

열공정에서 페놀류로부터 Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs)과 Polychlorinated dibenzofurans(PCDFs)의 생성에 관한 연구 [I]

류재용[†] · 서정민* · 박정호**

대구경북연구원 환경연구팀 · *국립 부산대학교 지역환경시스템전공 · **국립 진주산업대학교 환경공학과

(2006년 2월 17일 접수, 2006년 4월 27일 채택)

A Study of Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs) and Polychlorinated dibenzofurans(PCDFs) Formation from Phenols in Thermal Process [I]

Jae-Yong Ryu · Jeong-Min Suh* · Jeong-Ho Park**

Environmental Research Team, Daegu-Gyeongbuk Development Institute

**Department of Regional Environmental System, Pusan National University*

***Department of Environmental Engineering, Jinju National University*

ABSTRACT : Homologue and isomer patterns of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans(PCDFs) congeners formed from phenols in the gas-phase at 600~700°C and via particle-mediated reactions at 400°C were studied in an isothermal flow reactor. A mixture of 20 phenols in relative concentrations found in a municipal waste incinerator(MWI) stack gas was used for this study. PCDDs and PCDFs homologue and isomer patterns obtained from the phenol. From the phenol experiments, gas-phase formation at 600~700°C favors PCDFs formation whereas particle-mediated formation at 400°C favors PCDDs formation. DD and DF were most abundant homologue groups, PCDDs and PCDFs homologue fraction decreased with increasing number of chlorine substituents. PCDDs and PCDFs homologue and isomer fractions were almost constant from gas-phase formation and particle-mediated formation. Unsubstituted phenol, which was present in high concentration, played a significant role in the formation of PCDD/Fs congeners under both sets of experimental conditions.

Key Words : PCDDs, PCDFs, Chlorinated Phenols, Homologue & Isomer Patterns

요약 : 페놀류 전구물질로부터 형성된 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs)와 dibenzofurans(PCDFs)의 모든 동족체와 이성질체의 경향을 페놀과 19개의 염화페놀류의 분포를 이용하여 연구하였다. 실험은 400°C (particle-mediated formation)와 600~700°C (gas-phase formation)에서 각각 행하여 졌으며, 운반가스로 사용된 가스의 조성은 92%의 질소와 8%의 산소를 사용하였다. 염소기가 없는 dibenzo-*p*-dioxin(DD)와 dibenzofuran(DF)를 포함한 모든 종류의 PCDDs와 PCDFs의 동족체와 이성질체들이 20개의 페놀류를 혼합하여 사용한 본 실험으로부터 얻어졌다. 가스상 실험은 PCDFs가 많이 생성하였고, 입자상 실험에서는 PCDDs를 많이 생성 하였다. 가장 많이 생성된 동족체는 각각 DD와 DF였으며, 염소기의 숫자가 증가할수록, 동족체의 생성량은 감소하였다. 하지만 가스상과 입자상 실험에서 얻어진 PCDDs와 PCDFs의 동족체와 이성질체의 분포는 거의 항상 일정하였다. 고농도로 존재하는 페놀과 적은수의 염소기를 가지고 있는 염화 페놀류의 농도가 가스상과 입자상에서 발생하는 PCDDs와 PCDFs의 분포에 아주 중요한 역할을 하였다.

주제어 : 다이옥신, 퓨란, 염화페놀, 동족체와 이성질체 분포

1. 서론

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs)과 polychlorinated dibenzofurans(PCDFs)은 주로 두개의 주요 생성기작을 통해서 폐기물 소각로와 같은 연소공정 으로부터 발생한다. 그중 하나는 전구물질로부터 생성되는 것이고, 다른 하나는 *de novo* 공정 이라고 불리는 생성기작에 의해서 만들어 진다. 전구물질에 의한 생성은 주로 페놀류와 벤젠류로부터,^{1~3)} 650°C부

근의 고온 영역과⁴⁾ 200~500°C의 저온영역에서 축매의 도움으로 발생된다.⁵⁾ *De novo* 공정은 200~500°C 부근의 저온영역에서 페놀류나 벤젠류와 같은 전구물질 없이, 오직 산소와 축매의 존재하에서 탄소로부터 발생 하는 것으로 알려져 있다.^{6~8)} 이들 외에도 또 다른 주요한 생성기작으로 염소화반응^{9,10)}과 탈염소화반응¹¹⁾을 들 수가 있다. 이상과 같은 생성기작에 근거를 두고 가장 우세한 형성 경로를 찾기 위해서 많은 연구가 진행되어 왔지만, 아직도 많은 토론의 여지가 남아 있다.

다이옥신의 이성질체 경향은 형성 메카니즘에 따라서는 차이가 있으나, 연소로내의 온도, 체류가스 속도 등과 같은 연

[†] Corresponding author
E-mail: jyryu@dgi.re.kr
Tel: 053-770-5112

Fax: 053-770-5069

소 조건에 상관없이 거의 일정 하다고 알려져 있다.^{10,12-16)} 예를 들면, 염소화 반응과 탈염소화 반응에 의해서 생성된 다이옥신의 이성질체 경향은 각각의 서로 다른 특성을 가지고 있다.^{8,10,11)}

지금까지 페놀류들은 다이옥신의 형성에 있어서 매우 중요한 전구물질로 알려져 있고,¹⁷⁾ 이들은 또한 폐기물 소각로에서 가장 흔히 발견되는 방향족 화합물중의 하나이기도 하다.¹⁸⁾ 그러나 지금까지의 페놀류 전구물질로부터의 연구는 주로 염소기를 많이 가지고 있는 염화페놀류에 집중 되어 온 것도 사실이다.^{16,19-23)} 하지만 실제 소각로에서는 페놀 또는 적은 수의 염소기를 가진 페놀류들의 농도가 훨씬 높은 것으로 보고되고 있으며,^{14,15,24-26)} 모든 페놀류에서 발생된 다이옥신의 동족체와 이성질체 분포에 대한 연구가 선진국에서는 많이 진행되고 있으나, 우리나라에서는 이에 대한 연구가 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 가장 중요한 전구물질로 알려진 모든 페놀류로부터 가스상과 입자상에서 발생하는 다이옥신류들의 동족체와 이성질체들의 경향과 다이옥신 생성에 있어서 페놀류들의 역할을 조사하였다. 이들의 분포 경향은 연소 공정에서 다이옥신의 생성경로 규명의 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 가스공급부, 반응물 증발부, 가열반응부 및 가스포집부의 네 부분으로 구성하였다. 실험은 전기로안의 직경 1.7 cm와 길이 40 cm의 수직으로 설치된 석영관에서 수행하였다. 모든 페놀류를 포함한 벤젠 용액은 micro-syringe pump (Sage Instruments, model 341B-Boston, MA)에 의해서 증발부로 주입을 하였으며, 그곳에서 바로 기화하여, 질소(92%)와 산소(8%)의 혼합 가스에 의해서 가열반응기 안으로 주입하였다. 그 결과, 가스상에서의 가스 몰 구성 성분은 질소 91%, 산소 7.9%, 벤젠 0.7% 그리고 페놀류가 0.4%였다. 입자상 실험은 페놀류로부터 입자상에서 다이옥신의 생성을 보기 위해 CuCl₂와 SiO₂로 구성된 1 g(1 cm)의 입자들을 Fig. 1에서 나타낸 것처럼 반응기의 중앙에 위치하도록 하였다. SiO₂는 순도 99.6%, 325 mesh(Aldrich Chemicals)를 사용하였으며, CuCl₂는 순도 99.999%(Aldrich Chemicals) 이상인 0.5%(Cu 질량기준)를 사용하였다. 실험은 240분 동안 세번씩 행해졌다.

반응 후에 gas와 검댕은 dichlororomethane trap을 이용하여 포집하였다. CuCl₂와 SiO₂로 구성된 입자들을 반복해서 세척하였다. 이들 세척용액과 dichlororomethane 용액은 합쳐지고, 검댕을 제거하기 위해서 여과를 거친 후에 샘플은 가스 크로마토 그래프(GC/MS, HP 6890, 5973 mass selective detector-EI type)로 분석 하였다. 이때 칼럼은 HP-5MS capillary column을 이용하였으며, 정성분석을 위해서 HP-5MS ca-

pillary column과 유사한 DB-5 컬럼의 체류시간을 참고하였고 최종적으로는 75가지의 PCDDs와 135가지의 PCDFs 표준물질을 페놀류를 이용한 가스상 실험으로부터 제조하여 사용하였다. 그리고 DD와 DF를 PCDDs와 PCDFs에 대한 universal R.F로 사용하였다. 상세한 내용은 참고문헌에 설명되어 있다.^{9,27)}

2.2. 실험에 사용된 페놀

실험은 일반적인 도시 소각로의 배출가스에서 발생하는 모든 페놀류들의 분포^{14,15,26,28,29)}와 같은 몰 분포를 벤젠 용매에 녹여서 실험을 하였다. 전구물질로 사용된 모든 페놀류는 Aldrich Chemical(미국)로부터 구입 하였으며, 이들 몰 분포를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 염소기가 없는 페놀 농도가 전체 페놀류들의 약 90% 이상을 차지함을 알 수 있다. 높은 농도의 염화페놀류로는 2-chlorophenol(2-CP), 4-chlorophenol(4-CP), 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP), 2,4,6-trichlorophenol(2,4,6-T3CP), 2,3,4,6-tetrachlorophenol(2,3,4,6-T4CP) and pentachlorophenol(PCP) 등이 있다.

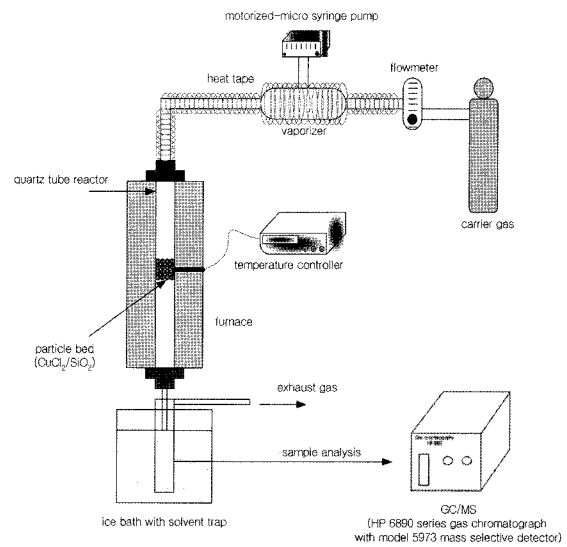


Fig. 1. Experimental apparatus.

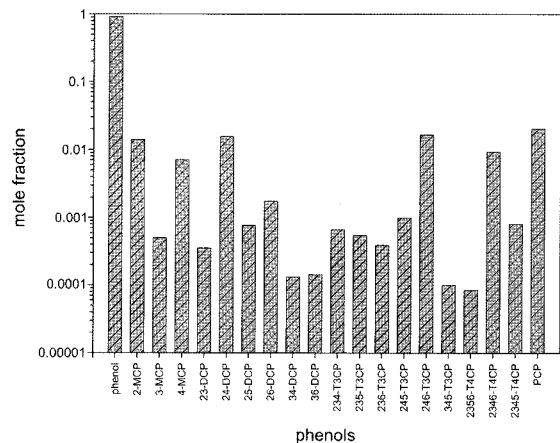


Fig. 2. Distribution of phenols used in this study.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐놀에서 다이옥신과 퓨란 발생량

폐놀류의 가스상 및 입자상 실험조건에서 전체 PCDDs와 PCDFs의 동족체 발생량(DD와 DF 포함)을 Fig. 3에 나타내었다. 발생량은 주입된 폐놀량이 (PC)DDs와 (PC)DFs로 생성될 때 폐놀의 % 변환량을 나타낸 것이다. 반복적인 실험으로부터 생성된 (PC)DDs와 (PC)DFs의 평균값과 ±1 표준편차를 함께 나타내었다. 가스상 실험에서 DD와 PCDDs의 평균 생성량은 각각 0.000038%와 0.00071%였으며, DF와 PCDFs의 평균 생성량은 각각 1.9%와 0.13%였다. 그리고 입자상 실험에서의 DD와 PCDDs의 평균 생성량은 각각 0.029%와 0.031%였으며, DF와 PCDFs의 평균 생성량은 각각 0.74%와 0.080%였다. 가스상과 입자상의 2개의 실험조건에서 생성된 DF 발생량은 전체 PCDFs 보다 훨씬 컸으며, 폐놀류에서 생성되는 퓨란류 중에서 가장 큰 동족체임을 알 수 있었다. 하지만 DD는 전체 PCDDs 보다도 조금 적게 생성되었다. 따라서 염소기가 없는 폐놀이 DF 생성에 있어서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.

DD와 PCDDs는 400℃의 입자상 실험에서 많이 발생하였으나, DF와 PCDFs는 600~700℃의 가스상 실험에서 많이 발생하였으며, 가스상 실험에서의 DF 생성량은 입자상 실험에서의 발생량 보다 약 세배 정도 높았다. 이는 가스상 실험 조건에서 용매로 사용된 벤젠이 고온에서 폐놀을 생성시키며, 이 폐놀은 다시 DF를 생성시킨다고 알려져 있으나, 입자상 실험조건에서는 벤젠은 폐놀을 생성시키지 않고 염화벤젠과 염화에틸렌을 생성시킨다고 알려져 있다.^{27,30)}

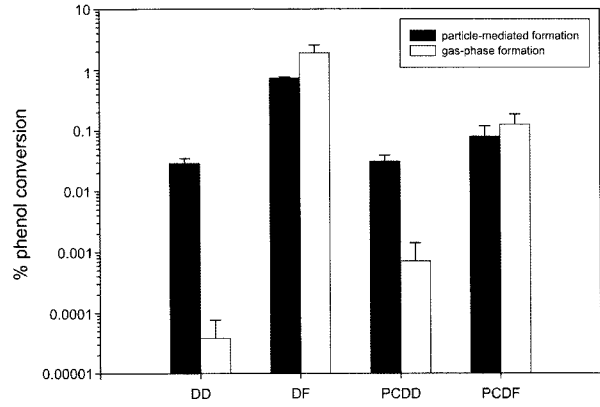


Fig. 3. Yields of Dioxins and Furans.

협에서의 발생량 보다 약 세배 정도 높았다. 이는 가스상 실험 조건에서 용매로 사용된 벤젠이 고온에서 폐놀을 생성시키며, 이 폐놀은 다시 DF를 생성시킨다고 알려져 있으나, 입자상 실험조건에서는 벤젠은 폐놀을 생성시키지 않고 염화벤젠과 염화에틸렌을 생성시킨다고 알려져 있다.^{27,30)}

3.2. 다이옥신과 퓨란의 동족체 분포

Fig. 4에서 폐놀류에서 DD와 DF를 포함하여 Mono-로부터 Octa-까지 모든 다이옥신과 퓨란류 동족체들이 생성된 것

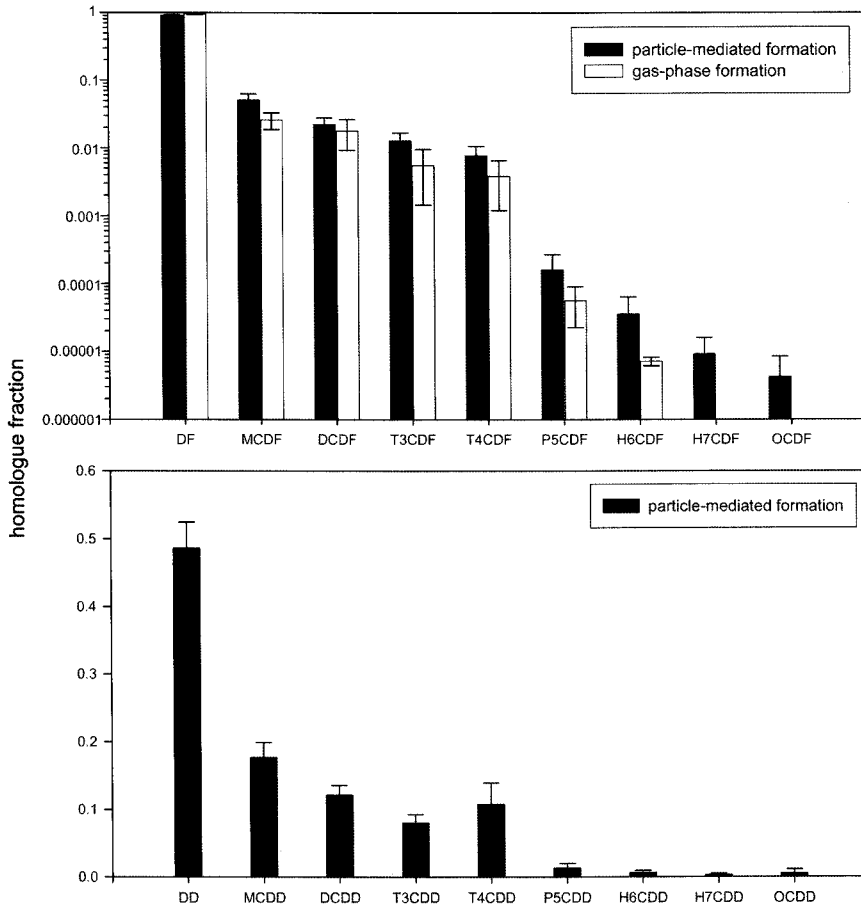


Fig. 4. Homologue patterns of dioxins and furans.

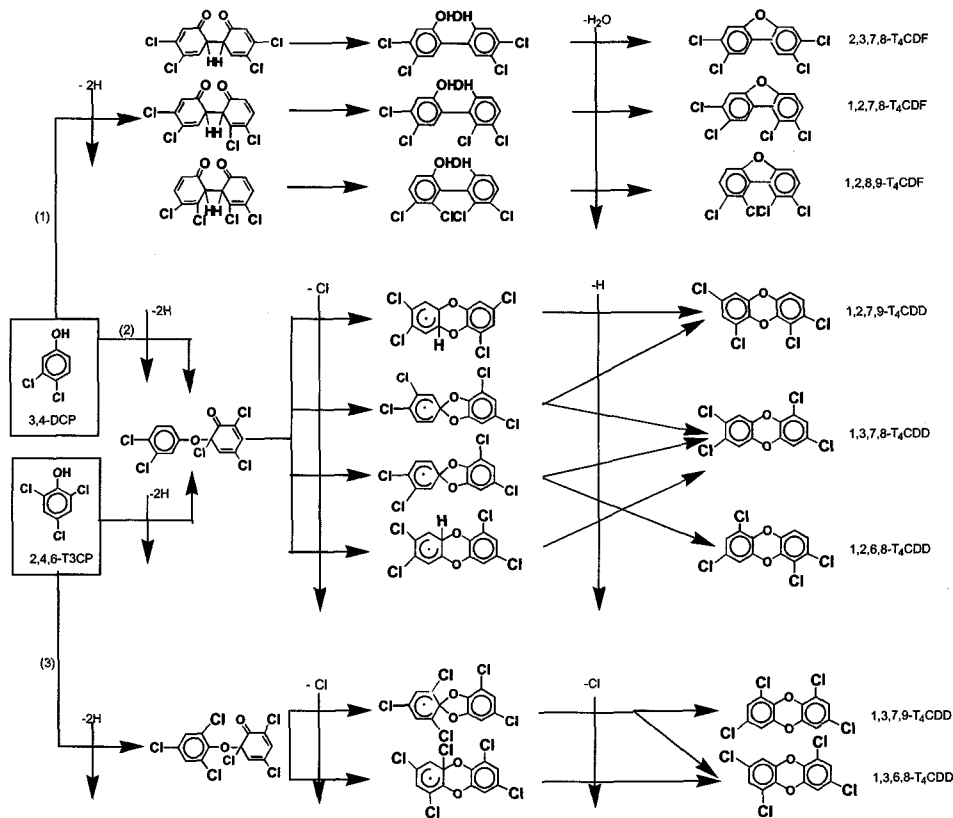


Fig. 5. PCDD/F formation pathways from phenols.

을 알 수 있다. 여기서 가스상 실험에서 생성된 PCDDs는 너무나 적게 생성되었으며, 가스상에서 PCDDs의 생성은 중요한 생성 기작이 아니기 때문에 Fig. 4에 나타내지 않았다. 가스상과 입자상 실험에서 페놀류로부터 생성된 PCDFs의 동족체 분포는 거의 일정함을 알 수 있다. 두 개의 서로 다른 실험조건에서 DF는 전체 퓨란 생성량의 약 95%와 90%를 각각 차지하였다. 이는 실제 소각로에서 측정되는 DF의 분포와 거의 일치하였다. Wikstrom과 Marklund¹⁵⁾는 도시 소각로에서 DF의 분포는 전체 퓨란중에서 거의 99%를 차지한다고 발표 한 바가 있다(Wikstrom과 Marklund, 2000). 가스상과 입자상에서 생성된 PCDFs의 동족체 분포는 염소기가 많을수록 감소한다는 것을 알 수 있다. 입자상 실험에서 DD의 분포는 전체 다이옥신 생성량 중에서 약 49%를 차지하였으며, PCDDs도 역시 PCDFs의 동족체 분포와 같이 염소기가 많을수록 감소한다는 것을 알 수 있었다. PCDFs의 동족체 분포에서 알 수 있듯이, 입자상 실험에서의 경우와는 달리, 가스상 실험조건에서는 H₇CDF와 OCDF는 측정되지 않았으며, 입자상 실험에서 생성된 PCDFs 생성물이 가스상에서 생성된 것보다 더 많은 염소기를 가지고 있음을 알 수 있었고, 또한 PCDDs가 PCDFs보다 더 많은 염소기를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 페놀류의 전구물질로부터 발생하는 다이옥신과 퓨란의 동족체 분포는 거의 일정하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 이 결과에서 보여 주듯이 페놀은 DF의 형성에 아주 중요한 전구물질 역할을 하는 것으로 사료된다.

3.3. 다이옥신과 퓨란의 이성질체 분포

PCDDs와 PCDFs의 형성에 있어서 페놀의 역할을 평가하기 위해서 폐놀류에서 생성된 PCDDs와 PCDFs의 모든 이성질체를 파악하여 폐놀류로부터 어떤 이성질체가 많이 발생하는지를 조사 하였다. 폐놀류에서 다이옥신과 퓨란류가 어떻게 생성되는지를 쉽게 설명하기 위해서 Fig. 5에 3,4-염화페놀과 2,4,6-염화 페놀로부터의 PCDDs와 PCDFs의 형성 경로를 나타내었다. Fig. 5에서, 형성 경로 (1)은 두 개의 3,4-염화페놀 분자로 부터 2,3,7,8-, 1,2,7,8-, 1,2,8,9-T₄CDF 생성을 나타낸 것인데, 퓨란의 생성에 있어서는 염소기의 분리 없이 반응이 일어나고, 생성물이 네 개의 염소기를 그대로 가지고 있다. 생성 경로 (2)와 (3)은 다이옥신의 생성 경로를 나타낸 것으로, 한 개 혹은 두 개의 염소기를 잃으면서 생성된다. 그리하여 경로 (2)에 나타내었듯이, 한개의 염소기를 잃음으로서 3,4-염화페놀과 2,4,6-염화 페놀은 1,2,7,9-, 1,3,7,8-, 1,2,6,8-T₄CDD를 생성시킨다. 경로 (3)은 두개의 염소기들을 잃으면서, 두개의 2,4,6-염화페놀 분자에 의해서 1,3,6,8-과 1,3,7,9-T₄CDD를 생성시킨다. 그리고 추측의 존재 하에서 다이옥신류의 생성 경로는 (2)가 (3)보다 우세하다고 보고되어 있다.^{27,31)}

이들의 형성 경로에서 알 수 있듯이, 퓨란류의 생성은 페놀을 구성하고 있는 탄소 중에서 적어도 한 개의 *ortho*-위치(2-, 또는 6-)에는 염소기가 없어야 가능하며, 다이옥신류의 생성을 위해서는 적어도 한 개의 염소기가 *ortho*- 위치에 있어야만 한다는 것을 알 수 있다. 따라서 두 개의 염소기

Table 1. PCDF congeners from phenol precursors by no chlorine loss

	ph	2-CP	3-CP	4-CP	23-DCP	24-DCP	25-DCP	34-DCP	35-DCP	234-T ₃ CP	235-T ₃ CP	245-T ₃ CP	345-T ₃ CP	2345-T ₄ CP
phenol	DF													
2-CP	4	46												
3-CP	1, 3	16, 36	17, 19, 37											
4-CP	2	26	18, 27	28										
23-DCP	34	346	347, 349	348	3467									
24-DCP	24	246	247, 249	248	2467	2468								
25-DCP	14	146	147, 149	148	1467	1468	1469							
34-DCP	12, 23	126, 236	127, 129, 237, 239	128, 238	1267, 2367	1268, 2368	1269, 1478	1278, 1289, 2378						
35-DCP	13	136	137, 139	138	1367	1368	1369	1279, 1378	1379					
234-T ₃ CP	234	2346	2347, 2349	2348	23467	23468	23469	23478, 23489	23479	234678				
235-T ₃ CP	134	1346	1347, 1349	1348	13467	13468	13469	13478, 13489	13479	134678	134679			
245-T ₃ CP	124	1246	1247, 1249	1248	12467	12468	12469	12478, 12489	12479	124678	124679	124689		
345-T ₃ CP	123	1236	1237, 1239	1238	12367	12368	12369	12378, 12389	12379	123678	123679	123689	123789	
2345-T ₄ CP	1234	12346	12347, 12349	12348	123467	123468	123469	123478, 123489	123479	1234678	1234679	1234689	1234789	OCDF

를 *ortho*- 위치에 가지고 있는 페놀류들은 퓨란류들을 생성시킬 수 없고, 또한 *ortho*- 위치에 염소기가 없는 페놀류들은 다이옥신류를 발생시킬 수가 없다. 이 생성기작에 따라 페놀류의 조합으로부터 생성가능한 다이옥신과 퓨란류들을 Table 1~3에 나타내었다. Table 1은 Fig. 5의 생성경로 (1)에 의해서 페놀류들의 조합으로부터 생성되는 모든 퓨란류들의 이성질체를 나타내었고, Table 2는 Fig. 5의 생성경로 (2)에 의해서 페놀류들의 조합으로부터 생성되는 모든 다이옥신류들의 이성질체를 나타내었고, Table 3은 Fig. 5의 생성경로 (3)에 의해서 페놀류들의 조합으로부터 생성되는 모든 다이옥신류들의 이성질체를 나타낸 것이다.

실험에서 얻어진 PCDDs와 PCDFs의 이성질체 분포를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. 가스상에서 PCDDs는 매우 적게 생성되었기 때문에 여기서는 입자상에서 생성된 PCDDs의 이성질체 분포만을 나타내었다. 본 연구의 분석 방법에 의해서 분리 되지 않은 이성질체들은 함께 그룹화 시켰다. Fig. 6과 7의 매우 작은 표준편차에서 알 수 있듯이, 반복된 실험에서 얻어진 PCDDs와 PCDFs의 이성질체 분포는 거의 일정하였다. 그리고 가스상과 입자상의 서로 다른 실험조건에서 얻어진 PCDFs 이성질체의 분포 또한 거의 일정함을 알 수 있

었다. 가스상 실험에서 H7CDF 이성질체는 검출이 되지 않았다.

Fig. 6의 PCDDs 분포에서, 각각의 동족체중 가장 많이 생성된 이성질체들은 2-MCDD, 1,3-DCDD, 1,2,3-T₃CDD, 1,2,6,9/1,2,3,4/1,2,3,6-T₄CDD, 1,2,3,4,7-P₅CDD, 1,2,3,4,6,8-H₆CDD와 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD였다. 우세한 2-MCDD, 1,3-DCDD, 1,2,3-T₃CDD 형성에서 알 수 있듯이 그룹으로 지어진 1,2,6,9/1,2,3,4/1,2,3,6-T₄CDD의 경우도 이 피크는 거의 대부분 1,2,3,4-T₄CDD인 것으로 사료된다. 한 개의 염소기의 분리가 우세하다는 가정 하에서,^{27,32)} 2-MCDD는 페놀과 2,4-염화페놀의 반응에 의해서 생성된 것으로 보여지며, 1,3-DCDD는 페놀과 2,4,6-염화 페놀의 반응에 의해서 생성된 것으로 사료된다. 그리고 1,2,3-T₃CDD의 경우는 페놀과 2,3,4,5-염화 페놀의 반응에 의해서 생성되었으며, 1,2,3,4-T₄CDD는 페놀과 2,3,4,5,6-염화 페놀의 반응에 의해서 생성되었다고 볼 수 있다. 1,2,3,4,7-P₅CDD는 4-염화페놀과 2,3,4,5,6-염화페놀의 반응에 의해서, 그리고 1,2,3,4,6,8-H₆CDD는 2,4-염화페놀과 2,3,4,5,6-염화 가장 우세한 T₄CDF 이성질체는 가스상과 입자상의 모든 실험조건에서 2,4,6,7-/2,3,4,9-/1,2,3,4-/1,4,6,9-T₄CDF였다. 그리고 P₅CDF 이성질체에 대해서는 입자상 실험에서는 1,2,3,4,8-

Table 2. PCDD congeners from phenol precursors by one chlorine loss.

	P	2-CP	3-CP	4-CP	34-DCP	35-DCP	345-T ₃ CP	23-DCP	24-DCP	25-DCP	234-T ₃ CP	235-T ₃ CP	245-T ₃ CP	2345-T ₄ CP
2-CP	DD	1	1, 2	2	12, 23	13	123							
23-DCP	1	16, 19, 12	16, 19, 17, 18	17, 18	126, 129, 236	136, 139	1236, 1239	126, 129						
24-DCP	2	17, 18, 13	17, 18, 27, 28	27, 28	127, 128, 237	137, 138	1237, 1238	127, 128, 136, 139	137, 138					
25-DCP	2	17, 18, 14	17, 18, 27, 28	27, 28	127, 128, 237	137, 138	1237, 1238	127, 128, 146	137, 138, 147					
234-T ₃ CP	12	123, 126, 129	126, 129, 127, 128	127, 128	1267, 1289, 1278	1268, 1279	12367, 12389	1236, 1239, 1267, 1289	1237, 1238, 1268, 1279	1237, 1269	12367, 12389			
235-T ₃ CP	13	124, 136, 139	136, 139, 137, 138	137, 138	1268, 1279, 1378	1368, 1379	12368, 12379	1268, 1279, 1246, 1249	1368, 1379, 1247, 1248	1247, 1248, 1369	12368, 12379, 12467, 12489	12468, 12479		
245-T ₃ CP	23	124, 236	236, 237	237	1278, 2378	1378	12378	1278, 1246, 1249	1378, 1247, 1248	1247, 1248, 1478	12378, 12467, 12489	12468, 12479, 12478	12478	
26-DCP	1	16, 19	16, 19, 17, 18	17, 18	126, 129, 236	136, 139	1236, 1239	126, 129	136, 139	146	1236, 1239	1246, 1249	1246, 1249	12346
236-T ₃ CP	12, 14	126, 129, 146	126, 129, 146, 127, 128, 147	127, 128, 147	1267, 1289, 1269, 1278, 1478	1268, 1279, 1369	12367, 12389, 12369	1267, 1289, 1269	1268, 1279, 1369	1469, 1269	12367, 12389, 12369	12467, 12489, 12469	12467, 12489, 12469	123467, 123469
246-T ₃ CP	13	136, 139	136, 139, 137, 138	137, 138	1268, 1279, 1378	1368, 1379	12368, 12379	1268, 1279	1368, 1379	1369	12368, 12379	12468, 12479	12468, 12479	123468
2345-T ₄ CP	123	1234, 1236, 1239	1236, 1239, 1237, 1238	1237, 1238	12367, 12389, 12378	12368, 12379	123678, 123789	12346, 12367, 12389	12368, 12379, 12347	12369, 12347	123467, 123678, 123789	123679, 123689, 123468	124678, 124789, 123478	1234678
2346-T ₄ CP	123, 124	1236, 1239, 1246, 1249	1236, 1239, 1237, 1238, 1246, 1249, 1247, 1248	1237, 1238, 1247, 1248	12367, 12389, 12467, 12468, 12378, 12478	12368, 12379, 12468, 12479	123678, 123789, 123679, 123689	12367, 12389, 12467, 12489	12368, 12379, 12468, 12479	12369, 12469	123678, 123789, 123679, 123689	123679, 123689, 124679, 124689	123679, 123689, 124679, 124689	1234678, 1234679
2356-T ₄ CP	124	1246, 1249	1246, 1249, 1247, 1248	1247, 1248	12467, 12489, 12478	12468, 12479	123679, 123689	12467, 12489	12468, 12479	12469	123679, 123689	124679, 124689	124679, 124689	1234679
PCP	1234	12346	12346, 12347	12347	123467, 123478	123468	1234678	123467	123468	123469	1234678	1234679	1234679	OCDD

Table 3. PCDD congeners from phenol precursors by two chlorine losses

	2-CP	23-DCP	24-DCP	25-DCP	26-DCP	234-T ₃ CP	235-T ₃ CP	236-T ₃ CP	245-T ₃ CP	246-T ₃ CP	2345-T ₄ CP	2346-T ₄ CP	2356-T ₄ CP	PCP
	DD													
23-DCP	1	16, 19												
24-DCP	2	17, 18	27, 28											
25-DCP	2	17, 18	27, 28	27, 28										
26-DCP	1	16, 19	17, 18	17, 18	16, 19									
234-T ₃ CP	12	126, 129	127, 128	127, 128	126, 129	1267, 1289								
235-T ₃ CP	13	136, 139	137, 138	137, 138	136, 139	1268, 1279	1368, 1379							
236-T ₃ CP	12, 14	126, 129, 146	127, 128, 147	127, 128, 147	126, 129, 146	1267, 1289, 1269	1268, 1279, 1369	1267, 1269, 1469						
245-T ₃ CP	23	236	237	237	236	1278	1378	1278, 1478	2378					
246-T ₃ CP	13	136, 139	137, 138	137, 138	136, 139	1268, 1279	1368, 1379	1268, 1279, 1369	1378	1368, 1379				
2345-T ₄ CP	123	1236, 1239	1237, 1238	1237, 1238	1236, 1239	12367, 12389	12368, 12379	12367, 12389, 12369	12378	12368, 12379	123678, 123789			
2346-T ₄ CP	123, 124	1236, 1239, 1246, 1249	1237, 1238, 1247, 1248	1237, 1238, 1247, 1248	1236, 1239, 1246, 1249	12367, 12389, 12467, 12479	12368, 12379, 12468, 12479	12367, 12369, 12389, 12467, 12489, 12469	12378, 12478	12368, 12379, 12468, 12479	123678, 123789, 123679, 123689	123678, 123789, 123679, 124679, 124689		
2356-T ₄ CP	124	1246, 1249	1247, 1248	1247, 1248	1246, 1249	12467, 12489	12468, 12479	12467, 12489, 12469	12478	12468, 12479	123679, 123689	123679, 123689	124679, 124689	
PCP	1234	12346	12347	12347	12346	123467	123468	123469, 123467	123478	123468	1234678	1234678, 1234679	1234679	OCDD

페놀의 반응에 의해서, 그리고 1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD는 2,3,4,5-염화페놀과 2,3,4,5,6-염화페놀의 반응에 의해서 생성되었다고 볼 수 있다. 물론 2개의 염소기의 분리에 의해서도 이들 주요 다이옥신들이 생성될 수도 있다. 예를들면, 1,2,3,4-T₄CDD는 2-염화페놀과 2,3,4,5,6-염화페놀의 반응에 의해서, 그리고 1,2,3,4,7-P₅CDD는 2,4-염화페놀과 2,3,4,5,6-염화페놀의 반응에 의해서 생성될 수도 있다. 이결과는 한 개의 염소기의 분리에 의해서 생성되는 PCDDs의 생성 경로(Fig. 5의 2경로)가 두 개의 염소의 분리에 의해서 생성되는 경로(Fig. 5의 3경로)보다도 훨씬 우세하다는 것을 알 수 있었고, 이는 선행 연구 결과와도 일치 하였다.^{27,32)} 여기서 한 가지 더 강조하고 싶은 것은 페놀의 역할이다. 페놀은 *ortho*-위치에 염소기를 가지고 있지 않기 때문에 지금까지 PCDDs

를 생성 시키는데 있어서 페놀의 역할은 거의 알려져 있지 않았다. 하지만 선행 연구에서 페놀은 염소기를 가지고 있지 않지만 PCDDs를 매우 잘 생성 시킨다고 보고 한 바가 있다.²⁷⁾ 이번 연구 결과에서도 알 수 있듯이, 소각로 내에 아주 많은 농도로 존재하는 페놀이 비록 염소기를 가지고 있지는 않으나 PCDDs의 이성질체 분포에 있어서 매우 중요한 역할을 할 수 있다는 것을 보여 준다.

Fig. 7은 가스상과 입자상 실험에서 얻어진 PCDFs 이성질체 분포를 나타내었다. MCDF와 DCDF의 이성질체 분포는 두 개의 실험조건에서 거의 비슷함을 알 수 있었다. 그렇지만 입자상 실험에서 얻어진 T₃CDF 동족체 중에서 가장 많이 생성된 이성질체는 1,2,4-T₃CDF였으나 가스상 실험에서 가장 우세한 이성질체는 2,3,4-/3,4,7-/1,4,9-T₃CDF였다.

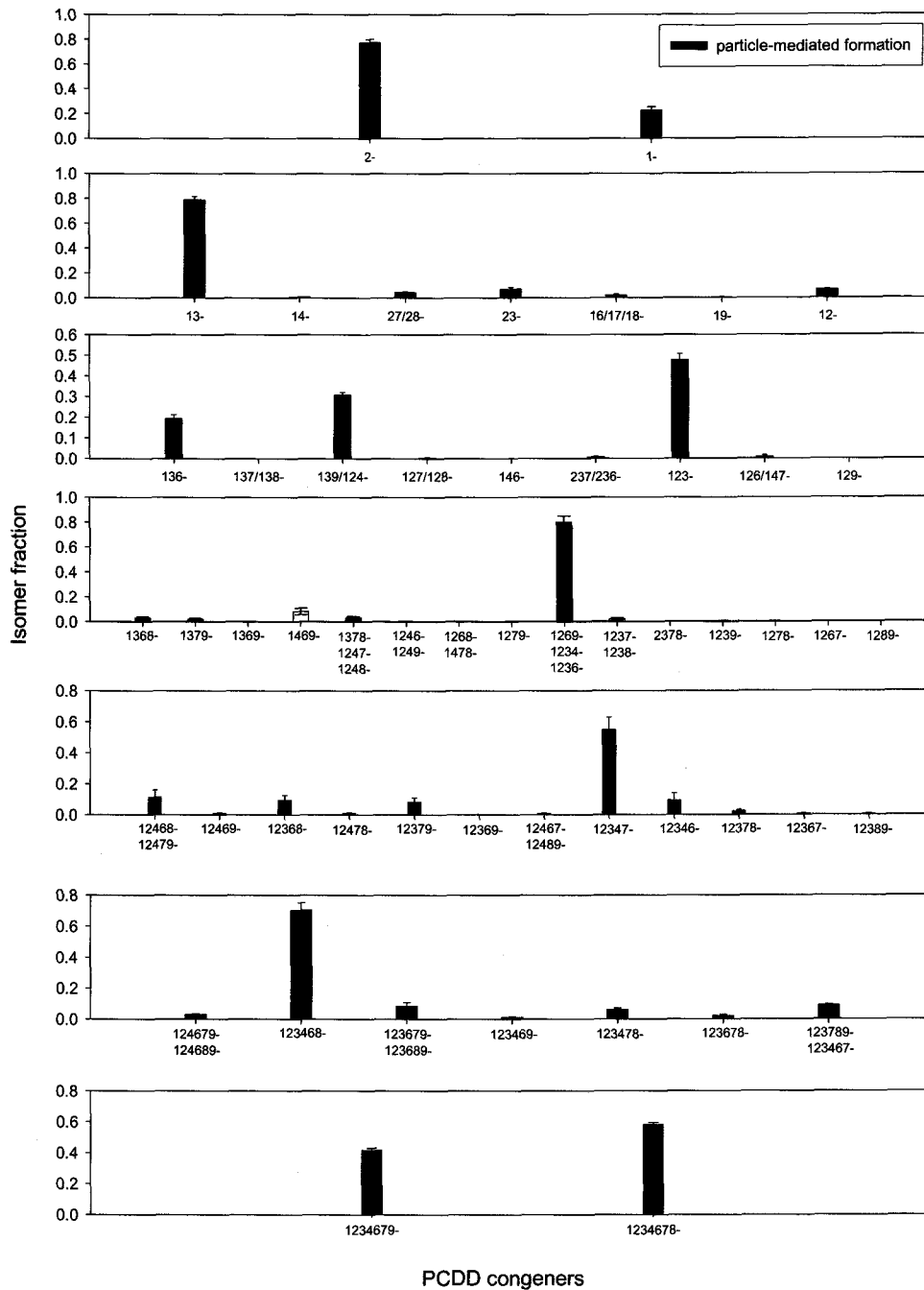


Fig. 6. PCDD isomer distributions.

P₅CDF가 가장 많이 발생하였다. 하지만 가스상 실험에서도 1,2,3,4,8-P₅CDF가 많이 발생 하였으나, 가장 우세한 P₅CDF 이성질체는 2,3,4,6,8-/1,2,3,4,7-/1,2,3,4,6-P₅CDF였음을 알 수 있었다. H₆CDF에 대해서는, 가스상과 입자상 실험에서 1,2,3,4,6,7-/1,2,3,6,7,8-/1,2,3,4,7,8-H₆CDF가 가장 많이 생성 되었다. 생성량이 많은 PCDFs는 거의 모두 *ortho*- 위치에 염소기가 없는 페놀류들의 조합에 의해서 생성 된 것으로 판단된다. 여기서 2-MCDF는 염소기가 없는 페놀과 4-염화페놀의 반응에 의해서 생성되었으며, 2,4-DCDF는 페놀과 2,4-염화페놀의 반응에 의해서 생성되었다. 그리고 1,2,4-T₃CDF는 페놀과 2,4,5-

염화페놀의 반응에 의해 생성된 것으로 사료된다. 이들 외에, 더 많은 염소기를 가지는 퓨란류들 또한 염소기의 분리 없이 Fig. 5의 경로 1에 의해서 생성 되었다고 판단 할 수가 있다. PCDFs 이성질체 분포에서 알 수 있듯이, 입자상 실험 조건에서 1- 또는 9-위치(bay region)의 PCDF 이성질체들이 가스상에서 보다 더 많이 생성된 것을 알 수 있었다. 그리고 또한 MCDF~T₄CDF 이성질체 분포가 보여 주듯이, 염소기를 가지고 있지 않은 페놀이 PCDFs 이성질체 분포에 있어서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 재확인 할 수가 있었다.

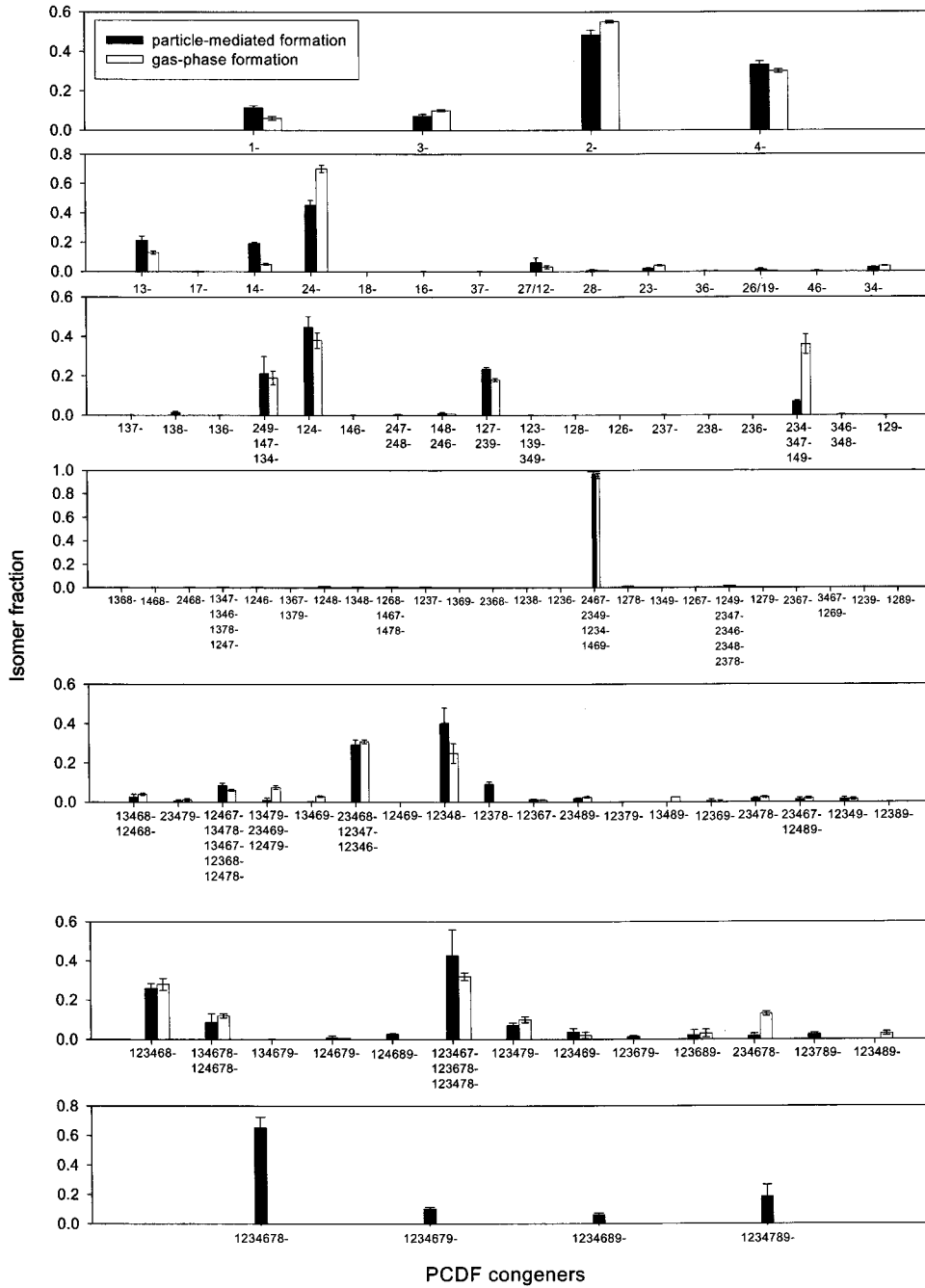


Fig. 7. PCDF isomer distributions.

4. 결론

가스상과 입자상의 실험조건에서 다이옥신과 퓨란의 동족체와 이성질체의 생성에 있어서 폐놀류의 역할에 대한 연구 결과는 염소기가 없는 폐놀이 가스상과 입자상의 연소공정에서 다이옥신류와 퓨란류들을 생성할 때 동족체와 이성질체의 분포에 있어서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 20개의 폐놀류들의 혼합으로부터 얻어진 다이옥신류와 퓨란류들의 동족체 중에서 DD와 DF가 가장 우세하였다. 특히, DF는 두 개의 실험조건에서 전체 발생량 중에서

90% 이상을 차지하였다. 또한 2-와 4-염화 폐놀도 다이옥신류나 퓨란류들의 분포에 중요한 역할을 하여 적은 수의 염소기를 가지는 PCDDs와 PCDFs의 이성질체 분포에 큰 영향을 미치고, 폐놀류에서 다이옥신류와 퓨란류들의 생성기작은 염소기가 없는 폐놀, 또는 적은수의 염소기를 가지는 폐놀류들의 중요성을 인식해야만 하는 것이다. 이들 동족체와 이성질체의 분포 특성은 소각로나 연소공정에 있어서 폐놀류로부터 생성되는 다이옥신류와 퓨란류들의 특징적인 형태로 볼 수 있으며 생성 경로를 규명하는데 있어서 매우 중요한 정보를 제공한다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 폐놀류

로부터의 실험 결과만 나타내었는데, 실제 폐기물 소각로내에서 다이옥신류와 퓨란류들의 생성에 페놀류들의 역할에 대해서는 계속적인 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

- Altwickler, E. R. and Milligan, M. S., "Formation of dioxins: Competing rates between chemically similar precursors and *de novo* reactions," *Chemosphere*, **27**, 301~307(1993).
- Luijk, R., Akkerman, D., Slot, P., Olie, K., and Korteijn, F., "Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the catalysed combustion of carbon," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 312~321(1994).
- Altwickler, E. R., "Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursors and *de novo* reactions," *Chemosphere*, **33**, 1897~1904(1996).
- Ballschmitter, K., Zoller, W., Buchert, H., and Class, Th., "Correlation between substitution pattern and reaction pathway in the formation of polychlorodibenzofurans," *Fres. Z. Anal. Chem.*, **322**, 587~(1985).
- Dickson, L. C., Lenoir, D., and Hutzinger, O., "Surface-catalyzed formation of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans during incineration," *Chemosphere*, **19**, 277~(1989).
- Stieglitz, L. and Vogg, H., "On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators," *Chemosphere*, **16**, 1917~1922(1987).
- Huang, H. and Buekens, A., "On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes," *Chemosphere*, **31**, 4099~4117(1995).
- Iino, F., Imagawa, T., Takeuchi, M., and Sadakata, M., "De novo synthesis mechanism of polychlorinated dibenzofurans from polycyclic aromatic hydrocarbons and the characteristic isomers of polychlorinated naphthalenes," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1038~1043(1999).
- Ryu, J.-Y., Mulholland, J. A., and Chu, B., "Chlorination of dibenzofuran and dibenzo-*p*-dioxin vapor by copper (II) chloride," *Chemosphere*, **51**, 1031~1039(2003).
- Ryu, J.-Y., Mulholland, J. A., Dunn, J. E., Iino, F., and Gullett, B. K., "Potential Role of Chlorination Pathways in PCDD/F Formation in a Municipal Waste Incinerator," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5112~5119(2004).
- Iino, F., Imagawa, T., and Gullett, B., "Dechlorination-controlled polychlorinated dibenzo-furan isomer patterns from municipal waste incinerators," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3143~3147(2000).
- Schramm, K. W., Wehrmeier, A., Lenoir, D., Henkelmann, B., Hahn, K., Zimmermann, R., and Kettrup, A., "Deduction of a typical pattern for the isomers of tetra- to heptachloro-dibenzo-*p*-dioxins and -furans formed in combustion processes," *Organohalogen Compd.*, **27**, 196~200(1996).
- Wehrmeier, A., Lenoir, D., Schramm, K.-W., Zimmermann, R., Hahn, K., Henkelmann, B., and Kettrup, A., "Patterns of isomers of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins as tool for elucidation of thermal formation mechanism," *Chemosphere*, **36**, 2775~2801(1998).
- Weber, R. and Hagenmaier, H., "PCDD/PCDF formation in fluidized bed incineration," *Chemosphere*, **38**, 2643~2654(1999).
- Wikstrom, E. and Marklund, S., "Secondary formation of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, benzenes and phenols during MSW combustion," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 604~609(2000).
- Mulholland, J. A. and Ryu, J.-Y., "Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins by CuCl₂-catalyzed condensation of 2,6 chlorinated phenols," *Combust. Sci. Technol.*, **169**, 107~126(2001).
- Ballschmitter, K., Braunmiller, I., Niemczyk, R., and Swerev, M., "Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins(PCDD) and -dibenzofurans(PCDF) in combustion processes: II. Chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of polychloro-dibenzodioxins and -dibenzofurans in flame chemistry," *Chemosphere*, **17**, 995~1005(1988).
- Dempsey, C. R. and Oplet, E. T., "Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update," *Air & Waste*, **43**, 25~73(1993).
- Born, J. G. P., Mulder, P., and Louw, R., "Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenols: oxychlorination, deep oxidation, and condensation," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1849~1863(1993).
- Addink, R., Cnubben, P. A. J. P., and Olie, K., "Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans on fly ash from precursors and carbon model compounds," *Carbon*, **33**, 1463~1471(1995).
- Sidhu, S. S., Maqsood, L., Dellinger, B., and Mascolo, G., "The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-*p*-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols," *Combust. Flame*, **100**, 11~20(1995).
- Cains, P. W., Mccausland, L. J., Fernandes, A. R., and Dyke, P., "Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans formation in incineration: Effects of fly ash and carbon source," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 776~785(1997).

23. Hell, K., Stieglitz, L., Altwicker, E. R., Addink, R., and Will, R., "Reactions of 2,4,6-trichlorophenol on model fly ash: Oxidation to CO and CO₂, condensation to PCDD/F and conversion into related compounds," *Chemosphere*, **42**, 697~702(2001).
24. Jay, K. and Stieglitz, L., "Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants," *Chemosphere*, **30**, 1249~1260 (1995).
25. Xie, Y., Xie, W., Liu, K., Dickson, L., Pan, W.-P., and Riley, J. T., "The effect of sulfur dioxide on the formation of molecular chlorine during co-combustion of fuels," *Energy Fuels*, **14**, 597~602(2000).
26. Zimmermann, R., Blumenstock, M., Heger, H. J., Schramm, K.-W., and Kettrup, A., "Emission of non-chlorinated and chlorinated aromatics in the flue gas of incineration plants during and after transient disturbances of combustion conditions: delayed emission effects," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1019~1030(2001).
27. Ryu, J.-Y. and Mulholland, J. A., "Metal-mediated chlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran formation from phenols," *Chemosphere*, **58**, 977~988(2005).
28. Tuppurainen, K., Ruokojarvi, P., Asikainen, A., Marjaleena Aatamila., and Ruuskanen, J., "Chlorophenols as precursors of PCDD/Fs in incineration processes: correlations, PLS modeling, and reaction mechanisms," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4958~4962(2000).
29. Tuppurainen, K., Asikainen, A., Ruokojarvi, P., and Ruuskanen, J., "Perspectives on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during municipal solid waste(MSW) incineration and other combustion processes," *Acc. Chem. Res.*, **36**, 652~658(2003).
30. Nakahata, D.-T. and Mulholland, J. A., "Effect of dichlorophenol substitution pattern on furan and dioxin formation," *P. Combust. Inst.*, **28**, 2701~2707(2000).
31. Ryu, J.-Y. and Mulholland, J. A., "Dioxin and furan formation on CuCl₂ from chlorinated phenols with one ortho chlorine," *Proc. Combust. Inst.*, **29**, 2455~2461(2002).