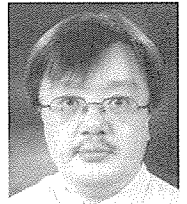


다이옥신의 발생원에 대한 고찰<1>

- 다양한 열적 프로세스에 의한 다이옥신 생성원에 대하여



강윤석 | (주)랩프린터 환경사업팀장

최근 다이옥신(Polychlorinated dibenzo-p-dioxin & furans)에 대한 환경오염 문제 및 독성적 측면의 문제는 많은 대중 매체 등을 통해 일반인 및 관련 관심 분야에 있는 사람들에게 널리 알려지고 있는 추세에 있다. 그러나 다이옥신이 어디서부터 발생하는지에 대한 구체적인 사항에 대해서는 아직도 막연히 쓰레기를 태우는 과정에서만 발생한다고 알고 있는 사람들이 많은 것 역시 사실이다. 다이옥신의 발생 원인은 여러가지 종류가 있으나 특히 연소 과정에서 오는 발생은 매우 중요한 다이옥신 생성원으로서 본 기고문에서는 다양한 열적 프로세스 중 다이옥신이 발생하기 쉬운 과정에 대한 내용을 간략히 소개하고자 한다.

자연계에서 한번 생성되면 잘 분해되지 않으며, 지방에 매우 잘 녹는 성질 때문에 일단 체내로 유입되면 생물의 지방조직에 축적된다. 일반적으로 다이옥신은 염소나 브롬을 함유한 화학물질을 생산하는 과정에서 부수적인 오염물로서 발생하며, 염소를 함유한 쓰레기를 소각하는 경우에도 발생하게 된다.

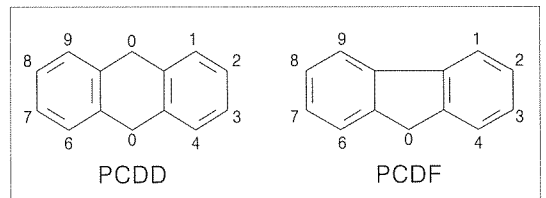


그림 1) 다이옥신의 구조식

1. 다이옥신 개요

다이옥신이란 하나의 특정 화합물이 아니라 유사한 성상 및 독성을 가지고 있는 dioxin(Polychlorinated dibenzo-p-dioxin, PCDDs) 75종과 furan(Poly chlorinated dibenzofuran, PCDFs) 135종, 즉 210종의 화합물을 총칭하여 가리킨다(그림 1). 다이옥신은 상온(25℃)에서 무색의 결정성 고체로서 물에 잘 녹지 않고 열화학적으로 안정하여

전자의 경우 종이 및 제지 생산과정에서 염소가 유기질소와 결합하여 생기거나 PVC염화용제, 살충제, 제초제 등 염소 함유 화학물질을 제조하는 과정이나 도금, 제련, 제강 등의 경우에도 생성된다. 후자의 경우도 시의 대형 소각로나 산업 폐기물, 병원 폐기물 등을 소각하는 경우에 폐기물에 함유된 염소에서 다이옥신이 생성되는 것으로 알려져 있으며, 자동차 배기가스나 산불, 화재의 경우도 다이옥신 발생원이 되고 있다.

이렇게 생성된 다이옥신은 구조와 밀접한 관계가 있어 치환된 염소의 위치 및 수에 따라 차이가 있으며,

염소수가 4개 이상인 4 염화물에서 8 염화물까지의 이성체 중에서 2, 3, 7, 8-위치에 염소가 치환되어 있는 17종의 2, 3, 7, 8-치환이성체를 분석 대상으로 평가하고 있는데, 이들 17종의 다이옥신류 중에서 독성이 가장 강한 2, 3, 7, 8-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin (2, 3, 7, 8-TeCDD)의 독성을 1로 정하고 각 이성체의 독성을 상대 평가한 독성환산계수(Toxicity Equivalency Factor, TEQ)를 환산하여 TEQ(Toxicity Equivalent as 2,3,7,8-TeCDD, TEQ)로서 표현되고 있다.

다이옥신은 열이나 자연환경 상태에서 안정도가 높아서 자연계 전반에 걸쳐 분포되어 있고, 먹이사슬을 통하여 인체에 유입되고 있으며, 유입된 다이옥신은 지방 용해도가 높아 인체 반감기가 6~7년 정도 된다고 보고되고 있으며 체내 축적성도 상당히 높은 것으로 알려져

있다.

다이옥신의 독성은 동물실험을 통해 잘 알려져 있는데 인체에 대한 독성도 이와 많은 유사성을 지니고 있는 것으로 판단된다.

다이옥신의 인체에 대한 유해효과는 크게 비발암성 독성작용과 발암 작용으로 분류될 수 있는데, 비발암성 독성영향으로는 생식 및 발육독성, 면역독성, 염소좌창, 혈중 성호르몬 변화, 당뇨, 간기능 저하, 자궁내막증 등을 들 수 있다. 발암 작용으로는 고엽제에 노출되었던 미군들을 상대로 한 조사에서 호흡기암, 전립선암, 임파선암 등 종양성 질환이 상대적으로 많음을 확인한 자료가 있으며, 발암성 물질의 분류에서 다이옥신의 독성은 미국 EPA에서는 B1으로, 국제암연구센터(IARC)에서는 Group 2A에서 1998년도에 Group 1으로 재조정되었다(표 1).

표 1. 발암성물질의 분류 및 발암강도

국제암연구센터	미국환경청	내 용
1	A	인간에게 암을 일으킨다는 증거가 충분히 있는 물질
2A	B1	동물실험결과 암을 일으키거나 역학조사결과 인간에게 암을 일으킬 가능성이 있는 물질
	B2	동물실험결과 암을 일으키거나 인간에게는 암에 대하여 확실한 증거가 없는 물질
2B	C	인간에 대한 자료는 없으나 동물에 대한 제한적 자료가 있는 물질
3	D	인간 및 동물에 대한 자료가 불충분하여 인간에게 암을 일으킨다고 판단할 수 없는 물질
4	E	동물실험, 역학조사결과 인간에게 암을 일으킨다는 증거가 없는 물질

이와 같은 독성을 지닌 다이옥신의 건강 피해를 정량화하고, 어느 정도까지 다이옥신의 배출을 허용할 수 있는가를 결정하는 수단으로서 미국 EPA를 비롯한 선진 유럽국가에서는 위해성 평가를 실시하여 다이옥신의 배출 허용 기준이나 일생 동안 섭취하여도 인체에 유해한 영향이 없을 것으로 판단되는 내용 1일 섭취량(Tolerable Daily Intake, TDI) 등의 관리기준을 제시하고 있는 상황이다. WHO에서는 TDI를 1990년 10pgTEQ/kg body weight/day로 설정하였으나, 1998년에 Coplanar·PCBs를 포함시켜 1~4pgTEQ/kg body weight/day로 강화하였으며, 미국 EPA는 실질 안전

량을 0.01pgTEQ/kg body weight/day로 설정하고 있는데 이러한 수치는 이만큼의 다이옥신을 계속하여 섭취하였을 때 1,000,000명 중 한 사람에게서 암이 발생할 것이라고 추정된 섭취량으로 다른 나라의 TDI와는 그 독성평가방법이 다소 다르다. 일본의 경우 TDI를 1996년 후생성에서는 10pgTEQ/kg body weight/day로, 1997년에 환경청에서는 5pgTEQ/kg body weight/day로 서로 다른 기준으로 설정한 바 있으며, 우리나라의 경우 식품의약품안전청에서 각국의 독성자료를 참고하여 2000년 7월 TDI를 4pgTEQ/kg body weight/day로 설정하고 있다.

2. 연소과정에 의한 다이옥신 발생의 개략

초창기 다이옥신 발생원에 대한 문제의 논의는 공업적 요소에 의한 할로겐화 화합물질의 합성 과정 중 불순물로서의 발생에 주목되어져 왔다. 그러나 1970년대 중반부터 다이옥신이 열역학적으로 안정한 성분으로서 연소과정에서 발생하여 환경 중에 방출되는 사실이 확인되었으며, 이 경우 기본적으로 3종류의 발생 과정이 작용하여 환경 중에 노출되는 사실이 확인 되어졌다. 이러한 3가지 발생 패턴은 다음과 같다.

- 1) 할로겐 화합물 생산의 불순물로서 존재하던 다이옥신이 소각 물질에 섞여, 연소 되어지지만 그 화학적 안정성에 의해 존재 형태의 변화 없이 최종적으로 소각 잔사 등에 잔류하는 경우
- 2) 다이옥신은 300~600℃의 온도 구역의 연소 과정에서 할로겐화페놀, 벤젠, 디페닐에 틸렌과 같은 전구물질이 있을 경우 생성됨.
- 3) 불완전 연소의 경우 de novo합성에 의하여 완전히 새로운 다이옥신이 발생하며, 이 경우 다이옥신 발생의 물질적 기초 반응을 제공하는 것은 염소 제공원과 유기 혹은 무기의 할로겐 공여체등이 작용하게 됨.

이러한 사실은 1978년 [연소의 미량화학 Trace Chemistry of Fire]의 보고서에서 가설적 형태로 발표되었으며, 그 후 일반적으로 연소 과정에서 다이옥신이 발생하는 가장 중요한 경로로서 확인되어지기에 이르렀다.

일반적으로 연소과정에서 배출되는 다이옥신은 가스 상태로 존재하는 것과 입자상 물질과 결합하여 존재하는 형태로 구분되며, 이러한 존재 형태를 유지한 채 다이옥신은 대기 중으로 이송되며 대기 중의 전송 프로세스과정의 조건 하에서 환경 중에 광역적으로 확산되어 지게 되며, 이에 따라 다이옥신 오염은 환경 중에 다양한 매트릭스(물, 토양, 저질, 생체)에 전파되어 지고 있는 것으로 알려져 있다.

연소 과정에서 발생하는 다이옥신의 동족체 프로파일과 이성체 분포를 일반적으로 [연소 패턴]이라고 칭하고 있으며, 이러한 연소 패턴은 연소의 외적 요건 즉 온도, 산소농도, 금속촉매의 존재 및 연소 물질의 특징에 따라 양상이 달라지게 되며, 이로 인해 다이옥신의 동족체 혹은 이성체의 존재 패턴은 매우 다양한 양상을 지니기도 한다.

3. 폐기물 소각 시설

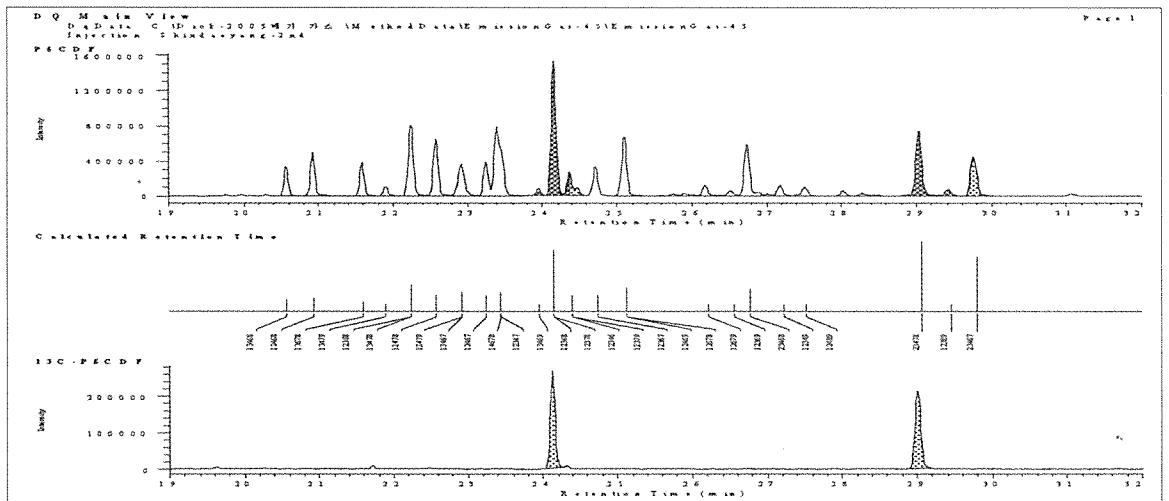


그림 2) 폐기물 소각시설의 배출 가스 중의 PeCDF의 GC/MS-SIM 크로마토그램

쓰레기의 회수를 위한 최근의 강화된 환경 개선 노력에도 불구하고 대량으로 발생하고 있는 다양한 종류의 폐기물 처리는 현대 사회에서 가장 큰 골칫거리 중 하나로 등장하고 있다. 매립 등에 의한 폐기물 처리 역시 한계에 이르면서, 전 세계적으로 폐기물 처리 방안의 하나로써 폐기물 소각처리 시설은 배출 가스 정화 기술

과 연계되어져 최근에는 가장 일반적인 처리 기술 및 시설로서 발전을 해오고 있다. 그러나 폐기물 소각과 관련한 다이옥신 발생 또한 상반된 문제점으로 지적되고 있는 것 역시 사실이다.

폐기물 소각의 경우 다이옥신의 생성은 사용되어지는 연료의 양과 성질, 즉 염소공급원으로서의 염산의

표 2) 전형적인 다이옥신 배출 패턴:쓰레기소각시설의 배가스 중의 2378-염소치환 다이옥신의 함유량에 대한 외국의 조사 사례 (ng/Nm³ 및 ng I-TEQ/Nm³)

Congeners	I-TEF (Nato)	Case-1 (ng/ Nm ³)	Case-1 (ngI-TEQ/Nm ³)	Case-1 (%)	Case-2 (ng/Nm ³)	Case-2 (ng I-TEQ/Nm ³)	Case-3 (%)
2,3,7,8-Cl ₄ DD	1	0.56	0.56	18.6	0.49	0.49	15.8
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0.5	0.78	0.39	13.0	0.73	0.365	11.8
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0.5	0.78	0.39	13.0	0.73	0.365	11.8
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0.1	0.26	0.026	0.9	0.20	0.6	
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0.1	0.48	0.048	1.6	0.4445	0.45	1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0.1	0.48	0.048	1.6	0.4445	0.45	1.5
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0.1	0.41	0.041	1.4	0.29	0.029	0
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0.1	0.41	0.041	1.4	0.29	0.029	0.9
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	0.01	2.19	0.022	0.7	1.76	0.018	0.6
1,2,3,4,6,7,8,9-Cl ₈ DD	0.001	1.48	0.001	0.03	1.22	0.001	0.03
2,3,7,8-Cl ₄ DF	0.1	3.11	0.311	10.3	2.57	0.257	8.3
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	0.05	0.85	0.04	1.3	0.90	0.04	1.3
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	0.5	1.85	0.925	30.7	1.92	0.96	31.0
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	0.5	1.85	0.925	30.7	1.92	0.96	31.0
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	0.1	1.67	0.167	5.5	2.12	0.212	6
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	0.1	1.67	0.167	5.5	2.12	0.212	6.8
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	0.1	3.70	0.370	12.3	4.57	0.457	1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	0.1	3.70	0.370	12.3	4.57	0.457	114.8
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	0.1	0.15	0.015	0.5	0.41	0.041	1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	0.1	0.15	0.015	0.5	0.41	0.041	1.3
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	0.1	1.07	0.107	3.5	1.31	0.131	4
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	0.1	1.07	0.107	3.5	1.31	0.131	4.2
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	0.1	2.33	0.023	0.8	2.86	0.029	0.9
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	0.01	0.15	0.002	0.07	0.16	0.002	0.06
Cl ₈ DF	0.001	0.59	0.0006	<0.01	0.65	0.0006	<0.01
ΣI-TEQ/Nm ³			3.05			3.10	

작용에 의한 생성에 기반할 뿐만 아니라, 온도, 실재하는 산소공급량, 연소실 및 연소실 후단부에 위치한 쓰레기의 혼합 상태 등과 같은 파라미터에 의해 좌우되고 있으며, 그 경우 기상 반응과 함께 중금속화합물 및 비산재의 불균질 촉매작용에 의한 영향도 주요한 역할을 하게 된다. 다이옥신의 대부분은 원래 연소실 (T=750 - 1000℃) 중 이 아닌 폐기물 소각 시설의 후단부(열교환기 등 온도역이 250~450℃ 인 장소)에서 주로 신규 발생하는 것이 명백하게 알려지고 있다. 또한 다이옥신의 생성은 특히 크로로벤젠 및 크로로페놀의 생성을 동반하고 있는 걸로 알려져 있다.

표 3) 쓰레기 소각로에 있어서 비산재 중의 다이옥신 할로겐 동족체의 함유량

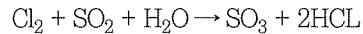
PXDF의 할로겐 동족체 그룹	농도 (ng/kg)	PXDD의 할로겐 동족체 그룹	농도 (ng/kg)
Cl ₄ DF	14,200	Cl ₄ DD	4,400
Br ₁ Cl ₃ DF	601	Br ₁ Cl ₃ DD	168
Br ₂ Cl ₂ DF	209	Br ₂ Cl ₂ DD	90
Br ₃ Cl ₁ DF	36	Br ₃ Cl ₁ DD	n. n.
Br ₄ DF	16	Br ₄ DD	n. n.
Cl ₅ DF	23,900	Cl ₅ DD	10,400
Br ₁ Cl ₄ DF	504	Br ₁ Cl ₄ DD	299
Br ₂ Cl ₃ DF	250	Br ₂ Cl ₃ DD	116
Cl ₆ DF	31,900	Cl ₆ DD	29,500
Br ₁ Cl ₅ DF	545	Br ₁ Cl ₅ DD	740
Br ₂ Cl ₄ DF	n. n.	Br ₂ Cl ₄ DD	119
Cl ₇ DF	52,000	Cl ₇ DD	84,400
Br ₁ Cl ₆ DF	760	Br ₁ Cl ₆ DD	2,131
Br ₂ Cl ₅ DF	n. n.	Br ₂ Cl ₅ DD	n. n.
Cl ₈ DF	35,500	Cl ₈ DD	96,400
Br ₁ Cl ₇ DF	252	Br ₁ Cl ₇ DD	1,840
Br ₂ Cl ₆ DF	n. n.	Br ₂ Cl ₆ DD	32

n, n : 검출 불가능

폐기물 소각시설에서 배출되는 다이옥신의 특징적인 염소 치환 동위체의 잔류 특징은 PCDF가 PCDD보다 높은 농도로 검출되며, PCDD의 경우 염소가 많이 치환된 이성체가 적게 치환된 이성체에 비하여 고농도 검출되는 반면 PCDF의 경우 이러한 전형적 패턴을 찾기 힘들다고 보고되어지고 있다. 그러나 폐기물 소각에 의한 다이옥신 이성체의 잔류 패턴은 매우 다양한 양상을 보이고 있고 잔류 패턴의 전형성을 정의하기는 매우 곤란한 것으로 알려져 있다.

4. 발전소

난방용 석유, 전력 발전을 위한 석탄의 연소 과정에서도 다이옥신은 배출되고 있는 것으로 알려져 있으며, 일반적으로 석탄 혹은 석유를 연소하는 발전소의 경우 배출가스 중의 다이옥신의 농도는 0.0001~0.002ng I-TEQ/Nm³정도의 레벨로서, 다른 연소원과 비교하여 낮은 배출량을 보이고 있다. 그 원인은 연료에 포함된 염소의 함유량이 비교적 적으며, 소각 기술이 진보되어져 온 데에서 찾을 수 있다. 한편 화석연료의 경우 통상 염소 성분은 비교적 적으나 황성분이 과도하게 존재하고 있어 염소화 방향족 화합물의 생성에 필요한 염소원자가 다음과 같은 반응에 의해 소비 되어질 가능성도 추측되어 지고 있다.



쓰레기 소각의 경우에는 상기의 반응이 황 성분에 대한 염소의 과대상태(비율은 약 3 : 1)로 역전되어 있어 다이옥신의 생성이 보다 용이한 상태가 되기도 한다.

※기술문의 : 환경사업팀
 T E L : 031)244-9162~6
 홈페이지 : www.labfrontier.com

<다음호에 계속>