

폐기물공정시험방법을 이용한 PCBs 함유 고상폐기물의 적용성 평가

김 교 근★

청주대학교 환경공학과
(2010. 4. 5. 접수, 2010. 5. 4. 승인)

Assessment of PCBs-containing solid wastes using official wastes test method

Kyeo Keun Kim★

Department of Environmental Engineering, Cheongju University Cheongju 360-764, Korea
(Received April 5, 2010; Accepted May 4, 2010)

요 약: 본 연구에서는 최근 제안된 PCBs 함유 고상폐기물 공정시험방법을 토대로 PCBs 함유 변압기에서 90건의 시료를 채취·분석하였으며, 제시한 분석방법의 폐기물 시료에 적정성 여부를 검토하였다. 채취한 변압기 절연유에서의 PCBs 농도범위는 7.6~23.8 mg/L로 나타났으며, 규소강판은 0.02~0.54 µg/100 cm²의 농도범위로 검출되었다. 또한, 구리선 등의 비정형 폐기물은 0.01~0.071 mg/kg의 농도범위로 검출되었다. 본 연구 결과, 폐기물공정시험방법의 새로운 분석방법과 규제기준은 기존의 용출시험방법으로 고상폐기물을 관리하는 경우에 비해 PCBs 함유 폐기물의 관리가 보다 강화된 것으로 판단된다.

Abstract: This study was performed to evaluate the PCBs-containing wastes using official test method. Ninety samples of transformer oil and various solid waste were collected to assess the analytical results. In the analysis of PCBs-containing wastes, the PCBs levels were detected in the range of 7.6 mg/kg to 23.8 mg/kg for transformer oils, 0.02~0.54 µg/100 cm² for plat solid wastes, and 0.01~0.071 mg/kg for amorphous solid waste. In the copper wire waste of the transformer with oil concentration level of 23 mg/kg, the analytical result exceed PCBs regulation level of 0.04 mg/kg. The new proposed analytical method for PCBs containing waste can be forced to effective management of the wastes.

Key words: PCBs, Solid waste, GC/ECD

1. 서 론

잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants)은

환경 중에서 독성, 잔류성, 생물농축성 및 장거리이동성을 나타내며 인체 및 생태계에 위해한 영향을 주는 물질로, 이러한 화학물질 중 폴리염화비페닐류(Poly-

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-229-8574 Fax : +82-(0)43-229-8906

E-mail : kyeokim@cju.ac.kr

chlorinated biphenyls, PCBs)가 대표적이다. PCBs는 1929년 미국에서 상업적으로 생산이 시작되어 사용이 중지될 때까지 Aroclor, Kanechlor 등의 상품명으로 전세계에서 130만톤이 생산되었으며 변압기 및 축전기 절연유, 윤활유, 가소제, 도료 및 복사지 등 다양한 용도로 사용되었다.¹⁻⁶ 우리나라는 PCBs제품을 생산하지는 않았으나 미국 및 일본 등으로부터 제품을 수입하여 주로 사용하였다.⁷

최근 PCBs 등 환경잔류성유기오염물질(POPs)의 규제 및 관리를 위한 스톡홀름협약이 발효되었으며, 우리나라는 2007년 1월에 잔류성유기오염물질 관리법을 제정하고 2008년부터 본격적인 PCBs 근절 대책을 시행하고 있다.⁸ 또한, 환경부에서는 PCBs 함유 폐기물의 효율적 관리를 위해 PCBs 함유 폐기물은 액상과 고상으로 분류하여 관리하고 시험방법도 운영하고 있다. 특히 고상폐기물의 경우에는 폐기물 공정시험방법에서 일본의 시험방법과 유사한 용출시험방법을 운영하였으나 최근 고상폐기물 종류에 따라 PCBs 함유 고상폐기물 중 변압기 외관 등 평면형 고상폐기물은 표면채취법-함량분석방법($0.4 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$)으로, 구리선 등 표면채취가 어려운 비평면형 고상폐기물은 부재채취법-함량시험방법(0.04 mg/kg)을 제안하였으며, 종이, 나무 등 함침성 부재에 한해서만 폐기물의 재활용 등 경제적인 측면을 고려하여 기존의 부재채취법-

용출시험방법(0.003 mg/L)을 준용하도록 하였다.⁹⁻¹⁰

따라서, 본 연구에서는 최근 마련된 PCBs 함유 공정시험방법을 적용하여 대표적인 PCBs 함유 폐기물인 변압기에서 절연유, 규소강판, 종이류 등 부재 종류별로 90건의 시료를 액상폐기물 및 고상폐기물의 분석방법을 적용하여 분석하였으며, 이들 폐기물 종류별 PCBs 함유 농도를 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

최근에 마련된 PCBs 함유 고상폐기물 시료를 폐변압기 9대에서 발생된 부재별로 9종류 81건의 시료와 액상폐기물 9건의 시료 총 90건의 시료를 분석하였다. 채취된 고상폐기물은 폐기물의 내부에 절연유가 흡수되지 않고 외관부분에만 있는 비함침성 폐기물인 비정형의 동선류(2종), 부상 및 철심 및 볼트류(4종류)와 평면형 폐기물인 규소강판 1종류를 분석하였으며, 폐기물 내부에 PCBs가 들어 있는 함침성 폐기물로는 절연지(3종류)와 절연재(1종류)를 분석하였다.

2.2. 분석방법

최근에 마련된 PCBs 함유 고상폐기물을 PCBs의 함유여부에 따라 폐기물은 비함침성 및 함침성 폐기

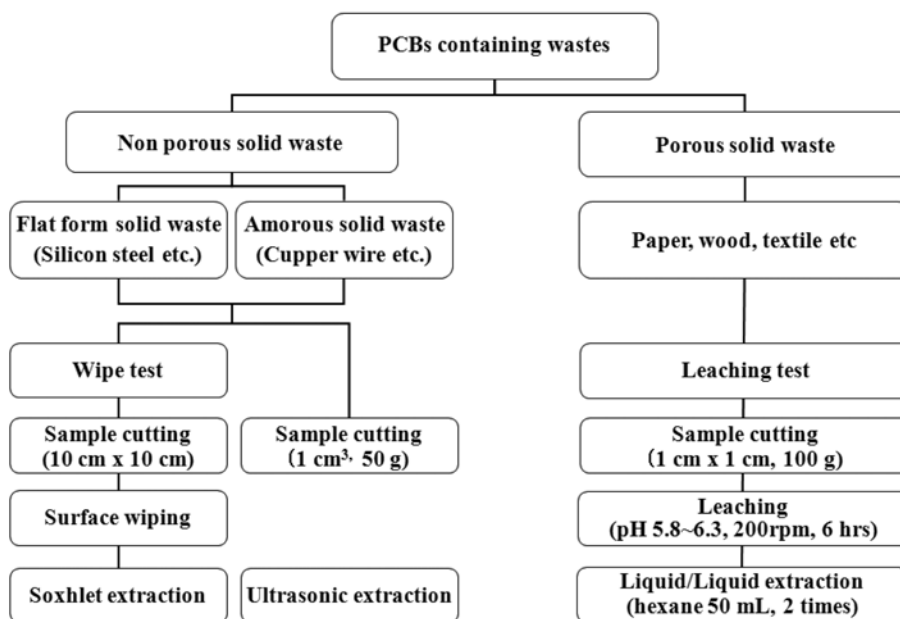


Fig. 1. Analytical procedure of PCBs containing solid waste.

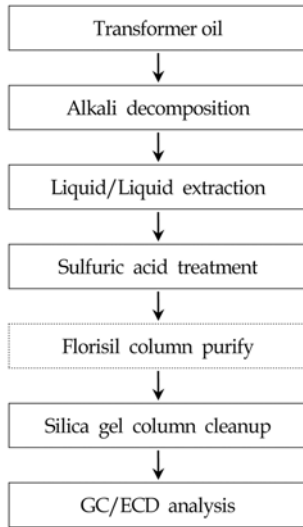


Fig. 2. Analytical procedure of PCBs containing liquid waste analytical method : If the additional cleanup needed, the florisil column cleanup process can be performed to remove the oil in the pre-treatment procedure.

물로 분류하여 변압기 등 PCBs 함유 제품에서 발생된 폐기물을 금속용기 등 넓은 평면형 폐기물, 비정형 금속 폐기물 등 비함침성 폐기물과 종이, 목재 등 함침성 폐기물로 구분하여 PCBs 함유 고상폐기물 시험방법(안) 제안하였다.

PCBs 함유 고상폐기물 중 규소강판과 같이 평면형 비함침성 폐기물의 분석은 가로×세로 10×10 cm로 잘라 유리솜으로 헥산으로 표면을 닦아서 속실텐 추출하여 100 cm²당 PCBs 함유량으로 제시하는 표면채취 방법을 적용하였으며, 구리선과 같이 비평면형의 부재는 1 cm³로 잘라 유기용매를 사용하여 초음파 추출 또는 속실텐 추출하여 kg 당 PCBs 함유량으로 제시하는 부재채취법으로 시료가 조제되었다. 또한, 종이, 목재 등과 같이 함침성 폐기물은 기존의 폐기물공정 시험방법에 제시된 pH 5.8~6.3로 조절된 증류수로 추

출하여 100 g당 용출액 등의 방법을 적용하여 분석하였다. Fig. 1에 현행 폐기물공정시험방법의 고상폐기물의 분석흐름도를 나타내었으며,¹⁰ Fig. 2에 액상폐기물의 분석흐름도를 나타내었다. 또한, Table 1에 기기 분석 조건을 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 절연유 중 PCBs 농도 분포

변압기에서 채취된 9건의 절연유를 전처리하여 PCBs 표준물질과 시료중에 검출된 PCBs의 모양을 비교하여 정량하는 피크패턴법으로 정량하여 Table 2에 나타내었다. 변압기 절연유 중 PCBs의 분석결과는 Table 2에 나타난 바와 같이 7.6~23.8 mg/L의 농도범위로 나타났으며, 절연유 중 PCBs 검출 패턴은 Aroclor 1242:1254:1260의 비율이 3:2:1(2건), 2:2:1(5건), 1:3:2(1건) 및 0:1:0(1건)으로 나타났다. 본 연구의 분석대상 시료는 대부분이 Aroclor 1242, 1254, 및 1260이 모두 혼합되었으며, 전체 9건 중 5건의 시료에서 Aroclor 1242:1254:1260가 2:2:1의 비율로 검출되

Table 2. Analytical results of PCBs containing liquid wastes

	Detected concentration (mg/L)	Peak pattern		
		Aroclor 1242	Aroclor 1254	Aroclor 1260
Waste Standard	2	-	-	-
TLW-1	11.8	3	2	1
TLW-2	7.6	2	2	1
TLW-3	8.5	2	2	1
TLW-4	9.4	3	2	1
TLW-5	7.9	2	2	1
TLW-6	10.4	2	2	1
TLW-7	23.8	1	3	2
TLW-8	23.5	0	1	0
TLW-9	12.7	2	2	1

Table 1. Analytical conditions of GC/ECD for determination of PCBs

Condition	
Column	DB-5 (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm film thickness)
Carrier Gas	99.999% N ₂
Detector	µECD
Total Flow	60 mL/min
Injector Temp.	240 °C
Oven Temp.	100 °C(2 min)→15°C/min→160 °C(0 min)→5 °C/min→280°C(10 min) →10 °C/min→ 290°C(5 min)
Detector Temp.	310 °C

었다. 또한 조사대상 모든 시료에서 Aroclor 1254가 검출되어 우리나라의 변압기 절연유에서는 특히 Aroclor 1254가 많이 사용된 것으로 보고된 기준에 발표된 연구논문과 동일한 결과를 나타내었으며,¹⁰ 혼합된 절연유 패턴을 나타내는 것은 변압기 절연유가 체계적으로 관리되기 이전에 재활용되는 과정에서 PCBs 제품이 혼합되었을 가능성도 있었을 것으로 생각되어진다.

3.2. 고상폐기물의 PCBs 농도 분포

변압기에서 채취한 81건의 함침성 및 비함침성 고상폐기물을 분석하여 Table 3에 나타내었다. 표면채취법으로 채취한 규소강판의 PCBs 검출농도는 0.02~0.54 $\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ 의 범위로 검출되었으며, 부재 채취법으로 채취하여 분석한 구리선, 철심 등은 0.01~0.071 mg/kg의 농도범위로 검출되었다. 현재 폐기물공정시험방법에서 제시하고 있는 평면형 고상폐기물의 규제기준(0.4 mg/100 kg)과 비평면형 고상폐기물의 규제기준(0.04 mg/kg)과 비교해 보면 대부분의 고상폐기물은 액상폐기물과는 달리 규제기준 이내로 검출되는 것으로 나타났다. 이는 규소강판, 철심 등의 폐기물 성상이 비함침성의 특성이 있어 폐기물 표면에만 PCBs가 묻어있는 특성이 있기 때문인 것으로 판단되어진다. 또한, 부재채취법-함량시험방법(규제기준: 0.04 mg/kg)을 적용하는 동일 변압기내에서 채취된 부싱, 철심 등의 부재 분석결과는 TSW-8에 나타난 바와 같이 2종류의 동선은 기준을 초과하였으나, 부싱

과 철심은 기준을 초과하지 않는 것으로 나타났는데 이는 성상에 따라 부재의 밀도가 달라 기준의 초과여부가 다르게 나타난 것으로 판단된다.

그러나, 함침성 부재인 종이는 용출시험방법을 적용하여 분석한 결과 액상폐기물의 PCBs 농도가 10 ppm인 시료에서만 규제기준 0.003 mg/L 이상 검출되었으나, 이보다 높은 절연유에 함침된 절연지에서의 PCBs 검출농도가 규제기준을 초과하지 않아 액상폐기물의 농도와 상관성을 파악하기 어려운 것으로 나타났다. 이는 용출액이 pH 5.8~6.3의 증류수를 이용하기 때문에 물에 대한 용해도(0.0027~0.75 mg/L)가 낮은 지용성인 PCBs(0.0027~0.75 mg/L)가 물에 거의 용출되지 않기 때문인 것으로 생각되어지며, 아울러 종이, 목재 등 절연유가 시료 내부에 들어가 있는 경우 이들 폐기물이 재활용되는 경우가 적을 것으로 이상 판단된다. Fig. 3에 시료분석 크로마토그램을 나타내었다.

3.3. 비함침성 변압기 부재의 PCBs 함량 분석 결과 비교검토

변압기에서 채취한 액상폐기물의 농도와 표면채취-함량 및 부재채취-함량 분석결과를 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. 다음의 그림에 나타난 바와 같이 비함침성 부재 중 규소강판과 절연유에서의 PCBs 함량결과를 도식화 한 것으로 액상폐기물의 PCBs 규제기준 2 mg/L 이상에서 채취된 고상폐기물의 경우 대부분이 제안된 고상 폐기물의 기준 이내로 검출되었으며, 20

Table 3. Analytical results of PCBs containing solid wastes

	FSW1 contents ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	Amorphous solid waste - contents test (mg/kg)				Porous solid waste - Leaching test (mg/L)			
	Silicon steel sheet	Copper wire 1	Copper wire 2	Bushing	Iron core and bolt	Insulating paper 1	Insulating paper 2	Insulating paper 3	Insulating material
Standard	0.4	0.04	0.04	0.04	0.04	0.003	0.003	0.003	0.003
TSW-1	0.03	0.001	0.036	0.001	0.004	0.0002	-	0.0011	0.0002
TSW-2	0.06	0.027	0.019	0.003	-	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
TSW-3	0.18	0.004	0.019	0.002	0.005	-	-	0.0002	-
TSW-4	0.07	0.015	0.015	0.002	-	0.0005	0.0008	0.0005	-
TSW-5	0.14	0.014	0.140	0.004	0.032	0.0005	0.0005	0.0001	0.0001
TSW-6	0.16	0.002	0.035	0.002	0.009	0.0004	0.0085	0.0005	-
TSW-7	0.37	0.004	0.036	0.005	0.011	0.0005	0.0001	0.0002	0.0002
TSW-8	0.53	0.052	0.071	0.008	0.012	0.0001	0.0024	0.0007	0.00042
TSW-9	0.02	0.004	0.003	0.002	0.012	0.0001	0.0014	0.0002	-

¹FSW : Abbreviation of Flat Solid Waste

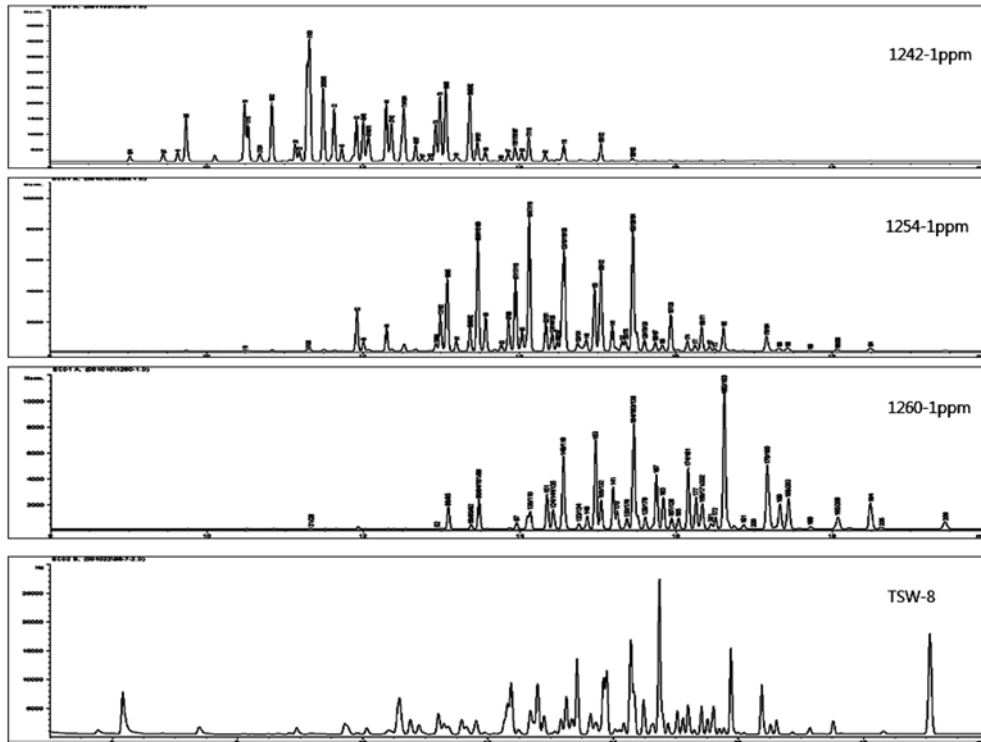


Fig. 3. Chromatogram of TSW-8 Sample (PCBs concentration 23.5 ppm).

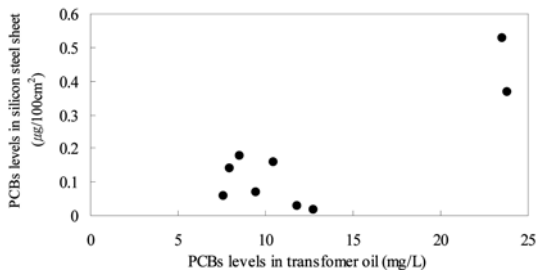


Fig. 4. Comparison of the analytical results of flat solid waste in contents test.

mg/L 이상의 절연유에 함유된 폐기물에서만 제안된 규제기준(0.4 µg/100 cm², 0.04 mg/kg)을 초과한 것으로 나타났다.

본 연구의 결과와 기존에 보고된 논문의 자료¹⁰와 비교해 보면 본조사의 분석결과가 낮게 나타났으나, Fig. 4의 규모강판의 경우 전반적인 경향성은 유사한 것으로 나타났다. 또한, 본 연구 및 기존의 자료를 생산한 두 기관의 PCBs 분석 능력을 고려할 때 분석상의 오차로 보기에 어려울 것으로 판단되므로 PCBs 함유 변압기 내부부재의 시료채취 과정과 밀접한 관

련이 있을 것으로 생각되어진다.

3.4. 함침성 변압기 부재의 용출 분석결과 비교 · 검토

종이 등 함침성 부재를 용출시험한 결과, Fig. 6에 나타난 바와 같이 분석대상 모든 부재에서 변압기 내의 오염된 절연유의 PCBs 농도와는 상관이 없이 불규칙한 농도를 나타내었으며, 기존에 발표된 연구결과와도 동일한 결과를 나타내었다.¹⁰ 폐기물 용출시험은 매립되는 폐기물에 포함된 유해물질이 환경 수중에 어느 정도 용출되는지의 여부를 판단하기 위해 사용되는 분석방법으로 용출용매로 pH 5.8~6.3의 증류수를 사용하기 때문에 지용성인 PCBs가 용출액에 잘 용출되지 않기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 절연유 농도에 무관하게 고상폐기물 중 PCBs의 농도가 불규칙하게 검출되는 것은 절연유(Table 2)의 검출 피크패턴에서 나타난 바와 같이 액상 절연유의 농도와 절연유에 함유된 PCBs 제품의 종류 및 함유 비율이 서로 다르고, PCBs 종류(Aroclor 1242, 1254, 1260)에 따라 물에 대한 용해 정도가 다르기 때문인 것으로 생각되어진다.¹¹⁻¹³

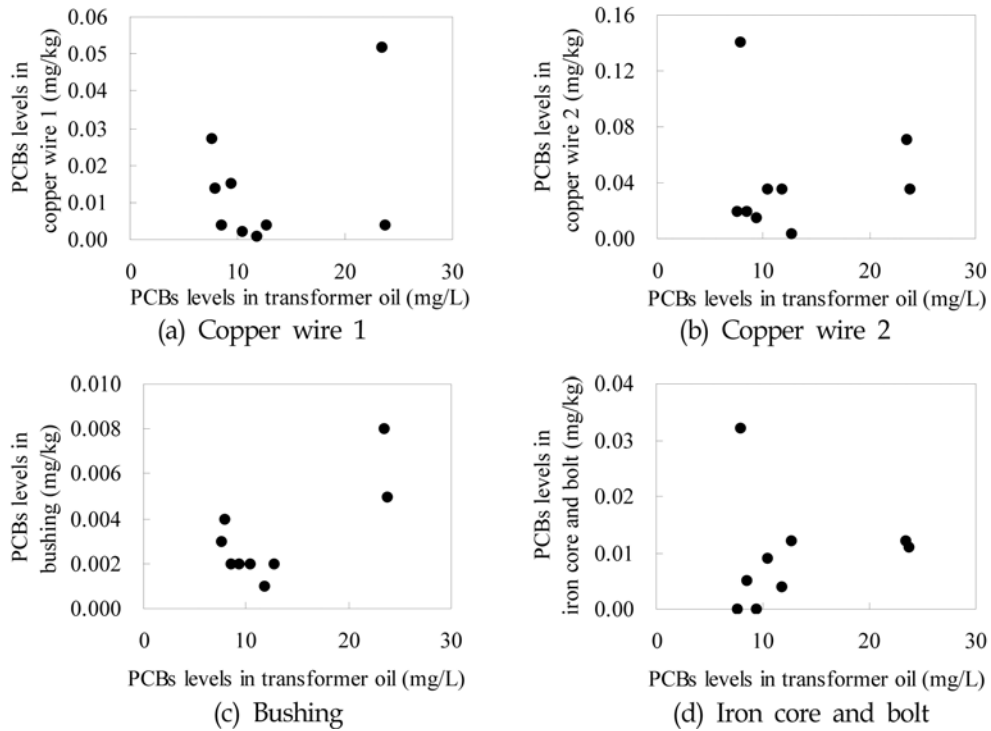


Fig. 5. Comparison of the analytical results of amorphous solid waste in contents test.

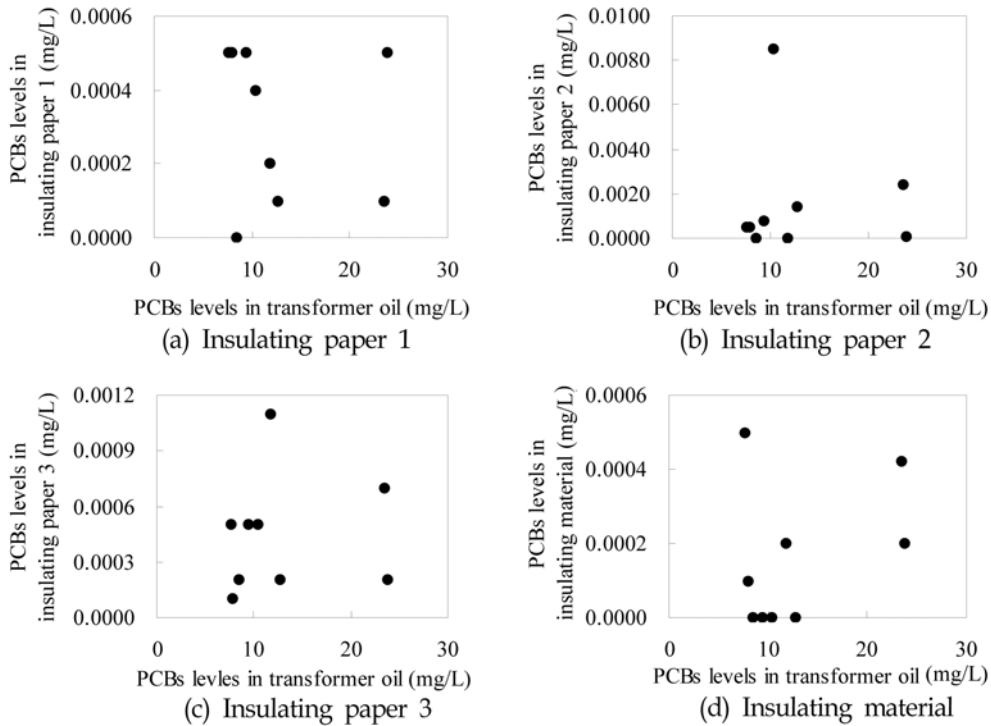


Fig. 6. Comparison of the analytical results of porous solid waste in leaching test.

그러나, 용출시험결과와 달리 기존에 연구결과¹⁰에 의하면 종이 등의 PCBs 함유 함침성 부재의 함량시험결과는 절연유 중 PCBs 농도와 매우 높은 상관성이 있는 것으로 보고되고 있으나, PCBs 오염 절연지 등은 재활용되지 않고 대부분이 소각되기 때문에 관리상의 효율성을 위해 용출시험방법으로 관리하고 있으므로 현행법에서 운영하고 있는 기준 및 시험방법을 준용하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

3.4. PCBs함유 폐기물 분석방법 개선

현행 잔류성유기오염물질관리법 및 폐기물공정시험방법에서는 PCBs의 사용으로 인해 발생된 의도적 PCBs 함유 폐기물은 비함침성 폐기물 및 함침성 폐기물로 분류하고 있으며, 변압기 등 PCBs 함유 제품에서 발생된 폐기물을 금속용기 등 평면형 폐기물, 비정형 금속 폐기물 등 비함침성 폐기물과 종이, 목재 등 함침성 폐기물로 구분하여 PCBs 함유 고상폐기물 시험방법을 운영하고 있다. 현재 제안된 폐기물공정시험방법의 새로운 분석방법과 규제기준은 기존의 용출시험방법으로 고상폐기물을 관리하는 경우에 비해 PCBs 함유 폐기물의 관리가 보다 강화된 것으로 판단된다. 그러나, 보다 폐기물을 효율적으로 관리하기 위해서는 기존의 시험방법에서는 적용되지 않은 표면채취법 등 시료채취방법에 대한 구체적인 이해와 숙련이 필요할 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

국제협약 대상물질인 PCBs 함유 고상폐기물의 효율적 관리를 위해 우리나라는 최근 새로운 공정시험방법과 기준을 제시하였다. 따라서 본 연구에서는 최근 마련된 PCBs 함유 고상폐기물 공정시험방법을 토대로 대표적인 PCBs 함유 변압기에서 90건의 고상 및 액상 폐기물을 분석하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 변압기에서 채취된 9건의 절연유를 전처리하여 분석한 결과 7.6~23.8 mg/L의 농도범위로 나타났으며, 분석대상 시료의 대부분이 Aroclor 1242, 1254, 및 1260이 모두 혼합되었고 전체 9건 중 5건의 시료에서 Aroclor 1242:1254:1260가 2:2:1의 비율로 검출되었다.

2. 변압기에서 채취된 81건의 함침성 및 비함침성 고상폐기물 중 표면채취법으로 채취한 구조강판은 변압기 중의 절연유 농도에 따라 0.02~0.54 µg/100 cm²의 농도범위로 검출되었으며, 부재채취법으로 채취하여 분석한 구리선, 철심 등은 0.01~0.071 mg/kg의 농

도범위로 검출되었다.

3. 함침성 부재인 종이는 용출시험방법을 적용하여 분석한 결과 액상폐기물의 PCBs 농도가 10 ppm인 시료에서만 규제기준 0.003 mg/L 이상 검출되었으나, 이보다 높은 절연유에 함침된 절연지에서의 PCBs 검출농도가 규제기준을 초과하지 않아 액상폐기물의 농도와 상관성을 파악하기 어려운 것으로 나타났다.

4. 폐기물공정시험방법의 새로운 분석방법과 규제기준은 기존의 용출시험방법으로 고상폐기물을 관리하는 경우에 비해 PCBs 함유 폐기물의 관리가 보다 강화된 것으로 판단된다. 그러나, 보다 폐기물을 효율적으로 관리하기 위해서는 기존의 시험방법에서는 적용되지 않은 표면채취법 등 시료채취방법에 대한 구체적인 이해와 숙련이 필요할 것으로 판단되어진다.

감사의 글

이 논문은 2010학년도에 청구대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. UNEP, "Regionally based assessment of persistent toxic substances", Global Report, 2003.
2. PCB 處理技術 가이드ブック, 日本 産業廢棄物處理事業振興財團, 2005.
3. United Nations Environment Programme, "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)" (<http://www.pops.int>).
4. T. Takasuga, K. Senthilkumar, K. Shiozaki and S. I. Sakai, *Chemosphere*, **62**, 469-484(2006).
5. M. Weintraub and L. S. Birnbaum, *Environ. Res.*, **107**, 412-417(2008).
6. K. Breivik, R. Alcock, Y. F. Li, R. E. Bailey, H. Fiedler and J. M. Pacyna, *Environ. Pollut.*, **128**, 3-16(2004).
7. 국립환경과학원, "폴리염화비페닐류(PCBs)함유 폐기물의 적정관리방안에 관한 연구", 2003.
8. 환경부, "잔류성유기오염물질공정시험방법", 2008.
9. 국립환경과학원, "PCBs 함유 고상폐기물 분석방법 개선 연구", 2009.
10. 신선경 등, PCBs 함유 고상폐기물 분석방법 확립연구, 한국분석과학회, 2009.
11. 40 CFR 761 - polychlorinated biphenyls(PCBs) manu-

- facturing, processing, distribution in commerce and use prohibitions.
12. PCB 處理技術 ガイドブック, 日本 産業廢棄物處理事業振興財團, 2005.
 13. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs)", 2004.