

생활폐기물 소각장 소각재중의 dioxin-like PCBs의 농도와 분포에 관한 연구

이 진 · 엄정훈 · 정종흡 · 엄석원 · 김민영

서울특별시 보건환경연구원 미량물질분석팀

Concentration and Distribution of Dioxin-like PCBs in the Ash from Municipal waste Incinerators

Jin Lee, Jeong Hoon Eom, Jung Jong Heub, Seok Won Eom and Min Young Kim

*Micro pollutant analysis team, Seoul Metropolitan Government Public Health
& Environment research Institute, Secho-Gu Yangjae-Dong 202-3,
Seoul 137-130, Korea*

Concentration and Distribution of dioxin-like PCBs were studied by analysing the bottom ash and the fly ash from municipal solid waste incinerators located in Seoul. The concentration of dioxin-like PCBs in the bottom ash and the fly ash ranged from 828.31 to 908 pg/g dry weight and 1207.64 to 2182.26 pg/g dry weight, respectively. WHO-TEQ concentration of dioxin-like PCBs in the bottom ash and the fly ash ranged from 8.14 to 9.41 pg-TEQ/g dry weight and 12.87 to 24.27 pg-TEQ/g dry weight, respectively. When it comes to the average concentration of isomer, 77-TeCB was of equal quantity in the bottom ash and the fly ash. 105-PeCB had the highest value in the case of bottom ash, and 118-PeCB in the fly ash.

Key words : dioxin-like PCBs, bottom ash, fly ash, WHO-TEQ

1. 서 론

급속한 산업화와 도시화는 우리에게 경제적인 부를 가져다 주었지만, 이에 따른 많은 정치적, 사회적인 문제들 뿐 만 아니라 환경적인 문제들까지 야기 시켰다. 그러나 1980년대 후반에 이르러 생활 폐기물 발생량이 기하급수적으로 증가함에 따라 이에 대한 대책이 마련되기 시작하였다. 이런 생활 폐기물 저감대책의 하나로써 자원재활용 정책을 활성화하여 1회용품의 사용자제, 폐기물의 재활용과 재이용, 쓰레기 종량제 등을 실시하여 생활 폐기물의 양을 줄이도록 노력하고 있다. 현재까지 생활 폐기물 처리 방법에는 매립처리, 소각처리, 재활용이 사용되고 있으며, 처리비용을 보면 매립, 재활용, 소각의 순이다. 하지만 매립은 넓은 부지를 필요로 하고 매립으로 인한 악취와 침출수 등으로 매립지 인근 주민들의 환경피해와 새로운 부지확보의 어려움이 크다. 따라서 정부와 지방자치단체는 매립처리의 비율을 낮추고

소각처리의 비율을 높이고자 하고 있다. 생활 폐기물의 처리 방법으로 소각처리 후 소각재를 매립하는 방법들 검토하고 있으며, 이런 경우 전체 폐기물이 최초 부피의 10%정도로 감량되므로 매립지 사용연한을 연장시키는 효과가 있다.¹⁾

생활 폐기물 소각장에서 배출되는 소각재는 배출부위에 따라 소각로 바닥으로 배출되는 바닥재(Bottom ash)와 연소가스 속에 함유된 분진을 포집 제거되는 비산재(Fly ash)로 구분된다. 현재 여러 연구보고서는 소각재의 유해성에 대하여 심각하게 지적하고 있으나 소각재에 대한 정확한 자료와 소각재의 최종처리 방법을 선정하는데 있어서 기본 근거자료가 부족한 상태이다. 현재로서는 소각 후 소각재의 최종처리 방법으로는 매립을 하고 있는데, 소각재 중의 중금속, 다이옥신, dioxin-like PCBs 등의 유해물질이 함유되어 있을 때 이들 유해물질이 매립지의 침출수 중으로 용출되어 지하수 오염 및 토양오염 등의 2차 오염을 유발시킬 가능성이 있으며

로 이에 대한 농도와 분포에 대한 연구가 필요한 상태이다.²⁾

본 연구를 통해서 바닥재와 비산재 중 dioxin-like PCBs의 농도와 분포에 대한 연구를 하고자 한다. PCB(Polychlorinated biphenyl)은 biphenyl(C₁₂H₁₀)에 하나 또는 그 이상의 수소원자가 염소로 치환된 물질로, 염소의 치환수(1염소화~10염소화)와 위치에 따라 이론적으로 209종의 이성체(isomers)가 존재한다. 그 중에서 non-and mono-ortho PCBs는 2, 3, 7, 8-tetra chlorinated dibenzo-p-dioxin(TCDD)과 유사한 평면구조로 구성되어 있다. 평면 PCB congeners의 경직성은 biphenyl bond에 대한 염소원자의 치환위치에 의존한다. ortho치환이 없는 경우나, 단지 하나만의 ortho 치환이 있는 경우에 phenyl ring은 같은 평면구조인 상태로 있다. 그러나 2개 이상의 ortho위치에 염소원자가 치환된 경우는 염소 원자들간의 상호 입체효과로 인해서 phenyl ring의 회전을 야기한다. 이 경우는 PCB의 비평면구조라 일컫는다.³⁾

Dioxin-like PCBs는 dioxin분석처럼 독성이 인정되는 이성체만 분리·정량하는 동위원소 희석법에 의한 dioxin-like PCBs분석 방법을 이용되고 있다. 1993년 WHO는 13종의 dioxin-like PCBs 이성체에 대하여 독성등가계수(TEF)를 제시하였으나, 1997년에는 12종으로 수정하였다. 본 연구에서는 동위원소희석법에 의한 dioxin-like PCBs분석방법으로 바닥재와 비산재 중 dioxin-like PCBs의 농도, 독성등가농도 및 분포에 대해 연구하여 소각재의 유해성 파악과 최종처리를 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

본 연구에 사용된 시료는 서울시에 위치한 소각장에서 소각 후 발생한 바닥재와 비산재를 사용하였다. 시료채취는 폐기물공정시험법에 의하여 시료의 조성을 균질화 하기 위하여 시료의 축소방법에 따라 균질화한 후 이물질을 제거하고 2 mm sieve를 사용하여 소각재의 입경을 2 mm이하로 하였고 시료보관은 4°C이하의 냉암소에 보관하였다.⁴⁾

2.2. 시약 및 장치

본 연구에 분석 및 추출에 사용된 유기용매 및 시약들은 잔류 농약급을 사용하였다. PCBs 표준물질은 실

온에 보관하였으며, 표준물질은 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.에서 제공된 검량선 표준물질(Method 1668A Calibration standard solution, EC-4976), 정량용 표준물질(Method 1668A Labeled Toxics/LOC/Window Defining solution, EC-4977), 희수용 표준물질(Method 1668A Labeled Injection Internal Solution, EC-4979)을 사용하였다. 추출장치로는 Dionex사 제품 ASE 200 추출기를 이용하였으며, 정제에는 실리카겔(Merck KgaA Germany, 60~230 mesh)와 알루미늄(Aluminium Oxide 90: Merck KgaA, Germany, 60~230 mesh)를 활성화시킨 후 사용하였다. 농축 시에는 Buchi사 Rotary Evaporator R-134를 이용하였고 최종농축에 사용된 질소 농축기는 N-EVAPRTM 112를 사용하였으며, 질소가스의 순도는 99.9999%를 사용하였다.

2.3. 실험방법

Dioxin-like PCBs의 실험방법은 Fig. 1과 같이 건조한 시료 10 g(dry weight)와 무수 황산나트륨을 33 ml cell에 넣고 내표준물질(Method 1668A Labeled Toxics/LOC/Window Defining solution, EC-4977)를 첨가한 후 온도는 150°C, 압력은 1500psi의 조건에서 추출하였다. 정제에는 실리카겔(Merck KgaA Germany, 60~230 mesh)를 130°C에서 18시간 동안 활성화시켰다. 활성화된 실리카겔을 산성, 중성 그리고 염기성으로 조제한 후 컬럼 아래 부분부터 무수 황산나트륨, 중성, 염기성, 중성, 산성 그리고 중성의 실리카겔로 충전하였다. 사용된 용매는 n-Hexane 150 ml를 사용하여 용출을 실시하였다. 알루미늄 (Aluminium Oxide 90:

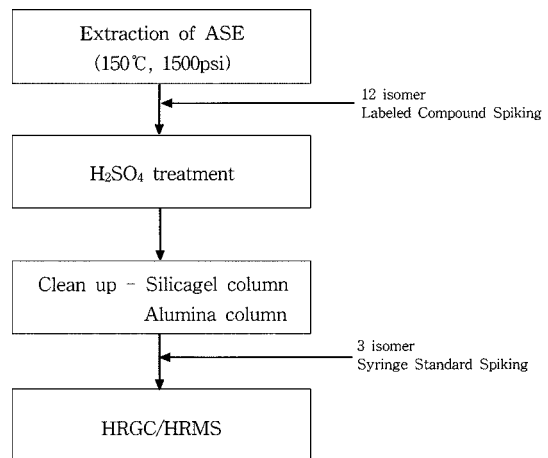


Fig. 1. Flow chart of dioxin-like PCBs

Merck KgaA, Germany, 60~230 mesh)를 400°C에서 9시간 동안 활성화시킨 후 Glass column에 충전 한 후 5% Dichloro methane 90 ml로 용출 하였다.⁵⁾ 용출액을 질소 농축하여 약 20 µl로 한 후 회수율 표준물질(Labeled Injection Internal Solution, EC-4979)을 첨가하여 HRGC/HRMS로 분석하였다.

2.4. HRGC/HRMS 분석

Dioxin-like PCBs분석에 사용된 가스크로마토그래피는 Fisons사의 GC8000 series를 이용하였으며, 컬럼은 DB-5ms(60 m×0.32 mm i.d×0.25µm film thick-ness)를 사용 하였다. HRMS는 Micromass사의 VG Autospec Ultima를 사용하여 분해능 15000(10% valley기준)에서 Electron energy 30ev, SIM(Selected Ion Monito-

ring)방법으로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 분석결과 바닥재의 dioxin-like PCBs농도는 828.31~908 pg/g, 비산재는 1207.64~2182.26 pg/g 이었다. 이를 독성등가농도로 환산하면 바닥재는 8.14~9.41 pg-TEQ/g이며, 비산재는 12.87~24.27 pg-TEQ/g 이다.

Masaki Takaoka 등⁶⁾의 비산재 입경 분포별 PCBs의 농도와 분포에서 비산재의 입경 비율은 44~106 µm가 가장 많이 분포하였고 106~500 µm, 44 µm 이하, 500 µm이상 순이었다. Co-PCBs의 입경별 평균 독성등가농도는 500 µm이상에서 183.4pg-TEQ/g 가장

Table 1. PCB levels in bottom ash and fly ash (pg/g, dry weight)

Sample congeners	BOTTOM	BOTTOM	BOTTOM	FLY	FLY	FLY
	ASH-1	ASH-2	ASH-3	ASH-1	ASH-2	ASH-3
77-TeCB	135.266	146.408	138.44	101.546	149.954	187.064
81-TeCB	42.036	42.878	41.23	70.296	119.066	165.308
105-PeCB	144.977	170.177	156.54	122.620	223.061	219.401
114-PeCB	26.576	26.646	26.05	50.684	77.939	104.648
118-PeCB	93.034	96.034	94.55	279.743	387.425	371.083
123-PeCB	83.078	96.034	88.21	87.796	152.216	150.940
126-PeCB	89.409	75.357	80.54	120.970	171.236	224.595
156-HxCB	72.709	76.875	74.25	93.609	147.668	175.161
157-HxCB	29.486	27.376	28.16	71.318	105.201	135.333
167-HxCB	29.728	36.221	33.59	40.879	74.850	66.791
169-HxCB	36.957	48.065	42.35	57.267	117.032	146.343
189-HpCB	45.054	65.929	58.64	110.913	183.230	235.597
SUM	828.31	908.00	862.55	1207.64	1908.88	2182.26

Table 2. PCB levels in bottom ash and fly ash(pg-TEQ/g)

Sample congeners	BOTTOM	BOTTOM	BOTTOM	FLY	FLY	FLY
	ASH-1	ASH-2	ASH-1	ASH-1	ASH-1	ASH-1
77-TeCB	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
81-TeCB	0	0	0	0.01	0.02	0.01
105-PeCB	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
114-PeCB	0.01	0.01	0.04	0.05	0.03	0.01
118-PeCB	0.01	0.01	0.01	0.04	0.04	0.03
123-PeCB	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
126-PeCB	7.54	8.94	8.05	17.12	22.46	12.1
156-HxCB	0.04	0.04	0.04	0.07	0.09	0.05
157-HxCB	0.01	0.01	0.01	0.05	0.07	0.04
167-HxCB	0	0	0	0	0	0
169-HxCB	0.48	0.37	0.42	1.17	1.46	0.57
189-HpCB	0.01	0	0.01	0.02	0.02	0.01
SUM	8.14	9.41	8.60	18.57	24.27	12.87

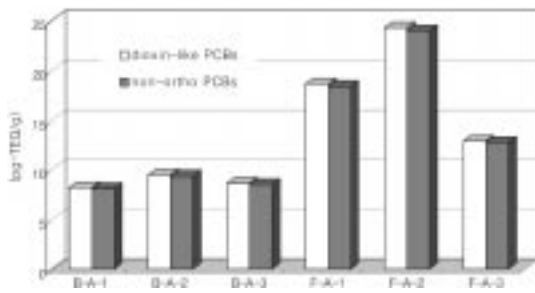


Fig. 2. The level of dioxin-like PCBs and non-ortho PCBs

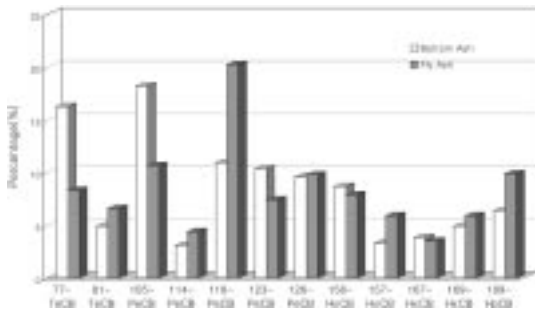


Fig. 3. Distributions of PCBs(pg/g, dry weight)

높았으며, 44~106 μm 는 60pg-TEQ/g, 44 μm 이하는 51.5 pg-TEQ/g, 106~500 μm 는 41.3 pg-TEQ/g이었다. 비산재의 Co-PCBs 총 독성등가농도는 11~130 pg-TEQ/g으로 본 연구 실험과 비슷한 실험결과와 범위를 얻었다.

Isamu Kawakami 등⁷⁾의 대형 고형 폐기물 소각장에서 발생한 바닥재와 비산재중의 Co-PCBs 농도는 0.85 pg-TEQ/g, 32 pg-TEQ/g으로 본 연구 결과와 비교했을 때 바닥재는 약 10배정도가 높았으며, 비산재는 1.7배정도 낮게 나타났다. 또한 다이옥신과 Co-PCBs의 독성등가농도를 비교한 결과 다이옥신이 Co-PCBs보다 14배정도 높게 나타났다.

바닥재와 비산재의 dioxin-like PCBs중 non-ortho PCBs인 IUPAC No. 77, 81, 126, 169의 농도의 합은 303.68~723.31 pg/g와 350.079~723.31 pg/g이었다. 이를 독성등가농도로 환산하면 바닥재는 8.03~9.32 pg-TEQ/g이며, 비산재는 12.69~23.96 pg-TEQ/g이다. 바닥재와 비산재에서 dioxin-like PCBs가 모두 검출이 되었고 비산재는 바닥재 보다 독성등가농도의 약 2배이상이 검출되었으며, 12종의 dioxin-like PCBs중 4종의 non-ortho PCBs가 독성등가농도의 약 98%이상이었다.

바닥재와 비산재를 각각의 이성체 별로 평균 농도를 비교했을 때는 77-TCB 경우는 비산재와 바닥재에서

비슷한 양으로 검출되었고, 118-PeCB, 157-HxCB는 비산재가 바닥재보다 약 3.7배 많이 검출되었다. 바닥재와 비산재에서 dioxin like PCBs의 분포는 바닥재의 경우 105-PeCB가 18%로 가장 많이 분포하였고 77-TCB > 118-PeCB > 123-PeCB 순으로 분포하였다. 비산재의 경우는 118-PeCB 20%로 가장 많이 분포하였고, 105-PeCB > 126-PeCB > 189-HpCB 순으로 분포하였다.

바닥재의 경우 non-ortho CBs의 농도 중 77-TCB 16%, 81-TCB 4.9%, 126-PeCB 9.6% 169-HxCB 4.9% 함유되었으며, 비산재의 농도는 77-TCB 8.3%, 81-TCB 6.5%, 126-PeCB 9.8% 169-HxCB 5.9% 함유되었다.

바닥재와 비산재에서 dioxin-like PCBs의 독성등가농도로 환산한 농도의 분포는 12종의 dioxin-like PCBs 중의 독성이 가장 강한 126-PeCB가 독성등가농도의 약 90%이상을 차지하였다.

본 연구결과, 소각장에서 배출되는 소각재 중에도 상당량의 dioxin-like PCBs가 함유되어 있는 것으로 나타났다. POPs에 관한 스톡홀름국제협약 (2001년 5월)의 부속서에서는 국제적인 일치를 위해 WHO-TEF(98)를 사용하여 농도를 표시할 것을 명기하였고 2000년 1월부터 시행된 일본의 다이옥신특별조치법에서도 WHO-TEF(98)를 사용하여 독성농도를 평가하고 있어 이에 포함되는 dioxin-like PCBs의 분석법, 정도관리, 다이옥신과 동시전처리방법의 연구가 필요할 것으로 생각된다. 향후에 배출원 뿐만 아니라 토양, 수질, 대기환경과 식물 및 생물체 등에서도 지속적인 모니터링이 필요하다.

4. 결 론

본 실험은 생활폐기물 소각장 소각재 중 dioxin-like PCBs의 농도와 분포에 관한 연구로 결과는 다음과 같다.

1. 바닥재의 dioxin-like PCBs농도는 828.31~908 pg/g, 비산재는 1207.64~2182.26 pg/g이었다. 이를 TEQ농도로 환산하면 바닥재는 8.14 pg~9.41pg-TEQ/g이며, 비산재는 12.87~24.27 pg-TEQ/g이다. 바닥재와 비산재에서 dioxin-like PCBs가 모두 검출이 되었고 비산재는 바닥재 보다 TEQ농도의 약 2배 이상이 검출되었다.

2. 바닥재와 비산재를 각각의 이성질체 별로 평균 농도를 비교했을 때는 77-TCB 경우는 비산재와 바닥재에

서 비슷한 양으로 검출되었고, 118-PeCB, 157-HxCB는 비산재가 바닥재보다 약 3.7배 많이 검출되었다.

3. 바닥재와 비산재에서 dioxin-like PCBs의 분포는 바닥재의 경우 105-PeCB가 18%로 가장 많이 분포하였고, 77-TCB > 118-PeCB > 123-PeCB 순으로 분포하였다. 비산재의 경우는 118-PeCB 20%로 가장 많이 분포하였고, 105-PeCB > 126-PeCB > 189-HpCB 순으로 분포하였다.

참고문헌

- 1) 도호진, 이상희, “비산재의 특성 및 재활용 방안”, 1988, 경남대학교 환경보건학과.
- 2) 이수구, “도시폐기물 소각재 처리 현황 및 관리방안”.
- 3) 유건상, “*Journal of the Korean Chemical Society*”, 1997, 41, 239-245.
- 4) 환경부, “폐기물 공정 시험법”, 2000
- 5) USEPA, “*Method 1668, Revision A : Chlorinated Biphenyl Congeners in water, soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS*”, 1999
- 6) Masaki Takaoka, Nobuhiro Tangaki, Nobuo Takeda and Takeda and Takeshi Fujiwara, “*Concentration distributions of PCBs, Chlorobenzenes and metals by particle size of fly ash*”, 20th International Symposium on halogenated Environmental Organic Pollutants & POPS, 2000, 46, 240-243
- 7) Isamu kawakami Eiiichi Sase, Yoshio yagi and Shin-ichi Sakai, “*Dioxin like compound from an incineration plant of normal municipal soild waste*”, 20th International Symposium on halogenated Environmental Organic Pollutants & POPS, 2000, 46, 197-200
- 8) United Nations Environment Programme, “*Proceedings of the subregional workshop on identification and management of dioxins/furans and pcbs*”, 2000
- 9) 이우근, 김진범, 김은미, “*한국폐기물학회지*”, 1997, 14(3), p. 257-260