

다이옥신의 존재와 생성

정 종 구

경남 울산시 남구 부곡동 665 동부화학주식회사 기술연구소
(1993년 10월 20일 접수)

The Presence of Dioxins

Jong-koo Jeong

Dongbu Chem. Co. Tech. Res. Center 665 Bugokdong, Ulsan 680-110, Korea
(Received October 20, 1993)

1. 서 론

쓰레기 매립에 따른 각계의 반발과 압력이 고조되어 가고 있으나, 한편으로는 매립지가 제한되어 있으므로 도시 쓰레기의 소각은 점차 증가하고 있다. 우리나라의 소각처리율은 1989년에 1.6%이었다. 1991년에는 일반 폐기물 3,600만톤의 1.6%가 소각 처리되었고 특정 폐기물은 245만톤의 6.7%가 소각되어 전체로는 2.2%의 소각율을 보이고 있다. 이 소각률은 일본의 74%(1989년), 미국의 73%(1987년)에 비하여 크게 낮은 수치이나, 정부에서는 1997년까지는 이를 14.2%까지 증가시킬 계획을 가지고 있다고 전해진다.

이러한 쓰레기 소각장은 항상 다이옥신이라는 화학물질과 연관되어 다루어지고 있으나, 다이옥신의 발생과 발생량, 그 유해성에 관한 정확한 정량적인 정보보다는 감각적이고 정성적인 토론이 이루어지고 있을 뿐이다. 더구나, 1976년 7월 이탈리아의 세베소(Seveso)에서의 2, 4, 5-T 공장 폭발사건과 1982년 미국 미주리주의 타임즈 비치(Times Beach)에서의 다이옥신 오염사건은, 소각장 주변 주민의 다이옥신에 대한 감각적인 거부감을 증대시켜 왔다. 본 총설

에서는 다이옥신에 대한 세계의 규제 동향을 파악하고자 하였고, 다이옥신은 어디에서 배출되는가를 고찰하였으며, 끝으로 유해성(혹은 무해성)에 관하여 간단히 언급하였다.

1. 1. 환경과 다이옥신

최근 환경문제에 대한 관심이 고조되어 가고 있으며, 그 중에서도 초미량의 환경오염물질인 다이옥신에 관하여 세계적으로 조사 연구가 진행되고 있다. 이 다이옥신류는 다음의 총칭이다. 폴리 염화 디벤조 파라다이옥신(PCDDs, Polychlorinated-Dibenzopara-Dioxins)은 다이옥신의 기본 골격에 염소가 결합한 75 종류의 이성체를 가진 화합물이며, 폴리 염화 디벤조퓨란(PCDFs, Polychlorinated-Dibenzo-Furans)은 디벤조퓨란의 기본 골격에 염소가 결합한 135 종류의 이성체를 가진 화합물이다. 이러한 PCDDs 중 2, 3, 7, 8-TCDD(Tetrachloro-Dibenzopara-Dioxin)의 독성이 제일 강한데, 이것은 상온에서 무색 투명한 결정이다. 이 2, 3, 7, 8-TCDD를 기준으로 하여, 다른 이성체들의 국제적으로 인정된 독성을 환산하여 전체적인 독성을 결정하게 되며, 이를 Table 1에 나타내었다[1].

Table 1. International Total Equivalent Toxicity (TEQ) of PCDDs/PCDFs[1]

PCDDs			PCDFs		
동족체	이성체 2, 3, 7, 8	1-TEF	동족체	이성체 2, 3, 7, 8	1-TEF
T,CDDs	2, 3, 7, 8-	1	T,CDFs	2, 3, 7, 8-	0.1
PeCDDs	1, 2, 3, 7, 8-	0.5	PeCDFs	1, 2, 3, 7, 8- 2, 3, 4, 7, 8-	0.05 0.5
HxCDDs	1, 2, 3, 4, 7, 8-	0.1	HxCDFs	1, 2, 3, 4, 7, 8-	0.1
	1, 2, 3, 6, 7, 8	0.1		1, 2, 3, 6, 7, 8-	0.1
	1, 2, 3, 7, 8, 9-	0.1		1, 2, 3, 7, 8, 9- 2, 3, 4, 6, 7, 8-	0.1 0.1
HpCDDs	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-	0.01	HpCDFs	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-	0.01 0.01
OCDD	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- 기타의 PCDDs	0.001 0	OCDF	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9- 기타의 PCDFs	0.001 0
PCDDs	-	-	PCDFs	-	-

기술적으로 합성되는 제품에 존재하는 불순물로서의 다이옥신과 연소할 때 배출되는 다이옥신은 이성체 및 동족체(Isomer patterns and congener profiles)에서 매우 큰 차이가 있다. 제품 중 불순물 상태의 다이옥신은 동족체의 종류가 한정되어 있으나, 소각로에서 나오는 플라이애쉬(Fly Ash)에는 거의 모든 종류의 PCDDs와 PCDFs가 존재한다. Rappe [2]는 서로 다른 소각로에서 나오는 다이옥신 이성체의 패턴이 비슷하며, 가능한 모든 종류의 이성체(75 PCDDs and 135 PCDFs)가 존재함을 발표하였다.

1. 2. 세계의 규제 동향

스웨덴은 1985년에 다이옥신의 배출량을 규제(Moratorium)하였으며, 그 수치는 기존 소각로의 경우 2ng/Nm³이며 신설 소각로의 경우 0.1ng/Nm³으로서 세계에서 가장 낮다. 참고로서, 다른 규제치나 기준이 되는 수치는 Table 2에 종합하였다.

1. 3. 일본의 가이드라인

1990년 8월 21일자의 일본 NHK 뉴스 '쓰레기 소각시설에서 나오는 다이옥신의 문제'에 대응하여, 후생성은 9월에 「다이옥신류 발생 방지 등 가이드라인 검토회」를 설치하였다. 이 검토회의 설치 목적은 1985~1989년의 5개년 계획으로 행한 '폐기물 처리에 있어서 다이옥신 등의 발생 메커니즘에 관한 연구'에서 분석방법의 표준화, 발생 메커니즘의 해명 등에 관한 연구를 하여, 현재의 기술 수준으로 가능

Table 2. Regulations, Moratorium and Other Guidelines against Dioxins Emissions

	Basis	Dioxins Emissions	ppt
Sweden	규제(1985)	0.1ng/Nm ³ TEQ(Eadon) for new MSW incinerator(Lowest in the world.)	~0.03
Germany	설정	0.1ng/Nm ³ max.	
Austria	Clean Air Act(1989)	0.1ng/Nm ³ TEQ(Eadon) for new MSW incinerator.	
Denmark		1.0ng/Nm ³ TEQ(Eadon)	
Italy		10ng/Nm ³ of PCDDs+PCDFs 50ng/Nm ³ of TCDD+TCDF	
		0.2ppt max.	0.2
U.S.A.	과학아카데미 음료수 건강위원회	1976년 2,3,7,8-TCDD 섭취 허용:0.1ng/kg.day	
일본	후생성의 가이드라인	0.5ng/Nm ³ max.(신설 소각로)	0.4

한 한 다이옥신류를 감소시키는 것을 목적으로 하는 가이드라인을 설정하는 것이었으며[3], 이 가이드라인은 후생성을 통하여 12월 26일자로 「다이옥신류 발생 방지 등 가이드라인」으로서 고시되었다[4]. 이 가이드라인에서는 신설되는 연소로의 배출가스 중 다이옥신류 농도가 2, 3, 7, 8-TCDD 독성 등가 환산농도(TEQ)로서 0.5ng/Nm³ 이하가 되기를 기대하고 있다.

2. 다이옥신의 존재 및 생성

2. 1. 다이옥신의 존재 확인

소각로 스택에서 소모되는 연소 가스에 섞여 배출되는 플라이애쉬(Fly Ash)는 작은 입자상의 무기물로서, 플라이애쉬에서는 600종류 이상의 유기물이 확인된 바 있다[5]. 다이옥신이 1977년 Olie와 Hertinger에 의하여 도시 쓰레기 소각로에서 나오는 플라이애쉬에서 처음 발견된 이래[6], 다이옥신이 쓰레기 소각 중에 생성되는데 대한 많은 연구가 있어왔다[7]. 다이옥신의 존재에 관하여는 다음과 같은 것이 알려져 있다[8].

- 인류가 '불'을 사용한 이래 존재하여 음:난로의 재, 담배연기, 탄소화된 스테이크, 수천년전의 지층
- 농약의 제조, 살포 과정에서 대기에 노출될 때
- 제지공장에서 펄프를 염소로 표백할 때[9]
- 제련소, 발전소 등에서 화석연료를 고열 연소시

에 발생

나무만을 태웠던 가정용 난로에서도 다이옥신이 발견되었는데, Kage[10]은 나무에 폐놀 계열의 리그닌이 포함되어 있고 염소도 14~84ppm 정도 존재하기 때문에, 나무를 태울 때도 다이옥신이 생성할 수 있다고 지적하였다. 무기계의 염소가 소각로에 혼입되는 것도 다이옥신 발생의 원인이 된다. 즉, 무관한 물질과 무기계의 염소로부터 합성되는 경우이다[11]. 염소가 포함된 무기물을 소각할 때(예:음식물 중의 소금) [12, 13]도 발견된다.

2. 2. 자동차 연료와 엔진 오일

독일의 함부르크 주변의 대기를 측정 한 결과, 차량의 배기가스 정체가 심한 터널 속에서 가장 많은 다이옥신이 발견되었다[14]. 도로 주변의 Spruce 잎에서도 PCDDs/PCDFs가 발견되었는데, 교통이 번잡한 도로일수록 그 농도가 높음을 알아냈다[15]. TCDD에 비하여 0.4 TEQ의 독성을 지닌 Planar PCB의 일종인 3,3', 4,4', 5-Pentachlorinated Biphenol이 스웨덴의 소나무에서 검출되었는데, 그 양은 10~28 pg/g dry pine-needles로서 상당히 높은 편이다[16].

자동차가 유연(Leaded)연료를 사용할 경우에, 연료에 함유된 염화물이 다이옥신 발생의 원인이 된다고도 알려져 있으며[17, 18], 이 사실은 1970년대 중반 이후에 유연연료의 사용이 감소함에 따라 호수 바닥의 시료에서 검출되는 다이옥신의 함량이 감소한다는 사실에 의하여 뒷받침되고 있다[19].

1987년에 Marklund 등 [20]은 유연연료를 사용하는 자동차의 배기가스에서 PCDDs/PCDFs를 분석하는 실험을 하였다. 실험에 사용한 유연연료에는 Tetramethyllead를 첨가하였으며, Scavenger로는 디클로로에탄을 사용하였다. 연구 결과, 그들은 ppm 수준의 염소가 PCDDs/PCDFs의 생성에 관계된다고 설명하였다[17]. 시판용 유연 휘발유(0.15 g Pb/l, Br=61ppm, Cl=63 ppm를 함유하고 있음.) 및 무연 휘발유를 사용하여 실험한 결과를 Table 3에 나타내었다[20]. 2, 3, 7, 8-TCDF는 모든 종류의 실험에서 발견되었다. 2, 3, 7, 8-TCDD 독성 등가 환산 농도는 유연 휘발유의 경우에 10~60ng/Nm³이고 무연 휘발유의 경우는 3.5ng/Nm³로서, 소각로 배출 가스의 경우에 0.5ng/Nm³ 이하가 되기를 기대하는 일본의 가이드라인을 훨씬 상회하는 수치를 보인다.

Table 3. TCDD-Equivalents in the Emission from Light-Duty Vehicles Fueled with Leaded and Unleaded Gasolines[20]

Gasoline	Vehicle	Lube Oil	Sample Point	TCDD-Equivalent, I-TEFs/89	
				pg/km	ng/Nm ³
Leaded	Old	New	Before muffler	6.3	60
			In tailpipe	1.1	10
	New	New	Before muffler	2.4	21
			In tailpipe	2.6	23
Unleaded	Carburettor	Old	Before muffler	0.36	3.5
			New	0.36	3.5
	Fuel Injection	New	0.39	3.5	

Detection limit was approx. 1.7ng/Nm³

또한, PCDDs/PCDFs의 배출량은 연료내의 염소 함량과 관계가 있음을 알 수 있다.

Bingham 등 [21]도 유연 휘발유를 사용하는 차량의 배기가스에서 다이옥신을 검출하였으며, 무연 휘발유의 경우는 검출되지 않았다. 디젤유에는 염소가 검출되지 않았으며, 디젤 트럭에서의 PCDDs/PCDFs 배출은 분석 한계 미만(less than 100 pg/l diesel, 약 0.1ppt)이었다[20].

한편, 자동차에서 나오는 폐유허활유는 PCB로 상당히 오염되어 있는데, 이 폐유허활유는 황산과 Fuller's Earth로써 정제하여 재생한다. 이 재생유는 15~17%의 첨가제를 혼합하여 싼 값으로 판매되는데, 여기에는 재생공정에서 간단한 정제만으로 제거되지 않는 불순물이 포함되어 있다. Ballschmiter 등 [18]은 가솔린유 및 디젤유를 사용하는 차량이 사용한 엔진 유허활유에서 PCDDs/PCDFs를 발견하였다. Rotard 등 [22]은 50여 종의 자동차 엔진 오일(Motor Oil)과 13종의 재생 오일을 조사하였는데, 이 중에서 19종의 엔진 오일과 11종의 재생 오일에서 ppb 수준의 Tetra Dioxin과 Octa Dioxin을 발견하였다. 2, 3, 7, 8-TCDD를 예로 들면, 엔진 오일에서는 최고 2.9ng/kg(=2.9ppb)가 검출되었고, 재생 유허활유의 경우는 최고 1.4ng/g이 검출되었다.

2. 3. 모유 내의 다이옥신

다이옥신은 인간의 모유에서도 전세계적으로 발견되었는데, 소각로를 30여 기 정도 보유하고 있는 스웨덴이나 소각로가 없는 유고슬라비아에서 비슷한 양이 검출되었다[23]. 다음의 Table은 참고 [24]에서 간단히 인용한 것이다.

Table 4. PCDDs and PCDFs in Human Milk Samples(n=10) from Various Countries(pg/g fat) [24]

Countries		2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDF
Sweden	Sundsvall	3.3	3.8
Germany		3.3	2.4
UK	Birmingham	6.5	1.4
Netherlands	rural	5.2	3.1
Japan	Fukuoka	1.8	2.9
USA	Binghamton	3.5	2.4
	LA	3.1	3.3

한편, 인체에서 검출되는 PCDDs 및 PCDFs의 원천은 음식물이라는 보고도 있다. 다이옥신 '90에서 Gilman[25]이 발표한 바에 따르면, 인간에게 일생 동안 노출되는 PCDDs 및 PCDFs의 94~96%가 음식물로부터라고 하였으며, 특히 낙농 제품, 생선과 육류 등, 여러 종류의 지방질이 가장 중요하다고 하였다. Rappe[24]는 스웨덴에서 사람이 생선을 먹는 양과 사람의 혈액에 있는 다이옥신의 양의 관계를 조사하였는데, 생선을 많이 먹는 어부들의 혈액에서는 PCDDs가 63.5pg/g lipid, 생선을 전혀 먹지 않는 사람의 혈액에서는 17.5pg/g lipid가 검출되어, 생선이 다이옥신 오염의 주요 원인이 됨을 설명하였다. 이 실험에서 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF의 함량이 TEQ에 60% 이상의 큰 영향을 주었는데, 이 물질은 발틱해에서 잡히는 생선에서 370pg/g lipid이 발견되고 다른 지역의 생선에서는 59pg/g lipid이 발견되어, 음식물이 다이옥신 오염의 큰 원인이라는 가설을 뒷받침해 주고 있다.

미네소타주에서 채취된 미시시피강의 생선은 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 함량이 0~5.6pg/g이었고 Total PeCDF가 15~45pg/g 수준이었다[26]. 1981년에는 미국의 EPA가 50pg/g 이상의 다이옥신을 함유한 생선을 먹지말도록 추천하였다[10]. 2, 3, 7, 8-TCDD는 그 독성때문에 많은 과학자들이 분석에 중점을 두고 있는데, 온타리오호 근처의 쇠고기에는 26pg/g의 2,3,7,8-TCDD가 함유되어 있으며, 미시간 주에서는 쇠고기에 55pg/g(20~153ppt) 정도 함유된 것으로 나타났다.

일본의 경우 다이옥신의 오염은 구미에 비하여 심한 것으로 보인다. Table 5에서 보는 바와 같이, 일본에서 시료로 선택된 닭고기에 33.9pg/g의 PCDD

Table 5. 일본의 식품 및 모유에 존재하는 다이옥신 [27]

에이메대학 연구		섭남대학 연구	
닭고기	PCDC 33.9pg/g	모유	2, 3, 7, 8-TCDD 13pg/g
돼지고기	PCDD 16.1pg/g		2, 3, 7, 8-TCDD44-69pg/g
생선	PCDD 1.8pg/g		-TEQ
성인 섭취량	2, 3, 7, 8-TCDD-TEQ 63pg/kg weight/day	아기 섭취량	2, 3, 7, 8-TCDD-TEQ 160-250pg/kg weight/day
인체 지방의 다이옥신	2, 3, 7, 8-TCDD 9pg/g PCDDs/PCDFs 470pg/g		

가 검출되었다[27]. 성인이 하루에 섭취하는 2, 3, 7, 8-TCDD-TEQ는 63pg/kg/day로서 구미의 ADI인 1-10pg/kg/day보다 상당히 높다. 모유에 존재하는 다이옥신의 양도 앞의 Table에 나타난 수치보다 높은 13pg/g을 보이고 있다. 또한 아기가 섭취하는 2, 3, 7, 8-TCDD-TEQ도 160-250pg/kg weight/day로서 일본의 평가 지침인 100pg/kg/day를 초과하고 있다.

2. 4. 토양 및 식물에 있는 다이옥신[26]

여러 종류의 토양에서 2, 3, 7, 8-TCDD/TCDF는 발견되지 않았으나, O₆CDD는 340~3,300pg/g, O₈CDF는 최고의 270pg/g까지 발견되어, 미국 내 전원 도시의 전형적인 수치를 보였다. 우수수에서는 2, 3, 7, 8-TCDD/TCDF가 최고 3.7pg/g 및 1.9pg/g까지 발견되었으며, 전초에서는 O₆DD가 300pg/g 정도 검출되었다. 또 다른 연구에 의하면, 1877년의 흙[28]과 1927년의 흙에서는 2, 3, 7, 8-TCDD가 분석 한계(0.5pg/g) 미만으로 나타났으나, 현재 영국의 흙에서는 2.1pg/g이 발견되었다[29]. 농약 등에 포함된 다이옥신의 함량은 다음 Table 6과 같다[27].

Table 6. Dioxins in Various Chemicals[27]

Chemicals	Uses	Dioxin Content(ppm)
2, 4, 5-T*	제초제	2, 3, 7, 8-TCDD 30
	식물 생장 조절제	
PCD	살균제, 제초제	O ₆ CDD 2-720
CNP	제초제	1, 3, 6, 8-TCDD 2,090-3,880
PCB	열매, 트란스유, 노카본지	PCDD 20

* 2, 4, 5-Triphenoxyacetic acid was first registered in the U.S. as a pesticide on March 2, 1948.

3. 소각과 다이옥신

3. 1. 다이옥신의 발생 메커니즘

Lustenhauer 등 [12]은 소각시 발생할 수 있는 다이옥신의 존재에 관하여 세 가지 가능한 메커니즘을 제시하였다. 첫째, 소각되는 연료 중에 극미량 존재하는 다이옥신이 계속 남아 있어 배출되는 경우이다. 그러나, 연료 중의 다이옥신 양보다 상당히 많은 양의 다이옥신이 배출됨을 볼 때, 이 의견은 신빙성이 적다[13, 30].

둘째, 염화 폐놀과 같은 전구체로부터 생성되는 경우로서, 예를 들면 5 염화페놀[5]을 들 수 있다. 실제로 염화페놀이 다이머라이즈할 때, 그리고 Polychlorinated biphenyl(PCB)이 열분해에 의해서 다이옥신이 생성됨이 실험 결과 밝혀졌으며, 이들 전구체가 리그닌과 반응하여 다이옥신이 생기는 것으로 모른다고 추정하고 있다. 이외에 폴리클로로로나프탈렌 등이 알려져 있다. PVC나 셀룰로오스와 같이 긴 사슬을 가진 탄화수소가 연소할 때 산화가 불완전할 때도 같은 맥락이다.

셋째, 무관한 물질과 무기계의 염소로부터 합성되는 경우이다. 플라야에쉬에 흡착된 다이옥신은 염화수소에 의하여 기체/고체 상의 염소화 반응이 효과적으로 일어남이 밝혀진 바 있으며[11], 소각 후에 플라야에쉬의 활성 부위에서 반응이 일어난다는 설명이 지배적이다. 이와 같이 여러 잠재적인 메커니즘이 주장되어 왔으나, 아직까지 소각로에서 발생하는 다이옥신의 반응기구에 대하여는 확실한 의견의 일치 없다.

3. 2. 소각로와 다이옥신

1977년은 미국 미시간주 미들랜드의 물고기에게 함유된 다이옥신의 원인에 대한 분석과 논쟁이 집중된 해이었다. 다우(Dow) 등은 강물의 오염에 대하여 연구를 집중하였으며, 1978년에 화학자 두 명이 비교 시료(Control Sample)로서 사용할 먼지를 책장에서 채취하였는데, 이 먼지에서 우연히도 모든 종류의 다이옥신이 검출되었다. 이를 기점으로 하여, 물고기가 대기의 다이옥신으로부터 오염된 것을 밝혀내고, 다우의 소각이론(Dow's combustion theory)이 탄생하였다. 이를 전후하여, 미국·캐나다·폴란드·이탈리아 등의 쓰레기 소각장에서 다이옥신이 검출되었고, 1983년 11월 18일 일본 아사히 신문에서는 에이베

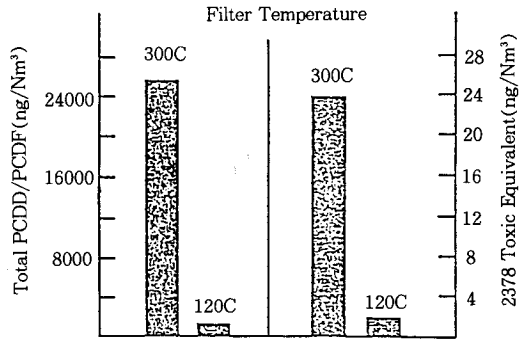


Fig. 1. PCDDs/PCDFs emissions with filter temperature[33].

대학이 쓰레기 소각장에서 다이옥신을 검출했다고 보도하였다. 이어서, 1990년 8월에는 토콰칭수의 쓰레기 소각장 배출 가스중에서 1,580ppm의 TCDD가 검출되었다고 NHK-TV가 보도하였다.

다이옥신은 소각로 내에서, 연소 과정에서 미량의 염소원과 미연소물이 반응하여 생성[6]한다. Thomason 등[31]은 소각로의 운전 조건이 불완전 연소로부터 생성하는 물질의 범위에 가장 주요한 역할을 한다고 결론지었다.

다이옥신은 고체상의 도시 쓰레기(MSW, Municipal Solid Waste)를 소각할 때, 쓰레기 속에 포함된 염소화 탄화수소 화합물의 다른 전구체들의 불완전 산화로부터 생성되어 배출된다. 도시 쓰레기의 소각 처리에서 일반적으로 사용되는 공법으로는 Mass Burn Waterwall, Refuse Derived Fuel(RDF), Modular Starved Air 등을 들 수 있으며, 모두 성공적으로 운영되고 있다. 그러나, RDF 소각 시스템에서 나오는 PCDDs/PCDFs의 배출량이 다른 소각 시스템이 경우보다 심각하게 높을 수 있다는 결과가 있다. RDF 소각 시스템에서의 PCDDs/PCDFs 배출량은 120~13,600ng/dscm(12% CO₂로 환산)의 범위로 크게 변화하나, Mass Burn Unit에서는 100ng/dscm로 알려져 있다[32]. Ref[33]의 그림의 히스토그램을 보면, 소각로에 120°C의 필터를 사용한 경우의 PCDDs/PCDFs 배출량은 실제 상업화 규모의 소각로의 배출량과 비슷한 약 2,000ng/Nm³(2, 3, 7, 8-TCDD TEQ는 약 2) 정도인데 비하여, 300°C의 고온 필터에서 시료를 채취한 경우는 26,000ng/Nm³(2, 3, 7, 8-TCDD TEQ는 약 24) 정도로서 10배 이

Table 7. PCDD and PCDF Content (ng/g) of Particulate at Different Sampling Points[34]

Sample ^a	4CDD	5CDD	6CDD	7CDD	8CDD	ΣCDD ^b	4CDF	5CDF	6CDF	7CDF	8CDF	ΣCDF ^b
1A	ND ^c	ND ^c	ND ^c	ND ^d	0.42	0.49	ND ^c	ND ^c	ND ^c	ND ^d	0.05	0.12
2A	ND ^c	ND ^c	ND ^c	ND ^d	ND ^d	0.10	ND ^c	ND ^c	ND ^c	ND ^d	ND ^d	0.10
2B1	ND ^e	ND ^f	ND ^f	0.04	0.05	0.36	ND ^e	ND ^f	ND ^f	0.02	0.01	0.44
2B2	ND ^e	ND ^f	ND ^f	0.05	0.05	0.38	ND ^e	ND ^f	ND ^f	0.02	0.02	0.45
2B3	ND ^e	ND ^f	ND ^f	0.07	0.14	0.48	ND ^e	ND ^f	0.07	0.03	0.03	0.42
1B4	ND ^e	ND ^f	0.17	0.16	0.09	0.58	ND ^e	0.49	0.24	0.14	0.04	1.10
2B4	ND ^e	ND ^f	ND ^f	0.13	0.16	0.56	ND ^e	ND ^f	0.09	0.09	0.03	0.51
2B5	ND ^e	ND ^f	ND ^f	0.15	0.65	1.07	ND ^e	ND ^f	0.18	0.15	0.07	0.70
2B6	0.20	0.19	0.41	0.72	0.59	2.11	0.09	0.20	0.17	0.17	0.08	0.71
1C	0.90	2.97	7.68	16.5	23.4	51.5	2.35	4.83	3.96	5.83	2.21	19.2
2C	2.86	2.86	11.6	15.5	5.37	38.2	6.03	8.16	7.63	4.64	1.02	27.5
1D ^h	0.63	2.03	5.72	15.5	28.5	52.4	2.83	3.75	2.59	3.64	2.15	15.0
2D1	0.43	2.12	13.0	91.2	207.0	314	1.64	4.77	11.2	26.2	25.8	69.6
2D2	0.40	1.41	5.81	32.0	71.2	111	1.31	2.31	5.06	9.97	9.50	28.2

^a The number refers to the run codex to the sampling point.
^b Calculated assuming a concentration equal to half of the ND.
^c ND<0.03 ^d ND<0.05 ^e ND<0.11
^f ND<0.22 ^g ND<0.38 ^h Mean value from a D1+D2 sample

〈참고〉 200톤/일 규모의 쓰레기 소각로가 울산시 대기에 미치는 영향 추정

	SOx	NOx	TCDD(I-TEQ)추정
정부 허용 기준치 (A) 270ppm	270ppm	250ppm	0.1ng/Nm ³ 가정(E)
소각로 설계 기준(화사)(B) 138	138	190	
환경영향 기준 (C) 0.05	0.05		(E)/(F)=14fg/Nm ³
환경영향 예측치 (D) 0.017	0.031		
(A)/(C)	5,400	5,000	Ave.=7,100(F)
(B)/(D)	8,100	6,100	

상의 배출을 보이고 있다.

Bagnatie 등[34]의 연구 결과에 따르면, 도시 쓰레기 소각로에서 배출되는 PCDD의 양은 시료 채취 포인트에 따라 다르나 Table 7에서 보는 바와 같이 최고 6.83ng/Nm³의 T,CDD가 발견되었으며, 소각로의 Scrubbing Water에 사용된 물에서도 PCDDs/PCDFs가 각각 23-30, 10-16pg/g이 발견되었다(참고로서, 폐수 중의 다이옥신은 진흙 등에 흡착시켜 제거하는 것이 연구되고 있다[35].).

Read 등[26]은 미네소타의 전원도시인 Elk River에서 대기 중의 PCDDs/PCDFs를 조사하였다. 2, 3, 7, 8-TCDD는 겨울철에 15-19fg/m³이었으며, 여름철보다 이 수치가 매우 높은 이유로는 난방(연소)을 들었다. 이 농도는 하루에 200톤의 쓰레기를 처리하는 쓰레기 소각로가 스웨덴 기준인 0.1ng/m³의 TCDD(I-TEQ)를 배출한다고 가정할 때, 경남 울산

시 규모의 대기에 미치는 영향과 비슷하다.

Harrad 등 [36]은 영국의 석탄 난로의 굴뚝 검댕 내의 PCDDs/PCDFs를 분석하여 이를 도시 쓰레기 소각로에서 나오는 플라이애쉬와 비교하였다. 표 8에서 보는 바와 같이, 2, 3, 7, 8-TCDD는 굴뚝 검댕에서 0.003-1.2ng/g수준이며, 소각로에서의 플라이애쉬 내에는 0.12-0.25ng/g으로 나타났다.

3.3 폴리염화비닐수지 소각의 영향

다이옥신의 오염은 우리 주위에 산재하고 있음이 연구 결과 알려지고 있다. Hites와 그의 공동 연구자들[19]은 호수 바닥에서 채취된 시료의 다이옥신 함량이 1940년도부터 매우 증가하고 있음을 알아내고, 소각 쓰레기에 포함된 염화물이 오염을 유발시켰으리라고 시사하면서, 특히 이 시기에 폴리염화비닐(PVC) 수지의 사용량이 증가한 점을 들었다. 미국의 뉴저지주에서는 염화물이 다이옥신 발생의 주요 원인이라고 믿고, 폴리염화비닐수지를 포장재료로 사용하는 것을 금지하였다[37]. 이러한 PVC는 범용 수지의 일종으로서, 전선 피복, 호스, 레코드, 샴푸 병, 바닥재로서 널리 사용된다. 이 재료는 사용되고 난 후, 결국은 쓰레기로 변하여 도시 쓰레기 또는 산업 쓰레기 소각로에서 처리될 가능성이 많다. PVC를 소각하면 염화벤젠과 염화수소가 발생한다. PVC가 열분해하여 PCDDs 및 PCDFs로 전환되는 직접적인 증거

Table 8. PCDD and PCDF Concentrations in Coal Soot and Fly Ash[36]

Homologue Group	(in ng/g)					
	Soots				Fly ash	
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.2	0.06	0.02	20.003	0.25	0.12
Sum T ₄ CDD	20	1.5	0.72	0.14	79	97
P ₅ CDD	9.3	0.84	0.82	0.08	140	120
H ₄ CDD	5.6	3.3	2.7	0.38	220	230
H ₅ CDD	4.9	10	11	0.17	160	260
OCDD	41	19	24	0.30	190	460
Total PCDD ₇	81	35	39	1.1	790	1200
T ₄ CDF	320	33	6.9	0.75	32	25
P ₅ CDF	88	4.8	1.9	0.16	39	28
H ₄ CDF	14	1.8	0.68	0.06	33	35
H ₅ CDF	2.3	0.91	0.025	0.017	24	36
OCDF	0.42	0.16	0.12	0.02	7.5	11
Total PCDF ₇	430	41	9.6	1.0	140	140

는 1986년 Marklund가 발표하였다[38]. 순수한 PVC 또는 PVC가 포함된 물질을 공기 중에서 연소/열분해시킬 때, 실험실 실험에서는 ppm 단위의 PCDDs/PCDFs가 검출되었고, 불 속에서는 ppb 범위로 검출되었다[39].

또한, 실제로 화재가 발생할 때에 PVC가 PCDDs/PCDFs의 전구체라는 것이 발표되었으며[40], 실제로 200종류의 PVC 화재 잔재물을 분석한 결과 90% 이상에서 ppb 및 ppt수준의 PCDDs/PCDFs가 검출되었다[41].

한편, 일본의 NHK와 시마즈 테크놀로지사의 공동 연구에서는 폴리염화비닐수지(PVC)가 포함된 쓰레기를 소각하여도 배출되는 다이옥신이 증가하지는 않음을 발표하였다[42]. 즉, PVC가 섞이지 않은 쓰레기를 소각할 때는 EP 재에서 약 38 I-TEQ의 다이옥신이 검출되며, PVC가 4% 섞인 쓰레기를 소각할 때는 약 27 I-TEQ의 다이옥신이 검출되며, PVC가 4% 섞인 쓰레기를 소각할 때는 약 27 I-TEQ의 다이옥신이 검출되었다. 유사한 결과가 Carroll의 실험에서도 나타났다[43]. 그는 PVC가 없는 쓰레기에도 이미 다이옥신의 생성에 소요되는 충분한 염소가 존재하므로, 쓰레기에서 PVC를 제거하는 것은 다이옥신 배출량의 감소에 미치는 영향이 거의 없다고 주장하였다. Karasek이 행한 적은 규모의 소각로 실험에서, PVC를 일반적인 경우보다 3배를 투입하여도 다이옥신의 생성에는 영향이 없다는 결과를 얻었다[44].

3. 4. 다이옥신의 감소 방안

파크데일(Parkdale, Prince Edward Island, Canada)에 위치한 소각시설에서 행해진 일련의 실험은, 스택에서 배출되는 다이옥신의 양은 연소 온도와 역관계가 있으며, 쓰레기의 수분율과는 직접적으로 관계가 있다는 결과를 얻었다[45]. Lime Injection System을 이용하면 다이옥신과 산성 가스를 99% 이상 감소시킬 수 있어, 스웨덴의 까다로운 규제까지 만족시킬 수 있다는 연구도 있다[46].

직물 필터를 이용하여 배출되는 다이옥신을 제거하는 방법이 파일로트 규모의 실험결과를 근거로 제안되었다[47]. 그들은 보일러 출구의 가스 온도를 감소시키면 다이옥신이 생성하는 것을 감소시킬 수 있다고 하였으며, Quench Reactor와 Fabric Filter를 사용하면 PCDDs/PCDFs 제거 효율이 90% 이상되어, 2, 3, 7, 8-TCDD Eadon Equivalent가 1.0ng/Nm³까지 감소한다고 발표하였다. 이 수치는 I-TEQ로는 약 0.3ng/Nm³에 해당한다.

파일로트 규모에서는 NOx 및 PCDDs/PCDFs를 동시에 제거할 수 있다고 밝혀졌으며[48], 적절한 조건에서는 PCDDs/PCDFs의 95% 이상을 제거한다고 되어 있다[49]. Boos 등 [50]은 PCDDs/PCDFs의 배출량을 0.1ng/Nm³-TEQ 이하로 가능한지를 연구하기 위하여, 촉매 산화법을 사용하는 상업화 규모의 SCR-DeNox Unit의 전후에서 PCDDs/PCDFs를 측정하였다. DeNox 전에서 채취된 시료에서는, PCDDs중에서는 P5CDD가 많았고, PCDFs중에는 T₄CDF가 많았으며, PCDDs가 전체 다이옥신의 18%를 차지하였다. TEQ로 환산하면 DeNox 전에서는 2.1~2.7ng/Nm³이던 다이옥신 함량이 DeNox 후에는 0.12~0.20ng/Nm³으로서 95%가 제거되었다.

4. 결 언

4. 1. 다이옥신의 유해성

다이옥신은 환경에 대하여 안정한 물질이며, 친유성이 있으므로 사람의 지방조직에 축적된다. Schecter와 그 공동 연구자[51]들은, 1981년 2월 5일 뉴욕주 빙검턴 주립사무소에서 PCB변압기가 폭발했을 때 PCDDs/PCDFs로 오염된 사람의 체내에서 다이옥신의 양이 변화하는 것을 분석하였다. 2년 후에는 113ppt Lipid이었으며, 4년 후에는 77ppt, 6년 후에는 4ppt로서 이들은 다이옥신이 인체로부터

제거되는 반감기가 5~10년에 이르는 긴 시간이라고 하였다. 어떤 다이옥신, 특히 2, 3, 7, 8-TCDD는 높은 독성과 발암효과를 지니고 있음이 동물 실험 결과 밝혀졌다[52, 53]. 생쥐에게 암을 일으키는 투여량은 0.01mg/kg weight/day이다. 2, 3, 7, 8-TCDD의 반수 치사량으로 표시되는 LD50은 몰모트(Male)의 경우에 2.1ug/kg이며, 이를 만약 사람의 경우와 동일하다고 가정하면, 60kg 몸무게의 성인 남자 100만 명의 반수 치사량에 해당하는 2, 3, 7, 8-TCDD의 양은 122g 이라는 적은 양에 지나지 않는다.

2, 3, 7, 8-TCDD는 인간에게 알려진 물질 중에서 가장 유독한 것으로 알려져 있다[54]. 사람에 대한 기준으로서는,

구미의 ADI : 1-10pg/kg weight. day

일본 후생성의 평가치침 : 100pg/kg weight. day (1984년 5월)

미국의 Centers for Disease Control : 0.028pg/kg weight. day(간장암에 대한 실질 안전 섭취량)

등의 수치가 제시되고 있다. 1978년, 미국의 EPA는 제조체인 2, 4, 5-T 및 다이옥신이 사람에게 암, 출산 기형, 태아 사망을 일으킬 수 있음을 인정하였다[10].

베트남 전쟁에서는 1962년 1970년까지 2, 4, 5-T를 주성분으로 하는 6종류의 고엽제(Defoliant) 1,770만 갤런이 정글에 살포되었다. 이 중에서, Agent Orange는 2, 4, 5-T로 표시되는 2, 4, 5-Trichloro-phenoxyacetic acid와 2, 4-D로 표시되는 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid의 n-butyl esters가 50:50으로 혼합된 유상 액체인데, 이 중에 2, 3, 7, 8-TCDD가 2ppm[10] 정도 포함되어 있으므로, 베트남에는 수십 kg의 다이옥신이 살포되었다고 볼 수 있다. 이로 인하여, 베트남의 토양에는 17pg/g의 다이옥신이 남아 있을 수 있다고 추정되고 있다(미주리 오염지역에는 300ng/g임.). Table 9에는 1970년 이후 베트남에서의 인체 이상을 나타내었다[27].

1976년 7월, 세베소의 2, 4, 5-T의 제조공장 폭발 사건(ICMESA chemical plant at Seveso, Italy) 때는 수 파운드의 다이옥신이 주민 밀집지역에 오염되었다. Table 10에는 당시에 다이옥신에 노출되지 않은 18만 명의 사람과 TCDD로 알려진 다이옥신에 어느 정도 오염된 3만 7천여 명을 대상으로 암 발생률을 연구한 밀라노대학의 아드리아나티로니(Adriana Tironi)박사의 연구 결과를 나타내었다[55]. 중간

Table 9. 베트남에서의 다이옥신 오염과 생식 이상 [27]

조사의 대상	피폭군	비피폭군
가족수	98	1,126
임부수	294	6,690
선천 기형	16.3%	2.6%
사산	1.0%	0.2%
유산	50.0%	21.7%
포상 기태	11.2%	2.3%
출산 이상	79.9%	27.6%

※ 호치민시, 제10구

Table 10. Risk of Cancer with the Exposure to Dioxin[55]

Exposure	No. People	Cancer	Cancer Risk*
Moderate	4,824	Liver	2.8X
		Leukemia and Lymphoma	3.7~5.7X
Samllest	31,647	non-Hodgkin's Lymphoma	2.0X
		Soft-tissue Sarcomas	3.5X
Very heavy	724	No meaningful conclusion	

* Cancer risk, times of the unexposed population, 180,000 people.

정도로 오염된 사람은 4,824명이었는데, 이들이 간암에 걸린 확율은 정상인의 2.8배였고, 백혈병이나 Lymphoma에 걸릴 가능성은 정상인의 3.7 내지 5.7 배로 나타났다. 적은 양의 다이옥신에 오염된 사람은 31,647명인데, 이들이 non-Hodgkin's Lymphoma에 걸린 확율은 정상인의 두 배였고, 신체의 어느 부위에나 발생하는 연 조직 육종으로 불리는 암은 3.5배에 달하였다. 다이옥신에 상당량 오염된 724명은 그 그룹의 숫자가 적어서 유의차가 있는 수치를 얻지 못하였다.

4. 2. 한국에서의 다이옥신 배출량 추정

4. 2. 1. 석탄

1974년 미국의 화력발전소들은 6억톤의 석탄을 사용하였으며, 여기로부터 240만톤의 플라이에쉬가 배출되었다고 추정되고 있다[56]. 우리나라의 경우 1992년의 석탄 생산량은 1100만톤으로서, 전량이 연소되고 또한 석탄 연소시의 검댕에 TCDD/TCDF 함량을 각각 5.6ng/g 및 90ng/g[36]으로 가정하면, 우리나라에서 석탄을 사용함으로써 한 해에 배출되는 다이옥신 양은 T₄CDD가 약 250 g, T₄CDF가 약 4,000 g 이 된다.

4. 2. 1 쓰레기

우리나라의 쓰레기 소각의 경우를 보면, 1991년에 132만톤이 소각 처리되었다. 소각시 쓰레기 무게의 3.2%가 플라이애쉬로 발생한다[57]고 가정하면, 한 해에 발생하는 플라이애쉬는 42,000톤이 된다. 미국의 쓰레기 소각로에서는 플라이애쉬의 89.6%가 제거되고 10.4%가 배출되며[58], 플라이애쉬에 T₄CDD 및 T₄CDF가 각각 88ug/g 및 29ug/g씩 포함되어 있다[36]는 기준을 적용하면, 우리나라에서 쓰레기 소각으로 한 해에 배출되는 T₄CDD 및 T₄CDF의 양은 각각 390g과 130g이 된다. 이 수치는 쓰레기 소각률이 2.2%인 1991년에 해당하며, 소각율이 14.2%가 되는 1997년에는 위 수치의 7배에 이를 것으로 추정된다.

4. 2. 3. 무연 휘발유

자동차 배기가스의 경우는 3.5ng/Nm³의 2, 3, 7, 8-TCDD-TEQ가 배출[20]됨을 기준으로 한다. 우리나라에 무연 휘발유 자동차만 100만대 있고, 분당 200RPM으로 운전되는 2000cc/R 배기량의 승용차가 연 5,000km를 1km/min의 속도로 운행한다고 가정하여 이 수치를 모두 곱하면, 한 해에 배출하는 2, 3, 7, 8-TCDD-TEQ는 70g에 달한다.

참고문헌

1. I-TEQ : NATO-CCMS Report No. 178(1988). International Toxicity Equivalency Factor (I-TEQ) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds.
2. C. Rappe et al., *Chemosphere*, **16**, 1603(1987).
3. 浅田 正三, *PPM*, **5**, 61(1991).
4. 厚生省 生活衛生局 水道環境部 環境整備課, 都市と廢棄物, **21**, 30(1992).
5. F. W. Karasek and L. C. Diskson, *Science*, **237**, 754(1987).
6. K. Olie et al., *Chemosphere*, **6**, 455(1977).
7. See a list in reference 2 of this Reference[5].
8. 플라스틱스處理促進協會(日本, '93年3月) 및 월간폐기물 '93. 5월호.
9. 化學工業, 869(1992).
10. J. R. Long and D. J. Hanson, *C & EN*, June 6, 23(1983).
11. H. O. Rgheiaand G. A. Eiceman, *Chemosphere*, **11**, 833(1982).
12. *ibid.*, **13**, 421(1984).
13. *ibid.*, **14**, 167(1985).
14. J. W. A. Lustenhouwer, K. Olie, and O. Herzinger, *Chemosphere*, **9**, 501(1980).
15. R. G. Barton et al., *Chemosphere*, **20**, 1825 (1990).
16. C. Rappe and L. O. Kjeller, *Chemosphere*, **16**, 1775(1987).
17. A. Reischl et al., *Chemosphere*, **18**, 561(1989).
18. K. Warman, *Chemosphere*, **20**, 1511(1990).
19. S. Marklund et al., *Chemosphere*, **16**, 29(1987).
20. K. Ballschmitter et al., *Chemosphere*, **15**, 901 (1986).
21. J. M. Czuczwa and R. A. Hites, *Environ. Sci. Tech.*, **18**, 444(1987).
22. S. Marklund et al., *Chemosphere*, **20**, 553(1990).
23. A. G. Bingham et al., *Chemosphere*, **19**, 669 (1989).
24. W. Rotard et al., *Chemosphere*, **16**, 1847(1987).
25. Refer to reference 10 of this Reference [43].
26. C. Rappe, *Chemosphere*, **25**, 231(1992).
27. A. Gilman, B. Newhook, and B. Birmingham, Dioxin '90 Short Papers, 4, 401(1990).
28. L. W. Reed et al., *Chemosphere*, **21**, 159(1990).
29. 植村振作 等, "農藥毒性の事典", 三省堂
30. G. H. Eduljee, D. H. F. Atkins, and A. E. Eagleton, *Chemosphere*, **15**, 1577(1986).
31. C. S. Creaser et al., *Chemosphere*, **18**, 767 (1989).
32. M. M. Thomason et al., "Products from Incomplete Combustion-Analytical Methods." in H. M. Freeman ed., "Incinerating Hazardous Wastes" 71-76, PA, Lanchester (1989).
33. W. R. Seeker et al., "Retiroit of Natural Gas Firing Technology for Control of Chlorinated Dioxin/Furans in Existing RDF Combustors." Conference on Municipal Wasted Combustion, Hollywood, Florida, April (1989).
34. D. K. Moyeda, W. R. Seeker, and G. C. England, *Chemosphere*, **20**, 1817(1990).

35. R. Bagnati et al., *Chemosphere*, **20**, 1907(1990).
36. K. R. Srinivasan and H. S. Fogler, *Chemosphere*, **18**, 333(1989).
37. S. J. Harrad et al., *Chemosphere*, **23**, 255(1991).
38. "Mandatory State Recycling Act", New Jersey SB 2820 and AB 3382 (1985).
39. S. Marklund, "Determination of PCDDs and PCDFs in Incineration Samples and Pyrolytic Products", in C. Rappe, G. Choudhary and L. Keith ed., "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective", 79-92, Chelsea, Michigan, (1986).
40. W. Christmann et al., *Chemosphere*, **19**, 387 (1989).
J. Theisen et al., *Chemosphere*, **19**, 423(1989).
41. J. Theisen et al., *Chemosphere*, **19**, 423(1989).
42. W. Funcke et al., *Staub Reinhalt, Luft*, **48**, 393 (1988).
43. 日本鹽化 ビニルリサイクル推進協議會, *PVC News*, **4**, 4(1993).
44. W. F. Carroll, Jr., *J. Vinyl Technology*, **10**, 90 (1988).
45. F. W. Karasek et al., *J. Chromatography*, **270**, 227(1983).
46. "The National Incinerator Testing and Evaluation Program: Two-Stage Combustion(Prince Edward Island)" Environment Canada Report EPS 3/UP/1, September (1985).
47. Flakt, Canada, Ltd. and Environment Canada, "The National Incinerator Testing and Evaluation Program: Air-Pollution Control Technology Summary Report" Report EPS 3/UP/2, September (1986).
48. H. Tejima et al., *Chemosphere*, **20**, 1899(1990).
49. H. Hagenmaier, K. H. Tichaczek, and H. Brunner, *Dioxin '90, Organohalogen Compounds*, **3**, 65(1990).
50. H. Hagenmaier and G. Mittelbach, *VGB Kraftwerkstechnik*, **70**, 491(1990); *Japan Times*, September (1993).
51. R. Boss et al., *Chemosphere*, **22**, 569(1991).
52. A. Schechter, J. J. Ryan, and P. J. Kostyniak, *Chemosphere*, **20**, 911(1990).
53. G. R. Higgenbotham et al., *Nature(London)*, **220**, 702(1968).
54. A. Poland, E. Glover, and A. S. Kende, *J. Biol Chem.*, **251**, 4936(1976)
55. F. H. Tshirley, *Sci. Am.*, **254**, 29(February) (1986).
56. A. Tironi, Univ. of Milan, to be published in the scientific journal of Epidemiology. See also *Japan Times*, September (1993).
57. C. E. Chrisp, G. L. Fisher, and J. E. Lammert, *Science*, **199**, 73 (1978).
- 57 H. A. Neal and J. R. Schubel, "Solid Waste Management and the Environment. The Mounting Garbage and Trash Crisis", Pubd. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, USA(1987).
58. "EPA Municipal Waste Combustion Study-Emission Database for Municipal Waste Combustors", PB87-20682, Prepared by Midwest Research Institute, Cary, NC, USA, Pubd. US Dept. of Commerce, NTIS, Springfield, VA, USA, Table 7-13, pp. 7-19(1987).