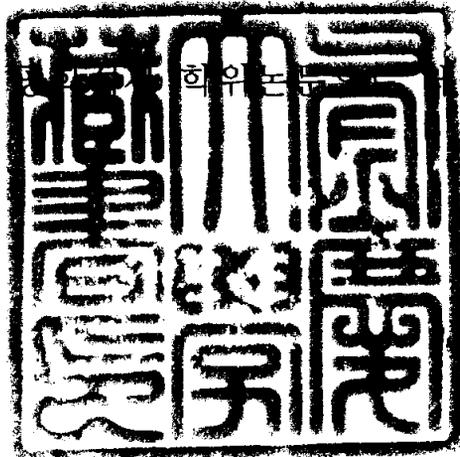


공학석사 학위논문

철강산업의 다이옥신류 배출 특성에
관한 연구

지도교수 옥 곤

이 논문을 학위논문으로 출함



2003년 8월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

문 동 호

문동호의 공학석사 학위논문을 인준함

2003년 6월 일

주 심 이 학 박 사 김 영 섭 

위 원 이 학 박 사 이 민 희 

위 원 공 학 박 사 옥 곤 

목 차

목 차	i
표 목 차	iii
그림 목 차	iv
Abstract	1
1. 서론	3
1.1 연구배경	3
1.2 연구목적 및 배경	4
2. 이론적 고찰	5
2.1 다이옥신의 정의	5
2.2 다이옥신류의 물리·화학적 특성	6
2.3 다이옥신류의 배출원	9
2. 3. 1 철과 비철금속의 재련 및 정련	9
2. 3. 2 종이·펄프 산업 등 염소표백 및 살균공정	10
2.4 다이옥신류의 독성	11
2. 4. 1 다이옥신류의 독성발현 작용 매커니즘	12
2. 4. 2 다이옥신류의 독성	13
2. 4. 3 다이옥신류의 일일섭취 허용량	14
2. 4. 4 다이옥신류의 독성등가계수	15
3. 실험방법	17

3.1 연구대상	17
3.1.1 연구대상 시설	17
3.1.2 시료선정 및 시료채취 지점	19
3.2 시료채취 및 분석	20
3.2.1 시료채취	20
3.2.2 시약, 재료 및 기구	21
3.2.3 시료전처리	24
3.2.4 분석기기 조건	27
3.2.5 정성 및 정량	28
4. 결과 및 고찰	31
4.1 제철공정에서의 PCDDs/Fs 및 Co PCBs 농도	31
4.2 소결공정 소결로의 다이옥신류 배출 특성	33
4.3 제강공정 전기로의 다이옥신류 배출 특성	36
4.4 합금철공정 전기로의 다이옥신류 배출 특성	39
4.4 제철공정별 배출특성 비교	42
4.4.1 공정별 농도비교	42
4.4.2 다이옥신류 화합물간의 상관관계	43
4.4.3 I TEF와 WHO TEF를 이용한 다이옥신류 농도의 비교	44
5. 결론	46
참고문헌	47
감사의 글	51

List of Tables

Table 2 1. Physical characteristics of Dioxins	8
Table 2 2. LD ₅₀ of PCDDs/DFs for animal species	13
Table 2 3. Suggestion levels of TDI and VSD for PCDDs/DFs for each countries	14
Table 2 4. Toxicity Equivalency Factors for Dioxins	16
Table 3-1. Sampling site	20
Table 3 2. Sampling equipment	21
Table 3 3. GC analytical condition for Dioxins	26
Table 3 4. Theoretical ion abundance ratios for Dioxins	29
Table 4 1. Dioxins emissions of sintering, steel melting and alloy melting furnace	32
Table 4 2. Comparison of I-TEQ and WHO-TEQ for iron and steel industries	45

List of Figures

Fig. 2-1. Chemical structure of Dioxins and numbering system	6
Fig. 3-1. Schematic of iron and steel industries	17
Fig. 3-2. Schematic of sintering process	18
Fig. 3-3. Schematic of electric melting process	19
Fig. 3-4. Flow chart for analysis of PCDDs/Fs and Co-PCBs	25
Fig. 4-1. Distribution of PCDDs/Fs isomer for sintering furnace	33
Fig. 4-2. Comparison of PCDDs/Fs and Co-PCBs for sintering furnace	34
Fig. 4-3. Correlation between 2,3,7,8 TCDD and PCDDs/Fs for sintering furnace	34
Fig. 4-4. Distribution of Co-PCBs isomer for sintering furnace	35
Fig. 4-5. Correlation between Co PCBs and PCDDs/Fs for sintering furnace	35
Fig. 4-6. Distribution of PCDDs/Fs isomer for electric melting furnace	36
Fig. 4-7. Comparison of PCDDs/Fs and Co-PCBs for electric melting furnace	37
Fig. 4-8. Correlation between 2,3,7,8 TCDD and PCDDs/Fs for electric melting furnace	37
Fig. 4-9. Distribution of Co PCBs isomer for electric melting furnace	38
Fig. 4-10. Correlation between Co-PCBs and PCDDs/Fs for electric melting furnace	39

Fig. 4-11. Distribution of PCDDs/Fs isomer for alloy melting furnace	40
Fig. 4-12. Comparison of PCDDs/Fs and Co-PCBs for alloy melting furnace	40
Fig. 4-13. Correlation between 2,3,7,8-TCDD and PCDDs/Fs for alloy melting furnace	41
Fig. 4-14. Distribution of Co PCBs isomer for alloy melting furnace	42
Fig. 4-15. PCDDs/Fs and Co-PCBs levels for iron and steel industries	43
Fig. 4-16. Correlation of Dioxins	44

A Study of Emission Characteristics of Dioxins in the Iron and Steel Industry

Dong-Ho Moon

Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering ,

Graduated school, Pukyong National University

Busan 608 737, Korea

Abstract

The iron and steel industry is considered to be an important dioxin source along with waste incineration or nonferrous metals industry.

This study investigated the level and the characteristic of dioxin in a sintering furnace and an electric furnace which were known to be major dioxin sources in the iron and steel industry. The subject of this study was four sintering furnaces, thirteen steel melting furnaces, and three alloy melting furnaces from eighteen plants in the iron and steel industry.

In the iron ore sintering furnace, PCDDs/DFs and Co-PCBs emissions were 0.666 and 0.040ngWHO TEQ/Nm³. In the electric steel melting furnace, PCDDs/DFs and Co-PCBs emissions were 0.107 and 0.022ngWHO-TEQ/Nm³, but in the alloy melting furnace, they were 0.026 and 0.005ngWHO TEQ/Nm³. Generally, the Co-PCBs values were in the range of 6~17% of total WHO TEQs.

PCDFs showed an approximately four times higher than PCDDs, and their TEQ values constituted 19~79% of total TEQs. The most abundant congener was 2,3,4,7,8-PeCDF, and their TEQ values were in the range of 44~52% of total TEQs.

The PCDFs had a linear relationship with PCDDs/DFs ($r^2=0.99$). The relationship with PCDDs/DFs and Co-PCBs in an electric steel melting furnace was relatively good ($r^2=0.937$) compared with other process. In the sintering process, WHO-TEQ values were 1.15 times higher than I-TEQ values, steel melting process were 1.33 times higher, and alloy melting process were 1.25 times higher, respectively.

Keywords : Iron and steel industry, PCDDs/DFs, Co-PCBs, TEQ

1. 서론

1.1 연구배경

산업혁명 이후 전 세계는 인류의 생활을 보다 윤택하게 하기 위하여 화석연료를 포함한 여러 자원의 과대소비를 촉진함으로써, 지구적 차원의 자원고갈과 환경생태계의 변화를 초래하고 있다. 이러한 산물로 제기되고 있는 지구 온난화, 오존층의 파괴, 수립의 감소, 사막화 및 야생 생물 종의 감소 등 지구적 환경문제는 심각성에서 위기문제로 전환되어가고 있는 실정이다.(정광중, 1994, Nilsson Annika, 2000)

환경중으로 배출되고 있는 많은 종류의 화학물질은 인간생활과 산업이 발달함에 따라 대부분이 의도적으로 제조되었으나, 그 중에는 다이옥신과 같이 비의도적으로 생성되는 유기화학물질도 있다.(Cleverly. D. et al., 1998)

다이옥신은 인간의 산업활동에 의해서 생성되는 대표적인 유해화학물질로서 폐기물 소각, 철 및 비철금속산업, 화학물질 제조 및 종이 표백 등의 산업공정에서 생성되는 것으로 알려져 있다.(Safe. S, 1986) 다이옥신 문제는 1965년 베트남전쟁에서 사용된 고엽제 오염사고로 인하여 널리 알려졌다. 다이옥신은 물리화학적으로 매우 안정하며 생물농축이 쉽고 급성, 만성, 면역, 유전독성 및 발암성등 폭넓은 분야에 독성을 나타내는 내분비계장애물질(Endocrine Disruptor Chemicals, EDCs, 환경호르몬) 또는 환경잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)로 많은 사람들의 관심대상이 되고 있는 환경오염물질이다.(Fiedler H et al., 1993)

우리나라에서는 1996년 도시폐기물 소각시설에서 배출되는 다이옥신 농도가 발표되면서 사회적으로 커다란 관심을 갖기 시작하였고, 국가적으

로 다이옥신 배출량 저감을 위한 노력의 일환으로 폐기물관리법에 의한 배출허용기준의 제정 및 소각시설의 긴급대책 및 항구대책을 실시하는 등 소각시설에 대해서는 법적인 관리체계를 갖추고 있다. 그러나 현재까지 소각시설 외의 산업공정은 다이옥신의 실측이 거의 이루어지지 않아 이들 시설의 주요 관리기준 설정, 법적 규제기준, 설계기준 제시에 어려움이 있는 실정이다.

그중 철강산업은 자동차·조선·기계·건설 등 산업전반의 기초소재를 생산하는 국가기간산업이고 막대한 설비투자가 요구되는 장치산업이지만, 제조 공정 상 각종 원자재 및 에너지를 다량으로 소비하는 자원다소비 산업으로서 대표적인 환경오염 배출사업이다.

독일, 일본 등은 철강공정의 다이옥신 배출특성에 대한 많은 연구자료가 보고되고 있으며 법적 규제기준도 설정하고 있으나 우리나라의 현실에 직접 적용하기는 어려운 실정이다.(EU Summary Report, 1999)

1.2 연구목적

철강산업공정의 배가스 중에 함유된 다이옥신류의 농도를 조사하고 Co Planar PCBs와의 상관성 연구 및 이들 물질의 동족체간 특성을 파악하고자 하는 것이 이 연구의 목적이다.

이러한 기초연구를 통하여 철강산업에서 배출되는 다이옥신류에 대한 기초자료를 확보하고 대기배출기준 설정 등 정책결정에 도움을 주고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1 다이옥신의 정의

다이옥신의 정식명칭은 『Polychlorinated dibenzo p dioxins; PCDDs』이다. 영문 명을 풀어서 보면 여러 개의 염소가 치환되어 있는 두 개의 벤젠고리가 산소를 중심으로 서로 마주보고있는 상태의 화합물을 의미한다고 되어 있다.(Rappe C, 1993, Mackay et al., 1992)

따라서, 다이옥신은 「두개의 벤젠환이 두 개의 산소와 마주보고 있는 기본 골격을 가지고, 벤젠고리에 염소가 1개(Mono)에서 8개(Octa)의 동족체를 가진 화합물질」인 것이다.

하지만, 이와 유사한 구조를 가지고 또한 유사한 독성과 물리·화학적 특성을 가진 『폴리염화 디벤조푸란』 즉, 『Polychlorinated dibenzofuran ; PCDFs』 및 『코플라나-PCBs, Coplanar PCBs ; Co PCBs』를 포함한 3 종류의 화합물을 모두 일컬어 다이옥신류(Dioxins)라고 한다.

그림 2-1에 다이옥신류의 화학구조와 염소수에 따른 번호부여의 시스템을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 다이옥신류의 화학 요소적 구성은 벤젠고리를 기본 골격으로 관여하고 있는 원소로서는 탄소, 수소, 산소와 염소로 결합된 평면구조를 가진 방향족 유기화합물이며, 이들 PCDDs 및 PCDFs 모두 1~4위치와 6~9위치의 수소가 염소로 치환이 가능하여 치환된 염소의 갯수 및 위치에 따라 PCDDs는 75개, PCDFs는 135개의 이성체가 존재하여 총 210종의 이성체를 가진다. 마찬가지로, PCBs는 2개의 벤젠고리가 직접 결합하는 형태를 가지고 1~10개의 수소 원자가 염소로 치환될 수 있는 구조로 되어 있으며 치환된 염소수와 위치에 따라 209종의 이성체를 갖고있다. 특히 그중에서 ortho위치에 염소를

치환하지 않은 PCBs(Non ortho PCBs)와 ortho위치에 하나의 염소가 치환한 PCBs(Mono ortho PCBs)를 co planar PCBs(12종)로 분류하고 이들에 대한 독성평가를 PCDDs와 PCDFs에 포함하게 됨으로서 최근 세계 보건기구(WHO)가 이들을 모두 다이옥신류(Dioxins)로 취급하여 독성 환산의 대상이 되고 있다.(WHO, 1998)

현재, PCDDs는 7종, PCDFs는 10종, Co PCBs는 12종의 강독성 이성체를 대상으로 독성에 근거한 평가가 실시되고 있다.

이들 평가의 근거는 이성체 사이에 독성이 10만 배의 차이를 보이고 있기 때문에 독성시험의 근거자료가 가장 많고 최강의 독성을 가진 2,3,7,8-염화다이옥신(2,3,7,8 TCDD)를 기준으로 독성 환산계수(TEF)에 의하여 이들의 총합으로서의 2,3,7,8 TCDD독성등가량(TEQ)으로 평가가 실시되고 있다.(NATO/CCMS, 1988)

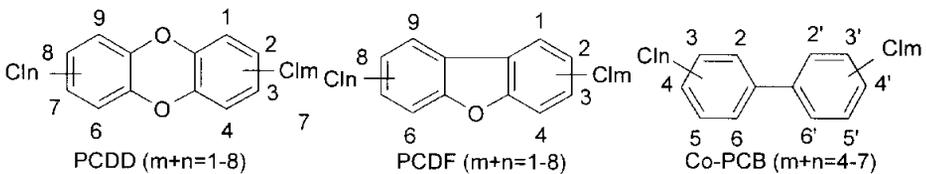


Fig. 2-1. Chemical structure of Dioxins and numbering system

2.2 다이옥신류의 물리·화학적 특성

앞에서도 언급했듯이 다이옥신류중 PCDDs가 75가지의 이성질체를 가지고 있고, 그중에서도 2,3,7,8-TCDD는 가장 독성이 강한 이성질체로 알려져 있으며 이성질체중 가장 많은 연구결과가 축적된 것으로 다이옥신류의 평가에 기준이 되는 대표적인 이성체라고 할 수 있다. 표 2-1. 에

2,3,7,8-TCDD를 비롯한 주요 다이옥신류의 물리적 성질을 나타내었다.

다이옥신류는 디클로로메탄을 비롯한 벤젠 등 유기용매에는 잘 녹는 지용성의 유기화합물질로 물에는 거의 용해되지 않는다. 표에서 보듯이 물에 대한 용해성으로서 옥탄올 수분배계수는 지용성, 생물농축성과 관계가 있는 지표로서 활용되고 있으며, 물에 대한 용해도는 매우 낮으며 염소수의 증가와 함께 물에 대한 용해도는 더 작아진다. 이것은 지용성으로 생체 내의 축적성이 높음을 의미한다.

또한, 기체상으로서의 이동성과 관계가 깊은 증기압은 대단히 낮으므로 먼지, 재, 토양 등에 쉽게 흡착되며 한번 결합하면 쉽게 분리되지 않는다.(Demaio and Corn, 1990, Paolo Tremolada et al., 1997)

다이옥신류는 또한 높은 유기 탄소 계수(high organic carbon coefficient)를 갖고 있어 물과 토양의 유기물들과 다이옥신류가 결합하여 호수나 강바닥의 저질과 진흙 속으로 들어가 장시간 체류할 수 있으며 토양 및 수계에 침적된 다이옥신류의 일부는 가스로 변화되어 토양 및 물에서 공기 중으로 이동하게 된다.(Czuczwa et al., 1986, Ok et al., 1999)

또한 이 물질은 700℃에서도 열화학적으로도 잘 파괴되지 않으며 미생물에 의한 분해도 거의 받지 않는 화합물로 산이나 알칼리의 존재, 환원제나 산화제의 존재에도 일부의 이성질체는 분해가 일어나기도 하지만 대부분 안정적인 구조를 유지한다. 그리고 310nm 부근의 자외선을 흡수해 광화학적 분해가 일어나 태양의 자외선이 미치는 위치에서는 2,3,7,8-TCDD가 분해된다고 알려지고 있으나 그 분해속도는 매우 늦어 반감기가 토양 중에서 10~12년으로 보고되어 있다.(Young, 1983)

Table 2-1. Physical characteristics of Dioxins

Compounds	Melting Point(°C)	Water Solubility (10 ⁻³ ng/L)	Vapor Pressure (mmHg)	logK _{ow} *
2,3,7,8-TCDD	305.5	19.0	7.40×10 ¹⁰	6.64
1,2,3,7,8-PeCDD	240.5		4.35×10 ¹⁰	6.64
1,2,3,4,7,8-HxCDD	274.0	4.4	3.82×10 ¹¹	7.79
1,2,3,6,7,8-HxCDD	285.5		3.60×10 ¹¹	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	243.5		4.88×10 ¹¹	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	264.5	2.4	5.62×10 ¹²	8.20
OCDD	325.5	0.4	8.25×10 ¹³	8.60
2,3,7,8-TCDF	227.5	419	1.50×10 ⁸	6.53
1,2,3,7,8-PeCDF	226.0		1.72×10 ⁹	6.79
2,3,4,7,8-PeCDF	196.5	236	2.63×10 ⁸	6.92
1,2,3,4,7,8-HxCDF	226.0	8.3	2.40×10 ¹⁰	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	233.0	17.7	2.18×10 ¹⁰	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	248.0			
2,3,4,7,8,9-HxCDF	239.5		1.95×10 ¹⁰	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	236.5	1.4	3.53×10 ¹¹	7.92
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	222.0		4.65×10 ¹¹	
OCDF	259.0	1.2	3.75×10 ¹²	8.78
3,3',4,4'-TCB	453.0	596	1.34×10 ⁵	6.21
3,3',4,4',5-PeCB	398.0	1030	2.9×10 ¹⁶	6.89
3,3',4,4',5,5'-HxCB	485.0	36.1	1.52×10 ⁵	7.47

* 옥탄윤/수분배계수

2.3 다이옥신류의 배출원

환경으로 방출되는 다이옥신류의 생성은 각 종 화학물질에 의한 것으로 그에 관련한 화학물질들은 불순물의 형태로 생성되는 경우가 많다. 예를 들면, 염화폐놀은 방부제 등의 제조시에 미량이지만 불순물로서 만들어져 제품 중에 혼재되어 시판되기도 하며 생산공정의 과정에서 환경 중으로 방출되기도 한다.

PCB는 이미 전 세계적으로 생산 및 판매가 금지된 화합물이며 다이옥신은 의도적으로 생성하는 물질이 아니다. 따라서 다이옥신이나 PCB 모두 인위적으로 생산하는 물질이 아니라 비의도적으로 부산물의 형태로 환경 중으로 배출되며 주요 발생원 중의 하나로 도시 쓰레기 소각시설이 알려져 있다. 하지만, 최근의 연구결과에 의하면 국가별 또는 지역별에 따라 총 발생량이 소각시설 이외의 열화학 반응의 과정의 기타 시설에서의 발생량이 더 많은 경우도 있으며 많은 공업의 공정에서 그 발생원의 다양성이 밝혀지고 있다.(Hutzinger et al., 1985) 이는 근대 화학공업의 발전과 더불어 합성화학물질, 즉 유기염소화합물의 생산과 사용이 증가한 것에 있다.(Van den Berg et al., 1985, Wakimoto et al., 1988)

따라서, 소각시설 이외의 대표적인 주요 발생원인 철과 비철금속, 펄프 제조공정에서 다이옥신류의 생성과정에 대하여 간략히 살펴보았다.

2.3.1 철과 비철금속의 제련 및 정련

철강산업에서 다이옥신 발생원은 전로강(轉爐鋼)의 경우, 철광석 소결과정 중 철광석, 코크스, 석탄, 밀·스케일, 재사용 분진에 함유된 염소, 유기물 등에 금속철, 철·동의 염화물이 촉매로 작용하여, 고온·산화환원분위

기의 로에서 다이옥신이 생성되며, 전기로강의 경우, 철스크랩에 피복 또는 혼입된 염화비닐, 도료·수지 등의 염소 및 유기물로 인하여 전기로 용해공정에서 다이옥신이 발생할 수 있다.

철 및 비철금속류의 재생·회수시설 및 전선의 재생처리 공정이 다이옥신류의 주요 발생원 중의 하나로 알려지고 있으며(Miles et al, 1987) 철강제조의 경우에는 용해공정에서 리사이클 원료 중 포함되어 있는 PVC와 같은 플라스틱이 혼합되어 다이옥신류가 발생하는 원인으로 간주하고 있다. 스웨덴의 경우는 10톤 규모의 전기로에서 다이옥신류가 0.1~1.5ng-TEQ/Nm³가 검출된 것으로 보고되고 있다. 그리고 철강의 2차 정련 공정에서 스크랩 철 조각(scrap ferrous)을 용해하는 배치(Batch) 도입의 용해로에서는 110ng-TEQ/Nm³의 다이옥신류가 검출되고 있으며 다이옥신류 중 PCDFs의 점유율이 높은 것으로 보고하고 있다(Tysklind et al, 1989).

비철금속 공정의 경우에는 알루미늄, 구리, 니켈, 마그네슘의 공정이 포함되며 이들의 공장폐수에서도 다이옥신류가 검출되는 것으로 보고하고 있다(Oehme등, 1989). 철광과 마찬가지로 비철금속의 경우에도 스크랩 조각의 재생에서 플라스틱, 페인트 및 용재류의 혼재와 처리 공정에서 염화나트륨 및 염화칼륨을 사용함으로써 고온의 열처리공정에서 다이옥신류의 생성가능성을 지적하고 있으며, 알루미늄의 재생공정에서 발생하는 배가스 중에서 2,3,7,8 TCDF를 43ng/Nm³를 검출한 것으로 보고하고 있다(Aittola등, 1992).

2.3.2 종이·펄프 산업 등 염소표백 및 살균공정

종이 및 펄프산업의 제조공정 중에는 표백 공정이 있으며 많은 량의 염

소를 소비하는 것으로 알려져 있다. 이 표백공정에는 배기가스를 비롯하여 폐수, 오니 등의 발생과정을 가지며 이것이 배출되는 과정에서 다이옥신류가 환경 중으로 방출 되게 된다. 예를 들면 독일의 경우는 이들 과정에서 연간 30g이상의 다이옥신류가 방출되는 것으로 추정되었으며 스웨덴의 경우도 유사한 것으로 보고되고 있다. 때문에 염소를 사용하지 않고 오존으로 전환을 추진한 경험을 가지고 있다(NATO/CCMS, 1988., Swanson등, 1988).

펄프와 관련하여 다이옥신류의 발생은 원료가 되는 목재는 섬유소 및 리그닌 등이 함유되어 있으며 리그닌은 페닐프로판의 유도체 축합물로서 분자량이 크고 폐놀기를 가지고 있다. 이것이 염소표백의 공정에서 클로로페놀 및 다이옥신류 관련화합물을 포함한 여러 가지 할로겐 화합물이 생성되는 것으로 보고되고 있다.

펄프 및 종이의 제조공정을 거친 제품 중 커피필터 및 우유 팩등에서 미량의 다이옥신류의 검출이 보고되고 있다(Cramer등, 1990). 한편, 펄프의 제조과정에서 발생하는 슬러지 및 흑액은 소각처리됨으로서 배가스 중 다이옥신류 발생의 원인으로 작용하게 된다(Miles, 1987).

2.4 다이옥신류의 독성

다이옥신류는 다수의 여러 동족체가 있으며 이들의 독성은 극히 맹독성인 것에서부터 명확히 규명은 되어져 있지 못한 것까지 다양한 것으로 알려져 있다. 특히 다이옥신류는 다른 화학물질과는 달리 세포내의 다이옥신 리셉터(수용체)와 결합하는 형태로 생물에 다중·다양한 독성발현을 하는 것으로 알려져 있다.

다이옥신류의 독성연구는 생물종, 체중, 영양상태, 폭로의 형태등 여러

가지 영향 인자 등에 따라 광범위하고 방대하게 진행되고 있으며 현재까지 알려진 과학적인 데이터에 의하면 2,3,7,8 TCDD가 합성 화학물질 중에서 최강의 독성을 가진 것으로서 알려져 있다.

또 한편으로는 그 독성 발현의 메커니즘이 밝혀지는 과정에서 다이옥신류의 독성은 지금까지 과대평가 되어 왔지 않았는가 하는 의견도 나오고 있지만 다이옥신류의 독성에 관해 여러 가지 인자의 영향을 고려한 일반적인 현재까지의 과학적인 자료를 정리하면 다음과 같다.

2.4.1 다이옥신류의 독성발현 작용 메커니즘

다이옥신류 중에서 2,3,7,8-TCDD의 독성이 가장 강하며 다른 화학물질과 비교하여 탁월한 독성을 나타내는 것은 다이옥신류가 생물에 대한 작용메커니즘이 농약 등 다른 화학물질과는 근본적으로 다른 이유가 있기 때문이라고 할 수 있다.

다른 화학물질과의 차이점을 살펴보면, 인간의 생활환경에 존재하고 있는 대다수의 유해한 화학물질이 생물에 대한 반응이 세포내의 효소 또는 유전자라든지 염색체에 직접 작용하여 유해성을 발휘하게 된다. 그러기 위해서는 고농도의 화학물질이 필요하게 된다. 그러나, 다이옥신류의 생물에 대한 작용은 다이옥신류 그 자체가 직접적으로 효소라든지 유전자에 작용하여 유해한 영향을 나타낸다는 것이 아니라 다이옥신 리셉터(수용체)의 작용이 중요한 역할을 하고 있는 것이다.

그러므로, 다이옥신류의 독성이 동족체에 따라서 큰 차이가 있는 것은 이러한 다이옥신 리셉터(수용체)와 결합하는 힘이 동족체에 따라서 큰 차이가 있기 때문이라는 것이다.

2.4.2 다이옥신류의 독성

다이옥신류에 의한 급성독성으로서의 치사독성은 동물종류 및 화학물질의 이성체에 따라서 큰 차이가 있는 것으로 보고되어 있다. 다이옥신류는 앞에서도 언급했었지만 210종의 이성체가 존재하며 이성체에 따라 그 독성은 많은 차이가 있는 것을 표 2-2.에서 알 수 있다.

Table 2-2. LD₅₀ of PCDDs/DFs for animal species

Chlorodibenzo dioxin	Guinea pig	Mouse	Rat	Monkey	Hamster	Rabbit	Dog
2,3,7,8-Tetra	0.6~2	114~284	22~45	~70	1157~5051	115	>300, <3,000
Unsub		>50,000	>1,000,000				
2,3-Di			>1,000,000				
2,7-Di		>2,000,000	>1,000,000				
2,8 Di	>300,000	847,000,000	>5,000,000				
1,3,7-Tri		>15,000,000	>5,000,000				
2,3,7-Tri	29,444	>3,000	>1,000,000				
1,2,3,4 Tetra			>1,000,000				
1,3,6,8-Tetra	>15,000,000	>2,987,000	>10,000,000				
1,2,3,7,8-Penta	3.1	337.5					
1,2,4,7,8-Penta	1.125	>5,000					
1,2,3,4,7,8-Hexa	72.5	825					
1,2,3,6,7,8-Hexa	70~100	1250					
1,2,3,7,8,9-Hexa	60~100	>1440					
1,2,3,4,6,7,8 Hepta	>600						
Octa		>4,000,000					
2,8-Di		>15,000,000	>15,000,000				
2,4,8 Tri		>15,000,000	>5,000,000				
2,3,7,8 Tetra	5~10	>6,000	>1,000	>1,000			
2,3,4,7,8-Penta	<10						
2,3,4,6,7,8-Hexa	120						

(Kociba et al., 1985)

2.4.3 다이옥신류의 일일섭취 허용량

세계보건기구(WHO)에서는 1990년에 2,3,7,8-TCDD의 일일섭취허용량(TDI)을 10pg/kg/day라는 수치를 제안하였다. 세계보건기구(WHO)가 제시한 TDI 설정 방법은 자료의 선택에 관하여 부분적으로 일부를 변경하여 채택한 국가도 있지만, 미국을 제외한 각국의 관계행정기관에서 규제치를 설정 시에 기본적인 방법으로서 채택되어 왔다.

그러나 미국환경청(US EPA)에서는 다이옥신류의 건강영향에 관하여 WHO와 다른 개념의 실질안전량(VSD)를 이용하여 평가를 하고 있다.

표 2-3에 각국의 다이옥신류에 대한 일일섭취허용량(TDI) 또는 실질안전량(VSD)치를 나타내었다.

Table 2-3. Suggestion levels of TDI and VSD for PCDDs/DFs for each countries

Country	TDI or VSD (pgTEQ/kg/day)
WHO 유럽지역사부국	4*(목표치 1*)
일본	4*
캐나다	10
네델란드	5(수상승인치 1)
스웨덴	5**
독일	10(목표치 1)
영국	10
이탈리아	1
미국 EPA	0.01***
미국캘리포니아주	0.007***
미국식품의약청	0.06***

* : Co-PCBs를 포함

** : 실제규제치인 35pgTEQ/kg/週를 1일치로 환산한 수치

*** : 다이옥신류를 발암물질로 간주 역치가 없다는 입장에서 설정한 수치

2.4.4 다이옥신류의 독성등가계수

앞에서 언급했었지만 다이옥신류의 이성체 사이에서의 독성발현의 차이가 있다는 사실을 알 수 있다. 현재는 다이옥신 중에서 2,3,7,8-TCDD에 대한 독성의 정도를 설정하여 환산계수를 사용함으로써 모든 다이옥신을 2,3,7,8 TCDD에 환산하는 방법이 일반적이다.

기존의 다이옥신류 분석결과에 대한 평가는 연구자 또는 국가별 및 지역적으로 차이를 가지고 있지만 “International” 계수를 가장 많이 사용하여 왔다.

이 환산계수를 “2,3,7,8-TCDD 독성 계수(Toxic Equivalent Factors, TEF약칭)”라 하며, 그 환산치를 “2,3,7,8 TCDD독성 등가량(Toxic Equivalents), 즉 TEQ라 약칭하고 있다.

그러나 최근에 세계보건기구(WHO)에서 Co-PCBs를 독성등가에 추가하여 제안된 WHO의 계수를 제시하였으며 향후 국제적으로 통용되며 국내의 경우도 적용될 것으로 예상된다. 표 2-4에 다이옥신류 이성체와 독성등가 계수를 표시하였는데 기존의 International 계수와 의 차이점을 살펴보면 오염소화 PCDD의 계수가 0.5에서 1로 강화되었으며, 또한 8염화물의 OCDD/DF의 계수가 0.001에서 0.0001로 낮아진 것을 볼 수 있으며, 앞서도 설명한 것과 마찬가지로 Co-PCBs가 평가의 적용 대상으로 추가되었다는 점이다.

따라서, 향후 기존의 다이옥신류에 대한 분석결과에 재평가가 필요한 부분이라고 할 수 있으며 이렇게 재평가됨으로써 영향의 증가현상이 수반됨과 동시에 배출원에서의 보다 엄격한 배출억제를 위한 기술적 대응이 요망될 수 밖에 없을 것이므로 다이옥신문제와 결부된 모든 분야에서의 노력이 더욱 필요하다고 할 수 있다.

Table 2 4. Toxicity Equivalency Factors for Dioxins

Compounds	NATO/CCMS(1988) I-TEQ	WHO(1998) WHO-TEQ
PCDD(7종)		
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.001	0.0001
PCDF(10종)		
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.001	0.0001
Non-Co-PCB(4종)		
3,3',4,5'-TCB		0.0001
3,3',4,4'-TCB		0.0001
3,3',4,4',5-PeCB		0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB		0.01
Mono-Co-PCB(8종)		
2,3,3',4,4'-PeCB		0.0001
2,3,4,4',5-PeCB		0.0005
2,3',4,4',5-PeCB		0.0001
2,3',4,4',5-PeCB		0.0001
2,3,3',4,4',5-HxCB		0.0005
2,3,3',4,4',5'-HxCB		0.0005
2,3',4,4',5,5'-HxCB		0.00001
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB		0.0001

3. 실험방법

3.1 연구대상

3.1.1 연구대상 시설

본 연구는 국내에서 가동중인 대표적인 18개 철강산업 회사를 대상으로 다이옥신류의 농도수준 및 특성을 파악하고자 하였다.

철강생산공정은 철광석으로부터 최종철강 제품이 만들어지기까지 철광석을 녹여서 쇳물을 만드는 제선공정, 쇳물이나 고철을 장입하여 불순물을 제거하여 강철을 만드는 제강공정, 수요자가 원하는 각종 철강소재를 생산하는 압연공정으로 분류하며 전체 공정의 흐름도는 그림 3-1과 같다.

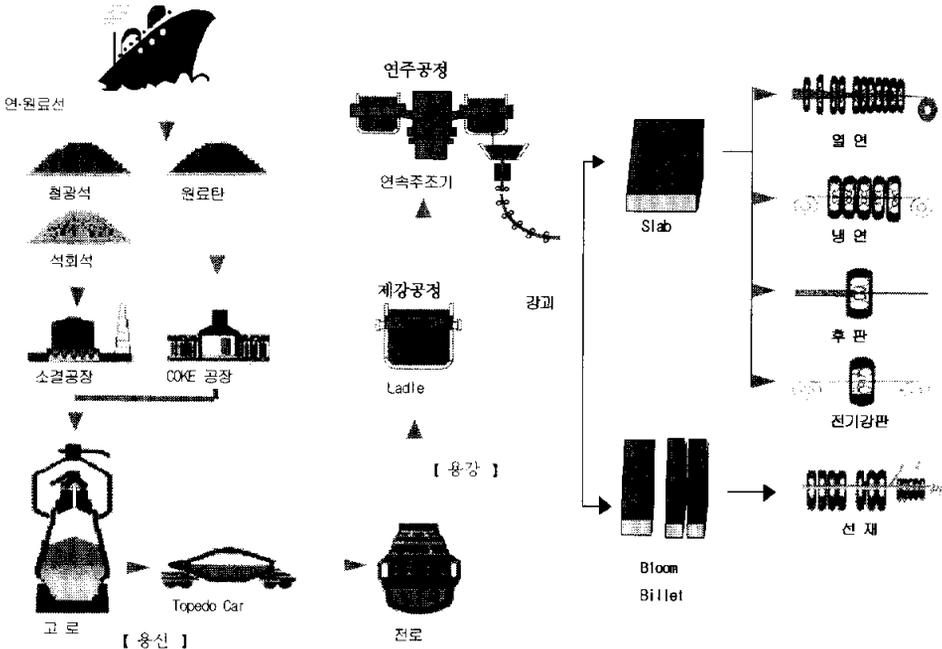


Fig. 3-1. Schematic of iron and steel industries

제선공정은 원료를 하역, 저장, 이송하는 원료처리공정, 분광을 피 상태의 철광석으로 만드는 소결공정, 유연탄을 건류하여 코크스를 제조하는 코크스공정과 코크스와 철광석을 장입하여 열에 의해 철광석이 녹아 쇳물을 생산하는 고로로 구성되어 있으며 다이옥신의 주 배출원으로 알려진 소결공정의 소결로를 대상으로 하였다.

그림 3 2.에 소결공정의 흐름도를 나타내었다.

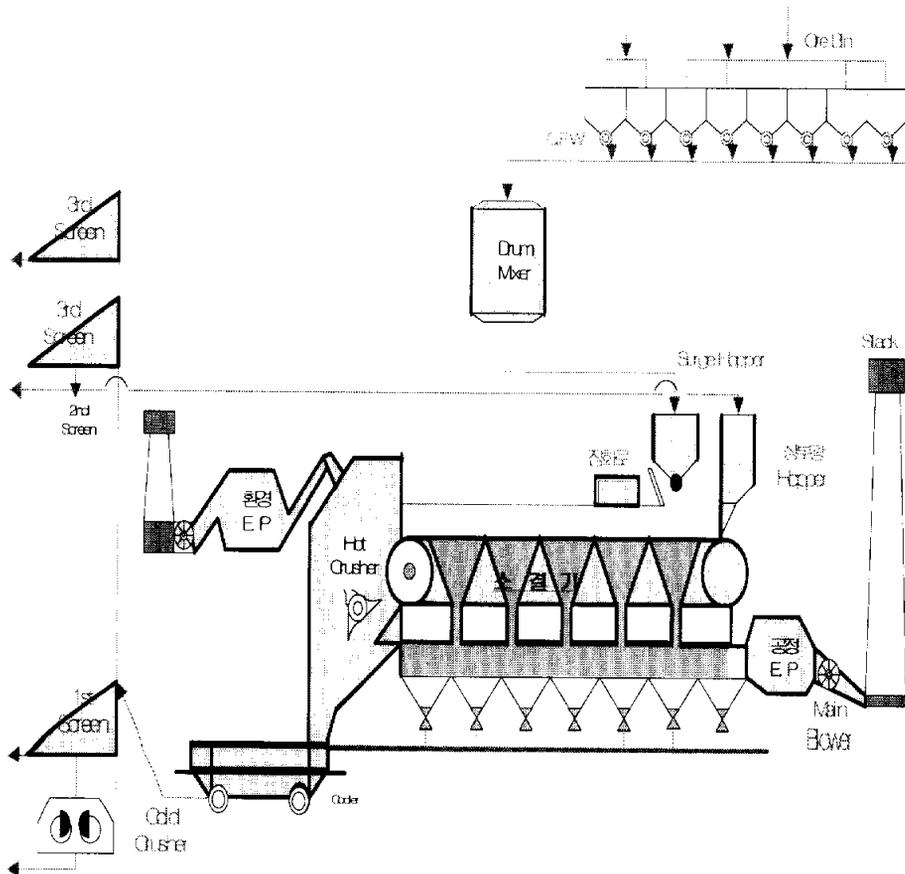


Fig. 3-2. Schematic of sintering process

제강공정을 크게 3가지로 구분하면 고로에서 생산된 쇳물(용선이라고 한다)을 전로에서 불순물을 제거하는 일관제철의 경우와, 고철을 전기로에서 용융한 후 제강, 압연을 하는 전기로 공정, 및 철강의 성질을 개선하기 위해 철 이외의 성분금속(Mn, Si, Ni 등)을 혼합하여 전기로에서 용융하는 합금철 공정으로 나눌 수 있다. 이 공정은 철 중에 함유된 불순물을 제거하고 필요에 따라 성분금속이 추가되지만 기본적인 공정은 전기로 용융 공정이며 전기로 용융과정에서 다이옥신이 배출되는 것으로 알려져 있으며 전기로를 대상으로 하였다.

대표적인 전기로 공정을 그림 3-3에 나타내었다.

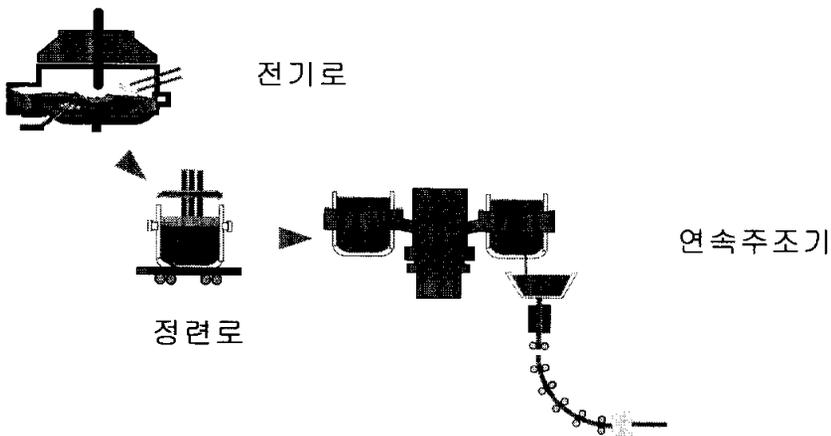


Fig. 3-3. Schematic of electric melting process

3.1.2 시료선정 및 시료채취 지점

본 연구의 실험대상 시료는 일관제철공정의 소결로, 제강공정 및 합금철 공정의 전기로에서 시료를 채취하였다. 각 시료채취 대상시설 및 시료

채취 지점은 표 3-1.과 같다.

Table 3-1. Sampling site

Plant Name		Emission Process	APCD	Sampling No.	
				PCDDs/DFs	Co-PCBs
Iron		Sintering Furnace	Electrostatic Precipitator	8	4
Melting	Steel	Electric Furnace	Bag Filter	26	13
	Alloy	Electric Furnace	Bag Filter	6	2

3.2 시료채취 및 분석

3.2.1 시료채취

3.2.1.1 시료채취 준비

원통여지는 사용 전에 850℃에서 2시간동안 강열시킨 후 아세톤 및 톨루엔으로 1시간 30분 이상 세척한 후 데시케이터에서 건조하여 사용하였고, XAD-II수지의 경우는 아세톤 및 톨루엔으로 2시간 30분 이상 세척한 후 속실렛(S Soxhlet)장치를 이용하여 메틸렌클로라이드로 4시간이상 세척한 후 데시케이터에서 건조하여 사용하였다.

3.2.1.2 시료채취 방법

다이옥신류 시료채취는 “대기오염 공정시험방법 제3장 제2절 제29항”에 따라 실시하였으며, 시료채취에 사용한 장비는 표 3-2.에 나타내었다.

Table 3 2. Sampling equipment

Equipment	Model
Stack Sampler	APEX (MC 572)
Gas Analyzer	Digitron(Green Line)
Sample Probe	800-6,000 mm

3.2.2 시약, 재료 및 기구

3.2.2.1 시약

분석에 사용된 모든 시약류는 불순물에 의한 영향을 받지 않는 것을 확인 후 사용하였다.

- 무수황산나트륨 : 잔류농약 시험용을 사용하였고 사용 전에 디클로로메탄으로 속실렛 장치에서 약 4시간 이상 세척한 후 건조하여 사용하였다.

- n-헥산 세정수 : 증류수를 n-헥산을 이용하여 2회 세정한 후 사용

- 황산 : 특급시약

- 아세톤 : 잔류농약 시험용

- 노말 헥산 : n-Hexane 1000, 잔류농약 PCB 시험용

- 톨루엔 : 잔류농약시험용

- 디클로로메탄 : Dichloromethane 1000, 잔류농약 PCB 시험용

- 노난 : Aldrich 사 제품

- 실리카겔 : 컬럼크로마토그래피용 실리카겔 분말 0.063mm~0.200mm(70~230메쉬)은 속실렛 장치에서 6시간 이상 디클로로메탄으로 세척 후 건조하여 보관하였다. 실리카겔은 사용하기 전에 비이커에 두께를 10mm 이하로 하여 130℃에서 약 18시간 건조 한 다음 데시케이터에서 약 30분간 방

냉한 후 곧바로 사용하였다.

· 수산화나트륨 함유 실리카겔 (1N NaOH 23% Silica Gel) : 전처리된 실리카겔 100g에 1N 수산화나트륨 용액 30g을 조금씩 넣어가며 충분히 혼합한 후 130℃에서 약 30분 간 건조하여 사용하였다.

· 황산 함유 실리카겔(30% H₂SO₄ Silica Gel) : 전처리된 실리카겔 100g에 진한황산 44g을 조금씩 넣어가며 덩어리가 분말이 될 때까지 섞어 사용하였다. · 알루미늄 : 컬럼크로마토그래피용 알루미늄(활성도 1, 염기성) 13g을 도가니에 넣고 회화로에서 500℃, 8시간 건조 후 130℃ 건조기에서 보관하다가 사용 전에 꺼내 데시케이터에서 약 30분간 방냉 한 뒤 사용하였다.

· 실리카겔 함유 활성탄(Active carbon Impregnated Silica Gel) : 다이옥신 분석용으로 실리카겔이 함유된 활성탄(Wako제)을 사용하였다.

· 표준물질

정확한 정량을 위해서 각 과정의 단계에서 질량수는 다르지만 물리·화학적 성질이 동일한 그리고 자연계에는 거의 존재하지 않는 동위원소로 치환된 표준물질을 넣게 되는데, 시료채취 전, 추출 전, 정제 전, GC/MS 분석 전의 단계에서 시료에 첨가하게 된다.

정량용(35종) : 다이옥신 분석 검량선 작성용으로 다이옥신 및 퓨란류 혼합 5단계 용액을, Co PCB 분석 검량선 작성용으로는 표준물질 0.1ng/ml ~ 800ng /ml 농도범위에서 혼합된 용액을 사용하였다

- 정제용(15종): 시료의 전처리 과정 중 정제과정 전에 첨가하여 정성 및 정량에 이용하였다.

실린지 첨가용(2종) : 분석 직전에 첨가하여 회수율 측정에 이용하였다.

3.2.2.2 재료

- 여지 : GF/C를 사용, 사용 전에 n-헥산으로 세척 후 사용하였다.
- 유리솥 : 사용전 디클로로메탄을 이용 속실렛 세척 후 사용하였다.
- 파스퇴르 피펫

3.2.2.3 초자세척

극미량의 다이옥신 및 Co PCBs 분석을 위해 기존 사용되었던 초자에 서는 오염이 되어 있을 가능성이 있어 모든 새로운 초자를 세척하여 사용하였고, 가능한 일회용 초자 사용을 하였다. 초자 세척은 다음과 같이 하였다.

- 초자 기구를 세척솔 및 세제로 깨끗이 세척 후 수돗물로 씻어낸다.
- 초음파 세척기에서 2시간 이상 실험실용 세척제(Alconox)를 사용하여 세척한 후 수돗물, 증류수로 씻어 내고 건조대 위에서 건조시킨다.
- 아세톤, 톨루엔, n-헥산, 디클로로메탄 순으로 용매 세척, 건조 후 알루미늄 호일로 밀봉하여 보관한다.
- 사용 전에 n-헥산 이나 실험에 사용할 용매로 세척 후 사용한다.

3.2.2.4 추출용 기구

· 속실렛 추출장치 : 직경 50mm와 용량 200ml의 몸통과 500ml 플라스크, 직경 43mm×125mm의 유리섬유제 thimble, 그리고 냉각장치 및 가열맨틀 등으로 구성된 것을 사용하였다.

3.2.2.5 정제용 기구

- 실리카겔 정제용 컬럼 : ID= 1.3cm, length= 35cm, 코크가 없고, 오염방지를 위하여 1회용으로 제작하여 사용하였다.
- 알루미늄 정제용 컬럼 : ID= 1cm, length= 30cm, 코크가 없고, 오염방

지를 위하여 1회용으로 제작하여 사용하였다.

- 활성탄용 컬럼 : ID= 1cm, length= 15cm 인 컬럼을 사용하였다.

3.2.2.6 기타

- 농축기 : 구테르나 다니쉬(Kuderna Danish) 농축기를 사용하였다.
- 회전 증발 농축기 : Buchi R134 Model을 사용하였다.
- 초음파 세척기 : SONOREX제를 사용하였다.

3.2.3 시료전처리

채취한 시료의 다이옥신과 Co-PCBs 분석 흐름도를 그림 3-4에 나타내었다. Co PCBs는 정제과정의 알루미늄컬럼과 활성탄컬럼 공정을 실시하지 않았다. 다이옥신의 전처리는 아래와 같은 방법으로 실시하였다.

3.2.3.1 추출

채취된 시료는 여지, XAD 2수지 및 액상시료로 구분된다. 여지는 2N·HCl용액으로 4시간이상 염산처리하고, XAD-2수지와 같이 Dean Stark Soxhlet 장치에 넣은 후 톨루엔(J.TBaker) 용매를 이용하여 추출하였다. 액상시료는 메틸렌클로라이드(Wako 1000) 용매를 사용하여 액액 추출을 2회 실시하여 회전증발농축기로 농축하였다.

3.2.3.2 황산 처리

시료중의 지질, 아민류 및 알데히드류와 같은 극성화합물 등의 매트릭스 유기물질 성분을 제거하기 위해 황산 처리를 실시하였다. 황산색이 무색이 될 때까지 각 시료당 400~600ml의 황산을 사용하였다. 노말핵산 세정수 100ml로 세정을 여러 번 하는데, pH가 중성이 될 때까지 세정하였다. 수세가 끝난 시료는 무수황산나트륨으로 탈수 한 후 회전증발농축기로 농

축을 하였다.

3.2.3.3 실리카겔 정제

극성 화합물, 농약류, 착색물질을 제거할 목적으로 다층실리카겔을 이용하여 정제를 하였다. 다층실리카겔의 충전성분은 컬럼 아래부터 무수황산나트륨(1g), 중성실리카겔(1g), 염기성실리카겔(4g), 중성실리카겔(1g), 산성실리카겔(8g), 중성실리카겔(1g), 무수황산나트륨(1g) 순으로 충전하였다. 시료를 컬럼에 주입 후 노말헥산 150ml를 용출시켰다.

3.2.3.4 알루미늄 정제

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

3.2.3.5 활성탄 정제

실리카겔 함유 활성탄(Active carbon impregnated silicagel, Wako) 1g을 컬럼에 충전하고, 시료주입 후 흡착을 위해 약 30분 정도 방치 한 뒤 25% 디클로로메탄 함유 n Hexane 30ml를 흘려보내고, 톨루엔 200ml로 용출하여 받은 후 회전증발농축기를 이용하여 1~2ml까지 농축을 하였다. 질소농축으로 40 μ l까지 농축 후 실린지 첨가용 내부표준물질 500pg을 첨가하여 분석하였다.

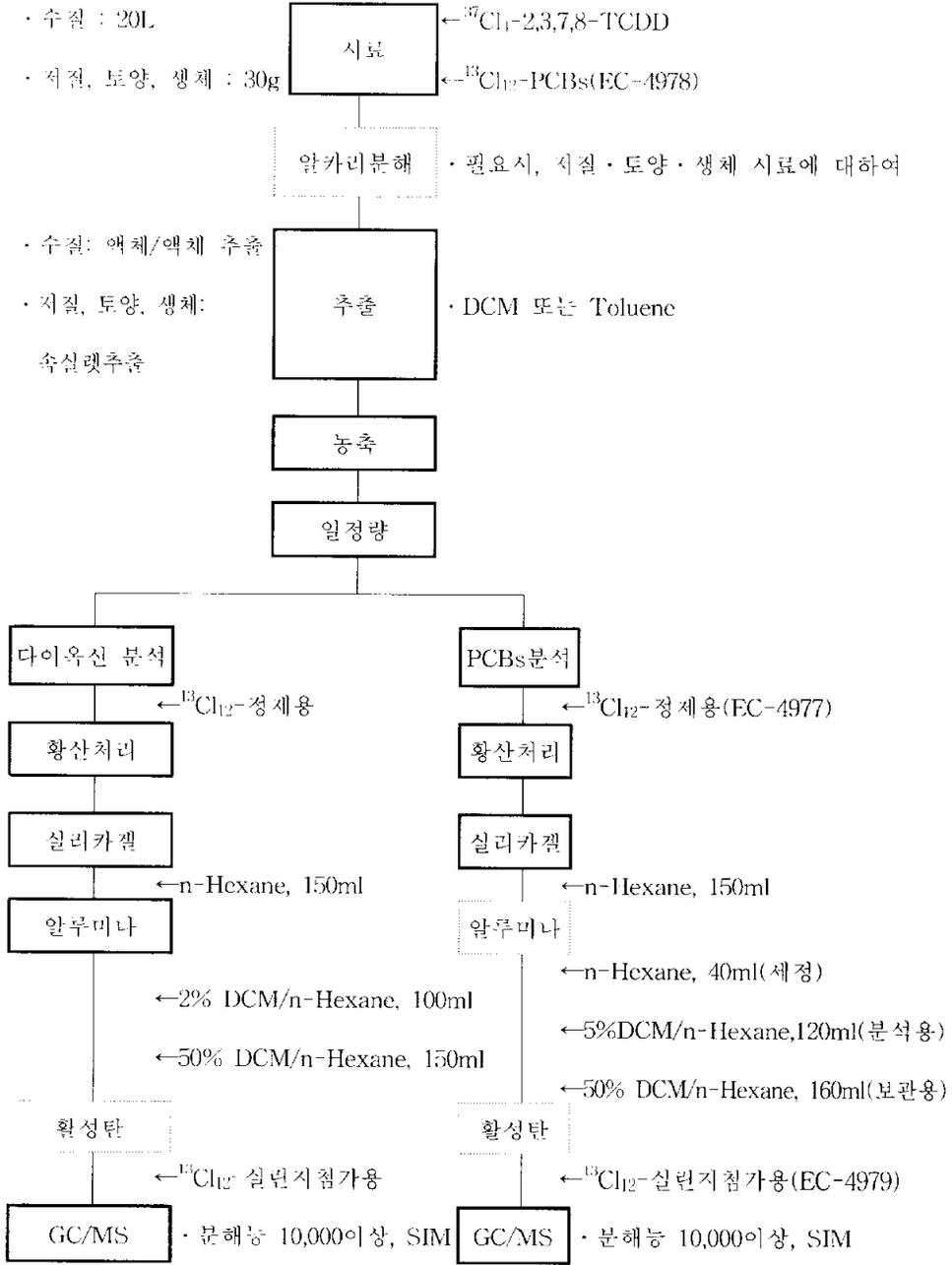


Fig. 3 4. Flow chart for analysis of PCDDs/Fs and Co-PCBs

3.2.4 분석기기 조건

가스크로마토그래피/질량분석계(GC/MS)에 의한 다이옥신류의 분석은 각 동족체의 2개 이온을 선택이온검출법(SIM)으로 검출하고, 그 선택이온의 면적비를 비교하여 다이옥신류인 것을 확인한 다음 가스크로마토그램의 피크 면적으로부터 내부표준법으로 정량 하였다.

3.2.4.1 가스크로마토그래피 (GC)

4염화물에서 8염화물까지의 염소치환이성체 분석을 위한 가스크로마토그래피/질량분석계의 GC 분석조건은 아래와 표 3-3과 같다.

Table 3-3. GC analytical condition for Dioxins

	PCDDs/DFs	Co-PCBs
Column	SP2331, 60m×0.32mm ID×0.2 μ m	DB5 MS, 60m×0.32mm ID×0.2 μ m
Oven	120 $^{\circ}$ C(1분) → 200 $^{\circ}$ C(2분) →260 $^{\circ}$ C(20분)	150 $^{\circ}$ C(1분)→185 $^{\circ}$ C(3분) →245 $^{\circ}$ C(3분)→290 $^{\circ}$ C(10분)
G C	<ul style="list-style-type: none"> • Injector Temp. : 260$^{\circ}$C • Injection : Splitless • Purge Off Time : 60sec 	<ul style="list-style-type: none"> • Injector Temp. : 280$^{\circ}$C • Injection : Splitless • Purge Off Time : 60sec

3.2.4.2 질량 분석계(MS)

이중수속형 질량 분석계(Double Focusing Type, Autospec Ultima, UK)를 사용하였으며, 다이옥신 분석에 사용된 이온의 질량수 및 동위원소 이온비를 표 3-4에 나타내었다.

- ◆ 원리 : 이중수속형 질량분석기(Double Focusing Type)
- ◆ 이온화 방식 : 전자충격이온화 방식(ED), 32eV
- ◆ 이온화 조건 : Trap Current 500 μ A, 이온화실 온도 : 270 $^{\circ}$ C
- ◆ 분해능 : 10,000 이상(5% Valley 기준)
- ◆ 검출방식 : 선택이온 검출방식(SIM)

3.2.5 정성 및 정량

3.2.5.1 검량선 작성

다이옥신 분석을 위한 검량선 작성은 정량용 표준물질은 $0.5\text{pg}/\mu\text{l} \sim 2\text{ng}/\mu\text{l}$ 의 농도 범위에서 5단계로 혼합한 CS1~CS5(Wellington 1613-CVS)을 사용하였으며, Co-PCB 분석용 검량선 작성은 $2\text{pg}/\mu\text{l} \sim 0.8\text{ng}/\mu\text{l}$ 의 농도 범위에서 5단계로 혼합한 CS1~CS5(Wellington WP CVS)을 사용하였다.

3.2.5.2 질량 검정(mass calibration)

가스크로마토그래피/질량분석계는 시료분석조건과 동일한 조건에서 분해능 10,000 이상으로 조절(tuning)한 다음, 4염화물에서 8염화물의 선택이온들을 최소 4개 이상의 그룹으로 나누어 마그네트 전환방식(magnet switching)으로 PFK에 대한 질량검정을 실시하였다. 각 그룹은 최소한 하나 이상의 잠금질량(lock mass)을 사용하였고 1회 사이클 시간(cycle time)은 1000mmsec 이내로 하였다. PFK 질량검정결과는 PFK의 이론치와 실측치의 차가 5ppm 이하를 만족하게 하였다.

3.2.5.3 정성

분석 시료를 적당량 분취하여 가스크로마토그래피/질량분석계에 주입한 다음 선택이온들에 대한 크로마토그램을 그려서, 얻어진 크로마토그램상의 피이크와 체류시간이 같고 측정된 2개의 선택이온의 피이크 면적비가 동위체의 번적비에 대하여 $\pm 15\%$ 이내에 있으면 정량 하였다.

3.2.5.4 정량

다이옥신 정량은 검출된 각 2,3,7,8 이성체와 이에 대응하는 $^{13}\text{C}_{12}$ 체 및 $^{37}\text{Cl}_4$ 체를 내부표준물질로 한 상대검량선법을 이용하여 정량 하였으며 시료 중에 OCDF는 $^{13}\text{C}_{12}$ -O₈CDF가 첨가되지 않아 $^{13}\text{C}_{12}$ -O₈CDD를 이용한

Table 3-4. Theoretical ion abundance ratios for Dioxins

Homologues	Exact M/Z's		M/Z's Type	Theoretical Ratio
	Native	¹³ C ₁₂ labelled		
TCDF	303.9016	315.9419	M/M+2	0.77
	305.8987	317.9389	M/M+2	
TCDD	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			
OCDD	457.7377	469.7779	M+2/M+4	0.89
	459.7348	471.7750		
TeCBs	289.9224	301.9626	M/M+2	0.77
	291.9194	303.9597		
PeCBs	325.8804	337.9207	M+2/M+4	1.53
	327.8775	339.9178		
HxCBs	359.8415	371.8817	M+2/M+4	1.23
	361.8385	373.8788		
HpCBs	393.8025	405.8428	M+2/M+4	1.02
	395.7995	407.8398		

상대검량선법으로 정량 하였다.

3.2.5.4 정량

다이옥신 정량은 검출된 각 2,3,7,8 이성체와 이에 대응하는 $^{13}\text{C}_{12}$ 체 및 $^{37}\text{Cl}_4$ 체를 내부표준물질로 한 상대검량선법을 이용하여 정량 하였으며 시료 중에 OCDF는 $^{13}\text{C}_{12}$ O₈CDF가 첨가되지 않아 $^{13}\text{C}_{12}$ O₈CDD를 이용한 상대검량선법으로 정량 하였다.

또한, $^{13}\text{C}_{12}$ 2,3,7,8-T₄CDD 등 15종의 내부표준물질에 대한 농도를 질 대검량선법으로 회수율을 계산하였으며, 정량피이크의 S/N비는 4이상으로 하였다.

Co-PCBs 정량은 동위원소 희석법원리를 이용하여 아는 양의 표준물을 추출전에 시료에 넣어 시료를 전처리한 후 검출된 각 Co-PCBs 이성체에 대응하는 $^{13}\text{C}_{12}$ 체를 내부표준물질로 한 상대검량선법을 이용하여 정량 하였다. 또한 $^{13}\text{C}_{12}$ 체 Co-PCBs 등 12종의 내부표준물질에 대해 회수율을 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 제철공정에서의 PCDDs/Fs 및 Co-PCBs 농도

연구결과 소결로의 PCDDs/Fs 농도는 0.350 ~ 1.502 ng TEQ/Nm³ (평균 0.666ng TEQ/Nm³), Co-PCBs 농도는 0.031~0.048 ng-TEQ/Nm³ (평균 0.040ng-TEQ/Nm³)로 나타났으며, 제강공정 전기로의 PCDDs/Fs는 0.011~0.663ng-TEQ/Nm³(평균 0.107 ng TEQ/Nm³), Co-PCBs 농도는 0.002~ 0.149ng-TEQ/Nm³(평균 0.022ng-TEQ /Nm³), 합금철 제조공정 전기로의 PCDDs/Fs 농도는 0.002 ~ 0.069 ng TEQ/Nm³ (평균 0.026ng TEQ/Nm³), Co PCBs 농도는 0.001~ 0.008 ng TEQ/Nm³(평균 0.005ng TEQ/Nm³)로 나타났으며, 연구결과는 표 4-1.에 나타내었다.

다이옥신의 경우 소결로에서 PCDDs는 PCDDs/Fs의 18~33%(평균 22%), 제강공정 전기로의 경우 10~59%(평균 29%), 합금철 전기로의 경우 6~79%(평균 30%)의 발생비율을 나타내었다.

전 Sample에서 가장 높은 농도수준을 보인 이성체인 2,3,4,7,8-PeCDF는 소결로에서는 PCDDs/Fs의 44~51%, 전기로의 경우 31~47%, 합금철 전기로의 경우 24~50%의 비율을 나타내었다. 총 다이옥신류에 대한 비율은 소결로에서는 43~47%, 전기로의 경우 28~39%, 합금철 전기로의 경우 22~40%의 비율로 나타났다. 특히, 합금철 전기로 H산업의 경우 1,2,3,7,8 PeCDD와 2,3,4,7,8-PeCDF만 검출한계 이내의 값을 나타내었으며, 그 외 PCDDs/Fs의 이성체는 매우 낮은 농도 값을 나타내는 것으로 조사되었다. Co-PCBs의 경우 Non ortho인 3, 3', 4, 4', 5 - PeCB (126)가 전체 Co-PCBs의 95% 이상을 차지하는 것으로 나타났다.

본 연구에서의 독성등가계수(TEF)는 WHO-TEF를 사용하였다.

Table 4-1. Dioxins emissions of sintering, steel melting and alloy melting furnace

(단위 : ng-TEQ/Nm³)

Compound	Process	Sintering(n=8,4)	Electric Melting(n=26,13)	Alloy Melting(n=6,2)
		Range(Ave.)	Range(Ave.)	Range(Ave.)
2,3,7,8-TCDD		0.011 ~ 0.064(0.022)	0.001 ~ 0.022(0.006)	0.000 ~ 0.004(0.002)
1,2,3,7,8-PeCDD		0.045 ~ 0.322(0.104)	0.002 ~ 0.121(0.019)	0.001 ~ 0.012(0.002)
1,2,3,4,7,8-HxCDD		0.003 ~ 0.016(0.007)	0.000 ~ 0.008(0.001)	0.000 ~ 0.001(0.000)
1,2,3,6,7,8-HxCDD		0.006 ~ 0.035(0.013)	0.000 ~ 0.017(0.003)	0.000 ~ 0.001(0.001)
1,2,3,7,8,9-HxCDD		0.004 ~ 0.029(0.010)	0.000 ~ 0.011(0.002)	0.000 ~ 0.001(0.000)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		0.002 ~ 0.009(0.005)	0.000 ~ 0.004(0.001)	0.000 ~ 0.001(0.000)
OCDD		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
Σ PCDDs		0.071 ~ 0.475(0.161)	0.003 ~ 0.183(0.030)	0.001 ~ 0.020(0.007)
2,3,7,8-TCDF		0.027 ~ 0.065(0.036)	0.001 ~ 0.074(0.009)	0.000 ~ 0.006(0.002)
1,2,3,7,8-PeCDF		0.009 ~ 0.028(0.015)	0.000 ~ 0.025(0.004)	0.000 ~ 0.002(0.001)
2,3,4,7,8-PeCDF		0.170 ~ 0.654(0.318)	0.005 ~ 0.278(0.043)	0.001 ~ 0.028(0.011)
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0.014 ~ 0.043(0.024)	0.000 ~ 0.024(0.004)	0.000 ~ 0.003(0.001)
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0.026 ~ 0.093(0.047)	0.001 ~ 0.037(0.007)	0.000 ~ 0.005(0.002)
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0.024 ~ 0.113(0.050)	0.001 ~ 0.031(0.007)	0.000 ~ 0.004(0.002)
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0.004 ~ 0.014(0.007)	0.000 ~ 0.004(0.001)	0.000 ~ 0.000(0.000)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0.004 ~ 0.014(0.008)	0.000 ~ 0.005(0.001)	0.000 ~ 0.001(0.000)
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0.001 ~ 0.003(0.001)	0.000 ~ 0.002(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
OCDF		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
Σ PCDFs		0.279 ~ 1.027(0.506)	0.008 ~ 0.481(0.076)	0.001 ~ 0.049(0.019)
3,4,4',5'-T4CB (81)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
3,3',4,4'-T4CB (77)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
2,3,3',4,4'-P5CB (105)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.001(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
2,3,4,4',5'-P5CB (114)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.001(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
2,3',4,4',5'-P5CB (118)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.003(0.001)	0.000 ~ 0.000(0.000)
2',3,4,4',5'-P5CB (123)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
3,3',4,4',5'-P5CB (126)		0.030 ~ 0.047(0.039)	0.002 ~ 0.138(0.020)	0.001 ~ 0.008(0.005)
2,3,3',4,4',5'-H6CB (156)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.002(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
2,3,3',4,4',5'-H6CB (157)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.001(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
2,3',4,4',5,5'-H6CB (167)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
3,3',4,4',5,5'-H6CB (169)		0.001 ~ 0.001(0.001)	0.000 ~ 0.003(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB(189)		0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)	0.000 ~ 0.000(0.000)
Σ Co-PCBs		0.031 ~ 0.048(0.040)	0.002 ~ 0.149(0.022)	0.001 ~ 0.008(0.005)
Σ Dioxins		0.381 ~ 1.550(0.706)	0.013 ~ 0.812(0.129)	0.003 ~ 0.077(0.030)

※ 시료수 n(PCDDs/DFs, Co-PCBs)

4.2 소결공정 소결로의 다이옥신류 배출 특성

국내 일관재철소의 소결로 4기를 대상으로 각 2회씩 PCDDs/Fs의 시료를 채취하였으며, Co-PCBs의 경우 각 1회씩 4개의 시료를 분석하였으며, 분석결과는 표 4-1.과 같다.

소결공정에서는 철광석에 함유된 염소성분이나 recycle dust, mill-스케일 및 제강먼지 등을 이용하는데, 이때 다이옥신류가 발생하는 것으로 사료된다.

소결로에서 분석된 PCDDs/Fs의 이성체별 평균농도비율과 편차는 그림 4-1.과 같다.

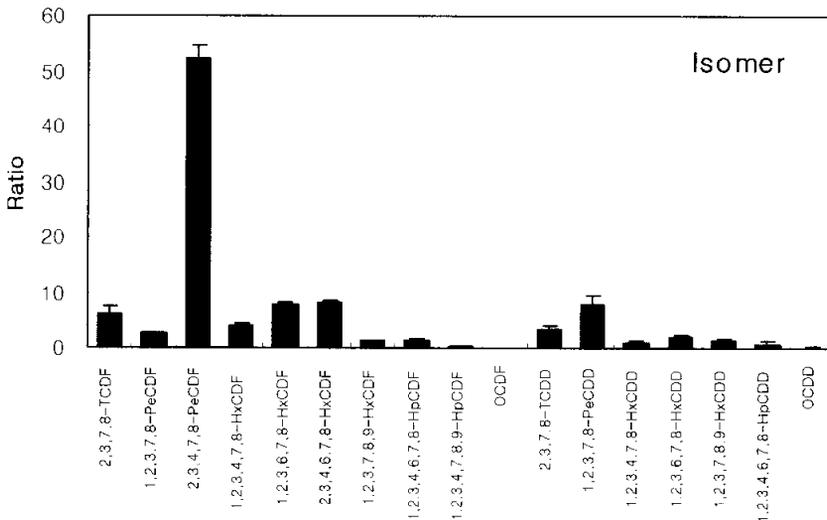


Fig. 4-1. Distribution of PCDDs/Fs isomer for sintering furnace

소결로의 경우 2,3,4,7,8-PeCDF 이성체가 PCDDs/Fs 중 가장 우세한 농도 특성을 나타내고 있다. 또한, PCDDs/Fs 및 Co PCBs의 발생비를 살펴보면 그림 4.2.와 같다.

소결로에서 Co-PCB는 WHO 독성평가계수로 환산한 전체 다이옥신류의 2 ~ 8% (평균 5.7%) 정도의 발생비를 나타내는 것으로 조사되었다.

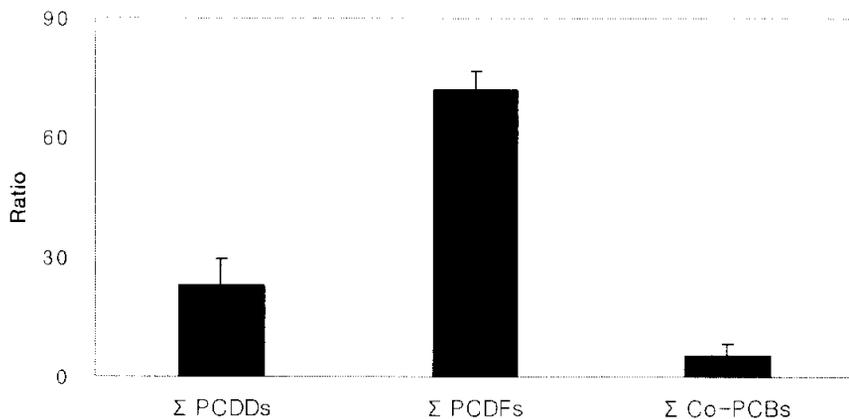


Fig. 4-2. Comparison of PCDDs/Fs and Co-PCBs for sintering furnace

소결로에서 다이옥신 독성평가의 기준이 되는 2,3,7,8-T4CDD와 PCDDs/Fs의 상관관계를 살펴보면, 상관계수(R2)가 0.9732로 매우 높은 것으로 나타났다.

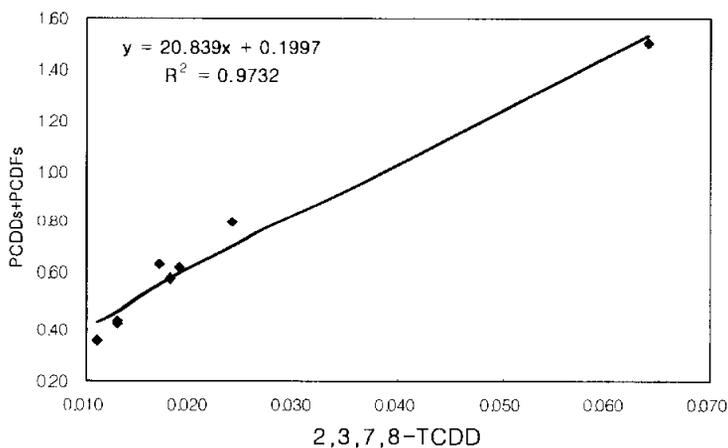


Fig. 4-3. Correlation between 2,3,7,8-TCDD and PCDDs/Fs for sintering furnace

소결로에서 발생하는 Co-PCBs의 경우는 non ortho PCB인 3,3',4,4',5 P5CB와 3,3',4,4',5,5' H6CB 만이 검출되었으며, 3,3',4,4',5 P5CB가 전체 Co-PCBs의 평균 97% 이상 발생하는 것으로 나타났으며, 이성체별 분포도를 그림 4-4.에 나타내었다.

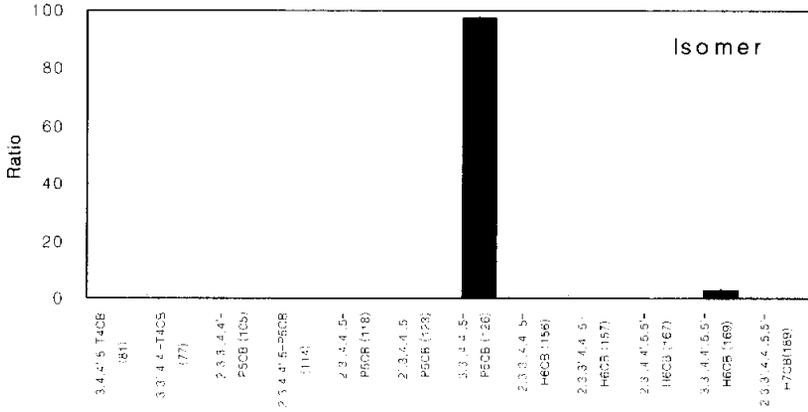


Fig. 4-4. Distribution of Co PCBs isomer for sintering furnace

Co PCBs와 PCDDs/Fs의 상관관계는 역상관이며, 상관계수(R^2)가 약 0.36으로 상관성이 매우 낮은 것으로 나타났다. 하지만, 그림 4-5.에 표시된 값(O)을 제외한 나머지 값으로 상관관계를 비교하면 상관계수(R^2)이 0.971로 매우 높게 나타나는 것으로 나타났다.

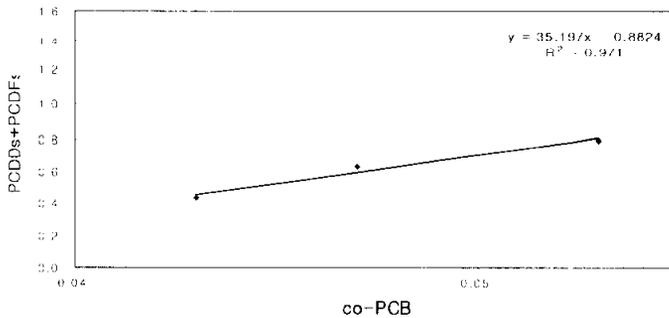


Fig. 4-5. Correlation between Co-PCBs and PCDDs/Fs of sintering furnace

4.3 제강공정 전기로의 다이옥신류 배출 특성

국내 제강업체 중 13시설의 전기로에서 PCDDs/Fs는 각 2회, Co-PCBs는 각 1회 시료를 채취하여 분석하였으며, 분석결과는 표 4-1.과 같다.

제강공정 중 H철강의 경우 2회에 걸친 평균 다이옥신 농도가 0.567 ng-TEQ/Nm³이며, Co-PCBs 농도는 0.149 ng-TEQ/Nm³로 다른 시설에 비해 약 3 ~ 34배의 높은 값을 나타내었는데 이는 전기로의 원재료인 고철 Scrap을 사용하는 국내 전기로 공정의 특성에 기인한 것으로 원료의 성상에 따라 다이옥신 배출농도에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

제강공정 전기로의 PCDDs/Fs 이성체별 평균 분포비율과 편차는 그림 4-6.과 같다.

제강공정 전기로 역시 소결공정과 유사하게 2,3,4,7,8-PeCDF 이성체가 가장 우세한 농도특성을 가지는 것으로 나타났다.

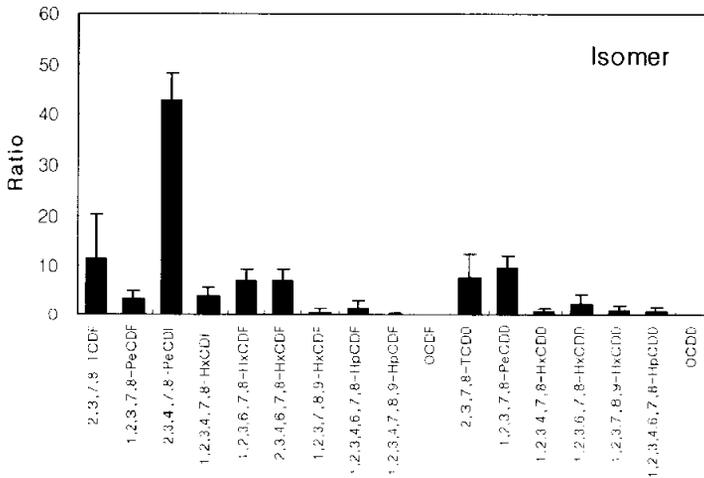


Fig. 4 6. Distribution of PCDDs/Fs isomer for electric melting furnace

그림 4-7은 제강공정 전기로의 다이옥신류 발생비를 나타내었다. Co-PCBs가 전체 다이옥신류의 3~22%(평균 17.1%)로 소결로의 발생비율에 비하여 약 3배 정도로 조사되었다.

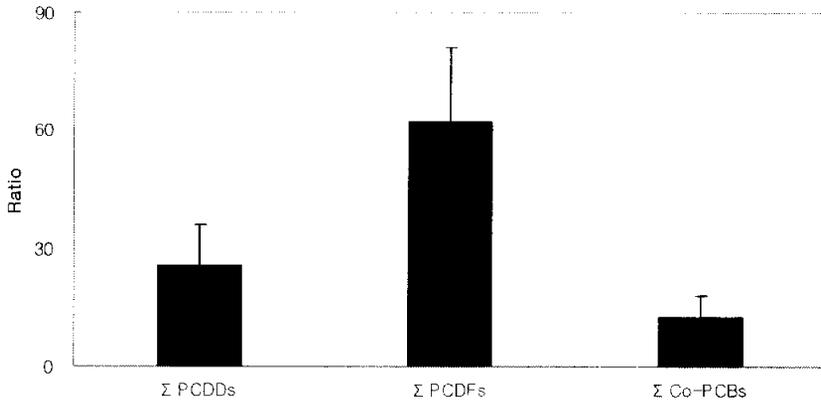


Fig. 4-7. Comparison of PCDDs/Fs and Co-PCBs for electric melting furnace

제강공정 전기로에서의 다이옥신 독성등가의 기준이 되는 2,3,7,8 TCDD와 PCDDs/Fs의 상관관계를 살펴보면, 상관계수(R²)가 0.7602로 소결공정보다는 상관관계가 낮은 것으로 나타났으나, 일반적으로 상관성이 있는 것으로 나타났다.

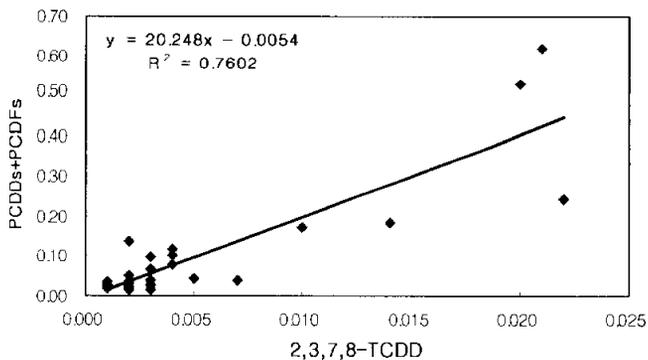


Fig. 4-8. Correlation between 2,3,7,8 TCDD and PCDDs/Fs for electric melting furnace

전기로의 Co PCBs 이성체 분포를 살펴보면 2,3,3',4,4'-P5CB (105), 2,3,4,4',5 P5CB (114), 2,3',4,4',5-P5CB (118), 3,3',4,4',5-P5CB (126), 2,3,3',4,4',5-H6CB(156), 2,3,3',4,4',5' H6CB(157), 3,3',4,4',5,5'-H6CB(169)가 검출되었으며, 소결공정과는 달리 2,3',4,4',5 P5CB (118)와 3,3',4,4',5-P5CB (126)가 5~13회 검출되어 검출빈도가 높은 것으로 나타났으며, 3,3',4,4',5,5'-H6CB 는 1회에 걸쳐서만 검출되었다. 3,3',4,4',5 P5CB(126)가 전체 Co-PCBs의 평균 93% 이상 발생하는 것으로 나타났으며, 발생비율과 편차는 그림 4-9와 같다

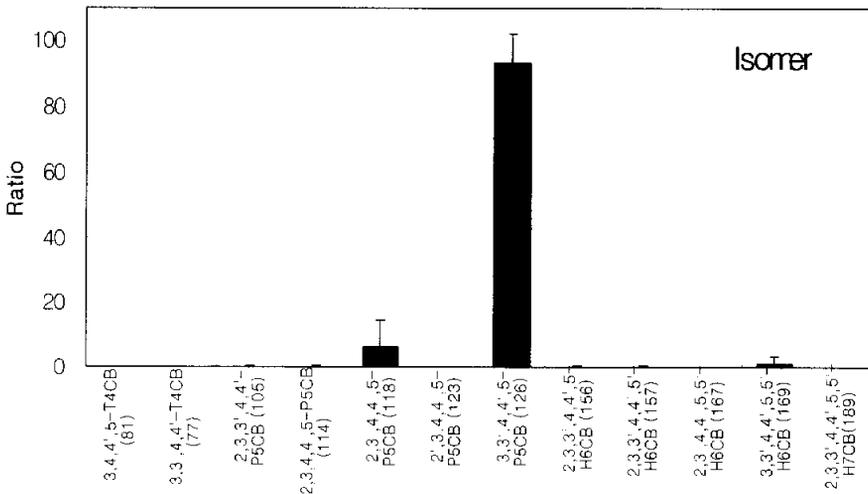


Fig. 4 9. Distribution of Co PCBs isomer for electric melting furnace

전기로의 Co-PCBs와 PCDDs/Fs 상관관계는 상관계수(R2)가 0.9373으로 상관성이 높은 것으로 나타났으며 그림 4-10에 나타내었다.

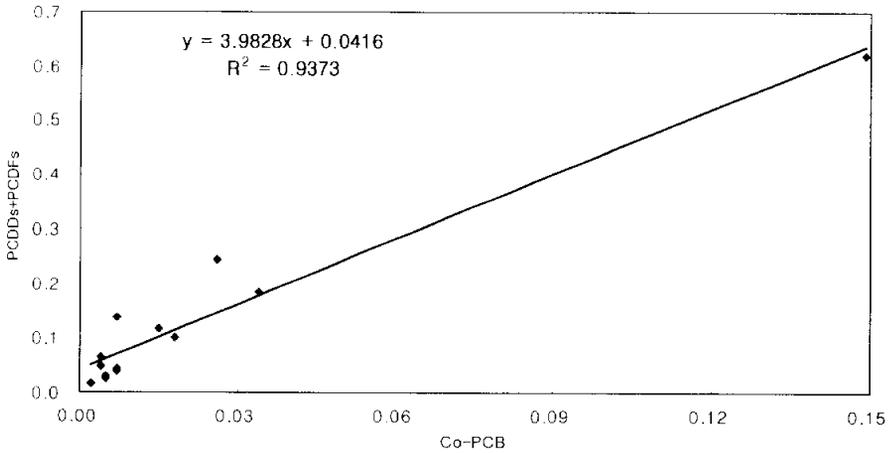


Fig. 4-10. Correlation between Co-PCBs and PCDDs/Fs for electric melting furnace

4.4 합금철 공정 전기로의 다이옥신류 배출 특성

국내 합금철 전기로 중 3시설에서 PCDDs/Fs는 각 2회씩 Co-PCBs는 2시설에서 각 1회 시료를 채취하여 분석하였다.

합금철 제조공정은 철 이외의 성분금속을 첨가하여 전기로에서 용융하는 공정으로 주로 망간 합금을 제조하는 시설이며 전체적으로 다이옥신류의 농도가 낮은 것으로 조사되었으며, 결과는 표 4 1.과 같다.

합금철 전기로의 PCDDs/Fs 이성체별 평균분포비율과 편차는 그림 4 11.과 같다.

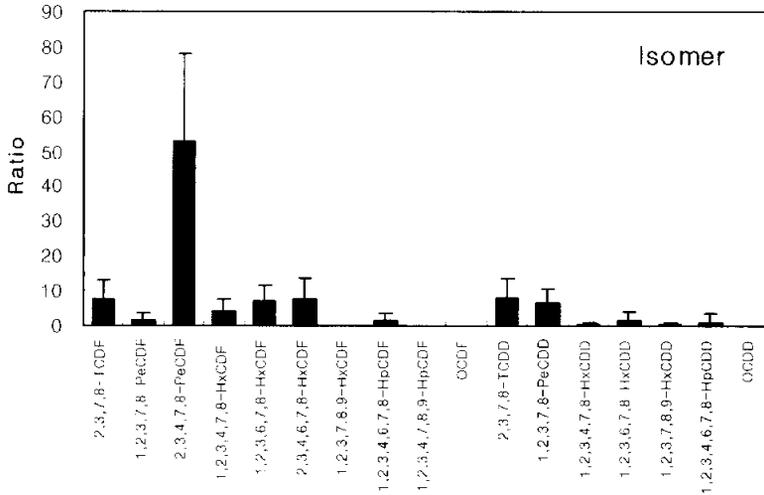


Fig. 4-11. Distribution of PCDDs/Fs isomer for alloy melting furnace

합금철 전기로의 경우도 소결로나 제강공정의 전기로와 유사하게 2,3,4,7,8-PeCDF 이성체가 가장 우세한 농도특성을 나타내고 있다.

PCDDs/Fs 및 Co PCBs의 발생비를 그림 4-12에 나타내었다. Co PCBs의 발생비율은 6~14%(평균 16.7%)로 소결로의 발생비율에 비하여는 높게 나타났으며 제강공정 전기로와 비슷한 비율임을 알 수 있다.

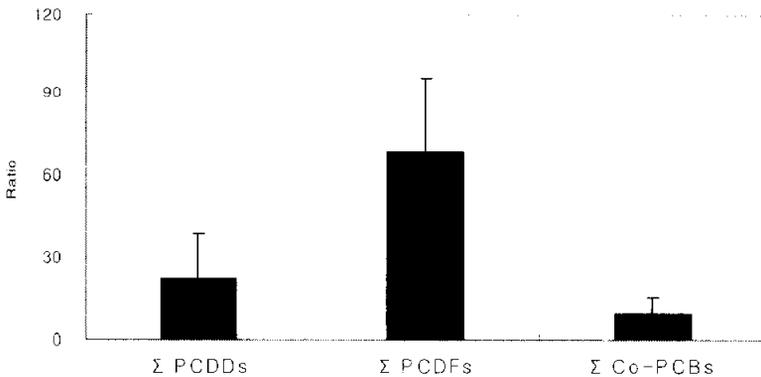


Fig. 4-12. Comparison of PCDDs/Fs and Co-PCBs for alloy melting furnace

합금철 전기로에서 다이옥신 독성등급의 기준이 되는 2,3,7,8-TCDD와 PCDDs/Fs의 상관관계를 살펴보면, 상관계수(R²)가 0.6964로 타공정보다는 상관성이 낮은 것으로 나타났으나, 그림 4-13.에 표시된 값(O)을 제외한 나머지 값으로 상관관계를 비교하여 보면 상관계수(R²)가 0.8932로 높은 것으로 나타났다.

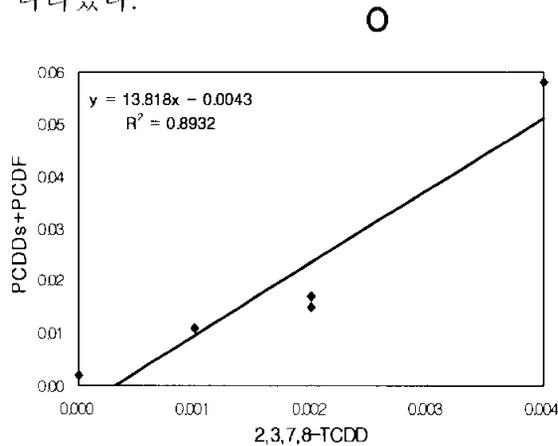


Fig. 4 13. Correlation between 2,3,7,8-TCDD and PCDDs/Fs for alloy melting furnace

합금철 전기로에서 발생하는 Co-PCBs의 경우는 non ortho PCB인 3,3',4,4',5-P5CB만이 검출되었는데 이는 3,3',4,4',5-P5CB와 3,3',4,4',5,5'-H6CB만 검출된 소결로 공정과 유사한 것으로 나타났다. Co-PCBs의 발생농도와 편차는 그림 4-14.에 나타내었다.

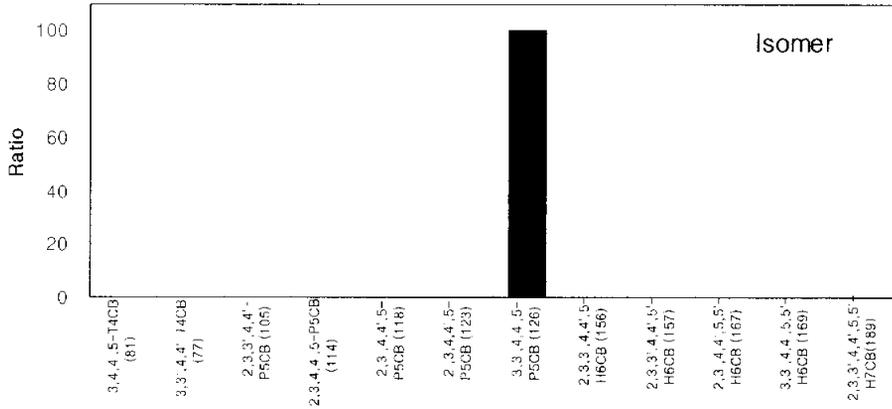


Fig. 4 14. Distribution of Co-PCBs isomer for alloy melting furnace

4.4 제철공정별 배출특성 비교

4.4.1 공정별 농도비교

각 공정별 다이옥신류의 농도를 살펴보면 소결로가 가장 높은 값을 나타내었는데 Σ PCDDs는 전기로와 합금철에 비하여 5배, 29배 이상이며, Σ PCDFs는 각각 6배, 23배, Σ Co PCBs의 1.8배, 8배 이상으로 나타났다. 총 다이옥신류의 농도는 소결로가 전기로와 합금철에 비하여 5배, 23배 이상 높게 나타났다.

그림 4-15.에는 철강산업의 각 공정별 다이옥신류의 평균농도(a)와 공정별 다이옥신류의 발생비율(b)을 비교하였다.

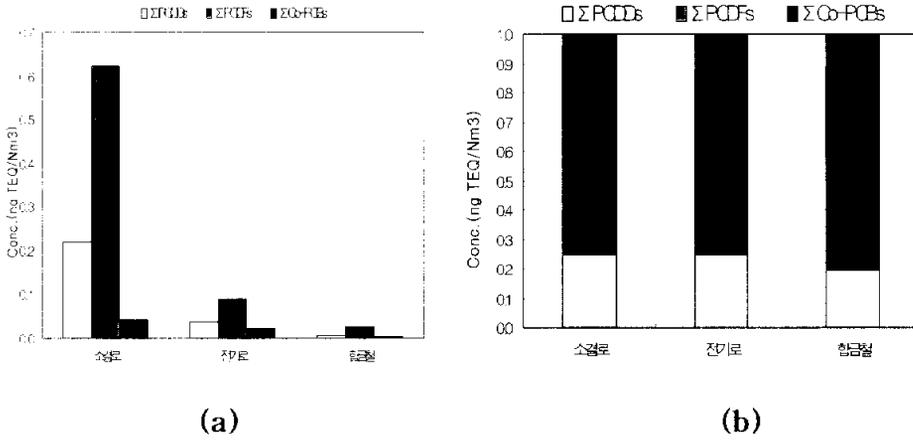


Fig. 4-15. PCDDs/Fs and Co-PCBs levels for iron and steel industries

4.4.2 다이옥신류 화합물간의 상관관계

철강공정에서의 발생하는 다이옥신류의 상관관계를 살펴보기 위하여 다이옥신 독성등가의 기준이 되는 2,3,7,8-T4CDD와 Σ Dioxins, Σ PCDDs와 Σ Dioxins, Σ PCDFs와 Σ Dioxins 및 Σ Co-PCBs와 Σ Dioxins과의 상관계수(R2)가 각각 0.89, 0.95, 0.99, 0.32로 나타났다. 그림 4-16에 각 화합물 간의 상관관계를 나타내었는데 그림에서 보듯이 Σ Co-PCBs와 Σ Dioxins를 제외한 상관관계는 매우 높은 것으로 나타났다.

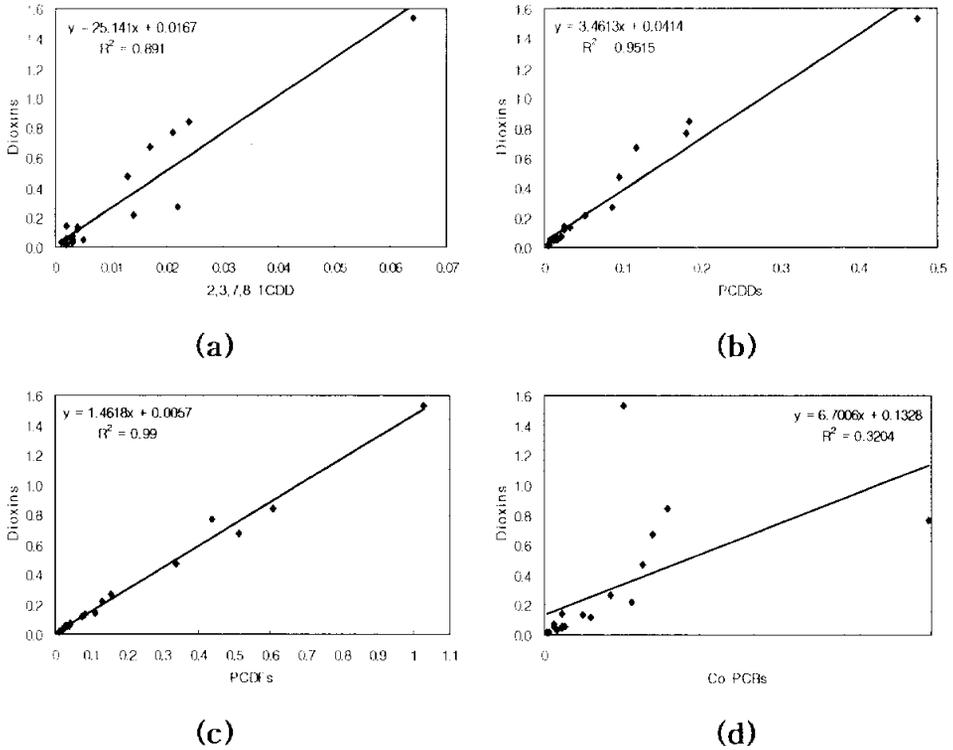


Fig. 4 16. Correlation of Dioxins

4.4.3 I-TEF와 WHO-TEF를 이용한 다이옥신류 농도의 비교

다이옥신류의 독성에 대한 평가는 NATO/CCMS의 “International” 계수(I-TEQ)를 일반적으로 가장 많이 사용되어 왔다. 하지만, 최근에 세계보건기구(WHO)에서 새로운 독성등가계수(WHO-TEQ)를 제시하고 있으며 국제적으로 다이옥신류의 독성등가 평가시 WHO-TEQ 독성등가를 적용하는 추세이므로 기존의 다이옥신 분석결과와 Co-PCBs를 포함한 전체 다이옥신 값과의 연관성을 검토하는 것이 타당한 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서 다이옥신 독성등가는 WHO-TEQ를 적용하였으며,

I-TEQ는 WHO-TEQ와의 비교를 위하여 검토하였다. 철강산업에서의 WHO-TEQ와 I-TEQ를 적용하여 다이옥신량을 비교하면 표 4-2와 같다.

Table 4-2. Comparison of I-TEQ and WHO-TEQ for iron and steel industries

(단위 : ng-TEQ/Nm³)

Plant Name	Process	PCDD/Fs		Co-PCBs ③	ΣDioxins (②+③)	ΣDioxins/ I-TEQ	Co-PCBs/ ΣDioxins
		I-TEQ ①	WHO-TEQ ②				
Sintering	Sintering Furnace	0.615	0.666	0.040	0.706	1.15	5.7%
Steel Melting	Electric Furnace	0.097	0.107	0.022	0.129	1.33	17.1%
Alloy Melting	Electric Furnace	0.024	0.026	0.005	0.030	1.25	16.7%

표에서 알 수 있듯이 WHO-TEQ 농도값을 I-TEQ 농도값과 비교하여 살펴보면, 소결로의 경우 1.15배, 제강공정 전기로는 1.33배, 합금철 전기로의 경우 1.25배로 나타났다. 이는 Co-PCBs가 전체 다이옥신류에 차지하는 비율이 공정별로 크게 차이가 나는 것이 원인으로 사료된다.

Co-PCBs가 전체 다이옥신류(PCDDs + PCDFs + Co-PCBs)에 차지하는 비율은 약 6 ~ 17%의 수준으로 나타났다.

5. 결론

철강산업에서 다이옥신의 주 배출원으로 알려진 제선공정의 소결로, 제강공정의 전기로 및 합금철 공정의 전기로에서 배출되는 배가스의 다이옥신류 분석을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결로의 경우 다이옥신은 0.666, Co PCBs는 0.040 ng-WHO TEQ/Nm³, 제강공정의 전기로는 다이옥신 0.107, Co PCBs 0.022ng-WHO TEQ/Nm³, 합금철공정의 전기로는 다이옥신 0.026, Co-PCBs 0.005 ng WHO TEQ/Nm³으로 조사되었다.
2. 다이옥신의 경우 PCDD는 PCDDs/DFs의 18~79%를 차지하고 있으며 2,3,4,7,8-PeCDF는 PCDDs/DFs의 44~52%로 가장 높은 농도수준으로 나타났으며, Co-PCBs의 경우 Non Ortho인 3, 3', 4, 4', 5-PeCB (126)가 전체의 95% 이상을 차지하고 있다는 것을 알 수 있었다.
3. 다이옥신류 화합물간의 상관관계는 Σ PCDFs와 Σ Dioxins과의 상관관계수가 0.99로 가장 높으며, PCDDs/DFs와 Co-PCBs와의 상관관계는 제강공정 전기로가 0.937로 가장 높게 나타났다.
4. WHO-TEQ 농도값을 I-TEQ 농도값과 비교하면 소결로의 경우 1.15배 제강공정 전기로 1.33배, 합금철 전기로 1.25배임을 알 수 있었다.

참고문헌

- 김삼권, 나진균, 최성현, 이정희, 주창한, 정을규, 최경식, 문동호 2003, Emission Characteristics of PCDDs/PCDFs from Iron and Steel melting Furnace, 환경분석학회. 25-29
- 정광중. 1994, 경제활동과 지구 환경문제에 관한 지리학적 고찰, 한국지리교육학회
- 환경관리공단, 1998, 도시쓰레기 소각시설의 방지시설별 다이옥신 처리효율조사연구
- 환경관리공단, 2000, 소각시설 다이옥신 적정관리
- 橋本 俊次, 勝 眞理子, 關 比宮仲, 常藤 透朗, 伊藤 裕康, 森田 昌敏, 1999, 土壤, 大氣, ハト脂肪組織を用いた環境におけるダイオキシン類に関する研究, 環境化學, 9(1), 53-69.
- Aittola J. P., Paasivirta J. and Vattulainen A. 1993, Measurements of organochloro compounds at a metal reclamation plant, Chemosphere, Volume 27, Issues 1-3, July-August , 65-72
- Arienzo M., J. Chiarenzelli, R. Scudato, J. Pagano, L. Falanga, B. Connor 2001. Iron-mediated relation of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process. (ECP) Chemosphere, Vol.44 1339-1346.
- Buekens A., E. Cornelis, H. Huang, T. Dewettinck. 2000, Fingerprints of dioxins from thermal industrial process. Chemosphere. Vol.40 1021-1024.
- Buekens A., L. Stieglitz, K. Hell, H. Huang, P. Segers. 2001, Dioxins from thermal and metallurgical process : recent studies for theiron and steel industry. Chemosphere. Vol.42 729-735.
- Cleverly D., Schaum J., Winters D., Schweer G., and O'Rourke K., 1998, Organohalogen Compounds, 36, 1-6

- Compilation of Dioxin Exposure and Health Data - Summary Report
(UK Department of the Environment Transport and the
Regions, 1999)
- Czuczwa J. M., and Hites R. A., 1986, Airborne dioxins and
dibenzofurans ; Sources and fates, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 95-200
- Czuczwa J. M., and Hites R. A., 1984, Environmental fate of
combustion-generated polychlorinated dioxins and furans,
Environ. Sci. Technol., 18, 444-450
- David R., Anderson, Raymond Fisher 2002, Sources of dioxins in the
United Kingdom : the steel industry and other sources.
Chemosphere vol. 46, 371-381
- Eitzer B. D., R. A. Hites, *Int. J.*, 1986a, *Environ. Anal. Chem.*, 27, 215
- Eitzer B. D., R. A. Hites, 1989b, Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins
and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington,
Indiana. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1389-1395
- Fiedler H., Swerev M., Nordsieck H., Dörr G., Hutzinger O. 1993,
Organohal Compounds. 11, 221-228
- Fiedler H., Swerev M., Nordsieck H., Dörr G., Hutzinger O. 1997a,
Long-term ambient air measurements of PCDD/PCDF in
southern Germany (1993-1996). *Organohal Comp.* 33, 93-98
- Hutzinger, O., Blumich, M.J., Olie, K., 1985, Sources and fate of
PCDDs and PCDFs : an overview. *Chemosphere* 14, 581-600
- J. H. Yi, J. C. You, Analysis of PCDD/Fs in solid residue produced in
the pyrolysis of mixed waste plastics by an additional clean-up
method with dimethyl sulfoxide
- Kapila S., B. Larsen, A. 1991, DMSO-based cleanup procedure for
determination of PCBs in waste oil, *Chemosphere*, Vol. 23, pp

1077-1084,

Kociba R. J., D. G. Keyes, J. E. Bater, R. M. Carreon & C. E. Wade,
1978, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 46, 279

Mackay, D., Shiu, W. Y., MA, K. C., 1992, *Illustrated handbook of
physical-chemical properties and environmental fate for organic
Chemicals*, Lewis Publishing, Michigan, 429~560

Nielsen P. G. and Lokke H., 1987, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 14, 147

Oehme, Jon Knutzen, M. 1989. Polychlorinated dibenzofuran (PCDF)
and dibenzo-p-dioxin (PCDD) levels in organisms and sediments
from the frierfjord, southern Norway, *Chemosphere*, Volume 19,
Issue 12, 1897-1909

Oille K., et al., 1977, Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans
are trace components of fly ash and flue gas of some
municipal incinerations in the Netherlands, *Chemosphere*,
volume 8, 455-459

Ok G., Kim Y.K., Kim S.J., Ji S.H., Moon H.B., Kim Y.S., Lee D.I.
and Han Y.H., 2000, The evidence of deposition for polycyclic
aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins
and polychlorinated dibenzofurans from atmosphere,
Organohalogen Compounds, 45, 328-331

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

Patterson D. G., J. S. Holler and D. F. Groce, *Environ. Toxicol.
Chem.*, 5, 355~360, 1986.

- Rappe C., 1984, Analysis of polychlorinated dioxins and furans, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 78A-90A
- Rappe C., Tysklind M., Fångmark I., Marklund S., Lindskog A. and Thaning L., 1993, Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2190-2197
- Ryan J. J., 1986, *Chemosphere*, 15, 1585
- Tianshu Wang., David R. Anderson, Dennis Thompson, Malcolm Clench, Ray Fisher 2003. Studies into the formation of dioxins in the sintering process used in the iron and steel industry, *Chemosphere* vol. 51, 585-594
- Tysklind M., G. Soderstrom and C. RappeL-E. HagerstedtE. Burstrom 1989, PCDD and PCDF emissions from scrap metal melting processes at a steel mill, *Chemosphere*, Volume 19, Issues 1-6, , 705-710
- U.S. EPA Method 1613, Tetra-Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, 1996
- Van den Berg M., Olie, K., Hutzinger, O., 1985, Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), environmental occurrence and physical, chemical and biological properties. *Toxicol. Environ. Health.* 9, 171-217
- Wakimoto T., Kannan N., Ono M., Tatsukawa R., Masuda Y., 1988, Isomer-specific determination of polychlorinated dibenzofurans in Japanese and American polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 17, 743-750

감사의 글

우선, 학문의 길을 열 수 있도록 기회를 부여하고, 그 길을 갈 수 있도록 격려와 조언으로 인도하여 주신 옥 곧 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

또한, 오늘이 있기까지 많은 지도를 아끼지 않았던 한 영호 교수님, 이 동인 교수님, 김 영섭 교수님, 이 민희 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

항상 옆에서 도와주시는 소장님, 환경부 강석우 사무관님, 국립환경연구원 김 삼권 과장님, 중앙검사소 직원, 다이옥신 연구센터의 모든 분들께도 진심으로 감사드립니다.

바쁘다는 핑계로 자주 찾아뵙지 못했지만 항상 저희들을 위하시는 어머니님, 장인·장모님, 형님·형수님, 매형님·누님, 처형님·처제·처남과도 이 기쁨을 같이 하고자 합니다.

언제나 자랑스러운 우리 아들. 그리고 항상 곁에서 든든한 후원자 역할을 하면서 사랑으로 같이 한 아내에게도 고마움을 표시하며 이 작은 결실을 바칩니다.

2003. 7.