표백 과정에서 리그닌(lignin)과 같은 자연계 phenol류가 염소와 반응하여 염화페놀류를 생성하기 때문인 것으로 생각된다.<sup>23)</sup> I5의 경우 4-chlorophenol이 매우 높은 농도로 검출되어  $\Sigma 19$  CPs의 농도가 높게 나타났으며, 19종의 CPs 중 4-chlorophenol이 차지하는 비율은 80.3%로 매우 높은 구성비를 보였다. 4-chlorophenol은 염료 합성의 중간물로 생성될 수 있기 때문에<sup>24)</sup> 염색산업이 집중되어 있는 I5에서 매우 높게 검출되는 것으로 사료된다.

하수슬러지의 경우  $\Sigma 19$  CPs의 농도범위는  $213 \sim 480$   $\mu\text{g/kg dry wt.}$ (mean :  $345 \pm 96.6$   $\mu\text{g/kg dry wt.}$ )로 폐수슬러지 시료에 비해 매우 낮은 농도를 나타내었으며, 대부분 2-chlorophenol, 4-chlorophenol과 같이 염소수가 적은 염화페놀류가 다른 이성질체에 비해 높은 농도로 검출되었다. 공단처리수가 하수와 함께 유입되는 S4와 S6의 경우 다른 하수슬러지에 비해 상대적으로 높은 농도수준을 보였다 (Table 1 참고).

염화페놀류의 분포특성을 파악하기 위해 주성분분석 및 군집분석을 실시하였으며, Fig. 5에 나타난 군집분석 결과에서도 알 수 있듯이 하수슬러지는 유사한 분포패턴을 보이지만 폐수슬러지는 서로 다른 분포패턴을 보여 슬러지 시료의 종류에 따라 분포특성에 차이를 보이는 것을 알 수 있었다. 이러한 분포패턴의 차이를 보다 자세히 확인하기 위하여 슬러지에 존재하는 염화페놀류 이성질체의 조성비를 조사하였으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 군집

**Table 4.** The concentrations of 19 chlorophenols in sludge samples in Korea

Compounds	Concentration( $\mu\text{g/kg dry wt.}$ )							
	Industrial wastewater sludge(n=6)				Sewage sludge(n=7)			
	Min	Max	Mean	Median	Min	Max	Mean	Median
2-MCP	91.1	244.0	168.0	186.0	123.0	238.0	178.0	190.0
3-MCP	3.47	87.7	26.8	8.13	2.45	4.48	3.62	3.67
4-MCP	24.1	3,090	608.0	132.0	41.5	161.0	64.3	49.7
2,6-DCP	12.8	211.0	74.2	52.2	1.27	35.5	11.1	5.04
2,4/2,5-DCP	13.1	91.9	56.6	56.3	8.13	44.4	26.4	25.1
2,3-DCP	2.43	71.0	29.0	21.7	ND	8.48	1.89	0.79
3,5-DCP	ND	25.3	7.11	3.64	ND	1.03	0.15	0.00
3,4-DCP	1.15	153.0	46.0	19.2	0.86	4.95	3.02	2.63
2,4,6-TrCP	7.44	287.0	95.9	34.4	3.63	31.7	12.5	8.94
2,3,5-TrCP	ND	10.8	2.92	0.75	ND	2.46	0.67	0.00
2,3,4-TrCP	0.83	37.2	12.7	3.01	ND	77.6	12.5	1.72
2,4,5-TrCP	3.88	123.0	31.0	14.5	1.37	33.4	6.85	2.25
2,3,6-TrCP	1.37	35.8	11.6	6.64	ND	1.79	0.88	0.80
3,4,5-TrCP	1.05	206.0	39.7	3.01	0.67	23.1	6.65	2.78
2,3,5,6-TeCP	0.52	22.6	8.00	2.35	0.76	6.80	1.93	1.13
2,3,4,5-TeCP	3.22	222.0	56.7	17.2	ND	11.3	3.58	2.35
2,3,4,6-TeCP	0.98	83.6	21.6	4.60	ND	6.65	2.67	1.58
PeCP	ND	212.0	74.4	28.4	2.26	21.2	7.27	5.62
$\Sigma 19$ CPs	340.0	3,850	1,370	933.0	213.0	480.0	345.0	304.0

ND: not detected

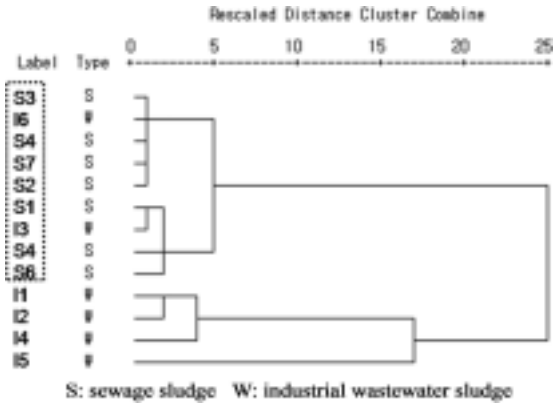
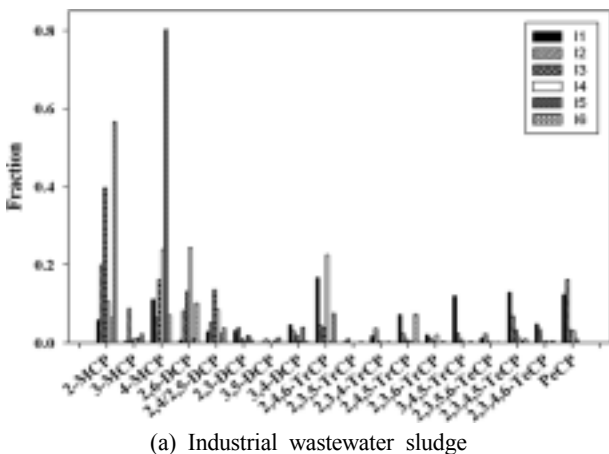
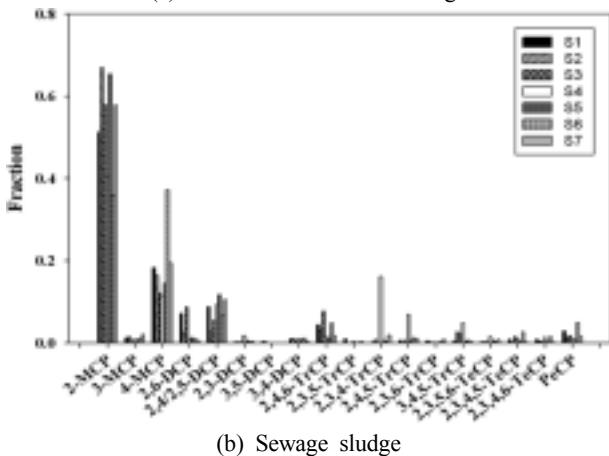


Fig. 5. The result of cluster analysis of chlorophenols isomers in sludge(Ward method).

분석 결과와 마찬가지로 폐수슬러지의 경우 다양한 분포패턴을 나타내어 산업의 종류에 따라 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있었다. 하지만 식품산업이 주요배출원인 I6 폐수슬러지 시료는 PAHs에서 살펴본 바와 같이 하수슬러지와 유사한 분포패턴을 보였으며, 폐수와 함께 일반하수가 일부 유입되는 I3 폐수슬러지 시료의 경우 공단처리수가 같이 유입되는 하수슬러지와 비슷한 이성질체 분포를 보였다.



(a) Industrial wastewater sludge



(b) Sewage sludge

Fig. 6. Profile of chlorophenols isomer in sludge samples in Korea.

하수슬러지의 경우 S4와 S6을 제외한 5개 하수슬러지 시료는 2-chlorophenol이 대부분을 차지하는 비교적 단순한 분포특성을 보이고 있으며, 식품산업이 유입수의 주요 발생원인 I6에서도 유사한 특성을 나타내었다. 반면 공단처리수가 일반하수와 같이 유입되는 S4와 S6의 경우 일반하수만 유입되는 다른 슬러지 시료와는 달리 2-chlorophenol의 비율이 다소 낮게 나타난 반면, S4에서는 2,3,4-trichlorophenol이, 그리고 S6에서는 4-chlorophenol이 상대적으로 높은 비율을 차지하여 하수슬러지에서 나타나는 분포패턴과는 차이를 보였다.

Lega et al.<sup>27)</sup>은 11종의 염화페놀류를 분석하였으며,  $\Sigma 11$  CPs의 평균 농도는 19.2 mg/kg으로 11종의 염화페놀류 중 2-chlorophenol이 가장 높은 농도로 검출되었다. Wild et al.<sup>26)</sup>은 3종의 mono-chlorophenols를 제외한 16종의 염화페놀류를 대상으로 분석한 결과,  $\Sigma 16$  CPs의 농도가 9.8~60.5 mg/kg으로 나타났으며, 2,4-dichlorophenol과 PCP가 높은 농도를 보이는 것으로 보고하였다. 국외 선행연구와 비교했을 때 이번 연구에서 검출된 슬러지 중 염화페놀류의 농도는 매우 낮은 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 국내 하·폐수처리장에서 채집된 슬러지 시료를 대상으로 16종의 PAHs와 19종의 염화페놀류를 분석하였다. PAHs의 경우 대부분 선행연구와 비슷하거나 낮은 농도를 보였으며, 일반적으로 폐수슬러지 시료가 하수슬러지 시료에 비해 높은 PAHs 농도를 나타냈지만, 일부 시료(I5와 S4)의 경우 다른 슬러지 시료에 비해 매우 높은 농도로 검출되는 것으로 보아 슬러지의 종류 및 유입수의 발생원, 수처리 공정 등 여러 조건에 의해 슬러지에 포함된 PAHs의 농도가 영향을 받는 것으로 생각된다. 특히 폐수슬러지의 경우 다양한 분포패턴을 보였으며, 폐수가 배출되는 산업의 종류에 의해 PAHs의 분포패턴이 서로 다르게 나타났다. 하수슬러지의 경우 선행연구와 마찬가지로 phenanthrene, pyrene, fluoranthene이 상대적으로 높은 조성비(30.8~50.7%)를 보였지만 16종의 PAHs가 전체적으로 골고루 분포하는 것을 알 수 있었으며, 식품산업(52%)이 주요 발생원인 I6 폐수슬러지 시료의 경우 하수슬러지와 유사한 분포패턴을 보여 슬러지 중 PAHs의 분포패턴이 산업의 종류에 따라 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다.

염화페놀류의 경우도 PAHs와 마찬가지로 일부 시료를 제외하고는 모두 낮은 농도로 검출되었다. 폐수슬러지는 산업의 종류에 따라 다양한 분포패턴을 보여 유사한 분포패턴을 나타내지 않았으나, 하수슬러지의 경우 2-chlorophenol이 대부분의 비율(36.0~66.8%)을 차지하는 비교적 단순한 분포패턴을 나타내었다. 슬러지 시료 중 염화페놀류의 농도수준에 관한 연구는 국내에서는 아직 수행된 바가 없으며, 국외에서도 일부 염화페놀을 대상으로 수행된 연구가 전부이기 때문에<sup>25~27)</sup> 이번 연구 결과를 토대로 더 많

은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 사 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국과학기술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-331-D00280).

## 참 고 문 헌

- Harrison, E. Z., Oakes, S. R., Hysell, M., Hay, A., "Organic chemicals in sewage sludges," *Sci. Total Environ.*, **367**(2-3), 481~497(2006).
- 환경부, "환경통계연감"(2006).
- 환경부, "전국 폐기물 발생 및 처리 현황"(2005).
- Abad, E., Martinez, K., Planas, C., Palacios, O., Caixach, J., Rivera, J., "Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes," *Chemosphere*, **61**(9), 1358~1369(2005).
- Bright, D. A., Healey, N., "Contaminant risks from biosolids land application: Contemporary organic contaminant levels in digested sewage sludge from five treatment plants in Greater Vancouver, British Columbia," *Environ. Pollut.*, **126**(1), 39~49(2003).
- Kloppfer, W., "Environmental hazard assessment of chemicals and products. Part V. Anthropogenic chemicals in sewage sludge," *Chemosphere*, **33**(6), 1067~1081(1996).
- Pereira, M. S., Kuch, B., "Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil," *Chemosphere*, **60**(7), 844~853(2005).
- Dudzinska, M. R., Czerwinski, J., Staszowska, A., "Time-related trends in PCDD/F levels in sewage sludge in south-eastern Poland," *Organohalogen Compd.*, **68**, 1047~1050(2006).
- Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., "Evaluation of dioxin contamination in sewage sludge discharges on coastal sediments from Catalonia, Spain," *Water Res.*, **35**(11), 2799~2803(2001).
- Fuentes, M. J., Font, R., Gomez-Rico, M. F., Molto, J., "Multivariate statistical analysis of PCDD/FS in sewage sludges from different areas of the Valencian Community (Spain)," *Chemosphere*, **67**(7), 1423~1433(2007).
- Martinez, K., Abad, E., Adrados, M. A., Saulo, J., Palacios, O., Austrui, J. R., Caixach, J., Rivera, J., "PCDD/F assessment in waste water treatment plant sludges and related matrices," *Organohalogen Compd.*, **68**, 1087~1090(2006).
- Rivera, J., Eljarrat, E., Espadaler, I., Martrat, M. G., Caixach, J., "Determination of PCDF/PCDD in sludges from a drinking water treatment plant influence of chlorination treatment," *Chemosphere*, **34**(5-7), 989~997(1997).
- Sanz, P., Concejero, M. A., Martinez, M. A., Navarro, I., Torre, A., "Determination of PCDD/F levels in spanish sewage sludge for being applied as raw in composting and agriculture," *Organohalogen Compd.*, **68**, 1099~1102(2006).
- Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., "A comparison of TEQ contributions from PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in sewage sludges from Catalonia, Spain," *Chemosphere*, **51**(7), 595~601(2003).
- Stevens, J., Green, N. J. L., Jones, K. C., "Survey of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges," *Chemosphere*, **44**(6), 1455~1462(2001).
- Stevens, J. L., Northcott, G. L., Stern, G. A., Tomy, G. T., Jones K. C., "PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in U.K. sewage sludge: survey results and implications," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(3), 462~467(2003).
- Oleszczuk P., "Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in sewage sludge-amended soil," *Chemosphere*, **65**(9), 1616~1626(2006).
- 김종훈, "하수슬러지와 토양 중 다핵방향족 탄화수소의 정량," *분석과학*, **13**(3), 357~367(2000).
- 남재작, 소규호, 박우균, 조남준, 이상학, "가스크로마토그래피-이온트랩질량분석법을 이용한 하수슬러지 중 다핵방향족탄화수소(PAHs) 함량 분석," *한국환경과학회지*, **11**(4), 367~373(2002).
- 이강영, 정창수, 김영일, 이현경, 홍기훈, "우리나라 하수 및 폐수 처리 슬러지의 다핵방향족탄화수소의 함량," *한국환경과학회지*, **14**(4), 413~425(2005).
- EU, "Working Document on Sludge 3rd Draft," Unpublished, p19.
- U.S. Environmental Protection Agency Home Page, <http://www.epa.gov/waterscience/methods/pollutants.htm>, June(2008).
- 한국과학기술정보연구원, "비산재로부터 다이옥신의 제거 기술"(2004).
- Lewis, R. J., "Hawley's Condensed Chemical Dictionary," 12th ed. New York, Van Nostrand Rheinhold Co., p. 270(1993).
- Helmuth J., "Chlorophenols and nonylphenols in sewage sludges. Part 2. Did contents of pentachlorophenol and nonylphenols reduce?," *Acta Hydroch. Hydrob.*, **26**(6), 344~348(1998).
- Wild, S. R., Harrad, S. J., Jones, K. C., "Chlorophenols in digested U.K. sewage sludges," *Inst. Environ. Biol. Sci., Water Res.*, **27**(10), 1527~1534(1993).
- Lega, R., Ladwig, G., Meresz, O., Clement, R. E., Crawford, G., Salemi, R., Jones, Y., "Quantitative determination of organic priority pollutants in sewage sludge by GC/MS," *Chemosphere*, **34**(8) 1705~1712(1997).