

## 도심지역 매립장의 VOC 성분 조성과 배출 특성에 대한 연구

김기현<sup>★</sup> · 최규훈 · 오상인 · 최여진 · 선우영<sup>\*</sup> · 전의찬 · 주도원<sup>\*\*</sup>  
세종대학교 지구환경과학과, <sup>\*</sup>건국대 환경공학과, <sup>\*\*</sup>ITC 21  
(2003. 4. 30 접수, 2003. 7. 24 승인)

### The emission of VOCs as landfill gas (LFG) from an urban landfill site

Ki-Hyun Kim<sup>★</sup>, Gyoo-Hoon Choi, Sang-In Oh, Ye-Jin Choi, wooyoung Sun<sup>\*</sup> and Do Weon Ju<sup>\*\*</sup>  
*Dept. of Earth& Environmental Sciences, Sejong University, Kun Ja Dong 98, Seoul, Korea*  
*Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University, Seoul, Korea*  
*<sup>\*\*</sup>ITC21, Sung Nam, Korea*  
(Received Apr. 30, 2003, Accepted Jul. 24, 2003)

**요약** : 본 연구에서는 중형 규모의 매립장지역을 중심으로 환경대기 및 배출가스 중의 VOC농도를 관측하였다. 특히 배출가스에 대해 15가지 VOC성분을 GC-PID방식으로 분석하고, 이를 이용하여 15가지 성분의 탄소성분의 조성에 미치는 기여도를 평가하였다. 본 연구의 결과에 의하면, 배출가스 중의 VOC는 수 십 ppm 수준으로 일반 대기 중의 농도와 1천배 가까운 차이를 보여주었다. 따라서 배출가스와 환경대기 중의 VOC 농도에는 상당한 수준의 차이가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 자료를 이용하여, 배출량을 산정한 결과 15가지 VOC성분과 전체 비메탄계 탄화수소(NMHC)의 배출량은 연간 8.6과 103 ton으로 계산되었다. 특히 이들 15개 VOC성분 중에서 BTEX의 기여도가 절대적으로 중요하다는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract** : In this study, we measured the concentration of VOCs in ambient air and landfill gas (LFG) in a midsize municipal landfill site. The LFG flux values of VOCs were computed using a total of fifteen VOCs determined by GC-PID system. To understand relative contribution of these 15 VOCs to the total carbon budget, their concentration and flux estimates were compared to those of non-methane hydrocarbons (NMHC) measured concurrently. It was also found that there were systematic differences in absolute VOC concentration levels between LFG and air samples above landfill surface. The VOC concentrations in LFG samples were high enough to reach above a few tens of ppm that are 10 to 100 times higher than those in air above landfill surface. If the LFG flux values were computed using the LFG concentration data of 15 VOCs and NMHC with exit ventilation speed, the magnitude of

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

emissions in the study area is estimated to be 8.6 and 103 ton C/yr, respectively. In the meantime, large fraction of those speciated VOC emissions is accounted for by BTEX.

**Key words** : VOC, ventpipe, landfill, emission, estimation, Gwang Ju

## 1. 서 론

인위적으로 생성된 다양한 유형의 폐기물들이 함유된 매립시설물들은 주변 환경계의 대기, 수질, 토양오염을 촉진할 수 있는 점오염원 또는 면오염원으로 기능할 수 있다는 사실이 잘 알려져 있다. 특히 매립시설물에 오염 가스성분들의 누적을 억제하기 위하여 설치하는 대부분의 배출공에서는 이산화탄소 또는 메탄과 같은 성분들이 수 십 %의 고순도 상태로 배출된다는 사실이 많은 연구자들의 연구결과에 의해 확인되고 있다.<sup>1</sup> 실제 이러한 배출원에서는 단순히 고순도의 온실기체를 배출하는 기능 외에도, 일반 대기환경에서 극미량 상태로 존재하는 다수의 유해성분들을 고농도로 배출하는 기능도 동시에 지니고 있다.<sup>2</sup> 이들 유해성분들은 실제 환경대기 중에서 수 ppt에서 수 백 ppb 대의 농도로 존재하기 때문에, 미량 또는 극미량 성분으로 분류되는 것이 일반적이다. 그러나 배출시설물에서는 이 보다 수 십 또는 수 천배까지 고농도 상태로 발견되기도 한다.<sup>3</sup> 특히 대기환경에서 오존의 전구물질로도 잘 알려진 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds; 이하 VOC)의 경우에도, 이와 같이 매립시설물에서 고농도로 배출되는 성분으로 잘 알려져 있다.

본 연구진은 매립시설물에서 배출되는 주요 오염성분인 VOC에 대한 분석자료를 확보함과 동시에 이들 시설물로부터 배출되는 VOC의 배출량을 체계적으로 파악하기 위하여 지속적인 연구를 수행하였다. 그 1차적인 단계로 서울시 지역의 난지도 매립장을 중심으로 환경대기 중의 VOC 농도에 대한 측정 및 배출공으로부터 배출되는 VOC 성분의 농도 및 배출규모 등에 대한 정량적인 측정을 시도하였다.<sup>4,5</sup> 이러한 연구 목적의 연장선상에서, 본 연구진은 2002년 12월 겨울철 기간 중 K시의 W동에 위치한 매립장을 중심으로 VOC 성분의 농도 및 배출량에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구진에 의한 난지도 지역의 선행연구가 초대규모 비위생매립시설물의 배출특성을 규명하는데 치중하였지만, 본 연구는 위생처리를 통해 매립이 이루어지는 중규모

매립장에 대한 연구로 간주할 수 있다. 본 연구진은 이들 실측자료를 기초로 중규모 매립시설물로부터 발생하는 VOC의 배출 규모에 대한 정량적 해석자료의 확보 및 이들 성분의 순환현상을 조절하는 여러 가지 요인들을 고찰하고자 하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 연구지점의 특성

본 연구의 대상은 K시의 위생매립시설물로서, 279,208 m<sup>2</sup> (84,460 평)의 면적과 4,369 m<sup>3</sup>의 총매립 용적으로 설계되었다. 참고로 본 연구대상지역은 면적을 기준으로 볼 때, 서울시의 대규모 비위생 매립시설물인 난지도의 1/10 규모에 해당하는 중규모 매립시설로 간주할 수 있다. 본 시설물은 91년 6월에 최초로 조성 시작되었고, 99년 1월까지 지속적으로 조성이 이루어졌다. 조성이 이루어진 시설물에 대해 최초의 매립 작업은 93년 10월부터 이루어지기 시작하였고, 지금까지 총매립 용적의 대부분에 대한 매립이 이루어진 상태다. 현재는 소규모 단위의 추가적인 매립이 진행되고 있으며, 2004년 상반기를 기점으로 매립작업이 완전히 종료될 예정이다. 본 시설물에 대한 매립은 준호기성 매립방식으로 이루어지고 있으며, 2000년 기준으로 일기준 매립량은 평균 721톤을 기록하고 있다. 매립된 지역에 대한 복토는 일일 15 cm 씩, 중간단계에서 30 cm, 최종단계에서 1 m의 높이로 수행하고 있다. 매립장으로부터 생성된 가스를 배출하기 위해, 내경 30 cm, 지표면으로부터 1 m 정도의 높이를 유지하는 배출공을 전체 지역에 87개를 설치하였다.

### 2.2. VOC 시료의 채취

본 연구에서는 배출공으로부터 직접 배출되는 VOC의 농도를 관측하고, 이를 이용하여 이들의 배출량을 추정하기 위해 다양한 방법으로 연구를 수행하였다. 배출공의 배출농도를 관측하기 위하여, 2002년 12월 9-11 일 기간 동안 (2박 3일의 일정으로) 현장에 대한 시료채

취를 실시하였다. 배출공으로부터 VOC 시료의 채취는 두 개의 지점을 중심으로 이루어졌다. 매립장 북동측 외곽지역에서 5개와 중심이 가까운 지역에서 10개의 배출공을 택하여 집중적으로 분석을 시도하였다. 배출공으로부터 배출되는 VOC 시료의 채취에는 이들 성분이 고농도로 존재한다는 점을 감안하여, 저농도 시료의 분석용으로 제작한 흡착튜브를 사용하지 않았다. 그 대신 3리터 또는 10리터 크기의 테들러 백을 핸드샘플러에 연결하여 기기의 최고 가동 유속인 약  $1 \text{ liter min}^{-1}$ 에서 시료를 채취하였다. 채취 유속이 낮을수록 테들러 백의 블랭크 값이 높아지는 현상을 감안하여, 시료의 채취는 항상 핸드샘플러의 최고 유속에서 가동하였다. 이와 동시에 배출량을 산정하기 위하여, 배가스의 배출속도, 온도 등의 주요 환경변수를 동시에 측정하였다.

배출공으로부터 시료의 채취와 함께, 매립장 상부의 대기에 대한 시료채취도 동시에 수행하였다. 전자의 경우 GC-PID (Voyager Assay # 1, Photovac, Inc.)를 이용하여 다수의 VOC 성분을 분석하기 위한 목적으로 수행한 반면, 후자의 경우 GC-FID (Model DS 6200, Donam Instrument)를 이용하여 주로 benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene과 o-xylene을 포함하는 BTEX 성분의 정량적인 분석에 치중하였다. 특히 후자의 경우 시료의 채취를 위해, 테들러백과 함께 흡착튜브를 동시에 이용하였다. 흡착튜브는 외경 1/4 인치의 스테인레스강 재질의 튜브 (90 mm×5 mm ID, Supelco사)에 Carbpac C<sup>TM</sup> (60/80mesh), Carbpac B<sup>TM</sup> (60/80mesh)를 각각 0.42, 0.22 g 씩 충전하는 방식으로 자체 제작하였다. Carbpac C<sup>TM</sup>은 비표면적이  $10\text{m}^2/\text{g}$ 로 약한 강도의 흡착제 ( $\text{N}_2\text{C}_8\sim\text{N}_2\text{C}_{20}$ ), Carbpac B<sup>TM</sup>은  $100\text{m}^2/\text{g}$ 로 중간정도의 흡착제 ( $\text{N}_2\text{C}_4\sim\text{N}_2\text{C}_8$ )로 주로 사용되고 있다. 흡착튜브는 미리 conditioning을 한 경우, 최소 2주일 정도까지는 안정된 것으로 확인되었다. 대기중의 시료채취는 6구형 매니폴드를 이용한 MFC 시스템에 오차 보정치를 적용하였다.<sup>6</sup> 흡입공기 유량은 약  $20 \text{ ml min}^{-1}$  수준으로 하여 한시간 단위로 시료를 채취하였다.

### 2.3. 시료의 분석

본 연구에서는 매립지 환경에 존재하는 VOC 성분을 정량적으로 관측하기 위해, 배출공으로부터 배출되는 가스 (이하에서는 landfill gas 의 약어로 LFG 로 표기) 내의 VOC 성분에 대한 분석에 주력하였다. 그리고 추가적으로 지표면으로부터 발생하는 VOC 양을 추정하

기 위하여, 상부 대기 중의 농도도 일부 관측하였다. 그런데 이들 시료들 간에는 극단적으로 수 십배 또는 수 천배까지 상당히 큰 농도차이를 보이기 때문에, 동일한 방식으로 시료를 분석하는 것이 용이하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 배출공으로부터 채취한 시료의 경우, 주로 수 백 ppb 대 이상의 고농도 관측에 용이한 휴대형 GC-PID 시스템인 Voyager (Photovac, Inc., USA)를 사용하였다. 본 시스템은 분석대상 물질의 분자량을 기준으로 light, medium, heavy VOC 성분들에 대하여 각각 독립적으로 내장된 3 개의 칼럼을 이용하여 분석할 수 있게 설계되었다. Backflush를 위한 프리칼럼으로는 SPB-35 ( $4 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 2.0 \mu\text{m}$ )가 사용되었다. 그리고 heavy VOC 성분들을 위한 칼럼으로는 Blank Fused silica ( $8 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ ), medium VOC 성분들을 위한 칼럼으로는 Supelcowax 10 ( $20 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.0 \mu\text{m}$ ), Light VOC 성분들은 위한 칼럼으로는 Quadrex 007-1 ( $15 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 12.0 \mu\text{m}$ )이 사용되었다. 운반기체로는 초고순도 질소 (99.999%)를 사용하였고, 칼럼에는 전자조절 압력리를 이용하여 8 psi 로 일정하게 가압 공급하였다. 분석시 칼럼 오븐의 온도는  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 등온으로 유지하였다. 시료의 주입은 내장된 펌프로 (자동으로) 0.5 ml loop 에 이루어지도록 하였다. 그리고 기기의 특성상 EPA 624 방법에 의한 기타 성분들을 포괄적으로 포함한 40여 가지 성분을 분석하는 것이 가능한 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 (Table 1에 제시한 바와 같이) GC/MS 방식으로 정성적인 분석과정을 미리 확인해 둔 15개 성분을 중심으로 분석을 수행하였다.

본 연구에 활용된 GC-PID시스템의 검량은 RESTEK에서 제조판매하는 1 ppm 표준가스시료를 활용하였다. 본 시스템의 분석방식에 대한 기본적인 정도관리 결과는 다음과 같다. 현장시료에 대한 3회 반복분석 자료를 토대로 정밀도를 산출한 결과, BTEX 성분의 경우 대략 5% 범위의 정밀도를 유지하였다. 본 GC-PID 시스템의 정확도는 배출공시료 중 비교적 저농도를 유지하는 경우 (예를 들어, 벤젠 농도가 100 ppb 또는 톨루엔 농도가 1000 ppb를 상회하는 시료)를 선택하여, 상대적으로 분석특성이 잘 정의된 GC-FID 시스템에 대한 상호비교방식으로 검증하였다. 양 시스템의 분석결과는 대략 10%를 상회하는 범위 내에서 양호한 일치도를 보여 주었다. (참고로 생산업체가 정의한 바에 의하면,

Table 1. Detailed information of target compounds analyzed from landfill gas (LFG) samples in this study.

Order	Chemical name	Chemical from	Short name	Group
1	benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	BEN	Aromatic
2	toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	TOL	Aromatic
3	ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	EB	Aromatic
4	m-xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	MX	Aromatic
5	tetrachloroethylene	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	TCE	Chlorinated
6	methylisobutylketon	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	MIBK	Ketone
7	1,2-dichloropropane	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	1,2-DCP	Chlorinated
8	1,2-dichloroethane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,2-DCE	Chlorinated
9	brom odichloromethane	CHBrCl <sub>2</sub>	BDCM	Chlorinated
10	acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acetone	Ketone
11	1,1-dichloroethylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,1-DCE	Chlorinated
12	carbon disulfide	CS <sub>2</sub>	CD	S-compound
13	vinyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	VA	Ketone
14	methylethylketon	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	MEK	Ketone
15	1,2-dichloroethylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	c1,2-DCE	Chlorinated

일반적인 표준시료를 사용하여 분석할 경우, 5% 이내의 정확도를 유지하는 것으로 알려져 있다.)<sup>7</sup> 본 GC-PID시스템의 검출한계는 벤젠을 기준으로 정의하면, 약 50 ppb 수준을 유지하는 것으로 나타났다.

환경대기 중의 시료는 GC-FID (도남인스트루먼트)와 열탈착 전용기 (Unity, Markes, Inc)를 조합한 극미량 분석채취시스템을 활용하였다. 테들러 백 또는 흡착관을 이용하여 채취한 시료는 진술한 열탈착 시스템을 통해, GC 시스템으로 분석대상물질을 유입시키고, 최종적인 성분 분석을 수행하였다. 참고로 흡착관에 흡착된 VOC는 열탈착장치 내부의 cold trap을 위시한 열탈착 시스템 내부에서 2분간 purging 한 다음, 1 차로 흡착 tube를 oven 온도 330 °C로 10분간 탈착하여 cold trap에서 focusing 하였다. 이렇게 focusing 된 시료는 2차 열탈착과정 (330 °C에서 5분간)을 거친 후, GC (Gas chromatography) column (BP-1, 60 m × 0.32 mm. SGE 사 제조) 으로 주입하였다. 또한 column 내에 주입된 혼합성분을 각각의 단일성분으로 분리하기 위하여 다음과 같이 승온 프로그램 방식을 시도하였다. 최초 50 °C에서 1분간 유지한 후, 6 °C/min 으로 온도를 승온시키고, 최종 210 °C에서 2분간 유지시켰다.

본 연구에 활용된 GC-FID 시스템의 검량은 BETX (또는 40 여가지 VOC 성분)을 함유하는 액상표준시료를 1 ml의 용액에 10, 20, 40 ng의 농도 수준으로 질량 단위 (Gravimetric)방식으로 희석한 작업용 표준 시

료 (working standard)를 사용하였다. 동일 시료를 반복 분석한 결과를 기준으로, 상대표준오차로 정밀도를 산출한 결과 약 9% 이내의 수준으로 유지하는 것으로 나타났다. 본 분석시스템의 정확도는 TO-14 표준가스를 그 자체로 (GC-PID) 또는 ppb 단위로 희석하여 (GC-FID), 비교분석한 결과 5% 내외 수준으로 일치하는 것이 확인되었다. 절대량을 기준으로 할 때, 본 연구에 활용된 GC-FID 시스템은 벤젠을 기준으로 대략 0.1 ng 수준의 검출한계를 유지하였다. 환경대기 중에서 채취한 시료는 48시간 이내에 모든 분석을 완수하였다. 배출공으로부터 채취한 시료는 일차적으로 48시간 이내에 모든 분석을 완료하고, 2차적으로 간격을 두고 약 1주일 정도까지 경시변화의 양상도 동시에 비교분석하였다. 그리고 VOC 성분에 대한 분석이 이루어진 15개의 배출공중 4개의 경우, 보다 심층적인 분석이 이루어졌다. 이들 4개공의 경우, CH<sub>4</sub>, THC, NMHC (THC와 CH<sub>4</sub> 농도의 차이로 계산), CO<sub>2</sub> 등을 위시한 탄소성분들에 대한 측정도 동시에 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. LFG의 VOC 농도분포 특성

본 연구에서는 2002년 12월 초순 2박 3일의 기간동안 매립장에서 현장시료를 채취하고, 이들 시료를 다시 1주일 정도의 분석기간 동안 단계적으로 분석하였

다. 연구기간 중 기상조건은  $2.4 \pm 2.5$  °C (범위:  $-1.7 \sim 6.2$  °C)로 겨울철의 낮은 기온에  $0.62 \pm 0.41$  m sec<sup>-1</sup>의 풍속을 유지하였다. 본 연구의 주 관심대상인 배출공에 대한 VOC 성분의 분석은 매립장 전체에 흩어져 있는 총 87 개의 배출공 중 15개를 대상으로 택하여 집중적으로 이루어졌다. 개별 배출공의 농도분포 변이 특성을 이해하기 위해, Fig. 1에서는 이들의 농도를 배출공에 지정한 임의 번호를 함수형태로 표기해 보았다. 본 연구기간 중 채취 분석한 LFG에 대한 VOC 성분의 목록은 Table 1에 제시되었다. 그리고 개별 배출공에 대한 농도분석결과는 대부분의 배출공에서 거의 규칙적으로 분석이 이루어진 방향족 VOC를 중심으로 Table 2에 제시하였다. 그리고 각각의 배출공에서 VOC 성분의 채취와 동시에 가스의 배출속도와 기온에 대한 관측도 수행하였다. 이에 대한 관측결과도 Table 2에 요약하였다.

본 연구는 주로 LFG의 VOC 성분에 대한 관측에 주력하였다. 그러나 이들의 조성 및 순환을 설명하기 위해서는 매립장 내 상부 대기 중의 농도와 LFG의 조성간에 어떠한 관계를 형성하는 가를 확인하는 것도 대단히 중요하다. 이러한 목적을 감안하여 연구기간 중 3차례에 걸쳐 1과 5미터 고도에서 매립장 상부 대기 중의 시료를 채취하고, GC-FID시스템의 분석을 통해 BTEX 성분의 농도 및 농도기울기 (concentration gradient)를 관측하였다. 이들에 대한 분석결과도 Table 2의 하단에 제시하였다. 그 결과 이들 상층 대기 중의 농도는 특이한 분포특성을 보였다. 배출공에 비해 약 10~100여배 가까이 낮은 농도를 유지한 데 반해, 일반 환경권 대기에서 나타나는 수준보다 10~100여배 이상으로 높게 나타났다. 이들 결과에 쉽게 대조하기 위하여, 배출공에서 관측한 모든 미량 성분들에 대한 통계적인 요약결과는 Table 3에 제시하였다. Table 3에 제시된 요약결과와 같이 LFG에서 관측된 VOC 성분의 경우, 일반적인 환경권 대기에서 나타나는 농도는 물론이고 매립장 상층 대기에서 관측된 결과에 비해서도 현격하게 높은 수준이라는 것을 알 수 있다. 또한 이들 성분들간에 유지되는 상대적 농도비도 특이한 균형을 이루고 있다는 점에 유의할 필요가 있다. 예를 들어, LFG에서 관측된 톨루엔/벤젠의 농도비가 10883 ppb/ 234 ppb로 약 46.5배, 매립장 상층대기에서는 이보다 더 큰 80배에 가까운 비값을 보였다. 일반 환경대기에서 톨루엔/벤젠의 농도비가 대략 2~3

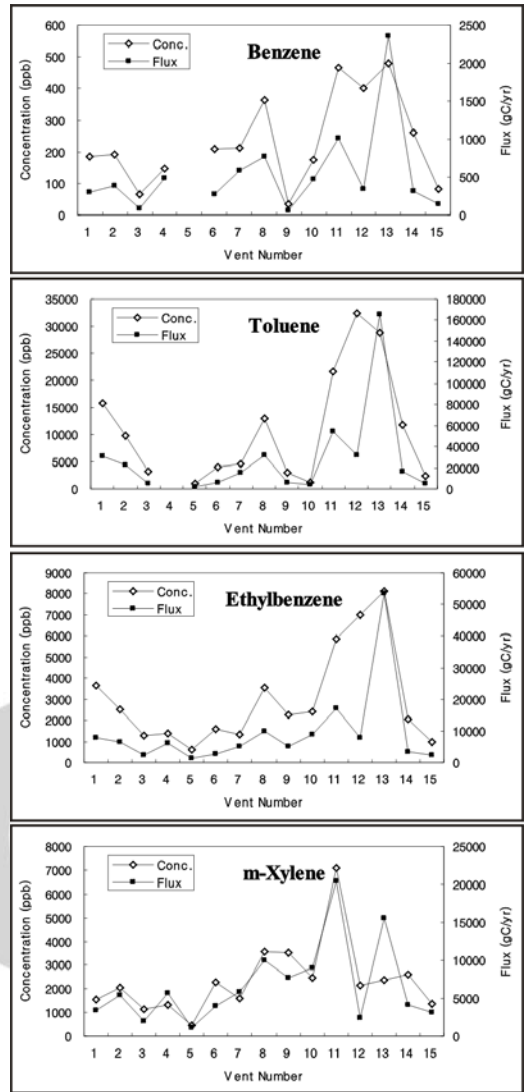


Fig. 1. Comparison of LFG concentration of major aromatic VOCs as function of vent number.

배 수준을 유지한다는 점을 감안하면,<sup>8,9</sup> 매립지 환경에서 관측된 톨루엔의 농도수준이 현격하게 높다는 것을 알 수 있다. 이처럼 톨루엔이 과다하게 존재하는 배출원적 특성은 (환경대기를 포함하여) 여러 유형의 배출원에 영향을 받는 조건 또는 배출원별 구성물질으로서의 VOC 성분간 상대적인 농도조성을 연구한 과거의 선행연구 결과에서도 일부 확인이 가능하다. 예를 들어, Scheff and Waden<sup>10</sup>에 따르면, 모든 비교 대상 VOC 성분 중에서 건축물의 피복 (architectural coating)

Table 2. The results of LFG analysis for aromatic VOCs in W landfill site: Data for individual ventpipes

(A) VOCs in landfill gas													
Sampling		Vent	Temp	Velcoity	Aromatic VOCs in ppb unit (Mean±SD)				Major gases in percent unit*				
Date	Time	No.	(°C)	(m/s)	BEN	TOL	EB	MX	NMHC	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
02-12-11	12:20	1**	24	0.25	186±30	15,871±4,720	3,632±1,184	1,553±228					
02-12-10	14:25	2	20	0.3	193±36	9,761±1,321	2,531±445	2,060±433					
02-12-10	14:37	3	32	0.2	64±16	3,204±640	1,291±212	1,120±230	0.20	6.93	14.2	11.7	
02-12-10	16:47	4	23	0.5	148		1,383	1,309					
02-12-10	17:05	5	35	0.28		1,108	604	454					
02-12-11	11:03	6	27	0.2	208±12	3,982±0	1,596±8	2,269±98	1.05	48.3	31.4	3.50	
02-12-11	11:15	7	32	0.42	213±29	4,674±801	1,362±226	1,590±281					
02-12-11	11:20	8	32	0.32	365	12,986	3,542	3,576					
02-12-11	10:50	9	29	0.25	35±4.2	3,095±25	2,286±218	3,515±314					
02-12-11	11:25	10	37	0.42	173	1,133	2,399	2,451					
02-12-11	11:30	11	27	0.33	466	21,544	5,888	7,072					
02-12-11	11:35	12	26	0.13	402±3.5	32,316±2,828	6,972±1,068	2,142±259					
02-12-11	11:40	13	26	0.75	479±28	28,725±4,243	8,133±1,391	2,368±396					
02-12-11	11:45	14	12	0.18	261	11,729	2,071	2,589	0.29	19.6	9.80	14.2	
02-12-11	11:55	15	28	0.27	82±23	2,330±223	974±161	1,353±262	0.48	32.5	20.1	8.20	

\* Measurements of major components were made from four ventpipes only.

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

(B) VOCs in overlying air in landfill site (a total of three measurements made at two different heights)

Sampling		Aromatic VOCs in ppb unit				
Height		BEN	TOL	EB	MPX	OX
1		13.0	1023	250	151	184
5		2.6	182	52.2	30.7	31.2

이나 유화 (graphic arts)와 같은 발생원에서 본 연구의 결과와 유사하게 톨루엔의 상대적 농도가 과다하게 높을 수 있다는 것을 발표한 바 있다.

Fig. 1 에는 15개 배출공으로부터 관측한 결과를 이용하여 개별 VOC들에 대한, 농도분포를 실험의 편의상 임의로 설정된 배출공의 번호대 별로 비교해 보았다. 이러한 분석을 방향족 성분들을 중심으로 시도해 보면, 배출공간에 상대적인 경향성이 상당한 수준으로 유지 됨을 알 수 있다. 모든 비교대상 성분들이 일관성있게 10번대 이상의 배출공들에서 고농도를 집중적으로 유지하는 반면, 낮은 번호대에서는 이보다 현격하게 낮은 수준의 농도를 보여 주었다. 개별 배출공에

서 배출되는 오염물질들의 절대적 및 상대적 농도수준이 비교적 균질하게 유지된다는 사실은 이미 김민영 등<sup>11</sup>이 수은과 같은 유해성 오염물질의 LFG 농도분포에 대한 선행연구에서도 확인된 바 있다. Fig. 2 에는 배출공에서 배출되는 성분들에 대한 시간적 농도변화의 경향성을 확인하기 위하여, 배출공 1번 택하여 이틀 기간 동안 시차를 두고 채취한 LFG의 분석결과를 비교한 것이다. 이러한 분석결과에 의하면, 실험의 종료 시점에 에틸벤젠의 농도가 일정 규모 증가한 경우를 제외하고는, 이들의 경시변화가 대체로 미미한 것으로 나타났다.

Table 3. A statistical summary of LFG concentrations and fluxes of VOCs in W landfill site: in K city Comparison is made in various units

	BEN	TOL	EB	MX	TCE	MIBK	1,2-DCP	1,2-DCE	BDCM	Acetone	1,1-DCE	CD	VA	MEK	c1,2-DCE
A. Concentration (ppb)															
Mean	234	10883	2978	2362	441	1107	1723	21939	21718	5657	192	1251	906	2156	906
SD	143	10355	2286	1553	184	687	560	11425	16389	3719	178	984	668	3453	749
Min	35	1018	604	454	220	71	1328	10865	4137	2013	88	66	121	128	142
Max	479	32316	8133	7072	667	2289	2119	35382	48417	13974	399	2209	2337	11516	2214
Cl (90%)	68	4901	1039	706	216	340	2498	10893	9500	1838	301	1158	330	1707	370
B. Concentration (ppb C)															
Mean	1404	76184	23820	18892	881	6644	5170	43878	21718	16972	385	1251	3624	8623	1811
SD	861	72486	18286	12422	368	4125	1679	22850	16389	11157	357	984	2673	13812	1497
Min	211	7126	4829	3630	439	425	3983	21729	4137	6039	175	66	484	510	283
Max	2873	226212	65066	56578	1333	13732	6358	70764	48417	41922	797	2209	9348	46063	4428
Cl (90%)	407	34308	8316	5649	433	2039	7495	21785	9500	5515	602	1158	1321	6828	740
C. Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )															
Mean	748	41036	12935	10259	2998	4538	7982	89015	145886	13448	765	3898	3193	6450	3600
SD	459	39044	9930	6746	1251	2817	2592	46356	110089	8840	710	3065	2355	10331	2976
Min	113	3838	2622	1971	1495	290	6149	44082	27790	4785	348	206	427	382	563
Max	1531	121847	35333	30724	4536	9380	9814	143557	325228	33217	1584	6879	8237	34453	8802
Cl (90%)	217	18480	4516	3068	1472	1393	11571	44195	63817	4370	1196	3607	1164	5107	1471
D. Flux (g/yr)															
Mean	588	30952	10308	7360	2763	3274	6376	52361	116108	10107	306	3348	2372	4855	2740
SD	633	46279	14176	5886	3223	3923	879	23405	137962	12271	135	4412	2499	10164	3601
Min	63	2394	1636	1230	917	314	5754	22968	13890	2665	202	92	171	170	338
Max	2558	180985	59042	22589	7579	15674	6997	86359	459851	49692	459	9857	9706	37537	13756
Cl (90%)	300	21904	6447	2677	3793	1939	3925	22314	79974	6066	228	5192	1235	5024	1780
E. Flux (g C/yr)															
Mean	542	28260	9336	6666	399	2357	2031	12694	8501	6274	76	529	1324	3193	678
SD	584	42255	12839	5331	466	2824	280	5674	10101	7616	34	697	1395	6683	891
Min	58	2186	1482	1114	133	226	1833	5568	1017	1654	50	14	95	112	84
Max	2361	165247	53472	20458	1096	11285	2229	20935	33668	30843	114	1556	5418	24682	3404
Cl (90%)	277	19999	5839	2424	548	1396	1250	5410	5855	3765	56	820	689	3304	440
N*	14	14	15	15	4	13	2	5	10	13	3	4	13	13	13

\*The total number of data for each parameter is identical for all different classes of A through E.

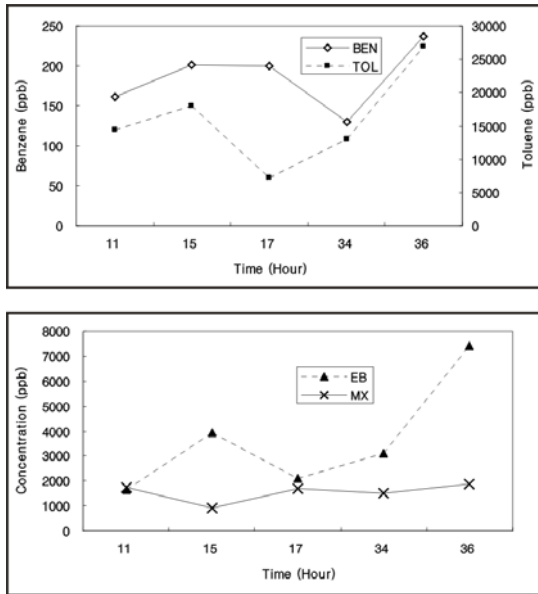


Fig. 2. Short-term variabilities in the concentrations of major aromatic VOCs as a function of time (over two-day periods)

### 3.2. LFG 성분의 조성과 이들 성분간의 관계

LFG의 구성성분으로 관측되는 VOC의 농도분포는 이미 “톨루엔/벤젠”의 농도비에서 비교한 결과와 같이 일반 환경권 대기의 조성과는 현격한 차이를 보이는 것으로 사료된다. Table 4에는 15개 배출공의 분석결과로부터 주요 성분의 총량기여도를 쉽게 비교할 수 있게 ppbC 농도 등 다양한 방식으로 농도와 플럭스를 동시에 제시하였다. 그리고 분석이 이루어진 15개 성분의 합을 편의상 15VOC라고 단순히 정의하면, 모든 정량된 성분의 농도합, 15VOC는 178 ppmC로 나타났다. 개별 성분이 15VOC에 기여하는 바를 분율(또는 퍼센트)로 비교하면, 톨루엔이 76 ppmC로 가장 고농도를 띄며, 15VOC의 33%를 구성하므로써 최고의 기여도를 보였다. 그 외에 1,2-DCE, ethylbenzene, bromodichloromethane (BDCM), m-xylene, acetone 등의 성분의 10 ppmC 이상의 농도를 보이며, 뒤를 따랐다. 반면 동일하게 배출공에서 관측된 benzene, tetrachloroethylene (TCE), 1,1-dichloroethylene (1,1-DCE), carbon disulfide (CD) 등의 성분들은 각각 1 ppmC에 못 미치거나 그를 조금 상회하는 수준으로 나타나, 성분들간에 현격한 농도 차이가 존재하는 것으로 나타났다. 그러나 Table

4(B)에 제시된 바와 같이, 이렇게 정량이 이루어진 15VOC 성분들에 대비하여 포괄적으로 VOC를 대표할 수 있는 NMHC에 비교하면, 그 질량 농도비가 5.5% 정도에 지나지 않는다는 것을 알 수 있다. 실제 이와 같은 결과에 따르면, 정량되지 않은 미지의 VOC 성분들이 상당 수준에 달할 것이란 점을 추정할 수 있다.

본 연구에서 관측한 LFG를 구성하는 주요 VOC 성분들간의 관계를 보다 세밀하게 규명하기 위해, 이들 성분들간의 상관성을 분석하였다. Table 5에 제시된 결과를 보면, 대부분의 방향족 성분들과 acetone, c1,2-DCE 성분들 간에는 대단히 강한 상관성이 확인된다. 특히 개별 성분이 15VOC와 어떤 상관관계를 형성하는가의 여부는 개별 성분이 15VOC를 결정하는데 있어서(최소한 양적인 규모에서) 얼마만큼의 영향을 미치는지 등의 여부를 평가하는데 중요하다. 앞서 언급한 이들 성분은 15VOC와 밀접한 관계를 유지하는 것으로 나타나, 이들 성분에 대한 해석이 개별 배출공의 배출특성을 규명하는데 중요한 단서를 제시할 것으로 기대된다. Fig 3에는 주요 방향족 성분에 해당하는 BTEX 성분들을 중심으로 15VOC와의 관계를 분석한 상관분석결과를 제시하였다. 이 결과 동일한 방향족 성분들간에도(특히 m-xylene과 같은 경우) 어느 정도 차이를 보이기는 하지만, 이들 성분들이 배출공의 조성을 설명하는데 중요한 부분을 차지할 것으로 기대된다.

### 3.3. LFG를 통한 VOC의 배출량 및 배출규모

본 연구의 가장 중요한 목적은 중규모 매립장을 통하여 배출되는 VOC의 양을 정확하게 산정하고, 이를 토대로 매립장과 같은 오염원의 배출능을 추정할 수 있는 기반을 확보하자는데 있다. 이를 위한 가장 기본적인 과정으로, 본 연구대상 지역에 산재한 개별 배출공들을 통해 대기 중으로 배출되는 VOC의 양을 추정하는 것이 중요하다. 이를 위해, 일차적으로 본 연구에서 관측한 개별 배출공들로부터 각 성분의 농도자료와 환경변수를 이용하여, 각 성분들의 배출량을 산정하였다. 그 결과는 연간 배출량의 방식으로 Table 2에 제시하였다. 개별 배출공은 외경 30 cm 그리고 5미터 깊이로 매립지 표면을 통해 내부 매립층으로 매설되었다. 개별 배출공에 대한 개별 성분의 배출량은 기존에 김민영등<sup>11</sup>이 난지도 지역의 배출공에 대한 수은의 배출량을 산정한 방식을 준용하였다. 우선 개별 배출공



Table 4. The composition of aromatic VOCs and major gases in terms of carbon concentration (ppmC) or flux. Average values are presented for each parameter

(A) Absolute values of LFG parameters						
BTEX	15VOC*	NMHC	THC	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
A. Concentration (ppm)						
NA**	NA	5063	273165	268103	188750	94000
B. Concentration (ppm C)						
115.1	178.2	5063	273165	268103	188750	NA
C. Flux (g C/yr)						
42884	65298	1185543	65091795	63906252	44681813	NA

\*15VOC denotes the sum of 15 VOC components listed in Table 3.

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

(B) Concentration ratios between different parameters measured as LFG

BTEX/15VOC	BTEX/NMHC	15VOC/NMHC	CH <sub>4</sub> /NMHC	CH <sub>4</sub> /THC	NMHC/THC
A. Volume-to-volume concentration ratio is shown in percent unit					
65	2.3	3.5	5296	98	1.9
B. Mass-to-mass concentration ratio per carbon basis is shown in percent unit					
66	3.6	5.5	5390	98	1.8

Table 5. The results of correlation analysis among VOC concentrations determined as LFG (comparison made in pp C unit)

	15VOC	BEN	TOL	EB	MX	TCE	MBK	1,2-DCP	1,2-DCE	BDCM	Acetone	1,1-DCE	CD	VA	MEK	C1,2-DCE
15VOC	(15)															
BEN	0.87*	(14)														
TOL	0.96**	0.85*	(14)													
EB	0.93**	0.85*	0.95**	(15)												
MX	0.46	0.54	0.36	0.48	(15)											
TCE	0.81	0.86	0.80	0.92	0.46	(4)										
MBK	0.86	0.62	0.84	0.79	0.26	0.95	(13)									
1,2-DCP	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	·	1.00	(2)								
1,2-DCE	0.18	-0.19	-0.30	-0.23	0.01	·	0.27	1.00	(5)							
BDCM	0.89	0.95*	0.80	0.85	0.73	0.70	0.61	1.00	0.04	(10)						
Acetone	0.91*	0.75	0.90*	0.88*	0.03	0.83	0.77	1.00	0.04	0.67	(13)					
1,1-DCE	0.83	0.29	0.94	0.74	-0.42	1.00	0.99	·	·	0.33	0.99	(3)				
CD	1.00	0.95	1.00	0.96	0.96	0.49	0.95	·	·	0.93	1.00	1.00	(4)			
VA	0.89*	0.80	0.83	0.83	0.26	0.67	0.62	1.00	-0.02	0.78	0.92**	0.97	0.97	(13)		
MEK	0.83	0.60	0.86	0.80	-0.08	0.66	0.73	1.00	0.12	0.57	0.92**	0.99	0.97	0.76	(13)	
C1,2-DCE	0.92**	0.82	0.96**	0.94**	0.33	0.85	0.82	1.00	-0.23	0.74	0.88**	0.91	0.94	0.85	0.79	(13)

Probability of no correlation is compared at three different probability ranges as follows : I (in plain bold phase at  $P < 10^{-3}$ ), II (with \* symbol at  $p < 10^{-4}$ ), and (with\*\* symbol at  $P < 10^{-5}$ ).

Number in the parenthesis denote the total number of matching pairs.

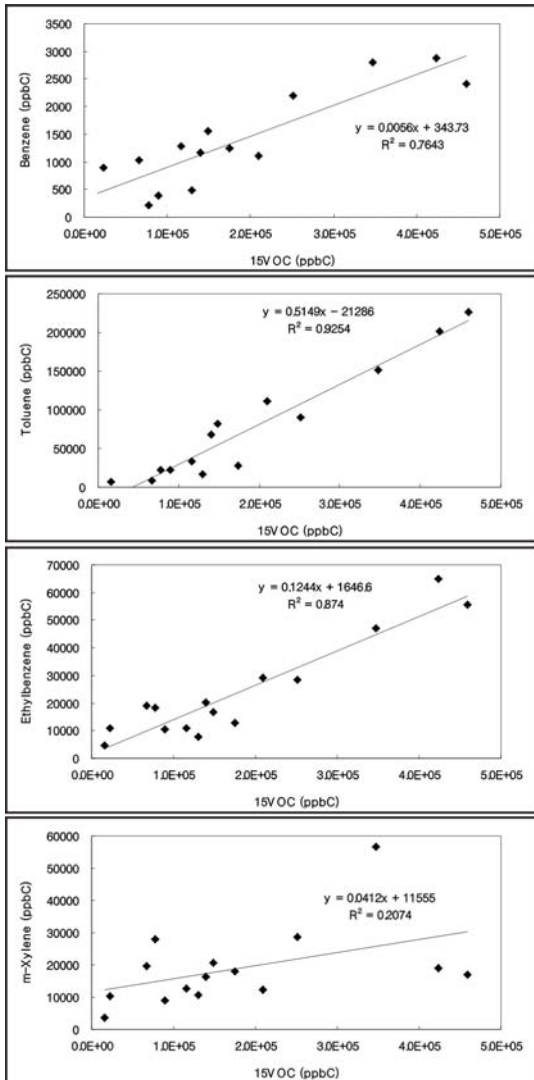


Fig. 3. Plots of linear regression analysis of LFG components between TVOC and major aromatic VOCs.

으로부터 배출되는 배출가스의 양을 배출공의 입구에서 관측된 배출가스의 배출속도와 개별 배출공의 내부 용적을 동시에 감안하여 산출하였다. 일차적으로 배출공의 부피를 산출하기 위해, 배출공의 높이는 일반적으로 평지면의 관정에 사용된 5 m로 1회 배출되는데 소요되는 시간을 산출할 수 있다. 즉 이렇게 계산된 소요시간 동안 개별 배출공의 내부 용적에 해당하는 용적만큼의 배출가스가 한 번 배출이 이루어진다고 볼

수 있다. 따라서 이들 배출공의 경우, 동시에 관측된 기온조건으로 보정해주면, 연간단위로 배출되는 배출가스의 양( $m^3 yr^{-1}$ )을 추정할 수 있다. 최종적으로 각각의 배출공을 대표하는 농도값을 산출된 LFG에 곱해주면, 개별 배출공에 대한 각 성분의 연간단위별 배출량을 산출할 수 있다.

Table 3과 4에는 관측된 모든 배출공들로부터 구한 결과를 평균하는 방식으로, 개별 성분의 배출량 및 배출기여도를 계산한 결과를 제시하였다. 그런데 실제로는 거의 대부분의 배출공들이 유사한 배출속도나 온도를 유지한 것으로 나타나, 배출량에 대한 분석결과는 농도분포에 대한 분석결과와 거의 유사한 상대적 경향성을 유지하였다. 이 결과에 의하면, BDCM이 연간 116 kg 수준으로 배출량을 보여, 가장 큰 배출규모를 기록하였다. 그러나 실제 탄소성분과 관련없는 부분들은 모두 제외하고, 탄소배출에 대한 기여도를 기준으로 배출량의 비교방식을 제한하면, 그 결과는 다음과 같이 정리할 수 있다. 한 개의 배출공에 대한 평균 배출량은 농도에 대한 비교와 유사하게 톨루엔이 연간  $28.3 kg C yr^{-1}$  (15VOC 배출량의 34.1%)로 가장 높은 결과를 기록하였다. 이들 배출공에 대한 15VOC의 평균배출농도는, 모든 개별 VOC 성분의 농도를 ppmC 상태로 구하여 합할 경우, 178 ppmC에 해당하였다. 그리고 이 농도에 배출속도 등을 적용해 주면, 개별 배출공에서 BTEX, 15VOC, NMHC의 형태로 배출되는 연간단위의 규모는 각각 42.9, 65.3, 1186  $kg C yr^{-1}$ 에 해당한다. 그런데 총 배출공이 87개 존재하므로, 연구대상 전지역에 대한 배출규모는 연간 단위로 각각 3.7, 5.7, 103  $ton C yr^{-1}$ 의 규모의 탄소를 배출하는 것으로 추정할 수 있다. 이렇게 분석이 이루어진 성분들 중에서도 가장 큰 비중을 차지하는 톨루엔의 경우 단일 성분으로서 가장 큰 배출량인 2.46  $ton C yr^{-1}$ 를 기록하는 것으로 나타났다. 물론 본 연구에서 개별 성분에 대한 정량이 이루어진 VOC가 대부분 방향족과 할로젠족 성분들에 편중되어 있고, NMHC에 대한 측정이 부분적으로 이루어졌다는 점을 감안하면, NMHC로 추정되는 비메탄계 탄화수소의 총배출량을 정의하기 위해서는 보다 조심스런 접근이 필요하다.

#### 4. 결론

본 연구진은 광주 광역시의 운정동에 위치한 중규

Analytical Science & Technology

모 매립시설물을 중심으로 VOC 성분의 농도분포와 배출량을 측정하였다. 본 연구는 2002년 겨울철 기간 중 연구대상 매립지로부터 벤트에서 배출되는 VOC의 농도 및 배출량에 대한 측정을 수행하고, 매립장 상층대기에서 나타나는 방향족 화합물의 농도분포를 BTEX 성분을 중심으로 관측 하였다. 본 연구의 결과에 의하면, 배출공으로부터 배출되는 VOC 성분의 농도분포는 톨루엔과 같은 일부 개별 성분들의 농도가 수 ppm 규모에 달할 정도로 대규모 배출이 일어날 수 있다는 점을 확인할 수 있었다. 또한 이들 관측자료를 토대로 VOC 성분의 총배출량을 추정 한 바에 의하면, 연구대상지역의 경우 연간단위로 100톤을 초과하는 규모의 탄소가 배출공을 통해 대기로 유출이 이루어진다는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 연구결과는 매립시설물에서 이루어지는 오염물질들의 배출이 기존에 파악된 바와 같이 고순도의 메탄이나 이산화탄소와 같은 온실기체에만 국한되는 것이 아니라, 고농도 VOC의 배출원으로서도 중요한 기능을 지니고 있다는 점을 확인시켜 준다. 그러나 이들 시설물로부터 이루어지는 이들 성분의 배출이 시공간적인 요인의 변화에 따라 다양한 형태로 변화할 수 있다는 점을 감안하면, 대한민국의 환경여건에 적합한 이들 성분의 배출특성을 규정하는 것이 중요하다. 특히, 적합한 대상의 선정과 함께 여러 가지 요인들(매립방식, 매립기간 등)의 함수로 이들의 배출현상을 설명할 수 있게, 높은 신뢰도를 지닌 자료를 지속적으로 축적하여야 할 것이다.

### 감사의 글

본 연구의 일부는 환경부가 주관하는 차세대 연구과제의 지원에 의하여 연구되었습니다.

### 참고 문헌

1. J.G .Pickina, S.T.S. Yuen, H. Hennings, *Atmos. Environ.*,35(4), 741 (2002).
2. A, Ito, I. Takahashi, Y. Nagata, K. Chiba, H. Haraguchi, *Atmos. Environ.*, **35**(18), 3137 (2001).
3. K.-H. Kim, M.Y. Kim, *Atmos. Environ.*, **36**(31), 4919 (2002).
4. 김민영, 김기현, 이강웅, 한국환경분석학회지, **4**(1), 29 (2001).
5. 김기현, 김민영, 오상인, 윤중섭, 이강웅, 한국대기환경학회지, **4**(1), 29 (2001).
6. 김기현, 최여진, 김민영, 최규훈, 오상인, 한국대기환경학회지, (submitted).
7. P. Ebersold, W. Young, *Environ. Protect.*, May Issue (2002).
8. R.G. Derwent, T.J. Davies, M. Delaney, G.J. Dollard, R.A. Field, P. Dumitrean, P.D. Nason, B.M.R. Jones, S.A. Pepler, *Atmos. Environ.*, **34**, 4459 (2000).
9. C. Liu, Z. Xu, Y. Du, H. Guo, *Atmos. Environ.*, **34**, 297 (2000).
10. P.A. Scheff, R.A. Wadden, *Environ. Sci. Technol.*, **27**(4), 617 (1993).
11. 김민영, 김기현, 조석주, 한국대기환경학회지, **17**(4), 299 (2001).