한국대기환경학회지 제 21 권 제 2 호
J. KOSAE Vol. 21, No. 2 (2005) pp. 259~268
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

기술자료

매립지 배출가스 중 휘발성유기화합물의 계절간 조성차에 대한 연구

Studies of Seasonal Variations in Emission Patterns of Landfill Gas VOC

김기현* · 오상인 · 선우영[1] · 최여진 · 전의찬 · 사재환[2] · 임지영[1]
세종대학교 지구환경과학과, [1]건국대학교 환경공학과,
[2]동신대학교 환경공학과

(2003년 11월 3일 접수, 2005년 1월 31일 채택)

KH Kim*, SI Oh, Y Sunwoo[1], YJ Choi, EC Jeon, JH Sa[2] and JY Im[1]
Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University;
[1]Department of Environmental Engineering, Konkuk University;
[2]Department of Environmental Engineering, DongshinUniversity

(Received 3 November 2003, accepted 31 January 2005)

Abstract

In this study, we investigated the seasonal variations in the composition and emission patterns of VOC ventilated as landfill gas (LFG) from an urban municipal landfill site during the winter (2002) and summer (2003) period. The results of our study, when examined using the major aromatic VOC components as BTEX, indicated the existence of diverse characteristics in the LFG emissions of VOC. It was found that the relative extent of benzene emission showed most significant increase in the summer season, while most species underwent notable reductions. Despite the presence of certain patterns in the seasonal emissions of BTEX, the gross picture of their emission between summer and winter was not different distinctively so that the wintertime emissions exceed their summer counterparts by about three times. The observations of moderate enhancement in wintertime LFG emissions of BTEX appeared to reflect such environmental changes in the winter season as favorable conditions for LFG ventilation with reduced surface emissions due to frozen soil layers.

Key words : Landfill gas, VOC, BTEX, Seasonal, Emission, Benzene, Toluene

1. 서 론

매립지 내부에서 진행되는 혐기성 분해 및 이로 인한 가스의 생성과 배출은 일반적으로 악취와 관련된 직접적인 대기오염 현상에서부터(메탄, 이산화탄소를 위시한 온실기체의 배출원 역할과 같이) 잠재적인 기후환경변화 문제에까지 다양한 형태의 환경문제로 연결된다(Ito *et al.*, 2001; James and Stack, 1997). 특히 매립층 내부에 가스상 오염물질들이 누적되는

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-3408-3233, Fax : +82-(0)2-499-2354,
E-mail : khkim@sejong.ac.kr

것을 억제하기 위하여 설치한 배출공에서는 주요 온실기체 이외에도 약 80여 종 이상의 다양한 휘발성 유기화합물질 (Volatile Organic Compound, 이하 VOC) 들의 존재가 확인된 바 있다 (Schweigkofier and Niessner, 1999). 이들 VOC 성분들에는 발암성을 띈 강한 독성물질들은 물론, 대기 중 오존 생성에 직접적으로 간여하는 광화학 오염물질들이 동시에 존재하기 때문에, 특별한 관리대상 물질로 분류되기도 한다 (백성옥과 김영민, 1996). 매립지 내부로부터 배출공을 통해 배출되는 VOC성분들은 일반대기 중의 농도에 비해, 수 배 또는 심지어 수천 배까지 고농도인 것으로 밝혀진 바 있다. 따라서 환경학적 또는 보건학적 관점에서 적정한 관리방안이 요구되고 있다 (Kim and Kim, 2002).

VOC 성분들에 대한 적절한 관리를 위해서는 매립지에서 발생하는 VOC의 조성이나 배출량 등에 대한 정보를 정확하게 파악하고 예측하는 것이 중요하다. 이를 위해서는, 매립시설물의 상태와 VOC의 배출량 등을 얼마나 정량적으로 제시할 수 있는 가의 여부가 우선적으로 고려되어야 할 것이다. 매립시설물의 상태라 함은 매립물의 양과 종류, 매립방식, 매립종료시기, 매립시설물의 규모 등과 같은 기본적인 관리방식과 연계된 정보 외에도 계절에 따라 다양한 변화양상을 보이는 환경인자들과 관련된 정보까지 포괄적인 부분을 의미한다. 이러한 요인들은 VOC의 배출량을 결정하는 복합적인 변수로써 작용할 수 있으며, 매립지로부터 파생되는 환경변화를 체계적으로 설명하는데 중요한 단서를 제공할 수 있다.

본 연구진은 이미 매립시설물의 규모와 매립방식을 고려하여 관측대상 매립지를 선정하고, VOC의 배출농도를 분석한 바 있다 (김기현 등, 2003a, b; 김민영 등, 2002). 본 연구진은 선행 연구를 통해, 서울시 난지도, 광주시 운정동, 경산시 삼풍동 매립장 등 다양한 규모의 매립장 지역에 대해 VOC 성분의 배출특성을 조사한 바 있다. 본 연구에서는 이미 2002년 12월에 최초의 조사를 수행한 광주광역시 운정동 매립지를 2003년 8월에 2차 방문하여, 계절적 배출특성을 비교할 수 있는 현장조사를 재실시하였다. 두 차례에 걸쳐 실시된 연구를 통해, 배출공으로부터 배출되는 VOC 성분들의 농도를 관측하였다. 이러한 연구가 겨울철과 여름철을 대표하는 두 차례의 조사기간동안 수행되었다는 점을 고려하여, 본문에서는 계절적 조건의 변화를 감안할 수 있는 VOC 배출농도 및 연간 배출량의 규모를 비교 제시하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료의 채취

본 연구는 광주광역시의 위생매립시설물을 대상으로 이루어졌다. 당 시설물은 279,208 m^2 (84,460평)의 면적과 4,369 m^3의 총매립 용적으로 설계되었다. 참고로 본 연구대상지역은 면적을 기준으로 볼 때, 서울시의 대규모 비위생 매립시설물인 난지도 (2.72 km^2)의 1/10에 해당하는 크기로, 중규모 매립시설로 분류할 수 있다. 본 시설물은 91년 6월에 최초로 조성이 시작되었고, 99년 1월까지 지속적으로 조성이 이루어졌다. 현재는 소규모 단위의 추가적인 매립이 진행되고 있으며, 2004년 상반기를 기점으로 매립작업이 종료될 예정이다. 최초의 측정이 이루어진 2002년 12월에는 매립장으로부터 생성된 가스를 배출하기 위해, 내경 30 cm, 지표면으로부터 1 m 정도의 높이를 유지하는 배출공이 매립장 전체에 87개 지점에까지 설치되었었다. 그러나 2차 측정 시점인 2003년 8월에는 배출가스를 중앙 회수방식으로 수거하는 시스템이 도입되면서, 기존의 배출공이 수 개 정도만 남고, 나머지는 모두 폐쇄된 상황으로 변화하였다. 따라서 최초의 측정은 12개 지점에 산재한 배출공을 임의로 선정하여 분석한 반면, 2차 측정시점에는 주변 여건의 변화로 6개 지점에 한정하여 관측이 이루어졌다.

배출공으로부터 배출되는 VOC 시료의 채취에는 이들 성분이 고농도로 존재한다는 점을 감안하여, (저농도 시료의 분석용에 적합한 흡착튜브 대신에) 테들러 백을 주로 사용하여 시료를 채취하였다. 3리터 또는 10리터 크기의 테들러 백을 핸드샘플러에 연결하여 기기의 최대 가동유속인 약 1 liter min^{-1}에서 시료를 채취하였다 (채취 유속이 느릴수록 테들러 백의 블랭크 값에 변화가 생길 수 있다는 가능성을 감안하여, 시료의 채취는 항상 핸드샘플러의 최고 가동유속에서 수행하였다). 배출공으로부터 배출되는 VOC 성분들에 대한 채취와 동시에 배출량을 산정하기 위하여, 배가스의 배출속도, 온도 등의 주요 환경

변수를 동시에 측정하였다.

2.2 시료의 분석

본 연구에서는 매립지 환경으로부터 생성, 배출되는 VOC 성분의 계절적 배출특성을 규명하기 위해, 매립장 배출 가스(이하에서는 landfill gas의 약어로 LFG로 표기)의 VOC 성분을 겨울과 여름기간에 걸쳐 분석하였다. 본 연구에서는 두 차례의 연구 기간에 걸쳐 실시된 LFG 분석에 있어서, 다음과 같이 각각 두 가지의 분석방식을 이용하였다. 먼저 겨울철 실험에는 주로 현장 분석을 목적으로 취급이 용이한 휴대형 GC-PID (Voyager Assay # 1, Photovac, Inc.)를 사용하였다. 본 시스템은 분석대상 물질의 분자량을 기준으로 light, medium, heavy VOC성분들에 대하여 각각 독립적으로 내장된 3개의 칼럼을 이용하여 분석할 수 있게 설계되었다. 그리고 기기의 특성상 EPA 601 방법에 의한 다수의 할로겐족 방향족 성분, EPA 602 방법의 방향족 성분들, EPA 624 방법에 의한 기타 성분들을 포괄적으로 포함하는 40여 가지 성분을 분석하는 것이 가능하다. 그러나 1차 실험에서는(표 1에 제시한 바와 같이) 우선적으로 정량분석이 용이한 15개 성분을 중심으로 분석하였다. 본 분석방식에 대한 기본적인 정도관리 결과는 다음과 같다. 현장시료에 대해 3회 반복분석하여 정밀도를 산출한 결과, BTEX 성분의 경우 대략 5% 범위의 정밀도를 보였다. 본 GC-PID 시스템의 정확도는 다음과 같이 간접적인 방식으로 비교하였다. 배출공 시료 중 비교적 농도가 높지 않은 시료들(예를 들어, 벤젠 농도가 100 ppb 또는 톨루엔 농도가 1,000 ppb를 상회하는 수준)을 선택하여, (GC-PID 에 대비하여) 상대적으로 분석특성이 잘 정의된 GC-FID 시스템으로 양 시스템의 일치도를 검정하였다. 양 시스템의 분석결과는 대략 10%를 상회하는 범위 내에서 양호한 일치도를 보여 주었다(참고로 생산업체가 정의한 바에 의하면, 일반적인 표준시료를 사용하여 분석할 경우, 본 GC-PID 방식의 검출기는 약 5% 이내의 정확도를 유지하는 것으로 알려져 있다(Ebersold and Young, 2002)). 본 시스템의 검출한계는 벤젠을 기준으로 정의하면, 약 50 ppb 수준을 유지하는 것으로 나타났다.

여름철에 해당하는 2차 조사기간에는 LFG VOC의 분석을 위해 주사펌프 방식을 준용하는 열탈착

Table 1. A list of target VOC compounds analyzed as landfill gas (LFG) during the two study periods.

Order	Chemical name	Chemical form	Short name	Group	Study period
1	benzene	C_6H_6	BEN		
2	toluene	C_7H_8	TOL		
3	ethylbenzene	C_8H_{10}	EB	Aromatic	Both seasons
4	m,p-xylene	C_8H_{10}	MPX		
5	o-xylene*	C_8H_{10}	OX		
6	styrene	C_8H_8	STR		
7	tetrachloroethylene	C_2C_{14}	TCE	Chlorinated	
8	methylisobutylketon	$C_6H_{12}O$	MIBK	Ketone	
9	1, 2-dichloropropane	$C_3H_6Cl_2$	1, 2-DCP	Chlorinated	
10	1, 2-dichloroethane	$C_2H_4Cl_2$	1, 2-DCE	Chlorinated	
11	bromodichloromethane	$CHBrCl_2$	BDCM	Chlorinated	
12	acetone	C_3H_6O	Acetone	Ketone	Winter only
13	1, 1-dichloroethylene	$C_2H_2Cl_2$	1, 1-DCE	Chlorinated	
14	carbondisulfide	CS_2	CD	S-compound	
15	vinylacetate	$C_4H_6O_2$	VA	Ketone	
16	methylethylketon	C_4H_8O	MEK	Ketone	
17	1, 2-dichloroethylene	$C_2H_2Cl_2$	c1, 2-DCE	Chlorinated	
18	bromobenzene	BrC_6H_5	BrB	Br-compound	
19	1, 3, 5-trimethylbenzene	C_9H_{12}	1, 3, 5-TMB	Aromatic	
20	1, 2, 4-trimethylbenzene	C_9H_{12}	1, 2, 4-TMB	Aromatic	Summer only
21	p-isopropyltoluene	$C_{10}H_{14}$	p-isoPT	Aromatic	
22	n-butylbenzene	$C_{10}H_{14}$	n-BtylB	Aromatic	

*Because of limitations in the analytical system, no data available during winter period.

시스템(Syringe Pump Injection System: SPIS, Donam Instrument, Korea)과 연계된 GC/FID 분석시스템으로 실시하였다. SPIS는 열탈착기 내부에 저용량의 샘플링 루프(~250 μL)를 통해 시료를 GC 시스템으로 주입시키는 방식으로서, 극저농도의 시료를 분석하는데 적합한 방법이다. 테들러 백을 이용하여 채취한 시료는 전술한 열탈착장치 내부로 주입시킨 후, cold trap을 이용하여 저온농축(cryofocusing) cycle에 종속시켰다. 이렇게 focusing된 시료는 열탈착과정(320°C에서 2분간)을 거치게 한 후, BP-1 column (60 m 0.32 mm, SGE사 제조)으로 주입시켰다. 또한 column 내에 주입된 혼합성분을 각각의 단일성분으로 분리하기 위하여, 다음과 같이 온도프로그램(temperature program)을 가동하였다. 최초 50°C에서 1분간 유지한 후, 6°C/min으로 온도를 상승(ramp time)시키고, 최종 210°C에서 2분간 유지시켰다. 미지시료를 검량하기 위하여, (BTEX를 포함하는) 13가지 VOC 성분을 함유하는 액상 표준시료(EPA VOCs Mix 2)를 사용하였다. 이를 위해, 액상 표준시료를 전기적 가열이 가능하도록 고안된 유리재질의 용량플라스크에서 기화시킨 후, 초 고순도 질소(99.999%)로 희석시켜 작업용 표준시료(working standard)로 사용하였다. 동일 시료를 반복 분석한 결과를 기준으로, 상대표준오차를 이용하여 정밀도를 산출한 결과 약 9% 이내의 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 본 분석시스템의 정확도는 TO-14 표준가스를 이용하여 비교분석한 결과, 5% 내외로 확인되었다. 절대량을 기준으로 할 때, 본 연구에 활용된 GC-FID 시스템은 벤젠을 기준으로 대략 0.1 ng 수준의 검출한계를 유지하였다.

3. 연구 결과

3.1 개별 배출공을 통한 LFG 관측결과

본 연구에서는 겨울과 여름철, 두 차례에 걸쳐 광주시 운정동 지역에 위치한 매립장 지역의 배출공을 대상으로 VOC 성분을 분석하였다. 양 계절의 관측에 사용된 분석 시스템의 차이로 인해, BTEX, styrene 등을 제외하면, 양 계절 모두 동시에 측정된 성분들은 없다. (표 1에 제시된 바와 같이, 겨울철에 16가지 그리고 여름철 11가지 성분의 배출을 확인하였다.) 따라서 양 계절 간 공통적으로 관측한 BTEX와 styrene을 위시한 5가지 성분을 중심으로 계절별 분포특성을 비교하였다. 표 2에는 조사 대상이 된 모든 개별 배출공으로부터 관측된 BTEX 성분과 기타 주요 배출성분(NMHC, CH_4, CO_2, O_2)에 대한 농도를 제시하였다. 아울러 개별 배출공에 대한 특성을 정의하기 위해, 배출가스의 배출속도와 온도도 동시에 제시하였다(이러한 정보는 연간 플럭스 량을 산출하는데 있어서 기본 자료로 사용된다). 그런데 이러한 비교에서 특히 유의할 점은, 양 관측기간에는 분석대상 배출공의 선정 조건이 현저하게 차이가 발생하였다는 점을 들 수 있다. 1차 연구 기간에는 15개의 배출공을 중심으로 관측이 이루어졌다. 그렇지만, 2차 기간에는 매립장의 전체 배출가스를 중앙회수 방식으로 모으기 위해, 기존의 배출공이 빠른 속도로 폐쇄당하는 시기였다. 실제로 이런 조건 때문에 2차 기간에는 총 6개 지점에서만 제한적으로 배출가스의 관측이 이루어졌다.

양 연구기간 중에 배출가스의 온도와 속도를 비교한 결과, 배출가스의 온도는 2차 조사기간(여름철)에 더 높게 관측되었다. 반면, 배출속도는 1차 조사기간(겨울철)에 보다 더 높게 관측되었다. 외기의 온도차가 확연히 구분되는 양 조사기간 동안 매립지 내부에서 발생한 배출가스의 온도가 지표면부근(배출공의 시료채취 높이를 감안하면)에서 겨울철에 낮게 관측되는 것은 어느 정도 자연스러운 현상이다. 한편 겨울철에 배출유속이 크게 나타나는 이유로는 상대적으로 고온인 배출가스의 상승흐름이 외기와의 온도구배가 클수록 활발하게 진행되기 때문인 것으로 볼 수 있다. 추가적으로 이와 같은 변화에는 여름철부터 중앙회수 방식으로 배출형태가 바뀌게 된 부분의 영향도 어느 정도 작용할 가능성을 배제할 수 없다. 그리고 여름과 겨울철의 기압차가 변수로 작용할 수 있으나, (매립지 표면에 비해) 극히 협소한 배출공에 대한 기압차는 상대적으로 무시할 수 있을 것으로 사료된다.

각 배출공의 번호는 조사 시기별 관측순서에 따라 임의로 지정하였고, 배출공 번호 1~4에 대해서는 겨울과 여름철, 두 차례의 조사 기간에 동일한 순서로 중복하여 관측이 이루어졌다. 개별 배출공별로 동일 시료에 대한 분석은 2회 반복시도하는 것을 기본으로 하였다. 배출공 번호 1-1, 2-2, 2-5에 대해

Table 2. The results of LFG analysis for BTEX in Gwang-Ju landfill site: The concentration data for individual ventpipes are given in ppm unit.

(A) 2002 Winter campaign (Dec. 2002)

Sampling date	Time	Vent No.	Temp (°C)	Velocity (m/s)	Concentraion in ppm unit (Mean±SD)					Major gases in percent (%)			unit*
					BEN	TOL	EB	MPX	OX	NMHC	CH_4	CO_2	O_2
02-12-11	12:20	1-1**	24	0.25	0.19±0.03	15.9±4.72	3.63±1.18	1.55±0.23					
02-12-10	14:25	1-2	20	0.3	0.19±0.04	9.76±1.32	2.53±0.44	2.06±0.43					
02-12-10	14:37	1-3	32	0.2	0.06±0.02	3.20±0.64	1.29±0.21	1.12±0.23		0.20	6.93	14.2	11.7
02-12-10	16:47	1-4	23	0.5	0.15		1.38	1.31					
02-12-10	17:05	1-5	35	0.28		1.02	0.60	0.45					
02-12-11	11:03	1-6	27	0.2	0.21±0.01	3.98±0.00	1.60±0.01	2.27±0.10		1.05	48.3	31.4	3.50
02-12-11	11:15	1-7	32	0.42	0.21±0.03	4.67±0.80	1.36±0.23	1.59±0.28					
02-12-11	11:20	1-8	32	0.32	0.36	13.0	3.54	3.58					
02-12-11	10:50	1-9	29	0.25	0.04±0.00	3.10±0.03	2.29±0.22	3.51±0.31					
02-12-11	11:25	1-10	37	0.42	0.17	1.13	2.40	2.45					
02-12-11	11:30	1-11	27	0.33	0.47	21.5	5.89	7.07					
02-12-11	11:35	1-12	26	0.13	0.40±0.00	32.3±2.83	6.97±1.07	2.14±0.26					
02-12-11	11:40	1-13	26	0.75	0.48±0.03	28.7±4.24	8.13±1.39	2.37±0.40					
02-12-11	11:45	1-14	12	0.18	0.26	11.7	2.07	2.59		0.29	19.6	9.80	14.2
02-12-11	11:55	1-15	28	0.27	0.08±0.02	2.33±0.22	0.97±0.16	1.35±0.26		0.48	32.5	20.1	8.20
		Mean±SD	27.3±6.23	0.32±0.15	0.23±0.14	10.9±10.4	2.98±2.29	2.36±0.26		0.51±0.33	26.8±15.3	18.9±8.10	9.40±4.02

*Measurements of major components were made from four ventpipes only.
**The mean concentrations of LFG VOCs determined from five continuous measurements are used.

(B) 2003 Summer campaign (Aug. 2003)

Sampling date	Time	Vent No.	Temp (°C)	Velocity (m/s)	Concentration in ppm unit (Mean±SD)					Major gases in percent			unit*
					BEN	TOL	EB	MPX	OX	NMHC	CH_4	CO_2	O_2
03-8-9	17:35	2-1	37	0.18	0.82±0.16	4.72±0.13	1.72±0.09	1.79±0.10	3.91±0.35	1.00	44.7	34.8	1.50
03-8-9	17:55	2-2*	32	0.28	1.51±0.04	0.98±0.07	0.84±0.01	0.93±0.02	1.95±0.04	1.01	44.8	35.2	1.30
03-8-9	18:28	2-3	29	0.28	0.17±0.02	1.90±0.00	1.26±0.03	0.99±0.00	2.57±0.04	0.38	24.8	19.0	9.30
03-8-9	18:55	2-4	34	0.12	2.77±0.12	6.34±0.12	1.16±0.03	1.52±0.05	3.08±0.15	0.55	17.6	8.10	13.6
03-8-9	19:25	2-5*	42	0.38	0.14±0.01	0.66±0.01	0.50±0.01	0.51±0.01	1.21±0.04	0.25	12.9	14.2	9.50
03-8-9	19:58	2-6	32	0.23	0.14±0.02	1.07±0.00	0.41±0.02	0.52±0.02	1.03±0.09	0.51	27.0	17.0	11.9
		Mean±SD	34.3±4.59	0.25±0.09	0.92±1.05	2.61±2.35	0.98±0.50	1.05±0.52	2.29±1.12	0.62±0.32	28.6±13.5	21.4±11.2	7.85±5.24

* The mean concentrations of LFG VOCs determined from four continuous measurements are used.

서는 4회 이상 반복 분석을 실시하였으며, 상대표준오차(%.RSE)를 통해 분석 결과의 재현성을 평가한 결과, 모든 성분들이 1.48~15.9%의 범위인 것으로 산출되었다. 그 밖에 수~수십 퍼센트의 백분율 단위로 존재하는 NMHC (Non-Methane Hydrocarbon), CH_4, CO_2, O_2 들과 같은 성분들에 대해서도 배출공을 통한 배출농도를 확인하였다. 이들 주요 성분들의 경우, 기기상의 문제 등으로 인해 1차 조사기간에서는 4개의 개별 배출공에서만 부분적으로 관측이 실시되었다. 그러나, 2차 조사기간에는 VOC 분석이 이루어진 전체 관측대상 배출공에 대해서 분석을 실시하였다. 개별 배출공에서 측정한 결과의 성분별 분포양상을 살펴보기 위해, 백분율 상대표준 편차(% RSD)를 이용하여 변동계수를 구하였다. 그 결과 BTEX의 경우, 겨울철에는 toluene (95%), 여름철에는 benzene (114%)이 배출공마다 가장 편차가 심한 배출양상을 나타내고 있었다. 주요 매립가스 성분의 경우, 전체 성분에 대해 겨울철 43~65%, 여름철 47~67% 범위의 편차를 보였다 (따라서 이들 성분들은 BTEX에 비해 상대적으로 균질한 농도 분포를 취하는 것으로 나타났다). 1, 2차 조사기간 동안 관측된 모든 성분들의 계절간 농도분포의 특성은 각각의 요약통계 결과를 바탕으로 다음 절에 비교적 구체적으로 기술하고자 하였다.

3. 2 배출공을 통한 BTEX 농도의 계절간 비교

표 3에는 1, 2차 조사기간 동안 공통으로 관측된 BTEX와 styrene 성분에 대한 통계결과를 제시하였다. 대체로 성분별 배출농도는 수백 ppb에서 수 ppm의 농도분포를 나타내었다. 이러한 농도 수준은 과거 도심지역을 중심으로 관측된 VOC 자료와 비교해 보았을 때, 약 1,000배 가량 높은 수준이라 할 수 있다(김기현 등, 2001; Na and Kim, 2001; 백성옥과 김영민, 1996). 아울러 toluene과 xylene류는 양 계절에서 기타 항목에 비해 가장 높은 것으로 나타났다. 특히 toluene이 1차 조사기간에서 다른 성분들에 비해 두드러지게 고농도로 존재하는 것이 확인되었다. 관측성분의 계절별 농도의 변화는 benzene을 제외한 성분들이 2차 조사기간인 여름철에 약 3~4배 가량 감소하는 경향이 나타났다. 특히, styrene의 경우, 농

Table 3. A statistical summary of LFG concentrations of aromatic VOCs in Gwang-Ju landfill site. Comparison is made in various units.

	BEN	TOL	EB	MX	OX	STR	BEN	TOL	EB	MPX	OX	STR
	(A) Winter Campaign (Dec. 2002)						(B) Summer Campaign (Aug. 2003)					
(1) Concentration (ppm)												
Mean	0.23	10.9	2.98	2.36		2.59	0.92	2.61	0.98	1.05	2.29	0.09
SD	0.14	10.4	2.29	1.55		1.50	1.05	2.35	0.50	0.52	1.11	0.08
Min	0.04	1.02	0.60	0.45		0.90	0.14	0.66	0.41	0.51	1.03	0.04
Max	0.48	32.3	8.13	7.07		4.80	2.77	6.34	1.72	1.79	3.91	0.25
N	14	14	15	15		8	6	6	6	6	6	6
Cl(90%)	0.07	4.90	1.04	0.71		1.01	0.87	1.94	0.41	0.43	0.92	0.07
(2) Concentration (ppmC)												
Mean	1.40	76.2	23.8	18.9	120.3	20.7	5.55	18.3	7.85	16.7	18.3	0.73
SD	0.86	72.5	18.3	12.4		12.0	6.32	16.5	3.98	8.36	8.92	0.64
Min	0.21	7.13	4.83	3.63		7.16	0.81	4.63	3.30	8.15	8.23	0.30
Max	2.87	226	65.1	56.6		38.4	16.6	44.4	13.8	28.7	31.3	1.98
N	14	14	15	15		8	6	6	6	6	6	6
Cl (90%)	0.41	34.3	8.32	5.65		8.04	5.20	13.6	3.28	6.87	7.34	0.52
(3) Concentration (mg/m^3)												
Mean	0.75	41.0	12.9	10.3		11.0	2.96	9.84	4.26	9.08	9.95	0.39
SD	0.46	39.0	9.93	6.75		6.40	3.37	8.88	2.16	4.54	4.84	0.34
Min	0.11	3.84	2.62	1.97		3.81	0.43	2.49	1.79	4.42	4.47	0.16
Max	1.53	122	35.3	30.7		20.4	8.85	23.9	7.48	15.6	17.0	1.06
N	14	14	15	15		8	6	6	6	6	6	6
Cl (90%)	0.22	18.5	4.52	3.07		4.29	2.77	7.30	1.78	3.73	3.98	0.28

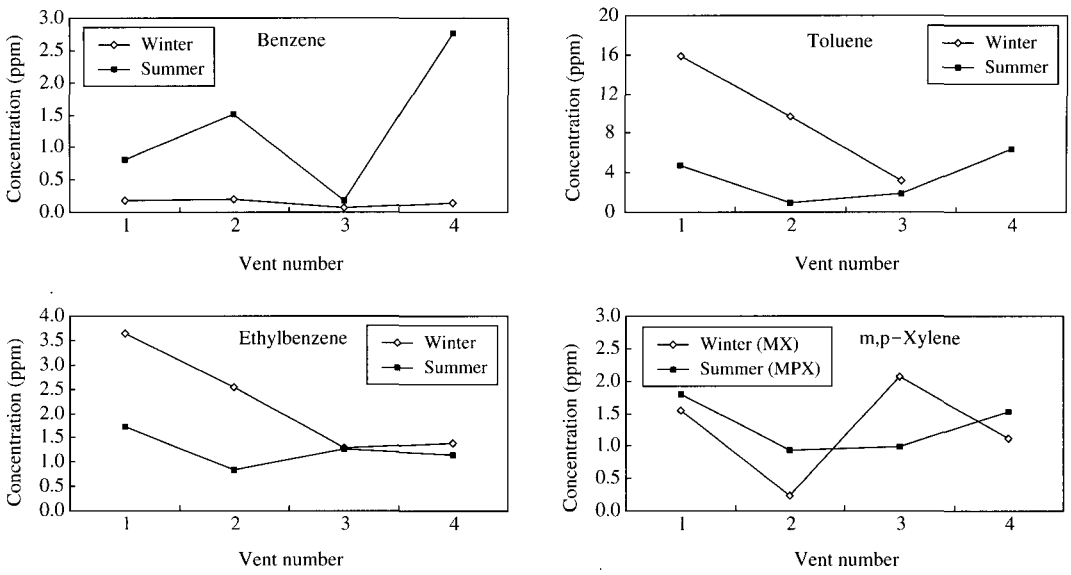

Fig. 1. A seasonal comparison of LFG concentration of major aromatic VOCs as a function of vent number.

도가 가장 두드러지게 감소하는 것으로 나타났다. 또한(겨울철에 비해) 여름철에는 성분간의 농도 편차가 상당히 감소하였음을 알 수 있다. 그림 1에는 여름, 겨울 두 차례의 조사기간 동안 반복적으로 관측이 이루어진 4개의 배출공을 대상으로, 계절별 BTEX의 농도를 비교하였다. 그 결과, benzene의 경우, 겨울철에 배출공마다 일정한 농도 분포를 나타내지만, 여름철에는 심한 농도 변화가 나타나는 것이 확인되었다. 반면 다른 성분들의 경우, 오히려 반대의 양상이 우세하게 나타났다. 결과적으로 benzene이 기타 성분들과는 다르게 여름철에 높은 농도와 함께 심한 변동을 경험하는 현상이 뚜렷하게 나타났다.

본 연구의 결과, benzene을 제외한 성분들이 외기의 온도와 일사량이 낮은 겨울철에, 보다 많이 배출될 가능성이 나타났다. 이러한 결과는 다음과 같은 요인들의 영향에 따른 것으로 추론해 볼 수 있다. 주변 기온과 일사량의 변화가 매립층 내부까지 영향을 미치지 못한다면, 외부 환경 요인들이 매립지 내부의 LFG 발생량에 절대적인 영향을 미치기는 어렵다. 이러한 해석을 뒷받침 할만한 근거는 다른 연구사례에서 찾아 볼 수 있다. 백성옥 등(submitted)이 경산시 소규모 매립지를 대상으로 연구한 결과,.매립지 표면의 VOC 배출량 증감은 조사 시점의 선후 관계와 계절적인 요인에 따라 경향성 있게 나타난 반면, 배출공을 통한 VOC 배출량 변동은 계절의 변화와 상관없이 일정한 것으로 나타났다. 겨울과 여름이라는 현저한 계절간 요인의 작용을(배출공에 대비하여) 지표면의 LFG 누출에만 국한하여 살펴본다면, 겨울철에는 동토층의 생성으로 인하여 지표면 누출이 상대적으로 미미할 것으로 예측된다. 따라서, 배출공을 통한 배출이 여름철에 비해 상대적으로 유리하게 진행될 수 있을 것으로도 볼 수 있다. 이는 배출공을 통한 LFG의 배출속도와 연계하여 생각해 볼 수도 있다. 겨울철에 지표면 누출이 억제될 경우, 상대적으로 배출공 내부의 LFG 발생량과 가스압의 증가로 인해, 배출공을 통한 배출속도 및 배출량이 늘어 나기에 유리하다고 볼 수도 있다. 이러한 배출속도와 연계한 추측은 앞에서도 언급한 바와 같이 계절 간 외기와 매립지 내부의 온도구배 차이를 무시한 조건에서도 가능하다. 1차 조사기간 이후에 약 7개월의 기간이 경과 한 시점에서, 2차 조사가 이루어졌다. 이러한 점을 감안하면, 매립층 내부의 안정화 진행 경과에 따른 VOC 농도의 감소 현상의 영향이 1차 관측시점인 겨울철에 비해 2차 관측 시점인 여름철에 더 강하게 나타났을 가능성도 무시할 수 없다. 그러나 경산시 매립지의 경우, 매립이 종료된 후

Table 4. A statistical summary of LFG fluxes of aromatic VOCs in Gwang-Ju landfill site. Comparison is made in various units.

	BEN	TOL	EB	MX	OX	STR	BEN	TOL	EB	MPX	OX	STR
	(A) Winter campaign (Dec. 2002)						(B) Summer campaign (Aug. 2003)					
(1) Flux (Kg/yr)												
Mean	0.59	31.0	10.3	7.36		6.15	1.23	4.08	2.13	4.38	4.90	0.17
SD	0.63	46.3	14.2	5.89		4.30	1.19	2.28	0.96	1.43	1.84	0.07
Min	0.06	2.39	1.64	1.23		1.81	0.22	2.06	0.92	2.33	2.29	0.10
Max	2.56	181	59.0	22.6		14.6	3.02	7.13	3.42	6.25	6.96	0.28
N	14	14	15	15		8	6	6	6	6	6	6
CI (90%)	0.30	21.9	6.45	2.68		2.88	0.98	1.87	0.79	1.17	1.51	0.05
(2) Flux (Kg C/yr)												
Mean	0.54	28.3	9.34	6.67		5.68	1.14	3.72	1.93	3.97	4.43	0.16
SD	0.58	42.3	12.8	5.33		3.97	1.10	2.08	0.87	1.29	1.66	0.06
Min	0.06	2.19	1.48	1.11		1.67	0.20	1.88	0.83	2.11	2.07	0.09
Max	2.36	165	53.5	20.5		13.5	2.79	6.51	3.10	5.66	6.30	0.26
N	14	14	15	15		8	6	6	6	6	6	6
CI (90%)	0.28	20.0	5.84	2.42		2.66	0.90	1.71	0.72	1.06	1.37	0.05

각각 5년과 10년이 경과한 시점의 배출공을 대상으로 관측한 결과에서도 VOC 농도의 계절적 차이가 크지 않은 것으로 나타난 바 있다. 상대적으로 긴 시간을 두고 관측이 실시된 경산에서 이러한 결과가 나타난 점을 미루어 볼 때, 단순히 본 연구지역에서 나타나는 VOC의 농도 차이는 매립지 내부의 안정화의 진행으로 유추하기에는 다소 무리가 따른다.

3.3 배출공을 통한 LFG의 배출량 산출과 계절 간 비교

규격이 동일한 배출공을 통한 LFG의 순간 배출속도는 LFG의 형태로 배출공을 통해 빠져나가는 배출량을 산출하는데 유리하다. 무게/부피 단위(mg/m^3)의 LFG 농도에 배출공의 단면적(m^2)과 순간 배출속도(m/sec)를 곱하면 순간 배출량(mg/sec) 혹은 연간 배출량(kg/yr)을 산출할 수 있다. 표 4에는 BTEX와 styrene의 연간 배출량과 이들 성분에 포함된 탄소성분의 연간 배출량을 제시하였다. 성분별로 탄소 성분의 배출량을 비교해 살펴 본 결과, 겨울철에는 toluene의 부피분율 농도가 다른 성분에 비해 월등히 높은 관계로, 가장 중요한 역할을 하는 것으로 산출되었다. 그러나 여름철에는 상대적으로 균일한 농도 분포 때문에, toluene에 비해 분자량이 크고 탄소의 개수가 많은 xylene류의 기여도가 가장 높게 산출되었다.

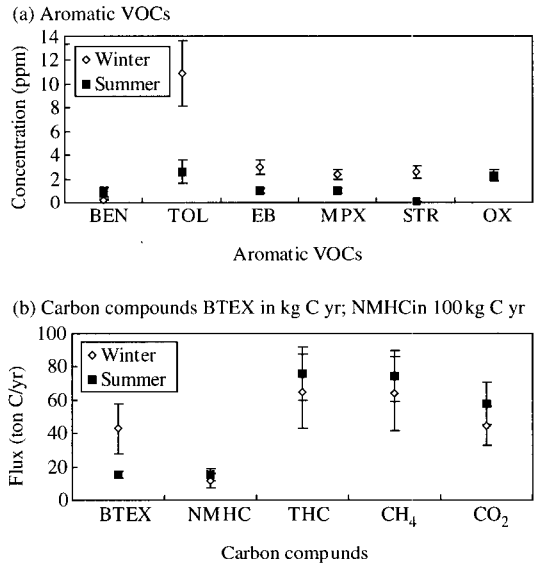

Fig. 2. A seasonal comparison of LFG concentrations and fluxes of all carbon compounds in Gwang-Ju landfill site.

탄소성분을 기준으로 하는 무게 단위의 배출량은 개별 성분들 간 합의 형식으로 총 배출량과 같은 개념으로 제시하거나, (개별 성분으로 이루어진) 그룹 간의 정량적 비교에 사용될 수 있다. 표 5에는 그룹별 총 배출량과 이들 간의 비율을 제시하였다. BT-

Table 5. The composition of aromatic VOCs and major gases in terms of carbon concentration (ppmC) or flux. Average values are presented for each parameter.

(1) Absolute values of LFG parameters

	BTEX	NMHC	THC	CH_4	CO_2	O_2
A. Concentration (%)						
a) Winter	NA*	0.51	27.3	26.8	18.9	94.0
b) Summer	NA	0.62	29.2	28.6	21.4	78.5
B. Concentration (% C)						
a) Winter	1.15E-02	0.51	27.3	26.8	18.9	NA
b) Summer	6.67E-03	0.62	29.2	28.6	21.4	NA
C. Flux (Kg C/yr)						
a) Winter	44.8	1186	65092	63906	44682	NA
b) Summer	15.2	1548	75977	74429	57925	NA

* NA = not applicable to compute the sum values in ppm unit.

(2) Concentration ratios between different parameters measured as LFG

	BTEX/NMHC	BTEX/THC	NMHC/THC	CH_4/THC	NMHC/CH_4	CO_2/THC
A. Volume-to-volume concentration ratio is shown in percent (%) unit						
a) Winter	2.27	0.04	1.85	98.1	2.68	69.1
b) Summer	1.08	0.02	2.11	97.9	2.88	73.1
B. Mass-to-mass concentration ratio per carbon basis is shown in percent (%) unit						
a) Winter	3.78	0.07	1.82	98.1	2.65	68.6
b) Summer	0.98	0.02	2.04	97.9	2.67	76.2

EX의 계절별 총 배출량을 산출한 결과, 겨울철에는 44.8 kg C/yr, 여름철에는 15.2 kg C/yr로 각각 산출되었다. 겨울철에는 p-xylene과 o-xylene이 총 배출량 산출에서 제외되었음을 감안하면, 여름철 BTEX의 배출량이 상대적으로 크게 감소하였음을 가늠할 수 있다. 그림 2에는 BTEX 및 주요 온실기체 성분의 탄소 배출량을 이용하여, 그룹별로 계절 간 비교분석을 실시하였다. 그 결과, BTEX의 탄소 배출량만이 겨울철에 더 높게 나타난 반면, NMHC, THC, CH_4, CO_2는 여름철에 보다 높게 나타났다(표 5). 겨울철에 배출공을 통한 매립가스의 배출속도가 여름철 보다 크게 나타난다는 사실을 감안한다면, 주요 매립가스 성분은(여름철에 비해) 겨울철에 상대적으로 고농도로 배출되고 있음을 알 수 있다. 참고로 수분의 농도(%)는 외기와의 온도구배가 더 큰 겨울철에 더 크게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 매립장의 VOC 분포특성을 규명하기 위한 노력의 일환으로, 광주시에 위치한 매립장을 대상으로 2002 겨울과 2003 여름에 걸쳐 배출 가스의 VOC 조성 및 배출규모를 연구하였다. 동일한 지역의 배출공들을 양 계절에 걸쳐 조사한 결과, 이들 성분의 배출특성을 다양한 형태로 설명할 수 있었다. 주로 하절기에는 벤젠의 배출이 뚜렷하게 증가하는 경향을 보인데 반해, 기타 성분들의 상대적인 구성비는 현저하게 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상의 영향으로, 성분별 배출량을 양적인 규모에서 비교한 결과, 겨울철에는 톨루엔이 타 성분에 비해 가장 뚜렷하게 큰 것으로 나타났다. 이에 반해 여름철에는 여타 성분들에 비해 자일렌류의 배출량이 상대적으로 크게 나타났다. 그러나 BTEX를 중심으로 계절별 배출량의 규모를 비교한 결과, 겨울철의 결과가 여름철에 비해 약 3배 정도 큰 수준으로서, 전체적인 배출경향에 계절적 차이가 현저할 정도로 크게 구분되지는 않았다. 겨울철에 상대적으로 배출량이 커지는 현상은 낮은 기온으로 인해 동토층이 생성되고, 이로 인해 매립장 지표면으로부터 누출되는 VOC 성분의 저감에 따른 반사적인 효과 및 배출공을 통한 VOC의 유출이 상대적으로 용이한 환경조건 등을 포괄적으로 반영한 결과로 추정되었다.

감사의 글

본 연구과제는 환경부 차세대 연구과제의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

김기현, 김민영, 오상인, 윤중섭, 이강웅(2001) 난지도를 중심으로 한 대기 중 BTEX 성분의 농도분포 특성에 대한 연구. 한국대기환경학회지, 17(6), 463-474.

김기현, 오상인, 최여진, 선우영, 주도원(2003a) 매립장의 배출가스 중VOC 성분의 조성과 배출규모: 경산시의 소규모 매립장에 대한 연구. 한국환경분석학회지, 6(1), 7-14.

김기현, 최규훈, 오상인, 최여진, 선우영, 전의찬, 주도원(2003b) 광주광역시 운정동 매립장지역에 대한 VOC 성분의 조성과 배출특성에 대한 연구. 한국분석과학회지, 16(5), 407-417.

김민영, 윤중섭, 조석주, 김기현(2002) 배출공을 통한 VOC 성분의 배출규모와 특성에 대한 연구: 난지도 지역을 중심으로 한 사례연구. 한국환경분석학회지, 5(1), 13-24.

백성옥, 김영민(1996) 도시지역에서의 실내외 주변공기 중 휘발성 유기화합물의 농도측정에 관한 연구. 대기환경공학회지, 18(2), 181-197.

백성옥, 송정한, 김미현, 김수현, 원양수, 공인철, 김승현(2003) 도시 쓰레기 매립장 지표면에서의 VOC 배출 특성. 대한환경공학회지, 25(10), 1258-1270

Ebersold, P. and W. Young (2002) Environ. Protect., May Issue.

James, K.S. and M.A Stack (1997) The impact of leachate collection on air quality in landfills. Chemosphere. 34(8), 1713-1721.

Ito, A., I. Takahashi, Y. Nagata, K. Chiba, and H. Haraguchi (2001) Spatial and temporal characteristics of urban atmospheric methane in Nagoya City, Japan: an assessment of the contribution from regional landfills. Atmospheric Environment, 35, 3137-3144.

Kim, K.-H. and M.Y. Kim (2002) The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do landfill site in Seoul. Atmospheric Environment, 36(14), 2433-2446.

Na, K. and Y.P. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. Atmospheric Environment, 35, 2603-2614.

Schweigkofier, M. and R. Niessner (1999) Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. Environ. Sci. Tech., 33, 3680-3685.