

도시 소각로 쓰레기 소각후 생성된 폐가스 및 비산재중에 포함된 다이옥신류의 측정 및 특성고찰

임 채 현 · 김 회 택 · 손 정 현* · 장 윤 석**

한양대학교 공과대학 화학공학과, *한양대학교 화학과, **포항공과대학 환경공학부
(1997년 6월 11일 접수, 1997년 8월 13일 채택)

Characteristics and Sampling of Dioxins/Furans from Emission Gas and Fly Ash Produced in Municipal Waste Incinerator

Chae-Hyun Lim, Hee-Taik Kim, Jung-Hyun Sohn*, and Yoon-Seok Chang**

Dept. of Chem. Eng., College of Eng, Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

*Dept. of Chemistry Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

**Dept. of Environ. Eng., Pohang Univ., Pohang 790-600, Korea

(Received June 11, 1997, Accepted August 13, 1997)

요 약 : 일반적으로 독성물질의 전형으로 알려진 다이옥신은 다양한 경로로 발생하여 인간과 환경에 유입되지만 대부분은 연소과정에서 발생된다. 본 실험에서는 EPA 방법에 의해 쓰레기 소각 처리후 생성된 폐가스와 비산재에 함유된 다이옥신류의 분포형태를 조사하고, 보다 효율적인 시료체취와 전처리 방법을 살펴보았다. 가스시료는 등속흡인하여 포집하였으며, 전 처리시 고체, 액체시료는 각각 속실렛과 액-액 추출법으로 추출하고 실리카겔, 알루미나, 활성탄 칼럼으로 정제한 후 고분해능 가스크로마토그래피 / 질량분석기(HRGC / H-RMS)로 분석하였다. 굴뚝 배출가스의 등속흡인결과 상대오차율이 평균 96.5%로서 안정적으로 시료가 흡인되었음을 확인하였으며, 폐가스와 비산재에서 측정된 다이옥신과 퓨란류는 선진국과 유사한 패턴을 나타냈다. 굴뚝 배출가스중 다이옥신과 퓨란의 양은 각각 1076.20 pg/Nm³과 1452.34 pg/Nm³으로 나타났다. 주로 염소원자 7~8개로 치환된 이성체가 많았으며, 독성이 가장 강한 2,3,7,8-TCDD는 8.84 pg/Nm³으로서 전체 양의 0.64%를 차지해 비교적 낮게 확인되었다.

Abstract : Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans are the archetype of toxic chemicals. So it has absorbed public attention. The major primary sources of PCDDs and PCDFs are chemical, thermal and photochemical reactions. Municipal solid waste incinerator facilities has been reported as the major contributors of dioxins to the environment. In this paper, Dioxins and furans were examined emission gas and fly ash produced during combustion in municipal solid waste incinerator. More effective method for sampling, extraction was described. The sample was extracted using a soxhlet method and purified using silicagel, alumina and carbon fibre HPLC to remove interfering compound. The extract was then analyzed by HRGC / HRMS. The result of this study showed recovery standard was good and the data resembled those of thermal processes. Total dioxins and furans were 1076.20 pg/Nm³ and 1452.34 pg/Nm³ respectively. The amount of highly chlorinated compound was more than that of lowly chlorinated compound. The 2,3,7,8-substituted TCDD was just 0.34% of the total dioxins/furans amount.

1. 서 론

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins은 두개의 벤젠고리가 두 개의 산소원자로 연결되어 고리가 세개인 구조로서 벤젠고리에 여러개의 염소가 치환된 형태를 가진 물질을 일컬으며, 형태와 특성이 비슷하지만 산소가 하나 부족한 구조를 Poly-

chlorinated dibenzofurans이라 한다. 두 물질은 치환된 염소의 갯수와 위치에 따라 다양한 이성체가 존재하는데 2,3,7,8-위치에 염소가 치환된 다이옥신과 퓨란만이 독성을 나타내므로 대부분의 연구는 이 물질들에 관심이 모아져 있다[1, 2]. 다이옥신류는 염소원자의 갯수와 위치에 따라 나타내는 독성정도가 다르기 때문에 객관적인 비교기준을 마련하기 위해 가장 독성

이 강한 2,3,7,8-TCDD의 독성잠재력을 1로 보고 다른 이성체들의 상대적인 독성을 나타낸 독성등가값(Toxic Equivalent Factor)을 이용하여 농도를 표시한다. 다이옥신은 베트남 전쟁 당시 다이옥신이 부산물로 함유된 고엽제인 오렌지제(agent orange)가 살포된 지역에서 동물들의 기형성, 태내결함, 사람들의 간암, 출생 결함이 높은 빈도로 발생하면서 이러한 현상의 원인으로 주목받기 시작하였고[3, 4], 그 후 이태리 Seveso 지역의 화학공장 폭발사고, 미국 Times 해변의 농약공장 폐액 산포등의 사건으로 나타난 여러 부정적 현상으로 다이옥신의 위험성은 더욱 증가되었다[6]. 다이옥신에 대한 여러 동물들을 이용하여 많은 위험성 평가(risk assessment)가 이루어졌으나 종의 종류에 따라 독성정도는 상당한 차이를 보여[5] 실제로 인체에 적용한 정확한 데이터를 만드는데 어려움이 있다. 이런 연유로 다이옥신의 위험성에 많은 논란이 발생하기도 했으나, 1997년 세계보건기구(WHO)에서는 2,3,7,8-위치에 염소가 치환된 다이옥신류를 인체에 심각한 영향을 미치는 공해물질이라고 보고되었던 것을 발암성이 있는 물질이라고 규정하여 이에 대한 위험성을 더욱 강조하였다[7]. 다이옥신의 발생경로를 이해하는 것은 다이옥신 발생을 억제하기 위한 선결조건이다. 다이옥신의 오염원은 화학반응(Chemical reaction), 연소과정(Thermal reaction), 광화학반응(Photochemical reaction)의 세가지로 요약할 수 있다[8]. Herbicide, chlorophenoxy herbicide, chlorophenol 제조시 부가생성물로 형성되고[8-10] 염소를 이용하여 펄프를 탈색시킬 때도 발생되기도 하며[11, 12], 환경중에서도 광화학반응으로 PCBs가 퓨란으로 전환되는 과정이 보고되었다[15]. 이런 이유로 공업화가 가속되던 1920년대부터 농도가 서서히 증가하다가 1970년대는 최고치를 나타냈으나 다이옥신 형성의 전구체가 되는 물질의 사용을 강력히 제제하면서 다이옥신의 배출량은 점차 줄어들고 있다[13, 14]. 현재 다이옥신의 주된 오염원은 연소과정으로서[28], 소각시설에서 방출되는 다이옥신에 대한 관심이 국내외적으로 점점 증가되고 있는 추세이다. 매립지의 부족과 매립에 따른 2차적인 오염 발생을 생각한다면 소각로의 증가는 불가피한 것이다. 그러나 쓰레기 연소시 화학적으로 안정한 독성 유기물이 부가 생성물로 발생되기 때문에[18, 19] 이것 또한 완전한 해결책은 되지 못한다. 물론 다이옥신은 호흡보다는 음식물로 인체에 흡입되는 경우가 대부분이지만[20] 음식물 등의 2차 오염은 1차 오염원에 의한 것으로 각별한 주의가 요구된다. 특히 굴뚝을 통한 다이옥신의 배출은 직접 대기중으로 나가는 오염원이라는 점에서 관심의 초점이 되고 있다. 소각시 배출되는 다이옥신류의 양은 지역에 따라 차이는 있지만 150 ng/Nm^3 이며 미국의 경우 연간 $60\sim200 \text{ g TEQ}$ 가 도시소각로에서 발생되는 것으로 알려져 있다[13, 21]. 소각장에서 찾을 수 있는 다이옥신류의 오염원은 소각후 남은 바닥재(bottom ash), 비산재(fly ash), 굴뚝연기(stack emission gas), 냉각용수(cooling water)를 들 수 있다. 그러나 비산재(fly ash)와 굴뚝연기(stack emission gas)가 가장 주된 오염원으로서 본 연구에서는 두 오염원에 대해서만 조사하였다. 소각로에서 다이옥신 형성의 주요 메카니즘은 쓰레기내에 존재하는 다이옥신류가 미분해되어 발생되거나 Polychlorinated biphenyls, Polybrominated biphenyls, Polyhalogenated diphenyl ethers 등 다이옥신과 유사한 유기화합물이 열분해시

생성되는 경우, 유기염소 화합물의 열분해로 생성된 염화수소와 미분해 유기물이 금속 촉매에 의해 발생하는 경우 등이 있다[16, 17, 30]. 이때 발생되는 다이옥신류의 양은 세가지 조건, 즉 850°C 이상의 온도, 적어도 2초간의 높은 온도에서의 체류 시간(Residence time), 균일한 혼합(turbulence)을 잘 맞추어 주면 감소시킬 수 있다[8]. 또한 소각제의 성분에 의해서도 변화되는데 쉽게 연소되는 종이나 나무, 가정쓰레기를 플라스틱류와 금속물질과 분리하여 소각하는 일본의 소각로에서는 다른 지역의 소각로에 비해 적은 양의 다이옥신이 발생함이 보고 되었다[22]. 다이옥신은 $250\sim400^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서 가장 잘 형성되며 화학적으로 매우 안정한 것으로 알려져 있으며, 실질적으로 소각 과정시 생성된 다이옥신을 줄이기 보다는 최적의 소각상태 유지와 소각시설에 새로운 대기오염 방지시설을 설치하여 배출을 최소화 하려는데 더 많은 노력이 이루어지고 있는 실정이다[23, 29]. 도시소각로의 다이옥신 허용기준을 유럽은 0.1 ng TEQ/Nm^3 , 일본은 0.5 ng TEQ/Nm^3 로 규정하여 관리하고 있다. 아직까지 우리나라에서는 소각로 전체에 대한 다이옥신류의 양을 측정한 데이터가 없는 상태여서 실질적으로 오염실태를 정확히 파악할 수 없다. 본 연구에서는 소각로 배출가스중 다이옥신류의 효과적인 시료포집 및 전처리 방법을 제시하고 도시 쓰레기 소각후 생성된 가스 및 입자중 생성된 다이옥신과 퓨란류의 분포형태와 양을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시료

쓰레기 소각시 생성된 배출가스 시료는 먼저 시료의 채취방법과 같이 배출가스 유속과 동일한 속도로 흡인하여 배출가스는 유입관과 필터 그리고 흡착관을 통해 시료를 포집하였다. 가스 포집 후 포집장치는 메탄올과 틀루엔으로 세척후, 갈색용기에 담아 전처리를 위하여 냉장고에서 4°C 이하로 보관하였다. 쓰레기 소각시설의 공정도와 시료채취 위치는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 시료채취장치의 준비

EPA Modified Method 5(Method 23) 시료채취 장치의 구성도를 Fig. 2에 나타내었다. 시료채취 장치는 흡착제(XAD-2 수지; $20\sim50 \text{ mesh}$, Fluka), 필터 및 콘덴서 등으로 구성되어 있고, 모든 필터와 흡착제는 사용전에 세척하였다. 필터(8.3 cm waterman, U.S.A)들은 사용전에 틀루엔으로 4회 추출한 후 건조시켜 페트리접시에 밀봉하여 보관하고 흡착제는 중류수에 하루 정도 담가 불순물을 제거한 후, 50% 아세톤/물, 아세톤, 틀루엔으로 각각 초음파세척기에서 추출한 후 진공건조기에서 30°C 이하로 건조시켜 이염화메탄으로 세척한 유리병에 담아 보관하였다. 흡착관은 흡착제 40 g 으로 채우고 시료채취용 내부표준물질인 $^{37}\text{Cl}_4$ 2,3,7,8-TCDD(Cambridge, U.S.A) 4 ng 을 첨가하고 흡착제가 빠져나오지 않도록 유리솜을 채웠다. 사용전 흡착관 전체를 알루미늄 호일로 싸서 직사광선을 피할 수 있는 곳에 보관하였다. 콘덴서는 코일형태로서 열음이 담겨진 수육조로부터 물을 공급 받아 흡착제로 유입하는 가스의 온도를 30°C 이하로 유지시켰다. 포집장치내 4개의 임펀저 중 1, 2번

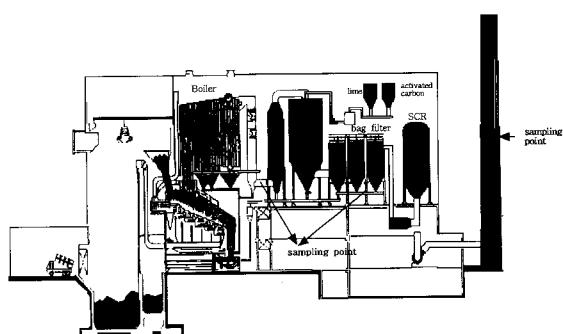


Fig. 1. Schematic diagram & sampling point in municipal waste incinerator.

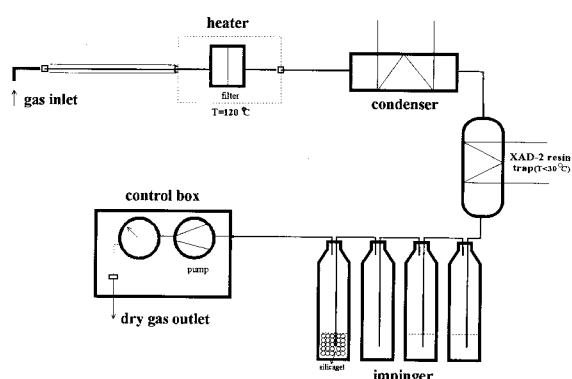


Fig. 2. EPA method 23 sampling train.

째는 100 ml의 증류수를 4번재 임핀저에는 150 g의 실리카겔을 넣었다.

2.3. 시료채취

포집장치로 흡인되는 가스의 채취량을 3Nm^3 이상으로 채취하기 위하여 200분간에 걸쳐서 포집하였다. 배출가스와 동일한 속도로 시료를 흡인하기 위하여 채취전에 배출가스의 공기비 (O_2 , N_2 , CO_2 , Bachrach), 수분량, 정압(static pressure), 동압(ΔP) 및 배출가스 온도를 조사하였다. 시료를 채취하기전 기기자체 및 조립부분에 대하여 누출여부를 조사하였으며, 누출시험 완료후 측정지점까지 흡인노즐의 방향을 가스 흐름 방향과 역방향으로 삽입한 후 흡인펌프의 작동과 더불어 흡인노즐의 흡입면을 배출가스의 흐름에 맞추어 등속흡인 하였다. 시료 채취시간 동안 5분 주기로 가스흡입량(V_m), 배출가스온도(°C), 흡입관 및 필터온도(°C)를 측정하고, 시료채취 기간중 오리피스 차압(ΔH)이 일정하게 유지되도록 주기적으로 조정하였다. 포집장치에서 흡인되는 유속과 배출가스 유속의 상대오차를 $100 \pm 10\%$ 범위내로 유지되도록 하였다. 시료채취가 완료된 후 실제 포집유량(V_m), 오리피스차압 시료채취점 단면적(As), 동압(P)을 측정하여 실제 배출유속(V_s), 표준 상태 가스유량(Q_{std}), 상대오차율을 계산하였다. 시료를 채취하는 동안 포집장치의 상태를 주기적으로 점검(필터의 막이짐, 흡착제 온도, 임핀저 상태 등)하였다. 비산재(fly ash)는 100 g 채취하여 15 g을 중량하여 분석용 시료로 사용하였다.

2.4. 추출용 시약

추출에 사용된 모든 용매는 HPLC등급용(Burdic Jackson)을 사용하였고, ^{13}C 으로 치환된 다이옥신과 퓨란 정제용 내부표준물질은 캠브리지 Isotope Laboratories(Cambridge, U.S.A)에서 구입하였다. 정제용 실리카겔(70~230 mesh, Merck)과 알루미나(neutral, 70~230 mesh, Merck)는 사용전에 메탄올과 이염화메탄으로 각각 속실렛 장치에서 12시간 동안 정제한 후 오븐에서 건조시켜 사용하였다. HPLC Column의 충진제로 600 mg glass filter paper(Nucleopore, 124 mm P100 prefilter sn.211707)를 잘게 자르고 50 mg carbon과 섞어 50~100 ml의 이염화탄소를 넣고 균일화 시킨다. 칼럼은 길이 7.5 cm, 외경 7 mm, 내경 5 mm인 스텐레스 재질을 사용하였다.

2.5. 추출 및 분석

글뚝가스 포집시료중 고체상 시료인 여과지와 흡착제는 함께 속실렛에 넣어 ^{13}C 으로 치환된 다이옥신과 퓨란 내부 표준물질을 2 ng씩 첨가하여 300 ml 20% 아세톤 / 툴루엔으로 16시간동안 추출을 하였으며, 액체상 시료는 250 ml 툴루엔으로 2회 액-액추출법으로 추출후 농축하여 속실렛 추출액과 함께 모았다. 비산재(fly ash)는 추출전 2 M-HCl 200 ml에 넣고 잘 섞은 후 여과하여 속실렛 장치로 추출하고 여과액은 이염화메탄으로 추출하여 함께 모았다. 추출액은 1 M-KOH로 처리하고 농황산으로 착색이 없어질때까지 반복하여 닦아준 후 중류수 50 ml로 3회 세척하고 Na_2SO_4 가 충전된 칼럼을 통과시켜 수분을 제거해서 농축하였다. 추출된 시료를 정제하기 위하여 1 × 30 cm의 칼럼에 2 g 중성, 4 g 산성, 1 g 중성, 2 g 염기성, 1 g 중성 실리카겔, 2 g Na_2SO_4 순으로 채운 후 50% 이염화메탄 / 헥산으로 용출시켜 농축시켰다. 12 g 중성 알루미나를 채운 1 × 30 cm의 알루미나 칼럼에 25 ml 헥산으로 시료를 용출시켜 용출액은 버리고 70 ml 50% 이염화메탄 / 헥산 용액으로 용출시킨 액은 농축시켜 Carbon fibre HPLC를 통과시킨다. HPLC의 용출액은 5% 이염화메탄 / 헥산, 50% 이염화메탄 / 사이크로 헥산, 50% 벤젠 / 에틸아세테이트, 툴루엔을 사용하며, 3번재 용액까지는 정방향으로 용출시키고 4번재 용액은 역방향으로 용출시켜 ^{13}C 의 회수용 표준물질을 첨가하여 고분해능 gas chromatography / mass spectrometry(HRGC / HRMS) 분석용 시료를 만들었으며, 여기서 4번재 용출액을 다이옥신 및 퓨란류의 정량을 위해 사용하였다. Fig. 3은 분석 시료의 전처리 과정을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 소각후 생성된 가스중 polychlorinated dibenz-p-dioxins과 furans의 시료채취와 전처리에 대하여 여러 나라에서 다양하게 고안되었지만, 본 실험에서는 미국 EPA 방법을 기준으로 하여 실험하였다. 배출가스 시료를 채취하기 전에 흡착제에 4 ng의 시료채취용 내부표준물질을 첨가하여 다이옥신 및 퓨란류의 시료 채취시의 흡착과 전처리등 전반적인 분석의 효율성을 확인하였다. 배출가스 유속과 포집장치내로 유입되는 유속간의 상대적인 오차를 최소화 하기위해 연돌내 상태를 주기적으로 관찰하고 등속으로 흡인하였다. 연돌과 보일러 배출

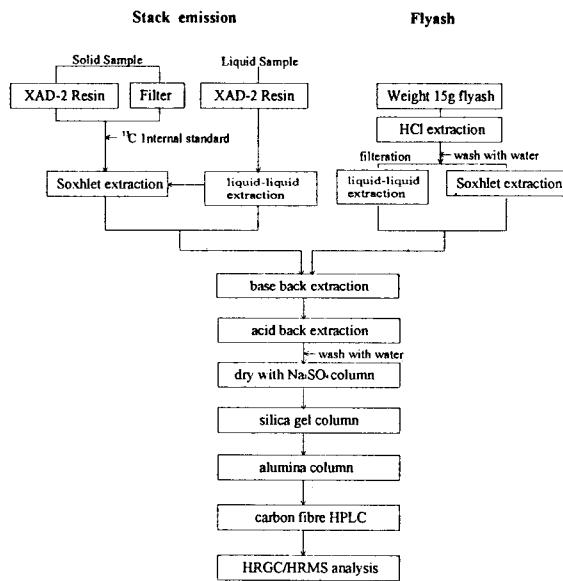


Fig. 3. Schematic diagram of analysis method.

가스 시료를 채취하여 여과지에 포집된 입자의 상태를 확인한 결과 연동가스 시료에서 상당히 적은 입자(micro 이하)가 여과지에 흡착된 것을 확인하였으며, 이는 많은 양의 먼지 입자가 공해방지시설에서 효과적으로 제거되었음을 알 수 있었다. 배출유속의 상대오차율과 흡착제내에 첨가한 ³⁷Cl₄ 2,3,7,8-TCDD 표준물질의 회수율을 조사한 결과 평균 96.5%과 98%로 나타났으며, 이로써 전반적으로 시료채취와 전처리가 양호했음을 확인하였다. 시료중의 다이옥신은 pg 단위의 미량으로 존재하기 때문에 추출과 정제단계가 중요하다. EPA에서는 고체상 시료 추출시 톨루엔을 사용하나[24] 흡착제내에 다량의 수분이 포함되어 있어 아세톤이 포함된 혼합용매를 사용하였다. 톨루엔이 다이옥신 추출시 가장 효율적인 용매이지만[25] 시료 중에 수분이 함유된 경우 물입자가 흡착수지를 둘러싸서 효과적인 추출 싸이클이 형성되지 못하므로 아세톤을 함께 사용하면 추출전 수분을 제거하여야 하는 번거로움을 없앨 수 있다. 회수율면에서도 상당히 높은 값을 나타내어 이 방법의 적절함을 확인하였다. 가스 시료채취는 총 3번에 걸쳐서 이루어졌고 각 물질의 농도는 시료값의 평균치를 적용하였다. Fig. 4은 소각 후 생성된 가스와 입자(비산재)중에 사염화 이상의 다이옥신과 퓨란류의 이성질체의 분포도를 나타낸 것이다. 연돌 및 보일러 배출가스중 다이옥신의 경우 4~5염소가 치환된 것에 비해 독성이 낮은 HpCDD와 OCDD가 전체 이성질체의 89%와 87%로써 대부분을 나타냈으며 그중 OCDD가 가장 많이 나타났다. 또 이들 중 독성이 가장 강한 2,3,7,8-TCDD는 전체중 0.34%와 2.6% 정도로 낮게 발생되었다. 퓨란의 경우도 유사한 경향을 보였으며, 2,3,7,8-TCDF의 경우 205.91 pg/Nm³과 5.01 ng/Nm³로서 8.14%와 5.96%가 각각 검출되었다. 이는 외국과 비교할 때 거의 유사한 분포도를 보였으나 2,3,7,8-TCDF의 경우에 약간 높은 것으로 나타났다[26]. 비산재의 경우에는 다이옥신 및 퓨란류 역시 상대적으로 독성이 낮은 염소 7~8개가 치환된 동족체의 농도가 높게 나타났으며, 배출되는 가스와 유사한 분포형태를 보였다. 보일러 출구와 연돌 배출가스 중에서 총

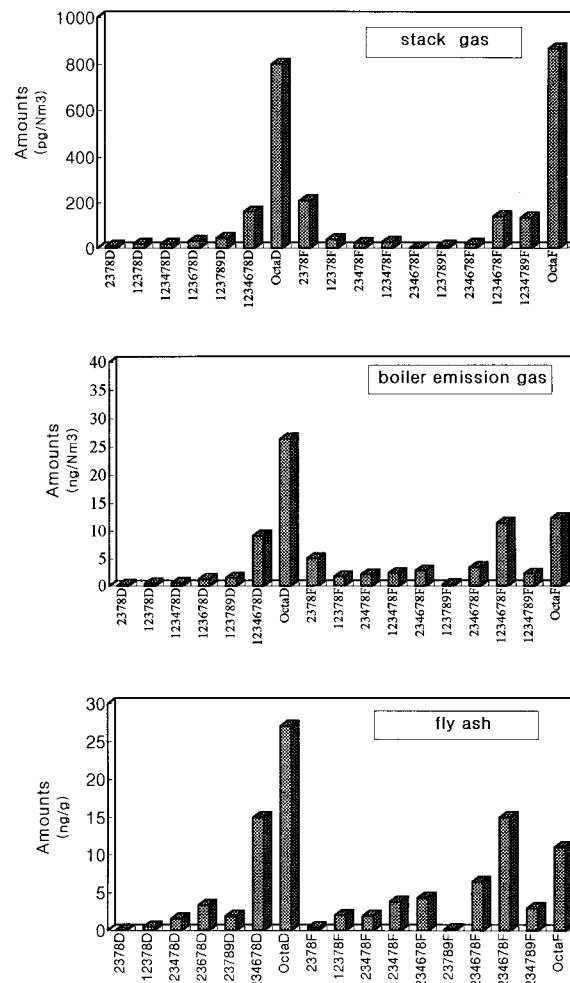


Fig. 4. Characteristic profiles of 2,3,7,8-substituted PCDD/PCDF congener in MWI.

다이옥신류의 농도 변화를 보면 0.071 TEQ/Nm³와 3.375 TEQ/Nm³으로 검출되었는데, 이것은 소각로 후처리설비인 백필터, 촉매탑 등을 거치면서 97% 이상이 효과적으로 제거되었을 것으로 생각된다. Table. 1은 다이옥신과 퓨란류의 농도를 나타낸 것으로 내부표준물질과 상대적인 봉우리 면적비로 계산한 결과로서 연돌 배출가스중 사염화 이상의 다이옥신 양은 1076.20 pg/Nm³, 퓨란은 1452.34 pg/Nm³이었으며, 독성등기값(TEQ)으로는 각각 29.19 ng/Nm³과 41.68 ng/Nm³으로 나타났다. 표에서 나타낸 바와 같이 다이옥신과 퓨란의 비율이 약 5.8:4.2 정도로 다이옥신이 퓨란보다 더 많이 존재하고 있다. 일반적으로 비닐, 플라스틱 등 PVC가 소각될 때 다이옥신류의 발생이 퓨란보다 높다고 알려져 있다[27]. 전체적인 비율에서 TCDD/F류가 8.49%로 적게 검출되었다. 본 실험결과 비산재 중에서 측정된 다이옥신과 퓨란의 양은 외국과 비교할 때 약간 적은 편이었는데 이는 도시쓰레기중 음식물 성분이 상대적으로 많기 때문이라고 사료된다. 실험결과 염소가 많이 치환된 OCDF와 OCDD가 많이 발생함을 확인할 수 있었는데 비록 이 동족체들의 생체내 독성정도가 낮은 것으로 알려져 있으나 소

Table 1. Amounts of PCDD/PCDFs in Emission Gas & Fly ash Produced at Municipal Waste Incinerator
CDD = chlorodibenz-p-dioxin; CDF = chlorodibenzofuran.

Compound	Sample		
	stack gas 1 (pg/Nm ³)	boiler outlet gas (ng/Nm ³)	fly ash (ng/g)
Dioxins*			
Tetra-CDD	8.84	1.06	0.038
Penta-CDD	17.67	3.82	0.44
Hexa-CDD	91.13	0.32	6.70
Hepta-CDD	158.71	9.07	15.0
Octa-CDD	799.85	26.41	27.0
Total	1076.20	40.68	49.18
Furans**			
Tetra-CDF	205.91	5.01	0.34
Penta-CDF	58.40	3.76	3.90
Hexa-CDF	51.94	8.74	14.6
Hepta-CDF	270.70	13.62	17.9
Octa-CDF	865.39	12.23	11.0
Total	1452.34	43.36	37.74

*Dioxins

Tetra-CDD : 2,3,7,8-TCDD,
Penta-CDD : 1,2,3,7,8-PeCDD,
Hexa-CDD : 1,2,3,4,7,8-HxCDD + 1,2,3,6,7,8-HxCDD + 1,2,3,7,8,9-HxCDD,
Hepta-CDD : 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD,
Octa-CDD : 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD,

**Furans

Tetra-CDF : 2,3,7,8-TCDF,
Penta-CDF : 1,2,3,7,8-PeCDF+2,3,4,7,8-PeCDF,
Hexta-CDF : 1,2,3,4,7,8-HxCDF + 2,3,4,6,7,8-HxCDF + 1,2,3,7,8,9-HxCDF + 2,3,4,6,7,8-HxCDF
Hepta-CDF : 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF + 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
Octa-OCDF : 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

각과정에서 이들이 촉매반응 및 열분해등으로 인해 TCDD나 TCDF로 치환될 수 있기 때문에 그 양이 많은 것은 바람직하지 못하다. 본 실험에서 소각로 연소후 배출된 가스를 포집하기 위한 장치로 미국 EPA Method 23의 방법을 이용하였으나, 구조상 응축기 뒤쪽에 흡착관이 위치하고 있어 가스에 포함된 수분이 응축기에서 응축된 후 흡착제로 유입함으로써 흡착관 내의 수분으로 인한 저항력이 커져 가스가 원활하게 흐르지 못하는 문제점이 있어 흡착관 전단에서 미리 수분을 제거할 수 있는 장치가 필요하다. 또 배출가스중 다이옥신류의 시료채취는 기본적으로 먼지를 포집하는 방법과 동일한 방법을 이용하므로 동일한 속도(isokinetic)로 시료를 포집하여 등속흡인율이 100 ± 10 이내로 유지하는 것이 매우 중요하게 된다. 그러나 최근 소각시설의 경우 대기오염 방지시설인 백필터(bag filter), 습식세정탑(wet scrubber) 등을 이용하여 생성된 가스 중에 포함된 먼지 등을 거의 대부분 제거시킴으로써 배출가스 중에 포함된 먼지의 임자 크기는 매우 작게(sub-micro: 0.3 μm 이하)된다. 그런 경우 실제로 먼지는 가스와 같이 동일한 거동(브라운 운동)을 하기 때문에 실질적으로 등속흡인율이 기준치를 어느 정도 벗어나 흡인하여도 문제가 되지 않을 것으로 사료된다. 소각로에서 최종적으로 배출되는 비산재의 양은 3~5% 정도이며 이중 95%~99%는 후처리설비에서 전기적, 화학

적 방법으로 제거하여 매립시키며, 잔류물들은 굴뚝을 통하여 대기로 배출된다. 다이옥신류는 대부분 먼지에 흡착되어 있으며, 실질적으로 다이옥신의 발생을 최소화시키기 위해 충분한 공기를 공급하여 완전 연소가 필요하나, 산소 농도가 높을 경우 유해물질인 NOx의 발생량이 증가하게 되므로, 배출가스내의 산소뿐만 아니라 CO의 적정유지 운전이 반드시 필요하다. 선진국에서는 이미 소각로에서 발생되는 다이옥신의 양을 규제하여 발생을 최소화하고 있으며, 최근에 들어서 우리나라에서도 배출규제치를 검토하고 있는 실정이다. 다이옥신의 발생을 최소화 하기 위해 여러 가지 후처리 시설이 복합적으로 설치되어 운영되고 있지만, 그보다도 먼저 다이옥신의 발생을 줄이기 위해서는 쓰레기의 사전분리와 균질화등으로 유입원을 최소화하려는 노력이 무엇보다도 선행되어야 할 것이며, 대기 오염방지시설에 대한 철저한 정기점검 및 보수로 최적의 소각조건이 유지, 운영될 수 있도록 하여야 할 것이다. 우리나라의 경우 현재 도시 쓰레기 소각로가 11개로써 선진국에 비해 소각율이 3.5%로서 상당히 낮으며, 매립지의 부족으로 인한 향후 소각로의 증설이 불가피 할 것으로 생각되는 바, 소각시설에 대한 다각적인 측면에서의 지속적인 모니터링을 통한 우리 현실에 맞는 보다 간편한 측정방법과 여러 시료에 적용할 수 있는 분석기법의 정립이 필요하며, 무엇보다도 발생된 다이옥신을 줄이기에 앞서 적극적으로 발생원을 차단하고, 제거시키는데 많은 노력이 필요하다. 본 실험에서는 소각후 연돌로 배출되는 가스중 다이옥신에 대한 보다 효율적인 시료채취와 전처리 방법을 살펴보고 배출가스와 비산재중에서 포함된 다이옥신 및 퓨란류의 동족체의 분포특성을 살펴봄으로써 소각시설에서의 다이옥신의 효과적인 저감을 위한 자료로 이용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

도시 쓰레기 소각후 발생되는 연돌 배출가스의 시료채취 및 분석을 미국 EPA방법을 기준으로 하여 실시하였다. 가스의 시료채취는 Modified method 5(Method 23)으로 측정하였으며 폐가스 시료채취결과 배출유속의 상대오차율이 평균 96.5%로서 안정적으로 시료채취가 이루어졌음을 확인하였고 $^{37}\text{Cl}_4$ 시료채취용 내부표준물질 회수율이 98%로서 높게 나타나 전반적으로 시료채취와 전처리가 양호했음을 확인하였다. 시료 추출은 고체의 경우 속실랫 추출법을 액체 시료의 경우는 액-액 추출법을 사용하였고, 본 실험에서는 고체상 시료의 경우 흡착제에 수분이 포함되어 있어서 100% 톨루엔 대신 20% 아세톤/톨루엔의 혼합 용매를 사용하는 것이 보다 효과적인 것으로 확인하였다. 소각후 생성된 폐가스 및 비산재의 경우 다이옥신 및 퓨란류의 발생 폐탄이 유사하게 나타났으며, 2,3,7,8-TCDF의 경우 보일러, 연돌배출가스, 비산재에서 각각 $8.84 \text{ pg}/\text{Nm}^3$, $1.06 \text{ pg}/\text{Nm}^3$, $0.038 \text{ ng}/\text{g}$ 으로 검출되었다. 보일러 및 연돌 배출가스중 2,3,7,8-TCDD의 양은 전체의 0.6%와 1.2%로 낮게 발생하였다. 연돌 배출가스중 다이옥신과 퓨란의 양이 $1076.20 \text{ pg}/\text{Nm}^3$ 과 $1452.34 \text{ pg}/\text{Nm}^3$ 으로 검출되었다. 가장 독성이 큰 2,3,7,8-TCDD의 경우는 $8.84 \text{ pg}/\text{Nm}^3$ 으로서 전체 검출량의 0.35%이었으며 염소원자가 7~8개로 치환된 다이옥신과 퓨란

이 가장 많이 발견되는 경향을 나타내었다.

참 고 문 현

1. McLachlan, M. S. *Organohalogen Compd.* **26**, 105(1995).
2. Rappe, C. *Organohalogen Compd.* **12**, 163(1993).
3. Webster, B.; Commoner, B. *Dioxin and Health*, Chapter 1. The Dioxin Debate(1994).
4. Rawls, R. L. C & EN. 6, 23(1983).
5. Steph safe, D.Phil. *Critical reviews in toxicology*, 51 (1990).
6. Clement, R. E. *Anal. Chem.* **63**, 1130(1991).
7. IARC Monographs, PCDD and PCDF, 69(1997).
8. Rappe, C. *Chemosphere*, **27**, 211(1993).
9. Rappe, C. *Chemosphere*, **25**, 41(1992).
10. Paasivirta, J. Organochlorine compounds in the environment. *Water Sci. Technol.* **20**, 119-129(1988)
11. Rappe, C.; Bergqvist, P.A.; Kjeller, L. O. *Chemosphere*, **18**, 651(1989).
12. Amendola, G.; Barna, D.; Blosser, D.; Lafleur, L.; MacBride, A.; Thomas, F.; Tiernan T.; Whittemore, R. *Chemosphere*, **18**, 1181(1989).
13. Hileman, B. C & EN. 19, 7(1994).
14. Kjeller, L. O.; Jones, K. C.; Johnston, A. E.; Rappe, C. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1398(1996).
15. Rappe, C. Dioxin, Patterns and Source identification, Fresenius' *J. Anal. Chem.* **384**, 63-75(1994).
16. U.S. EPA. Municipal Waste Combustion Study Report to Congress, PA-530/SW-87-021a, (1987).
17. Lilienfeld DE.; Gallo MA. 2,4-D, 2,4,5-T, and 2,3,7,8-TCDD; an overview, *Epidemiol Rev.* **1**, 28-58(1989).
18. Karasek, F.W.; Hutzinger, O. *Anal. Chem.* **58**, 633A(1986).
19. Alan Blankenship; Daniel P. Y. Chang; A. Daniel Jones; Peter B. Kelly; Ian M. Kennedy; Fumio Matsumura; Randall Pasek; GoSu Yang *Chemosphere*, **28**, 183(1994).
20. Schechter, A.; Furst, P.; Furst, C.; Grachev, M.; Bein, A.; Koptug, V. *Chemosphere*, **25**, 2009(1992).
21. Schaum, J. D.; Cleverly, M.; Lorber, L. *Organohalogen Compd.* **14**, 319.
22. Naikwadi, K. P.; Karasek, F. W.; Hatano, H. *J. Chromatogr.* **511**, 281(1990).
23. Hahn, J.; Nagge, C.; Pohlot, P.; Bahor, B.; Sussman, D. *Chemosphere*, **25**, 153(1992).
24. EPA Metod 23.
25. Beard, A.; Naikwadi, A. B.; Karasek, F. W. *J. Chromatogr.* **589**, 265(1992).
26. Hagenmaier, H; Linding, C. *Chemosphere*, **29**(1994).
27. 장윤석, 홍종기, 도시소각로 시설의 고형쓰레기 연소후 생성된 바닥재 시료에 대한 다이옥신 및 퓨란류의 분석. *J. chemical. society.* **39**, 513(1995).
28. Fiedler, H.; Hutzinger, O.; Timms, C. *Toxicol. Environ. Chem.* **29**, 157(1990).
29. Rachunathan, K. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1827(1996).
30. Ingrid, F. S.; Birgatta, B.; Niklas, C. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 624(1994).