

국내 도료 및 제철·제강산업 발생 폐기물 중 잔류성 유기오염물질류의 함량 특성 – PCDD/DFs, PAHs, PCBs –

김동운 · 김우일* · 강영렬 · 이동진¹ · 정성경 · 조윤아 · 연진모 · 신선경 · 오길종

국립환경과학원 환경자원연구부 자원순환연구과, ¹영산강물환경연구소
(2011. 9. 5. 접수, 2011. 10. 10. 승인)

Content characteristics of persistent organic pollutants waste from paint, iron making and steel making process

Dong-un Kim, Woo-Il Kim*, Young-yeul Kang, Dong-Jin Lee¹, Seong-Kyeong Jeong,
Yoon-A Cho, Jin-Mo Yeon, Sun-Kyeong Shin and Gil-Jong Oh

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

¹Yeongsanriver Environment Research Center

(Received September 5, 2011; Accepted October 10, 2011)

요 약: 본 연구는 [지정폐기물 중 신규유해물질 항목설정 및 시험방법 확립에 관한 연구]에 선정된 우선관리대상 미규제 유기물질 3종(PCDD/DFs, PAHs, PCBs)에 대해 효과적인 관리를 위하여 수행하였다. 국립환경과학원에서 제시된 함량시험법에 따라 분석하였으며, 폐유기용제, 페페인트, 분진이 포함된 도료 및 제철·제강공정에서 발생하는 폐기물을 대상으로 함량을 결정하였다. GC/MSD를 이용한 PAHs 7종을 조사한 결과, 나프탈렌(N.D~1631.33 mg/kg)이 검출되었다. 폐유기용제와 페페인트의 나프탈렌 결과값은 해양배출처리기준을 초과하는 것으로 조사되었다. PCB 7종에 대해 함량 분석값은 전부 불검출로 나타났다. PCDD/DFs 분석결과, 바젤협약 기술지침서의 low POP 기준에 부합한 것으로 조사되었다. 10 공정(빌렛, 불륨)에서 배출되는 분진 시료에서 PCDD/DFs의 함량 결과는 N.D~5.66 ng I-TEQ/g으로 조사되었다.

Abstract: This study has been carried out in order to effectively manage three groups of unregulated hazardous organic substances (PCDD/DFs, PAHs, PCBs) in South Korea. The investigated substances have been analyzed according to the test methods for hazardous substances in specified wastes provided by the National Institute of Environmental Research, Korea. Total contents of the organic compounds have been determined for hazardous wastes from three major industrial categories (paint, iron removal, steelmaking), such as waste organic solvent, waste paint or dust. By investigating the waste samples for 7 PAHs using GC/MSD, Naphthalene has been detected (N.D~1631.33 mg/kg). The highest Naphthalene concentration, which exceeded the Korean marine dumping waste standard, was found in waste organic solvents and waste

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7507 Fax : +82-(0)32-568-1656

E-mail : woolr@korea.kr

paints. Although a content analysis of 7 PCB isomers has been conducted, none of these compounds was detected. The analysis of PCDD/DFs has revealed that all samples meet the criterion for low POP content defined in the technical guidelines developed under the Basel Convention. The PCDD/DFs content in dust samples deriving from 10 manufacturing processes (billet, bloom) was determined to be in the range of N.D~5.66 ng I-TEQ/g waste.

Key words : PAHs, PCBs, PCDD/DFs, unregulated organic substance, marine dumping waste standard

1. 서 론

산업의 발달은 인류의 생활수준을 향상시키는 반면에 많은 종류의 화학물질이 화석연료로부터 제품생산에 사용되고 있으며, 이에 따라 유해폐기물 발생량이 증가하고 있는 실정이다. 유해폐기물은 생활폐기물에 비해 많은 유해물질을 함유하고 있으므로, 인간 건강을 보호하고 환경오염을 방지하기 위해 이들 폐기물에 대한 체계적인 관리가 필요하다.^{1,4} 국제적으로는 유해물질과 관련해 잔류성 오염유기물질(POPs)들을 관리하는 스톡홀름협약, 유해폐기물의 국가간 이동을 통제하는 바젤협약, 선박항공기, 또는 해양시설로부터 폐기물 등의 해양투기 및 폐기물의 해상소각을 금지하는 런던협약 등의 국제환경협약이 발효되었으며, 05년도에는 폐기물을 자원순환하기 위한 관리시스템으로 폐전기·전자제품처리지침(WEEE), 06년도에는 6대 유해물질에 대한 사용제한지침(RoHS)등 새로운 환경규제가 발효되기 시작하였다. 따라서, 미국·일본 등 선진국 및 국제기구는 유해물질이 인간에 미치는 독성, 위해성 등의 영향을 고려하여 유해폐기물중 규제대상 유해물질의 항목을 확대하고 규제기준을 강화하고 있는 실정이다. 그러므로 국내에서도 미국의 RCRA법, 일본의 폐기물처리 및 청소에 관한 법률, EU의 dir. 67/548/EEC 등 선진국들의 국가적 동향을 파악하고 효율적으로 대처하기 위해 선진국 수준의 관리대상 유해물질에 대한 규제기준이 필요하다.^{5,6} 우리나라 폐기물관리법에 제시된 유해물질은 11종인 반면에 미국은 40종, 일본은 26종, 독일은 24종 등 선진국에 비해 유해물질수가 적고 체계적인 관리가 미흡한 실정이다. 이와 관련하여 미규제 유해물질항목 및 시험방법을 마련하여 유해물질의 규제를 확대하기 위한 방안을 모색해야 할 것이다.⁷⁻¹¹

이에 본 연구는 EU의 목록화된 도료 및 제철·제강에서 발생하는 폐기물 공정 중 국내 배출공정에 해당되는 93개 업체를 선정하여 현지조사하고 미규제 유

해 유기물질 PCDD/DFs, PAHs, PCBs에 대하여 국립환경과학원에서 기존에 연구한 「지정폐기물중 신규 유해물질의 항목 설정 및 시험방법 확립에 관한 연구」에서 제시한 유기물질에 대한 함량분석법을 토대로 국내에서 발생하는 폐기물의 배출특성을 파악하였다.

2. 시료채취 및 분석방법

2.1. 유해폐기물의 시료채취

한국환경공단의 폐기물적법처리시스템¹²을 이용하여 유럽연합의 폐기물 목록인 Europe Waste Catalogue (EWC)코드 08, 10 02의 20개 공정과 유사한 국내 도료 및 제철·제강산업공정을 대상으로 폐기물의 종류, 배출공정, 소재지역등을 고려하여 사업장을 선정하였다. 선정된 93개 업체를 방문하여 분진, 페인트 등 224개의 폐기물 시료를 채취하고 업체현황을 파악하기 위하여 폐기물 발생량, 처리현황 및 폐기물 분석자료 등을 조사하였다. 시료는 중분류로 0801~1002로 구분되었으며, 0801 페인트, 락카의 제거, 사용 시 발생하는 폐기물, 0803 인쇄용 잉크의 사용 시 발생하는 폐기물, 0804 접착제, 방수제(방수제품 포함)의 사용

Table 1. Current status of sample in wastes

Sample code	PCBs (7 isomers) ¹⁾	PAHs (7 chemicals) ²⁾	PCDD/ DFs
Process Sludge (PS)	-	1	-
Dust(D)	10	-	11
Waste Organic solvent (WOS)	-	15	-
Waste Paint (WP)	-	11	-
Waste acid Panit (WaP)	-	1	-
Waste Ink (WI)	-	1	-
Total	10	29	11

¹⁾ IUPAC Number 28, 53, 101, 118, 138, 153, 180

²⁾ Naphthalene, Phenanthrene, Anthracene, Benzo[a]pyrene, Fluoranthene, Benzo[a]anthracene, Benzo[b]fluoranthene

시 발생하는 폐기물, 0805 항목 외 불특정 폐기물-폐이소시아네이트, 08기타 EWC에 포함되지 않으나 국내 도로 산업에서 배출되는 폐기물중 지정폐기물 1002 제철·제강산업에서 배출되는 폐기물, 1002기타 EWC에 포함되지 않으나 국내 제철·제강 산업에서 배출되는 폐기물중 지정폐기물을 구분하였다. 분석대상 시료 중에서 유해 유기물질류 함유 가능성을 검토하여 PCBs 10건, PAHs 29건, PCDD/DFs 10건을 분석하였으며, PCBs의 경우에는 개별이성체 분석방법으로 검사하였다. Table 1에 사업장에는 배출되는 폐기물 시료를 대상으로 미규제 유기물질류를 분석한 건수에 대하여 정리하였다.

2.2. 시료분석방법

본 연구의 분석대상항목은 기존에 수행된 「지정폐기물중 신규 유해물질의 항목 설정 및 시험방법 확립에 관한 연구」를 토대로 하여 분석하였다. 잔류성 유기오염물질(POPs)에 포함된 PCB는 할로겐화 유기물질이므로 GC/ECD로 분석하였고 PAHs는 현재 규제대상인 7종에 대하여 GC/MSD로 분석하였으며, PCDD/DFs는 많은 이성체를 가지고 있으므로 HRGC/HRMS를 이용하여 분석하였다. Fig. 1에 유기물질류에 대한 분석방법을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCDD/DFs(다이옥신류)함량특성

다이옥신류란 폴리염화디벤조-파라-다이옥신(Poly-chlorinateddibenzo-p-dioxins : PCDDs), 폴리염화디벤조퓨란(Polychlorinated dibenzofurans : PCDFs)의 총칭이라고 정의한다. PCDFs는 다이옥신과 같이 염소의 치환수와 치환 위치에 따라서 135개의 동족체가 존재한다. PCDDs는 2개의 벤젠핵에 2개의 산소원자가 결합된 구조에서 벤젠핵에 결합하고 있는 수소의 일부 혹은 전부가 염소로 치환된 것이고, 75종류의 이성체가 존재하며 PCDFs은 2개의 벤젠핵에 1개의 산소원자가 결합된 135종류의 이성체가 존재한다. 다이옥신의 동족체 중에서도 독성이 강한 것은 17종이며, 이 화합물들은 2,3,7,8의 위치에 염소가 치환된 것으로 2,3,7,8-치환이성체(2,3,7,8-substituted isomers)라고 불려진다. 이들 중 가장 독성이 강한 것이 2,3,7,8-TCDD이다. 그러므로 다이옥신은 염소 치환수와 그 치환 위치에 따라 다른 독성을 갖고 있기 때문에 이러한 이성체의 독성을 파악하기 위해 2,3,7,8-TCDD의 독성을 1로 하여, 상대독성강도를 나타내는 계수인 2,3,7,8-TCDD 독성등가계수(2,3,7,8-TCDD toxicity equivalency factor: TEF)를 이용한다. 각 이성체의 측정 농도에

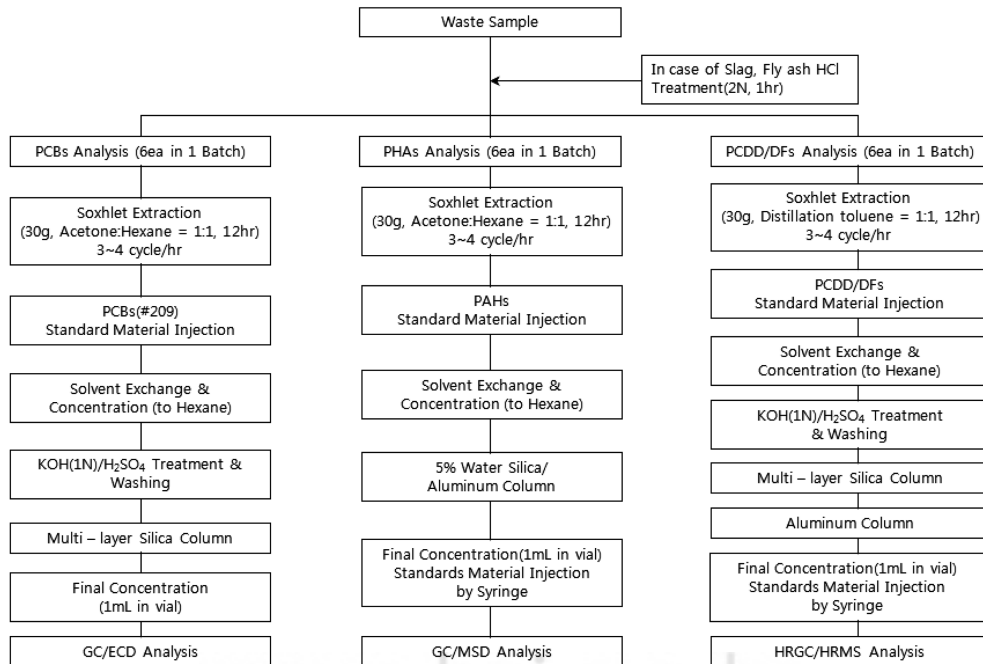


Fig. 1. Scheme of analysis method on targeted organic substance.

Table 2. The results of PCDD/DFs concentrations on unregulated organic substances

Sample	Products	ng I-TEQ/g
10-D-81	Cold Rolled Carbon Steel Sheet	N.D
10-D-82	Steel Reinforcement, HR Hot coil	0.220
10-D-151	Cold Rolled Carbon Steel Sheet	N.D
10-D-152	Hot Rolled Steel Plates, Cold Rolled Steel Plates	0.129
10-D-153	Hot Rolled Steel Plates, Cold Rolled Steel Plates	N.D
10-D-182	HR, CR, Stainless Steel	N.D
10-D-183	CD bar, CR Wire Rod	N.D
10-D-187	Steel reinforcement Steel Bar	N.D
10-D-191	Billet, Bloom	5.658
10-D-221	Special Steel, Wire Rod, Steel Bar	0.004
10-D-222	Deformed Bar	0.016

N.D : Not Detected

TEF를 곱한 총량인 2,3,7,8-TCDD 독성당량(2,3,7,8-TCDD toxicity equivalency quantity: TEQ)을 이용하여 독성 평가를 한다.¹³ 최근 환경 잔류성 유기오염물질(POPs)에 대한 규제 기준을 설정하여 관리하는 POPs 지침서가 바젤협약에서 채택되었는데 다이옥신 함유 폐기물의 규제기준은 15 ng I-TEQ/g으로 설정하고 있고 일부 선진국을 중심으로 폐기물 중 다이옥신 규제 기준을 설정하여 관리하고 있다. 국내 잔류성 유기오염물질 관리법 시행규칙에도 다이옥신 및 퓨란의 잔류성 유기오염물질 함유량 기준이 제시되어 있다. Table 2와 Fig. 2는 제철·제강공정에서 발생하는 분진 폐기물에 있어서의 다이옥신 검출량을 나타내었다.

제철·제강공정에서 발생하는 폐기물중 분진 시료 11건에 대하여 HRGC/HRMS(검출한계농도 : 1~5 pg/g)로 다이옥신류를 분석한 결과, ND~5.66 ng I-TEQ/g의 농도 범위를 나타내었고, 특히 빌렛, 블룸을 생산하는 업체에서 배출되는 분진은 5.66 ng I-TEQ/g으로 나머지 10건의 시료에 비해 높은 수치를 나타냈지만 POPs에 제시된 규제기준에는 초과하지는 않았다. 그 외의 나머지 공정에 대한 다이옥신류 측정값은 극소량이거나 불검출로 조사되었다. 또한 제철·제강공정에서 발생하는 분진에 대해 다이옥신류의 관리가 철저한 국내 대기업 및 중견기업을 대상으로 시료채취를 하였기 때문에 기준에 초과하는 측정값을 얻을 수 없었다.

3.2. PAHs(다환방향족 탄화수소류)함량특성

다환방향족 탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydro-

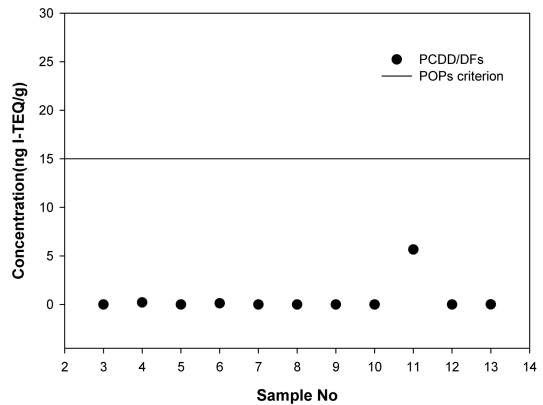


Fig. 2. Distribution of PCDD/DFs concentration in dust processes (10 02).

carbons, PAHs)는 두 개 또는 그 이상의 방향족 고리가 결합된 유기화합물을 말하며, 탄화 수소를 함유하는 유기물질이 700°C이상의 고온에서 열분해 또는 불완전 연소로 인하여 발생된다. PAHs는 자연적 또는 인위적인 발생원으로부터 환경 중으로 배출되고 있으며, 이 중 인간의 활동으로 인한 발생이 대부분이다. PAHs의 배출은 매년 점 오염원이 80%, 비점 오염원이 20%를 차지한다. 점 오염원에는 가정의 난방, 발전소, 소각, 알루미늄 생산 등이 포함되며 가솔린, 디젤자동차에서 배출되는 PAHs는 가장 중요한 비점 오염원으로 알려져 있다. 여러 매체의 혼합물에 함유된 PAHs는 잠재적 발암성이 있음이 밝혀졌으며 IPCS (International Programme on Chemical Safety)에서는 33개의 개별화합물을 독성학적 영향 및 노출 관련 자료의 유효성을 평가하기 위하여 선정하고 있다.¹⁴ PAHs는 물에 대한 용해도가 낮고 입자상 물질에 대한 친화력이 높기 때문에 생물에 의한 분해력이 매우 낮은 안정한 물질이다. EPA에서는 이러한 특징을 가진 PAHs 중 16개 물질에 대해 우선관리하고 있으며 현재 규제 대상은 7종(Naphthalene, Phenanthrene, Anthracene, Benzo[a]pyrene, Fluoranthene, Benzo[a]anthracene, Benzo[b]fluoranthene)이다. 2005년 발효된 런던협약의 규제 대상으로도 7종이 제1기준과 제2기준으로 되어 있고, 국내 폐기물의 해양배출처리기준에도 제1기준과 제2기준으로 제시되어 있다. Table 3과 Fig. 3은 08공정에서 발생하는 폐기물 시료 29건을 대상으로 분석한 결과를 나타내었다.

Table 3과 Fig. 3에서 GC/MSD(검출한계농도:50 ng/g)를 이용하여 PAHs를 분석한 결과, 규제 대상 물

Table 3. The results of PAHs concentrations on unregulated organic substances

Sample	Nap (mg/kg)	Phe (mg/kg)	Ant (mg/kg)	Flu (mg/kg)	B(a)A (mg/kg)	B(b)F (mg/kg)	B(a)P (mg/kg)
Standard(1st/2nd) ¹⁾	4/0.8	5/1	4/0.8	10/2.5	5/1	4/0.8	4.5/0.9
08-WOS	N.D~(1631.33)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
08-WOS	120.02	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
08-WP	ND~(903.84)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
08-WP	189.51	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
08-PS	0.821	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
08-WaP	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
08-WI	0.362	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

¹⁾Standard method of marine pollution

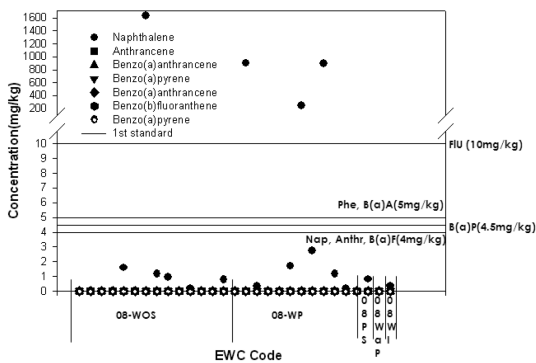


Fig. 3. PAHs concentration distribution on EWC code.

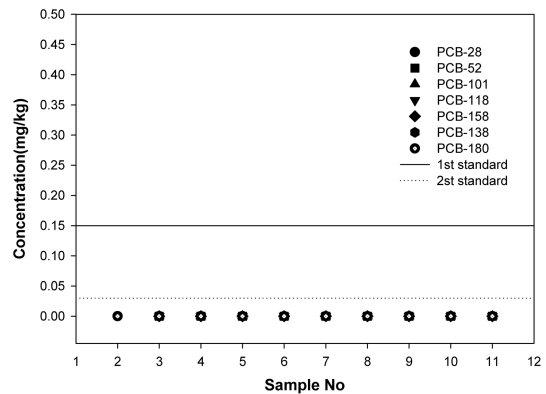


Fig. 4. Distribution of PCBs concentration in dust processes (10 02).

질 중 Naphthalene 만이 검출되었으며, 나머지 6종에 대해서는 불검출로 조사되었다. 폐유기용제 15건에 대한 PAHs의 농도범위는 N.D~1631.33 mg/kg(건중량)으로 해양배출처리기준 제 1기준(4.0)에 초과하여 가장 높게 검출되었다. 폐페인트 11건에 대한 PAHs의 농도범위는 N.D~903.84 mg/kg(건중량)으로 폐유기용제와 동일하게 제 1기준에 초과하였다. 한편 PAHs의 규제 물질 7종 중 Naphthalene에서만 검출되었는데 이는 Naphthalene이 인화성 물질이며 발암성 물질이므로 동성질인 폐유기용제, 폐페인트 등에 많이 분포되어 있기 때문인 것으로 판단된다. 공정오니, 및 폐잉크 1건에 대해서도 Naphthalene이 검출되었지만 해양배출처리기준 제 1기준에 적합한 것으로 조사되었다.

3.3. PCB(다염화비페닐류)함량특성

다염화비페닐류(Polychlorinated biphenyls)는 낮은 전기 전도도, 높은 열 전도도와 열 분해에 높은 저항성을 가지고 있어서 변압기용 절연유로 많이 쓰인다. 하지만 PCBs의 조속한 근절을 위하여 오염기기의 최

종 처리기한을 범시행일로부터 10년 이내로 규정하고 오염 변압기는 '15년 12월까지 안전처리 하도록 의무화 하였다. 한편 해양투기 폐기물 미규제 항목으로 선정된 7종의 개별이성체(IUPAC No. 28, 52, 101, 108, 138, 153, 180)의 배출특성을 파악하고자 제철공정에서 배출되는 분진 10건을 분석대상으로 하였다. Fig. 4에 제철공정에서 발생하는 폐기물중 분진 시료10건에 대하여 PCBs를 분석한 결과를 나타내었다.

유럽연합 폐기물 목록인 EWC Code 10 02 제철·제강공정에서 발생하는 폐기물중 분진에 대하여 현 해양환경관리법에 규제기준이 적용되는 PCBs 7종의 개별이성체를 분석한 결과, 시료10건에 대해 모두 불검출로 조사되었다. 이는 제철·제강공정에서 나오는 분진들은 대부분이 Fe, Cu, Pb 등 중금속 성분을 포함하며 PCBs가 함유 가능성이 있는 폐유, 절삭유, 윤활유 등에 대해서는 10 02 공정에 발생하는 폐기물 시료에 포함되지 않으므로 분석대상에 제외되었다.

4. 결 론

국내 유해 폐기물을 효율적으로 관리하고 대처하기 위하여 선진국 수준의 목록화와 규제대상을 확대하고 기준을 마련하기 위해, 도로 및 제철·제강공정 93개 업종에서 폐유기용제, 분진 등 6종류, 50개 폐기물에 대한 미규제 유해물질 3종(PAHs, PCBs, PCDD/DFs)의 배출특성을 파악하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. POPs 규제물질인 PCDD/DFs를 분석한 결과, N.D를 제외한 측정값 모두 검출한계농도(1~5 pg/g)를 초과하였지만, POPs 규제기준(15 ng I-TEQ/g)은 초과하지 않았다. 한편, 빌렛, 및 불륨을 생산하는 업체에서 배출되는 분진은 5.66 ng I-TEQ/g으로써 나머지 공정에서 발생하는 분진보다 높은 수치를 나타냈지만 규제기준에는 적합한 것으로 조사되었다.

2. EPA 규제대상물질 7종에 대하여 국립환경과학원에서 연구한 「지정폐기물중 신규 유해물질의 항목 설정 및 시험방법 확립에 관한 연구」에서 제시된 함량 시험법을 이용하여 PAHs의 분석결과를 나타내었다. GC/MSD로 분석한 결과, PAHs 7종 중 Naphthalene만이 검출되었고 검출된 측정값 중에서는 폐유기용제가 가장 높게 검출되었으며, 폐페인트에서도 동일하게 기준을 초과한 것으로 조사되었다.

3. 해양투기 폐기물 미규제 항목인 PCB 7종(IUPAC No. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)에 대해서는 전부 불검출로 조사되었다. 이는 PCBs가 함유 가능성이 있는 폐유, 절삭유, 윤활유 등이 10 02(제철·제강공정) 코드에서 발생하는 공정에 포함되지 않으므로 분석대상에 제외하였다.

참고문헌

1. US. EPA, 'Toxic Substance Control Act Inventory', 1991.
2. KOREA. MER, 'Current status and future issues of products containing hazardous substances', 2005.
3. T. George and T. Hilary, 'Integrated, Solid Waste Management', McGraw-Hill, Inc., 1993.
4. Wagner, T. P., 'Hazardous Waste Regulations', John Wiley & Son Inc., 1999.
5. EU, 'Interpretation of the definition and classification of hazardous wastes(second edition version 2.1)', Environment Agency, 2005.
6. US EPA, 'RCRA Orientation Manual', 2006.
7. NIER, 'Establishment of New Hazardous Substances Items and Development of Analytical Methods in Specified Wastes(I)', 2004.
8. NIER, 'Establishment of New Hazardous Substances Items and Development of Analytical Methods in Specified Wastes(II)', 2005.
9. NIER, 'Extension on Regulation Items of unregulated Hazardous Substances in Specified Wastes(I)', 2006.
10. NIER, 'Extension on Regulation Items of unregulated Hazardous Substances in Specified Wastes(II)', 2007.
11. NIER, 'A Study on Hazardous Wastes Catalogue and Discharging Characteristics(III)', 2010.
12. KECO, 'Allbaro system', 2009.
13. NIER, 'Comprehension of Sampling Dioxin', 2006.
14. WHO, 'Non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Geneva', International program on chemical safety, 1997.