

소각로 배가스 및 주변 환경시료 중 다이옥신 농도에 관한 연구

김종국 · 박진수 · 김경심 · 원찬희

전북대학교 환경공학과

Monitoring of Dioxin Levels in Stack Gas of Incinerator and Environmental Samples

Jong-Guk Kim, Jin-Soo Park, Kyoung-Sim Kim and Chan-Hee Won

Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University
Duckk Jin dong Iga, Chonju, Chonbuk, 561-756, Korea

The aims of the present study was to monitor the source and estimated PCDDs/PCDFs levels emitted from sludge incinerator of paper mill. Further our objective was to establish a relationship between source and environmental samples in order to obtain a visual trend focusing on the levels of PCDDs/PCDFs pollution in the environment. PCDDs/PCDFs levels of stack gas were found to be range between 6.47~76.76 pgTEQ/N, soil 0.25~2.90 pgTEQ/g and scallion 0.07~0.14 pgTEQ/g respectively. It was observed that the isomer distribution between stack gas and environmental sample and isomer distribution of soil and scallion which were considered to be affected directly by dry/wet deposition was also similar in comparison to that of stack gas.

Key words: dioxin, sludge incinerator, environmental samples, stack gas

1. 서 론

발전소에서 환경 중으로 배출된 다이옥신은 대기를 통해 토양, 잔디, 초목 및 지표수에 건성, 습성 침착에 의해 이동이 되고 각종 생물체에 흡수된 후 먹이 사슬을 통해 농축된다. 다이옥신의 경우 발전소에서 주변 환경으로의 이동 메카니즘은 여러 가지 요인에 따라 다르기 때문에 아직까지 충분히 밝혀지지 않았다. Wayne¹⁾ 등은 대기 중 저염소 화합물의 제거 메카니즘은 OH 라디칼 반응에 의한 것이며 이는 가스상 뿐만 아니라 입자상의 물질에도 관여한다고 주장하고 있다. 또한 Kerstin²⁾은 대기에서 식물로의 이동에 있어서 저염소 화합물의 경우 가스상 형태로 침착되고 고염소 화합물의 경우 입경이 큰 입자의 침착이 주요 경로인 것으로 발표한 바 있다.

이와 같이 다이옥신은 발전소에서 대기를 통하여 이동하며 환경매체로 축적되기 때문에 다이옥신 피해를 최대한 줄이기 위해서는 환경 중에서의 거동을 파악하고 이에 대한 적절한 대책을 수립하는 것이 중요하다. 그러

나 우리나라의 경우 도시쓰레기 소각로를 중심으로 발전소에 편중되어 있고 환경 중 거동 특성이나 발생원과 환경시료와의 상관성에 대한 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 다이옥신 발생원인 제지공장 슬러지 소각로 배가스와 그 주변 환경시료인 토양과 파를 대상으로 다이옥신 농도를 분석하고 발생원과 환경시료의 이성체 분포 특성에 대해 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 채취

본 연구에서는 발생원으로 제지공장 소각로 배가스를 선정하고 그 주변 약 2 km 이내 지점에서 환경시료인 토양과 파를 채취하였다. 또한 오염원 주변시료와 비교하기 위하여 발생원으로부터 20 km 이상 떨어진 산간 지역에서 토양과 파에 대한 대조군 시료를 채취하였다.

2.1.1 소각로 배가스

배가스 시료는 동일 부지에 밀집해 있는 4개의 제지

Table 1. Sample information of stack gas, soil and scallion.

Sample	Sample code	Sample size
Stack gas	I-1	3.24Nm ³
	I-2	3.07Nm ³
	I-3	3.62Nm ³
	I-4	3.44Nm ³
Soil	S-1	25.2 g
	S-2	22.7 g
	S-3	24.2 g
	S-4*	20.5 g
Scallion	P-1	92 g
	P-2	118 g
	P-3	131 g
	P-4*	109 g

*It is a reference sample

공장 슬러지 소각로에서 대기오염공정시험법에 따라 시료를 채취하였다. 시료채취 시간은 4시간 이상으로 채취량은 3.2~3.6Nm³정도이고 등속흡인율은 95~110% 범위였다. 배가스 채취 후에 시료 채취부의 흡인장치 및 연결관, 흡수병 등은 메탄올과 디클로로메탄으로 세정하였고, 흡수액, 원통여지, XAD-2수지는 냉장 보관하였다.

2.1.2 토양 및 파

토양의 경우 제지공장 소각로를 중심으로 그 주변의 3개 지점과 소각로에서 약 20 km 이상 떨어진 지점으로 소각로의 영향이 미미할 것으로 판단되는 1개 지점을 선정하였다. 시료채취는 10 m 사방 정도의 평지에서 낙엽 등으로 덮여있지 않은 장소를 선정하여 1지점 당 중심 1지점과 주변 4방위 5~10 m까지의 사이에서 각각 1지점씩 총 5지점에서 지표면으로부터 5 cm까지의

Table 2. Condition of Soxhlet-Dean Stark and ASE extraction.

	ASE	Soxhlet-Dean Stark
Sample size	20~30 g	10 g
Solvent	distilled toluene	distilled toluene
Time	7min static	18hr
Cycle	2	1time/10min
Pressure	1500 psi	atmospheric
Temperature	150°C	<110°C
Solvent volume	25 ml	300 ml
Spiked standard	1ng	1ng

부분을 채취하였다. 채취 후에는 그늘진 곳에서 풍건시킨 후 눈금간격 2 mm 표준체(8 mesh)에 통과한 시료를 균등량씩 취하여 균일하게 혼합한 후 분석용 시료로 이용하였다.³⁾ 파는 주변의 환경이 건물이나 수목 등의 장애물이 없고 그 지역의 오염도를 대표할 수 있다고 판단되는 3지점과 토양 대조 시료와 동일한 1개 지점을 선정하고 역시 토양 채취와 동일하게 5점 혼합 방식으로 시료를 채취하였다.

2.2 분석 방법

2.2.1 추출

소각로 배가스는 입자상 물질은 18시간, 100회 이상 사이클이 되도록 Soxhlet-Dean Stark 추출을 하였고, 흡수액에 대해서는 톨루엔으로 시료와 용매가 9:1로 하여 액-액 추출을 2번씩 행하였다. 토양과 저질은 ASE(Accelerated Solvent Extractor)추출을 행하였으며 파는 증류수로 깨끗이 세정한 후 잘게 나눈 다음 그늘에서 건조시킨 후 Soxhlet-Dean Stark 추출을 행하였다. Soxhlet-Dean Stark 추출과 ASE추출 조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 3. Column clean up methods for PCDDs/PCDFs analysis.

Column	Amount of adsorbent	Activated condition	Elution condition	
			1st	2nd
Silicagel Column	2 g	130°C for 4hr	<i>n</i> -hexane(120 ml)*	-
Alumina Column	5 g	190°C for 3hr	2% DCM/ <i>n</i> -hexane (20 ml)	50% DCM/ <i>n</i> -hexane (30 ml)*
Activated-Carbon Column	0.5 g	-	25% DCM/ <i>n</i> -hexane (30 ml)	Toluene (300 ml)*
Copper Column ^a	about 5 cm of column(Ø1 cm)	-	<i>n</i> -hexane(20 ml)*	-

*The fraction transferred to next step

^aIt was performed for soil sample

Table 4. Concentration of PCDDs/PCDFs in stack gas.

Isomer	Sample	Stack gas			
		I-1	I-2	I-3	I-4
2,3,7,8-TCDF		2.144	7.757	17.033	27.282
1,2,3,7,8-PeCDF		2.030	5.003	14.300	45.379
2,3,4,7,8-PeCDF		3.935	7.118	24.791	34.169
1,2,3,4,7,8-HxCDF		3.111	3.772	7.068	37.343
1,2,3,6,7,8-HxCDF		5.149	5.557	19.507	34.125
2,3,4,6,7,8-HxCDF		7.383	4.941	12.809	31.960
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0.445	0.684	1.674	4.471
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		22.191	22.517	19.150	130.458
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		4.562	2.837	6.682	13.956
OCDF		15.893	13.454	4.316	45.244
PCDFs(pg/Nm ³)		66.834	73.639	127.329	404.388
2,3,7,8-TCDD		1.459	1.689	1.601	5.174
1,2,3,7,8-PeCDD		0.000	1.537	4.925	15.479
1,2,3,4,7,8-HxCDD		2.735	0.000	4.183	15.603
1,2,3,6,7,8-HxCDD		2.399	1.765	17.940	139.482
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0.690	0.000	9.887	63.145
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		21.599	23.278	81.647	526.605
OCDD		36.029	82.146	93.801	2392.956
PCDDs(pg/Nm ³)		64.910	110.415	213.985	3158.443
PCDDs/PCDFs(pg/Nm ³)		131.74	184.05	341.31	3562.83
TEQ(pgTEQ/Nm ³)		6.468	9.296	27.357	76.756

2.2.2 정제 및 기기분석

시료의 정제는 Table 3.에 나타낸 바와 같이 공통적으로 황산처리 후 실리카겔 컬럼, 알루미나 컬럼, 활성탄 컬럼의 순으로 정제하여 시료 중에 존재하는 방해물질들을 제거하였고, 토양에 대해서는 실리카겔 컬럼 전에 시료 중의 황 성분을 제거하기 위하여 동 칼럼을 실시하였다.⁴⁾

정제작업이 끝난 시료는 최종적으로 25 µl로 농축한 후 고분해능 가스크로마토그래피/질량분석기(HRGC/HGMS)로 정성, 정량하였다. 분석대상 물질 중 독성등가 환산 계수가 정해진 17개의 2,3,7,8 치환 이성체에 대해서는 I-TEF를 이용하여 TEQ(Toxic Equivalency Quantity)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제지공장 슬러지 소각로 배가스 중 다이옥신 농도

제지공장 슬러지 소각로 배가스 중 다이옥신 농도를 Table 4.에 나타내었다.

배가스에서 검출된 다이옥신 총 농도와 TEQ 농도는

각각 131.7~3562.8 pg/Nm³와 6.47~76.76 pgTEQ/Nm³으로 도시쓰레기 소각로의 농도 26~4548 pgTEQ/Nm³에 비해 낮게 검출되었다.⁵⁾ 이는 제지공장 소각로에서 소각되는 물질이 제지슬러지로서 정상과 상태가 일정하여 매우 안정적인 소각이 가능하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 도시쓰레기 소각로는 플라스틱이나 비닐 등이 다량 함유되어 있어 다이옥신 중 PCDFs 농도가 PCDDs의 농도에 비해 높은 반면, 제지공장 소각로는 PCDDs가 64.9~3158.4 pg/Nm³로 PCDFs 66.8~404.4 pg/Nm³에 비해 높게 나타났다.

3.2 환경시료 중 다이옥신 농도

소각로 주변 토양과 파 중 다이옥신 농도 분석 결과를 Table 5.에 나타내었다.

환경 시료 중 토양은 대기로부터 장시간에 걸쳐 오염물질의 침착을 받는 수용체로 그 지역의 누적 오염도를 나타내고 야채는 노출 기간이 짧기 때문에 순간 오염도를 나타내는 지표로 사용될 수 있다.

제지공장 소각로 주변 토양 시료 중 다이옥신 농도는 0.25~2.9 pgTEQ/g으로 외국의 도심지역 토양 농

Table 5. Concentration of PCDDs/PCDFs in scallions and soils.

Isomer	Scallion ^a				Soil ^b			
	P-1	P-2	P-3	P-4	S-1	S-2	S-3	S-4
2,3,7,8-TCDF	0.149	0.127	0.109	0.082	1.306	1.235	0.209	0.544
1,2,3,7,8-PeCDF	0.100	0.087	0.071	0.060	2.231	2.080	0.245	0.448
2,3,4,7,8-PeCDF	0.083	0.082	0.059	0.059	2.069	1.770	0.229	0.428
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.083	0.088	0.067	0.050	2.592	2.299	0.183	0.289
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.070	0.077	0.056	0.047	2.263	1.907	0.182	0.272
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.073	0.091	0.061	0.028	2.873	2.397	0.000	0.000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.000	0.000	0.000	0.000	0.597	0.514	0.000	0.000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.280	0.241	0.204	0.193	9.531	9.194	0.625	1.204
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.000	0.011	0.000	0.000	0.860	1.089	0.000	0.000
OCDF	0.000	0.000	0.000	0.000	3.175	3.554	0.000	0.000
PCDFs (pg/g)	0.838	0.804	0.627	0.519	27.497	26.039	1.673	3.185
2,3,7,8-TCDD	0.020	0.015	0.014	0.000	0.153	0.114	0.000	0.186
1,2,3,7,8-PeCDD	0.034	0.032	0.026	0.015	0.509	0.494	0.083	0.226
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.013	0.019	0.012	0.000	0.426	0.372	0.000	0.117
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.052	0.049	0.030	0.028	0.997	0.861	0.000	0.274
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.033	0.028	0.019	0.000	0.587	0.569	0.000	0.714
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.203	0.148	0.122	0.074	5.819	6.367	0.688	1.014
OCDD	0.686	0.419	0.400	0.291	19.043	36.386	0.897	8.438
PCDDs (pg/g)	1.041	0.710	0.623	0.408	27.534	45.113	1.668	10.969
PCDF/Ds(pg/g)	1.879	1.514	1.250	0.927	55.031	71.202	3.341	14.154
TEQ(pgTEQ/g)	0.141	0.133	0.103	0.069	3.016	2.679	0.252	0.809

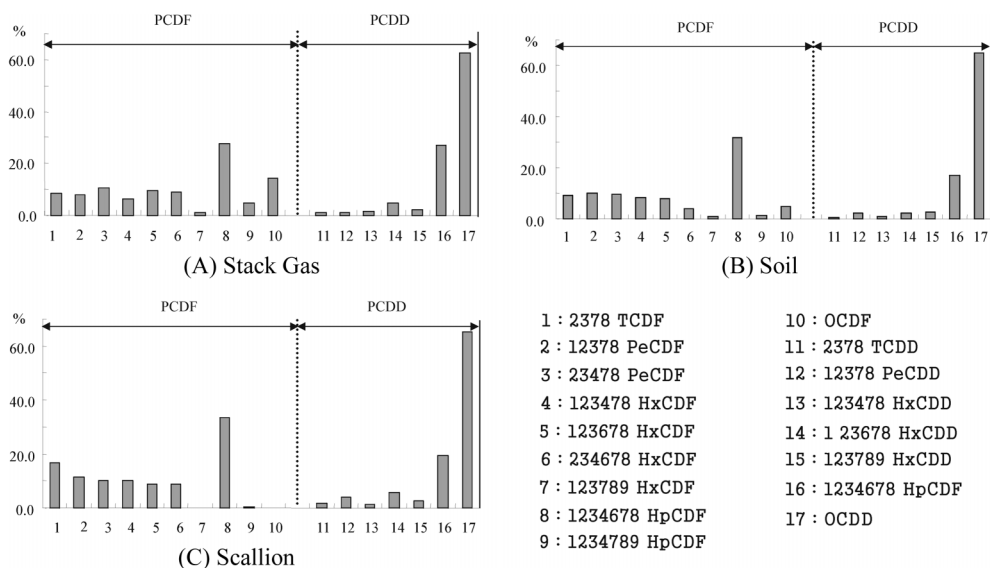
^apg/g wet weight for scallion sample^bpg/g dry weight for soil sample

Fig. 1. Isomer distribution in stack gas, soil and scallion.

도인 미국 0.1~20 pgTEQ/g, 스페인 0.7~20 pgTEQ/g, 오스트리아 1~9 pgTEQ/g에 비해 낮게 나

타났다.⁶⁾ 또한 대조 토양 시료(S-4)는 0.787 pgTEQ/g으로 소각로 주변 시료에 비해 모든 이성체에 대하여

전반적으로 농도가 낮게 나타났다.

과에서 검출된 다이옥신 농도는 0.07~0.14 pgTEQ/g의 범위로 토양에 비해 매우 낮게 나타났으나 우리나라 식품 중 과일과 채소류에서 검출된 농도범위인 0.005~0.042 pgTEQ/g 보다는 높게 검출되었다.⁷⁾

3.3 대상시료 중 2,3,7,8-치환체의 분포 특성

발생원과 그 주변의 환경시료의 2,3,7,8-치환체 분포를 Fig. 1에 나타내었다.

다이옥신은 발생원에서 배출되어 대기를 통하여 각 환경 매체로 이동되는 동안 이성체의 물리·화학적 특성으로 인해 분포가 달라질 수 있다. 본 연구에서 소각로 배가스와 환경시료의 다이옥신 이성체 분포를 비교한 결과 토양의 이성체 분포는 배가스와 흡사하였으나 대기 통하여 직접적인 영향을 받는 과의 경우는 토양과 차이를 나타내었다.

제지공장 슬러지 소각로 배가스의 경우 PCDFs는 저염소 화합물이 10% 정도의 비율을 보인 반면 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF의 비율이 28%로 높게 나타났다. PCDDs는 OCDD와 HpCDD의 비율이 높은 것으로 나타났다. 한편 OCDF 비율은 소각로 배가스에는 14%로 다른 이성체에 비해 높게 나타났으나 토양에서는 5%를 차지하였고 과에서는 검출되지 않았다. 그러나 2,3,7,8-TCDF의 경우 소각로 배가스에서는 8.4%를 차지하였으나 과에서는 16.7%로 발생원보다 2배정도 높게 나타났다. 이것은 다른 이성체에 비하여 증기압이 가장 높은 2,3,7,8-TCDF가 토양으로부터 상대적으로 쉽게 휘발되어 과에 흡수되는 비율이 높아졌을 것으로 생각된다.^{8,9)} 이것은 토양이 가스상 다이옥신의 저장고 역할을 하고 있어 저염소화합물의 대기 중 농도가 밤보다 온도가 높은 낮이 높다는 기존의 연구 결과와도 일치한다.¹⁰⁾

한편 다이옥신 오염의 단기지표로 사용될 수 있는 과의 경우 소각로 주변 시료와 대조 시료(P-4) 사이에 PCDFs 농도는 큰 차이를 보이지 않았으나 PCDDs의 경우 저염소 화합물에서 상당한 차이를 나타내었다. 이 결과는 소각로 주변지역이 최근 PCDFs 보다 PCDDs의 영향을 더 받고 있다는 것을 시사하며 제지공장 소각로 배가스 중 PCDDs의 농도가 PCDFs의 농도에 비해 높은 것과 일치하기 때문에 소각로 배가스의 영향을 받고 있는 것으로 사료된다.

제지공장 슬러지 소각로 배가스와 그 주변 환경시료에 대해 다이옥신 농도와 이성체 분포를 분석한 결과 제지공장 소각로 배가스 중 다이옥신 농도는 6.49~76.77 pg-TEQ/Nm³으로 도시쓰레기 소각로에 비하여 매우 낮은 농도로 검출되었으며 주변 토양은 0.25~2.90 pgTEQ/g, 과는 0.013~0.027 pgTEQ/g의 범위로 나타났다. 발생원과 환경시료의 다이옥신 이성체 분포를 비교한 결과 토양의 이성체 분포는 배가스와 흡사하였으나 대기를 통하여 직접적인 영향을 받는 과에서는 증기압이 높은 2,3,7,8-TCDF가 상대적으로 높은 비율로 나타났다. 또한 다이옥신 오염의 단기지표로 사용될 수 있는 과 시료에서 검출된 PCDDs와 PCDFs 분포 특성으로부터 소각로 배가스의 영향을 추정할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 전북대학교 공업기술연구센터에 의해 지원되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) W. Wayne Brubaker, and Ronald A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31, 1805-1810
- 2) Kerstin Welsch-Pausch, Michael S. McLachlan, and Gunteer Umlauf, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 1090-1098
- 3) 公害對策技術同友會, “ダイオキシン類測定法マニュアル”, **1998**
- 4) Tekeo Sakurai, Noriyuki Suzuki, Tomonori Matsuo, Dong-Qing Li, Yuan Yao, Shigeki Masunaga, and Junko Nakanishi, *Chemosphere*, **2000**, 40, 627-640
- 5) 국립환경연구원, “도시쓰레기 소각시설의 방지시설별 다이옥신 처리효율조사 연구”, **1998**
- 6) Department of Ecology, Washington, U.S., “Screening Survey for Metals and Dioxins in Fertilizer Products and Soils in Washington State”, **1999**
- 7) J-G, Kim, K-S Kim, C-HJoo, J-C You, *Organohalogen Compounds*, **2000**, 47, 314-317
- 8) D.T.H.M. Sijm, H. Wever, A.Opperhuizen, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1993**, 12, 1895-1907
- 9) 日本東京都労働経済局, “平成10年度 東京都内農作物ダイオキシン類調査結果”, **1999**
- 10) Brian D. Eitzer and Ronald A Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 2804-2812

4. 결 론