

제지폐수중의 다이옥신 배출 패턴 및 형성 메카니즘(I)

- 염소표백공정(산성폐수) 전·후단을 중심으로 -

정영희, 신선경*, 장성기

국립환경연구원 환경위해성연구부 미량물질분석과
(2001. 3. 23 접수)

Emission Patterns and Formation Mechanism of PCDDs/PCDFs in Bleaching Wastewater(I)

- Inlet and Outlet of the Chlorine Bleaching Stage(Acidic Wastewater) -

Y. H. Chung, S. K. Shin*, S. K. Jang

National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea
(Received March 23, 2001)

요 약 : 염소표백공정을 포함하고 있는 펄프·제지폐수 배출시설의 폐수 중 다이옥신류의 배출 특성 및 형성 메카니즘을 규명하기 위해 표백공정 전·후단에서 배출되는 산성 원폐수를 채취·분석하였다. 표백공정 전단 및 후단에서 배출되는 퓨란류(PCDFs)와 다이옥신류(PCDDs)는 약 2:3의 비율로 배출되었으며, 표백공정 전단에 비해 후단에서는 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)을 제외한 2,3,7,8-치환이성체들의 배출농도가 증가된 것으로 조사되었다. 특히, 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)은 0.0322ng/L에서 0.1580ng/L 약 5배, 팔염화다이옥신(OCDD)은 0.0794ng/L에서 0.5745ng/L로 7배 배출농도가 증가된 것으로 조사되었으며, 표백공정중 이들 이성체가 주로 형성·배출되어 전형적인 펄프·제지 제조시설의 다이옥신 배출패턴을 나타내고 있는 것으로 나타났다.

Abstract : One pulp manufacture facility was selected as surveying facilities to examine the discharged rate and generation mechanism of dioxin in bleaching stage wastewater. The analytical method was established in the wastewater and the sample was collected and analyzed. The outlet concentration of bleaching stage was increased 5 times for 2,3,7,8-TCDF and 7 times for OCDD, and the discharged ratio between PCDFs and PCDDs was surveyed about 2:3. The 2,3,7,8-TCDF and 2,3,7,8-TCDD were mainly detected in acid wastewater of bleaching stage that is known as the typical discharged patterns of chlorine bleaching stage.

Key words : acidic wastewater, PCDDs/PCDFs, bleaching stage

1. 서 론

환경중으로 배출되고 있는 많은 종류의 화학물질은

대부분 인간생활과 산업이 발달함에 따라 의도적으로 제조되었으며, 그 중에는 다이옥신과 같이 비의도적으로 생성되는 유기화학물질도 있다. 다이옥신은 인간의 산업활동에 의해서 생성되는 대표적인 유해화학물질로써 폐기물 소각, 화학물질의 제조 및 종이 표백 등의 산업공정 중 생성되는 것으로 알려져 있으며, 물리·

★ Corresponding author-

Phone : +82+(0)32-560-7096, Fax : +82+(0)32-568-2037
E-mail : shinsun@me.go.kr

화학적으로 매우 안정하여 생물체내에 축적되기 쉽고 급성, 만성, 면역, 유전독성 및 발암성 등 폭넓은 분야에 독성을 나타내는 내분비장애물질(endocrine disruptor chemicals, 환경호르몬) 또는 환경잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)로 많은 사람들의 관심 대상이 되고 있는 환경오염물질이다^{1,2,3,4)}.

다이옥신류(PCDDs) 및 퓨란류(PCDFs)는 동물연구에서 강한 독성을 나타내는 합성화학물질로 알려져 있으며, 이중 가장 독성이 강한 이성체는 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD)으로 알려져 있으나, 최근 WHO에서는 1,2,3,7,8-염화다이옥신(PeCDD)의 독성등가계수를 0.5에서 1.0으로 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD)와 같은 독성을 가진 물질로 평가하고 있다. 이들 합성화학물질은 인간에 대해서는 독성의 정도가 연구의 대상이지만, 다른 동물 종에 있어서의 독성은 환경 잔류성과 먹이연쇄⁵⁾에 의한 농축 경향의 관점에서 연구가 진행되고 있다.

다이옥신 문제는 1965년 베트남 전쟁당시 사용된 다량의 다이옥신류를 함유한 고엽제 오염사고로 인하여 널리 알려졌으며, 1977년 네델란드의 Olie등이 소각시설에서 배출되는 포집분진류에 다량의 다이옥신류가 포함되어 있다고 발표함으로써 폐기물 소각과 다이옥신 처리문제가 새로운 환경문제로 대두되기 시작하였다.

또한, 1974년 W. Sanderann⁶⁾에 의해 펄프·제지시설의 표백공정에서 다이옥신류 및 퓨란류가 배출될 수 있다고 제안되면서, 스웨덴, 미국, 일본 등에서 이 부분에 대한 연구가 시작되어졌다. 1985년 가을, 스웨덴의 제지공장 방류수를 받는 도시하수처리시설의 슬러지에서 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD) 및 퓨란류(TCDF)가 검출됨으로써⁷⁾, 미국 환경청(EPA)과 제지공장은 제지 슬러지(sludge)에 대한 잠재적인 문제를 인식하기 시작했다. 또한, 같은 시기에 스웨덴 서해안에서 채집된 계 시료에서는 비교적 높은 수준의 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD) 및 퓨란류(TCDF)가 검출되었으나, 배출패턴이 기존의 소각패턴과는 다른 패턴으로 나타나, 표백시설이 다이옥신류(PCDDs) 및 퓨란류(PCDFs)의 발생원으로 대두되면서 제지산업에서 다이옥신 문제가 광범위하게 논의되고 관련연구가 활발하게 이루어지고 있다.

본 연구에서는 염소표백공정을 포함하고 있는 펄프·제지폐수를 채취·분석하여 다이옥신의 배출특성

및 메카니즘을 규명함으로써, 환경중으로 배출되고 있는 다이옥신 저감기술 개발을 위한 기초자료를 제공하고자 수행하였다.

2. 실험

2.1. 분석조건

다이옥신은 시료의 추출, 정제 및 GC/MS 분석과정은 Fig. 1과 같이 전처리하여 고분해능 가스크로마토그래프/질량분석계(high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometr, HRGC/HRMS, VG社, 모델 Autospec Ultima, 이하 GC/MS라 함)로 분해능(resolution) 10,000에서 Table 1의 조건으로 분석하였다.

Table 1. Analytical conditions

PCDDs/PCDFs	
○ GC/MS	VG Co., Autospec Ultima
○ Injector temp.	250°C
○ Column	DB-5MS(60m × 0.32mm ID × 3.0µm) 150°C(1min)→210°C(10°C/min, 8min)→235°C(3°C/min, 8min) →310°C(6°C/min, 20min)
○ Carrier gas	He, 2.5mL/min
○ Injecton port	Splitless
○ Ionization type	EI
○ Ion source voltage	36eV
○ Ion source temp.	260°C
○ Resolution	10,000
○ Monitoring	SIM, 5 function

2.2. 다이옥신 분석결과 표시

매질별 다이옥신 분석 결과는 각 매질의 종류에 따라 약간의 차이를 보이고 있으나, 정량 하한치 이상의 피이크에 대해서만 정량하여 결과를 나타내었다. 2,3,7,8-치환이성체 농도는 4염화물에서 8염화물의 17종 이성체의 각 농도를 나타내었으며, 2,3,7,8-치환이성체의 독성등가환산농도는 정량되는 실측농도에 다이옥신류의 독성등가환산계수를 곱하여 독성등가환산농도를 산출하고 그 합을 구하였다. Table 2는 미국 EPA 8290 및 일본 환경청의 다이옥신에 관한 수질 메뉴얼에 제시된 목표정량하한치를 정리하여 나타낸 것이다.

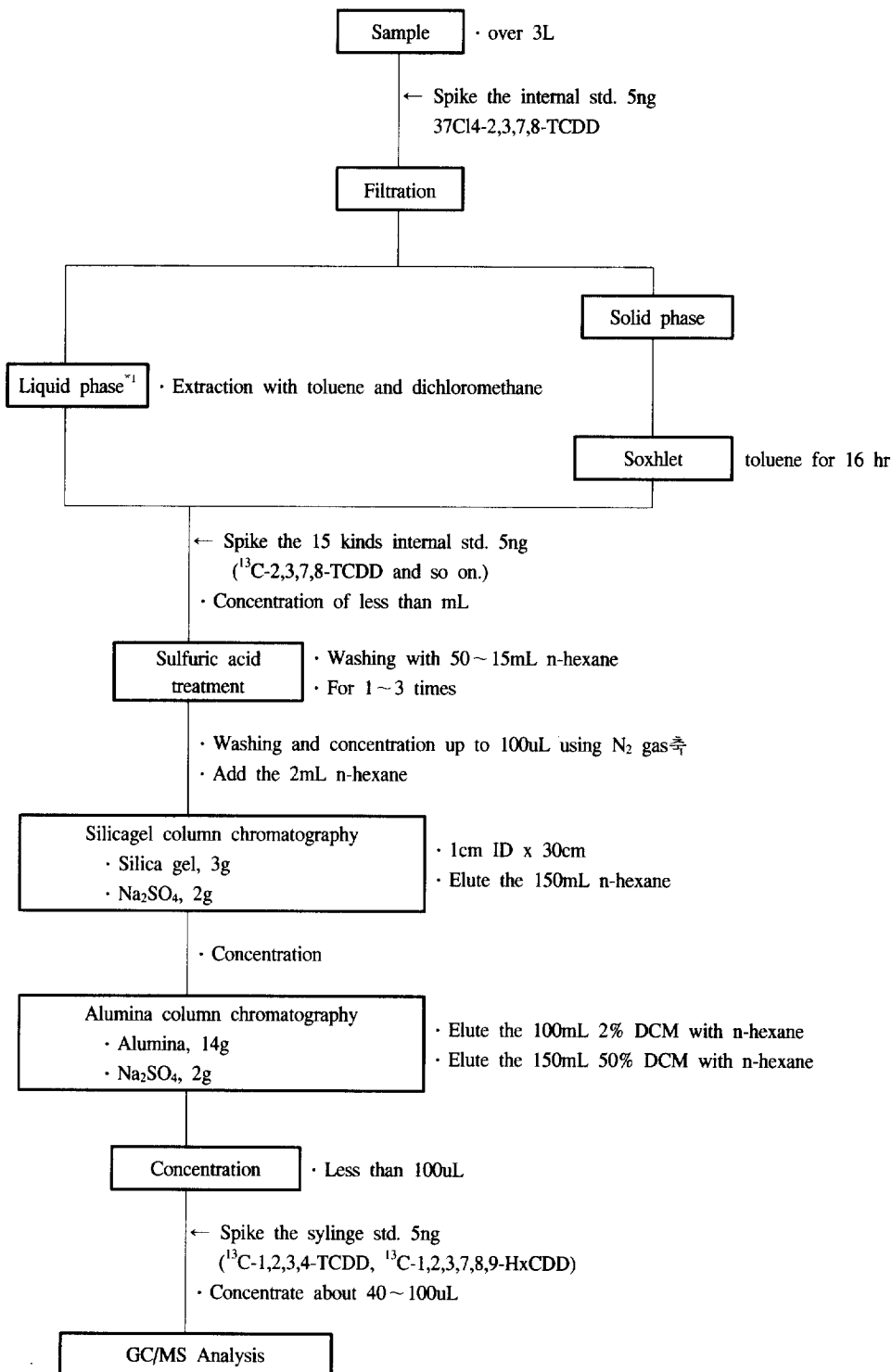


Fig. 1. Flow chart of PCDDs/PCDFs in wastewater.

또한, 시료분석 결과 바탕시료에서 0.005 ng-TEQ/L가 검출되었으므로 그 이하의 농도는 불검출로 간주하였다.

Table 2. Detection limits of international official methods

Method (matrix, sample amount, concentrated amount)	Tetra- Penta-	Hexa- Hepta-	Octa-
EPA 8290 (Water, 1L, 20uL)	10 pg/L	25 pg/L	50 pg/L
EPA 8290 (Soils, Sediment, Pulp, Ash, Tissue, 10g, 20uL)	1 pg/g	2.5 pg/g	5 pg/g
Japan (Wastewater, 4L)	0.5 pg/L	1 pg/L	2.5 pg/L
Japan (Water, 20L)	0.1 pg/L	0.2 pg/L	0.5 pg/L
This Study	1pg/L	2pg/L	5pg/L

3. 결과 및 고찰

3.1. 다이옥신 배출 특성 및 형성 메카니즘

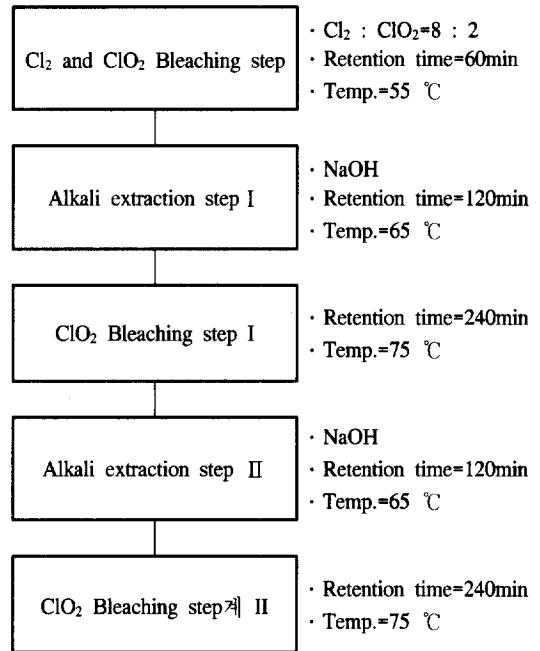
환경중으로 배출되는 다이옥신류의 배출패턴을 파악하고 다이옥신 발생 메카니즘을 규명하기 위해 염소 표백공정을 포함하고 있는 A업소의 공정별 시료를 채취·분석하였다.

3.2. 표백공정 전·후단의 다이옥신 배출 특성

펄프의 표백과정은 염소표백단계를 포함한 5단 표백공정 및 염소표백과 산소표백단계를 포함한 3단 표백공정이 있으며, 염소표백단계 중 발생하는 폐수를 산성폐수라 한다. 다음의 Table 3, 4 및 Fig. 3은 표백공정 전·후단에서 배출되는 2,3,7,8-치환이성체의 배출 특성을 조사한 결과를 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 염소표백공정 전 단계인 증해공정에서는 팔염화다이옥신(OCDD) 및 사염화퓨란(TCDF)류와 같은 다이옥신류(PCDD/PCDF)가 존재하는 것으로 조사되었는데, 이는 증해공정 과정 중 생성된 것임을 알 수 있다. 2,3,7,8-치환이성체의 분포는 Table 3, 4 및 Fig. 3. (a)에서 보는 바와 같이 표백공정 전단 및 후단에서 배출되는 퓨란류(PCDFs)와 다이옥신류(PCDDs)는 약 2:3의 비율로 배출되었으며, 표백공정 전단에 비해 후단에서는 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)을 제외한 2,3,7,8-치환이성체들의 배출농도가 증가된 것

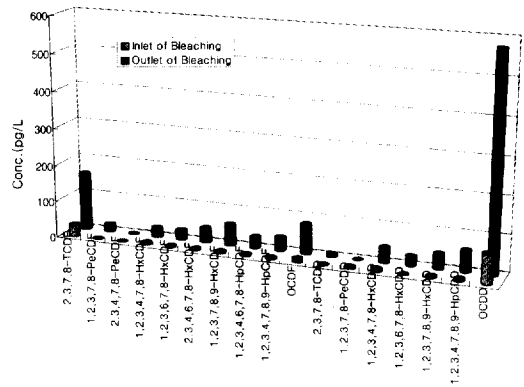
으로 조사되었다. 특히, 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)은 0.0322ng/L에서 0.1580ng/L로 약 5배 정도, 팔염화다이옥신(OCDD)은 0.0794ng/L에서 0.5745ng/L로 7배정도 배출농도가 증가된 것으로 조사되었으며, 표백공정중 이들 이성체가 주로 형성되어 배출되었음을 알 수 있었다.

● Sampling(alkali wastewater)



● Sampling(acid wastewater)

Fig. 2. Sampling point in A facility.



(a) 2,3,7,8-Substituted isomer concentration

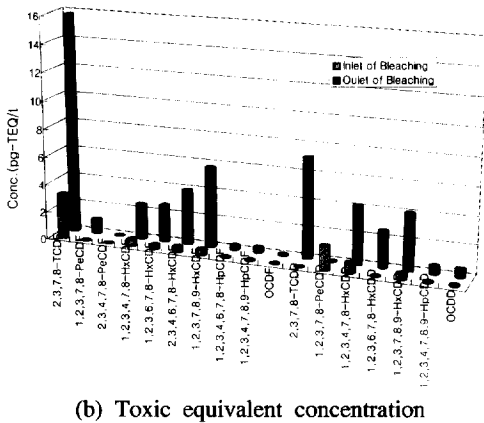


Fig. 3. Discharged distribution of PCDDs/PCDFs in bleaching stage.

또한, 본 실험에서 시료 정제용 내부표준물질의 회수율은 각각 85% 및 89%로 나타나 미국 환경청⁸⁾ 및 일본환경청⁹⁾에서 정하고 있는 회수율 범위 40~135% 및 50~120%를 모두 만족하는 것으로 나타났다.

2,3,7,8-치환이성체에 독성등가환산계수(toxic equivalent factor, TEQ)를 적용하여 농도를 평가한 독성등가 환산농도는, 염소표백공정 전단에서 0.0078 ng-TEQ/L, 염소표백공정 후단에서는 0.0514ng-TEQ/L의 다이옥신류가 배출되어 염소표백과정 중 약 6배 이상의 다이옥신류 농도가 증가되었음을 알 수 있다. 또한, 표백 공정 전단에서는 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF), 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD), 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD) 및 1,2,3,4,7,8-육염화퓨란(HxCDF)이 주로 배출되었으며, 후단에서는 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD), 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF), 1,2,3,7,8,9-육염화퓨란(HxCDF) 및 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD)이 전체의 75%를 차지하는 것으로 조사되었다. 특히, Fig. 3. (b)에서 보는 바와 같이 2,3,7,8-치환이성체 중에서 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF) 및 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD)이 표백공정 전단에 비해 후단에서 많이 배출되어 이들 2,3,7,8-치환이성체들이 염소표백 공정 중 합성되는 것으로 조사되었다. 염소 표백공정중 생성되는 다이옥신류(PCDDs) 및 퓨란류(PCDFs)에 대한 형성 메카니즘은 아직 논의 중이지만 외국의 연구소에서 수행한 실험실에서의 연구결과를 보면¹⁰⁾, 다이옥신류와 퓨란류는 첫 단계의 염소처리 과정 중에 생성된다는 사실을 펄프, 미세입자상 및 액상 시료를 채취·분석한 결과 밝혔다

며, 이는 본 연구에서 표백 전단계와 후단계에서 다이옥신류와 퓨란류의 농도를 비교한 결과와도 일치하는 것으로 조사되었다. 또한, 표백과정중 알칼리처리 단계에서도 일부 다이옥신류(PCDDs) 및 퓨란류(PCDFs)가 생성될 가능성이 있는 것으로 조사되었으며, 특히 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD), 팔염화다이옥신(OCDF) 및 팔염화퓨란(OCDD) 등이 생성되는 것으로 알려져 있다.

Table 3. Discharged distribution of 2,3,7,8-substituted isomers in bleaching stage

2,3,7,8-Substituted isomer	Inlet		Outlet	
	Conc.(ng/L)	%	Conc.(ng/L)	%
2,3,7,8-TCDF	0.0322	19.55	0.1580	12.95
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0000	0.00	0.0203	1.66
2,3,4,7,8-PeCDF	0.0000	0.00	0.0000	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.0049	2.96	0.0251	2.06
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0028	1.72	0.0253	2.08
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0036	2.16	0.0392	3.22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0037	2.24	0.0572	4.70
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0041	2.48	0.0301	2.47
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.0041	2.50	0.0366	3.01
OCDF	0.0091	5.51	0.0811	6.65
2,3,7,8-TCDD	0.0000	0.00	0.0072	0.59
1,2,3,7,8-PeCDD	0.0034	2.05	0.0000	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0073	4.42	0.0414	3.39
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0000	0.00	0.0259	2.12
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0044	2.68	0.0401	3.29
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0059	3.60	0.0575	4.71
OCDD	0.0794	48.15	0.5745	47.11
Total	0.1649	100.00	1.2919	100.00
Internal std. recovery	85.09		88.84	

한편, Fig. 4 및 5는 표백공정 전·후단에서의 사염화퓨란류(TCDFs) 및 육염화퓨란류(HxCDFs)의 이성체를 크로마토그램으로 나타낸 결과이다. Fig. 4에서 보면, 표백공정 전단에서는 1,2,7,8-사염화퓨란(TCDF) 및 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)이 배출되고 있으나, 후단에서는 1,2,7,8-사염화퓨란(TCDF)이 검출되지 않는 대신에 1,2,4,7-, 1,3,4,7-, 1,3,7,8-, 1,3,4,6- 및 1,2,4,6-사염화퓨란(TCDF)류 등이 배출되고 있으며, 2,3,7,8-사염화퓨

란류(TCDF)의 농도가 2배로 증가된 것으로 나타났다. 또한 육염화퓨란(HxCDF)의 이성체 피이크는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 표백과정 전단에서는 배출되는 농도가 낮아 이성체 피이크의 구별이 명확하지 않았으나, 후단에서는 2,3,4,6,7,8- 및 1,2,3,7,8,9-육염화퓨란(HxCDF) 뿐만 아니라 1,2,3,4,6,8-, 1,3,4,6,7,8-, 1,2,4,6,7,8-, 1,2,3,4,7,8-, 1,2,3,6,7,8-육염화퓨란(HxCDF) 등의 피이크가 검출됨을 보여주고 있다. 그러므로, 표백과정 중 염소의 치환위치의 재배열에 의한 이성체화로 농도의 변화가 이루어진 것으로 예측되어지나, 표백과정 전단에서 생성된 다이옥신 형성 전구물질에 의한 제한성도 다이옥신의 농도 변화에 영향을 주었을 것으로 판단된다.

Table 4. Discharged distribution of 2,3,7,8-substituted isomers(TEQ) in bleaching stage.

2,3,7,8-Substituted isomer	Inlet		Outlet	
	Conc. (ng-TEQ/L)	%	Conc. (ng-TEQ/L)	%
2,3,7,8-TCDF	0.0032	41.23	0.0158	30.74
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0000	0.00	0.0010	1.96
2,3,4,7,8-PeCDF	0.0000	0.00	0.0000	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.0005	6.27	0.0025	4.88
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0003	3.59	0.0026	5.12
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0004	4.61	0.0039	7.63
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0004	4.74	0.0057	11.15
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.0 × 10 ⁻⁵	0.51	0.0003	0.58
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4.0 × 10 ⁻⁵	0.51	0.0004	0.72
OCDF	1.0 × 10 ⁻⁵	0.13	8.0 × 10 ⁻⁵	0.16
2,3,7,8-TCDD	0.0000	0.00	0.0072	13.95
1,2,3,7,8-PeCDD	0.0017	21.64	0.0000	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0007	9.35	0.0041	8.05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0000	0.00	0.0026	5.04
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0004	5.63	0.0040	7.80
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6.0 × 10 ⁻⁵	0.77	0.0006	1.11
OCDD	8.0 × 10 ⁻⁵	1.02	0.0006	1.11
Total	0.0078	100.00	0.0514	100.00

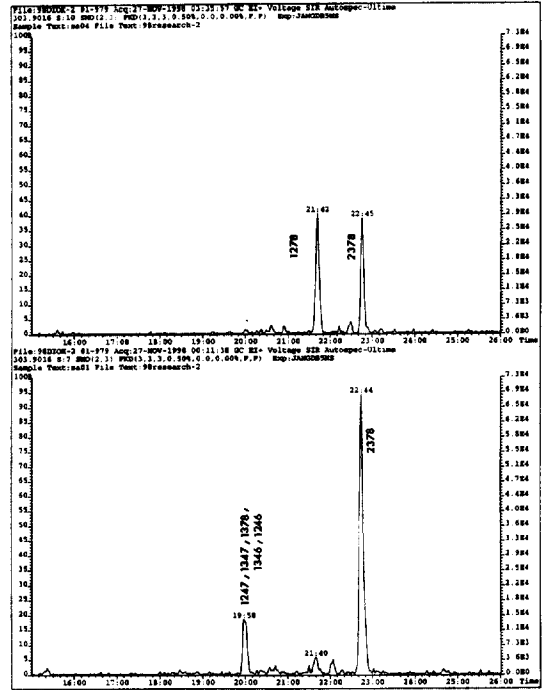


Fig. 4. TCDFs Chromatogram in bleaching stage. (Up : Inlet of bleaching, Down : Outlet of bleaching)

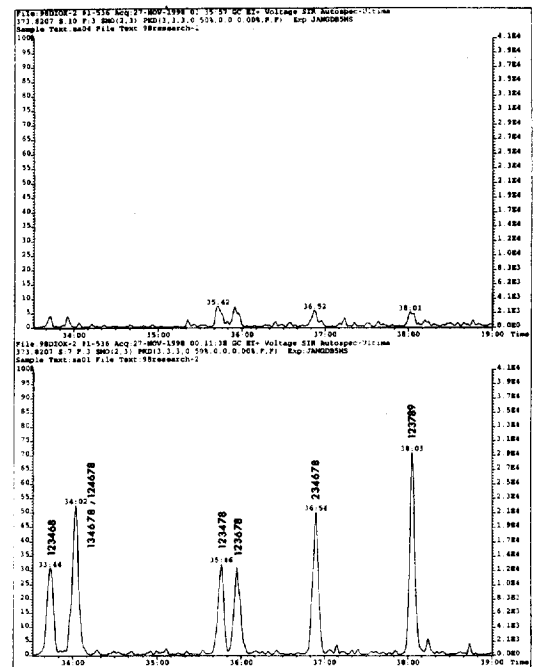


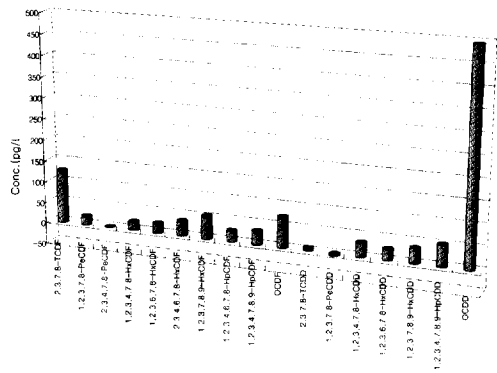
Fig. 5. HxCDFs Chromatogram in bleaching stage. (Up : Inlet of bleaching, Down : Outlet of bleaching)

외국의 연구결과¹⁰⁾에서도 다이옥신류 및 퓨란류의 형성에 영향을 미치는 가장 중요한 인자로는 사용한 염소량이 밝혀졌으며, 염소처리 방법도 이들 이성체의 형성과 밀접한 관련이 있는 것으로 밝혀졌다. 그러므로, 염소처리 단계를 다시 3단계로 나누어 염소처리 비율이 0.20이 되도록 조절하여 실험한 결과, 한 단계에서 생성되는 다이옥신류의 양에 비하여 3단계 염소처리 과정에서 생성되는 다이옥신류의 양이 훨씬 적은 것으로 조사되어, 다이옥신류(PCDDs) 및 퓨란류(PCDFs)의 형성과정에 용액중에 잔류하는 염소량이 관계가 있음이 밝혀졌다. 따라서 잔류 염소에 의한 부반응을 줄이기 위하여 염소 투여량을 낮추어 사용하는 것이 다이옥신류(PCDDs) 및 퓨란류(PCDFs)의 생성을 줄이기 위한 방안이라 생각되어진다.

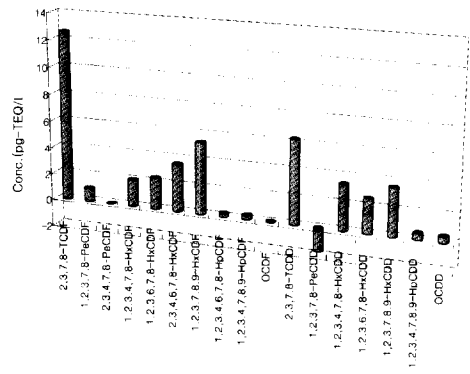
3.3. 표백공정 전·후단의 다이옥신 형성 메카니즘

염소표백공정 중 배출되고 있는 다이옥신류의 배출 패턴은 Fig. 6과 같으며, 표백공정 후단에서 배출된 다이옥신류의 농도에서 표백공정 전단에 잔류하던 백그라운드 다이옥신류(PCDDs)의 농도를 빼어주어 순수하게 표백공정중 생성된 다이옥신류의 배출분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 산성폐수의 경우 2,3,7,8-치환이성체(Fig. 6. (a))중 팔염화다이옥신(OCDD) 및 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)의 농도 증가가 현저한 것으로 나타났으며, 독성등가환산농도 배출분포의 경우 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD) 및 사염화퓨란(TCDF)의 농도가 다른 이성체에 비해 높게 나타났다. 그러므로 팔염화다이옥신(OCDD)의 경우에는 표백공정 전단에 있는 염화페놀류 중 오염화페놀(PeCPh)의 축합반응(condensation)에 의해서 생성되거나 혹은 이, 삼, 사염화페놀의 축합반응 및 염소표백공정 중의 첨가반응(addition)에 의해서 생성되었을 것으로 판단되어지며, 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF) 및 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD) 등은 염소화되지 않은 디벤조퓨란(dibenzofuran, DF), 디벤조다이옥신(dibenzo-p-dioxin, DD) 및 염화페놀의 축합반응 및 구조 재배열에 의해서 생성되었을 것으로 판단되어진다. 또한, 1,2,3,7,8-오염화퓨란(PeCDF)의 농도가 감소된 것으로 나타났는데, 이는 염소 표백공정 중 탈염소화에 이은 수소화에 의해 저염화물로의 전이, 염소화에 의한 고염화물로의 전이 및 동족체 사이의 염소치환 위치의 재배열에 의한 이성체화로 동족체간의 농도 변화가 일어났을 것으로 생각되어진다¹⁾.

또한, 2,3,7,8-치환이성체 독성등가환산농도의 배출 분포를 보면, Fig. 6의 (b)에서와 같이, 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)이 전체 배출농도의 29%를 차지하고, 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD)이 15%를 차지하는 것으로 나타나 주로 사염화물의 형태로 배출되고 있으며, 이 결과는 외국의 표백공정 폐수중에 배출되고 있는 다이옥신류(TCDDs) 및 퓨란류(TCDFs)가 거의 대부분을 차지한다는 연구 결과와는 다소 차이는 있으나, 이들 사염화물이 주로 배출된다는 결과와 일치하고 있다¹⁰⁾.



(a) 2,3,7,8-Substituted isomer



(b) Toxic equivalent concentration

Fig. 6. Discharged distribution of acid wastewater in bleaching stage.

4. 결 론

염소표백공정을 포함하고 있는 펄프·제지폐수 배출시설의 폐수 중 다이옥신류의 배출특성 및 형성 메카니즘을 규명하기 위해 표백공정 전·후단에서 배출되는 산성 원폐수를 채취·분석하여 다음과 같은 결론

을 얻었다.

1. 염소표백 공정을 포함한 펄프제조 폐수에서의 다이옥신류 배출특성을 살펴보면 표백공정에서 배출되는 산성 원폐수는 2,3,7,8-치환이성체 및 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)의 농도 증가가 현저한 것으로 나타났으며, 주로 2,3,7,8-TCDF 및 2,3,7,8-TCDD의 형태로 배출되어 전형적인 펄프·제지의 다이옥신 배출패턴을 나타내는 것으로 조사되었다.
2. 표백공정 전단 및 후단에서 배출되는 퓨란류(PCDFs)와 다이옥신류(PCDDs)는 약 2:3의 비율로 배출되었으며, 표백공정 전단에 비해 후단에서는 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)을 제외한 2,3,7,8-치환이성체들의 배출농도가 증가된 것으로 조사되었다. 특히, 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)은 0.0322ng/L에서 0.1580ng/L로 약 5배 정도, 팔염화다이옥신(OCDD)은 0.0794ng/L에서 0.5745ng/L로 7배정도 배출농도가 증가된 것으로 조사되었으며, 표백공정중 이들 이성체가 주로 형성되어 배출되었음을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. R. J. Kociba, D. G. Keyes, J. E. Bater, R. M.

- Carreon and C. E. Wade, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 46, 279~303, (1978).
2. D. G. Patterson, J. S. Holler and D. F. Groce, *Environ. Toxicol. Chem.*, 5, 355~360, (1986).
 3. E. E. McConnell, J. A. Moore, J. K. Haseman, and M. W. Harris, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 44, 335, (1978).
 4. B. A. Schwertz, J. M. Sparshu, G. L. Sparshu, V. K. Rowe, P. J. Gehring, J. L. Enerson and C. G. Gerbig, *Environ. Health Perspect.*, 5, 87, (1978).
 5. C. Rappe, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 78A, (1984).
 6. K. P. Kringstad, and K. Lindstrom, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 236A, (1984).
 7. J. M. Leach and A. N. Thakore, *Progr. Water Technol.*, 9, 787, (1977).
 8. USEPA Method 8290, (1994).
 9. 일본 통산산업성, Japan Industrial Standards(JIS), (1994).
 10. S. E. Swanson, "Dioxin in the Bleaching Plant", (1988).
 11. K. P. Naikwadi, K. P. Hom, F. W. Karasek, *Chemosphere*, Vol 19, 579~584, (1989).