

## PCDDs and DFs concentrations from the fly ash and bottom ash of industrial waste incinerators in Korean

Ki-Woong Kim<sup>1, \*</sup>, Yong Lim Won<sup>1</sup>, Kyung Sun Ko<sup>1</sup>, Yoon Jung Choi<sup>1</sup> and Sung Kwang Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Occupational Health Research Department, Occupational Safety and Health Research Institute, Ulsan 681-230, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

(Received November 28, 2014; Revised December 8, 2014; Accepted December 10, 2014)

## 산업폐기물 소각장의 바닥재와 비산재에서 PCDDs와 DFs 농도

김기웅<sup>1, \*</sup> · 원용림<sup>1</sup> · 고경선<sup>1</sup> · 최윤정<sup>1</sup> · 이성광<sup>2</sup>

<sup>1</sup>산업안전보건연구원 직업건강연구소, <sup>2</sup>한남대학교 화학과

(2014. 11. 28. 접수, 2014. 12. 8. 수정, 2014. 12. 10. 승인)

**Abstract:** This study determined the polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDDs and DFs) in fly ash and bottom ash of industrial waste incinerators. Experimental results showed that average PCDDs and DFs concentrations in fly ash were 4.5063 and 13.004 ng-TEQ/g, and in bottom ash were 0.2367 and 0.0993 ng-TEQ/g, respectively. Predominant congener in TEQ of PCDDs/DFs from fly ash were 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF and in bottom ash were 1,2,3,7,8-PeCDD and 2,3,4,7,8-PeCDF.

**요약:** 산업폐기물 소각장의 비산재와 바닥재에서 PCDDs와 DFs를 측정된 결과, 비산재에서 PCDDs와 DFs의 농도는 각각 4.5063과 13.004 ng-TEQ/g이었고 바닥재에서는 0.2367과 0.0993 ng-TEQ/g의 함유량을 보였다. 비산재 속에는 1,2,3,4,6,7,8- HpCDD, OCDD, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF 동종체가 다량 함유되었고 바닥재에는 1,2,3,7,8-PeCDD와 2,3,4,7,8-PeCDF가 많았다.

**Key words:** industrial waste incinerator, fly ash, bottom ash, PCDDs/DFs

### 1. 서 론

환경부의 「2012년도 전국 폐기물 발생 및 처리 현황」 보고서에 의하면<sup>1</sup> 2012년도 1일 폐기물 총 발생량은 382,009 톤으로 지난 연도와 비교하여 지속적인 증가를 보이는 것으로 보고되었다. 총 폐기물 중

생활폐기물과 건설 폐기물의 발생은 전년도와 비교하여 차이를 보이지 않았으나 산업폐기물은 2012년도에 145,390 톤/일로 2011년도 대비(137,961 톤/일) 5.4% 증가된 것으로 보고되었다. 폐기물 처리 방법에 있어서도 과거에는 매립에 의한 처리가 대부분이었던 것이 2010년대 들어오면서는 재활용과 소각에 의

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)52-7030-871 Fax : +82-(0)52-7030-335

E-mail : k0810@kosha.net

한 처리가 증가되어 2012년도에는 전체 폐기물 중 84.4%가 재활용, 8.8%가 매립, 6%가 소각에 의한 방법으로 처리되는 것으로 보고되었다.

이러한 현상은 폐기물 처리비용의 감소와 우리나라의 국토면적을 고려한 정책의 일환에 의한 결과라 보여지며 향후에도 재활용과 소각에 의한 처리가 증가될 것으로 판단된다. 재활용에 의한 폐기물 처리는 그다지 큰 문제가 발생되지 않으나 소각에 의한 폐기물 처리는 소각재에 함유된 중금속이나 소각과정에서 발생하는 polychlorinated dibenzo-p-dioxins 및 polychlorinated dibenzofurans (PCDDs와 DFs) 등 환경과 인체에 영향을 미치는 많은 유해물질이 발생할 수 있기 때문에 사회적 문제가 된다.<sup>2-4</sup> 2001년도 11월에 울산소재 모 산업폐기물 처리업체 근로자 6 명에서 “독성간염”이 발생되었고 이중 1 명이 사망하여 사회적 문제를 일으킨 것이 대표적인 사례이다.<sup>5</sup> 2012년 현재 우리나라의 폐기물처리업체는 9,059 개이며 이 중 산업폐기물 처리업체수는 5,740 개소로 전체의 63% 정도를 차지하고 있는 것으로 보고되었다(환경부, 2013). 이들 업체의 근로자수는 10만 여명 이상 될 것으로 추정되며 이들 근로자의 건강보호를 위한 대책 마련이 시급하다고 본다.

그러나 현재 진행되는 연구의 대부분은 생활폐기물 소각장을 대상으로 환경영향 평가에 초점을 둔 연구가 수행되고 있으며,<sup>6-8</sup> 산업폐기물 소각장을 대상으로 한 연구의 진행은 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 산업폐기물 소각장 근로자의 건강보호 일환으로 비산재와 바닥재에 함유된 PCDDs와 DFs의 농도를 파악하고자 하였다.

Table 2. GS/MS analysis condition

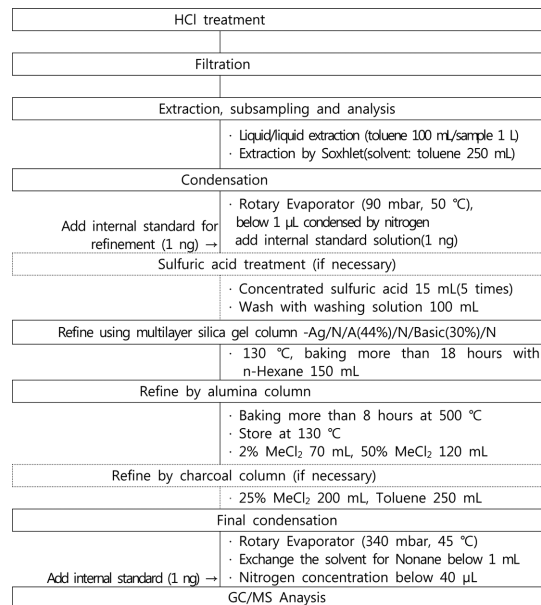
Gas Chromatography	
Column	SP2331 [60 m × 0.32mm ID × 0.2 μm Film Thickness]
Oven Ramp	10 °C/min      3 °C/min      20 °C/min
	100 °C(1 min) → 200°C (1 min) → 260 °C (19 min) → 270 °C (2.5 min)
Injector Tem.	260 °C
Injection Mode	Splitless
Carrier Gas	Helium
MS Spectrometer : Autospec Premier	
Principle	Double Focusing Type
Instrument	Autospec Premier (Waters, United states)
Resolution	more than 10,000 (10% Valley)
Detection	Selected Ion Monitoring
Ionization method	Electron Ionization, 35 eV
Ionization condition	Trap Current 500 μA, Temperature : 260 °C

## 2. 연구내용 및 방법

### 2.1. 시약 및 재료

PCDDs와 DFs 분석에 사용된 dichloromethane, n-hexane, toluene 등의 시약은 Sigma-Aldrich 사(St. Louis, MO, USA)로부터 analytical grade (purity ≥ 99.9%)를 구입하여 사용하였다. PCDDs 7 종과 PCDFs 10 종에 대한 내부 표준물질은 Wellington 사(Ontario, Canada)에서 구입하여 사용하였다.

Table 1. Flowchart of pre-treatment method for dioxin analysis



2.2. 연구대상 사업장 및 소각재 채취

산업폐기물 소각 사업장은 한국산업폐기물처리공제 조합에 가입된 산업폐기물 소각장 중 경기도(12 개소)와 인천광역시(5 개소)시 위치한 사업장을 대상으로 하여 1일 소각처리 용량이 200톤 이하인 중소형 산업폐기물 소각 사업장 9 개소를 선정하였다. 이들 대상 사업장을 직접 방문해서 사전에 준비된 실태 조사표를 이용하여 사업장 정보를 파악하고, 연구목적, 방법 및 활용방안 등을 자세히 설명한 다음, 4 개 업체에서 비산재와 바닥재를 채취하여 PCDDs와 DFs의 함량을 분석하였다.

2.3. 소각재 중 PCDDs와 DFs 함유량 분석

비산재와 바닥재에서 PCDDs와 DFs 농도는 Table 1의 방법<sup>9</sup>으로 전처리한 다음, 가스크로마토그래피/질량분석기(Agilent 7890A, CA, USA)를 이용하여 Table 2 조건으로 분석하였다. PCDDs와 DFs 분석을 위한 전처리는 비산재와 바닥재를 각각 10 g씩 취하여 원통여지에 넣고 염산처리한 후, 여과하고 toluene을 용매로 해서 16 시간 동안 속실텍 추출하였다. Rotary evaporator를 이용하여 농축하고 정제용 내부 표준물질(<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD 등 15 종) 1 ng을 첨가한 다음, 황산처리하고 다층실리카겔칼럼, 알루미늄 칼럼과 활성탄관 칼럼을 이용하여 정제한 후, 질소농축하여 가스크로마토그래피/질량분석기로 분석하였다. PCDDs와 DFs 농도는 I-TEQ(PCDDs와 DFs 농도 × TEF)로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산업폐기물 소각로의 특성

연구대상 사업장 소각로 특성을 Table 3에 나타내었다.

4 개 산업폐기물 사업장의 소각로는 각각 1일 10, 96, 100 및 200 톤을 처리할 수 있는 용량의 소각로로서 10톤과 200톤의 소각로는 Stoker 방식이었으며, 96

과 100톤 용량의 소각로는 Rotary kiln 방식이었다. 이들 산업폐기물 소각장으로 유입되는 폐기물은 80% 정도가 폐합성수지류(플라스틱, 비닐 등)이었고 나머지 20%는 폐지, 섬유 및 폐목 등의 고형폐기물(industrial solid waste, ISW)이었다. 소각로 온도는 일반적으로 Stoker 방식보다 Rotary kiln 방식이 다소 높은 온도를 유지하는 것으로 알려져 있는데, 이번 연구조사에서도 Stoker 방식은 950-1,100 °C, Rotary kiln 방식은 950-1,200°C를 유지하는 것으로 나타났다. 소각재의 양은 소각로 온도, 소각방식 및 폐기물의 종류 등에 따라 많은 차이를 보이는데,<sup>10</sup> 이번 연구에서 Stoker 방식의 소각로는 투입량의 10-30% 정도가 바닥재이고 10%는 비산재, Rotary kiln 방식에서는 투입량의 20% 이하가 바닥재이고 5% 정도는 비산재인 것으로 조사되었다. 연구대상 소각장에 유입되는 소각폐기물의 종류가 비슷한 상태에서 소각로 방식에 따라 소각재 양이 차이를 보인 것은 소각로의 온도 차이에 의한 것으로 판단된다.

3.2. 소각재의 PCDDs와 DFs의 함유량

비산재와 바닥재에서 PCDDs와 DFs를 분석하여 Table 2에 나타내었다.

그 결과, PCDDs는 7종, PCDFs는 10종의 동종체(congeners)가 검출되었다. 이들 PCDDs와 DFs는 바닥재보다 비산재에서 많은 함유량을 보였다(Fig. 1). 비

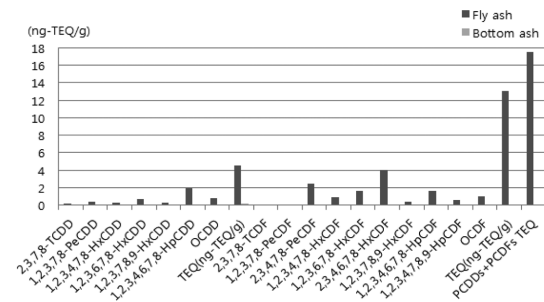


Fig. 1. Congener profiles of PCDD/DF species in fly ash and bottom ash of industrial waste incinerator.

Table 3. Characteristics of the industrial waste incinerators

Companies	Capacity (ton/day)	Furnace type	Furnace Temp.(°C)	Waste type
A	10	Stoker	950-1,000	ISW
B	96	Rotary kiln	1,100-1,200	ISW, ILW
C	100	Rotary kiln	950-1,200	ISW, ILW
D	200	Stoker	950-1,100	ISW

ISW, industrial solid waste; ILW, industrial liquid waste.

Table 4. PCDDs and DFs concentrations in bottom ash and fly ash

PCDD/DF species	Ash		TEF
	Fly, mean(range, median)	Bottom, mean(range, median)	
<b>PCDDs</b>			
2,3,7,8-TCDD	0.1407(0.0040-0.4030, 0.0150)	0.0057(0.0030-0.0080, 0.0060)	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.3760(0.0070-1.0860, 0.0350)	0.0093(0.0060-0.0130, 0.0090)	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.2647(0.0020-0.7800, 0.0120)	0.0013(0.0010-0.0020, 0.0010)	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.6870(0.0080-2.0260, 0.0270)	0.0023(0.0010-0.0040, 0.0020)	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.2867(0.0040-0.8310, 0.0250)	0.0020(0.0010-0.0030, 0.0020)	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.9257(0.0120-5.7130, 0.0520)	0.0023(0.0010-0.0030, 0.0030)	0.01
OCDD	0.8257(0.0040-2.4530, 0.0200)	0.0010(0.0010-0.0010, 0.0010)	0.001
TEQ(ng-TEQ/g)	4.5063(0.0410-13.291, 0.1860)	0.2367(0.0180-0.0340, 0.0190)	-
<b>PCDFs</b>			
2,3,7,8-TCDF	0.1107(0.0010-0.3200, 0.0110)	0.0047(0.0040-0.0050, 0.0050)	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.1300(0.0010-0.3770, 0.0120)	0.0030(0.0030-0.0030, 0.0030)	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	2.4993(0.0240-7.1800, 0.2940)	0.0470(0.0420-0.0500, 0.0490)	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.9193(0.0050-2.6830, 0.0700)	0.0067(0.0050-0.0080, 0.0070)	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.6127(0.0090-4.6950, 0.1340)	0.0133(0.0100-0.0160, 0.0140)	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3.9837(0.0260-11.606, 0.3190)	0.0157(0.0090-0.0200, 0.0180)	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.4133(0.0010-1.2140, 0.0250)	0.0013(0.0010-0.0020, 0.0010)	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.6563(0.0070-4.8270, 0.1350)	0.0060(0.0020-0.0090, 0.0070)	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.6453(0.0020-1.9090, 0.0250)	0.0010(0.0000-0.0020, 0.0010)	0.01
OCDF	1.0580(0.0010-3.1460, 0.0270)	0.0007(0.0000-0.0020, 0.0000)	0.001
TEQ(ng-TEQ/g)	13.004(0.0040-37.957, 1.0520)	0.0993(0.0770-0.1130, 0.1080)	-
PCDDs+PCDFs TEQ	17.535(0.1180-51.249, 1.2380)	0.1230(0.0960-0.1420, 0.1310)	-

2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin; 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioxin; 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin; 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin; 1,2,3,7,8,9-HxCDD, hexachlorodibenzo-p-dioxin; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzo-p-dioxin; OCDD, 1,2,3,4,6,7,8,9-octachlorodibenzo-p-dioxin; 2,3,7,8-TCDF, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran; 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzofuran; 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran; 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofuran; 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-hexachlorodibenzofuran; 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-hexa-chlorodibenzofuran; 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzofuran; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-hepta-chlorodibenzofuran; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-heptachlorodibenzofuran; OCDF, 1,2,3,4,6,7,8,9-octachloro-dibenzofuran; TEF, toxic equivalent factor.

산재에 있어서 PCDDs와 DFs의 독성등가 환산농도 (toxic equivalence, TEQ)는 각각 4.5063과 13.0043 ng-TEQ/g으로 측정되었다.

PCDDs의 경우, 동종체별 함량은 독성등가 환산계수(toxic equivalent factor, TEF)가 적은 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD가 1.9257 ng-TEQ/g, OCDD(TEF=0.001)와 1,2,3,6,7,8-HxCDD가 각각 0.8257과 0.6870 ng-TEQ/g로 측정되었다. PCDFs의 경우에는 2,3,4,6,7,8-HxCDF(TEF=0.1), 2,3,4,7,8-PeCDF(TEF=0.5), 1,2,3,6,7,8-HxCDF(TEF=0.1)와 OCDF(TEF=0.001) 등이 다른 동종체보다 함량이 많은 것으로 측정되었다.

바닥재의 PCDDs와 PCDFs의 TEQ는 각각 0.2367과 0.0993 ng-TEQ/g으로 측정되었다. PCDDs의 경우에 동종체별 함량은 TEF가 1과 0.5인 2,3,7,8-TCDD와 1,2,3,7,8-PeCDD의 함량이 기타의 동종체 함량보다 다소

많은 것으로 측정되었으며, PCDFs는 2,3,4,7,8-PeCDF(TEF=0.5), 1,2,3,6,7,8-HxCDF(TEF=0.1)와 2,3,4,6,7,8-HxCDF(TEF=0.1)의 함량이 많은 것으로 분석되었다.

PCDDs와 DFs는 주로 산화(combustion)과정과 그에 따른 부산물에 의하여 발생되며 PCDDs와 DFs 동종체는 대체적으로 열에 안정하며 휘발성이 낮고, 자연상태와 생체내에서 잘 분해되지 않아 자연과 생체내에서 축적되는 성질을 가지고 있는 물질이다.

PCDDs와 DFs는 치환된 염소의 숫자와 위치에 따라서 많은 동종체를 가지고 있는데, PCDDs는 75종, PCDFs는 135종으로 210종의 동종체가 존재하며 동종체에 따라 독성발현의 차이가 현저하다.

소각재에서의 PCDDs와 DFs의 농도는 공정별로 생성된 소각재에 따라 많은 차이를 보인다.<sup>11</sup> Lin 등<sup>12</sup>은 생활폐기물 소각장의 보일러, filter, 비산재와 바닥재

보관장소 등에서 포집한 소각재에서 PCDDs와 DFs를 측정된 결과, filter와 비산재 보관장소에서 포집한 소각재에서 PCDDs와 DFs의 함량이 높으며 그러한 차이는 소각로 내부 온도에 의한 영향이라고 보고하였다.

Shin과 Chang<sup>13</sup>은 생활폐기물 소각장별로 비산재에서 PCDDs와 DFs의 함유량이 많은 차이(0.13 ng-TEQ/g부터 21 ng-TEQ/g)를 보이는 것은 소각로의 온도뿐만 아니라 습도와 화학물질(Co, O<sub>2</sub>, HCl 등)의 함유량과도 관련이 있는 것으로 보고하였다.

Kim 등은<sup>14</sup> 측정 위치에 따라 차이는 있으나 중형 크기의 소각장 주위 환경(4.791-7.460 pg TEQ/g)과 물(12.232 pg TEQ/L)에서 PCDDs와 DFs가 측정된 것은 소각부산물에 의한 영향이라 하였다. Chen 등의<sup>15</sup> 보고에 의하면, 소각장 근처에 거주하는 연구대상자의 혈청 PCDDs와 DFs 평균농도는 15.1-18.9 pg TEQ/g lipid로 측정되었으며, 이들 농도에서 간기능과 혈당이 상관관계를 보임에 따라 저농도의 PCDDs와 DFs 노출에 의해서도 인체에 영향을 준다고 보고하였다. 또한, Gascon 등<sup>16</sup>과 Chen 등<sup>17</sup>은 저농도의 PCDDs와 DFs의 노출에 의해서 호흡기계와 면역체계가 영향을 받는 것으로 보고하였다.

본 연구에서도 소각방식 차이에 따른 소각로의 온도 차이로 인하여 소각장별 소각재 중 PCDDs와 DFs의 함유량이 차이를 보였으며, 소각재 중 PCDDs와 DFs의 동종체는 상대적으로 TEF가 낮은 동종체의 함유량이 많은 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 소각방식에 따른 소각로의 온도와 폐기물의 종류에 따라 소각재의 PCDDs와 DFs의 함유량이 차이를 보였으며, 일반적인 고품 산업폐기물 소각재에는 상대적으로 낮은 TEF를 가지는 동종체의 함유량이 높은 것을 확인하였다.

비록 소각재 중에 낮은 TEF를 가진 동종체가 많았다 하여도 이들 동종체 노출에 의한 소각장 근로자의 건강 보호를 위해서는 관리방안의 모색이 절실하다고 본다.

#### References

1. Ministry of Environment, 2012 Status of waste generation

- and treatment in Korea, 2013.
2. B. Armin and L. Jorg, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **6**, 44-48 (2000).
3. J. Linden, S. Lensu, J. Tuomisto and R. Pohjanvirta, *Frontiers in Neuroendocrinol.*, **31**, 452-478 (2010).
4. J. Kumar, L. Lind, S. Salihovic, B. van Bavel, E. Ingelsson and P. M. Lind, *Environ. Res.*, **134**, 251-256 (2014).
5. Occupational Safety and Health Research Institute, Epidemiological Survey Report for toxic hepatitis, 2001.
6. K. S. Ryoo, S.-O. Ko, Y. P. Hong, J.-H. Choi, S. Cho, Y. Kim, Y. J. Bae, *Chemosphere*, **61**, 323-331 (2005).
7. K.-I. Choi and D.-H. Lee, *Chemosphere*, **63**, 1353-1360 (2006).
8. J. E. Naile, J. S. Khim, T. Wang, Y. Wan, W. Luo, W. Hu, W. Jiao, J. Park, J. Ryu, S. Hong, P. D. Jones, Y. Lu and J. P. Giesy, *Environ. Pollution*, **159**, 907-917 (2011).
9. National Institute of Environmental Research, Persistent organic pollutants (ES 104501.1), 2007.
10. G. McKay, *Chemical Engineering Journal*, **86**, 343-368 (2002).
11. H. Huang and A. Buekens, *Chemosphere*, **31**, 4099-4117 (1995).
12. Y.-S. Lin, K.-S. Chen, Y.-C. Lin, C.-H. Hung and G.-P. Chang-Chien, *J. Hazad. Materials*, **154**, 954-962 (2008).
13. K.-J. Shin and Y.-S. Chang, *Chemosphere*, **38**, 2655-2666 (1999).
14. B.-H. Kim, S.-J. Lee, S.-J. Mun and Y.-S. Chang, *Chemosphere*, **58**, 1589-1599 (2005).
15. H.-L. Chen, H.-J. Su, Y.-L. Guo, P.-C. Liao, C.-F. Hung and C.-C. Lee, *Sci. Total Environ.*, **366**, 538-548 (2006).
16. M. Gascon, E. Morales, J. Sunyer and M. Vrijheid, *Environ. International*, **52**, 51-65 (2013).
17. H.-M. Chen, Y.-H. Lee, R.-J. Chen, H.-W. Chiu and B.-Jr. Wang, *Chemico-Biol. Interactions*, **206**, 166-174 (2013).