

## 제지폐수중의 다이옥신 배출 패턴 및 형성 메카니즘(II)

- 표백공정 이외의 폐수(알칼리폐수)를 중심으로 -

신선경 · 장성기\*

국립환경연구원 환경위해성연구부 미량물질분석과

\*국립환경연구원 대기연구부 소음진동과

(2001. 3. 23. 접수)

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

- Alkali Wastewater -

S. K. Shin, S. K. Jang\*

National Institute of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

(Received Mar. 23, 2001)

**요 약 :** 염소표백공정을 포함하고 있는 펄프·제지폐수 배출시설의 폐수 중 다이옥신류의 배출특성을 파악하기 위해 표백공정 전·후단을 제외한 회수공정, 마감공정집수조 및 방류수의 알칼리 폐수를 채취·분석하였다. 회수공정과 마감공정에서 2,3,7,8-치환이성체의 배출분포는 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF) > 팔염화다이옥신(OCDD) > 팔염화퓨란(OCDF)의 순으로 배출되고 있으며, 퓨란류(PCDFs)와 다이옥신류(PCDDs)의 배출비는 76:24, 62:38로 조사되어 주로 퓨란류가 배출되고 있음을 알 수 있었다. 그러나, 집수조에서는 팔염화다이옥신(OCDD) > 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD) > 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD)의 순으로 2,3,7,8-치환이성체가 배출되고 있으며, 독성등가환산농도로 환산한 결과 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)이 81%, 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD)이 12%를 차지하는 것으로 나타났으며, 검출된 다이옥신류의 농도는 0.2266ng-TEQ/L로 조사되었다. 또한, 방류수에서의 2,3,7,8-치환이성체 배출분포는 팔염화다이옥신(OCDD) 및 2,3,7,8-사염화퓨란류(TCDF)의 순으로 배출되고 있으며, 독성등가환산농도의 배출분포는 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD) 및 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)의 순으로 배출되었으며, 배출되는 다이옥신류의 농도는 0.0377 ng-TEQ/L로 조사되었다.

**Abstract :** One pulp manufacture facility was selected as surveying facility to examine the discharged amount and generation mechanism of dioxins except for bleaching stage wastewater. In recovery and finishing process, 2,3,7,8-TCDF, OCDD and OCDF were mainly detected, and the ratio of PCDDs and PCDFs were surveyed 76:24 and 62:38. In catch basin, The OCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD and 1,2,3,4,7,8-HxCDD as the concentration of 2,3,7,8-substitute isomer were discharged which is known as the typical emission pattern of pulp and paper manufacture facility, and the 1,2,3,7,8-PeCDD and 1,2,3,4,7,8-HxCDD were discharged more than 90% in toxic equivalent concentration. Also, the OCDD

★ Corresponding author

Phone : +82+(032)-560-7116, Fax : +82+(032)-568-2036

E-mail : skjang@me.go.kr

and 2,3,7,8-TCDF for 2,3,7,8-isomer concentration, and 1,2,3,7,8-PeCDD and 2,3,7,8-TCDF as toxic equivalent concentration were discharged in effluent. The detected PCDDs/PCDFs concentration were surveyed 0.2266 ng-TEQ/L for influent and 0.0377 ng-TEQ/L for effluent.

**Key words :** PCDDs/PCDFs, dioxin formation, pulp and paper

## 1. 서 론

환경화학의 연구에서 분석법의 발전은 매우 중요한 역할을 하고 있다. 기체크로마토그래피(GC-ECD)의 발전은 50년대에 환경시료 중 DDE를 ppm 레벨까지 검출할 수 있도록 하였으며, 캐필러리 컬럼의 도입으로 환경 매질 중 PCB를 ppb 수준까지 검출 할 수 있게 되었다. 또한, 오늘날 고분해능 가스크로마토그래피와 고분해능 질량분석기가 결합됨에 따라 내분비장애물질로 알려진 PCDDs/PCDFs를 ppt 레벨까지 분석이 가능하게 되었다. 질량 분석기를 이용한 특정 화합물의 선택적 검출을 위하여 레벨화된 내부표준물질을 사용하고 있다. 레벨화된 내부표준물질로는,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  또는  $^{37}\text{Cl}$  등이 사용되고 있으며, 내부표준물질을 시료의 추출 및 정제과정에 첨가하여, 이들 물질과 native 분석 대상 화합물 사이의 질량 차이를 이용하여 질량분석기에서 이들 화합물을 검출하고 있다.

## 오늘날, 자동화된 GC/MS 시스템

펄프·제지시설의 표백공정에서 다이옥신류 및 퓨란류가 배출될 수 있다고 1974년 W. Sandermann에 의해 제안되면서, 스웨덴, 미국, 일본 등에서 이 부분에 대한 연구가 시작되어졌으며, 스웨덴의 제지공장 방류수를 받는 도시하수처리시설의 슬러지에서 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD) 및 퓨란류(TCDF)가 검출됨으로써, 미국 환경청(EPA)과 제지공장은 제지슬러지(sludge)에 대한 잠재적인 문제를 인식하기 시작하였으며, 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 염소표백공정이외의 펄프·제지 공정폐수를 채취·분석하여 다이옥신의 배출특성 및 메카니즘을 규명하기 위해 수행되었다.

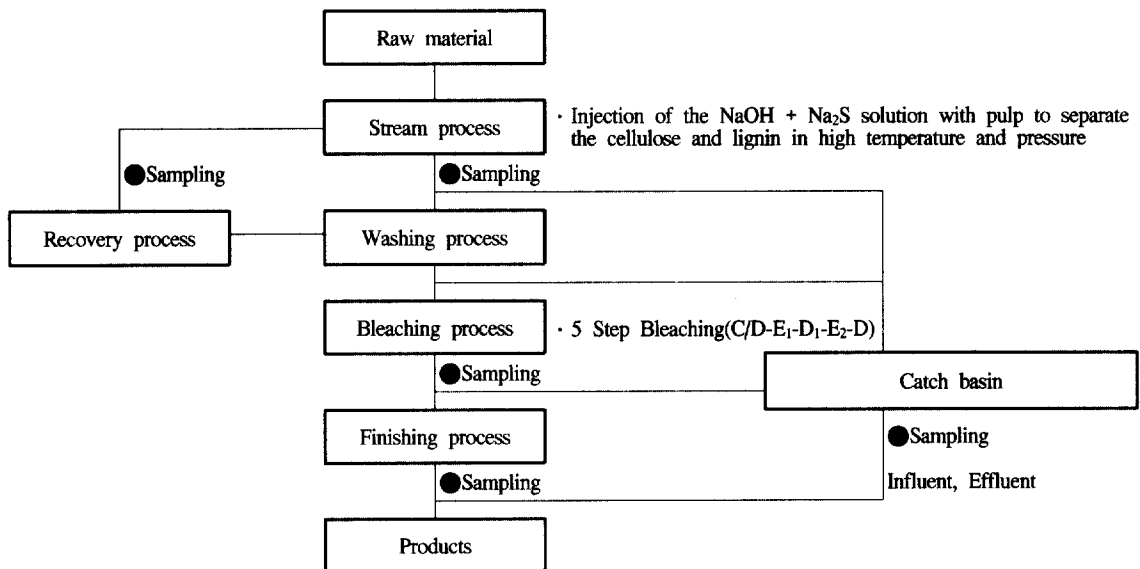


Fig. 1. Sampling point in A facility.

## 2. 실험

### 2.1 시료채취

환경중으로 배출되는 다이옥신 배출패턴을 파악하여 다이옥신 발생 메커니즘을 규명하기 위해 염소표백 공정을 포함하고 있는 A 업소의 공정별 시료를 Fig. 1과 같이 채취하여 분석하였다.

### 2.2 분석조건

폐수 중의 다이옥신 분석은 시료를 전처리한 후 고분해능 가스크로마토그래프/질량분석계(high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer, HRGC/HRMS, VG社, 모델 Autospec Ultima, 이하 GC/MS라 함)을 이용하여 분해능(resolution) 10,000에서 분석하였다.

### 2.3 다이옥신 분석결과 표시

매질별 다이옥신 분석 결과는 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 실험농도에 다이옥신류의 독성등가환산계수를 곱하여 독성등가환산농도를 산출하고 그 합을 구하였다. 또한, 시료분석 결과 바탕시료에서 0.005 ng-TEQ/L가 검출되었으므로 그 이하의 농도는 불검출로 간주하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 다이옥신 배출 특성

염소표백공정을 포함한 제지·펄프 제조공정 중 발

Table 1. Discharged distribution of 2,3,7,8-substituted isomers in wastewater

(Unit : ng/L)

2,3,7,8-substituted isomer	Recovery		Finishing		Influent		Effluent	
	Conc.	%	Conc.	%	Conc.	%	Conc.	%
2,3,7,8-TCDF	0.3365	66.75	0.1806	47.58	0.0063	0.19	0.0975	16.16
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0026	0.51	0.0040	1.06	0.0048	0.15	0.0000	0.00
2,3,4,7,8-PeCDF	0.0040	0.80	0.0000	0.00	0.0076	0.23	0.0000	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.0044	0.87	0.0045	1.18	0.0040	0.12	0.0000	0.00
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0029	0.57	0.0054	1.43	0.0067	0.20	0.0107	1.84
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0037	0.74	0.0048	1.26	0.0078	0.24	0.0171	2.92
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0030	0.60	0.0106	2.78	0.0150	0.45	0.0247	4.22
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0072	1.44	0.0068	1.80	0.0082	0.25	0.0175	3.00
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.0027	0.53	0.0029	0.76	0.0123	0.37	0.0276	4.73
OCDF	0.0149	2.95	0.0145	3.84	0.0363	1.10	0.0269	4.61
2,3,7,8-TCDD	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0035	0.61
1,2,3,7,8-PeCDD	0.0125	2.47	0.0000	0.00	0.3698	11.20	0.0241	4.12
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0069	1.37	0.0063	1.68	0.2781	8.42	0.0283	4.84
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0050	0.99	0.0044	1.17	0.0134	0.41	0.0165	2.83
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0057	1.14	0.0055	1.45	0.0118	0.36	0.0161	2.77
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0062	1.24	0.0071	1.88	0.0541	1.64	0.0291	4.98
OCDD	0.0858	17.01	0.1219	32.14	2.4659	74.67	0.2448	41.87
Total	0.5041	100	0.3795	100	3.3026	100	0.5848	100
Internal std. recovery	98.7		88.4		86.8		90.8	

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

(Unit : ng-TEQ/L)

2,3,7,8-substituted isomer	Recovery		Finishing		Influent		Effluent	
	Conc.*	%	Conc.*	%	Conc.*	%	Conc.*	%
2,3,7,8-TCDF	0.0337	74.05	0.0018	79.49	0.0006	0.28	0.0098	25.84
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0001	0.29	0.0002	0.88	0.0002	0.11	0.0000	0.00
2,3,4,7,8-PeCDF	0.0020	4.42	0.0000	0.00	0.038	1.69	0.0000	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.0004	0.97	0.0005	1.98	0.0004	0.18	0.0000	0.00
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0003	0.64	0.0005	2.38	0.0007	0.30	0.0011	2.84
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0004	0.81	0.0005	2.11	0.0008	0.34	0.0017	4.53
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0003	0.66	0.0011	4.67	0.0015	0.66	0.0025	6.55
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0001	0.15	0.0001	0.31	0.0001	0.04	0.0002	0.48
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3.0x10 <sup>-5</sup>	0.04	0.0000	0.13	0.0001	0.05	0.0003	0.74
OCDF	1.0x10 <sup>-5</sup>	0.02	0.0000	0.04	0.0000	0.02	0.0000	0.08
2,3,7,8-TCDD	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0036	9.41
1,2,3,7,8-PeCDD	0.0062	13.73	0.0000	0.00	0.1849	81.62	0.0121	31.96
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0007	1.52	0.0006	2.82	0.0278	12.27	0.0028	7.50
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0005	1.10	0.0004	1.94	0.0013	0.60	0.0017	4.37
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0006	1.25	0.0006	2.42	0.0018	0.52	0.0016	4.29
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0001	0.13	0.0001	0.31	0.0005	0.24	0.0003	0.77
OCDD	0.0001	0.20	0.0001	0.53	0.0025	1.09	0.0002	0.64
농도	0.0422	100	0.0227	100	0.2266	100	0.0377	100
Internal std. recovery	98.7		88.4		86.8		90.8	

생되는 폐수는 표백공정에서 발생하는 산성 및 알칼리 폐수와 표백공정 이외의 회수, 증해 및 마감공정 중 발생하는 알칼리 폐수로 분류되고 있다. 회수공정은 증해공정 이후 표백공정이 진행되기 이전에 행해지는 세척, 정선, 증발 및 회수 등의 공정을 모두 포함하는 공정으로 이 공정에서 발생하는 폐수는 주로 증해공정에서 분리된 리그닌(lignin) 용액 및 미 증해펄프 등을 회수하여 재사용하기 위한 세척 및 정선공정에서 발생하는 알칼리 폐수이며, 마감공정은 표백된 펄프에서 불순물을 제거하기 위한 정선공정 및 운송이 편리하도록 판상으로 만드는 건조공정 등을 포함하는 공정으로 이 과정에서 발생된 폐수 또한 알칼리 폐수이다. 회수공정, 마감공정, 집수조 및 방류수에서 채취된 시료중의 다이옥신 배출패턴을 분석한 결과는 다음의 Table 1, 2 및 Fig. 2, 3과 같다.

한편, 집수조에서 채취된 폐수는 표백공정 중에 발생하는 알칼리 폐수가 혼합되어 있으므로 이들의 분석 결과로 표백공정 후부터 생성될 수 있는 다이옥신류

(PCDD/PCDFs) 배출패턴을 파악할 수 있으리라 생각되어진다.

Table 1 및 Fig. 2에서 보면 회수공정과 마감공정에서 2,3,7,8-치환이성체의 배출분포는 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF) > 팔염화다이옥신(OCDD) > 팔염화퓨란(OCDF)의 순으로 배출되고 있으며, 퓨란류(PCDFs)와 다이옥신류(PCDDs)의 배출비는 76:24, 62:38로 조사되어 주로 퓨란류가 배출되고 있음을 알 수 있었다. 특히, 배출되는 퓨란류는 2,3,7,8-사염화퓨란류(TCDF)가 전체의 67%, 48%를 차지하는 것으로 나타나 주로 사염화물의 형태로 배출되고 있음을 알 수 있었으며, Table 2 및 Fig. 3에서의 독성등가환산농도의 배출 분포에서도 2,3,7,8-치환이성체 배출분포에서와 같이 사염화퓨란(TCDF)이 70% 이상 배출되어 유사한 경향을 보여주고 있었다.

그러나, 집수조에서는 팔염화다이옥신(OCDD) > 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD) > 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD)의 순으로 2,3,7,8-치환이성체가 배출되

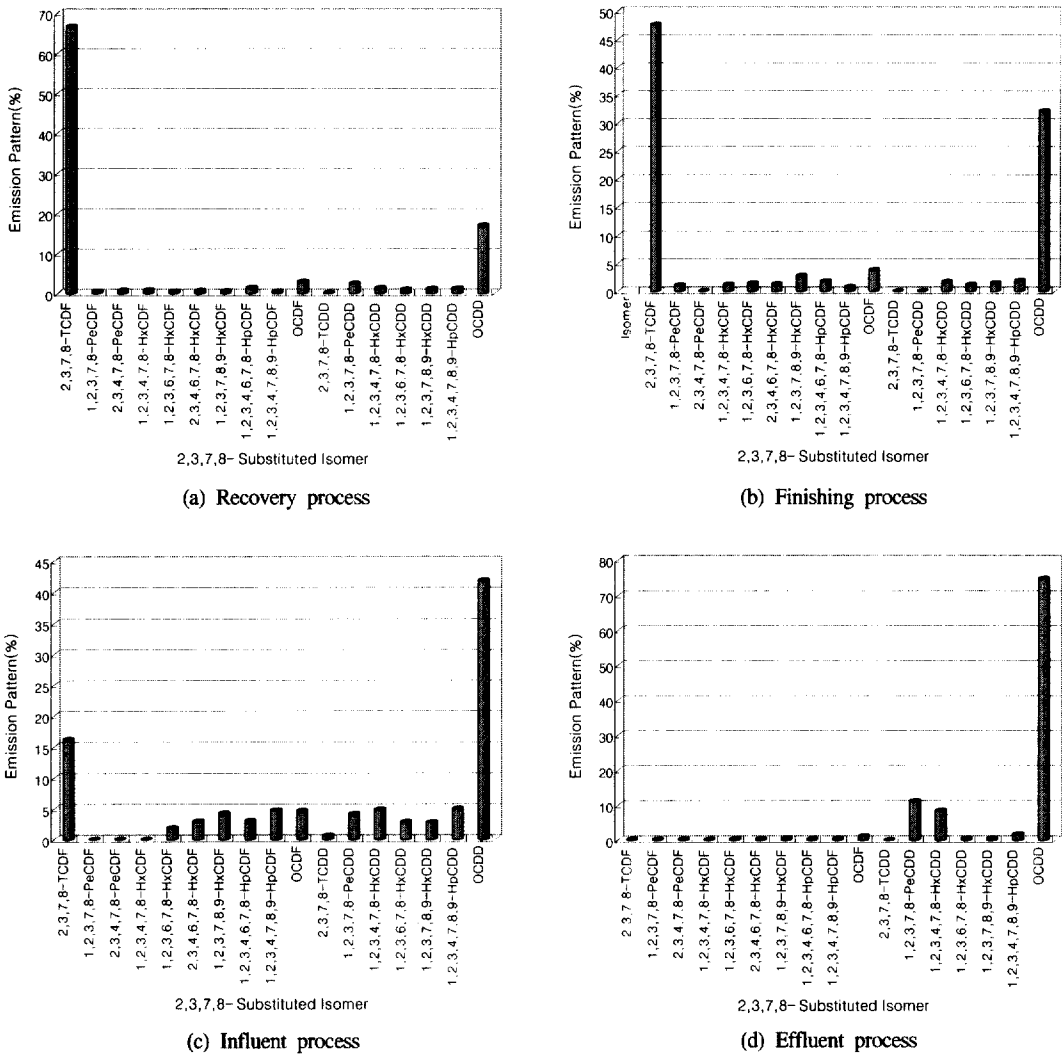


Fig. 2. Discharged distribution of 2,3,7,8-substituted isomers in wastewater.

고 있으며, 독성등가환산농도로 환산한 결과 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)이 81%, 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD)이 12%를 차지하는 것으로 조사되었다. 따라서, 공정별 알칼리 폐수와 표백공정 중 발생한 알칼리 폐수가 포함된 집수조의 알칼리 폐수의 배출 패턴이 다른 경향을 보이고 있는 것으로 조사되었는데, 이는 표백공정 중 생성된 알칼리 폐수 중의 다이옥신류(PCDDs/ PCDFs)의 배출 패턴이 다르기 때문인 것으로 판단되어진다. 또한, 표백공정 중 배출되는 알칼리 폐수에서는 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)과 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD) 등의 오염물질 및 육염화물

이 주로 배출되나, 산성 폐수에서는 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)과 2,3,7,8-사염화다이옥신(TCDD)의 사염화물 형태로 2,3,7,8-치환이성체가 배출되는 서로 다른 배출 패턴으로 조사되었으며, 산성 폐수(0.0514ng-TEQ/L)에 비하여 알칼리 폐수(0.2266ng-TEQ/L)에서 배출농도도 높게 조사되었다. 외국 문헌에 의하면 펄프화되는 용액에 따라 다소 차이는 있으나, 알칼리처리 단계에서 생성되는 다이옥신류 및 퓨란류의 농도가 염소표백 과정에서 배출되는 다이옥신류 및 퓨란류의 양에 비해 훨씬 높다고 보고되어 있으며, 전형적인 펄프 용액중 다이옥신류 및 퓨란류의 10% 정도가 염소처리 용액중

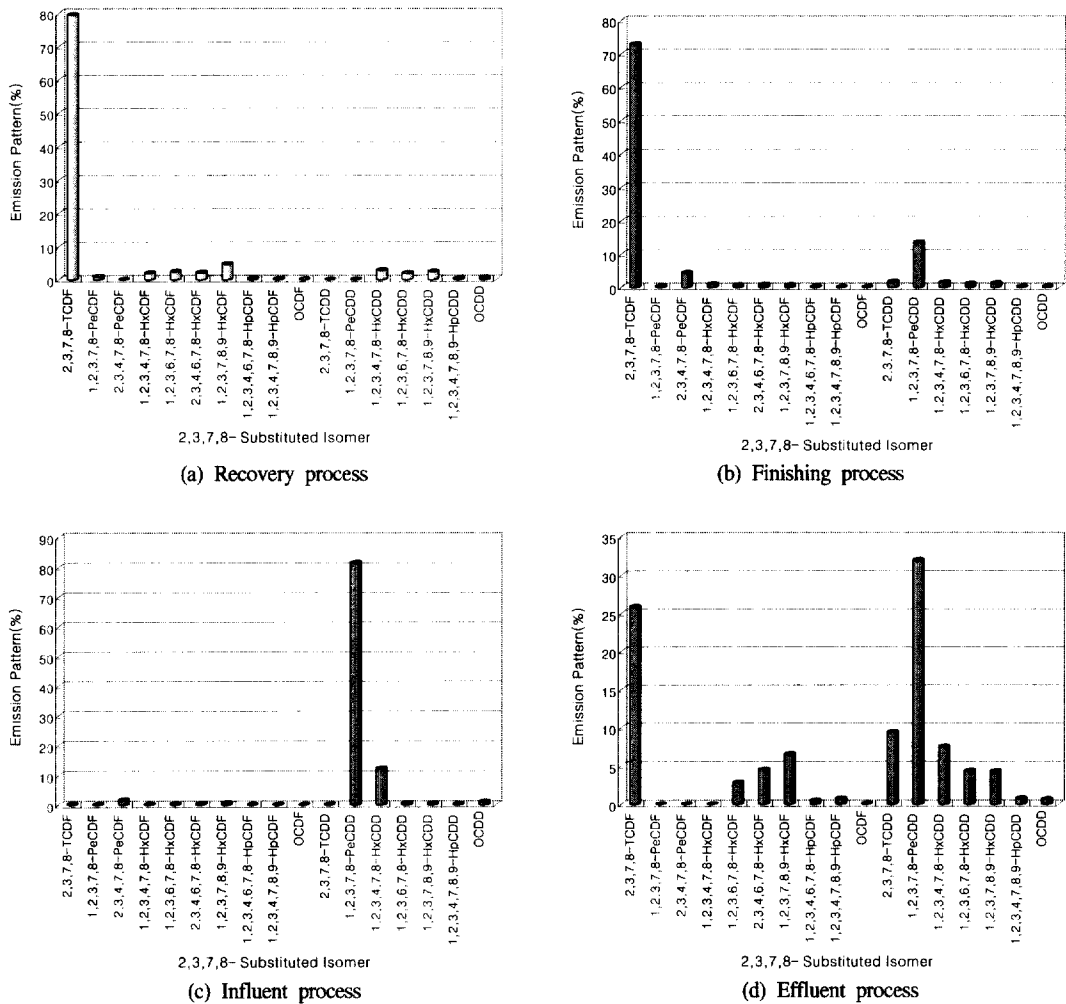


Fig. 3. Discharged distribution of 2,3,7,8-substituted isomers(TEQ) in wastewater.

에서 배출되는 반면에, 알칼리 처리 단계에서 30~50%(3~4배) 정도 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 문헌에서 보고된 결과와 본 연구 결과를 비교해 보면, 염소표백 공정 중에서 배출된 다이옥신류의 농도에 비해 비록 표백공정중에 발생하는 알칼리 폐수 외에 각 공정별 폐수가 모두 혼합된 폐수이기는 하나 알칼리처리 용액 중에서 배출된 다이옥신류의 농도가 약 4배 정도 크게 나타나, 조사문헌과 연구결과가 일치되는 경향을 보이고 있음을 알 수 있었으며, 알칼리 폐수 중 다이옥신류의 농도 증가는 pH, 미세입자의 양 및 크기 등과 같이 조사되지 않은 인자들이 표면 촉매반응에 관여하여 다이옥신류(PCDDs/PCDFs)의 농도가 증가되었을 가능성이 있다고 생각되어진다.

또한, 방류수에서의 2,3,7,8-치환이성체 배출분포는 팔염화다이옥신(OCDD) 및 2,3,7,8-사염화플루란류(TCDF)의 순으로 배출되고 있으며, 독성등가환산농도의 배출분포는 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD) 및 2,3,7,8-사염화플루란(TCDF)의 순으로 배출되는 것으로 조사되었다. 방류수 중의 2,3,7,8-치환 이성체의 배출분포가 원 폐수의 경우와 다르게 나타났는데, 이는 각각의 이성체들의 염소치환 정도에 따라 미세 입자상 물질에 흡착되는 정도 등과 같은 물리·화학적 성질이 달라 폐수처리 과정 중 거동이 다르게 나타났기 때문이라고 생각되어지며, 보다 정확한 배출특성 파악을 위해서는 폐수처리 공정별 이들 이성체들의 거동에 대한 연구가 함께 이루어져야 된다고 생각된다.

Table 3. Discharged patterns of 2,3,7,8-substituted isomers in wastewater

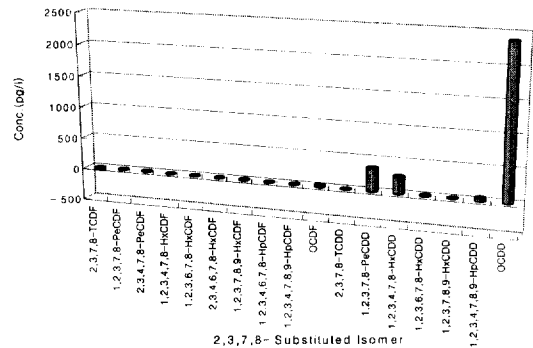
	2,3,7,8-Isomer		TEQ	
	TCDF:TCDD	Isomer	TCDF:TCDD	Isomer
Stream (inlet of bleaching stage)	39:61	OCDD 2,3,7,8-TCDF OCDF	55:45	2,3,7,8-TCDF 1,2,3,7,8-PeCDD 2,3,7,8-TCDD 1,2,3,4,7,8-HxCDD
Bleaching (outlet of bleaching stage)	39:61	OCDD 2,3,7,8-TCDF OCDF	63:37	2,3,7,8-TCDF 2,3,7,8-TCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDF 1,2,3,4,7,8-HxCDD
Recovery	76:24	2,3,7,8-TCDF OCDD OCDF	81:19	2,3,7,8-TCDF 1,2,3,7,8-PeCDD 2,3,7,8-PeCDF
Finishing	62:38	2,3,7,8-TCDF OCDD OCDF	92:8	2,3,7,8-TCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDD
Influent (basin)	3:97	OCDD 1,2,3,7,8-PeCDD 1,2,3,4,7,8-HxCDD	4:96	1,2,3,7,8-PeCDD 1,2,3,4,7,8-HxCDD
Effluent	43:57	OCDD 2,3,7,8-TCDF 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	42:58	1,2,3,7,8-PeCDD 2,3,7,8-TCDF 2,3,7,8-TCDD

또한, 방류수 중 배출되는 다이옥신류의 농도는 0.0377 ng-TEQ/L로 조사되었으며, 우리나라의 조사대상 시설과 같은 표백 단계를 포함하고 있는 스웨덴의 펄프제조시설의 방류수에서는 0.0429~0.0825 ng-TEQ/L의 농도로 배출되고 있는 것으로 조사되었다. 그러므로, 본 문헌에서도 언급된 것과 같이 표백공정의 첫 단계인 염소처리 단계에서 염소 사용량을 조절하여 잔여 염소로 인한 다이옥신류의 생성을 줄일 수 있도록 염소처리 단계를 다단계로 세분화하고, 이산화염소 등과 같은 대체 화학물질을 사용하여 점차적으로 배출되는 다이옥신류의 농도가 저감되도록 해야 될 것으로 사료된다.

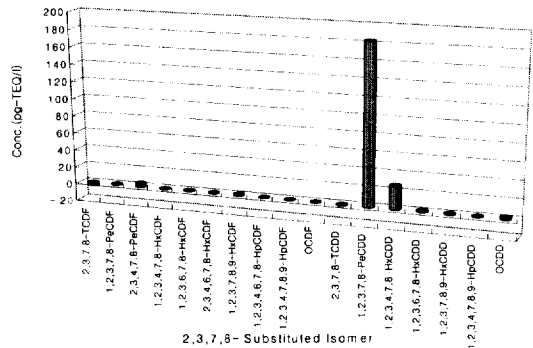
다음의 Table 3은 정밀대상업소(A)의 공정별 배출되는 주요 2,3,7,8-치환이성체의 배출패턴을 요약·정리한 것이다.

3.2 다이옥신 형성 메카니즘

증해공정의 알칼리 폐수와 집수조의 알칼리 폐수중의 다이옥신 형성 메카니즘을 검토하기 위해 최종 집수조에서 배출되는 다이옥신의 농도에서 증해공정 후 단에서 배출된 다이옥신류의 농도를 빼어준 다이옥신류의 배출분포를 Fig. 4에 나타내었다.



(a) Discharged of 2,3,7,8-substituted isomer concentration



(b) Discharged of toxic equivalent concentration

Fig. 4. Discharged patterns of PCDDs/PCDFs in alkali wastewater.

그림에서 보면 2,3,7,8-치환이성체의 배출은 팔염화 다이옥신(OCDD) > 1,2,3,7,8-오염화다이옥신 > 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신의 순으로 배출되고 있으나, 배출농도는 산성폐수(표백공정폐수)의 경우보다 4배정도 높게 배출되고 있다. 또한 2,3,7,8-치환이성체의 독성등가환산농도의 배출 분포를 보면 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)이 전체의 84%를 차지하고 있으며, 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD)이 12%를 차지하고 있는 것으로 조사되어 주로 오염화물 및 육염화물의 형태로 배출되고 있음을 알 수 있었다. 본 연구 결과는 스웨덴의 환경화학연구소에서 보고한 결과와 같이 알칼리 추출 단계에서 특히 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)이 많이 형성되어 배출된다는 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 이는 오르토 위치에 염소가 붙어 있는 삼염화페놀(2,3,5-, 2,4,5-, 2,4,6-), 사염화페놀 및 오염화페놀 등을 알칼리 조건하에서 가열함으로써 축합반응(condensation), 염소화반응(chlorination) 및 탈염소화반응(dechlorination)에 의해 형성될 것이라 판단되어지며, 다음 Fig. 5는 알칼리 조건하에서 형성 반응식의 예를 보여주고 있다. Fig. 6 및 7은 표백공정 전·후단의 오염화다이옥신류(PeCDDs) 및 육염화다이옥신류(HxCDDs) 이성체 크로마토그램을 나타낸 것으로, 전단에서는 소량의 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)이 배출되었으나, 후단에서는 많은 양이 배출되고 있음을 보여주고 있다. 또한, 육염화다이옥신의 경우에도 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD)이 전단에 비해 후단에서 많이 배출되고 있는 것으로 나타나, 알칼리 조건하에서 이들 이성체가

주로 합성되고 있는 것을 알 수 있었다.

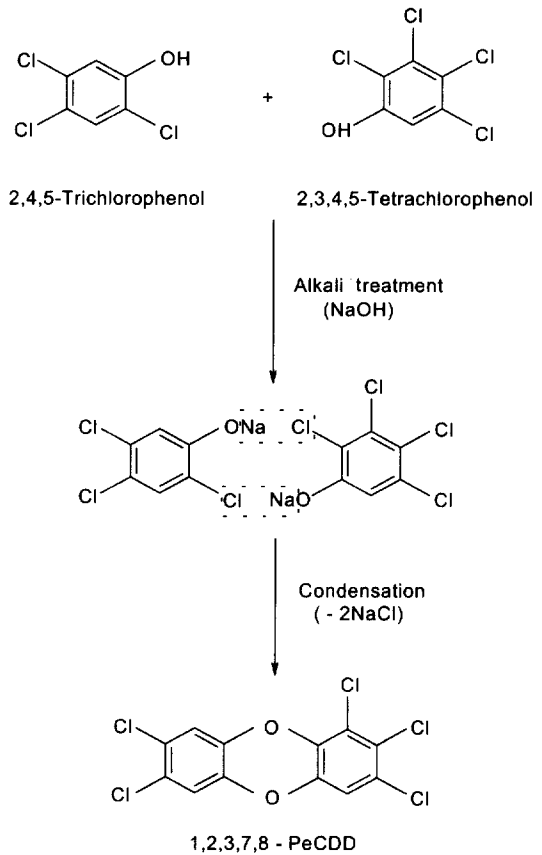
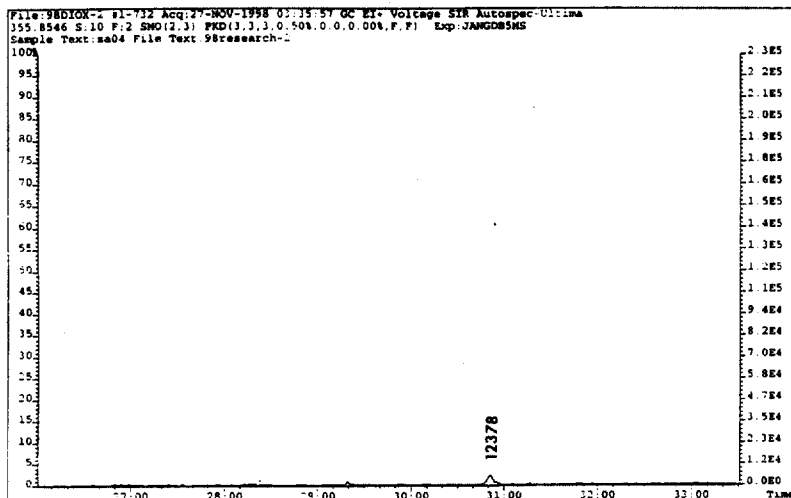


Fig. 5. Pathway of PCDDs/PCDFs formation in alkali wastewater.





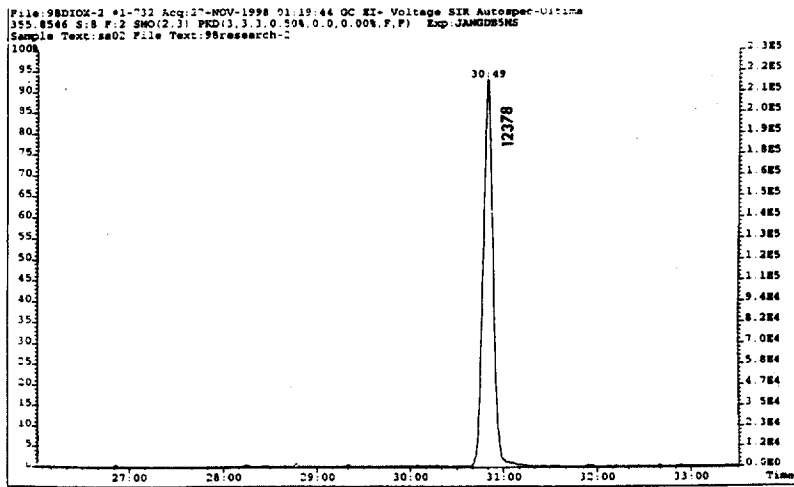


Fig. 6. PeCDDs chromatogram in alkali wastewater. (Up : Outlet of stream stage, Down : Catch basin)

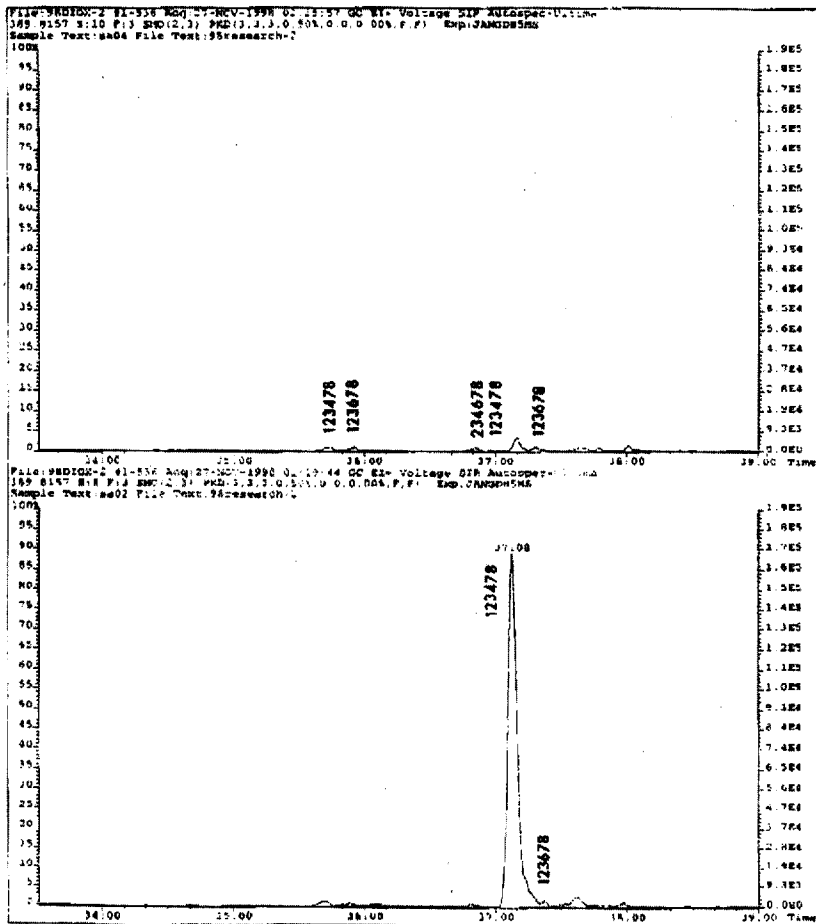


Fig. 7. HxCDDs chromatogram in alkali wastewater. (Up : Outlet of stream stage, Down : Catch basin)

## 4. 결 론

문헌 및 자료조사를 통하여 펄프·제지폐수 배출시설을 조사하여, 염소표백공정을 포함하고 있는 1개소의 염소표백공정을 포함하고 있는 펄프·제지폐수 배출시설의 폐수 중 다이옥신류의 배출특성을 파악하기 위해 표백공정 전·후단을 제외한 회수공정, 마감공정, 집수조 및 방류수의 알칼리 폐수를 채취·분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 회수공정과 마감공정에서 2,3,7,8-치환이성체의 배출 분포는 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF) > 팔염화다이옥신(OCDD) > 팔염화퓨란(OCDF)의 순으로 배출되고 있으며, 퓨란류(PCDFs)와 다이옥신류(PCDDs)의 배출비는 76:24, 62:38로 조사되어 주로 퓨란류가 배출되고 있음을 알 수 있었다. 특히, 배출되는 퓨란류는 2,3,7,8-사염화퓨란류(TCDF)가 전체의 67%, 48%를 차지하는 것으로 나타나 주로 사염화물의 형태로 배출되고 있음을 알 수 있었다.
2. 집수조에서는 팔염화다이옥신(OCDD) > 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD) > 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD)의 순으로 2,3,7,8-치환이성체가 배출되고 있으며, 독성등가환산농도로 환산한 결과 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD)이 81%, 1,2,3,4,7,8-육염화다이옥신(HxCDD)이 12%를 차지하는 것으로 조사되었으며, 다이옥신류의 배출농도는 0.2266ng-TEQ/L로 조사되었다.
3. 방류수에서의 2,3,7,8-치환이성체 배출분포는 팔염화다이옥신(OCDD) 및 2,3,7,8-사염화퓨란류(TCDF)의 순으로 배출되고 있으며, 독성등가환산농도의 배출 분포는 1,2,3,7,8-오염화다이옥신(PeCDD) 및 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF)의 순으로 배출되는 것으로 조사

되었다. 방류수 중의 2,3,7,8-치환 이성체의 배출분포가 원폐수의 경우와 다르게 나타났는데, 이는 각각의 이성체들의 염소치환 정도에 따라 미세 입자상 물질에 흡착되는 정도 등과 같은 물리·화학적 성질이 달라 폐수처리 과정 중 거동이 다르게 나타났기 때문인 것으로 생각된다.

## 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. K. P. Kringstad, and K. Lindstrom, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 236A, (1984).
6. 신선경, 정영희, 이원석, *Analytical Science & Technology, Processing*, (2001).
7. S. E. Swanson, "Dioxin in the Bleaching Plant", (1988).
8. A. Sodergren, et. al., "Bleached Mill Effluents", (1991).
9. C. R. McMillin, et. al., "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment", Butterworth Pubs., Boston, (1986).
10. A. O. J. Oikari, *Bull. Environ. Contam. Tox.*, 36, 429, (1986).