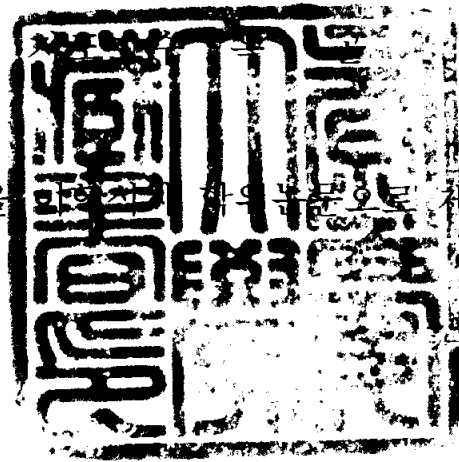


이학석사 학위논문

대기 중 다이옥신류의 농도변동과
가스상-입자상 분배특성에 관한 연구

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함



2003년 2월

부경대학교 대학원

환경대기과학과

김 지 훈

김지훈의 이학석사 학위논문을 인준함

2002년 12월 26일

주 심 이 학 박 사 김 영 섭



위 원 공 학 박 사 옥 곤



위 원 이 학 박 사 이 민 희



목 차

Abstract	1
1. 서론	3
2. 실험방법	8
2.1 측정지점 및 기간	8
2.2 시료채취 방법	10
2.3 추출과 정제	11
2.4 분석방법 및 조건	14
3. 결과 및 고찰	21
3.1 분진 농도	21
3.2 대기 중 다이옥신류의 농도	23
3.3. 기상 변화에 따른 대기 중 다이옥신류의 변동	32
3.3.1 계절변화에 따른 다이옥신류의 변동	32
3.3.2 봄철 황사기간과 비황사기간의 다이옥신류의 변동	34
3.4. 대기 중 다이옥신류의 거동	36
3.4.1 대기 중 다이옥신류의 가스상 및 입자상 분배특성	36
3.4.2 대기 부유분진 중 TSP와 PM10의 다이옥신 분포 특성 비교 ..	43
4. 결론	46
참고문헌	48

List of Table

Table 1. Isomeric distribution of PCDDs and PCDFs	5
Table 2. Physical and chemical properties of PCDDs and PCDFs	6
Table 3. International toxic equivalency factor	6
Table 4. Sampling periods and each lable for air samples	9
Table 5. Mass labelled compounds of internal standards	15
Table 6. Instrumental conditions of PCDDs/DFs by HRGC/HRMS ...	15
Table 7. TSP and PM10 concentration	22
Table 8. TSP and PM10 concentration except spring season	22
Table 9. Comparison of PCDD/DFs concentration in ambient air with other countries	24
Table 10. PCDD/PCDF concentrations (fg/m3) of gaseous and particulate phase	25
Table 11. PCDD/PCDF concentrations (fg/m3) of TSP and PM10	29
Table 12. Yellow sand and non-yellow sand period	35
Table 13. Slopes, intercepts and correlation coefficients for logarithm KP versus logarithm PoL	42

List of Figure

Figure 1. Molecular structure and the substitution positions of chlorine of PCDDs and PCDFs.	4
Figure 2. Molecular structures of toxic 2, 3, 7, 8-substituted PCDDs/DFs.	7
Figure 3. Map showing the sampling location	8
Figure 4. Multi-layer silica gel column chromatography for PCDDs/DFs analysis.	12
Figure 5. Activated alumina column chromatography for PCDDs/DFs analysis.	13
Figure 6. The experimental procedures of PCDDs/DFs analysis in air samples.	13
Figure 7. Representative chromatogram of native and mass-labelled tetrachlorinated compounds.	16
Figure 8. Representative chromatogram of native and mass-labelled pentachlorinated compounds.	17
Figure 9. Representative chromatogram of native and mass-labelled hexachlorinated compounds.	18
Figure 10. Representative chromatogram of native and mass-labelled heptachlorinated compounds.	19
Figure 11. Representative chromatogram of native and mass-labelled	

octachlorinated compounds.	20
Figure 12. Correlation for TSP and PM10 concentration.	22
Figure 13. Total and I-TEQ concentration of PCDDs/DFs in the TSP samples.	31
Figure 14. Total and I-TEQ concentration of PCDDs/DFs in the gas phase samples.	31
Figure 15. Total and I-TEQ concentration of PCDDs/DFs in the PM10 samples.	31
Figure 16. Comparison of PCDD/DFs concentration for each phase. .	33
Figure 17. The comparison of yellow sand and non-yellow sand period.	35
Figure 18. Particle/gas distribution for total concentration.	40
Figure 19. Particle/gas distribution for I-TEQ concentration.	40
Figure 20. The relationships between PCDDs/DFs concentrations in gas phase and air temperature.	41
Figure 21. Particle/Gas partitioning and ambient temperature of each season.	41
Figure 22. The relationships between the log of liquid sub-cooled vapor pressure (PoL) and the particle-gas coefficient (KP) of each season.	42
Figure 23. TSP/PM10 distribution for homologue profile.	45

Characteristics of concentration and gas-particle partitioning of PCDD/Fs in the atmosphere

Jee-Hoon Kim

*Department of Environmental Atmospheric Sciences,
Graduated school, Pukyong National University
Busan 608-737, Korea*

Abstract

In a study concerning atmospheric concentration, seasonality, and gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs), air samples were collected at a monitoring station from Pukyong National University (PKNU) of Busan, Korea during a period of March 2001 to April 2002. The air samples collected using high volume air sampler (HVAS) and PM10 (less than 10 μm) sampler were analyzed for PCDDs and PCDFs (PCDDs/DFs) content with high resolution gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometer (HRGC/HRMS). The

concentration of these contaminants in the air ranged from 1.2 to 14 pg/m^3 (mean value 6.1 pg/m^3) and I-TEQ concentrations varied from 24 to 490 $\text{fg-TEQ}/\text{m}^3$ (mean value 180 $\text{fg-TEQ}/\text{m}^3$) in the present study. The contamination by PCDDs/DFs in atmosphere of Busan city is likely to be moderate or slightly high in comparison with the domestic and other countries. The PCDDs/DFs levels in the air sampled from winter season relatively showed higher values than those from the different seasonal samples. This finding seems that the heavily combustion processes in winter season occurred in the sampling stations and periods. In general, the lower-molecular-weight PCDDs/DFs such as tetra and penta CDDs/DFs predominated in the gas phase, while the higher-molecular-weight PCDDs/DFs such as HpCDD and OCDD showed a high proportion in the particle phase. This is due to persistence and existence based on their physical and chemical properties like vapour pressure or boiling point. The fitting curve line plotted log partition coefficient (K_p) versus log sub-cooled liquid vapor pressure (P°_L) showed different shapes for seasonality. Temperature is one of the important factors governing the partition of gas/particle phase of PCDDs/DFs in the atmosphere from a result of Junge-Pankow model in this study. The concentrations of PM₁₀ were approximately 60% of TSP, while PCDDs/DFs residues in PM₁₀ occupied over 90% to those from TSP. This result suggests that PCDDs/DFs in the air was strongly associated with fine particles more than coarse particles.

Keywords : Concentration, Partitioning, PCDDs, PCDFs, TSP, PM₁₀, Seasonality

1. 서론

인류의 발달과 더불어 초래된 많은 환경문제 중 강독성은 물론 생태계의 변이를 유발하는 지속성유기오염물질 (Persistent organic pollutants, POPs)에 대한 문제가 국제적으로 급격히 대두되고 있으며, 지난 2001년 5월 스톡홀름협약에서 POPs의 사용을 금지하거나 제한하는 내용의 국가간 협약이 체결되는 등 이들 물질에 대한 발생원, 농도, 환경적 거동과 운명 등에 대한 관심이 국제적으로 증대되어 가고 있다. 특히, 다이옥신 (Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)과 퓨란 (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)은 POPs 중 대책 화합물질로서 지속적이고 세부적인 많은 연구가 이루어지고 있는 화합물이다.

다이옥신류는 최초 합성화학종의 형태로서 1972년에 확인되었고, 이탈리아 세베소의 농약공장 폭발사고, 월남전에서의 고엽제 등의 사건과 1979년 Olie et al.에 의한 도시폐기물 소각시설에서 배출되는 비산재 (fly ash) 중의 다이옥신류의 농도가 발표되면서 환경오염 차원의 관심이 증대되었다.

다이옥신류는 산소 원자 2개가 벤젠환 2개 사이에 연결되어 있고 수소 위치에 염소가 치환되어 있는 PCDDs 와 벤젠환 2개 사이에 산소 원자 1개가 연결되어 있는 PCDFs 로서 구조식은 치환되는 위치에 따라 1-4 또는 6-9로 되어 있고, 염소 및 다른 할로젠 원자, 유기 라디칼, 또는 수소원자가 치환될 수 있다. 다이옥신류 동족체의 각 화합물의 차이는 치환기의 성질과 위치에 의하여 결정되므로 PCDDs가 75종, PCDFs가 135종으로 총 210종의 이성체를 가지고 있다. 다이옥신류의 구조와 이들 이성체의 물리·화학적 특성을 Figure 1과 Table 1, 2에 나타내었고 (Rappe, 1978; Mackay et al., 1992), 독성을 가지는 2, 3, 7, 8 치환체의 구조식 및 독성등가계수 (Toxic equivalency factor, TEF)를 Figure 2와 Table 3에 각각 나타내었다.

다이옥신류의 발생원은 다양하며, 산업을 비롯한 생산공정과 연소발생원으로부터 환경 대기로 배출되어진다. 이들은 대기 (Czuczwa et al., 1986; Eitzer et al., 1986a; 橋本 俊次 等; 1999, Ok et al., 1999), 물 또는 퇴적물 (Smith et al, 1983; Czuczwa et al, 1984; Ok et al., 2000), 토양 (Nielsen et al., 1987; Ok et al., 2000) 등의 환경 매체에 축적되고, 최종적으로는 먹이사슬에 의해 인간에게 축적되어진다는 것으로 보고되고 있으며 (Bumb et al., 1980; Rappe, 1984; Eitzer et al., 1986; Ryan, 1986), 특히 대기중으로 배출된 다이옥신류는 지표로 침착하거나 미세분진에 흡착되어 인간의 호흡을 통하여 인체로 유입될 가능성이 큰 것으로 보고되어지고 있어 대기 중 농도에 대한 연구가 지속되고 있다 (Demaio and Corn, 1990; Paolo Tremolada et al., 1997).

대기는 배출원에서 발생된 다이옥신류가 각 환경매체로 이동되어 지는 이동경로로서 대기 중에서 다양한 입경 및 가스상 혹은 입자상의 형태로 존재하는 다이옥신류는 습·건식 침적과정 및 광화학반응, OH 라디칼반응이 각각 다른 변화반응을 일으키고 있어, 대기 중에서의 입자의 입경과 입자상·가스상 존재형태는 중요한 의미를 가진다 (Lohmann et al., 2000b). 따라서 본 연구는 일정한 측정지점에서의 지속적인 관측으로 가스상-입자상 및 입경에 따른 다이옥신류의 계절 변동 및 분포특성을 연구하고자 한다.

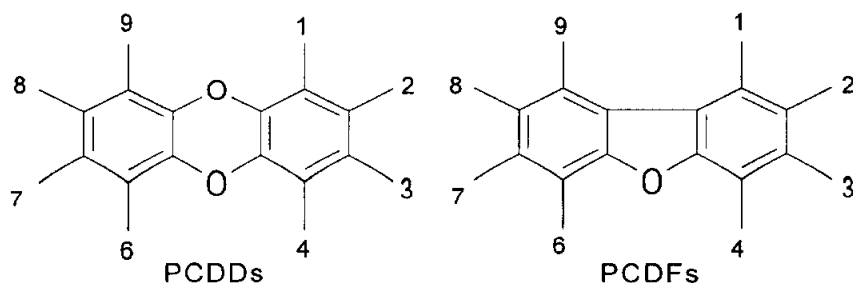


Figure 1. Molecular structure and the substitution positions of chlorine of PCDDs and PCDFs.

Table 1. Isomeric distribution of PCDDs and PCDFs (cited 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 ClO ₂	456	1	OCDF	C ₁₂ Cl ₈ O	440	1	
MCDD — OCDD				75	MCDF — OCDF				135

* MCDD : monochlorinated dibenzo-*p*-dioxin

DCDD : dichlorinated dibenzo-*p*-dioxin

TrCDD : trichlorinated dibenzo-*p*-dioxin

TeCDD : tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxin

PeCDD : pentachlorinated dibenzo-*p*-dioxin

HxCDD : hexachlorinated dibenzo-*p*-dioxin

HpCDD : heptachlorinated dibenzo-*p*-dioxin

OCDD : octachlorinated dibenzo-*p*-dioxin

Table 2. Physical and chemical properties of PCDDs and PCDFs (Cited from Mackay et al., 1992)

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	2 days — 3 weeks	1 — 3 weeks
Half life in water	2 days — 8 months	3 weeks — 8 months
Half life in soil	2 months — 6 years	8 months — 6 years
Half life in sediment	8 months — 6 years	2 — 6 years

Table 3. International toxic equivalency factor (NATO, 1987)

Isomer	I-TEF
2,3,7,8-TeCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.001
2,3,7,8-TeCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.001

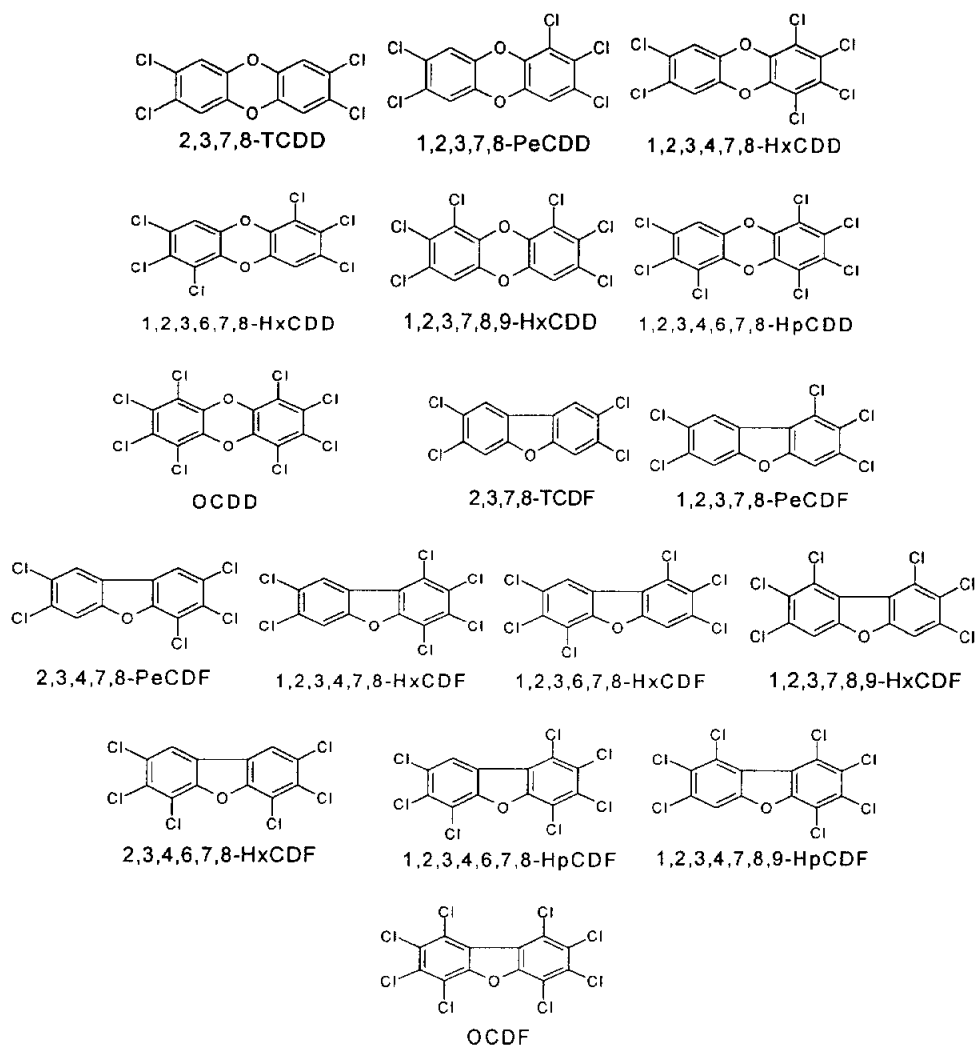


Figure 2. Molecular structures of toxic 2, 3, 7, 8-substituted PCDDs/DFs.

2. 실험방법

2.1 측정지점 및 기간

본 연구는 환경 대기 중의 다이옥신 화합물의 농도와 가스상-입자상 및 입경에 따른 존재양상을 파악하기 위하여 실시되었다.

조사기간은 2001년 3월에서 2002년 6월까지이며, 시료 채취 지점은 특정 오염원에 의한 영향이 고려되지 않는 보편적인 도시 대기로 추정되는 부산광역시 부경대학교 (PKNU) 4호관 옥상에서 실시되었다.

본 연구에서의 시료채취지점을 Figure 3에 나타내었고, 시료채취일자는 Table 4에 나타내었다.

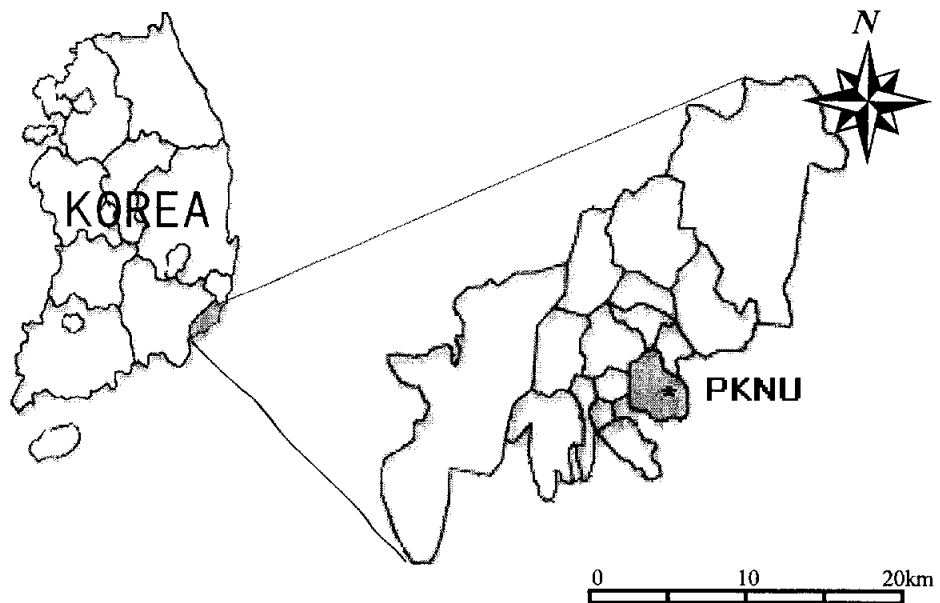


Figure 3. Map showing the sampling location
(* indicates the sampling station of Pukyong National University).

Table 4. Sampling periods and each lable for air samples

Sampling periods			Particle (TSP)	Gas (PUF)	Particle (PM10)
2001	March	6 - 7	T1	G1	
		7 - 8	T2	G2	
		9 - 10	T3	G3	
		10 - 11	T4	G4	
		21 - 22	T5	G5	
		22 - 23	T6	G6	
		23 - 24	T7	G7	
	April	8 - 9	T8	G8	
		9 - 10	T9	G9	
		10 - 11	T10	G10	
		25 - 26	T11	G11	
	May	29 - 30	T12	G12	
	June	28 - 29	T13	G13	
	July	24 - 25	T14	G14	
		25 - 26	T15	G15	
	September	4 - 5	T16	G16	
		5 - 6	T17	G17	
	November	30 - 1	T18	G18	
	December	1 - 2	T19	G19	
		28 - 29	T20	G20	
		29 - 30	T21	G21	
2002	Janurary	21 - 22	T22	G22	P1
		22 - 23	T23	G23	P2
	February	27 - 28	T24	G24	P3
		28 - 29	T25	G25	P4
	March	17 - 19	T26, T27	G26	P5
		19 - 21	T28, T29	G27	P6, P7
		21 - 22	T30	G28	P8
		22 - 23	T31		P9
		23 - 24	T32		P10
	April	8 - 10	T33, T34	G29	P11, P12
	June	3 - 5	T35, T36	G30	P13, P14
		5 - 7	T37, T38	G31	P15, P16
		7 - 8	T39		P17

2.2 시료채취 방법

대기 중에 존재하는 다이옥신류의 입자상 성분과 가스상 성분을 동시에 포집하기 위하여 유리섬유여과지 (Glass fiber filter, GFF, 8×10inch, Wattman sciences)와 폴리우레탄폼 (Polyurethane foam, PUF) 플러그가 장착된 고용량 시료채취기 (High volume air sampler, DHA-1000s, SIBATA)를 사용하여 포집하였으며, 1200 L/min의 유량으로 24시간 연속포집 하였으며, 측정된 총유량은 1500~1700 m³의 범위였다.

GFF는 시료 채취 전 방해물질 성분을 제거하기 위해 아세톤 (Ultra residue analysis, J.T.Baker, USA) 2회, 메탄올 (Ultra residue analysis, J.T.Baker, USA) 1회로 초음파 추출기를 이용하여 세정한 후 실온에서 건조하고 데시게이터에서 보관하여 사용하였다. 가스상 물질을 흡착하기 위한 PUF의 세정은 아세톤과 메탄올로 2회씩 초음파 세정하여 실온에서 건조하여 사용하였다. 채취된 GFF는 회수하여 데시게이터에서 보관한 후 전후 무게 차이를 측정하였고, 부유분진의 농도는 GFF의 전후 무게차와 유량을 이용하여 계산하였으며, 본 연구에서 사용된 시료채취방법은 시료채취 대리자 (Surrogate)로 첨가한 ³⁷Cl-2,3,7,8-TCDD의 회수율이 90~110% 범위를 가져 신뢰성을 가지고 있는 것으로 조사되었다 (Moon et al., 1999).

2.3 추출과 정제

채취된 GFF는 가로, 세로 각각 0.5 cm의 크기로 자른후 톨루엔 (Ultra residue analysis, J.T.Baker, USA)과 아세톤이 9:1의 비율로 혼합된 200 mL로 6시간 환류추출 (Reflux extraction)하였으며, 함께 채취된 PUF는 실험실로 운반 후 즉시 아세톤 300 mL로 18시간동안 속실텐 추출하였다. GFF는 필터링을 거쳐서 진공감압 회전 농축기 (Eyela Co., Japan)로 약 10 mL까지 농축하였으며, 본 시료중 9 mL를 분석용 시료로 하였다. 농축된 시료는 Keeping solvent로 노르말-노난 (Fluka Co., 잔류농약분석용) 0.5 mL를 첨가한 후 온도를 가하면서 톨루엔이 완전히 없어질 때까지 purge용 질소로 퍼지하여 노르말-헥산 (Ultra residue analysis, J.T.Baker, USA)으로 용매전환 한 후 내부표준 물질 (EDF-8999, CIL Inc.)을 400 pg 첨가하여 용량을 10 mL로 하였다.

이 시료를 다이옥신 방해물질의 정제를 위하여 다층 실리카겔 (70~230 mesh, Merck) 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (Figure 4). 충전된 컬럼은 예비세정을 한 후 용매전환된 시료를 천천히 넣고 시험관을 노르말-헥산 3 mL로 두 번 세정하여 컬럼에 주입하였다. 그 후 노르말-헥산 53.5 mL로 용출한뒤 진공 감압 회전 농축기로 농축하였다. 이 시료는 다시 다이옥신류를 농축하고 방해물질의 제거하기 위하여 600℃에서 24시간 활성화된 알루미나 (활성도 I, Merck社, 70~230mesh)가 충전된 칼럼을 통과시켜 분획화하였다 (Figure 5). 최종 알루미나 칼럼을 통과한 시료중 2nd Fraction에서 용출된 용출액을 진공 감압 회전 농축기로 농축한뒤 실온에서 최종농축량 20 μ L로 농축하고 회수율 측정을 위한 내부표준물질 (EDF-5999, CIL Inc)를 400 pg 첨가한 후 분석용 시료로 하였다 (Miyata et al., 1994; Ok et al., 1999).

PUF 시료는 추출 후 GFFs와 동일한 방법으로 용매 전환하여 정제 하였다. 대기 시료의 전처리 과정을 Figure 6에 나타냈다.

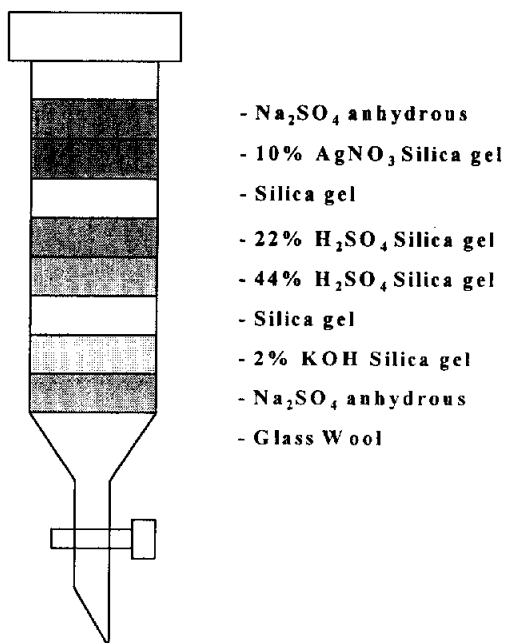


Figure 4. Multi-layer silica gel column chromatography for PCDDs/DFs analysis.

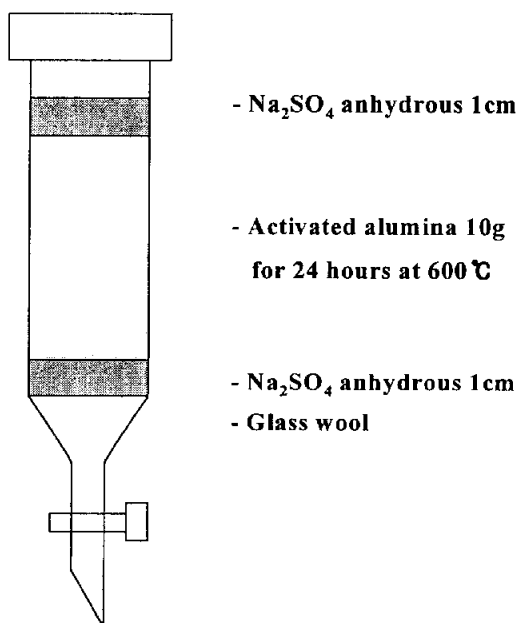


Figure 5. Activated alumina column chromatography for PCDDs/DFs analysis.

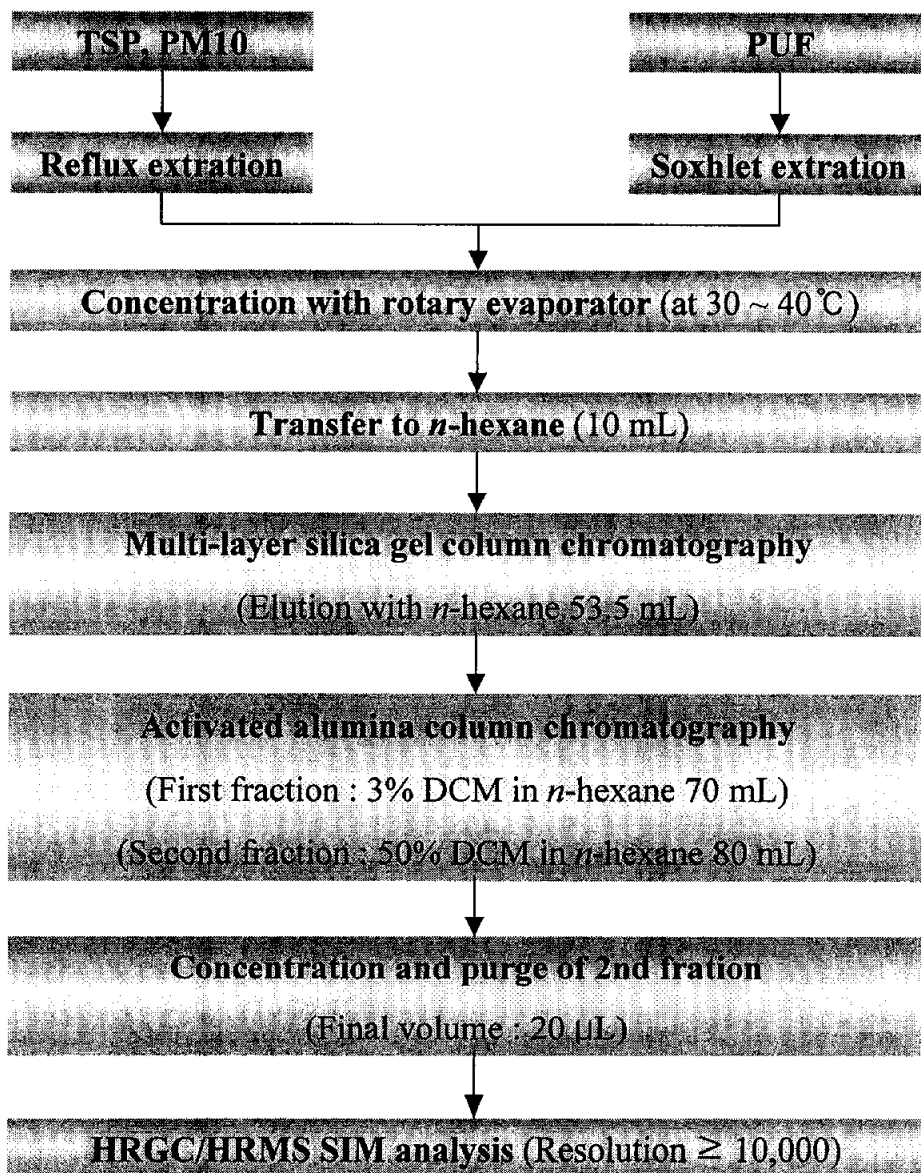


Figure 6. The experimental procedures of PCDDs/DFs analysis in air samples.

2.4 분석방법 및 조건

추출과 정제과정을 모두 거친 시료는 HP 6890 고분해능 가스크로마토그래피 (HRGC, High resolution gas chromatography)와 JMS700D 고분해능 질량분석계 (HRMS, High resolution mass spectrometer, Jeol)를 사용하여 분석하였다. 다이옥신 화합물은 선택적 이온검출법 (SIM, Selected ion monitoring)에 의해 정성하였으며, 보유시간 (Retention Time)과 함께 동위체 (2개의 선택이온) 비를 비교하여 다이옥신 화합물을 확인한 후 크로마토그램의 피크 면적으로부터 첨가된 내부표준물질과 실제 시료 중 다이옥신류와의 상대반응계수 (Relative response factor, RRF)를 이용하여 정량하였다. 또한 염소 치환 수가 4~6개인 화합물은 SP-2331 모세관 칼럼 (60 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.2 μ m thickness, Supelco)을 사용하여 분석하였으며, 염소 치환 수가 7~8개인 화합물은 HP-5MS 모세관 칼럼 (30 m length, 0.32 mm inner diameter, 0.25 μ m thickness, J&W Scientific)을 사용하여 분석하였다. 분석에 사용된 내부표준 물질을 Table 5에 나타내었고, HRGC/HRMS 분석조건을 Table 6에 나타내었다. HRGC/HRMS-SIM Chromatogram을 Figure 7에서 11에 각각 나타내었다.

Table 5. Mass labelled compounds of internal standards (EDF-8999, CIL)

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 6. Instrumental conditions of PCDDs/DFs by HRGC/HRMS

Items	4~6 Chlorine Dioxins	7~8 Chlorine Dioxins
GC/MS	HP6890 GC/JMS700D MS	HP6890 GC/JMS700D MS
Column	SP-2331 (60 m×0.25 mm×0.2 μm)	HP-5MS (30 m×0.32 mm×0.25 μm)
Oven	100°C (1min)→20°C/min→200°C →2°C/min → 250°C (29min)	150°C (1min)→20°C/min→200°C → 5°C/min→300°C (4 min)
Carrier gas	Helium 1.2 mL/min	Helium 1.5 mL/min
Injection mode	Splitless	Splitless
Ionization mode	EI+	EI+
Ionization energy	38 eV	38 eV
Injector temp.	250°C	280°C
Ion Source temp.	250°C	280°C
Resolution	≥10,000	≥10,000

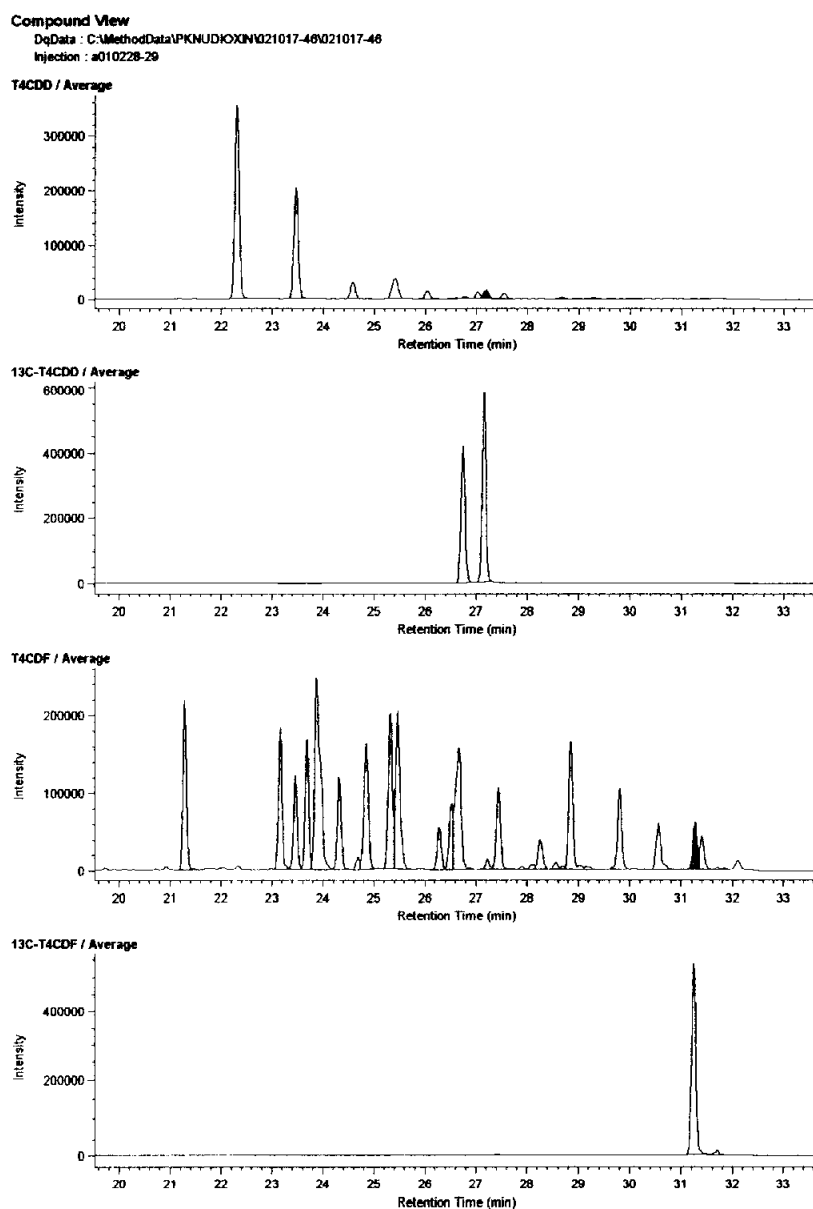


Figure 7. Representative chromatogram of native and mass-labelled tetrachlorinated compounds.

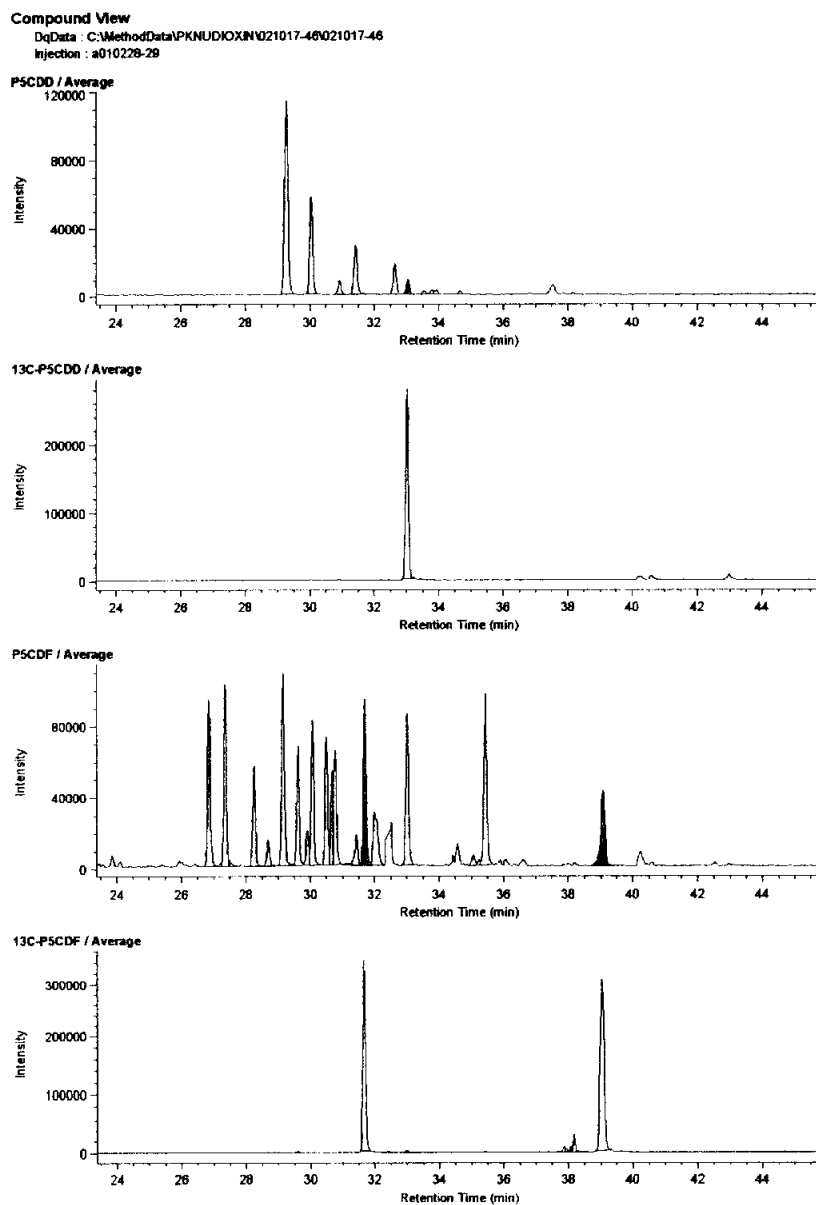


Figure 8. Representative chromatogram of native and mass-labelled pentachlorinated compounds.

Compound View

DqData : C:\MethodData\PKNU\DOXIN\021017-48\021017-48

Injection : a010228-29

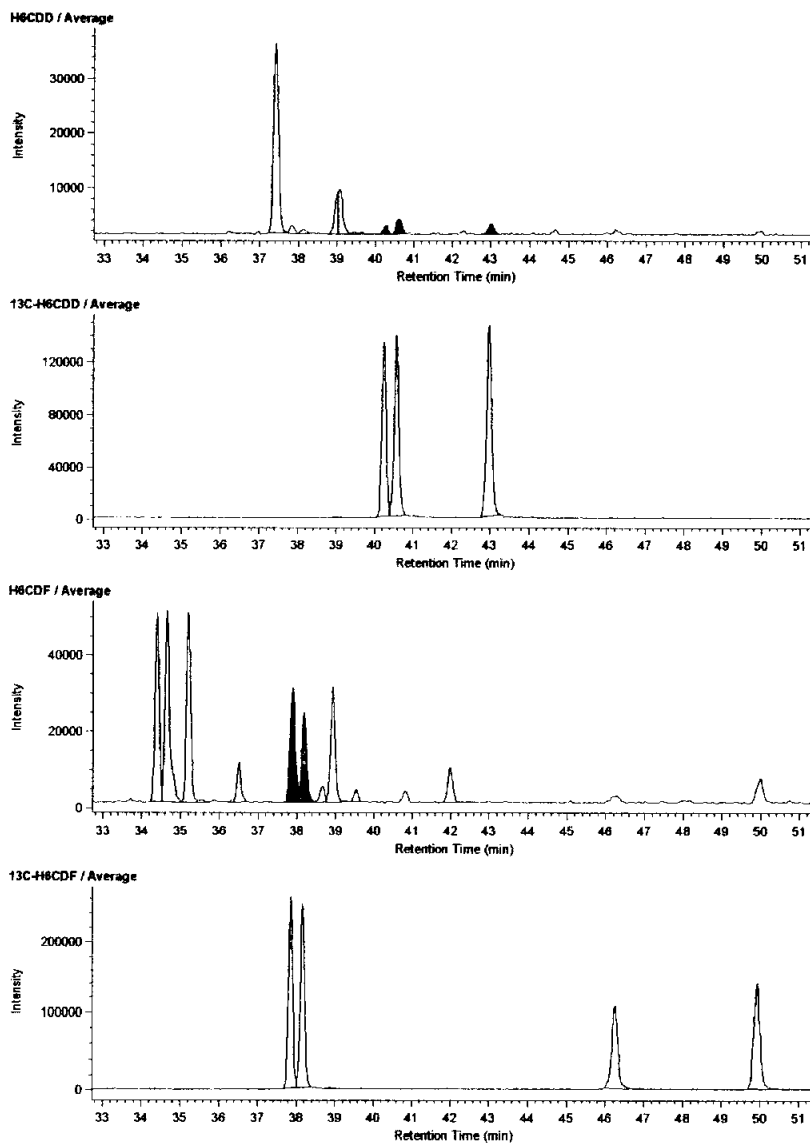


Figure 9. Representative chromatogram of native and mass-labelled hexachlorinated compounds.

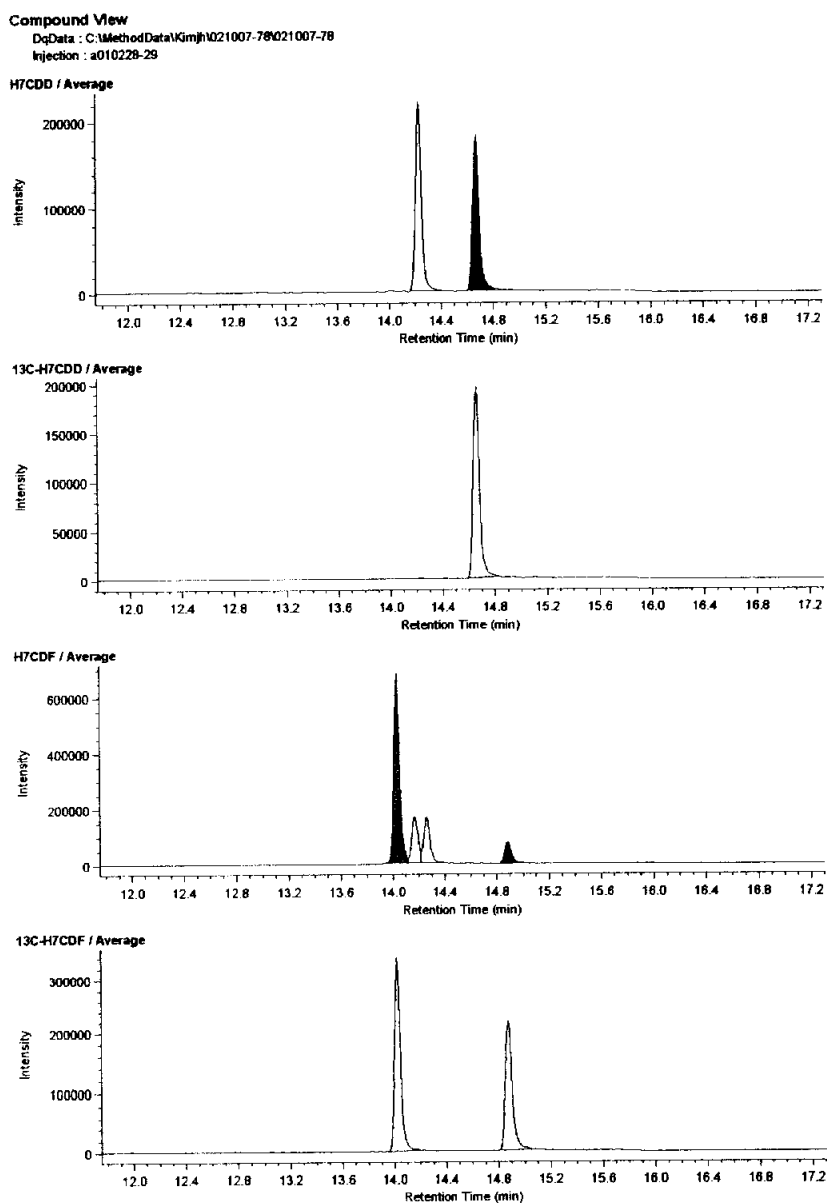


Figure 10. Representative chromatogram of native and mass-labelled heptachlorinated compounds.

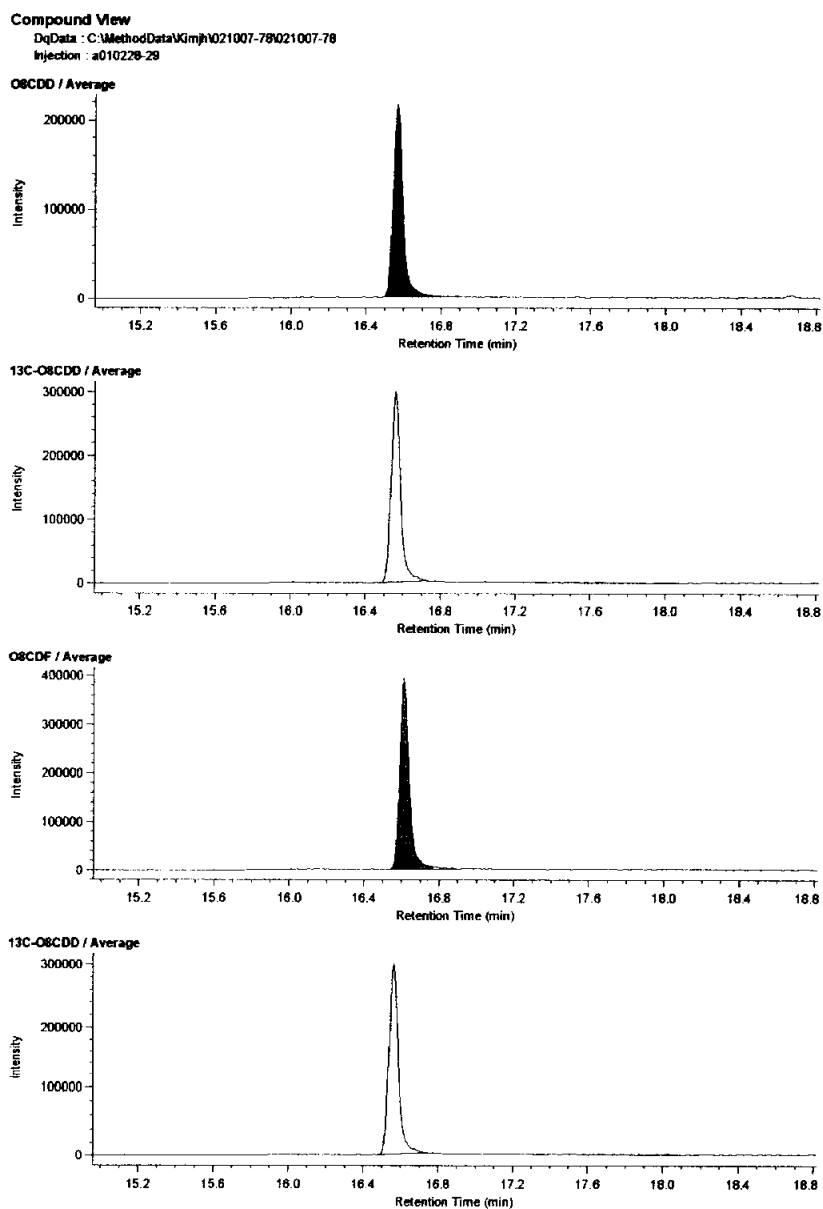


Figure 11. Representative chromatogram of native and mass-labelled octachlorinated compounds.

3. 결과 및 고찰

3.1 분진 농도

본 연구기간 동안 부경대학교 4호관 옥상에서 고용량 시료 채취기를 사용하여 채취한 총부유분진 (Total suspended particulate, TSP)과 10 μm 이하 부유분진 (Particulate matter < 10 μm , PM10)의 조사한 결과를 Table 7에 나타내었으며, 이 중 봄철 시료를 제외한 자료를 Table 8에 나타내었다. 그 결과 총 시료에 대한 평균값은 대기환경 기준치인 TSP 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM10 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 보다 높게 나타났다. 이는 총 시료 중 봄철 황사기간 시료가 상당량 포함되었기 때문이며, 이를 감안하여 봄철 시료를 제외한 경우는 대기환경 기준치에 못 미치는 것으로 조사되었다.

TSP에 대한 PM10 분진량은 60% 정도의 수준을 나타내며, 높은 상관성을 가지는 것으로 조사되었으며, 그 상관관계를 Figure 12에 나타내었다.

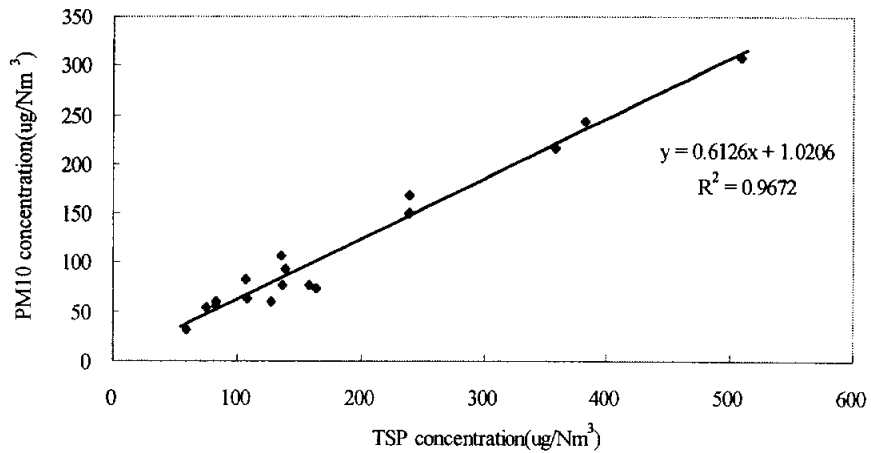


Figure 12. Correlation for TSP and PM10 concentration.

Table 7. TSP and PM10 concentration

	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Range	Median	Mean	S.D.
TSP	33.0 ~ 534	114	159	122
PM10	30.9 ~ 308	77.0	113	78.1

Table 8. TSP and PM10 concentration except spring season

	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Range	Median	Mean	S.D.
TSP	33.0 ~ 159	83.5	90.0	34.4
PM10	30.9 ~ 106	62.7	69.2	22.8

3.2 대기 중 다이옥신류의 농도

본 연구 결과 다이옥신류의 대기 중 총 농도는 평균 6.1 pg/m^3 으로 나타났다으며, 국제 독성등가환산계수 (I-TEF)를 적용한 TEQ농도는 평균 184 fg-TEQ/m^3 의 농도로 조사되어 Table 9에 나타낸 세계 주요 도시지역의 수준과는 큰차이를 나타내지 않았다 (Lohmann et al., 1998). 또한 본 연구 지점과 동일한 지점에서 1999-2000년 조사된 농도와 비교하면 다이옥신류의 총농도에 있어서는 거의 유사한 경향을 나타내었고, TEQ농도는 증가된 것을 확인할 수 있었다 (Ok et al., 2001). 그러나 국내에서 내분비계 장애물질 조사·연구사업의 일환으로 조사된 1999년 전국 24개 지역 평균 425 fg-TEQ/m^3 과 2000년 전국 26개 지역 평균 324 fg-TEQ/m^3 에 비교하여서는 낮은 농도로 조사되었다 (NIER, 2000; 2001).

채취된 각 시료의 다이옥신류 총농도는 총부유분진의 경우 $0.7 \sim 10.8$ (평균: 4.2) pg/m^3 농도를 나타내었고, 가스상은 $0.04 \sim 6.9$ (평균: 1.9) pg/m^3 의 농도를 보였다. 또한 $10 \mu\text{m}$ 이하 부유분진의 경우는 $1.4 \sim 11.9$ (평균: 4.9) pg/m^3 의 농도를 나타내어 총부유분진보다도 약간 높은 농도를 보였는데 이는 채취된 $10 \mu\text{m}$ 이하 부유분진 시료가 겨울철과 봄철에 집중되었기 때문으로 사료된다. TEQ농도는 총부유분진의 경우 $0.02 \sim 0.48$ (평균: 0.16) pg-TEQ/m^3 농도를 나타내었고, 가스상은 $0.001 \sim 0.12$ (평균: 0.02) pg-TEQ/m^3 의 농도를 보였다. 또한 $10 \mu\text{m}$ 이하 부유분진의 경우는 $0.05 \sim 0.75$ (평균: 0.25) pg-TEQ/m^3 의 농도를 나타내었다.

총부유분진과 가스상 시료의 2, 3, 7, 8 치환 이성체 농도와 총농도 및 TEQ농도를 Table 10에 비교하여 나타내었고, 총부유분진과 $10 \mu\text{m}$ 이하 부유분진 시료의 2, 3, 7, 8 치환 이성체 농도와 총농도 및 TEQ농도를 Table 11에 비교하여 나타내었다.

총부유분진, 가스상, $10 \mu\text{m}$ 이하 부유분진 전 시료에 대한 다이옥신류의 총농도와 TEQ농도를 Figure 13에서 15에 각각 나타내었다.

Table 9. Comparison of PCDD/DFs concentration in ambient air with other countries (modified from Lohmann et al., 1998)

Country	Location	$\Sigma P_{4-8}CDD/F$ (Range) ^a	ΣTEQ^b (Range) ^c	Year	Reference
Korea	Busan	6.1 (1.2-14)	180 (24-490)	2001-2002	This study
	Busan	6.2 (1.1-24.3)	93 (15-274)	1999-2000	Ok et al., 2001
Germany	Köln, Duisburg	12 (6.5-17)	240	1987	Hiester et al., 1997
	Hessen	6.6 (5.2-8.8)	100 (80-150)	1990	König et al., 1993
Australia	Sidney	3.7-15	16-62	1990	Taucher et al., 1992
UK	Manchester	17 (N.D.-62)	410 (N.D.-1800)	1991-1993	Duarte-Davidon et al., 1994
	Cardiff	8.7	190	1992-1993	Jones and Duarte-Davidon, 1997
US	Connecticut	6.9 (0.24-18.9)	110 (8-1900)	1987	Hunt and Maisel, 1990
	Ohio	6.2 (1.2-30)	81 (16-210)	1995	Riggs et al., 1996
	Phoenix, AZ	26.6 (9.9-52)	250 (90-450)	1996	Hunt et al., 1997
Japan	Matsuyama	14.5 (4.2-26.7)	160 (80-280)	1996-1997	Seike et al., 1997

^a $\Sigma P_{4-8}CDD/F$ in the pg/m³, ^b NATO-TEF values, ^c ΣTEQ in the fg/Nm³.

Table 10. PCDD/PCDF concentrations (fg/m³) of gaseous and particulate phase

Congener	T1	G1	T2	G2	T3	G3	T4	G4	T5	G5	T6	G6	T7	G7	T8	G8
2,3,7,8-TeCDD	6.35	0.99	2.96	N.D.	3.84	N.D.	1.72	0.67	7.01	N.D.	3.11	0.73	2.63	0.30	1.24	N.D.
1,2,3,7,8-PeCDD	26.44	3.50	11.85	0.79	13.41	1.34	5.15	1.68	31.63	2.99	16.01	3.48	10.53	0.47	6.82	0.69
1,2,3,4,7,8-HxCDD	22.92	1.06	8.56	N.D.	7.06	N.D.	5.42	N.D.	30.25	N.D.	19.78	N.D.	8.55	N.D.	4.00	N.D.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	31.73	N.D.	10.53	N.D.	6.44	N.D.	198.1	N.D.	756.4	N.D.	42.38	N.D.	223.7	N.D.	192.9	0.90
1,2,3,7,8,9-HxCDD	34.38	66.11	11.85	N.D.	8.94	N.D.	211.3	N.D.	660.1	N.D.	30.13	N.D.	184.2	14.47	172.3	0.69
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	185.1	N.D.	28.96	N.D.	12.52	N.D.	51.51	N.D.	302.6	9.59	235.4	N.D.	54.60	N.D.	52.37	N.D.
OCDD	405.5	N.D.	32.91	N.D.	39.34	N.D.	317	6.93	660.1	319.7	583.8	N.D.	105.3	N.D.	151.6	N.D.
2,3,7,8-TeCDF	15.87	9.26	12.50	1.12	38.45	1.43	10.17	1.68	33.01	14.44	21.66	18.83	16.45	0.72	8.27	4.13
1,2,3,7,8-PeCDF	57.29	16.53	40.80	N.D.	47.39	N.D.	26.42	2.87	118.3	16.50	79.10	30.13	49.34	0.92	24.12	10.34
2,3,4,7,8-PeCDF	53.77	8.59	25.67	1.05	33.98	1.79	19.81	1.78	99.02	7.22	67.80	11.30	34.86	0.54	18.60	3.79
1,2,3,4,7,8-HxCDF	68.75	2.64	27.64	N.D.	23.25	N.D.	23.78	0.86	151.3	2.58	113.0	5.46	37.50	N.D.	28.25	1.03
1,2,3,6,7,8-HxCDF	61.70	3.04	25.67	N.D.	21.46	N.D.	15.85	1.09	134.8	2.99	94.17	5.18	34.21	N.D.	24.12	1.79
1,2,3,7,8,9-HxCDF	46.72	N.D.	13.16	N.D.	7.60	N.D.	19.81	N.D.	112.8	N.D.	20.72	N.D.	22.37	N.D.	14.47	N.D.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	82.85	N.D.	26.33	N.D.	17.88	N.D.	18.49	N.D.	165	2.17	141.3	2.83	33.55	N.D.	26.87	1.52
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	264.4	N.D.	62.52	N.D.	33.08	N.D.	83.22	N.D.	618.9	3.92	470.8	N.D.	118.4	N.D.	103.4	N.D.
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	46.72	N.D.	7.90	N.D.	3.40	N.D.	11.49	N.D.	118.3	N.D.	67.80	N.D.	19.73	N.D.	15.85	N.D.
OCDF	282.1	N.D.	26.33	N.D.	8.76	N.D.	71.33	N.D.	701.4	N.D.	414.3	N.D.	157.9	N.D.	89.58	N.D.
PCDDs	1,481	145.4	379.1	14.94	203	13.32	756.9	45.47	3,072	523.6	1,808	348.4	789.4	7.10	615.3	72.69
PCDFs	2,345	581.1	974	70.42	1,593	67.96	956.3	134.1	5,198	1,007	3,428	1,475	1,566	36.84	937.1	381.7
Total	3,825	726.5	1,353	85.36	1,796	81.28	1,713	179.6	8,271	1,530	5,235	1,823	2,355	43.94	1,552	454.4
I-TEQ	91.06	15.95	38.17	1.03	43.60	1.69	67.60	2.91	293.7	8.57	105.8	12.90	86.39	2.37	64.58	3.73

Table 10. continued

Congener	T9	G9	T10	G10	T11	G11	T12	G12	T13	G13	T14	G14	T15	G15	T16	G16
2,3,7,8-TeCDD	1.58	N.D.	3.73	0.60	2.21	N.D.	1.77	0.68	0.48	5.13	1.42	2.13	2.09	2.72	0.93	1.07
1,2,3,7,8-PeCDD	5.58	1.06	30.96	2.25	8.56	0.86	14.37	4.23	5.20	17.09	6.66	7.02	6.18	5.27	3.86	4.15
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3.62	N.D.	33.78	N.D.	9.27	N.D.	20.28	0.68	5.80	6.69	7.09	3.05	5.27	1.91	4.29	N.D.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5.73	N.D.	1,689	N.D.	13.55	N.D.	684.6	38.03	193.2	304.8	226.9	127.6	7.27	99.91	221.6	114.4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	8.29	0.83	1,267	N.D.	9.99	N.D.	608.5	N.D.	185.8	156.1	198.5	65.93	6.90	N.D.	178.7	N.D.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35.44	N.D.	372.9	N.D.	58.49	N.D.	228.2	N.D.	104.1	7.36	113.4	12.76	52.68	4.00	62.90	N.D.
OCDD	149.3	N.D.	605.1	1.76	87.02	N.D.	346.5	N.D.	156.1	14.86	233.9	99.25	254.3	3.81	78.62	N.D.
2,3,7,8-TeCDF	5.81	3.77	48.55	18.29	14.98	3.00	13.52	16.06	3.57	60.20	9.22	70.89	10.90	38.15	2.43	12.87
1,2,3,7,8-PeCDF	18.85	6.79	147.8	17.59	45.65	6.06	60.01	27.05	11.89	126.3	24.81	85.07	29.06	58.13	12.87	37.88
2,3,4,7,8-PeCDF	12.06	2.41	140.7	6.61	34.24	2.14	59.16	12.68	17.84	63.91	20.56	47.50	25.43	28.16	12.15	19.30
1,2,3,4,7,8-HxCDF	16.59	N.D.	183	3.45	37.09	1.00	118.3	9.30	28.24	48.31	39.70	37.57	29.06	18.16	22.87	12.87
1,2,3,6,7,8-HxCDF	16.59	N.D.	168.9	2.53	34.95	1.28	118.3	7.78	26.75	44.59	35.45	33.32	27.25	16.35	22.16	14.30
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5.28	N.D.	119.6	N.D.	7.85	N.D.	74.37	N.D.	28.98	5.65	37.57	7.09	10.90	4.27	20.73	2.43
2,3,4,6,7,8-HxCDF	21.87	1.21	218.1	N.D.	44.93	N.D.	135.2	2.45	50.54	23.04	55.30	20.56	38.15	10.90	35.74	6.15
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	68.62	N.D.	689.6	N.D.	128.4	N.D.	532.5	4.48	163.5	36.42	226.9	53.88	145.3	21.80	107.2	10.72
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10.56	N.D.	105.6	N.D.	14.98	N.D.	92.97	N.D.	30.47	4.38	35.45	N.D.	25.43	2.54	20.01	N.D.
OCDF	61.83	N.D.	541.8	N.D.	105.6	N.D.	447.9	N.D.	170.9	10.40	326.1	N.D.	290.6	8.17	100.1	N.D.
PCDDs	294.8	58.74	4,489	300.8	609.8	70.61	1,865	324.5	816	1,804	1,058	1,297	483.2	711.9	579	614.7
PCDFs	566.3	288.8	6,312	1,195	1,387	298.9	3,296	1,230	925.3	5,059	1,531	4,275	1,108	2,915	691.2	1,292
Total	861.1	347.5	10,800	1,496	1,996	369.5	5,161	1,555	1,741	6,863	2,590	5,572	1,591	3,627	1,270	1,907
I-TEQ	21.27	2.66	480.75	8.38	45.29	2.33	228.1	17.87	68.19	117	81.87	70.76	35.69	41.15	62.59	31.41

Table 10. continued

Congener	T17	G17	T18	G18	T19	G19	T20	G20	T21	G21	T22	G22	T23	G23	T24	G24
2,3,7,8-TeCDD	0.50	0.49	2.78	0.41	2.61	0.94	4.29	0.53	1.42	0.31	2.26	0.82	8.07	0.39	2.21	1.67
1,2,3,7,8-PeCDD	3.77	1.41	10.36	0.84	16.06	1.27	19.97	N.D.	7.45	0.81	8.28	1.11	34.35	0.48	18.55	3.67
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.41	N.D.	10.36	N.D.	18.07	N.D.	17.62	N.D.	5.42	N.D.	6.78	0.61	24.90	N.D.	20.32	0.88
1,2,3,6,7,8-HxCDD	80.77	17.50	16.19	N.D.	1138	N.D.	881.2	N.D.	128.7	N.D.	343.1	27.78	1460	12.22	1,678	43.33
1,2,3,7,8,9-HxCDD	55.19	14.81	12.30	N.D.	803.1	N.D.	540.5	N.D.	108.4	N.D.	301.2	N.D.	1,632	N.D.	971.7	N.D.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	24.90	N.D.	90.65	N.D.	227.5	N.D.	217.4	N.D.	62.99	N.D.	77.82	N.D.	103.1	N.D.	185.5	N.D.
OCDD	47.12	N.D.	168.4	N.D.	348	N.D.	334.9	N.D.	128.7	N.D.	159	N.D.	146	N.D.	318.0	N.D.
2,3,7,8-TeCDF	2.56	8.08	19.43	5.37	28.78	12.05	48.76	7.05	13.55	7.45	23.43	8.56	32.63	6.00	37.10	37.78
1,2,3,7,8-PeCDF	9.42	17.50	60.22	6.48	100.4	17.40	146.9	6.46	38.61	8.13	61.92	7.11	85.88	4.56	123.7	58.89
2,3,4,7,8-PeCDF	8.08	8.75	44.03	2.40	87.00	5.49	105.8	1.70	30.48	2.84	41.84	3.67	64.41	2.00	106.0	21.11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	12.79	6.46	64.75	1.88	120.5	2.41	123.4	0.44	42.00	1.22	52.71	3.00	74.71	1.56	141.3	11.11
1,2,3,6,7,8-HxCDF	12.12	4.71	53.74	1.30	107.1	2.14	111.6	0.70	34.55	1.29	47.69	2.56	70.42	1.33	141.3	8.00
1,2,3,7,8,9-HxCDF	11.44	N.D.	7.77	N.D.	80.31	N.D.	64.62	0.65	18.97	N.D.	14.22	N.D.	58.40	0.83	76.86	1.78
2,3,4,6,7,8-HxCDF	16.15	2.63	60.87	0.78	147.2	N.D.	135.1	0.82	38.61	0.63	44.35	3.33	71.28	1.09	167.9	4.00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	56.54	4.71	213.7	3.24	535.4	3.61	464.1	N.D.	135.5	N.D.	167.4	9.00	214.7	N.D.	556.5	11.00
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10.10	N.D.	32.38	N.D.	100.4	N.D.	82.25	N.D.	23.03	N.D.	25.94	N.D.	32.63	N.D.	85.69	N.D.
OCDF	67.31	N.D.	207.2	N.D.	1004	4.42	587.5	N.D.	128.7	6.10	133.9	N.D.	188.9	N.D.	547.7	N.D.
PCDDs	259.8	366.8	841.8	101.7	2797	264.3	2,873	155.9	806.1	161.2	1,054	220.0	1,348	181.1	2,341	814.4
PCDFs	403.2	880.3	2092	328.6	5053	810.2	5,522	584	1,571	564.9	2,092	712.0	2,370	578.9	4,850	3,268
Total	663	1247	2933	430.2	7850	1,075	8,395	739.9	2,378	726.1	3,146	932.0	3,718	760.0	7,191	4,082
I-TEQ	27.03	11.88	61.37	3.30	313.5	6.90	276.2	2.65	63.37	3.62	116.7	8.12	408.4	4.13	404.6	27.58

Table 10. continued

Congener	T25	G25	T26-27	G26	T28-29	G27	T30	G28	T33-34	G29	T35-36	G30	T37-38	G31
2,3,7,8-TeCDD	3.80	4.56	4.61	0.72	3.82	2.28	4.04	1.22	3.44	0.37	1.91	3.23	0.87	2.12
1,2,3,7,8-PeCDD	13.25	7.44	21.44	0.39	12.87	3.72	22.61	N.D.	14.70	0.61	14.08	13.02	16.98	10.09
1,2,3,4,7,8-HxCDD	17.66	N.D.	16.80	N.D.	13.42	0.78	15.99	N.D.	10.88	N.D.	21.28	3.85	24.43	2.62
1,2,3,6,7,8-HxCDD	574	42.22	1,056	N.D.	600.3	66.67	759.2	N.D.	517.5	N.D.	978.4	114.6	761.2	161.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	503.3	N.D.	672.4	N.D.	426.5	31.67	371.5	21.11	274.6	N.D.	735.4	52.08	759.2	50.46
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	256.1	N.D.	144.1	N.D.	94.62	N.D.	177.7	N.D.	118.6	N.D.	346.6	3.85	359.3	3.18
OCDD	883.1	N.D.	201.4	N.D.	149.3	N.D.	274.6	N.D.	226.1	N.D.	728.1	2.66	624.9	2.67
2,3,7,8-TeCDF	37.09	65.56	26.11	8.89	12.07	28.33	45.23	22.22	22.33	7.78	13.31	50.52	14.95	32.30
1,2,3,7,8-PeCDF	106	87.78	89.93	7.22	46.22	43.33	117.9	22.22	60.13	9.44	55.46	119.8	69.90	95.88
2,3,4,7,8-PeCDF	97.14	30.00	78.56	1.89	46.22	16.11	82.38	7.33	43.51	2.89	70.05	62.50	65.23	39.86
1,2,3,4,7,8-HxCDF	123.6	15.56	86.66	0.94	51.96	8.33	119.5	3.00	51.88	1.22	142.9	46.88	147.3	39.36
1,2,3,6,7,8-HxCDF	106	10.56	82.00	0.94	54.40	5.28	95.30	0.99	48.62	1.44	122.1	38.02	120.9	27.25
1,2,3,7,8,9-HxCDF	32.67	N.D.	46.08	N.D.	28.83	1.56	71.07	N.D.	27.56	0.89	140.8	5.21	107.3	N.D.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	123.6	2.22	84.06	0.83	59.27	3.06	109.8	2.22	53.10	0.83	166.5	13.54	139.4	6.06
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	503.3	14.44	309	3.22	182	7.22	420	4.89	185.6	2.72	777	25.52	699.9	15.64
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	74.18	N.D.	44.98	N.D.	23.45	N.D.	79.15	N.D.	23.01	N.D.	137.4	3.44	116.7	1.51
OCDF	600.5	N.D.	247.7	N.D.	166.3	N.D.	775.3	N.D.	137.0	N.D.	1019	7.29	894.4	4.54
PCDDs	3,170	1,152	1,949	174.4	1,200	716.7	2,536	348.7	1,545	186.7	2,982	1,350	2,887	1,005
PCDFs	4,839	4,717	3,260	514.3	1,806	2,091	5,637	1,372	2,133	524.2	4,626	4,269	4,464	3,457
Total	8,009	5,869	5,209	688.7	3,005	2,808	8,173	1,720	3,678	710.8	7,608	5,619	7,351	4,461
I-TEQ	225.4	41.98	271.8	3.43	163.7	29.31	229.6	11.00	140	3.84	292.8	78.75	267.1	63.85

T; paticle phase, G; gas phase, The numbers indicate sample no.

Table 11. PCDD/PCDF concentrations (fg/m³) of TSP and PM10

Congener	T22	P1	T23	P2	T24	P3	T25	P4	T27	P5	T28	P6	T29	P7	T30	P8	T31	P9
2,3,7,8-TeCDD	2.26	1.50	8.07	2.41	2.21	3.28	3.80	0.68	4.08	2.04	4.02	1.49	3.63	0.23	4.04	3.85	3.20	0.00
1,2,3,7,8-PeCDD	8.28	9.70	34.35	9.15	18.55	27.31	13.25	10.02	21.78	19.46	15.82	14.89	9.92	5.69	22.61	17.61	15.22	11.61
1,2,3,4,7,8-HxCDD	6.78	7.23	24.90	9.98	20.32	26.40	17.66	10.02	20.42	12.97	18.26	14.89	8.59	7.11	15.99	12.11	13.39	7.28
1,2,3,6,7,8-HxCDD	343.1	299.7	1,460	415.9	1,678	1,547	574	747.9	1,361	843.2	742.5	1,076	458	206.8	759.2	693.4	578.2	675.6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	301.2	229.2	1,632	282.8	971.7	1,001	503.3	632.2	843.9	583.8	547.7	728.11	305.4	99.50	371.5	594.4	365.2	358.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	77.82	83.75	103.1	81.51	185.5	191.1	256.1	154.2	190.6	185.3	133.9	157.21	55.35	51.69	177.7	165.1	85.21	83.40
OCDD	159	176.3	146	124.8	318	345.9	883.1	586	231.4	231.7	206.9	231.7	91.61	76.24	274.6	264.2	137	126.7
2,3,7,8-TeCDF	23.43	23.80	32.63	20.79	37.10	34.59	37.09	15.42	25.86	18.53	14.61	14.07	9.54	6.33	45.23	36.32	25.87	24.28
1,2,3,7,8-PeCDF	61.92	64.35	85.88	56.56	123.7	127.4	106	55.51	102.1	75.05	65.73	44.68	26.72	19.38	117.9	106.8	79.13	61.23
2,3,4,7,8-PeCDF	41.84	44.96	64.41	45.74	106	136.5	97.14	52.43	91.19	82.47	65.73	62.88	26.72	12.92	82.38	75.95	59.35	65.45
1,2,3,4,7,8-HxCDF	52.71	60.83	74.71	55.72	141.3	163.8	123.6	77.10	103.4	92.66	79.12	82.74	24.81	19.38	119.5	110.1	65.43	74.95
1,2,3,6,7,8-HxCDF	47.69	50.25	70.42	48.24	141.3	163.8	106	67.85	100.7	79.69	83.99	76.12	24.81	20.68	95.30	88.05	57.82	55.95
1,2,3,7,8,9-HxCDF	14.22	22.04	58.40	24.95	76.86	91.02	32.67	73.25	38.11	37.99	38.95	43.85	18.70	15.51	71.07	55.03	42.61	24.28
2,3,4,6,7,8-HxCDF	44.35	53.78	71.28	47.41	167.9	191.1	123.6	84.81	106.2	92.66	93.72	91.01	24.81	21.97	109.8	100.2	59.35	66.51
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	167.3	185.1	214.7	191.3	556.5	618.9	503.3	393.2	367.5	342.8	280	314.4	83.97	76.24	420	396.2	197.8	221.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25.94	27.33	32.63	23.29	85.69	91.02	74.18	56.28	51.72	44.48	37.73	44.68	9.16	11.37	79.15	79.25	39.56	40.12
OCDF	133.9	141.1	188.9	149.7	547.7	618.9	600.5	547.4	245	250.2	267.8	289.6	64.89	59.44	775.3	726.5	167.4	190
PCDDs	1054	1,128	1,348	1,123	2,341	2521	3,170	1,908	2,518	2,316	1,730	1,759	669.9	662.9	2,536	2,300	1,217	1,214
PCDFs	2,092	2,451	2,370	2,054	4,850	5,370	4,839	2,868	3,566	3,011	2,678	2,449	933.2	783.1	5,637	4,854	2,480	2,375
Total	3,146	3,579	3,718	3,177	7,191	7,891	8,009	4,777	6,084	5,328	4,407	4,208	1,603	1,446	8,173	7,154	3,698	3,589
I-TEQ	116.7	110.5	408.4	125.9	404.6	423.7	225.4	212.8	332.5	239.1	215.1	260.9	112.4	51.78	229.6	233	169.8	173.9

Table 11. continued

Congener	T32	P10	T33	P11	T34	P12	T35	P13	T36	P14	T37	P15	T38	P16	T39	P17
2,3,7,8-TeCDD	1.39	0.00	3.10	2.06	3.79	1.76	2.50	1.02	1.33	0.00	1.75	1.98	0.00	1.29	0.00	0.00
1,2,3,7,8-PeCDD	8.33	7.65	15.51	13.42	13.89	9.66	20.83	12.05	7.32	10.24	17.49	18.01	16.46	9.09	6.44	5.16
1,2,3,4,7,8-HxCDD	6.77	8.24	12.41	12.53	9.34	6.50	29.17	34.29	13.39	14.90	26.91	27.91	21.95	15.61	10.88	8.32
1,2,3,6,7,8-HxCDD	407.9	359.1	529.9	814.3	505.1	694.1	1,667	1,761	290	754.4	726.7	3,422	795.7	1561	973.4	353.8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	243	217.8	271.4	769.6	277.8	272.4	1222	1,297	248.6	605.3	928.5	2,972	589.9	1,194	1,088	315.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	95.46	82.42	155.1	161.1	82.07	73.80	486.1	546.8	207.1	214.2	430.6	441.2	288.1	293.8	171.8	162.5
OCDD	156.2	123.6	336.1	340	116.2	114.2	1097	1205	359	381.8	632.5	603.3	617.3	615.2	329.3	306
2,3,7,8-TeCDF	17.36	12.36	20.68	17.90	23.99	13.18	19.44	11.12	7.18	9.22	14.80	15.31	15.09	9.18	8.73	6.50
1,2,3,7,8-PeCDF	47.73	37.68	68.50	51.90	51.77	45.69	76.39	58.38	34.52	34.46	76.70	57.63	63.10	53.25	28.63	21.99
2,3,4,7,8-PeCDF	41.65	35.91	50.41	46.53	36.62	39.54	109.7	82.48	30.38	40.98	63.25	54.03	67.22	60.60	27.20	26.77
1,2,3,4,7,8-HxCDF	52.93	50.04	64.62	60.85	39.14	43.93	222.2	231.7	63.52	73.57	161.5	162.1	133.1	119.4	48.67	43.03
1,2,3,6,7,8-HxCDF	43.39	43.57	55.58	49.22	41.67	36.02	194.5	213.2	49.71	58.67	121.1	99.05	120.7	119.4	54.40	39.20
1,2,3,7,8,9-HxCDF	29.50	29.44	36.19	29.53	18.94	16.69	236.1	241	45.57	40.05	110.3	90.05	104.3	73.45	45.81	57.37
2,3,4,6,7,8-HxCDF	50.33	52.98	60.75	59.95	45.45	42.17	263.9	296.6	69.04	80.09	127.8	144.1	150.9	156.1	75.87	83.18
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	190.9	176.6	219.7	196.9	151.5	131.8	1278	1483	276.2	298	672.8	666.3	727.1	707	357.9	353.8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	26.03	25.32	24.56	34.00	21.46	20.21	222.2	241	52.47	51.22	133.2	144.1	100.1	91.82	57.26	68.84
OCDF	164.9	141.3	168	170	106.1	105.4	1,528	1,761	510.9	530.8	1,130	1,171	658.5	642.7	357.9	372.9
PCDDs	1,189	1,030	1,952	1,879	1,139	1,054	4,220	4,509	1,745	1,926	3,340	3,021	2,434	2,362	1,328	1,175
PCDFs	2,013	1,713	2,443	2,255	1,823	1,573	7,167	7,442	2085	2,207	5,046	4,718	3,882	3,627	1,895	1,788
Total	3,202	2,743	4,394	4,134	2,962	2,627	11,390	11,951	3,831	4,133	8,386	7,740	6,316	5,989	3,224	2,963
I-TEQ	117.3	104.4	149.9	220.4	130	143.3	478.6	485.8	107	197.4	282.7	748.4	251.4	375.8	255.4	114.3

T; Total suspended particulate (TSP), P; Particulate matter < 10 μm (PM10), The numbers indicate sample no.

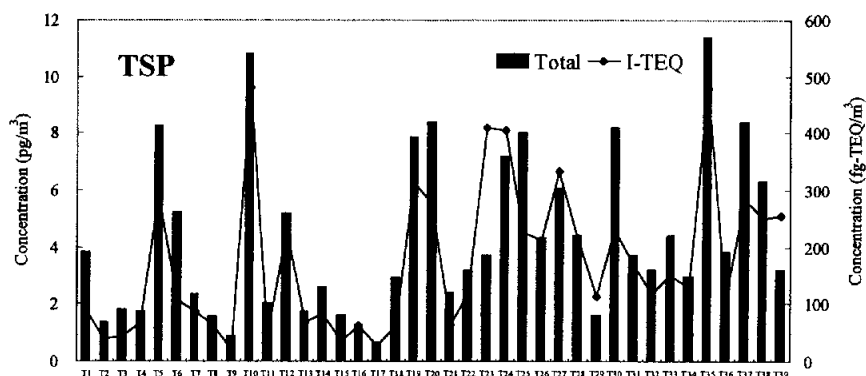


Figure 13. Total and I-TEQ concentration of PCDDs/DFs in the TSP samples.

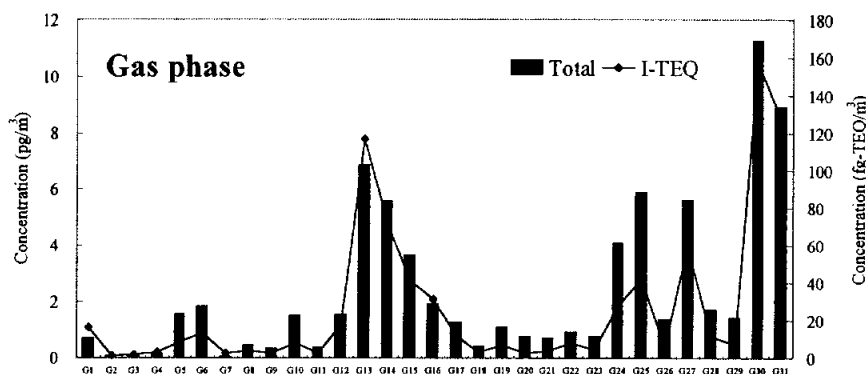


Figure 14. Total and I-TEQ concentration of PCDDs/DFs in the gas phase samples.

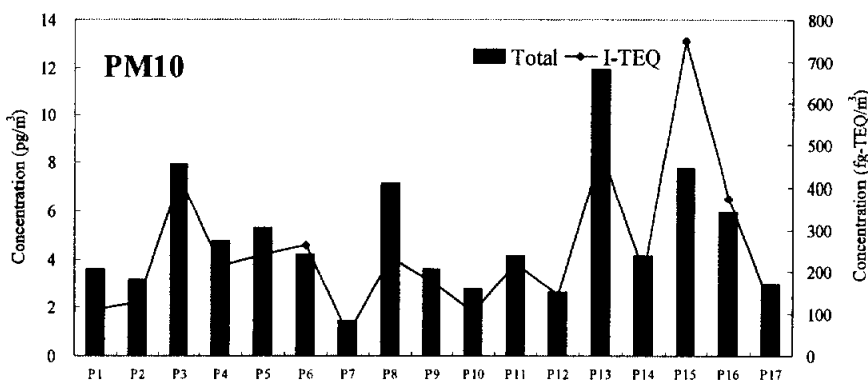


Figure 15. Total and I-TEQ concentration of PCDDs/DFs in the PM10 samples.

3.3. 기상 변화에 따른 대기 중 다이옥신류의 변동

3.3.1 계절변화에 따른 다이옥신류의 변동

본 연구에서 2001년 봄부터 겨울까지 관측된 자료를 바탕으로 봄 (3월-5월), 여름 (6월-8월), 가을 (9월-11월), 겨울 (11월-2월)로 나누어 계절별로 비교 분석한 결과 총 부유분진 (TSP)에 함유된 다이옥신류는 겨울철이 평균 5.8 pg/m^3 으로 가장 높게 나타났고, 그 다음으로 봄철이 평균 3.7 pg/m^3 의 농도로 높았으며, 여름철과 가을철은 각각 평균 2 pg/m^3 , 1.6 pg/m^3 로 유사한 농도수준으로 조사되었다. TEQ농도 역시 유사한 경향을 보였으며, 농도수준은 겨울, 봄, 여름, 가을 순으로 각각 0.26 pg-TEQ/m^3 , 0.13 pg-TEQ/m^3 , 0.06 pg-TEQ/m^3 , 0.05 pg-TEQ/m^3 으로 조사되었다. 입자상-가스상을 합한 총농도에 대하여서는 여름철 농도에 큰 변화를 나타내며, 계절별 각각 겨울철 평균 7.8 pg/m^3 (0.27 pg-TEQ/m^3), 봄철 평균 4.5 pg/m^3 (0.14 pg-TEQ/m^3), 여름철 평균 7.3 pg/m^3 (0.14 pg-TEQ/m^3), 가을철 평균 2.8 pg/m^3 (0.07 pg-TEQ/m^3) 수준으로 조사되었다.

계절별 입자상-가스상 합에 따른 총농도와 TEQ환산농도 및 다이옥신류의 분포경향을 Figure 16에 나타내었다.

본 연구에서 나타난 계절적 변동 원인은 발생원 기여에 따른 기상학적 요인중 기온 변동 및 대기 안정도의 차이등에 의한 영향이 큰 것으로 사료되며, 특히 입자상 다이옥신류의 농도만을 비교할 경우 이전 연구자들에 의한 계절 중 겨울철이 우세한 경향을 나타낸다는 결과와 일치하고 있다 (König et al., 1993; Sugita et al., 1994; Hippelein et al., 1996; Wallenhorst, 1996; Fiedler et al., 1997; Kim et al., 2002a).

겨울철 높은 농도를 나타낸 것은 겨울철 연료소비량등의 증가에 대한 발생원 변화와 겨울철 자주 발생하는 역전층 및 겨울철의 낮은 대기경계면등으로 인한 확산감소등의 원인(Robinson, 1966; Seinfeld, 1986)에 기인한 것으로 사료된다.

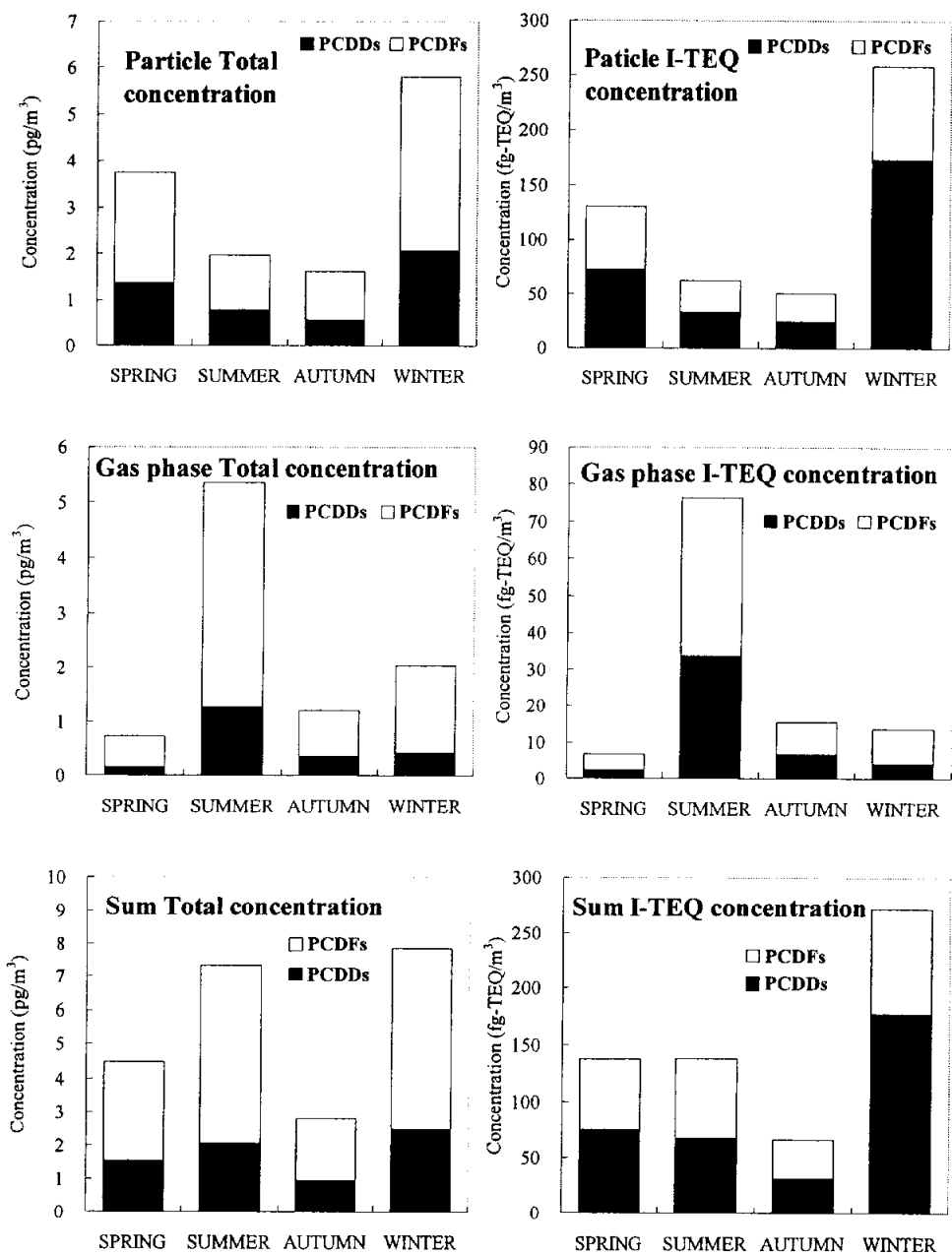


Figure 16. Comparison of PCDD/DFs concentration for each phase.

3.3.2 봄철 황사기간과 비황사기간의 다이옥신류의 변동

최근 급격히 증가하고 있는 봄철 황사에 대하여 본 연구 기간동안 기상청 황사예보 및 위성자료에 바탕을 두고 시료를 채취하였다. 연구지점에서의 시정 악화와 더불어 채취된 시료가 황색을 띠는 황사시료를 조사한 결과 분진량의 변화는 황사시 총부유분진의 경우 평균 $294 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, $10 \mu\text{m}$ 이하 부유분진 경우는 평균 $191 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으나, 비황사시 총부유분진의 경우 평균 $112 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, PM10의 경우 평균 $76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 황사시 분진량의 증가는 상당히 큰 것으로 조사되었다.

총부유분진의 다이옥신류 총농도는 황사시 평균 $5.1 \text{ pg}/\text{m}^3$ 의 농도수준이었고 가스상의 다이옥신류 총농도는 평균 $1.1 \text{ pg}/\text{m}^3$ 이었으며, $10 \mu\text{m}$ 이하 부유분진의 다이옥신류 총농도는 평균 $4 \text{ pg}/\text{m}^3$ 로 조사되었다.

한편 봄철 비황사 기간동안 총부유분진의 다이옥신류 총농도는 평균 $2.3 \text{ pg}/\text{m}^3$ 의 농도수준이었고 가스상의 다이옥신류 총농도는 평균 $0.2 \text{ pg}/\text{m}^3$ 이었으며, $10 \mu\text{m}$ 이하 부유분진의 다이옥신류 총농도는 평균 $3.5 \text{ pg}/\text{m}^3$ 로 조사되었다.

따라서 황사시 다이옥신류의 농도는 총부유분진과 가스상에 있어서는 상당량 증가하는 것으로 나타났으며, $10 \mu\text{m}$ 이하 부유분진에 있어서는 증가 경향을 나타내었다.

본 연구에서 사용된 황사 시료와 비황사 시료의 채취현황을 Table 12에 나타내었으며, 조사된 농도를 Figure 17에 백분율로 나타내었다.

본 연구기간동안 조사된 자료를 바탕으로 황사시와 비황사시를 비교해 본 결과 황사시 단위 부피당 다이옥신류의 증가를 확인할 수 있었으며, 특히 황사시 가스상 다이옥신류 농도의 증가가 조사됨으로 인하여 기류를 통한 입자상 다이옥신류의 이동은 물론 가스상 다이옥신류의 이동 가능성이 시사하는 결과로 나타났다.

Table 12. Yellow sand and non-yellow sand period

Yellow sand period			non-Yellow sand period		
2001	March	6~7	2001	March	9~10
		7~8			10~11
		21~22			23~24
		22~23			
2002	April	10~11	2002	April	8~9
					9~10
2002	March	17~18	2002	March	19~20
		18~19			23~24
		20~21			
		21~22			
2002	April	22~23	2002	April	
		8~9			
		9~10			

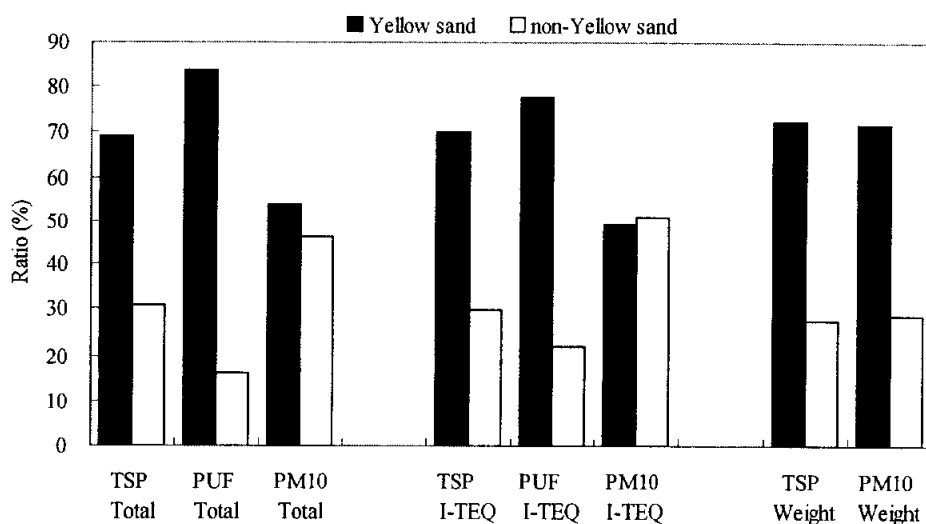


Figure 17. The comparison of yellow sand and non-yellow sand period.

3.4. 대기 중 다이옥신류의 거동

3.4.1 대기 중 다이옥신류의 가스상 및 입자상 분배특성

다이옥신류의 대기 중 거동 특성을 파악하기 위하여 발생원으로부터 배출된 다이옥신류가 대기를 경유하여 각 환경매체로 전달되는 메커니즘을 규명할 필요가 있다. 다이옥신류의 대기 중 존재형태를 비롯하여 대기로부터의 제거과정이 건성과 습성의 형태로 분류할 수 있다는 점을 감안할 때 존재형상에 따라 각 환경생태계로의 전달정도와 발생원으로부터의 직접적인 영향을 받는 거리등이 다르게 나타나 전반적인 다이옥신류의 환경평가를 위한 중요한 요소로 평가되어진다 (Lohmann et al., 2000).

입자상-가스상 존재비는 기본적으로 발생원으로부터 발생될 때의 존재비가 중요하나 현실적으로 발생원에서의 정확한 존재비 측정이 어려워 발생원에서 배출된 다음 단계인 대기 중에서의 존재비를 통하여 발생원 배출 및 다음 단계인 환경생태계로의 전달을 유추할 수 있다.

대기 중 다이옥신류의 입자상-가스상 농도수준을 구분하여 평가한 결과 대기 중에서의 입자상-가스상 농도 분포비는 고염소화로 갈수록 입자상에서 우세한 경향을 보이며, 가스상에서는 저염소화로 갈수록 우세한 경향을 나타내어 이전 연구자들에 의한 결과와 유사한 결과로 조사되었다 (Eitzer and Hites, 1989b; Lohmann et al., 2000a; Oh et al., 2001; Ok et al., 2001; Kim et al., 2002b; Park et al., 2002).

또한 다른 독성 유기오염물질 PCBs, PCNs, PAHs 등에서도 이러한 분배 경향이 조사됨으로써 (Kaupp and McLachlan 1998; Lohmann et al., 2000) 본 연구에서 나타난 분배 경향 역시 물질의 물리·화학적 특성에 근거하여 나타난 결과로 유추되어 진다.

입자상-가스상 시료가 채취된 전 시료에 대하여 총농도 분포비와

TEQ환산 농도 분포비를 Figure 18 과 19 에 나타내었다. 2001년 3월부터 2002년 6월 (18개월)의 연구기간 동안 측정 조사된 총부유분진과 가스상 중 다이옥신류의 농도 분포비를 Figure 18과 19에서 알 수 있듯이 총농도에 대하여 입자상 농도비가 평균 69%였으며, 가스상 농도비가 32%로 나타났고, TEQ환산농도에 대하여서는 입자상 농도비가 평균 89%였으며, 가스상 농도비가 11%로 조사되었다.

이상과 같은 1년 이상의 기간동안 입자상과 가스상에서의 다이옥신류 점유율의 차이를 크게 나타내는 원인은 봄철 황사에 대한 가스상의 다이옥신류가 입자상에서의 흡착과 겨울철의 기온 저하에 대한 가스상의 휘발율이 낮고, 입자상에 대한 흡수/흡착의 물리적 특성에 의한 영향을 대기 중에서 크게 받고 있는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

시료 및 계절별 다이옥신류의 입자상-가스상 분배비와 기온을 Figure 20 와 21에 나타내었다. 채취 분석된 시료와 시료채취 지점에서의 AWS 기상자료를 바탕으로 조사한 결과에 대하여 Figure 20 및 21에서 알 수 있듯이 다이옥신류의 가스상-입자상 존재비에 가장 높은 상관성을 가지는 기상요소로서 기온이 조사되었으며, 대기 중에서 가스상으로 존재하는 다이옥신류의 분포비는 전반적으로 기온과 비례하는 경향을 나타내었다.

입자상-가스상 다이옥신류에 있어서의 분포특성 평가 및 상과 상 사이의 상관성을 확인 할 필요가 있으며, 가스상의 입자에 대한 흡수/흡착에 대하여 입자상과 가스상의 농도에 근거하여 가스와 입자의 분배 계수로서 접근하여 평가 할 수 있다.

따라서, 본 연구의 대기 중 다이옥신류의 입자상 및 가스상의 분석 결과를 바탕으로 분배계수의 도출을 위하여 입자상농도와 가스상농도 및 입자상 분진량에 관계하는 Junge-Pankow (1987) 및 Yamasaki (1982)의 준휘발성 유기 화합물질(SVOCs)의 분배계수식에 근거하여, 입자상이 지배적인 농도 점유율에 대하여 Cotham (1992)과 Bildieman (1987)이 적

용한 입자상에 대한 가스상의 분배계수 K_p 를 (1)식과 같이 나타내었다.

$$K_p = (P/TSP)/G \quad (1)$$

여기서 P 는 다이옥신류의 입자상농도 (pg/m^3)를 나타내고, G 는 다이옥신류의 가스상농도 (pg/m^3)이며, TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)는 분진량을 나타낸다.

기온과 각각 다이옥신 이성체들의 물리·화학적 특성에 관계하는 과냉각 액상 증기압 P°_L 를 이용하여 다음과 같은 관계식을 도입하여 나타내었으며, P°_L 값은 Passivirta (1999)에 의해 얻어진 관계식과 상수(A, B) 및 시료채취시의 기온(T)를 이용하였다.

$$\log P^{\circ}_L = A - B / T \quad (2)$$

$\log K_p$ 와 상용대수를 취한 과냉각 액상 증기압($\log P^{\circ}_L$)과의 관계는 다음과 같이 선형적인 관계로 나타낼 수 있으며, 입자상-가스상 분포 평가를 위한 기울기 m 과 y절편값 b 로서 Yamasaki (1982)가 제시한 다음과 같은 관계식을 사용하였다.

$$\log K_p = m \log P^{\circ}_L + b \quad (3)$$

이론적으로 기울기 m 은 -1의 선형적인 값을 나타내지만, 실측시에는 모든 외부 영향을 배제한 물리·흡착과정이 이루어질 수 없으므로 기울기가 -1에 미치지 못하는 것으로 Pankow (1994)는 지적하고 있다.

본 연구 결과 기울기 m 의 경우 -0.37에서 -0.68 (평균: -0.63)의 범위를 나타내어 이론적 수치에는 미치지 못하였지만, 시료채취시 입자와 가스가 동시에 포집되는 과정에서 입자표면적 흡착 능력이 차지하는 양이 적음을 알 수 있고, 대기 중 다이옥신류의 존재비가 시료채취시 강제 흡

착에 의한 변동 가능성은 적은 것으로 평가 할 수 있으므로 실질적 대기 중의 가스상 점유율로서 평가 할 수 있는 것으로 판단되었다.

본 연구에서 도출된 결과에 따라 기울기 m 과 y 절편 b 를 Table 13에 나타내었고, 계절별 $\log K_p$ 와 $\log P^{\circ}_L$ 의 상관관계를 Figure 22에 나타내었다. 이전 연구자들에 의한 연구 결과를 보면, Eitzer and Hites (1989b)은 $m = -0.775$, $b = -5.72$, Hippelein (1996)은 $m = -0.70$, $b = -5.5$, Lohmann and Jone (1998)은 $m = -0.7$, $b = -5.5$ 의 결과를 나타내어 본 연구 결과 중 가을철을 제외하고는 비교적 유사한 경향을 확인 할 수 있었다.

이와 같은 결과에 대하여 가을철의 경우는 다른 계절에 비해 시료 수가 적고 농도 또한 가장 낮게 나타난 것에 원인이 있는 것으로 사료된다.

또한 가을철의 경우 본 연구에 사용된 이성체 17종 중 가스상에서 검출되지 않은 5종을 제외한 12종만을 사용할 수 있었으며, 이 중 전 계절에 있어 다른 이성체에 비하여 선형성을 벗어나는 경향이 나타난 1,2,3,6,7,8-HxCDF의 영향이 크게 작용하여 다른 계절과 상이하게 나타난 원인으로 판단된다.

따라서, 이와 같은 원인 요소에 있어, 일반적인 대기 중 다이옥신 이성체의 프로파일의 경향성을 고려하여 가을철의 1,2,3,6,7,8-HxCDF를 제외한 경우에 있어서는 $m = -0.634$, $b = -3.573$, $R = 0.75$ 의 값을 나타내어 계절 변화와 입자상-가스상 분배 특성 경향의 유사함을 확인 할 수 있었다.

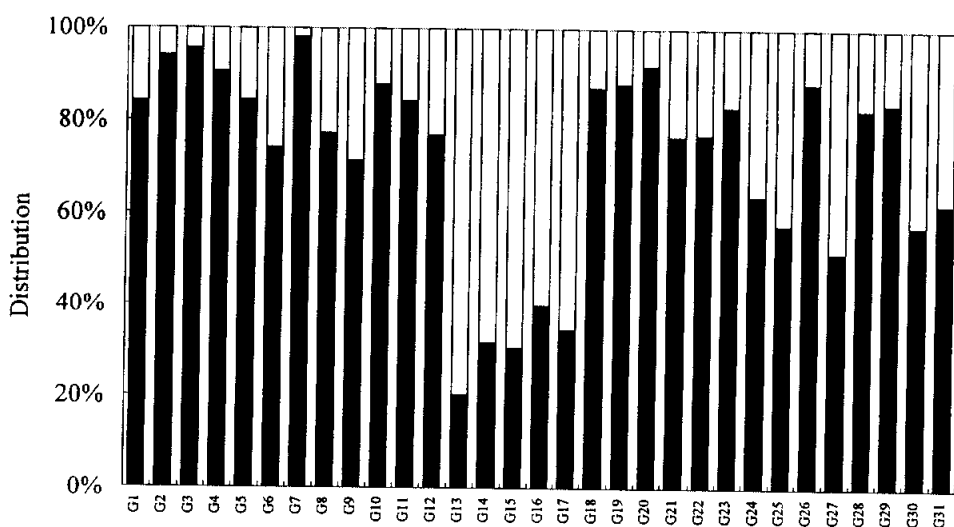


Figure 18. Particle/gas distribution for total concentration.

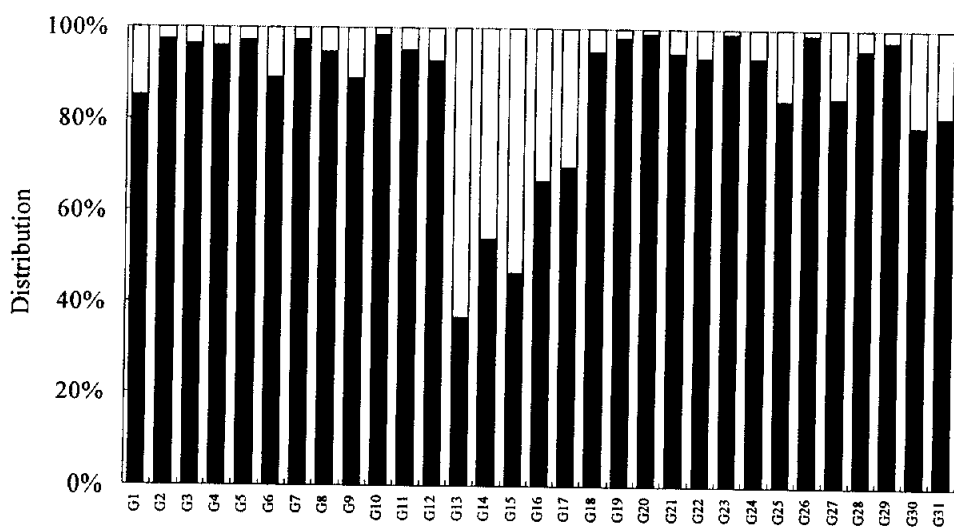


Figure 19. Particle/gas distribution for I-TEQ concentration.

Blank box(■) indicate the contribution (%) of particle phase and white box (□) shows the contribution (%) of gas phase.

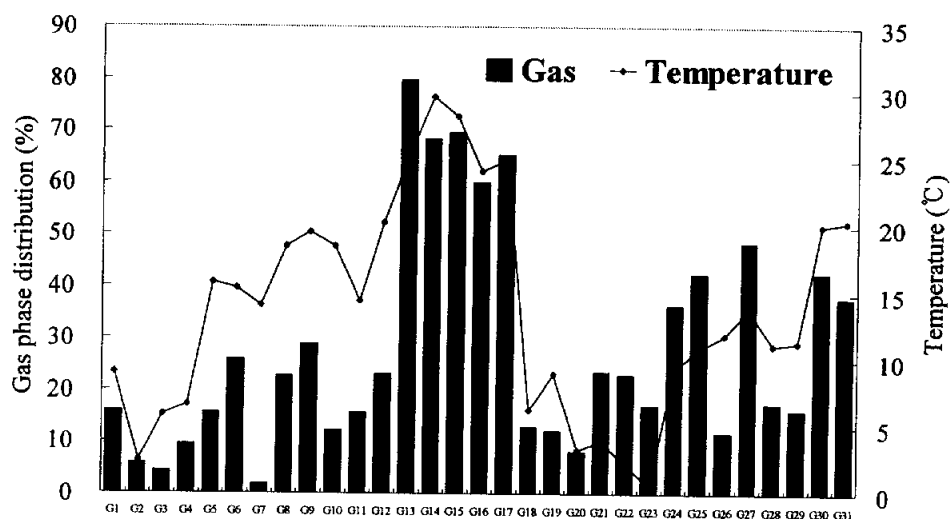


Figure 20. The relationships between PCDDs/DFs concentrations in gas phase and air temperature.

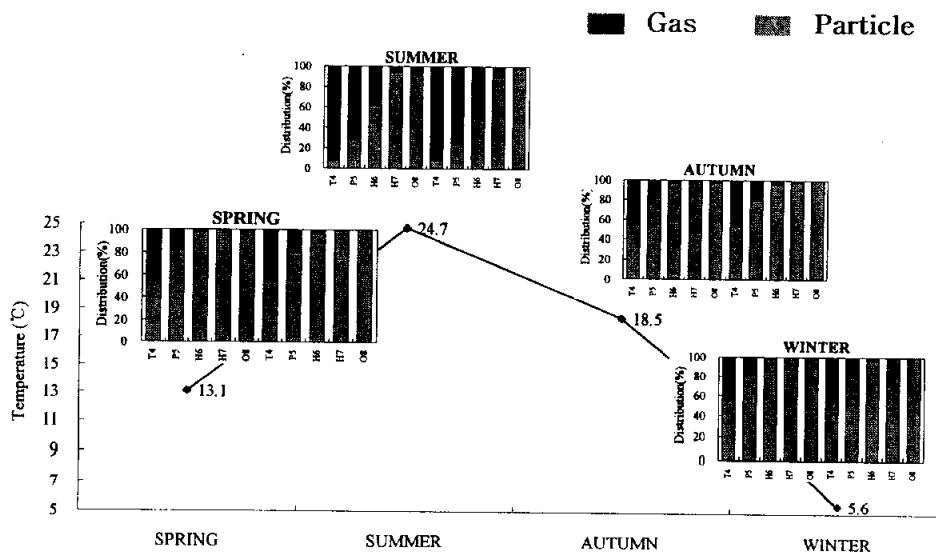


Figure 21. Particle/Gas partitioning and ambient temperature of each season.

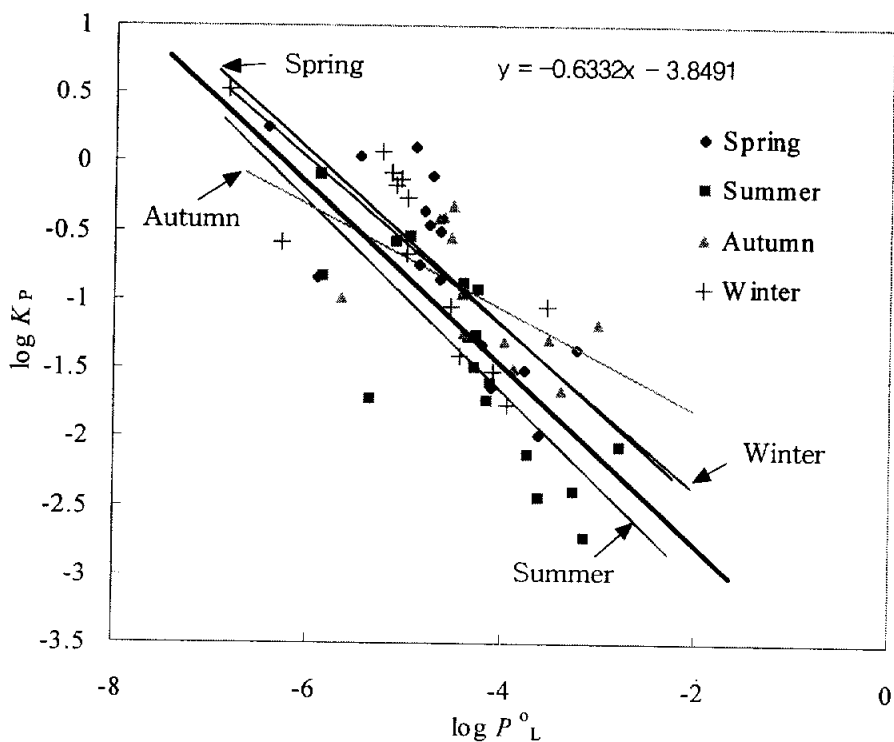


Figure 22. The relationships between the log of liquid sub-cooled vapor pressure (P°_L) and the particle-gas coefficient (K_P) of each season.

Table 13. Slopes, intercepts and correlation coefficients for logarithm K_P versus logarithm P°_L

Season	$\log K_P = m \log P^{\circ}_L + b$		
	m	b	R
SPRING	-0.625	-3.674	0.77
SUMMER	-0.681	-4.394	0.81
AUTUMN	-0.370 (-0.634)*	-2.544 (-3.573)	0.57 (0.75)
WINTER	-0.599	-3.579	0.77

* : Except for 1,2,3,6,7,8-HxCDF

3.4.2 대기 부유분진 중 TSP와 PM10의 다이옥신 분포 특성 비교

대기 중에 존재하는 부유분진은 다양한 입경 분포를 하고 있으며, 배출원으로부터의 대기 중 수명과 이동거리는 입경의 크기에 따라 많은 영향을 받는 것으로 지적되고 있어 대기 중 다이옥신의 거동에 중요한 영향을 미치는 인자 중의 하나로 알려져 있다 (Bidleman, 1988; Offenberger and Baker, 1999).

본 연구에서 TSP와 PM10의 동족체별 다이옥신류 분포비를 Figure 23에 나타내었다. 입경에 대하여 총부유분진인 TSP와 공기역학적 입경이 10 μm 이하인 PM10의 시료를 채취하여 다이옥신류를 분석한 결과 대기 중 입자상 물질로서 채취된 TSP와 PM10의 분진량은 PM10이 TSP의 61%에 해당하는 비율을 차지하고 있었다.

또한 다이옥신류의 농도비는 PM10이 TSP 중 다이옥신류의 농도에 대해 총농도의 경우 93%에 해당하는 농도를 나타내어 부유분진에 있어 입경이 10 μm 이하인 PM10에 대부분의 다이옥신류가 함유되어 있는 것으로 확인되었다.

이상의 결과는 Kaupp (1994)에 의해 연구되어진 입경 1.35 μm 이하의 입자에서 약 90%의 다이옥신류가 존재한다는 연구와 Kurokawa (1996)에 의해 조사된 입경 2 μm 이하의 입자에서 다이옥신류의 68~80% 존재한다는 연구결과와 비교해 보면, 부유분진 중 미세입자에서 다이옥신류의 함유량이 지배적이라는 연구결과들과 동일한 연구 결과가 도출되는 것으로 확인되었다.

한편 Oh (2002)등의 연구 결과에 의하면 저염소화 다이옥신류의 경우 2.1 μm 이상의 입자에서 우세한 분포비를 가지고, 고염소화 다이옥신류의 경우 2.1 μm 이하의 입자에서 우세한 분포비를 가지는 것으로 설명하고 있다.

본 연구에서 관측된 TSP와 PM10 중 다이옥신류의 분배비는 약간의

분포경향은 존재하는 것으로 판단되어졌다.

따라서 다이옥신류 물질들의 환경 중 분포는 미세 분진과 더욱 높은 흡착성을 가지고 있어, 이들 물질이 환경 중으로 배출되어 미세분진 내 다이옥신류의 함유량 증가를 초래함으로서 호흡기등을 통한 인체 위해도 증가를 초래할 가능성이 높은 것으로 판단된다 (Monn et al.,1997; Chow,1994).

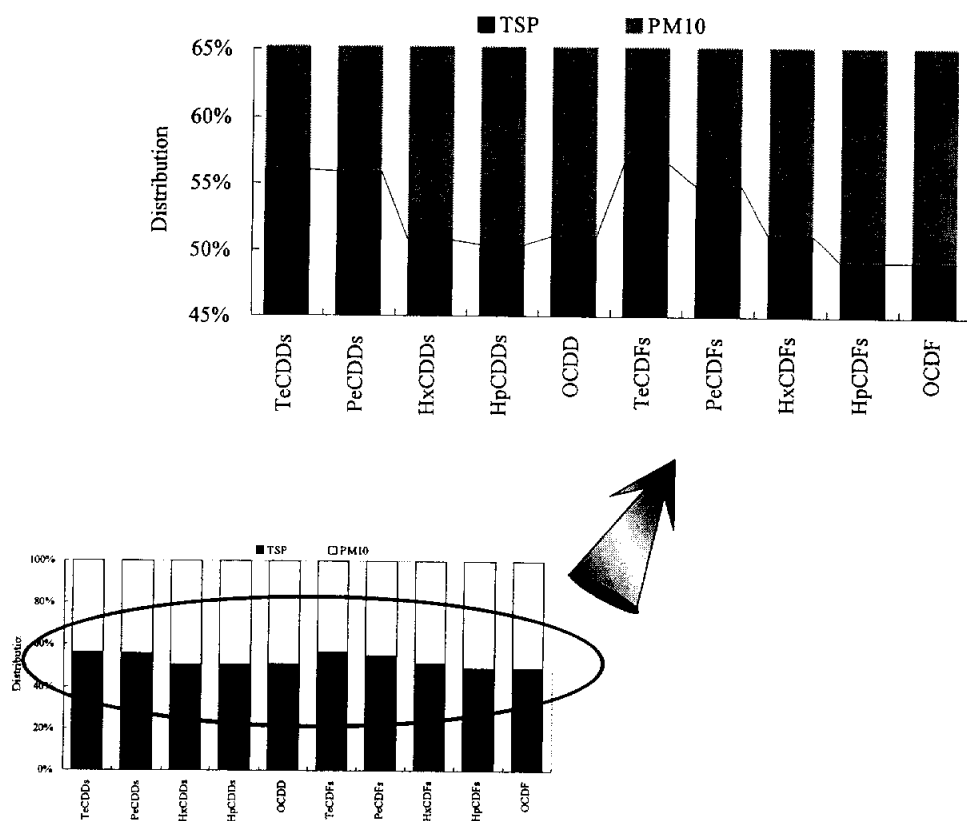


Figure 23. TSP/PM10 distribution for homologue profile.

4. 결론

대기 중 다이옥신류의 농도변화와 가스상-입자상 분배특성을 연구하기 위하여 대기시료를 총부유분진, 가스상, $10\mu\text{m}$ 이하 부유분진으로 나누어 채취한 결과를 다음과 같이 요약하였다.

1. 관측된 지점의 분진량은 TSP 평균 $159\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 PM10 평균 $113\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 대기 환경 기준치를 초과하였지만, 황사의 영향을 많이 받은 봄철 시료를 제외할 경우 TSP와 PM10의 평균농도가 각각 $90\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $69\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타나 대기 환경 기준을 초과하지 않는 것으로 관측되었다. 또한 TSP와 PM10의 분진상관성은 $R^2 = 0.97$ 로 높은 상관성으로 나타났다.
2. 시료채취 지점에서 다이옥신류의 대기 중 총 농도는 1.2에서 $14\ \text{pg}/\text{m}^3$ (평균 $6.1\ \text{pg}/\text{m}^3$)의 범위로 나타났으며, 독성등가량의 농도는 24에서 $490\ \text{fg-TEQ}/\text{m}^3$ (평균 $180\ \text{fg-TEQ}/\text{m}^3$)의 농도로 조사되어 세계 주요 도시와 유사하거나 약간 낮은 농도를 나타내었으나, 이전의 본 연구지점에서의 연구결과와 비교하여서는 TEQ농도가 높아진 경향을 나타내었다.
3. 계절에 따른 다이옥신류의 변동에서, 입자상의 다이옥신류 농도는 겨울철이 높은 농도를 나타내었으나, 입자상과 가스상을 합한 대기 중 농도는 여름철의 농도가 상당량 증가하여 겨울철과 유사하였다. 본 연구에서 나타난 계절적 변동 원인은 발생원 기여에 따른 기상학적 요인중 기온 변동 및 대기 안정도의 차이등에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.
3. 황사기간동안 다이옥신류의 총농도는 각 시료채취 항목별로 16%에서 126% 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 황사시 가스상 다이옥신류의

농도가 증가하였으며, 이는 황사시 기류를 통한 입자상 다이옥신류의 이동은 물론 가스상 다이옥신류의 이동 가능성을 시사하는 결과를 나타내었다.

4. 입자상과 가스상으로 존재하는 다이옥신류의 분포비는 고염화물질일 경우 입자상에서 높은 존재비를 보인 반면, 저염화물은 가스상으로 분포하는 경향으로 조사되었으며, 입자상-가스상 다이옥신류의 분배에 가장 지배적인 영향을 미치는 인자는 기온으로 확인되었다.

입자상-가스상 상관계수 (K_p)와 각 이성체별 과냉각 액상 증기압 (P^o_L)을 사용하여 본 연구 결과를 나타내면, 기울기 $m = -0.63$, y 절편 $b = -3.85$ 인 1차 방정식으로 표현되어 졌으며, 이는 시료 채취시 입자와 가스가 동시에 포집되는 과정에서 입자표면적 흡착 능력이 차지하는 양이 적음을 알 수 있었다.

따라서, 대기 중 다이옥신류의 존재비가 시료채취시 강제 흡착에 의한 변동 가능성은 적은 것으로 평가 할 수 있으므로 실질적 대기 중의 가스상 점유율로서 평가 할 수 있는 것으로 판단되었다.

또한 본 연구결과는 이전의 연구자들에 의한 일반적인 도시 대기의 결과와 유사하게 나타나 특정 오염원의 영향만이 아닌 다양한 발생원의 기여에 따른 일반적인 도시 대기의 다이옥신 현황의 경향성으로 판단할 수 있었다.

5. TSP와 PM10에 있어 분진량은 PM10이 TSP의 61%에 해당하였지만, 다이옥신류의 총농도와 TEQ환산농도에 있어서는 93%에 해당하는 높은 농도로 조사되어 입경에 있어서 다이옥신 분포가 미세입자에 우세하게 나타나, 향후 대기 중 미세 입자상 오염물질의 관리와 연계한 대응책의 마련이 필요할 것으로 판단되었다.

참고문헌

- 문효방, 1999, 환경 대기 중 PAHs 및 다이옥신 관련 화합물의 농도 수준 및 특성, 국립부경대학교 대학원 이학석사학위논문, p.49
- 김지훈, 김영교, 옥곤, 2002a, 대기 부유분진(TSP)중 다이옥신의 계절적 농도특성. 한국환경분석학회. 87-93
- 김지훈, 김동환, 김영교, 김성용, 옥곤, 2002b, 대기 중 다이옥신류의 농도 변화와 가스상-입자상 분배특성 연구. 한국환경분석학회 131-134
- 橋本 俊次, 勝 眞理子, 關 比宮伸, 常藤 透朗, 伊藤 裕康, 森田 昌敏, 1999: 土壤, 大氣, ハト脂肪組織を用いた環境におけるダイオキシン類に関する研究, 環境化學, 9(1), 53-69.
- Bumb, R. R., Crummett, W. B., Cutie, S. S., 1980, Trace chemistries of fire, A source of chlorinated dioxins, Science, 210, 385-390
- Bidleman, T. F., 1987, High volume collection of organic vapors using solid adsorbents. In J. F., Lawrence (ed) Trace Analysis, 4, Academic Press, NY, 51-100
- Bidleman, T. F., 1988, Atmospheric processes; wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 361-367
- Oh J. E., Y. S. Chang, E. J. Kim, D. W. Lee, 2002, Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in different sizes of airborne particles. *Atmos. Environ.* 36 5109-5117
- Oh J. E., J. S. Choi, Y. S. Chang 2001. Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models. *Atmos. Environ.* 35, 4125-4134

- Chow J. C., J. G. Watson, E. M. Fujita, Z. Lu, D. R. Lawson and L. L. Ashbaugh 1994, Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the southern California air quality study, *Atmos. Environ.*, 28(12), 2061-2080
- Cotham W. E. Bidleman T. F. 1992. Laboratory investigation of the partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters. *Environ. Sci. Technol.* 26, 469-478
- Czuczwa J. M. and Hites R. A., 1986, Airborne dioxins and dibenzofurans ; Sources and fates, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 95-200
- Czuczwa J. M. and Hites R. A., 1984, Environmental fate of combustion-generated polychlorinated dioxins and furans, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 444-450
- Duarte-Davidson R., Clayton P., Coleman P., Davis B. J., Halsall C. J., Harding-Jones P., Pettit K., Woodfield M. J., Jones K. C., 1994, Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and furans (PCDFs) in urban air and deposition in the United Kingdom. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1, 262-270
- Eitzer B. D., R. A. Hites, Int. J., 1986a, *Environ. Anal. Chem.*, 27, 215
- Eitzer B. D., R. A. Hites, 1989b, Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington, Indiana. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1389-1395
- Fiedler H., Swerev M., Nordsieck H., Dörr G., Hutzinger O. 1997a. Long-term ambient air measurements of PCDD/PCDF in southern Germany (1993-1996). *Organohal Comp.* 33, 93-98
- Fiedler H., Lau C., Cooper K., Andersson R., Hjelt M., Rappe C.,

- Bonner M., Howell F. 1997b. PCDD/PCDF in the atmosphere of southern Mississippi, USA. *Organohal Comp.* 33, 122-127
- Hiester E, Bruckmann P, Böhm R, Eynck P, Gerlach A, Mülder W, Ristow H. 1997, Pronounced decrease of PCDD/PCDF burden in ambient air. *Chmosphere*, 34, 1231-1243
- Hippelein M., Kaupp H., Dorr G., McLachlan M. S., Hutzinger O. 1996, Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany Part II: Atmospheric concentrations of PCDD/F. *Chemosphere*, 32, 1605-1616.
- Hunt G. T., Maisel B. E., Zielinska B. A source of PCDDs/PCDFs in the atmosphere of Phoenix, AZ. *Organohal Comp.* 33, 145-150
- Hunt G. T., Maisel B. E. 1990, Atmospheric PCDDs/PCDFs in wintertime in the a northeastern U.S. urban coastal environment. *Chmosphere*, 20, 1455-1462
- Jones K. C. and Duarte-Davidson R. 1997, Transfer of airborne PCDD/Fs to bulk deposition collectors and herbage. *Environ. Sc. Technol.* 31, 2937-2943
- Kaupp H., Towara J., McLachlan MS. 1994, Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in atmospheric particulate matter with respect to particle size. *Atmos, Environ.*, 28, 585-593.
- Kaupp H., McLachlan M. S., 1999, Gas/Particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. *Chemosphere*. 38, 3411-3421
- König J., Theisen J., Günther W. J., Liebl K. H., Büchen M., 1993, Ambient air levels of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo(*p*)dioxins at different sites in Hessen. *Chemosphere*, 26, 851-861

- Kurokawa Y., Matsueda T., Nakamura M., Takada S., Fukamachi K. 1996, Characterization of non-ortho coplanar PCBs polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere. *Chmosphere*, 32, 491-500
- Lohmann R., Jones K.C., 1998, Dioxins and furans in air and deposition: a review of level, behaviour and processes. *Sci. Total Environ.* 219, 53-81
- Lohmann R., Harner T., Thomas G. O., Jones K. C. 2000a, A Comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs PCBs, and PAHs. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4943-4951
- Lohmann R., Robert G. M. Lee, Nicholas J. L. Green, Jones K. C. 2000b, Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples. *Atmos Environ.*, 34, 2529-2537
- Mackay, D., Shiu, W. Y., MA, K. C., 1992, Illustreted handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic Chemicals, Lewis Publishing, Michigan, 429~560
- Monn C. H., V. Carabias, M. Junker, R. Waeber, M. Karrer and H. U. Wanner, 1997, Small-scale spatial variability of particulate matter < 10 μ m (PM10) and nitrogen dioxide, *Atmos. Envir.*, 31(15), 2243-2247
- Nielsen P. G. and Lokke H., 1987, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 14, 147
- NIER (National Institute Environmental Research) of Korea, 2000. The report of survey and research on '99 endocrine compounds, Environmental Department of Korea.
- NIER (National Institute Environmental Research) of Korea, 2001. The report of survey and research on 2000 endocrine compounds, Environmental Department of Korea.

- Offenberg, J. H., Baker, J. E., 1999. Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3324-3331
- Olie K., Vermeulen P. L. and Hutzinger O., 1997, Chlorodibenzo-*p*-dioxins and chlorodibenzofurans are trace compounds of fly ash and fuel gas of some municipal incinerators in the Netherlands, *Chemosphere*, 6, 455-459
- Ok G., Moon H.B., Ji S.H. and Han Y.H., 1999, Concentration levels and behavior characteristics of PCDDs/DFs in Atmosphere, *Organohalogen Compounds*, 43, 209-212.
- Ok G., Kim Y.K., Kim S.J., Ji S.H., Moon H.B., Kim Y.S., Lee D.I. and Han Y.H., 2000, The evidence of deposition for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from atmosphere, *Organohalogen Compounds*, 45, 328-331
- 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*, 46, 346-349
- Ok G., Y. K. Kim., S. J. Kim., S. Y. Kim., H. B. Moon., 2001. Annual variation and behavior of PCDDs/DFs in ambient air, Korea. *Organohal. Comp.* 51, 100-103
- Paasivirta J., S. Sinkkonen, P. Mikkelsen, T. Rantio and F. Wania, 1999, Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's law constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature. *Chemosphere*, 39, 811-832
- Pankow J. F. *Atmos. Environ.* 1987. 22, 2275-2283

- Pankow J. F. 1994, An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 28, 185-188
- Park J. S., J. G. Kim 2002 Regional measurements of PCDD/PCDF concentrations in Korea atmosphere and comparison with gas-particle partitioning models. *Chemosphere*. 49, 755-765
- Rappe C., 1978: 2,3,7,8-Tetrachlorobenzene-*p*-dioxins(TCDD) introduction, dioxin-toxicological and chemical aspects, *SP Medical and Scientific Books*, p.9-11
- Rappe C., Tysklind M., Fängmark I., Marklund S., Lindskog A. and Thaning L., 1993, Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2190-2197
- Rappe C., 1984, Analysis of polychlorinated dioxins and furans, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 78A-90A
- Riggs K. B., Roth A., Kelly T. J., Schrock M. E., Ambient PCDD/PCDF levels, in Montgomery County, Ohio. Comparison to previous data and source attribution. *Organohal. Comp.* 28, 128-133
- Robinson N. 1966. Solar radiation. Amsterdam: Elsevier, 347
- Ryan J. J., 1986, *Chemosphere*, 15, 1585
- Seike N., Yoshida M., Mastuda M., Kawano M., Wakimoto T. 1997, Seasonal concentrations and compositions of PCDDs/DFs in atmospheric environment. *Organohal. Comp.* 33, 169-174
- Seinfeld J. H. 1986. Atmospheric Chemistry and physics of air pollution. Wiley and Sons, p.738
- Smith R. M., O'Keefe P. W.; Aldous K. M.; Hilker D.R.; O'Brien J.

- E., 1983, 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in sediment samples from love canal strom sewers and creeks, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 6-10
- Suigta K., Asada S., Yokochi T., Okazawa T., Ono M., Goto S., 1994. Survey of polychlorinated dobenzo-*p*-dioxins, polychlorinated diben캐력문 and polychlorinated biphenyls in urban air. *Chemosphere*. 29, 2215-2221
- Taucher J. A., Buckland S. J., Lister A. R., Porter L. J., 1992, Levels of polchlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polchlorinated dibenzofurans in ambient air in Sidney, Australia. *Chmosphere*, 25, 1361-1365
- Wallenhorst T. Untersuchungen zur verteilung und zum luftgetragenen transport von polyhalogenierten dibenzo-*p*-dioxinen und Bedouin in Bedouin-Bedouin. thesis, Unversität Bedouin 1996.
- Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H., *Environ. Sci. Technol.* 1982. 16, 189-194

감사의 글

학부시절부터 석사를 마치는 지금까지 아낌없는 격려와 가르침을 주신 옥 곤 교수님과 한영호 교수님, 김영섭 교수님, 이동인 교수님, 변희룡 교수님, 정형빈 교수님, 오재호 교수님, 권병혁 교수님, 이민희 교수님 그리고 정용현 교수님께 감사드립니다.

수 많은 밤을 지새며 같이 했던 실험실 식구들 동환이 형, 성희형, 영교형, 보흠이 형, 상조 선배, 지현 선배, 나의 영원한 사수 성용 선배에게 존경하는 마음 가득 담아 감사드리고, 세상에서 가장 부지런한 사랑하는 후배들 철수, 인자, 봉길, 석형, 동욱이에게 감사의 마음을 전합니다. 바쁘신 중에 정성을 다하여 도와 주신 문효방 선배와 언제나 따뜻한 마음으로 맞아 주는 성욱이 형과 박지훈의 동차 합격을 기원하며 진심으로 고마운 마음을 전합니다.

지금까지 묵묵히 지켜보시며 아낌없는 사랑을 주시는 부모님과 열심히 일하는 나의 형제 남민형, 동생 성훈이, 그리고 언제나 친동생같이 챙겨 주시는 박홍찬 형님, 그리고 10년에 가까운 시간들을 언제나 옆에서 사랑으로 지켜준 현희에게 저의 작은 결실을 바칩니다.