

공학석사 학위논문

철강산업에서의 PCDD/DFs 및 DL-PCBs 배출량 산정에 관한 연구



2010년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학 학·연협동과정

김 성 민

공학석사 학위논문

철강산업에서의 PCDD/DFs 및 DL-PCBs 배출량 산정에 관한 연구

지도교수 옥 곤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2010년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학 학·연협동과정

김 성 민

김성민의 공학석사 학위논문을 인준함

2010년 2월



주심 이학박사 김영섭 (인)
위원 공학박사 강임석 (인)
위원 공학박사 옥곤 (인)

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	vii
Abstract	viii
 I 서론	 1
1. 연구 배경	1
2. 연구 목적 및 범위	3
 II 이론적 배경	 4
1. U-POPs 개요	4
1.1 PCDD/DFs의 물리화학적 특성 및 독성	6
1.2 DL-PCBs의 물리화학적 특성 및 독성	9
1.3 PCDD/DFs 및 DL-PCBs의 독성등가계수	11
2. 국내·외 배출원 분류 체계	13
2.1 UNEP	13
2.2 미국	15
2.3 일본	17
2.4 국내 배출원 분류	19
2.5 국내 배출량 산정현황	20

3. 국내 철강산업의 현황과 공정특성	23
3.1 현황	23
3.2 공정특성	26
III 연구방법	27
1. 연구대상 시설의 분류	27
2. 시료채취 및 분석	29
2.1 시료채취	29
2.2 추출방법	30
2.3 정제 및 분석방법	30
3. 배출계수 및 배출량산정방법	37
3.1 Semi Bottom-up Approach 와 Top-down Approach	38
3.2 적합치 판정방법	38
3.3 통계적 판정방법	39
IV 결과 및 고찰	40
1. PCDD/DFs 및 DL-PCBs 배출특성	40
1.1 농도수준	40
1.2 동족체 및 이성체 프로파일(Profile)	49
1.3 상관성 검토	63
2. 배출계수 산정방법의 비교 및 배출량 산정	65

2.1 Semi Bottom-up Approach 와 Top-down Approach의 비교평가	65
2.2 이상치(Outlier) 적용 유무의 비교평가	67
2.3 산술평균, 중앙값 및 가중평균치 적용의 비교평가	69
2.4 시설 공정개선에 따른 배출량 변화	73
V 결론	76
참고문헌	78
감사의 글	82



List of Tables

Table 2.1. Classification and target compounds of POPs	5
Table 2.2. Physical and chemical properties of PCDDs	7
Table 2.3. Physical and chemical properties of PCDFs	8
Table 2.4. Physical and chemical properties of PCDD/DFs homologues	8
Table 2.5. Physical and chemical properties of PCBs homologues	10
Table 2.6. Congeners of DL-PCBs	10
Table 2.7. I-TEF, WHO-TEF98 and WHO-TEF05	12
Table 2.8. PCDD/DFs source categories by UNEP Toolkit	14
Table 2.9. PCDD/DFs source categories by USA Toolkit	16
Table 2.10. PCDD/DFs source categories by Japan Toolkit	18
Table 2.11. U-POPs source categories adopted in Korea	19
Table 2.12. Emissions of PCDD/DFs and DL-PCBs in Korea	22
Table 3.1. Source categories of U-POPs for the Iron and Steel Industry	28
Table 3.2. Analytical condition of HRGC/HRMS for PCDD/DFs and DL-PCBs	34
Table 3.3. Monitoring ions and isotope ratios of PCDD/DFs and DL-PCBs	35
Table 4.1. Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Integrated iron and steel - sintering oven	41
Table 4.2. Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Integrated iron and steel - coke oven	42
Table 4.3. Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Integrated iron and steel - electric steel furnace	43
Table 4.4. Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Iron/steel - electric steel furnace	45

Table 4.5. Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for	
Alloy iron – electric steel furnace	46
Table 4.6. Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for	
Iron/steel casting – pig iron casting	47
Table 4.7. Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for	
Iron/steel casting – steel casting	48
Table 4.8. Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted	
for Integrated iron and steel – sintering oven	50
Table 4.9. Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted	
for Integrated iron and steel – coke oven	52
Table 4.10. Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted	
for Integrated iron and steel – electric steel furnace	54
Table 4.11. Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted	
for Iron/steel – electric steel furnace	56
Table 4.12. Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted	
for Alloy iron – electric steel furnace	58
Table 4.13. Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted	
for Iron/steel casting – pig iron casting	60
Table 4.14. Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted	
for Iron/steel casting – steel casting	62
Table 4.15. Emissions depend on Semi Bottom-up Approach and	
Top-down Approach	66
Table 4.16. Representative emission factor depend on Outlier	67
Table 4.17. Representative emission factors and emissions	
for using Arithmetic mean	70
Table 4.18. Representative emission factors and emissions	

for using Median	71
Table 4.19. Representative emission factor and Emissions	
for using Weighted average	72
Table 4.20. Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs on improvement	
of pollution control facilities for "A"	73
Table 4.21. Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs on improvement	
of pollution control facilities for "B"	74
Table 4.22. Emissions change depend on improvement of pollution	
control facilities of "A" and "B"	75



List of Figures

Fig. 2.1. Molecular structures and numbering systems of PCDDs and PCDFs ..	6
Fig. 2.2. Molecular structures and numbering systems of PCBs	9
Fig. 2.3. Process of the Iron and steel industry	25
Fig. 3.1. Pretreatment procedure for PCDD/DFs and DL-PCBs	32
Fig. 4.1. Correlation between PCDD/DFs and DL-PCBs for the Iron and steel industries	63
Fig. 4.2. Emissions for the Iron and steel industries depend on Outlier	68
Fig. 4.3. Correlation between Product amount and Emissions	69



A Study of Emissions for PCDD/DFs and DL-PCBs in the Iron and Steel Industry

Sung-Min KIM

Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering,
Graduate school, Pukyong National University
Busan 608-737, Korea

Abstract

With the Stockholm convention coming into effect in 2001, there have been a number of collaborative efforts to identify and characterize the release of "Unintentional Persistent Organic Pollutants"(U-POPs) such as PCDD/DFs and DL-PCBs. And the international organizations and developed countries also make the development and implementation of action plants to decrease them continuously and, where feasible, eliminate them ultimately in the future.

Recently in Korea according as emissions of U-POPs for waste incineration plants decreases , emissions of U-POPs for the industry equipment increases relatively, especially it was reported that among others, the iron and steel industry was very highly occupied(Ministry of Environment, 2005b;2007a).

Therefore, this study is aimed to characterize the emission of U-POPs for the iron and steel industry, and to compare emission factors and emissions considering the influence of various factors.

The results were summarized as followings.

First, the Correlation coefficient of PCDD/DFs and DL-PCBs was over 0.77

in the most of subcategories. And average emitted concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs were 0.550(n=34, ± 0.573) ng WHO-TEQ/ Sm^3 and 0.035(n=30, ± 0.037) ng WHO-TEQ/ Sm^3 for 'Integrated iron and steel - sintering oven', 0.017(n=8, ± 0.010) ng WHO-TEQ/ Sm^3 and 0.001(n=6, ± 0.002) ng WHO-TEQ/ Sm^3 for 'Integrated iron and steel - coke oven', 0.155(n=8, ± 0.148) ng WHO-TEQ/ Sm^3 and 0.025(n=6, ± 0.018) ng WHO-TEQ/ Sm^3 for 'Integrated iron and steel - electric steel furnace', 0.197(n=48, ± 0.402) ng WHO-TEQ/ Sm^3 and 0.020(n=35, ± 0.033) ng WHO-TEQ/ Sm^3 for 'Iron/steel - electric steel furnace', 0.021(n=9, ± 0.020) ng WHO-TEQ/ Sm^3 and 0.021(n=6, ± 0.045) ng WHO-TEQ/ Sm^3 for 'Alloy iron - electric steel furnace', 0.040(n=31, ± 0.053) ng WHO-TEQ/ Sm^3 and 0.005(n=22, ± 0.009) ng WHO-TEQ/ Sm^3 for 'Iron/steel casting - pig iron casting' and 0.023(n=7, ± 0.026) ng WHO-TEQ/ Sm^3 and 0.003(n=6, ± 0.003) ng WHO-TEQ/ Sm^3 for 'Iron/steel casting - steel casting'. The emission concentrations from sintering oven and electric steel furnace are similar to Japan.

Second, the early period of the research in 2001, relative errors of Semi Bottom-up Approach and Top-down Approach for U-POPs emissions were about 30~40%, and the error ratio was downed to about 10% when a ratio of actual research comes at 57.9% in 2007. The more a ratio of actual research increases, the less relative errors of Semi Bottom-up Approach and Top-down Approach, so the Top-down Approach for U-POPs emissions can be used in early future if further actual researches are performed.

Third, it was shown that the representative emission factor excluding outliers can counterbalance the overvaluation of missing value, also the weighted average was more commensurate with emissions of U-POPs than the arithmetic mean because the former is estimated with regards to product

outputs, which are very important factors in the emission.

Last, also emission concentrations of U-POPs was decreased significantly after improvement of pollution control facilities. After improvement of pollution control facilities, it was shown that emission concentration was decreased about 80~90% for PCDD/DFs, and about 65~85% for DL-PCBs, respectively. In conclusion, that emission factors must be adopted separately in accordance with change of process for each emission sources.

*Keywords : Iron and steel industry, PCDD/DFs, DL-PCBs, Emissions
Semi Bottom-up, Top-down, U-POPs*



I 서론

1. 연구 배경

인간의 무한한 욕망과 욕구를 만족시키기 위해 과학과 산업이 급속도로 발달하면서 기존에 존재하지 않던 새로운 형태의 다양한 화학물질들이 계속 개발되어 자연계에 유입되고 있다. 이러한 새로운 물질들은 환경에 무차별적으로 침투하여 환경을 파괴하여 심각한 환경문제를 야기 시키며, 이렇게 한번 파괴된 환경을 원래대로 복원하는 데는 엄청난 사회적 비용과 장기간의 시간이 필요하다. 이러한 신물질중 대표적으로 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants ; 이하 POPs)을 들 수 있다(Cleverly, D. et al., 1998).

잔류성유기오염물질 중 특히 PCDD/DFs 및 PCBs는 비의도적으로 발생하는 물질로써 알려져 있으며, 국내의 경우에는 이러한 다이옥신류에 대한 관심이 고조되면서 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히 환경부에서는 1997년 다이옥신관리기준 제정을 위한 연구(옥곤, 1997)가 추진 된 후, 2002년에는 다이옥신류의 배출량산정의 연구가 추진되었다(환경부, 2002a; 2002b). 그 후 이들 연구 외에 자동차 발생원에 관한 생성과 배출량(김동환, 2005), 노천소각으로부터의 생성 및 배출량(문동호, 2007)을 비롯하여 대기오염 배출시설에서의 배출특성 및 배출계수(유재천, 2008), 발생원으로부터 환경수용체에 이르는 다이옥신류에 대한 연구보고 등이 보고되어있다(박지현, 2003; H.B.Moon, 2003).

잔류성유기오염물질은 환경 중에서 광화학적·생물학적·화학적으로 분해가 잘되지 않는 잔류성, 먹이사슬을 통하여 동·식물의 체내에 농축되는 생물농축성, 배출원으로부터 먼 거리까지 이동할 수 있는 장거리이동성, 인체 및 환경에 유해한 피해를 주는 독성 등의 특성을 가지고 있다(Fiedler H et al., 1993).

이에 따라 POPs 물질의 배출저감, 금지 또는 제한 등을 의무화하는 스톡홀름협

약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutant)의 최종 의정서(Final Act)가 2001년 5월 채택되었으며, 우리나라는 2001년 10월 협약에 서명한 후 2007년 1월 25일 비준서를 기탁하여 공식 가입국이 되었다(Stockholm Convention, 2001).

스톡홀름협약의 '부속서 A' 및 '부속서 B'에는 의도적으로 생산 및 사용된 유기염소계 농약류, 폴리클로리네이티드 바이페닐(PCBs) 및 헥사클로로벤젠(HCB)을, '부속서 C'에는 비의도적으로 배출되는 POPs물질 중 PCDD/DFs, PCBs 및 HCB (Unintentional Persistent Organic Pollutants ; 이하 U-POPs)을 대상물질로 규정하고 있다.

따라서 우리나라는 2001년 10월 협약 서명 후 POPs 배출실태를 파악하고, 관련 법규를 제정하기 위해 많은 노력을 기울여왔으며 특히 2005년 10월 환경부에서는 2001년 다이옥신 국가배출목록을 최초 작성 및 발표하였다(환경부, 2005b).

이 보도 자료에 따르면 2001년에는 전체 다이옥신 배출량 중 소각시설이 약 87%를 차지하였지만 소각시설에 대한 법적관리가 생긴 후 2004년에는 2001년 대비 배출량이 약 23.5% 수준으로 급감한 것으로 보고되고 있다. 이에 따라 전체 다이옥신 배출량 중 비소각시설이 차지하는 비중이 상대적으로 높아졌으며 특히 2001년 보고에 따르면 비소각부문 중 다이옥신 배출량으로써 철강산업이 차지하는 비율은 약 74.8%로 매우 높은 수준으로 나타났다.

따라서 향후 POPs 근절 및 저감 목표의 효과적인 달성을 위해서는 다배출부분인 철강산업의 U-POPs 배출 및 관리대책의 중요성이 요구됨에 따라, 철강산업에 대한 연구 검토가 우선적으로 필요하다.

2. 연구 목적 및 범위

2001년 스톡홀름 협약의 발효와 함께 국제기구 및 선진국을 중심으로 PCDD/DFs와 같은 U-POPs의 주요 배출원별 배출현황 평가 및 향후 배출저감을 위한 다양한 노력이 지속적으로 이루어지고 있으며 환경부에서는 2001년부터 U-POPs 배출량 작성을 위해 매년 실측사업을 실시하고 있다.

하지만 2005년 ‘2001년 다이옥신 국가배출목록’에서 배출량 발표 후 현재까지 발표된 자료는 없는 상태이며 배출계수 및 배출량을 평가하는 방법에 있어서는 2002년에 수립한 전반적인 Outline 만 존재할 뿐 산업시설의 분류별 세부적인 지침이나 실무적인 내용은 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 비소각시설중 U-POPs 배출원으로써 가장 큰 영향을 차지하고 있는 철강분야에서 다양한 영향인자들을 고려하여 대표 배출계수를 산출하고 전체 배출량을 추정하여 비교·분석함으로써 가장 적합한 배출계수 및 배출량 산정방법을 도출하고자한다.

철강분야의 PCDD/DFs 및 DL-PCBs 배출계수 및 배출량평가를 위하여 2001년부터 2007년까지의 철강분야 실측데이터 145개를 사용하였다(환경부, 2002a~2008).

본 연구에 있어서 검토 사항으로 1)농도비교, 2)Semi Bottom-up Approach, Top-down Approach에 따른 비교, 3)적합치 판정방법, 4)통계적 판정방법, 5)시설 공정변화에 따른 비교를 하였다.

II 이론적 배경

1. U-POPs 개요

잔류성유기오염물질의 환경에서의 특성으로는 잔류성, 장거리이동성, 생물농축성을 들수있으며, 인체 및 환경에 높은 위해성을 나타내는 물질이다(UNEP, 2007). POPs는 환경 중에서 매우 안정적으로 존재하며, 반감기가 수 년 에서 수 십년의 범위로 알려져 있다. 일단 한 배출원에서 배출되면 대기와 같은 매질을 통해 장거리까지 이동하는 특징이 있다. 주요 독성으로는 발암성, 알러지 유발, 중추신경계 손상, 생식독성, 면역독성 등이 있으며, 일부는 인체에 유입되어 호르몬계의 교란을 가져오는 내분비계장애물질(Endocrine disrupters)로 작용하기도 한다. 또한 POPs의 물에 대한 난용성 및 생체지방조직에 대해 지용성인 특징 때문에 먹이사슬의 상위에 있을수록 높은 농도로 축적되는 생물농축성도 큰 특징 중 하나이다(환경부, 2007b).

이러한 POPs는 대부분 인간의 활동에 의해 의도적으로 생성되는 물질과 폐기물 소각시설과 같은 다양한 산업공정 등에서 부산물, 즉 비의도적으로 생성되는 물질로 구분된다.

특히 스톡홀름협약 부속서 C에서 PCDDs, PCDFs, PCBs 및 HCB를 비의도적 잔류성유기오염물질(U-POPs)로써 규정하고 있다. 또한 2009년 5월 스톡홀름협약 제4차 당사국 총회에서 과불화합물(PFOS) 및 일부 브롬계난연제(BFR)등 9가지 신규물질을 부속서 C에 새롭게 등재함으로써 기존 12개 물질에서 21개 물질로 규제대상 물질이 확대되었다(<http://chm.pops.int>).

Table 2.1 Classification and target compounds of POPs (Modified from UNEP, 2005; <http://chm.pops.int>)

Classification	Compounds
POPs (12)	Aldrin, Endrin, Dieldrin, Toxaphene, Chlordane, Heptachlor, Mirex, HCB, PCBs, DDT, PCDDs, PCDFs
New POPs (9)	α -HCB, β -HCB, HBB, Chlorodecone, PeCB, Lindane, Tetra-BDE and Penta-BDE, Hexa-BDE and Hepta-BDE, PFOS



1.1 PCDD/DFs의 물리화학적 특성 및 독성

다이옥신은 폴리클로리네이티드 디벤조-파라-다이옥신(Polychlorinated dibenzo-p-dioxin, PCDDs)으로 두 개의 벤젠핵에 두 개의 산소원자가 병렬로 연결되어 염소가 1개에서 8개로 치환될 수 있고, 퓨란은 폴리클로리네이티드 디벤조퓨란(Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)으로 퓨란기에 두 개의 벤젠핵이 좌·우로 연결되고 다이옥신과 마찬가지로 8개의 염소가 치환될 수 있는 화학구조를 가진 화합물이다(Rappe C, 1993).

Fig. 2.1에 두 가지 물질의 분자구조를 나타내었다.

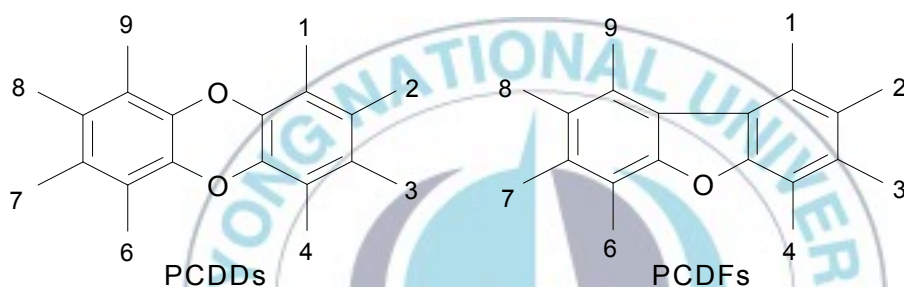


Fig. 2.1 Molecular structures and numbering systems of PCDDs and PCDFs.

PCDD/DFs는 구조적으로 비슷한 75개와 135개의 이성체를 각각 가지고 있으며 분자량은 300~500의 범위로 상온에서 무색의 결정성 고체이다. PCDD/DFs에 대한 이성체 수, 분자식, 녹는점과 끓는점 등 기본적인 물리·화학적 성질을 Table 2.2와 Table 2.3에 나타내었다(WHO,1997). PCDD/DFs의 모든 동질체는 물에 거의 용해되지 않으며, 유기용매에는 용해되지만 용해성은 그다지 크지 않다. 또한, 열적으로도 안정하고 미생물에 의해서 거의 분해되지 않으며 염소수가 증가 할수록 용점은 높아진다. 다만, HpCDFs 및 OCDF와 같은 고염화물은 강알칼리에 노출될 경우 쉽게 분해되는 것으로 보고되어 있다(Mackay, 1992).

Table 2.2 Physical and chemical properties of PCDDs (Modified from Mackay et al., 1992)

No. of Cl	No. of Isomer	2,3,7,8-substituted PCDDs	Molecular formula	Molecular weight	Melting point(°C)	Boiling point(°C)
1	2		C ₁₂ H ₇ O ₂ Cl	219	89~106	316
2	10		C ₁₂ H ₆ O ₂ Cl ₂	253	151~210	358~374
3	14		C ₁₂ H ₅ O ₂ Cl ₃	288	129	375
4	22	1	C ₁₂ H ₄ O ₂ Cl ₄	322	172~305	419~447
5	14	1	C ₁₂ H ₃ O ₂ Cl ₅	356	195	465
6	10	3	C ₁₂ H ₂ O ₂ Cl ₆	391	273	488
7	2	1	C ₁₂ HO ₂ Cl ₇	425	265	507
8	1	1	C ₁₂ O ₂ Cl ₈	460	322	510
sum	75	7				
4~8 Cl	49	7				

Table 2.3 Physical and chemical properties of PCDFs (Modified from Mackay et al., 1992)

No. of Cl	No. of Isomer	2,3,7,8-substituted PCDFs	Molecular formula	Molecular weight	Melting point(°C)	Boiling point(°C)
1	4		C ₁₂ H ₇ OCl	203	NA ^a	NA
2	16		C ₁₂ H ₆ OCl ₂	237	184	375
3	28		C ₁₂ H ₅ OCl ₃	272	NA	NA
4	38	1	C ₁₂ H ₄ OCl ₄	306	227	438
5	28	2	C ₁₂ H ₃ OCl ₅	340	196	465
6	16	4	C ₁₂ H ₂ OCl ₆	375	226~232	488
7	4	2	C ₁₂ HOCl ₇	409	221~236	507
8	1	1	C ₁₂ OCl ₈	444	258	537
sum	135	10				
4~8 Cl	87	10				

a: not available.

Table 2.4 Physical and chemical properties of PCDD/DFs homologues (Modified from Mackay et al., 1992)

Homologue Group	Vapour Pressure (mmHg at 25°C)	Log Kow ^a	Solubility in water (mg/L at 25°C)	Henry's constant
TeCDDs	8.1×10^{-7}	6.4	3.5×10^{-4}	1.35×10^{-3}
PeCDDs	7.3×10^{-10}	6.6	1.2×10^{-4}	1.07×10^{-4}
HxCDDs	5.9×10^{-11}	7.3	4.4×10^{-6}	1.83×10^{-3}
HpCDDs	3.2×10^{-11}	8.0	2.4×10^{-6}	5.14×10^{-4}
OCDD	8.3×10^{-13}	8.2	7.4×10^{-8}	2.76×10^{-4}
TeCDFs	2.5×10^{-8}	6.2	4.2×10^{-4}	6.60×10^{-4}
PeCDFs	2.7×10^{-9}	6.4	2.4×10^{-4}	2.04×10^{-4}
HxCDFs	2.8×10^{-10}	7.0	1.3×10^{-5}	5.87×10^{-4}
HpCDFs	9.9×10^{-11}	7.9	1.4×10^{-6}	5.76×10^{-4}
OCDF	3.8×10^{-12}	8.8	1.4×10^{-6}	4.04×10^{-5}

a: Octanol/water partition coefficient.

1.2 DL-PCBs의 물리화학적 특성 및 독성

PCBs는 1881년 Schmidt에 의해 최초로 합성되어 1929년 미국에서 상업적 생산이 시작된 이래, Arochlor, Clophen, Kaneclor 등의 상품명으로 1930~1997년대 전 세계에서 130만여 톤이 생산·사용되었으며, 우리나라에서는 PCBs가 제조되지 않았고, 주로 일본 등에서 수입하여 사용된 것으로 알려져 있다(박승준, 최용환, 2008).

PCBs는 Fig. 2.2와 같이 두 개의 벤젠핵에 염소가 치환되어있는 구조를 가지고 있으며, 이들 중 두 개의 벤젠핵이 동일 평면에 위치하여 ortho 위치에 염소를 포함하지 않은 PCBs (Non-ortho PCBs) 4종과 ortho 위치에 하나의 염소가 치환된 PCBs (Mono-ortho PCBs) 8종으로 총 12종의 화합물이 다이옥신류와 유사한 독성과 유해성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(국립환경과학원, 2003).

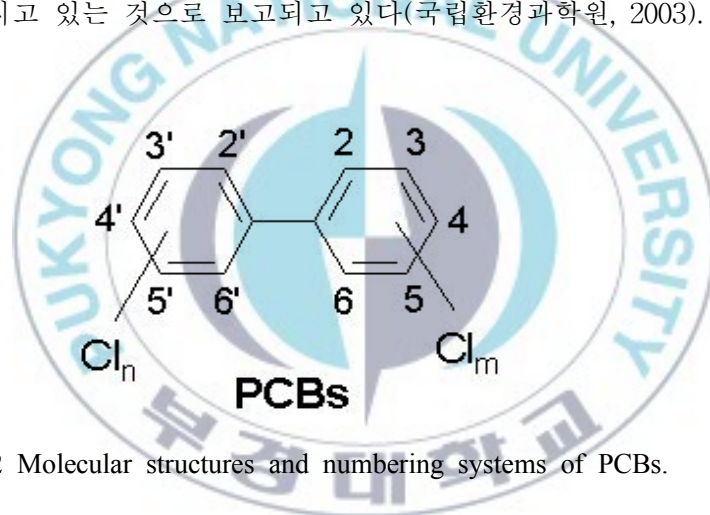


Fig. 2.2 Molecular structures and numbering systems of PCBs.

순수 PCBs는 무색의 결정성 고체이며, 녹는점이 매우 높다. 다른 물질과 혼합되면 녹는점이 낮아지고 물에는 잘 녹지 않으나, 지방과 유기용매에 잘 녹는다. 과거 PCBs는 절연유, 열매체, 윤활유 및 가소제 등 다양한 용도로 사용되었으며, 현재까지도 특별한 목적을 위해 제한적으로 사용되고 있다(국립환경과학원, 2003).

하지만, PCDD/DFs와 마찬가지로 폐기물 소각공정과 같은 열적공정에 의해 비

의도적으로 생성되는 물질이다. 4~7염화 PCBs의 동족체에 대해 조사된 물리·화학적 성질을 Table 2.5에 나타내었다.

Table 2.5 Physical and chemical properties of PCBs homologues (Modified from Mackay et al., 1992)

Homologue	M.W. ^a	M.P. ^b	B.P. ^c	V.P. ^d	W.S. ^e	Log Kow ^f
TeCBs	291.9	47-180	360	0.002	0.0043-0.01	5.6-6.5
PeCBs	325.9	77-124	381	0.0023-0.0051	0.004-0.02	6.2-6.5
HxCBs	359.84	85-160	400	0.0007-0.012	0.0004-0.0007	6.7-7.3
HpCBs	393.80	122-149	417	0.00025	<4.5×10 ⁻⁵	6.7-7.0

a: Molecular weight, b: Melting point (°C),

c: Boiling point(°C), d: Vapor pressure (Pa, at 25°C),

e: Water solubility (g/m³), f: Octanol/water partition coefficient.

Table 2.6 Congeners of DL-PCBs (Modified from Mackay et al., 1992)

	Congeners	IUPAC No.	CAS No.
Non -ortho	3,3',4,4'-TeCB	81	70362-50-4
	3,4,4',5-TeCB	77	32598-13-3
	3,3',4,4',5-PeCB	126	57465-28-8
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	169	32774-16-6
Mono -ortho	2,3,3',4,4'-PeCB	105	32598-14-4
	2,3,4,4',5-PeCB	114	74472-37-0
	2,3',4,4',5-PeCB	118	31508-00-6
	2',3,4,4',5-PeCB	123	65510-44-3
	2,3,3',4,4',5-HxCB	156	38380-08-4
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	157	69782-90-7
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	167	52663-72-6
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189	39635-31-9

1.3 PCDD/DFs 및 DL-PCBs의 독성등가계수

PCDD/DFs 및 DL-PCBs의 독성은 가장 독성이 강한 2,3,7,8-TeCDD를 1로 보고 다른 동질체를 상대적인 독성의 비율로 평가하여 표현하고 있다. 이를 독성등가계수(Toxic equivalency factors; TEFs)라 하는데, 독성실험자료와 Aryl-hydrocarbon 수용체 역할을 검토하여 1988년 NATO/CCMS에 의해 처음 적용되었으며, 이를 국제독성등가계수(International toxic equivalency factors; I-TEFs)로 규정하였다(Kutz, et al., 1990).

1990년대 초반, 세계보건기구(World Health Organization; WHO)에서는 기존의 I-TEFs를 재평가하고 PCDD/DFs와 유사한 독성이 있는 것으로 나타난 DL-PCBs의 TEFs를 추가하였는데, 이를 세계보건기구 독성등가계수(World Health Organization toxic equivalency factors; WHO-TEFs)로 규정하였다. WHO-TEFs는 I-TEFs에 비해 1,2,3,7,8-PeCDD는 2배로, OCDD 및 OCDF는 10배 낮아진 값을 적용하고 있다(Van den Berg et al., 1998).

또한 2005년에 WHO 전문가 그룹에서는 일부 물질에 대한 TEFs를 재평가하여 수정된 TEFs를 제시하였다. 주요 변동 사항으로는 OCDD, OCDF, PCB #81 및 #169는 3배 높은 수준으로, 나머지 DL-PCBs는 동일하게 0.00003의 적용을 제시하였다(Van den Berg et al., 2006).

국내에서는 다이옥신 관련 농도 표현 시 I-TEFs를 채택하고 있으며 유럽과 미국에서도 아직까지는 I-TEFs를 사용하고 있으나, 스톡홀름 협약에서는 최신으로 작성된 TEFs(state-of-the-art TEFs)를 사용할 것을 요구하고 있다. 현재 국제적으로 다이옥신류로 평가하는 물질인 PCDDs 7종, PCDFs 10종 및 DL-PCBs 12종에 대한 I-TEFs, WHO-TEFs 98 및 WHO-TEFs 05의 값을 비교하여 Table 2.7에 나타내었다.

Table 2.7. I-TEF, WHO-TEF₉₈ and WHO-TEF₀₅ (WHO, 1998; 2005)

U-POPs	Congeners	I-TEF	WHO-TEF ₉₈	WHO-TEF ₀₅
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1	1	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1^a	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01
	OCDD	0.001	0.0001	0.0003
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	0.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
	1,2,3,6,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01
	OCDF	0.001	0.0001	0.0003
DL-PCBs	non- <i>ortho</i>	3,3',4,4'-TeCB	0.0001	0.0001
		3,4,4',5-TeCB	0.0001	0.0003
		3,3',4,4',5-PeCB	0.1	0.1
		3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01	0.03
	mono- <i>ortho</i>	2,3,3',4,4'-PeCB	0.0001	0.00003
		2,3,4,4',5-PeCB	0.0005	0.00003
		2,3',4,4',5-PeCB	0.0001	0.00003
		2',3,4,4',5-PeCB	0.0001	0.00003
		2,3,3',4,4',5-HxCB	0.0005	0.00003
		2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005	0.00003
		2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001	0.00003
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0001	0.00003

a: Numbers in bold indicate a change in TEF values.

2. 국내·외 배출원 분류 체계

2.1 UNEP

United Nations Environment Programme(UNEP)에서는 잔류성유기오염물질 중 하나인 PCDD/DFs, HCB 및 PCB의 주요 생성 및 배출원에 대하여 두 가지 범주로 나누어 제시하고 있다(2001, Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants-Annex C).

첫 번째로는 배출가능성이 상대적으로 큰 배출원으로써 1) 폐기물 소각 : 생활, 유해, 의료폐기물, 하수슬러지 및 혼합폐기물, 2) 유해폐기물을 소각하는 시멘트 소성로, 3) 펄프생산 : 염소 또는 염소발생 화학물질 사용 표백공정, 4) 금속산업의 열공정이 있으며, 두 번째로는 배출가능성이 상대적으로 적은 배출원으로써 1) 매립장 소각을 포함한 쓰레기 노천소각, 2) 위에서 기술되지 않은 금속산업의 열공정, 3) 주택의 연소설비, 4) 화석연료 사용시설 및 산업용 보일러, 5) 목재 및 기타 생체연료의 연소설비, 6) 화학제품의 생산공정 : 클로로페놀과 클로르아닐의 생산 등 비의도적으로 발생된 잔류성 유해화학물질을 방출하는 공정, 7) 화장장, 8) 유연휘발유 자동차, 9) 동물사체의 소각, 10) 직물 및 가죽의 염색(클로르아닐 사용)과 마감(알칼리 추출), 11) 폐차처리를 위한 절단기, 12) 구리선 피복소각, 12) 폐유 정제 등을 포함하고 있다.

Table 2.8은 UNEP의 PCDD/DFs의 배출원 분류체계를 나타낸 것이다.

Table 2.8 PCDD/DFs source categories by UNEP Toolkit (Modified from UNEP, 2005)

Emission Source	Sub-categories
1. Waste Incineration	1) Municipal Solid Waste 2) Hazardous Waste 3) Medical Waste 4) Light weight aggregate (e.g. from shredder) 5) Sewage Sludge Incineration 6) Waste Wood Combustion 7) Animal Carcasses Incineration
2. Ferrous and Non-Ferrous Metal	1) Iron Ore Sintering 2) Coke Production 3) Steel Production 4) Copper Production 5) Aluminum Production 6) Lead Production 7) Zinc Production 8) Brass Production 9) Magnesium Production 10) Shredder (e.g. automobile) 11) Wire Reclamation by Combustion
3. Power Generation and Heating	1) Fossil Fuel Power Plant (coal, oil, gas of waste) 2) Biomass Power Plant 3) Landfill, Biogas Combustion 4) Household Heating and Cooking 5) Domestic Heating (coal, wood) 6) Production of heat/energy in industry
4. Mineral Product	1) Cement Kilns (Waste/not waste at next level) 2) Lime (Waste/not waste at next level) 3) Brick 4) Glass 5) Ceramic 6) Asphalt Mixing 7) Light Weight Aggregate Kilns
5. Transportation	1) 4-stroke Engine 2) 2-stroke Engine 3) Diesel Engine 4) Heavy Oil Fired Engine
6. Uncontrolled and Combustion Processes	1) Fires/burnings - biomass (forest, grassland, field, etc.) 2) Fire-waste burning, landfill fires, industrial and other accidents
7. Production of Chemical Consumer Goods	1) Pulp mills 2) Paper mills 3) Chemical industry 4) Petroleum industry 5) Textile plant 6) Leather plant
8. Miscellaneous	1) Drying of biomass 2) Drying of feed materials 3) Crematories 4) Smoke House 5) Dry cleaning residues 6) Tobacco smoking
9. Disposal/Landfill	1) Landfill leachate 2) Sewage/sewage treatment 3) Open water dumping (e.g. into rivers, lakes, oceans) 4) Waste oil disposal (not combustion)
10. Hot Spot	1) Production site of chlorinated organics 2) Production sites of chlorine 3) Formulation sites of chlorinated phenol 4) Application sites of chlorinated phenol 5) Timber manufacture and treatment sites 6) PCB-filled transformers 7) Dumps of waste/residues from categories 1-9 8) Sites of relevant accidents 9) Dredging of sediment

2.2 미국

미국에서의 다이옥신 배출원의 범주는 크게 연소와 비연소로 구분되어지며, 주요 배출원별의 분류는 크게 연소공정, 금속정련 및 재생공정, 화학물질 제조업, 생물학적 및 광화학적 과정, 유해물질저장 등의 5개로 그룹화하고 있다.

이때, 배출원의 구분은 중간 생산품이나 폐기물 흐름상의 다이옥신은 배제되고, 최종생산품과 쓰레기 배출물질 중의 다이옥신은 포함된다.

예를 들면, 폐기물 흐름상 소각로에서 이동하는 폐기물 중 소각잔재물은 목록에서 제외되지만 연돌로 배출되는 다이옥신은 포함되고 있다. 대상으로 선정된 다이옥신은 최종적인 제품 및 폐기물이며, 중간물질(제품원료, 최종처분이 되기 전의 폐기물)은 포함되어 있지 않다(UK, 1998).

미국에서의 PCDD/DFs의 배출원 분류를 Table 2.9에 나타내었다.



Table 2.9 PCDD/DFs source categories by USA Toolkit (Modified from US EPA, 1998)

Emission Source		Sub Categories
1	Waste Incineration	1) Municipal waste incineration
		2) Hazardous waste incineration
		3) Boilers/industrial furnaces
		4) Medical waste/pathological incineration
		5) Crematoria
		6) Sewage sludge incineration
		7) Tire combustion
		8) Pulp and paper mill sludge incinerators
		9) Biogas combustion
2	Power/Energy Generation	1) Vehicle fuel combustion : leaded, unleaded
		2) Wood combustion : residential, industrial
		3) Coal combustion : residential, industrial/utility
		4) Oil combustion : residential, industrial/utility
3	Other High Temperature Source	1) Cement kilns burning hazardous waste
		2) Cement kilns not burning hazardous waste
		3) Asphalt mixing plants
		4) Petro. refining catalyst regeneration
		5) Cigarette combustion
		6) Carbon reactivation furnaces
		7) Kraft recovery boilers
4	Minimally Controlled or Uncontrolled Combustion	1) Combustion of landfill gas in flares
		2) Landfill fires
		3) Accidental fires(structural)
		4) Accidental fires(vehicle)
		5) Forest, brush, and straw fires
		6) Backyard trash burning
		7) Uncontrolled combustion of PCBs
5	Metallurgical Processes	1) Sintering plants
		2) Coke production
		3) Electric arc furnaces
		4) Ferrous foundries
		1) Secondary aluminum smelting
		2) Secondary copper smelting
		3) Secondary lead smelters
6	Chemical Manufacture /Processing Sources	Scrap electric wire recovery
		Drum and barrel reclamation
		1) Bleached chemical wood pulp and paper mill
		2) Mono-to tetrachlorophenols
		3) Pentachlorophenol
		4) Chlorobenzenes
		5) Chlorobiphenyls (leaks/spills)
		6) Ethylene dichloride/vinyl chloride
		7) Dioxazine dyes and pigments
		8) 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid
		9) Non-incinerated sludge
		10) Tall oil-based liquid soaps
7	Biological Formation	
8	Photochemical Formation	
9	Reservoir Sources	Emissions from chlorophenol-treated wood

2.3 일본

일본의 다이옥신류 배출목록(Inventory)은 1999년 6월 “다이옥신배출제제대책검토회의”의 2차 보고를 정리하여 작성하였으며 “다이옥신 대책 추진 기본지침”을 기본으로 새로운 배출상황들을 첨가하여 매년 정비하고 있다.

이 시점부터 PCDDs 및 PCDFs와 함께 DL-PCBs를 다이옥신류에 포함하였으며, 독성등가계수(TEF)도 “다이옥신특별조치법”에 따라 WHO-TEF (1998)를 이용하여 추계하고 있다. 또한, WHO-TEF 독성등가계수를 이용하여 이전의 1997년과 1998년의 배출량을 재집계 하였으며, 실측자료를 근간으로 매년 다이옥신 배출량을 산정하고 있다(일본환경성, 1999).

일본에서의 PCDD/DFs의 배출원 분류를 Table 2.10에 나타내었다.



Table 2.10 PCDD/DFs source categories by Japan Toolkit (Modified from Japan, Ministry of the Environment, 1999)

Emission Source	Sub Categories
1 Waste Incineration	1) General waste 2) Industrial waste 3) Small size waste 4) Landfill waste
2 Ferrous metal smelting/refining	1) Electric furnace for steelmaking 2) Sintering plant
3 Nonferrous metal smelting/refining	1) Lead retrieval 2) Aluminum alloy 3) Aluminum strip 4) Cast steel/Forged steel 5) First-copper/lead/zinc refining 6) Copper retrieval 7) Precious metals retrieval 8) New material manufacture 9) Aluminum casting, Die casting
4 Other High Temperature Source	Cement industry
5 Paper	Paper industry
6 Chemical Manufacture /Processing Sources	Vinyl chloride industry
7 Other industry	Electric wire/cable industry
8 Power/Energy Generation	Electric supply industry/ Thermal power generation
9 Transportation	Vehicle exhausting gas
10 Others	Smoking, Crematories

2.4 국내 배출원 분류

우리나라도 스톡홀름 협약의 비준에 따라 NIP를 수립하고 PCDD/DFs를 포함한 POPs 배출조사 및 저감 방안을 적극적으로 마련하고 있다. 환경부가 주도적으로 관련업무를 수행하고 있으며, 2008년 현재 PCDD/DFs 및 DL-PCBs에 대해 7개의 주요 배출원으로 대분류하고 각 분류별 실측사업을 통하여 점오염원에 대한 배출량을 산정하고 있다(환경부, 2005b).

다음의 Table 2.11에 현재 국내에서 적용하고 있는 대기로 배출되는 U-POPs의 배출원 분류를 나타내었다.

Table 2.11 U-POPs source categories adopted in Korea (Modified from Korea, Ministry of Environment, 2005b)

Main categories	Sub categories
1. Waste treatment	Waste incineration
2. Iron and Steel industry	Integrated iron and steel
	iron/steel alloy iron
	iron/steel casting
3. Non-Ferrous metal industry	Non-Ferrous alloy production/
	Foundry
	Glass/Ceramic
4. Mineral product	Cement kiln/Lime
	Asphalt mixing
	Chemical industry
5. Production of chemical consumer goods	Tire production
	Pulp/Paper mills
	Power plant
6. Power generation	Local heating plant
	Crematories
7. Miscellaneous	

2.5 국내 배출량 산정현황

2.5.1 국내 배출량 산정방법

일반적으로 유해물질의 환경에 대한 배출량계산을 위한 방법 중에는 ‘Top-down Approach’ 혹은 ‘Bottom-up Approach’ 중 하나의 방법을 사용하며, PCDD/DFs 및 DL-PCBs의 배출량 산정방법도 역시 ‘Top-down Approach’와 ‘Bottom-up Approach’로 대별할 수 있다. ‘Bottom-up Approach’는 개별시설의 배출량을 산출한 후 이를 합하여 총 배출량을 산출하는 방법으로 일반적으로 전수조사를 필요로 하는 방식으로써 비소각시설의 배출량산출에는 적용되지 않는 방법이다. 또한 ‘Top-down Approach’는 배출시설이 많고 밀집되어 있어 전수조사가 불가능한 경우 배출계수와 활동도를 이용하여 배출량을 산출하는 방법이다. 국내 비소각시설의 경우 이 두 가지 방법을 모두 적용한 ‘Semi Bottom-up Approach’를 사용하여 배출량을 산출하고 있다. 즉 실측조사를 실시한 시설의 경우에는 ‘Bottom-up Approach’를 사용하여 배출량을 산출하고 비실측시설의 경우에는 실측시설을 통해 구해진 대표배출계수를 적용하여 배출량을 산출하는 방식이다(환경부, 2004b).

일반적으로 배출량을 산출하기 위한 기본식은 다음과 같다.

a) 실측시설의 경우

$$Cs \times Fe / Wd \times Wy \quad (2.1)$$

b) 비실측시설의 경우

$$EF \times Wy \quad (2.2)$$

여기서, Cs : U-POPs TEQ concentration for emission gas(ng TEQ/Sm³)

Fe : Flow rate of emission gas(Sm^3/day)

Wd : Weight of product(ton/day)

EF : Emission factor(ug TEQ/ton)

Wy : Weight of product(ton/year)

2.5.2 국내 배출량 산정결과

지난 2005년에 환경부에서는 그간의 실측사업의 결과를 바탕으로 2001년 활동도를 기준으로 대기 중으로 배출되는 국가 다이옥신 배출량을 산정·발표하였다. 배출량 산정 방법으로는 앞서 언급한 ‘Semi Bottom-up Approach’를 사용하였으며 배출량 계산은 (2.1)과 (2.2)의 식을 이용하였다. 또한 개별시설의 활동도로는 기본적으로 제품생산량을 사용하였으며 소각시설의 경우는 소각량(ton), 에너지시설의 경우는 전기생산량(MWh) 그리고 화장시설의 경우는 사체수(구)를 사용하였다.

다음의 Table 2.12에 환경부에서 발표한 2001년 PCDD/DFs 및 DL-PCBs의 국가배출량을 정리하여 나타내었다(환경부, 2005b).

Table 2.12 Emissions of PCDD/DFs and DL-PCBs in Korea (Ministry of Environment, 2005)

Main categories	Emissions (2001) (g WHO-TEQ/year)	
	PCDD/DFs	DL-PCBs
1. Waste treatment	987.4	78.0~105.7
2. Iron and Steel industry	103.3	10.3
3. Non-Ferrous metal industry	15.7	4.1
4. Mineral product	3.4	0.2
5. Production of chemical consumer goods	0.5	0
6. Power generation	10.3	0.7
7. Miscellaneous	4.8	0.3



3. 국내 철강산업의 현황과 공정특성

3.1 현황

철강산업은 폐기물 소각 및 비철금속산업과 함께 주요 다이옥신 배출원으로 분류되어지고 있다. 이러한 철강산업은 자동차·조선·기계·건설 등 산업전반의 기초소재를 생산하는 국가기간산업이고 막대한 설비투자가 요구되는 장치산업이지만, 제조 공정상 각종 원자재 및 에너지를 다량으로 소비하는 자원 다소비 산업으로서 대표적인 환경오염배출사업이다(한국철강신문, 2002).

제철·제강공정은 크게 제선공정과 제강공정으로 분류될 수 있고, 제선공정은 용선을 제조해내는 공정으로 다이옥신 배출원으로는 소결로, 고로 및 코크스로가 있으며, 제강공정에서의 주요 배출원으로는 전로 및 전기로가 대표적이다. 이러한 철강생산 공정은 크게 두 가지 방식으로 구분된다. 하나는 고로 및 전로를 이용하여 철광석으로부터 직접 철 성분을 추출 및 가공하여 철강을 생산하는 일관제철 공정으로 대규모 생산이 가능하다. 또 다른 공정으로는 고철(Scrap)로부터 철강을 생산하는 공정으로서 일반적으로 전기아크로를 사용한다(<http://www.posco.co.kr>).

일관제철공정 중 고로의 경우 하부에서 뜨거운 공기를 주입하여 같이 장입된 코크스를 연소시킴으로서 에너지를 생산하고, 또한 산화상태의 철을 환원시키기 위하여 환원제인 일산화탄소를 발생시키기 때문에 공기가 통과할 수 있는 공극이 필요하다. 따라서 고로에 투입되는 원료인 철광석은 일정한 크기 이상의 괴광이어야 하는데 분말상태의 철광석을 괴광 형태로 전환시키는 소결과정을 거친다. 여기서 생산된 소결광은 코크스와 함께 고로에 장입된다(<http://www.posco.co.kr>).

고로에서 산화철이 환원된 것을 선철(pig iron)이라고 한다. 선철의 경우 액상이기 때문에 용선이라고 부르는데 용선은 4% 이상의 탄소 및 약간의 불순물이 함유되어 있으며 불순물 제거를 위하여 전로로 보내진다. 고로가스는 회수하여 각 공정의 열원이나 발전연료로 이용된다. Fig. 2.3.에서 알 수 있듯이 소결공정, 코크

스 생산 공정 및 고로의 용선 생산 공정을 통틀어서 제선공정이라고 한다. 제강공정으로 일컬어지는 전로에서는 순수한 산소를 불어넣어 용선에 포함되어 있는 탄소를 포함한 불순물을 제거하여 용강 즉, 깨끗한 쇳물을 생산하게 된다. 이때 용강은 제강공정의 생산물로써 저탄소강의 액상형태를 유지한다(<http://www.posco.co.kr>).

전기로 제강공정의 경우 대부분의 사업장에서 고철만을 원료로 사용하고 있으며 대체적으로 전기로를 사용하고 있다.

일관제철의 경우 고로-전로 제강공정에서는 코크스 생산, 소결공정, 고로공정, 전로의 고철용융과정에서 다이옥신이 배출되는 것으로 알려져 있으며, 전기로 제강의 경우에는 고철용융과정인 전기아크로에서 다이옥신이 주로 배출되는 것으로 알려져 있다(Miles et al, 1987).

국내 철강산업의 생산능력은 지난 1962년 철강생산능력 15만 톤에서 2007년에는 약5,700만 톤으로 약 380배의 급속한 성장과 더불어 오염물질의 하나인 다이옥신류의 배출도 급격한 추세로 증가되었을 것으로 추정되고 있다(산업자원백서, 2007).



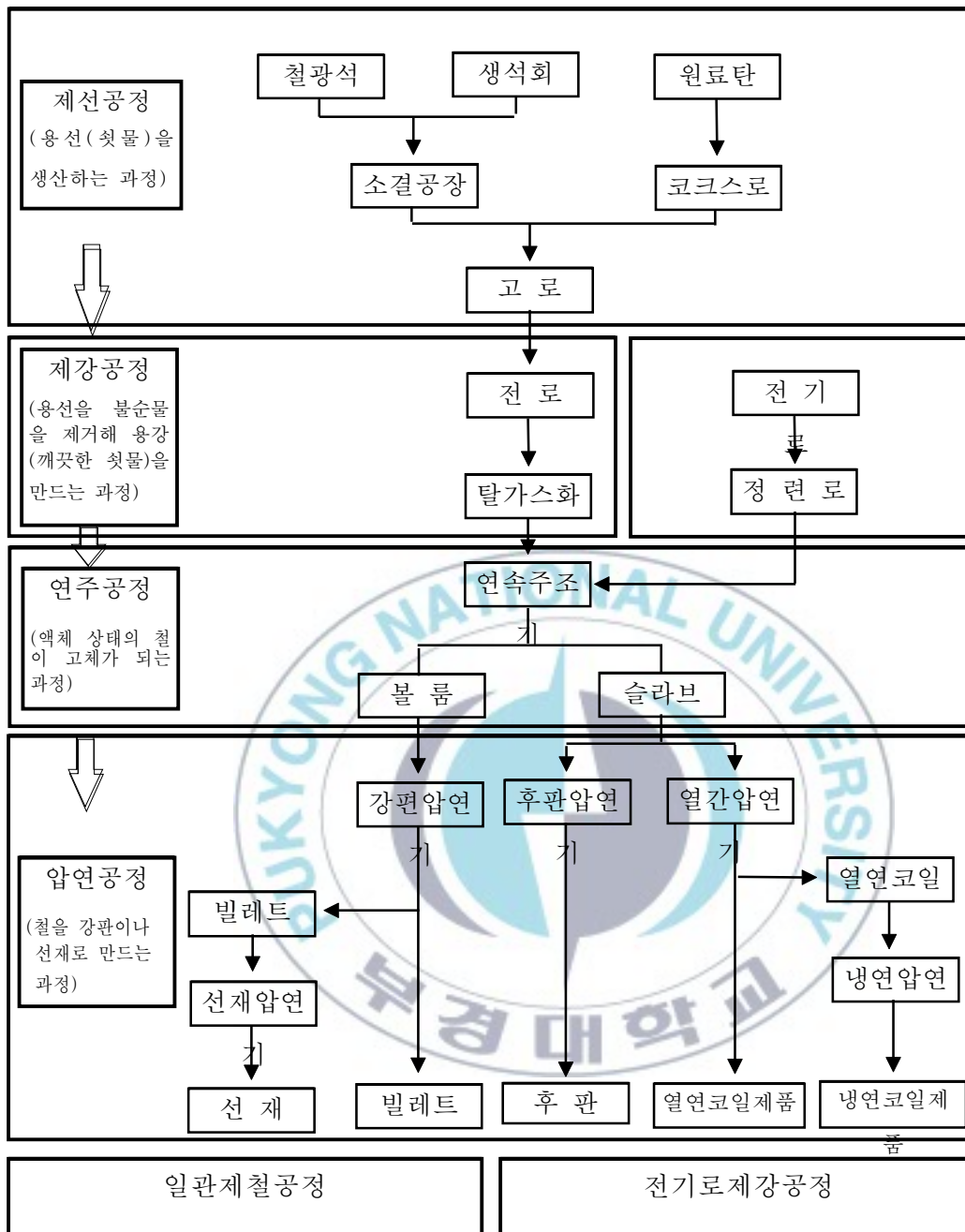


Fig. 2.3. Process of the Iron and steel industry.

3.2 공정특성

국내 소결공정의 경우 철광석에 함유된 염소성분 이외에도 recycle dust나 mill-scale 및 제강먼지 등을 이용하는 경우 문제가 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 원료의 사용량과 함께 방지시설의 설치 및 가동현황도 중요하다(환경부, 2002b). 국내 소결공정의 경우 재활용 원료 중 염소함량은 소량이며 방지시설의 경우 과거에는 고효율의 전기집진기를 사용하고 있었으나 다이옥신 재합성 등의 문제로 인하여 2004년 이후부터 전기집진기 후단에 활성탄투입설비 또는 여과집진기(Bag Filter)를 추가로 설치하는 등 방지시설의 변화가 일어났다(환경부, 2009).

코크스 제조공정의 경우, 건류과정 중에 발생하는 가스는 전량 회수하여 먼지나 불순물을 제거한 후 발전 연료나 공정상의 열원으로서 이용하고 있다. 그러나 우리나라 일관제철의 경우 먼지가 제거된 Coke oven gas는 대기로 배출되는 것이 아니고 다른 공정에서 열원으로 이용하기 때문에 다이옥신 배출경로는 매우 복잡하며, 실제 배출경로는 고로, 전로, 코크스오븐, 발전 보일러 등의 연소가스이다(환경부, 2002b).

전기로제강의 경우 대부분 여과집진기(Bag Filter)를 사용하고 있으며 대부분의 사업장의 경우 원료의 선별이 공정의 효율중심으로 이루어지고 있어서 다이옥신 저감을 위한 최적의 선별과정은 아닌 것으로 판단된다(환경부, 2004b).

주물주조업의 경우 용융로의 형태 및 방지시설에 따라서 다이옥신 배출 값을 가지게 된다. 우리나라의 경우 주물업계가 대부분 전기로를 이용하며 일부 용선로(Cupola)와 도가니로를 이용하고 있다(환경부, 2002b).

III 연구방법

1. 연구대상 시설의 분류

본 연구에서 철강산업의 배출원 분류는 대부분의 외국 사례들처럼 중분류와 소분류까지 분류하였다.

국내 철강산업을 보면 크게 선철을 만들어내는 공정과 선철을 가지고 강철을 만드는 공정, 강철을 주조하여 제품을 만드는 공정 그리고 다른 금속을 합금하여 합금철을 만드는 공정으로 구분 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 철강산업의 배출원 분류로써 중분류로는 철광석과 유연탄을 고로에 넣어 선철을 만들어내는 일관제철공정, 일관제철공정으로부터 나온 선철을 가지고 강철을 만들어내는 제철제강공정, 선철이나 강철을 주조하여 제품을 만드는 철강주조공정 그리고 다른 금속을 합금하여 합금철을 만들어내는 합금철공정으로 분류하였다.

또한 소분류로는 각 중분류에 다음과 같은 세부공정으로 구분하였다. 일관제철에는 철광석을 가공하는 소결공정과 유연탄을 가공하는 코크스로, 고로에서 나온 선철을 가공하는 전기로제강, 철강주조에는 선철을 주조하는 선철주물주조와 강철을 주조하는 강주물주조 그리고 제철제강공정과 합금철공정에는 전기로를 사용하여 제품을 만들어내는 공정이 대부분이므로 전기로제강으로만 구분하였다(환경부, 2005).

이러한 배출원 분류방법으로 국내 철강업체를 구분하면, 철강주조의 선철주물주조 분야가 33개 업체로 가장 많았으며 일관제철의 소결로, 코크스로, 전기로제강 등이 2개 업체로 가장 적었다.

국내 철강산업의 배출원 분류를 Table 3.1에 나타내었다.

Table 3.1 Source categories of U-POPs for the Iron and Steel Industry

Categories			number of company
Main	Semi sub	Sub	
Iron and Steel industry	Integrated iron and steel	sintering oven	2
		coke oven	2
		electric steel furnace	2
	Iron/steel	electric steel furnace	13
	Alloy iron	electric steel furnace	3
	Iron/steel casting	pig iron casting	33
		steel casting	10



2. 시료채취 및 분석

2.1 시료채취

배출가스 중 PCDD/DFs 및 DL-PCBs를 포집하기 위하여 잔류성유기오염물질 공정시험방법 ES 10902.1에 따라 Stack sampler(MS572, MM400)를 사용하여 등속흡인으로 채취하였다. 흡인시간 및 유량은 4시간, 3 Sm³이상이 되도록 하였으며, 시료채취가 끝나면 원통여지와 XAD-2 수지를 알루미늄 호일에 싸서 빛을 차광하여 보관하였다(환경부, 2007c).

주요 시료채취 절차는 다음과 같다.

배출가스 유속과 같은 속도로 시료를 흡인(이하 등속흡인)하기 위하여 시료채취 전 배출가스의 유속, 온도, 압력, 수분량 및 가스조성 등의 사전조사를 실시한다. 시료채취 전에는 반드시 장비의 누출시험을 실시하며 누출시험은 흡인노즐의 입구를 막고 흡인펌프를 작동시켜 가스미터의 지침이 정지하여야 한다. 누출시험이 끝나면 시료채취용 내부표준물질(³⁷Cl₄-2,3,7,8-T₄CDD)(Wellington, Canada)의 일정량을 흡착관에 가한다. 이때 흡착관 및 여과지홀더는 미리 알루미늄호일 등으로 빛을 차광시켜 두어야 한다. 측정공에서 노즐의 방향을 배출가스의 흐름과 역방향으로 해서 측정점까지 삽입하고, 흡인펌프의 작동과 함께 노즐의 흡인면을 배출가스의 흐름에 맞추어 등속흡인한다.

노즐에서 흡인하는 가스의 유속은 측정 점의 배출가스 유속에 대해 상대오차 ±5%의 범위 내로 하며, 처음에는 등속흡인 되더라도 나중에는 먼지 및 수분에 의한 영향으로 여지의 저항이 증가하여 흡인유량이 저하되므로 지속적으로 흡인유량을 관찰하여 등속흡인이 되도록 조절해야 한다. 또한 먼지포집부가 120℃를 초과하는 경우에는 연결관 사용 등 적절한 방법을 이용하여 120℃이하로 유지되도록 하고 시료를 채취하는 동안 각 흡수병은 얼음 등으로 냉각시켜 XAD-2수지 포집관부는 30℃이하로 유지한다. 시료채취가 끝나면 노즐, 연결관 및 흡수병은 메탄올(J.T. BAKER), 톨루엔(J.T. BAKER)으로 세정하여 시료병에 회수한다.

2.2 추출방법

채취된 배출가스시료는 XAD 및 원통여지는 속실판장치를 이용하여 추출하였고, 임핀저 흡수액 및 시료채취장치 세척액은 액/액 추출하였다. 추출된 추출액을 분취하여 PCDD/DFs 및 DL-PCBs 분석을 위해 사용하였다.

채취된 시료는 여지, XAD-2수지 및 액상시료로 구분된다. 여지는 2N-HCl(Merck, Germany) 용액으로 4시간이상 염산처리하고, XAD-2수지와 같이 Dean Stack Soxhlet 장치에 넣은 후 톨루엔 용매를 이용하여 추출하였다. 액상시료는 메틸렌클로라이드 용매(J.T. BAKER)를 사용하여 액액 추출을 2회 실시하여 회전증발농축기(Büchi, Germany)로 농축하였다.

2.3 정제 및 분석방법

1) 실리카겔 정제

극성 화합물, 농약류, 착색물질 등을 제거할 목적으로 다층실리카겔을 이용하여 정제를 하였다. 다층실리카겔의 충전성분은 컬럼 아래부터 무수황산나트륨 1g(Wako, Japan), 중성실리카겔 1g(Wako, Japan), 염기성실리카겔 4g(GL Science, Japan), 중성실리카겔 1g, 산성실리카겔 8g(GL Science, Japan), 중성실리카겔 1g, 무수황산나트륨 1g 순으로 충전하였다. 시료를 컬럼에 주입 후 노말헥산(J.T. BAKER) 150ml를 용출시켰다.

2) 알루미나 정제

저극성 화합물, 유기염소계 농약, PCBs, PCN을 제거할 목적으로 사용되었다. 안지름 1cm, 길이 30cm의 정제용 컬럼(알루미나 13g을 충전하고, 그 위에 무수황산나트륨 약 1g을 충전 한 것)에 실리카겔 컬럼크로마토그래피 농축액을 옮겨 넣은 후, 2% 디클로로메탄 함유 노말헥산 70ml를 흘려서 방해물질을 제거하고, 50% 디클로로메탄 함유 노말헥산 100ml로 용출하였다.

3) 활성탄 정제

실리카겔 함유 활성탄(Activated carbon-impregnated silica gel) 1g을 컬럼에 충전하고, 시료주입 후 흡착을 위해 약 30분 정도 방치 한 뒤 25 % 디클로로메탄 함유 노말헥산을 30ml를 흘려보내고, 톨루엔 200 ml로 용출한다. 용출이 끝나면 회전증발농축기를 이용하여 1~2ml까지 농축 하고 질소농축으로 40 μ l까지 농축 후 실린지 첨가용 내부표준물질 500pg을 첨가하여 분석하였다.



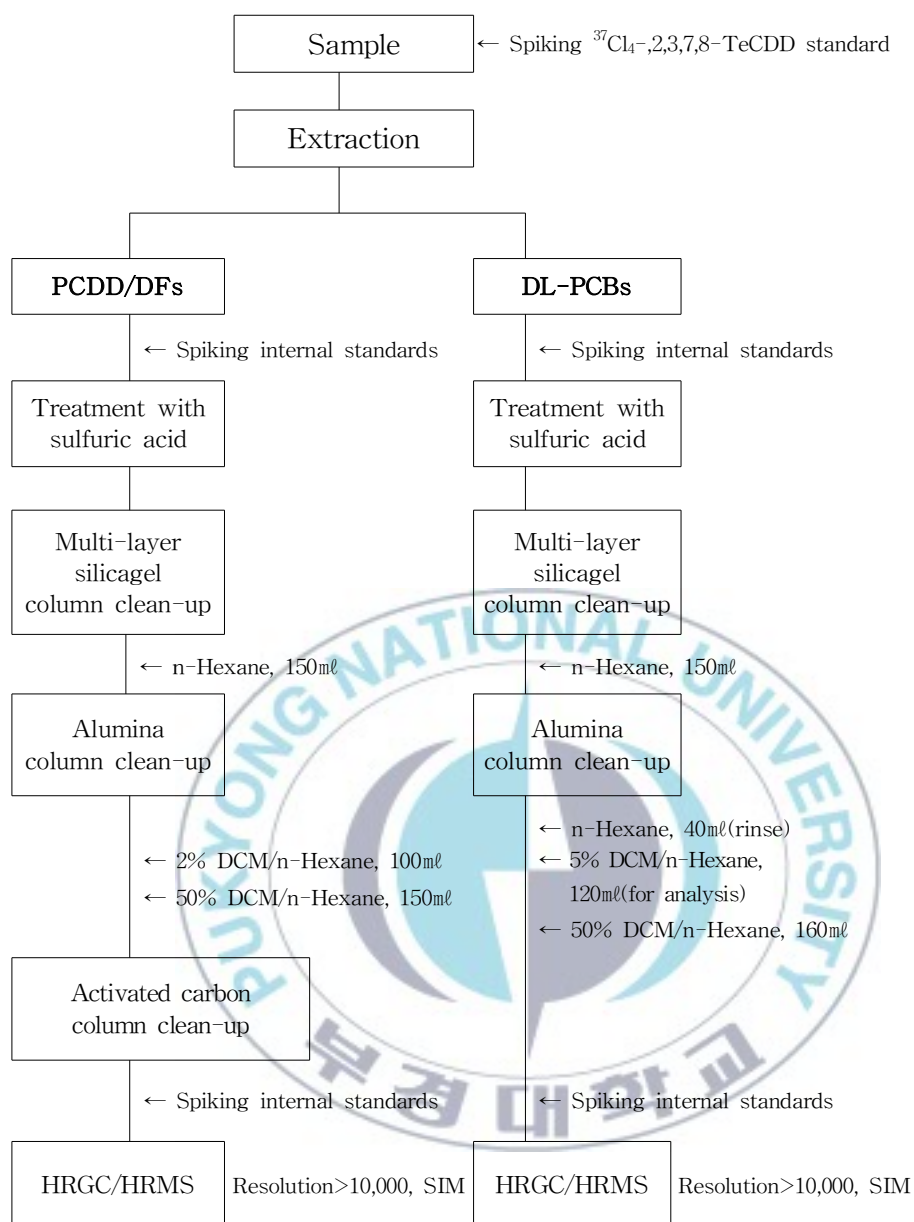


Fig. 3.1. Pretreatment procedure for PCDD/DFs and DL-PCBs.

4) 기기분석 조건

고분해능 기체크로마토그래프/고분해능 질량분석계를 사용하여 전자충격 이온화 원리로 분석을 실시하였다. 정성분석은 각 동질체의 2개 이온을 선택한 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)과 선택이온의 머무름 시간을 통해 수행하였고, 정량분석은 그 선택이온의 면적비를 계산한 상대감도계수(Relative response factors, RRF)법으로 하였다.

Table 3.2와 같이 PCDD/DFs 분석을 위해서는 2,3,7,8-치환이성체를 포함한 전 이성체의 분리가 양호하고, 각 이성체의 크로마토그램 상에서 용출 순위를 판명할 수 있는 강극성 컬럼인 SP2331 컬럼을 사용하였으며, DL-PCBs의 분석에는 비극성 컬럼인 DB-5MS를 사용하여 분석하였다.

이중수속형 질량 분석계(Double focusing type, Autospec ultima, UK)를 사용하였으며, 분석에 사용된 이온의 질량을 Table 3.3에 나타내었다.



Table 3.2. Analytical condition of HRGC/HRMS for PCDD/DFs and DL-PCBs

	PCDD/DFs	DL-PCBs
Column	SP-2331 60m×0.32mm ID×0.2μm	DB-5MS 60m×0.25mm ID×0.2μm
Oven temp.	120℃ (1min, 10℃/min)→ 200℃ (2min, 3℃/min)→ 260℃ (20min)	150℃ (1min, 20℃/min)→ 185℃ (3min, 2℃/min)→ 245℃ (3min, 6℃/min)→ 290℃ (10min)
Injector temp.	260 ℃	300℃
Injection mode	splitless	splitless
Purge off time	60sec	60sec
Source temp.	260 ℃	280 ℃
Ion mode	Electron impact (positive)	
Ion energy	32 eV	
Monitoring mode	Selective ion monitoring	
Mass resolution	over 10,000 (at 10 % valley)	
Trap current	300~400 μA	

Table 3.3. Monitoring ions and isotope ratios of PCDD/DFs and DL-PCBs

Homologue	Exact m/z		Selected mass ions	Theoretical ratio
	Native	¹³ C ₁₂ labelled		
TeCDF	303.9016	315.9419	M/M+2	0.77
	305.8987	317.9389	M/M+2	
TeCDD	319.8965	331.9368	M/M+2	0.77
	321.8936	333.9339	M/M+2	
	-	327.8847	M	
PeCDF	339.8597	351.9000	M+2/M+4	1.55
	341.8567	353.8970	M+2/M+4	
PeCDD	355.8546	367.8949	M+2/M+4	1.55
	357.8516	369.8919	M+2/M+4	
HxCDF	373.8208	383.8639	M+2/M+4	1.24
	375.8178	385.8610	M/M+2	0.51
HxCDD	389.8157	401.8559	M+2/M+4	1.24
	391.8127	403.8529	M+2/M+4	
HpCDF	407.7818	417.8253	M+2/M+4	1.04
	409.7788	419.8220	M/M+2	0.44
HpCDD	423.7766	435.8169	M+2/M+4	1.04
	425.7737	437.8140	M+2/M+4	
OCDF	441.7428	-	M+2/M+4	0.89
	443.7398	-	M+2/M+4	
OCDD	457.7377	469.7779	M+2/M+4	0.89
	459.7348	471.7750	M+2/M+4	
TeCB	289.9224	301.9626	M/M+2	0.77
	291.9194	303.9597		
PeCB	325.8804	337.9207	M+2/M+4	1.53
	327.8775	339.9178		
HxCB	359.8415	371.8817	M+2/M+4	1.23
	361.8385	373.8788		
HpCB	393.8025	405.8428	M+2/M+4	1.02
	395.7995	407.8398		

5) 정성 및 정량

PCDD/DFs 및 DL-PCBs 분석에 사용된 표준물질은 아래와 같다. 각각 정량용 표준물질은 5단계로서 4염화물은 0.5~200 ng/ml, 5~7염화물은 2.5~1000 ng/ml, 8염화물은 5~2000 ng/ml 농도범위를 사용하였다. 검량선 작성 후에는 고농도 표준물질에 의한 영향을 확인하고 시료분석을 실시하였다.

HRGC/HRMS는 시료분석조건과 동일한 조건에서 분해능 10,000 이상으로 조절 (Tuning)한 다음, 4염화물에서 8염화물의 선택이온들을 최소 4개 이상의 그룹으로 나누어 마그네트 전환방식(Magnet switching)으로 PFK(Pefluorokerosene)에 대한 질량검정을 실시하였다. 각 그룹은 최소한 하나 이상의 잠금질량(Lock mass)을 사용하였고 1회 사이클 시간(Cycle time)은 1,000 msec 이내로 하였다. PFK 질량검정결과는 PFK의 이론치와 실측치의 차가 5 ppm 이하를 만족하게 하였다.

분석 시료를 1~10 μ l 분취하여 가스크로마토그래피/질량분석계에 주입한 다음 선택이온들에 대한 크로마토그램을 그려서, 얻어진 크로마토그램상의 피크와 체류 시간이 같고 측정된 2개의 선택이온의 피크 면적비가 동위원소의 면적비에 대하여 $\pm 15\%$ 이내에 있으면 정량하였다.

검출된 각 2,3,7,8-동질체와 이에 대응하는 $^{13}\text{C}_{12}$ 체 및 $^{37}\text{Cl}_4$ 체를 내부표준물질로 한 상대검량선법을 이용하여 정량하였으며 시료 중에 OCDF는 $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF가 첨가되지 않아 $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD를 이용한 상대검량선법으로 정량하였다. 또한, $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD 등 15종의 내부표준물질에 대한 농도를 절대검량선법으로 회수율을 계산하였으며, 정량피크의 S/N비(signal to noise ratio)는 4 이상으로 하였다.

3. 배출계수 및 배출량산정방법

배출계수산정에 있어서 모든 배출원이 전수조사가 되어서 배출원별로 배출계수를 적용하는 Bottom-up Approach 가 가장 이상적인 방법이지만, 이는 배출원수가 매우 많고 구조적으로 복잡한 특징을 가지고 있는 산업시설에서는 현실적으로 가능하지 않는 방법이다. 따라서 일부 실측을 하지 못한 배출원에 대해서는 적용할 수 있는 대표배출계수를 산출하여야만 한다.

본 연구에 사용한 배출량 산정 방법은 다음과 같다.

a) 실측시설의 경우

$$Cs \times Fe / Wd \times Wy$$

b) 비실측시설의 경우

$$EF \times Wy$$

여기서, Cs : U-POPs TEQ concentration for emission gas($\text{ng TEQ}/\text{Sm}^3$)

Fe : Flow rate of emission gas(Sm^3/day)

Wd : Weight of product(ton/day)

EF : Emission factor($\text{ug TEQ}/\text{ton}$)

Wy : Weight of product(ton/year)

본 연구에서는 철강산업에서 배출되는 PCDD/DFs 및 DL-PCBs의 배출계수 및 배출량을 산정하기 위하여 2006년부터 2007년까지 철강산업의 굴뚝 배출가스를 측정($n=64$ 개)하였으며, 2001년부터 2005년까지는 실측사업으로 수행한 측정 데이터($n=81$ 개)를 이용하였다(환경부, 2006a~2007a; 환경관리공단, 2005).

또한 활동도(제품생산량)자료는 2007년 기준으로 사용하였으며 통계자료 및 해당업체와의 협조를 통하여 입수하였다.

3.1 Semi Bottom-up Approach 와 Top-down Approach

Bottom-up Approach는 전수조사가 가능한 경우 모든 배출원에 대하여 실측을 하여 그 실측치로 각각의 배출원에 적용할 배출계수를 산정하는 방법이다. 즉 모든 배출원이 각각의 배출계수를 가지고 있으므로 대표배출계수를 산출할 필요가 없다.

Top-down Approach는 전수조사가 불가능할 경우 실측한 배출원으로부터 구해지는 배출계수로 대표배출계수를 산정하여 모든 시설에 그 값을 적용하는 방법이다.

Semi Bottom-up Approach는 Bottom-up Approach와 Top-down Approach 방식을 접목한 방법으로 실측시설에 대해서는 그 실측치를 통해 나오는 각각의 배출계수를 적용하고 비 실측시설에 대해서는 실측을 통해 구해지는 배출계수들로부터 대표배출계수를 선정하여 비 실측시설에 적용하는 방법이다. 2005년 환경부에서 발표한 2001년 다이옥신 배출목록이 이러한 방법을 이용한 것이다(환경관리공단, 2005).

따라서 본 연구에서는 Semi Bottom-up Approach 와 Top-down Approach를 통해 연도별 배출량을 비교하였다.

3.2 적합치 판정방법

실측자료의 활용에 있어 적합치 수용범위를 벗어나는 이상치(Outlier)의 제거 방법 근거를 아래와 같이 적용하였다(환경부, 2004b).

Outlier : Outer fence를 벗어난 자료

Outer fence : $[Q_1 - 3.0 \times IQR]$ 또는 $[Q_1 + 3.0 \times IQR]$

여기서, $IQR = Q_3 - Q_1$

Q_1 : 제1사분위수

Q_3 : 제3사분위수

3.3 통계적 판정방법

데이터들의 대표 값을 구하는 방법으로 많이 쓰이고 있는 산술평균(Arithmetic mean), 중앙값(Median) 그리고 가중평균(Weighted average)으로 각각 대표배출계수를 산출하여 비교해 보았다. 특히 최소값과 최대값을 이용하는 것은 결과를 과소평가하거나 과대평가할 우려가 크기 때문에 고려하지 않았다.

또한 가중평균의 가중치로 사용할 인자로는 배출량에 직접적으로 영향을 주는 활동도, 즉 제품생산량을 고려하였다.



IV 결과 및 고찰

1. PCDD/DFs 및 DL-PCBs 배출특성

1.1 농도수준

일관제철의 소결로의 경우 Table 4.1 과 같이 PCDD/DFs의 농도범위는 0.005~2.059 ng WHO-TEQ/Sm³(n=34) 수준이었고, 중앙값 0.417, 평균값 0.550(Stdev±0.573)이었다. DL-PCBs의 경우 농도범위는 0.000~0.120 ng WHO-TEQ/Sm³(n=30) 수준이었고, 중앙값 0.027, 평균값 0.035(Stdev±0.037)이었다.

일본의 경우 2008년 소결시설 25개 시설에서의 PCDD/DFs 배출수준은 0.00035~0.56 ng WHO-TEQ/Nm³(n=31) 이었으며(일본 환경성, 2008), 우리나라의 경우 이보다 약간 높은 수준으로 평가할 수 있다.

하지만 본 논문 '2.4 시설 공정개선에 따른 배출량 변화'에서 보는 바와 같이 국내 소결로의 경우 2004년과 2007년에 방지시설의 개선이 있었으며, 개선 후의 PCDD/DFs의 농도를 보면 0.006~0.252 ng WHO-TEQ/Sm³이었고 평균농도는 0.098 ng WHO-TEQ/Sm³으로 나타났다.

따라서 방지시설 개선 후의 PCDD/DFs의 농도는 일본과 비교하였을 때 비슷하거나 다소 낮은 수준으로 평가할 수 있다.

Table 4.1 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Integrated iron and steel - sintering oven

No.	PCDD/DFs	DL-PCBs	No.	PCDD/DFs	DL-PCBs
	ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³		ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³
1	0.435	0.039	18	0.170	0.009
2	0.354	-	19	0.575	0.031
3	0.054	0.006	20	0.795	-
4	0.450	0.025	21	0.409	0.029
5	0.471	0.043	22	0.096	0.007
6	0.229	0.019	23	0.805	0.041
7	0.191	0.007	24	0.979	0.068
8	0.207	0.009	25	0.705	0.047
9	2.059	0.118	26	0.033	0.005
10	1.576	0.113	27	1.501	-
11	0.006	0.002	28	0.423	0.049
12	0.005	0.000	29	0.745	0.058
13	0.631	0.042	30	0.134	0.011
14	0.616	-	31	1.661	0.112
15	0.008	0.001	32	1.876	0.120
16	0.013	0.002	33	0.411	0.029
17	0.012	0.002	34	0.062	0.007
Min.				0.005	0.000
Max.				2.059	0.120
Med.				0.417	0.027
Avg.				0.550	0.035
Stdev.				0.573	0.037

일관제철의 코크스로의 경우 Table 4.2 과 같이 PCDD/DFs의 농도범위는 0.000~0.026 ng WHO-TEQ/Sm³(n=8) 수준이었고, 중앙값 0.021, 평균값 0.017(Stdev±0.010)이었다. DL-PCBs의 경우 농도범위는 0.000~0.004 ng WHO-TEQ/Sm³ (n=6) 수준이었고, 중앙값 0.001, 평균값 0.001(Stdev±0.002) 이었다.

Guorui Liu(2009)은 중국(China)의 코크스공정 3시설에서 배가스 중 PCDD/DFs 및 DL-PCBs를 측정하였고, 측정결과 PCDD/DFs는 0.001~1.698 WHO-TEQ/Nm³, DL-PCBs의 경우는 0.004~0.088 WHO-TEQ/Nm³ 수준이었다. 이와 비교할 때 우리나라의 농도 수준은 비교적 낮은 것으로 평가할 수 있다.

Table 4.2 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Integrated iron and steel - coke oven

No.	PCDD/DFs	DL-PCBs	No.	PCDD/DFs	DL-PCBs
	ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³		ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³
1	0.023	0.001	5	0.026	0.004
2	0.021	-	6	0.021	-
3	0.000	0.000	7	0.024	0.002
4	0.018	0.001	8	0.004	0.000
Min.				0.000	0.000
Max.				0.026	0.004
Med.				0.021	0.001
Avg.				0.017	0.001
Stdev.				0.010	0.002

일관제철의 전기로제강의 경우 Table 4.3 과 같이 PCDD/DFs의 농도범위는 0.022~0.451 ng WHO-TEQ/Sm³(n=8) 수준이었고, 중앙값 0.120, 평균값 0.155(Stdev±0.148)이었다. DL-PCBs의 경우 농도범위는 0.008~0.058 ng WHO-TEQ/Sm³(n=6) 수준이었고, 중앙값 0.023, 평균값 0.025(Stdev±0.018) 이었다.

일본의 경우 우리나라와 분류체계가 다르지만 철강산업의 전체 전기로공정의 경우 2008년도 91개 시설에서 측정한 결과농도수준은 0.000~2.7 ng WHO-TEQ/Nm³(n=112)이며(일본 환경성, 2008), 우리나라 농도수준은 이와 비교할 때 비교적 낮거나 유사한 수준임을 알 수 있다.

Table 4.3 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Integrated iron and steel - electric steel furnace

No.	PCDD/DFs	DL-PCBs	No.	PCDD/DFs	DL-PCBs
	ng	ng		ng	ng
	WHO-TEQ/Sm ³	WHO-TEQ/Sm ³		WHO-TEQ/Sm ³	WHO-TEQ/Sm ³
1	0.101	0.020	5	0.138	0.008
2	0.022	-	6	0.040	-
3	0.027	0.008	7	0.451	0.058
4	0.268	0.025	8	0.194	0.029
Min.				0.022	0.008
Max.				0.451	0.058
Med.				0.120	0.023
Avg.				0.155	0.025
Stdev.				0.148	0.018

제철제강의 전기로제강의 경우 대부분 2000~12000 KW의 전기로를 사용하고 있었으며, Table 4.4와 같이 PCDD/DFs의 농도범위는 0.002~2.463 ng WHO-TEQ/Sm³(n=48) 수준이었고, 중앙값 0.068, 평균값 0.197(Stdev±0.402)이었다. DL-PCBs의 경우 농도범위는 0.001~0.136 ng WHO-TEQ/Sm³(n=35) 수준이었고, 중앙값 0.012, 평균값 0.020(Stdev±0.033) 이었다.

일본의 철강산업의 전체 전기로공정의 배출수준(0.000~2.7 ng WHO-TEQ/Nm³)과 비교했을 때 비슷한 수준인 것으로 나타났다(일본 환경성, 2008).



Table 4.4 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Iron/steel - electric steel furnace

No.	PCDD/DFs	DL-PCBs	No.	PCDD/DFs	DL-PCBs
	ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³		ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³
1	0.046	0.008	25	0.028	0.007
2	0.041	–	26	0.022	–
3	0.362	0.022	27	2.463	0.136
4	0.233	0.012	28	0.096	0.004
5	0.005	0.001	29	0.066	–
6	0.199	0.016	30	0.097	0.006
7	0.175	0.009	31	0.094	0.012
8	0.327	0.045	32	0.017	0.002
9	0.078	–	33	0.016	–
10	0.181	0.036	34	0.299	0.058
11	0.184	0.029	35	1.336	0.036
12	0.448	0.056	36	0.019	–
13	0.017	0.003	37	0.048	0.004
14	0.239	0.020	38	0.012	0.002
15	0.070	0.017	39	0.118	0.015
16	0.041	0.007	40	0.030	–
17	0.035	–	41	0.003	0.001
18	0.116	0.049	42	0.175	–
19	0.058	0.026	43	0.241	0.027
20	0.515	–	44	0.038	0.006
21	0.620	–	45	0.028	0.005
22	0.063	0.012	46	0.027	–
23	0.047	0.005	47	0.002	–
24	0.018	0.005	48	0.087	0.015
Min.				0.002	0.001
Max.				2.463	0.136
Med.				0.068	0.012
Avg.				0.197	0.020
Stdev.				0.402	0.033

합금철의 전기로제강의 경우 Table 4.5와 같이 PCDD/DFs의 농도범위는 0.004~0.059 ng WHO-TEQ/Sm³(n=9) 수준이었고, 중앙값 0.013, 평균값 0.021(Stdev±0.020)이었다. DL-PCBs의 경우 농도범위는 0.000~0.112 ng WHO-TEQ/Sm³(n=6) 수준이었고, 중앙값 0.002, 평균값 0.021(Stdev±0.045) 이었다.

Table 4.5 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Alloy iron - electric steel furnace

No.	PCDD/DFs	DL-PCBs	No.	PCDD/DFs	DL-PCBs
	ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³		ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³
1	0.049	0.008	6	0.013	0.002
2	0.011	–	7	0.004	–
3	0.007	0.000	8	0.017	0.001
4	0.015	–	9	0.010	0.000
5	0.059	0.112			
Min.				0.004	0.000
Max.				0.059	0.112
Med.				0.013	0.002
Avg.				0.021	0.021
Stdev.				0.020	0.045

철강주조의 선철주물주조의 경우 Table 4.6과 같이 PCDD/DFs의 농도범위는 0.000~0.206 ng WHO-TEQ/Sm³(n=31) 수준이었고, 중앙값 0.015, 평균값 0.040(Stdev±0.053)이었다. DL-PCBs의 경우 농도범위는 0.000~0.035 ng WHO-TEQ/Sm³(n=22) 수준이었고, 중앙값 0.002, 평균값 0.005(Stdev±0.009) 이었다.

Table 4.6 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Iron/steel casting - pig iron casting

No.	PCDD/DFs	DL-PCBs	No.	PCDD/DFs	DL-PCBs
	ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³		ng WHO-TEQ/Sm ³	ng WHO-TEQ/Sm ³
1	0.000	0.000	17	0.124	0.007
2	0.151	0.035	18	0.086	-
3	0.206	-	19	0.152	0.024
4	0.007	0.000	20	0.015	-
5	0.007	-	21	0.007	0.001
6	0.029	0.001	22	0.005	0.004
7	0.009	-	23	0.006	0.001
8	0.012	0.002	24	0.064	0.008
9	0.009	-	25	0.026	0.002
10	0.034	0.001	26	0.012	0.001
11	0.005	0.001	27	0.016	0.004
12	0.007	-	28	0.103	0.017
13	0.051	0.001	29	0.015	0.002
14	0.036	-	30	0.015	0.000
15	0.007	0.001	31	0.009	0.002
16	0.009	-			
Min.				0.000	0.000
Max.				0.206	0.035
Med.				0.015	0.002
Avg.				0.040	0.005
Stdev.				0.053	0.009

철강주조의 강주물주조의 경우 Table 4.7과 같이 PCDD/DFs의 농도범위는 0.000~0.075 ng WHO-TEQ/Sm³(n=7) 수준이었고, 중앙값 0.017, 평균값 0.023(Stdev±0.026)이었다. DL-PCBs의 경우 농도범위는 0.000~0.009 ng WHO-TEQ/Sm³(n=6) 수준이었고, 중앙값 0.002, 평균값 0.003(Stdev±0.003) 이었다.

Table 4.7 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs for Iron/steel casting - steel casting

No.	PCDD/DFs	DL-PCBs	No.	PCDD/DFs	DL-PCBs
	ng	ng		ng	ng
	WHO-TEQ/Sm ³	WHO-TEQ/Sm ³		WHO-TEQ/Sm ³	WHO-TEQ/Sm ³
1	0.027	0.002	5	0.000	0.000
2	0.017	–	6	0.075	0.009
3	0.003	0.001	7	0.034	0.001
4	0.007	0.002			
Min.				0.000	0.000
Max.				0.075	0.009
Med.				0.017	0.002
Avg.				0.023	0.003
Stdev.				0.026	0.003

1.2 동족체 및 이성체 프로파일(Profile)

Table 4.8과 같이 일관제철의 소결로에서 PCDFs : PCDDs : DL-PCBs의 congener 농도 비율은 47:11:42로 나타났으며 다이옥신류를 기준한 비율은 4:1:4로 나타났다. 퓨란류와 DL-PCBs의 비율이 비슷한 수준으로 나타났으며, 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF, 3,4,4',5-T₄CB, 2,3,3',4,4'-P₅CB 는 각각 전체농도의 약10% 정도를 차지하였다.

WHO 독성등가환산계수를 적용했을 때는 2,3,4,7,8-P₅CDF가 약 36%, 1,2,3,7,8-P₅CDD가 약 13%로 높은 비율을 차지하였고, PCDFs : PCDDs : DL-PCBs 비율은 71:20:8로 나타났다. Yu, B.W.(2005)의 소결공정 isomer 패턴을 보면 2,3,4,7,8-P₅CDF가 약 43.4%로 가장 주요한 이성체였으며, PCDFs : PCDDs 의 비율은 72:28로 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다.



Table 4.8 Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted for Integrated iron and steel - sintering oven (±Stdev.)

No.	Congeners	Conc.(n=29)	Contribution	ng WHO-TEQ/Sm ³	Contribution
1	2,3,7,8,-T ₄ CDF	0.31536(±0.3293)	4 %	0.03154(±0.0329)	7 %
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.27391(±0.3200)	4 %	0.00822(±0.0096)	2 %
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.53450(±0.6094)	8 %	0.16035(±0.1928)	36 %
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.23707(±0.2765)	3 %	0.02371(±0.0277)	5 %
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.41162(±0.4987)	6 %	0.04116(±0.0499)	9 %
6	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.40925(±0.4911)	6 %	0.04093(±0.0491)	9 %
7	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.04962(±0.0567)	1 %	0.00496(±0.0057)	1 %
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.76221(±0.9021)	11 %	0.00762(±0.0090)	2 %
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.11328(±0.1382)	2 %	0.00113(±0.0014)	0 %
10	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF	0.19361(±0.2444)	3 %	0.00006(±0.0001)	0 %
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.01342(±0.0134)	0 %	0.01342(±0.0134)	3 %
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.05701(±0.0610)	1 %	0.05701(±0.0610)	13 %
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.04231(±0.0484)	1 %	0.00423(±0.0048)	1 %
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.07447(±0.0886)	1 %	0.00745(±0.0089)	2 %
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.05240(±0.0611)	1 %	0.00524(±0.0061)	1 %
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.26334(±0.3012)	4 %	0.00263(±0.0030)	1 %
17	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	0.26189(±0.3993)	4 %	0.00008(±0.0001)	0 %
18	3,3',4,4'-T ₄ CB	0.15753(±0.1573)	2 %	0.00005(±0.0000)	0 %
19	3,4,4',5'-T ₄ CB	0.69246(±0.7065)	10 %	0.00007(±0.0001)	0 %
20	3,3',4,4',5'-P ₅ CB	0.33775(±0.3213)	5 %	0.00001(±0.0000)	0 %
21	3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.05232(±0.0509)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
22	2,3,3',4,4'-P ₅ CB	0.67948(±0.7563)	10 %	0.00002(±0.0000)	0 %
23	2,3,4,4',5'-P ₅ CB	0.08808(±0.0863)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
24	2,3',4,4',5'-P ₅ CB	0.34704(±0.3639)	5 %	0.03470(±0.0364)	8 %
25	2',3,4,4',5'-P ₅ CB	0.19291(±0.1922)	3 %	0.00001(±0.0000)	0 %
26	2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	0.11475(±0.1144)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
27	2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	0.09933(±0.0924)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
28	2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.08795(±0.0911)	1 %	0.00264(±0.0027)	1 %
29	2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	0.10841(±0.1163)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
PCDFs		3.30042	47 %	0.31967	71 %
PCDDs		0.76484	11 %	0.09006	20 %
DL-PCBs		2.95803	42 %	0.03751	8 %

Table 4.9와 같이 일관제철의 코크스로에서 PCDFs : PCDDs : DL-PCBs의 congener 농도 비율은 21:11:68로 DL-PCBs가 우세한 수준으로 나타났으며 다이옥신류를 기준한 배율은 2:1:7로 나타났다. Isomer중 3,3',4,4',5-P₅CB와 2,3,3',4,4'-P₅CB가 전체농도 중 각각 15%, 29%를 차지하는 것으로 나타났으며 일관제철-전기로제강, 제철제강-전기로제강, 철강주조-선철주물주조의 isomer 패턴과 매우 유사한 특징을 보여주고 있다.

또한 WHO 독성등가 환산계수를 적용하였을 때는 2,3,4,7,8-P₅CDF 가 약 24%, 1,2,3,7,8-P₅CDD가 약 18%, 1,2,3,7,8,9-H₆CDF가 약 11%로써 주요한 것으로 나타났으며, PCDFs : PCDDs : DL-PCBs 비율이 61:30:9로 나타났다.



Table 4.9 Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted for Integrated iron and steel - coke oven (±Stdev.)

No.	Congeners	Conc.(n=6)	Contribution	ng WHO-TEQ/Sm ³	Contribution
1	2,3,7,8,-T ₄ CDF	0.00887(±0.0072)	2 %	0.00089(±0.0007)	6 %
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.00668(±0.0051)	1 %	0.00020(±0.0002)	1 %
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.01143(±0.0082)	2 %	0.00343(±0.0025)	24 %
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.00672(±0.0052)	1 %	0.00067(±0.0005)	5 %
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.01281(±0.0111)	2 %	0.00128(±0.0011)	9 %
6	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.01565(±0.0155)	3 %	0.00157(±0.0016)	11 %
7	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.00153(±0.0018)	0 %	0.00015(±0.0002)	1 %
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.03818(±0.0460)	7 %	0.00038(±0.0005)	3 %
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.00436(±0.0035)	1 %	0.00004(±0.0000)	0 %
10	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF	0.00408(±0.0046)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.00043(±0.0007)	0 %	0.00043(±0.0007)	3 %
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.00261(±0.0021)	0 %	0.00261(±0.0021)	18 %
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.00221(±0.0017)	0 %	0.00022(±0.0002)	2 %
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.00399(±0.0035)	1 %	0.00040(±0.0004)	3 %
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.00431(±0.0042)	1 %	0.00043(±0.0004)	3 %
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.01551(±0.0123)	3 %	0.00016(±0.0001)	1 %
17	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	0.03130(±0.0357)	6 %	0.00001(±0.0000)	0 %
18	3,3',4,4'-T ₄ CB	0.00731(±0.0109)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
19	3,4,4',5-T ₄ CB	0.04836(±0.0800)	9 %	0.00000(±0.0000)	0 %
20	3,3',4,4',5-P ₅ CB	0.07799(±0.1436)	15 %	0.00000(±0.0000)	0 %
21	3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.00700(±0.0135)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
22	2,3,3',4,4'-P ₅ CB	0.15241(±0.2814)	29 %	0.00000(±0.0000)	0 %
23	2,3,4,4',5-P ₅ CB	0.01924(±0.0440)	4 %	0.00000(±0.0000)	0 %
24	2,3',4,4',5-P ₅ CB	0.01227(±0.0142)	2 %	0.00123(±0.0014)	9 %
25	2',3,4,4',5-P ₅ CB	0.01261(±0.0168)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
26	2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	0.00540(±0.0066)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
27	2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	0.00532(±0.0073)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
28	2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.00328(±0.0039)	1 %	0.00010(±0.0001)	1 %
29	2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	0.00386(±0.0041)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
PCDFs		0.11030	21 %	0.00861	61 %
PCDDs		0.06036	11 %	0.00425	30 %
DL-PCBs		0.35504	68 %	0.00134	9 %

Table 4.10과 같이 일관제철의 전기로제강에서 PCDFs : PCDDs : DL-PCBs의 congener 농도 비율은 4:1:95로 DL-PCBs가 매우 우세한 수준으로 나타났다. Isomer중 2,3,3',4,4'-P₅CB 가 약55%로 가장 높고 3,3',4,4',5-P₅CB은 약 21%로 이 두 가지 isomer가 전체의 75%이상을 차지하는 수준으로 나타났다.

그리고 WHO 독성평가 환산계수를 적용하였을 때는 2,3,4,7,8-P₅CDF 가 약 26%, 1,2,3,7,8-P₅CDD가 약 20%로써 주요한 것으로 나타났으며, PCDFs : PCDDs : DL-PCBs 비율이 57:29:14로 나타났다.



Table 4.10 Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted for Integrated iron and steel - electric steel furnace (±Stdev.)

No.	Congeners	Conc.(n=6)	Contribution	ng WHO-TEQ/Sm ³	Contribution
1	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.25549(±0.2613)	1 %	0.02555(±0.0261)	15 %
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.10129(±0.1117)	0 %	0.00304(±0.0034)	2 %
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.14649(±0.1206)	1 %	0.04395(±0.0362)	26 %
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.06121(±0.0564)	0 %	0.00612(±0.0056)	4 %
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.08617(±0.0720)	0 %	0.00862(±0.0072)	5 %
6	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.06946(±0.0590)	0 %	0.00695(±0.0059)	4 %
7	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.00665(±0.0069)	0 %	0.00067(±0.0007)	0 %
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.14858(±0.1484)	1 %	0.00149(±0.0015)	1 %
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.01762(±0.0221)	0 %	0.00018(±0.0002)	0 %
10	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF	0.02665(±0.0418)	0 %	0.00001(±0.0000)	0 %
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.00984(±0.0116)	0 %	0.00984(±0.0116)	6 %
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.03314(±0.0456)	0 %	0.03314(±0.0456)	20 %
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.01412(±0.0167)	0 %	0.00141(±0.0017)	1 %
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.03039(±0.0346)	0 %	0.00304(±0.0035)	2 %
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.01789(±0.0190)	0 %	0.00179(±0.0019)	1 %
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.04816(±0.0422)	0 %	0.00048(±0.0004)	0 %
17	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	0.05297(±0.0593)	0 %	0.00002(±0.0000)	0 %
18	3,3',4,4'-T ₄ CB	0.17550(±0.1340)	1 %	0.00005(±0.0000)	0 %
19	3,4,4',5-T ₄ CB	1.44033(±1.2601)	6 %	0.00014(±0.0001)	0 %
20	3,3',4,4',5-P ₅ CB	4.75901(±2.8557)	21 %	0.00014(±0.0001)	0 %
21	3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.39783(±0.2239)	2 %	0.00001(±0.0000)	0 %
22	2,3,3',4,4',5-P ₅ CB	12.54844(±6.3554)	55 %	0.00038(±0.0002)	0 %
23	2,3,4,4',5-P ₅ CB	0.69828(±0.6822)	3 %	0.00002(±0.0000)	0 %
24	2,3',4,4',5-P ₅ CB	0.21633(±0.1690)	1 %	0.02163(±0.0169)	13 %
25	2',3,4,4',5-P ₅ CB	0.90794(±0.7757)	4 %	0.00003(±0.0000)	0 %
26	2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	0.21297(±0.1828)	1 %	0.00001(±0.0000)	0 %
27	2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	0.35319(±0.2842)	2 %	0.00001(±0.0000)	0 %
28	2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.02706(±0.0215)	0 %	0.00081(±0.0006)	0 %
29	2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	0.07356(±0.0613)	0 %	0.00000(±0.0000)	0 %
PCDFs		0.91960	4 %	0.09655	57 %
PCDDs		0.20653	1 %	0.04973	29 %
DL-PCBs		21.81045	95 %	0.02324	14 %

Table 4.11과 같이 제철제강의 전기로제강에서 PCDFs : PCDDs : DL-PCBs의 conener 농도 비율은 24:6:70으로 코크스로에서와 유사하게 나타났으며 다이옥신류를 기준한 비율은 약 4:1:12로 나타났다. 높게 검출되는 isomer로는 코크스로에서처럼 3,3',4,4',5-P₅CB와 2,3,3',4,4'-P₅CB로 각각 15%, 34%정도로 높았다.

그리고 WHO 독성등가 환산계수를 적용하였을 때는 2,3,4,7,8-P₅CDF 가 약 24%, 1,2,3,7,8-P₅CDD가 약 19%로써 주요한 것으로 나타났으며, PCDFs : PCDDs : DL-PCBs 비율이 58:31:10으로 나타났다.



Table 4.11 Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted for Iron/steel - electric steel furnace (±Stdev.)

No.	Congeners	Conc.(n=36)	Contribution	ng WHO-TEQ/Sm ³	Contribution
1	2,3,7,8- T_4 CDF	0.13248(±0.1722)	1 %	0.01307(±0.0168)	6 %
2	1,2,3,7,8- P_5 CDF	0.13313(±0.2092)	1 %	0.00391(±0.0061)	2 %
3	2,3,4,7,8- P_5 CDF	0.17849(±0.3578)	2 %	0.05238(±0.1045)	24 %
4	1,2,3,4,7,8- H_6 CDF	0.12409(±0.2951)	1 %	0.01214(±0.0287)	6 %
5	1,2,3,6,7,8- H_6 CDF	0.15770(±0.3515)	2 %	0.01534(±0.0342)	7 %
6	1,2,3,7,8,9- H_6 CDF	0.24424(±0.7595)	3 %	0.02346(±0.0739)	11 %
7	2,3,4,6,7,8- H_6 CDF	0.02285(±0.0673)	0 %	0.00218(±0.0065)	1 %
8	1,2,3,4,6,7,8- H_7 CDF	0.50110(±1.7429)	5 %	0.00480(±0.0169)	2 %
9	1,2,3,4,7,8,9- H_7 CDF	0.09216(±0.3535)	1 %	0.00088(±0.0034)	0 %
10	1,2,3,4,6,7,8,9- O_8 CDF	0.71099(±3.5710)	7 %	0.00020(±0.0010)	0 %
11	2,3,7,8- T_4 CDD	0.01317(±0.0169)	0 %	0.01336(±0.0169)	6 %
12	1,2,3,7,8- P_5 CDD	0.04114(±0.0830)	0 %	0.04109(±0.0811)	19 %
13	1,2,3,4,7,8- H_6 CDD	0.02705(±0.0640)	0 %	0.00266(±0.0062)	1 %
14	1,2,3,6,7,8- H_6 CDD	0.06214(±0.1669)	1 %	0.00605(±0.0162)	3 %
15	1,2,3,7,8,9- H_6 CDD	0.03965(±0.1092)	0 %	0.00387(±0.0106)	2 %
16	1,2,3,4,6,7,8- H_7 CDD	0.20630(±0.5004)	2 %	0.00200(±0.0049)	1 %
17	1,2,3,4,6,7,8,9- O_8 CDD	0.21668(±0.5026)	2 %	0.00006(±0.0001)	0 %
18	3,3',4,4'- T_4 CB	0.14713(±0.1622)	2 %	0.00004(±0.0000)	0 %
19	3,4,4',5'- T_4 CB	0.73887(±0.8304)	8 %	0.00007(±0.0001)	0 %
20	3,3',4,4',5'- P_5 CB	1.43575(±2.5616)	15 %	0.00004(±0.0001)	0 %
21	3,3',4,4',5,5'- H_6 CB	0.14797(±0.2116)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
22	2,3,3',4,4'- P_5 CB	3.23720(±5.7968)	34 %	0.00009(±0.0002)	0 %
23	2,3,4,4',5'- P_5 CB	0.11021(±0.1437)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
24	2,3',4,4',5'- P_5 CB	0.22250(±0.3170)	2 %	0.02101(±0.0312)	10 %
25	2',3,4,4',5'- P_5 CB	0.32351(±0.6798)	3 %	0.00001(±0.0000)	0 %
26	2,3,3',4,4',5'- H_6 CB	0.11788(±0.2048)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
27	2,3,3',4,4',5'- H_6 CB	0.12597(±0.2578)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
28	2,3',4,4',5,5'- H_6 CB	0.04413(±0.0715)	0 %	0.00125(±0.0021)	1 %
29	2,3,3',4,4',5,5'- H_7 CB	0.07736(±0.1212)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
	PCDFs	2.29723	24 %	0.12836	58 %
	PCDDs	0.60613	6 %	0.06910	31 %
	DL-PCBs	6.72849	70 %	0.02253	10 %

Table 4.12와 같이 합금철의 전기로제강에서 PCDFs : PCDDs : DL-PCBs의 conener 농도 비율은 7:4:89로 일관제철의 전기로제강에서처럼 DL-PCBs의 비율이 매우 높게 나타났으며 다이옥신류를 기준한 비율은 약 2:1:22로 나타났다. 높게 검출되는 isomer는 3,4,4',5-T₄CB와 2,3,3',4,4'-P₅CB로 각각 21%, 2%정도로 높았다.

그리고 WHO 독성등가 환산계수를 적용하였을 때는 2,3',4,4',5-P₅CB 가 약 47%, 2,3,4,7,8-P₅CDF가 약 15%로써 주요한 것으로 나타났으며, PCDFs : PCDDs : DL-PCBs 비율이 34:17:50으로 나타났다.



Table 4.12 Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted for Alloy iron
- electric steel furnace (±Stdev.)

No.	Congeners	Conc.(n=6)	Contribution	ng WHO-TEQ/Sm ³	Contribution
1	2,3,7,8,-T ₄ CDF	0.02177(±0.0191)	1 %	0.00218(±0.0019)	5 %
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.01417(±0.0154)	1 %	0.00043(±0.0005)	1 %
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.02136(±0.0235)	1 %	0.00641(±0.0070)	15 %
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.00899(±0.0102)	0 %	0.00090(±0.0010)	2 %
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.01777(±0.0198)	1 %	0.00178(±0.0020)	4 %
6	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.01847(±0.0139)	1 %	0.00185(±0.0014)	4 %
7	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.00142(±0.0018)	0 %	0.00014(±0.0002)	0 %
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.05055(±0.0485)	2 %	0.00051(±0.0005)	1 %
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.00588(±0.0101)	0 %	0.00006(±0.0001)	0 %
10	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF	0.03638(±0.0859)	1 %	0.00001(±0.0000)	0 %
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.00159(±0.0015)	0 %	0.00159(±0.0015)	4 %
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.00432(±0.0044)	0 %	0.00432(±0.0044)	10 %
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.00245(±0.0024)	0 %	0.00024(±0.0002)	1 %
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.00378(±0.0043)	0 %	0.00038(±0.0004)	1 %
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.00230(±0.0026)	0 %	0.00023(±0.0003)	1 %
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.02445(±0.0273)	1 %	0.00024(±0.0003)	1 %
17	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	0.05544(±0.0606)	2 %	0.00002(±0.0000)	0 %
18	3,3',4,4'-T ₄ CB	0.01714(±0.0184)	1 %	0.00001(±0.0000)	0 %
19	3,4,4',5-T ₄ CB	0.54952(±1.2260)	21 %	0.00005(±0.0001)	0 %
20	3,3',4,4',5-P ₅ CB	0.42623(±0.9703)	16 %	0.00001(±0.0000)	0 %
21	3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.06538(±0.1492)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
22	2,3,3',4,4'-P ₅ CB	0.59010(±1.3151)	22 %	0.00002(±0.0000)	0 %
23	2,3,4,4',5-P ₅ CB	0.07185(±0.1673)	3 %	0.00000(±0.0000)	0 %
24	2,3',4,4',5-P ₅ CB	0.19952(±0.4338)	8 %	0.01995(±0.0434)	47 %
25	2',3,4,4',5-P ₅ CB	0.18175(±0.4172)	7 %	0.00001(±0.0000)	0 %
26	2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	0.08866(±0.2018)	3 %	0.00000(±0.0000)	0 %
27	2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	0.06528(±0.1491)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
28	2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.03067(±0.0545)	1 %	0.00092(±0.0016)	2 %
29	2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	0.04973(±0.1033)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
PCDFs		0.19676	7 %	0.01425	34 %
PCDDs		0.09433	4 %	0.00702	17 %
DL-PCBs		2.33582	89 %	0.02098	50 %

Table 4.13과 같이 철강구조의 선철주물구조에서 PCDFs : PCDDs : DL-PCBs 의 congener 농도 비율은 17:6:77로 나타났으며 다이옥신류를 기준한 비율은 약 3:1:13으로 나타났다. 높게 검출되는 isomer로는 3,4,4',5-T₄CB, 3,3',4,4',5,5'-H₆CB 와 2,3,3',4,4'-P₅CB로 각각 14%, 15%, 16% 정도로 나타났다.

그리고 WHO 독성등가 환산계수를 적용하였을 때는 2,3,4,7,8-P₅CDF 가 약 24%, 1,2,3,7,8-P₅CDD가 약 18%로써 우세한 것으로 나타났으며, PCDFs : PCDDs : DL-PCBs 비율이 54:32:14로 나타났다.



Table 4.13 Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted for Iron/steel casting - pig iron casting (±Stdev.)

No.	Congeners	Conc.(n=21)	Contribution	ng WHO-TEQ/Sm ³	Contribution
1	2,3,7,8- T_4 CDF	0.03423(±0.0442)	2 %	0.00342(±0.0044)	9 %
2	1,2,3,7,8- P_5 CDF	0.02329(±0.0370)	1 %	0.00070(±0.0011)	2 %
3	2,3,4,7,8- P_5 CDF	0.03076(±0.0398)	2 %	0.00923(±0.0119)	24 %
4	1,2,3,4,7,8- H_6 CDF	0.01486(±0.0222)	1 %	0.00149(±0.0022)	4 %
5	1,2,3,6,7,8- H_6 CDF	0.02303(±0.0333)	1 %	0.00230(±0.0033)	6 %
6	1,2,3,7,8,9- H_6 CDF	0.01688(±0.0302)	1 %	0.00169(±0.0030)	4 %
7	2,3,4,6,7,8- H_6 CDF	0.01154(±0.0288)	1 %	0.00115(±0.0029)	3 %
8	1,2,3,4,6,7,8- H_7 CDF	0.08743(±0.1768)	4 %	0.00087(±0.0018)	2 %
9	1,2,3,4,7,8,9- H_7 CDF	0.01135(±0.0240)	1 %	0.00011(±0.0002)	0 %
10	1,2,3,4,6,7,8,9- O_8 CDF	0.08569(±0.2176)	4 %	0.00003(±0.0001)	0 %
11	2,3,7,8- T_4 CDD	0.00344(±0.0048)	0 %	0.00344(±0.0048)	9 %
12	1,2,3,7,8- P_5 CDD	0.00708(±0.0095)	0 %	0.00708(±0.0095)	18 %
13	1,2,3,4,7,8- H_6 CDD	0.00391(±0.0054)	0 %	0.00039(±0.0005)	1 %
14	1,2,3,6,7,8- H_6 CDD	0.00712(±0.0098)	0 %	0.00071(±0.0010)	2 %
15	1,2,3,7,8,9- H_6 CDD	0.00496(±0.0058)	0 %	0.00050(±0.0006)	1 %
16	1,2,3,4,6,7,8- H_7 CDD	0.03002(±0.0506)	2 %	0.00030(±0.0005)	1 %
17	1,2,3,4,6,7,8,9- O_8 CDD	0.05967(±0.1206)	3 %	0.00002(±0.0000)	0 %
18	3,3',4,4'- T_4 CB	0.06296(±0.1186)	3 %	0.00002(±0.0000)	0 %
19	3,4,4',5'- T_4 CB	0.28367(±0.4782)	14 %	0.00003(±0.0000)	0 %
20	3,3',4,4',5'- P_5 CB	0.17871(±0.2774)	9 %	0.00001(±0.0000)	0 %
21	3,3',4,4',5,5'- H_6 CB	0.28834(±0.9671)	15 %	0.00001(±0.0000)	0 %
22	2,3,3',4,4'- P_5 CB	0.32619(±0.5269)	16 %	0.00001(±0.0000)	0 %
23	2,3,4,4',5'- P_5 CB	0.13871(±0.4119)	7 %	0.00000(±0.0000)	0 %
24	2,3',4,4',5'- P_5 CB	0.04958(±0.0824)	3 %	0.00496(±0.0082)	13 %
25	2',3,4,4',5'- P_5 CB	0.03507(±0.0474)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
26	2,3,3',4,4',5'- H_6 CB	0.03896(±0.0850)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
27	2,3,3',4,4',5'- H_6 CB	0.01967(±0.0310)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
28	2,3',4,4',5,5'- H_6 CB	0.01404(±0.0214)	1 %	0.00042(±0.0006)	1 %
29	2,3,3',4,4',5,5'- H_7 CB	0.08863(±0.2744)	4 %	0.00000(±0.0000)	0 %
	PCDFs	0.33905	17 %	0.02099	54 %
	PCDDs	0.11619	6 %	0.01243	32 %
	DL-PCBs	1.52454	77 %	0.00546	14 %

Table 4.14와 같이 철강구조의 강주물구조에서 PCDFs : PCDDs : DL-PCBs의 congener 농도 비율은 4:1:95로 일관제철의 전기로제강에서와 동일하게 나타났다. 높게 검출되는 isomer로는 3,4,4',5-T₄CB, 3,3',4,4',5-P₅CB 와 2,3,3',4,4'-P₅CB로 각각 14%, 20%, 49% 정도로 나타났다.

그리고 WHO 독성평가 환산계수를 적용하였을 때는 2,3,4,7,8-P₅CDF 가 약 30%, 1,2,3,7,8-P₅CDD가 약 20%로써 우세한 수준으로 나타났으며, PCDFs : PCDDs : DL-PCBs 비율이 52:34:15로 나타났다.



Table 4.14 Distribution of PCDD/DFs and DL-PCBs congeners emitted for Iron/steel casting - steel casting (±Stdev.)

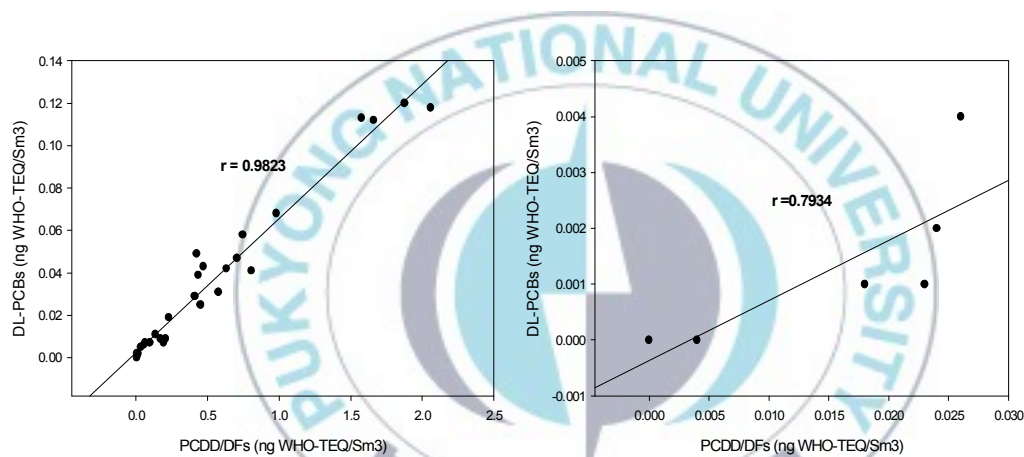
No.	Congeners	Conc.(n=6)	Contribution	ng WHO-TEQ/Sm ³	Contribution
1	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.01052(±0.0097)	1 %	0.00105(±0.0010)	7 %
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.00583(±0.0068)	0 %	0.00018(±0.0002)	1 %
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.01580(±0.0159)	1 %	0.00474(±0.0048)	30 %
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.00479(±0.0053)	0 %	0.00048(±0.0005)	3 %
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.00764(±0.0094)	0 %	0.00076(±0.0009)	5 %
6	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.00522(±0.0061)	0 %	0.00052(±0.0006)	3 %
7	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.00228(±0.0056)	0 %	0.00023(±0.0006)	1 %
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.02258(±0.0247)	1 %	0.00023(±0.0002)	1 %
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.00162(±0.0026)	0 %	0.00002(±0.0000)	0 %
10	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF	0.00318(±0.0062)	0 %	0.00000(±0.0000)	0 %
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.00190(±0.0023)	0 %	0.00190(±0.0023)	12 %
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.00320(±0.0035)	0 %	0.00320(±0.0035)	20 %
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.00058(±0.0012)	0 %	0.00006(±0.0001)	0 %
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.00092(±0.0014)	0 %	0.00009(±0.0001)	1 %
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.00067(±0.0009)	0 %	0.00007(±0.0001)	0 %
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.00684(±0.0074)	0 %	0.00007(±0.0001)	0 %
17	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	0.01335(±0.0102)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
18	3,3',4,4'-T ₄ CB	0.02595(±0.0379)	1 %	0.00001(±0.0000)	0 %
19	3,4,4',5-T ₄ CB	0.27008(±0.6095)	14 %	0.00003(±0.0001)	0 %
20	3,3',4,4',5-P ₅ CB	0.39437(±0.9166)	20 %	0.00001(±0.0000)	0 %
21	3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.04380(±0.0755)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
22	2,3,3',4,4',5-P ₅ CB	0.96470(±2.2349)	49 %	0.00003(±0.0001)	0 %
23	2,3,4,4',5-P ₅ CB	0.03191(±0.0613)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
24	2,3',4,4',5-P ₅ CB	0.02052(±0.0269)	1 %	0.00205(±0.0027)	13 %
25	2',3,4,4',5-P ₅ CB	0.04355(±0.0835)	2 %	0.00000(±0.0000)	0 %
26	2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	0.01356(±0.0197)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
27	2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	0.02006(±0.0392)	1 %	0.00000(±0.0000)	0 %
28	2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.00578(±0.0034)	0 %	0.00017(±0.0001)	1 %
29	2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	0.00787(±0.0068)	0 %	0.00000(±0.0000)	0 %
PCDFs		0.07946	4 %	0.00820	52 %
PCDDs		0.02745	1 %	0.00538	34 %
DL-PCBs		1.84216	95 %	0.00231	15 %

1.3 상관성 검토

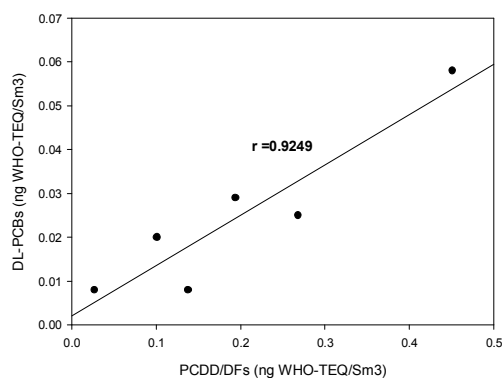
분류별로 PCDD/DFs와 DL-PCBs와의 상관관계를 알아보기 위해 선형회귀분석을 사용하였으며 그 그래프를 Fig.4.3.~4.9.에 나타내었다.

일관제철의 소결로는 상관계수 r 값이 0.9823, 일관제철의 전기로제강은 0.9249, 제철제강의 전기로제강은 0.8446, 철강구조의 선철주물구조는 0.8789, 철강구조의 강주물구조는 0.8954로 대체적으로 높은 양의 상관관계를 나타내고 있으며, 일관제철의 코크스로와 합금철의 전기로제강의 경우는 각각 0.7934와 0.7719로 나타났다.

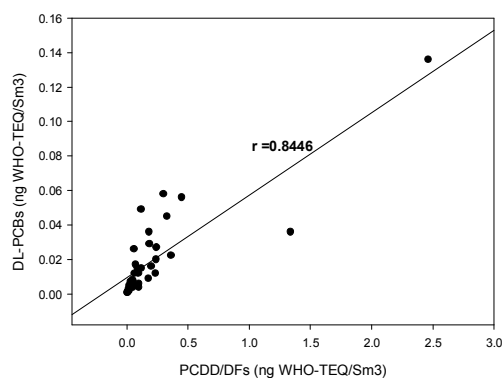
대부분의 상관계수 r 값이 0.77이상으로 높은 양의 상관관계를 가지고 있는 것으로 보인다.



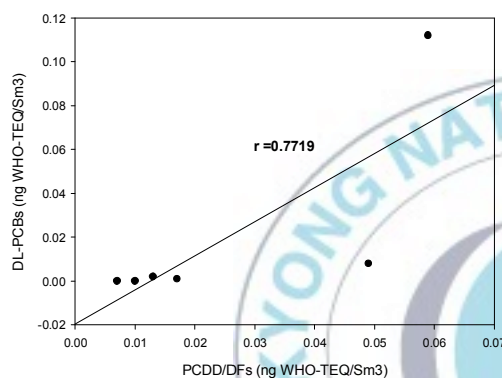
Integrated iron and steel-sintering oven Integrated iron and steel-coke oven
Fig. 4.1. Correlation between PCDD/DFs and DL-PCBs for the Iron and steel industries(continued).



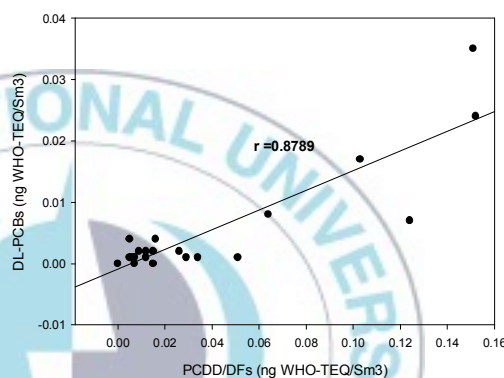
Integrated iron and steel-electric steel furnace



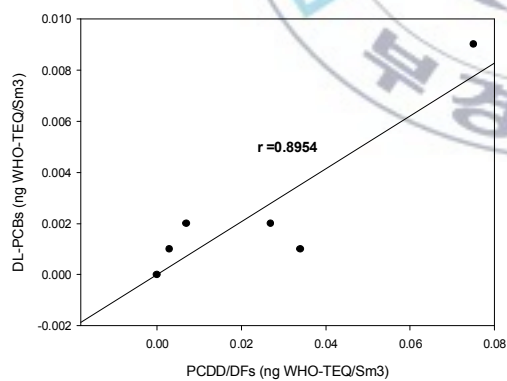
Iron/steel-electric steel furnace



Alloy iron-electric steel furnace



Iron/steel casting-pig iron casting



Iron/steel casting-steel casting

Fig. 4.1. Correlation between PCDD/DFs and DL-PCBs for the Iron and steel industries.

2. 배출계수 산정방법의 비교 및 배출량 산정

2.1 Semi Bottom-up Approach 와 Top-down Approach의 비교평가

일반적으로 Top-down Approach는 배출시설이 많고 밀집되어 있어 전 시설에 대해 실측조사를 하는 것이 불가능한 경우에 주로 사용하는 방법으로 적용하기 쉬운 장점이 있지만 각 배출원의 배출계수 및 배출량을 정확히 파악할 수 없으며 단지 분류별 경향만을 파악할 수 있다는 단점이 있다. 반면 Bottom-up Approach는 각 시설에 대한 정확한 배출량을 파악할 수 있으며 또한 분류별 경향도 파악할 수 있다. 하지만 시간적, 경제적으로 제약이 따른다는 단점도 있다(US EPA, 1998; Jang, 2001).

우리나라 비소각시설의 배출원 분류를 보면 일부 전수조사가 가능한 분류도 있지만 대부분의 경우 전수조사가 불가능할 정도로 배출원이 많고 구조적으로 배출원별 활동도를 구하기 힘들 정도로 매우 복잡하다.

따라서 Bottom-up Approach는 사실상 불가능하며 이와 가장 유사한 Semi Bottom-up Approach나 Top-down Approach를 사용할 수 있다. Table 4.15에 연도별 Semi Bottom-up Approach 와 Top-down Approach에 따른 배출량 비교를 나타내었다.

철강산업의 실측조사는 2001년, 2002년, 2006년, 2007년에 이루어 졌으며, 총 배출원수 대비 실측배출원수의 비율을 보면 2001년 22.1%, 2002년 30.3%, 2006년 41.4%, 2007년에는 57.9%의 실측이 이루어졌다. PCDD/DFs의 경우 실측비율이 높아가면서 Semi Bottom-up Approach 배출량 대비 Top-down Approach 배출량 비율이 2001년 73.3%에서 2007년 87.4%까지 증가 하였다. DL-PCBs의 경우에도 2001년 59.0%에서 2007년 92.6%까지 증가 하였다.

실측사업비율이 증가 하면서 Semi Bottom-up Approach와 Top-down Approach의 배출량 차이가 감소함을 보여주고 있다.

2002년 각 방법에 따른 배출량을 보면 2001년 대비 약30g 정도 높은 수준으로 나왔는데 그 이유는 2001년도에 실측이 되지 않았던 일부 배출원들이 2002년 실측을 하면서 고농도 검출을 보였기 때문이다.

또한 2006년과 2007년에 배출량이 감소한 주요 원인은 2005년 환경부와 일부 철강업체가 '다이옥신 저감을 위한 자발적 협약'을 체결하면서 국내 소결공정의 방지시설이 황성탄투입설비와 여과집진기를 갖추면서 다이옥신의 배출농도가 상당부분 감소되었기 때문이다.

Table 4.15 Emissions depend on Semi Bottom-up Approach and Top-down Approach

년도	총 배출원수	누적 실측 배출원수	실측 비율 (%)	Semi Bottom-up (g WHO-TEQ/yr)		Top-Down (g WHO-TEQ/yr)		T./S. ratio	
				PCDD/DFs	DL-PCBs	PCDD/DFs	DL-PCBs	PCDD/DFs	DL-PCBs
2001	145	32	22.1	94.9 g	13.0 g	69.6 g	7.7 g	73.3 %	59.0 %
2002	145	44	30.3	126.3 g	14.8 g	96.3 g	9.5 g	76.3 %	64.1 %
2006	145	60	41.4	104.2 g	11.2 g	78.8 g	8.0 g	75.6 %	71.6 %
2007	145	84	57.9	88.1 g	8.4 g	77.0 g	7.7 g	87.4 %	92.6 %

2.2 이상치(Outlier) 적용 유무의 비교평가

Outlier 값의 적용 여부에 따른 배출계수 및 배출량의 변화를 살펴보기 위해 기본적으로 Top-down Approach 방법을 사용하였으며 대표배출계수의 산출은 개별 배출계수의 산술평균값을 적용하였다. 그 결과를 Table 4.16,과 Fig. 4.10.에 나타내었다.

Table 4.16 Representative emission factor depend on Outlier

Categories			Representative emission factor (ug WHO-TEQ/ton)			
			Out of Outlier		Include Outlier	
			PCDD/DFs	DL-PCBs	PCDD/DFs	DL-PCBs
Iron and steel industry	Integrated iron and steel	sintering oven	1.236	0.079	1.236	0.079
		coke oven	0.024	0.002	0.024	0.002
		electric steel furnace	1.018	0.153	1.018	0.153
	Iron/steel	electric steel furnace	1.240	0.184	1.605	0.215
	Alloy iron	electric steel furnace	0.460	0.050	0.756	1.029
	Iron/steel casting	pig iron casting	0.479	0.077	0.506	0.083
		steel casting	0.169	0.008	0.169	0.016

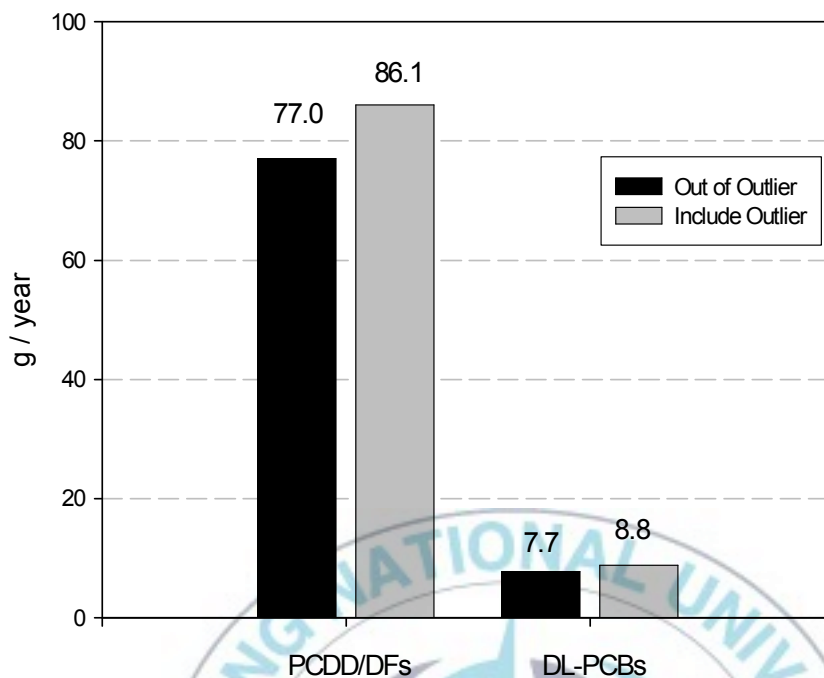


Fig. 4.2. Emissions for the Iron and steel industries depend on Outlier

제철제강, 합금철 및 철강구조의 선철주물구조의 경우 일부시설에서 방지시설의 노후와 누수현상으로 인하여 고농도 시료가 검출되었다.

일관제철의 경우 이상치(Outlier)가 없으므로 배출계수에는 변화가 없으며 나머지 소분류에서는 일부 Outlier가 존재하였다. 다이옥신류의 농도 값은 최소값 zero 이하가 될 수 없기 때문에 모든 Outlier들은 고농도일 확률이 높으며 이 Outlier를 제외하게 되면 평균 배출농도와 대표배출계수는 낮아지게 된다.

전체배출량을 보면 PCDD/DFs가 86.1g에서 Outlier 제외 시 77.0g 으로 약 9.1g 감소하였으며 DL-PCBs의 경우에는 8.8g에서 7.7g 으로 약 1.1g 감소한 것으로 나타났다.

따라서 대표배출계수 계산시 Outlier를 제외시키는 방법을 사용하면 결측치의 영향을 줄여 배출량의 과대평가를 감소할 수 있는 것으로 판단된다.

2.3 산술평균, 중앙값 및 가중평균치 적용의 비교평가

산술평균(Arithmetic mean), 중앙값(Median) 및 가중평균(Weighted average)을 적용하여 대표배출계수를 산출하여 비교해 보았다. 이를 위하여 Top-down Approach를 동일하게 적용하였고 Outlier는 그대로 적용하는 방법을 사용하였다.

가중평균의 가중치로는 배출농도 외 배출량결정에 가장 큰 영향을 줄 수 있는 활동도를 사용하였다. 다음의 Fig. 4.11.에 활동도와 배출량과의 상관관계를 나타내었으며 상관계수 r 값이 약 0.7711 정도로 비교적 높은 양의 상관관계가 있음을 알 수 있다.

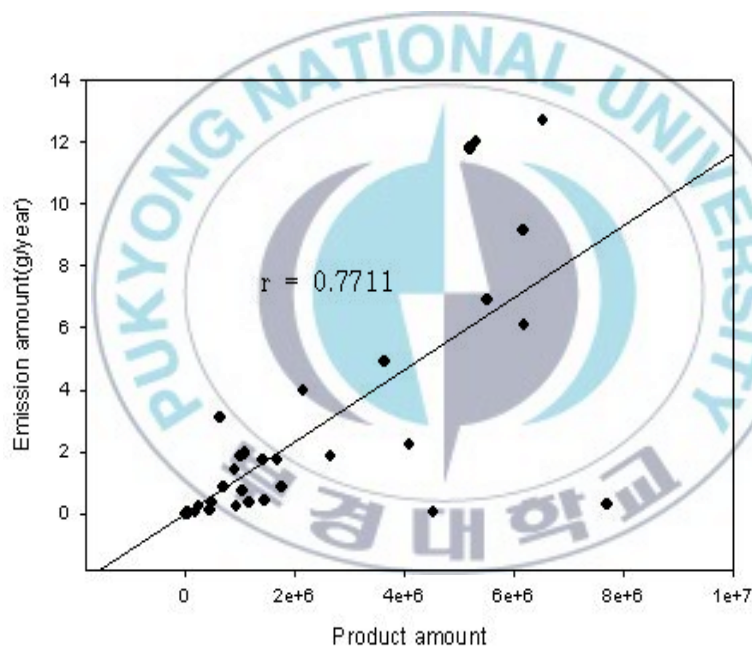


Fig. 4.3. Correlation between Product amount and Emissions.

산술평균, 중앙 값 및 가중평균을 이용하여 소분류별 대표 배출계수 및 배출량을 산출한 결과를 Table 4.17 ~ 4.19에 나타내었다.

Table 4.17 Representative emission factors and emissions for using Arithmetic mean

Categories			Representative emission factor (ug WHO-TEQ/ton)		Emissions (g/year)	
Main	Semi Sub	Sub	PCDD/DFs	DL-PCBs	PCDD/DFs	DL-PCBs
Iron and steel industry	Integrated iron and steel	sintering oven	1.236	0.079	43.283	2.770
		coke oven	0.024	0.002	0.296	0.026
		electric steel furnace	1.018	0.153	2.721	0.409
	Iron/steel	electric steel furnace	1.605	0.215	38.735	5.197
	Alloy iron	electric steel furnace	0.756	1.029	0.205	0.279
	Iron/steel casting	pig iron casting	0.506	0.083	0.646	0.106
		steel casting	0.169	0.016	0.007	0.001
	Total					85.9

Table 4.18 Representative emission factors and emissions for using Median

Categories			Representative emission factor (ug WHO-TEQ/ton)		Emissions (g/year)	
Main	Semi Sub	Sub	PCDD/DFs	DL-PCBs	PCDD/DFs	DL-PCBs
Iron and steel industry	Integrated iron and steel	sintering oven	1.004	0.056	35.161	1.960
		coke oven	0.014	0.001	0.166	0.006
		electric steel furnace	0.763	0.124	2.038	0.332
	Iron/steel	electric steel furnace	0.676	0.091	16.308	2.201
	Alloy iron	electric steel furnace	0.457	0.064	0.124	0.017
	Iron/steel casting	pig iron casting	0.100	0.010	0.127	0.013
		steel casting	0.074	0.011	0.003	0.000
Total					53.9	4.5

Table 4.19 Representative emission factor and Emissions for using Weighted average

Categories			Representative emission factor (ug WHO-TEQ/ton)		Emissions (g/year)	
Main	Semi Sub	Sub	PCDD/DFs	DL-PCBs	PCDD/DFs	DL-PCBs
Iron and steel industry	Integrated iron and steel	sintering oven	1.460	0.084	51.121	2.946
		coke oven	0.028	0.002	0.347	0.023
		electric steel furnace	0.843	0.100	2.253	0.268
	Iron/steel	electric steel furnace	1.627	0.181	39.283	4.374
	Alloy iron	electric steel furnace	0.437	0.280	0.119	0.076
	Iron/steel casting	pig iron casting	0.760	0.076	0.970	0.097
		steel casting	0.190	0.022	0.008	0.001
	Total					94.1

대표배출계수 산출에 산술평균과 가중평균을 이용한 경우 각각의 배출량이 PCDD/DFs는 85.9g WHO-TEQ/year, 94.1g WHO-TEQ/year, DL-PCBs는 8.8g WHO-TEQ/year, 7.8g WHO-TEQ/year으로 큰 차이를 보이지 않았다.

하지만 중앙값을 적용하여 배출량을 산출 한 결과는 PCDD/DFs는 53.9g WHO-TEQ/year, DL-PCBs는 4.5g WHO-TEQ/year로써 산술평균이나 가중평균을 적용하는 경우에 비해 상당히 과소평가되는 배출량이 도출되었다. 이것은 대부분의 PCDD/DFs와 DL-PCBs 농도가 낮은 농도수준에 분포되어 있어서 중앙값이 낮은 농도수준에서 결정되어지기 때문인 것으로 판단된다.

2.4 시설 공정개선에 따른 배출량 변화

비 소각시설은 소각시설과는 달리 2008년도 잔류성유기오염물질 관리법이 생기기 전까지는 다이옥신에 대한 법적인 규제치가 적용되지 않았었다.

하지만 일부 철강업체의 경우 다이옥신 저감을 위하여 환경부와 자발적 협약을 맺어 2005년부터 다이옥신에 대해 지속적으로 적정 유지관리를 위해 노력해 왔었으며 그 결과 2004년 말과 2007년 초에 다이옥신의 배출 감소를 위하여 방지시설을 개선한 사례가 있었다.

"A"업체의 소결로의 경우 2004년 이전에는 방지시설로써 전기집진기(Electric Precipitator)를 사용해 왔었으나 2004년 말부터 2005년 초에 걸쳐 전기집진기 후단에 활성탄 투입 설비를 추가하여 새로운 시스템으로 운영을 하였다.

Table 4.20에서 보는바와 같이 A업체의 경우 활성탄 투입설비를 추가로 설치한 경우 모든 시설에서 PCDD/DFs 와 DL-PCBs의 농도 감소를 보이고 있다.

Table 4.20 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs on improvement of pollution control facilities for "A"

		Average concentration (ng WHO-TEQ/Sm ³)	
		EP	EP+ activated carbon facility
PCDD/DFs	#1	0.395	0.252
	#2	0.350	0.199
	#3	1.818	0.006
	#4	0.624	0.011
	#5	-	0.091
DL-PCBs	#1	0.039	0.016
	#2	0.031	0.008
	#3	0.116	0.001
	#4	0.042	0.002
	#5	-	0.006

"B"업체 소결로의 경우에는 2007년 이전에는 A업체와 같이 방지시설로써 전기 집진기(Electric Precipitator)를 사용해 왔었으나, 2006년 말부터 2007년 초에 걸쳐 전기집진기 후단에 중탄산나트륨 투입설비와 여과집진기(Bag Filter)를 신설하여 운영하였다. 그 결과 Table 4.21에서 보는바와 같이 모든 시설에서 PCDD/DFs 와 DL-PCBs의 농도 감소를 보이고 있다.

Table 4.21 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs on improvement of pollution control facilities for "B"

		Average concentration (ng WHO-TEQ/Sm ³)	
		EP	EP + sodium bicarbonate facility +BF
PCDD/DFs	#1	0.593	0.096
	#2	0.830	0.033
	#3	0.890	0.134
	#4	1.316	0.062
DL-PCBs	#1	0.030	0.007
	#2	0.052	0.005
	#3	0.054	0.011
	#4	0.087	0.007

따라서 배출계수 및 배출량을 산출 할 경우에는 배출농도에 영향을 줄 수 있는 공정상의 변화나 방지시설의 개선사항을 고려하여 그 변화 시점을 기준으로 그 전과 그 후의 배출농도를 파악하고 배출계수를 구분하여 적용해야 할 것으로 판단된다.

Table 4.22에서는 "A"와 "B" 업체의 방지시설 변경 전과 후의 배출계수를 구분하여 2007년도 활동도 기준 배출량 변화를 살펴보았다.

"A"업체의 경우 방지시설 개선 후 PCDD/DFs는 90.4%, DL-PCBs는 83.3%의 감소율을 보이며, "B"업체의 경우에는 PCDD/DFs는 81.7%, DL-PCBs는 65.2%의 높은 감소율을 보이고 있다.

Table 4.22 Emissions change depend on improvement of pollution control facilities of "A" and "B"

		Not improvement	Improvement	Reduction Rate
A	PCDD/DFs (g WHO-TEQ/year)	29.1	2.8	90.4%
	DL-PCBs (g WHO-TEQ/year)	1.2	0.2	83.3%
B	PCDD/DFs (g WHO-TEQ/year)	43.8	8.0	81.7%
	DL-PCBs (g WHO-TEQ/year)	2.3	0.8	65.2%

V 결론

우리나라는 POPs로부터 국민의 건강과 재산상 피해를 방지하기 위하여 2001년 10월에 스톡홀름협약에 서명한 후 2007년 1월에 공식 가입(비준서 기탁)하였다. 이에 따라 POPs의 체계적인 관리 및 저감방안이 필요하였으며 2001년부터 매년 비소각시설에 대해 실측사업을 수행하여왔고, 2008년 1월에는 ‘잔류성유기오염물질 관리법’을 신설하여 본격적으로 POPs 물질을 규제하기 시작하였다.

본 연구에서처럼 철강분야에서 실측초기인 2001년과 2002년에 실측비율이 22.1%, 30.3% 정도일 경우 Semi Bottom-up Approach를 이용한 배출량과 Top-down Approach를 이용한 배출량에는 상당한 차이를 보이고 있으며, 2007년 실측 비율이 57.9%에 도달하면서 Semi Bottom-up Approach에 대한 Top-down Approach의 오차가 PCDD/DFs의 경우 12.6%, DL-PCBs의 경우 7.4%로 약 10% 내외의 오차를 보이고 있다.

따라서 향후 실측을 지속적으로 수행하여 Semi Bottom-up Approach에 대한 Top-down Approach의 오차를 일정 수준까지 줄여간다면 Top-down Approach 방법으로 국가배출량산출이 가능할 것이며 이에 따라 실측에 소요되는 많은 비용을 절감할 수 있을 것이다.

그리고 본 연구의 다이옥신 배출저감을 위한 공정개선을 통한 결과를 보면 국가정책이나 협약 또는 각종 법규 등에 의해 배출원의 공정개선 가능성이 있으며, 이러한 공정변화가 U-POPs 배출농도 수준의 급격한 변화를 가져오는 것으로 나타났다. 과거 소각시설의 경우에도 다이옥신의 법적규제대상이 2003년부터 중대형 이상의 모든 시설로 확대되면서 2004년도 소각시설 배출량이 2001년 대비 약 23.5% 수준으로 급감한 사례가 보고되었다(환경부, 2005b). 비소각시설의 경우에는 2008년 ‘잔류성유기오염물질 관리법’이 신설되면서부터 법적인 규제가 시작되었다.

따라서 법적인 규제에 의한 U-POPs 배출수준의 변화를 평가하기 위한 추가적

인 실측이 필요하며, 향후 Top-down Approach 방법으로 국가배출량 산출시 이러한 법적규제의 변화가 있는 배출원만을 별도로 실측을 수행하여 배출계수 산정에 반영해야한다.

또한 대표배출계수를 산출하는 방법에 있어서는 데이터의 적합치 여부를 판단하여 Outlier를 제거하는 방법이 고농도의 이상치에 의한 배출량 과대평가를 어느 정도 상쇄시킬 수 있는 방법이며, 일반적인 산술평균 보다는 배출량에 직접적인 영향인자인 활동도(제품생산량)를 가중치로 사용하는 가중평균의 방법이 더 효과적인 대표배출계수 산출방법이 될 수 있다.



참고문헌

- 국립환경과학원, 2003, PCBs 함유 폐기물의 적정관리방안에 관한 연구
- 김동환, 2005, 비의도적 잔류성 유기오염물질(UPOPs:OCDDs/DFs,PCBs,PAHs,HCB)의 자동차 배출특성 및 대기오염영향, 부경대학교 공학박사 학위논문
- 문동호, 2007, 노천소각 모의연소를 통한 다이옥신류 및 PAHs의 Profile 특성과 배출량 산정에 관한 연구, 부경대학교 공학박사 학위논문
- 박승준, 최용환, 2008, 국제환경규제가(RoHS) 국내 PCB제조 산업의 기술경쟁력에 미치는 영향분석
- 박지현, 2003, 낙동강 하구와 인근 해역의 표층퇴적물 중 PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs 및 PHAs의 분포특성과 기원, 부경대학교 공학석사 학위논문
- 산업자원백서, 2007
- 옥곤, 1997, 다이옥신 관리 기준 제정을 위한 조사 연구, 환경부
- 유재천, 2008, 대기오염 배출시설에서 PCDDs/PCDFs 및 Co-planar PCBs의 배출 특성 조사 및 배출계수 개발, 서울시립대학교 공학박사 학위논문
- 일본환경성, 1998~2008년 다이옥신배출목록
- 한국철강신문, 2002, 기초철강지식
- 환경관리공단, 2005, 다이옥신류 실측사업 수행을 통한 비소각시설의 U-POPs 배출량 추정
- 환경부, 2002a, 2001 다이옥신 실측사업 보고서
- 환경부, 2002b, 다이옥신 배출량산정기법 개발
- 환경부, 2003a, 2002 다이옥신 실측사업 보고서
- 환경부, 2003b, 잔류성유기오염물질(POPs) 배출원조사기법 개발
- 환경부, 2004a, 2003 다이옥신 실측사업 보고서
- 환경부, 2004b, 비의도적인 POPs 배출시설관리방안 마련연구(Ⅰ)
- 환경부, 2005a, 비의도적인 POPs 배출시설관리방안 마련연구(Ⅱ)

- 환경부, 2005b, 다이옥신 국가배출목록 최초 작성·발표(보도자료)
- 환경부, 2005c, 2004 다이옥신 실측사업 보고서
- 환경부, 2005d, 일본의 스톡홀름협약 국가이행계획서, 35-36
- 환경부, 2006a, 2005년 다이옥신 실측사업
- 환경부, 2007a, 부산물 POPs 배출목록 작성을 위한 연구
- 환경부, 2007b, 스톡홀름 협약 국가이행계획서 작성을 위한 전략 마련 연구
- 환경부, 2007c, 잔류성유기오염물질 공정시험방법
- 환경부, 2008, 2007년 부산물 POPs 배출목록 작성을 위한 연구
- 환경부, 2009, 스톡홀름협약 이행을 위한 국가이행계획서
- Cleverly D., Schaum J., Winters D., Schweer G., and O'Rourke K., 1998, Organohalogen Compounds, 36, 1-6
- Fiedler H., Swerev M., Nordsieck H., Dörr G., Hutzinger O., 1993, Organohal Compounds. 11, 221-228
- Guorui Liu, Minghui Zheng, Te Ba, Wenbin Liu, Li Guo, 2009, A preliminary investigation on emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from coke plants in China, Chemosphere, 75, 692-695
- <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/tabid/673/language/en-US/Default.aspx>
- <http://www.posco.co.kr>
- Jang, Y.G., 2001, Available from: <<http://www.ecoi.or.kr>>, in Korea
- Kutz F.W., Barnes, E.W. Brenthauer, D.P. Bottimore, and H. Greim, 1990, The international toxicity equalvalency factor method for estimating risk associated with exposure to complex mixtures of dioxins and related compounds, Toxicol. Environ. Chem., 26, 99-110
- Mackay, D., W.Y. Shiu and K.C. Ma, 1992, Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic

chemicals. Volume II. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans, Lewis publisher: Boca Raton, FL.

Hyo-Bang Moon, 2003, Fate of Dioxin and Dioxin-like Contaminants in the Coastal Environment of Korea, Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Pukyong National University.

Rappe C., Tysklind M., Fängmar I., Marklund S., Lindskog A. and Thaning L., 1993, Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2190-2197

UNEP, 1999, Dioxin and Furan inventories; national and regional emissions of PCDD/PCDF

UNEP, 2001, Stockholm Convention on POPs

UNEP, 2005, Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland, 7-10

UNEP, 2006, Guidelines on best available techniques and provisional guidance on the best environmental practice

UNEP, 2007, Guideline in the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants, UNEP Chemicals

US EPA, 1998, The inventory of sources of dioxin in the United States.

Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, W., Kubiak, T., Larsen, J., Van Leeuwen, R., Liem, A., Nolt, C., Petersen, R., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., Zacharewski, T., 1998, Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife, *Environ. Health Perspect.* 106, 775-792

Van den Berg, M., Birnbaum, L., Denison, M., De Vito, M., Farland, W.,

Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, d., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006, The 2005 WHO re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds, *Toxicol Sci.*, 93, 223-241

Yu, B.W., Jin, G.Z., Moon, Y.H., Kim, M.K., Kyoung, J.D., Chang, Y.S., 2005, Emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from metallurgy industries in S. Korea, *Chemosphere*, 62, 494-501



감사의 글

대학을 졸업하고 취직을 하면서 학업과는 이제 끝이라는 생각을 했었는데, 졸업 4년 만에 다시 학문의 길을 걸을 수 있도록 많은 조언과 격려를 해주신 옥곤 교수님께 감사의 말씀을 드립니다.

또한 그 길이 순탄치 않을 때마다 많은 도움과 지도를 아끼지 않았던 김영섭 교수님, 강임석 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

직장생활과 학업을 병행하면서 많은 어려움이 있을 때마다 너그러움으로 이해해 주신 팀장님 이하 동료 선배님들께도 깊은 감사를 드립니다. 특히 바쁜 와중에도 제게 본 논문을 완성할 수 있도록 시간적 배려를 해주셨던 황승만 차장님, 수많은 조언과 질타를 해주신 황태웅 과장님, 묵묵히 옆에서 지켜봐 주신 우리 sampling team 여러분께 고마움을 전합니다.

그리 긴 인생을 살지는 않았지만 제게 행복이라는게 얼마나 소중한 것인지를 일깨워 준 아들 건우, 건우 엄마, 어머니, 아버지, 장모님, 형, 형수, 처제, 조카 재원이, 인서, 여원, 처형 내외와 이 기쁨을 함께 하고 싶습니다. 특히 못난 아들 끝까지 믿고 지켜봐 주신 어머니, 아버지 정말 고맙습니다.

마지막으로 갑작스런 병환으로 병상에 누워계시는 우리 장모님, 힘내세요, 당신이 있어 우리 가족은 항상 행복합니다. 돌아오는 새해에는 예전처럼 우리가족 다시 오손 도손 행복하게 한 지붕아래에서 지낼 수 있을 거라 믿습니다. 절대 포기하지 마시고 힘내세요, 우리가족 모두 항상 어머님 곁에 함께 있습니다.