

산업공정폐기물 중 규제대상 중금속류의 함량 특성

전태완[†] · 이동진 · 윤정인 · 오길종 · 황동건

국립환경과학원 자원순환연구센터

(2009년 5월 19일 접수, 2009년 6월 19일 채택)

Characteristics of Regulated Heavy Metals Content in Wastes Emitted from Industrial Processes

Tae Wan Jeon[†] · Dong Jin Lee · Jung In Yoon · Gil Jong Oh · Dong Gun Hwang

National Institute of Environmental Research, Resource Recirculation Research Center

ABSTRACT : This study focused on the content characteristics of regulated hazardous substances in specific wastes. Regulated heavy metal such as Cu, Pb, Cd analyzed the 108 waste samples that it choice from the representative facilities. Analytical method used content test method, suggested on the basis of analytical method of developing country, and the results as compared with limited standard in Austria. Petroleum, primary metalworking and electronic industry had high content of Cu more than 100 mg/kg of Austria limited standard. Pb detected high level concentration the sample that dust produced at Primary metalworking industry. In case of total Cr was show that high content at KSIC 18, 19, 23 etc but result analyzed Cr(VI), it was shown that high level at dust produced from sewing clothes and fur industry.

Key Words : Specified Wastes, Regulated Heavy Metal, Heavy Metal Content

요약 : 본 연구에서는 사업장에서 발생하는 지정폐기물 중 폐기물관리법상 규제되고 있는 유해물질류 7종의 함량 특성을 조사하였다. Cu, Pb 등과 같이 규제되고 있는 중금속의 배출 가능성이 높은 표본사업장을 선정하여 9개 업종, 90개 사업장에서 슬러지, 폐촉매 등 폐기물 종류별 시료 108건을 채취·분석하였다. 분석방법은 선진국의 분석방법을 토대로 제한한 함량시험방법으로 분석하였고 그 결과는 함량기준으로 관리하고 있는 오스트리아의 규제기준과 비교·검토하였다. 그 결과 Cu는 모든 업종에서 비교적 높은 농도로 검출되었으며, 특히 코크스·석유정제품 제조업, 1차 금속산업, 전자부품, 영상, 음향 및 통신장비제조업에서 발생된 분진, 분진, 소각재 등의 폐기물이 오스트리아 기준 100 mg/kg 보다 높은 농도로 나타났다. Pb는 1차 금속산업에서 발생된 분진에서 높은 농도로 검출되었으며 총 크롬의 경우에는 산업분류코드 18, 19, 23 등에서 높은 농도로 나타났다. 또한 Cr(VI)을 분석한 결과, 봉제의복 및 모피 산업에서 발생된 분진에서 높은 농도를 나타나는 것으로 조사되었다.

주제어 : 지정폐기물, 규제 중금속, 중금속 함량

1. 서론

산업기술 발달과 생활수준의 향상으로 생활폐기물과 사업장 폐기물의 발생량은 증가하고 아울러 다양한 유해물질이 배출되어 주변 환경의 오염이 가속화되고 있는 실정이다.^{1~5)} 소각 잔재물, 분진 등은 유해 중금속을 상당량 함유하고 있는 것으로 보고되고 있고, 생산업종의 다양화, 제조공정의 변경, 신제품의 개발 등으로 인하여 유해물질의 함량 및 종류가 변화하고 있다.^{6,7)}

최근 들어 스톡홀름 협약 등 유해물질 관련 국제협약이 발효되고, 유럽연합을 중심으로 새로운 개념의 제품 환경 규제가 발효됨에 따라, 이러한 유해물질이 인간의 건강에 미치는 영향 등 독성을 고려한 총합량 시험방법을 채택하고 규제 항목수나 규제기준도 점점 강화하고 있는 실정이다.¹⁰⁾

또한, 우리나라 해양수산부에서는 해양투기 폐기물을 기존의 용출시험방법에서 함량시험방법에 의해 관리하는 방안으로 해양오염방지법을 개정하였다. 그러므로 유해폐기물에 대해서도 국제적 동향에 맞춰 합리적으로 관리하기 위하여 총합량 배출 특성을 파악, 조사하여 관리하여야 한다.^{11~15)}

본 연구에서는 우리나라에 아직 함량 시험방법이 확립되어 있지 않아 선진국의 함량 분석방법을 비교·검토하여 우리나라 폐기물관리법에서 규제되고 있는 Cu, Pb, CN, Cr(VI) 등 무기금속물질류의 함량 배출 특성을 알아보고자 수행하였다.

2. 실험방법

시료채취는 매년 발간되는 통계자료, 지정폐기물 발생현황과 울바로시스템에 등록된 배출업소 약 41,000여개 업체를 대상으로 9개 주요 지정폐기물 배출업종 중 200개 표

[†] Corresponding author
E-mail: jeonsa@korea.kr
Tel: 032-560-7915

Fax: 032-568-2039

본사업장을 선정하였다. 표본업체 선정은 통계적 기법인 비례층화추출법을 이용하여 90개 대상 사업장을 최종 선정하였다. 폐기물시료 채취업소는 폐기물의 발생량과 우리나라 산업분류코드를 참고하여 섬유제품 제조업; 봉제의복 제외(17), 봉제의복 및 모피제품 제조업(18), 가죽·가방 및 신발 제조업(19), 코크스·석유정제품 및 핵 원료 제조업(23), 화학물 및 화학제품 제조업(24), 1차 금속산업(27), 전자부품, 영상·음향 및 통신장비 제조업(32), 목재 및 가구(20/36), 기타 기기 관련(33/34/35) 9개 업종의 사업장에서 폐수처리오니, 폐촉매, 폐주물사, 공정오니, 소각재, 분진 등 10종의 시료 108건을 채취하여 분석하였다.

채취된 시료 중의 중금속을 AAS나 ICP-AES로 분석하기 위해서는 시료를 전처리하여야 한다. 전처리 방법이란 가용성인 음이온이나 양이온으로 만드는 조작을 말하는 것으로, 투명용액을 만드는 과정이다. 폐기물관리법의 관리대상 무기금속류 7종에 대해 분석하였으며 시험방법은 국내에는 함량시험방법이 확립되어 있지 않아 US EPA SW-846¹⁶⁾ 및 일본의 시험방법²¹⁾을 비교·검토하였다(Table 1).

Table 1. Analytical method and instrumental analysis

Element	Method	Instrumental analysis
Cu, Pb, Cd, T-Cr	EPA 3050B17	FAAS
As	EPA 3050B	ICP-AES
Cr(VI)	EPA 3060A18	UV-VIS
CN	EPA 9010C19	UV-VIS
	EPA 901320	
	JIS K01023821	

중금속의 전처리 방법 중 가장 많이 활용되는 산분해 전처리를 제시한 US EPA 3050B¹⁷⁾ 방법은 중금속의 종류에 따라 사용하는 산의 종류 및 분석기기를 달리하여 3가지 방법으로 구분할 수 있다. CN은 중류법으로 Cr(VI)는 US EPA의 알칼리 분해 전처리방법으로 분석하였으며, Fig. 1에 제시하였듯이 선행연구^{12~14)}에서 확립한 함량시험방법(안)을 이용하여 채취된 시료를 분석하였다. 분석 결과의 신뢰도를 확보하기 위해 분석 대상 항목별 폐기물 인증표준물질(CRM)을 확보하고 분석을 수행한 후 결과를 제시하였다.

NIST 2781 (Domestic sludge), NIST 2782 (Industrial sludge), NIST 1633b (coal fly ash) 및 NIST 2711 (soil)의 인증표준물질을 확보하여 실험을 수행하였다.

Table 2. Status of sample in wastes

Waste type	Element		
	Cu · Pb · Cd · As · T-Cr	Cr(VI)	CN
Sludge	63	13	27
Dust	18	7	12
Catalyst	5	-	2
Wood	5	-	4
Cinder	9	2	5
Molding sand	3	-	2
Adsorbent	3	-	2
Sand	1	-	-
Fiber	1	-	1
Total	108	22	55

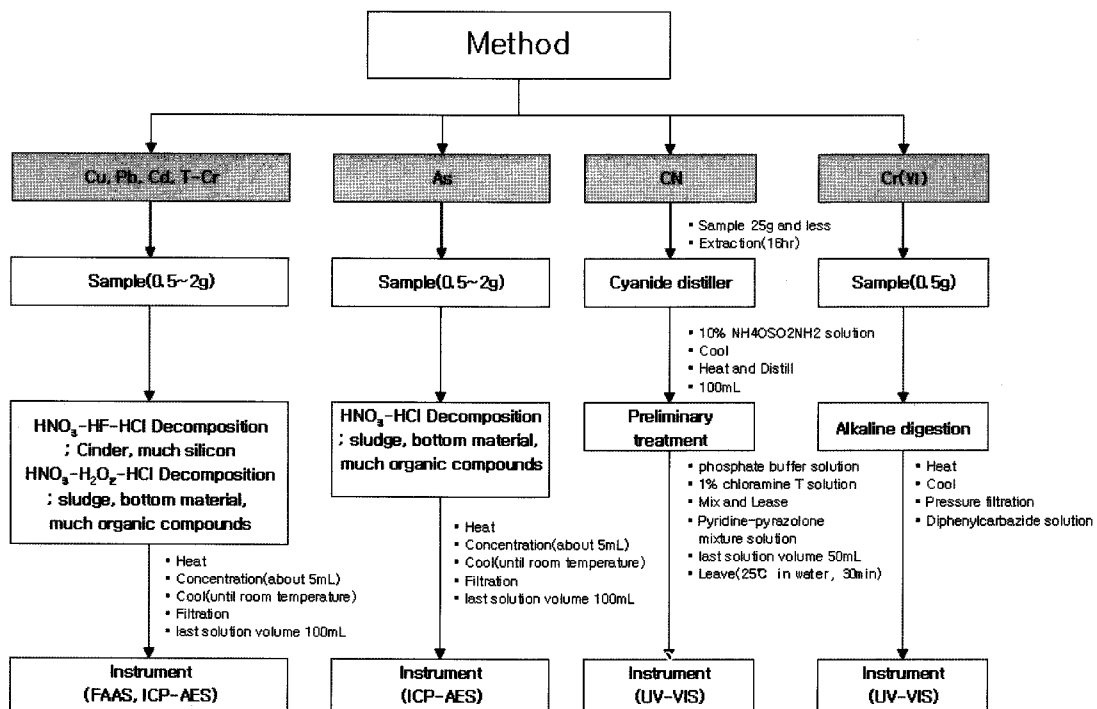


Fig. 1. Flow chart of test method procedure.

3. 결과 및 고찰

Table 2에서는 지정폐기물 배출업소 90개 사업장에서 채취한 시료 및 분석항목 현황을 나타내었으며, 폐기물관리법의 규제대상 중금속류를 Fig. 1에 제시된 분석방법으로 전처리하여 분석한 표준인증물질 분석결과를 Table 3에 제시하였다.

분석결과가 폐기물 표준인증물질이 제시하고 있는 농도 범위를 만족하고 있어 분석결과의 신뢰도를 어느 정도 확보하였다고 판단되며 시료 108건을 분석한 결과는 외국의 함량기준⁹⁾과 비교하였다(Fig. 2).

Table 4에서는 폐기물 중 무기금속물질류 7종에 대한 분석결과를 정리하여 나타내었다. 중금속 함량 분석결과를 살펴보면, Cu와 Pb는 Fig. 3, 4에서 보듯이 폐수처리오니, 분진 및 소각재 등에서 수만 mg/kg 정도의 농도로 검출되었다. Cu는 코크스·석유정제품 및 핵 원료 제조업(23),

Table 3. The analytical results of CRM in wastes

Element	CRM	Method ^{12,13)}	recovery (%)
Cu	NIST 2781	HNO ₃ -H ₂ O ₂ -HCl	89.6
	NIST 2782		102.1
Pb	NIST 2781	HNO ₃ -H ₂ O ₂ -HCl	137.6
	NIST 2782		89.6
Cr(VI)	NIST 1633b	EPA 3060A	94.5
CN	NIST 2711	EPA 9010C, 9013	97.5

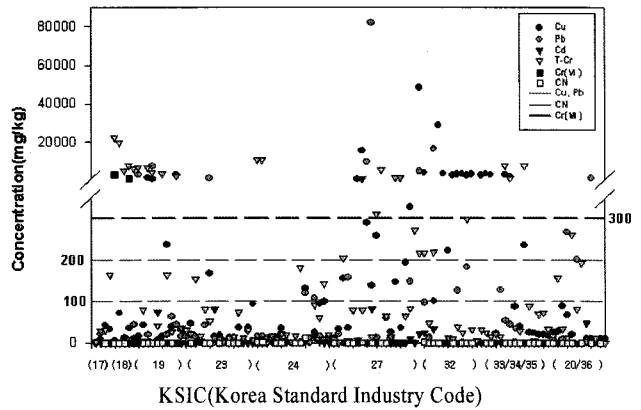


Fig. 2. The analytical results of Total samples (n=108).

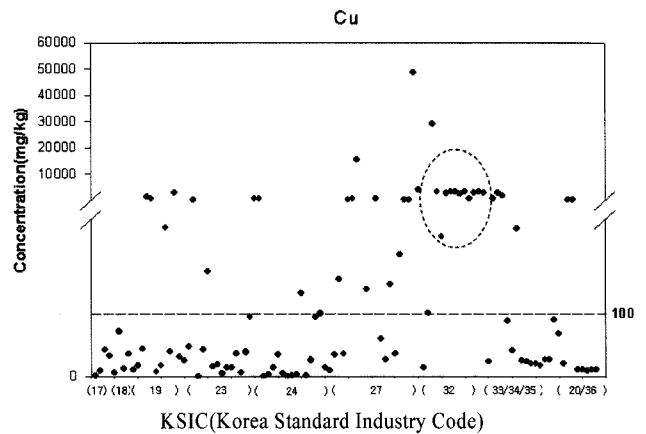


Fig. 3. The analytical results of Cu in wastes.

Table 4. Average concentration of hazardous materials in wastes

Section		Cu	Pb	Cd	T-Cr	Cr(VI)	CN	As
Austria standard		100	100	-	-	300	200	50
Waste type	Sample							
Waste water treatment sludge	46	1855.141 (1.273 ~ 48585.000)	555.47 (N.D ~ 16494.00)	4.094 (N.D ~ 74.750)	1791.07 (1.40 ~ 19640.00)	100.48 (N.D ~ 1002.00)	20.75 (N.D ~ 449.00)	N.D (N.D)
Process sludge	17	1956.729 (N.D ~ 28896.000)	3.44 (N.D ~ 20.60)	5.718 (N.D ~ 80.800)	604.01 (N.D ~ 7726.00)	N.D (N.D)	N.D (N.D ~ 0.01)	N.D (N.D)
Dust	18	1301.456 (5.600 ~ 15485.000)	5141.66 (N.D ~ 81760.00)	51.733 (N.D ~ 838.333)	1847.28 (13.60 ~ 22132.00)	414.26 (N.D ~ 2899.80)	0.08 (N.D ~ 0.82)	N.D (N.D)
Catalyst	5	15.014 (4.200 ~ 36.500)	1.83 (N.D ~ 9.17)	0.200 (N.D ~ 1.000)	23.56 (2.00 ~ 74.00)	- -	N.D (N.D)	N.D (N.D)
Wood	5	10.760 (9.800 ~ 11.400)	219.12 (N.D ~ 1088.80)	10.280 (N.D ~ 47.000)	3.48 (N.D ~ 11.60)	- -	0.02 (N.D ~ 0.04)	N.D (N.D)
Cinder	9	400.424 (N.D ~ 1370.500)	1012.27 (N.D ~ 7517.00)	0.673 (N.D ~ 5.200)	1285.16 (15.80 ~ 6583.33)	1.13 (N.D ~ 2.26)	0.01 (N.D ~ 0.04)	N.D (N.D)
Molding sand	3	21.800 (20.600 ~ 24.000)	N.D (N.D)	N.D (N.D)	49.07 (4.40 ~ 73.00)	- -	0.17 (N.D ~ 0.28)	N.D (N.D)
Adsorbent	3	58.267 (18.400 ~ 131.600)	40.80 (N.D ~ 120.00)	0.600 (N.D ~ 1.8)	36.33 (10 ~ 88.60)	- -	3.80 (N.D ~ 11.36)	N.D (N.D)
Sand	1	36.200 (36.200)	157.60 (157.60)	N.D (N.D)	6.00 (6.00)	- -	0.07 (0.07)	N.D (N.D)
Fiber	1	1.571 (1.571)	N.D (N.D)	N.D (N.D)	2.14 (2.14)	- -	- -	N.D (N.D)

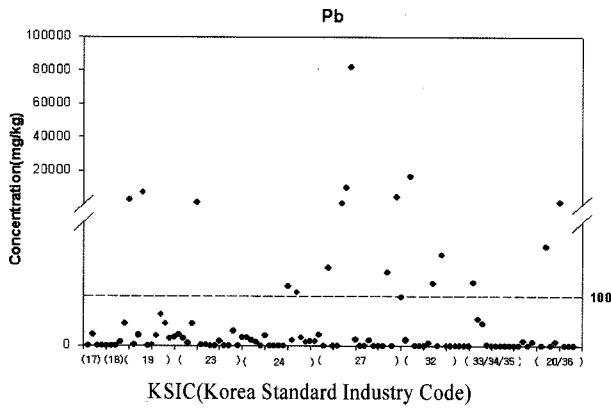


Fig. 4. The analytical results of Pb in wastes*.

1차 금속산업(27), 전자부품, 영상·음향 및 통신장비 제조업(32)에서 발생된 폐기물에서 검출되었으며 Pb은 1차 금속산업(27)에서 상대적으로 높게 검출되었다.

또한 총 크롬을 분석한 결과 봉제의복 및 모피제품 제조업(18), 가죽·가방 및 신발 제조업(19), 코크스·석유정제품 및 핵 원료 제조업(23), 1차 금속산업(27), 기타 기기 관련(33/34/35) 업종에서 수백~수만 mg/kg까지 검출되었는데 그 중 오스트리아 규제기준 300 mg/kg 이상 검출된 시료에 한하여 Cr(VI)을 분석한 결과, 봉제의복 및 모피제품 제조업(18)에서 발생된 분진, 폐수처리오니를 제외하고는 모두 오스트리아 규제기준 300 mg/kg 이내로 검출되었다.

그 밖에 CN은 1차 금속산업(27)의 폐수처리오니에서 검출되었고 Cd과 As는 검출되기는 하지만 108건의 시료 중 매우 적은 시료에서 검출되어 추가적인 검토가 필요할 것으로 판단된다.

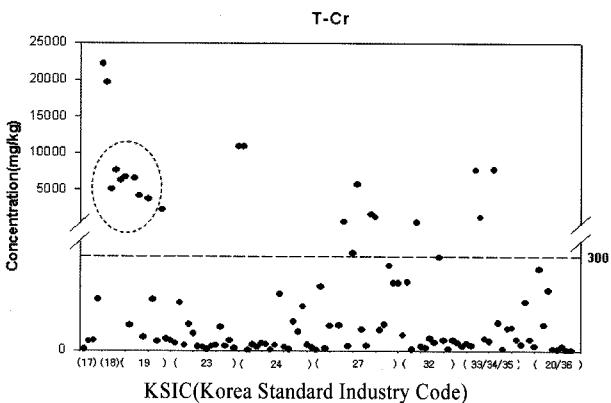


Fig. 5. The analytical results of Total Cr.

* (17); Textile goods production
 (18); Sewing clothes and Fur goods production
 (19); Leather·Bag and Shoes production
 (23); Cokes·Petroleum refining goods and nuclear raw material production
 (24); Chemical compound and Chmical goods production
 (27); Primary metalworking industry
 (32); Electron parts·Images·Sound·Communication equipment production
 (33/34/35); Other instrument
 (20/36); Wood and Furniture

4. 결론

본 연구에서는 우리나라 산업분류코드 및 올바로 시스템 자료를 참고로 대표적인 업종 9개를 선정하였으며, 90개의 사업장에서 채취한 슬러지, 폐촉매 등 10종, 108건의 폐기물 시료를 선진국의 분석방법을 고려하여 제안한 함량시험방법으로 분석한 결과는 다음과 같다.

1) Cu는 전체적으로 9개 업종에서 모두 검출되었으나 오스트리아 규제기준 100 mg/kg보다 높게 검출된 폐기물은 코크스·석유정제품 및 핵 원료 제조업(23)에서 발생된 소각재, 분진과 1차 금속산업(27), 전자부품, 영상·음향 및 통신장비 제조업(32)에서 발생된 폐수처리오니, 공정오니, 분진이였다. 이는 일반적으로 구리는 석유화학공장, 금속 및 도금공장, 합금이나 전선, 전산, 기계용 재료로 널리 이용되는데 본 연구 결과에서도 이들 배출원에서 주로 높은 농도로 배출되는 것으로 조사되었다.

2) Pb은 1차 금속산업(27)에서 발생된 폐수처리오니와 분진에서는 Pb이 수백~수만 mg/kg으로 검출되었다. 납은 안료제조, 축전지제조, 화학공장, 합금제조 등에 주로 사용되므로 이들 산업공정의 폐기물에서 납이 고농도로 검출되는 것으로 나타났다.

3) Cr은 가죽무두질, 광택을 위한 표면처리, 염색, 도금공장, 석유정제, 촉매 등 공업 활동에 의한 환경방출로 주로 배출되는데 본 결과에서도 총크롬은 봉제의복 및 모피제품 제조업(18), 가죽·가방 및 신발 제조업(19), 코크스·석유정제품 및 핵 원료 제조업(23), 1차 금속산업(27), 기타 기기 관련(33/34/35) 업종에서 수백~수만 mg/kg까지 검출되었다.

4) Cd은 화합물 및 화학제품 제조업(24)과 1차 금속산업(27)에서, CN은 1차 금속산업(27)에서 검출되는 시료수가 많고 As는 미량으로 검출되었다. 그러나 보다 많은 사업장과 업종을 선정하여 추가적으로 시료를 확보한 후 추가 분석이 필요하다고 판단된다.

참고문헌

1. USA, Toxic Substance Control Act Inventory(1991).
2. 남궁완, 이동훈, 폐기물처리공학, 동화기술(2001).
3. 환경부, 유해화학물질 함유제품 관리현황 및 향후과제(2005).
4. Babara F. Bass etc., Toxic Watch, Inform, Inc.(1995).
5. George Tchobanoglous and Hilary Theisen, Integrated Solid Waste Management, McGraw-Hill, Inc.(1993).
6. 최협성, 김영희, 김균, 정인호, 이동호, 조정호, 변용진, 이근선, 전상수, “산업장 폐기물의 유해 중금속 함량 조사”, 춘계학술연구발표회 논문초록집, 대한환경공학회, pp. 514~515(1998).
7. 박주량, 김백영, 김진한, 정종태, 박수영, “생활쓰레기 소

- 각재의 중금속 함량 및 용출특성에 관한 연구,” 한국환경관리학회, **8**(4), 427~433(2002).
8. 환경부, 폐기물관리법(2008).
 9. <http://www.umweltbundesamt.at/>
 10. EPA, RCRA Orientation Manual(2006).
 11. <http://www.epa.gov/epadswer/hazwaste>.
 12. 국립환경과학원, 지정폐기물 중 신규 유해물질의 항목 설정 및 시험방법 확립에 관한 연구(I), (2004).
 13. 국립환경과학원, 지정폐기물 중 신규 유해물질의 항목 설정 및 시험방법 확립에 관한 연구(II), (2005).
 14. 국립환경과학원, 지정폐기물 중 미규제 유해물질 규제 항목 확대에 관한 연구(I), (2006).
 15. 전태완, 신선경, 이정아, 이형섭, “지정폐기물 중 미규제 중금속류의 용출특성,” 대한환경공학회지, **30**(2), 213~217(2008).
 16. US EPA SW-846(2008).
 17. US EPA Method 3050b, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils(2007).
 18. US EPA Method 3060a, Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium(2007).
 19. US EPA Method 9010C, Total And Amenable Cyanide Distillation(2008).
 20. US EPA Method 9013, Cyanide Extraction Procedure for Solids and Oils(2008).
 21. 국립환경과학원, 일본의 하수오니 시험방법(2003).