

표백 크라프트 펄프의 PCDDs/PCDFs 분포 특성

김정수¹⁾, 김도환¹⁾, 손창만¹⁾, 안윤경²⁾, 서정주²⁾

1) 한솔제지(주) 기술연구소, 2) 한국기초과학지원연구원 유해물질분석연구팀

1. 서론

펄프의 표백공장이 PCDD/PCDF 잠재적 발생원이라고 1985년 알려진 이후에 발생원, 발생과정, 적절한 발생관리 전략 개발에 대해서 많은 노력이 진행되었다. 미국의 경우 1988년 미국 환경청과 업계에서 진행한 "104 mill Study" 조사에서 TCDD/TCDF의 함량이 폐수, 슬러지, 그리고 펄프에서 각각 51 / 443 ppq, 72 / 607 ppt, 8.7 / 91.5 ppt 였다. 이후 1992년 조사에서 5 / 23 ppq, 11 / 51 ppt, 그리고 0.9 / 6.1 ppt로 발생량을 줄였고,¹⁾ 캐나다에서는 폐수 중의 다이옥신이 1994년 2g/Y로 1988년 이후로 약 99% 감소하였다.²⁾

펄프제지산업의 PCDDs/PCDFs는 발생 농도가 아주 낮기 때문에 전체 환경에 배출되는 PCDDs/PCDFs에서 극히 일부로 작용한다는 견해도 있다. 그러나 폐수 중의 PCDDs/PCDFs는 하천 및 하전의 물고기에 축적될 가능성 있고, PCDDs/PCDFs가 축적된 물고기를 섭취하는 것이 사람이 PCDDs/PCDFs에 노출되는 주요경로 중의 하나로 추정되기 때문에 지속적인 모니터링이 필요하다고 보고되고 있다.³⁾

한국의 펄프제지산업은 2001년 펄프 56만톤, 종이·판지 933만톤을 생산하였고, BKP는 44만톤으로 80%의 BKP를 수입에 의존하고 있다.⁴⁾ 따라서 제지공장의 환경적 관점에서 폐수나 슬러지에서 PCDDs/PCDFs 보다는 펄프 공장의 폐쇄화 등에 따라 점차 심화될 잠재적 가능성이 있는 수입 BKP의 PCDDs/PCDFs에 대한 평가가 요구되고 있다. 펄프 중에 함유되어 있는 PCDDs/PCDFs 분석은 ppq(parts-per-quadrillion)에서 ppt(parts-per-trillion)의 수준으로 미량 존재하고, 그 독성이나 생물학적 영향이 congener별로 다르다는 것이다. 따라서 polychlorinated naphthalens(PCNs), diphenyl ethers(PCDPEs), biphenylenes(PCBPs), pyrenes(PCPYs), terphenyls(PCTs) 등 많은 간섭물질이 존재하는 펄

프에서부터 극미량의 PCDDs/PCDFs의 동족체를 분석하기 위해서는 고분해능 질량분석기를 활용한 동위원소 분석법이 필요하다.

본 연구에서는 펄프 중 존재하는 극미량의 PCDDs/PCDFs의 정량을 위한 분석방법을 개발하여 표백 크라프트 펄프에 존재하는 PCDDs/Fs 분포특성을 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용한 펄프의 특성에 대해서 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Description of bleached pulp samples.

Mill	Raw material	Bleaching process
A	Hardwood	Conventional
B	Hardwood	Conventional
C	Hardwood	Conventional
D	Hardwood	TCF
E	Hardwood	ECF
F	Hardwood	ECF
G	Softwood, Northern	ECF
H	Softwood, Southern	ECF

펄프에서 PCDDs/PCDFs를 분석하기 위한 시료 전처리 방법은 Fig. 1과 같고, PCDDs/PCDFs를 분석 조건은 아래와 같다.

펄프의 전처리 방법으로 미국 EPA Method 1613와 1668의 시료 전처리 방법에 근거하여 수행하였다. Fig. 1에서처럼 시료 10g을 Soxhlet 추출한 후에 정제과정을 거쳐서 간섭물질을 제거 하였다. 추출 및 정제과정을 통해서 얻은 분석용 시료를 HRGC/HRMS (JMS 700D, JEOL)로 분석하였다.

HRGC/HRMS 조건은 GC는 HP6890 PLUS 기기에 컬럼을 DB-5MS 사용하였고, HRMS는 Jeol사의 MS 700D 모델 기기를 사용하였고, 이때 이온화는 EI/SIM 모드로 38eV의 이온화 에너지를 사용하였고, 기기의 분해능은 10,000이상으로 유지하였다.

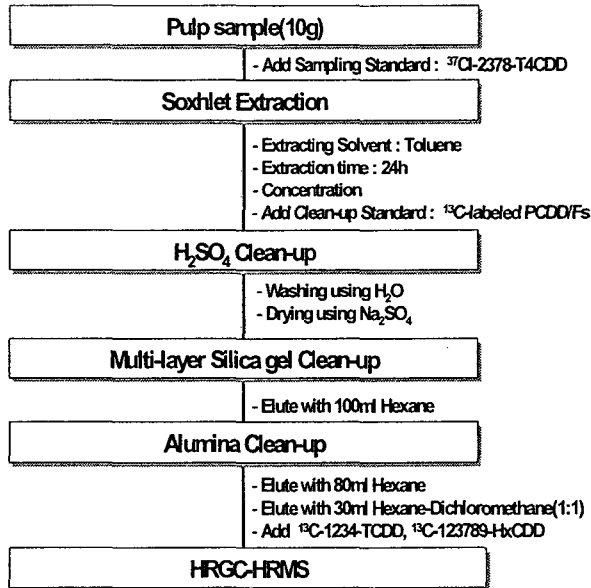


Fig. 1. Schematic diagram for analytical procedure

3. 결과 및 고찰

펄프 중 극미량으로 존재하는 PCDDs/PCDFs의 검출을 위해서는 추출과정에서 유사한 구조를 가지고 있어서 같이 추출된 방해물질의 정제가 선행되어야 한다. 펄프에 다른 방해 물질이 다량으로 존재하는 시료의 경우에는 일반적인 알루미나 칼럼 정제로 제거되지 않았고, PCDDs/PCDFs 분석과정에서 pentachlorinated congener의 감도를 많이 떨어뜨렸다. 따라서 이러한 시료에 대해서는 활성탄 칼럼 정제과정을 추가로 실시하였다.

8개의 펄프 시료에서 PCDDs/PCDFs는 염소 기체를 표백약품으로 사용한 경우에 분석되었으며, ECF 펄프에서도 1종에서 극미량의 2,3,4,6,7,8-H6CDF 이 검출되었다.

분석된 펄프의 각 이성체별 PCDDs/PCDFs 농도에 따른 총 독성등가환산농도(TEQ)로 볼 때 분석된 펄프의 경우 0.016~0.135 TEQ pg/g로써 최근의 중국산 펄프⁷⁾의 경우 33.5~43.9 TEQ pg/g에 비교할 때 매우 낮은 것을 확인할 수 있다.

Table 2. PCDDs/PCDFs in various pulp samples (pg/g dry pulp)

Isomer	Compound	A	B	C	D	E	F	G	H
2378	T4CDD								
12378	P5CDD								
123478	H6CDD								
123678	H6CDD								
123789	H6CDD								
1234678	H7CDD		0.09						
12346789	O8CDD	0.89							
2378	T4CDF	0.33	1.22	0.25					
12378	P5CDF			0.25					
23478	P5CDF								
123478	H6CDF			0.34					
123678	H6CDF			0.09					
123789	H6CDF			0.12					
234678	H6CDF	0.22	0.13	0.25		0.16			
1234678	H7CDF								
1234789	H7CDF								
12346789	O8CDF								
TEQ		0.056	0.136	0.118	0	0.016	0	0	0

4. 결론

ECF 및 TCF 표백 크라프트 펄프의 각 이성체별 PCDDs/PCDFs의 농도는 5종의 시료 중 4종에서 검출이 되지 않았다. 염소를 표백에 사용한 conventional 펄프의 경우는 각 이성체별 PCDDs/PCDFs 농도에 따른 총 독성등가환산농도(TEQ)가 0.056~0.135 TEQ pg/g로 매우 낮음을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. William J. Gillespie, Joan D. Abbott, Chemosphere, 37[9~12], 1973~1985(1998)
2. C.E. Luthe, Chemosphere, 36[2], 225~229 (1998)
3. C. Rosenberg, H. Kontsas, J. Tornaeus, P. Mutanen, P. Jappinen, H. Vainio, D.G. Patterson, Jr and L. L. Needham, Chemosphere, 28, 1070~1086 (1994)
4. "제지산업 통계연보", 한국제지공업연합회, pp. 94, 2003
5. M.H. Zheng, Z.C. Bao, K.O. Wang, X.B. Xu, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 59, 90~93 (1997)