

매립지 잔류토사에서 DEHP의 흡착특성에 관한 연구

정인호, 이재영, 오병택*

서울시립대학교 환경공학부, *한림대학교 환경시스템 공학과

e-mail; wind9887@hanmail.net, leeje@uos.ac.kr

ABSTRACT

Plastics and vinyl resin is generally used in the various fields of industry and daily life. Except incineration, most waste has been disposed finally in landfill and the leaching of plasticizer as DEHP(di 2-ethylhexyl phthalaet) has been taken place in the landfill. DEHP had been found for endocrine disruptor by World Wild Life Fund and Japan.

In this study aimed at estimation of capacity of adsorption and measurement of phthalate ester in the residual soil. The residual soil had been gathered from three closed landfill which was under stabilization with sorting and transferring. The Dibutyl phthalate and DEHP had been contained in all residual soil. Especially, residual soil contained DEHP much more than peripheral soil. In J landfill residual soil, organic matter content, CEC and #200 sieve passing ratio is highest, and Freundlich isotherm sorption coefficient(K) and constant(1/n) is highest.

key word: DEHP, Residual soil, Freundlich isotherm, Adsorption

1. 서론

현대문명에서 플라스틱 제품은 일상생활과 산업현장에서 다양하게 활용되고 있다. 플라스틱 및 비닐류, 고무 및 가죽류 등 DEHP(di-2-Ethylhexyl phthalate)를 함유한 폐기물에서 소각처리되지 않은 대부분의 폐기물은 최종적으로 매립에 의해 처분된다. 플라스틱제품에는 사용목적에 따라 생산과정에서 가소제가 첨가되며, 국내에서는 주로 프탈산계 가소제가 사용되고 있으며 DEHP의 사용량이 가장 많은 것으로 보고되고 있다. DEHP는 Polyvinyl chloride(PVC), Cellulose ester plastic 등의 가소제(Plasticizer)로 사용되고 있으며, 세계적으로 연간 약 1×10^6 ton이 사용되고 있다.⁷⁾ 국내 가소제 생산량은 연간 약 63만 톤이고, 약 22만 9천 톤이 내수량(2004년)으로 사용되고 있고, 94.7%가 Phthalater계 가소제이며, 75.4%가 DEHP인 것으로 조사되었다(1991년). DEHP는 세계생태보전기금(WWF)과 일본 후생성에서 내분비계교란물질(endocrine disruptors)로 규정하고 있으며 생체내에 축적되어 MEHP(Monoethylhexyl phthalate)와 2-EHA(2-ethylhexanoic acid)로 대사되어 생식독성과 간독성을 일으키는 것으로 알려지고 있다.^{4),5)}

매립된 폐기물에서 Phthalate 화합물의 용출과 매립이 완료된 사용종료 매립지를 정비하는 과정에서 발생하는 잔류토사에서 Phthalate 화합물의 잔류 및 이동특성에 대한 연구가 수행되어야 할 것이다.

따라서, 본 연구는 매립지 잔류토사에 잔류하는 Phthalate ester의 매립지 잔류토사에서 함량과 잔류농도가 높은 DEHP의 흡착 특성을 평가하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 매립지 잔류토사 및 침출수

매립지 잔류토사는 선별·이적이 진행되고 있는 사용종료매립지에서 채취하여 폐기물을 포함한 불순물을 제거하고, 풍건 후 No. 10체(2mm)를 통과한 토양을 시료로 사용하였고 물리·화학적 특성과 입경분포를 아래 Table 1과 Fig. 1에 정리하였다.

Table 1. Characteristic of residual soil

Item	G Landfill	M Landfill	J Landfill
Specific Gravity	2.51	2.53	2.38
Moisture Content (%)	20.90	36.33	81.97
Physical Properties	SM	SM	SM
Passing No. 200 sieve (%)	16.61	28.35	42.78
CEC(cmol/kg)	10.22	15.54	22.30
TKN (%)	0.10	0.26	0.23
Organic matter content (%)	2.307	6.206	7.22
T-P (mg/kg)	231.47	611.59	899.04
pH	7.31	7.65	7.85
Cu (mg/kg)	9.37	8.12	4.65
Cd (mg/kg)	0.195	0.469	0.225
Pb (mg/kg)	10.71	1.62	1.21
Ni (mg/kg)	19.45	18.00	42.89
Zn (mg/kg)	120.83	402.99	282.18

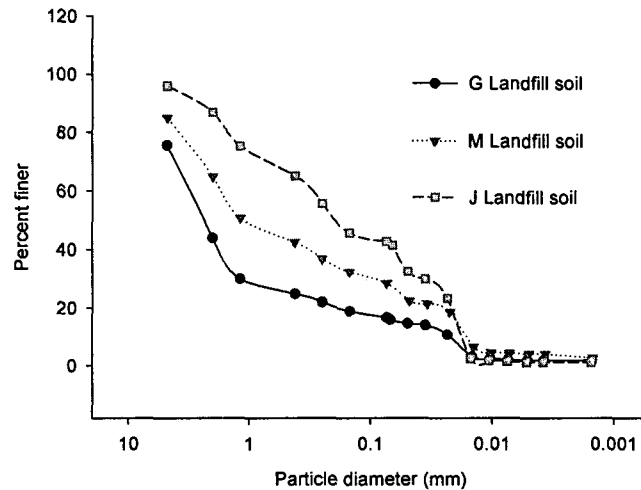


Fig. 1. Particle-Size distribution curve

잔류토사를 채취한 매립지에는 고무/가죽류, 비닐/플라스틱류, 섬유류의 매립폐기물이 G 매립지-16.29%, J 매립지-13.25%, M 매립지-34.51%(wet) 잔류하고 있다.

매립지 침출수는 매립 완료 후 4년이 경과한 S매립지에서 2004년 10월에 채수하였으며 수질 특성을 Table 2에 정리하였다.

Table 2. Characteristic of leachate

unit: mg/L

pH	Na	K	Mg	Ca	S	P	B	Mn
8.09	1,830	977	117	82.35	34.01	13.71	6.50	0.78
SS	Fe	Al	Cr	Ni	Zn	Cu	Cl ⁻	NH ₃ -N
32.51	0.54	0.23	0.21	0.19	0.09	0.02	3,935	1,801

2.2 매립지 잔류토사 및 침출수 분석방법

매립지 잔류토사의 함수비, 비중, 체 가름, 비중계시험 항목은 한국산업규격(KS)에 따라 시험하였고, pH, 중금속(Cu, Cd, Pb, Zn, Ni) 분석은 토양오염공정시험법에 따라 분석하였다. 양이온교환용량(CEC: Cation Exchange Capacity)은 1N-NH₄OAc(pH 7.0) 침출액을 이용하여 측정하였고, TK-N은 Kjeldahl법을 이용하여 분석하였으며, 유기물함량은 Walkley Black method에 따라 시험하였다. 침출수 수질분석 방법은 수질오염공정시험법에 준하여 측정하였다.

2.3 회분식 등온흡착실험

매립지 잔류토사 2g에 증류수를 1:10(w/v) 비율로 40mL vial에 취하고, DEHP를 주입 후 Teflon으로 처리된 마개로 밀폐하였다. 매립지조건을 고려하여 35℃, 200rpm 조건에서 시간의 경과에 따른 흡착평형실험과 증류수와 침출수에 대한 흡착특성을 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 평가하였다.

Freundlich는 넓은 온도범위에 걸쳐 흡착평형 실험 값이 적용될 수 있는 흡착등온식으로서 아래 식을 제안하였다.

$$q = KC_e^{1/n}, \quad q: \text{Solid Phase Conc. (mg/g)}, C_e: \text{Liquid Phase Equilibrium Conc. (mg/L)}$$

위 식은 아래와 같이 선형화될 수 있다.

$$\log(q) = \log(K) + \frac{1}{n} C_e$$

이 식에서 Freundlich isotherm 상수인 K값은 흡착 후 평형농도와 토양 흡착량과의 비인 분배계수 값으로서 K값과 1/n값이 클수록 흡착용량이 크다는 것을 의미한다.

2.4 분석방법 및 시약

흡착이 완료된 시료를 4,500rpm으로 10분간 원심분리하고 일정량의 상등액을 취하여 Dichloromethane으로 용매 추출하여 GC-mass를 이용하여 정성 및 정량 분석하였다. 매립지 잔류토사에서 DEHP함량 분석은 PSE(Pressurized Solvent Extraction)를 이용하여 100℃, 100bar 조건에서 용매 (Dichloromethane:Acetone=50:50)추출하여 농축하고 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 실험에 사용한 DEHP는 Aldrich(D201154, 99%)사의 시약을 사용하였고, Dichloromethane과 Acetone은 J.T.Baker사의 잔류농약 분석용 용매를 사용하였다.

분석은 Agilent GC-mass(5973N) system에서 SIM mode를 적용하여 분석하였다.

Table 3. Analytical condition for GC-mass

Column	VB-5, 30m ×0.25mm I.D., 0.25 μ m
Carrier	Helium, 45cm/sec, measured at 75℃, constant pressure mode
Oven	75℃ for 3.0min, 75-225℃ at 15℃/min, 225-255℃ at 6℃, 255-335℃ at 25℃/min
Injector	Splitless, 300℃, 30 sec purge activation time
Detector	MSD, 320℃ transfer line, SIM mode

3. 결과

3.1 매립지 잔류토사에서 Phthalate ester 함량실험 결과

매립지에서 채취한 잔류 토사를 대상으로 Phthalate ester화합물을 분석하였고, 높은 농도로 검출된 (Fig. 2) DEHP의 retention time과 Mass Spectral Library(NIST)를 비교하여 일치하는 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 3).

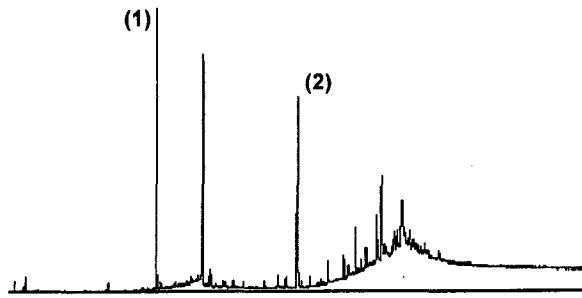


Fig. 2. GC chromatogram of residual soil (M Landfill soil)
(MSD: m/z 35~540 full scan)
1) ISTD: Benzyl benzoate
2) DEHP (bis-2-Ethylhexyl phthalate)

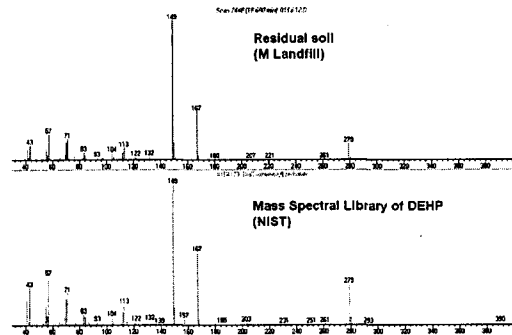


Fig. 3. Mass spectra of residual soil (M Landfill soil) and DEHP from library (NIST)

매립지 잔류토사와 주변지역토양에서 검출되는 Phthalate ester 화합물의 함량을 분석하였다. 분석결과 소량의 Dibutyl phthalate와 DEHP가 검출되었다(Table 4).

Table 4. Content of Phthalate ester in the residual soil and peripheral soil (standard deviation)

Sample	Dibutyl phthalate (mg/kg)	bis(2-Ethylhexyl) phthalate (mg/kg)
G Landfill soil	0.15 (0.02)	6.27 (0.65)
M Landfill soil	0.28 (0.04)	20.05 (1.34)
J Landfill soil	0.37 (0.03)	10.73 (1.37)
G Landfill peripheral soil	0.02 (0.01)	0.01 (0.01)
M Landfill peripheral soil	0.06 (0.05)	0.02 (0.03)
J Landfill peripheral soil	Not detected	Not detected

분석결과 잔류토사에서 Dibutyl phthalate 함량은 주변지역 토양보다 약 5.2~7.7배 높은 농도로 잔류하는 것으로 나타났고, DEHP는 약 1,300배 정도 높은 농도로 잔류하는 것으로 나타났다. 매립된 폐기물에서 용출된 Phthalate ester는 토양에 흡착되며, DEHP는 폐기물에서 용출농도가 Dibutyl phthalate보다 높고 혐기성 조건에서 생물학적 분해속도가 느리게 진행되므로 높은 농도로 잔류하는 것으로 사료된다.^{6,7)} J 매립지 잔류토사에서 유기물함량, CEC, #200체 통과량이 가장 높게 나타났으나 Phthalate ester 잔류농도는 M 매립지 토사에서 가장 높은 농도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 매립지 잔류 토사의 물리적 특성보다는 매립지에 잔류하는 고무/가죽, 비닐/플라스틱, 섬유/의류 등의 매립지에 잔류하는 폐기물의 성분에 영향을 받는 것으로 판단된다.⁸⁾

3.2 흡착실험 결과

매립지조건을 고려하여 35℃, 200rpm 조건에서 등온흡착 실험을 수행하였다. 먼저 증류수를 이용하여 초기농도 100 mg/L 농도에서 시간에 따른 흡착평형 실험을 수행하였다(Fig. 4). 실험결과 48시간 경과 후 증류수에 잔류하는 DEHP의 농도가 평형에 이르는 것을 확인할 수 있었다.

폐기물 매립지에서 DEHP의 토양에 대한 흡착용량을 평가하기 위하여 침출수와 증류수를 이용하여 흡착실험을 수행하였다. 침출수에는 유

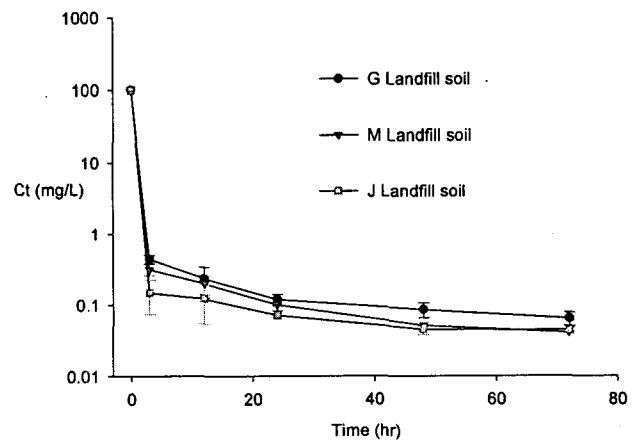


Fig. 4. Variation of DEHP concentration in the liquid phase(DW).

기산과 휴믹산, 펠빅산과 같은 용존성 휴믹물질이 존재하기 때문에 증류수에서 보다 높은 농도의 DEHP 용출이 가능할 것으로 판단된다.¹⁾³⁾ 등온흡착실험 결과는 Freundlich 등온식으로 plotting하여 아래 Fig. 5, 6에 나타내었고, 증류수와 침출수에서의 Freundlich 등온흡착식의 parameter를 Table 5에 비교하였다.

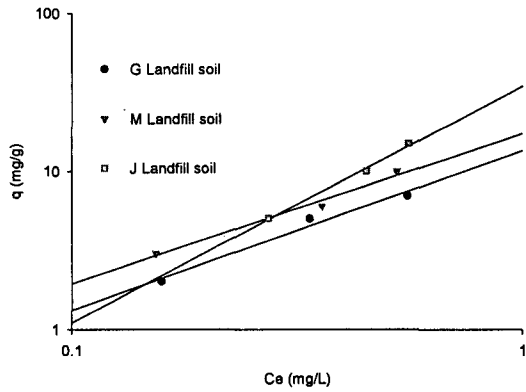


Fig. 5. Freundlich isotherm of DEHP in DW

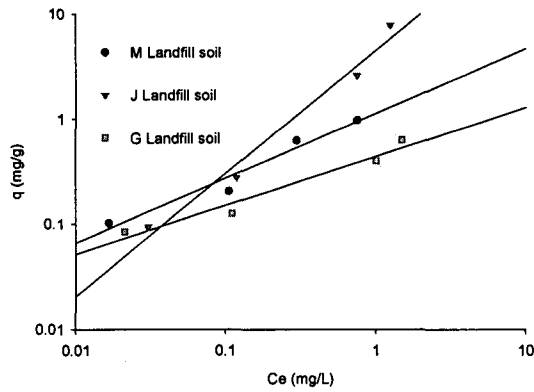


Fig. 6. Freundlich isotherm of DEHP in Leachate

Table 5. The Freundlich isotherm parameters for the absorption of DEHP in DW and leachate

Soil	DW			Leachate		
	K	n	R ²	K	n	R ²
J Landfill	34.76	0.666	0.994	5.10	0.487	0.956
M Landfill	17.35	1.052	0.983	0.77	0.646	0.957
G Landfill	13.53	0.988	0.980	0.28	1.196	0.980

Freundlich 등온흡착식에 1/n값은 J 매립지 잔류토사에서 높게 나타났으며, M 매립지와 G 매립지 잔류토사에서는 비슷한 값을 나타내고 있다.

증류수에서 K값이 침출수에서 보다 높은 값을 나타내고 있으며 이러한 결과는 침출수에 포함된 유기 물질에 의해 침출수에 대한 DEHP의 용해도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.²⁾

4. 결론

매립지에서 매립 후 장기간 잔류하는 플라스틱 및 고무류 등의 폐기물에서 용출될 수 있는 Phthalate 화합물의 매립지 잔류토사에서 함량을 분석하였고, 흡착 특성을 평가하기 위해 DEHP의 흡착용량을 Freundlich 등온흡착식을 적용하여 평가하였다.

1. 매립지 잔류토사에서 Phthalate 화합물의 잔류농도는 토사의 물리·화학적 특성보다 매립지에 잔류하는 매립 폐기물의 종류에 영향을 받으며, 매립지의 혐기적 조건에서 분해가 느리게 진행되는 DEHP의 잔류농도가 가장 높게 나타났다.
2. Freundlich 등온흡착식에서 #200체 통과량, 유기물함량, CEC값이 가장 크게 나타난 J 매립지 잔류토사에서 K값과 1/n값이 가장 높게 나타났다.
3. 매립 폐기물에서 용출되는 DEHP의 매립지 내에서 흡착특성을 평가함에 있어 증류수에서 흡착계수는 침출수에서의 흡착계수보다 높게 평가되어 매립지 내에서 DEHP의 이동특성이 낮게 평가될 수 있으므로 매립지 침출수와 잔류토사를 이용한 평가가 적절할 것으로 판단된다. 또한 사용종료 매립지 정비과정에서 발생하는 잔류토사에서 DEHP의 적절한 처리가 요구된다.

<참고문헌>

- 1)배병욱, 정의식, 김유리, 한범수, 1996, 침출수 유기물의 분자량 분포특성 및 휴믹물질 함량, 대한환경 공학회지 Vol. 18, No. 9, pp. 1073~1080
- 2)전은정, 김용진, 이동훈, 양태선, 2001, 매립지에서 POPs의 거동해석을 위한 기초적 연구, 한국폐기물 학회 제 18권 제 8호, pp. 737~745
- 3)한영수, 김동우, 이재영, 2002, 폐기물 매립지 침출수내의 휴믹물질이 토목합성수지 라이너의 수리학적 특성에 미치는 영향에 관한 연구, 한국폐기물학회 춘계학술연구회발표논문집, Vol. 0, No.0, pp. 69-72
- 4)Charles A. Staples, Dennis R. Peterson, Thomas F. Parkerton and William J. Adams, 1997, The Environmental Fate of Phthalate Esters: A Literature Review, Chemosphere, Vol. 35, No.4, pp. 667-749
- 5)Hiroshi Asakura, Toshihiko Matsuto, Nobutoshi Tanaka, 2004, Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan, Water Management 24: 613-622
- 6)John G. Hunter and Christopher G. Uchrin. 2000. Adsorption of phthalate esters on soil at near saturation conditions. J.Eniron.Sci.Health, A35(9), 1503-1515
- 7)Martin H. van Agteren, Sytze Keuning and Dick B. Janssen, 1998, Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic Compounds, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, p. 265-271
- 8)M.J. Bauer, R.Herrmann. 1997. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. The Science of the Total Environment, 208, 49-57