



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.
- 저작권으로부터 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](#)

공학석사 학위논문

연탄의 연소에 의한 다이옥신류
(*PCDD/DFs and dioxin-like PCBs*)
와 *PAHs*의 배출특성에 관한 연구



2007년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학 · 학연합동과정

김 동 욱

공학석사 학위논문

연탄의 연소에 의한 다이옥신류
(*PCDD/DFs and dioxin-like PCBs*)
와 *PAHs*의 배출특성에 관한 연구

지도교수 옥 곤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2007년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학 · 학연합동과정

김 동 욱

김동욱의 공학석사 학위논문을 인준함

2007년 2월 23일



주심 이학박사 김영섭 (인)

위원 이학박사 이민희 (인)

위원 공학박사 옥곤 (인)

< 목 차 >

목차	i
List of Tables	iii
List of Figures	vi
Abstract	1
1. 서론	3
1.1 연구 배경 및 목적	3
1.2 다이옥신의 물리적 화학적 특성	6
1.3 다이옥신류의 독성	9
2. 실험방법	13
2.1 연탄의 TOC, 원소 및 금속성분의 분석	13
2.2 연소가스의 분석 및 시료 채취	14
2.2.1 연소가스의 분석	14
2.2.2 예비실험	14
2.2.3 다이옥신류 및 PAHs의 시료 채취	16
2.3 추출과 정제	18
2.4 기기분석	21
3. 결과 및 고찰	24
3.1 연탄의 TOC, 원소 및 중금속 분석의 결과	25
3.2 다이옥신류의 QA/QC	26
3.3 배출가스 중 연소가스 배출특성과 상관성	28
3.3.1 온도와 CO(Carbon mono oxide)의 상관	28
3.3.2 황산화물(Sulfur Oxides, SO _x)과, 질소산화물(Nitrogen Oxides, NO _x)	32

3.4 연탄과 착화탄의 PCDD/DFs와 PAHs 농도수준과 특성	35
3.4.1 연탄과 착화탄 중 PCDD/DFs	35
3.4.2 연탄과 착화탄 중 PAHs	40
3.5 연탄연소장치에서 배출되는 가스 중 PCDD/DFs와 DLPCBs 농도 수준과 특성	42
3.5.1 연탄의 연소 배출가스	42
3.5.2 착화탄의 연소 배출가스	48
3.5.3 연탄과 착화탄의 연소 배출가스	54
3.6 PAHs의 농도 수준과 특성	68
3.6.1 연탄의 연소 배출가스	68
3.6.2 착화탄의 연소 배출가스	72
3.6.3 연탄과 착화탄의 동시연소 배출가스	75
3.7 연탄과 착화탄(번개탄)에서의 TOC(Total Organic Carbon), 원소 성분과 다이옥신류 및 PAHs의 상관성	81
3.7.1 다이옥신류와 TOC 및 원소성분과의 상관	81
3.7.2 PAHs와 TOC 및 원소성분과의 상관	84
3.8 연탄연소에 의한 다이옥신류 및 PAHs의 배출량 산정	89
3.8.1 연구배경	89
3.8.2 배출량 산정식	90
3.8.3 배출계수	92
3.8.4 활동도	93
3.8.5 배출량 산정	96
4. 결론	100
참고문헌	103

<List of Tables>

Table 1.	Physical and chemical properties of PCDD/DFs and DLPCBs	10
Table 2.	World Health Organization dioxin toxic equivalency factors(WHO, 1998)	11
Table 3.	Physical and chemical properties of PAHs (Modified from Wey et al., 1998; EPA method No. 610)	12
Table 4.	Mean values and ranges of selected combustion parameters in briquet gas	15
Table 5.	Mass labeled compounds of internal standards solution (EDF-8999)	22
Table 6.	Mass labeled compounds of internal standards solution (68A-LCS)	22
Table 7.	Mass labeled compounds of internal standards solution (ES-4087)	23
Table 8.	Instrumental conditions of HRGC/HRMS for PCDD/DFs	23
Table 9.	Instrumental conditions of HRGC/HRMS for DLPCBs ..	24
Table 10.	Instrumental conditions of GC/MS for PAHs	24
Table 11.	Composition rate of elements and metal concentration into the briquet and ignition briquet constituents	25
Table 12.	Recoveries of PCDD/DFs from the analysis of the standard mixture of 1613 LCS	26
Table 13.	Recoveries of DLPCBs from the analysis of the standard mixture of 68A LCS	27

Table 14.	Recoveries of PAHs from the analysis of the standard mixture of ES-4087	27
Table 15.	Concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs in briquet and ignition briquet(pg WHO-TEQ/g)	36
Table 16.	Concentration of total PCDD/DFs in ignition briquet and briquet(pg/g)	37
Table 17.	Concentration of 16 PAHs in ignition briquet and briquet(ng/g)	40
Table 18.	Concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs in briquet gas(ng WHO-TEQ/Nm ³)	44
Table 19.	Concentration of total PCDD/DFs in briquet gas(ng/Nm ³)	45
Table 20.	Concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs in ignition briquet gas(ng WHO-TEQ/Nm ³)	50
Table 21.	Concentration of total PCDD/DFs in ignition briquet gas(ng/Nm ³)	51
Table 22.	Concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs in briquet gas and ignition briquet gas(ngWHO-TEQ/Nm ³)	56
Table 23.	Concentration of total PCDD/DFs in briquet gas and ignition briquet gas(ng/Nm ³)	57
Table 24.	Concentration of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in briquet gas(pg WHO-TEQ/Nm ³)	63
Table 25.	Concentration of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in ignition briquet gas(pg WHO-TEQ/Nm ³)	64

Table 26.	Concentration of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in briquet gas and ignition briquet gas(pg WHO-TEQ/Nm ³)	64
Table 27.	Concentration of 16 PAHs in briquet gas(μg/Nm ³)	70
Table 28.	Concentration of 16 PAHs in ignition briquet gas(μg/Nm ³) ·	74
Table 29.	Concentration of 16 PAHs in briquet gas and ignition briquet gas(μg/Nm ³)	76
Table 30.	Concentration of TOC(Total Organic Carbon) and PAHs in briquet and ignition briquet	84
Table 31.	Comparisons of Mean values and ranges(in brackets) of selected combustion parameters and emissions(T. Launhardt et al., 2000)	88
Table 32.	Comparisons of Chemical and ecotoxicological analyses of sludge(I. Mantis et al., 2005)	88
Table 33.	TEF values of PAHs proposed in the literature	93
Table 34.	The result of early activity and emission amount of Dioxins, PAHs(1970-2005)	98

<List of Figures>

Fig. 1. Molecular structures and numbering systems of PCDDs and PCDFs.	6
Fig. 2. Molecular structures and numbering systems of PCBs.	7
Fig. 3. The photo of briquet and ignition briquet	15
Fig. 4. Schematic diagram of sampling for briquet experiment.	17
Fig. 5. Multi-layer silica-gel column chromatography for PCDD/DFs, DLPCBs and activated alumina column chromatography for PCDD/DFs analysis.	20
Fig. 6. Activated silica-gel column chromatography for PAHs analysis.	20
Fig. 7. Variation between CO(carbon mono oxide) and Temperature of combustion time.	31
Fig. 8. Variation between SO ₂ (sulfur dioxides) and NO _x (Nitrogen oxides) of combustion time.	34
Fig. 9. Concentration of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in ignition briquet and briquet.	38
Fig. 10. Concentration of PCDD/DFs homologuse in ignition briquet and briquet.	39
Fig. 11. Concentration profiles of 16 PAHs in ignition briquet and briquet.	41
Fig. 12. Concentration of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in briquet gas.	46
Fig. 13. Concentration of PCDD/DFs homologuse in briquet gas. ·	47

Fig. 14. Concentration of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in ignition briquet gas.	52
Fig. 15. Concentration of PCDD/DFs homologuse in briquet gas. ·	53
Fig. 16. Concentration of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in briquet gas and ignition briquet gas at the same time.	58
Fig. 17. Concentration of PCDD/DFs homologuse in briquet gas and ignition briquet gas at the same time.	59
Fig. 18. Contribution rate of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in briquet combustion apparatus.	60
Fig. 19. Contribution rate of PCDD/DFs homologouse in briquet combustion apparatus.	61
Fig. 20. Average profiles of toxic 2,3,7,8-substituted congener(upside) and homologouse (the bottom) of PCDD/DFs in briquet combustion apparatus.	62
Fig. 21. Average concentration of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in briquet combustion apparatus.	66
Fig. 22. Contribution rate of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in briquet combustion apparatus.	67
Fig. 23. Concentration profiles of 16 PAHs in briquet gas.	71
Fig. 24. Concentration profiles of 16 PAHs in ignition briquet gas. ·	73
Fig. 25. Concentration profiles of 16 PAHs in briquet gas and ignition briquet gas at the same time.	77
Fig. 26. Contribution rate of 16 PAHs in briquet combustion apparatus.	78

Fig. 27. Average profiles of 16 PAHs(upside) and PAHcarc.(the bottom) in briquet combustion apparatus.	79
Fig. 28. Correlation between total PAHs and PAHcarc. in flue gas of briquet.	80
Fig. 29. Plot between PAHs and PAHcarc. in flue gas of briquet. ..	80
Fig. 30. Plot of total PCDD/DFs concentration for composition rate of elements in briquet and ignition briquet.	82
Fig. 31. Plot of 2378 substituted DLPCBs concentration for composi tion rate of elements in briquet and ignition briquet	83
Fig. 32. Correlation of TOC(Total Organic Carbon) and PAHs in briquet and ignition briquet.	85
Fig. 33. Plot of TOC versus total PAHs concentration of flue gas of briquet gas(upside) and ignition briquet (the bottom).	86
Fig. 34. Plot of total PAHs concentration and composition rate of elements in flue gas of briquet with ignition briquet.	87
Fig. 35. Amount of domestic briquet supply and demand (1970–2005). 95	
Fig. 36. The change of consumption for briquet(1970–2005).	95
Fig. 37. Trend of emission amount of Dioxins(2001–2005, upside) and comparison of emission amount of Dioxins(2001, the bottom).99	

A study of Emission characteristics of Dioxins(PCDD/DFs and dioxin-like PCBs) and PAHs by combustion of Briquet

Dong Uk Kim

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

Abstract

This study was carried out for evaluation of concentration in briquet and ignition briquet for Dioxins, such as polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin like polychlorinated biphenyls (DLPCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in briquet and ignition briquet. The content of dioxins and PAHs in the flue gas were determined.

Sampling came into operation by 3 types(briquet, ignition briquet, briquet and ignition briquet), samples were analyzed for Dioxins using high resolution gas chromatography (HRGC) coupled to high resolution mass spectrometer (HRMS) and analyzed for PAHs using GC/MSD.

The evaluation of PCDD/DFs calculated from the homologue sums were significantly higher for the briquet regarding their flue gas

concentrations. PCDD/DFs and dioxin-like PCBs were detected in briquet samples from concentration of 0.963–4.889 ng WHO-TEQ/Nm³ and 0.103–0.277 ng WHO-TEQ/Nm³, respectively.

The concentration of these compounds were predominantly TeCDF and the profile indicated the low chlorinated congener as being TeCDF as the most important contributor.

The total PAHs (16-EPA) concentrations ranged 1.250–17.293 µg/m³ from briquet gas and 23.256–51.389 µg/m³ from ignition briquet gas. Total organic carbon (TOC) contents ranged from 69.19–78.68% for briquet and 46.79–73.31% ignition briquet.

The Emissions Factors from briquet gas were 13.043 ng-TEQ/kg, PAHs 33.937 µg/kg, PAHcarcinogenesis(PAHcarc) 1.478 µg/kg, respectively. Emissions amounts of dioxins, PAHs and PAHcarc from briquet gas are estimated at 26.217 g WHO-TEQ/yr, 68.214 kg/yr, and 2.970 kg/yr, respectively as environmental release contribution levels.

Consequently, this research will demonstrate that the evaluation of the homologue profiles and the isomer contribution indicates that the mechanism of the formation of PCDD/DFs in the flue gas is similar for both coal sorts. In this quantitative results, an assessment of briquet domestic heating as a source of PCDD/DFs is identified in this study.

Keywords : Briquet, PCDD/DFs, DLPCBs, PAHs, Emission Factor

1. 서론

1.1 연구 배경 및 목적

산업화와 더불어 초래된 많은 환경문제 중 최근에 관심이 높아지고 있는 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs) 중 PCDD/DFs 및 dioxin-like PCBs(DLPCBs)는 스톡홀름 협약에서 비의도적으로 발생하는 물질로 규정된 화합물질로서 인간에게 노출되면 생식기능의 저하, 암 유발, 면역기능의 저하 등 위해성이 큰 물질로 보고되고 있다(UNEP, 2001).

다이옥신류의 발생원은 소각을 비롯한 연료의 연소과정 등 다양한 발생원으로부터의 생성메커니즘과 억제기술 등 발생원에 대한 연구가 보고되고 있으며 발생원의 배출 목록(Inventory)에 대한 각국의 보고가 이루어지고 있다(UNEP, 2001).

E. Abad(2006)에 의하면 PCDD/DFs는 다양한 산업화 활동으로 인해 비의도적으로 생성된 물질로서 발생원의 주원인을 인간의 활동으로 지적하고 있다. 또한, 환경 어디에나 존재하고 있으며 그중에서도 화학구조상에서 염소(Cl)가 2,3,7,8-TCDD로 치환된 이성체는 잔류성과 생체 축적성, 독성이 아주 강한 물질로 알려져 있다.

이와 같이 인간 활동에 따른 환경문제가 발생하게 된 원인 중 하나가 바로 편리한 생활을 위하여 에너지의 사용량의 증대를 가져 왔다는 것이다. 그 동안 급속한 경제성장을 위하여 중화학공업, 철강, 시멘트와 같은 에너지 다소비 업종을 중심으로 산업이 발전하였다. 그 중에서도 석탄은 풍부한 매장량, 저렴한 가격, 공급원의 안정성 등의 특성으로 인하여 전 세계적으로 화력발전의 주요 연료로 사용되고 있다. 우리나라

라도 총발전량의 35%(98년도 기준)를 석탄화력 발전에서 사용하고 있다. 사용된 국내 무연탄과 수입 유연탄은 각각 252 만톤과 2,570 만톤으로 부산물로 발생된 석탄회만도 366 만톤이다. 우리나라의 전력수요는 최근 10년간 연평균 10% 이상 증가하고 있고, 한국전력의 장기전력수급계획에 의하면 장래 더 많은 석탄발전 시설이 들어서게 되어 2010년에는 연간 약 5 천만톤의 석탄이 소비되어 석탄회도 600 만톤이 넘어설 전망이다(김 등., 2000).

국내 무연탄은 무연탄 중에서도 탄화가 가장 많이 진행된 anthracite와 meta-anthracite 등급에 속해 있다. 탄화는 석탄 중의 반응성 탄화수소가 석탄 matrix에서 제거되는 것이므로 탄화가 많이 진행되었다는 것은 반응성이 낮아진 것을 의미하며, 일반적으로 석탄과 같이 에너지원으로 활용을 위한 연료로서 적용 효율이 어렵게 되었다.

무연탄은 세계적으로 매장량은 많지만, 역청탄과 같이 반응성이 높은 석탄을 연료로 사용하기 때문에 무연탄의 연료로서의 활용이 제한됨에 따라 무연탄 활용에 대한 최근의 추세는 비연료 분야로 전환되는 경향을 보이고 있는 실정이다(이 등., 2001).

국내 무연탄은 고회분(30%), 저발열량(<5000 kcal/kg), 높은 착화온도(550°C)로 특성을 가지고 있으며 이러한 특성들은 연료로 활용하기에 적합한 성질을 가지고 있지 못하므로 1960년대 이후 가정 난방용 화석 연료로서 사용량이 증가해 왔으며, 가정 난방용뿐만이 아니라, 일반적인 난로를 비롯한 식당의 요리용 연료로서도 현재 까지도 널리 사용되고 있으나 최근에는 연료로서의 활용성이 낮아 결과적으로 석탄산업의 사양화로 이어지고 있다.

연료의 연소과정은 탄소가 포함된 물질이 연소하게 되면 그 부산물로 이산화탄소(CO₂)가 발생되지만 탄소가 연소하여 모두 이산화탄소

(CO₂)로 전환되는 것은 아니다. 불완전 연소로 인하여 일산화탄소(CO)와 같은 무기 가스성 물질의 생성과 PAH(Polycyclic aromatic hydrocarbons)와 VOC (Volatile organic compounds) 같은 유기독성화합물질이 생성하는 것으로 보고되어지고 있다(Fernandez-Martinez et al., 2001).

이와 같은 연료의 연소에 의한 발생원 중 석탄과 관련한 결과에 (H. Thoma et al.,1988; Swerev et al., 1988; Bacher et al.,1992; Harrad et al., 1991) 의하면 가정 난방을 위한 석탄 연료 연소가 PCDD/DFs의 중요한 발생원이 되고 있다고 보고하고 있다. 또한 이러한 Data에서 연료와 연소상태가 변함에 따라 PCDD/DFs의 농도에도 영향을 준다는 것으로 보고되고 있다(U. Thuß. et al., 1995).

하지만, 국내의 경우 1960년대 이후 가정 난방용 화석연료로서 사용량이 증가해 왔으나, 난방에너지 연료로서 사용된 연탄에 의한 다이옥신류 발생에 대한 배출원 정보가 국내에서 전무한 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 가정 난방용 연료인 연탄의 연소과정에서 다이옥신류 및 PAHs의 배출에 대한 과학적 근거와 배출원으로서의 배출량 추정을 위한 자료의 확보가 필요하였다.

또한, 본 연구를 통하여 연탄 연소 과정 중 발생하는 연소가스의 CO, SOx, NOx 등의 pattern을 파악하고, 연탄 배출가스의 다이옥신류 및 PAHs를 측정 분석하여 이들 결과에 대한 배출 특성을 파악하고 배출량을 산정하여 평가함으로서 다이옥신 및 PAHs의 배출정보를 확보하여 배출목록의 정비에 활용할 수 있는 과학적 근거를 마련해 나가기 위한 것이 본 연구 수행의 목적이다.

1.2 다이옥신의 물리적 화학적 특성

PCDD/DFs는 두 개의 벤젠환에 다수의 염소가 부가되고 산소가 두 개 연결된 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs)와 산소가 하나가 연결된 polychlorinated dibenzofurans(PCDFs)로 나뉜다.

PCDDs와 PCDFs는 염소의 치환된 위치에 따라 PCDDs는 75종, PCDFs는 135종으로 총 210종의 이성체를 가지고 있다.

PCDD/DFs는 수평 및 수직축의 양방향에 대하여 대칭적인 구조를 가지고 있으며, 반응성이 높은 작용기가 없기 때문에 화학적으로 대단히 안정한 특징을 가지고 있다. 지방성분에 용해가 잘 되므로 지용성이 높고, 물에는 용해성이 거의 없으며, 실온에서 무색의 결정성 고체이다 (김 등., 2005).

Fig. 1 은 다이옥신 분자구조에 대해 나타낸 그림이다.

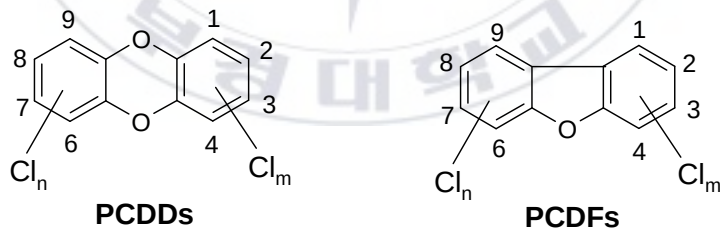


Fig. 1. Molecular structures and numbering systems of PCDDs and PCDFs.

PCDD/DFs는 자연, 인위적으로 발생되며, 환경 중 어디에나 존재하는 물질로 보고되고 있다(Podoll et al.,1986). 또한 무색, 무취의 맹독성 화학물질로서 보통 염소나 브롬을 함유하는 산업공정에서 화학적인 오염물질로서 생성되고, 또 염소가 들어있는 화합물의 연소 및 플라스틱 함유 물질의 연소에 의한 발생 등은 폐기물과 연계되어 PCDD/DFs와 유사한 특성의 다이옥신 생성 배출의 문제로 이어지고 있다.

Polychlorinated biphenyls(PCBs)는 2-10개의 염소원자가 biphenyl 분자에 부착되어 있는 화합물이다.

염소와 비페닐을 반응시켜 만드는 매우 안정한 유기화합물로 물에는 녹지 않지만 기름이나 유기용매에는 녹는다. 절연성이나 열의 보존성이 높아 변압기, 자동차의 자동변속기의 전기절연체 및 각종 테이프, 도료, 인쇄잉크 등에도 쓰인다. 1930, 1940년대를 거치며 공업용으로 널리 사용되었으나 1970년대 중반 이후 이들 화학약품이 생명체에 해롭다는 사실이 밝혀지면서 생산과 이용이 제한되었다. 97년에는 세계자연보호기금(WWF)에 의해 농약류 43종, 페놀 등 유해화학 물질 42종과 함께 환경호르몬(내분비교란물질)로 지정되어 있다.

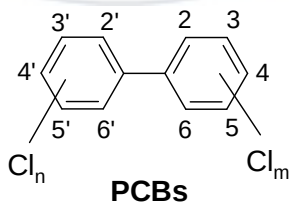
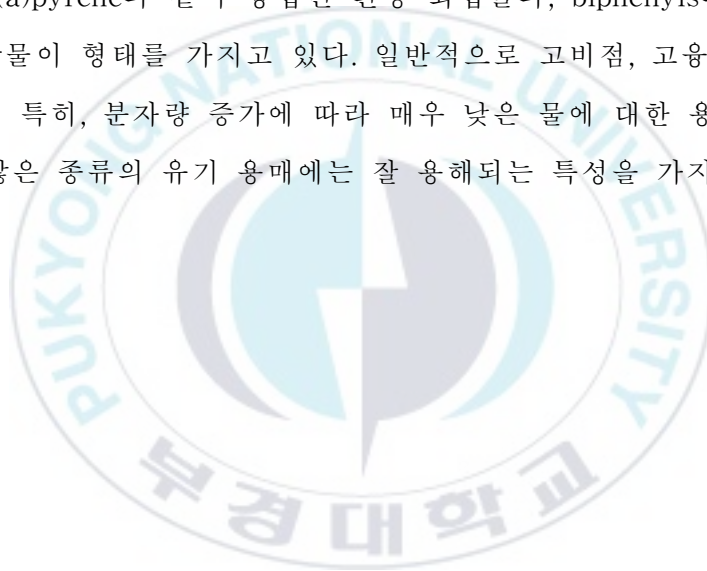


Fig. 2. Molecular structures and numbering systems of PCBs.

PCBs는 염소의 치환 위치에 따라 총 209종으로 나뉘며 mono-ortho와 non-ortho로 치환된 PCBs는 환경 독성학적인 관점에서 PCDD/DFs와 유사한 구조를 가지는 환경오염 물질로 WHO(1998)는 그 중 12종에 관해 다이옥신류로 지정하고 있다.

PAHs는 수소와 산소원자가 두 개 또는 그 이상 벤젠환과 선형, 다각형 또는 군집 형태의 배열에 의한 분자형태를 구성하고 있다. PAHs 중에서는 가장 대표적인 형태로 alkylated naphthalenes, phenanthrene과 benzo(a)pyrene과 같이 융합된 환상 화합물과, biphenyls과 같이 연결된 화합물이 형태를 가지고 있다. 일반적으로 고비점, 고융점, 증기압이 낮으며 특히, 분자량 증가에 따라 매우 낮은 물에 대한 용해도를 나타내나, 많은 종류의 유기 용매에는 잘 용해되는 특성을 가지고 있다.



1.3 다이옥신류의 독성

다이옥신류에 대한 노출은 강한 독성으로 인해 중대한 근심거리가 되고 있다(Wenbin Liu et al., 2004). 인간과 야생동물에 있어서 분해가 잘 이루어지지 않고 호르몬과 관련된 암과 생식과 관련된 문제를 유발시킬 수 있다(Fingerhut et al., 1991).

다이옥신 본래의 근원은 광범위한 산업화에 있지만, 일반적으로 노출되는 방법은 육류, 어류, 낙농 제품 등의 식품을 통한 기여가 큰 것으로 보고되고 있다(Startin and Rose, 2003; EPA 2004).

PCBs 이성체 209종 중 다이옥신과 유사한 독성 영향과 위해성을 가지고 있는 12종의 이성체는 난분해성과 안정성을 가지며 특히 환경 중에서도 높은 잔류성과 생체 농축성을 가지는 것으로 보고되고 있다(Tanabe et al., 1987; Takayama et al., 1991).

PCDD/DFs, dioxin-like PCBs (DLPCBs), PAHs의 이성체 수, 분자식, 물리·화학적 특성을 Table 1, 3에 각각 나타내었으며, PCDD/DFs와 DLPCBs의 독성등가계수 (Toxic equivalency factor, TEF)는 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Physical and chemical properties of PCDD/DFs and DLPCBs

	<i>Melting Point (°C)</i>	<i>Solubility (ng/L)</i>	<i>Vapor Pressure (mmHg)</i>	<i>Kow</i>	<i>Henry's Constant (H)</i>
2,3,7,8-TeCDD	305.5	19.0	7.40×10^{-10}	$4.37E+06^a$	$1.62E-03^a$
1,2,3,7,8-PeCDD	240.5		4.35×10^{-10}	$4.37E+06^a$	$1.48E-03^a$
1,2,3,4,7,8-HxCDD	274.0	4.4	3.82×10^{-11}	$6.17E+07^a$	$1.45E-03^a$
1,2,3,6,7,8-HxCDD	285.5		3.60×10^{-11}	$6.17E+07^a$	$1.45E-03^a$
1,2,3,7,8,9-HxCDD	243.5		4.88×10^{-11}	$2.00E+07^a$	$8.32E-04^a$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	264.5	2.4	5.62×10^{-12}	$1.00E+08^a$	$8.32E-04^a$
OCDD	325.5	0.4	8.25×10^{-13}	$1.58E+08^a$	$5.13E-04^a$
2,3,7,8-TeCDF	227.5	419	1.50×10^{-8}	$3.39E+06^a$	$2.69E-03^a$
1,2,3,7,8-PeCDF	226.0		1.72×10^{-9}	$6.17E+06^a$	$1.91E-03^a$
2,3,4,7,8-PeCDF	196.5	236	2.63×10^{-8}	$8.32E+06^a$	$2.57E-03^a$
1,2,3,4,7,8-HxCDF	226.0	8.3	2.40×10^{-10}	$2.00E+07^a$	$1.91E-03^a$
1,2,3,6,7,8-HxCDF	233.0	17.7	2.18×10^{-10}	$2.00E+07^a$	$1.91E-03^a$
1,2,3,7,8,9-HxCDF	248.0			$2.00E+07^a$	$9.55E-04^a$
2,3,4,6,7,8-HxCDF	239.5		1.95×10^{-10}	$2.00E+07^a$	$1.78E-03^a$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	236.5	1.4	3.53×10^{-11}	$7.94E+07^a$	$1.41E-03^a$
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	222.0		4.65×10^{-11}	$7.94E+07^a$	$1.00E-03^a$
OCDF	259.0	1.2	3.75×10^{-12}	$6.31E+08^a$	$7.76E-04^a$
3,3',4,4'-TeCB	453.0	596	1.34×10^{-5}	$1.62E+06$	
3,3',4,4',5-PeCB	398.0	1030	2.9×10^{-16}	$7.76E+06$	
3,3',4,4',5,5'-HxCB	485.0	36.1	1.52×10^{-5}	$2.95E+07$	

^aData from Govers and Krop (1998).

Table 2. World Health Organization dioxin toxic equivalency factors(WHO, 1998)

		<i>WHO TEF</i>
<i>PCDDs</i>	2,3,7,8-Tetra-CDD	1
	1,2,3,7,8-Penta-CDD	1
	1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	0.01
	OCDD	0.0001
<i>PCDFs</i>	2,3,7,8-Tetra-CDF	0.1
	1,2,3,7,8-Penta-CDF	0.05
	2,3,4,7,8-Penta-CDF	0.5
	1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0.01
	OCDF	0.0001
<i>Non-ortho-PCBs</i>	3,3',4,4'-TCB (77)	0.0001
	3,4,4',5-TCB (81)	0.0001
	3,3',4,4',5-PeCB (126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0.01
<i>Mono-ortho-PCBs</i>	2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0.0001
	2,3,4,4',5-PeCB (114)	0.0005
	2,3',4,4',5-PeCB (118)	0.0001
	2',3,4,4',5-PeCB (123)	0.0001
	2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0.00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0.0001

Table 3. Physical and chemical properties of PAHs(Modified from
Wey et al., 1998; EPA method No. 610)

<i>Compound</i>	<i>Abbreviation</i>	<i>Chemical Formula</i>	<i>Molecular Weight</i>	<i>Melting Point (°C)</i>	<i>Boiling Point (°C)</i>	<i>Vapor Pressure (mmHg, 25°C)</i>	<i>Structure</i>
Naphthalene	NAP	C ₁₀ H ₈	128.16	80	218	7.1×10 ⁻²	
Acenaphthylene	ACY	C ₁₂ H ₈	152.20	93	275	6.7×10 ⁻³	
Acenaphthene	ACE	C ₁₂ H ₁₀	154.21	96	279	2.2×10 ⁻³	
Fluorene	FLU	C ₁₃ H ₁₀	166.22	117	295	6.0×10 ⁻⁴	
Phenanthrene	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178.22	100	340	1.2×10 ⁻⁴	
Anthracene	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178.22	218	342	6.0×10 ⁻⁶	
Fluoranthene	FTH	C ₁₆ H ₁₀	202.26	110	393	9.2×10 ⁻⁶	
Pyrene	PYR	C ₁₆ H ₁₀	202.26	156	404	4.5×10 ⁻⁶	
Benzo(a)anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228.29	159	435	2.1×10 ⁻⁷	
Chrysene	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228.29	256	448	6.4×10 ⁻⁹	
Benzo(b)fluoranthene	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252.32	168	393	N.R.	
Benzo(k)fluoranthene	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252.32	217	480	9.6×10 ⁻¹¹	
Benzo(a)pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177	496	5.6×10 ⁻⁹	
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162	534	N.R.	
Dibenzo(a,h)anthracene	DahA	C ₂₂ H ₁₄	278.35	262	535	N.R.	
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	273	542	1.01×10 ⁻¹⁰	

N.R. : Not reported.

2. 실험방법

2.1 연탄의 TOC, 원소 및 금속성분의 분석

본 연구에서 사용된 연탄에 함유된 원소 및 금속성분의 함유량을 분석하였다. 측정된 원소는 C(Carbon), H(Hydrogen), N(Nitrogen), S(Sulfur)이며, 원소 분석기는 Vario ELIII(Elemental Analysen System)를 사용하였다.

또한, 중금속 성분은 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Elan 6100: Perkin elmer, U.S.A)을 사용하여 분석을 실시하였으며, TOC의 분석은 Solid sample module로 SSM-5000A를 사용하여, TOC-Vcph로 분석하였으며, 사용된 시료량은 10 mg이며, 연탄과 착화탄에 대하여 각각 5개 시료를 분석하였다. 농도 단위는 %로 표기되었다.

염소분석은 시료를 0.25 g 으로 분쇄하고 수산화칼륨과 혼합하여 전기로에서 가열한 후 방랭하여 나온 시료를 순수 200mL로 용해하여 페놀프탈레인 용액을 가하여 농축 시켰다. 5A 필터로 여과 후 질산용액을 가하여 착색을 제거하고 황산 제 3철 암모늄 용액과 티오시안산 제이수은용액을 첨가하고 증류수로 표선하여 460nm에서 흡광도를 측정하였다.

2.2 연소가스의 분석 및 시료 채취

2.2.1 연소가스의 분석

연소가스의 측정은 연탄 연소장치의 연통에 흐르는 배출 가스 시료는 dry gas meter와 흡입 펌프를 사용하여 채취하였다. 연통의 측정공에 teflon 관을 연결하여 배출가스 흐름에 수직으로 놓인 상태에서 시료를 흡입하여 채취하고 시료를 채취하는 동안 gas analyzer(Green line MK2, EUROTRON, USA)를 이용하여 O_2 , CO, CO_2 , NO_x , SO_2 를 5분 간격으로 측정하였으며 공기 유입구로 들어오는 공기량을 조절하여 각각의 시료를 채취하였다.

2.2.2 예비실험

본 연구에서 사용한 연탄은 일반 가정에서 사용하는 Fig. 3 에 나타난 것과 같다.

본 연구에 있어 시료의 채취방법 및 조건을 결정하기 위하여, 총 3회의 예비실험과 사용된 연탄은 6장으로 예비실험을 실시하였다. 예비 실험에서는 연탄의 일반적인 무게, 일반 가정에서 사용 할 때의 연탄 한 장의 연소에 소요되는 시간, 이에 대하여 연소가스의 발생 배출속도 및 배출량, 배가스의 온도 등을 측정하였다.

예비실험에 있어서 본 연구에 사용된 연탄의 무게는 평균 3.4 kg 이었으며, 직경은 14.5 cm, 높이 16 cm, 한 장의 소요시간은 약 4시간이었으며, 배가스의 발생 속도는 평균 0.5 m/s 이었으며 착화탄의 경우 무게는 평균 200 g 이었으며 직경은 14.5 cm, 높이는 5 cm 였다.

일반 적으로 알려진 연탄 한 장의 질량은 대략 3.283 g이고, 그 중

탄소분이 55% (1805.7 g/장), 휘발분이 3.0% (98.5 g/장), 황성분이 0.5±1.7% (23 g/장), 수분이 3.7% (121.5 g/장), 회분 및 기타 항목이 36.5±1.5% (1198.3 g/장)로 구성되어 있으며, 발열량은 4500 kcal/장이 다(봉 등., 1994).

Table 4. Mean values and ranges of selected combustion parameters in briquet gas

	<i>Temperature (°C)</i>	<i>Flow velocity(m/s)</i>	<i>Time (hour)</i>	<i>Weight (kg)</i>
<i>1st</i>	60-280	0.2-3.2	4	3.4
<i>2nd</i>	50-290	0.1-2.4	4	3.4
<i>3rd</i>	55-305	0.2-2.6	4	3.4



Fig. 3. Briquet and ignition briquet.

2.2.3 다이옥신류 및 PAHs의 시료 채취

Fig. 4 에서 보는 바와 같이 시료 채취장비는 입자상을 포집하는 필터부분과 가스상 물질을 포집하는 흡습부 1, XAD 수지 및 흡습부 2 부분으로 이루어져 있으며, impinger box에 얼음을 채워 20°C를 초과하지 않도록 하였다.

채취 장비의 impinger box에는 총 4개의 impinger 중 첫 번째 및 두 번째 impinger에는 정제수 100 ml, 세 번째 impinger에는 diethylene glycol 100 mL, 네 번째 impinger에는 silica-gel을 충전된 것으로 구성하여 시료채취를 하였다.

입자상 물질은 thimble filter(Toyo Roshi Kaisha, internal diameter: 25 x external length; 90mm, Japan)에 의해 포집되며, 필터를 통과한 가스상 물질은 흡습부 1, XAD resin 및 흡습부 2를 통과하면서 흡착된다.

시료 채취 전에 clean up standards(EPA-1613 CSS, Wellington Laboratories, Canada)를 XAD-2[®](Supleco, USA)에 spiking 하였다.

시료 채취의 전 과정은 공정시험법에 의거하여 실시되었다.

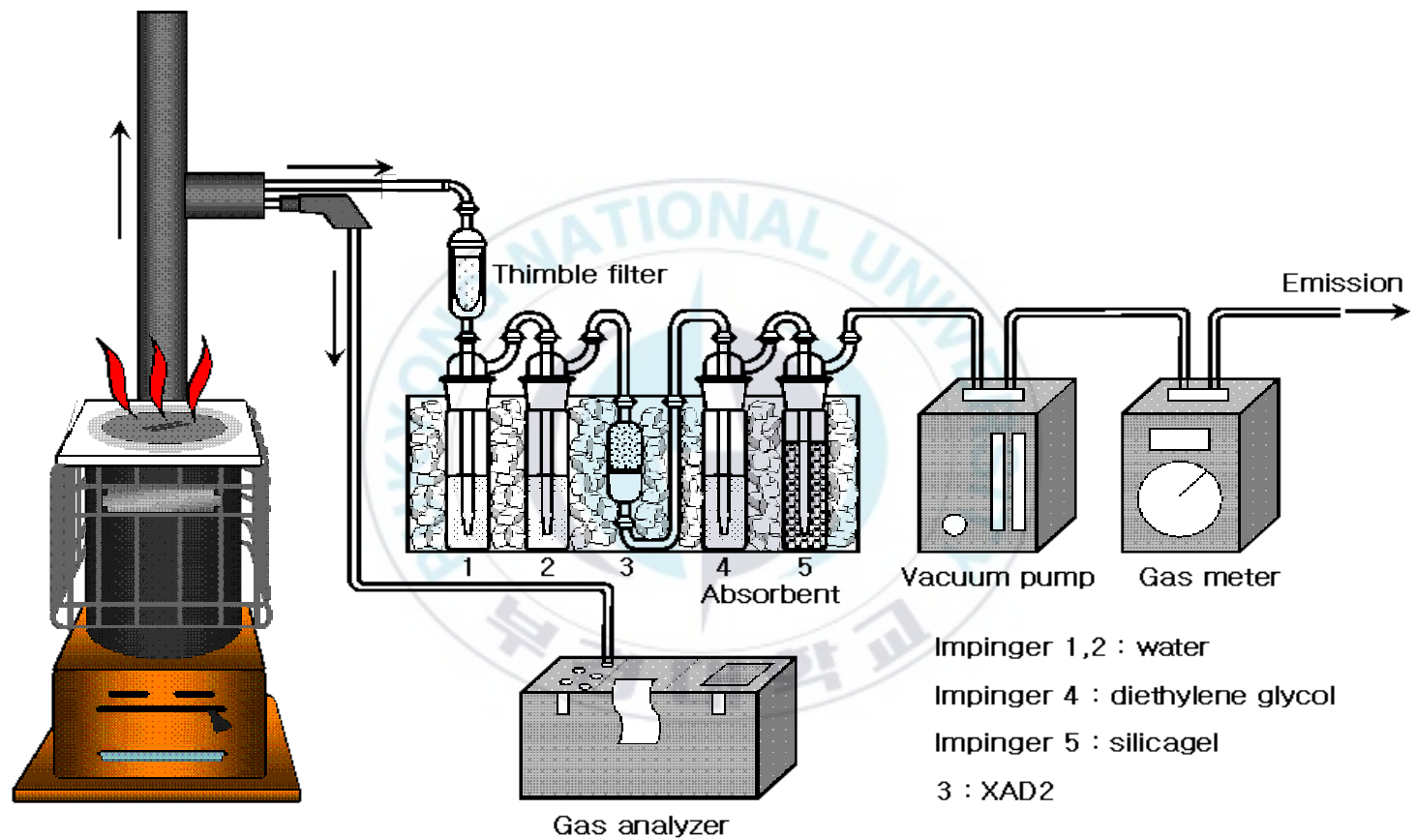


Fig. 4. Schematic diagram of sampling for briquet experiment.

2.3 추출과 정제

연탄 연소장치를 통해 채취된 시료의 전처리는 여지 필터의 경우 Toluene (Ultra residue analysis, J.T. Baker, USA)을 사용하여 18시간 동안 속실텐 추출(S Soxhlet extraction)하였다. 가스상 시료 중 정제수와 Diethylene glycol은 Toluene과 Methanol (Ultra residue analysis, J.T. Baker, USA)을 사용하여 액-액 추출(Liquid-Liquid extraction)하였다. XAD-2[®] 수지는 입자상 시료와 같은 방법으로 Toluene을 사용하여 18 시간동안 속실텐 추출하였다. 액-액 추출물과 XAD-2[®] 수지 추출물을 합하여 사용하였다.

이렇게 추출된 시료는 회전증발진공농축기(Rotary vacuum evaporator, Eyela, Japan)를 이용하여 시료 부피가 10 mL가 되도록 농축하여 정제용 시료로 사용하였다.

각 추출된 시료 중 PCDD/DFs의 분석 시료는 정제를 위해 keeping solvent로 *n*-Nonane (Pesticide residue analysis, Fluka, Switzerland) 500 μ L를 첨가한 후 질소로 농축하고 추출용매인 Toluene과 Methanol을 제거 후 *n*-Hexane (Dioxin analysis, Kanto, Japan)으로 용매 전환하였다.

PCDD/DFs의 방해물질 정제를 위하여 Fig. 5의 다층 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Multi-layer silica gel column chromatography: 70-230 mesh, 중성, Merck)를 사용하였다. 충전된 칼럼은 *n*-Hexane으로 예비세정을 한 후, 용매 전환된 시료를 일정한 용출 속도를 유지하면서 *n*-Hexane 3 mL씩 두 번 시험관을 세정하여 정제칼럼에 주입 후 적정량의 *n*-Hexane으로 용출하여 정제를 실시하고 회전증발진공농축기로 10 mL까지 농축하였다. 농축된 시료를 Fig. 5에 나타낸 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피(Activated alumina column chromatography:

70-230mesh, 활성도 1, Merck)를 통과시켜 정제하였다. 최종적으로 알루미나 칼럼 크로마토그래피를 통과한 시료는 첫 분획(1st fraction)에선 3% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexane}$ 70 mL로 용출시키고 두 번째 분획(2nd fraction)에선 50% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexane}$ 80 mL로 용출시켰다. 이 중 두 번째 분획에서 용출된 용출액을 취하여 회전증발진공농축기로 농축한 후 최종적으로 50 μL 로 표선을 한 후 분석용 시료로 사용하였다.

DLPCBs의 경우, 내부표준물질(68A-LCS, Wellington Laboratories, Canada)을 1000 pg를 주입한 후, PCDD/DFs 정제와 같은 방법으로 다층 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 사용하였으며, 이 용출액을 최종 농축하여 분석용 시료로 하였다(Miyata et al., 1994; Ok et al., 1999).

PAHs는 농축된 10 mL의 시료 중 1 mL를 분취하여 활성 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Activated silica-gel column chromatography:70-230 mesh, 중성, Merck)를 통과시켜 정제하였다. 회수율의 확인을 위하여 내부 표준물질(ED-2522, Wellington Laboratories, Canada)을 첨가하였다. Fig. 6은 활성실리카겔 칼럼을 나타내고 있다.

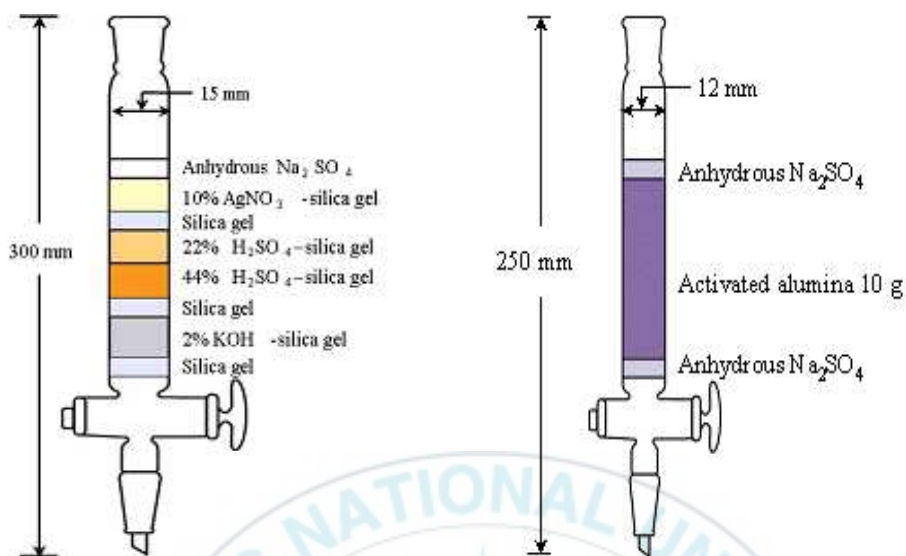


Fig. 5. Multi-layer silica-gel column chromatography for PCDD/DFs, DLPCBs and activated alumina column chromatography for PCDD/DFs analysis.

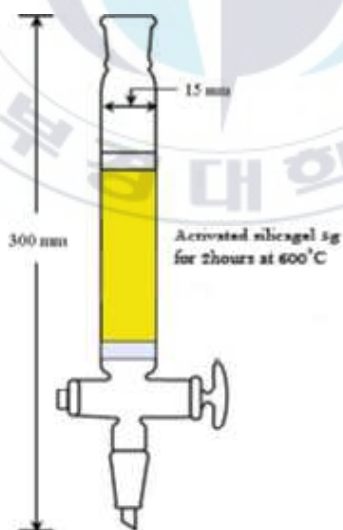


Fig. 6. Activated silica-gel column chromatography for PAHs analysis.

2.4 기기분석

최종 농축의 과정을 거치고 난 후 Nonane에 용해되어 있는 시료들은 HP-6890 고분해능 가스크로마토그래피(High Resolution gas chromatography, HRGC: Hewlett Packard, USA))와 JMS 700D 고분해능 질량분석계(High resolution mass spectrometer, HRMS: Jeol, Japan)을 사용하여 분석하였다. PCDD/DFs의 각 동족체의 2개의 이온을 이용한 선택적 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)에 의해 정성하였으며, 크로마토그램의 피크 면적으로부터 첨가된 내부표준물질과 실제 시료 중 PCDD/DFs와의 상대반응계수(Relative response factor, RRF)를 구하여 정량하였다.

PAHs 분석에 사용된 기기는 기체크로마토그래피/질량분석계(GC/MSD, Shimadzu GC/MS-QP2010)이며, 분리를 위해 사용된 모세관칼럼은 HP-5MS (30 m × 0.32 mm × 0.25μm)를 사용하였다.

PCDD/DFs, DLPCBs와 PAHs의 분석에 사용된 대표준물질을 Table 5, Table 6, Table 7에 나타내었고, 기기분석조건은 Table 8, Table 9에 나타내었다. PAHs 기기분석조건은 Table 10에 나타내었다.

Table 5. Mass labeled compounds of internal standards solution (EDF-8999)

<i>PCDDs</i>	<i>PCDFs</i>
2,3,7,8-TeCDD ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	2,3,7,8-TeCDF ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)
1,2,3,7,8-PeCDD ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	1,2,3,7,8-PeCDF ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)
1,2,3,4,7,8-HxCDD ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	2,3,4,7,8-PeCDF ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)
1,2,3,6,7,8-HxCDD ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	1,2,3,4,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	1,2,3,6,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)
OCDD ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	1,2,3,7,8,9-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)

Table 6. Mass labeled compounds of internal standards solution (68A-LCS)

<i>DLPCBs</i>	<i>IUPAC No.</i>
3,3',4,4'-TeCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	77
3,4,4',5-TeCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	81
2,3,3',4,4'-PeCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	105
2,3,4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	114
2,3',4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	118
2',3,4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	123
3,3',4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	126
2,3,3',4,4',5-HxCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	156
2,3,3',4,4',5'-HxCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	157
2,3',4,4',5,5'-HxCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	167
3,3',4,4',5,5'-HxCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	169
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB ($^{13}\text{C}_{12,99\%}$)	189

Table 7. Mass labeled compounds of internal standards solution (ES-4087)

<i>PAHs(EPA 610)</i>	
Acenaphthene(¹³ C ₆ ,)	Chrysene(¹³ C ₆ ,)
Acenaphthylene(¹³ C ₆ ,)	Dibenzo(a,h)anthracene(¹³ C ₆ ,)
Anthracene(¹³ C ₆ ,)	Fluoranthene(¹³ C ₆ ,)
Benzo(a)anthracene(¹³ C ₆ ,)	Fluorene(¹³ C ₆ ,)
Benzo(b)fluoranthene(¹³ C ₆ ,)	Indeno(1,2,3)Pyrene(¹³ C ₆ ,)
Benzo(g,h,i)perylene(¹³ C ₆ ,)	Naphthalene(¹³ C ₆ ,)
Benzo(k)fluoranthene(¹³ C ₁₂ ,)	Phenanthrene(¹³ C ₆ ,)
Benzo(a)pyrene(¹³ C ₃ ,)	Pyrene(¹³ C ₃ ,)

Table 8. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for PCDD/DFs

<i>Items</i>	<i>4-6 PCDDs/DFs</i>	<i>7-8 PCDDs/DFs</i>
GC/MS	HP6890 GC/JMS700D MS	HP6890 GC/JMS700D MS
Column	SP-2331 (60 m×0.25 mm×0.2 μm) 100℃ (1min)→	DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 150℃ (1 min)→
Oven	20℃/min →200℃→ 2℃/min→250℃ (29 min)	10℃/min→250℃→ 5℃/min→300℃ (4 min)
Carrier gas	Helium 1.2 mL/min	Helium 1.2 mL/min
Injection mode	Splitless	Splitless
Ionization mode	EI+	EI+
Ionization energy	38 eV	38 eV
Injector temp.	250℃	280℃
Ion Source temp.	250℃	280℃
Resolution	≥10,000	≥10,000

Table 9. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for DLPCBs

<i>Items</i>	<i>DLPCBs</i>
GC/MS	HP 6890 GC/JMS700D MS
Column	HT-8 (50 m×0.22 mm×0.25 μ m)
Oven	90°C (1 min)→20°C/min→170°C (4 min) →3.5°C/min→290°C (5 min)→5°C/min→320°C (0.71 min)
Carrier gas	Helium 1 mL/min
Injection mode	Splitless
Ionization mode	EI+
Ionization energy	40eV
Injector temp.	290°C
Ion Source temp.	270°C
Resolution	≥10,000

Table 10. Instrumental conditions of GC/MS for PAHs

<i>Item</i>	<i>Conditions</i>
GC/MS	Shimadzu GC/MS-QP2010
Column	HP-5MS (30 m × 0.32 mm × 0.25 μ m)
GC oven program	100°C (2 min)→8°C/min→250°C (3 min)→10°C/min →300°C (3 min) →10°C/min→350°C (5.25 min)
Carrier gas	Helium 1.75 mL/min
Injection mode	Splitless
Ionization mode	EI+
Injector temp.	250°C
Ion source temp.	200°C

3. 결과 및 고찰

3.1 연탄의 TOC, 원소 및 중금속 분석의 결과

연탄 및 착화탄에 함유되어 있는 탄소 등 원소 성분 및 중금속의 분석결과를 Table 11. 에 나타내었다. 연탄과 착화탄 각 5개의 시료를 분석하였으며 각각의 평균값을 표기하였다. C, H, N, S, Cl, TOC 은 % 단위로 표기하였으며, 중금속 성분은 mg/L 단위로 표기하였다.

Table 11. Composition rate of elements and metal concentration into the briquet and ignition briquet constituents

	<i>Briquet</i> (N=5)	<i>Ignition Briquet</i> (N=5)
<i>Ultimate(%)</i>		
C	49.91	50.91
H	8.96	4.49
N	0.04	4.13
S	1.35	1.93
Cl	0.02	0.27
<i>Metal(mg/L)</i>		
As	1.04	0.21
Cd	N.D.	N.D.
Cr	N.D.	N.D.
Cu	1.26	5.49
Fe	77.12	34.04
Hg	0.12	0.14
Ni	N.D.	0.05
Pb	0.33	0.33
Zn	N.D.	39.83
<i>TOC(%)</i>	72.41	59.93

(N : Samples)

3.2 다이옥신류의 QA/QC

시료 채취에서부터 최종 농축과정까지의 회수율을 검증하기 위하여 첨가한 내표준 물질의 회수율 결과를 Table 12, 13, 14에 나타내었다. 총 15개의 시료에 대하여 검증되었으며, 모든 시료에서 공정시험법에서 규정되어 있는 50-120%의 범위 내에 속하고, 또한 70%이상의 회수율을 나타내어 시료를 처리하는 과정에서의 손실은 없는 것으로 밝혀졌다.

Table 12. Recoveries of PCDD/DFs from the analysis of the standard mixture of 1613-LCS

<i>PCDDs (N=15)</i>	<i>PCDFs (N=15)</i>
2,3,7,8-TeCDD (71-90%)	2,3,7,8-TeCDF (72-97%)
1,2,3,7,8-PeCDD (88-100%)	1,2,3,7,8-PeCDF (83-105%)
1,2,3,4,7,8-HxCDD (78-103%)	2,3,4,7,8-PeCDF (80-102%)
1,2,3,6,7,8-HxCDD (80-105%)	1,2,3,4,7,8-HxCDF (75-96%)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (83-101%)	1,2,3,6,7,8-HxCDF (78-91%)
OCDD (87-105%)	1,2,3,7,8,9-HxCDF (80-101%)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF (83-101%)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (85-104%)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (87-105%)

(N : Samples)

Table 13. Recoveries of DLPCBs from the analysis of the standard mixture of 68A-LCS

<i>DLPCBs(N=15)</i>	<i>IUPAC No.</i>
3,3',4,4'-TeCB (80-102%)	77
3,4,4',5-TeCB (88-100%)	81
2,3,3',4,4'-PeCB (78-91%)	105
2,3,4,4',5-PeCB (71-90%)	114
2,3',4,4',5-PeCB (81-103%)	118
2',3,4,4',5-PeCB (85-104%)	123
3,3',4,4',5-PeCB (83-105%)	126
2,3,3',4,4',5-HxCB (83-101%)	156
2,3,3',4,4',5'-HxCB (87-102%)	157
2,3',4,4',5,5'-HxCB (80-99%)	167
3,3',4,4',5,5'-HxCB (83-101%)	169
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (85-104%)	189

(N : Samples)

Table 14. Recoveries of PAHs from the analysis of the standard mixture of ES-4087

<i>16 PAHs(N=15)</i>	
Acenaphthene(65-88%)	Chrysene(75-86%)
Acenaphthylene(69-90%)	Dibenzo(a,h)anthracene(73-80%)
Anthracene(81-102%)	Fluoranthene(75-86%)
Benzo(a)anthracene(84-98%)	Fluorene(73-85%)
Benzo(b)fluoranthene(90-110%)	Indeno(1,2,3)Pyrene(69-78%)
Benzo(g,h,i)perylene(96-106%)	Naphthalene(50-60%)
Benzo(k)fluoranthene(95-108%)	Phenanthrene(87-97%)
Benzo(a)pyrene(82-99%)	Pyrene(90-110%)

(N : Samples)

3.3 배출가스 중 연소가스 배출특성과 상관성

연탄에서 배출되는 가스들의 특징 관찰을 위해 gas analyzer(Green line MK2, EUROTRON, USA)를 이용하여 O_2 , CO, CO_2 , NO_x , SO_2 , 온도를 5분 간격으로 측정하였다.

무연탄에 대한 EPA의 배출계수는 각각 CO가 0.3 g/kg, NO_x 1.5 g/kg, SO_x 는 13.65 g/kg이며, 연탄가스에서 배출되는 가스의 배출허용기준(국내에서 생산된 무연탄을 사용하는 일반 보일러)은 CO가 400 ppm, NO_x 가 350 ppm, SO_x 가 1200 ppm인데 이 농도를 배출허용기준의 조건(표준산소농도)을 고려하고 질량으로 환산한 값은 각각 CO가 64.6 g(ppm), NO_x 가 60.6 g(ppm), SO_x 가 393.4 g(ppm)으로 실험치의 SO_x 와 NO_x 는 배출허용기준보다 작은 값을 보였으나 CO는 훨씬 높은 값을 나타냈다.

3.3.1 온도와 CO(Carbon mono oxide)의 상관

연탄 중독의 가장 큰 원인이 되고 있는 CO는 호흡기관에 흡입되면 혈액 중 Hemoglobin(Hb)과 결합하여 CO-Hb를 형성하는데, 혈액중의 Hb과의 결합력이 질소보다 200배 이상 강하여 이를 흡입할 경우 Hb의 산소 운반능력이 현저히 감소되어 CO 중독을 일으켜 두통이나 구토 증상을 일으키고 심하면 사망에 이를 수 있다.

또한, CO는 O_2 에 비하여 Hb와 결합하는 능력이 약 210배 강하므로 CO의 농도가 낮은 경우에는 CO-Hb의 농도는 높게 된다는 보고가 있다(김 등., 1969).

CO는 무색, 무미, 무취의 기체로 무연탄과 각종 유류 등 연료의 불

완전연소에 기인하여 주로 생성되며, 연료 연소과정에서 연료비에 따라 그 배출농도가 영향을 받을 수 있다.

쓰레기의 소각의 과정에서는 CO와 PCDD/DFs의 상관관계에 대해서는 연소조건에 따라 차이가 있으며, 소각시설의 연소상황 즉, 3T(온도, 체류시간, 미연분 혼합의 정도)의 연소에 따른 상관성의 지적도 있으나, U. Thuß(1997)의 연구에서는 큰 상관성이 없다고 보고하고 있으며, 특히, Ok(1993)의 소각시설의 공정을 거치는 과정에서 재합성과정의 생성에 있어 연소가스의 최종 배출의 결과로서 다이옥신류와 CO의 상관성은 없는 것으로 보고하고 있다.

온도는 PCDD/DFs 생성에 있어 매우 중요한 요소이다. 최적의 연소조건(충분한 산소, 혼합, 유입 공기량 등)일 때, 800°C에서 PCDD/DFs를 포함한 모든 유기화합물들은 파괴가 된다. 반면, 연소조건이 충분하지 못하다면 분해에 필요한 온도는 더 높은 온도가 요구된다고 지적하고 있다(Gullet et al., 1990). 한편, 비산재의 경우에 대한 보고에 의하면 비산재는 온도가 200°C만큼 낮은 온도에서도 PCDD/DFs가 생성된다고 설명하고 있지만(Addink et al., 1990), Ok(1993)의 보고에 의하면, 산화와 환원의 산소의 존재 여부에 따라, 비산재의 경우에 있어서 산화분위기에서는 200°C에서도 생성되지만, 환원분위기에서는 탈염소화의 분해반응이 진행되어 고염소화 다이옥신류의 저염소화 다이옥신류로의 탈염소반응을 구명하고 있다.

일반적으로 두 가지 연소과정(가스 상 반응, 축매반응)의 부산물로 PCDD/DFs가 형성이 된다. 가스 상 반응의 경우 500-700°C의 온도에서 연소한 후 저염화물의 PCDFs가 형성되며(Nakahata et al., 2000), 축매반응의 경우 탄소입자나 유사한 구조의 전구체를 포함하고 있는 입자포집장치에서 250-400°C의 온도를 가지게 되는 경우 고염화물

PCDD/DFs가 형성된다(Hagenmaier et al., 1987; Yamamoto et al., 1989).

Fig. 7에서 연탄의 연소시간에 대한 온도와 연소장치에서 연탄이 연소하는 경우 온도는 약 65-250°C의 범위를 나타내었으며, 착화탄의 경우에는 최고 150°C, 연탄과 착화탄을 동시에 연소시킨 경우 최고 약 280°C 까지 온도를 나타내었다.

연탄 연소장치에서 배출되는 CO는 연탄, 착화탄, 동시에 연소시킨 각각의 경우에 약 100-20000 ppm, 50-17000 ppm, 100-20300 ppm으로 상당히 높은 농도를 나타내었다. 연탄, 착화탄, 연탄과 착화탄을 동시에 연소시킨 경우 모두 대기환경보전법에서 규정하고 있는 소각시설의 배출허용치인 400 ppm과 비교하면 훨씬 초과하는 수준을 나타내었다.

온도와 CO의 변화를 살펴보면 연탄과 착화탄을 동시에 연소시킨 경우 온도가 낮아지는 구간에서는 20000 ppm 이상 올라갔으며 온도가 가장 높았던 85분에서 125분까지 약 40분가량은 CO 농도가 급격히 감소하였다가 온도가 감소하는 순간에 큰 폭으로 상승하며 다시 급격히 감소하게 되는데 이것은 연탄의 가연성분의 연소로 인해 고갈되어 가는 것으로 판단되어진다. 연탄의 연소에서와 이와 유사한 경향을 보이고 있었으나, 착화탄의 경우에는 초반에 CO 배출량이 급격히 증가하다가 이후부터는 계속 감소 추세를 보여, 착화를 위한 유기물의 연소속도가 빠른 것에 기인하는 것으로 판단된다.

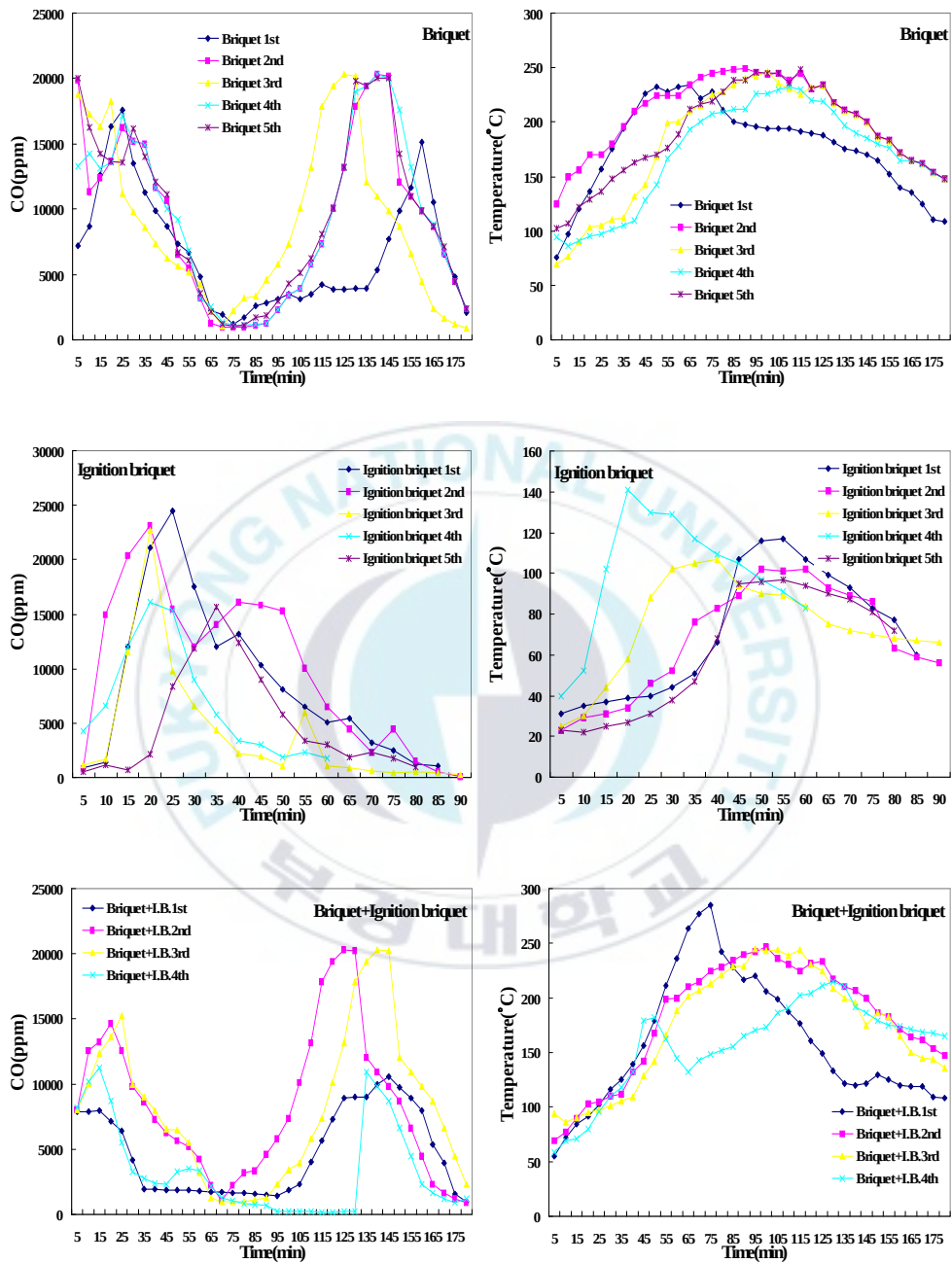


Fig. 7. Variation between CO(carbon mono oxide) and Temperature of combustion time.

3.3.2 황산화물(Sulfur Oxides, SO_x)과, 질소산화물(Nitrogen Oxides, NO_x)

NO_x는 고온의 연소가스영역에서 연료와 공기의 분포가 불균일한 상태에서 질소(N)와 산소(O)사이의 반응에서 생성된다. 화학반응에 따라 Thermal NO_x, Prompt NO_x, Fuel NO_x로 분류되며, 그 생성기구도 달라진다(이 등., 1993).

황산화물은 자연에 존재하는 화석연료인 석탄과 Oil류에 모두 0.1-0.5% 정도의 유황을 함유하고 있으며 소각물에는 일부 황성분이 함유되어 있어 연소 시 이들이 공기 중의 산소와 결합하여 SO₂의 SO₃ 발생율은 40-80 : 1로 생성된다. SO_x로 표시되는 황산화물에는 아황산가스(SO₂), 삼산화황(SO₃), 황산(H₂SO₄)등을 포함하나 배기가스 내에서는 주로 SO₂, SO₃ 형태가 주를 이루며 그 중 SO₂가 90%이상으로 배기가스 실측에 있어서는 SO₂를 주로 하고 있다.

Griffin et al(1981)에 따르면 연소 시에 황은 다음과 같은 메커니즘을 가진다고 보고하고 있다.



SO₂와 황 화합물이 PCDD/DFs의 합성을 억제한다는 여러 연구가 있다(Päivi H. Ruokojärvi., 2004). U. Thuß(1997)에 따르면 황이 첨가되면 염소의 활성을 제어하므로 PCDD/DFs의 생성을 억제할 수 있으며, 그러나 황의 영향 이외에도 다른 요소들의 영향도 함께 조사하여야 한다고 보고하고 있다. Gullet(1992)는 300-500°C에서 SO₂는 PCDD/DFs에 큰 영향을 주지 못한다고 보고하였다.

Fig. 8에서는 연탄의 연소시간에 따른 SO₂와 NO_x의 경시 변화를 나타내었으며, NO_x의 경우 뚜렷한 상관성이 나타나지는 않지만 SO₂의

경우 CO의 변화 추세와 상당히 유사하여 온도가 증가하고 있는 구간
에 SO₂가 감소하고 있으며, 온도의 감소와 함께 증가하던 SO₂가 약
120여분이 지난 후 감소하게 되는데 이 또한 가연성분의 고갈로 인한
것으로 사료된다.



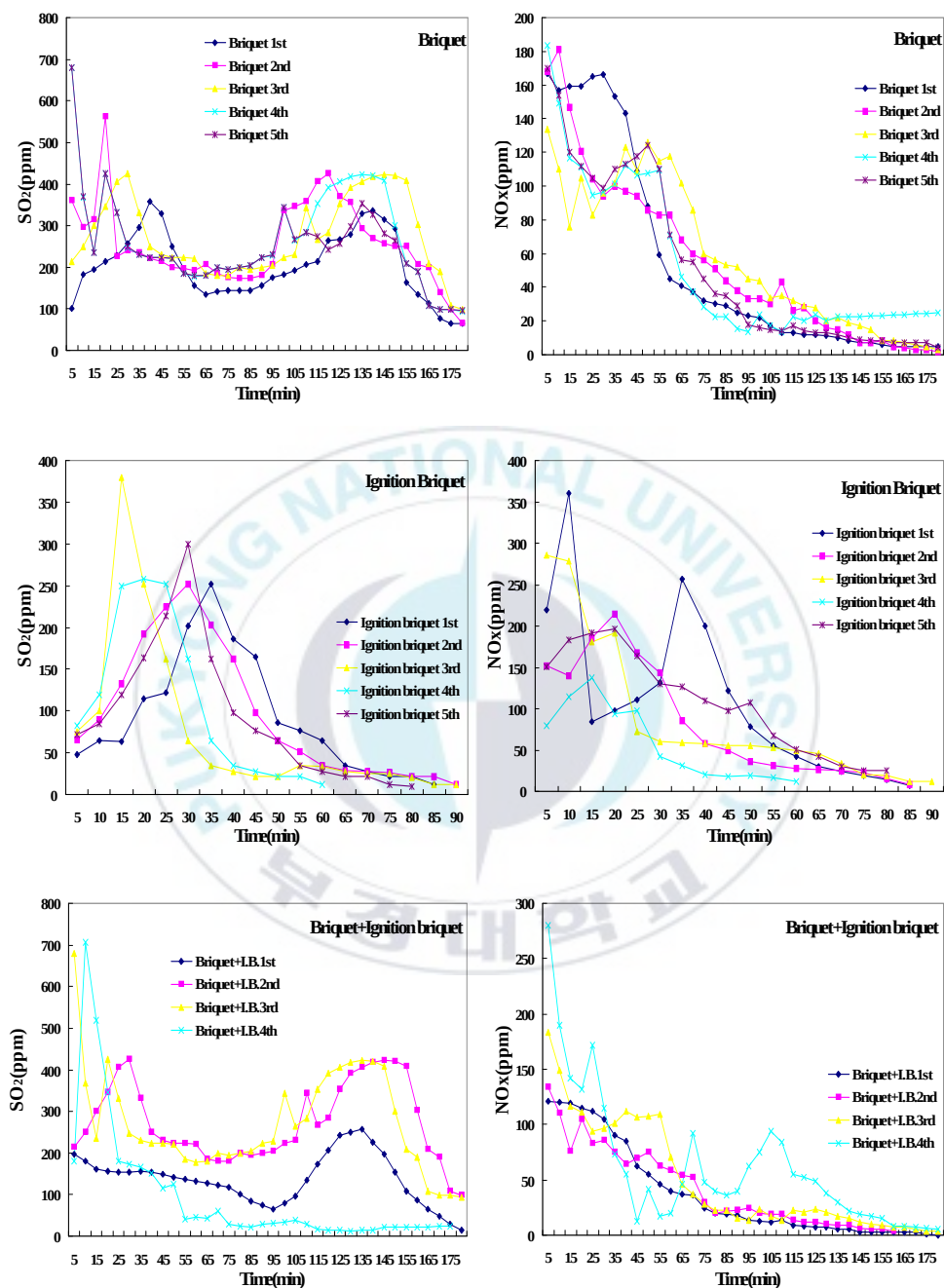


Fig. 8. Variation between SO_2 (sulfur dioxides) and NO_x (Nitrogen oxides) of combustion time.

3.4 연탄과 착화탄의 PCDD/DFs와 PAHs 농도수준과 특성

3.4.1 연탄과 착화탄 중 PCDD/DFs

연탄 연소 장치에 투입되는 원 시료의 PCDD/DFs 의 농도를 알아보기 위하여 연탄과 착화탄 각각 2시료씩을 택하여 2mm 이하로 미분한 다음 16시간 동안 속실렛 추출을 실시하여 분석하였다.

착화탄의 경우 Table 16에 나타낸 Σ PCDD/DFs의 농도는 각각 919.913 pg/g, 1026.786 pg/g이었다. 독성등가계수를 적용하는 이성체의 농도는 각각 32.709 pg WHO-TEQ/g, 35.536 pg WHO-TEQ/g 이었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 2,3,7,8- TeCDD 와 1,2,3,7,8-PeCDD 가 두 시료 모두에서 가장 높은 비율을 차지하고 있었다.

연탄에서는 Σ PCDD/DFs의 농도가 28.445 pg/g, 44.463 pg/g 이었다. 독성등가계수를 적용하는 이성체의 농도는 Table 15에서 각각 1.723 pg WHO-TEQ/g, 1.357 ng WHO-TEQ/g 을 나타내었다. 착화탄과 마찬가지로 2,3,7,8- TeCDD 와 1,2,3,7,8-PeCDD가 두 시료 모두에서 가장 높은 비율을 차지하고 있었으나 1,2,3,7,8-PeCDD가 더 높은 농도를 나타내고 있다.

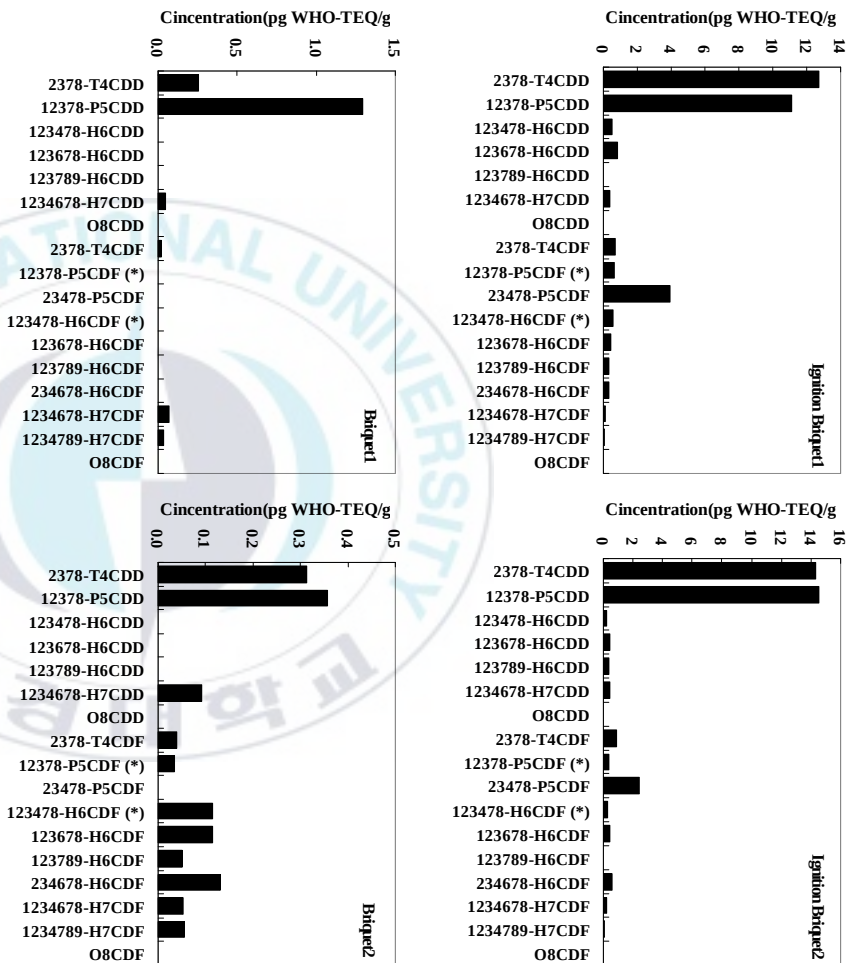
Table 15. Concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs in briquet and ignition briquet(pg WHO-TEQ/g)

	<i>Ignition briquet1</i>	<i>Ignition briquet2</i>	<i>Briquet1</i>	<i>Briquet2</i>
<i>2378-T4CDD</i>	12.716	14.286	0.253	0.313
<i>12378-P5CDD</i>	11.093	14.509	1.296	0.357
<i>123478-H6CDD</i>	0.541	0.246	0.000	0.000
<i>123678-H6CDD</i>	0.812	0.446	0.000	0.000
<i>123789-H6CDD</i>	0.000	0.402	0.000	0.000
<i>1234678-H7CDD</i>	0.379	0.424	0.047	0.092
<i>O8CDD</i>	0.004	0.004	0.000	0.001
<i>2378-T4CDF</i>	0.703	0.871	0.019	0.039
<i>12378-P5CDF</i>	0.636	0.357	0.000	0.035
<i>23478-P5CDF</i>	3.923	2.455	0.000	0.000
<i>123478-H6CDF</i>	0.568	0.290	0.000	0.115
<i>123678-H6CDF</i>	0.460	0.424	0.000	0.116
<i>123789-H6CDF</i>	0.325	0.000	0.000	0.051
<i>234678-H6CDF</i>	0.352	0.580	0.000	0.131
<i>1234678-H7CDF</i>	0.143	0.188	0.070	0.054
<i>1234789-H7CDF</i>	0.054	0.054	0.038	0.055
<i>O8CDF</i>	0.000	0.001	0.000	0.000
<i>WHO-TEQ PCDD+PCDFs</i>	32.709	35.536	1.723	1.357

Table 16. Concentration of total PCDD/DFs in ignition briquet and
briquet(pg/g)

<i>Homolog</i>	<i>Ignition briquet1</i>	<i>Ignition briquet2</i>	<i>Briquet1</i>	<i>Briquet2</i>
<i>T4CDDs</i>	202.922	245.536	1.011	0.952
<i>P5CDDs</i>	113.636	149.554	2.528	0.610
<i>H6CDDs</i>	154.221	160.714	0.000	2.232
<i>H7CDDs</i>	70.346	73.661	5.689	13.095
<i>O8CDDs</i>	37.879	42.411	3.161	5.506
<i>T4CDFs</i>	181.277	183.036	0.190	0.387
<i>P5CDFs</i>	89.286	80.357	0.000	1.935
<i>H6CDFs</i>	43.290	42.411	0.000	4.167
<i>H7CDFs</i>	25.433	31.250	12.642	12.351
<i>O8CDFs</i>	3.517	6.250	2.686	3.571
<i>Total PCDDs</i>	568.182	669.643	12.326	22.321
<i>Total PCDFs</i>	351.732	334.821	15.487	22.321
<i>Total (PCDDs + PCDFs)</i>	919.913	1026.786	28.445	44.643

Fig. 9. Concentration of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in ignition briquet and briquet.



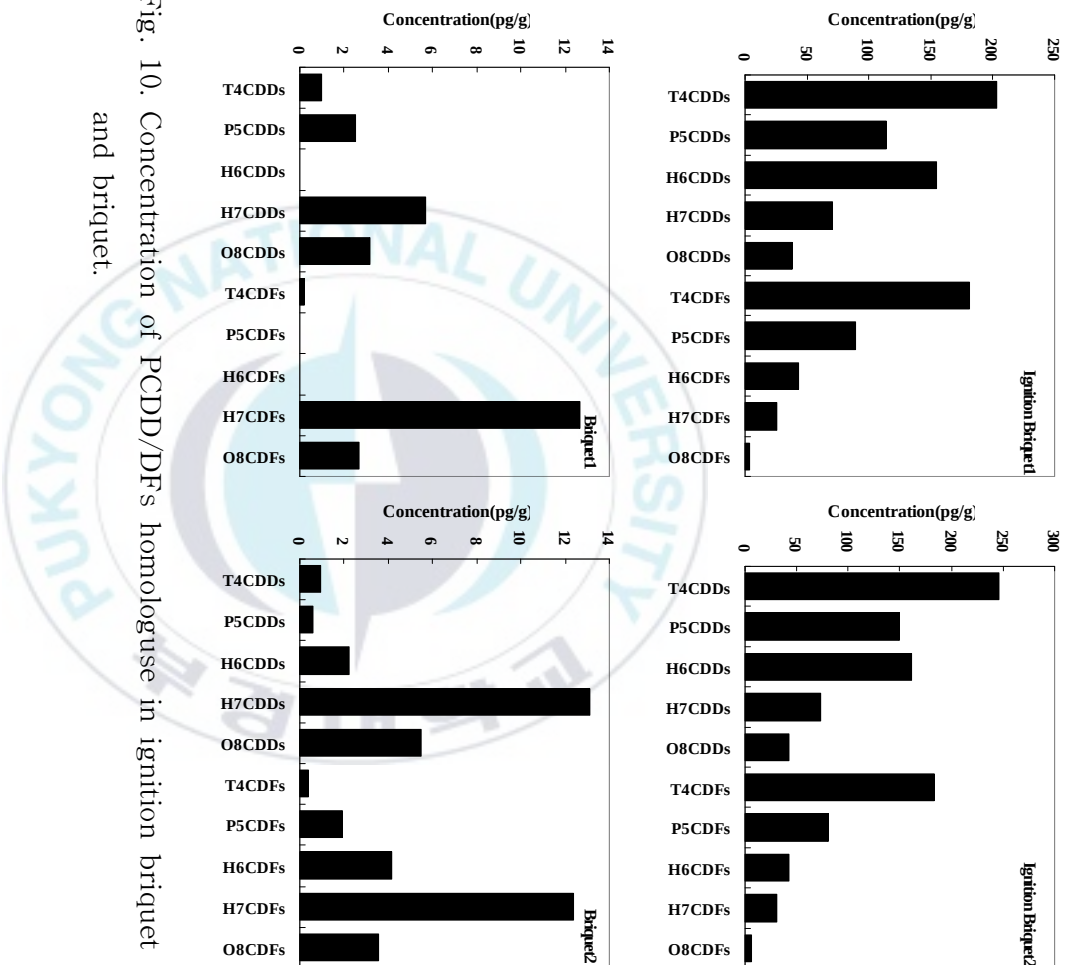


Fig. 10. Concentration of PCDD/DFs homologuse in ignition briquet and briquet.

3.4.2 연탄과 착화탄 중 PAHs

Table 17에서 착화탄의 Σ PAHs 농도는 각각 444.789 ng/g, 536.078 ng/g 였으며, 농도 분포를 보면 PhA가 가장 높은 농도를 보이고 있으며 Chr, FluA도 높은 농도를 나타내었다.

연탄 중의 Σ PAHs의 농도는 15.838 ng/g, 18,761 ng/g 으로 착화탄에 비하여 상대적으로 낮은 분포를 나타내었으며 배출 pattern에서도 착화탄과 달리 Pyr 의 농도가 높게 나타나는 것으로 조사되었다.

Table 17. Concentration of 16 PAHs in ignition briquet and briquet(ng/g)

	<i>Ignition Briquet1</i>	<i>Ignition Briquet2</i>	<i>Briquet1</i>	<i>Briquet2</i>
<i>Nap</i>	46.503	46.612	0.013	0.018
<i>AcPy</i>	1.794	2.254	0.016	0.014
<i>AcP</i>	2.727	3.319	0.022	0.093
<i>Flu</i>	23.031	25.530	0.010	0.012
<i>PhA</i>	133.510	167.825	3.142	3.090
<i>AnT</i>	1.319	18.403	0.661	0.353
<i>FluA</i>	44.171	55.016	1.231	1.367
<i>Pyr</i>	40.188	49.257	6.997	9.080
<i>BaA</i>	18.009	21.168	0.570	0.743
<i>Chr</i>	73.691	92.983	1.451	2.001
<i>BbF</i>	11.091	10.589	0.316	0.300
<i>BkF</i>	12.611	12.041	0.360	0.340
<i>BaP</i>	9.024	9.342	0.015	0.286
<i>InP</i>	11.038	2.241	0.254	0.054
<i>DbA</i>	0.440	2.570	0.496	0.552
<i>BghiP</i>	15.642	16.929	0.283	0.458
<i>Total PAHs</i>	444.789	536.078	15.838	18.761

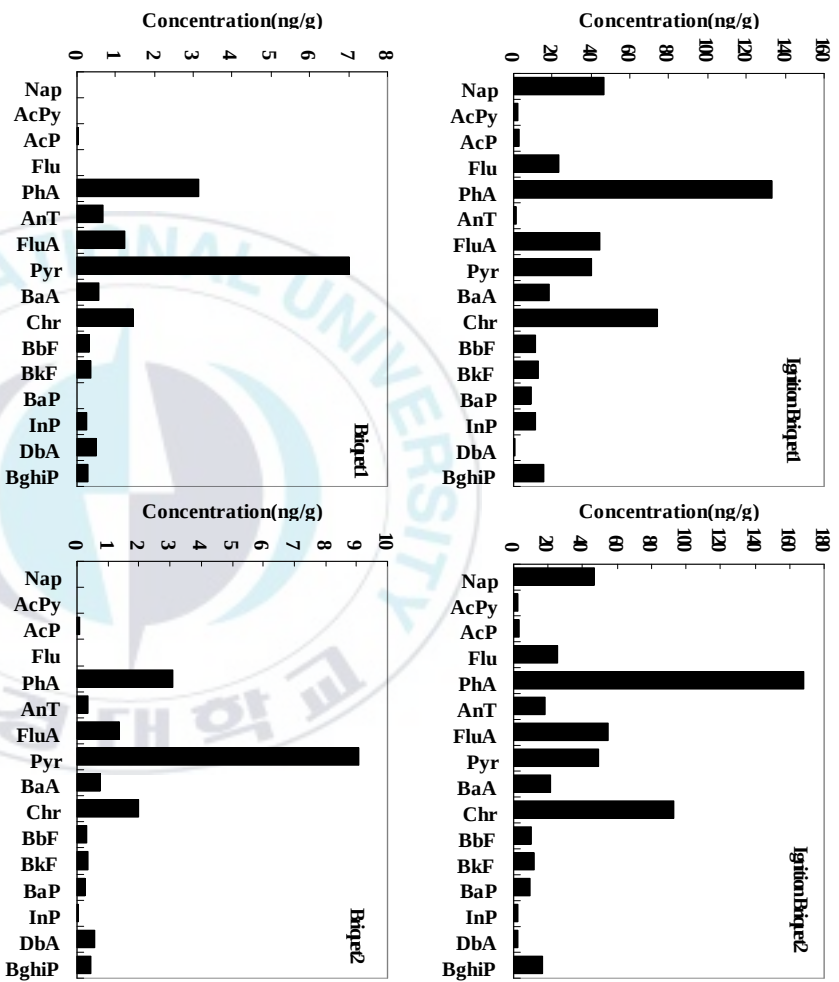


Fig. 11. Concentration profiles of 16 PAHs in ignition briquet and briquet.

3.5 연탄연소장치에서 배출되는 가스 중 PCDD/DFs와 DLPCBs 농도수준과 특성

3.5.1 연탄의 연소 배출가스

연탄에서 배출되는 가스 중 다이옥신류의 농도를 살펴보면 Σ PCDD/DFs의 농도범위는 34.127-273.810 ng/Nm³이었다. 독성등가계수를 적용하는 이성체의 농도는 0.963-4.889 ng WHO-TEQ/Nm³를 나타내었다.

1차, 3차, 4차, 5차 실험에서는 2,3,4,7,8-PeCDF가 가장 높은 농도 값을 보이고, 2,3,7,8-TeCDF, 1,2,3,7,8-PeCDD 순으로 농도가 낮아졌으나 2차 실험 시에는 농도 수준이 가장 낮은 반면 isomer pattern이 1,2,3,7,8-PeCDD가 가장 높고 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TeCDF 순으로 농도가 낮아지는 경향을 보이고 있는 반면, 2차 실험 시에는 농도 수준이 가장 낮았으며 isomer pattern에서도 1,2,3,7,8-PeCDD가 가장 높고 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TeCDF 순으로 농도가 낮아지는 경향을 보여 다른 실험과는 틀린 profile pattern을 보였다.

이러한 결과는 연소경향에서는 다른 실험들과 큰 차이를 보이고 있지 않았던 것으로 보아 연소 외의 외적요인에 의한 것으로 사료되어진다.

PCDD/DFs homologue의 pattern에서는 Table 19, Fig. 13에서 보는 바와 같이 TeCDF, PeCDFs, HxCDFs의 농도 순으로 실험모두 유사한 pattern을 가지는 것으로 나타났다.

Σ PCDDs와 Σ PCDFs의 배출가스 중의 구성 비율을 보면 Σ PCDFs가 약 85-95% 를 차지하였다. 독성등가농도에 대해서는 2차 실험 시에

는 PCDDs가 TEQ 농도에 약 50% 기여율을 보이고 있으며 1차, 3차, 4차, 5차 실험 시에는 PCDFs가 약 80-85%를 차지하고 있다.

Σ DLPCBs의 경우도 0.103-0.277 ng WHO-TEQ/Nm³의 범위로 확인되었다. DLPCBs는 3,3',4,4',5-PeCB의 단일종의 이성체가 각각 0.200 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.100 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.178 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.224 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.269 ng WHO-TEQ/Nm³로 나타나 약 95%의 비율을 차지하였으며 3,3',4,4',5,5'-HxCB, 3,4,4',5-TeCB의 농도 순으로 나타나고 있다.

연탄 연소 시 발생하는 배출 가스 중 PCDD/DFs와 DLPCBs의 toxic congener 농도분포(ng WHO-TEQ/Nm³)와 PCDD/DFs의 homologue의 농도분포를 Fig. 12 와 Fig. 13에 각각 나타내었다.

외국의 경우 국내의 무연탄과는 달리 난방용으로 무연탄 대신에 주로 갈탄을 사용하고 있으며, U. Thuß(1997)은 "salt"-briquet의 농도는 Σ PCDD/DFs가 7.54ng/m³, I-TEQ를 적용하면 0.109ng I-TEQ/m³이고 "normal"-briquet의 경우에는 2.250ng/m³, 0.015ng I-TEQ/m³으로 "salt"-briquet의 농도가 높다고 보고하고 있다. 이 연구의 결과를 본 연구의 무연탄에 대한 농도수준과 비교하면 갈탄으로 부터의 발생 농도 값이 무연탄에서 발생 농도 값보다는 낮은 것으로 나타나고 있다. 그러나 "salt"-briquettes과 "normal"-briquet의 homologue pattern이 TeCDF, PeCDFs, HxCDFs의 농도 순으로 본 연구의 무연탄 homologue pattern과 상당히 유사하게 나타났다.

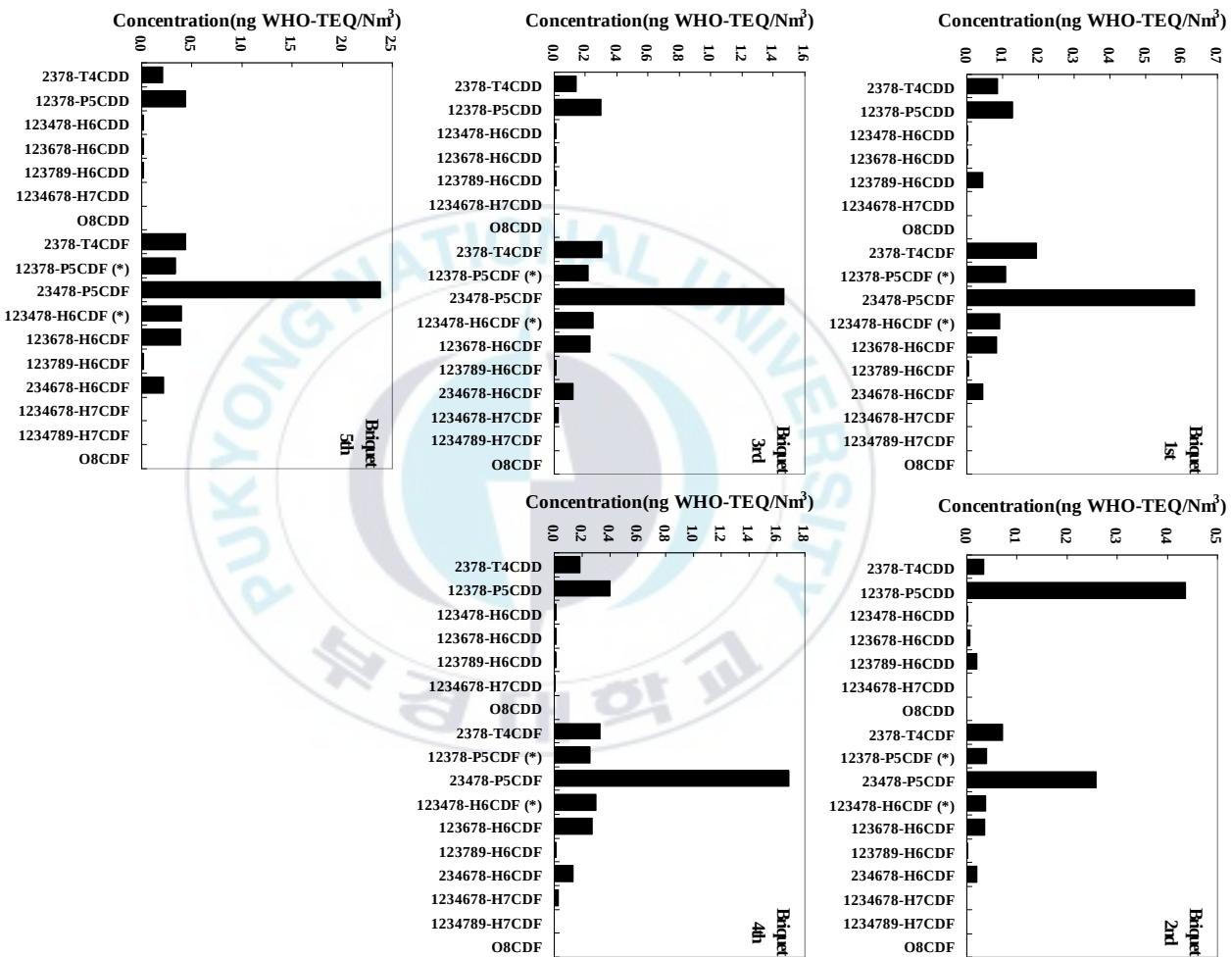
Table 18. Concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs in briquet gas(ng WHO-TEQ/Nm³)

	<i>Briquet 1st</i>	<i>Briquet 2nd</i>	<i>Briquet 3rd</i>	<i>Briquet 4th</i>	<i>Briquet 5th</i>	<i>Mean±SD</i>
<i>2378-T4CDD</i>	0.087	0.033	0.139	0.183	0.206	0.130±0.063
<i>12378-P5CDD</i>	0.127	0.437	0.298	0.397	0.437	0.339±0.117
<i>123478-H6CDD</i>	0.003	0.002	0.010	0.015	0.016	0.009±0.006
<i>123678-H6CDD</i>	0.003	0.006	0.012	0.016	0.018	0.011±0.006
<i>123789-H6CDD</i>	0.044	0.019	0.013	0.018	0.021	0.023±0.011
<i>1234678-H7CDD</i>	0.000	0.000	0.003	0.004	0.005	0.002±0.002
<i>O8CDD</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000±0.000
<i>2378-T4CDF</i>	0.194	0.071	0.306	0.329	0.437	0.267±0.125
<i>12378-P5CDF</i>	0.107	0.040	0.218	0.258	0.337	0.192±0.106
<i>23478-P5CDF</i>	0.635	0.258	1.468	1.687	2.381	1.285±0.758
<i>123478-H6CDF</i>	0.091	0.038	0.250	0.298	0.397	0.215±0.132
<i>123678-H6CDF</i>	0.083	0.035	0.226	0.274	0.389	0.202±0.128
<i>123789-H6CDF</i>	0.006	0.002	0.025	0.015	0.023	0.012±0.008
<i>234678-H6CDF</i>	0.044	0.019	0.123	0.135	0.214	0.107±0.070
<i>1234678-H7CDF</i>	0.000	0.000	0.027	0.031	0.004	0.012±0.014
<i>1234789-H7CDF</i>	0.000	0.000	0.002	0.002	0.004	0.002±0.001
<i>O8CDF</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000±0.000
<i>WHO-TEQ PCDDs</i>	0.264	0.498	0.474	0.632	0.704	0.513±0.151
<i>WHO-TEQ PCDFs</i>	1.160	0.465	2.636	3.027	4.186	2.295±1.331
<i>WHO-TEQ PCDDs+PCDFs</i>	1.125	0.963	3.110	3.659	4.889	2.809±1.447

Table 19. Concentration of total PCDD/DFs in briquet gas(ng/Nm^3)

	<i>Briquet 1st</i>	<i>Briquet 2nd</i>	<i>Briquet 3rd</i>	<i>Briquet 4th</i>	<i>Briquet 5th</i>	<i>Mean$\pm$SD</i>
<i>T4CDDs</i>	2.222	1.905	3.016	4.762	4.762	3.333 $\pm$ 1.221
<i>P5CDDs</i>	1.230	1.825	2.222	3.175	3.373	2.365 $\pm$ 0.809
<i>H6CDDs</i>	0.437	0.913	1.389	1.984	2.222	1.389 $\pm$ 0.661
<i>H7CDDs</i>	0.002	0.004	0.556	0.794	0.476	0.366 $\pm$ 0.314
<i>OCDDs</i>	0.001	0.001	0.179	0.218	0.001	0.080 $\pm$ 0.098
<i>T4CDFs</i>	34.524	16.667	111.111	134.921	150.794	89.603 $\pm$ 54.063
<i>P5CDFs</i>	22.619	9.921	51.587	63.492	83.333	46.190 $\pm$ 26.755
<i>H6CDFs</i>	6.746	3.056	19.048	21.825	30.952	16.325 $\pm$ 10.193
<i>H7CDFs</i>	0.017	0.010	3.532	3.968	0.751	1.656 $\pm$ 1.736
<i>OCDFs</i>	0.001	0.001	0.187	0.187	0.337	0.142 $\pm$ 0.128
<i>Total PCDDs</i>	3.889	4.762	7.540	11.111	10.714	7.603 $\pm$ 2.962
<i>Total PCDFs</i>	63.492	29.365	186.508	222.222	261.905	152.698 $\pm$ 90.633
<i>Total PCDDs+PCDFs</i>	67.460	34.127	194.048	233.333	273.810	160.794 $\pm$ 93.849

Fig. 12. Concentration of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in briquet gas.



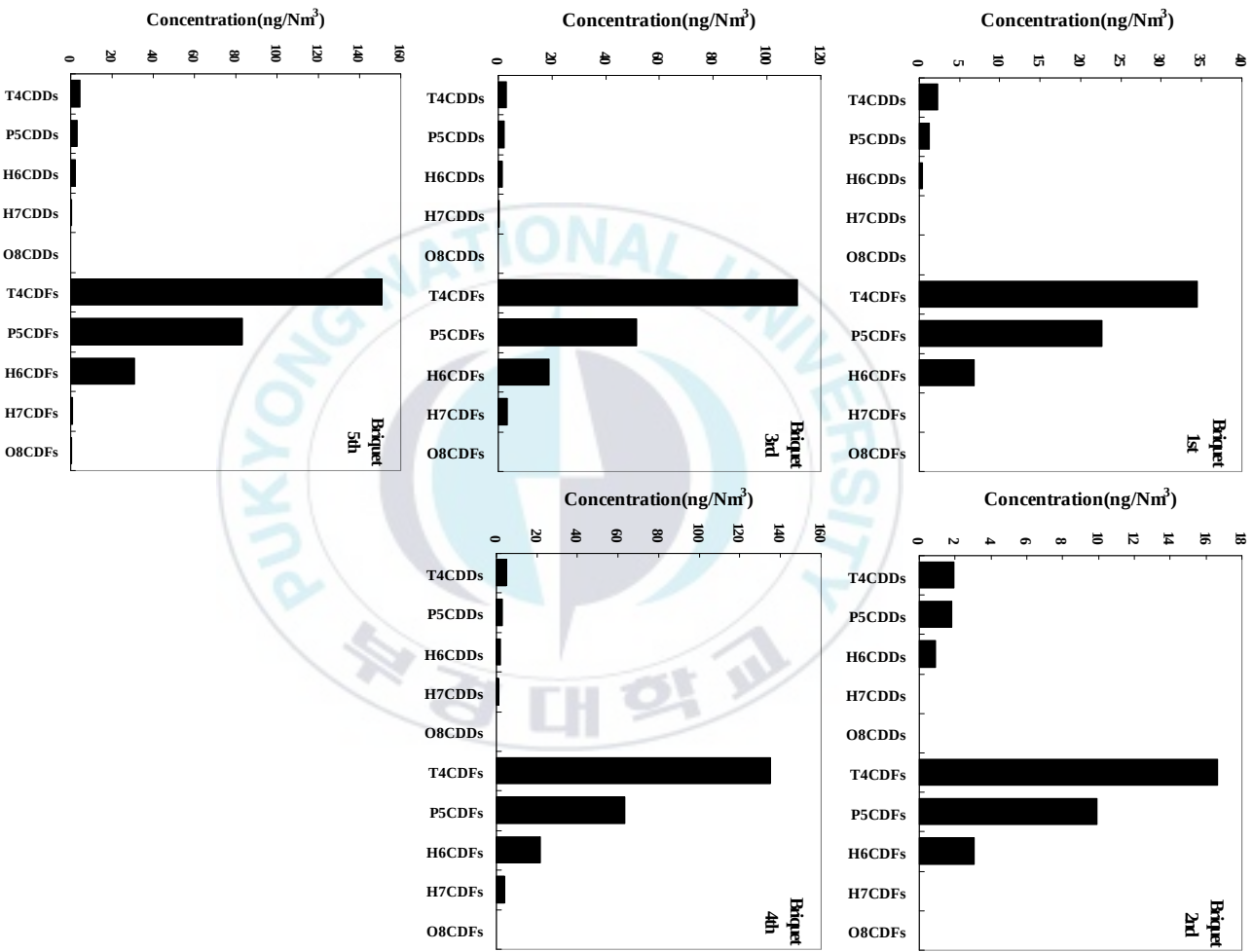


Fig. 13. Concentration of PCDD/DFs homologue in briquet gas.

3.5.2 착화탄의 연소 배출가스

착화탄 연소실험에서 배출 가스 중, 독성 평가를 적용한 다이옥신류의 농도는 5차에 따른 실험의 결과 각각 0.670 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.519 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.636 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.172 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.332ng WHO-TEQ/Nm³ 를 나타내었다.

ΣPCDD/DFs의 총 농도는 각각 29.630 ng/Nm³, 29.630 ng/Nm³, 35.714 ng/Nm³, 6.667 ng/Nm³, 19.048 ng/Nm³ 였다.

착화탄 배출 가스의 congener에서 2,3,4,7,8-PeCDFs가 평균 0.193ng WHO-TEQ/Nm³ 로 가장 높게 나타났으며 1,2,3,7,8-PeCDDs, 2,3,7,8-TeCDFs 순으로 낮아지며 OCDD, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF 는 검출되지 않았다.

PCDD/DFs homologue의 pattern에서는 Fig. 15에서 TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs 순, TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs순으로 낮아지는 경향을 보이며 연탄 연소 시와 유사한 pattern을 가졌으나 5차 실험 시에 HpCDDs, OCDDs 의 비율이 다른 실험시보다 높게 나타났다.

ΣPCDDs와 ΣPCDFs의 배출가스 중의 구성 비율을 보면 ΣPCDFs가 전체 다이옥신 농도의 70-85% 를 차지하였다. 독성평가를 적용한 농도에서 ΣPCDFs가 65-75% 를 차지하고 있다.

5차에 걸친 연소실험에서의 배출가스 중의 DLPCBs의 농도 pattern에서는 연탄 연소 시와 마찬가지로 3,3',4,4',5-PeCB의 단일종의 이성체가 각각 0.044 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.048 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.053 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.016 ng WHO-TEQ/Nm³, 0.035 ng WHO-TEQ/Nm³ 95% 이상을 차지하고 있으며 3,3',4,4',5,5'-HxCB, 2,3,4,4',5-PeCB의 순으로 농도가 낮아지며 2,3,3',4,4',5'-HxCB, 3,3',4,4',5,5'-HxCB는 검출되지 않는 것으로 나타났다.

착화탄에서 발생하는 배출 가스 농도는 연탄 배출가스의 pattern과 유사하게 나타났으나 농도에 있어서는 연탄배출가스가 착화탄의 배출가스보다 약 2배가량 높게 나타남을 알 수 있다.

착화탄 연소 시 발생하는 배출 가스 중 PCDD/DFs와 DLPCBs의 toxic congener 농도분포(ng WHO-TEQ/Nm^3)와 PCDD/DFs의 homologue의 농도분포를 Table 20, Table 21, Fig. 14 와 Fig. 15에 각각 나타내었다.

시중에 판매되고 있는 착화탄의 대부분은 착화를 용이하게 하기 위하여 폐목재나 폐 건축 자재 등을 사용하여 제조한다. 그러므로 착화탄의 연소에 있어 폐목재나 폐 건축 자재에 함유되어 있는 구성 원소성분에 따른 다이옥신류 전구체의 함유 농도가 큰 영향을 주었을 것으로 사료되며, 또한 유기물의 함량이 많아 연소온도가 연탄에 비교하여 높음으로 인하여 다이옥신류의 생성반응 속도가 연탄에 비교하여 큰 것에 기인하는 것으로 판단된다.

외국의 연구에 따르면 폐목재에 대한 PCDD/DFs의 농도수준은 $0.0022\text{--}18.025 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ 으로 보고(Salthammer T.,1995; Schatowiz., 1994)되고 있으며, 본 연구의 착화탄 연소실험에서 보다는 대체적으로 농도 값이 높은 수준이었다.

Table 20. Concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs in ignition briquet gas(ng WHO-TEQ/Nm³)

	<i>I.B. 1st</i>	<i>I.B. 2nd</i>	<i>I.B. 3rd</i>	<i>I.B. 4th</i>	<i>I.B. 5th</i>	<i>Mean±SD</i>
<i>2378-T4CDD</i>	0.048	0.023	0.034	0.017	0.020	0.028±0.011
<i>12378-P5CDD</i>	0.127	0.069	0.107	0.022	0.053	0.076±0.038
<i>123478-H6CDD</i>	0.007	0.004	0.005	0.001	0.002	0.004±0.002
<i>123678-H6CDD</i>	0.010	0.007	0.008	0.001	0.004	0.006±0.003
<i>123789-H6CDD</i>	0.028	0.026	0.029	0.006	0.004	0.018±0.011
<i>1234678-H7CDD</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001±0.001
<i>O8CDD</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000±0.000
<i>2378-T4CDF</i>	0.058	0.044	0.065	0.024	0.026	0.043±0.016
<i>12378-P5CDF</i>	0.032	0.029	0.030	0.009	0.017	0.023±0.009
<i>23478-P5CDF</i>	0.259	0.228	0.258	0.071	0.147	0.192±0.073
<i>123478-H6CDF</i>	0.035	0.030	0.032	0.008	0.019	0.025±0.010
<i>123678-H6CDF</i>	0.034	0.030	0.034	0.008	0.019	0.025±0.010
<i>123789-H6CDF</i>	0.004	0.002	0.003	0.000	0.002	0.003±0.001
<i>234678-H6CDF</i>	0.028	0.0026	0.029	0.006	0.014	0.021±0.009
<i>1234678-H7CDF</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001±0.001
<i>1234789-H7CDF</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000±0.000
<i>O8CDF</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000±0.000
<i>WHO-TEQ PCDDs</i>	0.220	0.130	0.184	0.047	0.085	0.133±0.063
<i>WHO-TEQ PCDFs</i>	0.450	0.389	0.451	0.126	0.247	0.333±0.127
<i>WHO-TEQ PCDDs+PCDFs</i>	0.670	0.519	0.636	0.172	0.332	0.466±0.188

Table 21. Concentration of total PCDD/DFs in ignition briquet gas(ng/Nm³)

	<i>I.B. 1st</i>	<i>I.B. 2nd</i>	<i>I.B. 3rd</i>	<i>I.B. 4th</i>	<i>I.B. 5th</i>	<i>Mean±SD</i>
<i>T4CDDs</i>	3.810	3.280	3.704	0.444	1.270	2.502±1.379
<i>P5CDDs</i>	3.069	1.905	2.513	0.317	0.873	1.735±1.016
<i>H6CDDs</i>	2.222	1.376	1.720	0.175	0.794	1.257±0.714
<i>H7CDDs</i>	0.016	0.011	0.013	0.002	0.532	0.115±0.209
<i>OCDDs</i>	0.012	0.009	0.011	0.001	0.611	0.129±0.241
<i>T4CDFs</i>	10.265	13.757	15.873	3.254	7.937	10.217±4.431
<i>P5CDFs</i>	6.984	6.984	8.069	1.825	4.762	5.725±2.227
<i>H6CDFs</i>	3.280	2.646	3.042	0.611	1.667	2.249±0.987
<i>H7CDFs</i>	0.014	0.010	0.012	0.003	0.421	0.092±0.164
<i>OCDFs</i>	0.002	0.001	0.001	0.000	0.095	0.020±0.038
<i>Total PCDDs</i>	9.101	6.561	7.937	0.952	4.048	5.720±2.918
<i>Total PCDFs</i>	20.106	23.280	27.778	5.714	15.079	18.392±7.571
<i>Total PCDDs+PCDFs</i>	29.630	29.630	35.714	6.667	19.048	24.138±10.252

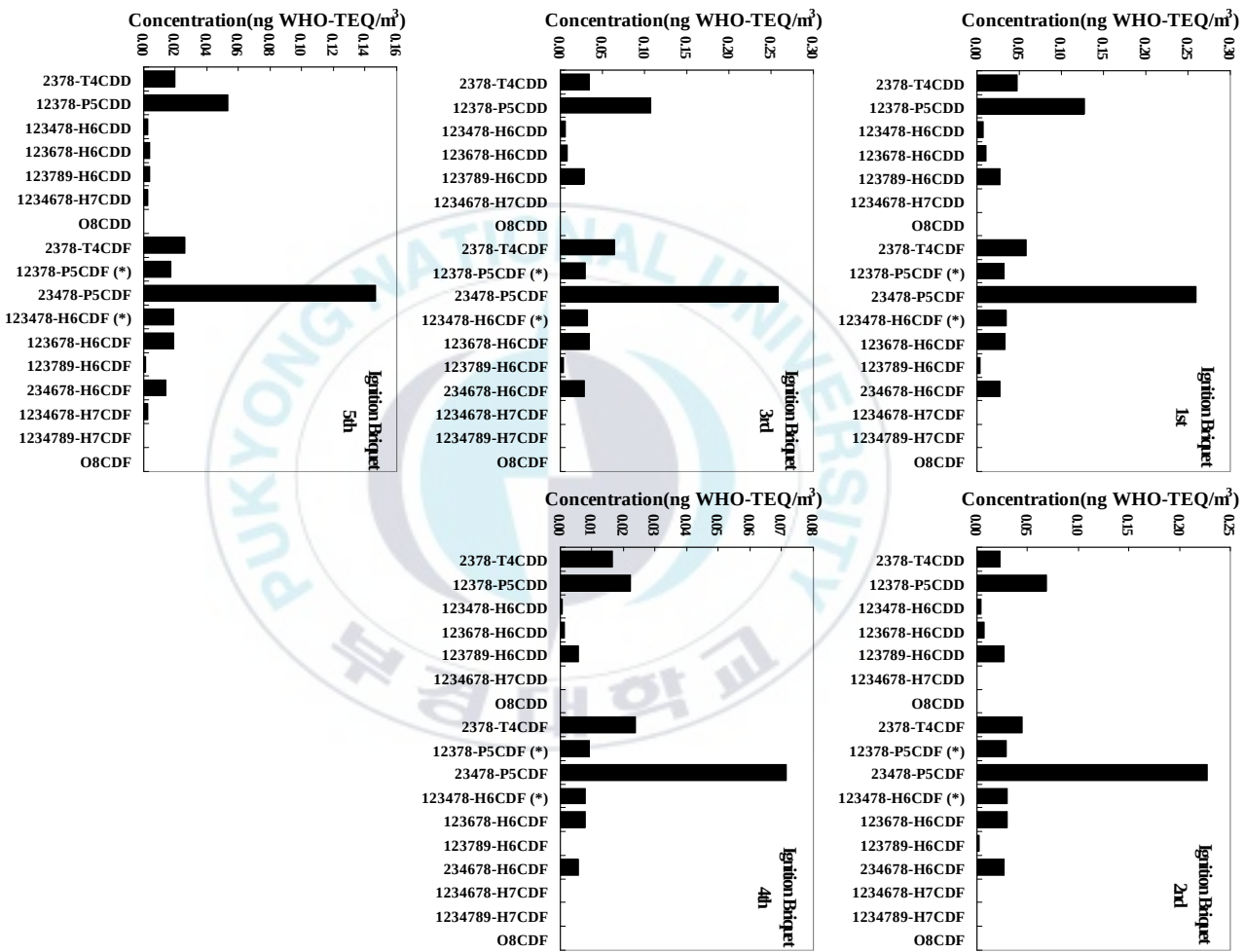


Fig. 14. Concentration of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in ignition briquet gas.

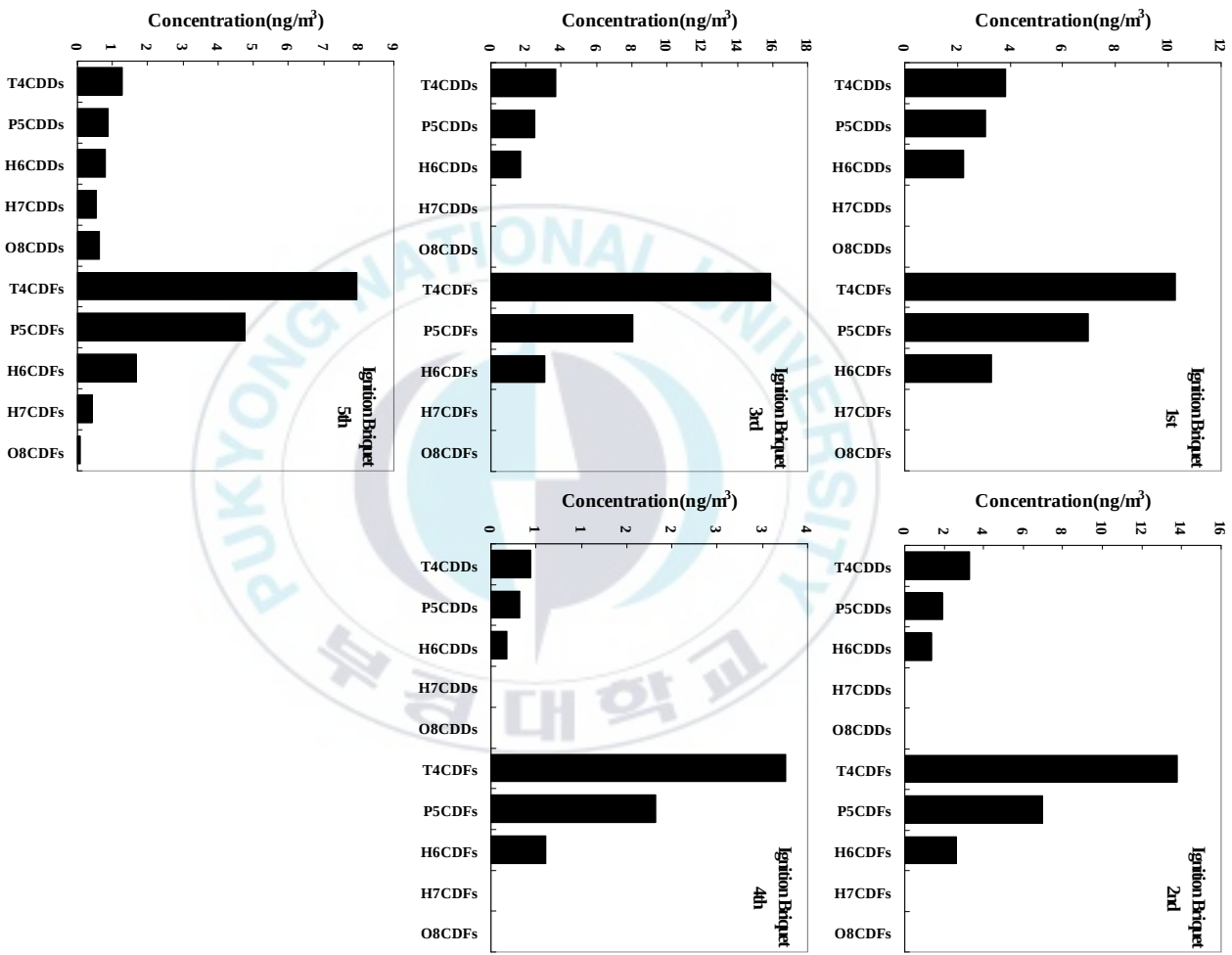


Fig. 15. Concentration of PCDD/DFs homologue in briquet gas.

3.5.3 연탄과 착화탄의 연소 배출가스

연탄과 착화탄을 동시에 연소시켰을 때 발생하는 Σ PCDD/DFs의 총 농도 범위는 19.444-136.054 ng/Nm³이었다. 이 중 독성등가계수를 적용하는 이성체의 농도범위는 0.250-2.022 ng WHO-TEQ/Nm³이었다.

전체적으로 PCDDs 분포는 2,3,7,8-TeCDDs와 1,2,3,7,8,-PeCDDs 제외하고 고염소화 화합물일수록 낮은 분포를 나타내었으며, PCDFs에서는 2,3,4,7,8-PeCDFs가 지배적인 농도 값을 나타내고 있으며 2,3,7,8-TeCDF, 1,2,3,7,8,-PeCDFs 순으로 낮아지는 분포를 나타내었다.

PCDD/DFs homologue의 pattern에서는 Fig. 17에서 TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs순, TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs순으로 낮아지는 경향을 보이며 연탄배출가스, 착화탄의 배출가스와 유사한 pattern을 가졌으나 2차 실험 시에 HpCDFs의 비율이 다른 실험시보다 높게 나타났다.

Σ PCDDs와 Σ PCDFs의 배출가스 중의 구성 비율을 보면 Σ PCDFs가 전체 다이옥신 농도의 90%이상을 차지하고 있으며 독성등가농도를 적용한 경우에는 65-75% 를 차지하고 있다.

DLPCBs의 농도 pattern 또한 연탄배출가스, 착화탄의 배출가스와 마찬가지로 3,3',4,4',5-PeCB의 단일종의 이성체가 95% 이상을 차지하고 있으며, 3,3',4,4',5,5'-HxCB, 3,4,4',5-TeCB의 순으로 농도가 낮아짐을 알 수 있다.

연탄과 착화탄을 동시에 연소시켰을 경우 발생하는 배출 가스 중 PCDD/DFs와 DLPCBs의 toxic congener 농도분포(ng WHO-TEQ/Nm³)와 PCDD/DFs의 homologue의 농도분포를 Fig. 16 와 Fig. 17 에 각각 나타내었다.

2,3,7,8-TCDD의 독성으로 치환된 WHO-TEQ와 PCDD/DFs의 homologue의 연탄, 착화탄, 연탄과 착화탄을 동시에 연소시킨 경우에 대한 평균농도와 표준편차를 Fig. 20에서 비교해보았다.

Fig. 20 에서 보면 연탄과 착화탄을 동시에 연소시킨 경우보다 연탄을 연소시킨 경우의 Σ PCDD/DFs의 총 농도가 2배가량 높았으며 독성 등가농도를 적용한 경우의 농도 또한 연탄을 연소시킨 경우가 2배정도 높은 농도를 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과의 원인 중의 하나는 착화탄과 연탄을 동시에 연소시킨 경우가 연탄만의 연소에 의한 경우보다 SO_2 농도가 더 높았던 것으로 미루어 보아 연탄과 착화탄이 연소할 때 발생된 황화합물이 다이옥신류의 생성의 억제작용을 하여 Σ PCDD/DFs의 농도 수준에 영향을 준 것으로 사료된다.

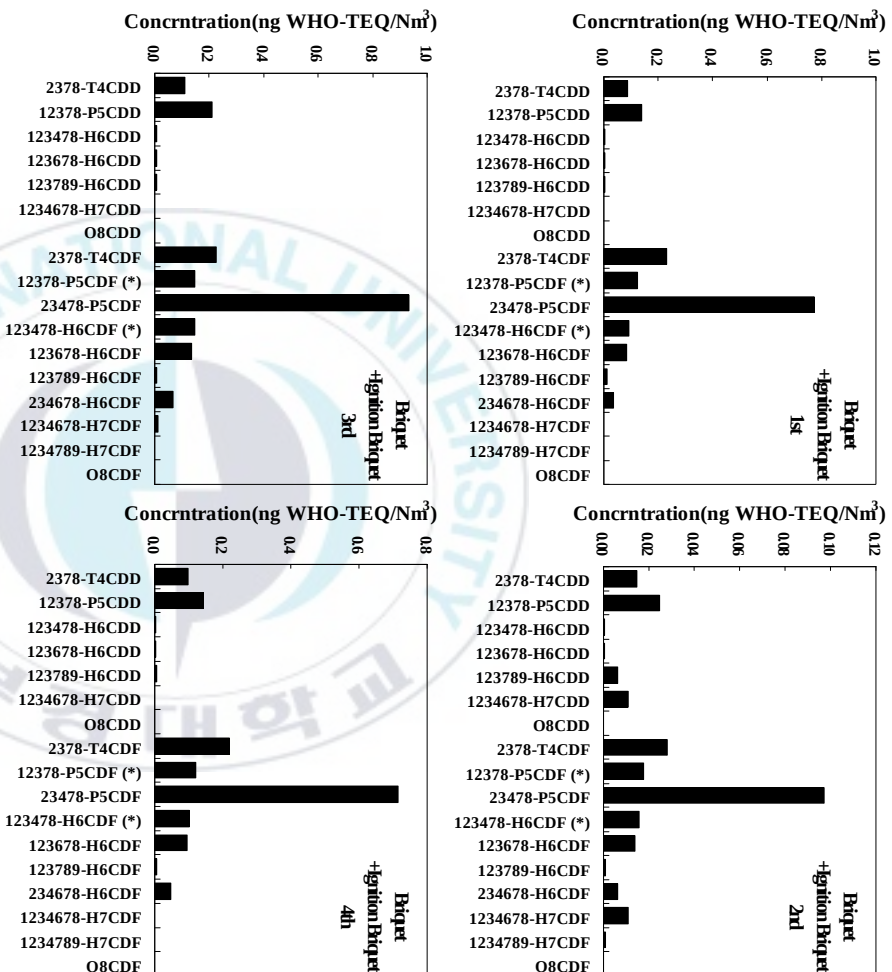
Table 22. Concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs in briquet gas and ignition briquet gas (ng WHO-TEQ/Nm³)

	<i>Briquet+I.B.</i> <i>1st</i>	<i>Briquet+I.B.</i> <i>2nd</i>	<i>Briquet+I.B.</i> <i>3rd</i>	<i>Briquet+I.B.</i> <i>4th</i>	<i>Mean±SD</i>
<i>2378-T4CDD</i>	0.087	0.015	0.111	0.098	0.078±0.037
<i>12378-P5CDD</i>	0.140	0.025	0.210	0.143	0.003±0.002
<i>123478-H6CDD</i>	0.003	0.001	0.006	0.003	0.003±0.002
<i>123678-H6CDD</i>	0.004	0.001	0.007	0.003	0.004±0.002
<i>123789-H6CDD</i>	0.004	0.006	0.008	0.005	0.006±0.002
<i>1234678-H7CDD</i>	0.000	0.011	0.001	0.000	0.003±0.005
<i>O8CDD</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000±0.000
<i>2378-T4CDF</i>	0.231	0.028	0.226	0.219	0.176±0.085
<i>12378-P5CDF</i>	0.123	0.018	0.147	0.121	0.102±0.050
<i>23478-P5CDF</i>	0.775	0.097	0.933	0.714	0.630±0.318
<i>123478-H6CDF</i>	0.091	0.015	0.147	0.103	0.089±0.047
<i>123678-H6CDF</i>	0.083	0.014	0.135	0.094	0.081±0.044
<i>123789-H6CDF</i>	0.013	0.001	0.009	0.006	0.007±0.004
<i>234678-H6CDF</i>	0.035	0.006	0.061	0.049	0.039±0.022
<i>1234678-H7CDF</i>	0.000	0.011	0.012	0.000	0.006±0.006
<i>1234789-H7CDF</i>	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001±0.000
<i>O8CDF</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000±0.000
<i>WHO-TEQ PCDDs</i>	0.238	0.058	0.345	0.253	0.223±0.104
<i>WHO-TEQ PCDFs</i>	1.350	0.192	1.677	1.306	1.131±0.561
<i>WHO-TEQ PCDDs+PCDFs</i>	1.588	0.250	2.022	1.558	1.355±0.663

Table 23. Concentration of total PCDD/DFs in briquet gas and ignition briquet gas (ng/Nm³)

	<i>Briquet+I.B. 1st</i>	<i>Briquet+I.B. 2nd</i>	<i>Briquet+I.B. 3rd</i>	<i>Briquet+I.B. 4th</i>	<i>Mean±SD</i>
<i>T4CDDs</i>	2.910	0.397	2.183	2.500	0.959
<i>P5CDDs</i>	1.020	0.242	1.468	1.384	0.484
<i>H6CDDs</i>	0.491	0.091	0.873	0.491	0.276
<i>H7CDDs</i>	0.003	0.250	0.294	0.002	0.136
<i>OCDDs</i>	0.001	0.060	0.091	0.001	0.039
<i>T4CDFs</i>	94.482	11.508	35.317	38.839	30.422
<i>P5CDFs</i>	27.967	3.968	23.413	25.446	9.508
<i>H6CDFs</i>	7.181	1.151	10.317	7.358	3.347
<i>H7CDFs</i>	0.017	1.587	1.706	0.019	0.816
<i>OCDFs</i>	0.001	0.056	0.067	0.001	0.031
<i>Total PCDDs</i>	4.535	1.071	4.762	4.375	1.516
<i>Total PCDFs</i>	132.275	18.524	71.429	71.429	40.358
<i>Total PCDDs+PCDFs</i>	136.810	19.325	76.190	77.032	41.242

Fig. 16. Concentration of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in briquet gas and ignition briquet gas at the same time.



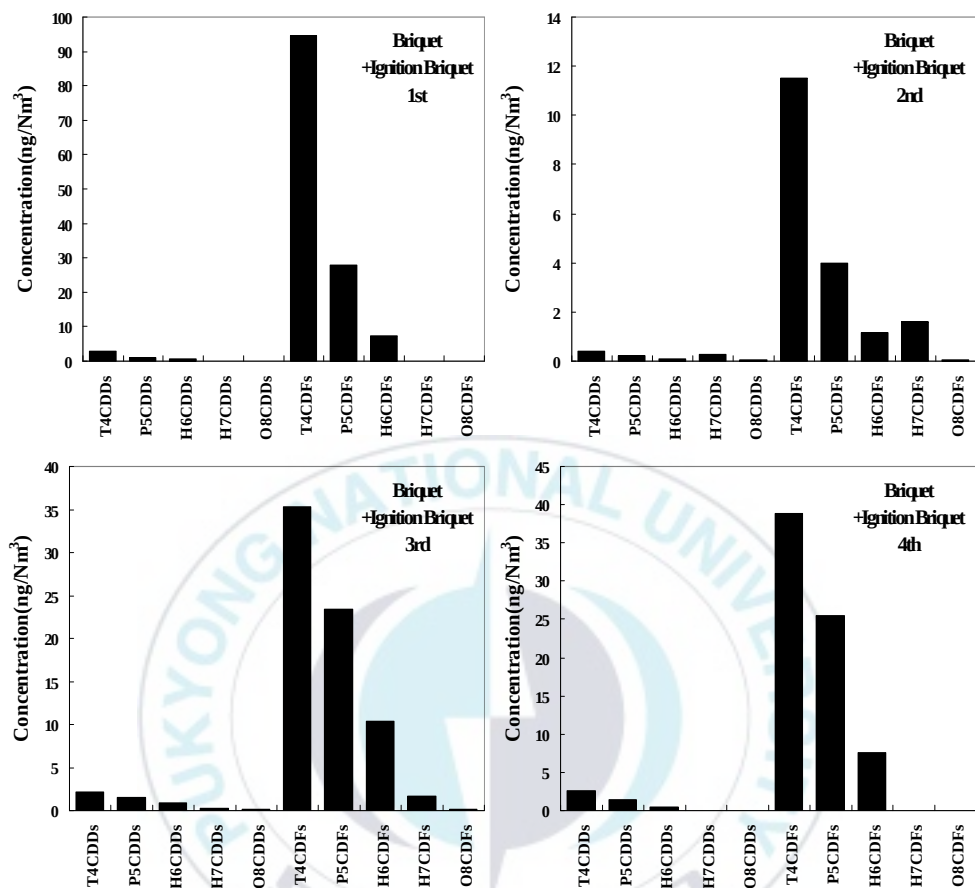


Fig. 17. Concentration of PCDD/DFs homologue in briquet gas and ignition briquet gas at the same time.

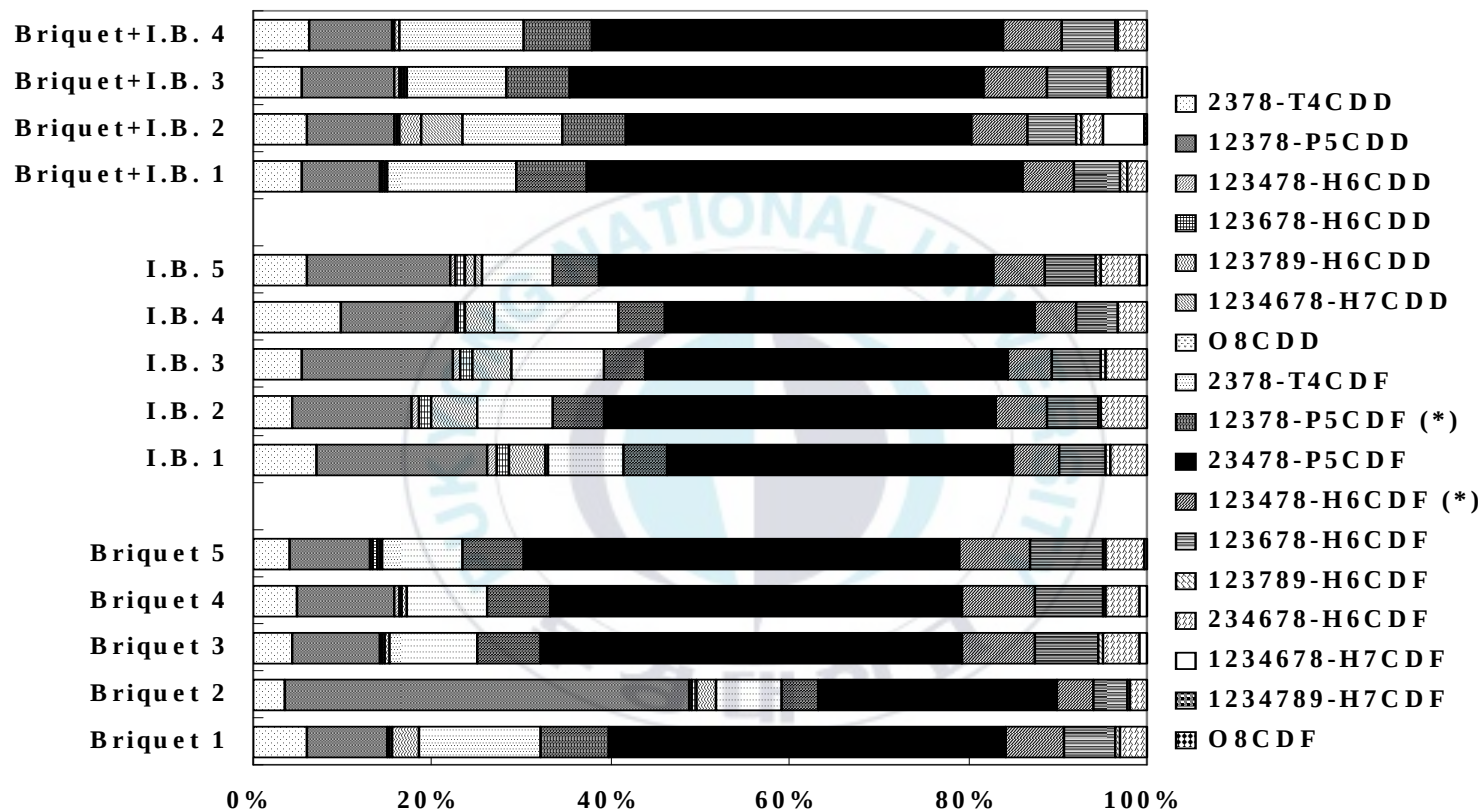


Fig. 18. Contribution rate of toxic 2,3,7,8 substituted PCDD/DFs in briquet combustion apparatus.

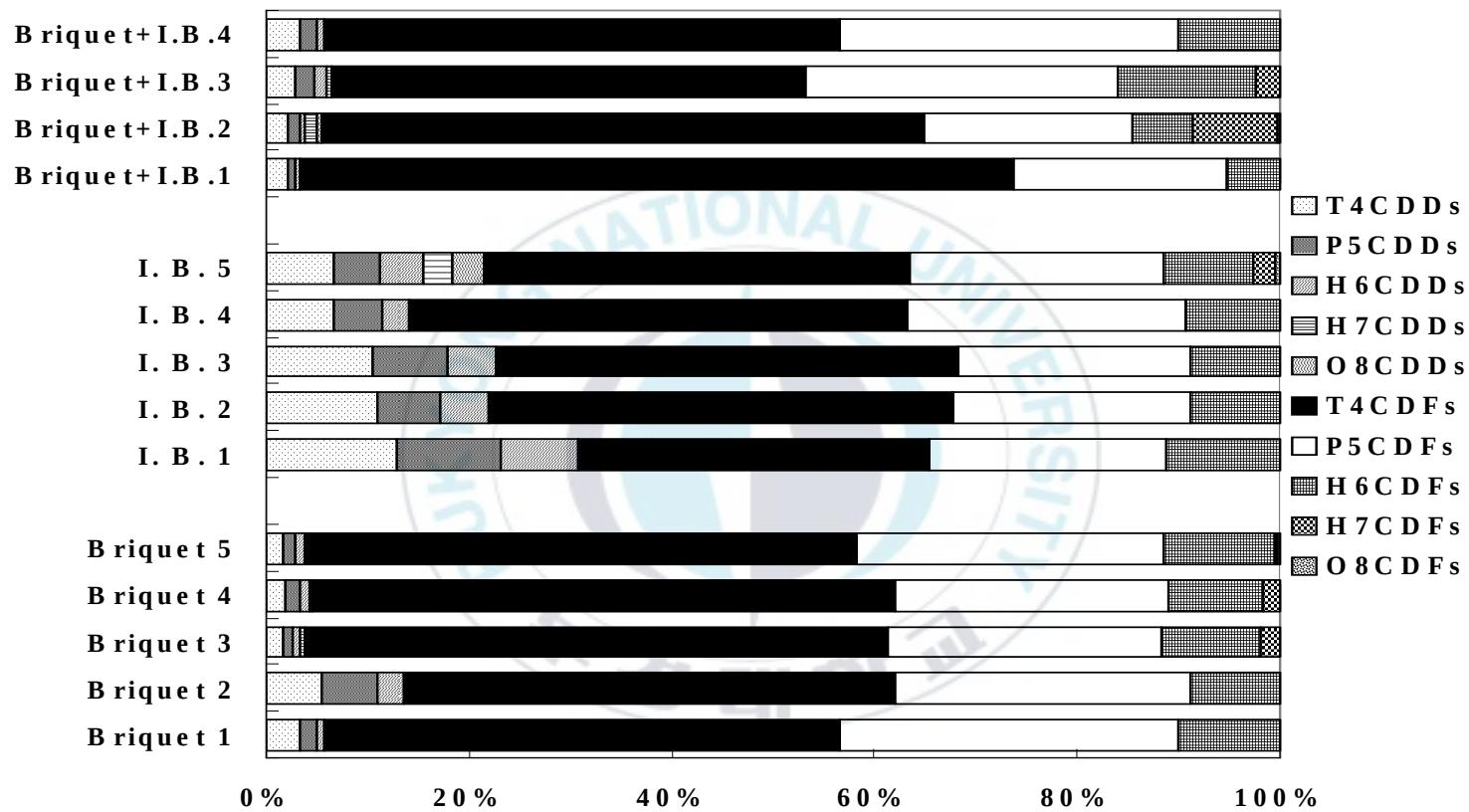


Fig. 19. Contribution rate of PCDD/DFs homologue in briquet combustion apparatus.

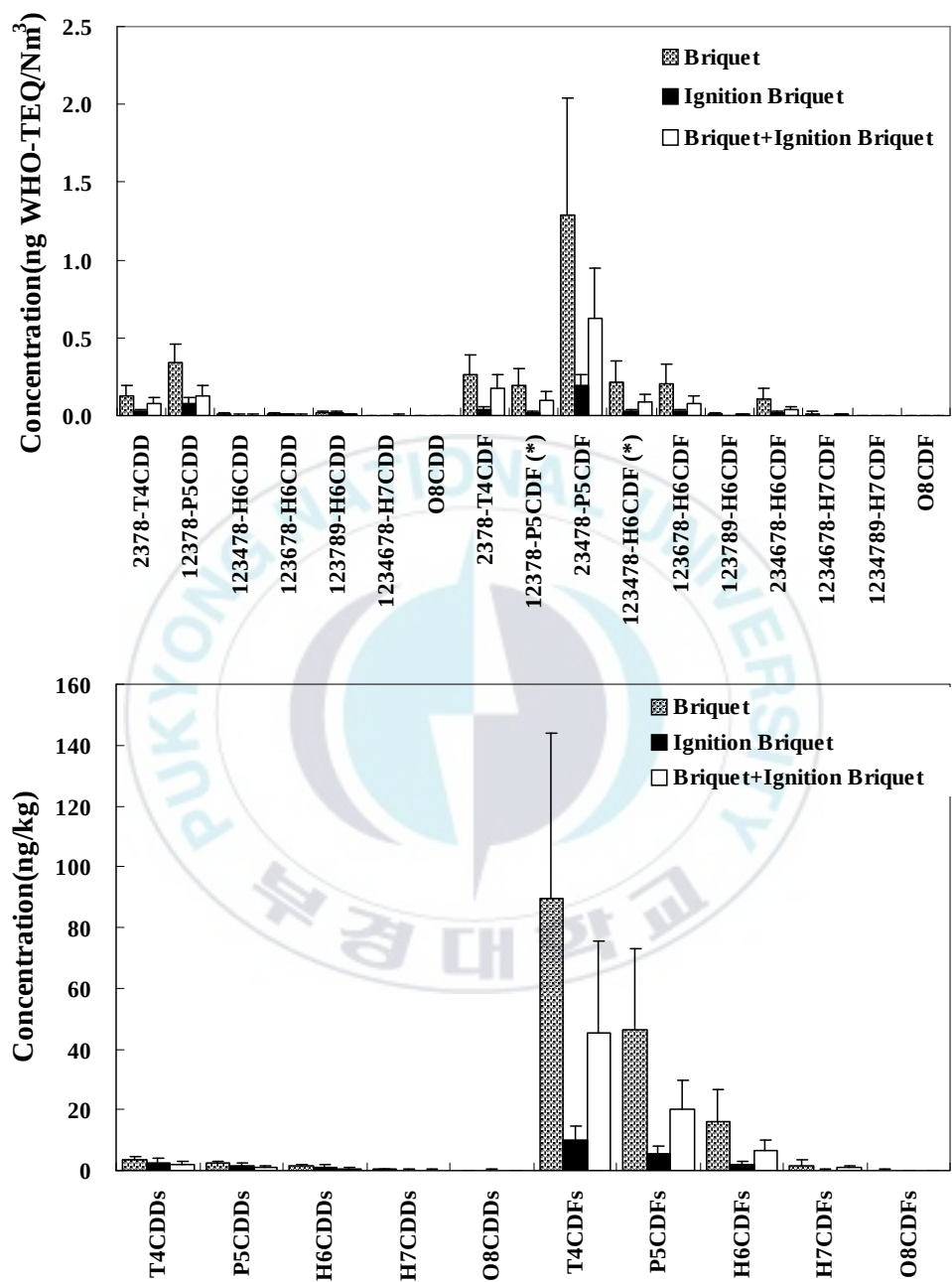


Fig. 20. Average profiles of toxic 2,3,7,8-substituted congeners (upside) and homologous (the bottom) of PCDD/DFs in briquet combustion apparatus.

Table 24. Concentration of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in briquet gas(pg WHO-TEQ/Nm³)

	<i>Briquet 1st</i>	<i>Briquet 2nd</i>	<i>Briquet 3rd</i>	<i>Briquet 4th</i>	<i>Briquet 5th</i>	<i>Mean±SD</i>
<i>3,3',4,4'-TeCB</i>	0.299	0.090	0.141	0.167	0.232	0.186±0.066
<i>3,4,4',5-TeCB</i>	0.576	0.309	0.472	0.533	0.751	0.528±0.131
<i>2',3,4,4',5-PeCB</i>	0.077	0.019	0.033	0.049	0.000	0.036±0.024
<i>2,3',4,4',5-PeCB</i>	0.147	0.093	0.142	0.164	0.188	0.147±0.029
<i>2,3,4,4',5-PeCB</i>	0.138	0.081	0.128	0.167	0.179	0.138±0.031
<i>2,3,3',4,4'-PeCB</i>	0.155	0.087	0.135	0.157	0.187	0.144±0.030
<i>3,3',4,4',5-PeCB</i>	200.088	99.564	177.903	224.440	268.544	194.108±51.150
<i>2,3',4,4',5,5'-HxCB</i>	0.005	0.002	0.004	0.000	0.005	0.003±0.002
<i>2,3,3',4,4',5-HxCB</i>	0.237	0.183	0.246	0.321	0.348	0.267±0.055
<i>2,3,3',4,4',5'-HxCB</i>	0.101	0.077	0.132	0.158	0.181	0.130±0.034
<i>3,3',4,4',5,5'-HxCB</i>	6.823	2.379	4.106	5.426	6.336	5.014±1.470
<i>2,3,3',4,4',5,5'-HpCB</i>	0.042	0.011	0.026	0.030	0.033	0.028±0.009
<i>Total DLPCBs</i>	208.687	102.894	183.465	231.614	276.984	200.729±52.760

Table 26. Concentration of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in briquet gas and ignition briquet gas (pg WHO-TEQ/Nm³)

	<i>Briquet+I.B.</i> <i>1st</i>	<i>Briquet+I.B.</i> <i>2nd</i>	<i>Briquet+I.B.</i> <i>3rd</i>	<i>Briquet+I.B.</i> <i>4th</i>	<i>Mean±SD</i>
<i>3,3',4,4'-TeCB</i>	0.143	0.214	0.271	0.312	0.235±0.063
<i>3,4,4',5-TeCB</i>	0.397	0.711	0.921	1.121	0.785±0.267
<i>2',3,4,4',5-PeCB</i>	0.030	0.048	0.055	0.073	0.052±0.016
<i>2,3',4,4',5-PeCB</i>	0.108	0.171	0.246	0.349	0.218±0.090
<i>2,3,4,4',5-PeCB</i>	0.105	0.174	0.215	0.321	0.204±0.078
<i>2,3,3',4,4'-PeCB</i>	0.098	0.159	0.209	0.302	0.192±0.075
<i>3,3',4,4',5-PeCB</i>	107.592	216.902	293.196	398.265	253.989±106.255
<i>2,3',4,4',5,5'-HxCB</i>	0.002	0.004	0.005	0.008	0.005±0.002
<i>2,3,3',4,4',5-HxCB</i>	0.149	0.281	0.378	0.701	0.377±0.204
<i>2,3,3',4,4',5'-HxCB</i>	0.076	0.128	0.184	0.316	0.176±0.089
<i>3,3',4,4',5,5'-HxCB</i>	2.309	4.149	6.249	9.765	5.616±2.771
<i>2,3,3',4,4',5,5'-HpCB</i>	0.011	0.019	0.030	0.057	0.029±0.018
<i>Total DLPCBs</i>	111.021	222.953	301.952	411.591	261.879±109.878

Table 25. Concentration of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in ignition briquet gas(pg WHO-TEQ/Nm³)

	<i>I.B. 1st</i>	<i>I.B. 2nd</i>	<i>I.B. 3rd</i>	<i>I.B. 4th</i>	<i>I.B. 5th</i>	<i>Mean±SD</i>
<i>3,3',4,4'-TeCB</i>	0.027	0.022	0.026	0.017	0.019	0.022±0.004
<i>3,4,4',5-TeCB</i>	0.166	0.161	0.172	0.071	0.125	0.139±0.038
<i>2',3,4,4',5-PeCB</i>	0.114	0.000	0.010	0.007	0.006	0.028±0.044
<i>2,3',4,4',5-PeCB</i>	0.126	0.086	0.090	0.055	0.105	0.093±0.023
<i>2,3,4,4',5-PeCB</i>	0.694	0.000	0.067	0.308	0.000	0.214±0.266
<i>2,3,3',4,4'-PeCB</i>	0.067	0.048	0.051	0.027	0.057	0.051±0.013
<i>3,3',4,4',5-PeCB</i>	44.146	48.309	52.532	15.977	34.975	28.682±18.155
<i>2,3',4,4',5,5'-HxCB</i>	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001±0.001
<i>2,3,3',4,4',5-HxCB</i>	0.168	0.157	0.156	0.057	0.142	0.136±0.040
<i>2,3,3',4,4',5'-HxCB</i>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000±0.000
<i>3,3',4,4',5,5'-HxCB</i>	1.245	0.000	0.000	0.000	0.000	0.249±0.498
<i>2,3,3',4,4',5,5'-HpCB</i>	0.000	0.032	0.000	0.042	0.000	0.015±0.018
<i>Total DLPCBs</i>	45.756	48.817	53.104	16.562	35.428	29.628±18.492

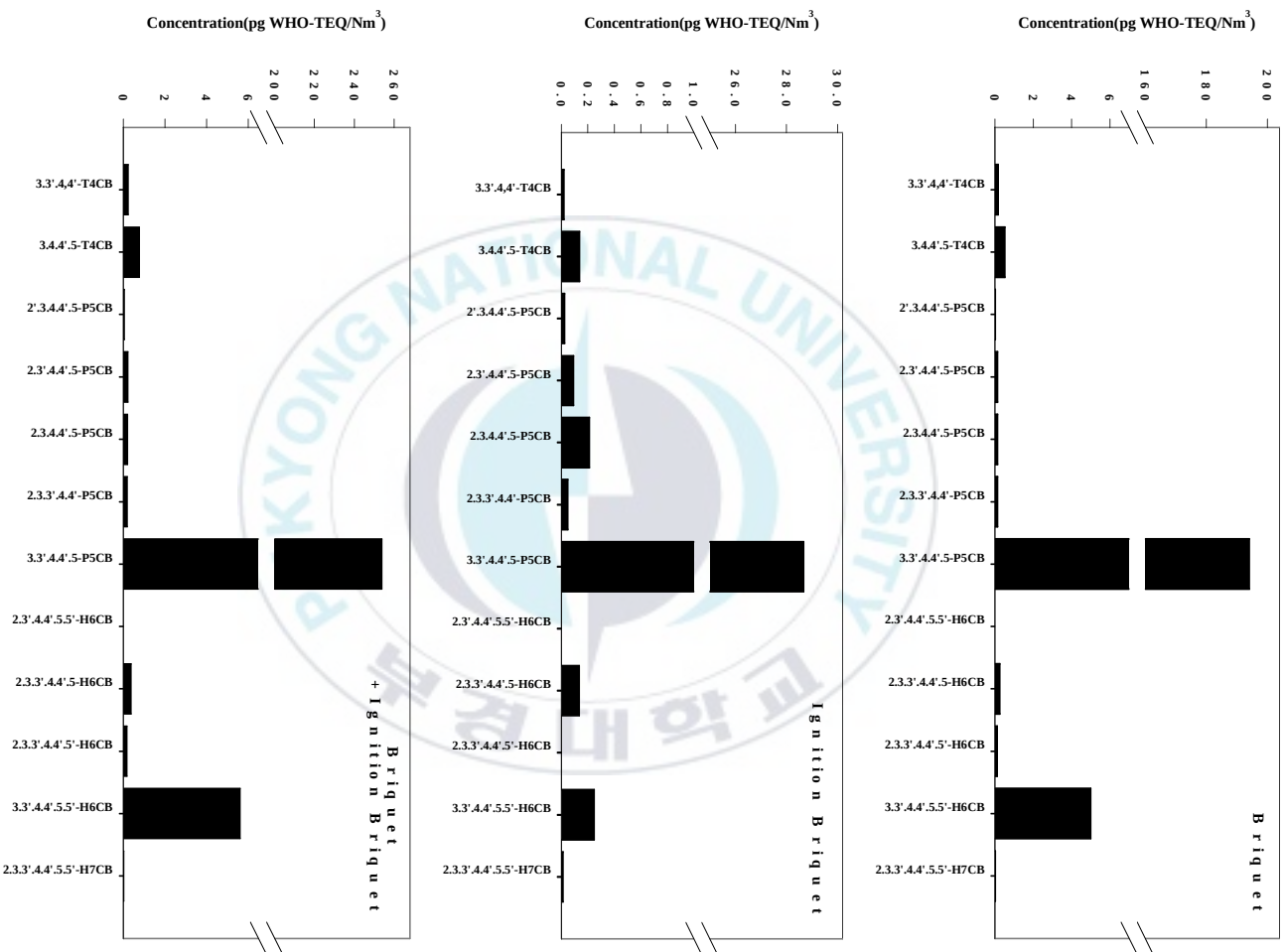


Fig. 21. Average concentration of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in briquet combustion apparatus.

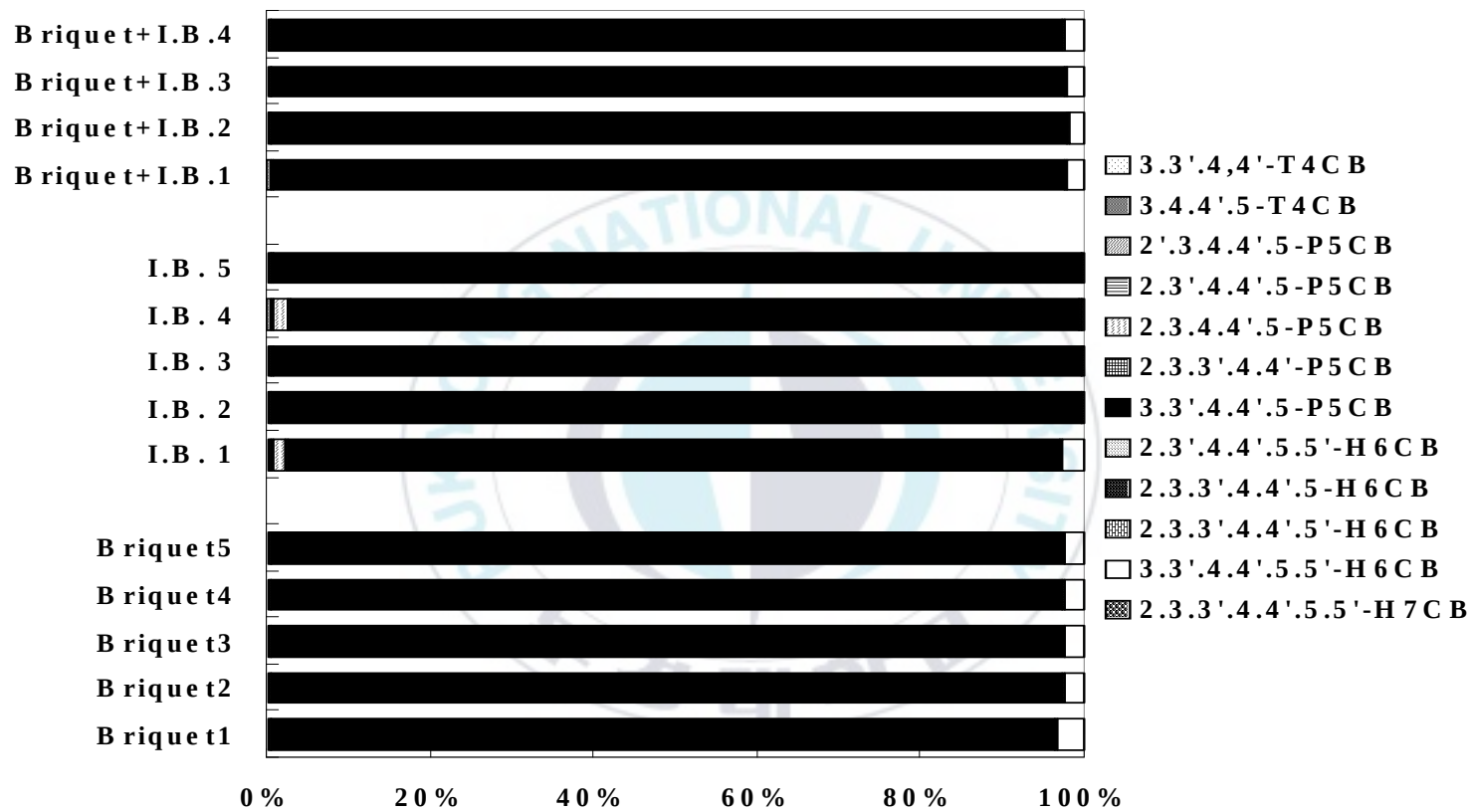


Fig. 22. Contribution rate of toxic 2,3,7,8, substituted DLPCBs in briquet combustion apparatus.

3.6 PAHs의 농도 수준과 특성

본 연구에서는 연탄연소장치에서 배출되는 PAHs의 농도 수준 및 분포 특성을 조사하기 위하여 연탄, 착화탄(번개탄), 연탄과 착화탄을 함께 연소시켰을 때에 대한 16종 PAHs(EPA 610)를 분석하였다.

3.6.1 연탄의 연소 배출가스

연탄 연소 시 배출되는 Σ PAHs의 농도는 $1.250\text{--}17.293\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 가지며 평균 농도는 $7.832\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 농도 분포를 보면 PhA가 가장 높은 농도를 보이고 있으며 Chr, FluA도 높은 농도를 나타내고 있었다. 가장 높은 농도를 보인 PhA는 Σ PAHs에 중 약 35-55%의 비율을 나타내었다. 반면에 AcPy와 AcP 화합물은 1차 2차 실험에서는 검출되지 않았으며 InP는 평균 농도 값이 가장 낮았다.

A.B. Ross(2002)는 석탄연료 발전소에서의 PAHs 중에서는 NaP, AcY, ACE 등 저비점 화합물이 PhA 보다 높은 농도 수준을 보여 본 연구와는 차이를 보이고 있었으며, sawdust briquettes의 경우에도 NaP, ACE와 같은 저비점 화합물의 농도가 아주 높은 비율을 차지하고 있었다(Nguyen et al., 2002).

Nguyen(2002)는 sawdust briquettes, 나무, 등유와 같은 연료들의 연소에서 발생하는 PAHs가 대부분 가스상으로 발생한다고 보고하고 있어, 무연탄의 연소에서 발생하는 PAHs에 대해서도 입자상과 가스상으로 시료를 분리하여 조사가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

Σ PAHcarcinogenesis(PAHcarc.)의 농도는 $0.092\text{--}0.675\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보였으며 1차, 2차 실험을 제외하고 BaA 화합물이 가장 큰 농도 값을

을 지니는 것으로 나타났다. 반면, DbA는 모든 시료들에서 가장 낮은 값을 나타내었다.

Ring-PAHs의 분포는 Fig. 23과 26에서 알 수 있듯이 5개의 시료 모두 3ring > 4ring > 5ring > 6ring > 2ring 순으로 나타나며 이러한 배출 특성은 3ring-PAHs중 PhA 화합물과 4ring-PAHs의 FluA 화합물의 영향인 것을 알 수 있다.



Table 27. Concentration of 16 PAHs in briquet gas($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

	<i>Briquet 1st</i>	<i>Briquet 2nd</i>	<i>Briquet 3rd</i>	<i>Briquet 4th</i>	<i>Briquet 5th</i>	<i>Mean$\pm$SD</i>
<i>NaP</i>	0.003	0.005	0.007	0.006	0.006	0.005 $\pm$ 0.001
<i>AcPy</i>	0.000	0.000	0.183	0.019	0.120	0.065 $\pm$ 0.074
<i>AcP</i>	0.000	0.000	0.064	0.009	0.043	0.023 $\pm$ 0.026
<i>Flu</i>	0.002	0.006	1.402	0.437	1.421	0.654 $\pm$ 0.639
<i>PhA</i>	0.431	0.620	6.623	3.156	8.274	3.821 $\pm$ 3.158
<i>AnT</i>	0.006	0.044	0.558	0.117	0.935	0.332 $\pm$ 0.360
<i>FluA</i>	0.215	0.204	1.274	1.026	2.254	0.994 $\pm$ 0.761
<i>Pyr</i>	0.119	0.074	0.971	0.683	1.832	0.736 $\pm$ 0.645
<i>BaA</i>	0.013	0.004	0.229	0.117	0.314	0.135 $\pm$ 0.121
<i>Chr</i>	0.317	0.194	1.268	0.718	1.706	0.841 $\pm$ 0.573
<i>BbF</i>	0.045	0.025	0.087	0.042	0.108	0.061 $\pm$ 0.031
<i>BkF</i>	0.029	0.028	0.098	0.051	0.117	0.065 $\pm$ 0.036
<i>BaP</i>	0.044	0.018	0.086	0.034	0.105	0.057 $\pm$ 0.033
<i>InP</i>	0.019	0.008	0.017	0.007	0.018	0.014 $\pm$ 0.005
<i>DbA</i>	0.009	0.009	0.005	0.005	0.012	0.008 $\pm$ 0.003
<i>BghiP</i>	0.025	0.010	0.027	0.010	0.027	0.020 $\pm$ 0.008
<i>Total PAHs</i>	1.278	1.250	12.900	6.437	17.293	7.832 $\pm$ 6.379

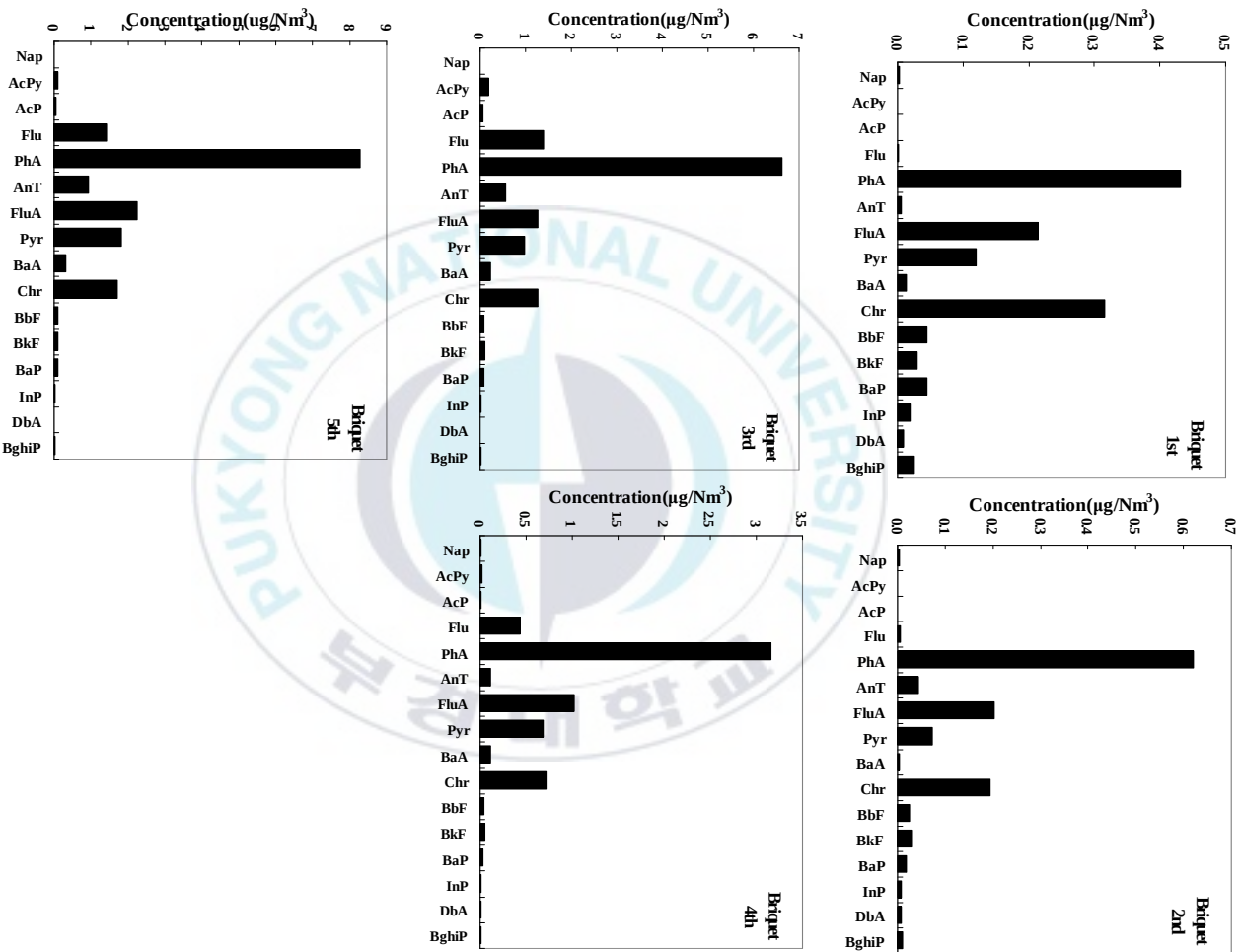


Fig. 23. Concentration profiles of 16 PAHs in briquet gas.

3.6.2 착화탄의 연소 배출가스

착화탄에서 배출되는 PAHs의 농도는 $23.256\text{--}51.389\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 가지며 전체 평균 농도는 $37.760\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. PAHs 화합물 중 PhA가 평균 $13.231\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 전체 농도에 대한 기여도가 가장 높게 나타났다.

$\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ 의 농도는 $1.703\text{--}3.273\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보였으며 발암성 PAHs 화합물 중 BaA가 모든 시료에서 가장 높은 농도 값을 보이고 있으며 DbA가 가장 낮은 농도 값을 나타내었다.

Fig. 24 에서는 착화탄을 연소한 경우 배출되는 가스중의 PAHs의 Profile과 각 화합물들의 농도기여에 대한 구성비를 나타내었다.

Ring별에 대한 PAHs의 농도분포를 살펴보면 5회 실험의 평균값으로 본 결과 3ring > 4ring > 2ring > 5ring > 6ring 순서로 나타나고 있으며 연탄에서는 가장 낮은 농도를 보였던 2ring-PAHs 인 NaP가 3번째로 높은 농도를 나타내었는데 이것은 2차, 3차, 5차 시료에서 낮은 농도를 나타내던 NaP 가 1차, 4차 시료에서는 PhA 화합물 다음으로 높은 농도가 나타났기 때문이다.

착화탄의 경우 연탄에서 보다 PAHs 값이 5배 가까이 높게 검출되었다. 이는 착화탄의 주 연료인 폐 목재와 폐 건축 자재에 의한 것으로 사료되며, 일반 석탄연료에서보다 목재가 연소될 때 발생하는 PAHs 농도 값이 높다고 보고한 A.B. Ross (2002)의 주장과 일치한다.

본 연구의 결과 폐 목재 및 폐 건축 자재에 의한 영향을 미칠 수 있는 요소로서 연탄과 착화탄의 원소구성 및 총유기탄소 함량의 차이에 의한 영향으로 나타날 수 있을 것으로 판단되며, 이에 대하여 3.7장에서 상관성의 평가를 더욱 상세히 논하도록 한다.

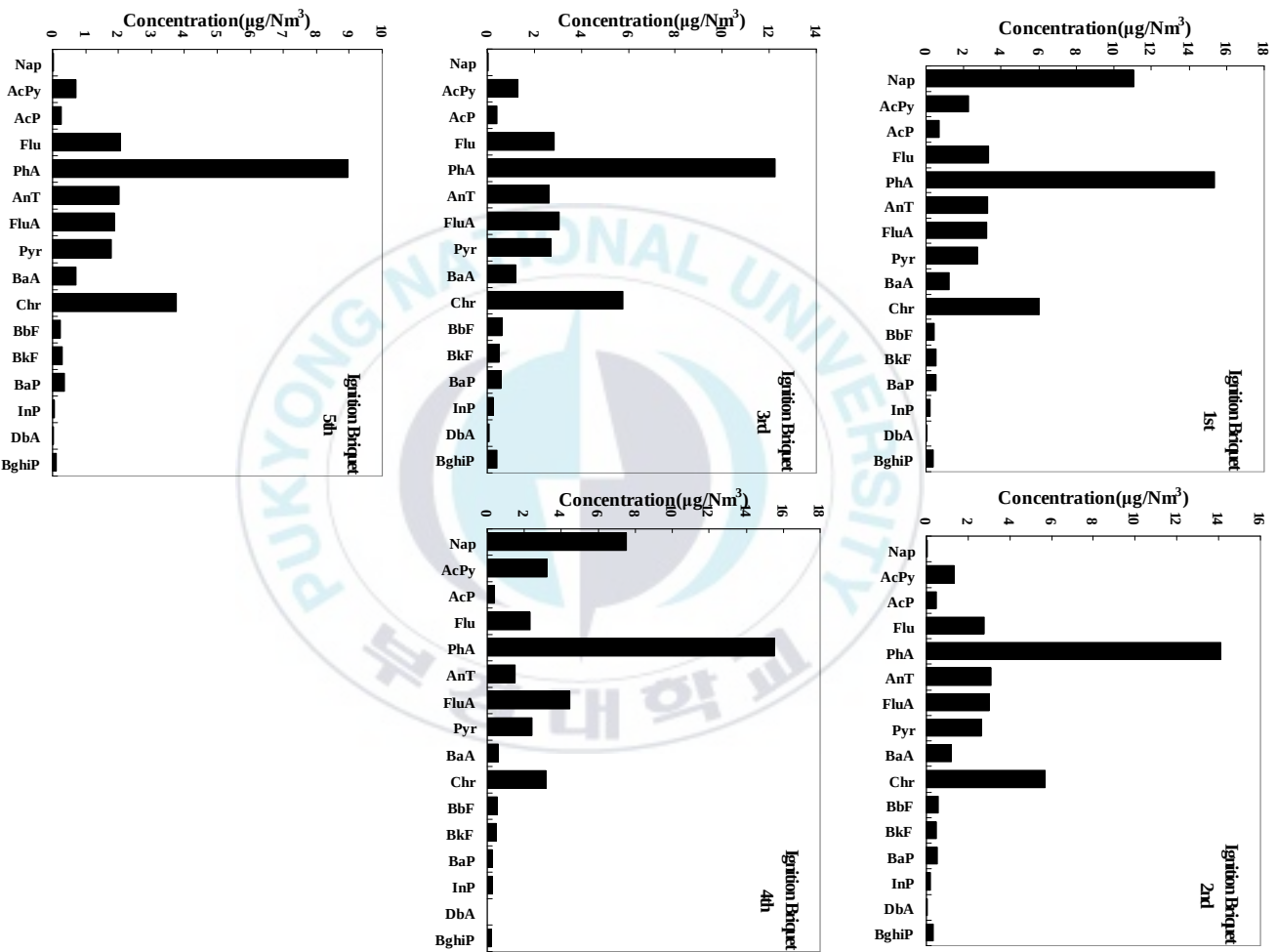


Fig. 24. Concentration profiles of 16 PAHs in ignition briquet gas.

Table 28. Concentration of 16 PAHs in ignition briquet gas($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

	<i>I.B. 1st</i>	<i>I.B. 2nd</i>	<i>I.B. 3rd</i>	<i>I.B. 4th</i>	<i>I.B. 5th</i>	<i>Mean±SD</i>
<i>NaP</i>	11.095	0.038	0.062	7.529	0.019	3.749±4.680
<i>AcPy</i>	2.247	1.330	1.310	3.250	0.719	1.771±0.886
<i>AcP</i>	0.692	0.464	0.434	0.376	0.259	0.445±0.142
<i>Flu</i>	3.325	2.764	2.852	2.324	2.049	2.663±0.442
<i>PhA</i>	15.380	14.078	12.235	15.507	8.956	13.231±2.441
<i>AnT</i>	3.276	3.118	2.634	1.499	2.016	2.508±0.669
<i>FluA</i>	3.200	3.023	3.055	4.483	1.880	3.128±0.826
<i>Pyr</i>	2.718	2.609	2.697	2.436	1.786	2.449±0.346
<i>BaA</i>	1.235	1.197	1.208	0.580	0.726	0.989±0.279
<i>Chr</i>	6.045	5.706	5.766	3.168	3.740	4.885±1.188
<i>BbF</i>	0.455	0.550	0.620	0.515	0.246	0.477±0.127
<i>BkF</i>	0.528	0.474	0.520	0.476	0.286	0.457±0.088
<i>BaP</i>	0.540	0.517	0.588	0.295	0.343	0.456±0.116
<i>InP</i>	0.222	0.209	0.266	0.246	0.070	0.203±0.069
<i>DbA</i>	0.053	0.062	0.070	0.027	0.031	0.049±0.017
<i>BghiP</i>	0.378	0.325	0.437	0.027	0.129	0.299±0.110
<i>Total PAHs</i>	51.389	36.463	34.754	42.937	23.256	37.760±9.313

3.6.3 연탄과 착화탄의 동시연소 배출가스

연탄과 착화탄을 동시에 연소시켰을 경우에 발생하는 배출 가스 성분의 분석결과를 Table 29에 나타내었으며, 각 화합물의 농도 profile를 Fig. 25 에 나타내었다. 또한, 이들 분석결과에 의한 총 농도에 대한 각 화합물의 구성 비율을 Fig. 26에 나타내었으며, 결과를 살펴보면, 3ring > 4ring > 5ring > 2ring > 6ring 모든 그룹에서 3ring은 61-70%의 범위를 가져 총 PAHs 농도결정에 있어 지배적인 역할을 하는 결과를 나타내고 있다.

특히, 연탄배출가스와 착화탄배출가스에서 가장 높은 농도 값을 보였던 PhA가 31-54%의 범위를 가져 연탄과 착화탄을 동시에 연소시킨 경우에서도 가장 높은 농도를 가지는 것으로 나타났다.

연탄과 착화탄을 동시에 연소시킨 경우 배출가스 농도는 11.460-35.255 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위를 나타내었으며, 평균 농도는 18.897 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다.

$\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ 의 경우 0.276-2.636 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도 범위를 나타내었으며, BaA가 각 실험의 과정에서 각각의 농도가 0.114 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.232 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.235 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.991 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준을 나타내어 가장 높은 생성배출 농도를 나타내었다.

Fig. 27 및 Fig. 28에 $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ 와 ΣPAHs 의 농도를 비교하고, 상관성을 나타내었다. 본 연구에서는 $R^2=0.5912$ 로 $\Sigma\text{PAH}_{\text{carc}}$ 와 ΣPAHs 의 상관성에 관해 보고된 다른 관한 연구들에(김 등., 2000, 2001, 2005) 비해서는 낮은 상관관계를 나타내어, 발생원 별로 차이가 있는 것으로 판단된다.

Table 29. Concentration of 16 PAHs in briquet gas and ignition briquet gas ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

	<i>Briquet+I.B.</i> <i>1st</i>	<i>Briquet+I.B.</i> <i>2nd</i>	<i>Briquet+I.B.</i> <i>3rd</i>	<i>Briquet+I.B.</i> <i>4th</i>	<i>Mean</i> $\pm$ <i>SD</i>
<i>NaP</i>	1.373	0.013	0.007	0.066	0.365 $\pm$ 0.582
<i>AcPy</i>	1.616	0.223	0.060	3.988	1.472 $\pm$ 1.573
<i>AcP</i>	0.277	0.057	0.025	0.461	0.205 $\pm$ 0.177
<i>Flu</i>	1.413	1.261	1.075	5.077	2.207 $\pm$ 1.662
<i>PhA</i>	5.182	5.265	8.503	10.790	7.435 $\pm$ 2.355
<i>AnT</i>	0.647	0.481	0.419	1.349	0.724 $\pm$ 0.370
<i>FluA</i>	1.036	1.239	2.066	3.422	1.941 $\pm$ 0.938
<i>Pyr</i>	0.800	0.877	1.473	2.686	1.459 $\pm$ 0.755
<i>BaA</i>	0.114	0.232	0.235	0.991	0.393 $\pm$ 0.349
<i>Chr</i>	0.445	1.255	1.579	4.556	1.959 $\pm$ 1.555
<i>BbF</i>	0.044	0.146	0.096	0.476	0.191 $\pm$ 0.168
<i>BkF</i>	0.054	0.133	0.110	0.549	0.212 $\pm$ 0.197
<i>BaP</i>	0.037	0.134	0.089	0.389	0.162 $\pm$ 0.135
<i>InP</i>	0.022	0.056	0.013	0.191	0.071 $\pm$ 0.071
<i>DbA</i>	0.005	0.014	0.010	0.041	0.017 $\pm$ 0.014
<i>BghiP</i>	0.027	0.074	0.019	0.223	0.086 $\pm$ 0.082
<i>Total PAHs</i>	13.093	11.460	15.779	35.255	18.897 $\pm$ 9.570

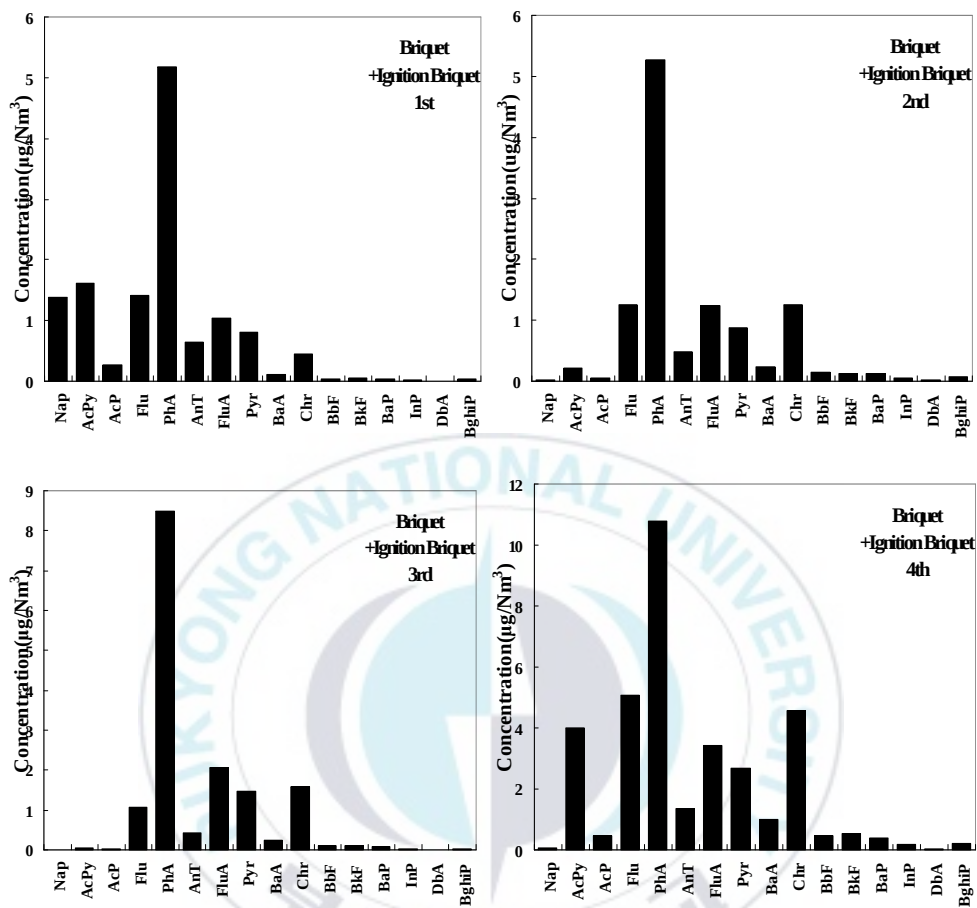


Fig. 25. Concentration profiles of 16 PAHs in briquet gas and ignition briquet gas at the same time.

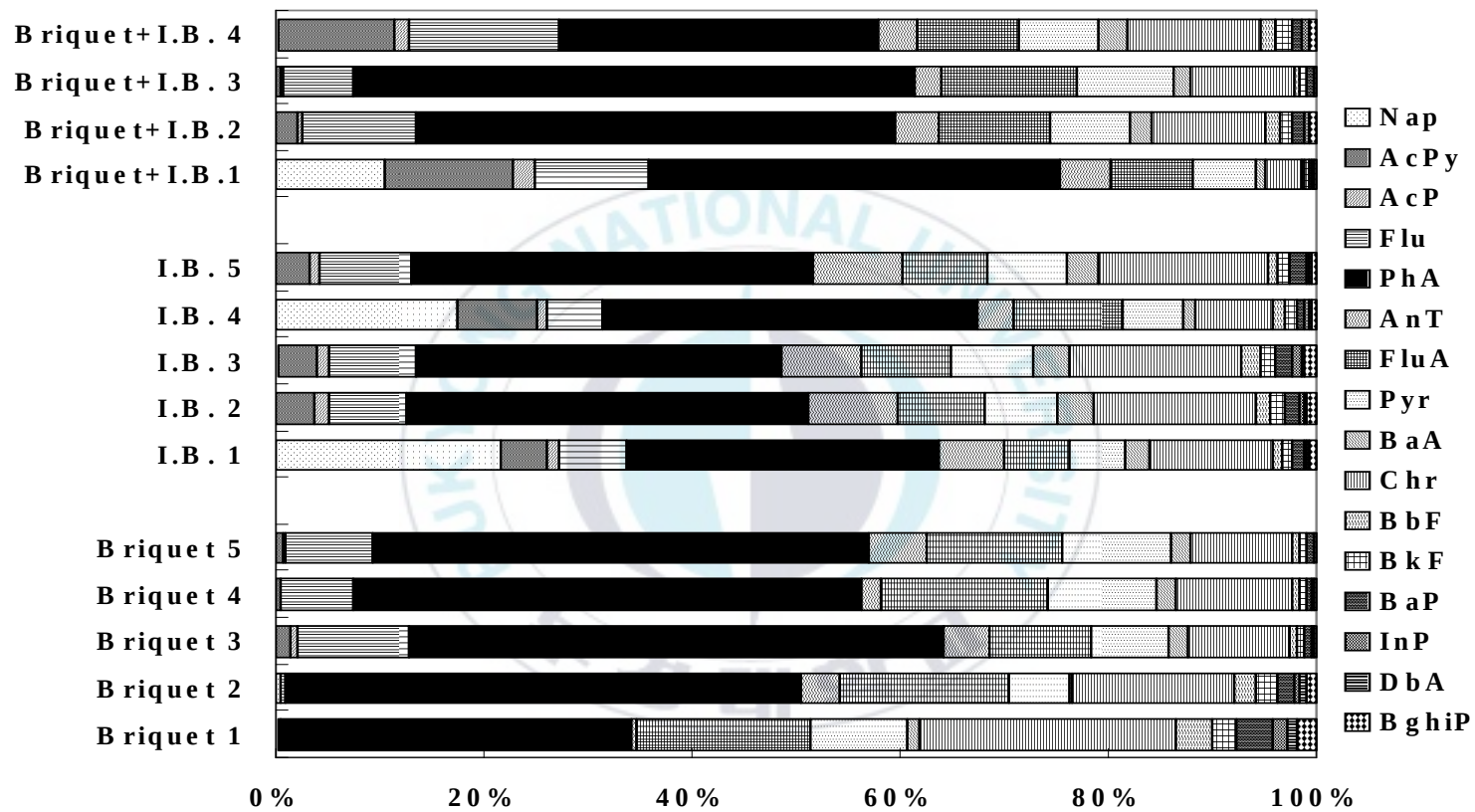


Fig. 26. Contribution rate of 16 PAHs in briquet combustion apparatus.

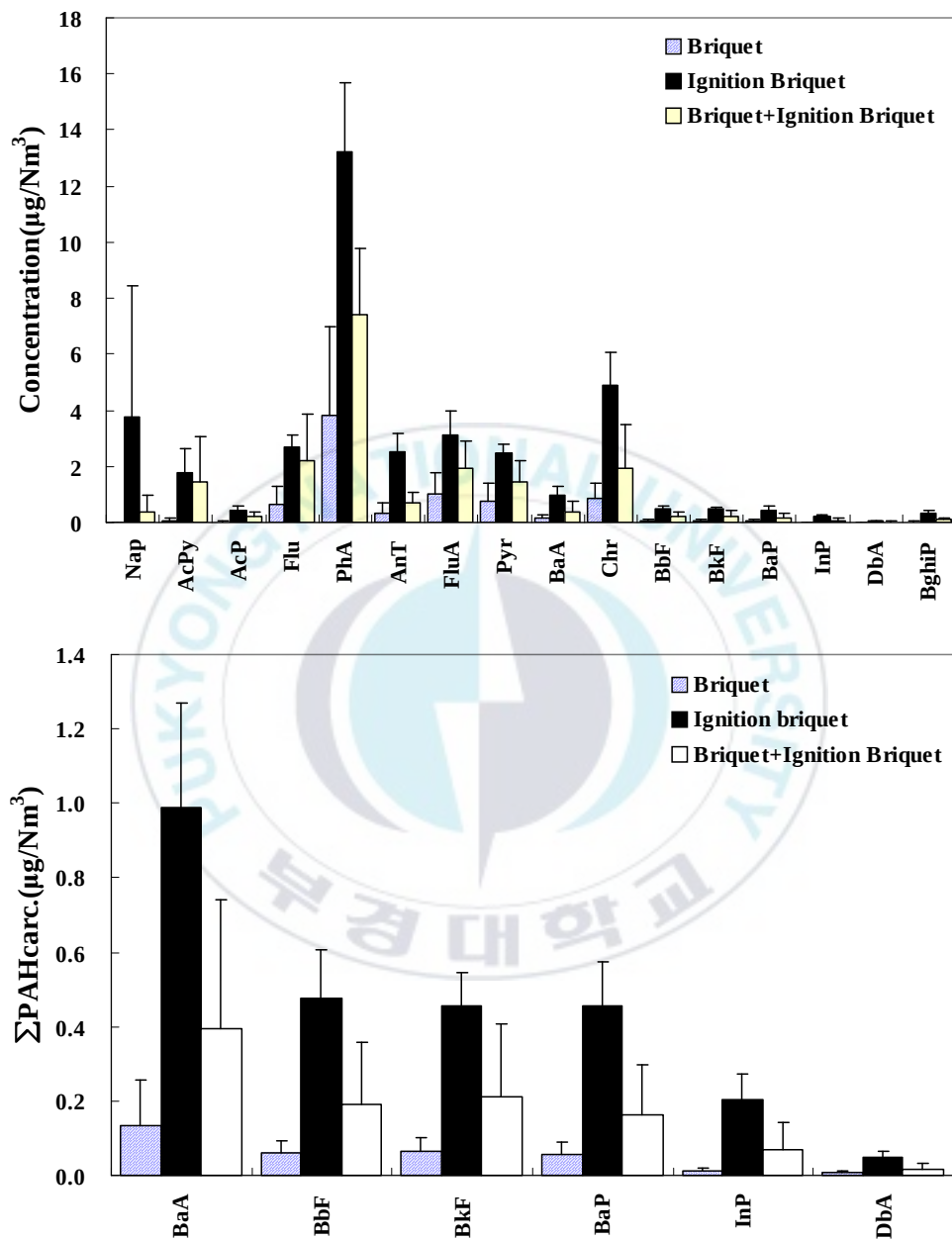


Fig. 27. Average profiles of 16 PAHs(upside) and PAHcarc.(the bottom) in briquet combustion apparatus.

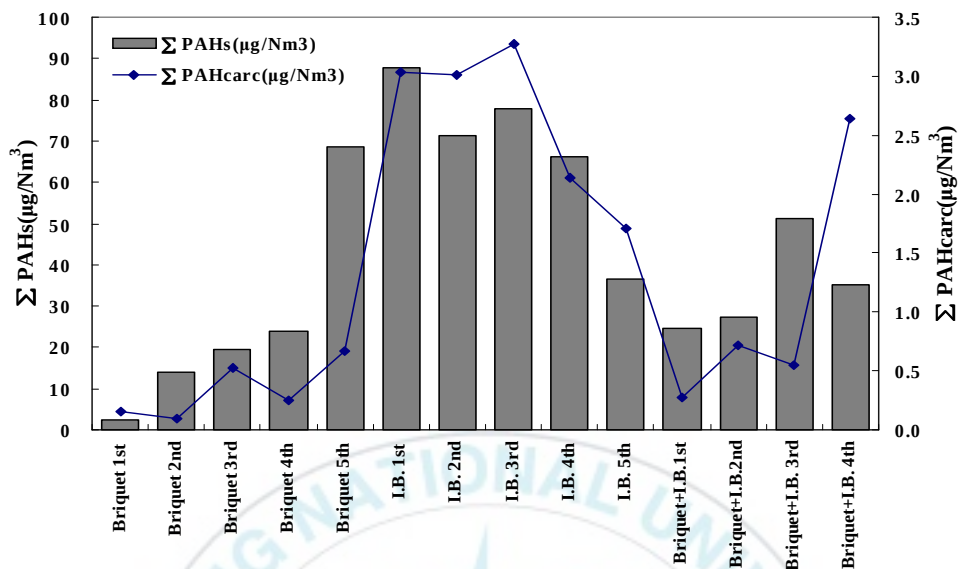


Fig. 28. Correlation between total PAHs and PAHcarc. in flue gas of briquet.

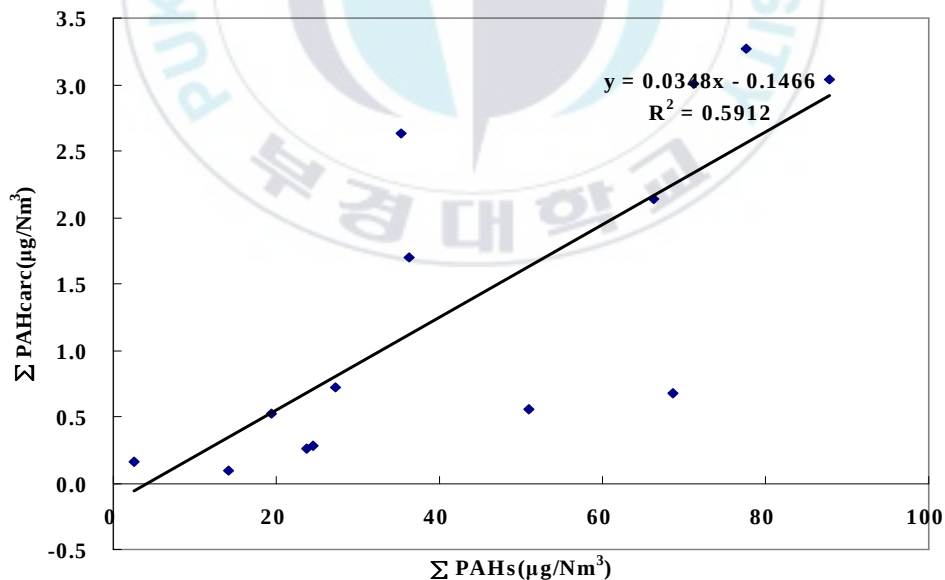


Fig. 29. Plot between PAHs and PAHcarc. in flue gas of briquet.

3.7 연탄과 착화탄(번개탄)에서의 *TOC*(Total Organic Carbon), 원소성분과 다이옥신류 및 *PAHs*의 상관성

본 연구에서는 연탄과 착화탄의 유기탄소(C)와 원소성분 함량에 따른 다이옥신류 및 *PAHs*의 생성 배출의 상관관계를 알아보기 위하여 총 유기탄소(Total Organic Carbon)를 분석하였다.

3.7.1 다이옥신류와 *TOC* 및 원소성분과의 상관

Table 30을 보면 연탄의 *TOC* 농도는 66.27-78.68%까지 나타났으며, 착화탄의 *TOC* 농도는 46.79-73.31%까지 나타나는 것으로 조사되었다.

연탄 중 *TOC*와 Σ PCDD/DFs 농도의 상관관계는 Fig. 30에서 보는 바와 같이 $R^2=0.2818$ 값을 나타내어 양의 상관관계를 나타내었다.

연탄 중 C, H, S, N과 Σ PCDD/DFs 농도의 상관관계는 Fig. 30에서 $R^2=0.505$ 값을 가지는 질소를 제외한 나머지 성분들은 낮은 상관성을 보이는 것으로 나타났다. 특히 황의 경우에는 거의 상관성을 보이지 않았는데 이는 연탄의 성분을 분석한 결과 두 시료를 제외하고는 황이 검출 되지 않았기 때문이다. 따라서, 더 많은 sample을 확보하여 다이옥신류와 원소성분의 상관성을 검토해볼 필요가 있을 것으로 사료된다.

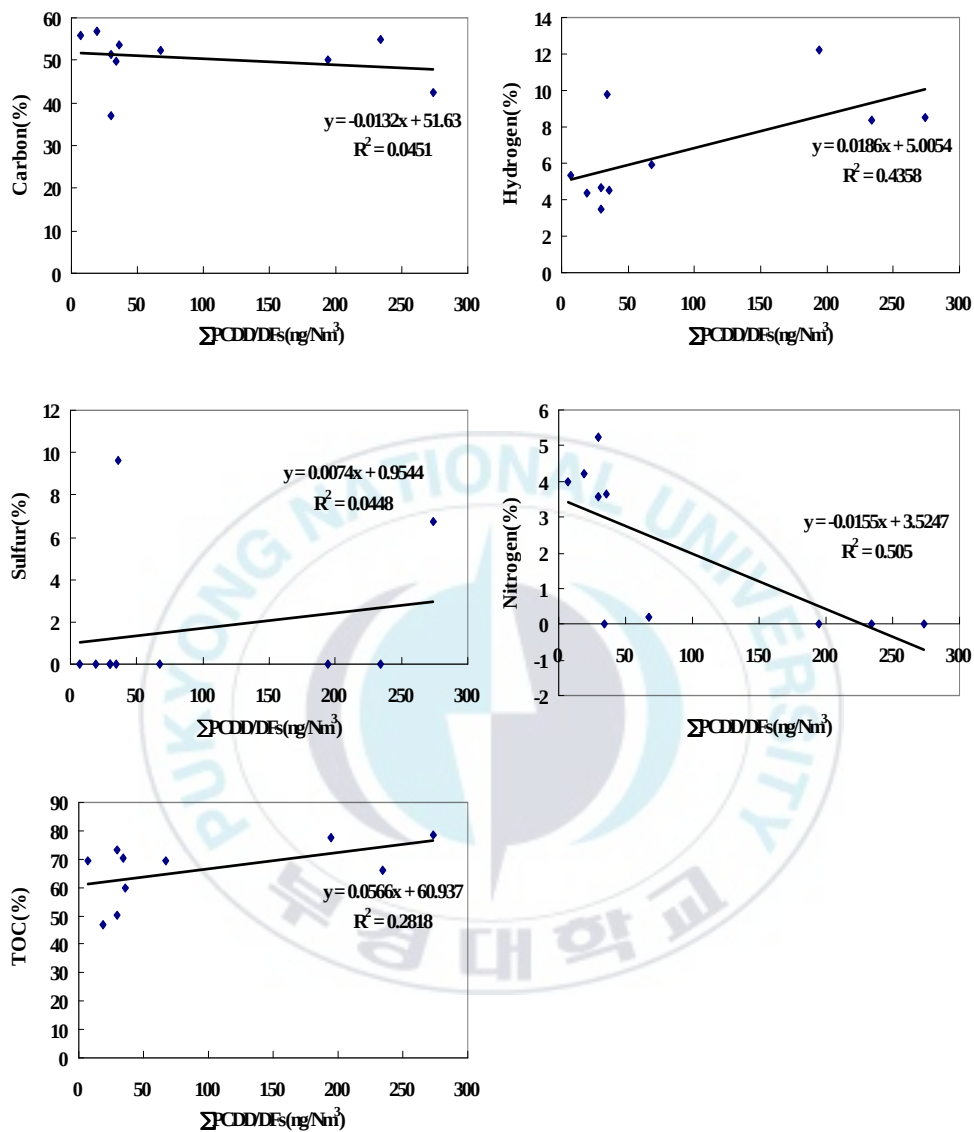


Fig. 30. Plot of total PCDD/DFs concentration for composition rate of elements in briquet and ignition briquet.

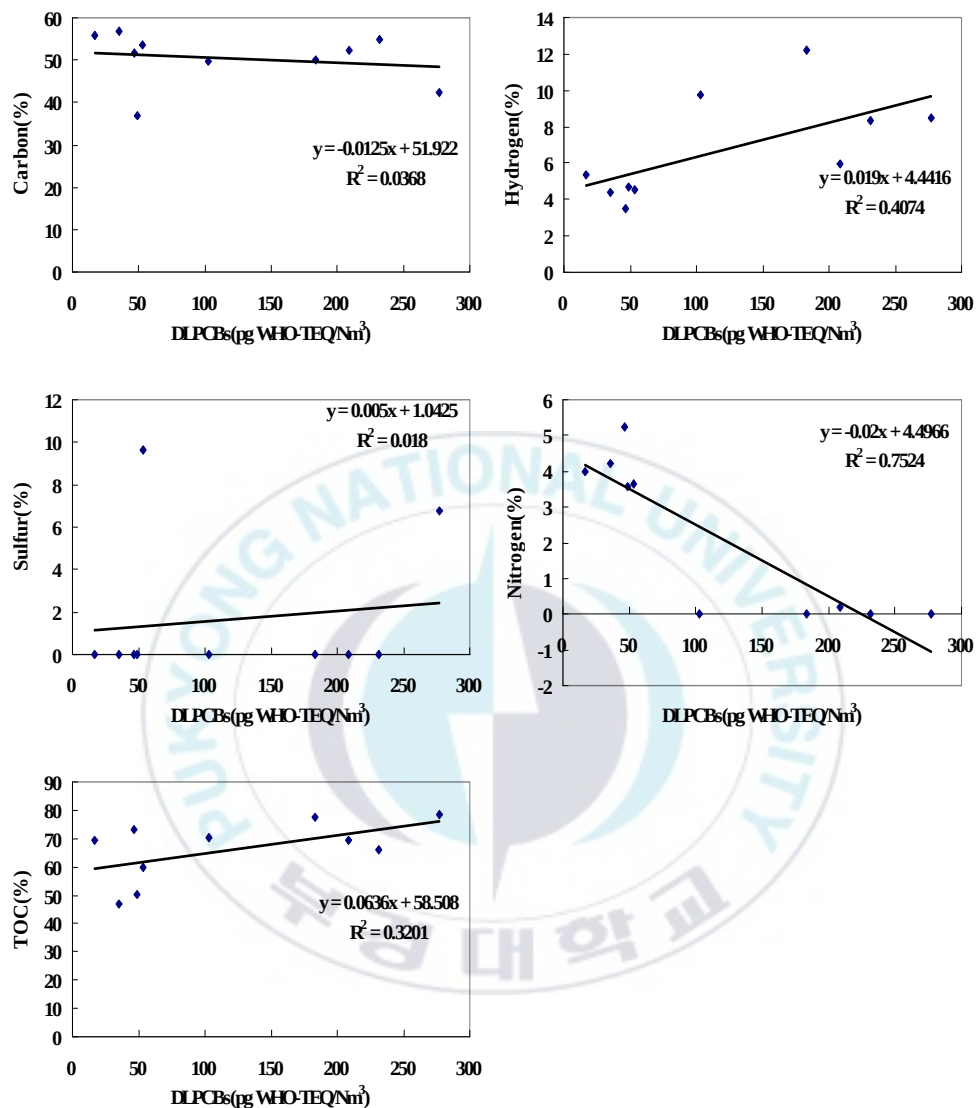


Fig. 31. Plot of 2378 substituted DLPCBs concentration for composition rate of elements in briquet and ignition briquet.

3.7.2 PAHs와 TOC 및 원소성분과의 상관

연탄 중 TOC와 PAHs 농도의 상관관계는 Fig. 33에서 보는 바와 같이 $R^2=0.6866$ 값을 나타내어 양의 상관관계를 나타내었으며 번개탄 중에서는 $R^2=0.822$ 로 연탄에서 보다는 높은 상관관계를 나타내었다.

Tang(2005)은 PAHs의 농도와 TOC가 강한 양의 상관관계를 가진다고 보고하고 있으며, Jones(1989)은 TOC와 PAHs 농도 사이에 약한 양의 상관관계를 가진다고 보고하고 있다(Zhang et al., 2005).

Simpson(1996)은 PAHs의 농도가 2000 $\mu\text{g/kg}$ 이상의 높은 농도일 경우에만 PAHs와 TOC와의 상관성이 크다고 보고하고 있다.

Table 31, 32은 외국 문헌에 보고된 PAHs와 TOC의 농도 값에 대해서 나타내었다. T. Launhardt(2000)은 연료별(spruce wood, hay, wheat straw, Triticale)에 TOC와 PAHs의 상관관계가 매우 낮다고 보고하고 있으며, I. Mantis(2005)의 슬러지에 관한 연구결과에서도 PAHs와 TOC의 상관성이 높지는 않았다.

따라서, TOC 하나만으로 PAHs의 농도를 설명하기에는 불충분하며 다른 요인들에 대한 조사도 함께 이루어져야 할 것으로 판단된다.

연탄 및 착화탄 중 C, H, S, N과 PAHs 농도의 상관관계는 Fig. 34에서 보는 바와 같이 $R^2=0.816$ 값을 가지는 질소를 제외하고는 낮은 상관성을 띄고 있으나 이 또한 연탄 대부분에서 질소가 검출되지 않았으므로 공기 중의 질소가 연소에 영향을 준 것으로 사료되어진다. 따라서, 더 많은 sample을 확보하여 검토해볼 필요가 있으며, 연소시간 및 흡입 유량의 차이가 있으므로 연탄과 착화탄 각각에 대한 분석의 필요성이 요구된다.

Table 30. Concentration of TOC(Total Organic Carbon) and PAHs in briquet and ignition briquet

	<i>TOC(%)</i>	<i>PAHs($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>
<i>Briquet1</i>	69.19	1.278
<i>Briquet2</i>	70.4	1.25
<i>Briquet3</i>	77.51	12.9
<i>Briquet4</i>	66.27	6.44
<i>Briquet5</i>	78.68	17.29
<i>Ignition Briquet1</i>	73.31	51.389
<i>Ignition Briquet2</i>	50.48	36.463
<i>Ignition Briquet3</i>	59.65	34.754
<i>Ignition Briquet4</i>	69.44	42.753
<i>Ignition Briquet5</i>	46.79	23.26

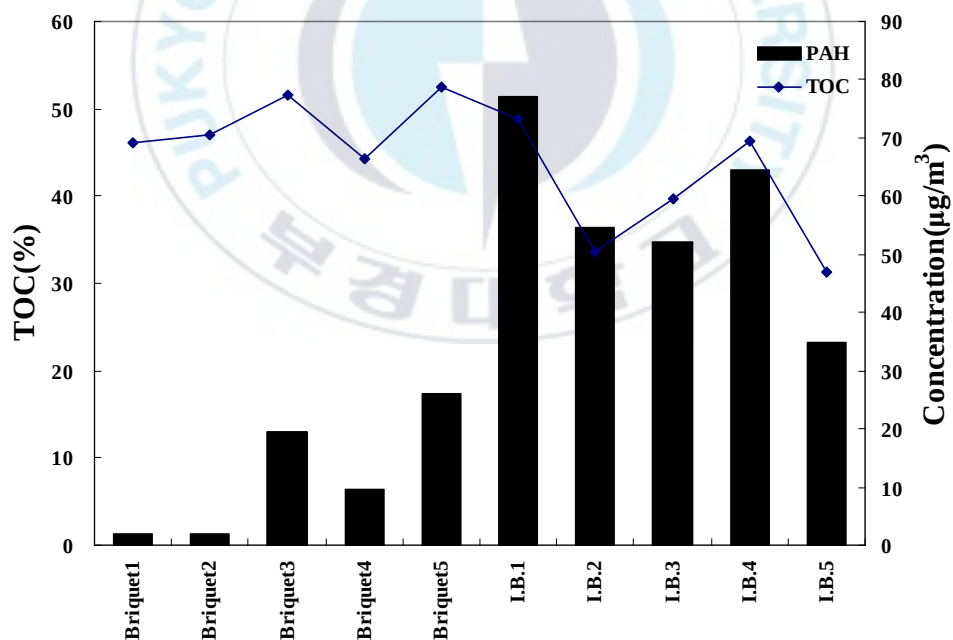


Fig. 32. Correlation of TOC(Total Organic Carbon) and PAHs in briquet and ignition briquet.

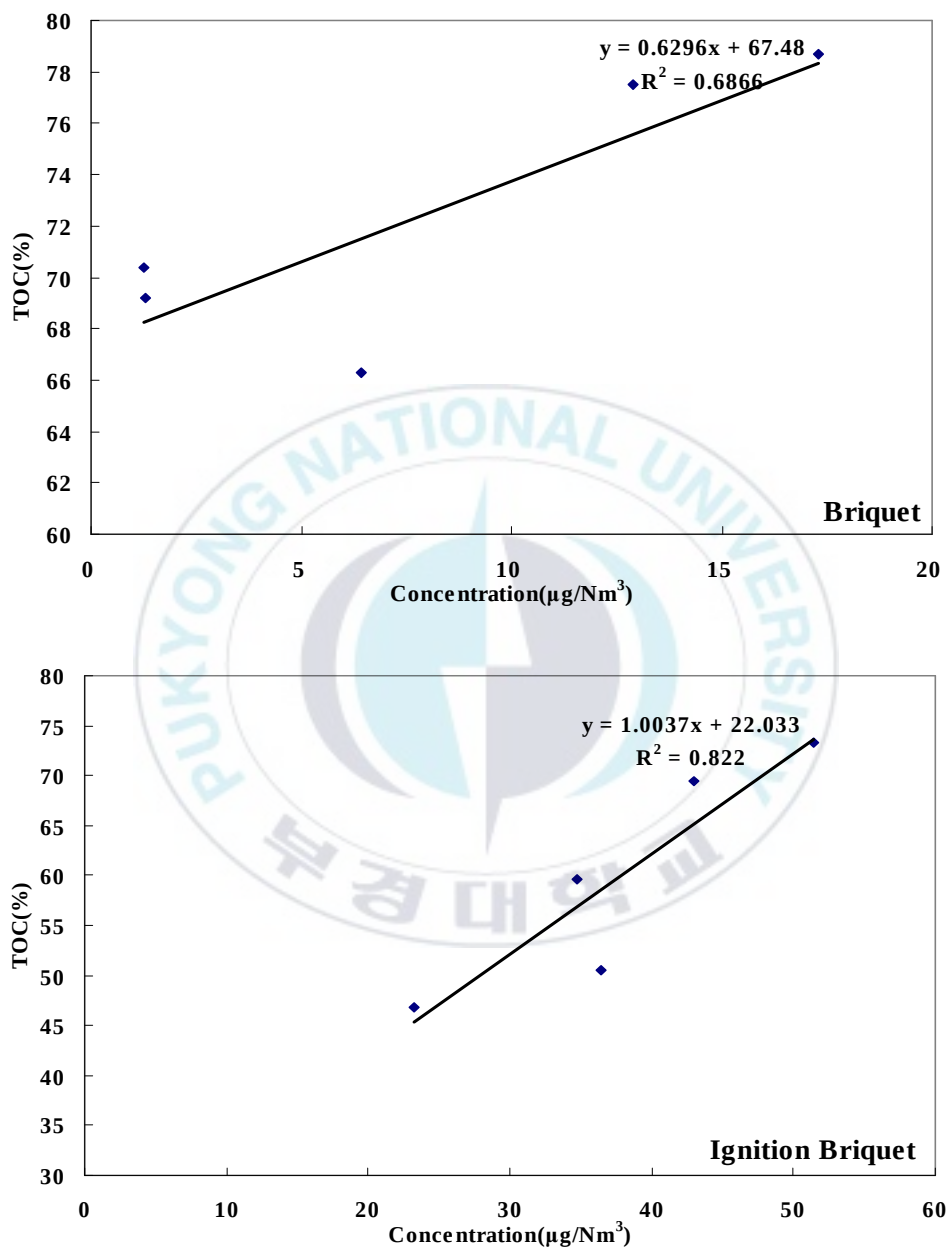


Fig. 33. Plot of TOC versus total PAHs concentration of flue gas of briquet gas(upside) and ignition briquet (the bottom).

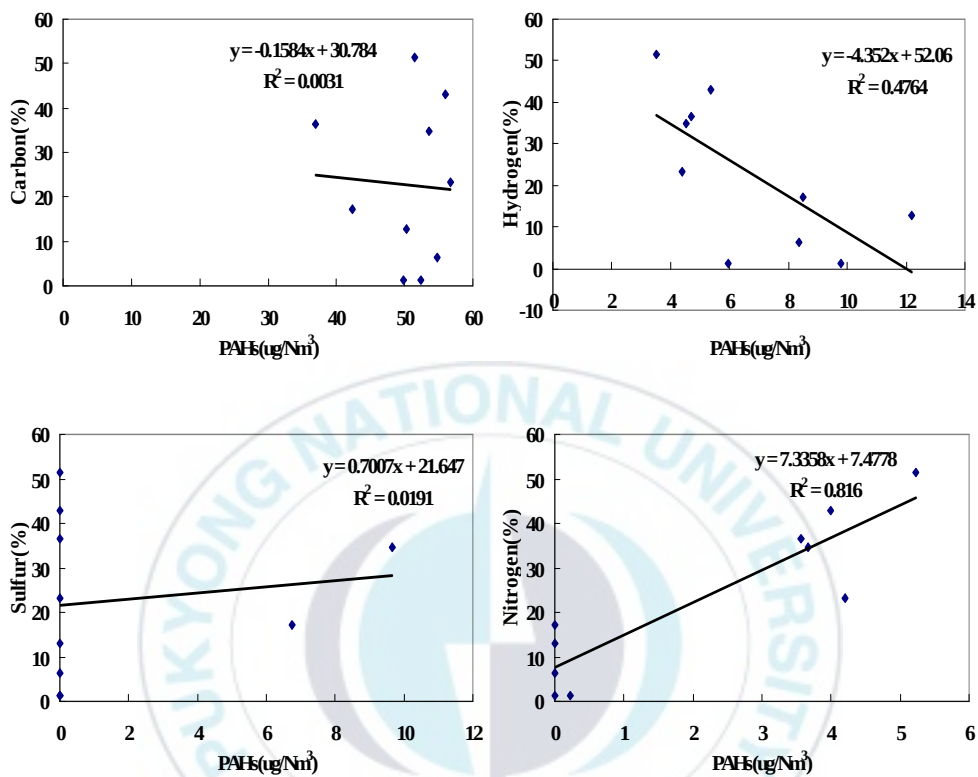


Fig. 34. Plot of total PAHs concentration and composition rate of elements in flue gas of briquet with ignition briquet.

Table 31. Comparisons of Mean values and ranges(in brackets) of selected combustion parameters and emissions(T. Launhardt et al., 2000)

<i>Fuel type</i>	<i>Flue gas temperature (°C)</i>	<i>CO (mg/m³)</i>	<i>TOC (mg/m³)</i>	<i>PCDD/DFs (µg/m³)</i>	<i>PAH (µg/m³)</i>
<i>This study (Briquet)</i>	174(60-250)	7260 (180-20336)	72.41% (66.27-78.68)	0.161	7.832
<i>Spruce wood</i>	206(196-216)	261 (62-591)	11(1.6-31)	52	6
<i>Wheat straw</i>	239(214-267)	168 (56-259)	4.0(1.7-8.5)	656	101
<i>Hay (set aside land)</i>	222(209-218)	280 (199-359)	3.7(1.5-5.5)	891	66
<i>Triticale (whole crop)</i>	190(179-197)	200 (55-521)	3.8(1.0-7.1)	52	41

Table 32. Comparisons of Chemical and ecotoxicological analyses of sludge(I. Mantis et al., 2005)

	<i>Moisture (%)</i>	<i>TOC(%)</i>	<i>B[a]Py (µg/g dw)</i>	<i>ΣPAHs^a (µg/g dw)</i>	<i>Σ9PAHs^b (µg/g dw)</i>
<i>This study (Briquet)</i>		72.41±5.42	0.057±0.037 (µg/Nm ³)		
<i>Urban sludge</i>	78±10	34±5	0.093±0.005	7.52±0.39	2.55±0.23
<i>Industrial sludge</i>	83±2	27±3	0.037±0.013	1.10±0.12	0.67±0.09

^a.Sum of concentration of the 13 PAHs determined in this study.

^b Sum of concentration of Py+F+Fl+Ph+B[b]Fl+B[k]Fl+B[a]Py+B[ghi]Pe+IPy.

3.8 연탄연소에 의한 다이옥신류 및 PAHs의 배출량 산정

3.8.1 연구배경

12종의 잔류성유기오염물질(POPs)의 관리를 국제법규화하려는 일련의 국제적 움직임을 보이고 있으며 특히 “스톡홀름 협약 부속서C”에 해당하는 다이옥신류는 비의도적 생산물로 열공정에서 불완전연소 또는 화학반응의 결과로 발생, 배출된다고 규정하고 있다(환경부., 2002).

최근에는 이러한 국제적 정책의 일환으로 국가적인 차원의 PCDD/DFs 및 DLPCBs의 배출량을 산정하고 있으며, 16 개국에서 자국의 PCDD/DFs에 대한 환경 중 배출량을 산정하고 있다(UNEP, 1999; North Rhine-Westphalia State Environment Agency, 1997). 하지만 이들 국가 중에서도 비점오염원의 실측자료를 이용하여 배출량을 산정하고 있는 국가는 일부에 지나지 않는다(김 등., 2005).

미국에서는 석탄을 연료로 사용하는 공정에서의 다이옥신 배출이 의료 폐기물에서 배출되는 다이옥신의 다음으로 큰 비중을 차지하고 있으며 타이완에서는 9개의 발전소에서 석탄을 주 연료로 소비(Chen., 2004)하고 있어 국제적으로 석탄에 관한 다이옥신류의 배출량 산정에 대한 관심도가 높아지고 있는 실정이다.

특히, 과거 한국에서 난방용으로 사용도가 가장 높았던 무연탄에 대한 다이옥신류의 배출량에 대한 보고가 없어 앞으로 석탄연료 들의 배출량 산정에 기초 자료이며, 기반 연구로서 오염강도를 추정하였다.

3.8.2 배출량 산정식

일반적으로 오염물질의 배출평가에 이용되는 방법은 대기와 수계에 들어가는 물질의 총량에 초점을 맞추는 The Load Orientated Approach 방법과 배출원에서 대기와 수계로 배출되는 것에 초점을 맞추는 The Source Orientated Approach 방법으로 크게 분류할 수 있다 (Department for Environment UK, 2002).

본 연구의 배출원인 연탄은 배출원이 명확하여 배출원 중심의 접근 방법을 기준으로 배출량을 산정하였으며, 직접측정법, 물질수지법(mass balance method), 배출계수법(emission factor method) 중에서 배출계수법을 이용하였다. 배출계수법에서 Bottom Up Approach 와 Top Down Approach 두 가지 방법 중 연탄에 대한 전수조사가 명확하지 못하여 대표시료의 data를 배출계수로 하는 Top Down Approach를 적용하여 배출량을 산정하였다.

배출량 산정식은 다음과 같다.

$$R_{air} = EF \times A$$

R_{air} (Release amount)= 연탄에서 대기 중으로 배출되는 연간
다이옥신류의 배출량(g WHO-TEQ/yr or kg/yr)

EF(emission factor)= 배출계수로서 단위 연료당 배출농도

A(Activity)= 활동도로서 연간 사용량(천톤/yr)

EF에 대한 계산식은 다음과 같다.

$$EF = C \times Vg / L$$

C= 다이옥신류의 배출농도(pg or ng-TEQ/Nm³)

Vg= 연탄에서의 단위시간당 배출 가스량(Nm³/hr)

L= 시간당 연료사용량(kg/hr)

3.8.3 배출계수

무연탄에 대한 배출계수는 17종의 PCDD/DFs와 12종의 DLPCBs를 WHO-TEQ 계수를 적용시킨 다이옥신류의 농도, PAHs와 발암성 PAHs의 농도, 독성등가를 적용시킨 PAHs와 다이옥신류의 WHO-TEQ를 합산한 농도 4개로 구분한다.

본 연구에서는 PAHs의 독성계수를 적용시킴에 있어 발암성 PAHs와 동일한 화합물에 독성계수를 모두 적용하고, 단일 종으로 암을 유발할 수 있는 대표적 발암물질인 BaP에 상대적으로 높은 계수를 적용한 Klimm(1999)의 TEF를 사용하였다. Klimm(1999)의 TEF값을 Table 33에 나타내었다.

무연탄에 대한 5회의 실험을 토대로 하여 산술평균값을 구하여 배출계수 산정을 위한 기본 자료로 사용하였다. 착화탄(번개탄)에 대해서는 배출계수를 산정할 수는 있었으나 활동도에 대한 통계적 자료가 불명확하여 이번 연구에서는 제외되었다.

이와 같이 산술평균값으로 적용한 결과, 무연탄의 배출계수는 WHO₉₈-TEQ_{Dioxins}가 13.043 ng/kg, 16종 PAHs(EPA 610)가 26.105 µg/kg, 발암성 PAHs가 3.115 µg/kg이며, Klimm(1999)의 TEF값을 적용한 TEQ_{PAHs}는 24.97µg/kg으로 도출되었다.

Table 33. TEF values of PAHs proposed in the literature

<i>Compound</i>	<i>Klimm et al. (1999)</i>
Benzo(a)anthracene : B(a)A	0.00002
Benzo(b)fluoranthene : B(b)F	0.00038
Benzo(k)fluoranthene : B(k)F	0.00029
Benzo(a)pyrene : B(a)P	0.0003
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene : InP	0.000086
Dibenzo(a,h)anthracene : DbA	0.000078

3.8.4 활동도

과거 무연탄은 국내에서는 없어서는 안 될 연료 수단이었으나 최근에는 석유와 전력의 사용 증가, 다양한 에너지원의 개발로 사양화 추세에 접어들고 있다.

연탄에서의 다이옥신류 및 PAHs의 배출량을 산정하기 위하여 통계청에 게시되어 무연탄 수급현황을 기초로 하여 계산하였다. 통계청에서 발표한 자료에 따르면 1980년대를 기점으로 하여 무연탄의 소비량이 계속해서 줄어들고 있음을 알 수 있다. 무연탄의 소비가 가장 많았던 1980년대에 무연탄 난방으로 인한 다이옥신류의 배출량도 높았을 것으로 사료된다.

1970년대 이후 무연탄에 대한 총괄적인 상황을 Fig. 35에 나타내었으며, 연도별 무연탄 소비 변화량 대하여 가정과 상업, 산업, 발전으로 분류하였다.

가정과 상업에서의 무연탄 사용량이 1986년을 기점으로 급속히 감소

하고 있으나 1999년 이후로 조금씩 증가 추세에 있으며, 발전에 사용되는 무연탄은 1980년대 이후 큰 변화가 없으며 산업용으로 쓰이던 무연탄은 1997년까지 큰 변화를 보이지 않다가 1998년 이후부터 사용량이 증가하고 있다.

1970-2005년까지의 무연탄 소비현황에 대하여 Fig. 36에 나타내었다.



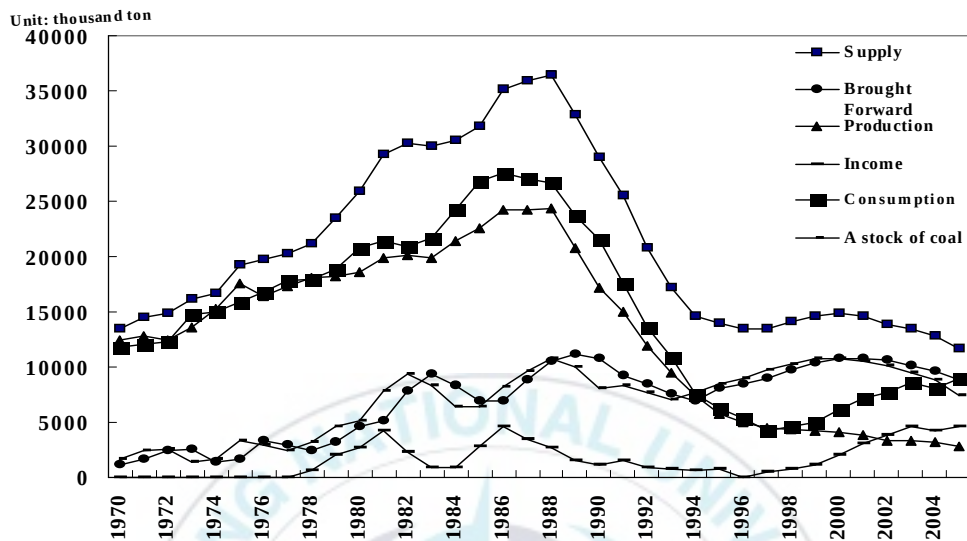


Fig. 35. Amount of domestic briquet supply and demand (1970-2005).

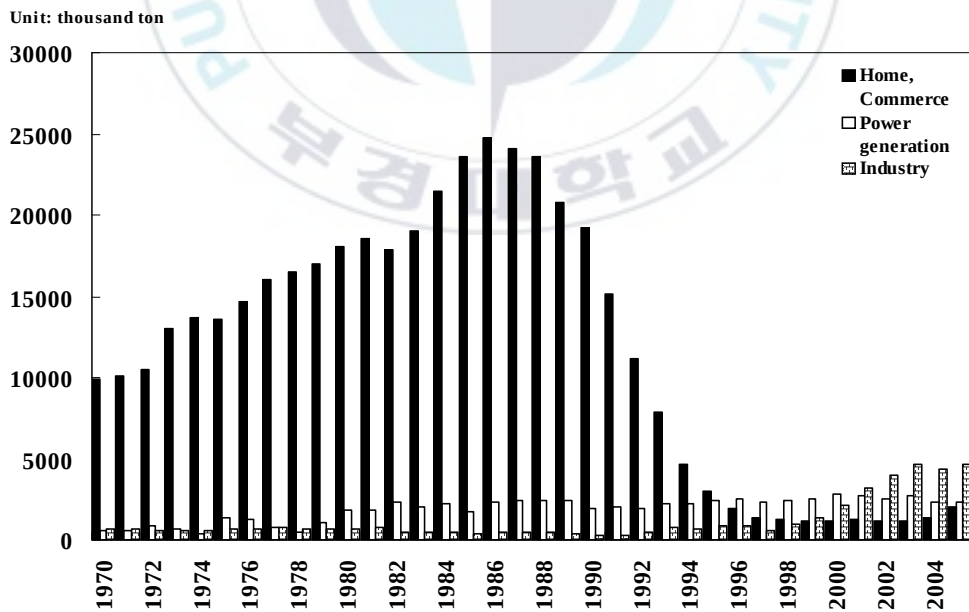


Fig. 36. The change of consumption for briquet (1970-2005).

3.8.5 배출량 산정

배출계수와 활동도를 이용한 배출량 산정은 다음의 식을 이용하여 추정한다.

$$R_{\text{Briquet}} = R_{\text{Dioxins}} + R_{\text{TEQ-PAHs}}$$

$$R_{\text{Dioxins}} = EF_{\text{Dioxins}} \times A_{\text{H,Ci}}$$

$$R_{\text{PAHs}} = EF_{\text{PAHs}} \times A_{\text{H,Ci}}$$

$$R_{\text{TEQ-PAHs}} = EF_{\text{TEQ-PAHs}} \times A_{\text{H,Ci}}$$

$$R_{\text{Briquet}} = \text{연탄에서 대기로 배출되는 다이옥신류(mg WHO-TEQ/yr)} \\ \text{와 TEQ-PAHs(g/yr)}$$

$$R_{\text{Dioxins}} = \text{가정과 상업의 난방에 의해 배출되는 다이옥신류} \\ \text{(mg WHO-TEQ/yr)}$$

$$R_{\text{PAHs}} = \text{가정과 상업의 난방에 의해 배출되는 PAHs(g/yr)}$$

$$R_{\text{TEQ-PAHs}} = \text{가정과 상업의 난방에 의해 배출되는 TEQ-PAHs(g/yr)}$$

$$EF_{\text{Dioxins}} = \text{무연탄의 다이옥신류의 배출계수}$$

$$EF_{\text{PAHs}} = \text{무연탄의 PAHs의 배출계수}$$

$$EF_{\text{TEQ-PAHs}} = \text{무연탄의 TEQ}_{\text{PAHs}} \text{의 배출계수}$$

$$A_{\text{H,Ci}} = \text{가정과 상업에서의 무연탄에 대한 활동도}$$

2005년을 기준으로 한 연간 배출량을 산정한 결과 가정·상업에서 난방으로 인해 배출되는 다이옥신류의 연간 배출량은 20.168 g WHO-TEQ/yr, 16종 PAHs(EPA 610)의 배출량은 52.471 kg/yr, 발암성 PAHs의 배출량은 6.261 kg/yr, TEQ_{PAHs} 는 50.190 kg/yr 으로 산정되었으며, $TEQ_{Dioxin+PAHs}$ 의 값이 50.201 kg/yr로 도출되었다.

가정과 상업의 소비 비율이 월등히 높았던 1970년대부터 1990년대 초반까지는 현재보다 연탄연소에 의한 오염도가 높았을 것으로 추정되어진다.

발암성 PAHs와 PAHs의 발생비율은 4.3%로 나타나 자동차에서 배출되는 PAHs의 발생비율(김 등., 2005) 중 gasoline과 diesel 차종보다는 높게 나타났으며, LPG 차량의 6.02% 보다는 낮은 비율을 보였다.

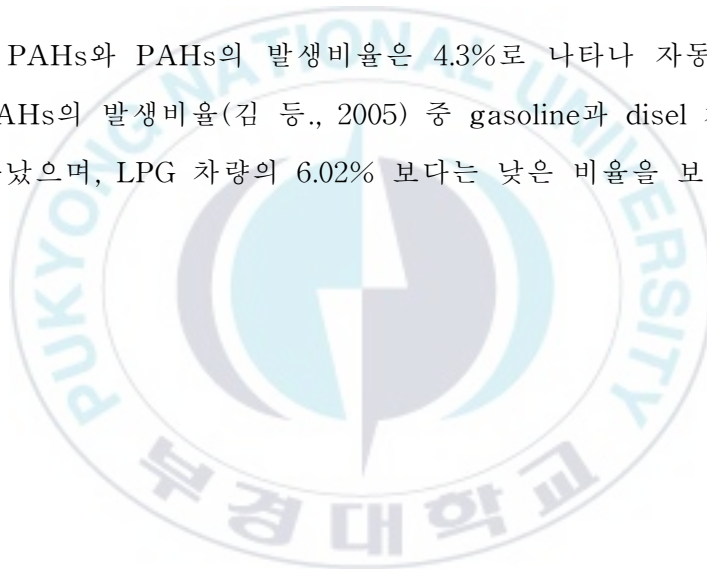


Table 34. The result of early activity and emission amount of
Dioxins, PAHs(1970-2005)

<i>Home. Commerce</i>	<i>Activity (unit: thousand ton)</i>	<i>Dioxins Emission amount (gWHO-TEQ98/y)</i>	<i>16-PAH Emission amount(kg/y)</i>
1970	9910	99.436	258.701
1971	10115	101.493	264.052
1972	10515	105.507	274.494
1973	13017	130.612	339.809
1974	13657	137.034	356.516
1975	13613	136.592	355.367
1976	14670	147.198	382.960
1977	16047	161.015	418.907
1978	16526	165.821	431.411
1979	16942	169.996	442.271
1980	18037	180.983	470.856
1981	18543	186.060	484.065
1982	17887	179.478	466.940
1983	18985	190.495	495.603
1984	21418	214.908	559.117
1985	23567	236.471	615.217
1986	24712	247.960	645.107
1987	24103	241.849	629.209
1988	23616	236.962	616.496
1989	20749	208.195	541.653
1990	19217	192.823	501.660
1991	15184	152.356	396.378
1992	11189	112.270	292.089
1993	7837	78.636	204.585
1994	4684	46.999	122.276
1995	3005	30.152	78.446
1996	1961	19.676	51.192
1997	1389	13.937	36.260
1998	1229	12.331	32.083
1999	1117	11.207	29.159
2000	1192	11.960	31.117
2001	1230	12.341	32.109
2002	1175	11.789	30.673
2003	1191	11.950	31.091
2004	1385	13.897	36.155
2005	2010	20.168	52.471

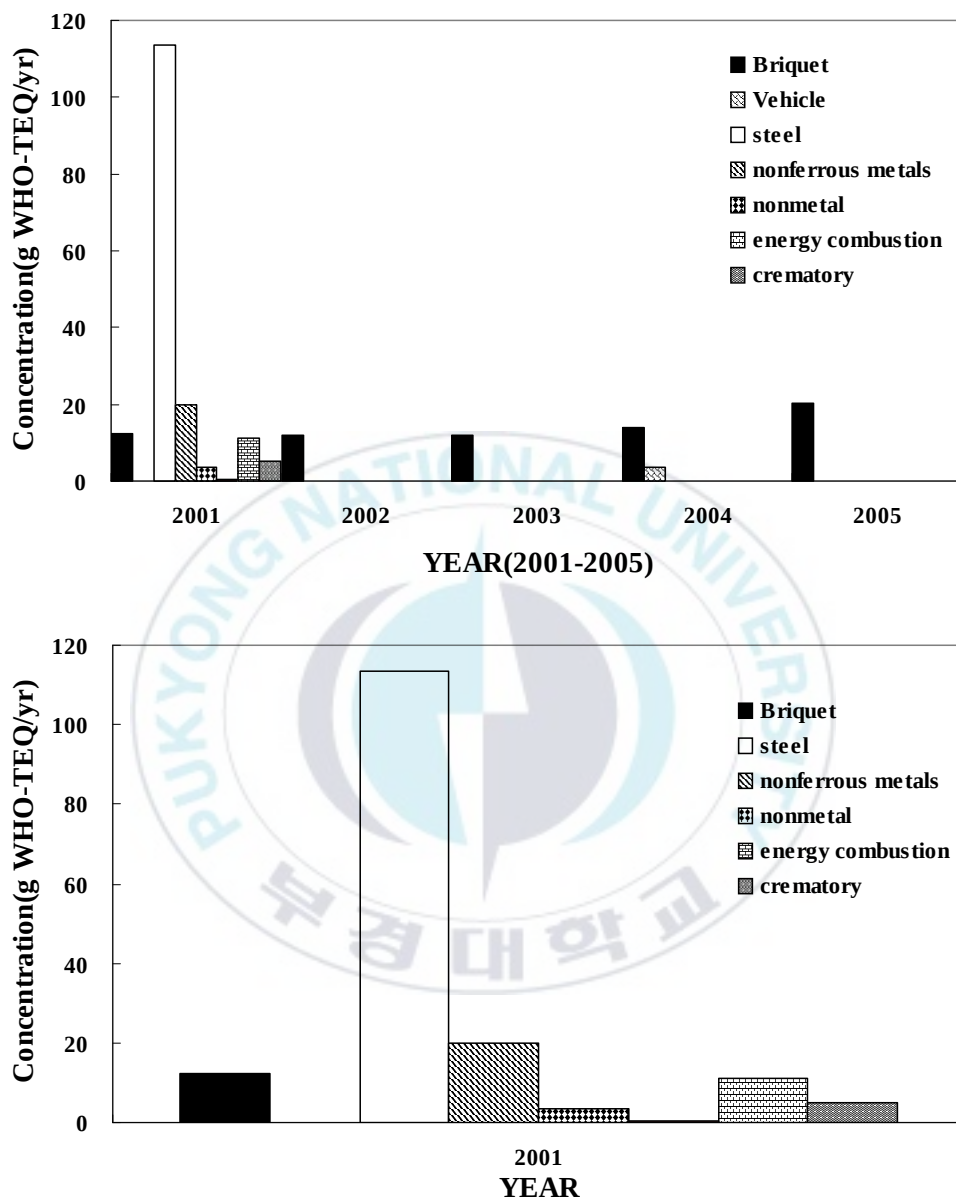


Fig. 37. Trend of emission amount of Dioxins(2001-2005, upside) and comparison of emission amount of Dioxins(2001, the bottom).

4. 결론

연탄 연소장치에서 배출되는 가스 중 다이옥신류의 농도 경향 및 pattern과 배출 가스 특성에 관한 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 연탄, 착화탄, 연탄과 착화탄을 동시에 연소시킨 경우 모두 대기 환경보전법에서 규정하고 있는 CO의 배출허용치인 400 ppm을 훨씬 초과하였으며 온도와 CO는 반비례에 가까운 상관성을 보여주고 있었다.
- 연탄 연소장치에서 배출되는 NO_x의 경우 뚜렷한 상관성이 나타나지는 않지만 SO₂의 경우 CO의 변화 추세와 상당히 유사하며 온도변화와의 밀접한 관계를 가진 것으로 보였다.
- 독성등가계수를 적용한 isomer pattern을 분석한 결과 총 14회의 실험 중 13회에서 2,3,4,7,8,-PeCDF의 농도가 가장 높은 점유율을 차지하고 있었으며, homologue pattern에서 TeCDF가 모든 실험에서 가장 높은 농도 값을 나타내었다.
- Σ PCDDs와 Σ PCDFs의 점유율을 살펴보면 homologue pattern뿐만 아니라 독성등가농도에서도 Σ PCDFs가 월등히 높은 비율을 차지하고 있으며 이는 U. Thuß(1997)의 연구와도 매우 유사한 경향을 보이고 있다.

- 연탄, 착화탄, 연탄과 착화탄을 함께 연소 시킨 각각의 경우에 있어 연탄을 연소시켰을 때 Σ PCDD/DFs의 농도 수준이 가장 높았다. 이는 연소조건, 시료의 성분 등 여러 가지 요인들을 함께 조사해 상관성을 분석해야 할 것으로 판단된다.
- DLPCBs의 경우, 연탄과 착화탄>연탄>착화탄의 순으로 농도가 검출되었으며, 독성 등가계수를 적용했을 때 3,3',4,4',5-PeCB 단일종의 이성체가 전체 농도의 약 95%를 나타내고 있었으며, 3,3',4,4',5,5'-HxCB가 약 2-3% 수준을 나타내었다. 이는 E. Abad(2005)의 소각장의 profile pattern과도 매우 흡사한 경향을 띄고 있었다.
- 착화탄의 연소시에 PAHs의 농도가 가장 높게 나타났는데 이것은 착화탄의 재료로 사용되고 있는 폐목재, 폐건설 자재 등의 영향으로 사료되어지며, 일반 석탄연료에서보다 나무의 연소 시 PAHs를 더 많이 배출한다는 여러 연구(A.B. Ross et al., 2002; Nguyen et al., 2002)들이 이를 뒷받침 하고 있다.
- Ring-PAHs의 분포를 살펴보면 3ring-PAHs가 가장 높은 비율을 차지하고 있었는데, 모든 시료에서 PhA의 농도가 높게 나타났기 때문이며 일반적인 석탄연료와 나무의 연소 시 NaP 을 비롯한 저비점 화합물의 농도가 높게 나타낸다고 보고한 A.B. Ross et al.(2002), Nguyen et al.,(2002)의 결과와 상이한 값을 가졌다.

- TOC와 PAHs의 상관계수는 연탄이 $R^2=0.6866$, 착화탄이 $R^2=0.822$ 로 약한 양의 상관관계를 나타내었다. TOC가 PAHs의 중요한 인자이긴 하지만, TOC 하나만으로 PAHs의 농도를 유추할 수는 없으며 다른 요인들에 대한 조사도 함께 이루어져야 한다고 판단되어진다.
- 2005년의 연간 배출량을 산정한 결과 가정·상업에서 난방으로 인해 배출되는 다이옥신류의 연간 배출량은 20.168 g WHO-TEQ/yr, 16종 PAHs(EPA 610)의 배출량은 52.471 kg/yr, 발암성 PAHs의 배출량은 6.261 kg/yr, TEQ_{PAHs} 는 50.190 kg/yr로 산정되었으며, $TEQ_{Dioxin+PAHs}$ 의 값이 50.201 kg/yr로 도출되었다.
- 배출량 산정의 중요한 인자는 활동도와 배출농도이며, 활동도인 무연탄 사용량이 1986년을 기점으로 급속히 감소하고 있으나 1999년 이후로 조금씩 증가 추세에 있다. 난방에 의한 소비량이 가장 많았던 1970년대부터 1990년대 초반까지의 배출량이 현재보다 연탄연소에 의한 오염도가 높았을 것으로 추정되어진다.

참고문헌

- 강석환, 한근희, 진경태, 강웅, 2002. 가압 유동층 연소로에서 국내 무연탄의 연소특성. 한국공업화학회. 공업화학.
- 김동환, 김상조, 김영교, 옥삼복, 옥곤, 2001. 대구시 토양 중 다이옥신 및 다환방향족탄화수소의 분포특성, 환경분석학회지, 4(1), Pages 23-28
- 김동환, 옥곤, 2005. 서울시 토양 중 다환방향족 탄화수소의 농도특성에 관한 연구, 환경분석학회지, 14(1), Pages 71-80
- 김동환., 2005, 비의도적 잔류성 유기오염물질 (UPOPs : PCDDs /DFs, PCBs, PAHs, HCB)의 자동차 배출특성 및 대기오염영향, 국립부경대학교 대학원 공학박사학위논문.
- 김상조, 정용현, 옥곤, 2000. 창원시 토양 중 다환방향족탄화수소화합물 (PAHs)의 농도수준 및 분포특성, 환경분석학회지, 3(3), Pages 171-175
- 봉춘근, 도연지, 김신도, 1994. 연탄연소가스의 배출특성에 관한 연구. 대한환경공학회. 94년 춘계학술연구발표회.
- 이시훈, 차선영, 김재호, 공성호, 2001. 무연탄의 비연료 활용 활성탄의 제조와 흡착 특성 연구. 한국공업화학회. 공업화학, Vol.12, Pages 394-402
- 통계청, 2006, 무연탄 수급현황, <http://kosis.nso.go.kr>
- 환경부, 2002, 다이옥신 배출량 산정기법 개발.
- A. B. Ross, J. M. Jones, S. Chaiklangmuang, M. Pourkashanian, A. Williams, K. Kubica, J. T. Andersson, M. Kerst, P. Danihelka and K. D. Bartle, 2002. Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace. Fuel, Volume 81, Pages 571-582.

- Addink, R., van Bavel, B., et al., 1990. Surface catalyzed formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans during municipal waste incineration. *Chemosphere* 20 10 - 12, Pages 1929 - 1934.
- B. Schatowitz, G. Brandt, F. Gafner, E. Schlumpf, R. Bihler, P. Hasler and T. Nussbaumer, Dioxin emissions from wood combustion. *Chemosphere* 29 9 - 11 (1994), Pages 2005 - 2013.
- Chien-Min Chen et al., 2004 The emission inventory of PCDD/PCDF in Taiwan *Chemosphere*, Volume 54, Issue 10, March 2004, Pages 1413-1420.
- C. Hubner., 2005. In-field measurements of PCDD/F emissions from domestic heating appliances for solid fuels. *Chemosphere*, Volume 58, Pages 367-372.
- E. Abad, K. Martínez, J. Caixach and J. Rivera., 2006. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and 'dioxin-like' PCBs in flue gas emissions from municipal waste management plants. *Chemosphere*, Volume 63, Pages 570-580
- EPA, 2000. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetra chlorinated-*p*-dioxin(TCDD) and Related Compounds, EPAreport 30. 600/p-00/001Bb.
- Fiedler, H. and O. Hutzinger, 1992, Sources and sinks of dioxins: Germany. *Chemosphere* 25, 1487-1491.
- G. H. Eduljee and P. Dyke., 1996. An updated inventory of potential PCDD and PCDF emission sources in the UK *Science of The Total Environment*, Volume 177, Issues 1-3, 5 January 1996, Pages 303-321.

- Govers, H.A. and H.B. Krop, 1998, Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins. *Chemosphere* 37, Pages 2139-2152.
- Gullet, B.K., Bruce, K.R. and Beach, L.O., 1990. The effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors. *Chemosphere* 20, Pages 1945 - 1952.
- Gullett, B.K., Bruce, K.R. and Beach, L.O., 1992. Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combustors. *Environ Sci Technol* 26, Pages 1938 - 1943.
- Hagenmaier et al., 1987 H. Hagenmaier, M. Kraft, M. Brunner and R. Haag, Catalytic effect of fly ash from waste incinerator facilities on the formation and decomposition of PCDD/Fs, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1987), Pages 1080 - 1084.
- Harrad, S.J., Fernandes, A.R., 1991. Domestic coal combustion as a source of PCDDs and PCDFs in the British environment. *Chemosphere* 23, Pages. 255
- H. Thoma et al., 1988. Pcd/F-concentrations in chimney soot from house heating systems *Chemosphere* 17, pp. 1369 - 1379
- H.B. Zhang, Y.M. Luo, M.H. Wong, Q.G. Zhao and G.L. Zhang et al., 2006. Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils. *Environmental Pollution*, Volume 141, Pages 107-114.
- I. Mantis, D. Voutsas and C. Samara et al., 2005. Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. *Ecotoxicology and Environmental Safety*,

Volume 62, Issue 3, Pages 397-407.

- Kim, D.H., Gon Ok, Y.K. Kim, S.J. Kim, J.H. Kim, S.H. Kong, 2001, Survey on contamination characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil in seoul, Korea. 51, 150-153
- Kim Oanh, N. T.; Nghiem, L. H.; Phyu, Y. L. et al., 2002. Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Toxicity, and Mutagenicity from Domestic Cooking Using Sawdust Briquettes, Wood, and Kerosene Environ. Sci. Technol.; (Article); 2002; 36(5); Pages 833-839.
- Klimm. C, A.M. Hofmaier, K-W. Schramm and A. Kettrup, 1999. Using TEF concept for assessing toxic potency oh polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial samples. Organo. Comp., 40., Pages 39-42
- Lily Tang, Xiang-Yu Tang, Yong-Guan Zhu, Ming-Hui Zheng and Qi-Long Miao., 2005 Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China. Environment International, Volume 31, Pages 822-828.
- Miyata, H., O. Aozasa, Y. Mase, S. Ohta, S. Khono and S. Asada, 1994, Estimated annual emission of PCDDs, PCDFs and non-ortho chlorine substituted coplanar PCBs from flue gas from urban waste incinerations in Japan. *Chemosphere* 29, 9-11.
- Mackay, D., W.Y. Shiu and K.C. Ma, 1992, Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume II. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans, *Lewis Publisher*: Boca Raton, FL.

- Nakahata and Mulholland, 2000 D.T. Nakahata and J.A. Mulholland, Effect of dichlorophenol substitution pattern on furan and dioxin formation, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000), Pages 2701 - 2707.
- Ok G., Hannai,Y., Kotou,T.1990 Dechlorination Technics of PCDDs and PCDFs I n Fly ash from Municipal Refuse Incineration Plants, *Organohalogen Compounds*, 30, 393
- Ok G., H.B. Moon, S.H. Ji and Y.H. Han, 1999. Concentration levels and behavior characteristics of PCDDs/DFs in atmosphere. *Organohalogen Compound*. 43, 209-212.
- Ok G., Hannai,Y., Kotou,T.1991 : Dechlorination Techniques of PCDDs and PCDFs in fly ash from Municipal Refuse Incineration Plants Continuous Dechlorination Techniques by Screw Conveyer(1) *Chemosphere*, 23, 1287-1294.
- Ok G., Hannai,Y., Kotou,T.1992 : Automatic Analysis of Chlorobenzenes in the Exhaust Gas from MSW Incineration Plant, Reprinted from Bulletin of the Institute of *Environmental Science and Technology*, 15, 17-27.
- Päivi H. Ruokojärvi, Arja H. Asikainen, Kari A. et al., 2004. Tuppurainen and Juhani Ruuskanen Chemical inhibition of PCDD/F formation in incineration processes. *Science of The Total Environment*, Volume 325, Pages 83-94.
- Ruud Addink, Rudi H. W. Paulus, Kees Olie, 1996. Prevention of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans Formation on Municipal Waste Incinerator Fly Ash using Nitrogen and Sulfur Compounds, *Environmental science and Technology* 30, 2350-2354

- T. Launhardt et al., 2000. Investigation on organic pollutants from a domestic heating system using various solid biofuels. *Chemosphere*, Volume 40, Pages 1149-1157.
- T. Salthammer, H. Klipp, R.D. Peek and R. Marutzky, Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) during the combustion of impregnated wood. *Chemosphere* 30 11 (1995), Pages 2051 - 2060.
- U. Quaß et al., 2000. Steps towards a European dioxin emission inventory. *Chemosphere*, Volume 40, Pages 1125-1129.
- U. Thuß, R. Herzsuh, P. Popp, Chr. Ehrlich and W. -D. Kalkoff., 1997. PCDD/F in flue gas and in bottom ash of lignite domestic combustion and the role of the salt content of the burned briquettes. *Chemosphere*, Volume 34, Pages 1091-1103
- Vogg H et al., 1986. Thermal behaviour of PCDD/F in fly ash from municipal waste incinerators. *Chemosphere*, Volume 15, Pages 1373-1378.
- Van den Berg, M., L. Birnbaum and A.T.C. Bosveld, 1998, Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106 (12), 775-792
- W. J. Walker and S. L. Huntley, 1997. A literature review of formation and release of PCDD/Fs from gas manufacturing: A previously unidentified source? *Chemosphere*, Volume 35, Pages 1409-1422.
- Yamamoto et al., 1989 T. Yamamoto, S. Inoue and M. Sawachi, Post furnace formation and progressive chlorination of PCDD and PCDF in municipal waste incinerator,

Chemosphere 19, Pages 271 - 276.

Zhang H.B, Y. M. Luo, M. H. Wong, Q. G. Zhao and G. L. Zhang
2005; Distribution and concentration of PAHs in Hong Kong
soils. Environ. Pollut. Pages 1-8

玉坤, 1992 : 都市ごみ焼却施設におけるダイオキシン類の生成と防止に
關する研究, 横浜國立大學博士學位論文



감사의 글

대학을 입학해 생활 했던 일들이 기억에 생생한데 어느새 대학원 학위 논문을 쓰고 있습니다. 대학 생활을 하면서 여러 일들이 있었지만 실험실에 몸담게 되었던 것은 제 인생에 있어서 많은 생각들을 할 수 있는 계기를 마련해 주었습니다. 특히, 옥 곤 교수님과의 만남은 실험실에서 많은 것을 배우게 하였고, 이 논문이 완성될 수 있게 하였습니다. 진심으로 감사드립니다.

또한, 대학생활을 하는 동안 ‘학문이란 이런 것이다.’를 보여주신 김영섭 교수님, 이민희 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

힘들기도 했고 많은 경험을 하게 해준 실험실이 또 하나 저에게 준 것은 여러 선후배들을 알게 해준 것입니다. 마지막까지 논문을 신경써 주시고 큰 도움을 주셨던 큰 형 동환이형, 이해심도 많고 항상 밝으신 성희형, 지금은 직장에 계시지만 실험실에서 항상 저희를 편하게 해주셨던 영교형, 해양수산부에서 열심히 일하고 계실 저희 방장이었던 성용이형, 저희에게 화를 내시지 않았던 직장인 김지훈형, 실험실에서 친누나처럼 또한 어머니역할을 하셨던 지현이 누나, 후배들에게 많은 것을 가르쳐 주시는 철수형, 여러모로 많은 도움을 주시는 듄직한 방장 봉길형, 조교로서 많은 도움을 주셨던 지경 누나, 기념일마다 잘 챙겨주는 인자 누나, 바쁜 일정 중에서도 논문 쓰느라 고생 많이 했던 석형이형, 맘을 터놓고 얘기할 수 있었던 고마운 우리 동기 성민이, 공부도 잘하고 게임도 잘하는 만능청년 노진이, 항상 열심히 하는 모습이 보기 좋은 막내 유진이에게 감사의 뜻을 전합니다.

현재 실험실에는 계시진 않지만 수과원에서 많은 도움을 주고 계신

효방이형, 걱려를 아끼지 않는 보흙이형, 대한민국 경찰 성욱이형, 해양 수산부를 지키고 있는 상조형과 형수인 은경 누나, 보건환경연구원의 승렬이형, 얼마 전 결혼하신 CEO 박지훈형 에게도 감사의 말씀을 드립니다. 저 챙겨주느라 고생 많이 했던 우리 졸업동기들에게도 깊은 감사드립니다.

요즘 각자 사는 게 너무 바빠 잘 모이지 못하는 J.B. Family 동형, 무성, 지현, 바른, 준호, 태정이 준호 집들이 때 보자규~

서울에서 고생하는 성광, 성원이 포항에 있는 경훈이 명절이 아니면 보기 점점 힘들어지네.

대학 생활을 하면서 빼놓을 수 없는 친구들 용이, 용희, 승환이, 한때나마 동거남이었던 지훈이, 그랩 빌려주느라 고생한 광수, 그 외의 99 학번 동기들, 부산에서 알게 된 많은 분들, 힘들 때도 하루에 한번 씩 웃음을 선사한 윤종신씨, 김원희씨 모두에게도 감사의 뜻을 전합니다.

끝으로, 세상에서 가장 사랑하는 부모님, 묘정이 누나, 현정이 누나, 기영이 누나, 저의 일에 함께 걱정해주시는 매형들, 너무너무 귀엽고 사랑스러운 조카 지훈이, 지원이, 승준이, 재화, 대학생활을 하는데 많은 도움과 배려를 아끼지 않은 삼촌 및 친척분들에게 저의 작은 이 결실을 전해드립니다.