Characteristics of organic pollutants in discharged industrial waste in Korea

– Focus on metallic and plastic manufacturing processes and wastewater treatment plants –

Jin-Mo Yeon, Young-Yeul Kang, Woo-Il Kim[★], Sun-Kyoung Shin, Seong-Kyeong Jeong, Yoon-A Cho, Na Kim and Min-Sun Kim

National Institute of Environmental Research of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

(Received August 17, 2012; Revised September 20, 2012; Accepted September 20, 2012)

국내 사업장 폐기물 중 유기오염물질의 배출특성 연구

– 금속과 플라스틱 제조공정 및 폐수처리시설 중심으로 –

연진모 · 강영열 · 김우일[★] · 신선경 · 정성경 · 조윤아 · 김 나 · 김민선

국립환경과학원 환경자원연구부 자원순환연구과

(2012. 8. 17. 접수, 2012. 9. 20. 수정, 2012. 9. 20. 승인)

Abstract: In this study, PCDD/PCDFs, PAHs and PCBs in wastes from metal, plastic and wastewater treatment facilities were analyzed. The concentrations of PCDD/PCDFs ranged from 7.37~432.20 ng-TEQ/kg in fly ash, 0.51~855.01 ng-TEQ/kg in incinerated ash and 0.37~385.81 ng-TEQ/kg in dust. Dioxin content was lower, compared to data in foreign countries. PAHs concentration was in the range of 0.0075~2.9225 mg/kg for process sludge and 0.0035~1.6716 mg/kg for wastewater sludge, which satisfied all of the two standards (Nap, Ant, B(a)F:4/0.8, Phen, B(a)A:5/1, Flt:10/2.5, B(a)P:4.5/0.9) of the Marine Environment Management Act. PAHs concentration in process sludge and wastewater sludge were slightly lower than those abroad. According to the analysis of seven types of PCBs (in comparison with the first standard, 0.15 mg/kg), concentration was found in the range of 0.0~0.65 mg/kg, while PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 and PCB-180 isomers were detected in excessive value in some machine oil and hydraulic fluid.

요 약: 본 연구는 국내에서 배출되는 금속과 플라스틱 및 폐수처리시설 폐기물 중 유기오염물질류인 PCDD/PCDFs, PAHs, PCBs의 배출 특성을 파악하고자 수행하였다. PCDD/PCDFs의 농도는 비산재가 7.37~432.20 ng-TEQ/kg, 소각재는 0.51~855.01 ng-TEQ/kg, 분진의 0.37~385.81 ng-TEQ/kg 범위로 나타났으며 외국의 분석결과에 비해 다이옥신의 함량농도가 낮은 것으로 조사되었다. PAHs의 농도는 공정오니의 평균 함량농도가 0.0075~2.9225 mg/kg, 폐수처리오니는 0.0035~1.6716 mg/kg 범위로 나타나 해양환경관리법의 규제기준을 모두 만족하였으며, 공정오니 및 폐수슬러지의 PAHs 농도는 외국의 경우와 비교하여 다소 낮은 것으로 조사되었다. 또한, 해양환경보전법에서 관리하고 있는 PCBs 7종을 분석한 결과

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7507 Fax : +82-(0)32-560-7414

E-mail : woolr@korea.kr

(제 1기준 0.15 mg/kg 비교) 검출농도는 0.0~0.65 mg/kg으로 나타났으며, 일부 기계유 및 작동유에서 PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 및 PCB-180 개별이성체가 초과되었다.

Key words: PCDD/PCDFs, PAHs, PCBs, sludge, dust, ash

1. 서 론

경제와 산업이 발달함에 따라 많은 종류의 화학물질이 제품생산에 사용되고 있으며, 이에 따라 유해폐기물 발생량도 증가하고 있다. 유해물질이 인간에 미치는 독성, 위해성 등의 영향을 고려하여 미국, 일본 등 선진국과 바젤협약, 스톡홀름협약 등 국제기구에서는 유해폐기물 중 규제대상 유해물질을 확대하고 규제기준을 강화하고 있는 실정이다. 그러므로, 국내에서도 유해폐기물의 효율적인 관리하고 국민의 건강과 환경을 유해물질로부터 보호하기 위해 관리대상 유해오염물질의 항목을 확대하고 규제기준을 설정하여 운영하는 것이 필요하다.

우리나라를 비롯한 미국, 일본, 독일 등 선진국에서는 유해폐기물의 분류를 발생원, 유해물질 함유여부, 유해특성 등으로 분류하고 이들 폐기물을 배출특성, 성상 등에 따라 목록화하여 관리하고 있다. 그러나 우리나라는 유해폐기물관리 항목수가 선진국에 비해 적고, 유해폐기물 배출목록의 세분화가 미흡한 실정이다. 그러므로 선진국 및 국제기구의 유해폐기물 규제기준과 시험 항목 등을 종합적으로 검토하여 우선적으로 추가·관리하여야 할 유해폐기물 중 미규제 유해물질 항목 및 시험방법을 마련하였으며, 환경부에서는 국내 지정폐기물의 효율적 관리와 유해폐기물로 인한 2 차 환경오염 방지를 위해 「폐기물 유해성평가 관리체계 선진화」 사업을 추진하고 있다.^{1,2}

특히 향후 보다 엄격한 관리가 필요한 미규제 유기오염물질은 대표적으로 환경 중에서 매우 안정하고 식물과 동물의 지방에 축적되며 인간에게 급·만성, 유전 독성 및 발암성을 가지는 다이옥신류(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin; PCDDs, polychlorinated dibenzofurans; PCDFs), 다환방향족탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs), 폴리염화비페닐(polychlorinated biphenyls; PCBs) 등이 있다. PCDD/PCDFs는 화합물의 제조, 펄프 및 종이제조, 도시 및 의료폐기물 소각, 야금공정과 석탄연소 등의 공정에서 비의도적으로 생성 및 배출되며,³ PAHs는 산업폐수, 하수, 강우 및 대기 침적 등 다양한 경로를 통해 하·폐수종말처리장

으로 유입되며, 낮은 용해도와 입자상 물질에 대한 높은 친화력으로 인해 수 처리 공정을 거치는 동안 90% 이상이 슬러지에 흡착되어 하·폐수로부터 제거되기 때문에 슬러지에 포함된 PAHs에 대한 연구가 국내외 연구 자료에 의해 많이 수행되었다.^{4,8} PCBs는 전기절연성이 우수한 특성으로 인해 다양한 제품으로 생산되었으나 발암성, 생식독성 등의 독성이 알려진 이후 1970년대부터 생산 및 사용을 금지하였고, 바젤협약, 스톡홀름 협약 등에서 국제적인 현안으로 다루고 있다. 이들 물질은 신경계, 면역계, 내분비계 등에 미치는 영향이 크다고 알려져 있으며, 내분비계장애물질(endocrine disrupting chemicals; EDCs) 또는 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants; POPs)등으로 분류되어 많은 관심의 대상이 되고 있다.⁹⁻¹⁰ 최근 환경부는 '12. 8월부터 PCBs 농도가 2 ppm 이상인 절연유 함유기기의 수출입 금지 등을 주요 내용으로 하는 「잔류성유기오염물질 관리법」 시행령 및 시행규칙을 공포하였다. 또한, 런던협약에 따라 우리나라는 2012년부터 슬러지의 해양투기가 금지되어 하수처리장의 슬러지를 공업화 또는 자원화 및 소각처리확대 등 다양한 대책을 추진 중에 있다.

본 연구는 금속과 플라스틱 제조공정과 폐기물처리 시설·공공폐수처리시설·공공급수시설에서 발생하는 폐기물을 배출하는 국내 22 개 업체를 선정하여 현지 조사하고, 오니류, 소각재, 폐유 등 폐기물 시료의 채취 및 PCDD/PCDFs(17), PAHs(7) 및 PCBs(7) 항목의 분석을 통해 배출 특성을 파악하여, 유기오염물질의 관리방향을 제시하고자 하였다.

2. 시료채취 및 분석방법

2.1. 유해폐기물의 시료채취

올바로 시스템에 등록된 사업장의 폐기물 자료, 화학물질 배출량자료 및 유럽 연합의 폐기물 배출 목록(European Waste Catalogue, EWC)을 토대로 금속과 플라스틱의 형태·물리·기계적 표면처리 시 발생하는 폐기물(EWC 12)과 폐기물처리시설·공공폐수처리시설·공공급수시설에서 발생하는 폐기물(EWC 19)을

Table 1. Status of sample according to the EWC* classification (EU waste code)

Code	EU Waste List	Total
12	Wastes from shaping and physical and mechanical surface treatment of metals and plastics	7
12 01	Wastes from shaping and physical and mechanical surface treatment of metals and plastics	6
12 03	Wastes from water and steam degreasing processes (except 11)	1
19	Wastes from waste management facilities, off-site waste water treatment plants and the preparation of water intended for human consumption and water for industrial use	30
19 01	Wastes from incineration or pyrolysis of waste	11
19 02	Wastes from physico/chemical treatments of waste (including dechromatation, decyanidation, neutralisation)	3
19 08	Wastes from waste water treatment plants not otherwise specified	12
19 11	Wastes from oil regeneration	3
19 13	Wastes from soil and ground water remediation	1
Total (sample)		37

Table 2. Classification of samples by analysis items

Sample code	PCDD/PCDFs (7 chemicals) ¹⁾	PAHs (7 isomers) ²⁾	PCBs
Sludges	-	16	-
Dust	3	-	-
ASh	8	-	-
Waste oil	-	-	4
Machine oil	-	-	6
Total	11	16	10

¹⁾ Naphthalene, phenanthrene, anthracene, benzo[a]pyrene, fluorene, benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene

²⁾ IUPAC Number 28, 53, 101, 118, 138, 153, 180

배출하는 사업장을 선정하여 현지조사 하였다. 선정된 22 개 업체를 방문하여오니류, 소각재, 폐유 등 37 건의 폐기물 시료를 채취하고 폐기물 발생량, 처리현황 및 폐기물 분석자료 등을 조사하였다. Table 1과 같이 EWC 공정별로 시료채취 현황을 나타내었다. 분석대상 시료에서 유해 유기물질류 함유 가능성을 검토하여 PCDD/PCDFs 11 건, PAHs 16 건, PCBs 10 건을 분석하였다. Table 2는 폐기물 시료의 분석현황을 나타내었다.

2.2. 시료분석방법

폐기물 관리법에서 관리되고 있지 않은 유기물질류인 PCDD/PCDFs, PAHs, PCBs의 함량 분석방법은 국립환경과학원에서 수행된 「지정폐기물중 신규유해물질의 항목 설정 및 시험방법 확립에 관한 연구」¹¹⁻¹²를 준용하여 수행하였다. PCBs는 GC/ECD로 분석하였으며 PAHs와 PCDD/PCDFs는 GC/MSD 및 HRGC/HRMS에 의한 선택이온검출법(SIM)으로

검출하여 분석하였다. Fig. 1에 유기물질의 분석방법 절차를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 현행 폐기물관리법으로는 관리되고 있지 않으나 잔류성유기오염물질관리법과 해양환경관리법에서 관리되고 있는 미규제 유기물질류(PCDD/PCDFs, PAHs, PCBs)의 분석결과를 국립환경과학원에서 수행한 「지정폐기물중 유해물질 규제항목 확대에 관한 연구(I), (II)」¹³⁻¹⁴의 제안 기준과 비교·검토하였다.

3.1. PCDD/PCDFs 함량특성

금속과 플라스틱의 형태·물리·기계적 표면처리 시 발생하는 폐기물 중 분진(1 건), 폐기물의 소각, 열분해 시 발생하는 비산재(3 건), 소각재(5 건), 분진(2 건) 등의 폐기물 11 건에 대하여 조사하였다.

비산재의 다이옥신 농도는 7.37~432.20(평균 229.63) ng-TEQ/kg, 소각재는 0.51~855.01(평균 180.55) ng-TEQ/kg, 분진은 0.37~385.81(평균 133.70) ng-TEQ/kg 범위로, 평균농도로 비교했을 때 비산재가 높은 것으로 나타났다.

POPs에 대한 규제 기준을 설정하여 관리하는 POPs 지침서가 바젤협약에서 채택되었는데 다이옥신 함유 폐기물의 규제기준은 15,000 ng-TEQ/kg으로 설정하고 있고, 일부 선진국을 중심으로 폐기물 중 다이옥신 규제 기준을 설정하여 관리하고 있다. 본 연구에서 다이옥신의 농도가 총계 기준인 15,000 ng-TEQ/kg에 초과하지 않았다.

특히, 폐분쇄물 및 분쇄물에서 발생하는 분진에서 385.81 ng-TEQ/kg로 가장 높게 검출되었으며, 야금공

Fig. 1. Scheme of analysis method on targeted organic substance.

Fig. 2. Congener homologues pattern of PCDD/Fs in fly ash, bottom ash and dust.

정 중 다이옥신이 발생하는 것으로 보고되고 있다³.

비산재, 소각재, 분진 등 각각 다이옥신의 이성질체 검출패턴을 확인한 결과 모두 유사하게 나타났다(Fig. 2). 이러한 특성은 폐기물의 소각, 열분해하는 유사한 공정에서 발생하는 폐기물이므로, 비슷하게 나타나는

Table 3. Comparison of PCDD/PCDFs concentration (ng-TEQ/g) range in other studies¹⁶⁻²²

Samples	Sites	PCDD/PCDFs range (mean)
Soil	Jordan ¹⁶	N.D~1.031 (0.344)
	Germany ¹⁷	0.005~0.638 (0.193)
Sediment	Belgium-France ¹⁸	0.001~0.012 (0.006)
	Japan ¹⁹	0.006~0.009 (0.008)
Sludge	Japan ¹⁹	0.016~0.018 (0.017)
	Korea ²⁰	0.005~0.031 (0.015)
Cinder		0.021~5 (2.511)
	Japan ^{19,21-22}	0.007~6.997 (3.502)
		0.059~2.5 (1.280)
Fly ash		0.074~0.432 (0.23)
Bottom ash	This Study	0.0005~0.855 (0.181)
Dust		0.0037~0.386 (0.134)

경향을 보이고 있는 것으로 판단된다.

PCDD/PCDFs의 함유특성을 살펴보면, 비산재, 소각

Table 4. The result of PAHs concentration (mg/kg) in process sludges and wastewater sludges

No.	PS-1	PS-2	PS-3	PS-4	PS-5	WS-1	WS-2	WS-3	WS-4	WS-5	WS-6	WS-7	WS-8	WS-9	WS-10	WS-11
PAHs	Process sludge (n=5)					Wastewater sludge (n=11)										
Ant	N.D	N.D	N.D	0.0215	N.D	N.D	0.0013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0063	N.D	N.D
Phe	N.D	N.D	0.0051	0.1606	0.0009	0.0023	0.0053	0.0016	0.0005	0.0028	0.0007	0.001	N.D	0.0496	0.0014	0.0120
Flu	N.D	N.D	0.0061	0.4877	0.0057	0.0021	0.0094	0.0014	N.D	0.0023	N.D	N.D	N.D	0.1878	0.0049	0.0123
Ace	N.D	N.D	0.0208	1.7357	0.0326	0.0064	0.0212	0.0045	0.0009	0.0035	N.D	N.D	N.D	0.7323	0.0348	0.0364
Acy	N.D	N.D	N.D	0.0269	N.D	N.D	0.0008	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0075	0.0007	N.D
Nap	N.D	N.D	0.0860	0.4630	0.0781	0.0036	0.0533	0.0040	0.0033	0.0009	0.0018	0.0025	N.D	0.6872	0.3045	0.0516
Chy	N.D	N.D	0.0007	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0005
B(a)A	N.D	N.D	0.001	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0091	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Pyr	N.D	N.D	0.0015	0.0014	N.D	0.0008	0.0026	N.D	N.D	0.0023	0.0009	N.D	N.D	0.0004	0.0036	0.0018
Flt	N.D	N.D	0.0015	0.0011	N.D	0.0005	0.0003	N.D	N.D	0.0033	N.D	N.D	N.D	0.0005	0.0050	0.0025
D(a)A	0.0030	0.0029	0.0032	0.0048	0.0032	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0007	N.D	N.D	0.0027	N.D	N.D	N.D
B(a)P	N.D	N.D	0.0011	0.0040	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B(k)F	N.D	N.D	0.0018	0.0031	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B(b)F	N.D	N.D	0.0008	0.0029	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
B(g)P	0.0037	0.0023	0.0047	0.0050	0.0037	0.0007	N.D	N.D	N.D	0.0010	0.0007	N.D	0.0024	N.D	N.D	N.D
I(c)P	0.0019	0.0023	0.0023	0.0048	0.0023	N.D	N.D	N.D	N.D	0.0007	0.0005	N.D	0.0022	N.D	N.D	N.D
ΣPAHs	0.0086	0.0075	0.1366	2.9225	0.1265	0.0164	0.0942	0.0115	0.0047	0.0175	0.0137	0.0035	0.0073	1.6716	0.3549	0.1171

*Ant:anthracene, Phe:phenanthrene, Flu:fluorene, Ace:acenaphthene, Acy:acenaphthylene, Nap:naphtalene, Chy:chrysene, B(a)A:benzo(α)anthracene, pyr:pyrene, Flt:fluoranthene, D(a)A:dibenzo(a,h)anthracene, B(a)P:benzo(α)pyrene, B(k)F:benzo(k)fluoranthene, B(b)F:benzo(β)fluoranthene, B(g)P:benzo(g,h,i)perylene, I(c)P:indeno(1,2,3cd)pyrene

제, 분진 등 검출된 2,3,4,7,8-PeCDF가 각 시료의 전체 TEQ값의 28~34%로 차지하는 비율이 제일 높은 것으로 나타났다. 또한, 다이옥신류보다는 퓨란류의 농도가 비교적 높게 검출되었으며 다이옥신 패턴에서 PeCDF의 높은 농도경향과 비슷하게 나타났다.¹⁵

본 연구에서 검출된 PCDD/PCDFs의 농도수준을 기존 국내 및 외국 조사와 비교하여 Table 3에 나타내었다. 우리나라와 일본 등 슬러지와 퇴적물에서 보다는 다소 높았다.^{19,20} 그러나 요르단과 독일의 토양, 일본의 소각재 등에서 조사된 다이옥신 농도에 비하면 비산재, 소각재, 분진의 다이옥신의 함량농도가 낮은 것으로 조사되었다.^{16-17,19,21-22}

3.2. PAHs 함량특성

여러 매체의 혼합물로 함유된 PAHs는 잠재적 발암성이 있음이 밝혀졌으며 국제화학물질안전성계획(International Programme on Chemical Safety, IPCS)에서는 33 개의 개별화합물을 독성학적 영향 및 노출 관련 자료의 유효성을 평가하기 위하여 선정하고 있다.²³ US EPA는 16 종의 PAHs를 주요 우선관리대상 오염물로 분류하여 총량농도로 규제하고 있으며 현재 규제 대상은 naphthalene (Nap), phenanthrene (Phe), anthracene

(Ant), benzo(α)pyrene(B(α)P), fluoranthene (Flt), benzo(α)anthracene (B(a)A), benzo(β)fluoranthene (B(b)F) 7 종이다. 런던협약의 규제대상으로도 7 종이 제 1기준과 제 2기준으로 되어 있고, 국내 해양환경관리법 시행규칙 별표 8 해양배출처리기준 제 12조 제 2항에도 제 1기준과 제 2기준으로 제시되어 있다.

시료 16 건은 공정오니, 폐수처리오니에서 채취한 시료로 Table 4에서 보는 것과 같이 16 종 PAHs의 분석결과를 정리하였다. 공정오니의 평균 함량농도는 0.0075~2.9225 mg/kg, 폐수처리오니는 0.0035~1.6716 mg/kg 범위로 나타나 국내 해양 투기 제 1기준/2기준은 (Nap, Ant, B(a)F:4/0.8, Phen, B(a)A:5/1, Flt:10/2.5, B(a)P:4.5/0.9)이며, 본 연구에서 채취한 시료 중 16 종 PAHs 농도는 모두 기준 이내로 나타났다.

본 연구에서 검출된 PAHs의 농도수준을 기존 외국 자료와 비교하여 나타내었다(Table 5). 공정오니의 PAHs 농도(0.64 mg/kg)는 중국의 산업슬러지의 농도(0.67 mg/kg)와 비슷한 수준을 나타내었고,²⁷ 폐수슬러지의 PAHs 농도(0.21 mg/kg)는 다른 나라들의 하수 슬러지 및 중국의 슬러지의 농도와 비교하여 다소 낮았다.^{24,27} 전체적으로 공정오니 및 폐수슬러지의 PAHs 농도는 외국의 경우와 비교하여 다소 낮은 것으로 판

Table 5. Comparison of PAHs concentration (mg/kg) range in other studies²⁴⁻²⁷

Samples	Sites	PAHs range (mean)
Sewage sludge	Canada ²⁴	2.2~79 (11.8)
	Germany ²⁵	2~15 (7.1)
	Spain ²⁵	1.1~5.5 (3)
	China ²⁶	2.47~25.92 (8.31)
Industrial sludge	China ²⁷	0.07~2.01 (0.67)
Mixed-flow sludge		0.17~15.19 (2.33)
Enterprise sludge		0.11~3.27 (1.67)
River sludge		1.3~1.3 (1.3)
Process sludge	This study	0.01~2.92 (0.64)
Wastewater sludge		0.004~1.67 (0.21)

Fig. 3. Distribution of PAHs with four rings of process sludges and wastewater sludges.

단된다.

또한, 공정오니와 폐수처리오니의 고리갯수별 PAHs의 분포특성을 나타내었다(Fig. 3). PAHs 16종 중 벤젠고리가 1~3개인 PAHs에는 anthracene, phenanthrene, fluorene, acenaphthene, acenaphthylene, naphthalene, 4개인 PAHs에는 chrysene, benzo(a)anthracene, pyrene, fluoranthene, 5개인 PAHs는 dibenzo(a,h)anthracene, benzo(a)pyrene, benzo(k)fluoranthene, benzo(b)fluoranthene, 6개인 PAHs는 benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3cd)pyrene이 있다. 대부분의 시료에서 PAHs 16종 중 휘발성과 고리의 수가 적은 저분자 3개인 PAHs는 acenaphthene > naphthalene > fluorene > phenanthrene > acenaphthylene > anthracene 순으로 높게 나타났다. 다양한 제조공정에서 발생하는 폐기물인 슬러지는 수처리장으로 들어오는 유입수의 발생원 및 유입량, 수처리 공정의 종류 등 다양한 조건에 의해 영향을 받을 수 있기 때문에 각 공정마다 이성체별 종류 및 패턴이 다르게 나타나는 것으로 판단된다⁵.

Fig. 4. PCBs concentration distribution.

3.3. PCBs 함량특성

현재 PCBs는 해양투기 폐기물 미규제 항목으로 선정된 7종의 개별이성체(IUPAC No. 28, 52, 101, 108, 138, 153, 180)에 대해 국내 해양환경관리법 시행규칙 별표 8 해양배출처리기준 제 12조 제 2항에도 제 1기준과 제 2기준으로 제시되어 있다. 각각의 함량이 건조 중량 기준 0.15 mg/kg(제 1기준) 및 0.03 mg/kg(제 2기준) 이내이어야 한다.

Fig. 4는 EWC 12공정 중금속과 플라스틱의 형태·물리·기계적 표면처리 시 발생하는 기계유와 에멀전, 그리스제거 처리 시 발생하는 수용성 세척액과 EWC 19 공정 중 폐기물의 물리화학적 처리 시 발생하는 폐유와 농축액, 폐수처리시설 중 오일과 물의 분리와 정에서 발생하는 그리스에서 발생하는 폐기물인 폐유(4건), 기계유·작동유(6건) 등 총 10건을 분석대상으로 하여 PCBs의 배출특성을 파악하였다.

현재 해양환경관리법에서 관리되고 있는 PCBs 7종(IUPAC No. 28, 52, 101, 108, 138, 153, 180)의 개별이성체를 분석한 결과, Fig. 4를 살펴보면, 제 1기준 0.15 mg/kg과 비교했을 때, 5건의 시료에서 초과한 개별이성체가 총 12개로 나타났으며, 이들 시료는 PCB-52(5건), PCB-101(1건), PCB-138(4건), PCB-153(1건) 및 PCB-180(1건)으로 조사되었다. 이 시료들 중 기계유·작동유 시료 3개, 폐유 시료 2개였다. PCB-138 개별이성체에서 가장 높은 0.65 mg/kg으로 조사되었고, 7종의 개별이성체를 합한 값으로는 제철제조업의 기계유·작동유에서 2.247 mg/kg으로 가장 높게 검출되었다. 또한 분석결과 T-PCBs가 제한기준인 1 mg/kg을 초과하는 시료는 총 3개 시료로, 폐유 1개, 기계유·작동유 시료 2개였다.

3.4. 폐기물 중 유기오염물질 관리 방향

최근 잔류성유기오염물질에 대한 규제 기준을 설정

하여 관리하는 POPs 기술지침서가 국제협약에서 마련되었으며, 국내에서는 잔류성유기오염물질 관리법 시행규칙에 다이옥신 및 퓨란의 함유량 기준이 제시되어 있어 다이옥신 배출원 및 환경영향에 대한 모니터링을 통해 관리되고 있다. 또한 PCBs는 폐기물공정 시험방법에서 PCBs 전이성체를 관리하고 있으며, 함량으로 해양환경관리법에서는 PCBs 개별이성체 7종에 대해 제 1/제 2 기준을 설정하여 관리하고 있어 향후 국가차원에서 관리효율화가 필요한 것으로 생각된다. PAHs의 경우에는 현재 대기오염물질로 관리되고 있고, 스톡홀름협약에서 일부 검토되고 있어 PAHs의 효율적인 환경관리를 위해 국제적인 관리 차원에서 검토 될 필요성이 있는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

금속과 플라스틱 제조공정과 폐기물처리시설·공공 폐수처리시설·공공급수시설에서 발생하는 폐기물을 배출하는 국내 22 개 업체를 선정하여 현지조사하고, 오니류, 소각재, 폐유 등 폐기물 시료의 채취 및 PCDD/PCDFs(17), PAHs(7) 및 PCBs(7) 항목의 분석을 통해 배출 특성을 파악하였다.

1. 비산재의 다이옥신 농도는 7.37~432.20 ng-TEQ/kg, 소각재는 0.51~855.01 ng-TEQ/kg, 분진은 0.37~385.81 ng-TEQ/kg 범위로 나타났다. POPs에 제시된 규제기준 15,000 ng-TEQ/kg를 초과하지 않았다. 특히, 폐분쇄물 및 분쇄물에서 발생하는 폐기물 중 분진이 385.81 ng-TEQ/kg로 가장 높게 검출되었으며, 2,3,4,7,8-PeCDF가 각 시료의 전체 TEQ값의 28~34%로 차지하는 비율이 제일 높은 것으로 나타났다. 또한 외국자료와 비교 검토 시 다이옥신의 함량농도가 낮은 것으로 조사되었다. 국내에서는 잔류성유기오염물질 관리법 시행규칙에 다이옥신 및 퓨란의 함유량 기준이 제시되어 있어 다이옥신 배출원 및 환경영향에 대한 모니터링을 통해 관리되고 있다.

2. 공정오니의 PAHs 평균 함량농도는 0.0075~2.9225 mg/kg, 폐수처리오니는 0.0035~1.6716 mg/kg 범위로 나타나 국내 해양환경관리법의 규제기준을 모두 만족하는 것으로 나타났다. 벤젠고리가 적은 3개의 PAH는 acenaphthene > naphthalene > fluorene > phenanthrene > acenaphthylene > anthracene 순으로 나타났다. 또한 전체적으로 공정오니 및 폐수슬러지의 PAHs 농도는 외국의 경우와 비교하여 다소 낮은 것으로 판단되며, 현재 PAHs는 대기오염물질로 관리되고 있고, 스톡홀름

협약에서 일부 검토되고 있어 PAHs의 효율적인 환경관리를 위해 국제적인 관리 차원에서 검토 될 필요성이 있는 것으로 판단되었다.

3. 현 해양환경관리법에 규제기준이 적용되는 PCBs 7종을 분석한 결과(제 1기준 0.15 mg/kg 비교) 검출농도는 0.0~0.65 mg/kg으로 나타났으며, 일부 기계유 및 작동유에서 PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 및 PCB-180 개별이성체가 초과되었다. PCB-138 개별이성체에서 가장 높은 0.65 mg/kg으로 조사되었고, 7종의 개별이성체를 합한 값으로는 제철 제조업의 기계유·작동유에서 가장 높게 검출되었다. 현재 해양환경관리법에서는 PCBs 개별이성체 7종에 대해 제 1/제 2 기준을 설정하여 관리하고 있어 향후 국가차원에서 관리효율화가 필요한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. EU, 'Interpretation of the definition and classification of hazardous wastes (second edition version 2.1)', *Environment Agency*, 2005.
2. US EPA, 'RCRA Orientation Manual', 2006.
3. W. Wayne Brubaker and Ronald A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1805-1810 (1997).
4. J. L. Stevens, G. L. Northcott, G. A. Stern, G. T. Tomy and K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 462-467 (2003).
5. P. Oleszczuk, *Chemosphere*, **65**, 1616-1626 (2006).
6. J.-H. Kim, *J. Environ. Sci.*, **13**, 357-367 (2000).
7. J.-J. Nam, K.-H. So, W.-K. Park, N.-J. Cho and S.-H. Lee, *J. Environ. Sci.*, **11**, 367-373 (2002).
8. K.-Y. Lee, C.-S. Chung, Y.-I. Kim, H.-K. Lee and G.-H. Hong, *J. Environ. Sci.*, **14**, 413-425 (2005).
9. National Institute of Environmental Research, 'A study on design of the marine pollution monitoring system and trend of coastal pollution', 1996.
10. National Institute of Environmental Research, 'A study on the development of monitoring technique for trace organic pollutant discharging unit', 1996.
11. National Institute of Environmental Research, 'Establishment of new hazardous substances and development of analytical method in specified wastes(I)', 2004.
12. National Institute of Environmental Research, 'Establishment of new hazardous substances and development of analytical method in specified wastes(II)',

- 2005.
13. National Institute of Environmental Research, 'Extension on Regulation Items of Unregulated Hazardous Substances in Specified Wastes(I)', 2006.
 14. National Institute of Environmental Research, 'Extension on Regulation Items of Unregulated Hazardous Substances in Specified Wastes(II)', 2007.
 15. Yu-Min, C., Wen-Pin, F., Wen-Chien, D., Hsing-Cheng, H., Chao-Hsiung, W. and Ching-Ho, C.I., *J. Hazardous Mater.*, **192**, 521-529 (2011).
 16. H. Wichmann, M. Kolb, C. Jopke, M. Alawi and M. Bahadir, *Chemosphere*, **65**, 1778-1783 (2006).
 17. H. Hagenmaier, J. She and C. Lindig, *Chemosphere*, **25**, 1449-1456 (1992).
 18. S. Hermes, E. Marc, L. Matine, Gao, Yue, C. Adeline, B. Gabriel, G. Severine, E. Ward and B. Willy, *Chemosphere*, **85**, 203-209 (2011).
 19. 野馬辛生, 松藤康司, 高田光康, 友田啓二郎, '一般廃棄物最終処分場におけるダイオキシン類の収支', 日本廃棄物學會論文誌, **11**, 297-306 (2000).
 20. J.-Y. Kim, 'A study of pre-treatment method for analysis of dioxins in liquid and solid wastes', The University of Seoul, 2008.
 21. S. Sakai, S. Urano and H. Takatsuki, *Waste Management*, **20**, 241-247 (2000).
 22. M. Osako, Y.-J. Kim and D.-H. Lee, *Chemosphere*, **48**, 849-856 (2002).
 23. WHO, 'Non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Geneva', International program on chemical safety, 1997.
 24. M. D. Webber, H. R. Rogers, C. D. Watts, A. B. A. Boxall, R. D. Davis and R. Scoffin, *Sci. Tot. Environ.*, **185**, 27-44 (1996).
 25. S. Perez, Guillamon, M. and Barcelo, D., *J. Chromatogr.*, **938**, 57-65 (2001).
 26. Jiayin, Dai, Muqi, xu, Jiping, Chen, Xiangping, Yang, Zhenshan, Ke, *Chemosphere*, **66**, 353-361 (2007).
 27. R. Y. Shen, Y. M. Luo, G. Y. Zhang, Y. Teng, Z. G. Li, L. H. Wu, *Pedosphere*, **17**, 373-382 (2007).