

몇 가지 환경 시료 중에 함유된 다이옥신류 이성질체들의 분포에 대한 상관성 연구

김연제* · 전명윤

한국과학기술연구원 대기자원연구센터
(2005. 4. 26 접수, 2005. 9. 21 승인)

The Study of distribution relationship of dioxin isomers in some environmental matrix

Yunje Kim* and Myung Yoon Jun

Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology P.O. box 131,
Cheongryang, Seoul, Korea

(Received April 26, 2005, Accepted September 21, 2005)

요 약 : 최근 환경 잔류성 유기오염 물질과 내분비계 장애물질로 지정된 다이옥신은 가장 중요한 환경 물질로 취급되어 인체위해성 평가, 배출 오염원 측정 및 분석 방법, 저감대책, 환경에의 농도 및 영향 평가를 위한 다양한 연구가 수행되고 있다. 폐기물 소각 등 모든 연소과정에서 주로 생성된 후 대기 순환 등을 통하여 환경 중에 확산된 다이옥신 등은 토양에 축적된다. 본 연구에서는 산업 폐기물 소각장 배출 가스, 생활 쓰레기 소각장 배출 가스 및 대기 그리고 토양의 시료로부터 다이옥신의 이성질체 분포에 대한 상관성을 비교하였다. PCDDs와 PCDFs를 OCDD를 기준으로 하여 그 비율에 기초하여 곡선을 작성하여 그 형태로부터 유사성을 비교한 결과 산업 폐기물 소각장 배출 가스와 대기 중에서의 이성질체 분포 곡률과 비율이 거의 일치함을 볼 수 있다. PCDDs와 PCDFs의 결과를 비교하였을 때 서로 유사한 곡률과 비율에 대한 결론을 나타내었으며 따라서 환경 중에 노출되는 다이옥신은 생활 쓰레기 소각장 배출 가스보다는 산업 폐기물 소각장 배출가스에 좀 더 의존적임을 알 수 있었다. 토양 시료의 경우 농약 등 다른 오염원의 가능성 및 자연 분해 정도를 배제할 수는 없지만 곡률의 형태는 배출가스들과 유사함을 보여 토양 오염 또한 소각장 배출 가스들에 기인함을 유추할 수 있었다.

Abstracts : In recent years, dioxins which were designated as persistent organic pollutants and endocrine disrupters are treated as substance of environmental pollution and studied about human health risk assessment, emission pollutants estimation, analytical methods and so on. It is easy that dioxins are accumulated to soil because of the atmosphere circulation of burning up the waste. This is the comparative studies on the distribution relationship of dioxin isomers in exhausted gas of industrial waste and urban waste incinerators, ambient air and soil. A basis of PCDDs and PCDFs based on OCDD was drawn up to the curve and they correspond to dioxin isomers in exhausted gas of industrial waste and urban waste incinerators and ambient air. On

★ Corresponding author

Phone : +82(0)-2-958-5060 Fax : +82-(0)-958-5059

E-mail: yjkim@kist.re.kr

comparing these results, It was found that the ambient air and exhausted gas of industrial waste incinerators were very similar in curve and ratio. Consequently, environmental by exposed dioxin depends on the exhausted gas of industrial waste incinerators than urban waste incinerators. In case of soil, even though we can not completely rule out the possibility of pollution source bring on pesticide and other factors, and naturally biological dissociations, the curve shape is very similar to exhausted gas of industrial waste incinerators and ambient air. So, we inform here that it was mainly caused by these environmental factors.

Key words : dioxins, distribution curve, exhausted gas, incinerator, ambient air, soil

1. 서 론

다이옥신은 대기와 토양, 저질, 하천 등에 미량으로 널리 분포하고 있으며 안정한 물리화학적 성질로 인해 체내에 축적되기 쉬워 이로 인한 면역 독성 및 발암성, 기형성, 내분비계 장애등의 강한 독성을 갖는 것이 동물 실험을 통해 보고되었다.^{1,2} 또한 인간에 대한 다이옥신이 노출 평가가 다양한 방면에서 시도되었는데 최근에는 인간의 혈액이나 신체 조직 등에 포함되어있는 다이옥신을 직접 측정함으로써 이들이 미치는 독성이 연구되고 있다.

다이옥신이란 하나의 화합물이 아닌 유사한 성상 및 독성을 지니고 있는 다이옥신류(PCDDs; polychlorinated dibenzo-p-dioxins) 75종과 퓨란류(PCDFs; polychlorinated dibenzofurans) 135종 즉, 210종의 화합물을 말한

다. 일반적으로 다이옥신 분석에 있어서는 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin과 유사한 독성을 지니고 있는 다이옥신 7종 및 퓨란 10종을 주 대상으로 선정하고 있다. 이들은 물리화학적으로 매우 안정하여 환경 중에 오랫동안 잔존하며, 물에 대한 용해도는 낮은 반면 기름과 친화력이 매우 높아 생물체의 지방조직에 잔류 농축되어, 먹이사슬을 통하여 결국 인간에게 악영향을 미치는 물질로서 내분비계 장애물질(endocrine disrupters, 환경호르몬) 또는 환경 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)로 많은 사람들의 관심이 되고 있는 환경오염 물질이다.³⁻⁵ 염소가 관여하는 화학공정, 주로 농약의 합성이나, 펄프의 표백 공정, 쓰레기 소각로에서의 부산물로서 생성된 다이옥신은 대기, 토양, 하천, 식품 등을 통해 인간에게 노출되고 있으며, 이들 중 특히 식품에 의한 다이옥신 섭취가 가장 큰 것으로 알려져 있다. 그 중 환경 시료에서 검출되는 다이옥신류도 다양한 발생원의 영향을 복합적으로 받고 있기 때문에 전 이성질체를 대상으로 분석을 수행해야만 발생원과 환경오염과의 인과관계를 해명할 수 있다.

우리나라의 경우 소각로에 의한 다이옥신의 대기오염이 문제시되면서 환경에 대한 관심이 높아지고 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 1차 오염원에서 배출된 다이옥신은 대기, 토양, 물 등 모든 자연환경에서 존재하고, 2차 오염원인 어류, 육류, 유제품, 채소 등 우리가 섭취하는 거의 모든 음식물을 통하여 인간에게 노출된다. 그러나 다이옥신 오염의 주요 원인이 생활 쓰레기 소각장으로 일반적으로 생각하고 있으며 따라서 각종 민원의 제기 또는 환경 분쟁이 생활 쓰레기 소각장으로 집중되고 있는 형편이다. 본 연구에서는 그동안 연구를 진행하였던 1차 오염원인 산업 폐기물 소각장 배출 가스, 생활 쓰레기 소각장 배출 가스 및 대기 그리고 토양 시료로부터 다이옥신의 이성질체 분포에 대한

Table 1. 2,3,7,8-Substituted congeners of dioxin

	Compounds
Furan	2,3,7,8-TCDF
	1,2,3,7,8-PeCDF
	2,3,4,7,8-PeCDF
	1,2,3,4,7,8-HxCDF
	1,2,3,6,7,8-HxCDF
	1,2,3,7,8,9-HxCDF
	2,3,4,6,7,8-HxCDF
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
	OCDF
Dioxin	2,3,7,8-TCDD
	1,2,3,7,8-PeCDD
	1,2,3,4,7,8-HxCDD
	1,2,3,6,7,8-HxCDD
	1,2,3,7,8,9-HxCDD
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
	OCDD

상관성을 비교하여 주 오염원의 근원지 추적을 위한 기초 연구를 진행하였다.⁶

2. 실험 및 방법

2.1. 표준물질 및 시약

PCDDs 7종과 PCDFs 10종의 내부 표준물질은 ¹³C₆로 표시된 Cambridge Isotope Laboratories(Andover, Massachusetts)사의 것을 사용하였으며, 검량선 작성 표준물질은 EDF-9999 Method 1613 Calibration Solutions을 구입하여 사용하였다. 분석에 사용된 용매와 무수 황산나트륨은 모두 J.T. Baker(Phillipsburg, NJ, U.S.A)사에서, 실리카 컬럼과 Florisil 컬럼은 Waters, Ireland에서 만든 Sep-Pak[®] 제품을 구입하여 사용하였다. 황산과 에탄올은 Merck(Darmstadt, Germany)사에서, KOH와 formic acid, sodium chloride는 Junsei Chemical Co.(Tokyo, Japan)사에서, sodium oxalate는 Kanto Chemical Co., INC (Tokyo, Japan)에서, 벤젠은 Wako(Osaka, Japan)의 제품을 사용하였다.

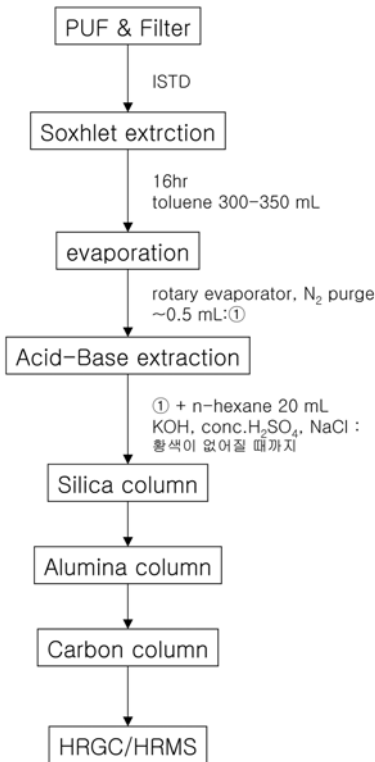


Fig. 1. Sample extraction and clean up procedure for PCDDs/PCDFs

Table 2. Operation conditions for HRGC/HRMS

	GC	HP5890SeriesII
Column	Ultra-2 (5% phenylmethyl silicone)	
	Injection temp. : 20°C	
Oven temperature program	Temp. program : 100°C(2 min) 10°C/min 200°C 3°C/min 310°C(15 min)	
	Transferline temp : 280°C	
Injection method	Splitless	
	Finnigan MAT 95S	
	Resolution : ca. 10,000	
	Ion current : 1.00 mA	
MS	Electron voltage : 50 eV	
	Accelerating voltage : ca. 5 kV	
	Ion source temp. : 250°C	

정제용 실리카, 알루미늄, 활성탄 컬럼은 Fluid Management Systems(Watertown, MA, U.S.A)사의 다이옥신 분석용을 사용하였다.

2.2. 분석방법

본 연구에서 사용한 다이옥신 17종 분석 방법은 미국 EPA Method 8290과 EPA Method 1613으로 Fig. 1에 나타내었다. EPA 1613 및 8290법은 매우 정교한 추출방법 및 검출방식으로 극미량의 다이옥신 분석에 유용하게 사용된다. 일반적으로 환경시료에서 PCDDs/PCDFs와 다이옥신과 유사한 PCBs의 분석은 추출 및 정제 과정이 용이하지 않으며 정제과정에서 정확하게 분리되지 않을 경우, 분석결과에 오차를 유발시킬 수 있다. 이들 두 화학종은 화학적 성질이 비슷하여 추출과정에서 함께 추출되며, 일반적인 정제칼럼 과정에서 쉽게 분리되지 않으므로 HRMS/HRMS 분석 시 분해이온들이 서로 방해할 수 있는 요인이 된다. 따라서 정제과정에서 분리되지 않은 화합물의 경우 특히 분석과정 중에서 GC 칼럼에 의한 분리가 절대적으로 필요하다. 이는 총 독성등가 환산농도로 표시되는 TEQ값이 각기 다른 TEF값을 가진 화합물로부터 평가되므로 칼럼에서의 검침이 환산 농도 값에 큰 차이를 나타낼 수 있다.⁷

GC column으로는 Ultra-2(5% phenylmethyl silicone)를 사용하였고, HRMS 분석은 reference 물질로 PFK를 사용하여 분해능 약 10,000에서 분석하였다. 다이옥신 분석을 위한 HRGC/HRMS의 조건을 Table 2에 나타내었다.

2.3. 정성 및 정량분석

17종의 다이옥신에 대한 정성확인 은 머무름 시간의

확인과 분자량 M과 M+2 또는 M+4의 이온 크기비가 99% 신뢰구간에 들어오면 정성 확인된 것으로 생각하고, carbon 13 labeled 내부표준물질에 의하여 정량하였고, 정량된 값은 TEQ (Toxic Equivalent) 값으로 환산되었다. 다이옥신에 대한 독성 또는 위해도 평가시(Risk evaluations), 다이옥신은 여러 개의 이성질체가 있기 때문에 2,3,7,8-TCDD를 1로 하고 다른 이성질체의 독성을 상대 평가하여 독성 등가인자(TEF : Toxic Equivalent Factor) 개념을 도입한 TEQ로 환산하여 다이옥신의 독성 또는 농도를 계산하고 있다.

TEQ = Total of

(각각의 congener 농도 × congener 별 TEF)

검량선은 Cambridge Isotope Laboratories의 EDF-9999 Method 1613 Calibration Solution을 이용하여 작성하였고, 2,3,7,8-TCDD의 경우 0.5~200 ng/mL 농도 범위에서, OCDD와 OCDF의 경우는 5.0~2000 ng/mL 농도 범위에서 작성하였다. 매일의 기기상태는 CS1을 이용하여 점검하였다.

2.4. 연구 대상 시료

대기 중에 함유된 다이옥신 측정시료는 서울 도심 지역에서 6 시료, 생활 쓰레기 소각시설 배출가스, 산업쓰레기 소각시설 배출가스 및 토양 중에 함유된 다이옥신 측정시료는 경기 인천, 수원 등지에서 각각 6 시료, 5 시료 및 12 시료를 EPA TO-9 등의 시료 채취방법에 따라 일정량의 시료를 채취하였다.

3. 결과 및 고찰

1970년대 이후 다이옥신은 중요한 환경오염 물질의 하나로 인간에 대한 위해성 평가, 배출오염원, 측정 및 분석 방법, 저감대책, 환경에서의 농도 및 인체 내의 영향 정도를 예측하기 위한 모델링 방법 등 다양한 연구가 이루어지고 있다. 환경중의 다이옥신 농도는 1920년대까지는 비교적 낮았다가 그 이후로 계속 증가하여 1970년대를 고비로 점차 낮아지고 있는 경향이 있다. 현재의 한층 강화된 다이옥신 배출 허용 기준으로 과거에 비해 다이옥신은 배출량은 획기적으로 감소된 상태이다. 그러나 여전히 우리나라의 생활 쓰레기 문제를 해결하기 위한 소각장 건설에 많은 민원과 분쟁이 야기되고 있다.

몇 가지 환경 매체들에 함유된 다이옥신 이성질체들의 분포비를 상호 비교하여 이들의 상관관계를 연구하

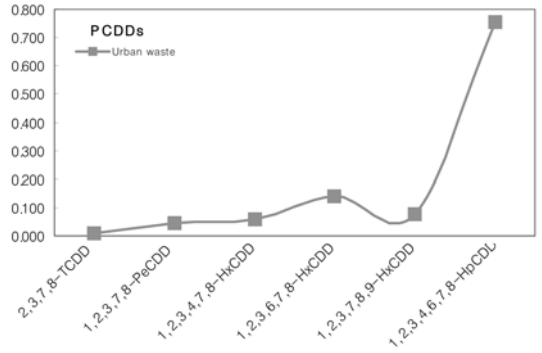


Fig. 2. The distribution curve of PCDDs in municipal waste incinerator exhausted gas to OCDD base.

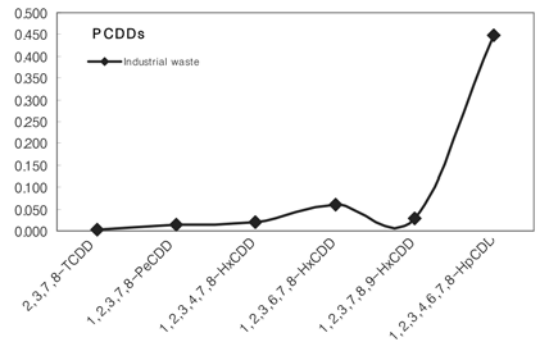


Fig. 3. The distribution curve of PCDDs in industrial waste incinerator exhausted gas to OCDD base.

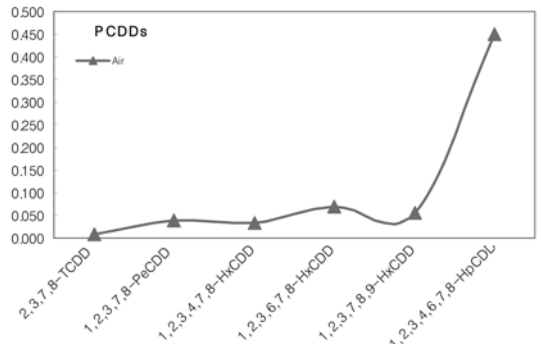


Fig. 4. The distribution curve of PCDDs in ambient air to OCDD base.

여 주 오염원의 근원지 추적을 하고자 하였다. 다이옥신류와 퓨란류를 각각 비교하였으며 우선 다이옥신류인 PCDDs는 대부분의 주 오염원 환경매체에서 가장 많이 함유되어 있는 OCDD를 기준으로 하여 각각의 이성질체들의 비율을 산정한 다음 곡선을 작성하여 보았다. Fig. 2는 생활 쓰레기 소각장 배출가스 내에 함유된 다

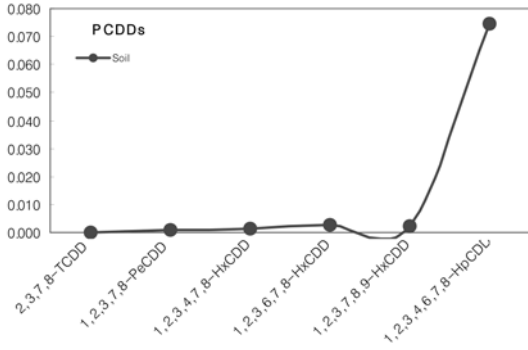


Fig. 5. The distribution curve of PCDDs in soil to OCDD base.

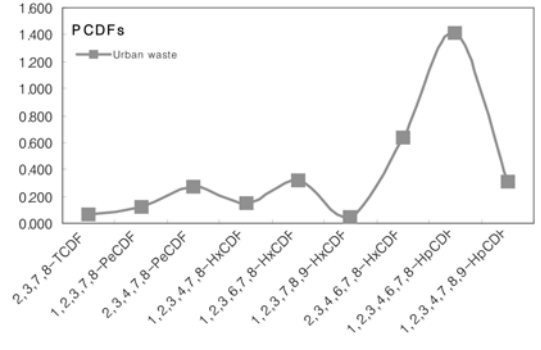


Fig. 6. The distribution curve of PCDFs in municipal waste incinerator exhausted gas to OCDD base.

이옥신류 이성질체들의 분포 곡선이며, Fig. 3, 4 그리고 5는 각각 산업폐기물 소각장 배출가스, 대기 그리고 토양에서의 분포곡선을 나타내었다. 비록 산업폐기물의 경우 소각대상물질에 따라 현저히 다른 경우가 있으리라 예상되지만, 본 연구에서는 그림들에서 보는 바와 같이 곡률의 형태나 비율이 산업폐기물 소각장 배출가스와 대기 시료에서 거의 일치함을 볼 수 있다. 한편, 생활쓰레기 소각장 배출 가스의 경우 곡률은 유사한 형태를 보이고 있으나 각 이성질체의 비율은 다소 다르게 나타나고 있다. 이들 곡률에 대한 수식학적 해석이 수반되면 더욱 좋은 결과를 유추할 수 있을 것이지만 본 연구실에서는 이러한 곡률의 수식을 위한 어떠한 대책이 없기 때문에 가시적인 유추만을 진행할 수밖에 없었다. 다만 결과들을 비교해 볼 때 비록 생활 쓰레기 소각장의 배출 가스가 대기 오염에 어느 정도 기인한다는 것을 배제 할 수는 없지만 산업 폐기물 소각장의 배출 가스가 대기 오염에 보다 더 영향을 미친다는 것을 유추할 수 있었다. 즉 대기 오염의 주 원인은 생활 쓰레기 소각장 보다는 산업폐기물 소각장에 보다 의존적임을 보여주고 있다. 다만 산업 폐기물 소각시설이 서울 도심에는 없기 때문에 대기 중의 다이옥신류 이성질체들이 산업 폐기물 소각장 배출가스 중의 농도비율이 유사하게 나타나는 것은 자동차 배기가스가 원인이거나 아니면 장거리 이동에 의한 결과일 것으로 생각된다. 토양의 경우에는 곡률의 모양은 비슷하지만 비율에서는 상당한 차이를 보였다. 따라서 OCDD의 경우 다른 PCDDs에 비해 비교적 안정하며 OCDD를 제외한 다른 PCDDs 이성질체들의 자연 분해율이 비슷함을 유추할 수 있었다.

다음 PCDFs를 비교하여 보았으며 이때에도 OCDD를 기준으로 하여 그 비율과 그에 대한 곡률을 나타내

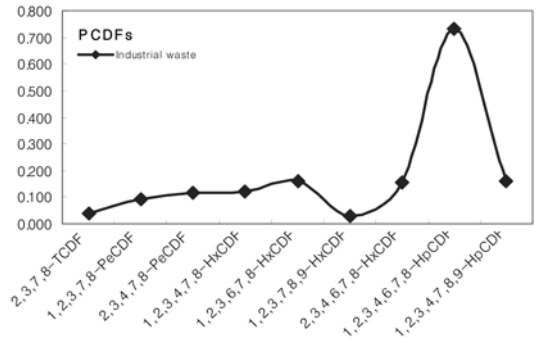


Fig. 7. The distribution curve of PCDFs in industrial waste incinerator exhausted gas to OCDD base.

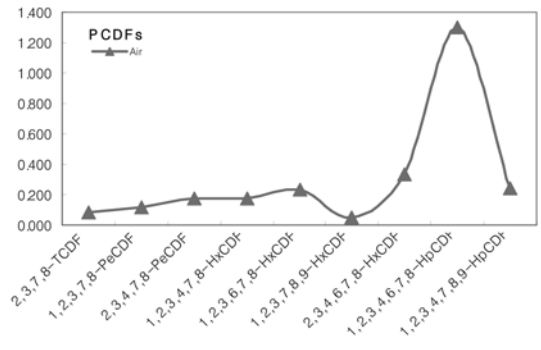


Fig. 8. The distribution curve of PCDFs in ambient air to OCDD base.

어 보았다. PCDDs에서와 마찬가지로 Fig. 6~8 그리고 9는 각각 생활 쓰레기 소각장과 산업폐기물 소각장의 배출가스, 대기 그리고 토양에서의 PCDFs의 이성질체 조성비를 나타내어 보았다. 그림에서 보는 바와 같이 PCDFs 역시 PCDDs와 마찬가지로 산업폐기물 소각장 배출 가스와 대기의 곡률 및 비율이 유사함을 알 수 있었다. 생활 쓰레기 소각장 배출 가스 역시 PCDDs에서

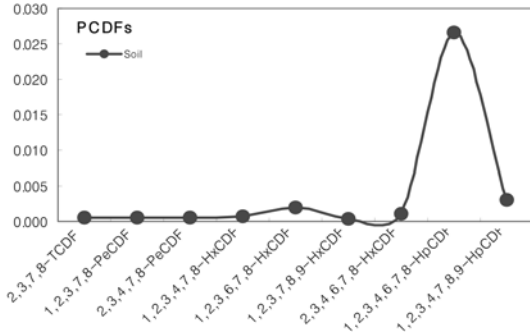


Fig. 9. The distribution curve of PCDFs in soil to OCDD base.

의 경우와 마찬가지로 비슷한 곡률을 보이기는 하지만 다소 차이가 있음을 알 수 있었으며 비율 역시 차이를 보여 PCDDs의 결과와 일치함을 알 수 있었다. 토양 시료의 경우도 PCDDs의 결과와 마찬가지로 곡률은 유사하지만 비율도 PCDDs 보다는 그 차이가 다소 작기는 하지만 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.

위와 같은 결과들로부터 대기중 다이옥신류의 오염은 생활쓰레기 소각장보다는 산업폐기물 소각장에 좀더 의존적임을 알 수 있으며 토양의 경우에는 자연분해에 의한 요소를 감안할 때 비교에는 다소 무리가 있으나 PCDDs와 PCDFs의 비교 결과들로부터의 곡률이 유사함을 볼 때 주 오염원이 소각장 배출 가스임을 추정할 수 있었다. 비록 이 결과들은 자동차 배기가스 등의 다른 오염원들도 조사하는 보완점이 필요하기는 하지만 현재의 결과들을 토대로 추정하여 볼 때 대기 중의 다이옥신은 주오염원이 산업폐기물 소각장임을 추론할 수 있었으며 토양 역시 비록 자연분해의 요소가 있다 하더라도 주오염원은 소각장 배출가스임을 추정할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 산업 폐기물 소각장 배출 가스, 생활

쓰레기 소각장 배출 가스, 대기 그리고 토양 시료로부터 다이옥신의 이성질체 분포에 대한 상관성을 비교하여 환경 중에 노출되는 주 오염원의 추적에 대해 연구하였다. PCDDs와 PCDFs를 OCDD를 기준으로 하여 그 비율에 기초하여 곡선을 작성하여 그 형태로부터 유사성을 비교한 결과 산업폐기물 소각장 배출 가스와 대기 중에서의 이성질체 분포 곡률과 비율이 거의 일치함을 볼 수 있다. PCDDs와 PCDFs의 결과를 비교하였을 때 서로 같은 곡률과 비율에 대한 결론을 나타내었으며 따라서 환경 중에 노출되는 다이옥신은 생활 쓰레기 소각장 배출 가스보다는 산업 폐기물 소각장 배출가스에 좀더 의존적임을 알 수 있었다. 토양 시료의 경우 농약 등 다른 오염원의 가능성 및 자연 분해 정도를 배제할 수는 없지만 곡률의 형태는 소각장 배출가스들과 유사함을 보여 토양 오염 또한 소각장 배출 가스들에 기인함을 유추할 수 있었다.

참고문헌

1. J. Huff, *Chemosphere*, **25**, 173-176(1992).
2. R. D. Hinsdill, D. L. Couch and R. S. Speirs, *Environ. Pathol. Toxicol.*, **4**, 401-412(1980).
3. 장성기, 신선경, *Anal. Sci & Tech.*, **12**(3), 27A-46A (1999).
4. R. J. Kociba, D. G. Keyes, J. E. Bater, R. M. Carreon, C.E. Wade, *Toxicol. Appi. Pharmacl.*, **46**, 279(1978).
5. D. G. Keyes, J. S. Holler, D. F. Groce, *Environ. Toxicol. Chem.*, **5**, 355(1986).
6. Yunje Kim, S. Y. Lee, and M. S. Kim, *Chemosphere*. **43**, 501(2001).
7. 안윤경, 신정화, 유선영, 김지형, 홍종기, *Anal. Sci & Tech.*, **18**(1), 13-22(2005).