



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

폐기물 소각시설 배출가스 중
다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic
Hydrocarbons)의 배출특성에 관한 연구

2014년 8월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

하 경 순

공학석사 학위논문

폐기물 소각시설 배출가스 중
다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic
Hydrocarbons)의 배출특성에 관한 연구

지도교수 옥 곤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2014년 8월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

하 경 순

하경순의 공학석사 학위논문을 인준함



주 심 공학박사 강 임 석



위 원 공학박사 김 재 진



위 원 공학박사 옥 곤



<목 차>

<List of Tables>	iv
<List of Figures>	v
Abstract	vii
제 1장 서론	1
제 2장 이론적 고찰	4
2.1. PAHs의 물리·화학적 특성	4
2.2. PAHs의 환경내 분포 및 동태	7
2.3. PAHs의 인체위해성	8
2.4. 국내 폐기물 발생 및 처리 현황	11
제 3장 시료채취 및 분석방법	14
3.1 시료 채취 및 전처리	14
3.1.1 시료 채취 대상시설	14
3.1.2 시료 채취 방법	19
3.1.3 PAHs 전처리 방법	21
3.2 분석조건 및 방법	24
제 4장 결과 및 고찰	27
4.1 소각시설 배가스 중 PAHs의 농도 수준	27
4.1.1 PAHs 농도수준	27
4.1.2 PAHs 환상별 농도수준	33
4.1.3 발암성 PAHs의 농도수준	35
4.2 폐기물 종류별 PAHs의 배출특성	37

4.3 소각시설 규모별 PAHs의 배출특성	41
4.4 방지시설별 PAHs의 배출특성	44
4.5. PAHs 배출량 산정	48
4.5.1. 배출계수	49
4.5.2. 배출량 산정	52
제5장 결론	54
참고문헌	56



<List of Tables>

Table 1. The physical and chemical properties of PAHs	6
Table 2. Classification within carcinogenic for PAHs	9
Table 3. Information of incinerator facilities	15
Table 4. Selected ions of GC/MSD analysis	25
Table 5. Analysis conditions of GC/MS	26
Table 6. Concentration level of Σ PAHs	28
Table 7. Classification within ring-group of PAHs compound	33
Table 8. Comparisons of PAHs concentration from other study	38
Table 9. Emission factor of Σ PAHs	50
Table 10. Comparisons of PAHs emission factor from other study	51
Table 11. The result of emission amount of Σ PAHs	53

<List of Figures>

Fig. 1. Proposed metabolic pathway of benzo(a)pyrene.	10
Fig. 2 Classification of waste.	11
Fig. 5. Process of incineration facility.	16
Fig. 5. Process of incineration facility(Continued).	17
Fig. 5. Process of incineration facility(Continued).	18
Fig. 6. Flowchart of sampling.	20
Fig. 7. Flowchart of sample cleanup.	22
Fig. 8. Activated alumina column chromatography for PAHs analysis.	23
Fig. 9. Concentration of Σ PAHs of each incinerator.	27
Fig. 10. Profile of Σ PAHs(16종) compound.	30
Fig. 11. Concentration of Σ PAHs Compound of exclude NaP.	30
Fig. 12. Profile of Σ PAHs compound each plant.	31
Fig. 12. Profile of Σ PAHs compound each plant(Continued).	32
Fig. 15. Concentration of Σ PAHs and Σ PAHcarc compounds.	35
Fig. 16. Contribution ratio of PAHcarc compounds.	36
Fig. 17. Profile of PAHs compound each group.	39
Fig. 18. Profile of PAHs compound each ring group.	39
Fig. 20. Contribution ratio of PAHcarc compounds of each group.	40
Fig. 21. Profile of PAHs compounds each combustion chamber capacity.	42
Fig. 22. Profile of PAHs ring group each combustion chamber capacity.	43
Fig. 23. Average concentration of Σ PAHs and Σ PAHcarc each combustion chamber capacity.	43
Fig. 24. Profile of PAHs compounds each prevention facility.	46
Fig. 25. Profile of PAHs ring group each prevention facility.	46
Fig. 26. Average concentration of Σ PAHs and Σ PAHcarc compounds	

each prevention facility.	47
Fig. 27. Contribution ratio of PAHcarc compounds each prevention facility. ..	47
Fig. 28. Process of Bottom-up approach(left) and Top-down approach (right).	49



A Study of Emission Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Flue Gas from Waste Incinerator

Kyung-Soon Ha

*Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University
Busan 608-737, Korea*

Abstract

An exposure to high levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) compounds are known to be associated with cancer. Especially, Benzo[a]pyrene (BaP) is well known mutagen and carcinogen, which is considered as an Endocrine Disruptor(ED) in view of the environmental toxicology.

In present study, the waste incinerator were categorized based an waste characteristic and the air pollution control devices.

In order to examine a variation of PAHs concentration and the distribution in emission gas from the municipal, the industrial, the hospital waste incinerator and the sewage sludge incinerator discharged into an environment, 16 PAHs compounds were analyzed from 16 incinerator facilities.

The result, shows a wide distribution in range of PAHs concentration. The concentration of PAHs in the emission gas from the waste incinerator ranged between 4.9 to 394.04 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$.

The amount of PAHs released from the waste incinerators were estimated by Top-down approach. The PAHs emission factors of municipal waste, industrial waste, hospital waste were 1,247.5 mg/ton, 5,607.3 mg/ton, 2,164 mg/ton, respectively. In 2012, emission of PAHs from municipal waste, industrial waste and hospital waste are 5.58 ton/year, 19.59 ton/year, 0.31 ton/year, respectively in Korea.

Keywords : PAHs, $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$, Flue gas, Incinerator, Emission factor, Top down approach.

제 1장 서론

도시화 및 급속한 산업화와 계속되는 인구증가로 인해 폐기물 발생량이 지속적으로 증가하고 있다. 환경부 통계에 따르면 2012년 총 폐기물 발생량(지정폐기물 제외)은 1일 382,009톤으로, 2002년 총 폐기물 발생량 1일 269,548톤에 비해 41.7%의 증가를 보였다(환경부, 2003, 2013). 이처럼 증가하는 폐기물에 따른 처리가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 폐기물 처리 방법으로는 재활용, 매립 그리고 소각 등이 있는데 지금까지 우리나라는 매립에 의존하여 처리해 왔다. 하지만 매립장의 경우 매립용량의 포화와 발생된 침출수가 지하수나 지표수로 유출되어 수질오염을 유발시키며, 심한 악취발생으로 인하여 매립지 선정에 어려움을 겪고 있다. 반면 소각은 매립에 비해 부피를 95~99%, 무게를 80~85% 줄일 수 있고, 소각 시 생산된 열에너지를 회수하여 이용할 수 있는 경제성을 가짐에 따라 최근 폐기물 소각처리 비율이 꾸준히 증가하고 있다.

하지만, 소각처리 과정에서 발생하는 배출가스에 함유된 다양한 유해화학물질이 대기 중으로 배출, 이동, 확산 및 반응 하면서 대기오염과 인체에 많은 영향을 주고 있다. 폐기물 소각처리의 대상물질은 대부분 유기성 물질로서 열적으로 불안정하기 때문에 처리할 때 독성, 잔류성 및 생물농축성의 특징을 가진 내분비계교란물질이 발생한다. 이들 물질 중 내분비 교란물질(Endocrine Disruptor) 즉 환경호르몬성 물질로 간주되고 있는 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)는 1987년 국제암연구센터(IARC)에서 인체 내에서 발암 가능성이 높은 화합물로 분류하면서 많은 관심을 받기 시작하였다. PAHs는 대기 중에 미량으로 존재하지만 직접적이고 장기적인 노출로 인하여 인체에 암을 유발하거나, 기형

아 출산, 인체 독성 등 심각한 질병을 유발하는 것으로 알려져 있다 (USNRC, 1983). EPA(1984)는 환경독성학적인 관점에서 변이원성과 발암성에 관한 연구 결과가 많이 보고되고 있는 PAHs 중 기형을 유발하고 발암성을 가지고 있는 Benzo(a)pyrene, Chrysene, Benzo(a)anthracene, Benzo(b)fluoranthene, Dibenz(a,h)anthracene 등을 포함 16종을 우선대상물질로 선정하여 관리하고 있다.

대기 중에 입자상으로 주로 존재하는 고분자 PAHs는 독성이 대체로 높은 것으로 알려져 있으며, 기체상에서 우세한 저분자 PAHs는 발암성과 변이원성의 위험이 상대적으로 적지만 도시 대기에 많은 양이 존재하며 다른 오염물질과 반응하여 독성이 더 강한 오염물질이 형성된다(Harner et al. 1998; Kaupp and Mclachlan 2000).

국내에서는 PAHs를 특정 대기오염물질로서 지정하고 있지만, 규제기준 또한 명확히 제정되어있지 않는 등 체계적인 관리에 어려움을 겪고 있다.

PAHs는 자연적 또는 인위적인 발생원으로부터 다양한 경로를 통해 환경중으로 배출되고 있는데 다양한 배출원에서의 직접적인 요인 외에도 인접 지역에서 대기나 해류에 의해 유입되어 월경현상과 같이 국경을 초월한 오염물질의 장거리 이동에 의해서도 영향을 받는다고 알려지고 있다 (Macpherson, J.I. et al., 1995; Kato, N. and H. Akimoto et al., 1992).

PAHs의 발생원은 중 인간의 활동으로 인한 발생이 대부분이며, 주요 발생원으로는 석탄, 석유로 대표되는 화석연료 등의 불완전 연소과정에 의한 가정 난방, 발전소와 각종 산업시설 등이 지적 되고 있다. 특히 자동차 배연가스 중 방향적 성분을 가진 경유와 난방보일러, 쓰레기 소각시설 등에서 불완전 연소 시에 더 많이 배출되어 생활환경에 악영향을 미친다고 보고되고 있다(U.S National Academy of Sciences 1983; Arey J. et al, 1986).

따라서 본 연구에서는 폐기물소각시설에서 대기 중으로 배출되는 가스에 포함 되어 있는 16종의 PAHs를 폐기물소각시설의 규모와 소각대상물질 및 방지시설의 유형에 따라 소각시설별 PAHs 배출수준 및 배출특성을 파악하고, PAHs 화합물중 발암성 물질과 비발암성 물질간의 상간관계를 파악하며, 소각폐기물 종류별 배출계수와 연간 배출량을 산정하였다.



제 2장 이론적 고찰

2.1. PAHs의 물리·화학적 특성

탄화수소란 순수하게 탄소와 수소로만 구성된 물질이지만, 다환방향족탄화수소 화합물은 벤젠고리가 두 개 이상으로 연결된(fused) 다고리 형태의 탄화수소류를 말하며 질소, 황, 산소 등 다른 원소를 포함한 PAHs ring구조의 물질들을 포괄적으로 포함하고 있다.

PAHs의 생성은 화석연료, 더 넓게는 탄소와 수소로 구성된 물질이 고온에서 열분해 되는 과정 또는 불완전연소과정에서 주로 발생되어 환경 중에 배출되고 산불이나 화산폭발과 같은 자연재해 보다는 인간의 활동에 기인되어 대부분 생성된다고 알려지고 있다(IARC 1983; Badger GMN 1962).

일반 대기에 배출된 PAHs 중 벤젠고리가 4~6개로 구성된 benzo(a)pyrene 등과 같은 고분자(higher molecular weigh) 화합물은 입자상에 흡착하여 존재하며, 벤젠고리가 3개 이하인 저분자(lower molecular weigh) 화합물은 기체상에서 우세하게 발견된다(Harner et al. 1998; Kaupp and Mclachlan 2000).

PAHs는 소수성 (hydrophobicity)을 지니므로 배출되는 PAHs 화합물의 농도는 태양 강도, 온도, 수증기량 등의 기상상태에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 특히 태양광은 PAHs 화합물의 분해에 영향이 대단히 큰 것으로 알려져 있다(Harper SL. et al 1983; US EPA 1995). PAHs의 광분해적인 특성에 의해 대기 중에서 광분해 된 화합물이 대기중에 존재하는 오존 및 질소화합물과 반응하게 됨으로써 최종 부산물인 케톤, 퀴논과 같은 carbonyl 화합물로 변환 생성되고, 일부는 PAHs보다 더 유해성이 높은 화합물로의 전환도 보고 되고있다(McDow et al., 1994).

고비점으로 인한 잔류성(persistent), 고융점으로 인한 반휘발성(semivola

tile), 소수성(hydrophobic) 등의 특징을 가지고 있으며 분자량이 커질수록 화학적으로 안정하여 분해율이 작아 대기와 호소 사이를 순환하면서 환경 매체에 쉽게 축적되어 장기간 환경에 영향을 미치게 된다(Franz et al., 1998; Vardar et al., 2004).

16종의 PAHs standards(EPA Method 610)의 물리·화학적 특성을 Table. 1 에 나타내었다.



Table 1. The physical and chemical properties of PAHs

(Ming-Yen wey et al., 1998)

Compound	Abbreviation	Chemical Formula	Molecular Weight	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Vapor Pressure (mmHg, 25°C)	Structure
Napthalene	NaP	C ₁₀ H ₈	128.16	80	218	7.1×10 ⁻²	
Acenaphthylene	AcPy	C ₁₂ H ₈	152.20	93	275	6.7×10 ⁻³	
Acenaphthene	AcP	C ₁₂ H ₁₀	154.21	96	279	2.2×10 ⁻³	
Fluorene	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166.22	117	295	6.0×10 ⁻⁴	
Phenanthrene	PhA	C ₁₄ H ₁₀	178.22	100	340	1.2×10 ⁻⁴	
Anthracene	AnT	C ₁₄ H ₁₀	178.22	218	342	6.0×10 ⁻⁶	
Fluoranthene	FluA	C ₁₆ H ₁₀	202.26	110	393	9.2×10 ⁻⁶	
Pyrene	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202.26	156	404	4.5×10 ⁻⁶	
Benzo(a)anthracene	B(a)A	C ₁₈ H ₁₂	228.29	159	435	2.1×10 ⁻⁷	
Chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228.29	256	448	6.4×10 ⁻⁹	
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	C ₂₀ H ₁₂	252.32	168	393	N.R.	
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	C ₂₀ H ₁₂	252.32	217	480	9.6×10 ⁻¹¹	
Benzo(a)pyrene	B(a)P	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177	496	5.6×10 ⁻⁹	
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	InP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162	534	N.R.	
Dibenzo(a,h)anthracene	DbA	C ₂₂ H ₁₄	278.35	262	535	N.R.	
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	273	542	1.01×10 ⁻¹⁰	

2.2. PAHs의 환경내 분포 및 동태

벤젠고리를 포함하는 PAHs 화합물의 환경내 분포를 결정하는 가장 중요한 물리적 성질은 증기압이다. 일반적으로 25℃의 대기 평형상태에서 Napthalene은 100% 가스상으로 존재하고, 반면 5~6개의 벤젠고리를 가지고 있는 Benzo(a)pyrene과 기타 PAHs 화합물들은 입자상 물질에 현저하게 흡착되어 존재한다. 그리고 3~4개의 벤젠고리를 가지고 있는 PAHs 화합물들은 가스상과 입자상으로 동시에 존재한다. 대기중의 PAHs 화합물은 ‘long-range transport’에 의해 변화되거나 화석됨이 없이 상당히 먼 거리까지도 전달된다(Bjorseth and Olufsen, 1983).

대기중 PAHs 화합물은 O_3 의해 변화된다. 어두운 상태에서 0.19 ppm의 O_3 에 노출된 Benzo(a)pyrene의 반감기가 약 40분 정도이며(Lane and Kats, 1977), Benzo(a)pyrene과 Anthracenes의 ozonolysis에 의한 반감기는 상대적으로 비교적 짧다. 반면 Benzo(b)fluoranthene과 Benzo(k)fluoranthene은 긴 편이며, Benzo(e)pyrene과 Pyrene은 중간정도에 해당된다. Benzo(a)anthracene의 경우, ozonolysis에 의한 반감기는 70분 정도인데 비해 광산화에 대한 반감기가 12분 정도로 광분해에 의한 변화보다는 그 작용이 다소 약하다고 할 수 있다(Kats et al., 1979).

대기중에서 Napthalene, Phenanthrene, Anthracene의 반감기는 각각 12시간, 8시간, 3시간 정도로 알려지고 있고, nitration에 의한 변환이 수산기의 부가에 의해 시작되는데 NO_2 를 포함하고 있는 공기 중에서는 hydroxy-PAH, nitro-PAH 그리고 hydroxynitro-PAH 등이 형성된다고 보고되고 있다(Brnson et al., 1985).

2.3. PAHs의 인체위해성

대기로 배출된 대기오염물질로 인한 질병발생률이 증가하고 있다 (Bayer-Oglesby et al., 2005; Morgenstern et al., 2006).

특히 PAHs는 물에서의 용해도가 낮고 유기용매에서의 용해도가 높은 지용성물질로 상피막 이동에 의한 피부흡수가 가능하며, 발암성 PAHs는 그 자체의 낮은 증기압으로 입자상 물질에 흡착되어 폐로 유입된다.

IARC(International Agency for Research on Cancer)에서는 PAHs를 Table. 2 와 같이 Group 1은 인체발암물질(Carcinogenic to humans), Group 2A는 유력한 인체발암물질(Probably carcinogenic to humans), Group 2B는 가능한 인체발암물질(Possibly carcinogenic to humans), Group 3은 인체발암물질로 분류할 수 없는 물질(Not classifiable as to its human), Group 4는 유력하지 않은 인체발암성물질(Probably not carcinogenic to humans)로 분류하고 있다.

PAHs는 생체내에서 대사될 때 일부 물질의 특정구조로 인해 생성되는 중간물질인 diol epoxide 의 이성질체가 PAHs 독성의 원인물질로 알려져 있으며, 특히 benzo(a)pyrene의 대사과정에서 생성되는 중간물질인 benzo(a)pyrene 7,8-diol-9,10 epoxide(BPDE)는 PAHs 대사물질 중 가장 독성이 강한 것으로 보고되고 있으며 Fig. 1에 benzo(a)pyrene의 대사과정을 나타내었다(Ushar, 1989).

Table 2. Classification within carcinogenic for PAHs
(IARC, 1983)

Group	Item
Class 2A (probable human carcinogen)	Benzo(a)anthracene Benzo(a)pyrene Dibenzo(a,h)anthracene
Class 2B (possible human carcinogen)	Benzo(b)fluoranthene Benzo(k)fluoranthene Dibenzo(a,e)pyrene Indeno(1,2,3-cd)pyrene
Class 3 (unclassifiable as to carcinogenicity to human)	Chrysene Dibenzo(a,c)anthracene
Co-carcinogenic PAHs	Pyrene Fluoranthene Benzo(e)pyrene Benzo(ghi)perylene

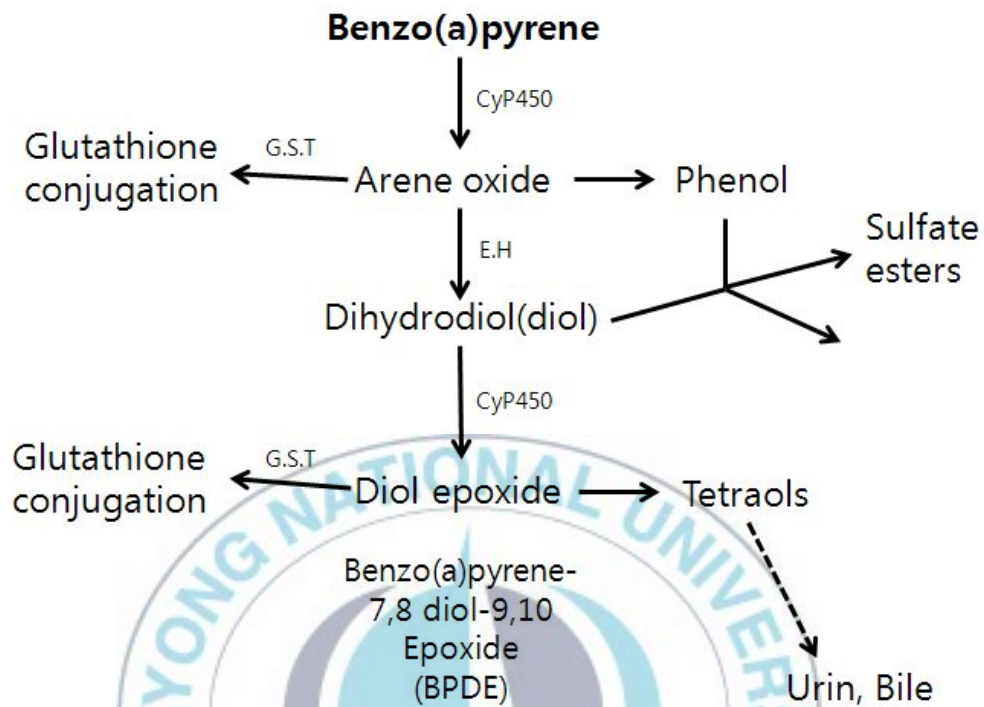


Fig. 1. Proposed metabolic pathway of benzo(a)pyrene (Neil et al, 2012).

G.S.T : Glutathion-S-transferase; CyP450 : Cytochrome P-450;

S.T : Sulfotransferase; E.H : Epoxide hydrolase;

G.T : Glucuronyl transferase.

2.4. 국내 폐기물 발생 및 처리 현황

현행 「폐기물관리법」에서는 폐기물을 ‘사람의 생활이나 사업 활동에 필요하지 아니하게 된 물질’로서, ‘쓰레기, 연소재, 오니, 폐유, 폐산, 폐알카리, 동물의 사체 등’을 예시하여 정의하고 있다(법 제2조). 1차적으로 발생원에 따라 생활폐기물, 사업장폐기물(건설폐기물)로 구분하고 있으며, 2차적으로는 유해성에 따라 사업장일반폐기물, 지정폐기물(의료폐기물)로, 3차적으로는 발생특성에 따라 사업장 생활계폐기물, 사업장배출시설계폐기물, 건설폐기물, 의료폐기물 등으로 분류하고 있다. 폐기물 분류를 Fig. 2에 나타내었다.



Fig. 2 Classification of waste.

생활계 및 사업장 폐기물을 포함하는 총 발생량은 크게 증가하고 있고, 이 발생량에 가장 큰 영향을 준 것이 건설폐기물이며, 그 외의 폐기물은 생활수준 향상 및 산업발전 등에 따라 점진적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 환경부(2012)에 따르면 2012년도 총폐기물 발생량(지정폐기물 제외)은 1일 382,009톤으로, 전년 대비 약 2.3% 증가했다. 폐기물 구성비는

건설폐기물 48.9%, 사업장배출시설계폐기물 38.3%, 생활폐기물 12.8%로 나타났다.

2011년도 폐기물 처리현황을 보면 생활계 및 사업장을 포함하는 전체 폐기물의 9.37%가 매립, 5.92%가 소각, 83.02%가 재활용, 1.53%가 해역 배출되고 있다. 소각비율은 미미한 수준으로 증가되어 왔으나, 매립되던 폐기물이 재활용으로 전환되는 추세를 보여주고 있다. 생활폐기물은 매립처리비율이 크게 낮아지면서 재활용이 크게 확대되고 있으며, 소각 처리율은 점진적으로 증가하는 추세를 보여주고 있다. 즉, 1995년에는 72.3%를 매립처리하고, 23.7%만을 재활용 하였으나, 쓰레기종량제 실시 및 재활용정책 등에 힘입어 2011년에는 재활용률이 59.1%로 크게 증가('10년 대비 소폭 감소)하고 매립처리율은 17.2%로 낮아지는 등 폐기물처리구조가 자원순환형으로 전환되고 있는 것을 알 수 있다.

사업장폐기물은 생활폐기물과 유사하게 매립에 의한 처리는 지속적으로 감소하면서 재활용은 지속적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 전체적으로는 건설폐기물의 발생량이 많으면서 거의 모든 것이 재활용되면서 재활용율이 86.5%로 계산된다. 폐기물 발생량과 처리방법비율을 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다(환경부, 2013).

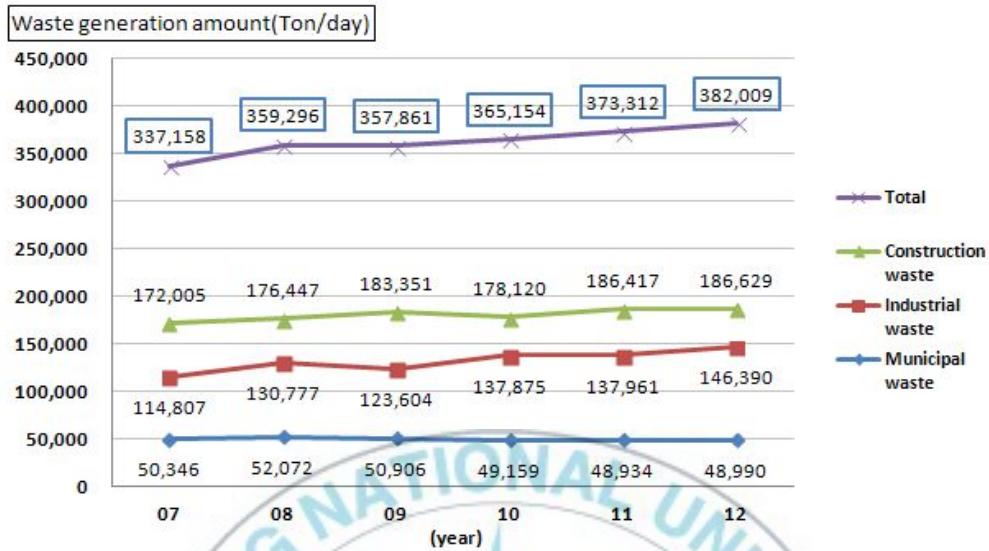


Fig. 3. The amount of waste produced from year '07~'12
(환경부, 2013).



Fig. 4. The ratio of various waste treatment method used from
year '07~'12(환경부, 2013).

제 3장 시료채취 및 분석방법

3.1 시료 채취 및 전처리

3.1.1 시료 채취 대상시설

폐기물 소각 처리시설에서의 유해대기오염물질 배출 연구를 위한 대상 시설은 폐기물 발생 주체에 따른 구분으로 크게 생활폐기물처리시설, 사업장일반폐기물처리시설, 사업장 배출시설계폐기물인 하수슬러지 처리시설, 지정폐기물 소각처리시설에 해당되는 폐기물 중 의료폐기물 소각처리시설로 나누어 최종적으로는 폐기물 종류별 4가지 분류로 연구를 수행하였다.

하수슬러지가 속하는 사업장배출시설계폐기물의 경우 사업장 일반폐기물에 속하지만 하수슬러지의 특수성으로 따로 소각 되고 있기 때문에 분류하여 수행 하였다. 생활폐기물 처리시설과 사업장일반폐기물 처리시설은 다시 소각용량에 따라 대형, 중형 2단계로 구분한 뒤 각 단계 별로 3개의 소각시설을 선정하였고, 하수슬러지 소각처리시설과 의료폐기물 소각처리시설은 소각용량의 구분 없이 각 2개의 소각시설을 선정하여 연구를 수행하였다.

실측을 수행한 폐기물 처리시설의 구분 및 조사대상 시설에 대한 임의의 영문 이니셜 명칭을 Table 5 에 나타내었고, 각 시설별 운전온도 및 방지시설의 종류는 Fig. 5 에 나타내었다.

Table 3. Information of incinerator facilities

Initial of the facility	Combustion chamber Capacity	Waste type	Prevention facility
A	L	Municipal waste	SNCR-SDA-B/F-SCR
B	L	Municipal waste	CY-SDA-B/F
C	L	Municipal waste	SDA-BF(1,2차)-SCR
D	M	Municipal waste	SDA-Dri ventyri Scrubber-B/F-WS
E	M	Municipal waste	CY-SDA-B/F
F	M	Municipal waste	SDA- B/F
G	L	Industrial waste	SDA-B/F
H	L	Industrial waste	CY-SDA-B/F
I	L	Industrial waste	CY-SDA-B/F-WS
J	M	Industrial waste	CY-WS
K	M	Industrial waste	SDA-B/F
L	M	Industrial waste	SDA-B/F
M	M	Sewage sludge	SDA-B/F-WS
N	L	Sewage sludge	DR-B/F-WS
O	M	Hospital waste	SDA-B/F
P	M	Hospital waste	CY-반건식세정시설-B/F

*SNCR; Selective Non Catalytic Reduction

*L; Large

*SCR; Selective Catalytic Reduction

*M; Medium

*SDA; Spray Drying Absorber

*B/F; Bag Filter

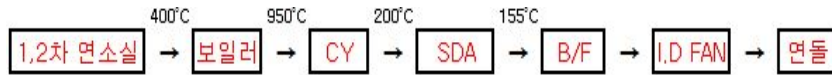
*WS; Wet Scrubber

*CY; Cyclone

*DR; Dry reactor.



A Incineration facility



B Incineration facility



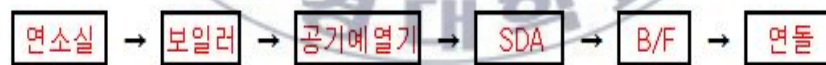
C Incineration facility



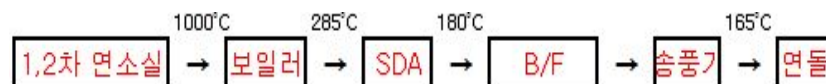
D Incineration facility



E Incineration facility

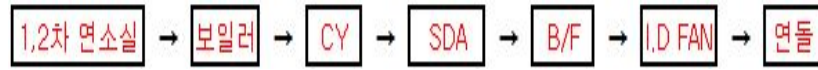


F Incineration facility

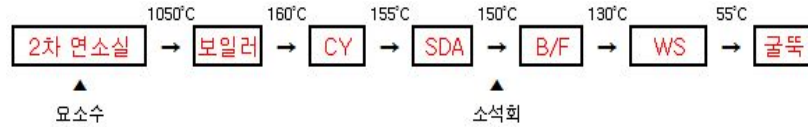


G Incineration facility

Fig. 5. Process of incineration facility.



H Incineration facility



I Incineration facility



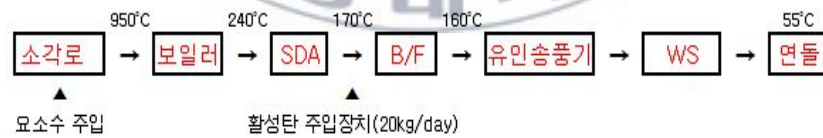
J Incineration facility



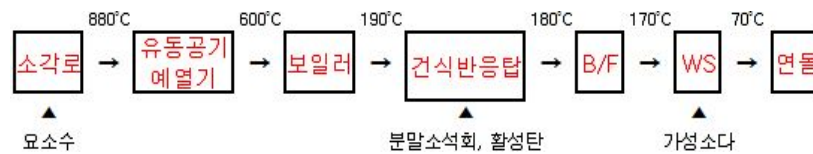
K Incineration facility



L Incineration facility

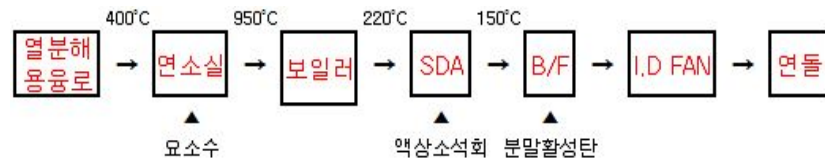


M Incineration facility

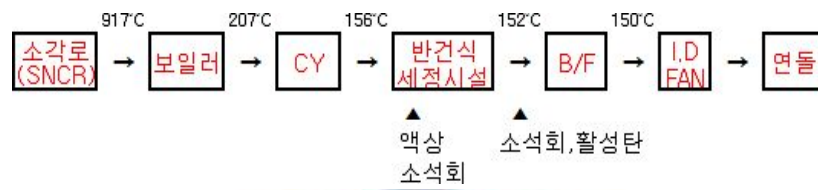


N Incineration facility

Fig. 5. Process of incineration facility(Continued).



O Incineration facility



P Incineration facility

Fig. 5. Process of incineration facility(Continued).



3.1.2 시료 채취 방법

본 연구에서 소각시설에서의 PAHs 시료채취는 배출가스 중 “다이옥신 공정시험방법”에 준하여 실시하였다(대기오염공정시험방법, 2011 환경부). 소각장 배출가스에서의 시료채취를 위하여 시료채취 기간 중 Dust Sampler 및 연소가스 분석기를 통하여 평균 배기 가스량, 유속, 배기가스 온도, 수분을 등 시료 채취를 위한 자료는 10분 간격으로 확인하였다. Fig. 6.에 시료채취 흐름을 나타내었다.



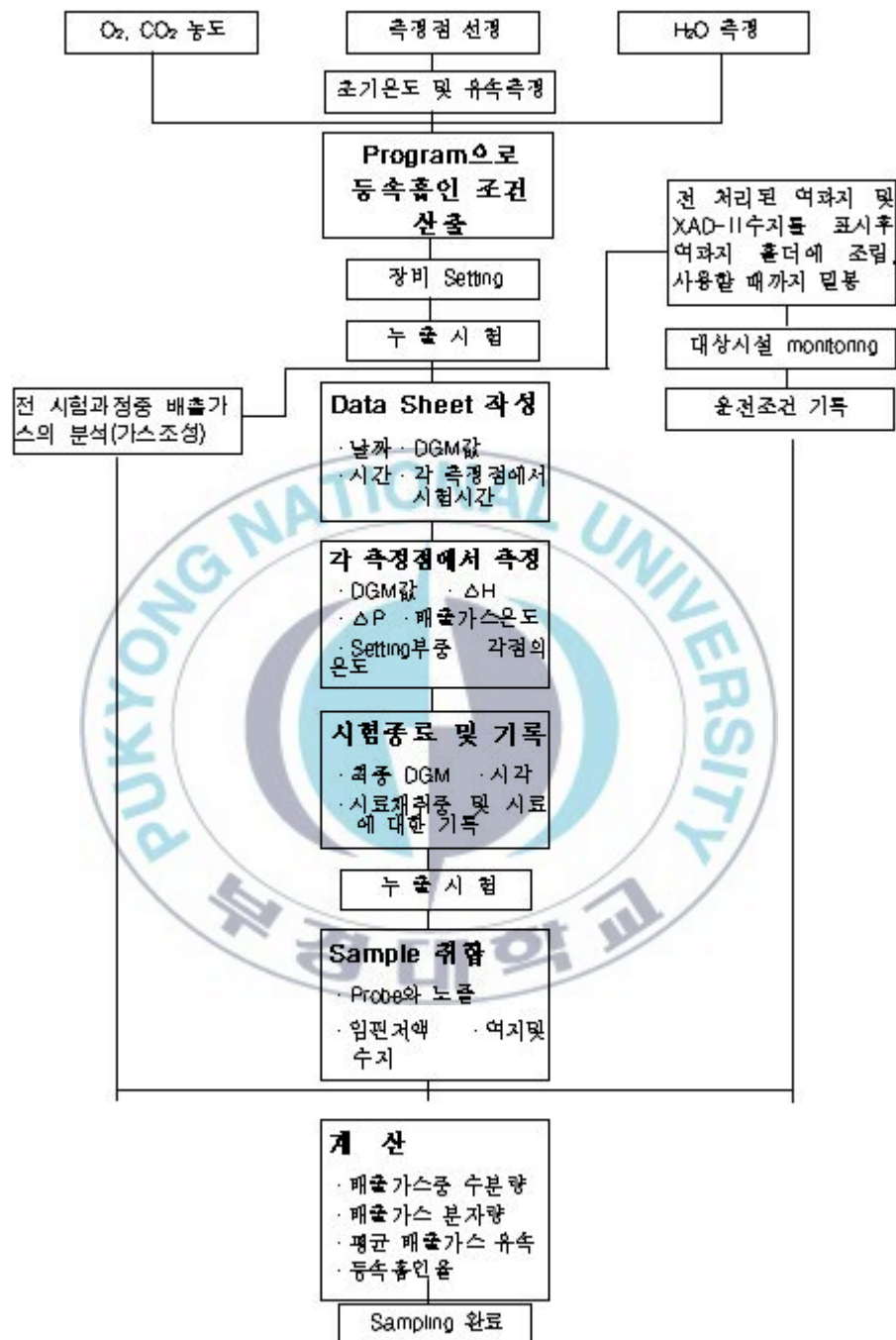


Fig. 6. Flowchart of sampling.

3.1.3 PAHs 전처리 방법

채취된 시료 중 액상시료는 1 L 분액여두에 넣고 추출용매 톨루엔과 아세톤을 3:1 비율로 넣고 3번에 걸쳐 액-액 추출을 하였으며, 함께 채취된 입자상 시료는 톨루엔 200 mL로 16시간 동안 속실텍 추출을 하였다. 추출된 시료는 수조의 온도를 41~43℃로 하여 회전진공농축기(Rotary evaporator : EYELA社)를 이용하여 시료전체의 부피가 약 10mL가 되도록 농축하였다. 이 중 2mL를 분취하여 PAHs 분석을 위한 시료로 하였다. 정제 칼럼을 통과시키기 위하여 시료 1mL에 Keeping solvent로 세정된 n-Nonane(Fluka 社) 300 μ L를 첨가한 후 실온에서 Toluene이 완전히 없어질 때까지 질소(N₂) 가스로 purge 시킨 후, n-Hexane(J.T. baker 社, 잔류농약분석용)으로 용매전환 하였다. 시료의 정제는 중성 Silica gel(Merck 社, 70~230mesh, Art. 7734)을 600℃의 전기로 내에서 2시간 동안 활성화하여 진공 데시케이터에 보관된 것을 1.5cm×25cm 유리관 Column에 충전하여 정제하였다. 충전순서는 Toluene으로 세정·건조된 탈지면, 무수황산나트륨 1cm, 600℃에서 2시간 활성화한 Silica gel 5g, 무수황산나트륨 1cm의 순으로 충전하였다. 본 실험에 사용된 Cleanup Column Chromatography를 Fig.. 6에 나타내었으며, 시료의 Cleanup up 의 흐름은 Fig.. 7에 나타내었다. 시료의 정제는 Silica gel을 충전한 칼럼을 n-Hexane으로 세정한 후 세정된 Column에 시료를 넣고 용출 시켰다. 용출순서는 1st fraction은 n-Hexane 16mL를 매초 1방울의 유속으로 용출하였고, 2nd fraction은 10%의 Dichloromethane(Yakuy pure chemical, 잔류농약분석용)/n-Hexane 50mL를 용출시킨 후, 2nd fraction을 받아 Rotary evaporator로 농축한 후 질소가스(N₂)로 purge 한 뒤, 최종 농축량을 100 μ L로 하여 GC/MS 분석을 행하였다.

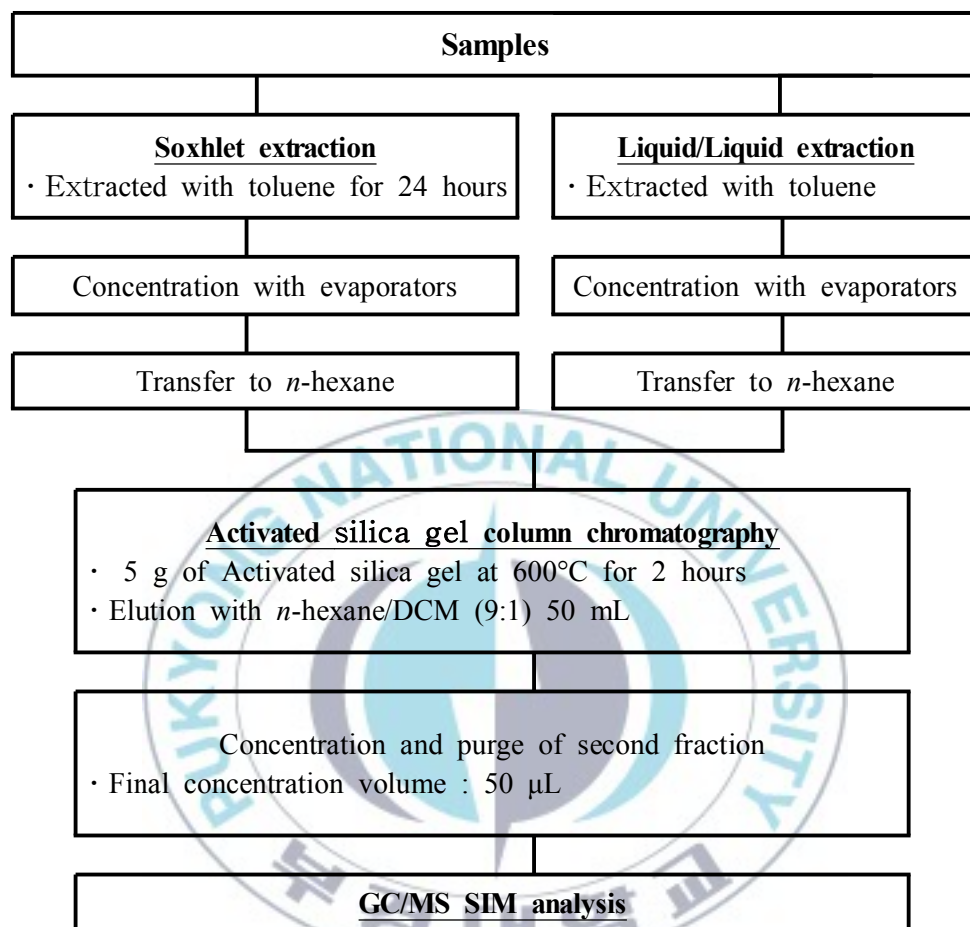


Fig. 7. Flowchart of sample cleanup.

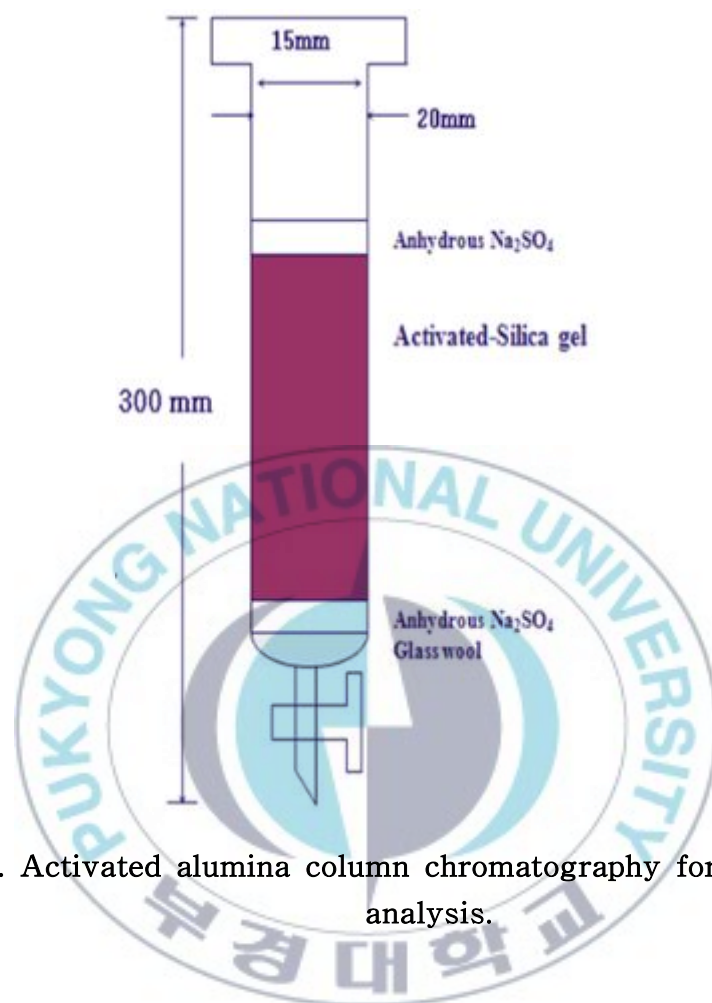


Fig. 8. Activated alumina column chromatography for PAHs analysis.

3.2 분석조건 및 방법

PAHs 분석에 사용된 기기는 기체크로마토그래피/질량분석계(Agilent 6690N GC/5975 MSD)이며, 분리를 위해 사용된 모세관칼럼은 HP-5MS ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)를 사용하였다. 16종 PAHs에 대한 기체크로마토그래피/질량분석계 분석조건 및 분석에 사용된 각 이온과 이온비율을 Table 6 에 나타내었고, GC/MS 분석조건을 Table 7 에 나타내었다.



Table 4. Selected ions of GC/MSD analysis

Compounds	Selected ion(m/z)	RT(min)
Naphthalene	128 129	4.62
Acenaphthylene	152 153	9.59
Acenaphthene	154 153	10.22
Fluorene	166 165	12.38
Phenanthrene	178 179	16.67
Anthracene	178 179	16.82
Fluoranthene	202 200	22.12
Pyrene	202 200	23.08
Benzo(a)anthracene	228 229	28.78
Chrysene	228 229	28.92
Benzo(b)fluoranthene	252 253	33.45
Benzo(k)fluoranthene	252 253	33.55
Benzo(a)pyrene	252 250	34.61
Indeno(1,2,3)pyrene	276 277	38.78
Dibenz(a,h)anthracene	276 277	38.95
Benzo(g,h,i)perylene	278 279	39.59

Table 5. Analysis conditions of GC/MS

Item	Condition
GC	Agilent 6890series
MS	HP-5973
Column	HP-5MS (30m×0.25mm×0.25 μ m)
Interface Temp.	280℃
Injector Temp.	240℃
Carrier Gas	He (1.2mL/min)
Injection mode	Splitless
Purge on time	1 min
Ionization mode	EI mode
GC Program	
Initial Temp.	80℃ (1min)
Program rate	7℃/min→240℃ (2min) 4℃/min→280℃ (2min)
Final Temp.	280℃ (14min)

제 4장 결과 및 고찰

4.1 소각시설 배가스 중 PAHs의 농도 수준

4.1.1 PAHs 농도수준

국제적으로 관리 우선 대상 화학종으로 취급되고 있는 오염물질 중의 하나인 PAHs에 대한 소각장별 농도수준을 비교하여 평가하였다.

본 연구결과 조사한 16개 소각시설의 Σ PAH 농도 범위는 4.9~394.04 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 평균 175.8 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 수준으로 나타났다. 소각용량이 중형에 속하는 J소각장, F소각장, L소각장이 각각 394.04 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 340.78 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 273.4 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 높은 농도 수준을 나타내었고, 소각용량이 대형에 속하는 C소각장, H소각장이 각각 107.3 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 4.9 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 낮은 농도를 나타내었다. Fig. 9 에 각 소각장별 농도수준을 나타내었다.

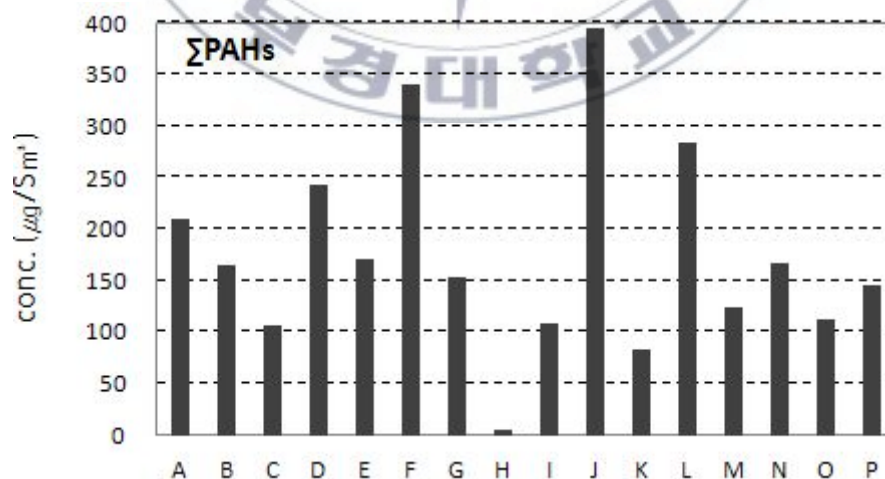


Fig. 9. Concentration of Σ PAHs of each incinerator.

Table 6. Concentration level of Σ PAHs

Compounds	Conc. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Min. ~ Max.)	Average Conc.	STDEVA
NaP	1.0 ~ 360.0	155.4	85.2
AcPy	0.0 ~ 16.9	2.2	4.3
AcP	0.0 ~ 2.2	0.2	0.6
Flu	0.0 ~ 6.2	0.6	1.5
PhA	0.0 ~ 9.7	2.3	2.7
Ant	0.0 ~ 78.9	5.2	19.7
FluA	0.0 ~ 17.5	2.5	4.5
Pyr	0.0 ~ 12.8	1.5	3.4
B(a)A	0.0 ~ 8.3	0.6	2.1
Chr	0.0 ~ 2.1	0.3	0.6
B(b)F	0.0 ~ 1.1	0.2	0.3
B(k)F	0.0 ~ 5.5	0.4	1.4
B(a)P	0.0 ~ 19.6	3.1	6.3
Inp	0.0 ~ 0.3	0.0	0.1
DbA	0.0 ~ 0.0	0.0	0.0
BghiP	0.1 ~ 9.0	1.5	2.5

본 연구에서 수행한 16개 소각장 배가스 중 PAHs 16종의 각 화합물별 평균농도 및 표준편차를 나타낸 Table 8을 보면 Naphthalene(NaP), Anthracene(Ant), Benzo(a)pyrene(B(a)P)이 우세한 경향으로 나타났으며, NaP이 PAHs 16종 화합물 중 88.4% 차지하여 소각로 배가스 PAHs 중 가장 지배적인 화합물로 나타났다.

Yang et al.(2002)에 의하면 굴뚝 배출가스 중 저분자 화학종이 우세하게 나타나며 그 중 NaP이 평균 89%를 차지하여 주 화학종임을 밝힌 바 있다.

NaP은 여러 개의 벤젠 고리를 가지는 PAH 중에서 2개의 고리를 가지는

가장 기본적인 화학구조를 가지고 있으며 조사 대상 물질 중 벤젠고리가 많아질수록 배출 농도가 낮은 것으로 나타났다. 이는 분자량이 크고 그 구조가 안정적일수록 대부분 먼지에 흡착되어 배출될 시 방지시설에 의해 상당량이 제거되기 때문으로 판단된다. 따라서 분자량이 작고, 휘발성분이 강한 NaP의 특성상 소각장 배출가스의 PAHs 중 높은 농도수준을 보이는 것으로 판단된다.

연구결과 NaP이 다른 15종 화합물에 비해 농도가 월등히 높고 또한 NaP은 VOCs로 semi VOCs인 PAHs의 전처리 과정 중에서 농도의 변동이 큰 것으로 예측하고 있어(국립환경과학원, 2011) 타 화합물간의 상호 비교가 원활하지 않아 NaP을 제외한 화합물간의 농도수준을 비교하였다. NaP을 포함한 PAHs 16종 화합물 간의 비교를 Fig.10에 나타내었고, NaP을 제외한 15종의 화합물 간의 비교를 Fig. 11 에 나타내었다. 소각장 배출가스에서 15종 PAHs의 각 소각장별 발생패턴을 나타낸 Fig. 12를 보면 각 소각장의 방지시설과, 폐기물원료에 따라 발생패턴이 각기 다르게 나타났다.

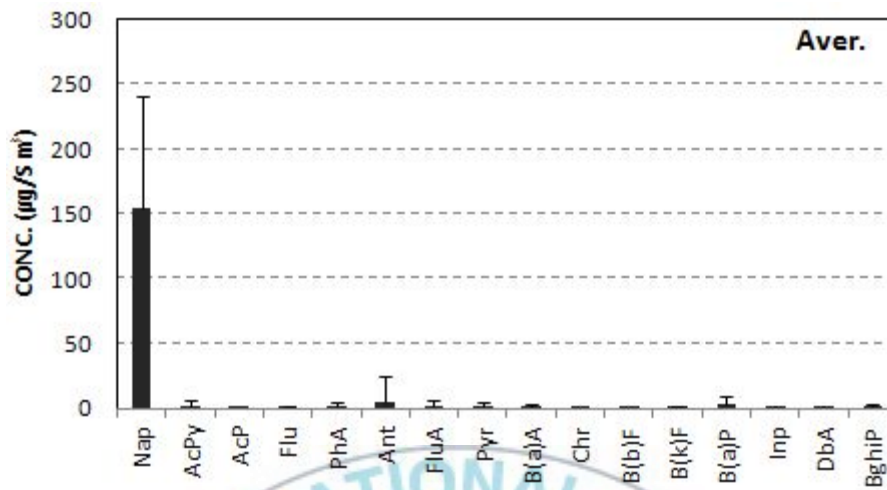


Fig. 10. Profile of ΣPAHs(16종) compound.

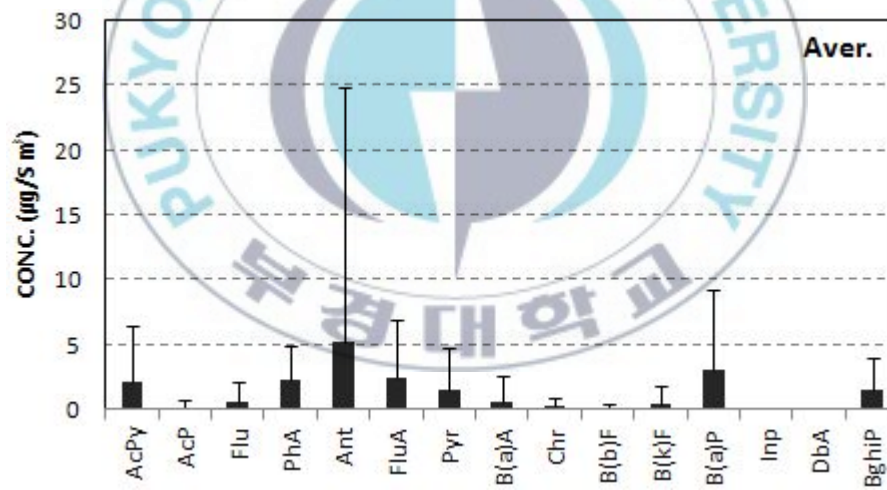


Fig. 11. Concentration of ΣPAHs Compound of exclude NaP.

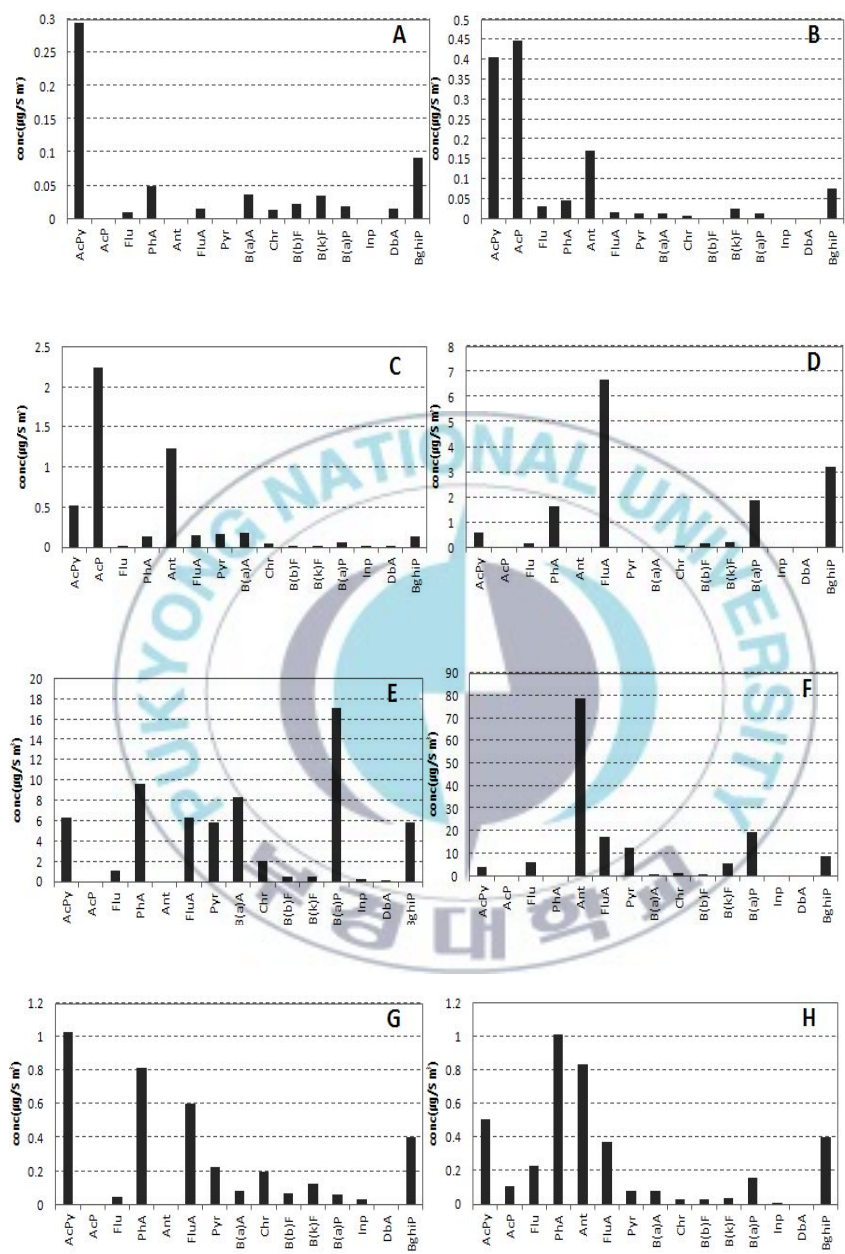


Fig. 12. Profile of ΣPAHs compound each plant.

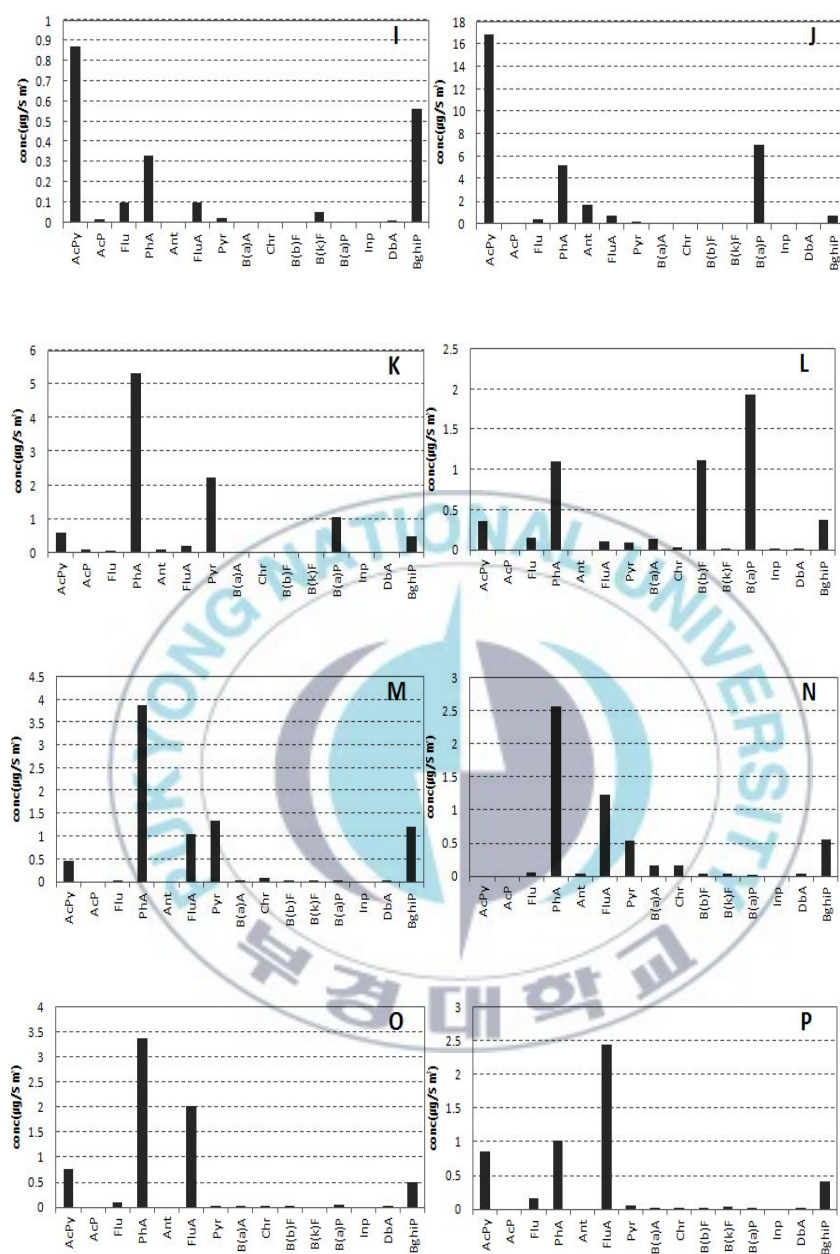


Fig. 12. Profile of Σ PAHs compound each plant(Continued).

4.1.2 PAHs 환상별 농도수준

16종의 PAHs 는 환상별 구조를 가지며 2~6가지의 환상별로 구별된다. 환상별 PAHs의 물질은 Table 9 에 나타내었으며, 소각장 Ring별 농도분포와 발생비율은 Fig. 14에 나타내었다.

Table 7. Classification within ring-group of PAHs compound

	3 Ring	4 Ring	5 Ring	6 Ring
Compound	AcPy	FluA	B(b)F	InP
	AcP	Pyr	B(k)F	BghiP
	Flu	B(a)A	B(a)P	
	PhA	Chr	DbA	
	AnT			

※NaP은 2Ring.

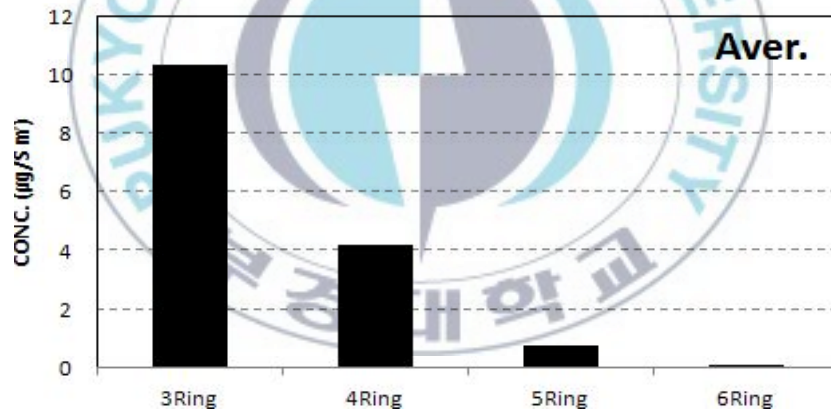


Fig. 13. Distribution of PAHs concentration by each ring group.

Fig. 14.에 나타난 바와 같이 환상별 농도분포를 살펴보면 3Ring이 우세한 경향으로 나타나고 있으며, 3 Ring > 4 Ring > 5 Ring > 6 Ring 화합물 순으로 나타났다. Ring별 발생비율은 3Ring과 4Ring 화합물이 74.5%로 우세하게 나타났으며 고 비점 화합물인 5Ring과 6Ring 화합물은 25.5%로 나타났다.

본 연구에서 조사한 모든 소각장에서는 대기오염 방지설비를 가동 중에 있었으며, 이 경우 방지시설에 의하여 입자상 물질이 제거됨에 따라 고 비점 화합물이 동시에 제거되어 상대적으로 저 비점 화합물의 비율이 높게 나타나는 것으로 판단된다. Fig. 15.에 각 소각장의 환상별 비율을 나타내었다.

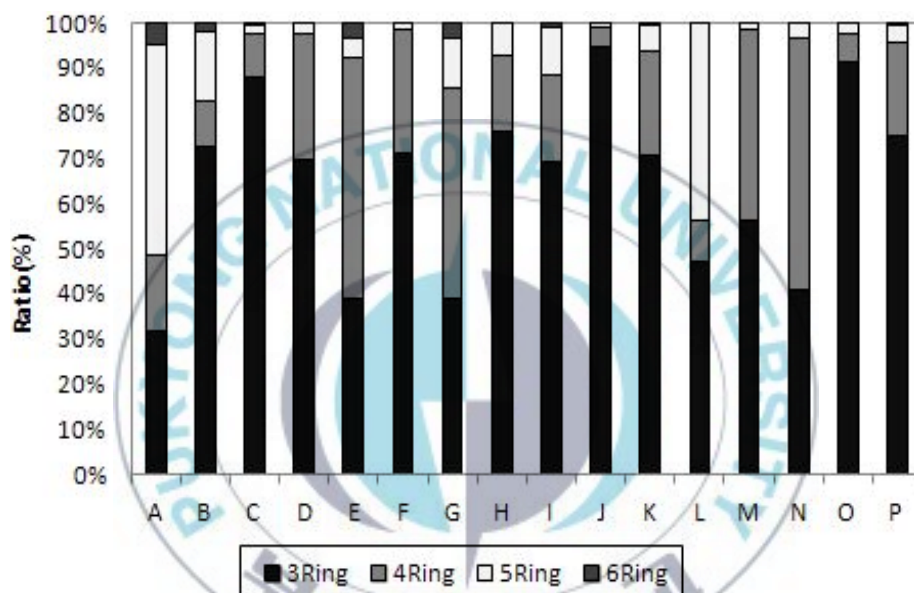


Fig. 14. Contribution ratio of each Ring group.

4.1.3 발암성 PAHs의 농도수준

16개의 PAHs 화합물 중 IARC(International Agency for Research on Cancer, 국제암연구센터)에서 발암성 물질로 분류하고 있는 Benzo(A)anthracene, Benzo(b)fluorancene, Benzo(k)fluorancene, Benzo(a)pyrene, Ideno(1,2,3-cd)pyrene, Dibenzo(g,h,i)perylene 6개 화학종의 농도수준을 파악하여 PAH_{carc}.(BaA+BbF+BkF+BaP+InP+BghiP)로 나타내었다. 각 소각장에서 발암성, 비발암성 화학종의 농도를 Fig. 16에 나타내었으며 Σ PAH_{carc}의 농도범위는 0.056~26.8 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 이고 평균 4.316 $\mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 E소각장이 가장 높은 농도로 나타났고, B소각장이 가장 낮은 농도로 나타났다. PAH_{carc}화합물 중 발암성이 가장 큰 BaP이 평균 71%로 가장 높게 나타났다. Σ PAH_{carc}화합물별 농도 분포를 Fig. 17에 나타내었다.

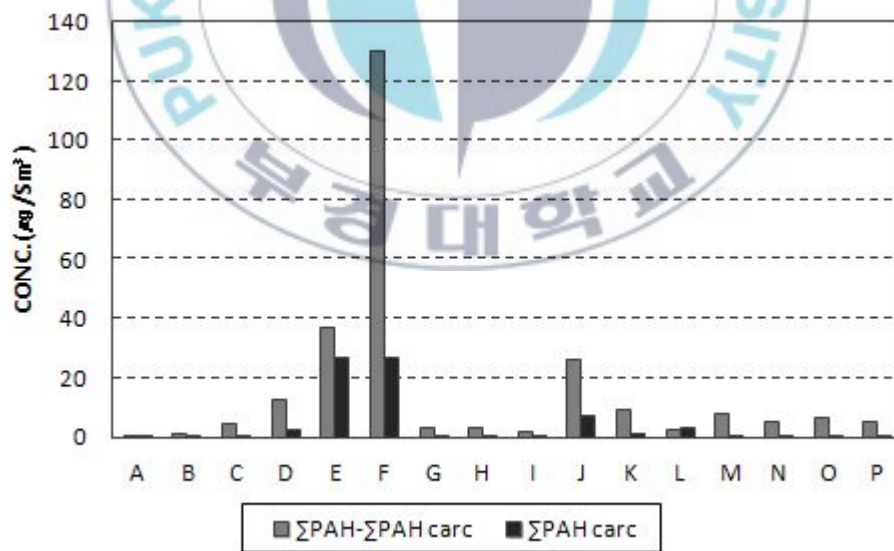


Fig. 15. Concentration of Σ PAHs and Σ PAH_{carc} compounds.

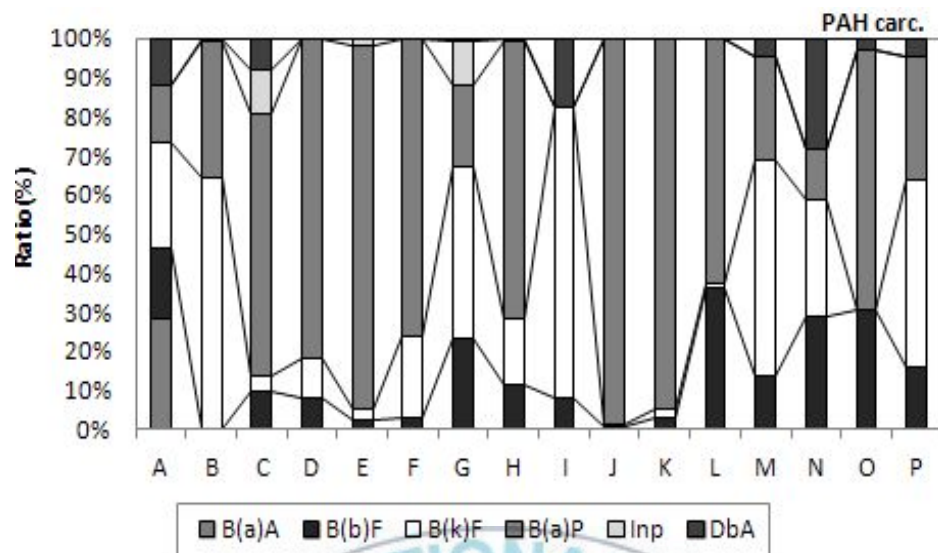


Fig. 16. Contribution ratio of PAHcarc compounds.



4.2 폐기물 종류별 PAHs의 배출특성

본 연구에서는 소각장 성상에 따른 분류로 PAHs 배출 특성을 파악하기 위하여, 생활폐기물 그룹(Group I, n=6), 사업장일반폐기물 그룹(Group II, n=6), 의료폐기물 그룹(Group III, n=2), 하수슬러지 그룹(Group IV, n=2)로 분리 하였다.

Group 별 평균 Σ PAHs(16종) 배출농도는 Group I, Group II, Group III, Group IV의 경우 각각 $206.2 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, $171.1 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, $145.9 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, $128.5 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 Group I 인 생활쓰레기 소각장이 가장 높은 농도를 보였고, 다음으로 사업장생활쓰레기 소각장, 의료폐기물 소각장이 높게 나타났으며 하수슬러지 소각장이 가장 낮은 농도수준을 보였다. 생활폐기물의 경우 사업장일반폐기물, 의료폐기물, 하수슬러지 보다 다양한 종류의 폐기물을 혼합하여 소각하기 때문에 PAHs의 농도가 높은 것으로 판단되며, 또한 대기오염방지시설이 잘 갖추어져 있지만 상대적으로 미흡한 중형에서의 배출농도가 생활폐기물에서의 PAHs 농도를 주도 하고 있는 것으로 판단된다.

하수슬러지 소각장의 경우 균질한 폐기물이 소각되어 그에 적절한 방지시설을 운영함에 따라 소각로에서의 연소관리가 적절히 이루어지고 있어 상대적으로 낮은 농도가 나타나는 것으로 판단된다.

본 연구에서의 폐기물 종류별 평균농도와 타 논문을 비교 하였을 때, 폐기물 종류별 평균 농도가 타 논문의 농도범위 내로 나타났다. 타 논문과의 결과비교를 Table 8에 나타내었다.

Group별 PAHs 각 화합물별에 대한 발생 패턴을 보면 NaP을 제외한 15종 PAHs의 중 가장 높은 함량을 차지한 화합물은 Group I 에서 Anthracene이 33.1%, Group II에서 Acenaphthylene이 34.5%, Group III에서 Phenanthrene이 47.4%, Group IV에서 Fluoranthene이 37.3%로 가장 높은 농도를 보였다. Group별 화합물 발생패턴을 Fig. 18에 나타내었다.

Fig. 19을 보면 3Ring+4Ring 화합물이 Group I, Group II, Group III,

Group IV에서 각각 91%, 85%, 74%, 73%의 발생비율을 나타내며 우세하게 나타났으며 Group III(의료폐기물), Group IV(하수슬러지)에서 6Ring 화합물이 비교적 높게 나타났다. 의료폐기물의 경우 생활폐기물이나 사업장 일반폐기물과 달리 별도의 재활용 없이 주사기 등 플라스틱류와 비닐류를 포함하여 모두 소각처리 하는데, 플라스틱류는 소각 시 다른 성상의 폐기물에 비해 고비점 고리 화합물이 다소 높게 나타난다(Li et al, 2001). 따라서 의료폐기 소각시 6Ring의 고비점 화합물이 다소 높게 나타난 것으로 판단된다. 하수슬러지의 경우 소각전 건조되어 고형물상태에서 40~70%의 고분자의 유기물을 포함하여 소각 시 고비점 화합물이 다소 높게 나타난 것으로 판단된다.

발암성 PAHs의 경우, Group I는 평균 Σ PAH_{carc.} 농도는 $9.36 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, Group II는 $2.051 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, Group III는 $0.186 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, Group IV는 $0.098 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 Group I에서 발암성 PAHs가 가장 높은 농도로 조사 되었다.

Group I, Group II, Group IV는 Benzo(a)pyrene이 각각 69%, 82.9%, 38.6% 함량으로 가장 높은 기여도를 보였고 Group III는 Benzo(a)anthracene이 51.5% 함량으로 가장 높은 기여도를 보였다. Σ PAHs와 Σ PAH_{carc.}의 발생비율을 Fig. 20에 나타내었고, Σ PAH_{carc.}화합물별 농도분포를 Fig. 21에 나타내었다.

Table 8. Comparisons of PAHs concentration from other study

Study and year	Concentration($\mu\text{g}/\text{Sm}^3$)	Burning Type
This study	195.9	Municipal waste
	169.3	Industrial waste
	145	Hospital waste
	126	sewage Sludge
WHO, Italy(1987)	7.5-208	Municipal waste
Kim JH(2013)	0.62-6523	Industrial waste
Wen-Jhy et al.(2002)	587-1290	Hospital waste
Park JM et al.(2009)	1.15-189	Sewage sludge

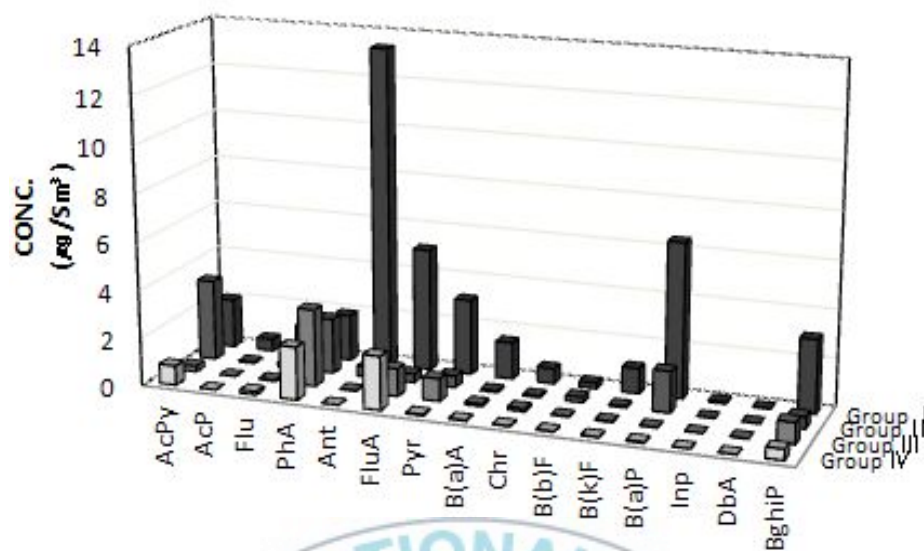


Fig. 17. Profile of PAHs compound each group.

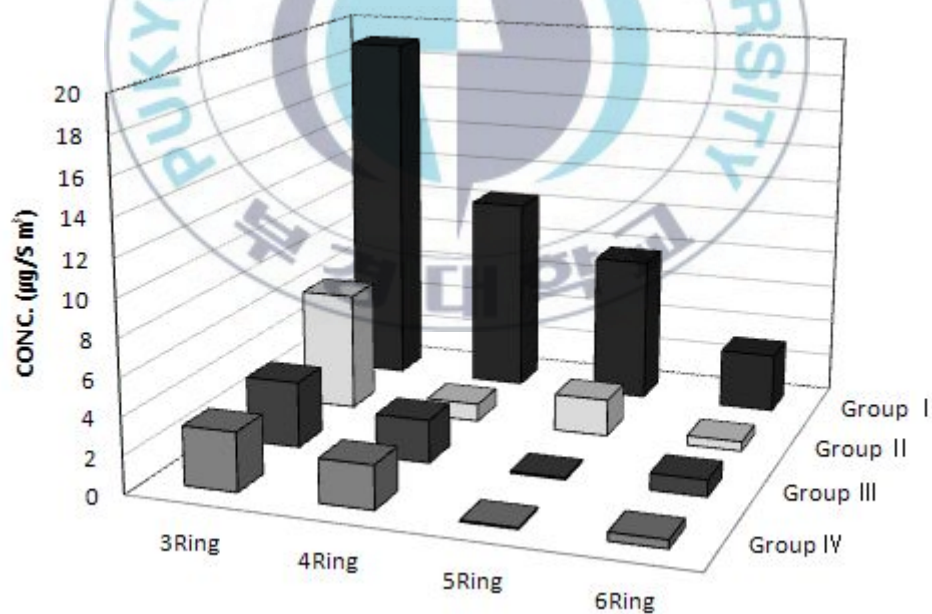


Fig. 18. Profile of PAHs compound each ring group.

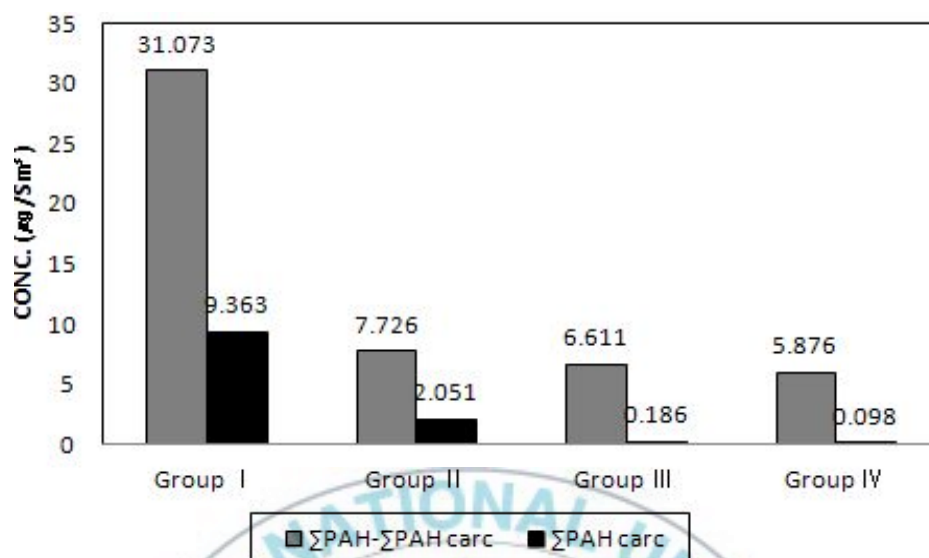


Fig. 19. Average concentration of Σ PAHs and Σ PAHcarc compounds of each group.

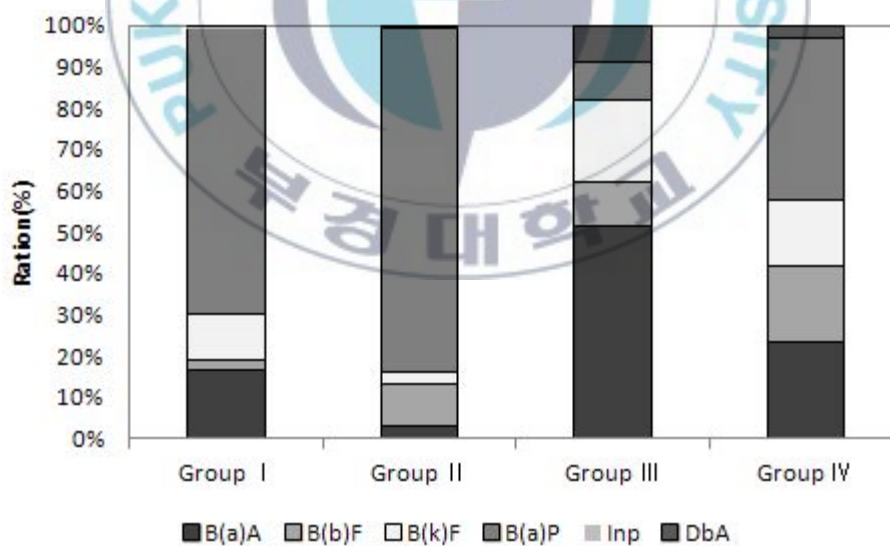


Fig. 20. Contribution ratio of PAHcarc compounds of each group.

4.3 소각시설 규모별 PAHs의 배출특성

소각시설의 경우 소각용량에 따른 대기오염물질의 배출기준이 상이함에 따라(대기환경보존법, 환경부 2014) 본장에서는 소각용량에 따라 시간당 2,000kg 이상 소각시설을 대형소각처리시설, 시간당 2,000kg 이하 소각시설을 중형소각 처리시설로 분류하여 연구를 수행하였다.

대형 폐기물 소각시설의 평균 Σ PAHs(16종)의 농도는 $131.1 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 중형 폐기물 소각시설 농도는 $210.6 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 나타났다. Naphthalene을 제외한 15종 화합물에 대한 Σ PAHs의 농도는 대형 생활폐기물 소각시설에서 $3.1 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 중형 생활폐기물 소각시설에서 $33.5 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 대형폐기물 소각장의 평균 배출농도는 중형폐기물 소각장 평균 배출농도의 1/10 수준으로 낮게 조사되었다.

이는 대형폐기물 소각장은 용량에 적합한 고성능의 방지시설이 운영되고 있었으므로 오염물질 배출 저감효율이 높았지만 중형 폐기물 소각처리 시설은 소각로에서의 연소 시 대형에 비해 상대적으로 운전조건의 변동이 심하고 운전관리의 어려움으로 불완전 연소율이 높은 것으로 판단된다. 대·중형 소각시설 배출가스에서의 15종 PAHs의 각 화합물별에 대한 발생 패턴을 Fig. 22 에 나타내었다.

Fig. 23 에 나타난 바와 같이 대형소각장에서는 3 Ring > 4 Ring > 6 Ring > 5 Ring 화합물 순으로 발생하였고, 중형소각장에서는 3 Ring > 4 Ring > 5 Ring > 6 Ring 화합물 순으로 배출 되는 것으로 나타났다. 3Ring과 4Ring 화합물이 대·중형 소각장에서 각각 85.6%, 73.7%를 차지하였다.

이는 방지시설 수준이 입자상 물질 제어 위주로 설치되어 있어 입자에 흡착하여 존재하는 고비점 화합물이 제거됨에 따라 상대적으로 기체상으로

존재하는 저비점 휘발성 유기화합물의 배출이 높은 것으로 확인되었다.

발암성 PAHs의 경우, 대형소각장 Σ PAHcarc. 농도는 $0.056 \sim 0.365 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 의 범위를 나타내었으며, 평균 $0.2 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 의 값을 나타내었다. 중형소각장은 Σ PAHcarc의 농도가 $0.097 \sim 26.8 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 의 범위를 나타내었으며, 평균 $7.5 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 대형소각장의 발암물질 발생량이 현저하게 낮았다. 특히 중형소각장에서는 대표발암성물질인 Benzo(a)pyrene이 72.2%로 가장 높은 기여도를 보였다. Σ PAHs와 Σ PAHcarc의 발생비율을 Fig. 24에 나타내었다.

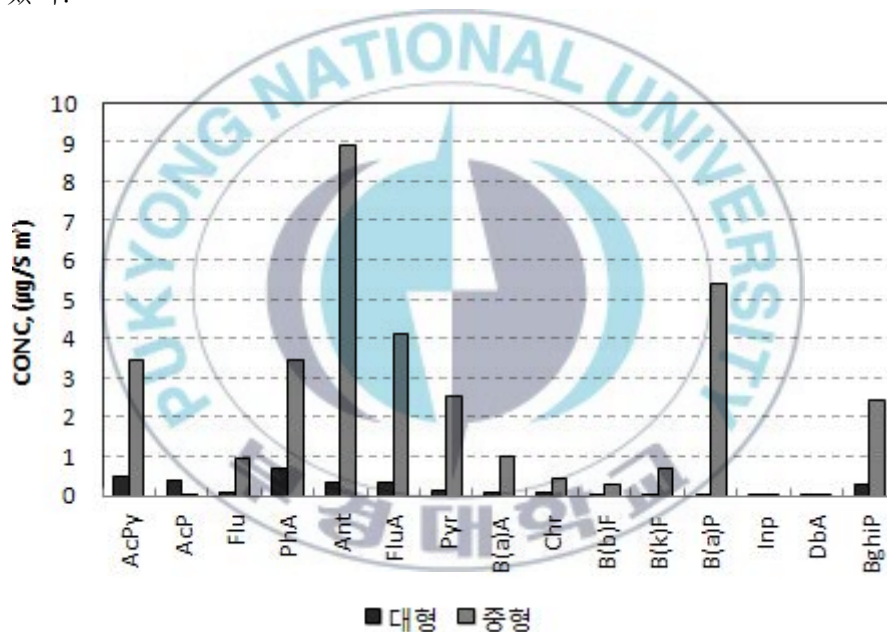


Fig. 21. Profile of PAHs compounds each combustion chamber capacity.

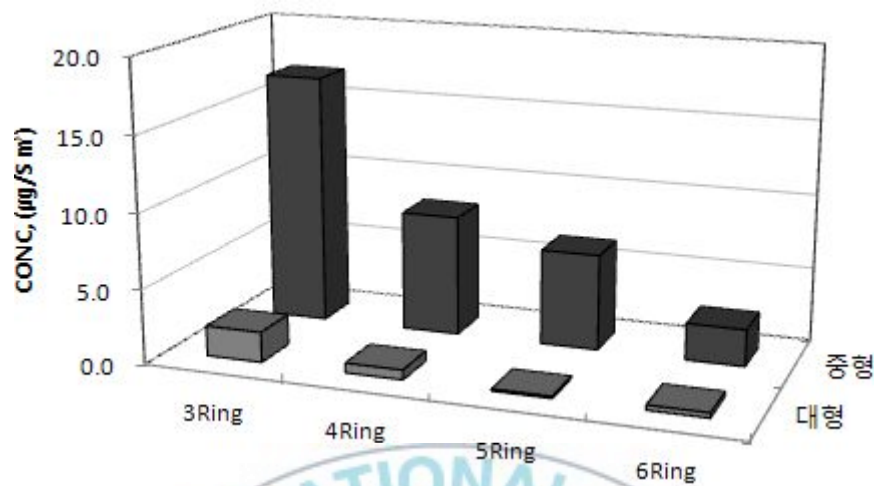


Fig. 22. Profile of PAHs ring group each combustion chamber capacity.

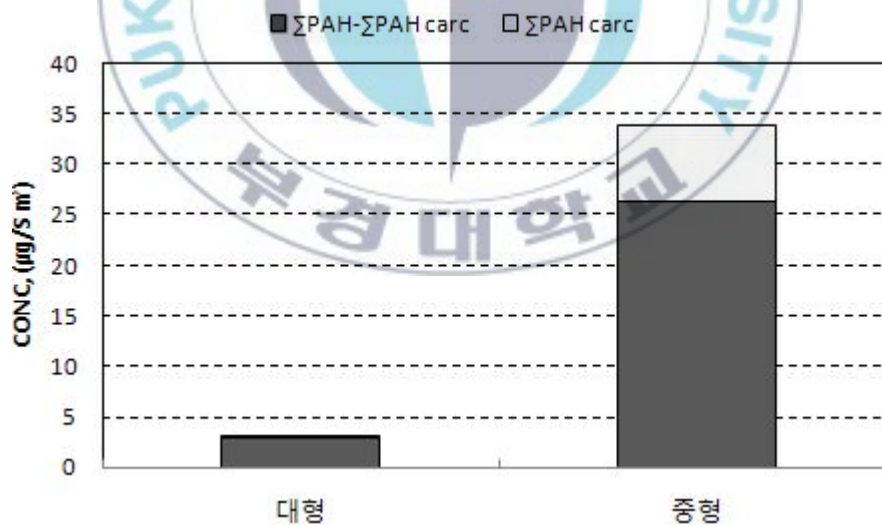


Fig. 23. Average concentration of ΣPAHs and $\Sigma\text{PAHcarc}$ each combustion chamber capacity.

4.4 방지시설별 PAHs의 배출특성

본 연구를 수행한 소각시설의 방지시설 공정을 살펴보면 대부분 세정집진시설(WS, Wet Scrubber), 여과집진시설(BF, Bag Filter), SDA 등을 사용하고 있는 것으로 조사되었다. 크게 3가지 공정으로 나누어 ①세정집진장치 ②여과집진장치+세정집진장치 ③여과집진장치 로 구분하여 PAHs의 배출특성을 살펴보았다.

방지시설 공정별 16종의 Σ PAHs 평균 농도수준을 살펴보면, WS 공정이 $394.04 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 가장 높은 농도수준을 나타내었고, 다음으로 BF 공정이 $161.54 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 높게 나타났다. BF+WS의 공정은 $160.47 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 가장 낮은 농도 수준으로 조사되었다.

방지시설에서 BF-WS 공정을 거쳐 대기 중으로 배출되는 소각시설에서 PAHs의 농도가 가장 낮고 다음으로 BF 공정이 낮은 수준으로 나타난 것으로 보아 세정집진 보다는 여과집진이 상대적으로 PAHs에 대한 집진 효율이 우수한 것으로 판단된다.

이는 PAHs의 화학적 특성에 기인한 것으로 실온에서 고체 상태이며 비점과 융점이 높으나 증기압이 낮고 대표적인 소수성 화합물이기 때문에 세정에 의한 제거율이 낮은 것으로 보인다. 하지만 BF를 거쳐 배출된 미세 입자들이 세정집진의 액적·액막·기포 등에 의하여 제거됨에 따라 여과+세정 공정에서 높은 제거효율을 갖는 것으로 판단된다.

15종 PAHs의 농도를 나타낸 Fig. 25 를 보면 BF+WS 공정에서 Fluorene 이 29%로, BF 공정에서 Anthracene이 30%, WS 공정에서 Acenaphthylene이 50% 를 차지하며 농도가 높은 것으로 나타났다.

Fig. 26을 보면 BF집진장치와 WS집진장치의 경우 3Ring 화합물이 비교적 높은 비율을 차지한데 비해 BF+WS집진장치는 3Ring, 4Ring 화합물이

비슷한 수준을 나타내었다. 이는 BF 공정을 통과한 미세먼진이 WS공정의 수막·액적·기포 등에 의해 제거 나타난 것으로 판단된다.

발암성 PAHs의 농도는 WS, BF+WS, BF 공정 각각 $7.194 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, $0.686 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, $5.374 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 BF-WS 공정에서 가장 낮은 농도를 보였다. BF+WS공정과 BF공정의 총 농도는 비슷한 수준이었지만 발암성 PAHs는 BF공정이 BF+WS공정의 약 8배 높은 수준으로 나타나 BF+WS 공정이 발암성 PAHs 제거에 효과적인 것으로 판단된다. 세 공정 모두 발암성 화합물 중 주요 발암성 물질인 Benzo(a)pyrene이 가장 높은 비율로 나타났다.

공정별 $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ 의 농도와 화합물별 농도 분포를 Fig. 27, Fig. 28 에 나타내었다.



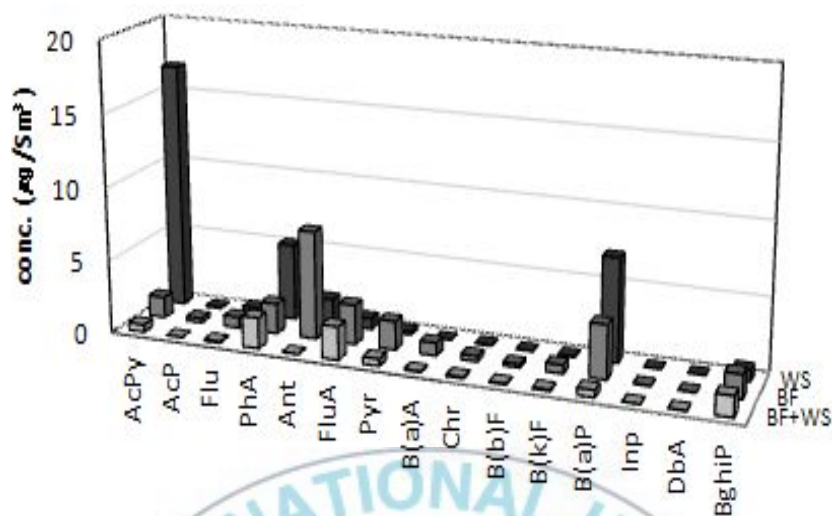


Fig. 24. Profile of PAHs compounds each prevention facility.

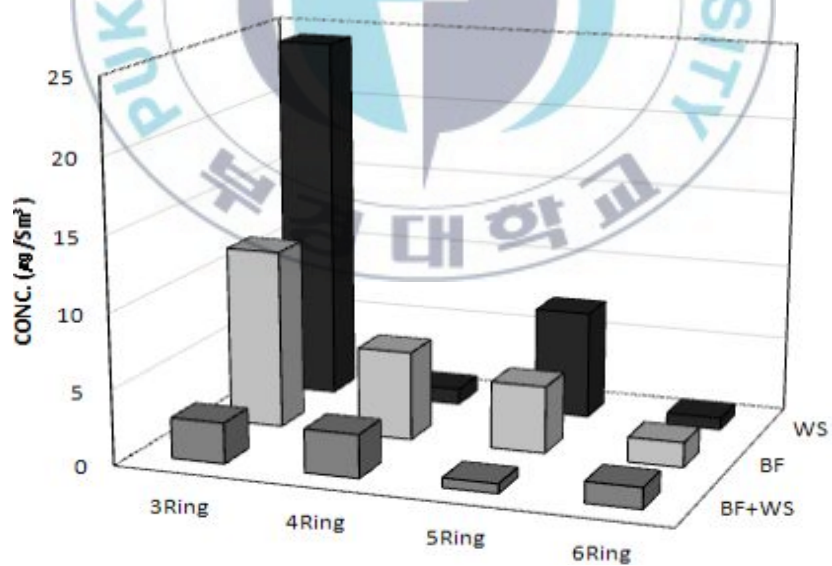


Fig. 25. Profile of PAHs ring group each prevention facility.

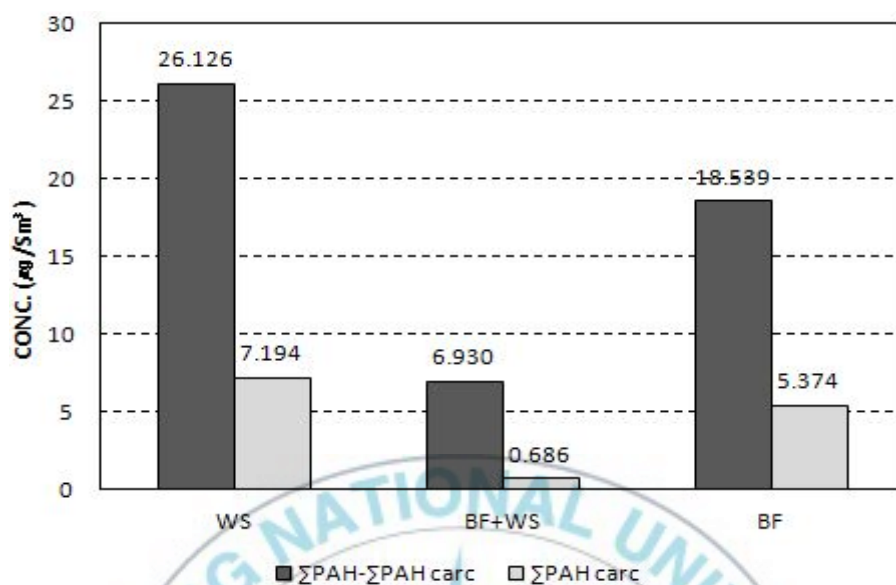


Fig. 26. Average concentration of Σ PAHs and Σ PAHcarc compounds each prevention facility.

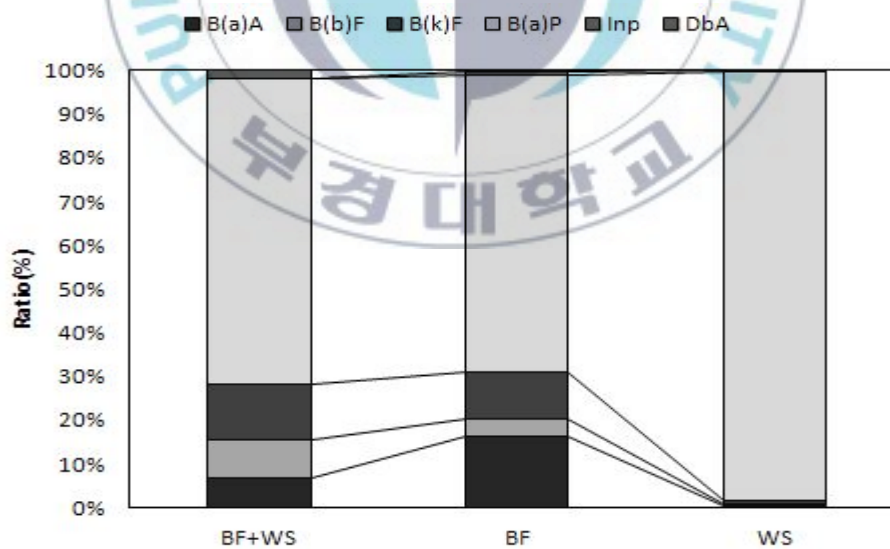


Fig. 27. Contribution ratio of PAHcarc compounds each prevention facility.

4.5. PAHs 배출량 산정

환경 중 유해물질의 배출평가 방법에는 Top-down approach 과 Bottom-up approach이 있다. Top-down approach 방법은 배출시설이 많고 밀집되어 있어 전 시설의 배출량을 조사하는 것이 불가능한 경우 배출계수와 활동도를 이용하여 배출량을 산출하는 방법이며, Bottom-up approach 방법은 개별 시설의 배출량을 산출한 후 이를 합하여 총 배출량을 산출하는 방법이며, 주로 대형 배출업체에 적용되는 방법이다.

Top-down approach 방법은 적용하기 쉬운 장점이 있지만, 각 배출원의 경향만을 파악할 수 있다는 단점이 있다. 반면, Bottom-up approach 방법은 각 시설에 대한 정확한 배출량을 파악할 수 있으나 시간적, 경제적으로 많은 제약사항이 있어, 실제로는 두 접근방법을 결합하여 주로 사용되고 있다. 이 두 방법을 이용한 배출량 산정 절차를 Fig. 28에 나타내었다.

일반적으로 배출량 산출을 하기위한 기본 식은 시설별 실측에 의한 방법과 배출계수에 의한 방법으로 구분할 수 있으며, 각 배출량 산정식은 다음과 같다.

- 1) 시설별 실측에 의한 방법 : 배출농도 $\times$ 연간 배출가스량
- 2) 배출계수에 의한 방법 : 배출계수 $\times$ 연간 활동도

본 연구에서는 Top-down approach 방법을 적용하여 배출계수와 활동도를 이용한 배출량 산정을 하였다.

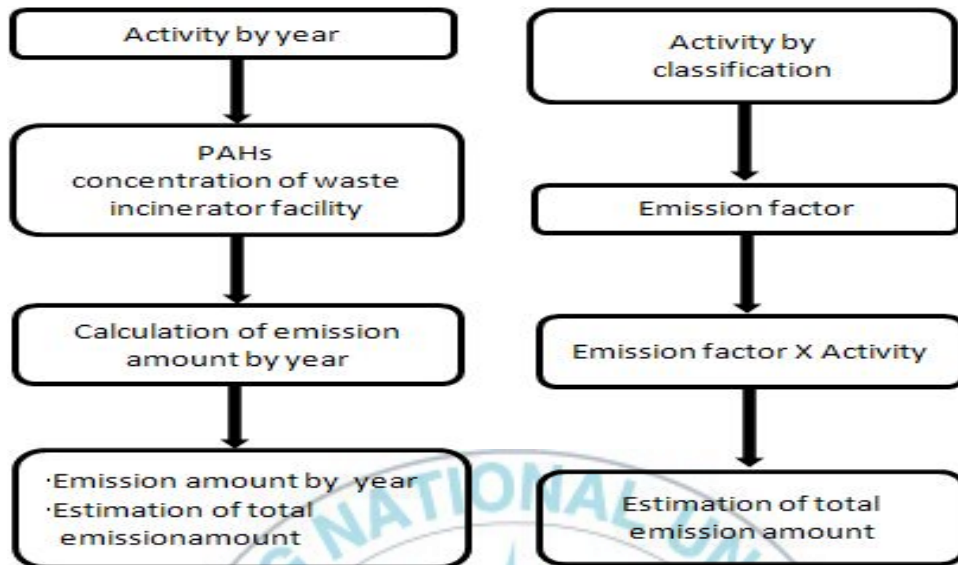


Fig. 28. Process of Bottom-up approach(left) and Top-down approach(right).

4.5.1. 배출계수

배출계수를 구하는 방법은 아래와 같다.

$$EF_{air} = \sum_{i=1}^n \frac{(Ef_i)}{n}$$

EF_{air} : 성상별 소각시설에서의 PAHs 평균배출계수(μg/Ton)

Ef_i : 각 소각시설에서의 PAHs 배출계수(μg/Ton)

= ΣPAHs농도(μg/Sm³)*배출가스량(m³/hr)/소각용량(ton/hr)

n : 성상별 소각시설의 수

본 연구에서의 배출계수는 실측 농도를 사용하였으며 성상별 배출계수는 Table 10 과 같다.

Table 9. Emission factor of Σ PAHs

	Concentration ($\mu\text{g}/\text{Sm}^3$)	Emission gas amount(m^3/hr)	Amount of facility(ton/hr)	Emission factor(mg/ton)
municipal waste	211	44,366	10.4	898.7
	165	24,598	4.16	977.6
	107	17,260	4.17	444
	242	896	0.19	1,141.5
	171	1,969	0.3	1,774.1
	341	1,980	0	2,248.9
	Aver.			1,247.5
industrial waste	154	32,315	2.5	1,990.9
	5	11,419	2.0	28
	108	19,328	2.0	1,043.1
	394	1,840	0.03	24,171.5
	82	1,140	0.08	1,173.5
	283	924	0.05	5,236.8
	Aver.			5,607.3
hospital waste	112	6,468	0.25	2,899.7
	145	4,931	0.5	1,428.3
	Aver.			2,164

소각장 성상별 PAHs의 배출계수는 사업장 일반폐기물이 5,607 mg/ton로 가장 높았고, 다음으로 의료폐기물이 2,164 mg/ton로 나타났고 생활폐기물이 1,247 mg/ton로 가장 낮은 값을 나타내었다.

본 연구에서의 소각장 성상별 배출계수와 타 논문을 비교 하였을 때, 생활폐기물과 지정폐기물의 경우 유사한 값이 나타나진 않았으나 타 논문 간의 배출계수 차이도 크게 나타났다. 타 논문과의 결과비교를 Table 10에 나타내었다.

Table 10. Comparisons of PAHs emission factor from other study

Study and year	Emission factor(mg/ton)	Burning Type
This study	195.9	Municipal waste
	145	Hospital waste
Mi et al.(2001)	748-992	Municipal waste
IFEU (1998)	0.3-2.5	Municipal waste
Lee WJ et al.(2002)	24,900-85,600	Hospital waste
IFEU (1998)	2.5	Hospital waste



4.5.2. 배출량 산정

소각시설에서의 배출량 산정은 본 연구에서 수행한 실측 농도와 자료를 기준으로 한 PAHs 배출계수와 정상별 소각시설의 활동도로 이용하여 배출량을 산정하였다.

소각시설에서의 배출량은 아래의 식을 이용하여 도출하였다.

$$R_{air} = EF_{air} \times A$$

R_{air} : 소각시설에서의 PAHs의 정상별 배출량(mg/year)

EF_{air} : 소각시설에서의 PAHs 정상별 평균배출계수($\mu\text{g}/\text{Ton}$)

A : 소각시설의 정상별 활동도(Ton/year)

환경부에서 발표한 2012년 정상별 전국 폐기물 소각량을 보면 생활폐기물 총 배출량 17,881,350 ton/year 중 25%인 4,475,265 ton/year, 사업장일반폐기물 총 배출량 53,432,350 ton/year 중 6.5%인 3,493,050 ton/year, 지정폐기물에 속하는 의료폐기물 총 배출량 147,658 ton/year 중 96.1% 141,879 ton/year 을 소각으로 처리하였다.

활동도 자료를 토대로 Table 11 에 2012년 소각시설별 PAHs 배출량 산정 값을 나타내었다.

Table 11. The result of emission amount of Σ PAHs

	Emission Factor ($\mu\text{g}/\text{ton}$)	Activity (ton/year)	Emission amount (ton/year)
Municipal waste	1,247,481	4,475,265	5.58
Industrial waste	5,607,313	3,493,050	19.59
Hospital waste	2,164,015	141,879	0.31

소각장 정상별 PAHs의 연간 배출량은 사업장 일반폐기물이 19.59 ton/year로 가장 높았고, 다음으로 생활폐기물이 5.58 ton/year로 나타났고 의료폐기물이 0.31 ton/year로 가장 낮은 값을 나타내었다.

앞 장에서 제시한 폐기물 정상별 PAHs 배출특성 연구 결과에 따르면, 생활폐기물 소각장의 평균 PAHs 농도가 사업장 일반폐기물소각장 보다 높은 것으로 나타났지만, PAHs의 연간 배출량은 사업장일반폐기물소각장의 농도가 높았다. 따라서 본 연구결과에서 도출한 폐기물 종류별 PAHs 배출량은 생활폐기물 소각시설의 경우 단위시간당 상대적으로 많은 폐기물을 소각함으로써 대기 중으로 배출되는 연간 PAHs의 배출량은 상대적으로 낮게 나타났다. 즉, 동일한 량의 폐기물을 연소할 때, 방지시설 및 안정적인 운전조건을 유지하고 있는 생활폐기물에서의 PAHs의 저감 효과가 높은 것으로 판단된다.

제5장 결론

본 연구결과는 국내 폐기물 소각시설에서 최종 배출되는 연소가스에서의 PAHs에 대하여 1) 각 소각장별 PAHs 농도 분포, 2) PAHs 배출특성, 3) PAHs의 배출량에 대한 연구를 수행하였다. 이에 대하여 본 연구의 주요 결과는 다음과 같다.

1) 국내 소각장 배출가스에서의 PAHs 배출농도범위는 $4.9 \mu\text{g}/\text{Sm}^3 \sim 394.04 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 나타났으며, 16종 PAHs 화합물 중 NaP이 88% 차지하여 소각로 배기가스 중 가장 지배적인 화합물로 나타났다. 분자량이 작고, 휘발성분이 강한 NaP의 특성상 소각장 배출가스의 PAHs 중 높은 농도수준을 보이는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구결과 NaP이 다른 15종 화합물에 비해 농도가 월등히 높았다.

2) 환상별 농도분포를 살펴보면 3Ring이 우세한 경향으로 나타나고 있으며, 3 Ring > 4 Ring > 5 Ring > 6 Ring 화합물 순으로 나타났다. 또한 Ring별 발생비율은 3Ring과 4Ring 화합물이 74.5%로 우세하게 나타났으며 고 비점 화합물인 5Ring과 6Ring 화합물은 25.5%로 나타났다. 이는 방지시설 수준이 입자상 물질 제어 위주로 설치되어 있어 입자에 흡착하여 존재하는 고비점 화합물이 제거됨에 따라 상대적으로 기체상으로 존재하는 저비점 화합물의 배출이 높은 것으로 확인되었다.

3) Benzo(a)anthracene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene의 발암성 물질은 중·고비점 화합물로서 소각장에서의 $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ 의 농도범위는 $0.056 \sim 26.8 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$, 평균 $4.316 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 E소각장이 가장 높은 농도를 나타내었고, B소각장이 가장 낮은 농도로 조사되었다. PAH_{carc} 화합물 중 발암성이 가장 큰 BaP이 평균 71%로 가장 높게 나타났다.

- 4) 폐기물 종류별 소각장 PAHs 농도를 보면 생활쓰레기 소각장이 가장 높은 농도를 보였고, 다음으로 사업장생활쓰레기 소각장, 의료폐기물 소각장이 낮은 농도를 보였고 하수슬러지 소각장이 가장 낮은 농도를 보였다.
- 5) Naphthalene을 제외한 15종 화합물에 대한 대형 생활폐기물 소각시설에 대해서는 평균 PAHs의 농도가 $3.1 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 으로 나타났고 중형 생활폐기물 소각시설에서의 평균 PAHs 농도는 $33.5 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 나타났다. 대형폐기물 소각장의 평균 배출농도는 중형폐기물 소각장 평균 배출농도의 1/10 수준으로 낮게 조사되었다.
- 6) 방지시설 공정별 PAHs 농도 수준을 살펴보면, WS 공정의 평균 PAHs 농도는 $33.3 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 가장 높은 수준을 나타내었고, 다음으로 BF 공정이 $29.9 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 낮은 농도 수준을 나타내었다. BF+WS의 공정은 $7.6 \mu\text{g}/\text{Sm}^3$ 로 가장 낮은 농도 수준으로 조사되었다. 방지시설에서 BF-WS 공정을 거쳐 대기 중으로 배출되는 소각시설에서 PAHs의 농도가 가장 낮고 다음으로 BF 공정이 낮은 수준으로 나타난 것으로 보아 세정집진 보다는 여과집진진이 PAHs에 대한 집진 효율이 우수한 것으로 판단된다.
- 7) 소각시설별 PAHs의 배출계수 값은 생활폐기물 소각시설에서 $444 \text{ mg/ton} \sim 2,248.9 \text{ mg/ton}$ 의 범위를 가지며, 사업장 일반폐기물 소각시설은 $28 \text{ mg/ton} \sim 24,171.5 \text{ mg/ton}$, 의료폐기물 소각시설은 $1,428.3 \text{ mg/ton} \sim 2,899.7 \text{ mg/ton}$ 의 값이 나타났다.
- 8) PAHs의 배출량 평가결과, 소각시설별 배출가스에서의 2012년 PAHs 발생량은 생활폐기물소각장, 사업장일반폐기물소각장, 의료폐기물소각장 각각에서 5.58 ton/year , 19.59 ton/year , 0.31 ton/year 로 나타났다.

참고문헌

- 김지훈,(2013) 주요 산업시설의 유해대기오염물질 배출특성, 배출량산정 및
위해성 평가, 국립부경대학교 공학박사학위논문.
- 국립환경과학원,(2011) 국가유해대기오염물질 기본계획 수립 및 배출특성
사업 종합평가.
- 박찬구, 윤중섭, 김민영, 손종열, & 모세영. (2004). 발생원별에 따른 Pahs
배출특성. 한국대기환경학회지, 20(3), 331-343.
- 환경부,(2003) 2002 전국폐기물 발생 및 처리현황.
- 환경부,(2013) 2012 전국 폐기물 발생 및 처리현황.
- 환경부,(2013) 2012 지정폐기물 발생 및 처리현황.
- 환경부,(2013) 환경백서.
- 환경관리공단, (2005) 하수슬러지 처리 및 자원화방안
- Arey J, Zielinska B, Atkinson R and Winter AM,(1986) Polycyclic
aromatic hydro- carbon and nitroarene concentrations in ambient
air during a winter time high- NOx episode in the Los Angeles
Basin, Atmos. Environ., 21:1437~1444.
- Chun-Teh Li, Wen-Jhy Lee*, Hsiao-Hsuan Mi, Chun-Ching SLJ,(2001).
PAH emission from the incineration of waste oily sludge and
PE plastic mixtures
- Franz, T.P., Eisenreich, S.J,(1998) Snow scavenging of polychlorinated
biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota.
Environmental Science and Technology 32, 1771-1778.
- Harner, T. and Bidleman, T. F.,(1998). Measurement of Octanol-Air
Partition Coefficients for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

- and Polychlorinated Naphthalenes, J. Chem. Eng. Data, 43, 40-46
- Harper SL, Walling JF, Holland DM and Pranger LJ,(1983) Simplex optimization of multielement ultrasonic extraction of atmospheric particulates, Anal., 9: 1553-1557.
- Hsiao-Hsuan Mi, Chow-Feng Ching, Ching-Cheng Lai, Lin-Chi Wang, Hsi-Hsien Yang,(2001) Comparison of PAH Emission from a Municipal Waste Incinerator and Mobile Sources.
- IARC,(1987) Overall evaluation of carcinogenic. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic risk of Chemicals to Humans. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France. pp.440.
- IARC,(1983) Polynuclear Aromatic Compounds, Lyon, France. p32.
- IFEU,(1998) Investigation of Emissions and Abatement Measures for Persistent Organic Pollutants in the Federal Republic of Germany. UBA-FB 98-115/e, UBA Germany.
- Jung Min Park, Sang Bo Lee, Jin Pil Kim, Min Jung Kim, Oh sang Kwon, Dong Il Jung,(2009) Behavior of PAHs from sewage sludge incinerators in Korea.
- Kato N and Akimoto H,(1992) Anthropogenic emissions of SO₂, and NO_x in Asia: emissions inventories, Atmospheric Environment, 26A:2996~3017.
- Kaupp H, McLachlan MS,(2000) Distribution of polychlorinated dibenzo-P-dioxins and dibenzofurans(PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) within the full size range of atmospheric particles. Atmos Environ 34:73-83

- Macpherson J.I. Desjardins RL, Schuepp OH and Pearson R,(1995) Aircraftmeasured. ozone deposition in the San Joaquin Valley of California, Atmospheric Environment, 29:3133~3145.
- McDow, S. R., M. Vartiainen, Q. Sun, Y. Hong, Y. Yao, and R. M. Kamens,(1995) "Combustion Aerosol Water Content and Its Effect on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Reactivity." Atmos. Environ., 29, 791-797
- Neil Trushin, Samina Alam, Karam El-Bayoumy, Jacek Krzeminski, Shantu G Amin, Jenny Gullett, Craig Meyers, Bogdan, Prokopczyk,(2012) Comparative metabolism of benzo(a)pyrene by human keratinocytes infected with high-risk human papillomavirus types 16 and 18 as episomal or integrated genomes.
- US EPA,(1984) Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. U.S. EPA, Washington, D.C, USA.
- US EPA,(1995) Risk-Based Concentration Table, EPA Region III. R.L. Smith ed. 21pp.
- USNRC,(1983) Polycyclic aromatic hydrocarbons: Evaluation of sources and effects.
- U.S. National Academy of Sciences,(1983) PAH-Evaluation of Sources and Effects, p477.
- Vardar N,(2004) Characterization of atmosphere concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere., Science of the Total Environment,327, 163-174.
- Wen-jhy Lee, Ming Chu Liow, Perng-Jy Tsai, Lien-Te Hsieh,(2002) Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste

incinerators.

WHO, (1987)

Yang, H.-H., Lai, S-O., Hsieh, L.-T., Hsueh, H.-J., Chi, T.-W.,(2002)

Profiles of PAHs emission from steel and iron industries,
Chemosphere, 48, 1061-1074.



참고문헌

논문이 완성 될 수 있도록 도움을 주신 옥곤 교수님, 강임석 교수님, 김재진 교수님께 감사의 말씀드리고 싶습니다. 그리고 많은 도움과 조언을 해주시고 항상 든든한 백이 되어 주시는 김동환 교수님께 감사의 말씀을 전하고 싶습니다. 교수님의 도움 덕분에 완성이 수 있었습니.

연구실 생활 잘할 수 있게 도와주신 연구실 선배들. 자상하고 따뜻하게 대해주신 지훈선배, 좋은 얘기 많이 해주시고 의지가 많이 되었던 수정언니, 배려 많이 해주신 센스쟁이! 석형선배, 조용히 많이 챙겨 주시는 노진선배, 많이 가르쳐 주신 영수선배, 매일 귀찮게 해도 친절한 승준선배, 까불어도 이해해 주고 은근 친절한 룰선배, 매우 많이 놀렸지만 좋은 말 많이 해준 기호선배, 무뚝뚝하지만 착하긴 한 진현선배, 많이 도와주고 배려해준 종현이오빠. 까칠하고 부족한 점 많은 저를 잘 받아주시고 가르쳐 주셔서 감사합니다!

각자 흩어져서 자주 볼 수 없지만 항상 보고 싶은 지리, 민진이, 자영이, 수진이, 하지혜, 김지혜, 우리 유진이. 또 정말 연락 자주 못해서 미안한 나리, 희진이, 옥이, 혜빈이, 아현이. 그리고 벌써 6년이나 된 배려심 많고 속 깊은 경연이, 생각보다 훨씬 어른스러운 소연이, 동해변쩍 서해변쩍 하는 정혜, 너희들 덕분에 학교생활이 너무 즐거웠어. 또 이해심 많고 배려 넘치는 착한 우리 아라, 항상 행복해서 화나는 민나리, 논문 준비할 때 함께 해서 더 의지가 된 콩해진이, 논문 준비 내내 도움도 많이 주시고, 걱정도 해주시고, 얘기도 잘 들어 주신 현진언니, 송희언니! 모두 감사합니다.

그리고 옆에서 누구보다 가장 많이 도와주고, 응원해주고, 걱정해준 우리 호야. 호야 덕분에 대학생활, 연구실생활, 석사까지 잘해낼 수 있었고 포기

하고 싶을 때 다시 힘낼 수 있었고 웃을 수 있었어.

마지막으로 세상에서 가장 존경하는 아버지, 가족들 위해 너무 많은 희생하는 어머니. 위태로운 저를 묵묵히 뒤에서 지탱해 주시고 항상 저를 믿고 응원해주셔서 감사합니다.

