creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

폐기물소각시설 중
다이옥신의 배출특성에 관한 연구

2015년 8월

부경대학교 대학원

지구환경공학연협동과정

임 종 현

공학석사 학위논문

폐기물소각시설 중
다이옥신의 배출특성에 관한 연구

지도교수 옥 곤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2015년 8월

부경대학교 대학원

지구환경공학연협동과정

임 종 현

임종현의 공학석사 학위논문을 인준함

2015년 8월 21일

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

주 심 공학박사 김 동 환 (인)

위 원 수산학박사 최 창 근 (인)

위 원 공학박사 김 재 진 (인)

<목 차>

List of Tables ····· iii

List of Figures ····· v

Abstract ····· vii

1. 서론 ····· 1

1.1 연구배경 및 목적 ····· 1

1.2 이론적 고찰 ····· 3

1.2.1 다이옥신의 개요 ····· 3

1.2.2 다이옥신의 독성학적 특성 ····· 8

1.3 국내 폐기물 처리 분야의 현황 ····· 9

2. 실험방법 ····· 13

2.1 시료 채취 및 전처리 ····· 13

2.1.1 조사대상 시설 ····· 13

2.1.2 시료 채취방법 ····· 15

2.1.3 시료 추출방법 ····· 15

2.1.4 시료 정제방법 ····· 15

2.2 분석조건 및 방법 ····· 17

3. 결과 및 고찰 ····· 18

3.1 폐기물시설별 다이옥신 배출 특성 ····· 18

3.1.1 폐기물시설별 다이옥신 농도 수준 및 특성 ····· 18

3.1.2 폐기물시설별 다이옥신의 독성적 접근 ····· 24

3.2 소각규모별 다이옥신 배출 특성 ····· 32

3.2.1 소각규모별 다이옥신 농도 수준 ····· 32

3.2.2 소각규모별 다이옥신 배출 특성 ····· 37

3.3 주성분분석을 통한 다이옥신 배출특성 ····· 41

3.4 다이옥신의 배출량 ····· 43

4. 결론 및 요약 ····· 50
참고문헌 ····· 53

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

<List of Tables>

Table 1. Isomeric distribution of PCDD/DFs(Modified from Rappe, 1978) ·····5
Table 2. Physical and chemical properties of PCDD/DFs ·····6
Table 3. Treatment method of industrial waste ·····10
Table 4. Treatment method of municipal waste ·····11
Table 5. Information of collected samples ·····14
Table 6. Concentration range of Dioxins for classification of industrial waste incinerator ·····19
Table 7. Concentration range of Dioxins for classification of industrial specific waste incinerator ·····20
Table 8. Concentration range of Dioxins for classification of medical waste incinerator ·····21
Table 9. Concentration range of Dioxins for classification of municipal waste incinerator ·····22
Table 10. I-TEQ Concentration of Dioxins of industrial waste incinerator ·····25
Table 11. I-TEQ Concentration of Dioxins of industrial specific waste incinerator ·····26
Table 12. I-TEQ Concentration of Dioxins of medical waste incinerator ·····27
Table 13. I-TEQ Concentration of Dioxins of municipal waste incinerator ·····28
Table 14. Concentration range of Dioxins for classification of APCD Class 1 ·····33
Table 15. Concentration range of Dioxins for classification of APCD Class 2 ·····34
Table 16. Concentration range of Dioxins for classification of APCD Class 3 ·····35
Table 17. Emission factor, Activity and air emission amount of Dioxins ·····46
Table 18. Emission factor, Activity and air emission amount of dioxins

applying I-TEF ····· 46
Table 19. Change of emission amount of dioxins applying I-TEF ····· 48

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

<List of Figures>

Fig 1. Molecular structures of toxic 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs. ····· 7
Fig 2. method changes of industrial solid waste. ····· 12
Fig 3. method changes of municipal solid waste. ····· 12
Fig 4. Multi-layer silica gel column chromatography(upper) an activated alumina column chromatography(lower) for PCDD/DFs analysis. ····· 16
Fig 5. Concentration of Dioxins homologue in waste incinerator(upper left : industrial specific waste incinerator, upper right : industrial waste incinerator, lower left : municipal waste incinerator, lower right : medical waste incinerator). ····· 23
Fig 6. I-TEQ Dioxins profile patten in waste incinerator(upper left : industrial specific waste incinerator, upper right : industrial waste incinerator, lower left : municipal waste incinerator, lower right : medical waste incinerator). ····· 29
Fig 7. I-TEQ Dioxins profile patten in industrial waste incinerator(Top : 성기호, 2012. 폐기물 소각시설의 다이옥신에 대한 배출원 정의 및 배출특성, Bottom : this study). ····· 30
Fig 8. I-TEQ Dioxins profile patten in municipal waste incinerator(Top : 성기호, 2012. 폐기물 소각시설의 다이옥신에 대한 배출원 정의 및 배출특성, Bottom : this study). ····· 31
Fig 9. Concentration deviation of Dioxins for classification of APCD. ····· 36
Fig 10. Concentration of 17 congener dioxin in each APCD. ····· 38
Fig 11. TEQ concentration of 17 congener dioxin in each APCD group. ····· 40
Fig 12. Principal component analysis of waste incinerators. ····· 42
Fig 13. Emission Ratio of Air emission amount of dioxins for classification of APCD. ····· 49
Fig 14. Emission Ratio of Air emission amount of dioxin applying I-TEF for

classification of APCD. ····· 49

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Emission characteristic of dioxin(PCDD/DFs) in waste incinerator

Jong-hyeon Lim

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

Abstract

This study was executed to figure out source identification and emission characteristics of PCDD/DFs discharged from waste incinerators (industrial waste incinerator, industrial specific waste incinerator, medical incinerator, municipal waste incinerator).

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated

dibenzofurans (PCDFs) in flue gas form waste incinerators in Korea were estimated using stack sampler and high resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometer (HRGC/HRMS).

17 of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs were investigated to levels and congener profiles in flue gas from waste incinerators with different size and air pollution control device (APCD) systems.

The results of PCDD/DFs showed the levels of 0.2~100.2 ng/Nm^3 of APCD Class 1, 0.4~96.4 ng/Nm^3 of APCD Class 2 and 0~50.4 ng/Nm^3 of APCD Class 3.

The concentrations of PCDD/DFs applying I-TEF value were 2.7~7878.06 pg I-TEQ/m^3 of APCD Class 1, 37.65~7647.63 pg I-TEQ/m^3 of APCD Class 2 and 0~1765.21 pg I-TEQ/m^3 of APCD Class 3.

According to the emission assessment results by incineration quantity and air pollution control device (APCD), PCDD/DFs emission levels in large size facilities were the highest value, on the other habd it was the lowest level from small size facilities, however emission of PCDD/DFs applying I-TEF value level in medium size faculities were the highest value.

1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

현대 사회는 산업화 및 인구 증가, 도심의 인구 집중에 의해 사회구조 및 생활양식에 변화를 일으켰다. UNEP(제4차 지구환경전망보고서, 2007)에 의하면 세계 인구의 절반 이상이 도시에 거주하고 있으며 2025년에는 약 60%, 2050년에는 약 70%가 도시에 거주할 것으로 예측하고 있다. 도시 생활의 영위를 위하여 산업과 경제활동 등을 위한 에너지의 확보를 위한 연료의 사용 및 광범위하게 활용되는 합성화학물질 등은 최종적으로 대기 중으로 방출되어 호흡을 통한 인체에 폭로되어 유해성을 동반하게 된다. 이는 도시 생활환경의 안전성을 확보해 나가야 하는 필요성을 내포하고 있다. 그리고 생활용품 등의 대량 생산 및 소비와 함께 폐기물 발생의 증가를 초래하였다. 인간 생활의 편의를 위한 신제품들은 다양한 합성화학물질을 포함하고 있기 때문에 발생되는 폐기물이 양적·질적 측면에서 다양하게 변화하고 있다.

폐기물 처리 방법으로 과거에는 매립을 주로 처리하였으나, 이미 운영 중인 매립 시설에 대한 수명 연장과 매립지의 확보가 어려워져 국토의 효율적인 이용의 일환으로 소각 처리 시설의 필요성이 요구되었으며 소각시설 기술의 향상으로 90년대 중반부터 현재까지 소각, 재활용처리량이 상대적으로 증가하고 있다.

소각처리 후 발생하는 배출가스에는 각종 대기오염 물질이 발생하고 배출, 이동, 확산 및 반응 하면서 대기오염과 인체에 많은 영향을 주고 있다. 이 중 독성이 강하고 인체에 유해한 물질 중 하나인 다이옥신은 1970년대 네덜란드의 도시 고형 폐기물 소각로에서 처음으로 검출된 이후(Olie et

al., 1977), 전 세계적으로 관심이 증가하였다.

국내에서는 다이옥신의 관리에 관한 사항을 잔류성 유기오염물질관리법에서 다루고 있으며 2006년부터 다이옥신 국가배출목록(Inventory)를 작성하여 발표하고 있다. 다이옥신 배출 제어 및 감축을 위해 1997년부터 1일 처리용량 50ton이상인 대형 소각시설에 대해 기존 소각장은 0.5 ng-TEQ/N㎥, 신설 소각로에 대해서는 0.1 ng-TEQ/N㎥을 적용하였고 2006년 1월부터 소각용량 25 kg/hr 이상의 모든 시설에 대한 배출기준을 적용하여 규제하고 있다.

본 연구에서는 폐기물 소각시설에서 다이옥신의 배출수준 및 배출특성을 파악하여 보다 정확한 연구 자료를 제시하며 배출량 산정을 통한 국내 현황의 파악과 관리를 위한 기초자료 축적에 도움이 되고자 한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

1.2 이론적 고찰

1.2.1 다이옥신의 개요

다이옥신은 벤젠 고리에 염소를 포함하고 있는 화합물로서 두 개의 벤젠환 가운데 산소가 두 개 연결된 다이옥신계 화합물(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)과 산소가 하나 연결된 퓨란계 화합물(Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)을 통칭하여 일반적으로 다이옥신류(PCDD/DFs)라고 표기한다.

특히 PCDD/DFs의 이성체 중에서도 생물에 대한 독성영향이 강한 17종의 2,3,7,8-치환 이성체 (2,3,7,8-substituted congener)가 존재하며, 이들 중 가장 독성이 강한 것이 2,3,7,8-TCDD이다. 위에서 언급한 17종에 대해서는 2,3,7,8-TCDD에 대한 상대적인 독성으로 계수를 산정하여 독성등가량(Toxicity equivalency quantity, TEQ)로 표시한다. 최근에 나온 WHO-TEQ의 경우 29종으로서 I-TEQ인 17종 보다 더 많은 이성체를 제시하고 있지만 현재 법적 기준치는 I-TEQ를 적용하고 있기 때문에 본 연구에서는 I-TEQ를 활용 하였다.

PCDDs/DFs는 동물 실험을 통해 발암성, 생식독성, 기형성, 간독성, 갑상선 및 심장기능 장애 등의 독성이 강한 것으로 알려져 있다(Mocarelli et al., 1996; WHO, 1997; US EPA, 2004).

다이옥신의 생성기전은 일반적으로 산소와 염소가 존재하는 상황에서 여러 가지 유기물이 연소하는 과정 및 연소 후 일정 온도의 조건에서 생성되는 것으로 알려져 있으므로 가장 대표적인 생성원인이 연소공정에 해당되며, 특히 폐기물 소각이 주요한 발생기전으로 평가되고 있다.

PCDD/DFs의 이성체 분포, 물리·화학적인 특성을 Table 1과 2에 나타내

었으며, 독성을 가지는 17종의 PCDD/DFs와 이성체의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

Table 1. Isomeric distribution of PCDD/DFs(Modified from Rappe, 1978)

PCDDs					PCDFs			
No. of Cl	Homologue	Molecular Formula	Molecular Weight	No. of Isomer	Homologue	Molecular Formula	Molecular Weight	No. of Isomer
1	MCDD	$C_{12}H_7ClO_2$	218	2	MCDF	$C_{12}H_7ClO$	202	4
2	DCDD	$C_{12}H_6Cl_2O_2$	252	10	DCDF	$C_{12}H_6Cl_2O$	236	16
3	TrCDD	$C_{12}H_5Cl_3O_2$	286	14	TrCDF	$C_{12}H_5Cl_3O$	270	28
4	TeCDD	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	320	22	TeCDF	$C_{12}H_4Cl_4O$	304	38
5	PeCDD	$C_{12}H_3Cl_5O_2$	354	14	PeCDF	$C_{12}H_3Cl_5O$	338	28
6	HxCDD	$C_{12}H_2Cl_6O_2$	388	10	HxCDF	$C_{12}H_2Cl_6O$	372	16
7	HpCDD	$C_{12}HCl_7O_2$	422	2	HpCDF	$C_{12}HCl_7O$	406	4
8	OCDD	$C_{12}Cl_8O_2$	456	1	OCDF	$C_{12}Cl_8O$	440	1
MCDD ~ OCDD				75	MCDF ~ OCDF			135

Table 2. Physical and chemical properties of PCDD/DFs

(Mackay et al., 1992)

Items	PCDDs	PCDFs
Melting Point	89 - 322	184 - 258
Boiling Point	284 - 510	375 - 537
Vapor Pressure(Pa)	1.1×10^{-10} - 0.017	5×10^{-10} - 3.9×10^{-4}
Solubility(mg/m3)	74×10^{-6} - 417	1.16×10^{-3} - 14.5
Log Kow	4.3 - 8.2	5.4 - 8.0
Half Life in Air	2days - 3weeks	1 - 3weeks
Half Life in Water(year)	2days - 8months	3weeks - 8months
Half Life in Soil(year)	2months - 6years	8months - 6years
Half Life in Sediment(year)	8months - 6years	2 - 6years

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

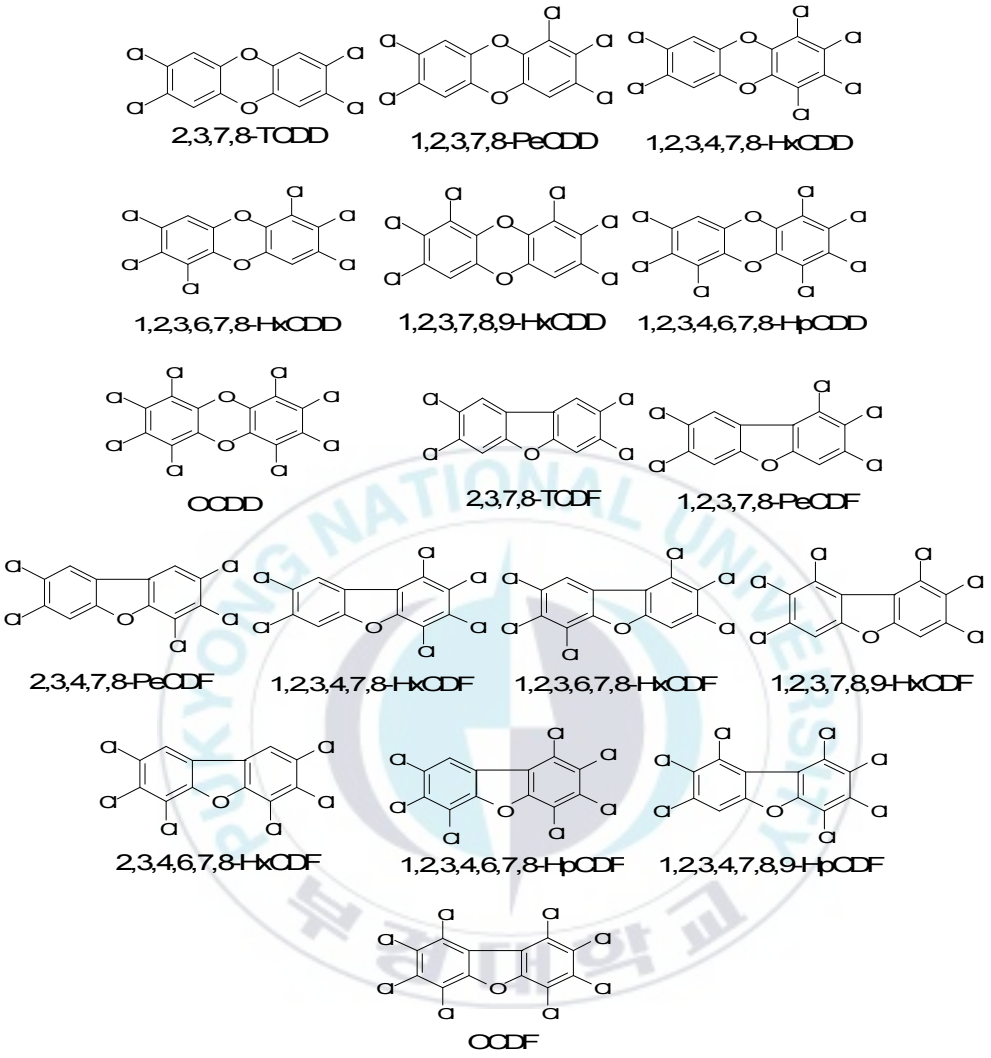

Fig. 2. Molecular structures of toxic 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs.

1.2.2 다이옥신의 독성학적 특성

다이옥신은 일반적인 환경오염물질들과는 달리 직접적으로 효소나 유전자에 작용하여 유해한 영향을 나타내는 것이 아니라 세포내의 수용체와 결합하는 형태로 생물에 다종, 다양한 독성을 일으키는 내분비교란물질(Endocrine disruptor chemicals, EDCs) 중 최우선 대상 화학종으로 알려져 있다(IARC, 1997).

다이옥신의 독성을 평가하기 위한 발암성 분류를 보면 미국 EPA에서는 A1 Group(인간에게 암을 일으킨다는 증거가 충분히 있는 물질 그룹)으로서 가장 높은 독성 그룹에 포함되고 있으며, 국제암연구센터(International Agency for Research on Caner, IARC)에서도 사람의 경우에 있어서 발암성에 대하여 2,3,7,8 위치의 다이옥신 이성체를 가장 높은 독성 그룹인 Group 1로 분류하고 있다.

NTP(National toxicology program)에서는 발암에 있어 영향이 없는 양(No observed adverse effect level, NOAEL)으로 1ng/kg/day를 제시하고 있으며, 최소독성량(Lowest observed adverse effect level, LOAEL)으로서는 1.4ng/kg/day로 정하고 있다. 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 1990년 인간의 일일섭취허용량(Tolerable daily Intake; TDI)을 1~4 pq-TEQ/kg/day으로 제안하고 있다(WHO. 1991).

생식독성에 있어서는 2,3,7,8-TCDD가 효소, 성장인자, 호르몬 및 이들에 대한 수용체에 영향을 주어 호르몬의 균형을 변화시키는 내분비 교란인자로 작용한다고 알려져 있다.

1.3 국내 폐기물 처리 분야의 현황

2013년 총 폐기물 발생량은 1일 382,081톤으로, 2012년(382,009 톤/일) 대비 약 0.02%증가하였다. 폐기물 구성비는 건설폐기물 48.0%, 사업장배출시설폐기물 39.2%, 생활폐기물 12.8%로 보고되었다.

사업장배출시설폐기물의 재활용율은 75.6%로 전년(76.5%) 대비 0.9% 감소, 소각율은 6.2%로 전년(6.5%) 대비 0.3% 감소, 매립율은 16.4%로 전년(14.9%) 대비 1.5% 증가한 것으로 나타났고 생활폐기물의 재활용율은 59.1%로 전년도와 동일, 소각율은 25.3%로 전년(25.0%) 대비 0.3%증가, 매립율은 15.6%로 전년(15.9%) 대비 0.3% 감소한 것으로 나타났다.

사업장배출시설폐기물과 생활폐기물의 처리방법 별 변화 추이를 Fig. 2와 3, Table 3과 4에 표시하였다.

Table 3. Treatment method of industrial waste

(unit: ton/day)

	'08		'09		'10		'11		'12		'13	
	ton	%	ton	%	ton	%	ton	%	ton	%	ton	%
Total	130,777	100	123,604	100	137,875	100	137,961	100	146,390	100	149,815	100.0
Reclamation	24,285	18.6	27,531	22.3	23,309	16.9	23,037	16.7	21,802	14.9	24,629	16.4
Incineration	6,937	5.3	6,926	5.6	7,983	5.8	8,307	6.0	9,570	6.5	9,339	6.2
Recycle	92,615	70.8	82,155	66.5	99,627	72.3	100,750	73.0	111,974	76.5	113,238	75.6
Ocean dumping	6,940	5.3	6,992	5.6	6,956	5.0	5,867	4.3	3,044	2.1	2,609	1.8

Table 4. Treatment method of municipal waste

(unit: ton/day)

	'08		'09		'10		'11		'12		'13	
	ton	%	ton	%	ton	%	ton	%	ton	%	ton	%
Total	52,072	100	50,906	100	49,159	100	48,934	100	48,990	100	48,728	100
Reclamation	10,585	20.3	9,471	18.6	8,797	17.9	8,391	17.2	7,778	15.9	7,613	15.6
Incineration	10,349	19.9	10,309	20.3	10,609	21.6	11,604	23.7	12,261	25.0	12,331	25.3
Recycle	31,138	59.8	31,126	61.1	29,753	60.5	28,939	59.1	28,951	59.1	28,784	59.1

Fig. 2. Change of treatment ratio of industrial solid waste.

Fig. 3. Change of treatment ratio of municipal solid waste.

2. 실험방법

2.1 시료 채취 및 전처리

2.1.1 조사대상 시설

국내의 경우 소각시설에서의 소각용량이 클수록 다이옥신 배출에 대하여 엄격한 기준이 적용되고 있으므로 소각용량이 클수록 다이옥신 배출억제를 위한 대기오염방지시설(Air Pollution Control Devices, APCD)이 적용되고 있다. 이러한 방지시설 수준 및 소각용량에 따른 다이옥신류의 배출특성 및 배출량 평가를 위하여 본 연구에서는 조사대상 시설을 크게 3가지로 분류하여 접근하였다.

일반적으로 소각시설의 용량이 고용량일수록 그만큼 배출허용기준이 엄격해지므로 방지시설의 적용 수준도 높아진다. 따라서 조사대상 소각시설은 방지시설의 적용 수준 및 소각로의 용량에 따라 APCD Class1~APCD Class3 으로 나누고 각 용량별 대표소각시설 30곳씩 선정하여 총 90개 소각시설에서 시료를 채취하였다.

APCD Class 1(소각용량: 0.05이상~0.2미만 ton/hr)은 반건식반응기와 원심력집진기 정도가 적용된 소각시설이고 APCD Class 2(소각용량: 0.2이상~2미만 ton/hr)은 APCD Class 1 수준에서 여과집진설비가 추가된 수준의 소각시설분류이다. APCD Class 3(소각용량: 2 이상 ton/hr)은 일반적으로 대형소각시설로써 기본적으로 4개 이상의 고성능 대기오염방지시설을 적용하고 있는 시설로써 분류되었다. 각 APCD Class별 시료개수, 소각용량 및 적용된 주요 대기오염방지시설 정보를 Table. 5에 나타내었다.

APCD Class에 따라 분류된 총 90개 시료를 폐기물 성상에 따라 재분류한 결과 사업장폐기물 소각시설 83시설(일반 65시설, 지정 15시설, 의료 3시설), 생활폐기물 소각시설 7시설로 분류되었다.

Table 5. Information of collected samples

	Sample numbers (n=90)	Burner capacity (ton/hr)	Air pollution control devices
APCD Class 1	30	0.05 ~ 0.2	SDR + Cy
APCD Class 2	30	0.2 ~ 2	SDR + Cy(EP) + BF
APCD Class 3	30	2 ~	SDR + Cy(EP) + (AC) + BF + (WS)

* SDR(Semi Dry Reactor), Cy(Cyclone), EP(Electrostatic Precipitator), BF(Bag Filter), AC(Activity Carbon), WS(Wet Scrubber).

2.1.2 시료 채취 방법

시료 채취는 잔류성유기오염물질 시험방법(한국 잔류성유기오염물질 시험방법. 2007)에 명기된 다이옥신류의 시료채취 방법과 동일한 방법으로 채취하였으며, 시료채취 회수율 평가를 위하여 채취 직전 시료채취용 XAD-2에 내부표준물질(ED-2522, CIL Inc.) 2 ng을 주입한 뒤 채취를 수행하였다. 본 연구의 시료채취 및 분석 대상화학종은 총 210종의 다이옥신 중 독성등가환산계수를 가지는 17종을 기본 화학종으로 하였다.

2.1.3 시료 추출방법

채취된 시료 중 고상시료는 속실렛 추출장치를 사용하여 톨루엔 (300 mL*16hr) 으로 추출하였으며, 액상시료는 분액여두를 사용하여 톨루엔으로 (100 mL ×2회) 액-액 추출하였다. 추출된 시료는 정제를 위하여 n-헥산으로 용매 전환을 하였다.

2.1.4 시료 정제방법

다이옥신 분석 시료는 용매 전환된 시료에 내부표준물질(EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada) 1 ng을 주입하여 방해물질 제거를 위하여 Fig. 4의 다층 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (Multi-layer silica gel column chromatography: 70-230 mesh, Merck)를 사용하여 정제하였다. 충진된 칼럼은 n-Hexane으로 예비세정을 한 후, 용매전환된 시료를 천천히 주입한 후 3mL씩 2회 세정하여 재 주입하고, n-Hexane 120mL로 용출하였다. 농축된 시료를 Fig. 4에 나타낸 600℃에서 24시간 활성화된 알루

미나 칼럼 크로마토그래피(Activated alumina column chromatography: 70-230 mesh, Merck)를 통과시켜 정제하였다. 최종 알루미나 칼럼을 통과한 시료 중 첫 번째 분획에선 3% CH_2Cl_2/n-Hexane 70mL로 용출시키고 두 번째 분획에선 50% CH_2Cl_2/n-Hexane 80mL로 용출하였다.

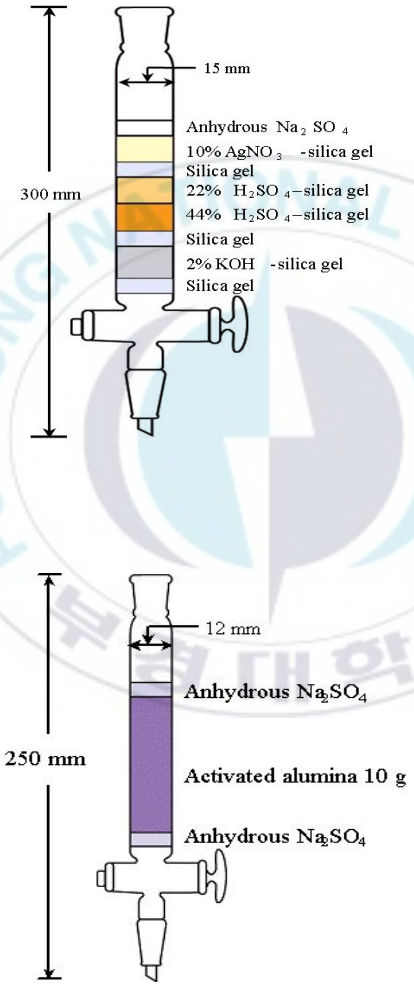

Fig. 5. Multi-layer silica gel column chromatography(upper) an activated alumina column chromatography(lower) for PCDD/DFs analysis.

2.2 분석조건 및 방법

최종 농축된 시료는 고분해능 가스크로마토그래피(High resolution gas chromatography, HRGC)와 JMS 700D 고분해능 질량분석계(High resolution mass spectroscopy, HRMS)를 사용하여 분석하였다. 다이옥신의 각 동족체별 2개의 이온을 이용한 선택적 이온검출법 (Selected ion monitoring, SIM)과 첨가된 내부표준물질과 실제 시료 중 PCDD/DFs의 크로마토그램 피크 면적과의 상대반응계수(Relative response factor, RRF)를 구하여 정성/정량하였다. 또한 염소 치환 수가 4~6개인 화합물은 SP-2331 모세관 칼럼 (60 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.2 μm thickness, Supelco)을 사용하여 분석하였고 염소 치환 수가 7~8개인 화합물은 HP-5MS 모세관 칼럼 (30 m length, 0.32 mm inner diameter, 0.25 μm thickness, J&W Scientific)을 사용하여 분석하였다. 이온화에너지는 38 eV를 사용하였으며, 분해능은 10,000이상에서 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폐기물시설별 다이옥신 배출 특성

3.1.1 폐기물시설별 다이옥신 농도 수준 및 특성

사업장폐기물 소각시설 83시설(일반 65시설, 지정 15시설, 의료 3시설), 생활폐기물 소각시설 7시설에 대한 다이옥신의 배출 농도를 살펴보면, 사업장일반폐기물 소각시설의 PCDD/DFs의 농도는 0.00~100,191.23 pg/Nm^3(평균 11,904.29 pg/Nm^3), 사업장지정폐기물 소각시설의 농도는 0.00~38,201.47 pg/Nm^3(평균 6,029.43 pg/Nm^3), 사업장의료폐기물 소각시설의 농도는 485.74~1,776.90 pg/Nm^3(평균 987.14 pg/Nm^3)으로 나타났으며, 생활폐기물 소각시설의 농도는 376.57~27,152.75 pg/Nm^3(평균 6,019.93 pg/Nm^{3}으로 나타났다. 각 소각시설 별 농도를 Tables 6~9에 나타내었다.

폐기물 소각에 의하여 배출되는 주요 17종 다이옥신 화학종은 사업장폐기물 소각시설과 생활폐기물 소각시설 모두 저염화 다이옥신의 배출이 상대적으로 낮게 나타났고, 사업장일반폐기물과 사업장지정폐기물 소각시설의 경우 1,2,3,4,6,7,8-HPCDF가 가장 높은 농도를 보였고, 사업장의료폐기물 소각시설의 경우 2,3,7,8-TCDF의 농도가 가장 높게, 생활폐기물 소각시설의 경우 2,3,4,7,8-PCDF의 농도가 가장 높게 나타났다. 각 소각시설 별 주요 17종 다이옥신 화학종을 Figs. 5~8에 나타내었다.

Table 6. Concentration range of Dioxins congener for classification of industrial waste incinerator

(unit: pg/Nm^3)

	Min.	Ave.	Max.	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	45.50	411.62	89.20
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	159.51	1,895.57	350.41
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	130.59	1,958.00	334.05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	221.61	4,180.59	595.29
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	165.60	3,270.75	462.49
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	1,230.26	21,109.87	3,257.11
OCDD	0.00	1,575.19	27,175.84	4,355.36
2,3,7,8-TCDF	0.00	561.13	5,080.34	955.39
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00	579.22	4,939.39	975.95
2,3,4,7,8-PeCDF	0.00	990.79	7,623.88	1,748.45
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.00	485.35	3,731.21	843.55
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00	854.97	7,878.20	1,518.85
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	101.60	894.39	181.41
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	885.23	9,168.83	1,755.57
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.00	2,297.48	23,734.43	4,540.07
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00	322.41	2,829.15	600.71
OCDF	0.00	1,297.86	18,284.15	3,173.53
Total Conc.	0.00	11,904.29	100,191.23	22,088.38

Table 7. Concentration range of Dioxins congener for classification of industrial specific waste incinerator

(unit: pg/Nm^3)

	Min.	Ave.	Max.	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	7.20	52.11	13.39
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	39.59	223.35	59.37
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	48.09	365.94	89.28
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	92.86	673.99	163.76
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	48.05	350.56	85.33
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	610.90	4,996.63	1,210.00
OCDD	0.00	839.97	5,914.86	1,462.62
2,3,7,8-TCDF	0.00	113.09	529.49	150.49
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00	166.50	678.27	201.14
2,3,4,7,8-PeCDF	0.00	273.61	1,181.64	340.48
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.00	212.50	1,286.62	322.60
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00	353.88	1,910.02	490.00
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	56.41	400.63	102.09
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	447.05	2,507.08	683.52
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.00	1,431.52	9,190.14	2,345.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00	248.37	2,060.21	513.87
OCDF	0.00	1,039.86	5,879.95	1,865.55
Total Conc.	0.00	6,029.43	38,201.47	9,826.29

Table 8. Concentration range of Dioxins congener for classification of medical waste incinerator

(unit: pg/Nm^3)

	Min.	Ave.	Max.	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	13.48	40.45	19.07
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	20.95	62.85	29.63
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	37.55	56.90	83.74	19.59
OCDD	19.29	43.73	65.43	18.93
2,3,7,8-TCDF	48.01	223.62	571.25	245.82
1,2,3,7,8-PeCDF	40.19	116.79	265.80	105.38
2,3,4,7,8-PeCDF	59.36	146.25	311.80	117.11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	18.29	41.37	78.24	26.34
1,2,3,6,7,8-HxCDF	36.75	79.54	146.02	47.65
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,7,8,9-HxCDF	55.10	75.60	95.53	16.51
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	102.44	138.79	187.88	36.02
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6.76	9.99	13.62	2.81
OCDF	12.50	20.13	28.51	6.56
Total Conc.	485.74	987.14	1,776.90	565.18

Table 9. Concentration range of Dioxins congener for classification of municipal waste incinerator

(unit: pg/Nm^3)

	Min.	Ave.	Max.	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	98.77	534.56	179.47
1,2,3,7,8-PeCDD	5.51	231.19	1,129.87	373.80
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	83.12	346.44	119.40
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	121.55	489.04	169.59
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	95.18	388.12	134.45
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	227.85	518.56	215.28
OCDD	0.00	156.01	466.48	149.80
2,3,7,8-TCDF	19.19	736.62	4,107.58	1,381.27
1,2,3,7,8-PeCDF	21.10	690.33	3,769.30	1,265.15
2,3,4,7,8-PeCDF	27.79	1,048.96	5,569.36	1,868.13
1,2,3,4,7,8-HxCDF	14.30	399.89	2,019.00	679.03
1,2,3,6,7,8-HxCDF	23.88	757.75	3,839.28	1,289.60
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	49.05	238.02	85.28
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	502.44	2,095.65	733.44
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	19.01	594.05	1,796.49	684.65
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2.77	85.39	260.56	97.07
OCDF	0.00	141.78	530.52	171.30
Total Conc.	376.57	6,019.93	27,152.75	8,948.80

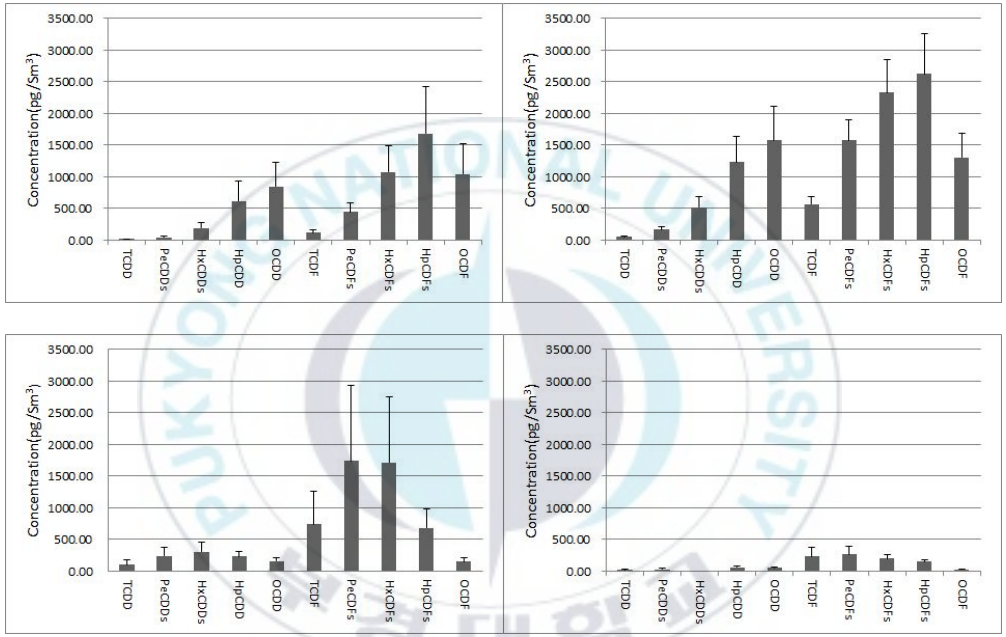

Fig. 5. Concentration of Dioxins homologue in waste incinerator(upper left : industrial specific waste incinerator, upper right : industrial waste incinerator, lower left : municipal waste incinerator, lower right : medical waste incinerator).

3.1.2 폐기물시설별 다이옥신의 독성적 접근

소각시설별 다이옥신 농도를 TEQ에 적용하였을 경우 사업장일반폐기물 소각시설의 PCDD/DFs 농도는 0.00~7,878.06 pg-TEQ/Nm^3(평균 1,031.59 pg-TEQ/Nm^3), 사업장지정폐기물 소각시설의 농도는 0.00~1,765.21 pg-TEQ/Nm^3(평균 334.11 pg-TEQ/Nm^3), 사업장의료폐기물 소각시설의 농도는 49.51~331.94 pg-TEQ/Nm^3(평균 147.06 pg-TEQ/Nm^3)으로 나타났으며, 생활폐기물 소각시설의 농도는 29.00~5,449.36 pg-TEQ/Nm^3(평균 1,057.29 pg-TEQ/Nm^{3}으로 나타났다. 각 소각시설 별 농도를 Tables 10~13에 나타내었다.

소각시설별 17종 화학종의 배출 프로파일 패턴을 비교한 결과 주요 검출 화학종의 검출 수준 및 검출 경향은 사업장일반폐기물 소각시설과 사업장지정폐기물 소각시설, 사업장의료폐기물 소각시설과 생활폐기물 소각시설이 각각 유사한 결과를 보였다. 사업장일반폐기물 소각시설과 사업장지정폐기물 소각시설은 HpCDFs가 가장 높게 나타났고 사업장의료폐기물 소각시설과 생활폐기물 소각시설은 PeCDFs가 가장 높게 나타났다. 17종 화학종의 배출 프로파일 패턴은 Figs. 9~12에 나타내었다.

폐기물 시설 중 사업장일반폐기물 소각시설과 생활폐기물 소각시설의 패턴과 타 연구 자료의 배출 프로파일 패턴을 Figs. 13, 14에 나타내었다. 비교 결과 상당히 유사한 패턴을 보이는 것을 알 수 있었다.

Table 10. I-TEQ Concentration of Dioxins congener of industrial waste incinerator

(unit: pg I-TEQ/m^3)

	Min.	Ave.	Max.	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	45.50	411.62	89.20
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	79.75	947.78	175.20
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	13.06	195.80	33.41
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	22.16	418.06	59.53
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	16.56	327.08	46.25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	12.30	211.10	32.57
OCDD	0.00	1.58	27.18	4.36
2,3,7,8-TCDF	0.00	56.11	508.03	95.54
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00	28.96	246.97	48.80
2,3,4,7,8-PeCDF	0.00	495.39	3,811.94	874.23
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.00	48.54	373.12	84.35
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00	85.50	787.82	151.89
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	10.16	89.44	18.14
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	88.52	916.88	175.56
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.00	22.97	237.34	45.40
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00	3.22	28.29	6.01
OCDF	0.00	1.30	18.28	3.17
Total Conc.	0.00	1,031.59	7,878.06	1,810.33

Table 11. I-TEQ Concentration of Dioxins congener of industrial specific waste incinerator

(unit: pg I-TEQ/m^3)

	Min.	Ave.	Max.	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	7.20	52.11	13.39
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	19.80	111.67	29.68
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	4.81	36.59	8.93
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	9.29	67.40	16.38
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	4.80	35.06	8.53
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	6.11	49.97	12.10
OCDD	0.00	0.84	5.91	1.46
2,3,7,8-TCDF	0.00	11.31	52.95	15.05
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00	8.33	33.91	10.06
2,3,4,7,8-PeCDF	0.00	136.80	590.82	170.24
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.00	21.25	128.66	32.26
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00	35.39	191.00	49.00
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	5.64	40.06	10.21
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	44.71	250.71	68.35
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.00	14.32	91.90	23.45
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00	2.48	20.60	5.14
OCDF	0.00	1.04	5.88	1.87
Total Conc.	0.00	334.11	1,765.21	466.17

Table 12. I-TEQ Concentration of Dioxins congener of medical waste incinerator

(unit: pg I-TEQ/m^3)

	Min.	Ave.	Max.	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	13.48	40.45	19.07
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	10.48	31.43	14.81
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.38	0.57	0.84	0.20
OCDD	0.02	0.04	0.07	0.02
2,3,7,8-TCDF	4.80	22.36	57.13	24.58
1,2,3,7,8-PeCDF	2.01	5.84	13.29	5.27
2,3,4,7,8-PeCDF	29.68	73.12	155.90	58.56
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.83	4.14	7.82	2.63
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3.68	7.95	14.60	4.76
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5.51	7.56	9.55	1.65
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.02	1.39	1.88	0.36
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.07	0.10	0.14	0.03
OCDF	0.01	0.02	0.03	0.01
Total Conc.	49.51	147.06	331.94	130.80

Table 13. I-TEQ Concentration of Dioxins congener of municipal waste incinerator

(unit: pg I-TEQ/m^3)

	Min.	Ave.	Max.	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	98.77	534.56	179.47
1,2,3,7,8-PeCDD	2.76	115.59	564.93	186.90
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	8.31	34.64	11.94
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	12.16	48.90	16.96
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	9.52	38.81	13.45
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	2.28	5.19	2.15
OCDD	0.00	0.16	0.47	0.15
2,3,7,8-TCDF	1.92	73.66	410.76	138.13
1,2,3,7,8-PeCDF	1.06	34.52	188.47	63.26
2,3,4,7,8-PeCDF	13.90	524.48	2,784.68	934.06
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.43	39.99	201.90	67.90
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.39	75.78	383.93	128.96
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	4.91	23.80	8.53
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	50.24	209.57	73.34
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.19	5.94	17.96	6.85
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.03	0.85	2.61	0.97
OCDF	0.00	0.14	0.53	0.17
Total Conc.	29.00	1,057.29	5,449.36	1,821.87

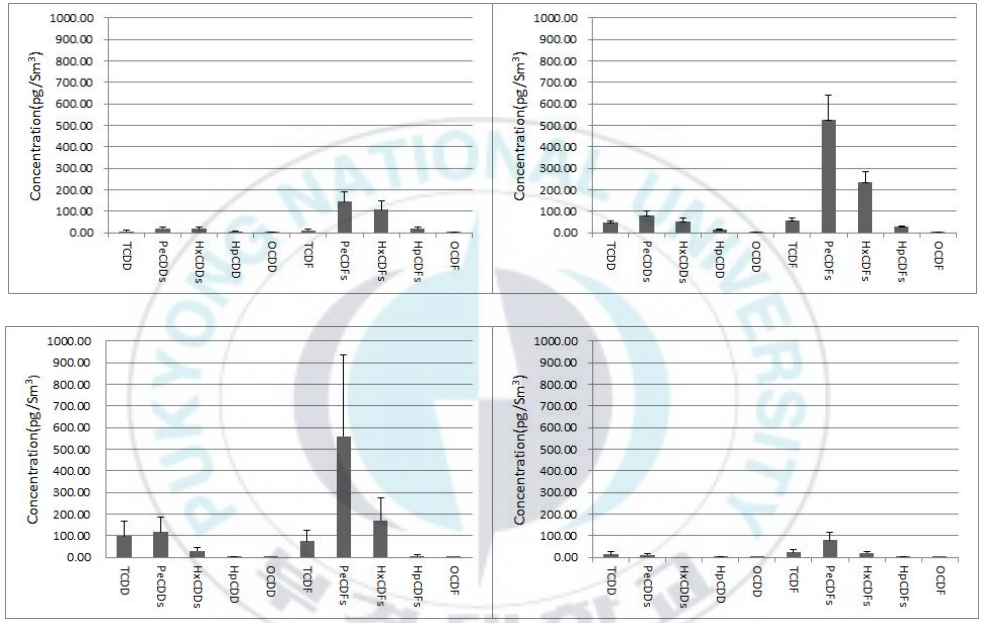

Fig. 6. I-TEQ Dioxins profile patten in waste incinerator(upper left : industrial specific waste incinerator, upper right : industrial waste incinerator, lower left : municipal waste incinerator, lower right : medical waste incinerator).

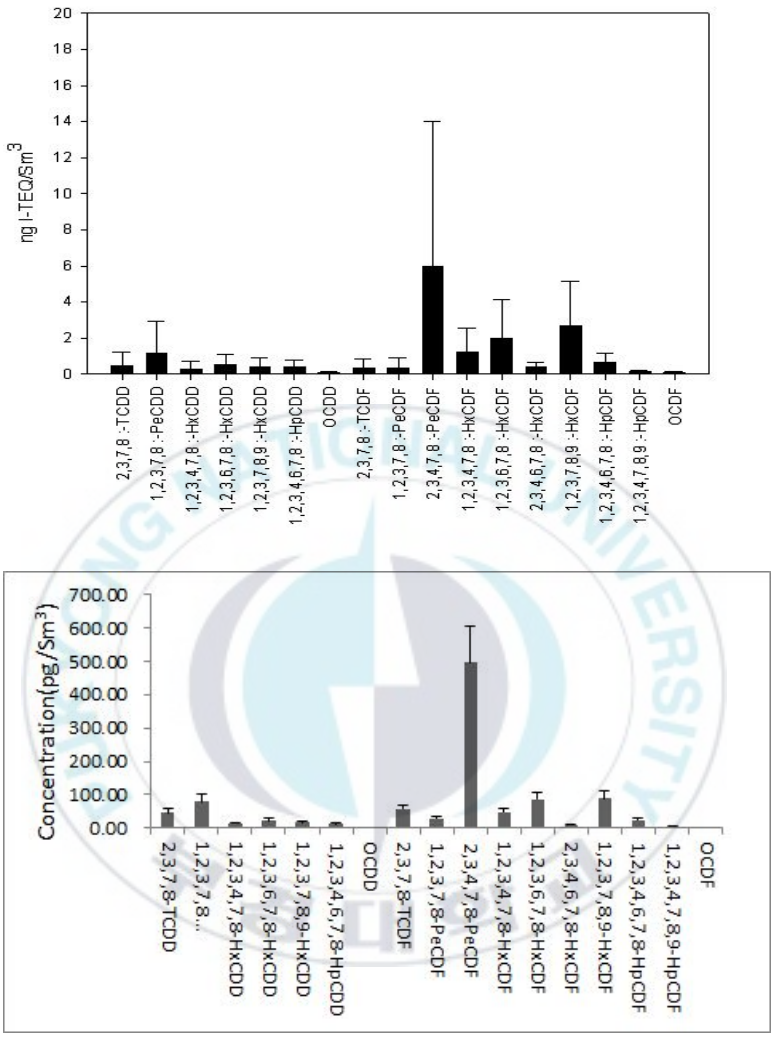

Fig. 7. I-TEQ Dioxins profile patten in industrial waste incinerator(Top : 성기호, 2012. 폐기물 소각시설의 다이옥신에 대한 배출원 정의 및 배출특성, Bottom : this study).

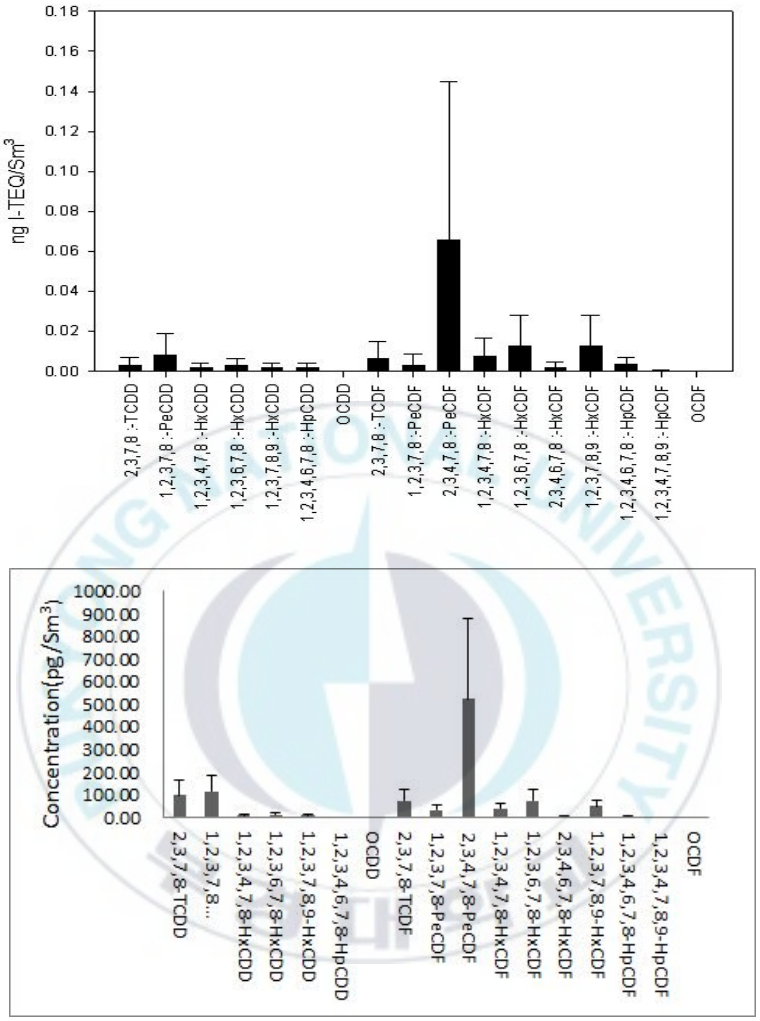

Fig. 8. I-TEQ Dioxins profile patten in municipal waste incinerator(Top : 성기호, 2012. 폐기물 소각시설의 다이옥신에 대한 배출원 정의 및 배출특성, Bottom : this study).

3.2 소각규모별 다이옥신 배출 특성

3.2.1 소각규모별 다이옥신 농도 수준

다이옥신의 주요 배출원으로 알려져 있는 소각시설에 대하여 APCD class 수준에 따른 배출농도 수준을 조사한 결과 예상되었건 바와 같이 방지시설이 열악한 APCD Class 1으로 갈수록 배출농도는 높게 나타났다. APCD Class 1의 경우 평균 13.4 ng/Nm^3(0.2~100.2 ng/Nm^3)수준으로 조사되었으며, APCD Class 2의 경우 평균 12.0 ng/Nm^3(0.4~96.4 ng/Nm^3) 수준으로 조사되었고, APCD Class 3의 경우 평균 5.0 ng/Nm^3(0~50.4 ng/Nm^3)수준으로 나타났다. 방지시설이 높은 APCD Class 3가 농도 수준과 표준편차가 높은 농도 수준의 방지시설에서 보다 안정적으로 다이옥신의 배출 저감이 이루어지고 있는 것으로 보인다. 소각시설별 농도 수준을 Table 14~16 및 Fig. 13에 나타내었다.

Table 14. Concentration range of Dioxins for classification of APCD Class 1

(unit: pg/Nm^3)

	APCD Class 1			
	MIN	MAX	AVE	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	411.62	49.98	87.09
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	1,895.57	194.24	381.48
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	1,958.00	163.74	365.80
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	4,180.59	298.60	767.67
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	3,270.75	236.18	608.21
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	21,109.87	1,578.86	3,876.01
OCDD	11.66	18,723.93	1,556.11	3,483.08
2,3,7,8-TCDF	0.00	4,276.88	708.89	950.18
1,2,3,7,8-PeCDF	29.29	4,007.91	694.94	969.10
2,3,4,7,8-PeCDF	0.00	7,623.88	1,286.13	1,940.88
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.00	3,474.04	541.16	818.53
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00	5,469.83	996.64	1,457.43
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	636.18	120.77	169.97
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	7,866.18	1,099.70	1,844.32
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	27.47	15,619.87	2,480.93	3,948.60
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3.47	1,535.16	337.90	437.98
OCDF	0.00	4,512.51	1,057.12	1,457.58
Total	182.30	100,191.23	13,401.89	21,468.17

Table 15. Concentration range of Dioxins for classification of APCD Class 2

(unit: pg/Nm^3)

	APCD Class 2			
	MIN	MAX	AVE	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	534.56	68.56	129.17
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	1,789.06	192.98	380.50
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	1,743.47	130.06	324.61
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	2,044.26	192.94	407.33
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	1,479.74	134.79	290.54
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	19.44	12,139.01	1,019.56	2,742.61
OCDD	19.29	27,175.84	1,605.48	5,239.17
2,3,7,8-TCDF	20.47	5,080.34	651.77	1,184.08
1,2,3,7,8-PeCDF	21.96	4,939.39	668.99	1,175.03
2,3,4,7,8-PeCDF	35.08	6,232.53	1,040.70	1,812.83
1,2,3,4,7,8-HxCDF	12.68	3,731.21	535.85	929.16
1,2,3,6,7,8-HxCDF	24.22	7,878.20	957.91	1,728.79
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	894.39	97.81	190.54
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	9,168.83	894.36	1,777.95
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	43.58	23,734.43	2,297.69	5,091.13
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6.76	2,552.33	287.23	607.04
OCDF	0.00	15,766.18	1,221.93	3,233.72
Total	395.95	96,402.05	11,998.65	23,070.74

Table 16. Concentration range of Dioxins for classification of APCD Class 3

(unit: pg/Nm^3)

	GROUP 3			
	MIN	MAX	AVE	SD
2,3,7,8-TCDD	0.00	52.11	7.95	12.38
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	223.35	34.02	49.74
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00	365.94	32.58	69.56
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.00	673.99	63.40	128.24
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.00	350.56	34.07	67.41
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00	4,996.63	434.45	970.09
OCDD	0.00	7,773.06	719.56	1,677.75
2,3,7,8-TCDF	0.00	529.49	106.20	130.20
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00	874.59	146.35	200.24
2,3,4,7,8-PeCDF	0.00	1,181.64	215.14	289.38
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.00	1,627.45	179.08	355.73
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00	1,910.02	261.42	442.51
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	472.39	41.19	108.10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00	2,507.08	275.57	496.83
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.00	10,855.06	1,084.84	2,439.85
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00	2,829.15	219.95	607.09
OCDF	0.00	18,284.15	1,096.29	3,372.19
Total	0.00	50,407.17	4,952.05	10,803.68

Fig. 9. Concentration deviation of Dioxins for classification of APCD.

3.2.2 소각규모별 다이옥신의 배출 특성

APCD class 수준에 따른 17종 화학종의 배출 프로파일 패턴을 비교한 결과 주요 검출화학종의 검출 수준 및 검출 경향은 아주 유사한 결과를 보였다. 17종 화학종의 배출 프로파일 패턴은 Fig. 14에 나타내었다.

그러나 APCD class 1 및 APCD class 2와 비교하여 상대적으로 APCD class 3에서 저염화 쪽의 배출비율이 낮은 특징이 확인 되었다. 이러한 원인으로는 APCD class 1 및 2와 비교하여 APCD class 3의 경우 방지시설로서 활성탄 주입(Activity carbon) 시설이 추가로 설치된 시설이 많아 상대적으로 휘발성이 높은 저염화 다이옥신류의 제어가 가능하였기 때문으로 판단된다.

폐기물 소각에 의하여 배출되는 주요 17종 다이옥신 화학종은 Fig. 14와 같이 모든 그룹에서 대체적으로 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF가 가장 높은 기여도를 가지는 것으로 조사되었으며, 그 다음으로 OCDD, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 순으로 나타나 염소의 치환 개수가 7~8개인 고염화 다이옥신이 주요 배출 화학종에 해당하는 것으로 조사되었다.

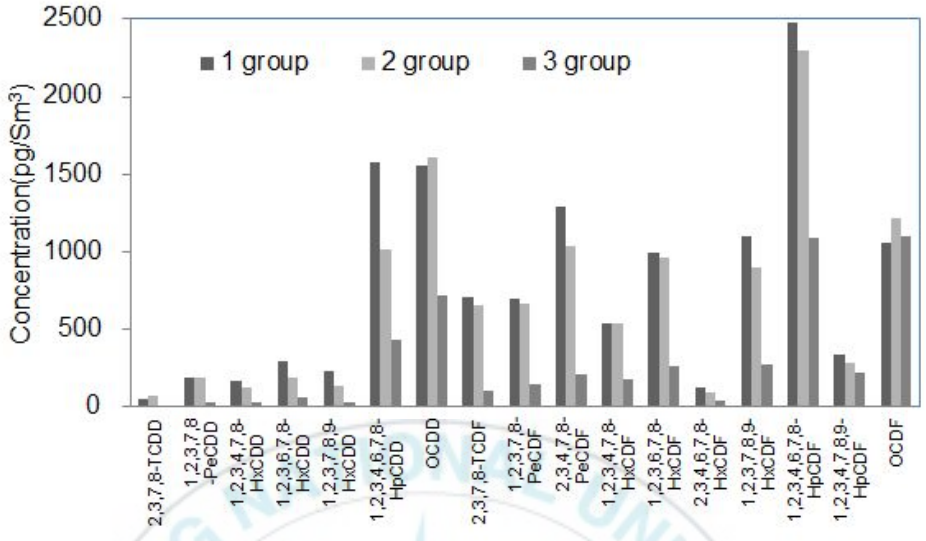

Fig. 10. Concentration of 17 congener dioxin in each APCD.

독성적 접근에 있어서는 배출농도로서 기여도가 높았던 고염화 다이옥신인 HpCDD, OCDD, HpCDF, OCDF의 경우 독성등가환산계수가 상대적으로 낮은 이성체에 해당되므로 독성등가환산계수를 적용할 경우, 그 기여도는 전혀 다른 결과를 나타내었다. Fig. 15와 같이 독성등가환산계수를 적용한 농도로써 기여도를 평가한 결과 기여도가 높았던 고염화 다이옥신류 4종의 합이 전체 독성등가환산농도의 평균정도의 낮은 기여도로 나타났으며, 독성등가환산계수가 0.5로써 상대적으로 높은 2,3,4,7,8-PeCDF가 전체 독성등가환산농도의 평균을 차지하는 주요화학종으로 확인이 되었다. 2,3,7,8-TCDD의 경우 독성등가환산계수가 1로써 가장 높음에도 불구하고 배출농도 수준이 아주 낮음으로 인하여 독성등가환산농도로서도 평균정도의 기여도만을 갖는 것으로 평가되었다.

독성등가환산계수가 적용되지 않은 상태의 단순 배출농도로서는 APCD class 3에서 저염화 다이옥신의 배출률이 떨어지는 경향을 보이는 등 17종 대기방지시설 수준에 따른 다이옥신의 배출특성 확인이 가능하였으나, 독성등가환산계수를 적용할 경우는 대기 방지시설 수준에 따른 배출 특성차이는 사실상 확인이 불가능 하였다.

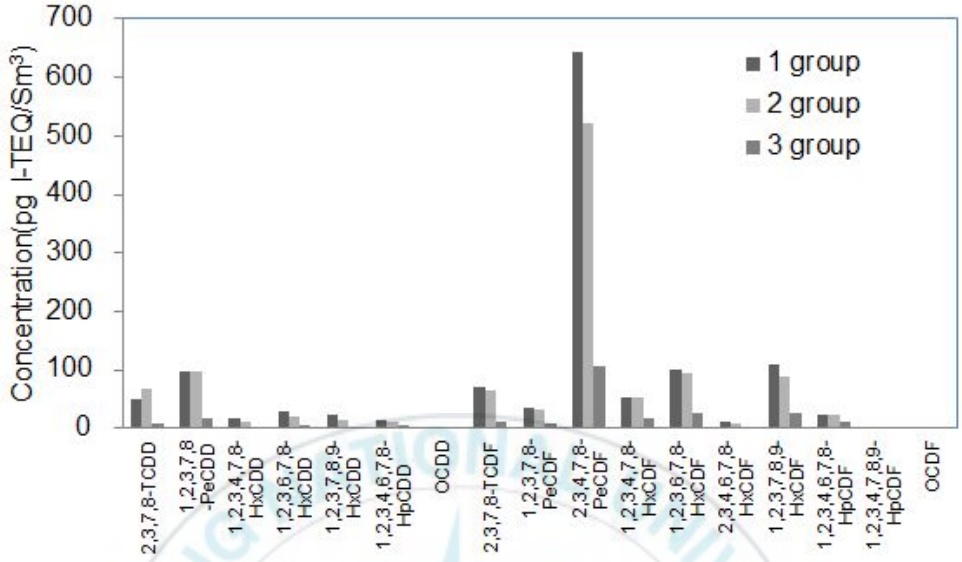

Fig. 11. TEQ concentration of 17 congener dioxin in each APCD group.

3.3 주성분분석을 통한 다이옥신 배출특성

폐기물 소각시설로부터 배출되는 다이옥신(PCDD/DFs)은 쓰레기의 물리적 조성, 처리량, 소각시설의 출구 온도, 노내 운전 온도, 공기량, 대기오염방지시설 등 다양한 요인에 의해 특성이 달라진다.

운전요소 조건의 경우, 대형, 중형 소형에 따른 운전조건의 구별과 함께 폐기물 성상별에 따라서 배출되는 주성분들이 서로 군집을 이룰 것으로 예상됨에 따라, 사업장폐기물 소각시설 83시설(일반 65시설, 지정 15시설, 의료 3시설), 생활폐기물 소각시설 7시설의 총 90개 조사대상시설의 다이옥신(PCDD/DFs) 농도를 SPSS for Window Release 프로그램을 이용하여 주성분분석의 통계처리를 해 보았다.

주성분분석을 한 결과를 Fig. 16에 나타내었다. 90개의 표본 모두 1요인에 편중되는 값을 보였다. 이는 모든 표본이 소각시설에서의 배출가스 연소특성을 공통적으로 갖기 때문인 것으로 판단된다. 주성분 분석 결과 생활폐기물과 사업장 일반폐기물의 경우 규모의 차이만 있을 뿐 다양한 성상의 폐기물이 연소되는 특징에 의하여 넓게 분포되어 있으며 서로 비슷하게 분포되어 있다. 반면 사업장 지정 폐기물은 생활폐기물과 사업장 일반폐기물과는 다르게 폐유, 폐유기용제 등 특정화된 폐기물 성상을 소각하게 됨에 따라 일정 부분 군집을 형성하여 유사한 다이옥신 농도특성을 갖는 것으로 조사되었다. 의료 폐기물 소각 시설의 경우 표본의 수가 3개로 연관성을 나타내기에는 부족하다고 여겨진다.

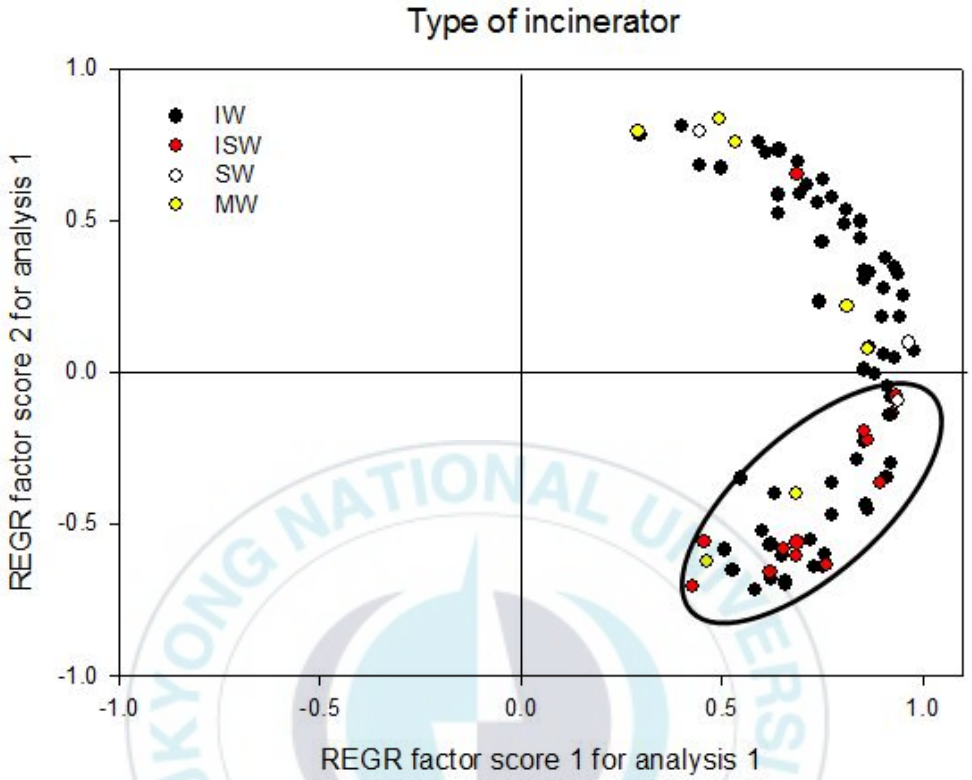

Fig. 12. Principal component analysis of waste incinerators.

3.4 다이옥신의 배출량

소각시설에서 환경 중으로 배출되는 다이옥신의 문제를 해결하기 위해서는 다이옥신의 발생메커니즘의 규명을 통하여 효과적으로 저감대책을 마련하고, 결정하여야 한다. 이를 위해 대기오염 물질의 배출계수(Emission Factor)에 의한 배출량을 산출하여 배출특성을 정확히 파악하여야 한다.

일반적으로 유해물질의 환경 중 배출량에 대한 계산을 위한 방법은 오염물질의 총량에 초점을 맞추는 부하량 중심의 접근방법(The Load Orientated Approach)와 배출원에서 배출되는 것에 초점을 맞추는 배출원 중심의 접근방법(The Source Orientated Approach)로 크게 분류할 수 있다(Department for Environment UK, 2002).

본 연구의 대상이 소각시설로 배출원이 명확함으로 배출원 중심의 접근방법을 기준으로 배출량을 산정하였으며 그 중 배출계수를 이용하여 배출량을 산정하였다.

배출계수를 이용한 배출량 산정 방법은 Top-down approach 혹은 Bottom-up approach 중 하나의 방법을 사용한다. Top-down approach 방법은 배출시설이 많고 밀집되어 있어 전 시설의 배출량을 조사하는 것이 불가능한 경우 배출계수와 활동도를 이용하여 배출량을 산출하는 방법이며, Bottom-up approach 방법은 개별 시설의 배출량을 산출한 후 이를 합하여 총 배출량을 산출하는 방법이며, 주로 대형 배출업체에 적용되는 방법이다.

Top-down approach 방법은 적용하기 쉬운 장점이 있지만, 각 배출원의 경향만을 파악할 수 있다는 단점이 있다. 반면, Bottom-up approach 방법은 각 시설에 대한 정확한 배출량을 파악할 수 있으나 시간적, 경제적으로 많은 제약사항이 있다.

본 연구에서는 국내 소각시설에서 대기 중으로 배출되는 다이옥신의 배출량을 추정하기 위하여 배출원에서 대기와 수계로 배출되는 것에 초점을 맞추는 “The Source Orientated Approach”를 적용하였고, 조사된 소각시설에서의 배출계수를 산출하고 폐기물 소각량에 해당하는 활동도를 이용하여 연간 배출량을 산정하는 “Top Down Approach Method”를 이용하여 대기로의 다이옥신 배출량을 산정하였다. 배출량의 정확성을 높이기 위하여 배출시설 그룹을 나누어서 조사하였으며, 개별 그룹별 배출계수 및 배출량을 산정하여 최종적으로 총 배출량을 추산하였다.

배출량 산정에 있어서 다이옥신 배출량을 독성이 적용되지 않은 배출량 및 독성등가환산계수가 적용된 배출량으로 나누어 산정하였는데, 이때 독성이 적용되지 않은 단순 배출량은 다이옥신 210종 이성체 중 독성등가환산계수를 가지는 17종만의 배출량에 해당되며, 독성등가환산계수 적용 배출량은 독성등가환산계수를 가지는 전 이성체인 17종에 해당되는 배출량이므로 다이옥신 전체 독성배출량에 해당된다.

배출량 산정은 다음과 같은 계산식에 따라 산정되었다.

$$Es = \sum_{i=0}^{n} Eei$$

여기서,

Es: 대기 중으로 배출되는 17종 다이옥신의 연간 배출량 (g/year)

Eei: 소각시설 그룹별 대기 중으로 배출되는 17종 다이옥신의 연간 배출량 (g/year)

$$Eei = EFi \times Ai \times \left(\frac{1}{1{,}000{,}000}\right)$$

여기서,

EFi: 소각시설 그룹별 17종 다이옥신의 배출계수 (μg/ton)

Ai : 소각시설 그룹별 활동도 (ton/year)

$$EFi = Ci \times Vi \times \left(\frac{1}{1{,}000}\right)$$

여기서,

Ci : 소각시설 그룹별 17종 다이옥신의 배출 평균농도 (ng/Nm^3)

Vi : 소각시설 그룹별 소각용량 당 평균 배출가스량 (Nm^3/ton)

Table 17. Emission factor, Activity and air emission amount of Dioxins

	APCD Class 1	APCD Class 2	APCD Class 3
Dioxins concentration(ng/Nm^3)	13.402	11.999	4.952
Emission Gas Volumn(Nm^3/ton)	22,107	15,659	10,808
Emission factor(μg/ton)	296.28	187.89	53.52
Activity(ton/year)	498,560	1,070,078	5,157,583
Air emission amount(g/year)	147.71	201.06	276.04
Total emission amount(g/year)	624.81		

Table 18. Emission factor, Activity and air emission amount of dioxins applying I-TEF

	APCD Class 1	APCD Class 2	APCD Class 3
Dioxins concentration(ng I-TEQ/Nm^3)	1.288	1.117	0.258
Emission Gas Volumn(Nm^3/ton)	22,107	15,659	10,808
Emission factor(μg I-TEQ/ton)	28.48	17.50	2.79
Activity(ton/year)	498,560	1,070,078	5,157,583
Air emission amount(g I-TEQ/year)	14.20	18.72	14.40
Total emission amount(g I-TEQ/year)	47.32		

각 APCD class 별 평균 배출 농도에 평균 배출가스량을 곱하여 산출된 다이옥신 17종의 단순농도로서 배출계수는 Class 1 296.28 μg/ton, Class 2 187.89 μg/ton, Class 3 53.52 μg/ton 으로 나타났으며, 여기에 각 소각시설 그룹의 활동도를 적용한 결과 각 분류별 년간 다이옥신의 총 배출량은 Class 1 147.71 g/year, Class 2 201.06 g/year, Class 3 276.04 g/year로 조사되어 배출계수는 가장 낮지만 활동도가 큰 APCD Class 3가 가장 높은 연간 배출량을 가지는 것으로 조사되었다. 한국에서 폐기물 소각에 의한 독성등가환산계수를 가지는 17종 다이옥신 이성체의 단순 농도로서 배출량은 연간 약 625 g/year로 추산되었다.

독성등가환산농도로서의 APCD Class 별 배출계수는 Class 1 28.48 μg I-TEQ/ton, Class 2 17.50 μg I-TEQ/ton, Class 3 2.79 μg I-TEQ/ton 으로 나타났으며, 여기에 각 소각시설 그룹의 활동도를 적용한 결과 각 분류별 년간 다이옥신의 총 배출량은 Class 1 14.20 g/year, Class 2 18.72 g/year, Class 3 14.40 g/year로 조사되어, 단순 다이옥신 배출농도결과와는 다르게 독성학적 측면에서는 활동도 대비 독성배출계수농도가 높았던 APCD class 2가 가장 높은 배출량을 가지는 것으로 나타났다. 이와 관련하여 Fig. 17, 18에 나타내었다.

독성등가환산농도로써 한국에서 폐기물 소각에 다이옥신 총 배출량은 연간 약 47.32 g/year로 추산되었다.

다이옥신 국가배출량을 확인해보면 2001년부터 2011년 까지 꾸준히 감소하는 추세에 있으며 2011년에는 42.8 g I-TEQ/year로 나타났다(환경부, 2012 다이옥신 국가배출량목록 3차). 본 연구에서는 환경부에서 발표한 다이옥신 배출량 보다 약 4.5 g I-TEQ/year 정도가 더 높게 추산되었다. 이러한 원인으로는 환경부에서 조사된 자료는 semi-bottom up의 방법을 근간으로 조사하여 실제업체에서 배출되는 농도에 보다 근사적으로 접근한

것으로 보이며, 생활폐기물과 의료폐기물에서의 시료수의 부족에 따는 오차의 발생에 기인한 것으로 판단된다.

Table 19. Change of emission amount of dioxins applying I-TEF

(unit: g I-TEF/year)

	01′	03′	05′	07′	09′	11′
municipal waste	155.1	37.5	39.5	5.2	4.5	2.6
industrial waste	649.3	138.2	111.2	63.2	40.3	37.9
industrial specific waste	73.4	11.8	11.9	2.7	2.1	1.5
medical waste	2.4	5.7	10.9	4.6	1	0.8
Total	880.2	193.2	173.5	75.7	47.9	42.8

(출처 : 환경부, 2012 다이옥신 국가배출량목록 3차)

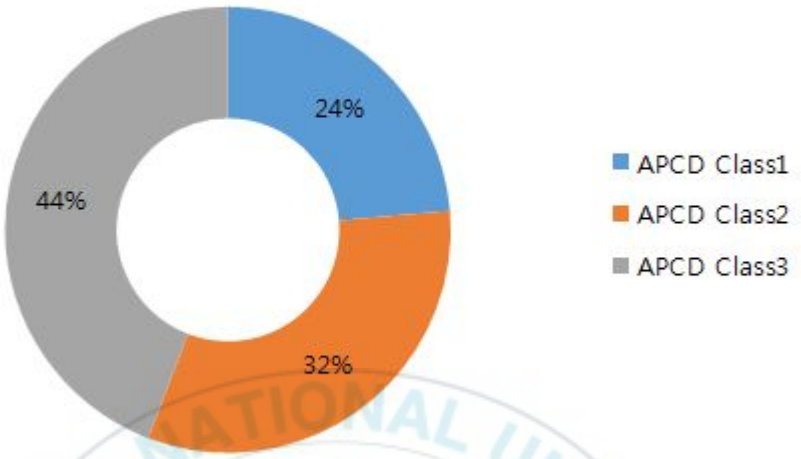

Fig. 13. Emission Ratio of Air emission amount of dioxins for classification of APCD.

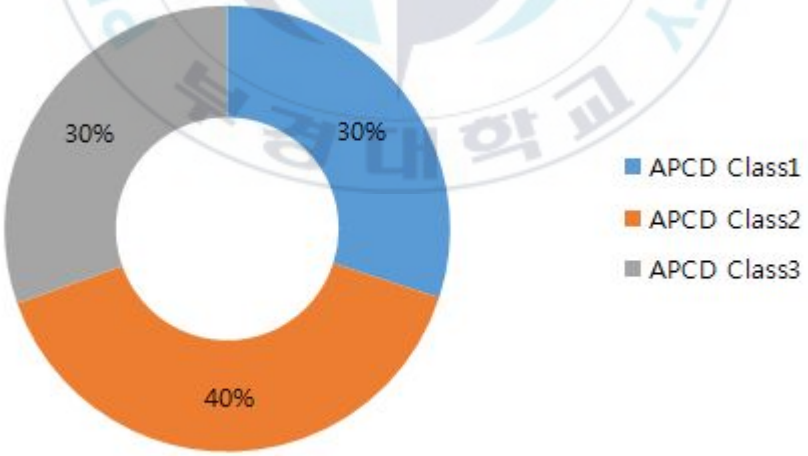

Fig. 14. Emission Ratio of Air emission amount of dioxin applying I-TEF for classification of APCD.

4. 결론 및 요약

폐기물소각시설의 다이옥신(PCDD/DFs)에 대한 배출특성에 대한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 사업장폐기물 소각시설 83시설(일반 65시설, 지정 15시설, 의료 3시설), 생활폐기물 소각시설 7시설에 대한 다이옥신의 배출 농도를 살펴보면, 사업장일반폐기물 소각시설의 PCDD/DFs의 농도는 0.00~100191.23 pg/Nm^3(평균 11904.29 pg/Nm^3), 사업장지정폐기물 소각시설의 농도는 0.00~38201.47 pg/Nm^3(평균 6029.43 pg/Nm^3), 사업장의료폐기물 소각시설의 농도는 485.74~1776.90 pg/Nm^3(평균 987.14 pg/Nm^3)으로 나타났으며, 생활폐기물 소각시설의 농도는 376.57~27152.75 pg/Nm^3(평균 6019.93 pg/Nm^{3}으로 나타났다.

2. 다이옥신의 주요 배출원으로 알려져 있는 소각시설에 대하여 APCD class 수준에 따른 배출농도 수준을 조사한 결과 예상되었건 바와 같이 방지시설이 열악한 APCD Class 1으로 갈수록 배출농도는 높게 나타났다. APCD Class 1의 경우 평균 13.4 ng/Nm^3(0.2~100.2 ng/Nm^3)수준으로 조사되었으며, APCD Class 2의 경우 평균 12.0 ng/Nm^3(0.4~96.4 ng/Nm^3) 수준으로 조사되었고, APCD Class 3의 경우 평균 5.0 ng/Nm^3(0~50.4 ng/Nm^3)수준으로 나타났다.

3. 위의 결과로 보아 방지시설이 높은 APCD Class 3가 농도 수준과 표준편차가 높은 농도 수준의 방지시설에서 보다 안정적으로 다이옥신의 배출

저감이 이루어지고 있는 것으로 보인다.

4. APCD class 수준에 따른 17종 화학종의 배출 프로파일 패턴을 비교한 결과 주요 검출화학종의 검출 수준 및 검출 경향은 아주 유사한 결과를 보였다. 그러나 APCD class 1 및 APCD class 2와 비교하여 상대적으로 APCD class 3에서 저염화 쪽의 배출비율이 낮은 특징이 확인 되었다.

5. 이러한 원인으로는 APCD class 1 및 2와 비교하여 APCD class 3의 경우 방지시설로서 활성탄 주입(Activity carbon) 시설이 추가로 설치된 시설이 많아 상대적으로 휘발성이 높은 저염화 다이옥신류의 제어가 가능하였기 때문으로 판단된다.

6. 독성등가환산계수를 적용한 농도로써 기여도를 평가한 결과 기여도가 높았던 고염화 다이옥신류 4종의 합이 전체 독성등가환산농도의 평균 % 정도의 낮은 기여도로 나타났으며, 독성등가환산계수가 0.5로써 상대적으로 높은 2,3,4,7,8-PeCDF가 전체 독성등가환산농도의 평균 %를 차지하는 주요화학종으로 확인이 되었다. 2,3,7,8-TCDD의 경우 독성등가환산계수가 1로써 가장 높음에도 불구하고 배출농도 수준이 아주 낮음으로 인하여 독성등가환산농도로서도 평균 % 정도의 기여도만을 갖는 것으로 평가되었다.

7. 단순 농도로서 각 분류별 년간 다이옥신의 총 배출량은 Class 1 147.71 g/year, Class 2 201.06 g/year, Class 3 276.04 g/year로 조사되어 배출계수는 가장 낮지만 활동도가 큰 APCD Class 3가 가장 높은 연간 배출량을 가지는 것으로 조사되었고 독성등가환산농도로서 각 소각시설 그룹의 활동도를 적용한 결과 각 분류별 년간 다이옥신의 총 배출량은 Class 1 14.20

g/year, Class 2 18.72 g/year, Class 3 14.40 g/year로 조사되어, 단순 다이옥신 배출농도결과와는 다르게 독성학적 측면에서는 활동도 대비 독성배출계수농도가 높았던 APCD class 2가 가장 높은 배출량을 가지는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 폐기물소각시설의 PCDD/DFs에 대한 소각시설 별, 방지시설 별 배출 특성 및 배출량을 산정하였지만 산업폐기물소각시설에 비해 생활폐기물의 표본이 상대적으로 부족하다 사료된다. 따라서 생활폐기물에 대한 정보를 보충하여 보다 정확한 결과를 얻을 수 있으리라 기대된다.

향후 국내 소각시설의 PCDD/DFs에 대한 종합적인 연구를 통하여 보다 효율적이고 체계적인 관리가 필요하다고 여겨진다.

참고문헌

김동환, 2005. 비의도적 잔류성 유기오염물질(UPOPs : PCDD/DFs. PCBs PAHs HCB)의 자동차 배출특성 및 대기오염영향. 부경대학교 박사학위논문.

문동호, 2007. 노천소각 모의연소를 통한 다이옥신류 및 PAHs Profile 특성과 배출량 산정에 관한 연구. 부경대학교 박사학위 논문.

잔류성유기오염물질관리법 (2012.2.1 일부개정, 법률 제 11263호).

잔류성유기오염물질 공정시험방법 (2007.4.27 일부개정, 법률 제 8404호).

환경부, 2012 다이옥신 국가배출목록 3차.

환경부, 2014. 전국폐기물 통계조사 실시설계연구.

J.H. Yan, T. Chen., X.D. Li, J. Zhang, S.Y. Lu, M.J. Ni, K.F. Cen., 2006. Evaluation of PCDD/Fs emission from fluidized bed incinerators co-firing MSW with coal in China. Journal of Hazardous Materials. A135, 47-51.

Fiedler. H., O. Hutzinger., K. Wersch-Pausch., A. Schmiedinger., 2000 : Evaluation of the Occurrence of PCDD/PCDF and POPs in Wastes and Their Potential to Enter the Foodchin. DG Environment Final Report.

Mackay D., Shiu W. Y., Ma. K. C., 1992. Chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. In illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemical Vol.II. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans. Lewis Publisher, Boca Raton, Florida, USA. 429-431.

Masunaga Shigiki, Yao Yuan, Ogura Isamu, Sakurai Takeo, Nakanishi Junko,. 2003. Source and behavior analyses of dioxins based on congener-specific information and their application to Tokyo bay basin. Chemosphere. 53, 315-324.

Moo Been Chang, Jung-Jeng Lin., 2001. Memory effect on the dioxin emission from municipal waste incinerator in Taiwan. Chemosphere. 45, 1151-1157.

Moo Been Chang, Jung-Jeng Lin, Shu-Hao Chang., 2002. Characterization of dioxin emissions from two municipal solid waste incinerators in Taiwan. Atmospheric Environment. 36, 279-286.

Miyata, H. Miyata et al., 1994. Estimated annual emission of PCDD and PCDFs and non-ortho substituted coplanar PCBs from flue gas from urban waste incinerators in Japan. Chemosphere. 29, 2097 - 2105.

Pan Yun, Yang Libo, Zhou Jizhi, Liu Jianyoung, Qian Guangren, Ohtsuka Nobutoshi, Motegi Mamoru, Oh Kokyo, Hosono Shigeo., 2013. Characteristics of dioxin content in fly ash from municipal solid waste incinerators in China. Chemosphere. 92, 765-771

Mocarelli Paolo, Brambilla Paolo, Gerthoux Pier Mario, Donald G, Patterson Jr, Larry L Needham., 1996. Change in sex ratio with exposure to dioxin. The Lancet, 348-409.

Montse Meneses., Marta Schumacher., Jose L. Domingo., 2004. Health risk assessment of emissions of dioxin and furan from a municipal waste incinerator: comparison with other emission

source. Environment International. 30, 481-489.

Pacyna, J.M., Breivik, K., Mu'nch, J., Fudala, J., 2003. European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970-1995. Aromatic Compounds. 24, 260-275.

Ok G., Moon, H. B., Ji, S. H., Han, Y. H., 1999. Concentration levels and behavior characteristics of PCDDs/DFs in atmosphere. Organohalogen Compound. 43, 209-212.

Mckay Gordon, 2002 : Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration : review, Chemical Engineering Journal, 86 343-368

Quass, U., Fermann, M.W., Bro'ker, G., 2000. Step towards a European dioxin emission inventory. Chemosphere. 40, 1125-1129.

Rappe C., 1984. Analysis of polychlorinated dioxins and furans. Environmental Science & Technology. 18, 1297-1314.

Rappe C., Tysklnd M., Fangmark I., Marklund S., Lindskog A. and Thaning., 1993. Atmospheric Transport and Transformation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, Environ. Sci. Technol. 27, 2190-2197.

T. Chen, J.H. Yan, S.Y. Lu, X.D. Li, Y.L. Gu, H.F. Dai, M.J. Ni, K.F. Cen., 2008. Characteristic of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fly ash from incinerators in china. Journal of Hazardous Materials. 150, 510-514.

Cleverly D., Schaum J., Winters D., Schweer G., and O'Rourke K., 1998, Organohalogen Compounds, 36, 1-6.

Environmental Protection Agency(EPA)., 2004. Exposure and human

health reassessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin(TCDD) and related compounds: National Academy of Sciences(NAS) review draft. Retrieved February 11, 2005, from http://www.epa.gov/neca/pdfs/dioxin/nas-review/.

Esteban Abad, Josep Caixach, Josep Rivera., 2003. Improvements in dioxin abatement strategies at amunicipal waste management plant in Barcelona. Chemosphere 50, 1175-1182.

International Agency for Research on Cancer, 1997. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. IARC Monogr Eval. Carcinog. Risks Hum. 69.

UNEP(2008) United Nations Environment Program (UNEP)., 2008. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants(POPs). Available at: http://www.pops.int/ (accessed Jan. 24, 2008).

World Health Organization(WHO)., 1991. Consultation on tolerable daily intake from food of PCDD and PCDFs. Summary report. Bilthoven, Netherlands: World Health Organization, Copenhagen Denmark.

World Health Organization (WHO)., 1997. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. International Agency for Research on Cancer, Geneva.

World Health Organization (WHO)., 2005. 2005 Re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors(TEF): http://www.who.int/foodsafety/chem/tef_update/en/index.html.

감사의 글

실험실에 들어 온지 어느덧 3년이란 시간이 흘렀습니다. 그 동안 많은 것을 배웠고, 웃었고, 힘든 시간도 있었고 저에게는 너무나도 소중하고 값진 시간들 이었습니다. 이렇게 논문을 마무리 짓도록 도움을 주신 모든 분께 감사의 마음을 전합니다.

실험실에 처음 들어와 아무것도 모르던 저를 믿어 주시고 발전할 수 있도록 이끌어주신 옥곤 교수님께 감사드립니다. 항상 좋은 말씀해주시고 챙겨주시는 사모님 감사합니다. 논문이 보다 완성도 높게 되도록 지도를 해주신 김재진 교수님과 최창근 교수님께 감사드립니다. 그리고 학부시절 많은 가르침을 주신 변희룡 교수님, 이동인 교수님, 오재호 교수님, 정형빈 교수님, 권병혁 교수님 감사합니다.

연구실에서 생활하는 동안 많은 도움을 주신 선배님들께 이 자리를 빌어 감사의 말씀을 드립니다. 언제나 저를 격려해주시고 인생에 있어서 많은 조언을 해주신 김동환 선생님께 감사드립니다. 연구실의 실험을 책임지셨던 김지훈 선배, 항상 든든한 방장님 이석형 선배, 후배를 많이 걱정 해주시던 박노진 선배, 모든 일에 긍정적인 김영수 선배, 실험실 일에 대해 모르는 것이 없던 성기호 선배, 저를 아낌없이 사랑(?)해 주신 이승준 선배, 조금 까칠하지만 묵묵히 도와주셨던 전진현 선배, 제가 실험실로 들어올 수 있도록 계기를 만들어 주고 항상 도와주며 많이 아껴주신 이경률 선배, 바쁜 실험실 생활 속에서도 열심히 공부하고 혼자 여자여서 마음고생 심했던 경순이까지 모두 감사드립니다.

대학교를 함께 시작한 우리 08동기들, 그리고 복학한 이후로 함께 수업 들었던 10학번 후배들 모두 고맙다. 창균 선배, 성호 선배, 진욱 선배, 상진 선배, 성운 선배, 효준이, 기태, 정은이, 성빈이, 준영이, 경민이, 상우, 혜진이, 은실이, 은령이, 경민이, 희내, 아름이 모두 감사드립니다.

그리고 항상 진행형인 우리 ing팸 친구들. 먼저 사회로 뛰어들고 혼자서 뭐든지 잘하는 상아, 곧 결혼하는 옷 잘 입는 정은이, 박수진 닮은 매력 넘치는 정현이, 이기찬 노래들을 때면 네가 생각나 상훈이, 1학년 때부터 쭉 함께한 나에겐 없어서는 안 될 원호까지 모두 사랑한다. 고기는 못 먹어도 치킨은 먹는 가빈이, 고양이를 사랑하는 라미, 나와 비슷한 부분이 많은 미아 모두 고맙다.

2년 반 동안 주말을 함께한 대학 생활에 있어서 빼놓을 수 없는 우리 마루 식구들. 거침없는 요리 솜씨와 입담을 가진 훈이 형님, 언제나 걱정해주고 배려해주는 친누나 같은 석임 누나, 조은이, 민재, 예빈이, 민정이, 세미, 아람이, 선영이, 같이 일했던 동생들 모두 감사합니다.

마지막으로 연구실 생활로 집에 자주 가지 못해 얼굴 보기 힘든 아들을 위해 항상 걱정해주시고 사랑해주시는 어머니, 아버지 정말 사랑합니다. 그리고 이런 부족한 형을 대신에서 우리 집을 지켜주는 동생 명현아, 이 자리를 빌어서 정말 미안하고 고맙다는 말을 전하고 싶다.
끝으로 다시 한 번, 석사논문이 완성되기까지 많은 도움을 주셨던 모든 분들에게 감사의 마음을 전합니다.