

폐기물

공정시험방법



朴虎聲

〈국립환경연구원
특정폐기물연구담당관실 환경연구관〉

1. 환경오염물질 시험분석법의 변천

1963년 11월 5일 법률 제 1436호로 공해방지법이 제정되고, 뒤이어 1969년 11월에 공해방지법 시행령이 제정 공포되면서 환경오염물질과 관련된 시험분석법을 제정하는 법적 근거가 최초로 마련되었다. 이에 따라 1972년 5월 4일 보건사회부 고시 제2호로 “배출허용기준 공정시험법”이 제정 고시되었으며, 이것이 환경오염물질을 분석하는 최초의 시험법이라 할 수 있다.

이 시험법은 20여년 동안 수회에 걸쳐 일부 항목이 추가 삽입되거나 개정보완되어 현재와 같은 체제로 변모하였는데, 그간의 주요 변천내용은 다음과 같다.

○1972. 5. 4 “배출허용기준 공정시험법” 제정

○1973. 11. 22 “공해공정시험법”으로 개칭되었으며, 대기편 및 수질편으로 분리

○1975. 1. 11 대기편 및 수질편의 일부내용 개정보완

○1977. 7. 1 수질편중 COD 시험법을 Cr 법에서 Mn법으로, 유분시험법을 n-Hexane 추출물질 시험법으로 개정

○1981. 2. 6 대기 및 수질편을 대기 및 수질분야로 확대 개편(대기분야 : 대기, 악취, 소음 및 진동편으로, 수질분야 : 수질, 폐기물, 해수편으로 세분화)

○1983. 8. 24 “환경오염공정시험법”으로 개칭

○1984. 8. 27 수질편에 색도시험법, 해수편에 유출유시험법, 폐기물편에 펜타클로로페놀 시험법 추가제정

○1986. 12. 22 수질분야 일부내용 개정보완

○1988. 3. 10 악취편에 가스크로마토그래프를 이용한 정밀분석방법추가제정

○1988. 5. 31 대기편에 산성우시험법 추가제정

○1991. 11-12월 환경오염공정시험법을 개별 시험법으로 별도분리(대기, 수질, 폐기물 및 소음진동 시험방법으로 각각 개칭)

2. 폐기물공정시험법의 제정목적과 제정의 기본 방향

미량농도의 불검출 한계를 명확히 하기 위하여 기기분석법을 이용하여 측정하는 전항목에 유효 측정농도를 설정하였다.

○수소이온농도

고형 폐기물에 대한 수소이온농도 측정방법이 없었으므로 이를 추가 삽입하였다.

○강열감량

전기로에서의 강열시간에 대한 규정이 없었으므로 상대실험오차를 줄이기 위하여 30분간 강열하도록 강열시간을 명확히 부기하였다.

○유도결합플라스마 발광광도법에 의한 중금속 분석법

유도결합플라스마 발광광도계는 최근에 보급되고 있는 새로운 측정장비로서 사용이 일반화되고 있으므로 이에 관한 시험법을 추가하였다.

○휘발성 저급염소화 탄화수소류 시험법

폐기물관리법 시행규칙의 개정에 따라 TCE(트리클로로에틸렌)와 TeCE(테트라클로로에틸렌)이 용출시험 규제항목으로 추가되었으므로 이에 관한 시험법을 제정하였다.

○PCP, BOD, SS 및 대장균군

폐기물관리법 시행규칙의 개정에 따라 규제항목에서 제외되고, 분뇨·오수 및 축산폐기물에 관한 법률이 별도로 제정됨에 따라 폐기물공정시험방법에서 삭제 하였다.

4. 폐기물공정시험방법의 주요 내용

가. 함유량시험과 용출시험

폐기물 분석방법은 함유량시험과 용출시험으로 대별되며 함수율 또는 고형물의 함량에 따라서 시험방법을 달리하도록 규정하고 있다. 즉 액상폐기물은 함유량 시험으로, 이외의 폐기물은 용출시험을 실시하도록 규정하고 있다.

폐기물공정시험방법에서의 액상폐기물이란 고형물의 함량이 5% 미만인 것으로 정의하고 있는데 함유량시험이란 액상폐기물에 함유되어 있는 유해물질의 전량을 측정하는 방법이므로 수질 분석법과 동일한 시험방법이다.

한편, 용출시험이란 폐기물이 매립되었을 때

공정시험방법은 하나의 측정대상 물질에 대하여 여러가지 측정방법 중에서 오차의 유발요인을 최소화할 수 있어야 하며, 정확한 측정결과를 얻을 수 있는 방법이 채택되어야 한다. 같은 시료에 대하여 반복 측정할 때 그 결과의 재현성이 양호한 방법이어야 하는 것은 주지의 사실이다.

폐기물에 함유되어 있는 유해물질이 강우나 지하수 등에 의해 용출되어 외부로 유출되는 정도를 실험실에서 짧은 시간안에 시험하는 방법이다. 따라서 용출시험은 폐기물중에 함유되어 있는 유해물질의 전체량을 측정하는 것이 아니라, 일정한 용매에 폐기물에 넣어 진탕하고 진탕 혼합액을 여과한 후에 고형물은 버리고 여액을 검액으로 하여 시험하는 방법이다. 용출시험법의 진행 과정 및 내용은 다음과 같다.

○용매의 조제

용매는 정제수에 염산을 넣어 pH가 5.8-6.3이 되도록 조절하여 제조한다.

폐기물 시료와 용매의 혼합비율은 1:10(W:V)으로 하며, 혼합액은 500ml 이상이 되도록 한다.

○용출조작

진탕횟수가 약 200회/분, 진폭이 4-5cm로 조절된 진탕기로 시료와 용매의 혼합액을 6시간 연속 진탕한다.

진탕이 완료된 후에는 혼합액을 여과하고 여액을 취하여 검액으로 한다.

여과가 어려운 경우에는 3000 rpm/분 이상의 원심분리기를 사용하여 20분 이상 원심분리한 후 상등액을 취하여 검액으로 한다.

○시험결과의 보정

폐기물 시료에 함유되어 있는 수분함량을 보정하기 위하여 검액의 측정결과에 $\frac{15}{100 - \text{함수율}(\%)}$

를 곱하여 준다.

폐기물의 함수율 매립기준이 85%이하이므로 함수율 보정식에서의 15는(100-85)를 뜻하는 수치이다.

나. 기기분석법

일반적으로 화학분석용 기기는 직접 검출하거나 이해할 수 없는 신호를 사람에 의하여 검출하고 이해할 수 있는 형태로 변환시킨다. 그러므로 기기는 분석할 물질계와 실험자 사이에 놓인 통신장치라고 말할 수 있다.

폐기물 공정시험법에는 표 2와 같이 5종의 기기분석법이 규정되어 있다. 중금속 측정법은 원자흡광도법, 흡광광도법, 유도결합플라즈마발광광도법의 3가지 기기분석법이 사용되고 있으며 주 시험법은 원자흡광광도법으로 규정하고 있다. CN의 경우는 흡광광도법 및 이온전극법의 2가지 기기분석법이 사용되며 주 시험방법은 흡광광도법으로 규정하고 있다. 한편, 유기화합물의 기기분석법은 가스크로마토그래프법으로 규정하고 있다.

표 2. 기기분석법의 종류 및 대상항목

기기분석법의 종류	대상항목
흡광광도법	CN, Cr, Cr ⁺ , Cu, Cd, Pb, As, Hg
원자흡광광도법	Cr, Cr ⁺ , Cu, Cd, Pb, As, Hg
유도결합플라즈마 발광광도법	Cr, Cr ⁺ , Cu, Cd, Pb, As, Hg
가스크로마토 그래프법	유기인, PCB, 휘발성 저급염소화 탄화수소류(TCE, TeCE)
이온전극법	CN

다. 항목별 시험법

폐기물공정시험방법에서 규정되어 있는 15개 항목은 표 3과 같이 폐기물관리법 상에 각종 기준이 설정되어 있으므로 이들 제반규정을 숙지할 필요가 있다.

한편, 15개 항목에 대한 측정원리 및 실험 진행 과정은 지면관계상 생략하고 이중에서 수소이온농도 시험법의 개정보완된 부분과 새로 추가된 항목인 휘발성 저급염소화 탄화수소류 시험법만을 소개한다.

※ 수소이온농도(pH)

표 3. 항목별 폐기물관리법상의 제반 규정

항목	폐기물관리법상의 제반규정	폐기물관리법 조문
수소이온 농도	○폐산, 페알카리의 구분 -폐산 : pH가 2.0 이하인 것 -페알카리 : pH가 12.5이상인 것	○시행령 별표 1
수분 및 고형물	○오니의 구분 오니 : 수분함량이 95% 미만이거나 고형물함량이 5% 이상인 것 ○오니의 함수율 매립기준 오니류를 매립할 때에는 함수율을 85% 이하로 탈수 또는 건조 ○특정폐기물중 고상과 액상의 구분 액상이란 수분함량이 85% 이상이거나 고형물의 함량이 15% 미만인 것	○시행령 별표1 ○시행규칙 별표 12 ○시행규칙 별표11
강열감량 및 유기물 함량	○일반폐기물의 매립기준 부패성 물질의 함량이 40% 이상인 일반폐기물만을 매립하는 경우에는 일반폐기물의 높이가 매 3m가 되기 전에 복토 실시 ○특정폐기물의 소각처리 및 고온열분해 처리기준 특정폐기물을 소각하는 경우에는 그 잔재물의 강열감량이 15% 이하, 고온열분해 처리하는 경우에는 5% 이하가 되어야 함 ○특정폐기물 처리시설의 관리기준 부패성 물질의 함량이 40% 이상인 특정폐기물만을 매립하는 경우에는 당해 폐기물의 높이 50cm마다 30cm 두께 이상의 복토 실시	○시행규칙 별표 4 ○시행규칙 별표 12 ○시행규칙 별표 16
유분	○폐유의 구분 폐유 : 기름성분을 5% 이상 함유한 것	○시행령 별표 1
PCB	○PCB 함유 폐기물의 구분 -액상 : 50mg/l 이상인 것 -고상 : 용출시험으로 50mg/l 이상인 것	○시행령 별표 1
As, Cd, CN, Cu, Cr ⁺ , Hg, Pb	○용출시험에 의한 특정폐기물의 구분 As : 1.5mg/l 이상, Hg : 0.005mg/l 이상	○시행규칙 별표 3
유기인, TCE	Cd : 0.3% Pb : 3%	
TeCE	CN : 1%	

항 목	폐기물관리법상의 제반규정	폐기물관리법 조문
As, Cd, Cr, Pb	유기인 : 1%	○시행규칙 별표17
	Cu : 3%	
	TCE : 0.3%	
	Cr ⁺⁶ : 1.5%	
	TeCE : 0.1%	
	○폐유 정제시설에서의 능력 및 정 제유품질기준	
	As : 5 ppm 이하, Cr : 10 ppm 이하 Cd : 2ppm 이하 Pb : 100ppm 이하	

○액상폐기물의 pH 측정 : Ph meter로 직접 측정한다.

○반고상 또는 고상폐기물의 pH 측정
시료 100g을 50ml 비이커에 취하여 증류수 25ml를 넣어 잘 교반한 후 30분 이상 방치한 다음 이 현탁액을 검액으로 하거나 또는 원심분리한 상등액을 검액으로 하여 pH meter로 측정한다.

※ 휘발성 저급염소화 탄화수소류

1. 가스크로마토 그래프법(용매추출법)

1.1 측정원리

시료중의 트리클로로에틸렌 및 테트라클로로에틸렌을 헥산으로 추출하여 가스크로마토 그래프법으로 정량하는 방법이다. 정량범위는 트리클로로에틸렌(C₂HCl₃)이 0.04-0.75 mg, 테트라클로로에틸렌(C₂Cl₄)이 0.01-0.2mg이며 표준편차율은 5-10%이다. 유효측정범위는 각각 0.008mg/l, 0.002mg/l 이상이며 그미만은 불검출된 것으로 간주한다.

1.2 기구 및 기기

(가) 가스크로마토그래프

1. 검출기 : 전자포획형 검출기(Electron Capture Detector : ECD) 또는 전해전도 검출기(Hall Electrolytic Conductivity Detector:HECD)
2. 컬럼 : 유리제로서 내경 3mm, 길이 3m의 것
3. 컬럼충진제 : 크로마토그래프용 크로모솔브W(AW-DMCS : 177-250 μ) 또는 이와

동등한 규격의 담체에 가스크로마토그래프용 실리콘 DC-550, 가스크로마토그래프용 실리콘 DC-200 또는 그 이상의 분리 성능을 가진 고정상 액체를 약 20% 피복한 것

4. 캐리어가스 : 99.999 V/V% 이상의 질소로서 유량은 40-80ml/분
5. 시료도입부 온도 : 150-250°C
컬럼 온도 : 60-100°C
검출기 온도 : 150-350°C

(나) 마개있는 시험관 : 용량 20ml

(다) 마개있는 삼각플라스틱 : 총용량 약 550ml

(라) 마이크로 시린지 : 1-10 μ l 용량의 액체용

(마) 가스타이트(Gas tight)유리제주사기 : 용량 약 20ml

1.3 시료의 전처리

(가) 액상폐기물 시료의 전처리

액상폐기물 시료 적당량(약 20ml)을 미리 공극 크기(Pore size)가 1 μ m 내외의 유리섬유 여지를 부착한 유리제 주사기의 외통에 조용히 취한 다음 주사기의 내통을 밀어서 공기를 먼저 배출하고 여과시켜 검액으로 한다.

(나) 반고상 또는 고상폐기물 시료의 전처리
미리 교반자(마그네틱바)를 넣어둔 마개있는 삼각플라스틱(총용량 약 550ml의 것)에 시료 약 50g을 넣고(주1) 정제수에 염산을 가하여 pH 5.8-6.3으로 한 용매(ml)를 1:10(W:V)의 비율로 넣은 후 빨리 마개를 닫는다. 이때 시료와 용매의 혼합액이 삼각플라스틱의 총용량과 비슷하여 삼각플라스틱 상부의 공간(Headspace)이 가능한 한 적게 되도록 한다.

상은 상압하에서 자력교반기(마그네틱스터러)로 6시간 연속 교반한 다음 10-30분간 정치한다. 상등액 약 20ml를 이하(가) 액상폐기물 시료의 전처리중 "미리 공극크기.....검액으로 한다"에 따른다.

1.4 시험방법

1.3 시료의 전처리가 끝난 검액 10ml를 20ml 마

개있는 시험관에 옮기고 가스크로마토그래프용 n-헥산 10ml를 넣어 밀봉한 다음 약 3분간 세계 흔들어서 섞고 정치한다.

액층이 분리되면 상부 n-헥산층의 일부를 마이크로시린지를 사용 정확히 5 μ l 취하여 직접 가스크로마토그래프에 주입한다. 크로마토그램을 기록하여 트리클로로에틸렌 및 테트라클로로에틸렌의 유지시간에 해당하는 위치의 피이크로부터 피이크의 높이 또는 면적을 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 각각의 양을 구하여 시료층의 농도(mg/l)를 산출한다.

○검량선의 작성

가스크로마토그래프용 n-헥산 약 80ml를 넣은 100ml 용량플라스크에 염소화탄화수소 혼합 표준액(1.5 μ g C₂HCl₃/ml, 0.4 μ g C₂Cl₄/ml) 0.5-10ml를 단계적으로 취하여 넣고 가스크로마토그래프용 n-헥산을 넣어 표선을 채운 다음 이 용액 5 μ l씩을 마이크로시린지에 정확히 취하

여 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 기록한다. 트리클로로에틸렌 및 테트라클로로에틸렌의 유지시간에 해당하는 크로마토그램의 피이크의 높이 또는 면적을 측정하고 각각 표준액 농도의 관계선을 작성한다.

(주 1) 휘발성 저급염소화 탄화수소류는 휘발성이 높기 때문에 시료를 채취할때 유리제 용기에 상부공간이 없도록 채취하여야 하며, 시료의 분취 및 기타 시험조작은 목적성분이 휘발되지 않도록 빠른 시간내에 행한다.

비고 1) 시료의 피이크 높이 또는 면적이 검량선의 상한치를 초과할 경우에는 헥산층 일정량을 취하여 적당한 농도로 정확히 희석한 다음 이 액을 가지고 시험한다.

2) 용매추출법 대신 헤드스페이스(Headspace)법 또는 퍼어지-트랩(Purge and trap)법을 사용할 수도 있다. ◀

자연과 환경보호를 위한 표어공모

본 연합회에서는 제20회 세계 환경의 날(6월 5일)을 맞이하여 환경파괴의 심각성을 널리 알리고 환경의식을 고취한다는 취지아래 제2회 자연과 환경보호를 위한 표어를 공모하오니, 뜻있는 환경인들의 적극적인 동참을 바랍니다.

- 대 상 : 전국의 모든 환경인
- 심 사 : 본 연합회 고문단
- 공모마감 : 1992년 5월 20일 限(20일字 소인 유효)
- 보내실곳 : 서울 구로구 구로5동41-15 환경빌딩 2층
- 시상내역 : 상패 및 부상
- 시상일자 : 제4회 대한민국환경관리장 시상일(추후 발표)
- 시상장소 : 세종문화회관 대회의장
- 기타 자세한 내용은 본 연합회 사무국으로 문의하시기 바랍니다.

전국환경관리인연합회