

하수처리장에서 휘발성유기화합물의 FLUX

김종오 · Daniel P. Y. Chang* · 이우범**

목포대학교 환경공업교육과
*캘리포니아대학교 토목환경공학과
**여수대학교 환경공학과

(1999년 4월 1일 접수, 1999년 10월 2일 채택)

Flux of Volatile Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant

Jong O Kim · Daniel P. Y. Chang* · Woo Bum Lee**

Department of Environmental Engineering Education, Mokpo National University

**Department of Civil and Environmental Engineering, University of California*

***Department of Environmental Engineering, Yosu National University*

ABSTRACT

The emission sources of volatile organic compounds (VOCs) are wastewater treatment plants, sanitary landfills, automobile industries, and so on. The VOCs are harmful to human beings because of their toxicity and carcinogenicity, and cause the serious air pollution problem producing ozone (O_3) as a result of photochemical reaction. To investigate the emission of VOCs from wastewater treatment plant, aeration basins at the City of Los Angeles' Hyperion Treatment Plant were selected and measured flux was compared with calculated flux. For compounds commonly associated with wastewater (DCM, TCM, PCE, LIM, DCB, UND) and not expected in vehicle exhaust or ambient air coming off the ocean, concentrations immediately downwind of the aeration basins were a factor of ten or higher than those measured in the upwind air. The airborne flux of less degradable or non-biodegradable compounds, e.g., DCE, DCM, TCA, DCA, TCM, PCE, DCB, through an imaginary plane at the downwind side of the aeration basins was in agreement with the estimated flux from measured liquid phase concentrations, Henry's constant, aeration rate, and an assumption of bubble saturation. For several compounds (PCE, DCE, TCA), the ratio (measured flux/calculated flux) is almost unity.

Key Words : Henry's Constant, Volatile Organic Compounds, Wastewater Treatment Plant, Flux, Aeration Basin

요 약 문

휘발성 유기화합물(VOCs)은 하수처리장, 위생 매립지, 자동차, 산업활동 등에서 주로 발생되는데, 인간에게 독성 또는 발암성 물질로 작용하며 광화학 반응에 의해 오존 생성의 주역할을 하고 있다. 하수처리장의 VOCs의 배출량을 조사하기 위해, 미국 LA시의 Hyperion 하수처리장을 선택하여 배출되는 VOCs의 종류와 Flux를 계산하여 측정값과 비교하였다. 조사결과, 하수와 관련이 있고 자동차 연소 혹은 해양의 공기와는 관련이 없는 화합물 (DCM, TCM, PCE, LIM, DCB, UND)의 포기조 상공 바로 뒤의 풍하위치에서 이들 화합물의 농도는 풍상보다 최소 열 배 이상 높았다. 상대적으로 생분해가 늦거나 생분해가 되지 않는 화합물인 DCE, DCM, TCA, DCA, TCM, PCE, DCB의 측정 Flux는 포기조에 공급된 포기량, 헨리의 계수, 포기조 내의 액상농도를 기초로 하여 계산된 Flux와 잘 일치하였다. PCE, DCE, TCA와 같은 화합물의 Flux비(측정/계산)는 거의 1이었다.

주제어 : 헨리의 계수, 휘발성 유기화합물, 하수처리장, Flux, 포기조

1. 서 론

휘발성 유기화합물 (VOCs: Volatile Organic Compounds) 또는 반휘발성 유기화합물 (Semi-VOCs: Semi-Volatile Organic Compounds)은 도시하수처리장 (MWTP: Municipal Wastewater Treatment Plants)의 screen, 침사지, 침전조, 포기조 등에서 광범위하게 배출되고 있다. 도시하수처리장에서 VOCs의 주 배출오염원은 생물학적처리 공정중 하나인 활성슬러지법의 포기조이다. 도시하수가 포기조내에서 수리학적 체류시간으로 몇 시간 정도 체류하면서 포기된 공기와 함께 VOC가 Air-stripping되어 무방비 상태로 대기로 배출되고 있다. Noll과 Depaul¹⁾은 미국의 Chicago 주변의 7개 도시하수처리장에서 배출되는 개개 또는 총 VOCs의 배출율을 조사하여 발표하였는데 PCE, 1,1,1-TCA, TCE가 상대적으로 높은 배출율을 보인다고 하였다. 이들 VOCs는 NO₂와 함께 광화학 반응에 의해 O₃의 농도를 증가시키며 인간에게 해로운 대기유해물질도 함유하고 있다²⁾.

앞에서 언급하였듯이, 도시하수처리장에서 잠재적으로 배출되는 VOCs의 주 오염원은 활성슬러지법의 포기조인데 이러한 포기조에서 체류시간은 대체적으로 몇 시간 정도이다. 호기성상태를 유지하기 위한 상대적으로 큰 액가스를 기초로 용액내 대부

분의 VOCs는 빠르게 흡착과 생물분해가 일어나지 않으면 Air-stripping 될 것으로 기대된다³⁾. 포기조에서 Air-stripping되는 VOCs를 측정하기 위해서는 풍하방향 농도의 증가 여부와 오염원의 Flux를 결정하는 것이 필요하다. 본 연구를 위해서, 미국 Los Angeles시의 Hyperion 하수처리장을 선택하여 배출되는 VOCs의 종류와 Flux를 계산하여 측정값과 비교하였다. 이 지역은 풍상오염원을 최소화 할 수 있는 지형적 조건을 갖추고 있고 지속적인 바람과 대체적으로 깨끗한 대기배경을 갖추고 있다.

기존에 기체 시료채취를 위한 문제점이 있어 본 연구에서는 Tedlar^R백을 사용하였는데 쓰레기 소각장 및 쓰레기 처리장의 가스, 도시하수처리장에서 배출되는 가스를 포집하는 방법에서 자주 사용된 것으로 확인되었다⁴⁾. 또한 흡착 튜브에 의한 기체 시료채취는 상업적으로 생산되는 Tenax^R/Ambersorb^R를 사용했는데 기존의 연구로부터 도시하수처리장의 기체시료 채취에 유용하다는 근거를 기초로 하였다⁵⁻⁷⁾.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료채취 위치

Hyperion 하수처리장은 미국 Los Angeles (LA)

국제 공항으로부터 남쪽으로 약 반 마일 떨어진 곳에 위치하고 있다. 이 하수처리장 남쪽은 발전소이며 처리장의 정 서쪽은 2차선의 고속도로이며 조그마한 주차장을 포함하고 있는 해안이다. 발전소의 정 동쪽에는 약 33 m 높이의 절벽이 주거지역을 향해 가파르게 위치하고 있다. 하수처리장의 배치도는 Fig. 1에 나타내었다. 여름과 초가을의 이른 아침부터 정오까지는 일반적으로 남서쪽에서 북서쪽으로의 공기의 흐름이 예상되며, 매일 가끔씩 바람이 정서쪽에서부터 불어온다. 시료채취 당시 LA시로부터 나오는 약 320 MGD (Mega Gallon per Day)의 폐수를 처리하고 있었으며, 1차 침전지에서 나오는 유출수는 북에서 남쪽으로 흐른다. Fig. 1에서 보여지는 것과 같이 포기조가 양 대칭으로 이루어져 있으며 중앙분리 Channel은 동쪽 포기조와 서쪽 포기조 중앙에 있어 이 채널을 통해 하수가 양 포기조로 흐르며 양 포기조 안에는 16개 사각형의 소포기조로 나누어져 있다. 각 포기조의 끝에는 열려진 수로 안에 하수가 합해진 후 최종 침전지로 모여진다. 본 연구에서는 포기조의 배출은 균일하고 지형은 평평한 것으로 간주하였다. 실제적으로는 포기조 서쪽 끝에 공기흐름을 방해할 수 있는 몇 개의 빌딩이 있으며 동쪽 끝에는 절벽이 있다.

2.2. 시료채취 및 분석방법

포기조로부터 배출되는 기체와 포기조내의 액체 시료를 채취하는 것을 기본 시료채취 방법으로 택하여 2차에 걸쳐 이루어졌으며 (1차: 1989년 6월, 2차: 1989년 10월), 1, 2차에서 실험이 각각 2회씩 수행되었다 (1차: 1-A와 1-B, 2차: 2-A와 2-B).

기체시료는 두 개의 풍상 (2 m 높이)과 두 개의 풍하위치 (2, 5, 10 m 높이)에서 채취하였다. 풍상 위치는 길 해변가와 처리장관리사무소 빌딩 앞을 택하였다. Fig. 1에서와 같이 풍상위치 건물로 풍향 방해 가능성을 고려하기 위해 Tracer인 Sulfur Hexafluoride (SF₆)을 양 포기조 사이에 있는 중앙 분리 Channel을 따라 살포되는 가상 선 오염원 (Pseudo-line Source)을 택하였다. 풍속은 2와 10 m 높이에서, 풍향은 10 m에서 측정되었다.

1차 시료채취 동안 Fig. 1에서와 같이 2개의 동일한 10m 높이의 시료채취탑이 동쪽 포기조에 남-북

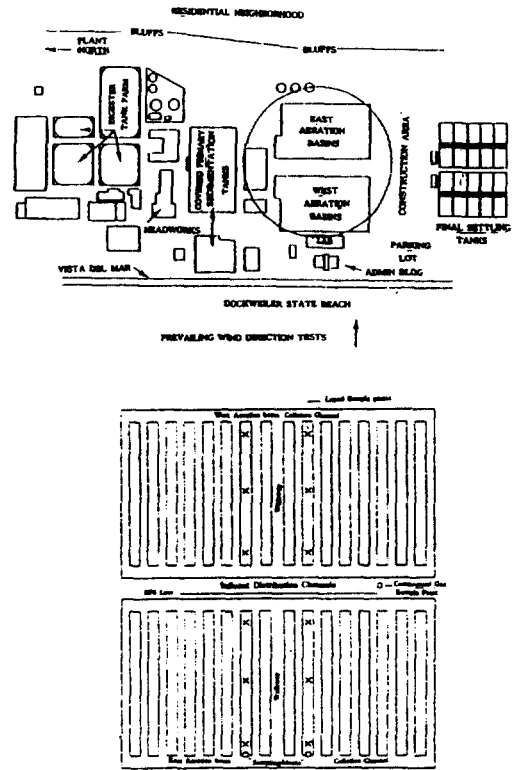


Fig. 1. Diagram of Hyperion treatment plant and sampling points.

방향으로 설치되었고 이것은 2, 5, 10 m 높이에서 기체시료가 채취되는 곳에서 약 18 m 떨어져 있다. 두 번째 (2차)는 남쪽과 북쪽 시료채취탑이 각각 15cm떨어져 위치해 있으며 자동화된 기상분석 장비가 이용되었다. 액체시료는 Fig. 1에서 보여 주고 있는 위치에서 채취하였고, 40mL의 시료병이 사용되었으며 DB-624 (0.32 mm×30 M; J&W Scientific)가 설치된 GC/MS (Hewlett Packard 5890A)에 의해 분석되었다. VOCs의 기체 시료는 Supelco Carboapak/Carbotrap^R 다층 흡착 튜브를 이용하여 Thermal Desorption System (Envirochem Unacon 810)과 GC/MS로 분석하였고 실험실 연구에서 흡착 튜브에 의한 SF₆의 흡착은 없는 것으로 나타났다. 살포된 SF₆는 Tedlar^R백과 주사기로 채취하였다. 주사기를 이용한 SF₆의 시료채취는 포기조에서 나오는 기체와 대략적 희석되는 비율을 결정하는데 목적이 있으며 SF₆는 GC/ECD에 의해 분석되었다.

쓰레기 소각장 및 쓰레기 처리장의 가스, 도시하수처리장에서 배출되는 가스를 포집하는 방법에서 자주 사용된 것으로 확인되어 Tedlar백을 사용하였고 Tedlar백 시료채취는 흡착 튜브법에 의한 시료채취와 비교하기 위해 참고 방법으로 선택하였다. 흡착 튜브에 의한 기체 시료채취는 만약 사용된 흡착물질이 반응적이지 않고 대상화합물에 적합하다면 휘발성과 반휘발성 화합물 둘 모두 포집 가능한 방법으로 판명되었다. 시료채취 장소가 높은 습도를 보이는 환경 때문에 활성탄은 흡착물질로 사용되지 않았다. 상업적으로 생산되는 Tenax^R/Ambersorb^R (T.R. Associates)는 기존의 연구로부터 도시하수처리장의 기체시료 채취에 유용하다고 이미 증명되었다.

3. 결 과

여기서는 기상 측정결과 및 기체, 액체 시료의 분석결과를 제시하였다. 기체와 액체 시료에 존재하는 VOCs는 GC/MS에 의해 분석하였고, 실험적 오류가 발생한 것을 제외하고 신뢰성 있는 분석결과만을 중심으로 설명하였다. 1차와 2차로 구분하여 조사결과를 설명하였고 1, 2차에서도 실험을 각각 2회씩 수행하였다.

3.1. 1차 조사결과

Fig. 2와 같이 기상 자료는 2와 10 m에서 풍속계에 의해 풍속을 결정하였고 10 m의 높이로부터 풍향이 측정되었다. 기상 측정탑은 포기조의 동쪽 가장 자리에 위치해 있었다. Tracer(SF₆)는 첫째 날에 14시 25분~14시 55분까지, 둘째 날에 11시~11시 30분까지 30분씩 배출시켰다. 1차 조사에서 실제 배출기간 동안 Fig. 2에서와 같이 바람의 방향이 약간 바뀌었으나 서쪽에서 남서쪽으로 부는 바람에는 영향을 주지 못했다. Pasquill-Gifford 분류에 의한 대기는 중립과 약한 불안정으로 구분되며 10m에서 풍속은 3~4.5 m/sec이었다.

흡착 튜브는 분석을 위해 캘리포니아대학교 (Davis)로 항공 운송되었고 몇 개의 액체시료는 Purge-

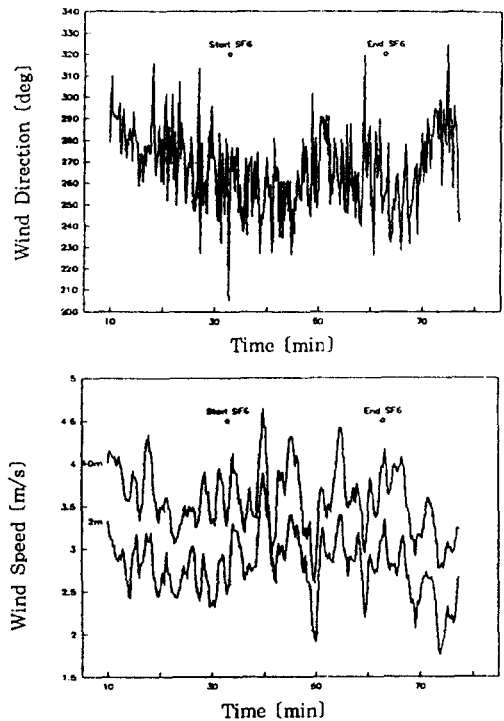


Fig. 2. Wind direction and speed during the 1st sampling.

Table 1. SF₆ analysis from the 1st Hyperion sampling

	Position	Conc. (ppb)	Hillside Time	Conc. (ppb)
1-A	North 2m	26.3	2:30 pm	4.4
	North 5m	22.0	2:35 pm	1.9
	North 10m	18.6	2:41 pm	1.3
	South 2m	21.2	2:46 pm	5.3
	South 5m	4.9	2:50 pm	7.9
	South 10m	8.0	2:55 pm	1.0
			3:02 pm	0
1-B	North 2m	45.7	11:01 am	0
	North 5m	67.3	11:06 am	10.8
	North 10m	45.7	11:12 am	4.7
	South 2m	52.7	11:16 am	12.0
	South 5m	47.0	11:21 am	9.4
	South 10m	45.3	11:26 am	10.4
			11:31 am	1.1
		11:36 am	0	

and-Trap 장치(Tekmar)에 옮겼다. 나머지의 액체 시료는 냉동 보관되어 나중에 분석되었다. 시료 채취탑과 절벽의 꼭대기에서 모아진 SF₆의 분석결과는 Table 1에 나타나있다. 5, 10m의 남쪽탑에서 채취한 시료는 북쪽탑보다 농도가 약간 더 낮았는데 이는 SF₆의 방출이 서-남서풍 동안은 짧고 점오염원으로서의 한계 때문으로 사료된다. 다음날은 Table 1의 1-B에서와 같이 남쪽과 북쪽탑에서 SF₆가 매우 일정한 농도분포로 조사되었다. 추가 관심은 시료 채취전에 완전히 시료백을 비우는 것과 일정하게 서쪽에서 불어오는 바람이었다. 이러한 요소가 첫째 날 자료와 비교하여 덜 희석되는 결과를 초래하였으며 따라서 높은 농도가 관측되었다. 다음날 데이터는 대기가 증립이었음에도 불구하고 평균화된 중앙선 SF₆ 농도는 배출된 1 m 높이 보다 약간 높게 나타났다. 이점은 나중에 논하게 될 것이다.

흡착 튜브 분석은 첫 번째 시료채취에서 다음과 같은 몇 가지 문제가 있었다. GC의 체류시간이 5분~15분에서 수증기 방해가 있었으며, Siloxane

방해가 나타났다 (Siloxane는 튜브 안에 있는 유리 구슬과 유리섬유의 활성영역을 제거하기 위해 제조업체에서 사용한다). 또한 GC/MS 이온 소스가 더럽혀져 있어 더 큰 Siloxane 방해가 발생하였다. 이러한 체류시간에 있는 화합물은 Trichloromethane (TCM), 1,1,1-Trichloroethane (TCA), Trichloroethylene (TCE), Benzene (BZ), Dichloroethane (DCA), Methylbenzene (TOL), Ethylbenzene (ETBZ), Tetrachloroethylene (PCE) 이었다. 문제가 있는지 모르는 상태에서 GC를 운전한 후 차츰 정상으로 되었다. 그 결과 선택된 이온화합물과 체류시간을 분석한 결과 TOL과 ETBZ이 검출되었고 끊는점이 높은 화합물도 측정되었다.

Figs. 3~4는 내부 표준물질인 Bromofluorobenzene (BFB)과 상대적으로 비교한 면적을 보여 주고 있다. 여러 가지 검출된 VOCs중 DCM, TOL, XYL, LIM을 시료채취의 높이에 따라 막대 그림으로 남쪽탑과 북쪽탑으로 구분하여 나타내었다. 모든 화합물의 대부분은 5 m와 10 m에서 관측되었고 남

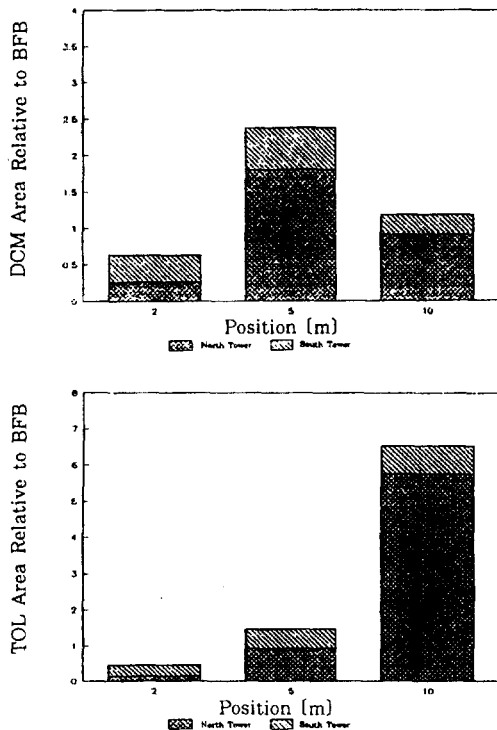


Fig. 3. DCM and TOL relative area in terms of tower position.

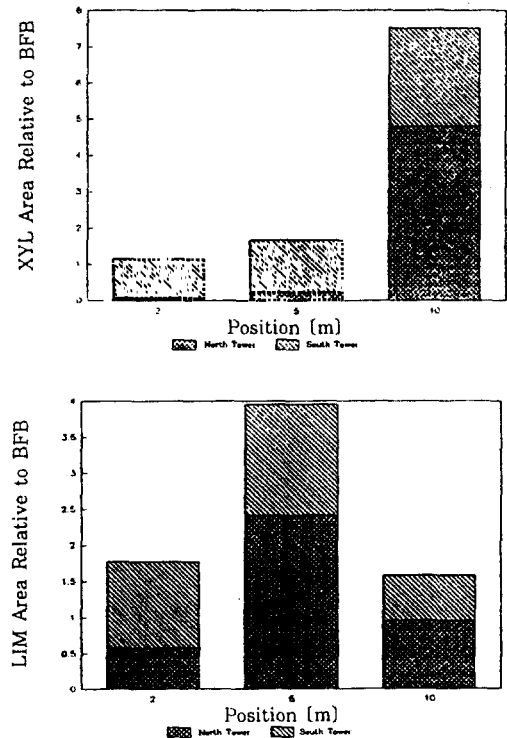


Fig. 4. XYL and LIM relative area in terms of tower position.

Table 2. Result of average peak area during the 1st and 2nd liquid samplings

Compound	Time (min)	Peak Ion	The First Sampling(Area/L)		The Second Sampling(Area/L)	
			East Basin	West Basin	East Basin	West Basin
DCM	4.3	49	7.71E+08	1.26E+09	4.92E+06	2.19E+06
TOL	9.5	91	4.98E+08	1.73E+08	1.35E+07	1.46E+07
DEC	13.8	43	2.03E+08	1.92E+08	NA	NA
TMB	14.3	105	6.04E+08	5.61E+08	1.96E+06	2.55E+06
LIM	14.8	68	1.43E+08	1.39E+08	4.07E+05	5.41E+05
DCB	14.9	146	1.92E+09	2.29E+09	1.10E+06	1.48E+06
UND	15.8	43	6.38E+08	4.50E+08	8.30E+05	8.19E+05
Lq. Purged (mL)			5	5	2	2

Table 3. Result of average peak area during the 1st gas sampling

Compound	Time (min)	Peak Ion	North	North	North	South	South	South	Plant Upwind (Area/L)	Compressd Air Avg (Area/L)
			2m (Area/L)	5m (Area/L)	10m (Area/L)	2m (Area/L)	5m (Area/L)	10m (Area/L)		
DCM	4.3	49	6.8E+05	3.5E+06	3.6E+06	1.2E+06	1.7E+06	9.6E+05	1.7E+05	4.72E+05
TOL	9.5	91	3.8E+05	1.8E+06	2.3E+07	1.0E+06	1.6E+06	2.7E+06	1.0E+06	2.71E+06
XYL	12.1	91	1.9E+05	4.5E+05	1.9E+07	3.5E+06	4.3E+06	9.5E+06	2.2E+05	4.10E+06
BFB	13.0	174	5.1E+05	1.3E+06	3.1E+06	1.6E+06	2.2E+06	2.8E+06	9.0E+05	2.46E+06
DEC	13.8	43	7.8E+05	1.8E+06	3.5E+06	2.3E+06	2.4E+06	2.3E+06	3.6E+05	9.84E+05
TMB	14.3	105	1.3E+06	4.6E+06	5.9E+06	3.0E+06	4.5E+06	5.0E+06	2.9E+06	1.64E+06
LIM	14.8	68	1.5E+06	4.6E+06	3.8E+06	3.9E+06	4.6E+06	2.2E+06	NA	1.42E+05
DCB	14.9	146	2.1E+06	6.0E+06	4.2E+06	5.5E+06	5.3E+06	2.8E+06	1.3E+05	9.20E+04
UND	15.8	43	3.4E+06	9.9E+06	8.1E+06	8.9E+06	8.3E+06	5.0E+06	1.2E+06	3.18E+06

쪽 시료채취위치에서는 2 m에서도 상당량 검출되었다. 뿐만 아니라, TOL과 XYL 면적은 높이에 따라 증가하고 DCM과 TOL은 남쪽탑 보다 북쪽탑이 훨씬 큰 반면에 다른 화합물은 약 2배 정도 범위에서 유사하였다.

SF₆와 바람의 관찰로부터도 포기조의 남서쪽에 TOL과 XYL이 지역 편중된 것을 볼 수 있다. 이는 대단위 건설공사와 고속도로의 이동오염원인 자동차로 추측된다. 특히, 대부분의 도시하수에서 발견되는 Limonene (LIM)이 검출되었는데 LIM은 세제같은 상품에 들어있다. Tables 2~3에 액체와 기체시료 분석요약이 제시하였으며 기체시료에 있는 모든 화합물이 액체시료에서도 발견되었다.

3.2. 2차 조사결과

2차 시료채취 기간의 기상 자료는 Fig. 5에서 보

여 주고 있다. 풍속은 1차 조사보다 약간 작았으나 바람의 방향은 훨씬 다양하였다. 온화한 기후 조건 때문에 바람은 실험 전에 약간 해변에서 불어 왔다. 특히 아침은 포기조에서 나타난 화합물이 풍상시료에서도 나타났으나 농도는 포기조보다 훨씬 낮았다. 둘째 날에 포기조에서 수증기 응축이 발생할 때 시각적으로 약간의 공기상승이 관측되었다. 초기에 공기의 부력작용으로 지표면 위에서 농도가 최고가 되는 것으로 설명할 수 있다.

2차 조사 SF₆의 조사자료는 Table 4에 포함되어 있다. 남쪽과 북쪽 시료채취탑이 서로 불과 15 cm 떨어진 곳에 위치하는데도 농도의 차이가 있는 것은 샘플링에 문제가 있음을 암시한다. 실험 몇 초 동안 기체 시료 채취선이 알맞게 연결되지 않는 것을 발견하였다. 2-B와 비교하여 2-A 동안 포집한 기체양이 상대적으로 많았으므로 2-A 시료가 오류가 있음을 알 수 있어 그 데이터는 없애야 할 것이다. 둘째

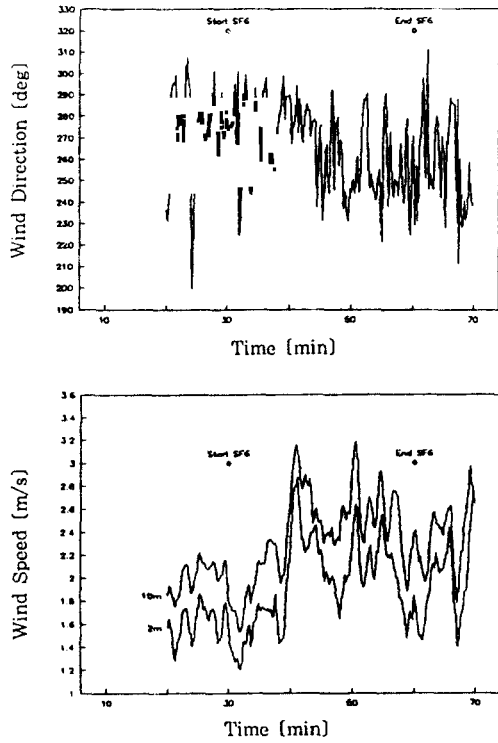


Fig. 5. Wind direction and speed during the 2nd sampling.

Table 4. SF₆ analysis from the 2nd Hyperion sampling

	Position	Conc. (ppb)
2-A	North 2m	1020
	North 5m	383
	North 10m	4540
	South 2m	93
	South 5m	92
	South 10m	394
2-B	South 2m	57300
	South 5m	29300
	South 10m	11300

날 SF₆ 농도는 첫째 날보다 수십배 컸다. SF₆의 배출선이 처음 실험 2분 동안 SF₆ 탱크로부터 부주의하게 잘못 연결되어서 Tedlar 백 내부 농도는 점오염원으로 그 후는 가상 선 오염원의 배출로 간주하였다. 이러한 자료는 매우 변화가 심한 가벼운 바람과 Plume 부력 가능성을 제외하고는 소용이 없다. 액체와 기체 시료 분석 결과 요약은 Table 2와 Table 5에 요약하였다. 기체와 액체 시료에 검출된 화합물은 1,1-DCE, DCM, TCM, 1,1,1-TCA,

Table 5. Result of average peak area during the 2nd gas sampling

Compound	Time (min)	Peak Ion	North 2m (Area/L)	North 5m (Area/L)	North 10m (Area/L)	South 2m (Area/L)	South 5m (Area/L)	South 10m (Area/L)	Plant Upwind (Area/L)	Compress'd Air Avg (Area/L)
1,1-DCE	3.6	61	2.08E+07	4.33E+06	8.30E+06	1.68E+07	3.94E+06	1.02E+07	5.33E+06	6.07E+06
DCM	4.4	49	8.89E+06	7.27E+06	6.70E+06	6.22E+06	4.02E+06	6.17E+06	1.51E+06	1.05E+06
TCM	6.5	83	4.52E+06	3.39E+06	1.88E+06	2.22E+06	1.79E+06	1.72E+06	NA	2.24E+06
1,1,1-TCA	6.7	97	1.98E+07	2.73E+07	1.11E+07	9.51E+06	2.14E+07	6.40E+06	3.79E+06	5.60E+06
BZ	7.2	78	1.12E+07	3.11E+07	1.02E+07	1.04E+07	3.88E+07	1.01E+07	1.17E+07	9.10E+06
1,2-DCA	7.2	62	7.81E+06	3.61E+07	1.63E+07	4.07E+07	2.17E+07	3.20E+07	9.29E+06	7.38E+07
TCE	8.1	130	1.84E+06	1.49E+07	3.14E+06	5.32E+07	9.35E+06	6.87E+06	1.52E+06	1.56E+07
TOL	9.9	91	1.58E+07	1.01E+08	1.52E+07	2.24E+08	8.05E+07	1.66E+08	1.43E+07	2.05E+07
PCE	10.7	166	1.88E+06	7.52E+06	1.09E+06	2.04E+07	6.18E+06	1.49E+07	1.25E+06	8.10E+05
ETBZ	12.0	91	1.95E+07	1.05E+07	2.26E+06	1.81E+07	9.36E+06	1.68E+07	2.42E+07	8.69E+05
m,p-XYL	12.2	91	5.49E+07	2.90E+07	1.12E+07	4.59E+07	2.67E+07	4.62E+07	6.88E+07	3.36E+06
O-XYL	12.8	91	2.42E+07	9.85E+06	4.45E+06	1.48E+07	9.67E+06	1.58E+07	2.62E+07	1.32E+06
TMB	14.7	105	2.58E+07	9.68E+06	2.53E+07	1.33E+07	8.84E+06	1.44E+07	2.50E+07	2.36E+06
LIM	15.2	68	1.46E+07	3.54E+06	4.22E+06	8.65E+06	2.80E+06	6.96E+06	NA	NA
DCB	15.3	146	2.56E+07	4.95E+06	1.03E+07	1.28E+07	3.55E+06	8.81E+06	3.04E+06	3.00E+05
UND	16.1	43	1.26E+07	4.09E+06	1.41E+07	7.77E+06	2.70E+06	6.76E+06	2.67E+06	2.88E+06

BZ, 1,2-DCA, TCE, TOL, PCE, ETBZ, XYL, TMB, LIM, DCB, UND 이었다. 여기서 검출이 되지 않았다고 어떤 특정화합물이 존재하지 않는 것이 아니라 기기의 검출 한계 미만 때문에 나타나지 않은 것을 지적하고자 한다.

앞에서 SF₆ 분석과 함께 설명했듯이 시료 채취탑의 흡착튜브에 명백한 누출 문제가 있었다. 이러한 이유들로 둘째 날 조사가 가장 신뢰성 있는 자료로 생각된다. 양일 간에 온화한 기후조건 때문에 둘째 날에는 역풍이 샘플링하기 전 짧게 발생하였다. Hyperion 하수처리장과 다른 원인에 의해 배출된 화합물이 풍상 시료에 존재하였으나 이동 배출원이 원인되는 화합물을 제외하고는 포기조 상공보다는 수십 배 적었다. 특히 대부분 도시하수에서 검출되는 Limonene은 검출 한계 이하이었다.

4. 고 찰

1차 시료채취 기간 동안에는 GC/MS분석에 어려움이 있었다. 2차의 두 번째 시료채취 기간 동안은 기상 조건이 만족스럽지 않았고 Tracer실험에 있어서 여러 문제들에 직면하게 되었다. 2차조사에서 GC/MS분석의 문제점은 다행히 해결되어서 분석자료 중에서 포기조로부터 배출되는 화합물에 대해서 몇 가지 합리적인 결론을 이끌어 낼 수 있었다.

첫째는 액체 시료에 검출되는 화합물이 대체적으로 일정한 것은 포기조가 동일한 VOCs로 처리시키는 것으로 추측되며 다음과 같은 휘발성이 큰 염소화합물인 DCM, DCA, TCA 농도가 시료채취 위치별로 변화가 있었다.

둘째로는 해석이 어려운 문제로서 포기조내에서 생물분해가 일어나기 했으나 생물분해도가 매우 낮았으며 두 개의 상반된 조사, 즉 생물분해로 균일한 농도가 될 수 없는 대부분 화합물이 균일한 농도를 보이고 잘 혼합이 일어나는 포기조에서 상대적으로 분해가 잘 되지않는 화합물이 위치별로 변화를 보이고 있다. 액체 시료 분석자료로부터 다음과 같은 가정을 제시하고자 한다. 이것은 어떤 화합물이 고형물에 많은 양의 흡착이 된다면 아마도 설명이 가능할 것이다.

미세하고 조잡한 기포 농도비에 따라 헨리의 계수

와 역 상관관계가 있는 것을 관측되었다⁸⁾. 그러나 Octanol-Water 분할계수 (K_{ow})가 큰 화합물, 탄화수소 분자량이 큰 소수성인 이들 화합물은 가역 흡착이 주목할만 하였다. 비록 증기압이 분자량의 증가에 따라 대체적으로 감소한다고 해도 헨리의 계수는 비극성인 화합물의 분자량에 따라 증가한다. 이는 액상상태에서 벗어나려는 경향을 의미한다. 따라서 화합물의 위치별 농도 변화가 줄어드는 것은 미생물이 그 화합물의 중요한 저장소로서 작용한 결과일지도 모른다. 반면 분자량이 작은 염소화합물은 쉽게 흡착되지 않고 'Plug-flow' 조건에서 공간적 변화를 보이고 자주 유출수에서 높은 농도를 보였다. 미생물에 흡착된 화합물은 미생물이 농도의 변동을 줄이는 역할을 함으로 더욱 균일한 농도 분포를 보이고 있다. 한번 미생물에 흡착되면 액상으로 탈착되는 비율이 한정되므로 Air-stripping율이 크게 감소하였다. Purge-and-Trap 과정에서는 화합물이 가역 탈착되므로 문제되지 않으나, 탈착을 한계에 관한 연구가 앞으로 더욱 필요할 것으로 본다.

기체농도와 액체농도와의 상관성을 알아보고 헨리의 계수 (증기압/용해도)를 기초로 한 Air-stripping율을 예측하였다^{9,10)}. 이러한 비교를 위해, 포기조의 동쪽 끝에서 처음 10m 까지는 공기가 수직 상승하는 'Plume'으로 가정하였다 (Gaussian 모델에서는 중립조건에서 가능). 2, 5, 10 m 높이에서 측정된 농도는 단순 평균하여 일정하다고 가정하였고 풍속도 일정하다고 가정하였으며 화합물의 Flux는 수직 10 m까지를 계산하였다. 이 계산값은 포기조에 공급된 포기량, 헨리의 계수, 포기조내의 액상 농도를 기초로한 Air-stripping된 양과 비교하였다.

1차와 2차 실험결과와 기체 Flux, Air-stripping된 Flux를 Tables 6~7에 나타내었다. 상대적으로 생분해가 되지않는 화합물인 DCE, DCM, TCA, DCA, TCM, PCE, DCB의 Flux비 (측정/계산)는 대략 3배 이내 이었다. 실제적으로 PCE, DCE, TCA와 같은 화합물의 Flux비는 거의 1이었고 이들 동안 9개의 실험결과의 평균도 1.2이었다. 반면에 생분해되는 화합물이나 매우 높은 K_{ow} 또는 헨리의 계수를 갖는 BZ, DEC, LIM, UND의 Flux비(측정/계산)는 0.03 이하였다. 이런 화합물은 흡착과 생분해가 기대했던 것 보다 컸다.

Table 6. Comparison of liquid emission rate with airborne flux (1st sampling)

Compound	Lq. Conc.	H_c	Calculated	Calculated	Measured Gas	Measured	Ratio
	($\mu\text{g/L}$)		Bubble Conc.	Flux(C)	Conc.	Flux(M)	
			($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/min}$)	($\mu\text{g/m}^3$)	($\mu\text{g/min}$)	
DCM	2.86	0.09	2.57E-01	1.07E+06	7.4	1.79E+06	1.7
TOL	7.64	0.27	2.06E+00	8.68E+06	115.2	2.78E+07	3.2
XYL	NA	0.29	NA	NA	4.9	1.19E+06	NA
	(Area/L)		(Area/L)	(Area/min)	(Area/L)	(Area/min)	
DEC	1.98E+08	28.0	5.53E+10	2.30E+17	2.18E+06	5.25E+14	0.0023
TMB	5.83E+08	0.24	1.40E+08	5.82E+14	4.05E+06	9.76E+14	1.7
LIM	1.40E+07	190	2.69E+10	1.12E+17	3.43E+06	8.26E+14	0.0074
DCB	2.11E+09	0.1	1.26E+08	8.75E+14	4.29E+06	1.03E+15	1.2
UND	5.44E+08	750	4.07E+11	1.70E+18	7.27E+06	1.75E+15	0.001

Note : H_c is dimensionless Henry's constant

Table 7. Comparison of liquid emission rate with airborne flux (2nd sampling)

Compound	Lq. Conc.	H_c	Calculated	Calculated	Measured Gas	Measured	Ratio
	($\mu\text{g/L}$)		Bubble Conc.	Flux(C)	Conc.	Flux(M)	
			($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/min}$)	($\mu\text{g/m}^3$)	($\mu\text{g/min}$)	
TCM	1.3	0.15	2.0E-01	8.62E+05	1.33	2.71E+05	0.31
BZ	61	0.22	1.4E+01	5.98E+07	7.18	1.46E+06	0.02
PCE	1.1	0.72	8.0E-01	3.51E+06	17.14	3.49E+06	0.99
	(Area/L)		(Area/L)	(Area/min)	(Area/L)	(Area/min)	
DCE	2.1E+08	1.07	2.2E+08	1.8E+15	8.7E+06	1.8E+15	1.00
DCM	1.8E+09	0.09	1.6E+08	1.3E+15	5.3E+06	1.1E+15	0.85
TCA	4.8E+08	0.70	3.4E+08	2.7E+15	1.3E+07	2.6E+15	0.97
DCA	5.2E+09	0.23	1.2E+09	9.4E+15	2.1E+07	4.2E+15	0.45
DCB	6.5E+08	0.10	6.5E+07	5.1E+14	8.9E+06	1.8E+15	3.54

5. 결 론

Hyperion 하수처리장 조사결과를 요약하면 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

- 1) 하수와 관련이 있고 자동차 연소 혹은 해양의 공기와는 관련이 없는 화합물 (DCM, TCM, PCE, LIM, DCB, UND)의 포기조 상공 바로 뒤의 풍하위처에서 농도는 풍상보다 약 열 배

이상 높았다.

- 2) 상대적으로 생분해가 늦거나 생분해가 되지 않는 화합물인 DCE, DCM, TCA, DCA, TCM, PCE, DCB의 측정된 Flux는 포기조에 공급된 포기량, 헨리의 계수, 포기조내의 액상농도를 기초로 계산된 Flux와 잘 일치하였다. 특히 PCE, DCE, TCA와 같은 화합물의 Flux비 (측정/계산)는 거의 1이었다.
- 3) 반면에 생분해가 잘 되거나 매우 높은 K_{ow} 또는 헨리의 계수를 갖는 BZ, DEC, LIM, UND

- 의 Flux비(측정/계산)는 0.03 이하였다.
- 4) 반휘발성 화합물의 미생물로부터 탈착율에 관한 연구는 대기로의 배출영향과 Air-stripping 연구를 위해 앞으로 필요하다고 생각된다.
 - 5) 반휘발성 화합물의 Tedlar백 사용은 반응이 강한 유기화합물의 농도에 영향을 주므로 재검토가 요구되며 흡착제를 이용한 시료채취가 대안이 될 수 있다.

- TOL : Methylbenzene
 TMB : Trimethylbenzene
 UND : Undecane
 VC : Chloroethene
 VOCs : Volatile Organic Compounds
 XYL : Xylene

사 사

본 논문은 California Air Resource Board (Contract No. A7-32-085)의 지원에 의해서 수행되었으며 Mr. Guensler, R., Mr. Chou, T. L., Mr. Uyeminami, D., Mr. Teague, S., Dr. Schroeder, E. D., Dr. Corsi, R. L., Mr. Meyerhofer, J. A., Dr. Raabe, O. G.에게 감사드립니다.

Acronyms

- BFB : Bromofluorobenzene
 BZ : Benzene
 DCA : Dichloroethane
 DCB : Dichlorobenzene
 DCE : Dichloroethylene
 DCM : Dichloromethane
 DEC : Decane
 ETBZ : Ethylbenzene
 GC/MS : Gas Chromatography/Mass Spectrometry
 K_{ow} : Octanol-Water Partition Coefficient
 LIM : Limonene
 MWTP: Municipal Wastewater Treatment Plants
 PCE : Tetrachloroethylene
 Semi-VOCs : Semi-Volatile Organic Compounds
 SF₆ : Sulfur Hexafluoride
 TCA : 1,1,1-Trichloroethane
 TCE : Trichloroethylene
 TCM : Trichloromethane

참 고 문 헌

1. Noll, K. E. and Depaul, F. T., Emission of Volatile Organic Compounds from the Sewage Treatment Facilities of the Metropolitan Sanitary District of Greater Chicago, 1(1987).
2. USEPA, Organic Air Emissions from Waste Management Facilities, EPA-625/R-92-003(1992).
3. Dobbs, R. A., Wang, L. and Govind, R., "Sorption of Toxic Organic Compounds on Wastewater Solids: Correlation with Fundamental Properties," *Environmental Science and Technology*, **23**(9), 1092~1097(1989).
4. California Air Resources Board, Interlaboratory study of Benzene Stability of Tedlar Bags, Haagen-Schmit Laboratory, El Monte, CA, September(1984).
5. James, R. H., "A Simplified Sampling and Analysis System for the Determination of Volatile Organic Compounds in Combustion Effluents," *79th Annual Meeting of the APCA*, Minneapolis, MN, June 22~27(1986).
6. Chasz, E., Lazenka, C, Glasser, K., Sosna, D., Stepaenaski, J., "Ambient Monitoring for Eight Toxic Air Pollutants at Three Sites in Philadelphia," *EPA/APCA Symposium on Measurement of Toxic Air Pollutants*, Philadelphia, April 27~30(1986).
7. Hodgson, A. T. and Girman, J. R. "Application of a Multisorbent Sampling Techni-

- que for Investigations of Volatile Organic Compounds in Buildings." Standard Technical Publication 1002, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA(1990).
8. Chang, D. P. Y., Guensler, R., Kim, J. O., Chou, T. L., Uyeminami, D., Teague, S., Schroeder, E. D., Corsi, R. L., Meyerhofer, J. A., Raabe, O. G., "Emissions of Volatile and Potentially Toxic Organic Compounds from Wastewater Treatment Plants and Collection Systems (Phase II)." Report to California Air Resources Board, Contract No. A7-32-085, Vol. 3(1992).
 9. Gossett, J. M., "Measurement of Henry's Law Constants for C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons." *Environmental Science and Technology*, **21**(2), 202(1987).
 10. Mackay, D. and Shiu, W. Y., "A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest." *J. Physical Chemical Reference Data*, **10**(4), 1187, 1190, 1193(1981).