



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

남해지역 대기 중 다이옥신류,
PAHs 등
유해대기오염물질(**HAPs**)의
농도 분포 및 가스-입자상 분배
특성에 관한 연구



2010년 8월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

김 영 수

공학석사 학위논문

남해지역 대기 중 다이옥신류, PAHs 등
유해대기오염물질(HAPs)의 농도 분포 및 가스-입자상
분배 특성에 관한 연구



2010년 8월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

김 영 수

김영수의 공학석사 학위논문을 인준함

2010년 8월



주 심 이학박사 김 영 섭 (인)

위 원 공학박사 정 용 현 (인)

위 원 공학박사 옥 곤 (인)

<목 차>

List of Tables	iii
List of Figures	v
Abstract	vii
 1. 서론	 1
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 다이옥신류, PAHs와 VOCs의 물리·화학적 특성	4
1.3 PCDD/DFs, PCBs, PAHs와 VOCs의 독성	14
 2. 실험방법	 17
2.1 시료 채취 지역의 특성 및 기상현황	17
2.2 시료 채취 방법	20
2.3 시료 추출 방법	22
2.4 시료 정제 방법	22
2.5 기기조건 및 방법	26
2.5.1 분석기기	26
2.5.2 PCDD/DFs 기기분석 조건	26
2.5.3 PCBs 기기분석 조건	27
2.5.4 PAHs 기기분석 조건	27
2.5.5 VOCs 기기분석 조건	27
 3. 결과 및 고찰	 33
3.1 PCDD/DFs, PCBs, PAHs, VOCs의 농도분포 및 특성	33

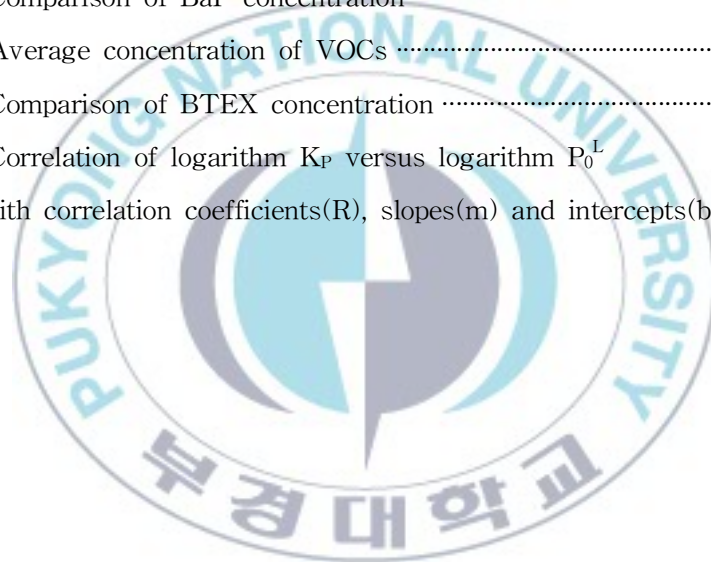
3.1.1 대기 중 PCDD/DFs의 농도분포 및 특성	33
3.1.2 대기 중 PCBs의 농도 분포 및 특성	40
3.1.3 대기 중 PAHs의 농도분포 및 특성	47
3.1.4. 대기 중 VOCs의 농도분포 및 특성	52
3.2 PCDD/DFs 가스상-입자상 분배(Gas-Particle partitioning)	60
3.2.1. Junge-Pankow model	60
3.2.2. Koa absorption model	61
4. 요약 및 결론	67
참고문헌	70
감사의 글	76



<List of Tables>

Table 1. Isomeric distribution of PCDD/DFs(Modified from Rappe, 1978)	7
Table 2. Physical and chemical properties of PCDD/DFs	8
Table 3. The physical and chemical properties of PAHs	11
Table 4. VOCs 54 compounds	13
Table 5. International toxic equivalency factors(NATO, 1987) and WHO(World Health Organization)-TEF(2005) for PCDD/DFs	15
Table 6. World Health Organization(WHO) toxic equivalency factors for PCBs	16
Table 7. The locations of sampling sites	17
Table 8. Atmospheric conditions, TSP concentration and total adsorbed flow of High Volume Air Sampler	19
Table 9. Mass Labeled compounds of internal standards solution (EPA-1613LCS), Wellington Inc.	28
Table 10. Labelled compound stock solution (68A-LCS), Wellington Inc.	28
Table 11. Quantitation mass and ratio of molecular in group of PCDD/DFs ...	29
Table 12. Instrumental analysis conditions of HRGC/HRMS for PCDD/DFs and DL-PCBs	30
Table 13. PAHs GC/MSD selected ions and Instrumental analysis condition of GC/MSD for PAHs	31
Table 14. Instrumental analysis conditions of the TDS (Thermo Desorption System), CIS (Colled Injection System) and GC/MSD ...	33
Table 15. Average homologue concentration of PCDD/DFs during non-precipitation and precipitation	35
Table 16. 2, 3, 7, 8-substances concentration of PCDD/DFs during non-precipitation and precipitation	36

Table 17. Comparison of I-TEQ levels of PCDD/DFs	37
Table 18. Average homologue concentration of Total PCBs during non-precipitation and precipitation	42
Table 19. Average concentration of DL-PCBs during non-precipitation and precipitation	43
Table 20. Comparison of Total PCBs concentration	44
Table 21. Average concentration of PAHs 16 compounds during non-precipitation and precipitation	49
Table 22. Comparison of BaP concentration	50
Table 23. Average concentration of VOCs	53
Table 24. Comparison of BTEX concentration	55
Table 25. Correlation of logarithm K_P versus logarithm P_0^L and K_{oa} with correlation coefficients(R), slopes(m) and intercepts(b)	63



<List of Figures>

Fig. 1. Molecular structures and numbering systems of PCDDs and PCDFs. ...	5
Fig. 2. Molecular structures of toxic 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs.	6
Fig. 3. Molecular structures and numbering systems of PCBs.	9
Fig. 4. Map of the sampling locations.	18
Fig. 5. High Volume Air Sampler for particulate and gas compounds.	21
Fig. 6. GS-1 Gas Sampler(Gerstel社) for adsorption of VOCs samples.	21
Fig. 7. Multi-layer silica gel column chromatography(upper) and activated alumina column chromatography(lower).	24
Fig. 8. The experimental process of PCDD/DFs, PCBs, PAHs.	25
Fig. 9. Total Ion Chromatogram of analyzed standard compounds.	32
Fig. 10. PCDD/DFs homologue pattern during non-precipitation, in January~March.	38
Fig. 11. PCDD/DFs homologue pattern during precipitation, in April.	38
Fig. 12. 2, 3, 7, 8-substances congener pattern of PCDD/DFs during non-precipitation, in January~March.	39
Fig. 13. 2, 3, 7, 8-substances congener pattern of PCDD/DFs during precipitation, in April.	39
Fig. 14. Homologue pattern of Total PCBs during non-precipitation, in January~March.	45
Fig. 15. Homologue pattern of Total PCBs during precipitation, in April.	45
Fig. 16. DL-PCBs pattern during non-precipitation, in January~March.	46
Fig. 17. DL-PCBs pattern during precipitation, in April.	46
Fig. 18. Pattern of PAHs 16 compounds during non-precipitation, in January~March.	51
Fig. 19. Pattern of PAHs 16 compounds during precipitation, in April.	51

Fig. 20. Average concentration pattern of VOCs.	54
Fig. 21. Correlation analysis of BTEX in site G.	56
Fig. 22. Correlation analysis of BTEX in site H.	57
Fig. 23. Correlation analysis of BTEX in site K.	58
Fig. 24. Correlation analysis of BTEX in site S.	59
Fig. 25. Plot of observed and predicted PCDD/DFs in particle fraction as a function of logarithm P^o_L according to each sampling sites.	64
Fig. 26. Plot of observed and predicted PCDD/DFs in particle fraction as a function of logarithm K_{oa} according to each sampling sites.	65



Concentration and characteristics for gas-particle
partitioning of PCDD/DFs, PCBs, PAHs and VOCs
from ambient air in the southern Korea

Young-soo Kim

*Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University
Busan 608-737, Korea*

Abstract

This study was performed to investigate the concentration level, patterns, characteristic of gas-particle partitioning and scavenging effect by precipitation of PCDD/DFs, PCBs, PAHs and VOCs in the ambient air in southern Korea from January to April in 2010.

The average concentration of PCDD/DFs isomers ranged from 1.11 to 1.46pg/m³, 2,3,7,8-substituted congeners of PCDD/DFs were from 0.46 to

0.62pg/m³. Total PCBs and DL-PCBs ranged from 291.29 to 369.48pg/m³, and from 0.01 to 0.30pg/m³, respectively. PAHs were varied from 16.81~33.32ng/m³. VOCs compounds were from 39.77 to 57.82ng/L.

These results were lower level than previous studies and the concentration of PCDD/DFs was also lower than the domestic standardization.

The concentration levels and profile pattern of PCDD/DFs, PCBs, PAHs and VOCs were observed similarly with general ambient pattern from January to March that is non-precipitation period.

The results of gas-particle partitioning concentrations showed that PCDD/DFs, PCBs isomers and PAHs compounds having low molecular weight are dominant for gas phase concentration. On the contrary, other isomers and compounds having high molecular weight are predominant for particle phase.

The result from this study was applied to Junge-Pankow model. As a result from model analysis, 4 sampling sites in this study were similar with the properties of rural region.

PCDD/DFs, PCBs, PAHs, VOCs and semi organic compounds in the ambient air exist on both gas phase and particle phase during non-precipitation period.

Especially, low chlorinated isomers and molecular weight compounds are dominant in the gas phase. However, high chlorinated isomers and molecular weight compounds are predominant in the particle phase.

In the case of rainfall, high chlorinated isomers and high molecular

weight compounds tending to be absorbed into particles easily were washed out from the ambient air. According to this washout effect, result from this study showed that the ratio of gas phase in the ambient air is predominant after precipitation.

keywords : PCDD/DFs, PCBs, HAPs, partitioning, washout



1. 서론

1.1 연구 배경 및 목적

인류는 삶의 질을 운택하게 하기 위해 많은 부분에서 발전을 이루었으나, 그 과정 중에 산업화는 대기오염을 비롯한 환경오염이라는 부작용을 초래하였다. 특히, 대기오염 물질 중에는 SO_x, NO_x 등의 고전적 오염물질과 최근의 관심이 높아지고 있는 유해대기오염물질(HAPs; Hazardous Air Pollutants)이 있으며, 그 카테고리 내에는 PCDD/DFs, PCBs, PAHs, VOCs 등이 포함된다.

HAPs는 환경에 해로운 영향을 끼치거나, 인간에 대해 선천적 기형을 초래하거나, 발암성을 가진 187개의 규명된 물질로서 한국 53종, 미국 188종, 독일 154종 및 일본 234종이 현재 지정·관리되고 있다(유해대기오염물질 인벤토리 구축사업 II, 환경부, 2008). 대기로 배출 될 경우 식물이나 토양에 흡수되어 먹이사슬을 통해 생물농축을 일으킨다(EPA, 2009). 우리나라의 경우, 대기환경보전법에서 사람의 건강이나 식물의 생육에 직접 또는 간접으로 위해를 줄 우려가 있는 대기오염물질로서 환경부령으로 정하는 것이라고 정의하고 있으며, 일본의 경우 저 농도에서도 장기적인 섭취에 의해 건강에 영향을 미칠 우려가 있는 물질로 정하고 있다. OECD에서는 인간건강과 식물 또는 동물에 위해를 주는 특성 (독성, 지속성)을 가진 대기 중 미량의 가스 상, 에어로졸 또는 입자상 오염물질로 정의하고 있다(유해대기오염물질 배출원별 시설 및 관리기준 설정 연구 III, 국립환경과학원, 2009). HAPs는 공기 중의 독성 오염물질로 대부분이 인간의 활동에 의한 점 오염원, 비점 오염원, 이동 오염원, 실내 오염원으로부터 기원한다.

이들 물질들은 오염원 근처에서 높은 농도 수준을 보인다(EPA, 2007).

PCDD/DFs, PCBs, PAHs는 지속성, 생물농축성, 독성, 장거리 이동의 특성을 가지고 환경과 인간에게 영향을 끼친다(UNEP, 2001). 또한, 먼역체계 붕괴, 지방조직에서의 농도 증가는 먹이 사슬을 따라 인간과 동물에 위협을 가하며(WHO, 2010), 발생원에서 배출된 물질은 수송, 확산, 침적되고 다시 휘발 등의 대기프로세스 과정을 거쳐 장거리를 이동하게 된다(Bidleman, 1988; CEP, 2010). 이와 같은 특성들로 인하여, 물질들의 위험에 대한 정보를 통해 전 지구적인 행동이 필요한 것으로 요구되었다(UNEP, 2005).

대기로의 PAHs 인공적인 배출원으로는 내연기관, 폐기물 소각, 가정용 난방, 석유 정제와 산업 공정, 화재 등을 들 수 있다. PAHs가 인체에 미치는 위해성으로 인하여 도시와 산업이 발달한 지역에서 더욱 문제시 되고 있다(Cincinelli et al., 2007). PCBs의 경우에는 축전기, 소각로, 페인트, 플라스틱, 슬러지 건조 과정에서 환경으로 배출이 된다. 1979년 PCBs 생산과 사용이 금지되었지만, 그동안 다량으로 사용된 PCBs는 아직까지 세계의 많은 지역에서 발견이 되고 있다(Brunciak et al., 2001).

PCDD/DFs는 연소과정을 포함한 도시폐기물 소각로, 철 또는 스틸 생산, 시멘트 건조, 2차 구리 제련, 의약품폐기물 소각로와 자동차의 배출가스 등 다양한 오염원으로부터 배출된다. 배출된 PCDD/DFs는 대기를 통해 이동하면서 확산하고, 습식 또는 건식 침적에 의해 토양, 물, 식물에 침전된다(Rappe et al., 1993; Isamu et al., 1999). 또한, 배출된 PCDD/DFs는 최종적으로 먹이사슬을 통해 인간에게 축적되어지는 것으로 알려져 있다(Rappe, 1984., 1986; Ryan, 1986). 특히, PCDD/DFs는 다양한 연소과정과 산업오염원으로부터 배출되는 비의도적인 부산물로서 인간의 건강에 미치는 영향으로 우려가 높아지고 있다(Council Directive, 2000).

PCDD/DFs의 대기 중 체류시간은 가스상-입자상 분배에 의존하며, 분배 현상은 건식과 습식침적, OH라디칼 반응 등을 포함한 광화학반응과 장거리 수송에도 영향을 미치는 것으로 설명하고 있다(Lohmann and Jones, 1998). 특히, 대기에서 PCDD/DFs의 입자상 거동은 기온, 상대습도, 입자표면흡착능력, 화합물의 물리·화학적 특성에 따라 다양하게 변화할 수 있다(Lee and Jones, 1999).

VOCs는 악영향을 일으킬 수 있는 가능성에 따라 VOC-OXes, VOC-TOXes, VOC-STRATs, VOC-CLAIMs로 크게 네 가지로 분류되고 있다. 그 중 VOC-TOXes가 독성이 있거나, 독성과 관련한 영향을 일으킬 수 있는데, 이들 물질은 더 큰 범주에서 HAPs에 속하는 물질로 알려져 있다(Tsuneaki et al., 1995).

본 연구에서는 특정 지역의 대기 중 VOCs 및 가스상-입자상의 PCDD/DFs, PCBs, PAHs를 모니터링하여 이들 유해대기오염물질들의 농도 분포특성을 평가하였으며, Junge-Pankow adsorption model과 Koa absorption model을 적용하여, 대기 중 가스상 및 입자상의 분배 특성을 평가하였다.

1.2 다이옥신류, PAHs와 VOCs의 물리·화학적 특성

다이옥신류는 크게 PCDDs와 PCDFs로 나눌 수 있다. PCDDs(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)는 분자 구조상 2개의 산소원자의 양 옆으로 다수의 염소가 치환된 2개의 벤젠환으로 이루어져 있다. 이와 유사한 구조를 가진 화합물로서 PCDFs(Polychlorinated dibenzofurans)가 있다. 화합물의 구조는 PCDDs와 유사하게 2개의 벤젠환 사이에 하나의 산소 원자가 결합된 형태를 지니고 있다. 일반적으로 이들 화합물을 일괄적으로 다이옥신류라고 명칭하고 있다. PCDD/DFs는 벤젠고리의 1-4 및 6-9에 치환되는 염소 및 기타 할로젠 원자, 유기 라디칼 또는 수소원자가 치환될 수 있지만, 이 위치에 염소원자가 치환된 염소화 PCDD/DFs는 PCDDs는 75종의 이성체, PCDFs는 135종의 이성체로 총 210종의 이성체를 가지고 있다. 210종의 PCDD/DFs 중에 독성이 가장 강한 2,3,7,8-TCDD가 있으며 이 화합물이 독성등가(Toxic Equivalent Factors; TEF) 환산의 기준이 되고 있다.

PCDD/DFs는 일반적인 유기화학물질과는 다르며 수평 및 수직축의 양 방향에 대하여 대칭적인 구조를 가지고 있다. 이들 화합물은 실온에서 무색의 고체이며, 반응성이 높은 관능기가 없기 때문에 화학적으로 대단히 안정한 특징을 가지고 있다. 지방성분에 용해성이 높고, 물에는 용해성이 거의 없어 일반적으로 환경 중에서는 가스상보다 토양이나 입자상 성분으로 많이 발견되는 것으로 알려져 있다(EPA, 1984). 또한, 기체상으로서의 이동성과 관계가 깊은 증기압은 대단히 낮으므로, 먼지, 재, 토양 등에 쉽게 흡착되며 한번 결합하면 쉽게 분리되지 않는다(Demaio and Corn, 1990; Paolo et al., 1997).

PCDD/DFs는 자연, 인위적으로 발생되며, 환경 중 어디에나 존재하는

물질로 알려져 있다(Podoll et al., 1986). 보통 염소나 브롬을 함유하는 산업공정에서 화학적인 오염물질로서 생성되고, 이는 폐기물과 연계되어 PCDD/DFs와 유사한 특성의 다이옥신 생성 배출의 문제로 이어지고 있다.

Fig. 1과 Fig. 2에 PCDDs와 PCDFs의 분자 구조를, Table 1과 Table 2에 PCDD/DFs의 물리·화학적 특성을 나타내었다.

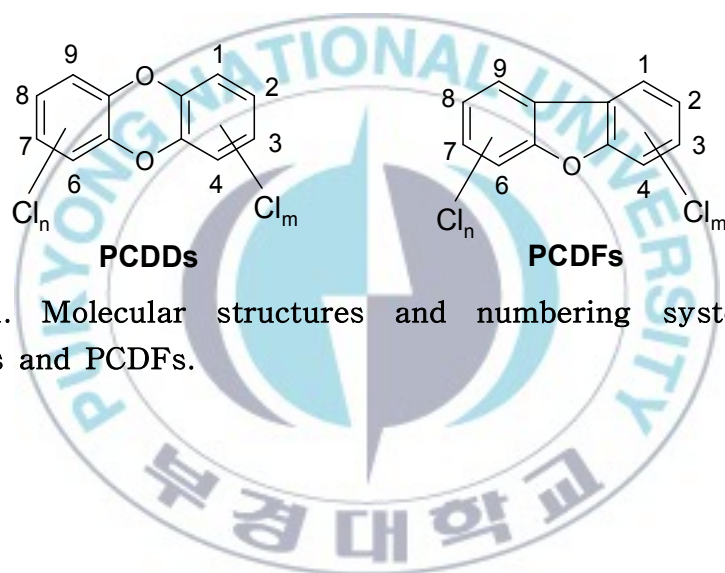


Fig. 1. Molecular structures and numbering systems of PCDDs and PCDFs.

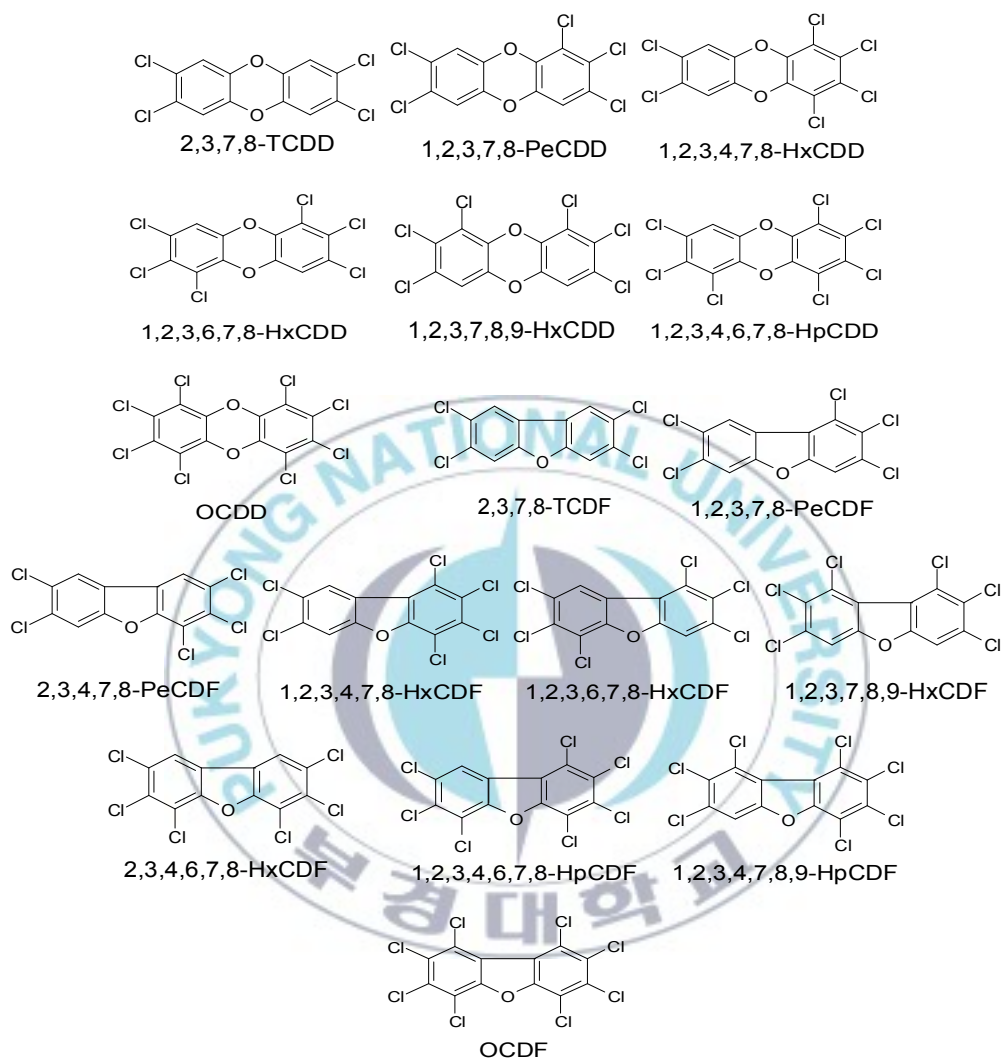


Fig. 2. Molecular structures of toxic 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs.

Table 1. Isomeric distribution of PCDD/DFs(Modified from Rappe, 1978)

PCDDs					PCDFs			
No. of Cl	Homologue	Molecular Formula	Molecular Weight	No. of Isomer	Homologue	Molecular Formula	Molecular Weight	No. of Isomer
1	MCDD	C ₁₂ H ₇ ClO ₂	218	2	MCDF	C ₁₂ H ₇ ClO	202	4
2	DCDD	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	252	10	DCDF	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O	236	16
3	TrCDD	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O ₂	286	14	TrCDF	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O	270	28
4	TeCDD	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	320	22	TeCDF	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	304	38
5	PeCDD	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	354	14	PeCDF	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	338	28
6	HxCDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	388	10	HxCDF	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	372	16
7	HpCDD	C ₁₂ HCl ₇ O ₂	422	2	HpCDF	C ₁₂ HCl ₇ O	406	4
8	OCDD	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	456	1	OCDF	C ₁₂ Cl ₈ O	440	1
MCDD ~ OCDD				75	MCDF ~ OCDF			135

Table 2. Physical and chemical properties of PCDD/DFs

Items	PCDDs	PCDFs
Melting Point	89 - 322	184 - 258
Boiling Point	284 - 510	375 - 537
Vapor Pressure(Pa)	1.1×10^{-10} - 0.017	5×10^{-10} - 3.9×10^{-4}
Solubility(mg/m ³)	74×10^{-6} - 417	1.16×10^{-3} - 14.5
Log Kow	4.3 - 8.2	5.4 - 8.0
Half Life in Air	2days - 3weeks	1 - 3weeks
Half Life in Water(year)	2days - 8months	3weeks - 8months
Half Life in Soil(year)	2months - 6years	8months - 6years
Half Life in Sediment(year)	8months - 6years	2 - 6years

(Mackay et al., 1992)

PCBs(Polychlorinated biphenyls)는 $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ 의 화학식을 가지며, n의 수는 1에서 10까지이다. PCBs는 방향족이며, 환경에서 자연적으로 생성되지 않는 합성화학물질 중의 하나이다. PCBs는 몇 개 또는 전부의 수소핵이 염소핵으로 치환된 구조의 두 벤젠환으로 연결되어 있는 두 개의 페닐기구조를 가지고 있으며, 209개의 이성체가 존재한다. mono-ortho와 non-ortho로 치환된 PCBs는 환경 독성학적인 관점에서 PCDD/DFs와 유사한 구조를 가지는 환경오염 물질로 WHO는 그 중 12종에 관해 다이옥신류로 지정하고 있다. 12종은 non-ortho에 PCB-77, 81, 126, 169가 있으며, mono-ortho에 PCB-105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189가 있다.

PCBs는 높은 인화점($170\sim380^{\circ}C$)으로 이론적으로는 내화성을 가지고 있다. 공기보다 무거운 증기형태이나, 폭발성 물질은 아니다. 낮은 전기 전도도, 높은 열 전도도와 열 분해에 높은 저항성을 가지고 있다. 1929년 이후로 절연제, 열 교환 유동체와 많은 다른 부분에서 사용하였다. 1996년 Jensen에 의해 인간과 동물에 미치는 PCBs의 영향을 규명한 후, 현재 많은 나라와 정부 단체들이 생산, 사용, 수송과 배출을 엄격하게 금지하고 있다(WHO, 2000).

PCBs의 분자 구조를 Fig. 3에 나타내었다.

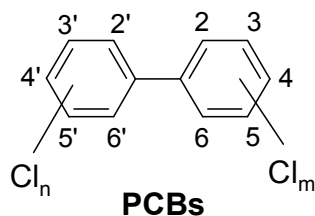


Fig. 3. Molecular structures and numbering systems of PCBs.

PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)는 두 개 혹은 그 이상의 방향성 환들의 구성으로 이루어진 물질들이다. PAHs는 주로 열분해 과정이나 불완전 연소 과정에서 환경 대기 중으로 배출된다. 대기 중의 PAHs는 입자상과 가스상으로 존재하지만, 대부분의 물질들은 가스 상의 형태로 발견된다. PAHs의 주된 자연적인 배출은 산불과 화산폭발이 있다. 인공적인 배출원은 산업발전 시설을 포함하여, 소각로, 아스팔트 생산, 석탄과 석유의 열분해 또는 알루미늄 생산 등이다.

PAHs의 배출은 매년 점 오염원이 80%, 비점 오염원이 20%를 차지한다. 가솔린과 디젤 엔진 기관으로부터 배출되는 PAHs는 가장 중요한 비점 오염원으로 알려져 있다(WHO, 1998).

Table 3에 물리화학적 특성과 분자구조식을 나타내었다.



Table 3. The physical and chemical properties of PAHs

Compound	Abbreviation	Chemical Formula	Molecular Weight	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Vapor Pressure (mmHg, 25°C)	Structure
Naphthalene	Nap	C ₁₀ H ₈	128.16	80	218	7.1×10 ⁻²	
Acenaphthylene	AcPy	C ₁₂ H ₈	152.20	93	275	6.7×10 ⁻³	
Acenaphthene	AcP	C ₁₂ H ₁₀	154.21	96	279	2.2×10 ⁻³	
Fluorene	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166.22	117	295	6.0×10 ⁻⁴	
Phenanthrene	PhA	C ₁₄ H ₁₀	178.22	100	340	1.2×10 ⁻⁴	
Anthracene	AnT	C ₁₄ H ₁₀	178.22	218	342	6.0×10 ⁻⁶	
Fluoranthene	FluA	C ₁₆ H ₁₀	202.26	110	393	9.2×10 ⁻⁶	
Pyrene	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202.26	156	404	4.5×10 ⁻⁶	
Benzo(a)anthracene	B(a)A	C ₁₈ H ₁₂	228.29	159	435	2.1×10 ⁻⁷	
Chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228.29	256	448	6.4×10 ⁻⁹	
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	C ₂₀ H ₁₂	252.32	168	393	N.R.	
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	C ₂₀ H ₁₂	252.32	217	480	9.6×10 ⁻¹¹	
Benzo(a)pyrene	B(a)P	C ₂₀ H ₁₂	252.32	177	496	5.6×10 ⁻⁹	
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	InP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	162	534	N.R.	
Dibenzo(a,h)anthracene	DbA	C ₂₂ H ₁₄	278.35	262	535	N.R.	
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.34	273	542	1.01×10 ⁻¹⁰	

(Ming-Yen wey et al., 1998)

VOCs(Volatile Organic Compounds)는 ① 그 자체가 독성을 지니고 있거나(Norback et al., 1995), ② 대기 중 오존생성의 전구물질이며(Derwent et al., 1998), ③ 악취를 유발하기 때문에(Rappengluck and Fabian, 1999) 그 역할과 중요성이 부각되고 있는 실정이다.

VOCs는 악영향을 일으킬 수 있는 가능성에 따라 네 가지로 분류된다: (1) VOC-OXes: 광화학 오존과 peroxyacetyl-nitrate(PAN) 생성의 전구물질(주로 C2에서 C8까지 범위의 Alkynes 또는 Alkanes), (2) VOC-TOXes: 독성을 가진 VOCs 화합물, HAPs라고도 함, (3) VOC-STRATs: 오존 파괴 물질(프레온, 할론, 염소 치환된 탄화수소), (4) VOC-CLAIMs: 긍정적 또는 부정적인 온실효과에 관여하는 화합물이다. 4 개의 분류에, 두 개의 그룹을 추가시킬 수 있는데, 하나는 VOC-FORMs로 VOCs 물질이 광화학적 산화를 통해 생성되는 물질이고(PAN, Aldehyde), 나머지 하나는 semi-VOCs로 환경에 따라 형태가 변하는 물질이다(PAHs, Pesticides)(Tsuneaki, 1995).

Table 4에 본 연구에서 분석된 VOCs 54종을 나타내었다.

Table 4. VOCs 54 compounds

Compounds		
Trichlorofluoromethane	cis-1,3-Dichloropropene	n-Propylbenzene
1,1-Dichloroethylene	Toluene	Bromobenzene
Methylene chloride	trans-1,3-Dichloropropene	1,3,5-Trimethylbenzene
trans-1,2-Dichloroethylene	1,1,2-Trichloroethane	2-Chlorotoluene
1,1-Dichloroethane	1,3-Dichloropropane	4-Chlorotoluene
2,2-Dichloropropane	Tetrachloroethylene	tert-Butylbenzene
cis-1,2-Dichloroethylene	Chlorodibromomethane	1,2,4-Trimethylbenzene
Chloroform	1,2-Dibromomethane	sec-Butylbenzene
Bromochloromethane	Chlorobenzene	p-Isopropyltoluene
1,1,1-Trichloroethane	1,1,1,2-Tetrachloroethane	1,3-Dichlorobenzene
1,2-Dichloropropene	Ethylbenzene	1,4-Dichlorobenzene
Carbon tetrachloride	m-p-Xylene	n-Butylbenzene
1,2-Dichloroethane	o-Xylene	1,2-Dichlorobenzene
Benzene	Styrene	1,2-Dibromo-3-Chloropropane
Trichloroethylene	Isopropylbenzene	1,2,4-Trichlorobenzene
1,2-Dichloropropane	Bromoform	Hexachlorobutadiene
Bromodichloromethane	1,1,2,2-Tetrachloroethane	Naphthalene
Dibromomethane	1,2,3-Trichloropropane	1,2,3-Trichlorobenzene

1.3 PCDD/DFs, PCBs, PAHs와 VOCs의 독성

PCDD/DFs는 발암성(Fingerhut et al., 1991; Steenland et al., 1999), 면역 결핍(Weisglas-Kuperus et al., 2000), 생식과 성장 이상, 중추신경계와 말초신경계 이상(Guo et al., 2003), 갑상선 이상(Pavuk et al., 2003), 폐기능 저하와 기관지염(Shigematsu et al., 1978; Nakanishi et al., 1985) 등을 유발하는 물질로 알려져 있다.

PCBs는 발암성, 간 기능 이상, 면역기능 장애 유발성을 가지고 있으며, 12종의 congener는 난분해성을 가지며, 환경에서 높은 잔류성과 생체 농축성을 보이는 것으로 알려져 있다(Tanabe et al., 1987).

다이옥신은 불필요한 물질로 거의 대부분이 소각로를 포함한 산업시설의 공정에서 배출된다(Olie, 1980; Environmental Protection Agency (EPA), 2004). 이렇게 배출되는 다이옥신은 2,3,7,8-TeCDD와 1,2,3,7,8-PeCDD의 독성계수를 1로 하여 각각의 이성체들의 상대독성계수를 독성등가계수로 제시하여 상대 독성 강도로서 평가하고 있다.

PAHs는 DNA변형물과 발암과 같은 독성영향이 발견된 후, 생태독성학적으로 매우 중요시 되었다. 모든 PAHs가 발암성과 돌연변이성을 가진 것은 아니지만, 이들 중 일부는 신진대사 활동 후에 발암성과 돌연변이성을 유발한다(Yan, 1985; Mix, 1986; Lehr and Jerina, 1977).

VOCs는 생식기 이상, 선천적 기형, 암 유발 등 인체에 심각한 영향을 유발하며, 환경을 거스르는 역할을 한다(EPA, 2007).

본 연구에서는 독성등가환산계수로 PCDD/DFs에 NATO(North Atlantic Treaty Organization)-TEF와 WHO-TEF(2005), PCBs에 WHO-TEF를 적용하였고, 이를 Table 5, 6에 나타내었다.

Table 5. International toxic equivalency factors(NATO, 1987)
and WHO(World Health Organization)-TEF(2005)
for PCDD/DFs

		I-TEF	WHO-TEF
PCDDs	2,3,7,8-Tetra-CDD	1	1
	1,2,3,7,8-Penta-CDD	0.5	1
	1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	0.01	0.01
	OCDD	0.001	0.0003
PCDFs	2,3,7,8-Tetra-CDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8-Penta-CDF	0.05	0.03
	2,3,4,7,8-Penta-CDF	0.5	0.3
	1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0.01	0.01
	OCDF	0.001	0.0003

Table 6. World Health Organization(WHO) toxic equivalency factors for PCBs

	WHO TEF(2005)
Non-<i>ortho</i>-PCBs	
3,3',4,4'-TCB (77)	0.0001
3,4,4',5-TCB (81)	0.0003
3,3',4,4',5-PeCB (126)	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0.03
Mono-<i>ortho</i>-PCBs	
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0.0003
2,3,4,4',5-PeCB (114)	0.0003
2,3',4,4',5-PeCB (118)	0.0003
2',3,4,4',5-PeCB (123)	0.0003
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0.0003
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0.0003
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0.0003
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0.0003

(')=IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemists) No.

2. 실험방법

2.1 시료 채취 지역의 특성 및 기상현황

본 연구의 시료는 2010년 1월부터 4월까지 월 별로 1회씩 총 4개월 채취 하였으며, 시료채취 지역의 위도와 경도를 Table 7에 나타내었으며, Fig. 4에 지도 상의 위치를 나타내었다.

Table 7. The locations of sampling sites

	G	H	K	S
Longitude	127° 52' 27"	127° 50' 17"	127° 47' 25"	127° 45' 4"
Latitude	34° 53' 44"	34° 48' 36"	34° 57' 49"	35° 4' 2"

4개의 시료 채취 지역은 농경지와 주거지의 복합 형태의 지역으로 조사 되었으며, Fig. 4에 각 지점의 위치와 시료채취기간 동안의 풍배도를 나타 내었다. 시료채취지점 K를 기준으로 약 135° 3km지점에 석탄화력발전소가 있으며, 약 220° 4.2km 지점에 제철소가 있는 것으로 조사되었으며, a와 c 는 각각 제철소와 석탄화력발전소의 위치에서 나타낸 풍배도이고, b와 d는 이들과 약 8~10km정도의 거리가 떨어진 곳의 H와 S지점에서의 풍배도이 다. 이에 a, c의 제철소와 발전소의 영향이 어느 정도 미칠 것으로 사료되 었다.

Table 8에 시료채취기간 동안의 기상현상, 채취 시의 유량과 유리섬유여 과지에 포집된 TSP의 무게를 나타내었다.

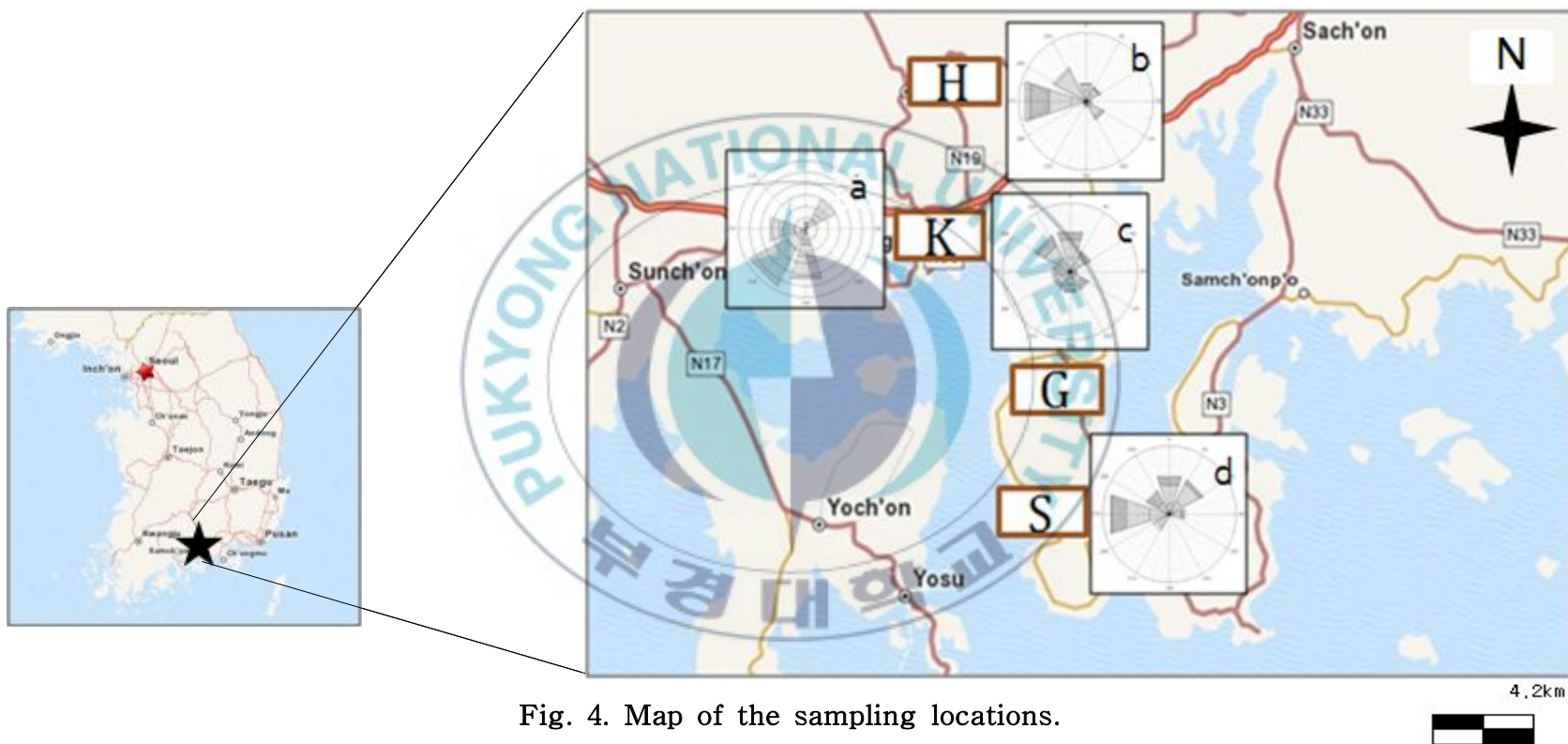


Fig. 4. Map of the sampling locations.

Table 8. Atmospheric conditions, TSP concentration and total adsorbed flow of High Volume Air Sampler

Sampling periods		Mean			mg, (m ³)			
		Rain (mm)	Temp. (°C)	RH (%)	G	H	K	S
January	28 - 29	X	4.8	41	0.0840 (1008)	0.0799 (1008)	0.0643 (1008)	0.0986 (1008)
February	22 - 23	X	7.9	70	0.0989 (1008)	0.1080 (985)	0.1175 (985)	0.1268 (987)
March	16 - 17	X	4.3	37	0.1071 (1008)	0.0997 (999)	0.1017 (1002)	0.0967 (969)
April	21 - 22	O (36)	11.8	79	0.0225 (1008)	0.0214 (983)	0.0288 (1017)	0.0168 (1015)

2.2 시료 채취 방법

대기 중에 존재하는 가스상 성분과 입자상 성분의 동시 포집을 위해 고용량 시료채취기(High Volume Air Sampler, HV-700)에 폴리우레탄폼(Polyurethane foam, PUF, SIBATA)과 유리섬유여과지(Glass Microfibre Filters, 20.3×25.4cm, Whatman)를 장착시켜 700L/min 의 유량으로 24시간 연속포집 하였으며, 측정된 유량의 범위는 980~1020m³이었다. Fig. 5에 시료 채취 장치를 나타내었다.

입자상 성분의 포집 시 사용되는 유리섬유여과지는 톨루엔(ULTRA RESI-ANALYZED, J.T.Baker, USA)과 아세톤(ULTRA RESI-ANALYZED, J.T.Baker, USA)으로 톨루엔부터 번갈아가면서 1시간씩 3회, 마지막은 아세톤으로 30분 초음파 세정 후 아세톤냄새가 사라질 때까지 실온에서 건조 후 불순물 제거를 위해 600℃에서 5시간 이상 가열하여 -40 cmHg의 진공이 걸린 데시케이터에 보관하였다. 가스상 성분의 포집 시 사용되는 PUF는 속슬렛으로 16시간 이상 추출 후 아세톤 냄새가 나지 않을 때까지 실온에서 건조하였다.

시료가 포집된 유리섬유여과지는 수분 제거를 위해 실리카겔이 있는 진공데시케이터에 5일 이상 건조 후 시료채취 전후의 무게차를 조사하였다. PUF는 목적성분의 소실을 막기 위해 호일로 차광 후, 0℃에서 냉동 보관하였다.



Fig. 5. High Volume Air Sampler for particulate and gas compounds.

VOCs포집으로 사용된 흡착트랩(Carbotrap 300 Multi-Bed Thermal Desorption Tubes, Gerstel)은 50-200mL/min의 유량으로 질소를 흘려주면서 250℃에서 3시간씩 세정 후 사용하였다. 포집시간은 오후 12시부터 세 시간에 한번씩, 150ml의 유량으로 5L흡착하였다. Fig. 6에 포집 시 사용된 GS-1 가스샘플러(Gas Sampler, Gerstel社)를 나타내었다.



Fig. 6. GS-1 Gas Sampler(Gerstel社) for adsorption of VOCs samples.

2.3 시료 추출 방법

진공 데시케이터에 보관된 유리섬유여과지를 가로, 세로 0.5cm 크기로 자른 후 속슬렛 안의 86R여지(THIMBLE FILTER, 45×150mm, ADVANTEC)에 미량의 잔존 수분제거를 목적으로 무수황산나트륨(Na_2SO_4 , KANTO CHEMICAL)을 소량 넣고 16시간 이상을 톨루엔 용매로 추출하였다. 냉동 보관된 PUF는 속슬렛 추출 장치로 16시간 이상을 아세톤을 용매로 하여 추출하였다. 추출 후, 시료에 PAHs 내부표준 물질(ES-2528, Cambridge Isotope Laboratories, USA)을 500pg 주입하였다. 각기 추출된 용매는 회전증발농축기(Rotary Evaporator, N-1000, EYELA)를 이용하여 10ml까지 농축하였다. 농축된 10ml의 용매 중 1ml는 PAHs 분석에 사용되었고, 나머지 9ml는 n-Nonane(Pesticide residue analysis, Fluka) 300 μl 를 첨가 후, 질소로 purge하여 Hexanes(n-Hexane 95%, ULTRA RESI-ANALYZED, J.T.Baker, USA)로 용매를 전환하였다.

2.4 시료 정제 방법

용매 전환된 시료에 내부표준법으로 분석하기 위해 PCDD/DFs 분석 시 사용되는 내부표준물질(EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada)과 DL-PCBs 분석 시 사용되는 내부표준물질(68A-LCS, Wellington Laboratories, Canada)을 각각 1000pg 주입하였다. 시료는 Fig. 7의 다층 실리카겔(70-230 mesh, Merck) 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 칼럼은 예비세정 후 용매 전환된 시료를 천천히 넣고 Hexanes 2회 세정하여 재 주입 후, 첫 분획에서는 Hexanes로 60ml로 용출하였고, 두 번째 분획에서 10% CH_2Cl_2 /Hexanes 100ml로 용출하여 회전증발농축기로 10ml까지 농

축하였다. 첫 분획의 10ml 중 3ml는 DL-PCBs 분석을 위해 실온 30 μ l까지 농축하여 회수율 측정을 위하여 내부표준물질(68A-ISS, Wellington Laboratories, Canada)을 1000pg 첨가하여 분석용 시료로 하였다(Miyata et al., 1994; Ok et al., 1999). 두 번째 분획의 시료는 실온에서 30 μ l까지 농축 후, 분석된 DL-PCBs와 합쳐서 실온에서 다시 30 μ l까지 농축 후, Total PCBs를 분석하였다. 첫 분획의 7ml는 PCDD/DFs를 농축하고 방해 물질의 제거를 위해 600℃에서 24시간 활성화된 알루미나(활성도 I, 70-230mesh, Merck) 칼럼을 통과시켜 분획하였다. 첫 번째 분획에서는 3% CH₂Cl₂/Hexanes 70ml, 두 번째 분획에서는 50% CH₂Cl₂/Hexanes 80ml로 용출하였다. 이 중 두 번째 분획에서 용출된 용매를 회전증발농축기로 농축한 후 실온에서 20 μ l까지 농축하고 회수율 측정을 위한 내부표준물질(EDF-1613ISS, Wellington Laboratories, Canada)을 1000pg 첨가하여 분석용 시료로 하였다(Miyata et al., 1994; Ok et al., 1999).

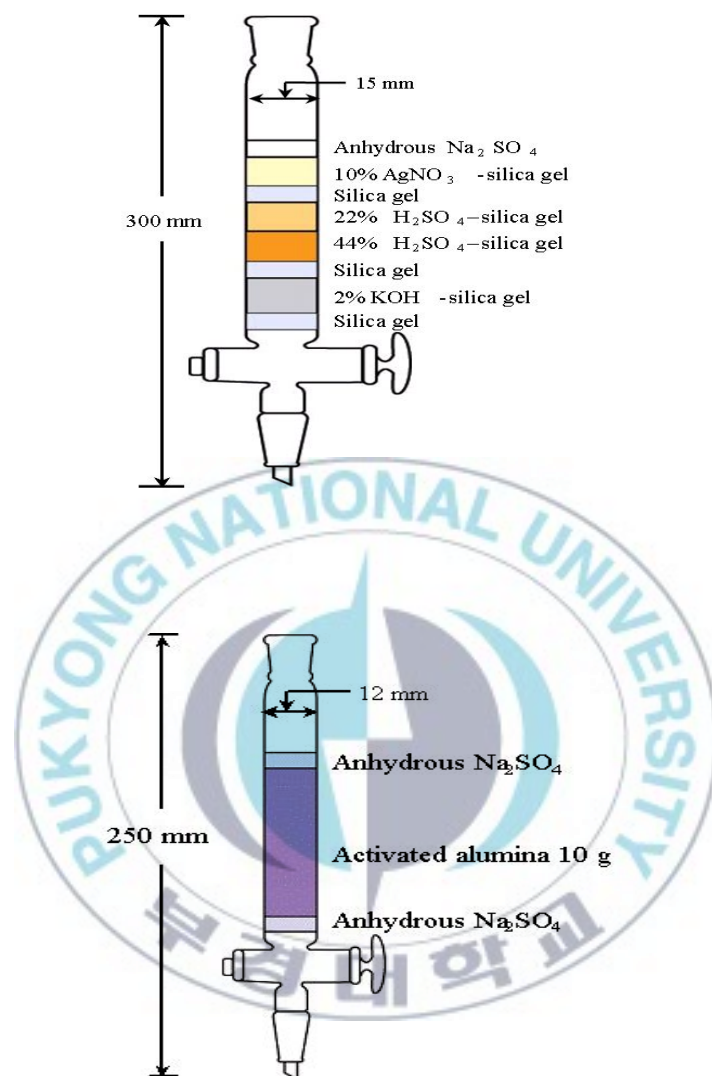


Fig. 7. Multi-layer silica gel column chromatography(upper) and activated alumina column chromatography(lower) for PCDD/DFs analysis.

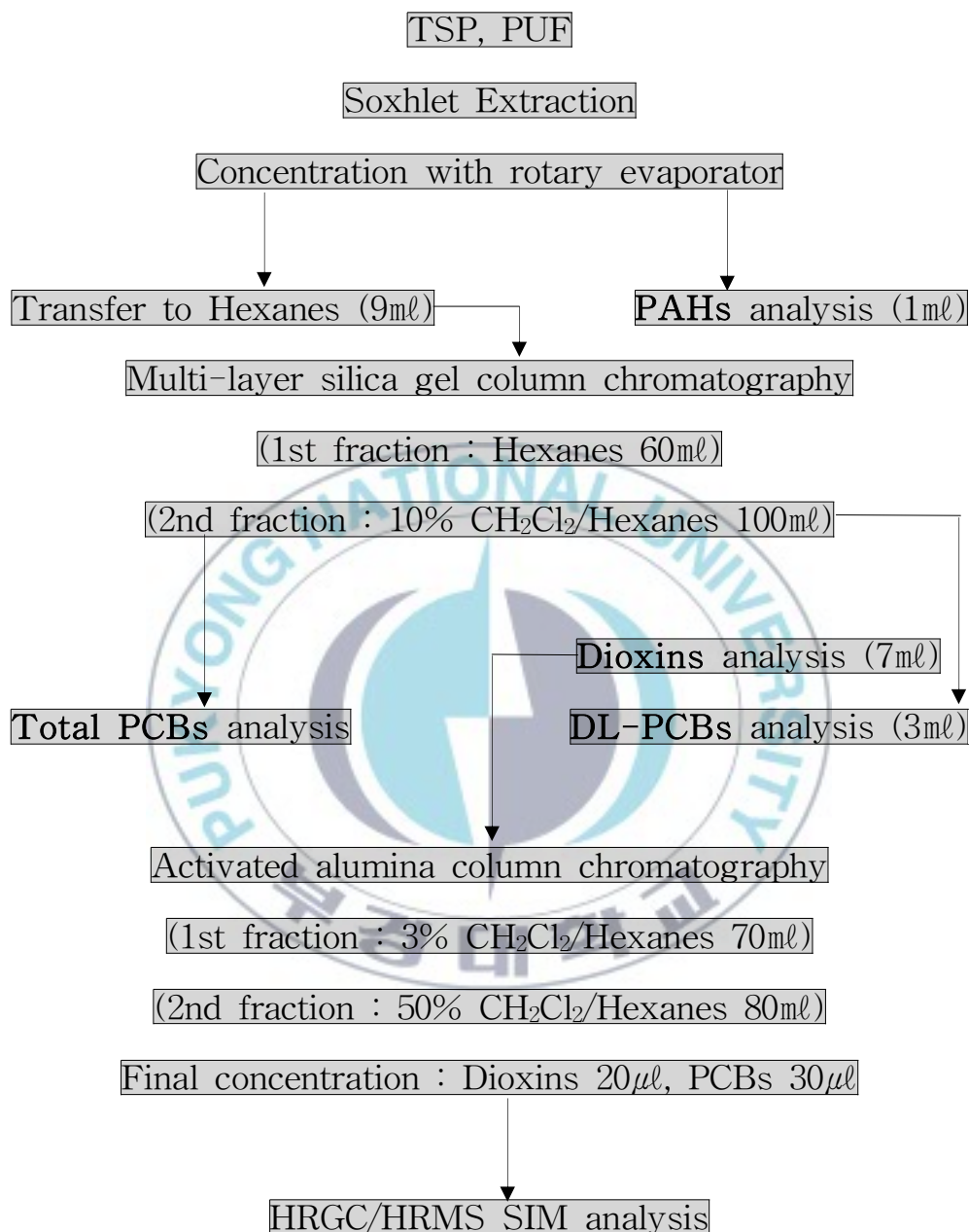


Fig. 8. The experimental process of PCDD/DFs, PCBs, PAHs.

2.5 기기조건 및 방법

2.5.1 분석기기

PCDD/DFs와 PCBs 분석에 Agilent-6890 고분해능 가스크로마토그래프 (High resolution gas chromatography, HRGC)와 JMS-700D 고분해능 질량분석계(High resolution mass spectrometry, HRMS)가 사용되었고, PAHs 분석에 Agilent-6890N 가스크로마토그래피와 Agilent-5975 inert mass selective detector(GC/MSD)가 사용되었고, VOCs 분석에 Agilent-6890 가스크로마토그래피와 Agilent-5973 mass selective detector(GC/MSD)와 결합된 Gerstel 社의 TDS/CIS 시스템을 사용하였다.

2.5.2 PCDD/DFs 기기분석 조건

PCDD/DFs의 분석을 위해 PCDD/DFs의 각 동족체별 2개의 이온을 이용한 선택적 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)과 첨가된 내부표준 물질과 실제 시료 중 PCDD/DFs의 크로마토그램 피크 면적과의 상대반응 계수(Relative response factor, RRF)를 구하여 정성/정량하였다.

분석에 사용된 캐필러리칼럼은, 치환된 염소의 수가 4~6개인 화합물에는 SP-2331(60m length, 0.25mm inner diameter, 0.2 μ m thickness, Supelco 社)과, 7~8인 화합물은 DB-5MS(30m length, 0.25mm inner diameter, 0.25 μ m thickness, J&W Scientific)가 사용되었다. PCDD/DFs의 분석에 사용된 내부표준물질을 Table 9에 나타내었다. 분석 조건은 Table 12에 나타내었고, 각 그룹별 이온과 이온비율을 Table 11에 나타내었다.

2.5.3 PCBs 기기분석 조건

선택적 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)과 상대반응계수(Relative reponse factor, RRF)를 구하여 정성/정량하였다.

PCBs의 내부표준물질을 Table 10에 분석조건은 Table 12에 나타내었다.

2.5.4 PAHs 기기분석 조건

PAHs 분석에 사용된 캐필러리칼럼은 HP5-MS(30m length, 0.32mm inner diameter, 0.25 μ m thickness)가 사용되었다. Table 13에 분석에 사용된 각 그룹별 이온과 이온비율, 분석 조건을 나타내었다.

2.5.5 VOCs 기기분석 조건

VOCs 분석을 위해, 농도 단계별로 표준물질을 분석하여 검량선을 작성하였다. 검량선 작성에는 60종의 화합물이 용해되어 있는 표준물질(EPA 524.2 VOC Mix, Supelco社)을 사용하였다. 분석칼럼은 VOCOL(60m length, 32 μ m inner diameter, 3 μ m thickness)가 사용되었다. 분석 조건은 Table 15에 나타내었고, Fig. 9에 표준물질을 분석하였을 때의 전체 이온 크로마토그램(Total Ion Chromatogram: TIC)을 나타내었다.

Table 9. Mass Labeled compounds of internal standards solution (EPA-1613LCS), Wellington Inc.

PCDDs	PCDFs
2,3,7,8-TeCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	2,3,7,8-TeCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,7,8-PeCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,7,8-PeCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,4,7,8-HxCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	2,3,4,7,8-PeCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,6,7,8-HxCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,4,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,6,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
OCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,7,8,9-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)

Table 10. Labeled compound stock solution (68A-LCS), Wellington Inc.

DL-PCBs	IUPAC No.
3,4,4',5-TeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	81
3,3',4,4'-TeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	77
2,3,3',4,4'-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	105
2,3,4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	114
2,3',4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	118
2',3,4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	123
3,3',4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	126
2,3,3',4,4',5-HeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	156
2,3,3',4,4',5'-HeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	157
2,3',4,4',5,5'-HeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	167
3,3',4,4',5,5'-HeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	169
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	189

Table 11. Quantitation mass and ratio of molecular in group of PCDD/DFs

Homologue(native)	M (ratio)	M+2 (ratio)	M+4 (ratio)
TeCDDs	319.8965 (77.43)	321.8936 (100.0)	
PeCDDs	353.8576 (62.06)	355.8546 (100.0)	
HxCDDs		389.8157 (100.0)	391.8127 (80.66)
HpCDDs		423.7766 (100.0)	425.7377 (96.64)
OCDD		457.7377 (88.80)	459.7348 (100.0)
TeCDFs	303.9016 (77.55)	305.8987 (100.0)	
PeCDFs		339.8957 (100.0)	341.8567 (64.57)
HxCDFs		373.8208 (100.0)	375.8178 (80.54)
HpCDFs		407.7818 (100.0)	409.7789 (96.52)
OCDF		441.7428 (88.89)	443.7399 (100.0)
Homologue (labelled)			
¹³ C ₁₂ -TeCDDs	331.9368	333.9339	
¹³ C ₁₂ -PeCDDs	365.8978	367.8949	
¹³ C ₁₂ -HxCDDs		401.8559	403.8530
¹³ C ₁₂ -HpCDDs		435.8169	437.8140
¹³ C ₁₂ -OCDD		469.7779	471.7750
¹³ C ₁₂ -TeCDFs	315.9419	317.9389	
¹³ C ₁₂ -PeCDFs		351.9000	353.8970
¹³ C ₁₂ -HxCDFs		385.8610	387.8580
¹³ C ₁₂ -HpCDFs		419.8220	421.8191
¹³ C ₁₂ -OCDF		453.7830	455.7801
Lock			
PFK	330.9792		
	430.9729		

Table 12. Instrumental analysis conditions of HRGC/HRMS for PCDD/DFs and DL-PCBs

Items	4-6 PCDD/DFs	7-8 PCDD/DFs	Total-PCBs
GC/MS	HP6890 GC/JMS700D MS	HP6890 GC/JMS700D MS	HP 6890 GC/JMS700 MS
Column	SP-2331 (60 m×0.25 mm×0.2 μ m)	DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μ m)	HT-8 (50 m×0.22 mm×0.25 μ m)
Oven	100℃ (1min)→20℃/min→200℃ →2℃/min→250℃ (29 min)	150℃ (1 min)→10℃/min→250℃ →5℃/min→300℃ (4 min)	80℃ (2min)→15℃/min→160℃ →3.5℃/min→300℃ (8 min)
Carrier gas	Helium 1.2 ml/min	Helium 1.2 ml/min	Helium 1.1 ml/min
Injection mode	Splitless	Splitless	Splitless
Ionization mode	EI+	EI+	EI+
Ionization energy	38 eV	38 eV	40eV
Injector temp.	250℃	280℃	280℃
Ion Source temp.	250℃	280℃	280℃
Resolution	≥10,000	≥10,000	≥10,000

Table 13. PAHs GC/MSD Selected ions and instrumental analysis condition of GC/MSD

Compounds	Selected ion(m/z)	RT(min)
Naphthalene	128 129	4.62
Acenaphthylene	152 153	9.59
Acenaphthene	154 153	10.22
Fluorene	166 165	12.38
Phenanthrene	178 179	16.67
Anthracene	178 179	16.82
Fluoranthene	202 200	22.12
Pyrene	202 200	23.08
Benzo(a)anthracene	228 229	28.78
Chrysene	228 229	28.92
Benzo(b)fluoranthene	252 253	33.45
Benzo(k)fluoranthene	252 253	33.55
Benzo(a)pyrene	252 250	34.61
Indeno(1,2,3)pyrene	276 277	38.78
Dibenz(a,h)anthracene	276 277	38.95
Benzo(g,h,i)perylene	278 279	39.59

Item	Conditions
GC/MS	Agilent 6890N/5973MSD
Column	HP-5MS (30m length, 0.25mm inner diameter, 0.25 μ m thickness)
Ion source temp.	230℃
Injector temp.	280℃
Carrier gas	Helium (1.00 ml/min)
Injection mode	Splitless
Ionization mode	EI mode
GC oven program	80℃ (1min) → 5℃/min → 280℃ (0min) → 10℃/min → 300℃ (10min) → 320℃ (7min)

Table 14. Instrumental analysis conditions of the TDS (Thermo Desorption System), CIS (Colled Injection System) and GC/MSD

TDS (Thermo Desorption System, Gerstel)	
Initial Temperature	30°C
Final Temperature	250°C
Condition	60°C/min
CIS (Cooled Injection Systems, Gerstel)	
Initial Temperature	-100°C
Final Temperature	220°C
Condition	12°C/sec
GC/MSD	
GC	Agilent 6890 GC
MSD	Agilent 5973 MSD
Flow	Helium 1.2 mL/min (constant)
Temperature	35°C (5min) → 3°C/min → 60°C → 5°C/min → 150°C → 2°C/min → 190°C → (3min)

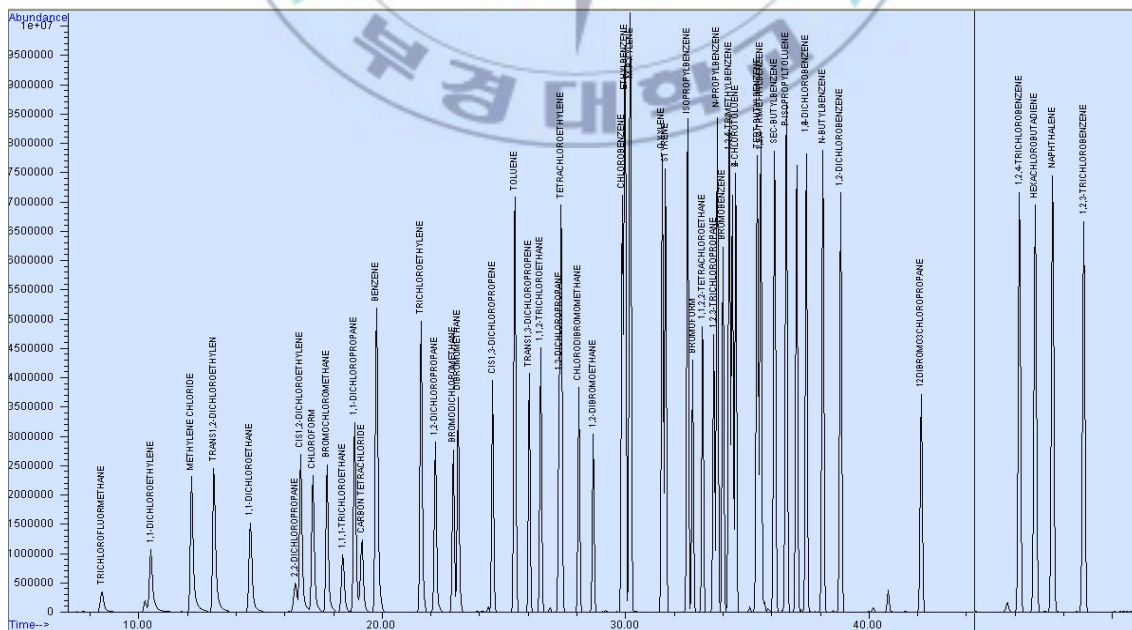


Fig. 9. Total Ion Chromatogram of analyzed standard compounds.

3. 결과 및 고찰

3.1 PCDD/DFs, PCBs, PAHs, VOCs의 농도분포 및 특성

3.1.1 대기 중 PCDD/DFs의 농도분포 및 특성

지점별 가스상-입자상 PCDD/DFs homologue와 17종(isomers)의 농도를, 강우에 의한 washout에 영향을 받지 않은 1~3월 시료의 평균 농도와 영향을 받은 4월 시료의 농도로 구분하여 Table 15와 Table 16에 나타내었다. 1~3월 PCDD/DFs homologue를 평균한 농도 범위는 1.11~1.46(평균: 1.26)pg/m³, PCDD/DFs isomer의 범위는 0.46~0.62(평균: 0.55)pg/m³로 조사되어 지점간의 농도 수준은 유사한 것으로 조사되었다. 17종 isomer에 NATO-TEF를 적용한 농도의 범위는 19.23~37.60(평균: 28.45)fg I-TEQ/m³으로 조사되어, 각 지점은 국내의 대기 다이옥신 환경기준인 600fg I-TEQ/m³에 비교하여 상대적으로 매우 낮은 수준으로 조사되었다.

PCDD/DFs isomers의 농도에 I-TEF 및 WHO-TEF를 적용하여 다른 연구와 비교한 결과를 Table 17에 나타내었다. 시료 채취 지점인 G, H, K, S 모두 다른 연구에 비해 농도가 현저히 낮은 수준으로 조사되었다.

본 연구 결과에서, 1~3월 시료 채취 지점 G, H, K, S에서의 가스상-입자상을 합한 총 농도에 대한 입자상 농도의 비율은 homologue에서 75.68%, 70.63%, 71.92%, 78.69%로 조사되었으며, isomer에서는 84.78%, 84.31%, 88.52%, 88.71%로 조사되어 이전의 수행된 연구(Kim et al., 2002)경향과 유사하게 가스상과 입자상의 농도 분포비에서 입자상이 높은 비율을 보이는 것으로 조사되었다.

강우의 washout에 영향을 받은 4월의 시료에서는 가스상에서의 농도는 homologue와 isomer가 비슷하거나, 조금 차이를 보였으나, 입자상의 농도는 homologue의 경우, 약 90%, isomer의 경우에는 95% 이상의 농도 감소율을 보인 것으로 조사되었으며, 이에 Slinn et al. (1978)은 대기 중 에어로졸에 흡착된 유기 오염물질들은 강우로 지표로 침적된다고 설명하고 있으며, 에어로졸은 건식 침적보다 강우에 의한 scavenging의 제거율이 크다고 설명하고 있다. 또한, Götz et al. (2008)은 강우에 의한 에어로졸의 scavenging 현상은 대기 중 semivolatile, involatile 유기 오염물질들의 가장 중요한 제거 과정으로 설명하고 있다. 이에

Simcik(2004)도 마찬가지로 강우현상은 대기 중 오염물질들의 중요한 제거 메커니즘 중의 하나이며, 육지와 수계로의 유입부하로 연결된다고 설명하고 있다.

Fig. 10과 11에 PCDD/DFs homologue를, Fig. 12와 13에 PCDD/DFs isomer를 지점별로 1~3월의 평균한 농도와 4월의 농도를 나타내었다. Washout의 영향으로 profile 패턴과 농도 수준이 다른 양상을 보인 것으로 조사되었으며, 이는 강우에 의한 washout으로 대기 중 입자상 물질이 지표로 침적되는 효과는 크지만 가스상의 다이옥신류 세정효과는 작은 것으로 나타났다. 이러한 결과에 대하여 Simcik et al. (1997) 및 Simcik(2004)에 의하면 washout으로 입자의 제거가 지적되고 있으며, 대기 중 SOCs(Semi-volatile Organic Compounds)의 효율적인 scavenger는 강우로 설명하고 있다.

PCDD/DFs에서 강우 등 대기세정효과의 영향이 없는 일반 대기 시료에서는 치환된 염소의 수가 많아질수록 입자상에서 우세한 경향을 보이며, 치환된 염소의 수가 적어질수록 가스상에서 우세한 경향을 보이는 것으로 조사되었으며, 이는 이전의 연구자들에 의해 수행된 결과와 유사하게 조사되었다(Lohmann et al., 2000; Ok et al., 2001).

강우의 영향을 받지 않은 평상시 일반 대기에서의 PCDD/DFs homologue와 isomers의 패턴을 보면, homologue는 PCDDs에서는 TeCDDs~OCDD까지의 농도 수준은 유사하게 나타났으나, PCDFs에서는 TCDFs가 가장 농도가 높고 고염화로 갈수록 농도가 낮아지는 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

이러한 패턴은 Hwang(2008)에 의해 연구된 일반적인 대기의 패턴과 유사하게 조사되었다. 17종 isomers는 PCDDs에서는 OCDD가 가장 농도가 높고 저염소화로 갈수록 농도가 낮아지며, PCDFs에서는 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD가 가장 높고 다음으로 OCDF의 순서로 나머지 PCDFs는 유사한 농도 수준을 보이는 것으로 조사되었다.

외국의 경우, Fernandez et al. (2004)와 Lin et al. (2007)에 의해 연구된 석탄 화력 발전소에서의 패턴과 유사한 경향으로 나타났다. 배출되는 PCDD/DFs에 대하여 Chagger et al. (2000)는, 이러한 물질들은 연소 지점과 환경에서의 전-연소 냉각과정에서 생성된다고 설명하고 있으며, 원인으로 저온, 불충분한 산소의 공급 등의 불완전연소로 설명하고 있다.

Table 15. Average homologue concentration of PCDD/DFs during non-precipitation and precipitation (unit:pg/m³)

Compound	non-precipitation (Mean concentration)								precipitation							
	Gas (Jan.~Mar.)				Particle (Jan.~Mar.)				Gas (April)				Particle (April)			
	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S
T4CDDs	0.02	0.06	0.08	0.03	0.04	0.04	0.08	0.04	0.04	0.04	0.06	0.04	N.D.	0.01	0.05	N.D.
P5CDDs	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.05	0.08	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	N.D.	0.01	0.03	N.D.
H6CDDs	0.01	0.01	0.03	0.01	0.07	0.06	0.07	0.07	0.01	N.D.	N.D.	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01
H7CDDs	0.02	0.01	0.02	0.01	0.05	0.05	0.06	0.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.01	N.D.	0.01
O8CDDs	0.02	0.01	0.01	0.01	0.06	0.07	0.09	0.09	0.01	N.D.	N.D.	0.01	0.01	N.D.	N.D.	0.01
T4CDFs	0.14	0.20	0.20	0.16	0.14	0.15	0.18	0.16	0.12	0.20	0.19	0.12	N.D.	N.D.	0.02	N.D.
P5CDFs	0.02	0.03	0.05	0.04	0.14	0.17	0.18	0.09	0.04	N.D.	0.07	0.04	N.D.	0.03	0.01	N.D.
H6CDFs	0.02	0.01	N.D.	0.02	0.14	0.15	0.15	0.14	0.01	N.D.	N.D.	0.01	0.02	0.03	N.D.	0.02
H7CDFs	0.01	0.02	0.01	0.01	0.10	0.10	0.10	0.13	0.01	N.D.	N.D.	0.01	0.02	N.D.	N.D.	0.02
O8CDFs	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	0.04	0.05	0.06	0.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	0.01
Total concentration	0.27	0.37	0.41	0.26	0.84	0.89	1.05	0.96	0.25	0.25	0.33	0.25	0.08	0.12	0.12	0.08

N.D.(Native/Signal ratio<3)

Table 16. 2, 3, 7, 8-substances concentration of PCDD/DFs during non-precipitation and precipitation (unit:pg/m³)

Compound	non-precipitation (Mean concentration)								precipitation							
	Gas (Jan.~Mar.)				Particle (Jan.~Mar.)				Gas (April)				Particle (April)			
	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S
2,3,7,8-TCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8-PeCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.04	0.05	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
OCDD	0.03	0.02	0.02	0.02	0.10	0.11	0.14	0.14	0.03	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.01	N.D.	0.01
2,3,7,8-TCDF	0.01	N.D.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	0.01	0.01	N.D.	N.D.
1,2,3,7,8-PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.01	0.01	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,7,8-PeCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.02	0.02	N.D.	N.D.	0.01	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.01	0.02	0.02	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
1,2,3,7,8,9-HxCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	N.D.	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.07	0.01	0.01	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.02	0.01	N.D.	0.10	0.10	0.11	0.11	N.D.	N.D.	0.01	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
OCDF	N.D.	0.01	0.01	0.02	0.03	0.07	0.10	0.10	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total concentration	0.07	0.08	0.07	0.07	0.39	0.43	0.54	0.55	0.08	0.05	0.08	0.08	0.01	0.02	0.01	0.03

N.D.(Native/Signal ratio<3)

Table 17. Comparison of I-TEQ levels of PCDD/DFs

Site	Range	Reference
	I-TEQ (WHO-TEQ) pg/m ³	
G	N.D.-0.019 (N.D.-0.013)	this study
H	N.D.-0.025 (N.D.-0.019)	this study
K	N.D.-0.038 (N.D.-0.025)	this study
S	N.D.-0.032 (N.D.-0.034)	this study
Athens (Greece)	0.042-0.073	Mandalakis et al., 2001
Hong Kong (China)	0.018-0.429	Sin et al., 2002
Taipei (Taiwan)	0.056-0.348	Chang et al., 2003
Manchester (UK)	0.026-0.220	Lohmann et al., 2000
London (UK)	0.067-0.204	Coleman et al., 1997
Catalonia (Spain)	0.013-0.954	Abad et al., 2002

N.D.(Native/Signal ratio<3)

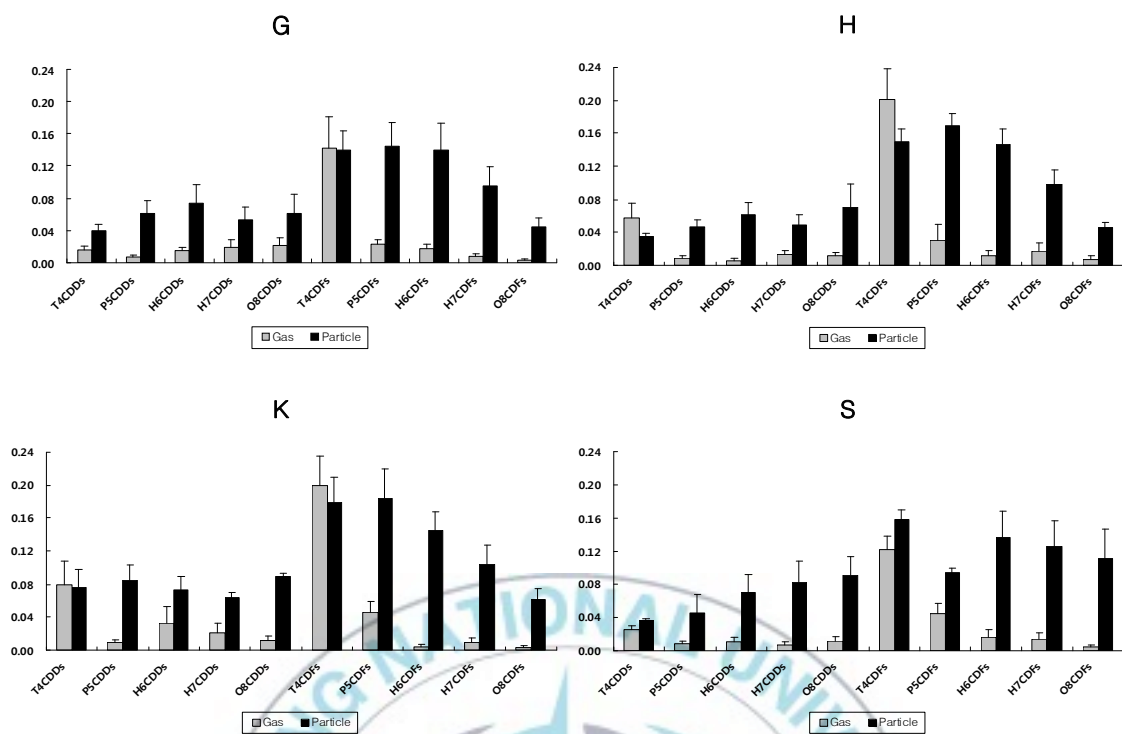


Fig. 10. PCDD/DFs homologue pattern during non-precipitation, in January ~ March.

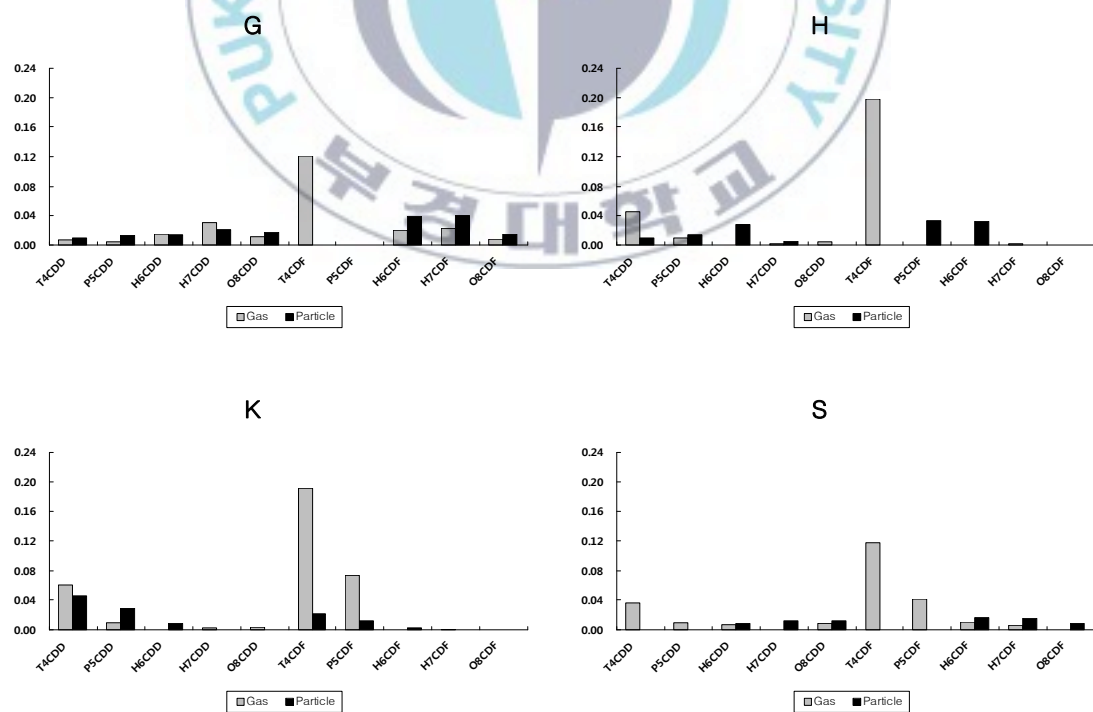


Fig. 11. PCDD/DFs homologue pattern during precipitation, in April.

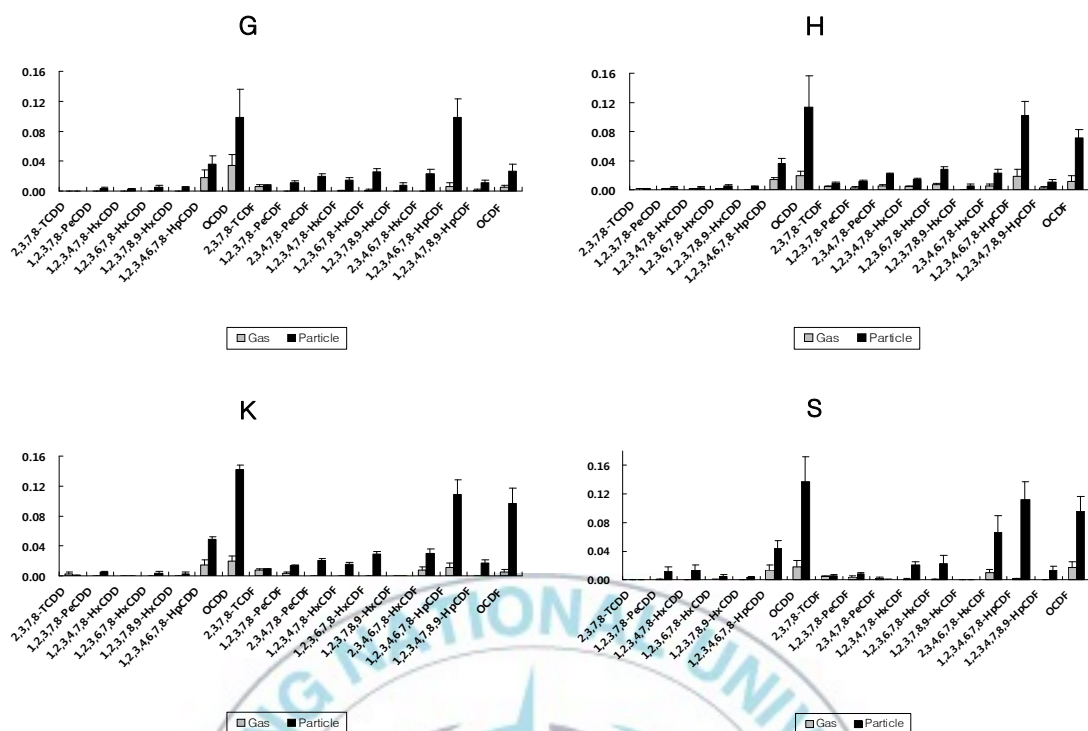


Fig. 12. 2, 3, 7, 8-substances congener pattern of PCDD/DFs during non-precipitation, in January~March.

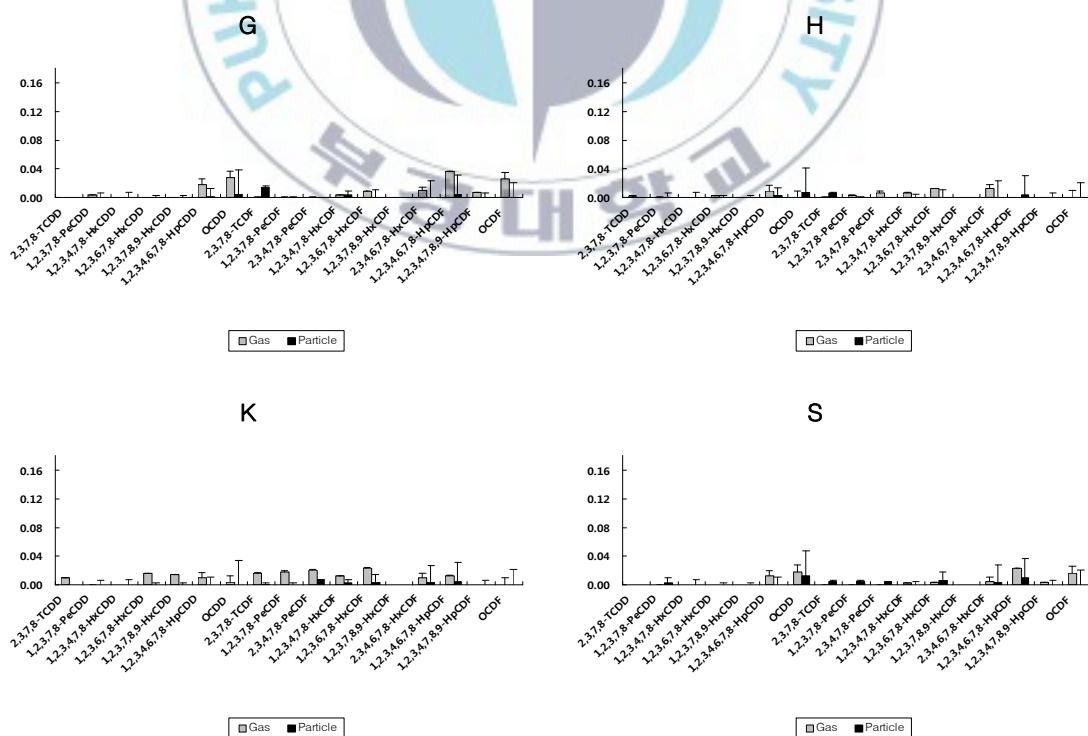


Fig. 13. 2, 3, 7, 8-substances congener pattern of PCDD/DFs during precipitation, in April.

3.1.2 대기 중 PCBs의 농도 분포 및 특성

지점별 가스상-입자상 Total PCBs homologue와 DL-PCBs 농도를 washout에 영향을 받지 않은 1~3월 시료의 평균 농도와, 영향을 받은 4월 시료의 농도로 구분하여 Table 18과 Table 19에 나타내었다. 1~3월 Total PCBs homologue의 농도 범위는 291.29~369.48(평균: 328.69)pg/m³으로 조사되었고, DL-PCBs isomer의 농도 범위는 0.01~0.30(평균: 0.17)pg/m³으로 조사되었다. Total-PCBs homologue의 농도를 이전의 수행된 연구들과 비교한 결과, 분석된 이성체의 수에 비해, 농도 수준은 낮은 것으로 조사되었다. WHO-TEF(2005)를 적용한 DL-PCBs의 농도 범위는 N.D.~0.01 pg WHO-TEQ/m³으로 조사되었다.

Fig. 14와 15, Fig. 16과 17에 Total PCBs homologue profile 패턴과 DL-PCBs isomer profile 패턴을 나타내었다. Total PCBs의 가스상-입자상 농도 분포에서 가스상의 농도 수준이 상대적으로 입자상의 농도에 비해 상대적으로 매우 높은 것으로 조사되었는데, 이에 PCBs는 대기 중에서 주로 가스상의 형태로 존재한다는 이전 연구자들의 결과와(Murphy and Rzeszutko, 1977; Tasdemir, 1997; Mandalakis et al., 2002) 유사한 결과를 보인 것으로 사료되며, 대기 중 PCBs의 가스상-입자상의 분배는 농도, 증기압, 대기 온도와 에어로졸의 농도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Cotham and Bidleman, 1992; Hoff et al., 1996). 또한, Chen et al. (1996)에 의하면 PCBs는 주로 가스상의 형태로 존재하는 것으로 알려져 있지만, 대기 조건과 농도에 따라 입자상의 농도가 40%까지 높아진다고 설명하고 있다.

Bidleman(1998)은 가스상-입자상의 농도는 모두 washout에 의한 영향을 받는 것으로 설명하고 있다. Table 16과 Table 17의 Total PCBs와 DL-PCBs의 농도에서, washout의 영향으로 인한 입자상의 농도는 감소한 것으로 조사된 반면, 가스상의 농도는 대체적으로 증가한 것으로 조사되었다. 이에 Simcik et al. (1997)과 Kaupp and Umlauf(1992)는 온도가 상승하면 PCBs 이성체들의 증기압이 증가하기 때문에 일반 대기에 존재하는 PCBs의 농도도 증가하는 것으로 설명하고 있으며, 4월의 시료채취일자의 온도(11.8℃)가 1~3월의 온도(4.3~7.9℃)보다 높게 조사되었다. 따라서 4월의 대기 중 PCBs의 농도특성에 미치는 영향은 washout의 효과보다는 대기 중 PCBs가 입자상보다 가스상의 존재비가 크기 때문이며, washout에 의한 입자상의 제거효과보다는 온도의 영향으로, 가스상의 존재비가 크고 PCBs의 강우에 의한

용해도가 낮기 때문에 판단된다.

Fig. 14의 Total PCBs homologue 농도 패턴은 휘발성이 높은 mono, di, tri PCBs가 높게 조사되었으며, 현재 국내와 외국의 경우, Total PCBs 209종의 이성체를 분석한 연구가 거의 전무하고, 어떤 특정한 발생원에 의해 나타나는 패턴이라고 설명하기에는 어려운 것으로 사료된다. Fig. 16의 DL-PCBs는 K지점에서의 PCB 126이 검출된 것으로 조사되었는데, 이는 국내에서 이전의 수행된 연구(Moon, 2003)에서 철강산업의 소결로에서는 PCB 126이 검출되는 것으로 설명하고 있으며, 이와 관련된 발생원이 대기 중 PCB 126의 존재에 대한 주요한 원인 중의 하나로 판단된다.



Table 18. Average homologue concentration of Total PCBs during non-precipitation and precipitation (unit:pg/m³)

Compound	non-precipitation (Mean concentration)								precipitation							
	Gas (Jan. ~Mar.)				Particle (Jan. ~Mar.)				Gas (April)				Particle (April)			
	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S
1-PCBs	46.29	118.9	52.22	68.89	0.18	0.13	0.47	0.03	59.21	49.59	65.91	59.21	0.48	0.10	0.12	0.48
2-PCBs	178.3	177.3	266.4	187.1	0.75	0.47	1.02	0.99	232.6	233.0	230.7	232.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3-PCBs	60.17	25.06	36.58	22.26	0.35	0.49	0.38	0.68	27.81	41.51	23.99	27.81	0.26	0.11	0.15	0.26
4-PCBs	29.64	6.57	8.27	6.63	0.49	0.53	0.61	0.51	6.26	7.66	7.51	6.26	1.11	1.39	1.50	1.11
5-PCBs	3.80	2.12	2.26	2.45	0.06	0.04	0.31	0.26	2.28	2.26	3.27	2.28	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
6-PCBs	1.59	0.83	0.79	0.95	0.03	0.07	0.08	0.34	0.66	0.78	0.70	0.66	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
7-PCBs	0.05	0.02	0.02	0.05	0.03	0.03	0.05	0.02	N.D.	N.D.	0.23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
8-PCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9-PCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	0.01	0.01	N.D.	N.D.	0.01	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10-PCBs	N.D.	0.03	N.D.	N.D.	0.05	0.06	0.04	0.05	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	N.D.	0.02	0.02
Total concentration	319.8	330.8	366.5	288.4	1.95	1.83	2.98	2.89	328.8	334.9	332.4	328.8	1.87	1.60	1.78	1.87

N.D.(Native/Signal ratio<3)

Table 19. Average concentration of DL-PCBs during non-precipitation and precipitation

(unit:pg/m³)

Compound	non-precipitation (Mean concentration)								precipitation							
	Gas (Jan.~Mar.)				Particle (Jan.~Mar.)				Gas (April)				Particle (April)			
	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S
PCB 81	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 77	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 123	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 118	N.D.	0.12	0.16	0.15	0.01	N.D.	0.02	0.07	0.15	0.10	0.11	0.15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 114	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 105	N.D.	0.03	0.03	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	0.07	N.D.	0.13	0.07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 126	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 167	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 156	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 157	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 169	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PCB 189	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total concentration	N.D.	0.15	0.19	0.20	0.01	N.D.	0.02	0.10	0.22	0.10	0.37	0.22	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.(Native/Signal ratio<3)

Table 20. Comparison of Total PCBs concentration

Site	Range (ng/m ³)	No of Σ PCBs	Reference
G	N.D.-0.08	209	this study
H	0.10-0.73	209	this study
K	0.19-0.57	209	this study
S	0.06-0.79	209	this study
Ansung (Korea)	0.07	24	Yeo et al., 2003
Chicago, IL (USA)	7.55-20.26	108	Holsen et al., 1991
Scania (Sweden)	0.007-0.98	51	Backe et al., 2000
Athens (Greece)	0.35	38	Mandalakis et al., 2002
Madrid (Spain)	0.12-4.30	31	Garcia-Alonso and Perez-Pastor, 2003

N.D.(Native/Signal ratio<3)

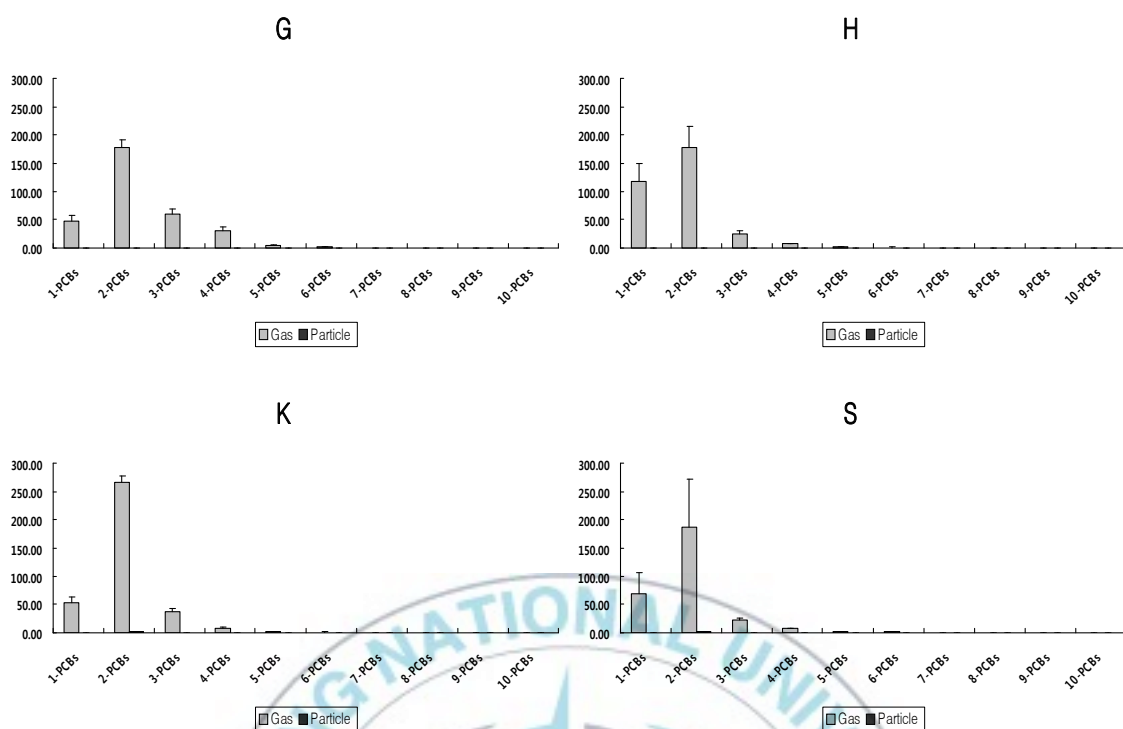


Fig. 14. Total PCBs homologue pattern during non-precipitation, in January~March.

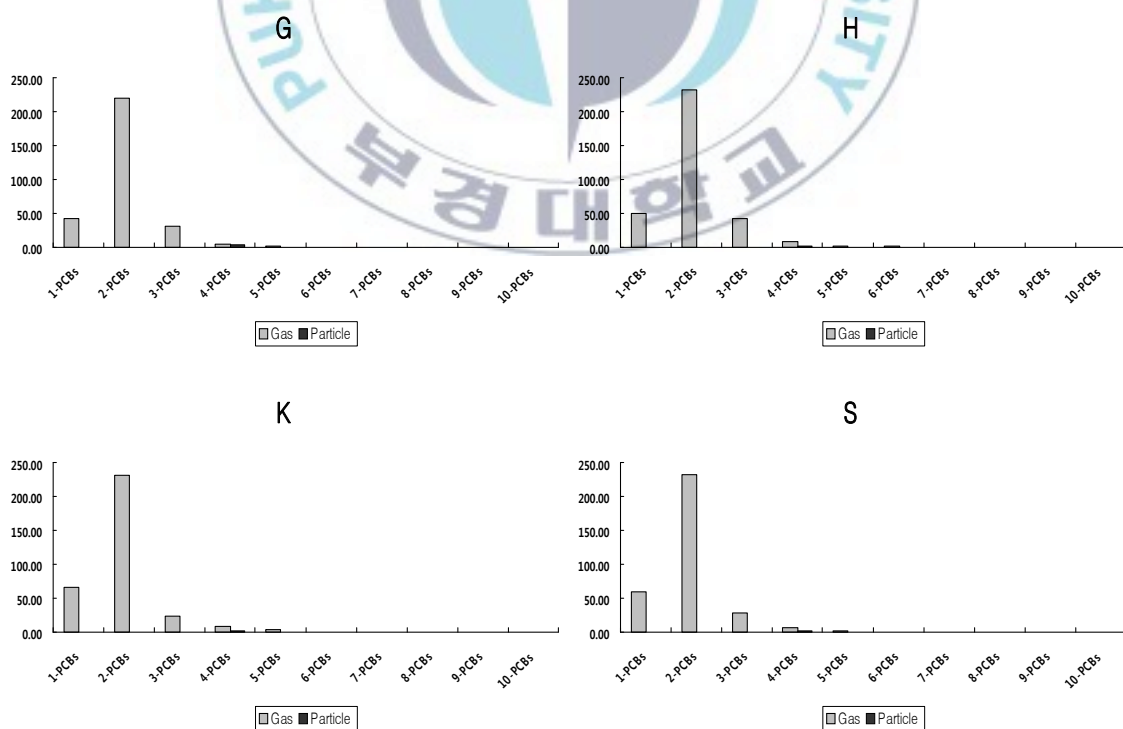


Fig. 15. Total PCBs homologue pattern during precipitation, in April.

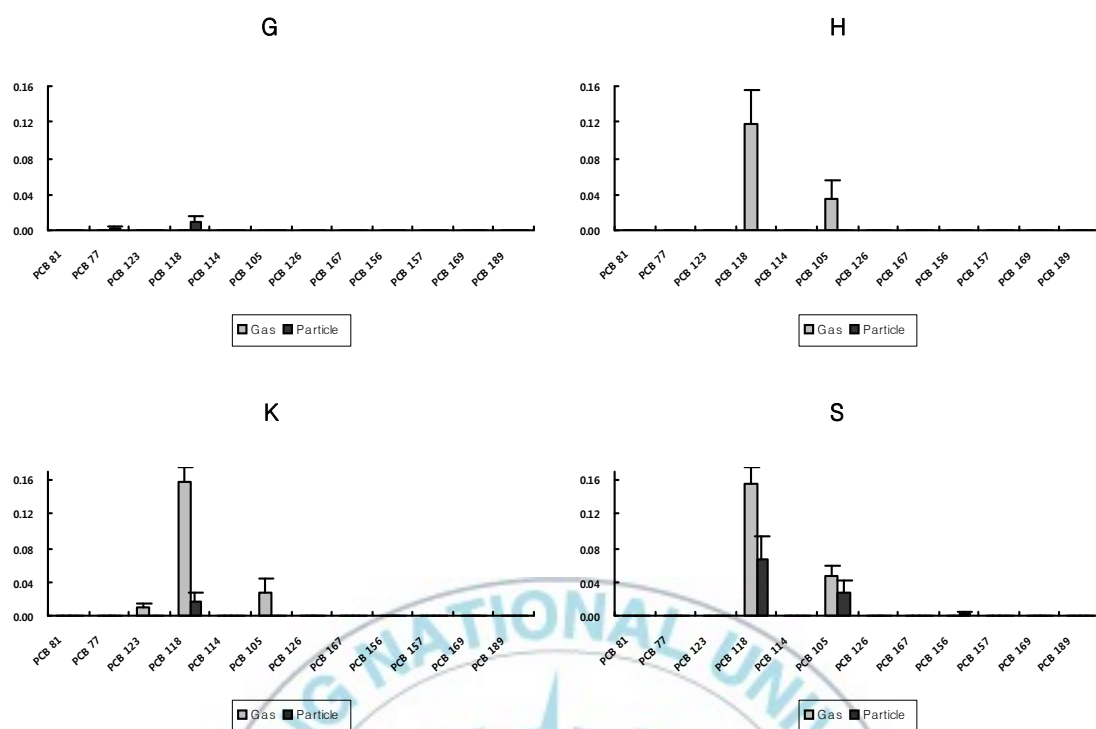


Fig. 16. DL-PCBs pattern during non-precipitation, in January~March.

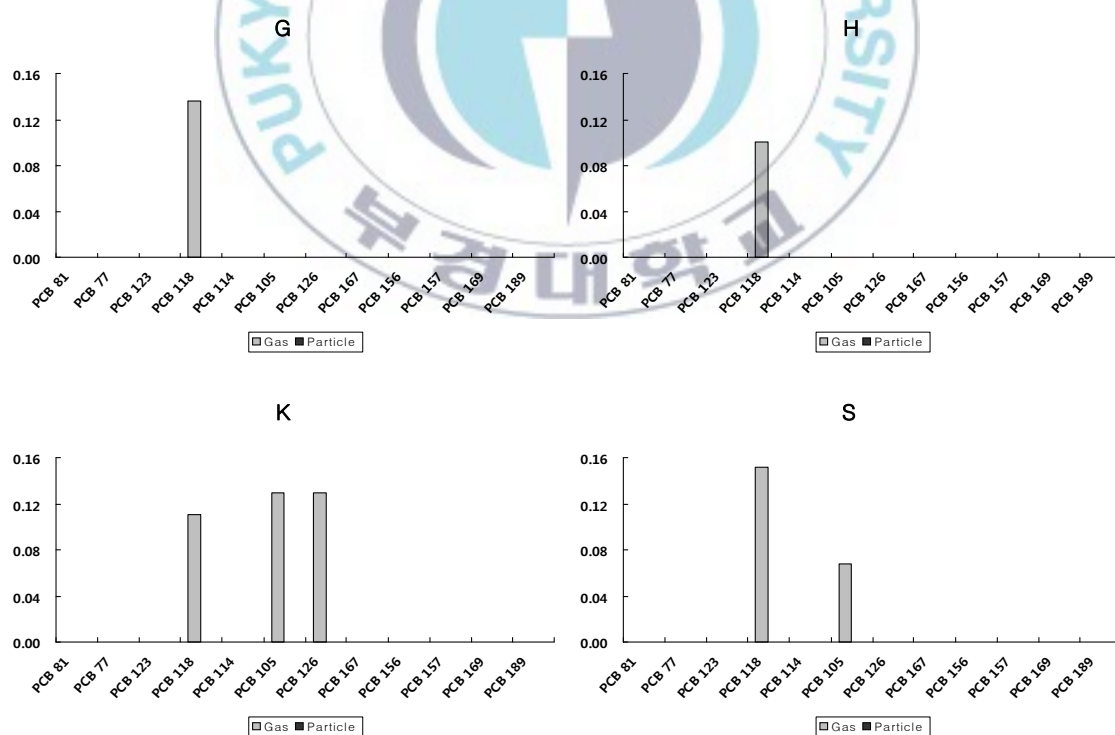


Fig. 17. DL-PCBs pattern during precipitation, in April.

3.1.3 대기 중 PAHs의 농도분포 및 특성

지점별 가스상-입자상 PAHs 16종의 농도를 Table 21에 강우에 의한 washout에 영향을 받지 않은 1~3월 시료의 평균 농도와, 영향을 받은 4월 시료의 농도를 나타내었다. 1~3월 PAHs의 평균 농도의 범위는 16.81~33.32(평균: 23.98) ng/m³으로, 4월의 농도 범위는 5.39~9.95(평균: 8.23) ng/m³으로 조사되었다.

PAHs 16 종에서 Malcolm and Dobson(1994)-TEF가 가장 높은 Benzo(a)pyrene의 농도로 다른 연구와 비교한 결과를 Table 22에 나타내었다. 네 지점의 농도는 다른 연구에 비해 낮은 수준으로 조사되었다.

본 연구 결과에서, 1~3월 시료 채취 지점 G, H, K, S에서의 가스상-입자상을 합한 농도에 대한 입자상 농도의 비율은 30.57%, 31.55%, 23.80%, 23.74%로 조사되었으며, 4월의 시료에서는 1.71%, 0.00%, 1.49%, 0.00%로 조사되어, 가스상의 농도가 입자상의 농도에 비해 우세한 것으로 조사되었다.

일반적으로 PAHs는 분자량이 약 228인 Benzo(a)anthracene, Chrysene을 기준으로 이보다 저 분자량의 PAHs는 입자상으로 50%이하로 존재한다고 알려져 있는데 반해, 고 분자량의 PAHs는 주로 입자상으로 존재한다고 밝혀져 있는 결과(Baek et al., 1991; Yamasaki et al., 1982)와 유사한 특성을 나타내었다.

이에 대하여 PAHs의 가스상-입자상 분포는 온도 함수인 PAHs의 증기압, 비표면적이 큰 미세입자의 양 및 PAHs가 입자상 유기물에 대한 친화력 높은 요인에 의한 것으로 지적되고 있다(Van Vaeck et al., 1984; Yamasaki et al., 1982).

특히, 4월의 시료에서는 총 농도에 대한 입자상 농도의 백분율이 0.00~1.71%의 범위를 보여, 강우로 인하여 대기 중 에어로졸이 거의 대부분 washout에 영향을 받은 것으로 사료된다. Offenbergh and Baker(2002)는 대기 중 에어로졸에 흡착되어 있는 PAHs 제거에 매우 효율적인 메커니즘으로 scavenging이라고 설명하고 있다.

대기 중 PAHs는 구름으로 유입되어 강우 중에서 검출되기도 하며, Benzo(a)anthracene, Chrysene을 기준으로, 저분자 기체상 PAHs는 구름에 유입된 후 기체와 물이 교류되는 과정에서 빗물 속으로 유입되기 때문에 강우 시료에서도 검출되고, 고분자 입자상 PAHs는 확산, 충돌, 차단 효과에 의해 대기 중의 에어로졸에서 주로 검출되는 것으로 설명되고 있다(Van Noort and Wonderghem, 1985).

Fig. 18과 19에 대기 중 가스상과 입자상의 농도 특성을 비교하여 나타내었다. 그

결과를 보면, 가스상의 농도가 입자상의 농도에 비해 높은 특성을 나타내었다. 본 연구의 결과에서 가스상의 농도가 입자상의 농도보다 높게 나타난 주된 원인으로서는 PAHs가 휘발의 특성이 크며, Fig. 18에서는 평상시 일반대기의 강우에 의한 washout의 영향이 적어 입자의 존재가 확인되었으며, Fig. 19에 나타난 washout 효과에 따른 입자제거의 영향으로 판단된다. 이와 같은 결과에 대하여 Baek(1999)이 제시하고 있는 원인을 보면 첫째, 기온과 PAHs의 휘발성에 따른 가스상-입자상 분배, 둘째, 대기 중에서의 광화학 혹은 열반응에 의한 분해 및 변환, 셋째, 혼합고증가로 인한 대기 중 희석, 넷째, 바람과 대기안정도에 의한 타 지역으로의 이송, 다섯째, 건·습식 침적에 의한 제거 등으로 인해 발생하는 것으로 설명하고 있다.

본 연구의 결과에 대하여 국내의 경우 강우에 의한 washout효과에 대한 연구결과가 전무하여 이에 대한 비교평가는 명확히 할 수 없는 것으로 사료된다. 또한, 발생원의 영향에 대한 특성을 살펴보면 Ciaparra et al. (2009)에 의하여 연구된 철광석 소결로의 패턴과 유사한 것으로 사료되며, 철강 생산 과정 중 코크스 오븐과 소결 과정에서의 특성과 유사한 것으로 판단된다.

Ring-PAHs의 분포 특성을 살펴보면, 3ring>4ring>2ring>5ring>6ring의 순으로 나타났으며, 이러한 배출 특성은 3ring-PAHs 중 PhA 화합물과 4ring-PAHs 중 FluA 화합물이 지배적인 화합물로 확인되었다.

Table 21. Average concentration of PAHs 16 compounds during non-precipitation and precipitation (unit:ng/m³)

Compound	non-precipitation (Mean concentration)								precipitation							
	Gas (Jan.~Mar.)				Particle (Jan.~Mar.)				Gas (April)				Particle (April)			
	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S	G	H	K	S
Naphthalene	2.33	0.99	1.32	1.24	0.08	0.05	N.D.	0.02	1.15	1.00	1.01	1.07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Acenaphthylene	0.52	0.36	0.90	0.30	0.01	N.D.	0.09	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Acenaphthene	0.26	0.26	0.12	0.10	0.07	1.94	0.87	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluroene	2.90	3.24	4.17	2.32	0.02	0.03	N.D.	N.D.	0.99	0.81	0.94	1.07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Phenanthrene	6.73	6.67	10.45	4.98	0.82	0.80	0.89	0.68	2.97	2.57	4.24	4.17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Anthracene	0.32	1.09	3.54	1.79	0.03	0.04	N.D.	N.D.	3.25	N.D.	N.D.	0.35	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoranthene	1.83	1.47	2.77	1.27	1.22	1.09	1.32	0.95	0.86	0.61	1.25	1.15	0.17	N.D.	0.13	N.D.
Pyrene	1.16	0.97	1.97	0.83	0.85	0.74	0.99	0.65	0.55	0.40	0.87	0.81	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)anthracene	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	0.38	0.31	0.37	0.23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chrysene	0.16	0.29	0.13	N.D.	0.83	0.69	1.11	0.60	N.D.	N.D.	0.29	0.21	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(b)fluoranthene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.77	0.47	0.93	0.38	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(k)fluoranthene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.72	0.19	0.80	0.36	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)pyrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.26	0.26	N.D.	0.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dibenzo(a,h)anthracene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.61	0.29	0.36	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.09	0.04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(ghi)perylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.38	0.15	0.21	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total concentration	16.22	15.36	25.39	12.82	7.14	7.08	7.93	3.99	9.78	5.39	8.60	8.83	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.(Native/Signal ratio<3)

Table 22. Comparison of BaP concentration

Site	Range (ng/m ³)	Reference
G	N.D.-0.26	this study
H	N.D.-0.26	this study
K	N.D.-0.80	this study
S	N.D.-0.36	this study
Seoul (Korea)	2.55	Park et al., 2002
Tsuen Wan (Hong Kong)	0.377	Choi et al., 2002
Guangzou (China)	4.44	Bi et al., 2003
Sydney (Australia)	0.245	AEPA(2002)
London (UK)	0.05-0.36	NAWDENI, 2000; Prevedouros et al., 2004
Manchester (UK)	0.1-1	
Middlesbrough (UK)	0.5	
Los Angeles (USA)	0.025-0.52	CARB, 2002; Park et al., 2001
San Francisco (USA)	0.05-0.53	

N.D.(Native/Signal ratio<3)

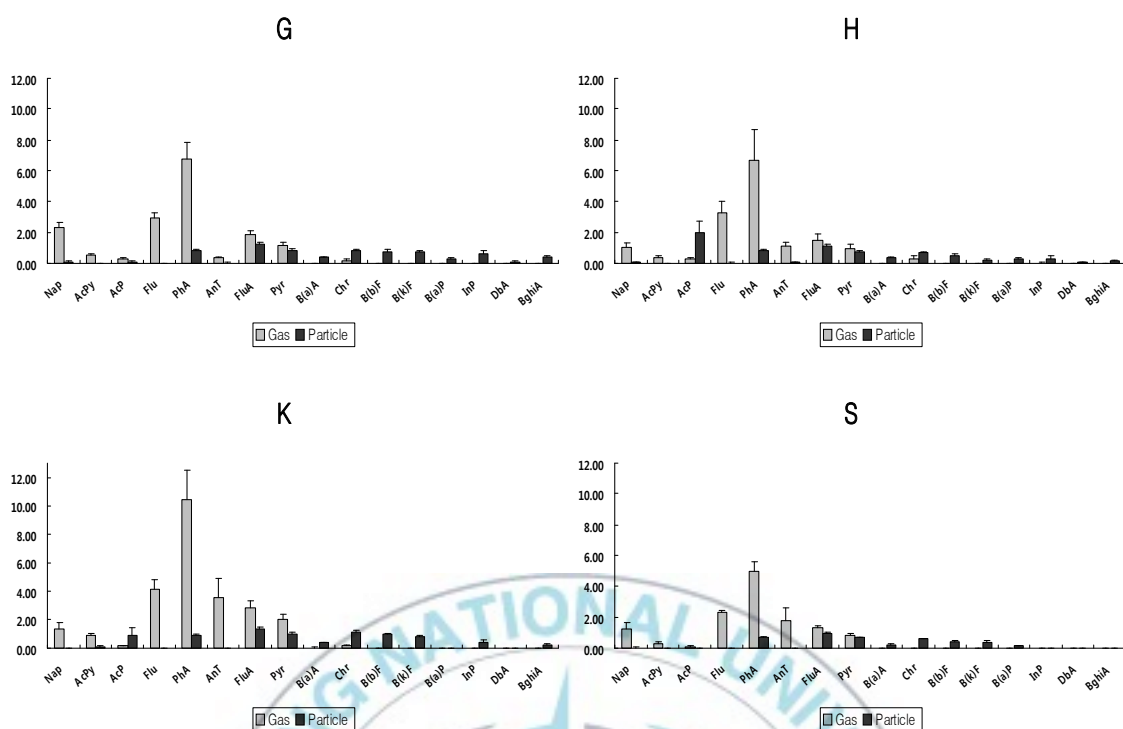


Fig. 18. PAHs 16 compounds pattern during non-precipitation, in January~March.

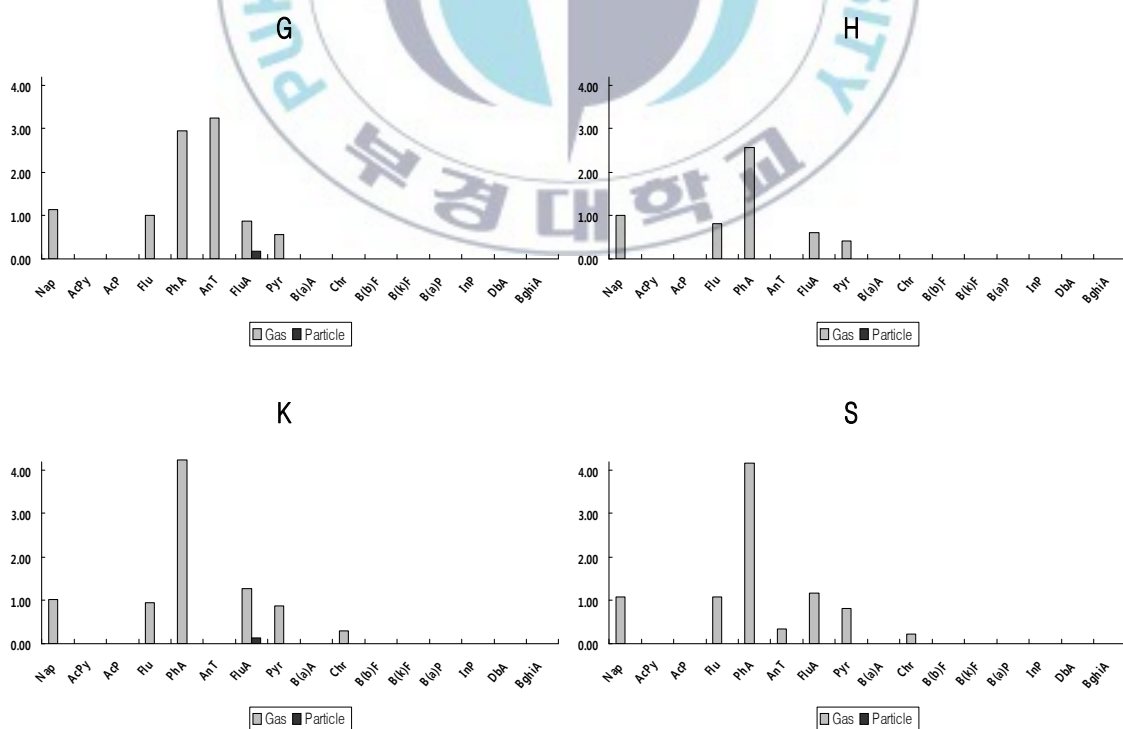


Fig. 19. PAHs 16 compounds pattern during precipitation, in April.

3.1.4. 대기 중 VOCs의 농도분포 및 특성

지점별 평균 VOCs 농도를 Table 23에 나타내었다. 농도 범위는 39.77~57.82(평균: 51.65) ng/L로 조사되었으며, BTEX(Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)의 농도 분포비는 G, H, K, S에서 69.15%, 71.13%, 62.61%, 68.27%로 조사되었다.

BTEX에 대해 다른 도시와 농도 수준을 비교하여 Table 24에 나타내었다. Benzene, Ethylbenzene, Xylene의 농도는 다른 도시의 농도에 비해 상대적으로 낮았지만, Toluene의 농도 수준은 유사하였으며, 본 연구 지역에서의 지배적인 화합물로 나타났다. 영국의 London과 한국의 나주지역보다는 높은 농도로 조사되었다. 또한, 현재 국내의 대기 환경기준으로 설정되어 있는 Benzene(5ng/L), Toluene(41.07ng/L), m-p-Xylene(9.46ng/L), o-Xylene(4.73ng/L), Styrene(1.86ng/L)보다 낮은 수준으로 조사되었다.

주요 검출 화학종에 대한 경향을 Fig. 20에 나타내었다. 본 연구에서는 각 지점별 검출된 농도는 화학종별로 차이가 있지만, 대기 중 화학종별 농도 특성은 유사하게 나타났다.

Fig. 21, 22, 23, 24에 각 시료 채취 지점의 BTEX 상관관계를 나타내었다.

본 연구결과에서 K 지점의 경우 Benzene과 다른 화학종 간의 상관성은 0.5이하로 나타났지만, 그 외의 지역의 경우는 대부분 Benzene을 비롯한 다른 화학종의 경우에서도 0.5이상의 상관성을 나타내었다. 이와 같은 결과는 K 지점 이외의 지점에서는 유사한 발생원의 영향을 받은 것으로 사료된다. 특히 Ethylbenzene과 Xylene의 상관성이 모든 지점에서 높았다. 이와 같은 결과는 Monod(2001)의 Idusrnurf과에서 보면 Ethylbenzene과 Xylene의 높은 상관성을 가지는 것으로 설명하고 있으며, alkylbenzene류의 대기 중 영향 요소에 대하여 산업시설에서의 용매증발, 화학적 공급원료의 영향 뿐만 아니라, 자동차 등의 선오염원의 영향이 큰 것으로 지적하고 있다.

Table 23. Average concentration of VOCs

(unit: ng/L)

Compound	G	H	K	S
Trichlorofluoromethane	0.74	1.66	1.64	0.67
1,1-Dichloroethylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Methylene chloride	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
trans-1,2-Dichloroethylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1-Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,2-Dichloropropane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cis-1,2-Dichloroethylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chloroform	1.10	1.75	2.08	1.09
Bromochloromethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1,1-Trichloroethane	0.01	0.03	0.02	0.03
1,2-Dichloropropene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Carbon tetrachloride	0.34	0.58	0.48	0.30
1,2-Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzene	2.04	2.04	3.21	1.55
Trichloroethylene	4.51	3.08	1.42	2.58
1,2-Dichloropropane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bromodichloromethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dibromomethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
cis-1,3-Dichloropropene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Toluene	22.23	23.51	22.87	22.39
trans-1,3-Dichloropropene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1,2-Trichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,3-Dichloropropane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tetrachloroethylene	0.01	0.03	0.03	N.D.
Chlorodibromomethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2-Dibromomethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1,1,2-Tetrachloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ethylbenzene	1.63	1.76	1.57	1.21
m-p-Xylene	1.12	1.58	1.34	1.12
o-Xylene	0.86	1.30	1.09	0.88
Styrene	0.62	1.00	0.91	0.81
Isopropylbenzene	0.29	0.55	0.80	0.58
Bromoform	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1,2,2-Tetrachloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,3-Trichloropropane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-Propylbenzene	0.02	0.07	0.08	N.D.
Bromobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,3,5-Trimethylbenzene	0.13	0.27	0.23	0.41
2-Chlorotoluene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4-Chlorotoluene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
tert-Butylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,4-Trimethylbenzene	0.73	1.17	0.94	0.91
sec-Butylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
p-Isopropyltoluene	N.D.	0.07	0.11	N.D.
1,3-Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,4-Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-Butylbenzene	N.D.	0.01	N.D.	N.D.
1,2-Dichlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2-Dibromo-3-Chloropropane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2,4-Trichlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hexachlorobutadiene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Naphthalene	0.02	1.64	1.96	0.29
1,2,3-Trichlorobenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total concentration	36.40	42.10	41.78	34.82

N.D.(Native/Signal ratio<3)

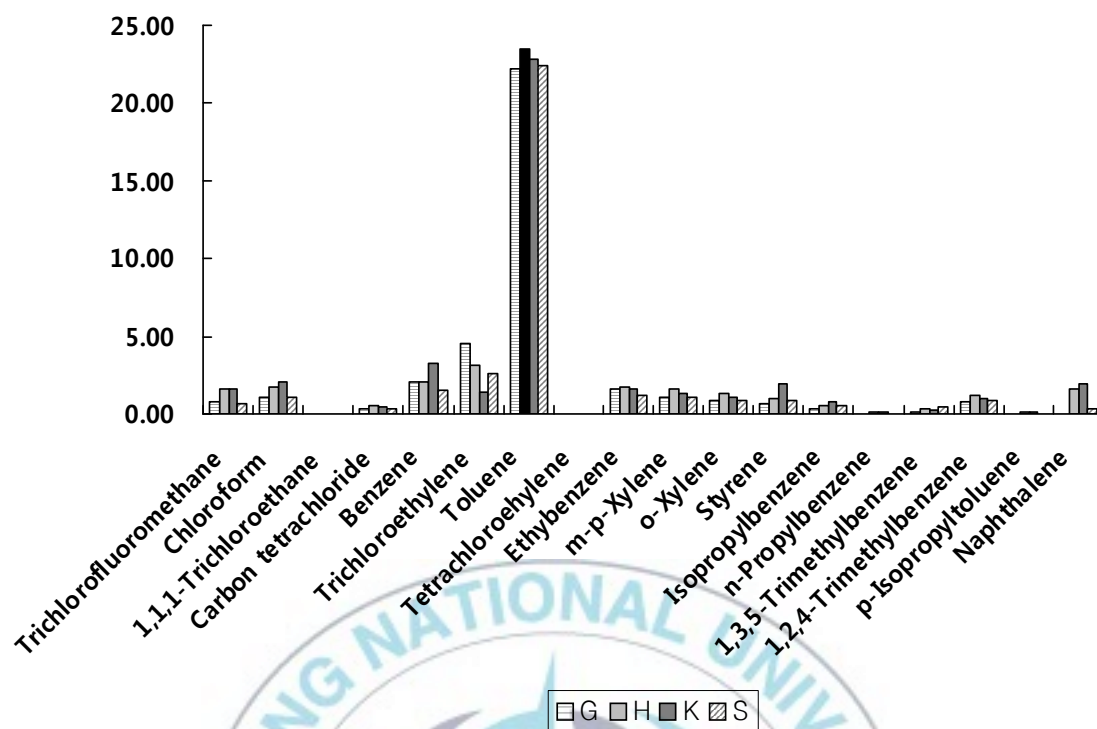


Fig. 20. Concentration profile pattern of VOCs.

Table 24. Comparison of BTEX concentration

Site	concentration (ng/L)				Reference
	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylene	
G	2.04	22.23	1.63	1.98	this study
H	2.04	23.51	1.76	1.88	this study
K	3.21	22.87	1.57	2.43	this study
S	1.55	22.39	1.21	2.10	this study
Seoul (Korea)	3.48	26.29	3.31	14.67	Na and Kim, 2001
Na-ju (Korea)	0.87	13.64	1.37	4.59	Kim et al., 2000
London (UK)	3.83	8.21	2.18	9.13	Derwent et al., 2000
Munich (Germany)	12.54	28.75	6.63	25.08	Rappengluck et al., 1999
Carcas (Venezuela)	15.29	30.97	5.30	23.47	Gee et al., 1998
Santiago (Chile)	15.84	31.91	6.91	32.18	Gee et al., 1998
Bang-kok (Thailand)	19.50	199.28	38.85	116.65	Gee et al., 1998
Changchun (China)	30.50	286.27	14.95	18.60	Chunming et al., 2000

N.D.(Native/Signal ratio<3)

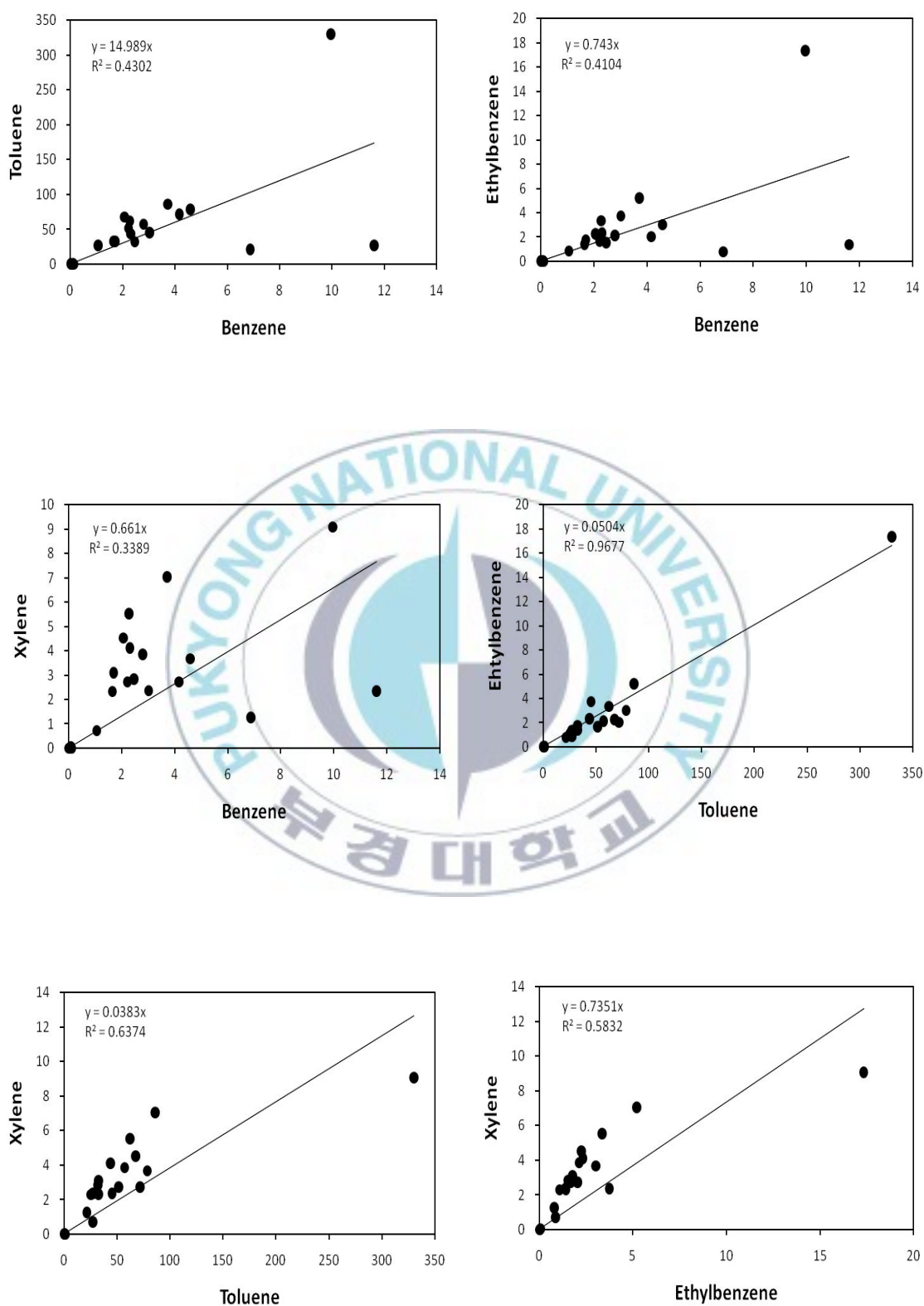


Fig. 21. Correlation analysis of BTEX in site G.

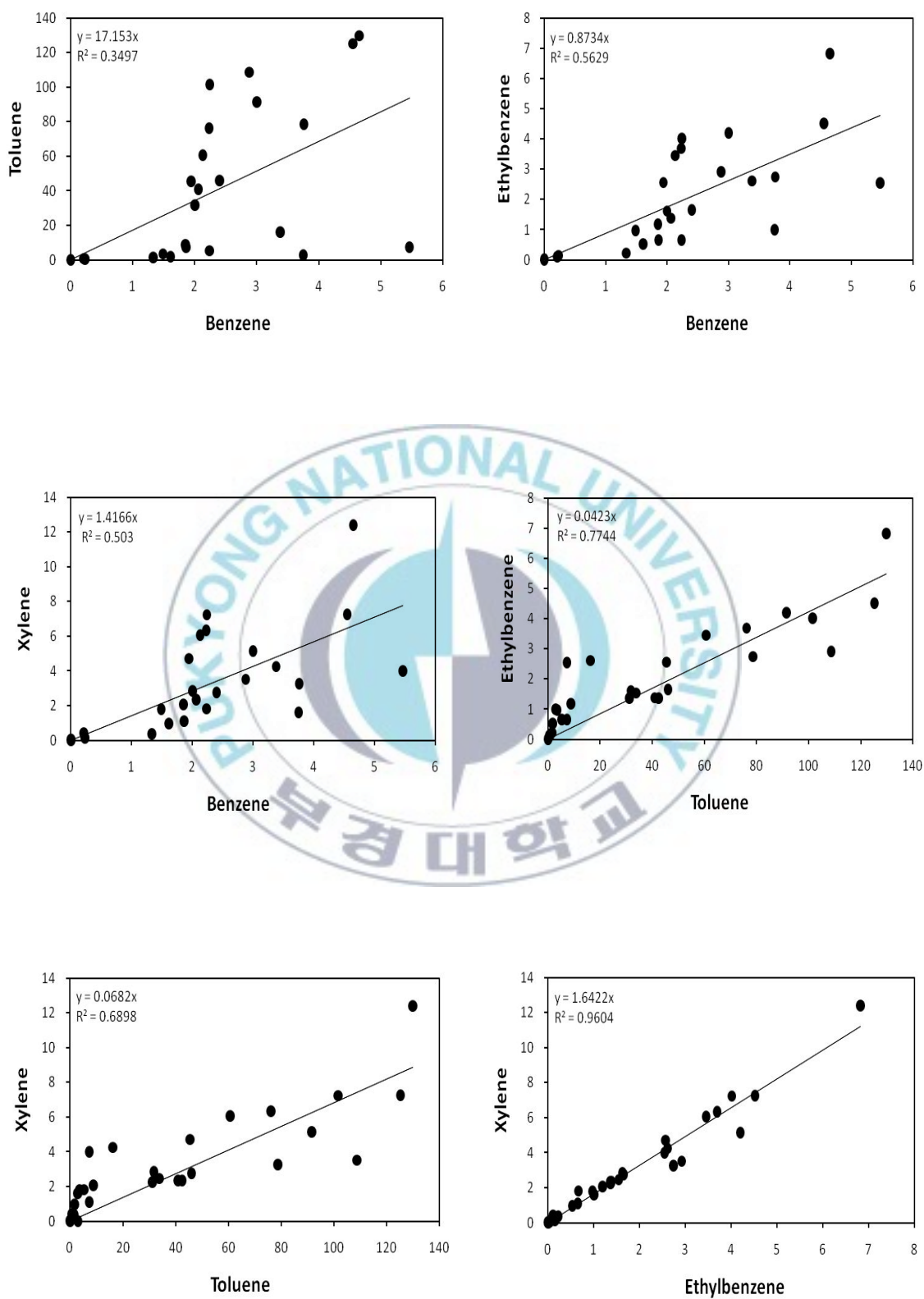


Fig. 22. Correlation analysis of BTEX in site H.

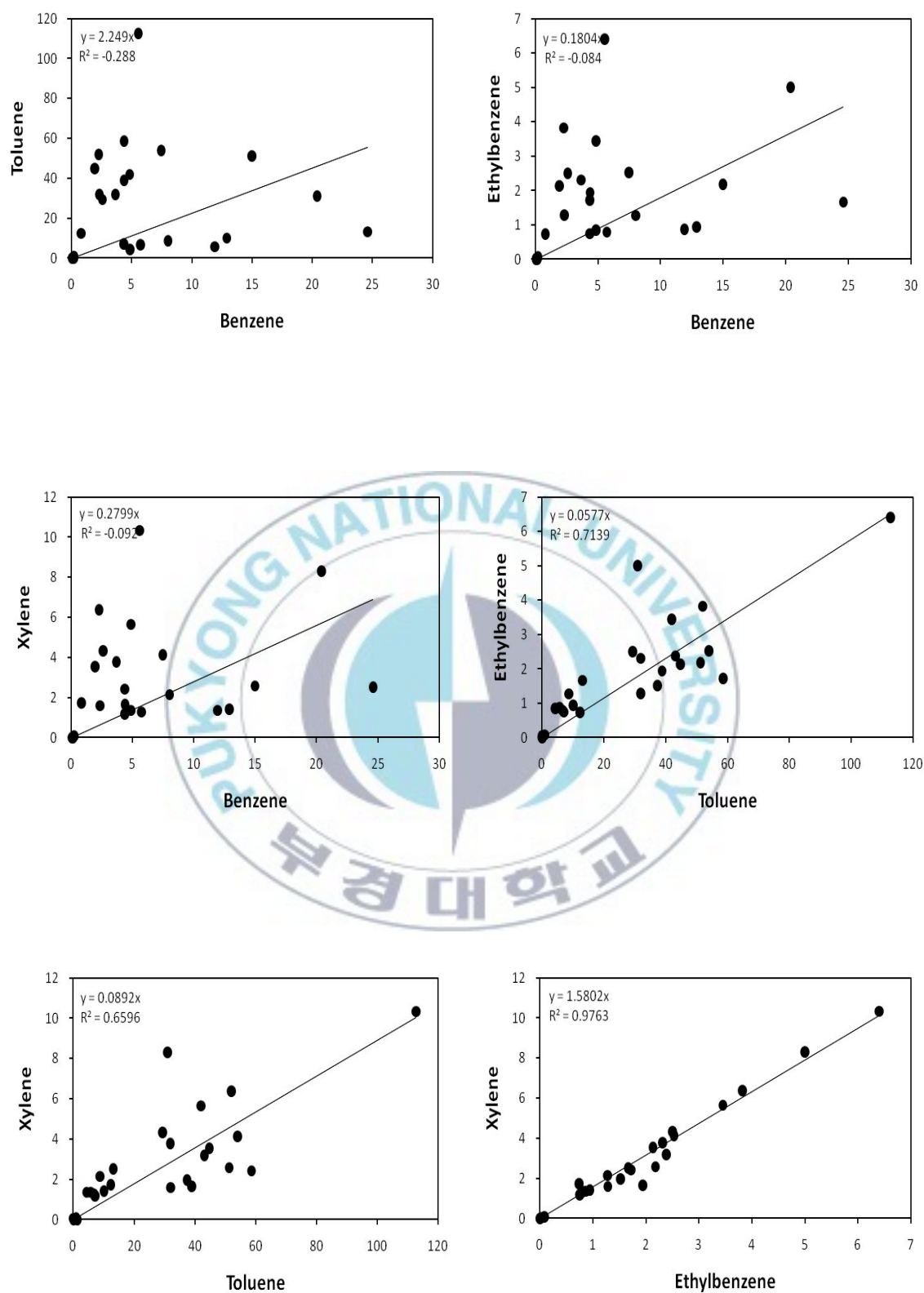


Fig. 23. Correlation analysis of BTEX in site K.

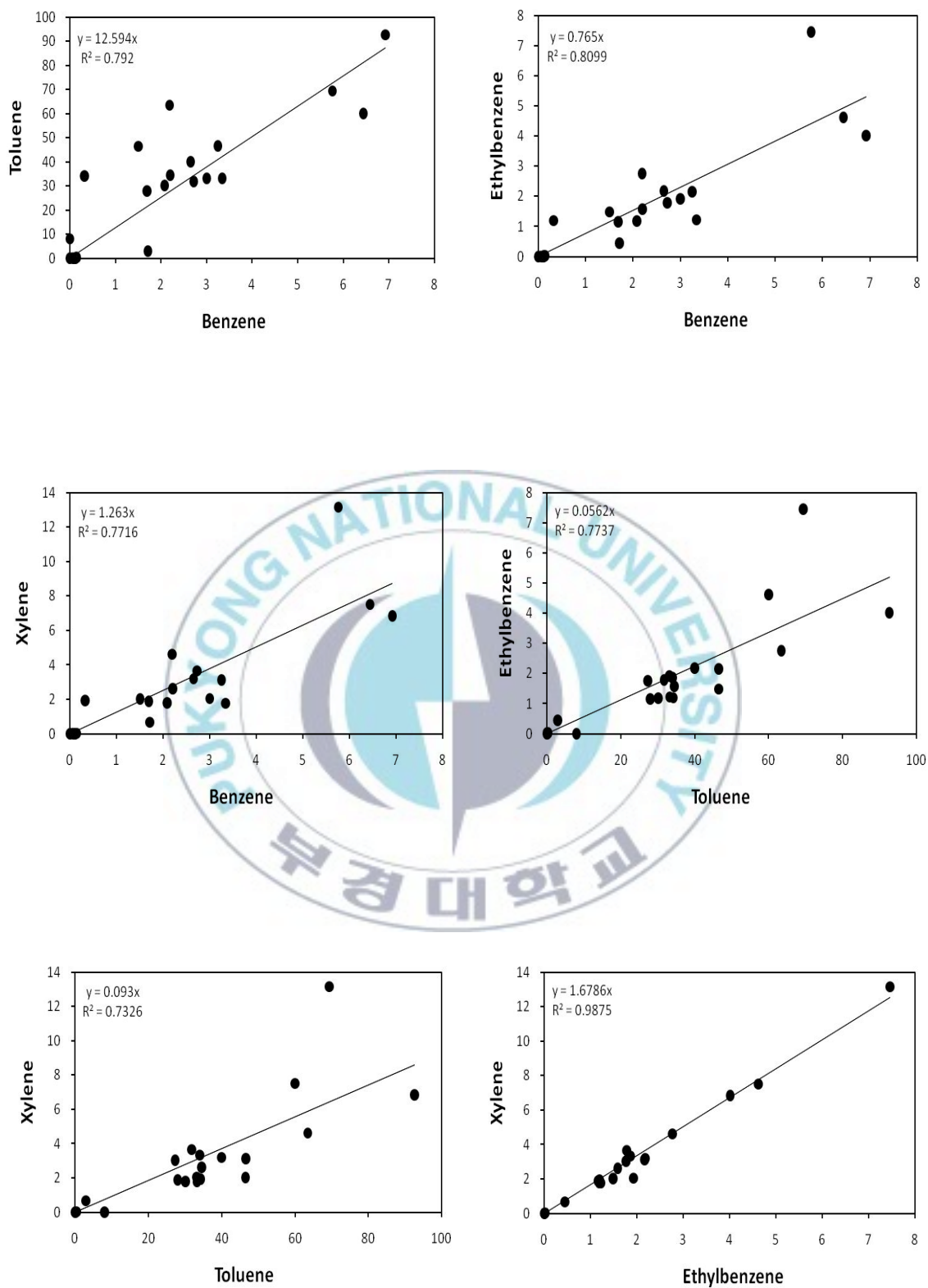


Fig. 24. Correlation analysis of BTEX in site S.

3.2 PCDD/DFs 가스상-입자상 분배(Gas-Particle partitioning)

대기는 유기화합물의 수송과 침적에 대한 주요 경로 중의 하나이며, 건식과 습식 침적은 유기화합물의 증기-입자분배(Vapor-Particle partitioning)에 의해 좌우되는 것으로 설명하고 있다.

또한, 도시 대기 중 오염물질은 가스상과 입자상으로 존재하고 있으며, 일반적으로 대기 중의 화학물질의 거동 특성평가는 가스상-입자상의 분배에 대한 화학물질의 옥탄올-물 분배계수와 용해도를 사용하여 물리화학적 특성을 고려하여 대기 중의 분배특성에 대한 평가를 실시하고 있다(Bidleman, 1988; Ok et al., 2010).

화학물질의 가스상과 입자상의 분배비율은 입자의 성분, 온도, 상대습도와 화합물의 물리·화학적 특성에 따라 좌우된다. 특히, 대기 중에 존재하는 화학물질의 거동 분포는 대기 중에 존재하는 입자 표면의 흡착엔탈피와 화학물질의 과냉각 액상 증기압과 휘발엔탈피의 차이로 인해 발생하는 것으로 알려져 있다(Bidleman, 1998; Pankow, 1994; Pankow and Bidleman, 1992).

따라서 본 연구에서는 시료 채취 지점 G, H, K, S에서의 PCDD/DFs 농도를, Junge-Pankow model과 Koa absorption model에 적용하여 가스상-입자상의 분배특성에 대하여 평가하였다.

3.2.1. Junge-Pankow model

Junge(1977)는 linear Langmuir isotherm을 기초로 하여 대기 중에 부유하고 있는 입자에 흡착된 화학물질과 가스상의 분율을 분배과정으로 제시하고 있으며, 다음의 식(1)을 제시하였다.

$$\Phi = \frac{c\theta}{P_L^0 + c\theta} \quad (1)$$

여기서 Φ 는 partial bound fraction이며, $c=0.172 \text{ Pa}\cdot\text{m}$ 의 상수로 제시하고 있으며, θ 는 단위부피당 입경면적을 나타내며, P_L^0 는 온도와 화학물질의 물리·화학적

특성에 관여하는 과냉각 액상 증기압을 나타낸다. 여기서 θ 값은 지역특성에 따라 1.1×10^{-3} , 1.5×10^{-4} , 4.2×10^{-5} 의 값으로 도시지역, 농촌지역, background 지역으로 나눈 Cotham and Bidleman(1995) 및 Lohmann et al. (2000)이 보고한 값을 인용하였고, 과냉각 액상 증기압 P_L^0 은 Eitzer and Hites(1998, 1989)의 값을 인용하였다.

일반 도시대기 중 입자상과 가스상의 PCDD/DFs의 분포특성의 평가에 대한 관계식 도출을 위하여 분배계수 $K_P(m^3/\mu g)$ 는 (2)식을 이용하여 도출하였다.

$$K_P = \left(\frac{Particle}{TSP} \right) / Gas \quad (2)$$

여기서, Particle은 PCDD/DFs의 입자상농도(pg/m^3)를 나타내고, Gas는 PCDD/DFs의 가스상농도(pg/m^3)이며, TSP는 분진농도($\mu g/m^3$)를 나타낸다.

(2)식의 K_P 분배계수와 과냉각 액상 증기압 P_L^0 을 이용하여 시료 채취 지점의 실측 결과와 증기압에 따른 입자상의 존재비의 지역적 특성을 비교하여 Fig. 25에 나타내었다. 이 때, 극값(particle fraction의 값이 0, 100%)은 제외하였다. Fig. 25에서 알 수 있듯이 본 연구결과를 Junge-Pankow model에 적용시킨 결과는 청정지역과 도시외곽 지역의 중간 정도의 패턴을 보이는 것으로 조사되었으나, 시료 수의 부족으로 명확한 판단은 어려운 것으로 사료되며, 장기적인 모니터링과 시료 수의 확보가 필요한 것으로 사료된다.

3.2.2. Koa absorption model

Finiznio et al. (1997)이 고안한 Koa값을 이용한 대기 중 aerosol의 가스상-입자상 흡착분배의 평가에 이용하기도 한다. Koa값은 (3)식으로 표현될 수 있다.

$$\log K_P = \log K_{oa} + \log f_{om} - 11.91 \quad (3)$$

여기서, f_{om} 은 입자상에 흡착되어 있는 유기물 함유량으로 Fig. 26과 같이 10%, 20%, 30%로 하여 나타내었다.

Koa absorption model에 사용된 Koa값은 Harner et al. (2000)의 값을 인용하였고, 입자상 분율(particle fraction %)은 다음 식(4)을 이용하여 도출하였다.

$$\Phi = \frac{K_p TSP}{(K_p TSP + 1)} \quad (4)$$

Koa 값은 유기물 함량이 네 지점 모두 거의 대부분이 10%이하인 경향을 나타내었고, 도출된 결과 중 몇 개만 20~30%에 수렴되었다. 따라서, 각 지점의 대기 중 유기 오염물질들은 휘발되어 시료 채취 지점 또는, 다른 지역으로 이동하여 건식 침적되거나, washout 현상 등에 의한 습식 침적될 것으로 사료된다(Bidleman, 1988).

분배계수와 과냉각 액상 증기압과의 관계에 있어서 상용대수를 취한 $\log K_p$ 와 과냉각 액상 증기압 $\log P_L^0$ 과의 관계는 선형적인 관계를 나타내는 것으로 설명되고 있으며, 기울기 m 과 y 의 절편 b 는 입자상-가스상 분배 평행의 정도를 평가하고 예측을 위한 값으로 사용할 수 있다(Pankow and Bidleman, 1992). Pankow(1994)는 이 때, 가스상과 입자상이 평행에 도달할 때의 이상적인 이론치로서 $m = -1$ 에 가까운 것으로 설명하고 있으나, K_p 와 P_L^0 의 값의 변화량이 온도 및 입자농도 등의 환경적인 요인이 크기 때문에 로그형식을 취하여 접근하고 있다. 상관관계를 알아보기 위하여 다음의 식(5), (6)을 이용하였다. 시료 채취 위치에 따른 $\log K_p$ 와 $\log P_L^0$ 및 $\log K_{oa}$ 와의 상관관계를 Table 25에 나타내었다.

$$\log K_p = m \log P_L^0 + b_r \quad (5)$$

$$\log K_p = m \log K_{oa} + b \quad (6)$$

Table 25. Correlation of logarithm K_P versus logarithm P_L^0 and K_{oa} with correlation coefficients(R), slopes(m) and intercepts(b)

	$\log K_P = m \log P_L^0 + b_r$			$\log K_P = m \log K_{oa} + b$		
	m	b	r	m	b	r
G	-0.11	-2.07	0.04	0.16	-3.36	0.04
H	-0.09	-1.04	0.05	-0.08	-0.57	0.02
K	-0.43	-4.05	0.37	0.53	-8.40	0.18
S	-0.22	-1.11	0.09	0.10	-3.20	0.04



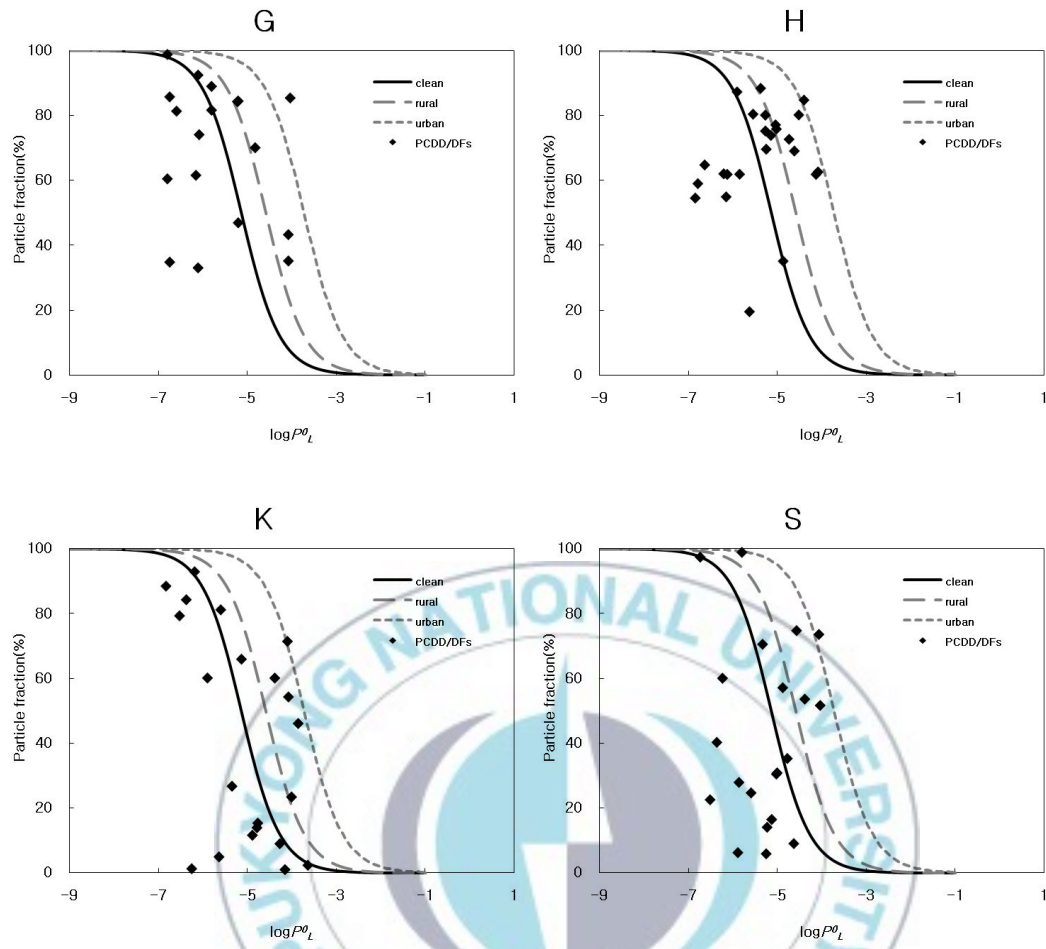


Fig. 25. Plot of observed and predicted PCDD/DFs in particle fraction as a function of logarithm P_L^0 according to each sampling sites.

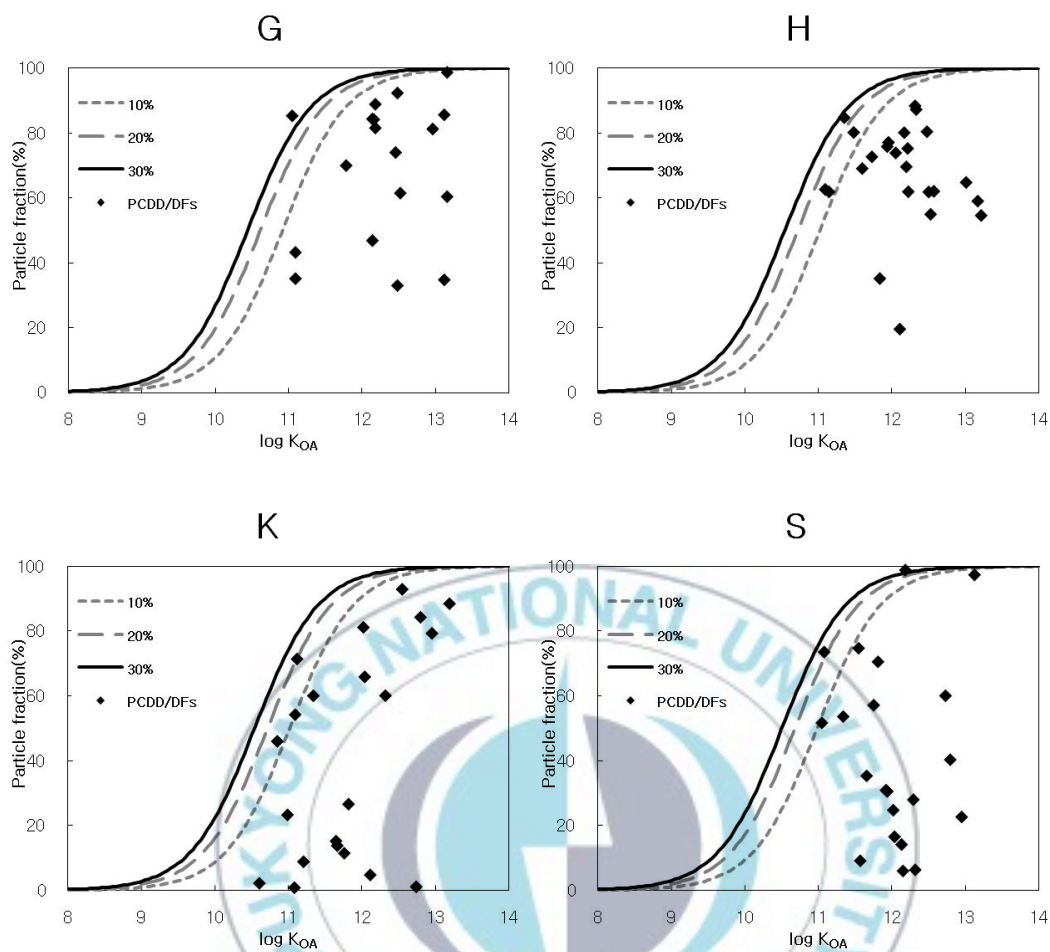


Fig. 26. Plot of observed and predicted PCDD/DFs in particle fraction as a function of logarithm K_{OA} according to each sampling sites.

본 연구에서는 기울기가 -0.43에서 +0.53의 범위로 조사되었다. 이는 가스상-입자상에서의 평형이 이루어지지 않는 결과를 나타내었다. 시료 채취 지점에서 기울기 $m=-1$ 로 나타나지 않은 원인으로 Pankow and Bidleman(1992)은 몇 가지의 원인을 제시하고 있으나 본 연구결과 주된 원인은 빈번한 강우현상에 따른 대기 세정의 영향으로 가스상-입자상 불균형이 초래된 결과로 판단된다.



4. 요약 및 결론

대기 중 PCDD/DFs, PCBs, PAHs, VOCs의 농도 수준 및 분포와 가스상-입자상 분배 특성에 대한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 지점별 1~3월(non-precipitation)의 PCDD/DFs homologue의 평균 농도는 1.11~1.46pg/m³, 17종(isomer)의 평균 농도는 0.46~0.62pg/m³으로 조사되었다. NATO-TEF를 적용한 I-TEQ농도는 국내의 대기 다이옥신 환경기준보다 낮게 조사되었으며, 다른 연구와 비교 결과도 낮은 수준으로 조사되었다.

강우에 의한 washout으로 4월 시료의 입자상의 농도는 1~3월 시료의 평균 입자상 농도보다 90~95%감소하였으며, 이는 washout에 의해 대기 중 유기 오염물질들이 대기로부터 제거되는 주요 매커니즘 중의 하나인 강우에 의한 scavenging현상으로 확인되었다.

각 지점의 PCDD/DFs homologue 패턴은 일반적인 대기의 패턴으로 확인되었으며 17종 isomer의 경우에서 석탄화력발전소의 영향을 받는 것으로 사료되지만, 농도 수준은 낮게 나타났다.

2. 지점별 1~3월(non-precipitation)의 Total PCBs의 평균 농도는 291.29~369.48pg/m³, DL-PCBs의 평균 농도는 0.01~0.30pg/m³으로 조사되었다. DL-PCBs에 WHO-TEF를 적용한 WHO-TEQ농도는 N.D.~0.01pg WHO-TEQ/m³으로 조사되었다. 이전의 연구들과 비교하면 Total PCBs의 농도는 상대적으로 낮은 수준을 나타내었다.

Total PCBs와 DL-PCBs의 농도에서 입자상의 경우에는 washout의 영향으로 농도가 감소한 것으로 나타났으며, 가스상의 경우 대기 중 농도의 존재비가 높아지는 것으로 확인되었다. DL-PCBs는 철강산업의 소결로에 의한 대기 영향을 어느 정도 받고 있다고 사료되며, 농도 수준은 낮게 나타났다.

3. 지점별 1~3월(non-precipitation)의 PAHs의 평균 농도는 16.81~33.32ng/m³으로 조사되었으며, BaP의 농도로 다른 연구와 비교한 결과, 낮은 수준으로 조사되었다.

본 연구 결과에서 대기 중 가스상의 농도가 입자상의 농도보다 높게 나타났으며, 이는 강우에 의한 washout현상의 영향이 큰 것으로 판단된다.

4. 지점별 VOCs의 농도는 39.77~57.82ng/L로 조사되었으며, 각 지점에서 BTEX 화합물의 농도가 비교적 높은 분포를 보이는 것으로 조사되었다. 국내의 대기 환경 기준으로 설정되어 있는 화합물(Benzene, Toluene, Xylene)은 기준치보다 낮은 수준으로 조사되었으며, 다른 연구결과와의 BTEX 농도 비교에서는 대체적으로 낮은 수준을 보이는 것으로 조사되었다.

각 지점에서의 BTEX간의 상관관계는 Ethylbenzene과 Xylene이 높게 나왔으며, 이는 산업시설에서의 용매 증발, 자동차 등의 선오염원에서 기인한 것으로 사료된다.

5. PCDD/DFs homologue와 17종 isomer에 있어서 가스상과 입자상의 분배 특성은 가스상에서 저염화 물질이 우세하였으며, 입자상에서 고염화 물질이 우세한 것으로 확인되었으며, 대기의 온도 및 강우세정의 효과가 가스상-입자상 분배에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

PCDD/DFs의 농도를 Junge-Pankow model에 적용한 결과, 각 시료채취지점은 청정지역과 도시외곽지역의 중간 정도의 수준으로 조사되었고, Koa absorption model에 적용한 결과, 각 지점에서의 유기물 함량 수준은 10%이하로 조사되었다. 또한, 상용대수를 취한 가스상-입자상 상관계수(K_p)와 각 이성체별 과냉각 액상 증기압(P⁰_L) 및 Koa와의 상관관계는 기울기인 m의 값이 -0.43~+0.53으로 조사되어, 각 지점에서의 가스상-입자상 분배평형이 전반적으로 이루어지지 않고 있는 것으로 사료되었다.

6. PCDD/DFs, PCBs, PAHs는 washout의 영향으로 대기 중 입자상의 기여가 낮으며, 가스상의 존재비가 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 washout 효과가 헨리 상수의 불평형 조건, 질량의 교환과 혼합 특성의 불균형의 결과로 설명되었다.

7. 본 연구에서의 조사된 화합물들은 전반적으로 국내의 대기 환경기준과 다른 연구들과의 비교에 있어서 낮은 농도 수준을 보이는 것으로 조사되었으며, 주변의 발생원에 영향을 어느 정도 받고 있는 것으로 조사되었으나, 농도 수준은 낮은 것으로 확인되었다.

앞으로의 연구에 있어서 washout에 의한 가스상-입자상 분배 특성을 규명하기 위해서는 대기 중 가스상-입자상에 대한 모니터링과 강우 등에 의해 제거되어 지표면으로 침적되는 속도 및 침적 플럭스에 대한 모니터링도 함께 이루어져야 할 것으로 판단된다. 또한, 향후 장기적인 모니터링과 시료 수의 확보를 통한 washout효과와 scavenging 현상을 상세히 규명하는 것이 중요한 것으로 판단된다.



참고문헌

- 국립환경과학원, 2009. 유해대기오염물질 배출원별 시설 및 관리기준 설정 연구 III.
- 김지훈, 김영교, 옥곤, 2002, 대기 부유분진(TSP)중 다이옥신의 계절적 농도특성. 한국 분석학회 87-93.
- 문동호, 2003. 철강산업의 다이옥신류 배출 특성에 관한 연구, 국립부경대학교 대학원 공학석사학위논문.
- 옥곤, 박노진, 황성민, 이석형, 김지훈, 김성용, 2010. 부산의 대기 중 PCDD/DFs의 연간 변화와 가스/입자상 분배 (Annual Variation and Gas/Particle Partitioning of PCDD/DFs of Ambient Air at Busan, Korea), 한국환경과학회지, Vol.19 No.4.
- 환경부, 2008. 유해대기오염물질 인벤토리 구축사업 II.
- 환경부, 2009. 유해대기오염물질 배출원별 시설 및 관리기준 설정 연구 III.
- 황성민, 2008. 대기 중 분진입경별 다이옥신류의 분포특성에 관한 연구, 국립부경대학교 대학원 공학석사학위논문.
- Anne Monod, Barkley C. Sive, Pasquale Avino, Tai Chen, Donald R. Blake, F. Sherwood Rowland., 2001. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene, Atmospheric Environment, Volume 35, Pages 135-149.
- CEP, 2010. Persistent Organic Pollutants (POPs) and Pesticides.
- Chen, S.-J., Hsieh, L.-T., Hwang, P.-S., 1996. Concentration, phase distribution, and size distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls measured in Southern Taiwan. Environ. Int. 22, 411-423.
- Cincinelli, A., Bubba, M., Martellini, T., Gambaro, A. and Lepri, L.(2007) Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy), Chemosphere, 68, 472-478.
- Cotham, W.E., Bidleman, T.F., 1992. Laboratory investigations of the partitioning of organochlorine compounds between the gas and atmospheric aerosols on glass fiber filters. Environ. Sci. Technol. 26, 469-477.

- Council Directive 2000/76/EC of 4 December 2000 on the waste incineration. Official Journal 28/12/2000, L 332/91-111.
- Derwent R.G., M.E. Jenkin, S.M. Saunders and M.J. Pilling, 1998. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2429-2441.
- Diane Ciaparra, Eric Aries, Marie-Jo Booth, David R. Anderson, Susana Marta Almeida, Stuart Harrad., 2009. Characterisation of volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of steelworks, *Atmospheric Environment*, Volume 43, Issue 12, April 2009, Pages 2070-2079.
- Eitzer, B.D., 1993. Comparison of point and nonpoint sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans to sediments of the Housatonic river. *Environmental, Science and Technology* 27, 1632 - 1637.
- US EPA, 2007. Technology Transfer Network Clearinghouse for Inventories & Emission Factors.
- Götz, C.W., Scheringer, M., MacLeod, M., Wegmann, F., Hungerbühler, K., 2008. Regional differences in gas-particle partitioning and deposition of semivolatile organic compounds on a global scale. *Atmospheric Environment* 42, 554 - 567.
- Guo, Y.L., Yu, M.L., et al., 2003. The Yucheng rice oil poisoning incident. In: Schecter, A., Gasiewicz, T.A. (Eds.), *Dioxins and Health*. Wiley, Hoboken, NJ, pp. 893 - 920.
- Harner, T., Bidleman, T. F., 1998. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air, *Environmental Science & Technology*, 32, 1494-1502.
- H.K. Chagger, J.M. Jones, M. Pourkashanian, A. Williams., 2002. The Formation of VOC, PAH and Dioxins During Incineration Process Safety and Environmental Protection, Volume 78, Issue 1, Pages 53-59.
- Hoff, R.M., Strachan, W.M.J., Sweet, C.W., Chan, C.H., Shackleton, M., Bidleman,

- T.F., Brice, K.A., Burniston, D.A., Cussion, S., Gatz, D.F., Harlin, K., Schroeder, W.H., 1996. Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: a review of data through 1994. *Atmos. Environ.* 30, 3505-3527.
- Isamu, O., Shigeki, M., Junko, N., 1999. Flux and characteristics of atmospheric deposition of PCDD/Fs and coplanar PCBs in the Kanto region, Japan. *Organohalogen Compounds.*, 41, 443 - 446.
- Kaupp, H., Umlauf, G., 1992. Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: comparison of sampling methods. *Atmospheric Environment* 26 (A), 2259-2267.
- Lehr, R.F and D.M. Jerian, 1977. Metabolic activations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Arch. Toxicol.*, 39, 1-6.
- Lohmann R., Jones K.C., 1998. Dioxins and furans in air and deposition: a review of level, behavior and process. *Sci. Total Environ.* 213, 53-81.
- Lohmann Rainer, Robert G. M. Lee, Nicholas J. L. Green, Kevin C. Jones. Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. *Atmos Envir* 34(2000)2529-2537.
- Long-Full Lin, Wen-Jhy Lee, Hsing-Wang Li, Mao-Sung Wang, Guo-Ping Chang-Chien., 2007. Characterization and inventory of PCDD/F emissions from coal-fired power plants and other sources in Taiwan, *Chemosphere*, Volume 68, Issue 9,, Pages 1642-1649.
- L. Van Vaeck, K. Van Cauwenberghe, J. Janssens., 1967. The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: Measurement of the volatilisation artefact in Hi-Vol cascade impactor sampling, *Atmospheric Environment*, Volume 18, Issue 2, 1984, Pages 417-430.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., 2002. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmopshere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* 36, 4023-4035.
- Mix, M.M., 1986. Cancerous diseases in aquatic animals and their association

- with environmental pollutions: A critical literature review. *Mar. Environ. Res.*, 20, 141.
- Miyata, H. Miyata et al., 1994. Estimated annual emission of PCDDs and PCDFs and non-ortho substituted coplanar PCBs from flue gas from urban waste incinerators in Japan. *Chemosphere* 29, 2097 - 2105.
- Murphy, T.J., Rzeszutko, C.P., 1977. Precipitation Inputs of PCBs to Lake Michigan. *J. Great Lakes Res.* 3, 305-312.
- Nakanishi, Y., Kurita, Y., et al., 1985. Respiratory involvement and immune studies in polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzofurans poisoning. *Fukuoka Acta Med.* 76, 196 - 203.
- Norback D., G. Wieslander, and C. Edling., 1995. Occupational exposure to volatile organic compounds (VOCs), and other air pollutants from the indoor application of water-based paints. *The Annals of Occupational Hygiene*, 39(6), 783-794.
- Offenberg, J. H., Baker, J. E., 1999. Aerosol size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 33, 3324-3331.
- Ok G., Kim S. J., Ji S. H., Kim Y. K., Kim S. Y., Park J. H., Kim Y. S. and Han Y. H., 2000. Distribution of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Soil at Changwon of Korea, *Organohalogen Compounds*, Vol. 46, p.346-349.
- Ok G., Moon, H. B., Ji, S. H., Han, Y. H., 1999. Concentration levels and behavior characteristics of PCDDs/DFs in atmosphere. *Organohalogen Compound*. 43, 209-212.
- Ok G., Suk H. Ji S. H. Moon H. B. and Lee H. H., 1988. Behavior of PCDD/DFs in fly ash from municipal waste incineration plant, *The Korea Society for Environmental Analysis*, 1(1), 33-40.
- Ok G., Y. K. Kim., S. J. Kim S. Y. Kim., H. B. Moon., 2001. Annual variation and behavior of PCDD/DFs in ambient air, Korea. *Organohal. Comp.* 51, 100-103.

- Pankow, J. F., 1998. Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients, *Atmospheric Environment*, 32, 1493-1497.
- Paul A. Brunciak, Jordi Dachs, Thomas P. Franz, Cari L. Gigliotti, Eric D. Nelson, Barbara J. Turpin, Steven J. Eisenreich., 2001. Polychlorinated biphenyls and particulate organic/elemental carbon in the atmosphere of Chesapeake Bay, USA, *Atmospheric Environment*, Volume 35, Issue 32, Pages 5663-5677.
- Pavuk, M., Schecter, A.J., et al., 2003. Serum 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) levels and thyroid function in Air Force veterans of the Vietnam War. *Ann. Epidemiol.* 13, 335 - 343.
- Rappe C., 1984. Analysis of dioxins and furans in human tissues, *Chemosphere*, 15, 1585-1593.
- Rappengluck B., and P. Fabian, 1999. Nonmethane hydrocarbons (NMHC) in the greater munich area/germany. *Atmospheric Environment*, 33, 3843-3857.
- Ryan J. J., 1986, *Chemosphere*, 15, 1585.
- Shigematsu, N., Ishimaru, S., et al., 1978. Respiratory involvement in polychlorinated biphenyls poisoning. *Environ. Res.* 16, 92 - 100.
- Simcik, M. F., 2004. The importance of surface adsorption on the washout of semivolatile organic compounds by rain, *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 3, Pages 491-501.
- Simcik, M.F., Zhang, H., Eisenreich, S.J., Franz, T.P., 1997. Urban contamination of the chicago/coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2141-2147.
- Slinn, W.G.N., Hasse, L., Hicks, B.B., Hogan, A.W., Lal, D., Liss, P.S., Munnich, K.O., Sehmel, G.A., Vittori, O., 1978. Some aspects of the transfer of atmospheric trace constituents past the air - sea interface. *Atmospheric Environment* 12, 2055 - 2087. *Chemosphere*, Volume 22, Issues 5-6, Pages 503-520.
- Steenland, K., Piacitelli, L., et al., 1999. Cancer, heart disease, and diabetes in

- workers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. J. Natl. Cancer Inst. 91, 779 - 786.
- Tanabe S., Kannan N., Subramanian A., Watanabe S., Tatsukawa R., 1987. Highly toxic coplanar PCBs: occurrence, source, Persistency and toxic implication to wildlife and humans. Environ Pollut, 47, 147-163.
- Tasdemir, Y., 1997. Modification and evaluation of a water surface sampler to investigate the dry deposition and air-water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs). Ph.D. Thesis of Illinois Institute of Technology.
- Tsuneaki Maeda, Sukeo Onodera, Hiroshi Ogino., 1995. On-site monitoring of volatile organic compounds as hazardous air pollutants by gas chromatography, Journal of Chromatography A, Volume 710, Issue 1,, Pages 51-59.
- Tysklind, M., Fangmark, I., Marklund, S., Lindskog, A., Thaning, L., Rappe, C., 1993. Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Environmental Science and Technology 27, 2190 - 2197.
- UNEP, 2001. World Bank and UNEP sign agreement on persistent organic pollutants.
- UNEP, 2005. New chemicals for control under POPs Convention.
- Weisglas-Kuperus, N., Patandin, S., et al., 2000. Immunologic effects of background exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins in Dutch preschool children. Environ. Health Perspect. 108, 1203 - 1207.
- WHO, 2007. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Human Milk.
- WHO, 2010. Publications relevant to the risk assessment of Persistent Organic Pollutants (POPs).
- Yan, L.S., 1985. Study of the carcinogenic mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons: Extent bay region theory and its quantitative model. Carcinogenesis, 6, 1-6.

감사의 글

실험실에 들어와서 어느새 2년 조금 넘는 시간이 지나버린 현재의 제 모습을 볼 때, 왜 실험실에 조금 더 일찍 들어오지 않았을까하는 아쉬움과 함께 2년 동안에 바뀌어버린 제 자신에 대한 뿌듯함이 자라나는 것 같습니다. 어떻게 지나가버렸는지 자각도 못할 만큼 빠르게 지나간 2년 동안 항상 '초심을 잃지 마라.', '사람이 되어야한다.'라고 말씀해 주시면서 부족한 저를 애정과 관심으로 이끌어 주시는 지도교수님 옥 곤 교수님께 깊이 감사드립니다. '대학원생은 학부생과 달라야 한다.', '논문은 읽고 있나.'라고 따뜻하게 생각해주시는 김영섭 교수님께 깊은 감사를 드리며, '요즘 잘하고 있나.', '힘들지 않나.'라고 따뜻하게 격려해 주시는 정용현 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

지금은 실험실을 떠나 있지만, 사회의 각 부분에서 열심히 하시는 선배님들께도 감사사를 드리고 싶습니다. 그리고, 항상 격려해주시고 자상하신 동환선배, 후배들 입장을 많이 이해해주시는, 때로는 장난도 치시며 분위기를 띄워주는 요은아빠 지훈이형, 때로는 친구처럼, 때로는 멋진 선배처럼 다독여주는 아직은 새신랑인 석형이형, 믿음직한 덩치에 맞게 항상 열심히 하시고 후배들 챙겨주는 성민이형, 자상하고 여유로우면서도 내면에는 열정을 간직한 노진이형, 동생이면서도 동생 안 같은(?) 묵직하고 믿음이 가는 재현이, 얘기도 잘 들어주고 무엇이든 열심히 하려고 하는 유진이, 너털한 웃음으로 같이 생활하는 사람들을 즐겁게 해주는 졸업동기 영지, 조금은 덩벙거리면서도 책임감과 끈기를 가지고 열심히 하는 기호, 느끼하게 잘생겼으면서도 주어진 일에는 최선을 다하는 터키유학생 승준이, 실험실에 얹혀살면서 그래도 뭔가를 하려고 노력하는 한신에게도 고마움을 전하고 싶습니다.

항상 웃고 잘 놀아주시는 상민이형, 파이팅과 열정이 넘치는 재원이형, 항상 고맙고 곧 새신랑이 될 광현 쌤, 잘 챙겨주고 도와주는 우리 못난 동기 주현이, 태형이, 황보, 의동이, 현기, 못난이 고아라, 하루하루 먹고 살기 힘든 경률이, 광호, 진현이, 효복이에게도 고마움을 전하며, 성구, 준희, 승철이, 주형이, 효정이, 혜진이에게 고마움을 전하고 싶습니다.

논문 쓸 기간 동안 항상 위로해주고, 힘을 주었으며, 밤을 쉰 때도 같이 밤을 새면서

늦은 시간에 같이 있어주지 못해 못내 아쉬워하며 전화로라도 격려해주었던 혜원아,
고맙다.

끝으로 저를 낳아주시고, 이제까지 길러 주셨으며 힘들 때마다 격려와 응원을 해주
시고, 때로는 질책도 마다하지 않으시는 부모님께 항상 감사드리며, 못난 아들 제대로
효도할 그날까지 조금만 더 기다려 주십시오. 사랑합니다.

다시 한번, 이 논문이 나오기까지 성원해주신 모든 분들께 감사의 말 올립니다.

