

이성체 정보를 이용한 토양 중 다이옥신 오염원 해석

김종국[†] · 김경수* · 김제식** · 신선경*** · 정영희*** · 정일록***

전북대학교 환경공학과 · *전북대학교 화학물질안전관리연구센터 · **충남보건환경연구원 · ***국립환경연구원 자원순환연구부

(2004년 12월 6일 접수, 2005년 3월 1일 채택)

Source Estimation of Dioxin in Soil Using a Congener Pattern

Jong-Guk Kim[†] · Kyoung-Soo Kim* · Jae-Sik Kim** · Sun-Kyoung Shin***
Young-Hee Chung*** · Il-Rok Chung***

Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

**Center for Chemical Safety Management, Chonbuk National University*

***Chungnam Public Health and Environmental Research Institute*

****Resource Reciculation Research Department, National Institute of Environmental Research*

ABSTRACT : In this study, the concentration of 17 dioxin congeners in the soil samples near a waste incinerator with respect to distance from incinerator and wind directions were investigated. The effect of PCB source was investigated using the cluster analysis method. The total concentration and I-TEQ concentration of dioxin ranged from 31.065 to 7,257.499 pg/g (dry weight) and from 0.099 to 35.191 pg I-TEQ/g (dry weight.), respectively. There was a weak correlation (not statistically significant) observed between soil concentration and wind direction, and the distance from the incinerator. The reason may be due to the presence of the local combustion sources other than the target incinerator. The fraction of PCDFs and PCDDs was also examined to study the effect of incinerator. The fraction of PCDFs was decreased with the distance from the incinerator. The influence of target incinerator was found within a 500-meter radius. The high concentration in the far site was due to small incinerators and the use of agricultural chemicals such as PCP. To investigate the relationship between soil near the incinerator and the sources, the cluster analysis was conducted using the congener pattern. As a result, soil samples were divided into four groups and were qualitatively estimated the influence of sources such as incinerator and PCP by comparing the congener pattern of each groups. It was thought that a cluster analysis was a useful statistical method for the source estimation of dioxin.

Key Words : Dioxin, Source Estimation, Soil, PCP, Incinerator, Cluster Analysis

요약 : 폐기물 소각시설 주변토양 중 다이옥신 농도를 분석하여 소각시설로부터 거리와 방향에 따른 농도변화를 고찰하고, 시료에 대한 군집분석을 수행하여 발생원이 수용체에 미치는 영향에 대해 검토 하였다.

토양 중 다이옥신 총 농도 및 I-TEQ 농도는 각각 31.065~7,257.499 pg/g d.w.과 0.099~35.191 pg I-TEQ/g d.w.로 나타났다. 조사대상 소각시설 이외의 주변에 소형 소각시설들이 산재해 있어 토양 중 다이옥신 농도와 풍향 및 거리와의 상관성은 약한 것으로 나타났다. 반면 소각시설 배출가스의 영향을 파악하기 위하여 PCDFs와 PCDDs의 비율을 조사한 결과, 소각시설에서 멀어질수록 배출 가스에서 높은 비율로 검출되는 PCDFs의 비율이 감소하는 경향을 보였다. 조사대상 소각시설이 주변 토양 중 다이옥신 농도에 미치는 영향권은 500 m 이내인 것으로 판단되었고 먼거리에서 고농도가 검출된 것은 주변에 존재하고 있는 소형 소각시설이나 농약(PCP) 등 다른 오염원에 의한 복합적인 영향을 동시에 받고 있는 것으로 사료되었다.

다이옥신 발생원과 수용체인 토양의 이성체 패턴을 이용한 군집분석 결과, 4개의 그룹으로 나눌 수 있었으며, 각 그룹의 이성체 패턴 비교를 통해 소각시설 배출가스와 농약 등의 발생원이 수용체에 미치는 영향정도에 대해 정성적인 추정이 가능하게 되어 군집 분석이 통계적 수법의 하나로 이용될 수 있을 것으로 사료되었다.

주제어 : 다이옥신, 오염원 추정, 토양, PCP, 소각로, 군집분석

1. 서 론

다이옥신(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, PCDDs/DFs)은 높은 화학적 안정성과 잔류성으로 인하여

인체를 비롯한 대부분의 환경매체에서 검출되고 있으며 독성이 강하기 때문에 환경 중 농도와 거동이 주요 관심사가 되고 있다. 다이옥신 발생원은 각종 연소시설과 자동차, 농약 및 화학물질 제조공정 등 매우 다양하나, 각국의 배출량 자료를 토대로 살펴 본 결과 폐기물 소각이 주요 발생원으로 보고되고 있다.¹⁾

우리나라에서도 소각시설에서 다이옥신이 배출되는 것으

[†] Corresponding author

E-mail: kjongguk@chonbuk.ac.kr

Tel: 063-270-2448

Fax: 063-270-2449

로 보고 된 이후 폐기물 소각에 대한 부정적 인식이 높아지고 있으며 최근에는 소각시설 주변지역에 대한 다이옥신 오염과 인체 위해성 문제가 부각되기 시작하면서 소각장 건설과 운영에 대한 논란이 사회적 갈등으로 확대되고 있는 실정이다.

다이옥신 발생원에 의해 주변지역의 오염이 예상될 경우, 오염원 주변에서 다양한 환경시료를 채취하여 다이옥신 잔류농도를 분석하고 이성체 분포에 대한 해석 등을 통하여 오염경로와 발생원과의 관계를 파악하는 것이 필요하다. 일반적으로 소각시설에서 대기 중으로 배출된 다이옥신은 대기온도와 이성체별 증기압에 따라 가스상 혹은 입자상으로 존재하게 되며²⁾ 침적과정에 의해 토양이나 하천 및 해역으로 이동되는 것으로 알려져 있다. 따라서 토양과 저질은 발생원의 특성을 비교적 잘 반영하는 다이옥신의 최대 저장매질로 추정 될 수 있다.

본 연구에서는 소각시설에서 배출되는 다이옥신이 주변 환경에 미치는 영향을 파악하기 위하여 폐기물 소각시설 주변 토양을 대상으로 소각시설로부터의 거리와 방향에 따른 토양 중 다이옥신 농도 변화를 검토하였다. 또한 토양시료에 대한 군집분석(Cluster Analysis ; CA)을 통하여 각 유사 군집을 이성체 유형으로 분류하고 이들 각각의 이성체 정보를 이용하여 토양 중 다이옥신 오염원에 대한 해석을 수행하였다.

2. 연구방법

2.1. 조사대상 소각시설

조사대상 시설은 경기도에 위치한 지정폐기물 소각시설로서 1979년부터 가동되었으며 처리용량은 1.25 ton/hr로 습식 세정기를 방지시설로 갖추고 있다. 조사대상 소각시설의 반경 2 km 이내에 위치하고 있는 기타 소각시설 및 대기오염물질 배출시설들은 주로 섬유와 기계, 수지, 제조업 등이었으며, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 대상소각시설을 중심으로 북동쪽과 북쪽에 집중적으로 소재하고 있다.

2.2. 시료채취

토양시료는 해당지역의 최근 3년간 기상데이터를 이용하여 풍향별 발생빈도(바람장미)를 파악하고, ISCLT-3의 대기확산 모델링 결과를 토대로 채취지점을 선정하였다. 모델링 결과에 의한 시료채취 지점은 대상 소각시설을 중심으로 오염물질 최고 착지농도 지점을 기준으로 오염물질의 주된 확산방향과 직각 방향을 기본 골격으로 설정하고, 지형여건을 고려하여 소각로의 영향권 범위로 추정되는 반경 2 km 이내의 지역을 중심으로 총 30개 시료를 채취하여 분석하였다. 또한 비오염지역 토양 중 다이옥신 농도와 비교하기 위하여 오염원의 영향권 밖에 있고, 주변에 인위적인 오염원이 없으며 토지 이용도가 낮은 3개 지점의 대조군 시료도 채취하여 분석하였다.

Fig. 1에 토양시료 채취지점과 바람장미도 및 조사대상 소각시설이외의 소형 소각시설이 위치한 지점을 나타내었다.

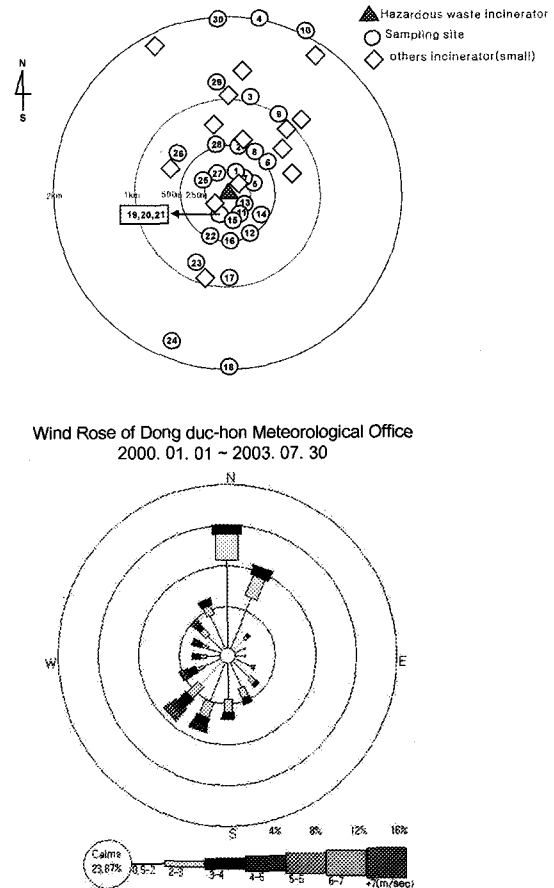


Fig. 1. Soil sampling site near hazardous waste incinerator and wind rose.

2.3. 분석방법

토양시료 중 다이옥신은 내분비계 장애물질 측정분석방법³⁾에 따라 분석하였다.

등량 혼합된 토양시료에 정제용 내부표준물질 15종을 첨가하고 톨루엔으로 20시간 이상 속실텍 추출을 실시하였다. 추출된 용매는 n-헥산으로 용매를 전환하고 황산처리를 실시한 후 헥산세정수로 세정하여 회전증발농축기로 농축하였다. 착색물질이나 기타 분석에 방해가 되는 물질을 제거하기 위하여 실리카겔 컬럼과 알루미나 컬럼 순으로 정제하였다. 최종적으로 25 μ L로 농축하여 2종류의 실린지침가용 내부표준물질을 첨가하고 고분해능 가스크로마토그래피/질량분석기(Agilent HP 6890, Micromass VG Autospec Ultima)로 정성 및 정량분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양 중 다이옥신 농도

소각시설 주변 토양 30개 지점과 대조군 토양 3개 지점에 대한 다이옥신 농도를 Table 1에 나타내었다.

소각시설 주변 토양에서 검출된 다이옥신 총 농도는 31.065~7,257.499 pg/g d.w. 범위였으며, 전 지점 평균농도는 1,747.022 pg/g d.w.으로 나타났다. I-TEQ 농도범위는

Table 1. Concentration of PCDDs/DFs in soil near hazardous waste incinerator

Sample No.	Sampling Site	Total PCDFs (pg/g d.w.)	Total PCDDs (pg/g d.w.)	Total (PCDFs+PCDDs)	I-TEQ (pg-ITEQ/g d.w.)
1 [#]	N-250 m	382.847	4946.107	5,328.954	16.144
2 [#]	N-500 m	189.77	2811.295	3,001.065	10.646
3 [#]	N-1 Km	45.795	278.338	324.133	2.624
4 [#]	N-2 Km	42.807	541.825	584.632	2.668
5 [#]	NE-250 m ⁻¹	77.467	1527.697	1,605.166	6.197
6	NE-500 m ⁻¹	4.312	26.753	31.065	0.099
7 [#]	NE-250 m ⁻²	100.231	1081.326	1,181.557	2.129
8 [#]	NE-500 m ⁻²	785.96	5152.806	5,938.766	18.354
9 [#]	NE-1 Km ⁻²	789.391	5175.313	5,964.704	18.434
10	NE-2 Km ⁻²	17.646	96.076	113.722	0.304
11	SE-250 m ⁻¹	41.379	43.73	85.109	2.294
12	SE-500 m ⁻¹	278.295	4150.436	4,428.731	9.279
13	SE-250 m ⁻²	44.649	597.588	642.238	4.43
14 [#]	SE-500 m ⁻²	49.069	72.211	121.280	4.43
15	S-250 m	14.652	34.942	49.594	0.692
16 [#]	S-500 m	130.189	667.227	797.416	8.716
17 [#]	S-1 Km	17.078	194.904	211.982	0.412
18 [#]	S-2 Km	403.02	6,854.479	7,257.499	18.476
19	SW-250 m	420.634	495.849	916.483	35.191
20	SW-250 m ⁻¹	82.941	44.482	127.423	5.384
21	SW-250 m ⁻²	168.728	80.031	248.759	10.501
22 [#]	SW-500 m	199.454	3597.26	3,796.714	10.706
23	SW-1 Km	27.527	500.332	527.859	0.862
24	SW-2 Km	23.534	207.838	231.372	0.545
25 ^{**}	NW-250 m ⁻¹	178.775	902.597	1,081.372	8.298
26	NW-500 m ⁻¹	57.796	71.828	129.624	4.967
27 [#]	NW-250 m ⁻²	609.753	4,849.985	5,459.738	17.339
28	NW-500 m ⁻²	3.553	29.752	33.305	0.104
29 [#]	NW-1 Km ⁻²	105.756	385.145	490.901	5.218
30 [#]	NW-2 Km ⁻²	395.668	1,873.835	2,269.503	6.397
Mean	-	189.623	1,576.400	1,747.022	7.728
Max.	-	789.391	6,854.479	7,257.499	35.191
Min.	-	3.553	26.753	31.065	0.099
B [*] 1	NW-4.9 Km	3.187	27.691	30.878	0.09
B [*] 2	NW-5.1 Km	4.438	50.879	55.317	0.146
B [*] 3	NW-8.0 Km	18.293	110.907	129.200	0.909

* B means background site.

and ** means rice field site and empty lot site. No mark means field site.

0.099~35.191 pg I-TEQ/g d.w.였으며, 평균농도는 7.728 pg I-TEQ/g d.w.로 나타났다. 이들 농도는 일본 환경성이 1999년에 발표한 발생원 주변 토양 중 다이옥신 농도범위 0.01~550.00 pg I-TEQ/g d.w.에 비해 비교적 낮은 수준임을 알 수 있었다. 이 밖에 독일, 캐나다, 미국, 네덜란드 등 외국 발생원 주변 토양 중 다이옥신 농도⁴⁾와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 본 연구의 대

상 소각시설 주변 토양 중 다이옥신 평균 농도(7.728 pg I-TEQ/g d.w.)는 캐나다와 미국에 비해서는 비슷하거나 약간 높은 농도 분포를 나타내었고, 독일과 네덜란드에 비해서는 낮은 수준으로 나타났다. 한편 대조군 시료에서 검출된 다이옥신 농도는 0.09~0.91 pg I-TEQ/g으로 소각시설 주변 토양 농도에 비하여 평균 1/20 정도 낮은 수준으로 나타났다.

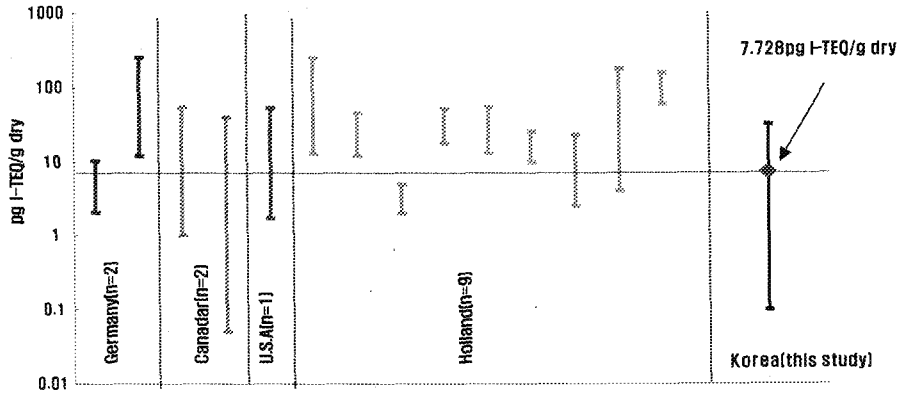


Fig. 2. Comparison of PCDDs/DFs concentrations of soil between this study and other studies.

주변에 특정한 다이옥신 발생원이 존재하지 않는 대조군 지역인 B2, B3의 시료가 B1에 비하여 높은 이유로서는 토양 중 유기물 함량에서 기인하는 것으로 사료된다(B1, B2, B3의 유기물 함량은 각각 5.88, 7.10, 7.50%).

3.2. 방향 및 거리별 다이옥신 농도 분포

토양 중 다이옥신 농도에 영향을 끼치는 소각시설들의 영향을 복합적으로 해석하기 위해서는 거리에 따른 다이옥신 농도 변화를 고려할 필요가 있다. 소각시설을 중심으로 방향에 따른 거리별 다이옥신 농도 분포를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 대상지역의 주풍향인 북풍 및 북동풍(N, NE) 만을 고려하면 북쪽 방향에 비해 바람이 불어가는 남쪽과 남서쪽 방향의 농도가 상대적으로 높고 소각시설에서 거리가 멀어질수록 농도도 감소하는 경향을 나타내야 한다. 남서쪽(SW) 방향의 경우 500 m 이후 급격한 농도 감소를 보여 풍향의 영향이 관측되었다. 반면 남쪽(S) 방향은 소각시설에서 멀리 떨어진 2 km 지점에서 매우 높은 농도(7,257.499 pg/g d.w.)가 검출되어 이 지점은 주변에 존재하고 있는 다른 소각시설의 영향을 받았거나 소각시설 이외의 농약(Pentachlorophenol, PCP) 등 기타 오염원에 의한 영향으로 고농도가 검출된 것으로 판단된다. 이와 같이 토양 중 다이옥신 총농도와 풍향 및 소각시설로부터의 거리와의 상관성은 약한 것으로 나타난 반면, 소각시설에서 주로 배출되는 PCDFs의 비율을 주풍향의 풍하방향인 남쪽과 남서쪽에서 살펴본 결과, 소각시설에서 멀어질수록 배출가스에 높은 비율로 검출되는 PCDFs의 비율이 감소하는 경향을 보였다.

북쪽(N) 방향의 경우도 북서쪽 방향에 산재해 있는 소형 소각시설의 영향으로 250 m에서 500 m까지 비교적 높은 농도를 보였으나, 1 Km 지점부터 급격히 감소하는 경향을 보였으며 북동-1(NE-1) 및 북서-1(NW-1)쪽 방향은 거리가 멀어질수록 농도가 감소하는 경향을 보였다.

북동-2(NE-2)쪽 방향은 1 km 지점까지도 비교적 높은 농도(5,964.704 pg/g d.w.)를 나타내고 있었으며, 북서-2(NW-2) 쪽 방향은 500 m 지점에서 33.305 pg/g d.w.로 농도가 급

격하게 감소되었다가 1 km 지점부터는 다시 농도가 증가하여 2 km 지점에서는 2,269.503 pg/g d.w.로 거리에 따라서 증가하는 경향을 보였다.

이상의 결과를 종합하여 판단하면 조사대상 소각시설이 직접적으로 주변 토양 다이옥신 농도에 영향을 미치는 범위는 500 m 이내인 것으로 추정되었다. 반면, 바람이 불어가는 반대방향인 북쪽 방향에서 거리가 멀어질수록 농도가 증가하는 것이 관찰된 것은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 대상 소각시설을 중심으로 남쪽 방향에 비해 북쪽 방향으로 소형 소각시설이 상대적으로 많이 산재해 있어 이들 소형 소각시설에 의한 영향도 복합적으로 받았기 때문인 것으로 판단되어진다.

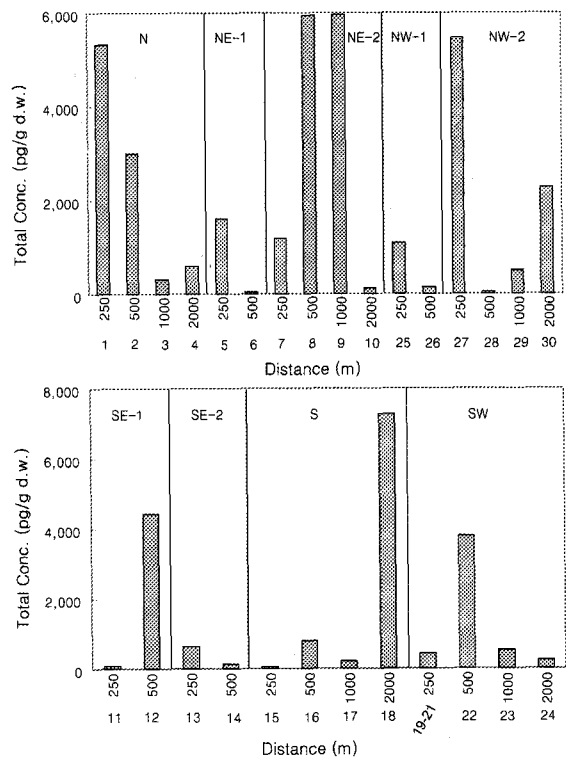


Fig. 3. Concentration of PCDDs/DFs levels according to direction and distance from incinerator.

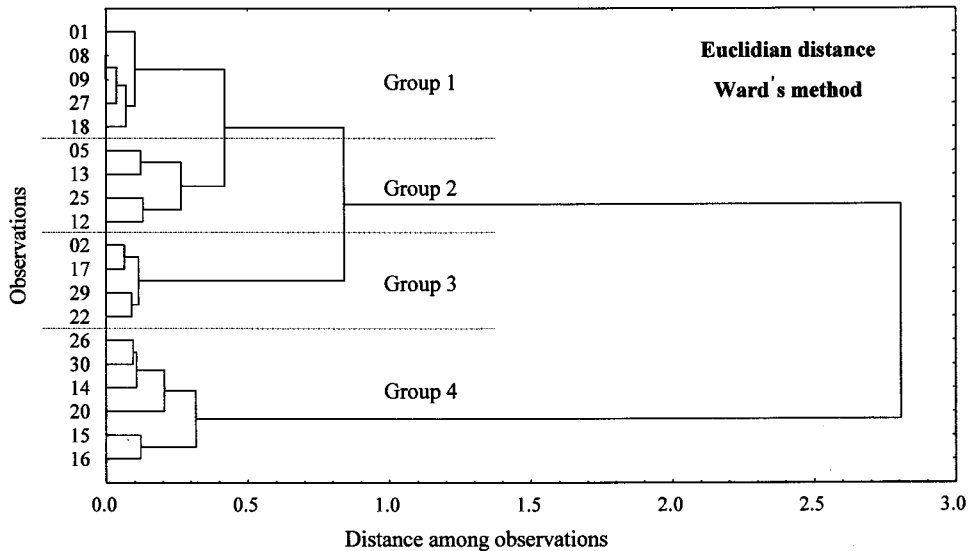


Fig. 4. Dendrogram for soil samples, flue gas, and PCP samples by cluster analysis.

3.3. 군집 분석을 통한 오염 특성 해석

다이옥신은 환경 중에서 비교적 안정한 화합물로서 그 거동은 동족체별로 유사⁵⁾하기 때문에 발생원에서 배출된 다이옥신의 이성체 패턴이 수용체에 그대로 전달이 된다고 보고 되고 있다. 따라서 수용체 중 하나인 토양시료와 이미 알려진 소각로 배출가스, PCP, CNP 중 다이옥신 이성체 패턴을 비교함으로써 이들 발생원의 영향 여부를 정성적으로 추정이 가능할 것으로 사료된다. 이를 위해 본 연구에서는 채취된 총 30개 시료 중 반수 이상의 이성체에서 정량한계 이하 값을 가지는 시료 11개를 제외한 19개 시료의 이성체 패턴을 입력변수로, 유클리드거리와 Ward 방법을 사용하여 군집분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 군집분석에서 distance (거리)는 각 시료간의 유사성(본 연구에서는 이성체 패턴의 유사성을 의미함)을 판단하는 척도로서 거리가 멀수록 시료간의 유사성이 멀다는 것 즉, 다이옥신 이성체 패턴의 상이함을 의미한다.

Fig. 4와 같이 토양시료를 크게 4개의 군집으로 나눌 수 있었으며, 이것은 각 군집의 이성체 패턴이 다르다는 것을 의미한다. 따라서 각 군집의 이성체 패턴과 다이옥신 발생원인 소각로 배출가스, PCP, CNP의 이성체 패턴⁶⁾을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, 소각로 배출가스와 PCP, CNP 중 이성체 패턴은 서로 다른 분포를 보이고 있다. 소각로 배출가스의 경우 1234678-HpCDF, OCDF, OCDD가 높은 비율을 차지하고 있으며, 저염소 퓨란의 비율이 상대적으로 높았다. PCP의 경우에도 위의 3개 이성체가 높은 비율을 나타내었으나 1234678-HpCDF에 비하여 OCDF가 더 높은 비율을 차지하고 있으며, CNP의 경우에는 123678-HxCDF, 234678-HxCDF, 12378-PeCDD, 123678-HxCDD가 높은 비율을 나타내어 지표이성체로 간주할 수 있다.

군집분석 결과 나타난 각 그룹의 이성체 패턴을 보면, 그룹 1에서 그룹 4로 갈수록 저염소 퓨란의 비율이 높아

집을 알 수 있었으며, 이는 소각로 배출가스의 영향이 상대적으로 증가하고 있음을 시사한다. 또한 1234678-HpCDF와 OCDF의 상대적인 비율이 변화됨을 알 수 있다. PCDDs에 있어서는 큰 차이를 보이지 않았지만, 그룹 4의 경우 1234678-HpCDD가 다른 그룹에 비하여 높은 비율을 나타내었다.

각 그룹의 패턴과 발생원의 패턴을 비교하여 살펴보면, 그룹 1(sample no. 01, 08, 09, 27, 18)과 그룹 2(sample no. 05, 13, 25, 12)는 PCP의 패턴과 유사하며, 그룹 4(sample no. 26, 30, 14, 20, 15, 16)는 소각로 배출가스, 그룹 3(sample no. 02, 17, 29, 22)은 PCP와 소각로 배출가스의 복합적 영향이 있는 것으로 판단할 수 있으며, CNP와 유사한 패턴을 나타내는 모양은 없었다.

이상의 결과로부터 다이옥신 이성체 중 독성환산계수를 가지는 17개 이성체 패턴을 이용한 군집분석이 수용체와 발생원과의 영향정도를 정성적인 추정이 가능한 통계적 수법의 하나로 이용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 폐기물 소각시설 주변토양을 대상으로 거리와 방향에 따른 다이옥신 농도변화를 고찰하고, 시료에 대한 군집분석을 수행하여 발생원이 수용체에 미치는 영향에 대해 검토하였다.

소각시설 주변 토양 중 다이옥신 총 농도는 31.065~7,257.499(평균 1,747.022)pg/g d.w.였으며, I-TEQ 농도범위는 0.099~35.191(평균 7.728)pg/g d.w.로 일본, 캐나다, 미국 등 외국에 비하여 비슷하거나 낮은 수준을 보였다.

바람장미를 고려한 방향 및 거리별 농도분포는 주풍향인 북풍과 북동풍의 풍하방향인 남서쪽(SW) 방향의 경우 500 m 이후 급격한 농도감소를 보였으나 남쪽(S) 방향에서는

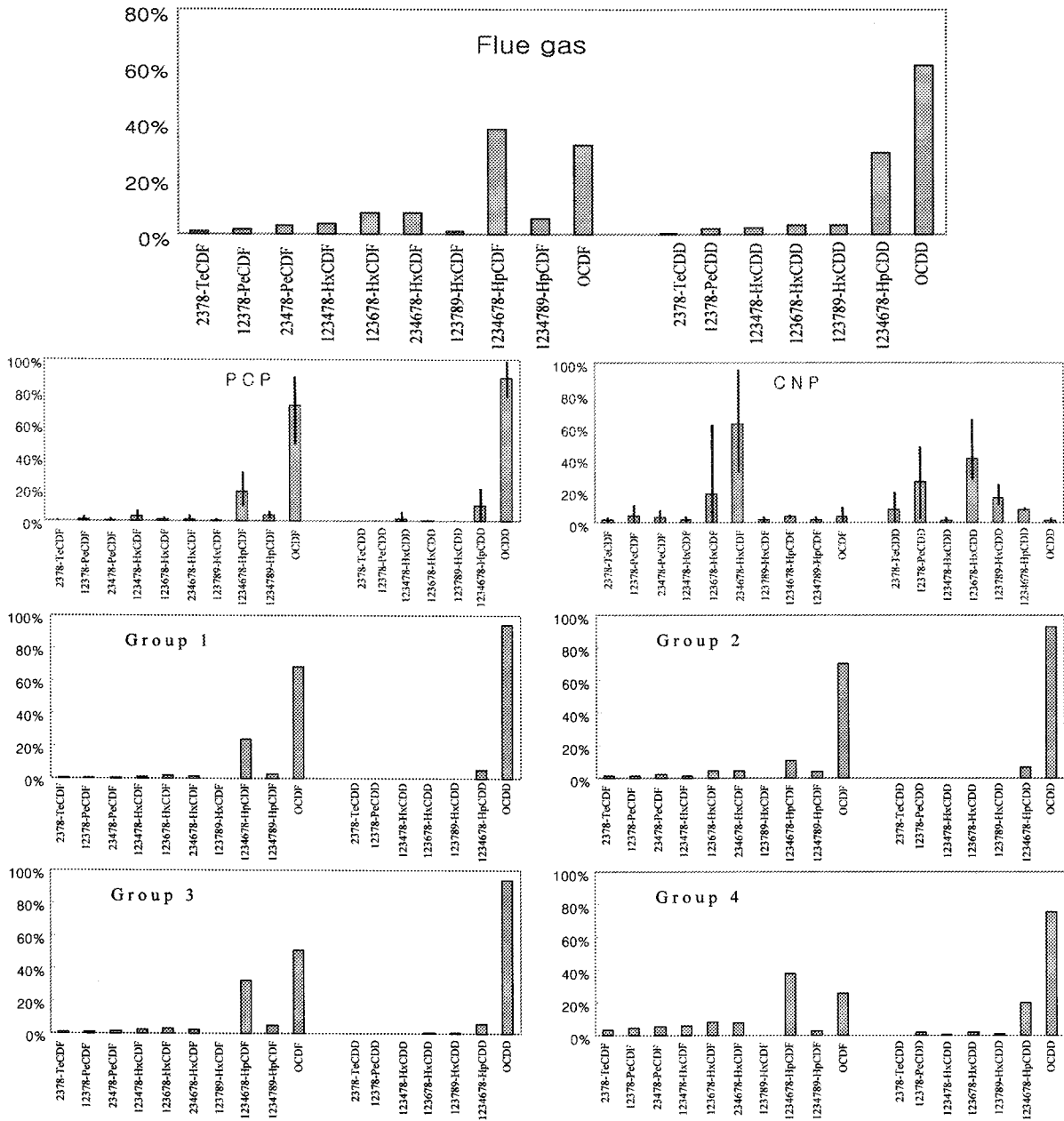


Fig. 5. Congener distribution in flue gas, PCP, CNP, and each groups.

소각시설에서 멀리 떨어진 2 km 지점에서 상대적으로 높은 농도(7,257.499 pg/g d.w.)가 검출되었다. 북쪽(N) 방향의 경우 250 m에서 500 m까지 비교적 높은 농도를 보이고 1 km 지점부터 급격히 감소하는 경향을 보였다. 북서-2(NW-2)쪽 방향은 500 m 지점 이후에 농도가 급격하게 감소되었다가 1 km 지점부터는 다시 농도가 증가하여 2 km 지점에서는 증가하는 경향을 보였다. 이상의 결과로부터 조사대상 소각시설이 주변 토양 중 다이옥신 농도에 미치는 영향권은 500 m 이내인 것으로 판단되었고 먼거리에서 고농도가 검출된 것은 주변에 존재하고 있는 소형 소각 시설이나 농약(PCP) 등 다른 오염원에 의한 복합적인 영향을 동시에 받고 있는 것으로 사료되었다.

다이옥신 발생원과 수용체인 토양의 이성체 패턴을 이용한 근집분석 결과, 4개의 그룹으로 나눌 수 있었으며, 각 그룹의 이성체 패턴 비교를 통해 소각시설 배출가스와 농약 등의 발생원이 수용체에 미치는 영향정도에 대해 정성적인 추정이 가능하게 되어 근집분석이 통계적 수법의 하나로 이용될 수 있을 것으로 사료되었다.

사 사

본 연구는 국립환경연구원 “폐기물 소각시설 주변지역 환경 중 다이옥신 잔류실태 조사(I)” 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, 환경 중 다이옥신 잔류 실태조사(1999~2001).
2. Eitzer, B. D. and Hites, R. A. "Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in the ambient atmospheric of Bloomington, Indiana," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1389~1395(1989).
3. 국립환경연구원, 내분비계장애물질 측정분석방법(2002).
4. 土壤中のダイオキシン類に関する検討會, 土壤中のダイオキシン類に関する検討會 第一次報告(1999.07).
5. 小倉, 大氣中ダイオキシン類の排出から沈着に至る舉動の解析, 博士學位論文(2001).
6. Masunaga, S., Takasuga, T., and Nakanishi, J., "Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations," *Chemosphere*, **44**, 873~885(2001).