ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol.14, No.3, 274 ~ 285, 2001
Printed in the Republic of Korea

열탈착-저온농축-GC/FID/FPD에 의한 도시 생활폐기물 매립장에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 측정에 관한 연구

김만구* · 정영림 · 서영민 · 남성현 · 권영진
강원대학교 자연과학대학 환경과학과
(2001. 4. 18. 접수)

Determination of Volatile Organic Compounds emitted from Municipal Solid Waste Landfill Site by Thermal Desorption-Cryofocusing-GC/FID/FPD

Man-Goo Kim, Young-Rim Jung, Young-Min Seo, Sung-Hyun Nam and Young-Jin Kwon
Department of Environmental Science, Kangwon National University,
192-1, Hyoja-dong, Chunchon, kangwon, 200-701, KOREA
(Received April 18, 2001)

요 약 : 본 연구는 ppb와 ppt 정도의 농도 수준으로 존재하고 있는 대기 중 휘발성 유기화합물을 분석하기 위해 열탈착-저온농축-GC/FID/FPD를 개발하였다. 그리고 고체흡착제가 충진된 흡착관과 자체 제작한 휴대용 가스채취기를 사용하여 강원도 춘천지역에 위치한 근화동과 혈동리 생활폐기물 매립장에서 배출되는 VOCs를 채취하였다. 저온농축방법으로는 분석컬럼을 직접 저온 농축하는 on-column 저온 농축장치와 0.8mm loop를 이용한 저온농축장치를 서로 비교 검토해 보았다. On-column 저온농축법은 loop에 비해 분리능은 좋으나 흡착관에 채취한 시료를 저온농축할 때 요구되는 50 psi의 높은 탈착압력으로 인해 흡착관의 SwageLok fitting이 마모되어 가스가 새는 문제점이 발생하였다. 이에 반해 탈착압력을 낮추고 탈착유량을 늘리기 위해 설계한 loop 경우에는 탈착압력이 0.4 psi로 on-column에 비해 매우 낮아 가스가 새는 것을 방지할 수 있었다. 열탈착-저온농축-GC/FID/FPD로 분석한 근화동과 혈동리 생활폐기물 매립장에서 검출된 물질로는 toluene, xylene, ethylbenzene등 탄화수소류와 악취물질인 styrene, limonene, dimethyl disulfide 등이 검출되었다. 그리고 매립지에서 방출되는 VOCs는 매립되는 폐기물의 조성과 매립기간에 따라 다르게 나타났다. 검출된 화합물은 저온농축-GC/MS를 이용하여 확인하였다.

Abstract : In this study, the thermal desorption-cryofocusing-gas chromatographic(TD-C-GC) method was developed for determination of volatile organic compounds(VOCs) in ambient air and was applied at the municipal solid waste landfill sites. On-column cryofocusing was possible only with a 100 ml dewars bottle in TD-C-GC method with a stainless steel column. However, high operating pressure was needed for purging VOCs from the absorbent trap, which was able to solve by pressure programming with a electric pressure controller. By using both pressure and temperature programming brought increasing of resolution power in on-column cryofocusing method, but the high pressure caused

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)33-250-8576, Fax : +82+(0)33-251-3991
E-mail : mgkim@kangwon.ac.kr

a leakage of sample tube with repeated use. A loop cryofocusing devise was also developed and compared with the direct on-column method. In loop cryofocusing method, VOCs were concentrated on a 0.8mm i.d. loop which is located between the injector and separation column by using liquid nitrogen. In order to purge VOCs from the absorbent trap, only 0.4 psi of pressure was need in the loop cryofocusing method. Dual detection system was applied for the analysis of VOCs; a FID was used for hydrocarbons and a FPD was used for sulfur-containing compounds. Qualitative analysis was done by on-column cryofocusing GC-MS system. Among the large number of VOCs, toluene was the most abundant. Hydrogen sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide and methyl propyl disulfide were detected at landfill site by FPD.

Key words : landfill, VOC, thermal desorption-cryofocusing-GC/FID/FPD

1. 서 론

휘발성 유기화합물(VOCs)은 대부분 인간의 산업활동에 의해서 많이 발생되는데, 최근 자동차수의 급증이나 각종 유기용제 및 페인트류의 사용량 증가로 인한 VOCs 오염현상은 산업근로현장에서의 직업병 시비, 중독문제, 인체유해성 등에 대한 논란과 같은 여러 부류의 사회적 문제를 야기하고 있다. 특히, 많은 사람들이 밀집해 주거하고 있는 대도시지역에서는 이러한 문제가 더욱 더 심각하게 받아들여지고 있다. 최근에는 생산과 소비의 증대에 따라 증가된 폐기물을 처리하는 매립지 등에서는 대기 중으로 방출되는 VOCs가 환경문제로 대두되고 있다. 우리 나라의 경우는 1994년에는 도시폐기물의 81.2%가 매립 처리되고, 3.5%는 소각 처리되었으며, 15.3%가 재활용되었다. 1995년부터 쓰레기 배출량을 감소하고 재활용품 분리배출을 최대한 유도하기 위해 시작된 쓰레기 종량제로 도시쓰레기의 27%가 줄어들고 재활용되는 쓰레기량이 35% 정도 늘어났다. 그 이후로 재활용, 소각처리율이 꾸준히 증가하여 매립률이 낮아지고 있으나 아직도 매립의존도는 51.4%('99)로 일본 29.7%('93), 덴마크 22.5% ('95), 네덜란드 34.0%('94), 스위스 23.3%('94) 등 다른 나라에 비해 높은 편이다.[1]

VOCs은 인체에 유해할 뿐만 아니라,[2-4] 질소화합물과 함께 광화학 반응에 참여하여 오존, 알데히드, PAN(peroxyacetyl nitrate)등과 같은 2차 오염물질들을 생성한다.[5] 미국 EPA에서는 1990년에 대기 중 유해화학물질로 규정한 189종을 물질의 증기압에 따라 세부적으로 분류하였고,[6] 여기에는 97종의 VOCs가 포함되어 있다.[7] 우리나라의 경우는 환경부에서 '95년 12월에 개정된 대기환경보전법에서 'VOCs의 규제 규정'을 신설하였고, '99년 10월에는 대기환경보전법시행령을 개정하여 규제대상 VOCs의 범위를 탄화수소류 중 10.3 킬로 파스칼 이하의 물질중에 유해한 물질도 관리할 수 있도록 레이드증기압의 범위제한을 두지 않도록 하였다. 이에 따른 시행령 및 시행규칙을 제정하여 '99년 3월 31일부터 시행한 환경부 고시에서 VOCs에 대한 관리 및 규제를 주요 배출 업종별로 1999년에서 2004년까지 방지시설을 설치하도록 되어 있다.[8]

대기 중 VOCs는 그 종류와 발생원이 복잡, 다양할 뿐만 아니라 시료의 채취와 분석방법에 내재된 기술적 어려움으로 인하여 아황산 가스나 분진과 같은 다른 일반적인 대기오염물질에 비해 여러 가지 측면에서 적절한 관리가 힘든 항목으로 인식되어 왔다.[9] 대기 중 VOCs가 인간의 건강과 환경에 미치는 영향과 대기질을 평가하기 위해서는 이들 성분들의 농도에 대한 정확한 정보가 필요하다. 따라서, 정확하고 신뢰성 있는 VOCs 채취 및 분석방법이 요구되고 있다.[10] 대기 중 VOCs의 채취방법은 캐니스터[11-13]나 테드라백[13]과 같은 용기를 이용한 방법, 고체흡착제[14-16]나 흡수액과 같은 매질을 이용한 방법 그리고 현장에서 채취와 분석을 동시에 하는 방법[17]이 있다. 각각의 채취법은 고유의 장, 단점을 지니고 있기 때문에 채취법 선정은 채취장소, 채취대상물질의 특성 및 농도 범위, 기상조건, 채취목적 등에 따라 결정된다.[10] 이들 중 대기시료를 현장에서 연속적으로 채취하여 분석하는데는 고체흡착관

에 시료를 흡착시킨 후 열탈착에 의해 GC에 도입하는 흡착관에 의한 채취법이 경제적이다.[18]

대기 중 VOCs의 농도는 ppb나 ppt 수준의 낮은 농도로 존재한다. 이를 크로마토그래프, 질량분석기 등으로 분석하고자 할 경우 농축관의 탈착 선속도와 모세관 컬럼의 선속도 차이가 커 농축관에 농축된 시료를 좁은 폭으로 분석 컬럼에 주입하지 못하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 전 농축 방법을 병행한 크로마토그래피법이 필요하다.[19] 최근에는 VOCs 분석방법으로 열탈착을 병행한 저온농축방법이 전 농축방법으로 많이 사용되고 있다.[20-25] 열탈착된 시료의 농축방법에는 시료 성분을 흡착제가 들어 있는 농축관에 농축하는 방법,[26] 분석 컬럼의 일부를 저온으로 냉각시켜 농축하는 방법[15,27] 그리고, 분석컬럼이 들어 있는 컬럼 오븐 전체를 냉각하여 농축하는 저온농축 방법[28]이 있다.

본 연구에서는 매립이 완료된 근화동과 매립이 진행중인 혈동리 생활폐기물 처리장을 대상으로 고체흡착제가 충진된 흡착관과 제작한 휴대용 가스채취기를 사용하여 채취한 VOCs를 열탈착-저온농축-GC/FID/FPD로 분석하였다. 저온농축방법은 흡착관에서 탈착된 시료를 직접 분석 컬럼 선단을 저온으로 냉각시켜 농축하는 on-column 방법과 시료주입구와 분석 컬럼사이에 내경 0.8mm의 스테인레스 관을 연결하여 이 부분을 저온농축하는 loop 방법을 사용하여 서로 비교 검토해 보았다. 또한 고체흡착제의 시료채취 특성평가 및 분석방법의 성능평가, 매립기간의 차이가 있는 두 매립장에서 방출되는 VOCs 조성을 비교 검토해 보았다.

2. 실 험

2.1. 시료채취 장소

본 연구의 대상지역인 강원도 춘천시는 생활쓰레기의 대부분을 매립에 의존하여 왔다. 1991년 이후부터 총 10개의 가적치장 및 매립장이 춘천시 주변지역에 산재되어 있다. 이들 중 근화동 매립지와 혈동리 생활폐기물 처리장에서 시료를 채취하였다. 근화동 지점은 1994년 9월에 생활쓰레기를 잠시 가적치 한 후 1996년 4월부터 다시 매립을 시작하여 1997년 6월에 완료된 곳이다. 근화동 매립지의 면적은 37,692 ㎡이며, 매립량은 204,000 ㎥으로 일반 생활쓰레기를 주 대상으로 매립하였다. 또 다른 시료채취장소는 1996년 11월 매립지 건설을 주민과 합의하여, 춘천 도심에서 약 15 ㎞ 외곽으로 떨어진 춘천시 혈동 2리 산 일대에 1997년 6월에 공사를 시작하여 1999년 12월에 완공된 대규모 생활폐기물 처리장이다. 이 곳은 1997년 11월부터 그동안 가적치해 두었던 쓰레기를 이전하였으며, 1998년 1월부터 춘천시의 쓰레기를 매립해 오고 있다. 시료채취는 매립이 진행되고 있는 지점에서 하였다.

2.2. VOCs 채취방법

대기 중 VOCs는 고체 흡착제가 충진된 흡착관을 이용하여 채취하였다. 흡착관은 휴대가 간편하고 다루기 쉬운 스테인레스 관(길이 100㎜, 내경 4.7㎜, 외경 6.45㎜)에 Tenax-GR(60/80 mesh, Part # 4935, Alltech, U.S.A) 0.5g을 충진한 후 양면을 unsilanized glasswool(Part # 4035, Alltech, U.S.A), gauze, 그리고 spring의 순으로 막았으며, 양끝은 1/4″ Swagelok으로 연결하여 사용하였다. 시료 채취에 사용된 흡착관은 200℃에서 10 mL/min의 고순도 질소기체를 2시간 동안 흡착관내에 흘려주어 conditioning시킨 후 사용하였다.

채취에 사용된 채취기는 자체 제작한 휴대용 가스 채취기로 흡착제가 충진된 100 ㎜ 흡착관을 연결하여 돌파부피를 초과하지 않는 한도내에서 시료를 채취하였다. 김 등[15]의 연구에 의하면, Tenax GR을 충진한 흡착관의 각 화합물에 대한 돌파부피는 벤젠 8.4 L, 톨루엔 18.2 L, *m,p*-자일렌 38.5 L, *o*-자일렌 44.2 L로 나타났다. 따라서, 본 연구에서는 C_6이상의 휘발성 유기화합물을 정량적으로 채취하기 위해서 채취부피를 노말헥산의 돌파부피 보다 작은 3 L로 결정하여 채취유량은 230 ml/min의 유량으로 13분동안 총 3 L의 시료를 채취하였다. 채취시에는 온도를 함께 측정하여 부피 보정에 이용하였다. 시료를 채취한 흡착관은 SwageLok으로 밀봉하여 알루미늄 호일로 양끝을 감싼 다음 아이스박스에 넣어 실험실로 운반하여 0℃이하에서 냉동보관하였다. 보관한 시료는 일주일 이내에 분석하였다.

본 연구에서 자체 제작한 휴대용 가스 채취기는 100V, 50/60Hz, 14W의 소형펌프(VP0125, Nitto Kohki Co., Japan), 유량계(RMA-13-SSV, S34H, Dwyer Inc., USA), 흡착관의 순서로 구성되어 있으며, 12V, 6.5AH의 축전지(SY6F14C, Rocket Global & Yuasa Battery

Co., Korea)와 DC12V를 AC110V로 전환하는 교류변환기(Multipower Inverter, 150W, 2010A, Cheong Lim Electronics Co., Korea)를 사용하여 전원이 없는 야외에서도 시료채취가 가능하다. 그리고 나무상자(가로 20㎝, 세로 20㎝, 높이 30㎝)속에 배열하여 휴대가 간편하며, 차량으로 이동 중에 축전지를 충전할 수 있도록 하였다.

2.3. VOCs 분석

고체흡착관에 채취된 현장시료 및 표준시료에 함유된 VOCs는 본 연구에서 개발 제작한 열탈착-저온농축-GC/FID/FPD으로 분석하였다. 흡착관의 열탈착용 가열블럭은 가로 120㎜, 세로 60㎜, 높이 50㎜의 직육면체 알루미늄 블록 중간에 흡착관이 들어 갈 수 있게 구멍을 뚫어 사용하였다. K형의 열전대와 히터(120V, 150W)를 사용하여 실온에서 300℃까지 가열할 수 있게 하였다. 가열블럭 히터의 온도는 온도조절기(E5CS-QKJ, Omron, Japan)를 사용하여 제어하였다. 저온농축은 흡착관에서 탈착된 시료를 직접 분석 컬럼 선단을 저온으로 냉각시켜 농축하는 on-column 방법과 시료주입구와 분석 컬럼사이에 내경 0.8mm의 스테인레스 관을 연결하여 이 부분을 저온농축하는 loop 방법을 사용하여 서로 비교 검토해 보았다. On-column 저온농축법은 극 저온에서도 파손될 위험이 없고, 사용이 편리한 스테인레스 모세관컬럼 UA-5(60m×0.25㎜×1.0㎛, Frontier Lab., Japan)을 사용하였다. 스테인레스 컬럼 선단 50㎝ 정도를 둥글게 말아 액체질소에 직접 담그어 농축하였다. 흡착관의 탈착유량 및 분리컬럼내의 유속을 일정하게 유지시키기 위해 전자압력제어(Electronic pressure control, EPC 3000, Alltech, USA) 장치를 사용하였다. Loop 저온농축법은 내경 0.8mm, 길이 1m의 스테인레스 컬럼으로 제작된 loop를 GC의 시료주입구와 분석컬럼사이에 설치하였다. Loop를 이용한 저온농축은 loop를 액체질소에 직접 담구어 고체흡착관에 채취된 시료를 200℃ 온도에서 열탈착시켜 컬럼으로 주입하기 전에 loop에서 직접 농축시키는 방법이다. 열탈착과 함께 저온농축이 이루어지는데 분석컬럼 앞의 T자관에 연결된 밸브를 통해 10ml/min의 유속으로 9분동안 고순도 헬륨의 탈착기체를 흘려보내 VOCs은 저온농축 loop에 농축되도록 하였다. 용기는 시중에서 시판되는 스테인레스 진공병(SKC-GO4, 0.41 L)을 사용하였다. 분석컬럼의 출구는 Y vu-union connector(Cat. # 20432, Restek Co. U.S.A)를 연결하여 컬럼을 두개로 분리하였다. 분리된 컬럼은 내경이 0.32mm 인 용융실리카 모세관 컬럼을 FID와 FPD에 연결하여 탄화수소 화합물과 황화합물을 동시에 검출할 수 있도록 이중 검출시스템을 이용하였다. Y vu-union connector는 분리컬럼과 검출기까지의 연결컬럼을 석영관 안에서 연결하는 방법으로 여분의 보조가스를 필요로 하지 않으며, 단지 컬럼의 길이를 다르게 조절하여 유량을 조절할 수 있다. FID, FPD까지의 길이를 각각 210㎜, 600㎜로 하여 유량비를 1:2.5로 조절하여 FPD의 감도를 증가시켰다.[15] FID와 FPD에서 나온 신호는 A/D converter (AutoChro-win data module, 영린기기)를 이용하여 10 Hz의 속도로 데이터를 수집하였다. 흡착관의 탈착유량 및 분리 컬럼 내의 유속을 일정하게 유지시키기 위해 전자압력제어장치를 사용하였다. 최적화된 분석조건은 *Table* 1에 나타내었다.

열탈착-저온농축-GC/FID/FPD로 분석된 물질들의 확인은 GC/MS(Automass-150, JEOL, Japan)를 사용하였다. 이때 농축방법은 loop 저온농축법을 사용하였으며, 저온농축 루프는 내경 0.5㎜의 UA-1HT(Frontier lab., Japan) column 15㎝ 정도를 코일 모양으로 만들어 사용하였다. 저온농축 loop와 분리컬럼은 스테인레스 재질의 3방밸브로 연결하여 저온농축 동안에는 유량을 증가시켰으며, 이때 루프의 끝을 개방하여 배출 시켰다.

분석하기 이전에 시료를 채취한 흡착관은 수분이 저온농축 루프에서 응축되어 유로가 막히는 것을 방지하기 위해 약 10mL/min으로 5분 동안 헬륨을 흘려주어 dry purge 시켰다. 그리고 나서 200℃로 유지된 가열블럭에서 헬륨 20 mL/min으로 5분 동안 탈착하여, 탈착된 시료 전량을 저온농축 루프에서 액체질소에 의해 농축시켰다. 농축과정이 끝나면 3 방밸브를 주입구 쪽으로 돌려 저온농축 루프에서부터 농축된 시료를 컬럼으로 이동시키고 MS를 이용하여 검출하였다. 분석동안 운반기체는 헬륨을 1mL/min로 유지하였다. 성분분석은 선택 이온크로마토그램(SIM) 및 mass spectrum을 Wiley MS data base와 비교하여 확인하였다. 분석컬럼은 DB-1(60m×0.25mm×0.25㎛, J&W Scientific)을 사용하였으며 온도프로그램은 30℃(5min)-3℃/min-100℃(5min)- 2℃/min-180℃(5min)으로 하였고, scan 범위는 m/z 30에서 300으로 하였다. 이온원은 70eV의 EI mode로 하였고, 이때 이온원의 온도는 200℃로 설정하였다.

Table 1. Optimum conditions of the loop cryofocusing analysis

Sampling		
Portable gas sampler		
Adsorption trap		Stainless steel tube (100 ㎜ length × 4.7 ㎜ I.D.)
		Tenax-GR(60/80 mesh, 0.4 g)
		Sampling volume : 3 L(230 mL/min for 13min)
Thermal desorption		10 mL/min for 9 min at 200℃ / He
Cryofocusing		Loop(1 m × 0.8 ㎜), Stainless steel
		Liquid N2 (-196℃)
Analysis		
Gas chromatograph		HP-5890 series II
Column		UA-5, 60 m × 0.25 ㎜, 1.0 ㎛(Frontier Lab. Japan)
Carrier gas		He, 0.7 ~ 1.3 mL/min
Oven temp.		30(9)-3-40(5)-2-60(10)-4-200(5)
Column head pressure		0.4 psi(9.3 min)-5 psi/min-40 psi(60 min)
Detector split ratio		FID: FPD = 1 : 2.2
Injection temp.		200℃
Detector temp.		230℃
Detector		
Gas	FID	Air(350 mL/min), H_2(35 mL/min)
		Make-up gas(30 mL/min)
	FPD	Air(100 mL/min), H_2(70 mL/min)
		Make-up gas(30 mL/min)

본 연구에서는 대기 중에 존재하는 VOCs 중 검출빈도가 높고 인체에의 유해성이 높은 것으로 알려져 있는 BTEX를 포함하는 C_6~C_{10}영역의 방향족 화합물을 VOCs 표준물질로 선정하였다. 표준용액은 모두 Sigma-Aldrich U.S.A에서 구입하여 메탄올에 희석시켜 실험목적에 따라 농도를 제조하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바탕실험

생활폐기물 처리장에서 채취한 시료를 분석하기 전에 채취에 사용한 흡착관 및 분석장치의 바탕실험을 하였다. 분석방법은 실제 시료의 분석방법과 동일하게 하였다. 운반가스로 사용하는 고순도 헬륨의 바탕실험을 위해서 흡착관이 없는 상태에서 헬륨만 주입하여 실험하였다. 시료채취용 흡착관은 흡착제를 충진하는 과정에서 불가피하게 오염될 수 있다. 따라서 시료채취에 사용하기 직전에 항상 전처리하여 사용하여야 한다. 본 연구에서는 전처리과정(conditioning)의 성능을 점검하기 위하여 새로운 흡착제가 충전된 동일한 흡착관들을 conditioning하기 전과 후에 대하여 각각 분석하여 흡착제의 오염상태를 비교하였다. 실험결과, conditioning전에는 비록 새로이 충진된 흡착관이라 하더라도 상당히 많은 물질들로 오염되어 있음을 알 수 있었다. *Fig.* 1는 바탕실험 결과를 나타낸 것이다. *Fig* 1(a)의 운반가스인 헬륨만을 흘려서 분석하였을 때는 분석시간동안 아무런 피크도 나타나지 않았다. *Fig* 1(b)는 시료채취에 사용하는 흡착관을 연결하여 분석한 것으로 FID에서 저온농축하는 동안과 분석초기인 10분에서 15분 사이에 작은 피크들이 나타났다. 이것은 흡착제에서 기인된 것으로 생각되며, 분석시 최소면적을 10mV · sec로 설정했을 때, 무시할 수 있는 값이었다. 그리고 FPD에서는 아무런 피크도 나타나지 않았다.

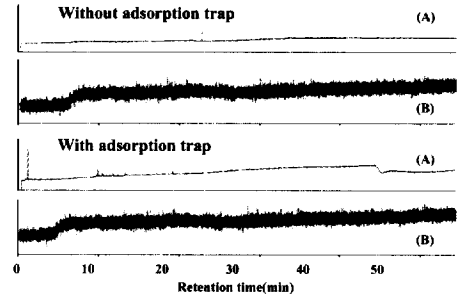

Fig. 1. Background chromatogram of the thermal desorption-cyrofocusing-GC/FID/FPD.(A) FID and (B) FPD signal.

3.2. VOCs 분석방법의 회수율 평가

본 연구에서는 VOCs 채취방법 중 흡착제를 충진한 고체흡착관을 사용하여 열탈착하여 저온농축한 후 GC/FID/FPD로 분석하였다. 채취에서 분석까지 여러 단계를 거치기 때문에 신뢰성 있는 데이터를 얻기 위해서는 채취 및 분석방법의 회수율 평가가 이루어져야 한다. 본 연구에서는 C_6이상의 탄화수소 화합물에 대해 강한 흡착력을 가지고, 수분에 대한 제한성이 크며, 350℃의 고온에서도 사용할 수 있고 열적 안정성이 커서 효율적인 흡착과 열탈착이 가능한 Tenax GR[29]을 흡착제로 선택하여 사용하였다. 시료채취시 유량은 김 등[15]의 연구결과를 토대로 돌파부피 범위내로 시료 채취부피를 정하여 매립지에서 방출하는 VOCs를 채취하였다.

고체흡착관에 채취된 VOCs를 분석할 때 시료 전량 모두 GC로 주입되어야만 신뢰성 있는 분석 데이터를 얻을 수 있다. 이는 열탈착된 시료가 분리컬럼으로 도입되기 전에 저온농축시 손실이 없어야만 가능하다. 따라서 본 연구에서는 이를 평가하기 위해 50㎎/L의 decane 1uL를 GC 주입구에 직접 주입하여 분석한 결과와 흡착관에 주입하여 200℃로 열탈착 시킨 후 저온농축장치를 통해 분석한 결과를 비교해 보았다. 그 결과, 직접 주입하여 얻은 decane의 피크면적을 100%으로 기준하였을 때, 열탈착-저온농축-GC/FID/FPD으로 분석하여 얻은 결과는 93.9(±10.9)%로 좋은 회수율을 나타냈다. 이들 결과로 본 연구의 분석방법이 C_6 이상의 탄화수소 화합물에 적당하는 것을 알 수 있었다.

3.3. 냉동보관에 따른 시료의 보관안정성

저농도의 VOCs는 채취후 분석전까지 보관동안 손실될 우려가 있으므로, 시료의 보관안정성에 유의하여야 한다. 이는 대기 중에 존재하는 저농도의 VOCs를 고체흡착관에 채취하여 분석할 때 보관안정성에 따라 측정의 정확도가 달라지기 때문이다. 또한, 흡착관에 채취된 VOCs 시료의 보관안정성은 사용 흡착제의 종류와 저장온도 외에도 흡착관의 밀봉(sealing)방법에 따라 많은 영향을 받을 수 있다.[16] 본 연구에서는 흡착제를 Tenax GR로 선택하여 사용하였다. Sunesson 등[30]은 Tenax GR을 충진한 고체흡착관에 시료를 채취한 당일과 냉동보관 2주 경과 후에 회수율을 분석한 결과, 1㎍/㎥, RH 85%의 톨루엔에 대해 각각 121, 120%로 나타났고, 이들의 상대표준편차는 4.7, 5.7%로 좋은 재현성을 나타냈다. 이에 비해 Tenax TA와 chromosorb 102는 각각 당일은 110, 97%, 냉동보관 2주 후에는 120, 77%의 회수율로 당일 분석했을 때보다 냉동보관 2주 후 분석했을 때 회수율이 10~20%정도 낮아졌다. 이들 연구결과에서 3종류의 흡착제 중 Tenax GR이 회수율이 가장 좋은 것으로 나타났다. 흡착관의 밀봉방법에 따라 회수율에 영향을 미치는데, 백성옥 등[16]의 연구결과를 보면, Carbotrap을 채운 흡착관에 톨루엔 100ng을 주입한 후 Teflon cap과 SwageLok으로 밀봉한 경우는 42일간의 저온보관시(2~4℃) 흡착된 VOCs량에 큰 변화가 없는 반면 밀봉하지 않은 흡착관은 계속적으로 주변 공기 중의 VOC를 흡착하고 있는 것으로 나타났다. 그리고, SwageLok으로 밀봉한 경우가 Teflon cap으로 밀봉한 경우보다 VOC 흡착량의 변화가 적은 것으로 나타나 시료를 채취한 흡착관을 2주 이상 보관해야 할 경우에는 Teflon cap보다 SwageLok으로 밀봉하는 것을 권하고 있다.

본 연구에서는 Tenax GR로 충진한 고체흡착관의 보관안정성을 평가하기 위해 총 9개의 흡착관에 일정량(130~200ng)의 표준물질을 주입한 후 당일에 3개의 흡착관을 분석하고 나머지 6개의 흡착관은 SwageLok으로 밀봉하여 알루미늄 호일로 감싼 다음 0℃이하로 냉동보관하였다. 그리고 냉동보관 1, 3, 5일 후에 분석한 후 보관당일의 분석결과에 비교하였다. *Fig* 2는 냉동 보관시간에 따른 표준물질의 회수율을 나타냈다. 회수율은 당일의 분석으로부터 얻은 화합물의 총피크면적을 100%의 기준값으로 하여 냉동보관시간의 경과에 따라 분석하여 얻은 화합물의 총피크면적의 변화를 나타냈다. 3일간 냉동보관한 시료는 103.7(±3.9)%로 좋은 회수율을 나타냈다. 이에 비해 5일간 냉동보관한 시료는 72.4(±5.2)%의 회수율을 나타냈다. 각 표준물질의 냉동 보관시간에 따른 각 표준물질의 회수율은 냉동보관 3일에서 99.0~109.9%로 나타나 표준물질간의 회수율 차이는 10%로 나타났다. 그러나 5일간 냉동보관한 시료의 분석결과는 65.7~81.5%로 시료간에는 20%정도의 회수율 차이를 나타냈다.

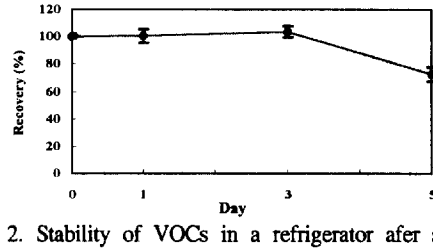

Fig. 2. Stability of VOCs in a refrigerator afer spiking mixed standard of BTEX and n-C_6~C_{10}.

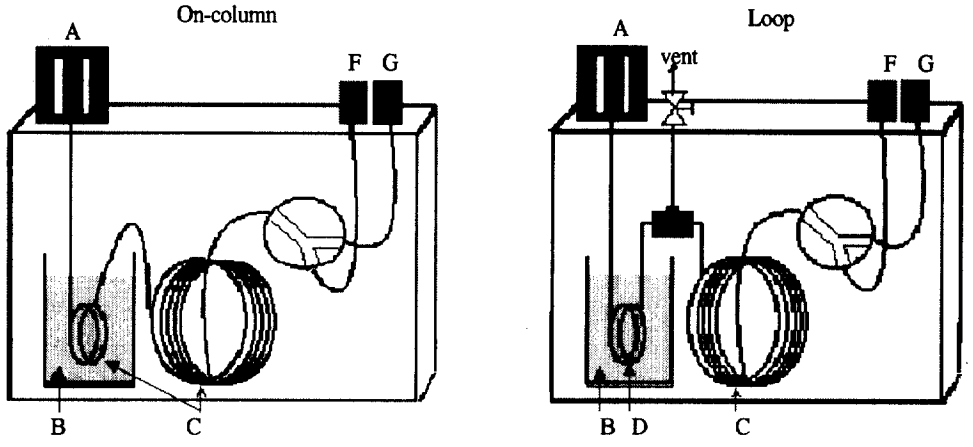

Fig. 3. Schematic diagram of cryofocusing system. A : Thermal desorption, B : Liq.-N_2, C : Separation column, D : Loop, E : Y splitter, F : FID, G : FPD

3.4. 저온농축장치 비교

본 연구에서는 ㎎/L나 ㎍/L 수준의 낮은 농도로 존재하는 VOCs의 분석을 위해 전 농축방법으로 저온농축방법을 사용하였다. 저온농축방법으로 흡착관에서 탈착된 시료를 직접 분석 컬럼 선단을 저온으로 냉각시켜 농축하는 on-column 방법[15]과 시료주입구와 분석컬럼사이에 내경 0.8 mm의 스테인레스 관을 저온농축 loop로 사용한 방법을 비교 검토해 보았다. 두 저온농축장치 모식도는 *Fig.* 3에 나타냈다. On-column 저농농축방법은 극 저온에서도 파손될 위험이 없고 사용이 편리한 스테인레스 스틸 모세관 컬럼을 사용하여 상용품에 비해 제작비용이 저렴하다. 또한 김 등[15]은 연구결과에서는 흡착관에 채취된 시료를 split하지 않고 분석컬럼에 모두 도입하므로 split하여 수분을 제어하는 상용품의 저온농축장치보다 높은 농축효율을 얻었다. 그러나, 내경 47mm 흡착관과 0.25mm의 분리 컬럼간의 유량차이와 가열블럭에서 열탈착된 시료를 저온으로 유지된 컬럼에 주입하는데 있어 압력차에 의한 선속도의 문제점이 발생하는 단점이 있다. 이런 문제점은 전자압력조절 장치를 장착하여 50psi의 높은 탈착압력으로 해결할 수 있었다. 그러나, 이런 높은 탈착압력 때문에 흡착관의 SwageLok fitting의 마모로 인해 가스가 새는 문제점이 발생하였다. 때문에 압력을 낮추고 탈착유량을 늘리기 위해 설계한 내경 0.8mm, 길이 1m의 스테인레스 컬럼으로 제작한 저온농축 루프를 설치하였다. 두 저온농축장치의 온도와 압력 조건은 *Fig.* 4에 나타냈다. 개선된 저온농축장치인 loop는 *Fig.* 3에 나타낸 바와 같이 열탈착시 분석컬럼 앞의 T 자관에 연결된 밸브를 통해 탈착된 시료가 loop를 통해 GC oven 밖으로 배출되었다. 따라서, 이때에 사용된 탈착압력은 0.4psi로 on-column에 비해 매우 낮은 압력을 사용하여 on-column 저온농축방법시 가스가 새는 것을 방지할 수 있었다.

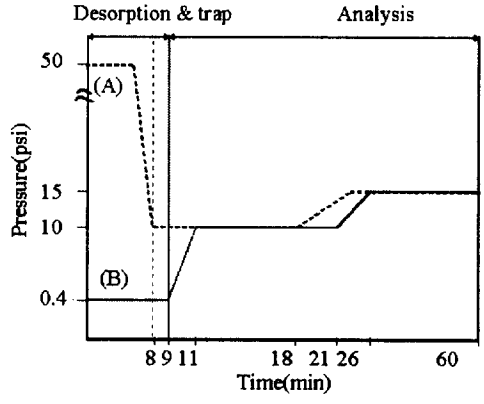

Fig. 4. Comparison of pressure program of (A) on-column and (B) loop cryofocusing system.

Fig. 5는 두 저온농축방법을 사용하였을 때 VOCs에 대한 분리능을 비교 검토한 크로마토그램이다. 끓는점과 분자량이 비슷한 styrene, *o*-xylene과 nonane의 혼합용액 50㎎/L 1㎕을 흡착관에 주입한 후 on-column

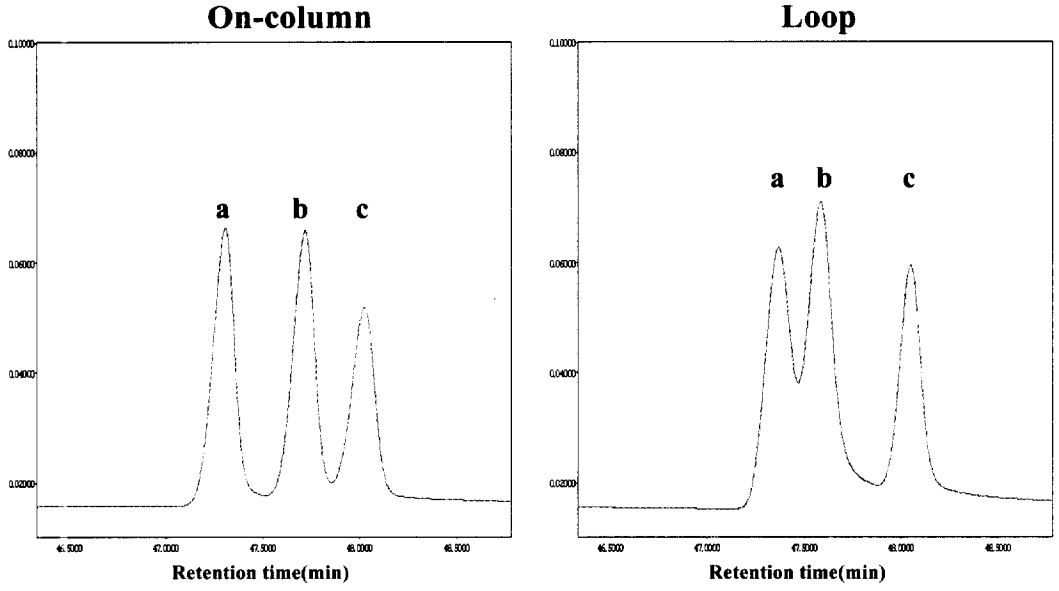

Fig. 5. Comparison of resolution between two cryofocusing systems. a: styrene, b: *o*-xylene, c: nonane

과 loop 저온농축방법을 사용하여 분석하였다. On-column의 경우, styrene과 *o*-xylene의 분리도(R1)과 *o*-xylene과 nonane의 분리도(R2)는 각각 1.38, 1.04로 나타났다. 이에 비해 loop 저온농축방법을 사용한 경우 각각 0.83, 0.98로 on-column의 경우에 비해 낮은 분리도를 나타냈다. 이는 on-column 저온농축법은 전자압력조절장치를 사용하여 50psi의 높은 탈착압력을 사용하였기 때문에 농축한 시료를 좁은 밴드폭으로 분리컬럼에 주입할 수 있어 좋은 분리능을 얻었다.

두 저온농축방법에 대한 면적 유의차는 t-검정해 본 결과, [t(0.01, 4)=3.96]으로 t-분포표에서의 값[t(0.01, 4)=4.604]보다 낮아 99%의 신뢰구간에서 면적간의 유의차가 없는 것으로 나타났다.

3.5. 매립지에서 방출하는 VOCs

매립지에서 방출되는 매립가스에는 유기물의 분해과정에서 생성되는 50~55%의 부피비를 갖는 메탄[31]과 25~40%를 차지하는 이산화탄소[32]가 주를 이루고 있다. 이 중 악취를 유발하는 것은 소량으로 존재하는 암모니아, 황화합물, 메르캅탄류 등이다. 도시폐기물 매립지의 경우 일반적으로 황화합물과 메르캅탄류는 1%이내, 암모니아는 0.1~1%를 차지한다고 보고되고 있다.[33] 또한, VOCs 중 검출빈도가 높고 인체에 유해한 것으로 알려져 있는 BTEX의 농도는 5~150mg/㎥이며 이 중 톨루엔이 가장 높게 검출되는 것으로 보고되고 있다.[34]

본 연구에서는 매립지에서 방출하는 VOCs 중 C_6이상의 탄화수소류와 악취를 유발하는 대표적인 황화합물을 검출하기 위해 FID와 FPD를 동시검출하는 이중검출시스템을 사용하였다. *Fig.* 6은 매립이 2년 반년 정도 진행된 춘천시 근화동 쓰레기 매립지에서 채취한 시료(A)와 매립이 3개월 정도 진행된 혈동리 생활시료(B)의 FID(a), FPD(b) 크로마토그램을 나타냈다. (A)는 1997년 3월에 채취한 시료이고, (B)는 1998년 2월에 채취한 것이다.

FID 크로마토그램에서 두 매립지에서 공통적으로 검출된 물질은 hexane, 2-methyl hexane, heptane, toluene, octane, ethylbenzene, *o*-xylene, nonane, dichlorobenzene 등의 VOCs와 악취물질로 알려진 styrene, limonene 등이었다. 2년 반정도 매립이 진행된 근화동 (A)의 경우는 3개월의 매립기간이 짧은 혈동리(B)에는 검출되지 않은 cyclohexane, methylcyclohexane, 1,3-diethylcyclohexane 등의 cyclic 화합물이 검출되었다. 일반적으로 cyclic 화합물은 폐기물의 분해과정 동안 생성되는 것으로 알려져 있고 매립지에서 방출되는 매립가스의 종류와 농도는 폐기물의 조성과 분해단계 모두에 의해

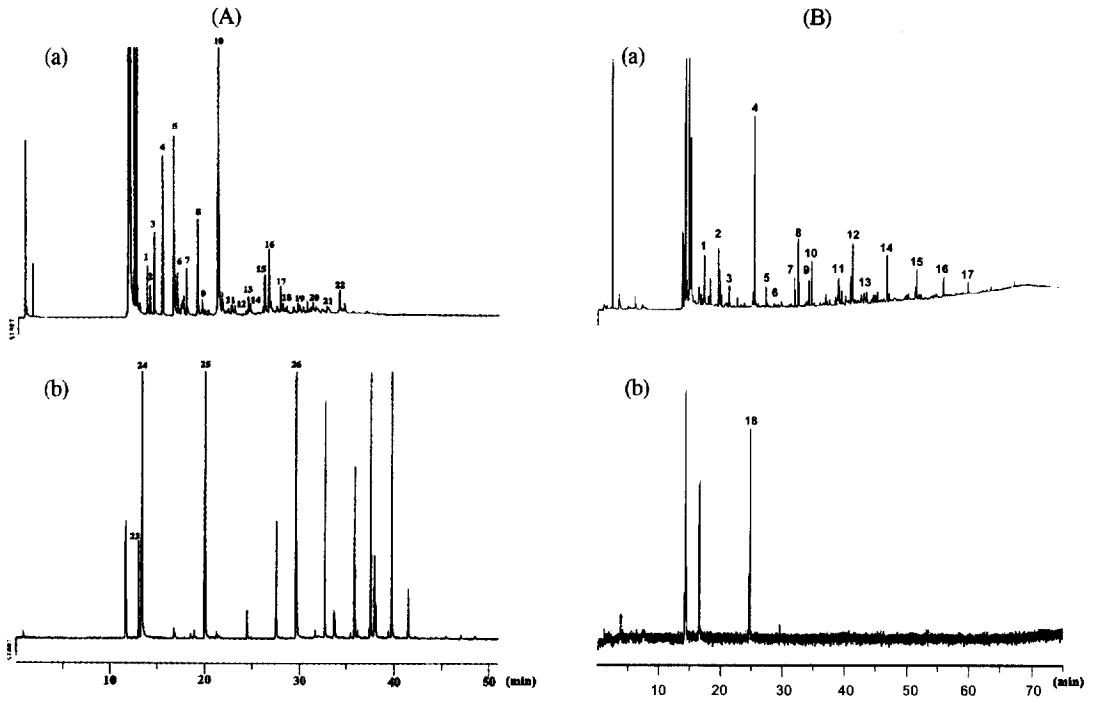

Fig. 6. Chromatogram of the volatile organic compounds detected by FID(a) and FPD(b) emitted from municipal sanitary waste landfill place at Guenhwa-Dong(A) and Hyuldong-Li(B), Chunchon in Korea. (A) 1: cis-1, 2-dichloroethylene, 2: hexane, 3: methylcycolpentane, 4: cyclohexane, 5: 2-methylhexane, 6: trichloroethylene, 7: heptane, 8: methylcyclohexane, 9: 2-methyl-3-hexane, 10: toluene, 11: 1,3-dimethylcyclohexane, 12: tetrachlorodthylene, 13: octane, 14: chlorobenzene, 15: ethylbenzene, 16: m,p-xylene, 17: styrene, 18: o-xylene, 19: nonane, 20: 1,3,5-trimethylbenzene, 21: 1,3-dichlorobenzene, 22: limonene, 23: dimethyl sulfide, 24: carbon disulfide, 25: dimethyl disulfide, 26: methyl propyl disulfide. (B) 1: hexane, 2: 2-methyl hexane, 3: heptane, 4: toluene, 5: acetic acid, 6: octane, 7: ethylbenzene, 8: p-xylene, 9: styrene, 10: o-xylene, 11: nonane, 12: dichlorobenzene, 13: limonene, 14: C11, 15: C12, 16: C13, 17: C14, 18: dimethyl disulfide.

영향을 받는 것으로 알려져 있다.[32]

FPD 크로마토그램의 경우도 FID와 마찬가지로 근화동(A)이 혈동리(B)보다 많은 황화합물이 검출되었다. 근화동(A)에서는 dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide, methyl propyl disulfide 등이 검출되었고, 혈동리(B)에서는 dimethyl disulfide가 검출되었으다. 황화합물 중 dimethyl disulfide농도는 혈동리(B)에 비해 근화동(A)이 7.7배 정도 높게 나타났다.

Table 2는 근화동과 혈동리 생활폐기물 처리장의 특성을 비교하여 나타낸 것이고, *Table* 3은 각 매립장의 gas stack에서 채취한 VOCs의 농도를 비교하여 나타낸 것이다. 시료는 근화동과 혈동리 모두 매립이 진행된 지 2년 반 이상 되는 시기의 3~5월에 채취하였다. 두 매립장의 gas stack에서 채취한 VOCs 중 가장 높은 농도를 나타낸 toluene과 악취물질로 알려져 있는 styrene과 dimethyl disulfide의 농도를 비교해 보면, 세 물질 모두 근화동에서 매우 높은 농도를 나타냈다. 톨루엔은 근화동에서 9.7㎎/㎥로 혈동리에 비해 80.9배나 높은 농도가 나타냈고, styrene과 dimehtyl disulfide도 각각 1.7㎎/㎥, 25.8㎍/㎥으로 혈동리에 비해 27.8배, 3배 정도 높게 나타났다. 두 매립장 모두 도시생활쓰레기를 매립하는 곳으로 음식물 쓰레기가 대부분을 차지하고 있다. 그러나, 매립의 형태는 근화동은 매립지에 구멍을 파서 폐기물을 매립한 후 복토하는 단순매립(open dump)이고, 혈동리 생활폐기물 처리장은 매립지 바닥에 침출수가 스며들지 않도록 차수막

층, HDPE (High density polyethylene) sheet, 모래층을 차례로 설치한 위생매립(sanitary landfill)으로 폐기물을 매립한 후 매일 복토를 하고 있다. 따라서, 근화동 매립장이 혈동리 생활폐기물 처리장에 비해 매우 높은 VOCs 농도가 나타난 것은 매립의 형태에 의한 것이라고 생각한다.

Table 2. Characteristics of Guenhwa-Dong and Hyuldong-Li sanitary landfill

	Guenhwa-Dong	Hyuldong-Li
Sampling period	1997. 3~1997. 5	2000. 3~2000. 5
The age of the landfill	32~34 months	29~31 months
Characteristics of the landfill	Open dump	Sanitary landfill

Table 3. Concentration of toulene, styrene, dimethyl disulfide emitted from the gas stack at Guenhwa-Dong and Hyuldong-Li

Compounds	Concentration($\mu g/m^3$)	
	Guenhwa-Dong	Hyuldong-Li
Toluene	9800	121.1
Styrene	1700	61.1
Dimethyl disulfide	25.8	8.6

혈동리 생활폐기물 처리장에서 가적치물을 옮기면서 매립이 시작된 1997년 11월부터 2000년 10월까지 3년간 직접 매립이 이루어지는 지점에서 방출되는 총 VOCs의 평균농도를 측정하였다. 이때 총 VOCs의 농도는 모든 물질을 toluene으로 환산한 ppbC 농도로 계산하여 구하였다. 매립진행에 따른 농도변화를 보면, 1997년 11월부터 1998년 10월까지 매립이 시작된 1년간 총 VOCs 의 평균농도는 21.5(3.7~69.9) ppbC로 나타났고, 다음 2년째는 40.4(4.3~149.9) ppbC, 3년째는 12.3 (5.2~25.3) ppbC으로 나타났다. 매립 초기의 농도에 비해 매립 3년째 되는 해의 총 VOCs 평균농도가 2배정도 감소하는 것으로 나타났다. 이는 매일 이루어 지는 복토와 우수 및 침출수 처리시설 운영으로 인하여 매립장에서 방출되는 총 VOCs 농도가 낮아진 것으로 생각된다. 매립이 진행되는 3년 동안 가장 높은 농도를 나타낸 기간은 1999년 7월로 149.9 ppbC의 높은 농도를 나타냈다. 이것은 이 기간동안에 매립된 쓰레기에서 방출되는 침출수를 처리하는 작업과 함께 여름철의 높은 기온으로 매립된 쓰레기에서 VOCs가 많이 방출된 것으로 생각된다. 그리고 1997년 11월에서 1998년 2월까지 3개월간 총 VOCs는 16.9~46.8ppbC의 농도범위를 나타냈다. 이 시기는 춘천시 주변지역에 산재되어 있던 10개 정도의 가적지장 및 매립장으로부터 가적치물을 반입하여 매립하였다. 본격적인 매립이 진행되기 시작한 1998년 2월부터는 쓰레기 수거차량이 오전 2시에서 8시경까지 생활폐기물 처리장으로 들어와 매립이 이루어지고 있다. 이에 비해 가적치물의 반입기간동안에는 시료를 채취하는 낮시간 동안에도 쓰레기 수거차량의 출입이 있었다. 따라서, 이 기간동안에 높은 농도를 나타내는 것은 매립에 의해서 방출되는 VOCs 뿐만 쓰레기 수거차량의 배기가스에 포함한 VOCs가 영향을 끼쳤으리라 생각된다.

Table 4는 1999년 7월부터 2000년 7월까지 1년간 혈동리 생활폐기물 처리장에서 직접 매립이 이루어지는 지점에서 매월 2회씩 채취한 VOC의 정량결과를 나타냈다. BTEX를 포함하는 C_6~C_{10}영역의 방향족 화합물을 메탄올로 희석시켜 일정농도로 제조한 후 혼합표준용액 3uL를 흡착관에 spiking시켜 검량선을 작성하였다. 검출저한계(lower detection limits 이하 LDL) 평가에는 기기검출한계(instrumental detection limits, 이하 IDL)와 방법검출한계(method detection limits, 이하 MDL) 두 가지 방법이 있다. 이 중 IDL은 GC 크로마토그램상의 signal to noise ratio(S/N 비)를 기준으로 추정되는데, 본 연구에서는 S/N비 3에 해당하는 봉우리 면적 10mV · sec이하를 적용하였다. 회귀분석결과 각 화합물의 농도에 대한 봉우리 면적의 결정계수(R^2)는 0.9842~0.9999의 범위로 좋은 직선성을 나타냈다. 정량된 10개의 화합물 중 3.5~79.2 $\mu g/m^3$의 범위를 나타낸 toluene의 평균농도가 가장 높았으며 다음으로 높은 평균농도를 나타낸 화합물은 악취물질로 알려져 있는 dimethyldisulfide로 0.3~21.8$\mu g/m^3$범위를 나타냈다.

Table 4. Concentration of the volatile organic compounds emitted from Hyuldong-Li sanitary landfill during July, 1999 to July, 2000

	Concentration($\mu g/m^3$)			
	Avg.	Min.	Max.	I.D.L*
Heptane	2.5	1.5	5.0	0.6
Toluene	16.8	3.5	79.2	0.3
Octane	2.6	0.2	18.1	0.1
Ethylbenzene	3.0	1.5	7.9	1.4
P-xylene	6.5	1.1	39.8	0.4
Styrene	4.1	1.5	21.7	1.1
o-xylene	3.2	1.0	15.4	0.6
Nonane	2.5	0.2	24.9	0.1
Decance	1.1	0.6	1.5	0.5
Dimethyldisulfide	8.54	0.3	21.8	0.01

* I.D.L: Instrument detection limit at threshold of peak aera is 10 mV · sec

4. 결 론

본 연구에서는 자체제작한 Tenax-GR을 충진한 10㎝ 스테인레스 흡착관과 저농농축장치를 이용하여 매립지에서 방출되는 C_6이상의 VOCs를 정량적으로 분석할 수 있었다. 흡착관과 분석컬럼간의 유량차이를 극복하기 위해 전자유량조절장치(EPC)가 효과적이었으나, 흡착관의 반복사용에 따라 leak과 같은 문제점이 발생하였다. 이러한 흡착관 leak 문제를 해결하기 위해 분석컬럼을 직접 농축시키는 on-column 저온농축방법보다는 분석컬럼 선단에 저온농축 loop를 설치하는 것이 더 바람직하였다.

열탈착-저온농축-GC/FID/FPD로 분석한 근화동과 혈동리 생활폐기물 매립장에서 방출된 VOCs는 매립되는 폐기물의 조성, 매립기간 그리고 매립형태에 따라 다르게 나타났다. 따라서 매립지에서 방출되는 VOCs가 주변지역의 대기에 미치는 영향을 알기 위해서는 매립 전 · 후의 장기적인 고찰이 필요하다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국 학술진흥재단의 자유공모 연구과제(과제번호: 0898073-1-2)와 강원대학교 부속 환경연구소의 일부 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, 환경백서, 1996.
2. R. Guicherit, F.L. Schulting, *Sci. Total Environ.*, **43**, 193(1985).
3. M. Tancrede, R. Wilson, L. Zeise, E.A.C. Crouch, *Atmos. Environ.* **21**, 2187(1987).
4. Agency for toxic substances and diseae registry, US Public Health ATSDR PB93-182-384, Atlnta, GA, 1993.
5. P.D. Lightfoot, *J. Atmos. Environ.*, **26A**(10), 1805-1961(1992).
6. Fed. Regist, 1990, June.
7. W.A. McClenny, G.F. Evans, K.D. Oliver, E.H. Daughtrey, Jr. W.T. Winberry, Jr. In proceedings of the 1991 U.S. EPA/A&WMA International Symposium on Measurement of toxic and related air pollutants VIP-21, Air & Waste Management Association, pittsburgh, PA, pp.367-374, 1991.
8. 환경부, 환경백서, 1999.
9. G.F. Evans, T.A. Lumpkin, D.L. Smith and M.C. Somervile, *J. Air Waste Mange Assoc.*, **42**, 1319-1323(1992).
10. 나광삼, 김용표, 문길주, 백성옥, 황승만, 김성렬, K. Fung, 이강붕, 박현미, *J. KAPRA.*, **14**(5), 507-518(1998).
11. S.A. Batterman, G.Z. Zhang and M. Baumann, *Atmospheric Environment*, **32**(10) 1647-1655(1998).
12. 김영성, 송철환, 심상규, 김용표, 문길주, *J. KAPRA.*, **14**(2), 153-160(1998).
13. 전선주, 허귀석, *J. KAPRA.*, **15**(4), 417-428(1999)
14. 김만구, 박춘옥, 권영진, 이용근, 이대운, *J. KAPRA.*, **13**(3), 221-229(1997).
15. 김만구, 권영진, 최인자, *J. KSEA.*, **3**(1), 19-28 (2000).
16. 백성옥, 황승만, 박상곤, 전선주, 김병주, 허귀석, *J. KOSAE.*, **15**(2), 121-138(1999).
17. J.P. Dworzanski, M.G. Kim, A.P. Snyder, N.S. Arnold and H.L.C. Meuzelaar, *Analytical Chimica Acta,* **293**, 219-235(1994).
18. K.D. Oliver, I.R. Adams, E.H. Daughtrey, W.A. McClenny, M.Y. Toung, M.A. Pardcc, E.B.

Almasi and N.A. Kirshen, Environ. Sci. Technol., **30**, 1939-1945.

19. N. Yamamoto *et al.*, *J. Chromatogr.* A., **819**, 177-186(1998).
20. W.A. McClenny, M. Colon, *J. Chromatogr.* A., **813**, 101-111(1998).
21. X.L. Cao and C.N. Hewitt, Chemosphere, 27(5), 695-705(1993).
22. R.A. Hallama, *et al.*, *J. Chromatogr.* A., **809**, 47-63.(1998).
23. A.R. Mastrogiacomo, E. Pierini and L. Sampaolo, *Chromatographia*, **41**(9), 599-604(1995).
24. E. Woolfenden, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **47**(17), 20-36(1997).
25. C.Y. Ma, J.T. Skeen, A.B. Dindal, C.K. Bayne and R.A. Jenkins, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 853-859(1997).
26. P. B. Shepson, T. E. Kleindienst. H. B. McElhoe, *Atmo. Environ.*, **21**, 579-587(1987).
27. G. Takeoka, W. Jennings, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 177-184(1984).
28. J. F. Pankow, M. E. Rosen, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 398-405(1988).
29. A.J. Nunez, L.M. Lsabelle, W.E. Asher, *J. Chromatogr.*, **300**, 127-162(1984).
30. A.L. sunsesson, C.A. Nilsson, B. Andersson, *J. Chromatography A.*, **699**, 203-214(1995).
31. W. Glebe, J. Meyer, *J. Umwelt Technol.*, **4**, 25-27 (1991).
32. M.R. Allen, A. Braithwaite, C.C. Hills, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1054-1061(1997).
33. G. Tchobanoglous, H. Theisen, S.A. Vigil, "Integrated Solid Waste Management : Engineering Principles and Management Issues", McGraw-Hill Inc., 1993.
34. E. Senior, G.B. Kasali, "Landfill Gas in microbiology and landfill sites" edited by senior E. CRC Press Inc. pp.113-158(1990).