

폐지와 폐목재에서의 잔류성 유기오염물질의 농도 및 배출원 추정 Levels of Persistent Organic Pollutants in Waste Paper and Waste Lumber and Evaluation of their Sources

황인규 · 이인석 · 오광중 · 김지원* · 박홍석** · 오정은[†]

In-Kyu Hwang · In-Seok Lee · Kwang-Joong Oh · Ji-Won Kim* · Hung-Suck Park** · Jeong-Eun Oh[†]

부산대학교 사회환경시스템공학과 · *울산대학교 청정자원순환연구센터 · **울산대학교 건설환경공학부

Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University

*Center for Clean Technology & Resource Recycling, University of Ulsan

**Department of Civil and Environmental Engineering, University of Ulsan

(2009년 11월 11일 접수, 2010년 9월 30일 채택)

Abstract : We investigated the concentration and the sources of ubiquitous persistent organic pollutants [i.e., 17 toxic polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), 12 coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs), and 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)] in waste papers and lumbers from industrial complexes. The total concentrations in waste papers and lumbers ranged from 9.69~176.77 pg/g-dry and 0.14~0.25 pg/g-dry for 17 PCDD/Fs, 109.95~4097.25 pg/g-dry and 28.23~59.88 pg/g-dry for 12 Co-PCBs and 9.30~52.18 ng/g-dry and 0.82~1.82 ng/g-dry for 16 PAHs respectively. Generally, the concentration of these pollutants in waste papers was higher than those in waste lumbers. OCDD was dominant in waste papers and lumbers and the PCDD/F patterns of these samples were similar with that of stack gas. The distribution patterns of Co-PCBs in wastes were related with commercial PCB products, indicating the effect of commercial PCB products on ubiquitous environment. The diagnostic ratios of several PAH compounds in waste paper showed that they were related with pyrogenic sources.

Key Words : PCDD/Fs, Co-PCBs, PAHs, Waste Paper, Waste Lumber

요약 : 본 연구는 산업 현장에서 나오는 폐지, 폐목재에 함유되어 있는 17종 PCDD/Fs, 12종 Co-PCBs, 16종 PAHs 농도 수준과 이들의 발생원 추적을 위해 수행되었다. 농도 수준은 폐지와 폐목재 순으로 PCDD/Fs는 9.69~176.77 pg/g-dry, 0.14~0.25 pg/g-dry, Co-PCBs는 109.95~4097.25 pg/g-dry, 28.23~59.88 pg/g-dry, PAHs는 9.30~52.18 ng/g-dry, 0.82~1.82 ng/g-dry로 조사되었으며, 모든 대상물질은 폐목재보다 폐지에서 더 높은 농도로 검출되었다. PCDD/Fs 중 OCDD가 가장 높은 농도로 검출되었으며, 소각로 배출가스 중 다이옥신과 유사한 패턴을 보였다. Co-PCBs 이성질체 분포 패턴은 상용 PCB 제품의 이성질체 분포 패턴과 유사하게 나타나 이로 인한 오염으로 판단되었고, PAHs의 경우 특정 화합물의 농도비를 이용하여 추정된 결과 폐기물 소각과 같은 연소와 관련이 있음을 알 수 있었다.

주제어 : PCDD/Fs, Co-PCBs, PAHs, 폐지, 폐목재

1. 서론

지속적인 산업 발전에 따른 문명의 발달은 인류의 생활 수준을 향상시킨 반면 많은 양의 폐기물 발생과 과도한 에너지의 사용으로 인류의 지속가능한 성장을 위협하고 있다. 우리나라는 2000년 이후 폐기물 발생량에 있어 평균 5% 이상의 꾸준한 증가를 보여 왔으며 1인당 에너지 사용량에 있어서는 2000년 대비 2008년 20% 정도 증가하였으나, 에너지 수입비용은 250%가 넘는 증가를 보였다.^{1,2)} 이러한 문제는 환경 보전 및 자원 재활용에 대한 우리의 인식을 꾸준히 변화시키고 있으며 자원의 재활용 및 에너지화의 중요성이 더욱 부각되고 있는 추세이다.

이 중 폐기물은 다양한 용도로 재활용되거나 연소를 통한 에너지원 회수 등 주요한 원료 물질로 다시 인식되고 있다. 이러한 폐기물 에너지 중 특히 가연성 유기물질로서 소각에 의해 비교적 쉽게 열에너지로 전환될 수 있는 폐지와 폐목

재에 대한 관심이 증가하고 있다. 정부에서도 “2008년 폐기물 에너지화 종합대책”을 통해 “폐기물 관리법”의 ‘에너지 회수기준’을 만족하는 1등급 폐목재에 대해 에너지 회수율로 사용할 수 있도록 법적 완화조치를 실시하였다.³⁾

이렇듯 지속적으로 증가될 것으로 예상되는 폐기물 에너지의 수요를 고려할 때 폐기물에 함유되어 있는 유해 오염물질은 또 다른 환경문제로서 인식되고 있다. 폐기물 에너지 사용이 자원 재순환과 화석 에너지 사용 저감과 같은 친환경적인 활동으로 평가 받기 위해서는 폐기물에 함유되어 있는 유해물질들의 위해성까지 고려해야 한다. 폐기물 재활용 과정에서 고려해야 할 오염물질들 중 대표적인 물질은 최근 국내외적으로 많은 규제가 이루어지고 있고, 유해성에 대해서도 많이 알려진 다이옥신류(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and furans: PCDD/Fs), 다염화바이페닐류(polychlorinated biphenyls: PCBs), 다환방향족탄화수소류(Polycyclic aromatic hydrocarbons: PAHs) 등이 있다. PCDD/

[†] Corresponding author E-mail: jeoh@pusan.ac.kr Tel: 051-510-3513 Fax: 051-582-3965

Fs와 PAHs는 불완전 연소과정에서 발생하는 비의도적인 배출물질로서 호흡이나 음식물 섭취 등 여러 경로를 통해 인체에 농축되어 발암, 기형 등을 일으키는 내분비계장애물질로 잘 알려져 있다. 또한 PCBs는 절연유, 복사지, 페인트 등에 사용하기 위해 인위적으로 합성되었으며 폐기물의 불완전 연소에 의해서도 합성될 수 있다. 한편, 두개의 벤젠 고리가 평면상에 위치하는 코플라나 PCBs (Coplanar-PCBs: Co-PCBs)는 그 유해성이 PCDD/Fs와 유사한 수준에 이른다고 보고되었다.⁴⁾ 이들 오염물질은 미량이라 할지라도 폐지나 폐목재에 함유되어 있을 경우, 환경에 쉽게 노출될 수 있고 사용 후 회수가 어렵기 때문에 결국 환경오염을 일으킬 가능성이 크다. Co-PCBs와 PCDDs/Fs는 이미 스톡홀름 협약을 통해서 전 세계적인 규제가 이루어지고 있으며 PAHs 16종에 대해서도 미 환경청(Environmental Protection Agency: EPA)에서 우선 감시 대상물질로 지정 관리하고 있다.^{5,6)}

이러한 유해물질들에 대해서는 내분비계장애물질 환경잔류실태 조사, 하천·호소 퇴적물 모니터링 사업 등 다양한 국내 환경매체에 대한 모니터링이 실시되고 있으나^{7,8)} 폐기물에 대해서는 하·폐수 슬러지 및 폐유와 같은 지정 폐기물에서만 조사가 이루어졌을 뿐⁹⁾ 재활용 가능한 폐기물에서의 유해물질 조사는 부족한 실정이다. 국외 연구에서도 폐기물 내의 유해 오염물질 조사에 있어 하·폐수 슬러지 외의 재활용 가능한 폐기물을 대상으로 수행한 연구는 드물며, 대부분 폐기물 소각에 초점이 맞추어져 있다. 따라서 본 연구에서는 폐지와 폐목재를 대상으로 PAHs, PCDD/Fs, Co-PCBs를 분석하여 재활용 가능한 폐기물에 함유되어 있는 미량오염물질의 농도 수준 및 분포를 파악하고 배출원을 추정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료 준비

울산은 다양한 업종의 산업공단이 위치한 지역적 특성으로 인해 전국에서 가장 많은 폐기물 자원을 보유한 지역으로 평가되고 있다.¹⁰⁾ 울산지역에 위치한 다양한 산업공단 중 제지(WP-A), 석유화학(WP-B), 화학(WP-C), 섬유(WP-D) 업종의 사업장에서 폐지 시료를 채취하였으며, 중공업(WL-A), 자동차(WL-B) 업종의 사업장에서 폐목재 시료를 채취하였

다. 이들 시료는 사업장 폐기물로 배출되는 가장 일반적인 형태의 폐기물로서 배출된 후 실외 폐기물 보관장에 야적된 채 보관되어 있었으며, 폐지는 폐 포장용지 및 폐박스에서, 폐목재는 원목 파레트 및 원목 포장상자에서 각각 채취하였다. 이때 각 시료는 제품 제조 공정에 직접 관여하지 않은 것을 사용하였다. 채취된 시료는 동결건조를 거친 후 분쇄하여 냉동 보관하였고, 분석 시에는 분석 항목별로 10~20 g을 이용하였다. 시료의 추출은 Co-PCBs와 PAHs에 대해서는 아세톤과 헥산 혼합 용액(V/V, 1:1)을, PCDD/Fs는 톨루엔으로 속슬렛을 이용하여 16시간 이상 실시하였고 추출된 용매는 회전증발농축기에서 1~2 mL까지 농축시켜 정제용 시료로 하였다.

2.2. 전처리

분석 대상물질은 미국 환경 보호청(US EPA)의 우선감시 물질 목록에 포함된 16종 PAHs와 PCBs 중 독성이 알려진 Co-PCBs 12종, PCDD/Fs 17종을 대상으로 하였다(Table 1). 각각 참조된 실험분석법(EPA TO-13A, EPA 1613, EPA 1668A, 내분비계장애물질 측정분석방법, 잔류성 유기오염물질 공정시험 방법)에 따라 실리카겔/알루미나 크로마토그래피를 이용하여 전처리하였으며(Fig. 1), 정제용 내부 표준물질과 실린지 첨가용 내부 표준물질을 각각 주입하여 내부표준법으로 정량하였다. PAHs의 정제용 내부표준물질로는 동위원소 치환체 5종이 용해된 혼합 표준물(Z-014J)과 실린지 첨가용 내부표준물질(p-Terphenyl-d14)을 Accustandard사로부터 구매하여 사용하였으며, Co-PCBs, PCDD/Fs의 분석에 사용된 정제용 내부 표준물질(Co-PCBs: 68A-LCS, PCDD/Fs: 1613-LCS)과 실린지 첨가용 내부표준물질(Co-PCBs: 68A-ISS, PCDD/Fs: 1613-ISS)은 Wellington laboratory로부터 구매하여 사용하였다.

2.3. 기기분석 및 정도관리

PAHs는 가스크로마토그래피-질량선택검출기(Agilent 6890 GC/5973 MSD, USA)를 이용하였고, Co-PCBs와 PCDD/Fs는 가스크로마토그래피-고분해능 질량분석기(Agilent 6890 GC/JMS 800D, Japan)를 사용하여 분석하였다. GC 컬럼은 모두 DB-5MS (60 m length×0.32 mm I.D.×0.25 μm film thickness, J&W Scientific)를 사용하였다. 각 분석대상 물질별 내부표준물질의 회수율은 PAHs는 92.6±41.0%, Co-PCBs

Table 1. Target compounds in this study

Compounds	
PAHs (16)	Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Indeno[1,2,3-c,d]pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Benzo[g,h,i]perylene
Co-PCBs (12)	IUPAC No. (#77, #81, #105, #114, #118, #123, #126, #156, #157, #167, #169, #189)
PCDD/Fs (17)	2,3,7,8-TetraCDD, 1,2,3,7,8-PentaCDD, 1,2,3,4,7,8-HexaCDD, 1,2,3,6,7,8-HexaCDD, 1,2,3,7,8,9-HexaCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD, 1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDD, 2,3,7,8-TetraCDF, 1,2,3,7,8-PentaCDF, 2,3,4,7,8-PentaCDF, 1,2,3,4,7,8-HexaCDF, 1,2,3,6,7,8-HexaCDF, 1,2,3,7,8,9-HexaCDF, 2,3,4,6,7,8-HexaCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF, 1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF

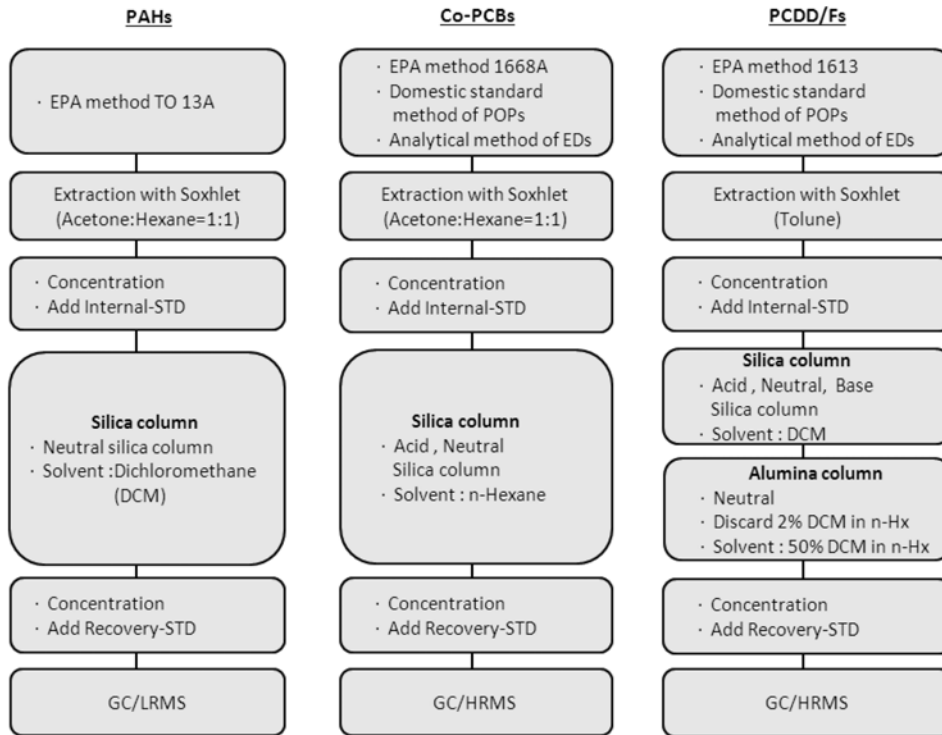


Fig. 1. Analytical methods on target compounds.

70.6±10.6%, PCDD/Fs 72.3±13.4%로 나타났다. 각각의 정량한계(Limit of quantification)는 S/N ratio가 10 이상인 농도를 기준으로 구하였으며 PAHs와 Co-PCBs는 모든 이성질체에서 각각 0.5 ng/g-dry, 0.5 pg/g-dry이며, PCDD/Fs는 이성질체에 따라 0.01~0.1 pg/g-dry으로 조금씩 차이가 있었으며 OCDD/F가 0.1 pg/g-dry로 가장 높은 정량한계를 나타냈다.

2.4. 통계분석

주성분 분석(Principal Component Analysis: PCA)은 다변량 통계 기법에서 폭넓게 사용되는 방법으로 서로 연관된 측정변수들의 선형 조합을 통해 전체 분산을 설명할 수 있는 소수의 독립변수를 추출해 내는 과정이며,¹¹⁾ 근래에는 주로 오염물질의 오염원을 추정하는데 이용되고 있다. 본 연구에서는 조사 대상 물질 중 PCBs 발생원을 추정하기 위해 응용 통계 프로그램(SPSS 14.0K, USA)을 사용하여 PCA를 실시하였으며, 입력 변수는 이성질체별 농도를 총 농도로 나누어 표준화하여 사용하였고, 입력 변수 중 반수 이상 검출한계 이하인 시료는 분석 대상에서 제외하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐지와 폐목재에서의 대상 물질 농도

폐지와 폐목재에서 PAHs, Co-PCBs, PCDD/Fs 농도를 Table 2에 나타내었다.

17종의 PCDD/Fs는 0.14~176.77 pg/g-dry (0.00~2.64 pg WHO-TEQ/g-dry)의 농도 수준으로 폐목재(0.14~0.25 pg/g-dry)보다 폐지(9.69~176.77 pg/g-dry)에서 높은 농도로 검출되었으며, WP-D 시료에서 176.77 pg/g-dry로 가장 높게 검출되었다. 이는 폐목재에서 검출된 농도보다 수백 배 이상 높은 값이나, 국내 규제기준인 잔류성유기오염물질 관리법과 일본의 다이옥신 함유 폐기물 기준인 3 ng TEQ-WHO/g-dry에 크게 못 미치는 수준으로 조사되었다. 기존에 조사된 국내 환경시료의 농도와 비교하면 토양에서 2.3~630.4 pg/g-dry, 퇴적물에서 2.5~20.1 pg/g-dry, 소나무 잎에서 1.48~91.24 pg/g-dry 등이 보고된 바 있는데 폐지와 폐목재에서의 농도는 토양, 하천 퇴적물, 소나무 잎과 같은 환경 중에 분포하는 농도와 유사한 수준으로 나타났다.¹²⁻¹⁴⁾

12종의 Co-PCBs는 28.23~4097.25 pg/g-dry (0.00~3.21 pg WHO-TEQ/g-dry)의 농도 수준으로 검출되었다. 시료별로 다이옥신과 유사한 순서로 오염도가 확인되었으며 폐목재(28.23~120.32 pg/g-dry) 보다 폐지(59.88~4097.25 pg/g-dry)에서 높은 농도로 검출되었다. 특히 폐지 시료인 WP-C와 WP-D 시료에서는 나머지 시료에 비해 20~200배 높은 농도로 검출되었다. 상대적으로 높은 농도로 검출된 WP-C와 D를 제외한 나머지 폐지, 폐목재의 농도 수준은 우리나라 하천 퇴적물에서의 농도(1.8~261.1 pg/g-dry), 토양에서 농도(176.42~861.78 pg/g-dry)와 유사한 수준으로 조사되었다.^{15,16)} 종이와 관련된 국내의 PCBs 관련 규제를 살펴보면, 국내의 경우 “제품의 포장 방법 및 포장재의 재질 등에 관한 규칙”에서 포장재에서의 PCBs 허용기준치를 10 mg/kg로 규정하고 있으며,¹⁷⁾ 독일에서는 폐목재를 이용하여 재활용

Table 2. Concentration levels of target compounds

Compounds		WP-A	WP-B	WP-C	WP-D	WL-A	WL-B	
PAHs (ng/g-dry)	Naphthalene	N.D.	N.D.	8.37	15.11	N.D.	N.D.	
	Acenaphthylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	Acenaphthene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	Fluorene	1.04	3.83	1.41	3.30	N.D.	N.D.	
	Phenanthrene	8.58	2.39	9.91	9.16	0.82	1.82	
	Anthracene	1.44	0.58	1.37	1.42	N.D.	N.D.	
	Fluoranthene	4.31	1.11	5.64	5.87	N.D.	N.D.	
	Pyrene	4.36	1.40	8.31	12.88	N.D.	N.D.	
	Benzo[a]anthracene	0.58	N.D.	N.D.	1.40	N.D.	N.D.	
	Chrysene	N.D.	N.D.	N.D.	3.05	N.D.	N.D.	
	Benzo[b+k]fluoranthene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	Benzo[a]pyrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	Benzo[g,h,i]perylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	Dibenzo[a,h]anthracene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Total		20.30	9.30	35.00	52.18	0.82	1.82	
PCDD/Fs (pg/g-dry)	T4CDD	2378	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	P5CDD	12378	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	H6CDD	123478	N.D.	N.D.	N.D.	0.33	N.D.	N.D.
		123678	N.D.	N.D.	N.D.	0.90	N.D.	N.D.
		123789	N.D.	N.D.	N.D.	0.73	N.D.	N.D.
	H7CDD	1234678	N.D.	1.65	6.30	17.24	N.D.	N.D.
	O8CDD	12346789	9.69	12.76	39.54	77.99	0.14	0.25
	T4CDF	2378	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	P5CDF	12378	N.D.	N.D.	N.D.	0.99	N.D.	N.D.
		23478	N.D.	N.D.	N.D.	1.69	N.D.	N.D.
		123478	N.D.	N.D.	1.00	4.29	N.D.	N.D.
	H6CDF	123678	N.D.	N.D.	0.86	3.52	N.D.	N.D.
		123789	N.D.	N.D.	N.D.	1.40	N.D.	N.D.
		234678	N.D.	N.D.	1.15	4.98	N.D.	N.D.
	H7CDF	1234678	N.D.	N.D.	4.83	23.45	N.D.	N.D.
		1234789	N.D.	N.D.	1.14	4.96	N.D.	N.D.
	O8CDF	12346789	N.D.	0.52	8.28	34.30	N.D.	N.D.
	Total		9.69	14.93	63.11	176.77	0.14	0.25
Co-PCBs (pg/g-dry)	T4CB	3,3',4,4' (#77)	13.76	23.22	246.68	556.35	6.47	N.D.
		3,4,4',5' (#81)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		2,3,3',4,4' (#105)	27.92	59.34	499.93	942.10	12.71	8.74
		2,3,4,4',5' (#114)	7.22	8.16	64.10	115.16	N.D.	N.D.
	P5CB	2,3',4,4',5' (#118)	48.45	107.61	972.40	1753.51	32.32	19.49
		2',3,4,4',5' (#123)	4.13	8.34	83.79	185.22	4.62	N.D.
		3,3',4,4',5' (#126)	N.D.	N.D.	16.27	30.45	N.D.	N.D.
		2,3,3',4,4',5' (#156)	5.43	13.99	175.81	333.48	2.28	N.D.
	H6CB	2,3,3',4,4',5' (#157)	1.35	2.95	33.53	54.60	N.D.	N.D.
		2,3',4,4',5,5' (#167)	1.71	4.86	64.92	126.40	1.49	N.D.
		3,3',4,4',5,5' (#169)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	H7CB	2,3,3',4,4',5,5' (#189)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Total		109.95	228.45	2157.42	4097.25	59.88	28.23

WP: waste paper, WL: waste lumber

목재 칩을 생산할 경우 원료 목재에는 PCBs가 5 mg/kg 이하로 검출되어야 한다고 규정하고 있다.¹⁸⁾ 이 두 가지 범령에서 규정된 농도가 총 PCBs를 기준으로 한 값임을 감안한다 해도 본 연구에서 다루는 폐지와 폐목재에서 검출된 Co-PCBs의 농도는 이에 비해 상당히 낮은 수준으로 나타났다.

PAHs 16종의 경우, 폐지 및 폐목재 시료에서 0.82~52.18 ng/g-dry의 농도로 검출되었으며, 시료별 오염도에 있어서는 본 연구의 다른 분석대상 물질과 동일하게 폐목재(0.82~1.82 ng/g-dry) 보다 폐지(9.30~52.18 ng/g-dry)에서 높은 농도로 나타났다. 본 연구에서 분석된 폐지 및 폐목재에서의 PAHs 분석결과는 국내 토양에서의 농도 수준(50.0~1942.5 ng/g-dry) 및 하천 퇴적물의 농도 수준(불검출~1756.1 ng/g-dry)과 비슷하거나 낮은 수준을 나타냈다.^{15,19)}

3.2. 분포 패턴을 이용한 오염경로 및 배출원 추정

3.2.1. PCDD/Fs

PCDD/Fs는 환경 중에서 비교적 안정한 물질로 발생원에서의 이성질체 분포 패턴이 수용체에 그대로 전달되어, 검출된 이성질체의 패턴 비교를 통해 대략적인 발생원 추적이 가능하다고 알려져 있다. 대표적인 배출원으로는 폐기물 소각으로 인한 배출가스, 제지공정의 염소 표백과정에서 배출되는 페수와 Pentachlorophenol (PCP), Chloronitrofen (CNP) 등과 같은 상업용 화합물에 불순물로 함유된 것 등이 있으며, 이외에 철광석 소결로의 배출가스, 염료, 폐 오일 등에 함유되어 있는 것으로 알려져 있다.²⁰⁾ 따라서 본 연구에서는 폐지 및 폐목재에서 검출된 PCDD/Fs 이성질체 패턴과 이미 알려진 각종 다이옥신 배출원에서의 이성질체 패턴을 비교해서 오염경로를 추정하고자 하였다.

분석 대상 폐지와 폐목재 시료 중 상대적으로 고농도로 나타난 WP-C, WP-D에서 OCDD, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD가 주된 이성질체로 나타났으며, 이 외 시료에서는 OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD만이 검출되어 주로 고염화 PCDDs가 우세하게 검출되는 것으로 나타났다 (Fig. 2(a)). 한편 PCDD/Fs를 불순물로 함유하고 있는 대표적인 유기 염소계 농약류인 PCP는 OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF가 주요 이성질체로 구성되어 있으며 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF에 비하여 OCDF의 비율이 더 높은 것으로 알려져 있다.^{21,22)} CNP의 경우에는 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD가 높은 비율을 나타내어 지표 이성질체로²¹⁾ 간주되고 있는 반면 소각로 배가스에는 OCDF, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 및 저염소 플란류가 특징적인 이성질체로 알려져 있다.²³⁻²⁵⁾ 이러한 이성질체 분포를 분석 대상 시료와 비교했을 때 폐지와 폐목재의 이성질체 패턴에서는 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF가 OCDF보다 높은 비율을 차지하고 있었으며, OCDD의 비율이 40~60% 수준으로 PCP에서의 분포비율(60~90% 이상)과는 차이가 있었다. 또한 CNP의 주요 지표 이성질체인 HxCDF가 검출되지 않아 CNP와도 상

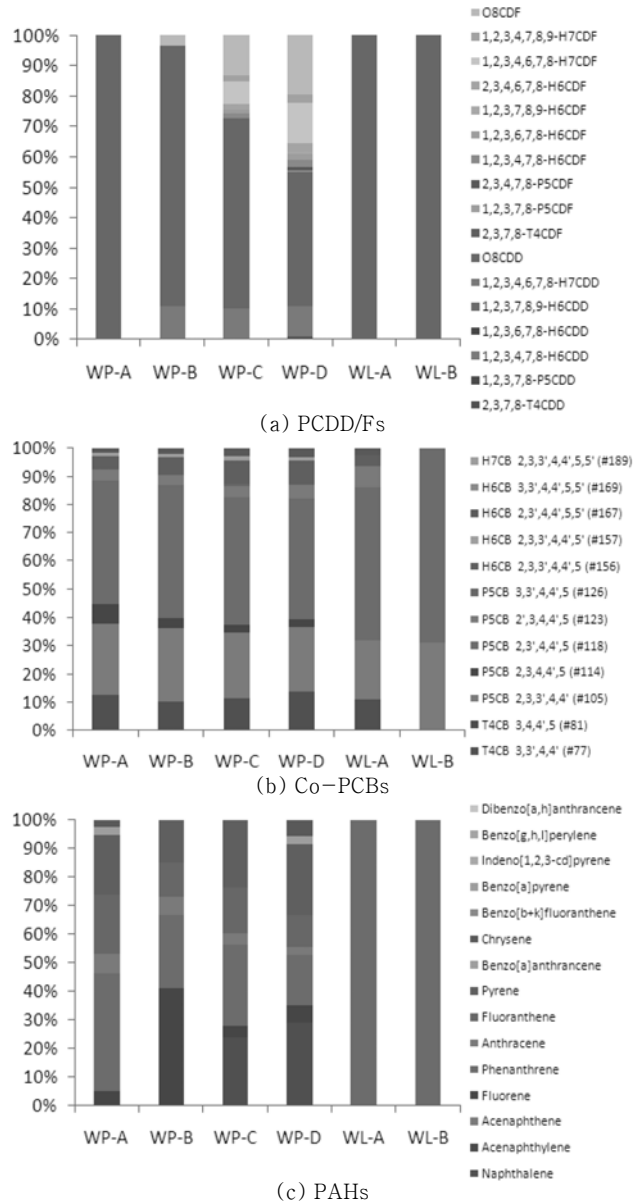


Fig. 2. Distribution patterns of (a) PCDD/Fs, (b) Co-PCBs and (c) PAHs in waste lumbers and papers.

관관계가 없는 것으로 나타났다. 반면 폐지와 폐목재의 분포 패턴은 OCDF, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD가 우세한 소각로 배가스와 유사하여 대기 중 PCDD/Fs와 관계가 있을 것으로 판단되며, 대기침적에 의한 오염 영향으로 예상할 수 있다. 이러한 이성질체의 분포는 PCDD/Fs의 대기침적에 의한 토양에서의 분포와도 유사한 것으로 조사되었으며^{14,25)} 이미 많은 연구에서 대기침적을 환경 중 PCDD/Fs의 중요한 오염 경로로 설명하고 있다.^{14,24,26)} 또한 Lohmann은 가스상 침적을 통한 흡착 과정, 입자상 침적, 비로 의한 습식 침적이 대기 중 PCDD/Fs의 주요 침적 메커니즘이라고 설명하고 있다.²⁷⁾ 본 연구에서 시료로 사용된 폐지와 폐목재는 생산 공정과 무관한 포장, 이송용 자재들로 산업 공정에서의 오염을 배제할 수 있고, 폐기물 보관장에 야적된 시료라는 점에서 대기침적에 의한 오염 가능

성을 예상할 수 있다. 반면 폐지 시료는 표백 공정을 거치지 않는 골판지를 사용하였기 때문에 제지공정에서 발생하는 다이옥신과는 관계가 없을 것으로 판단되며, 원목 파레트의 경우도 화학적 처리를 거치지 않은 원목을 사용하기 때문에 생산 과정에서 PCDD/Fs 영향을 고려하지 않았다.

3.2.2. Co-PCBs

환경 중 PCBs의 주요 노출 경로로는 상업용 PCB 제품 자체의 누출과 소각 시 폐기물에 함유된 PCBs가 열적으로 완전 파괴 또는 완전 연소되지 않고 배출되는 경우와 열처리 시설, 소각로 내부, 냉각지역(Cooler Zone)에서 염화벤젠 등의 전구물질 중합반응(Dimerisation) 및 염소화반응(Chlorination) 등에 의해 생성되는 경우를 들 수 있다.²⁹⁾ 그 중 상업적으로 사용되었던 PCBs가 처리되지 않은 채로 누출되거나 처리과정 중 완전히 파괴 되지 않고 배출되는 경

우가 가장 큰 비중을 차지한다고 알려져 있으며³⁰⁾ 오염 배출원별로 서로 다른 이성질체 분포패턴을 나타내기 때문에 이를 통한 배출원 추적이 가능하다. 대부분의 PCB 제품에서 #118, #105의 이성질체가 가장 많은 양(>50%)을 차지하고 있는데 반해 폐기물의 소각과 같은 열처리 과정에서 발생하는 PCBs에는 #118 이외에도 #126, #169 등이 높은 비율(>20%)로 발생하는 것으로 알려져 있다.^{29,31)}

본 연구의 폐지와 폐목재 시료에서는 #118이 가장 높은 분포 비율(42.8~69.1%)을 나타냈으며, 다음으로 #105(21.2~30.9%)와 #77(10.2~13.6%)의 순서로 나타나 상업용 PCB 분포패턴과 유사한 것으로 나타났고, 소각 과정에서 주로 발생하는 #126, #169 등은 검출되지 않았다(Fig. 2(b)). 이와 같은 결과는 폐지와 폐목재의 PCBs 오염이 생활쓰레기 소각에 의한 대기 침적 보다는 절연유와 같은 상업적인 PCB 제품과 더 관련이 있음을 의미하며 주성분 분석을 통해서

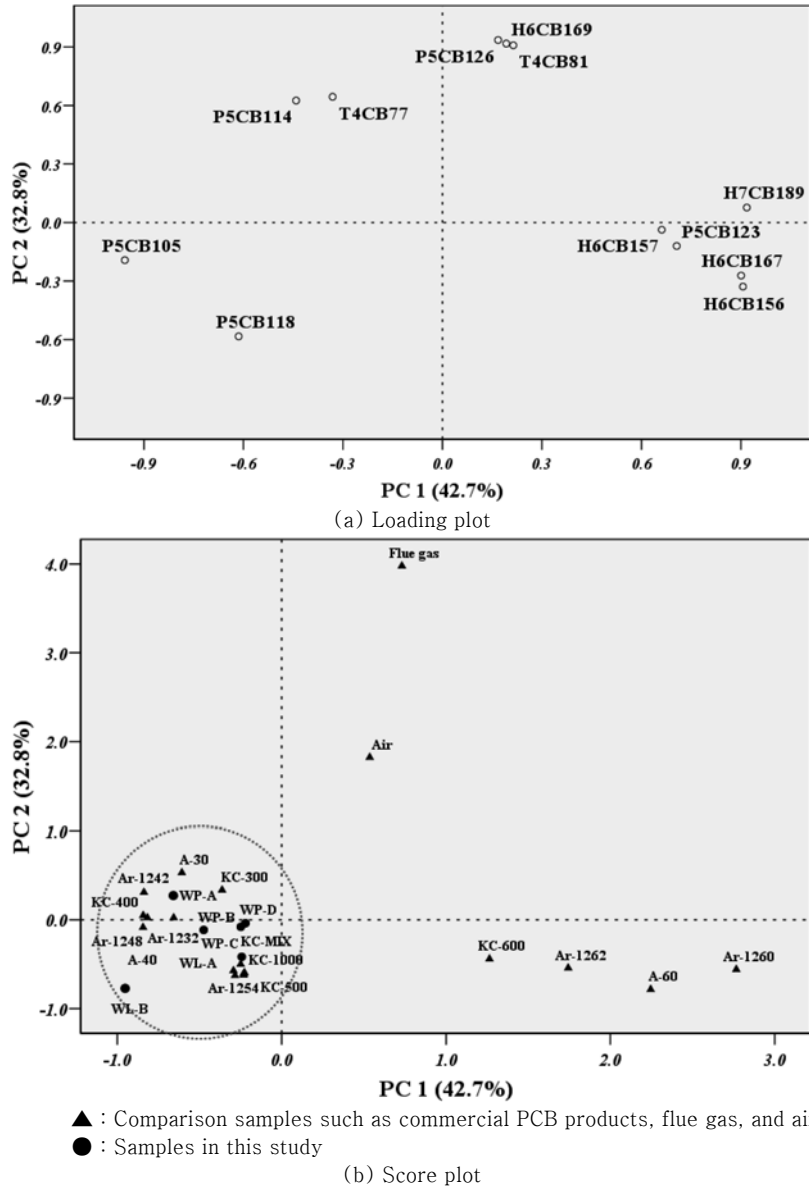


Fig. 3. Principal components plots of distribution patterns in commercial PCB products, flue gas, ambient air, and samples.

도 이러한 결과를 재확인 할 수 있었다. 폐지와 폐목재 시료와 함께 대표적인 상업용 PCB 17개 제품³²⁾ (Aroclor mixture: 6개, Kanechlor mixture: 6개, Clophen mixture: 4개, Sovol mixture: 1개) 과 일반 대기, 소각로 배가스에서 배출되는 PCBs의 이성질체 분포를 이용하여³³⁾ PCA 분석을 실시한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 주성분 분석 결과 고유값 1 이상인 주성분을 기준으로 인자 부하량이 각각 42.7%, 32.8%인 두 개의 주성분이 추출되었다. Loading plot에서는 Aroclor 1242, 1254 등에 우세하게 검출되는 이성질체인 #105가 주성분 1에 강한 음에 상관관계를 가지며, Aroclor 1260의 특징적인 이성질체인 #123, #156, #157가 강한 양의 상관관계를 가지는 것으로 나타났다. 주성분 2에 대해서는 배출가스의 특징을 가지는 #126, #169이 양의 상관관계를 가지며, 상업용 PCB 제품의 대표적인 이성질체인 #118이 음의 상관관계를 가지는 것으로 나타났다. Score plot에서는 모든 분석 대상 시료가 #105와 #118이 우세한 Aroclor 1242, 1254와 근접한 거리에 위치하였으며 배출가스 및 일반 대기와는 명확히 구분되는 것으로 나타났다. 이러한 주성분 분석 결과는 분석 대상 폐지와 폐목재에서 PCBs 오염이 소각로에서 발생된 PCBs의 오염보다는 Aroclor 1242, 1254와 같은 상업용 절연유와 관련이 있음을 나타낸다. 기존에 진행되었던 여러 연구에서도 국내 토양 및 퇴적물에서의 PCBs 이성질체 분포 패턴이 상업적으로 판매되는 PCB 제품과 유사하며 이를 근거로 오염 배출원이 상업용 PCB 제품임을 보고하고 있다.^{34,35)} 이러한 연구 결과들은 과거 상업용 PCB 사용 및 폐기 과정이 토양, 퇴적물, 폐지, 폐목재 등 국내 다양한 환경에서 주요 PCBs 오염원으로 작용하고 있음을 나타내고 있다.

3.2.3. PAHs

PAHs의 배출원은 석유 혹은 석유류 제품에서의 직접 누출(석유기원-PAHs)과 석유/석탄 등의 화석 연료, 목재, 목초와 같은 바이오매스 등의 연소(연소기원-PAHs)로 크게 구분⁶⁾하고 있으며, 이 과정에서 발생된 PAHs가 대기 중에 확산된 후 습식/건식 침적을 통해 대상물에 존재하는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 많은 연구에서 PAHs 농도비를 이용하여 배출원을 구분하고 있으며 대표적으로 Anthracene/(Anthracene+Phenanthrene), Fluoranthene/(Fluoranthene+Pyrene), Benzo[a]anthracene/(Benzo[a]anthracene+Chrysene), Indeno[1,2,3-c,d]pyrene/(Indeno[1,2,3-c,d]pyrene+Benzo[a]pyrene) 등이 사용되고 있다.^{6,36,37)} 예를 들어 Anthracene/(Anthracene+Phenanthrene)이 0.1보다 작으면 석유기원-PAHs, 0.1보다 크면 연소기원-PAHs로 구분하며, Fluoranthene/(Fluoranthene+Pyrene)이 0.4보다 작으면 석유 기원-PAHs, 0.5보다 크면 석탄, 목재 등의 바이오매스에 의한 연소기원-PAHs, 그 사이 값에서는 석유류에 의한 연소기원-PAHs로 구분하고 있다.^{6,38)} 이와 같은 방법은 동일한 배출원에서 배출되어도 환경이나 상태에 따라 농도비의 편차가 큰 PAHs의 특성으로 인해 정확한 배출원을 구분해 내기는 어렵지만, 간편하게 사용

될 수 있어 개괄적인 배출원을 구분하고자 할 때 많이 사용되고 있다.³⁹⁾

본 연구에서는 대부분의 폐지 시료에서 3~4개의 벤젠고리를 가진 화합물들(Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Chrysene, Benzo[a]anthracene)이 높은 농도(Fig. 2(c))로 검출된 반면 고분자 PAHs가 대부분 검출되지 않아 다양한 농도비를 이용하는데 한계가 있었다. 따라서 주로 검출된 Phenanthrene, Anthracene을 이용한 농도비와 Fluoranthene, Pyrene을 이용한 농도비를 사용하여 배출원을 추정하였다. 분석 대상 폐지의 경우 모든 시료에서 Anthracene/(Anthracene+Phenanthrene)의 값이 0.1~0.2로 나타나 연소기원-PAHs의 특징을 나타냈다. Fluoranthene/(Fluoranthene+Pyrene)의 값에서는 0.31을 나타낸 한 개의 시료(WP-D)를 제외한 3개의 시료에서 0.4~0.5로 석유류에 의한 연소기원-PAH의 특징을 나타내어 두 관계식 모두에서 연소에 의해 배출된 PAHs가 폐지와 폐목재에서 검출되는 PAHs와 관련이 있음을 알 수 있었다. 저분자, 저비점 화합물인 Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene 등은 본 시료에서 거의 검출되지 않았는데 이는 PAHs의 침적과정 중의 거동 특성과 관련이 있는 것으로 판단된다. PAHs는 분자량이 작을수록 증기압이 높고 옥탄올-공기 분배계수(K_{oa})가 작아서 습식, 건식 침적 후에 쉽게 재 휘발 되는 특성이 있다.^{19,40)} 이러한 물리화학적 특성 때문에 폐지 시료에서의 저분자 PAHs의 농도 역시 낮게 검출된 것으로 추정되나 이를 확인하기 위해선 추후 대상 폐지 시료를 확대하여 조사해야 할 것으로 판단된다. 또한 Benzo[b]fluoranthene 이상의 고분자 화합물들도 검출되지 않았는데, 대부분 입자상물질에 흡착되어 부유하는 고분자 PAHs는 건식 침적 이후 폐기물에 부착되어 있지 못하고 이탈되기 쉽다고 알려져 있으며⁴⁰⁾ 이러한 현상은 소나무 잎에서의 PAHs 분포연구에서 확인된 바 있다.^{40,41)}

폐목재의 경우 PAHs의 검출 수준이 매우 낮아 가장 높은 농도로 검출된 Phenanthrene 이외에는 정량 한계 이하로 검출되었으며 오염 기원 추적이 불가능하였다.

4. 결론

본 연구는 산업 현장에서 발생하는 재활용 가능한 폐기물 중에 함유된 PCDD/Fs, Co-PCBs, PAHs 등의 잔류성 유기오염물질 농도수준을 파악하는데 주목적을 두고 수행되었으며 주요 배출원의 영향도 함께 평가하였다. 연구 결과 폐지와 폐목재 시료 모두에서 대상물질이 검출되었으나 토양 및 퇴적도 등의 기타 환경시료에 비해서는 낮은 농도수준을 나타냈다. PCDD/Fs의 경우 소각장 배가스와 유사한 분포패턴을 보여 대기 중 건식 혹은 습식 침적과 관련이 있는 것으로 추정되며, Co-PCBs의 경우 과거 절연유로 사용되던 상업용 PCB 제품에 의한 오염으로, 폐지에서의 PAHs는 연소시 발생된 PAHs의 대기 침적이 주요 배출 경

로로 추정된다.

그러나 본 연구에서 조사된 폐목재 시료는 원목재로 한정되었고, 폐지의 경우 대부분이 골판지 시료로 한정되어 본 시료가 폐지와 폐목재의 대표성을 가지는 것에는 한계가 있다. 또한 명확한 오염원 파악을 위해서는 폐기 이전의 종이, 목재 제품들의 생산 과정에서 발생된 오염 물질의 농도 수준과 폐기물 야적 기간에 따른 침적 효과까지 함께 조사되어야 명확한 배출원 추정이 가능할 것으로 판단된다. 향후 합성 목재나 복사지와 같이 제조 과정 중 많은 양의 화학 물질이 사용된 폐지와 폐목재에 대한 연구가 수행되어야 하며, 나아가 폐지와 폐목재 이외 재생에너지로 분류되는 전체 폐기물에서의 유해물질 오염을 파악하는 연구도 함께 수행되어야 한다.

사 사

본 연구는 환경부의 「폐기물에너지화 특성화대학원사업」과 국토해양부 「지역기술혁신 연구개발사업」의 연구비지원(과제번호 08 지역기술혁신 B-03)에 의해 수행되었습니다.

KSEE

참고문헌

1. 환경부, 환경백서(2008).
2. 에너지관리공단, 에너지 절약 통계 핸드북(2009).
3. 환경부, 폐기물 에너지화 종합 대책(2008).
4. Todaka, T., Hirakawa, H., Kajiwar, J., Hori, T., Tobiishi, K., Onozuka, D., Kato, S., Sasaki, S., Nkajima, S., Saijo, Y., Sato F., Kishi R., Iida T. and Furue, M., "Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in blood and breast milk collected from 60 mothers in Sapporo City, Japan," *Chemosphere*, **72**(8), 1152~1158(2008).
5. 한국환경정책평가연구원, 잔류성 유기오염물질(POPs)의 관리현황과 대응방향(2000).
6. Yan, W., Chi, J., Wang, Z., Huang, W. and Zhang, G., "Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China," *Environ. Pollut.*, **157**(6), 1823~1830(2009).
7. 국립환경과학원, 내분비계 장애물질 환경 중 잔류실태 조사(2006).
8. 국립환경과학원, 하천·호소 퇴적물 모니터링 시범사업 최종 보고서(2008).
9. 김진조, 전태완, 신성경, 오길중, 강영렬, 황동진, "국내 지정폐기물 중 미규제 유기물질류의 함량 특성," *한국폐기물학회지*, **25**(8), 676~682(2008).
10. 에너지관리공단, 신·재생 에너지 센터 통계 정보 시스템, <http://konesis.kemco.or.kr/>
11. 정봉길, 김성용, 김철수, 이석형, 황성민, 박노진, 정유진, 옥곤, "남동해 연안 퇴적물 중 PCDD/Fs 및 dioxin like

- PCBs (DLPCBs)의 주성분 분석," *한국환경분석학회지*, **10**(4), 226~236(2007).
12. 김수진, 박소영, 최승필, 이동수, "국내 폐기물 소각시설 배출가스와 소각재, 환경매질, 식품 및 인체에서 검출된 다이옥신 농도 수준 및 이성질체 유형 특성," *한국독성학회지*, **19**(1), 1~24(2004).
13. 김종국, 홍희택, "수환경중에서 다이옥신 농도와 이성체 분포 특성," *전북대학교 공학연구원 공학연구*, **31**, 145~151(2000).
14. 김경수, 김교근, "청주시 토양 중 다이옥신 농도 및 특성," *대한환경공학회지*, **31**(5), 346~351(2009).
15. 국립환경과학원, 하천, 호소 퇴적물 모니터링 시범사업 최종보고서(2008).
16. Yeo, H. G., Choi, M. K., Chun, M. Y. and Sunwoo, Y., "Air-soil partitioning of PCBs in rural area," *대기환경학회지*, **19**(E1), 1~9(2003).
17. 조병목, 권진, 이근수, 이지훈, "라이너 및 골심지의 규제 유해 성분 분석," *한국펄프·종이공학회 추계학술논문 발표집*, 388~393(2003).
18. Peek R. D., "Present stage of the German waste timber ordinance", http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/wastewood_ordinance.pdf(2002).
19. 김상조, 김성태, 김성용, 박지현, 옥곤, "토양 중 다환방향족탄화수소(PAHs) 오염 특성 연구," *한국환경분석학회지*, **4**(1), 1~8(2001).
20. Fiedler, H., "Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment," *Chemosphere*, **32**(1), 55~64(1996).
21. 김종국, 김경수, 김재식, 신성경, 정영희, 정일록, "이성체 정보를 이용한 토양 중 다이옥신 오염원 해석," *대한환경공학회지*, **27**(3), 316~322(2005).
22. Masunaga, S., Takasuga, T., Nakanishi, J., "Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulation," *Chemosphere*, **44**(4), 873~885(2001).
23. 김경수, "청주지역 대기 중 PCDD/Fs 오염특성 및 거동," *대한환경공학회지*, **31**(4), 294~299(2009).
24. Oh, J. E., Choi, S. D., Lee, S. J. and Chang, Y. S., "Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels," *Chemosphere*, **64**(4), 579~587(2006).
25. Kim, K. S., Kim, K. K. and Kim, J. G., "The concentration of PCDD/Fs in flue gas and soil collected in the vicinity of various incinerator, Korea," *Environ. Eng. Res.*, **12**(2), 55~63(2007).
26. Kim, K. S., Shin, S. K., Kim, K. S., Song, B. J. and Kim, J. G., "National monitoring of PCDD/DFs in environmental media around incinerators in Korea," *Environ. Int.*, **34**(2), 202~209(2008).
27. Lohmann, R., "Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes," *The Sci. Total Environ.*, **219**(1), 53~81(1998).
28. 천만영, 김태욱, "지역별 소나무잎과 토양에 침착된 PCDD/Fs 특성," *대한환경공학회지*, **27**(11), 1153~1161(2005).
29. 국립환경과학원, 주요 배출원별 Coplana PCBs 의 발생기전 및 배출특성에 관한 연구(I), (2004).
30. 국립환경과학원, PCBs 토양오염 기초실태 조사(2008).

31. Alcock, R. E. and Jones, K. C., "Pentachlorophenol (PCP) and Chloranil as PCDD/F sources to sewage sludge and sludge amended soils in the UK," *Chemosphere*, **35**(10), 2317~2330(1997).
32. 김경수, 김종국, 신선경, 김경심, 송병주, "변압기 절연유 중 PCBs, Co-PCBs 및 PCDD/PCDFs 오염수준 및 이성체 분포," *한국분석과학회지*, **19**(3), 263~271(2006).
33. 김경수, 송병주, 김종국, 김교근, "한국과 일본의 환경대기 중 폴리염화비페닐(PCB)의 농도수준 및 발생원 해석에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **27**(2), 170~176(2005).
34. Kim, K. S., Lee, S. C., Kim, K. H., Shim, W. J., Hong, S. H., Choi, K. H., Yoon, J. H. and Kim, J. G., "Survey on organochlorine pesticides, PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and HCB in sediments from the Han river, Korea," *Chemosphere*, **75**(5), 580~587(2009).
35. 박석운, 김경수, 김종국, "공단지역 주변 토양 중 PCBs 농도 분포 및 발생원 추정에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **29**(5), 521~527(2007).
36. Yunkera, M. B., Macdonald, R. W., Vingazanc, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. and Sylvestre, S., "PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition," *Org. Geochem.*, **33**(4), 489~515(2002).
37. Katsoyiannis, A., Terzi, E. and Cai, Q. Y., "On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate?," *Chemosphere*, **69**(8), 1337~1339(2007).
38. Gaspare, L., Machiwa, J. F., Mdachi, S. J. M. and Streck, G., Brack, W., "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination of surface sediments and oysters from the inter-tidal areas of Dar es Salaam, Tanzania," *Environ. Pollut.*, **157**(1), 24~34(2009).
39. 이지이, 김용표, 배귀남, 박수미, 진현철, "서울시 도로변에서 입자상 다환방향족탄화수소의 농도 특성," *한국대기환경학회지*, **24**(2), 133~142(2008).
40. 천만영, "시골과 도시지역의 소나무잎과 토양에 침착된 PAHs 특성," *한국환경분석학회지*, **12**(1), 6~12(2009).
41. 천만영, "소나무잎에 침착된 PAHs 특성," *한국환경독성학회지*, **23**(3), 213~220(2008).