

하수슬러지 중 Nonylphenol, Octylphenol, Di (2-ethylhexyl)phthalate 의 연구

김종훈*

전주대학교 자연과학부 환경과학전공
(2002. 2. 5 접수)

A Study on Nonylphenol, Octylphenol, and Di (2-ethylhexyl)phthalate in Sewage Sludge

Jong - Hun Kim*

Dept of Environ. Eng. & Sci. Jeonju University, Jeonju, 560-759, Korea
(Received Feb. 5, 2002)

요 약 : 전국적으로 67 개소의 하수종말처리장에서 배출되는 하수슬러지 중 nonylphenol (NP), octylphenol (OP), di (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)를 이염화메탄용액으로 Soxhlet 추출후 GC/MS-SIM방법으로 분석하였다. 대부분의 하수슬러지에서 NP와 DEHP가 검출되었으며 OP는 검출되지 않았다. NP의 범위와 평균 농도는 각각 $nd \sim 593$, $62 \mu\text{g/g}$ dry 였고, DEHP의 범위와 평균농도는 각각 $13 \sim 4773$, $1176 \mu\text{g/g}$ dry이었다. NP에 비하여 DEHP가 20 배 이상 높게 포함되어 어있었다. NP와 DEHP의 지역별 농도 증가는 전라남북도 (제주도) < 충청남북도 (강원도) < 경상 남북도 < 광역시 < 경기도 순으로 증가하였다.

Abstract : Determination were performed for the presence of three common environmental endocrine disrupting compounds (EDC), namely nonylphenol (NP), octylphenol (OP), di (2-ethylhexyl)phthalate in sewage sludge from 67 wastes plants, using Soxhlet extraction and GC/MS-SIM. NP and DEHP were detected in almost every sludges but OP was not detected. The range and mean value for NP of all sludge samples were $nd \sim 593$, $62 \mu\text{g/g}$ dry and the two statistic values for DEHP of those were $13 \sim 4773$, $1176 \mu\text{g/g}$ dry respectively. DEHP content was 20 times greater than NP in sludges. Concentrations of NP and DEHP in sludge from individual area were increased as following order ; Jeolla South and North Province (Cheju) < Chungcheong South and North Province (Kwangwon) < Gyeongsang South and North Province < Wide City < Kyunggi Province.

Key words : nonylphenol, octylphenol, di (2-ethylhexyl)phthalate, sewage sludge

1. 서 론

하수슬러지는 폐수처리과정에서 나오는 피할 수 없는 폐기물이다. 이 양은 연간 130만톤 이상에 이르며 이러한 물질의 매립은 환경보전의 차원에서 매우 관심 이 큰 물질이다. 유럽연합과 미국에서는 하수슬러지의

* Corresponding author
Phone : +82+(0)63-220-2522 Fax : +82+(0)63-220-2664
E-mail : mckim123@jeonju.ac.kr

합리적인 이용방법에 대한 연구가 매우 활발하며, 최근에는 더욱 증가하고 있는 실정이다. 또한 유럽연합에서는 1999년 1월부터 이들 폐기물에 대한 해양투기가 금지되었으며, 한국에서도 2005년 이후 부터는 이것의 해양 투기를 금지할 계획이다. 따라서 국제적 환경문제에 대처하기 위하여 슬러지의 재활용 방안에 대한 연구가 필수적이다. 슬러지의 재활용방법에는 여러 가지가 있을 수 있으며 이에 는 소각이나 고형화에 의한 건축재료, 퇴비화, 매립지 복토제, 토지개량제 등으로 활용할 수 있다.¹² 하수슬러지에 대한 연구는 영국을 중심으로 한 유럽에서 많은 연구가 진행되었고 현재 하수슬러지를 퇴비로 활용하고 있는 영국에서는 하수슬러지중 PAH, dioxin 등 각종 유해성 유기화합물질의 잔류량,^{3,5} 생화학적 분해작용,^{4,6,7} 토양을 통한 식물체로의 이동등에⁸⁻¹³ 관한 매우 광범위한 연구가 수행되었다. 국내에서 하수슬러지에 관한 연구는 주로 중금속의 잔류량에 관한 연구며¹⁴⁻¹⁶ 유기오염물질인 dioxine, DDT, DDE, PCB, PAH, organochlorine pesticide (OCP), alkylphenol, bisphenol-A, phthalate ester 등의 연구는 매우 일천한 상태다.^{17,18} 하수슬러지의 재활용방법중의 하나인 퇴비화와 직접 농지 주입 등을 위해서는 하수슬러지중의 상기 유기오염물질에 관한 연구가 선행되어야한다. 이것은 하수의 수질이나 하수처리 공정 등이 외국과 상이하기 때문이다. 퇴비화면에서 하수슬러지는 식물의 영양분인 질소, 인을 매우 다량으로 포함하고 있어, 이의 효과적인 활용방법으로 토지에 이용하여 농업용, 산림용, 그리고 정원수용 비료로 활용하는 것이다. 하수슬러지의 토양에 대한 이익은 이들을 식물의 성장에 필요한 값비싼 무기질 비료로 대체 할 수 있으며, 토양의 구조, 수분의 함유력 증진, 뿌리 침투 능력을 증진시키는 훌륭한 토양 증진제로써 가능하다. 그러나 하수슬러지에는 여러 가지 중금속과 유기오염물질이 포함되어 있고, 이것은 인간에 해로운 독성, 발암성, 돌연변이 등 독특한 특성을 나타낼 가능성이 있다.^{19,22}

따라서 본 연구에서는 이를 위하여 하수슬러지 중 환경호르몬 물질로 주목받고 있는 nonylphenol, octylphenol, di(2-ethylhexyl)phthalate를 전국적으로 총 135개소의 하수종말처리장 중 67 개소에서 수거된 67 개의 시료 중 그 잔류량을 결정하고 이를 광역시, 공업화된 시, 일반 시, 도시와 농촌의 것과의 유의성을 찾고 이것의 퇴비화 또는 토지개량제로서의 사용 가능성에 대한 기초 자료로 활용하는데 이용하고자 하였다.

2. 실험

2.1 분석기기

기체크로마토그래피-질량분석기로는 17A 기체크로마토그래피와 QP 5000 사중극자 분석관(quadrupole) 질량분석기(Shumazu, Tokyo, Japan)로 구성된 것을 사용하였다. GC/MS 분석을 위한 column 은 DB 5 cross linked 5% phenyl methylsilicone fused-silica capillary column (30 m x 0.25 mm I.D., 0.12 μ m film thickness, J & W Scientific, USA)을 사용하였다. 오븐 온도는 처음 155 $^{\circ}$ C에서 1분간 머물게 한 후 1분당 1 $^{\circ}$ C씩 올려 165 $^{\circ}$ C까지 올린 후 1분 동안 머물게 한 후 다시 1분당 6 $^{\circ}$ C씩 올려 200 $^{\circ}$ C까지 올린 후 1분간 머물게 하고 마지막으로 1분당 10 $^{\circ}$ C씩 올려 300 $^{\circ}$ C 까지 올리고 2분 동안 머물게 하였다.

시료 주입은 1 μ l 였고 주입 방법은 분할 주입법(split)을 사용하였으며 분할비는 14:1 이었다.

운반 기체는 헬륨(99.999%)을 사용했고, 유속은 1.0 ml/min 로 흘려 주었다. 시료 주입구의 온도와 검출기의 온도는 각각 200 $^{\circ}$ C, 250 $^{\circ}$ C로 맞추었다. 이온화에너지는 70 eV 가하여 생성된 이온들은 특정질량만을 가지는 이온을 선택하여 검출하는 방법(selected ion monitoring, SIM)을 사용하여 분석하였다. SIM 방법에서 사용된 이온들은 각 화합물의 특정 질량중 서로 겹치지 않는 것을 사용하였다. Table 1은 SIM 방법에 의해 선택된 이온과 머뭇시간 들을 실었다.

Table 1. Molecular weight, characteristic masses, retention time, response factors of EDC from 10 ppm standard solution

EDC	Molecular weight	Characteristic masses	Retention time (min)	Response factor ⁺
Octylphenol	206	107, 108, 206*, 207	11.93	0.1648
Nonylphenol	220	107, 121, 135*, 149, 150, 117	(9.9~11.51)	1.1442
Di(2-ethylhexyl)phthalate	390	71, 113, 149, 150*, 167	26.64	0.1491

+ Value relatives to the internal standard anthracene d₁₀

* Selected ions in SIM mode

2.2 시약 및 기구

모든 용매 (dichloromethane, toluene, hexane, methanol)는 잔류농약 분석용 (Fisher, Aldrich, Hayman)을 사용하였다. Nonylphenol, octylphenol, di (2-ethylhexyl)phthalate, anthracene d₁₀의 표준용액도 Sigma 또는 Aldrich 특급시약을 1000 µg/ml 저장용액을 만들어 hexane에 단계적으로 묽혀 사용하였다. 무수 황산나트륨은 이염화메탄으로 세척하여 사용하였다. 본 실험에서 사용된 모든 유리기구는 세정제로 세척하고 아세톤, 메탄올 및 핵산으로 세척하여 유기물을 제거하고 150 °C 이상에서 하루동안 건조한 후 실험하기 직전 메탄올 20 ml와 이염화메탄 20 ml를 이용하여 둥근 바닥 플라스크를 세척하고 여기에 가장 적은량의 NP와 DEHP를 함유한 실제 슬러지 시료를 가하여 계산된 바탕 실험값은 각각 0, 4.6 ± 1.4 ppm 이었다.

2.3 시료

하수슬러지 시료는 한국농업과학기술원에서 유기 및 무기 분석을 하기 위하여 2001년 4월과 5월 사이에 전국적으로 수집한 시료를 2001년 7월 하순경 한국농업과학기술원으로부터 입수하여 실온으로 유지시킨 건조실에서 수분이 없도록 완전히 건조한 후 일정 무게를 유지토록 하고 실온에서 보관하여 사용하였다.

2.4 추출 및 정제

실온에서 건조시킨 하수슬러지시료를 시료에 따라 정확히 0.5 g 이하를 채취하여 둥근바닥 플라스크에 넣고 내부표준물질 anthracene d₁₀ 1 mg/L 1 ml와 이염화메탄 20 ml를 가한 후 하루밤을 방치시킨다. 이 시료를 Soxhlet 추출장치에서 5시간 환류시킨다.²³ 환류 후 내용물을 무수황산나트륨을 포함한 거름장치를 이용하여 거른다. 이염화메탄을 이용하여 둥근바닥 플라스크를 2-3 차례 세척하여 그 용액을 수집한다.¹⁷ 수집된 용매를 회전진공 증발 장치로 증발시켜 부피를 1 ml로 감소시킨다. GC/MS (12 x 32 mm Clear Screw-Cap) 5 ml vial에 넣어 질소를 약하게 불어넣어 약 0.2 ml로 농축한 후 정량한다. 이때 하수슬러지에는 많은 불순물이 들어있을 것으로 예상되나 상기 방법 외에는 별다른 분리방법을 활용하지 않았다. 시료의 매질을 고려한 NP와 OP의 검출 한계는 각각 0.01, 0.04 µg/g 으로 계산되었다.

2.5 정량

Octylphenol, nonylphenol, di (2-ethylhexyl)phthalate의

정량은 추출과 정제 후 GC/MS-SIM방식으로 얻어진 anthracene d₁₀ 내부 표준물질과의 봉우리 넓이 비를 측정하여 계산하였고, 각각의 감응지수 (response factor)는 3 ppm의 octylphenol, nonylphenol, di (2-ethylhexyl)phthalate의 표준용액과 초기에 첨가시킨 anthracene d₁₀ 3 ppm 내부표준물질과의 봉우리 넓이를 비교하여 계산하였다 (Table 1). 회수율 실험은 NP, OP, DEHP가 거의 검출되지 않은 실제 슬러지시료를 이용하여 여러농도의 NP, OP, DEHP에서 anthracene d₁₀ 1 mg/L 1 ml 내부표준물을 가한 후 3회 이상 반복하여 추출 정량한 후 그 평균값을 Table 2에 나타냈다.

Table 2. Multipoint recoveries of EDC from various concentration of NP, OP and DEHP by 1 µg/ml internal standard (anthracene d₁₀)

<Unit : % Recovery>

Concentration	1 µg/g	100 µg/g	500 µg/g	1000 µg/g
NP	101±5	105±7	-	101±15
OP	95±4	97±5	-	110±12
DEHP	-	105±8	101±8	116±28

* Recoveries calculated from the spiked various concentration of NP, OP and DEHP for 1 µg anthracene d₁₀ to 0.5 g dried sewage sludge by GC/MS

* Values as means of 3 determinations±standard deviation

- not carried out

3. 결과 및 고찰

연간 130만톤 이상의 하수슬러지를 발생하는 한국에서는 이에 대한 여러 가지 재활용 방법이 연구되고 있다. 그중에서 가장 주목받는 것이 하수슬러지의 퇴비화와 토지개량제이다. 그러나 이러한 용도로의 하수슬러지 활용은 농업관련연구소와 농민단체로부터 부정적인 견해를 갖고 있으므로 하수슬러지 처리업체들은 도시 하수슬러지와 성상이 다른 농촌 하수슬러지의 이용에 대하여 적극적인 검토를 요망하는 실정이다. 따라서 도시별로 구분하여 발생하는 하수슬러지의 현황을 고찰하고자 한다.

3.1 광역시, 경기도, 경상남북도 하수슬러지 중 NP, OP, DEHP의 농도

Table 3은 광역시 이상의 도시에서 발생하는 하수 슬러지 중 NP, OP, DEHP의 잔류량을 측정하는 것이고 이를 그래프화한 것은 Fig.1 이다. Table 3에서 시료 중 NP의 농도가 100 $\mu\text{g/g dry}$ 이상인 시료는 3점이며, DEHP의 경우 1000 $\mu\text{g/g}$ 이상인 곳은 WS1, WS7, WS8 3점 이었다. NP와 DEHP의 평균값은 각각 96, 1229 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 특히 DEHP가 3000 $\mu\text{g/g}$ 이상인 곳은 WS1 과 WS7 인데 이곳은 우리나라에서 많은 공단이 자리잡고 있는 인천지역의 슬러지 시료로서 다른 광역도시 시료에 비하여 상당히 높은 값을 나타냈다.

Table 3. Analysis results for NP, OP, DEHP in sewage sludge from Wide cities (WS)

<Unit : $\mu\text{g/g}$ >			
Sample ID	NP	OP	DEHP
WS 1	223 \pm 62	nd	3124 \pm 78
WS 2	1.1 \pm 1.0	nd	214 \pm 49
WS 3	nd	nd	248 \pm 52
WS 4	36 \pm 8	nd	384 \pm 57
WS 5	9.3 \pm 2.9	nd	308 \pm 56
WS 6	190 \pm 8	nd	810 \pm 160
WS 7	166 \pm 56	nd	3022 \pm 134
WS 8	50 \pm 2	nd	1725 \pm 97
Range	nd ~ 223		214 ~ 3124
Mean	96	nd	1229

nd : not detected

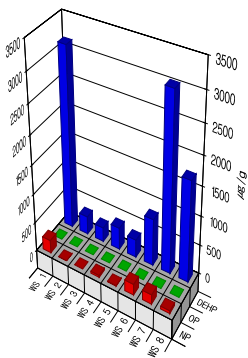


Fig. 1. Histogram of NP, OP, DEHP in sewage sludge from Wide Cities.

Table 4. Analysis results for NP, OP, DEHP in sewage sludge from cities of Kyonggi Province (KS)

<Unit : $\mu\text{g/g}$ >			
Sample ID	NP	OP	DEHP
KS 1	236 \pm 4	nd	1272 \pm 48
KS 2	13.7 \pm 0.9	nd	288 \pm 72
KS 3	1.9 \pm 0.4	nd	770 \pm 28
KS 4	229 \pm 10	nd	2821 \pm 127
KS 5	35 \pm 4	nd	1249 \pm 175
KS 6	54 \pm 11	nd	4773 \pm 127
KS 7	30 \pm 1	nd	1967 \pm 26
KS 8	8.4 \pm 0.6	nd	2123 \pm 156
KS 9	82 \pm 6	nd	2648 \pm 99
KS 10	274 \pm 90	nd	1207 \pm 51
KS 11	6.3 \pm 0.9	nd	1634 \pm 48
KS 12	121 \pm 9	nd	340 \pm 23
KS 13	19.5 \pm 1.7	nd	433 \pm 54
KS 14	2.2 \pm 0.9	nd	873 \pm 74
Range	1.9 ~ 274	·	288 ~ 4773
Mean	79.5	·	1599

nd : not detected

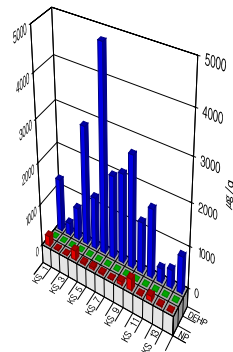


Fig. 2. Histogram of NP, OP, DEHP in sewage sludge from cities of Kyonggi Province.

Table 4는 서울지역에서 비교적 가깝고 많은 중소기업체가 분포되어 있는 경기도 지방의 하수슬러지의 정량결과이며 이를 그래프화 한 것이 Fig.2이다. Table 4의 14개 시료 중에서 NP가 100 $\mu\text{g/g}$ 을 초과하는 지역은 KS1, KS4, KS10, KS12로 4개 지역이며 DEHP 중 1000 $\mu\text{g/g}$ 상회하는 지역은 KS1, KS4, KS5, KS6, KS7, KS8, KS9, KS10, KS11로 무려 9개 지역으로 64%에 이른다. NP와

DEHP의 평균값은 각각 79.5, 1599 $\mu\text{g/g}$ 으로 광역시의 슬러지시료에 비하여 NP의 평균값은 다소 감소하였으나 DEHP는 370 $\mu\text{g/g}$ 이 증가하였다. 또한 KS6 시료는 DEHP의 농도가 무려 4773 $\mu\text{g/g}$ 로 매우 높은 농도로 검출되었다. 따라서 경기도 지역의 하수슬러지는 일부지역을 제외하고는 다량의 NP와 DEHP를 포함하고 있었다.

Table 5는 수도권을 제외하고 많은 공업단지가 입주해있는 경상남북도 슬러지시료에 대한 NP, OP, DEHP의 분석결과이다. 총 17개의 시료 중 NP의 농도가 100 $\mu\text{g/g}$ 이상인 시료는 GS2, GS4, GS8, GS10 으로 4곳이었으며 DEHP의 농도가 1000 $\mu\text{g/g}$ 이상인 시료는 GS1, GS3, GS4, GS5, GS8, GS10, GS11, GS12, GS14, GS15 등으로 10개이며 이것은 전체시료의 59%에 해당했다. NP와 DEHP의 평균 값은 각각 103.6, 1066 $\mu\text{g/g}$ 로 NP값은 경기도 지방의 시료에 비하여 다소 증가하였으나 DEHP는 500 $\mu\text{g/g}$ 정도 감소함을 나타냈다. 특히 GS8 시료의 경우 NP, DEHP가 각각 348, 3439 $\mu\text{g/g}$ 로 심히 오염된 슬러지로 사료되었다. 따라서 이곳 지역에서 배출되는 많은 하수슬러지는 NP와 DEHP를 다량으로 함유하고 있는 것으로 판단된다.

Table 5. Analysis results for NP, OP, DEHP in sewage sludge from cities of Gyeongsang South and North Province (GS)

<Unit : $\mu\text{g/g}$ >			
Sample ID	NP	OP	DEHP
GS 1	5.6±0.7	nd	1189±35
GS 2	257±43	nd	533±16
GS 3	35±2	nd	1475±53
GS 4	593±25	nd	1142±48
GS 5	30±3	nd	1145±73
GS 6	nd	nd	532±23
GS 7	3.4±0.1	nd	289±40
GS 8	348±83	nd	3439±87
GS 9	24±8	nd	617±271
GS 10	166±12	nd	1183±160
GS 11	2.8±0.3	nd	1039±27
GS 12	1.1±0.2	nd	1400±41
GS 13	43±7	nd	484±110
GS 14	1.2±1.1	nd	1283±263
GS 15	83±8	nd	1061±28
GS 16	62±5	nd	882±12
GS 17	2.5±1.1	nd	443±85
Range	nd ~ 593	·	289 ~ 3439
Mean	103.6	·	1066

nd : not detected

3.2 충청남북도 (강원도), 전라남북도 (제주도) 하수슬러지 중 NP, OP, DEHP의 농도

Table 6은 충청남북도와 강원도지역 하수슬러지에 대한 정량결과이며 이것을 그래프화 한 것이 Fig. 3이다.

Table 6. Analysis results for NP, OP, DEHP in sewage sludge from cities of Chungcheong South and North Province (CS) and Kangwon Province (KW)

<Unit : $\mu\text{g/g}$ >			
Sample ID	NP	OP	DEHP
CS 1	24±3	nd	1279±139
CS 2	58±14	nd	2597±71
CS 3	7.2±0.2	nd	1017±125
CS 4	16.6±3.3	nd	265±79
CS 5	9.2±0.9	nd	461±39
CS 6	8.6±2.2	nd	3345±74
CS 7	93±9	nd	818±57
KW 1	3.7±0.5	nd	465±114
KW 2	4.0±1.8	nd	1533±36
Range	3.7 ~ 93	·	265 ~ 3345
Mean	24.9	·	1308

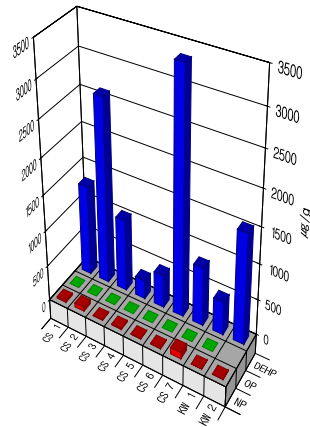


Fig. 3. Histogram of NP, OP, DEHP in sewage sludge from cities of Chungcheong South and North Province and Kangwon Province.

Table 6에서 총 9개의 시료 중 NP의 농도가 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ 초과하는 시료는 한 점도 없었으며 OP는 전혀 검출되지 않았다. DEHP의 경우는 CS1, CS2, CS3, CS6, KW2 등 5개의 시료가 1000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 를 상회했으며, 그 중 CS6 는 DEHP의 농도가 3345 $\mu\text{g}/\text{g}$ 였다. NP와 DEHP의 평균값은 각각 24.9, 1308 $\mu\text{g}/\text{g}$ 으로 NP의 값은 매우 낮은 값을 나타냈고 DEHP 경기도 지역의 하수슬러지값과 매우 유사한 값을 얻었다. 충청남북도 강원도의 하수슬러지 시료의 특징은 3.1에서 설명한 지역과 마찬가지로 DEHP의 농도가 높은 시료(1000 $\mu\text{g}/\text{g}$)가 56%에 이르나 NP의 농도는 대부분 3.7~58 $\mu\text{g}/\text{g}$ 로 매우 낮은 값을 나타냈는데 이것은 공업단지의 종류가 수도권, 경상남북도 지역과 다소 다른데에서 기인하는 것으로 추측된다.

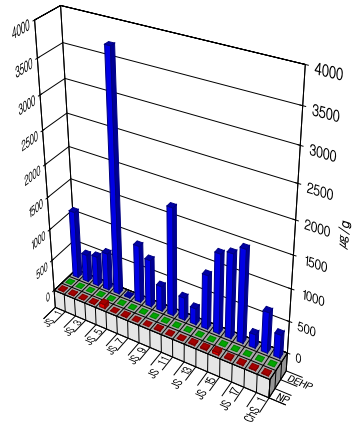


Fig. 4. Histogram of NP, OP, DEHP in sewage sludge from cities of Jeolla South and North Province and Cheju Province.

Table 7. Analysis results for NP, OP, DEHP in sewage sludge from cities of Jeolla South and North Province (JS) and Cheju Province (ChS)

<Unit : $\mu\text{g}/\text{g}$ >

Sample ID	NP	OP	DEHP
JS 1	4.5 \pm 3.3	nd	1082 \pm 136
JS 2	2.6 \pm 0.5	nd	442 \pm 28
JS 3	1.4 \pm 0.2	nd	477 \pm 74
JS 4	4.1 \pm 1.2	nd	597 \pm 74
JS 5	66 \pm 12	nd	3700 \pm 121
JS 6	nd	nd	13 \pm 8
JS 7	7.9 \pm 0.2	nd	915 \pm 103
JS 8	nd	nd	755 \pm 43
JS 9	nd	nd	400 \pm 4
JS 10	10.4 \pm 1.8	nd	1692 \pm 61
JS 11	0.31 \pm 0.31	nd	357 \pm 108
JS 12	1.22 \pm 0.15	nd	257 \pm 13
JS 13	12 \pm 5	nd	855 \pm 25
JS 14	16.2 \pm 1.8	nd	1252 \pm 11
JS 15	40 \pm 4	nd	1324 \pm 14
JS 16	14.6 \pm 1.8	nd	1456 \pm 155
JS 17	6.2 \pm 2.1	nd	215 \pm 38
JS 18	7.7 \pm 1.0	nd	639 \pm 77
ChS 1	7.7 \pm 0.8	nd	264 \pm 5
Range	nd ~ 66	·	13 ~ 3700
Mean	12.6	·	980

nd : not detected

Table 7은 전라남북도-제주도지역의 하수슬러지 중 NP, OP, DEHP의 정량결과이며 이를 그래프화한 것이 Fig. 4이다. Table 7에서 100 $\mu\text{g}/\text{g}$ NP를 초과하는 시료는 한 점도 없었으며 그 농도범위는 nd~66 $\mu\text{g}/\text{g}$ 로 매우 낮은 값을 나타냈다. NP와 DEHP의 평균값은 각각 12.6, 980 $\mu\text{g}/\text{g}$ 이며 NP는 지금까지의 어느지역의 하수슬러지 값보다 가장 적은 값을 나타냈고, DEHP는 경상남북도 지역의 하수슬러지 값과 비슷한 결과를 얻었다. 또한 DEHP의 경우는 1000 $\mu\text{g}/\text{g}$ 초과하는 시료는 JS1, JS5, JS10, JS14, JS15, JS16 로 총 19개 시료 중 6개의 시료 였으며 이것은 전체시료 중 단지 32%를 차지하고있었다. 따라서 이 지역에서 생산되는 하수슬러지 중의 NP, DEHP의 농도는 충청남북도 지역의 하수슬러지와 매우 유사하나 광역시, 경기도, 경상남북도 지역의 하수슬러지와는 상당히 다른 농도범위를 나타냈다. 이것은 공업화된지역에서는 높은 농도의 NP와 DEHP를 포함하는 슬러지를 배출하는 것으로 사료된다.

지역별로 분석한 값을 총괄적으로 나타낸 것이 Fig. 5, 6 이다. Fig. 5, 6 로부터 NP와 DEHP의 평균값은 각각 62, 1176 $\mu\text{g}/\text{g}$ 이었다. 지금까지 많은 학자들에 의해 연구된 NP 와 DEHP의 환경에서의 존재량을^{4,5,24~29} 여

러가지 내분비계 장애물질들이 토끼, 소 등에 최대 독성을 미치는 LD₅₀값을 근거로 인체에 미칠 유기물질의 농도를 허용 가능한 슬러지중의 농도로 요약하여 이들 물질의 농도범위에 따라 농업용으로의 재활용이 가능하다고 판단되는 범위를 한계 제안값이라 하여 Table 9 에 나타냈다.

Table 8 에서 보면 환경중의 하수슬러지에서 DEHP 의 농도 범위는 12~1250 µg/g 이다. 이 값과 국내에서 발생하는 하수슬러지의 농도와 비교하면 24점 (35%)의 시료가 이 값을 초과하였다. Table 9 의 농업용으로의 재활용이 가능한 DEHP의 한계제한값(100 µg/g)을 만족시키는 시료는 단 1점 뿐 이었다. 이 값은 국내 하수슬러지가 국외 하수슬러지 보다 DEHP를 다소 과량으로 포함된 것으로 해석된다. NP의 경우는 슬러지중 한계제한값으로 Nonylphenol ethoxylate값을 참고하면 충청남도도 지역과 전라남북도 지역의 하수슬러지는 이 범위에 든다고 할 수 있으나, 환경중 존재수준값(0.45~2.5 µg/g)을 비교하면 단지 12점(17%)의 시료만 이 범위내에 속하였다.

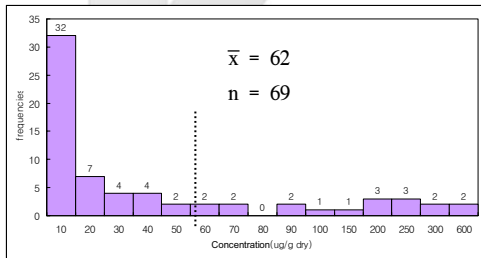


Fig. 5. Bar chart of NP in sewage sludge.

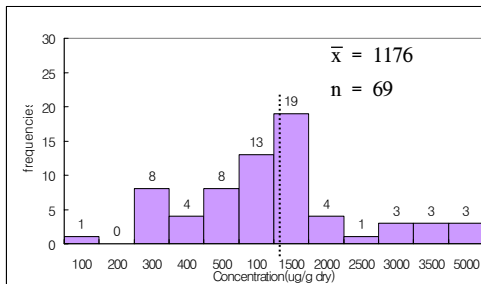


Fig. 6. Bar chart of DEHP in sewage sludge.

Vol.15, No.5, 2002

Table 8. Levels of NP, DEHP in the environment

EDC	Matrix	Concentration	Reference
NP	Sediment	0.36 ~ 72 µg/g	26
	River water	0.5 ~ 1 µg/L	27
	Un-digested sewage sludge	36 ~ 202 µg/L	28
	Digested sludge	0.45 ~ 2.5 µg/g	28
DEHP	River water	0.1 ~ 3.5 µg/L	29
	sludge amended soil	1.5 µg/g	29
	sewage sludge	12 ~ 1250 µg/g	28

Table 9. Proposed limits for organic compounds in sludge

Organic compound	Proposed maximum permissible concentration of organic compound in sludge (µg/g matter)
Halogenated organic compounds	500
Linear alkylbenzene sulphonate	2600
Di (2-ethylhexyl)phthalate	100
Nonylphenol ethoxylate	50
PAH	6
Dioxins*	100
Furans*	100

* as ng/kg dry matter toxic equivalents (TEQ) of the most toxic dioxin 2,3,7,8-TCDD

4. 결 론

전국 67 개소의 하수처리장으로부터 수집된 67 개의 하수슬러지 시료 중 NP 와 DEHP의 농도 증가 순서는 전라남북도 (제주도) < 충청남북도 (강원도) < 경상남북도 < 광역시 < 경기도 순으로 증가하였다. 슬러지 재활용을 위한 DEHP의 한계제한값(100 µg/g)을 만족시키는 시료는 1점 뿐으로 거의 모든 시료가 한계제한값을 초과하였다. NP의 경우는 한계제한값으로 Nonylphenol ethoxylate의 값으로 대처하여 활용할 수 있으나 하수처리 과정 중 NP로 전환되면 그 특성이 매우 달라지므로 환경 존재수준값 중 NP값(0.45~2.5 µg/g)과 비교하면 단지 12점(총 69 점 중)만이 이 범위에 들어온다. 그러므로 하수슬러지의 재활용면에서 퇴비화 또는 토지개량제로서의 활용에 대하여는 더 많은 연구 조사가 필요하다고 사료된다.

감사의 글

본 연구의 하수슬러지 시료를 제공해 준 한국농업과학기술연구소의 정광용 박사과 남재작 선생께 감사드립니다. 또한 이 논문은 매년 전주대학교 연구비지원으로 이루어졌음을 밝히며 학교당국에 심심한 사의를 표합니다.

참고 문헌

1. 환경관리연구소, “하수슬러지 관리 및 재활용방안”, 첨단환경기술 (2000,11)
2. L. H. Keith, “Environmental endocrine disruptors, A Hand book of property data”, John Wiley & Sons, New york, p. 4 (1997).
3. S. R. Wild, K. S. Waterhouse, S. P. McGrath, and K. C. Jones, *Environ. Sci. & Technol.*, **24**, 1706 (1990).
4. S. R. Wild, J. P. Obbard, C. I. Munn, M. L. Berrow and K. C. Jones, *The Science of the Total Environment*, **101**, 235 (1991).
5. A. L. Page, T. G. Logan, and J. A. Ryan “Land application of sludge”. Lewis Publisher Inc. Michigan. USA., p. 21 (1987).
6. S. R. Wild and K. C. Jones, *Environmental Pollution*, **88**, 91 (1995).
7. S. R. Wild and K. C. Jones, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12**, 5 (1993).
8. N. T. Edwards, *J. Environ. Qual.*, **12**, 427 (1983).
9. S. R. Wild, M. L. Berrow, S. P. McGrath and K. C. Jones, *Environmental Pollution*, **76**, 25 (1992).
10. S. R. Wild and K. C. Jones, *Water Management & Research*, **12**, 49 (1994).
11. S. L. Simonich & R. A. Hites, *Nature*, **370** (7), 50 (1994).
12. S. K. Lottabad, M. A. Pickard, and M. R. Gray, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1145 (1992).
13. S. R. Wild and K. C. Jones, *J. Environ. Qual.*, **21**, 217 (1992).
14. G. Sposito, L. J. Lund, and A. S. Chang, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 260 (1982).
15. S. H. Yoo, J. Y. Lee and K. H. Kim, *J. Kor. Soc. Soil Sci. Fert.*, **28** (3), 207 (1995).
16. 최희선, 김태진, *분석과학* **12** (4), 318 (1999).
17. 김종훈, *분석과학*, **12** (3), 248 (1999).
18. 김종훈, *분석과학*, **13** (3), 357 (2000).
19. Environmental News Data Service (ENDS) Report No.2 57, 5 (1996).
20. J. A. Ticker, T. Schettler, T. Guidotti, M. MaCally, and M. Rossi, *Amer. J. of Indus. Medicine*, **39**, 100 (2001).
21. G. Latini, *Biology of the Neonate*, **78**, 269 (2000).
22. S. Jobling, *Pure & Appl. Chem.*, **70** (9), 1805 (1998).
23. A. Eschenbach, M. Kastner, R. Bierl, G. Schaefer and B. Mahro, *Chemosphere*, **28**, 683 (1994).
24. G. Sim, “Determination of EDC in some biological matrices : development of analytical methodology”, BSc, Robert Gordon University, UK, p.27 (2000).
25. Environmental News Data Service (ENDS) Report No.2 99, 45 (1999).
26. D. T. Bennie, C. A. Sullivan, H. B. Lee, T. E. Peart, and R. J. Maguire, *The Science of the Total Environment*, **193**, 263 (1997).
27. M. Ahel and W. Giger, *Anal. Chem.*, **57**, 1577 (1985).
28. H. R. Roger, “Organic contaminants in sewage sludge (EC 9322SLD)”, WRc Environment, Medmenham Laboratory, Medmenham, p.42~45 (June 1987).
29. T. J. Wams, *The Science of the Total Environment*, **66**, 1 (1987)