



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

황사에 의한 대기중 PCDD/DFs의
기여에 관한 연구



2008년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

황 성 민

공학석사 학위논문

황사에 의한 대기중 PCDD/DFs의 기여에 관한 연구

지도교수 옥 곤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2008년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

황 성 민

황성민의 공학석사 학위논문을 인준함

2008년 2월



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	iv
Abstract	1
1. 서론	1
1.1 연구배경 및 목적	1
1.2 다이옥신(PCDD/DFs)의 물리적 화학적 특징	2
1.3 다이옥신류의 독성	6
1.3.1 다이옥신류의 일반적인 독성	6
1.3.2 다이옥신의 위해성 관리의 동향	8
2. 실험방법	10
2.1. 시료채취	10
2.2 시료의 전처리 및 정제방법	12
2.2.1 시료추출 및 보관	12
2.2.2. 시료전처리 및 표준물질	12
2.3 분석조건 및 방법	15

3. 결과 및 고찰	18
3.1 황사 발생과 기상학적 요인	18
3.2 황사의 정의 및 분진 농도	22
3.3 황사와 비황사시 PCDD/DFs의 농도 및 Profile 변화	25
3.3.1 다이옥신 농도의 변화	25
3.3.2 황사와 비황사시 Profile 패턴의 변화	33
4.결론	48
참고문헌	50



List of Tables

Table 1. Isomeric distribution of PCDDs and PCDFs(Rappe, 1978)	4
Table 2. Physical and chemical properties of PCDDs an PCDFs	5
Table 3. Animal species of PCDDs/DFs LD50.(Kociba et al)	7
Table 4. The TEF scheme for I-TEQ and WHO-TEQ	9
Table 5. PCDDs/DFs 분석조건	15
Table 6. PCDD/DFs 정제용 표준물질 EDF-8999	16
Table 7. PCDD/DFs 분석에 사용한 분자량	17
Table 8. TSP and PM10 concentration for Asian Dust	24
Table 9. TSP and PM10 concentration for Non-Asian Dust	24
Table 10. Comparison of PCDD/Fs levels with other urban studies	26
Table 11. Homologue and TEQ concentration(WHO98-TEQ fg/m ³) of PCDD/DFs in the TSP	27
Table 12. Homologue and TEQ concentration(WHO98-TEQ fg/m ³) of PCDD/DFs in the PM10	29

List of Figures

Figure 1. Structure of PCDDs and PCDFs.	3
Figure 2. High volume air sampler and PM10 air sampler	11
Figure 3 . Clean-up column chromatography of PCDD/DFs. Upper column shows multi-layer silica gel column chromatography. Lower one is activated alumina column chromatography.	14
Figure 4 . Seasonal windrose of Busan in 2006	20
Figure 5. The reation of particle concentration and climatic element	20
Figure 6. Backward trajectories using the HYSPLITT 4 model in Korea(35°03, 129°06) during Asian dust and non-Asian dust in 2006 ..	20
Figure 7. Korea standard of Asian dust and This study standard of Asian dust	23
Figure 8. correlation for TSP and PM10 concentration	24
Figure 9. Homologue and WHO ₉₈ -TEQ concentration(WHO98-TEQ fg/m3) of PCDD/DFs in the TSP	31
Figure 10. Homologue and WHO ₉₈ -TEQ concentration(WHO98-TEQ fg/m3) of PCDD/DFs in the PM10	32
Figure 11. Ratio of Particle/gas distribution for total concentration	34
Figure 12. Ratio of Particle/gas distribution for WHO-TEQ concentration	34
Figure 13. Ratio of Particle/gas distribution for PCDD/DFs Homologue	35
Figure 14 . Contribution rate of PCDD/DFs isomer of gas and Particle in Asian dust and non-Asian dust	36

Figure 15. General profile of congener and homologue of Busan	38
Figure 16. Atmospheric PCDD/DFs homologue of the four districts in Guangzhous	39
Figure 17. Atmospheric PCDD/DFs homologue of the four districts in Shanghai	39
Figure 18. PCDD/DFs homologue profile of Asian dust(March) in TSP	40
Figure 19. PCDD/DFs homologue profile of Asian dust(April) in TSP	41
Figure 20. PCDD/DFs homologue profile of Asian dust(March) in PM10	44
Figure 21. PCDD/DFs homologue profile of Asian dust(April) in PM1045	



The contribution of PCDD/DFs in Ambient air by Asian dust

Sung-Min Hwang

*Graduate school of Earth Environmental Engineering,
Pukyong National University*

Nam-gu Daeyeon-3dong 599-1, Busan, 608-737, Korea

Abstract

This study was carried out to investigate the variation and distributive characteristics of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in the ambient air during Asian dust

period. The ambient air samples which were collected at Pukyong national university (PKNU) in Busan from March 2006 to April 2006 have three types ; total suspended particles (TSP), fine particles which the diameter is less than $10\mu\text{m}$ (PM10), and gaseous phases (PUF).

Total PCDD/Fs concentrations of particles and gaseous phase were ranged 3.47-13.14 pg/m^3 and 0.56-2.23 pg/m^3 , respectively. In addition, WHO-TEQ concentration of TSP were 0.04-0.16 WHO-TEQ pg/m^3 .

The contamination level of PCDDs/DFs in ambient air in Busan was slightly lower than datas of other domestic area and countries. The PCDDs/DFs levels in the ambient air which were sampled from Asian dust period showed higher values than non-Asian dust periods.

Asian dust changed profile patterns of PCDD/DFs. Firstly, It changed concentration ratio of PCDD/DFs between gaseous phase and particle phase and also caused variation of isomer ratio as follows. Levels of PCDD were increased. On the other hand, level of PCDF were decreased.

Secondly, It changed homologue patterns of PCDD/DFs TCDFs was the largest contributor at the rate of 25-30% of total concentration of PCDD/DFs homologue during non-Asian dust period. On the other hand, OCDD having the rate of 20-50% was higher than TCDFs

keywords : TSP; PUF; PM10; Dioxins; profile pattern

1. 서론

1.1 연구배경 및 목적

환경 중으로 배출되고 있는 많은 종류의 화학물질은 인간생활과 산업이 발달함에 따라 대부분이 의도적으로 제조되었으나, 그 중에는 최근에 문제시 되고 있는 Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs)과 Polychlorinated Dibenzo Furans, (PCDFs)과 Dioxin-liked polychlorinated biphenyls(DLPCBs) 과 같이 비의도적으로 생성되는 유기화합물질도 있다. 다이옥신류는 인간의 산업 활동에 의해서 생성 배출되는 대표적인 비의도적인 (UPOPs) 유해화학물질로서 특히 폐기물 소각, 화학물질 제조 및 종이 표백 등의 산업공정 중 생성되는 것으로 알려져 있다. 다이옥신류의 특성은 매우 안정하며 생물농축이 쉽고 급성, 만성, 면역, 유전독성 및 발암성 등 폭넓은 분야에 독성을 나타내는 내분비계 장애물질(Endocrine Disruptor Chemicals, EDCs, 환경호르몬)이며 잔류성과 장거리이동성의 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)로 지적되고 있는 중의 하나이다. (UNEP,1999)

따라서, 다이옥신 화합물은 잔류성 및 장거리 이동성의 특징에 의해서 전지구 규모적인 오염형태를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 환경 중 운명 프로세스 과정의 기화, 수송 및 침강의 대기 프로세스와 해양의 수송등 여러 경로를 거쳐 연속의 메뚜기 효과의 현상으로서 전 지구적으로 이동하고 있는 것으로 설명하고 있다(R.R. Bumb et al., 1980; R. M. Smith et al, 1983; C. Rappe, 1984;J. M. Czuczwa et al, 1984;B. D. Eitzer et al., 1986;J. M. Czuczwa et al., 1986; Eitzer et al., 1986;J. J. Ryan, 1986; Nielsen P. G. et al., 1987, Ok et al., 2000; Wills. J.,2000).

본 연구의 목적은 발생원으로부터 배출된 다이옥신류가 중장거리 수송의 과정을 거쳐 국경 이동의 대기오염 문제의 하나로서 그에 대한 평가를 실시하고자 하였다.

특히 우리나라는 계절적인 기상특성을 명확히 나타내고 있으며 그 결과 계절풍의 영향과 대기오염의 연계 문제를 안고 있다. 또한, 우리 나라 주변 인접 국가 중 산업화에 의한 오염물질의 배출 수송 문제가 지적 되고 있다. 중국 대륙은 편서풍을 따라 자체적으로 발생한 오염물질들을 상당 수준 이송시키길 뿐만 아니라(Chun et al.,2001; Lin,2001; Chung and Youn, 1996; Kai et al.,1998). 황사가 발생하는 3~5월경에는 많은 양의 분진과 함께 여러 오염물질을 이송함으로써 대기 중의 오염물질의 성분과 농도에 큰 영향을 끼치고 있다.

특히 국내의 황사에 의한 대기 중 다이옥신 문제는 1999년 처음으로 국내에 제기되었으며, 황사 중 다이옥신류 농도의 증가하는 것으로 지적되고 있으며,,(OK et al.,1999,2000,2006) 이에 대한 지속적인 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 황사시와 비황사시의 농도 및 Profile 변화에 대해 알아보고 황사의 특징을 규명하고자 하였다.

1.2 다이옥신(PCDD/DFs)의 물리적 화학적 특징

다이옥신은 벤젠환 사이에 2개의 산소가 연결되어 있는 화합물로서 화학적으로 Dibenzo-p-dioxins 이라고 알려져 있는 화합물이다. 다이옥신은 벤젠고리의 1-4 및 6-9에 치환되는 염소 및 기타 할로젠 원자, 유기 라디칼, 또는 수소원자가 치환될 수 있지만, 이들의 위치에 염소원자가 치환된 염소화 다이옥신, 즉 Polychlorinated dibenzo-p-dioxins으로서 부가된 염소수 및 염소원자가 결합된 위치에 따라 75종의 염소화 다이옥신의 이성체가 존재한다. 한편, 이와 유사한 구조를 가진 화합물로서 염소화 디벤조퓨란, 즉 Polychlorinated dibenzofurans 이 있으며 다이옥신과 마찬가지로 2개의 벤젠환 사이에 하나의 산소원자가 결합된 화합물로서 염소위치와 수에 따라 135종의 염소화 디벤조퓨란의 이성체가 존재하고 있다.

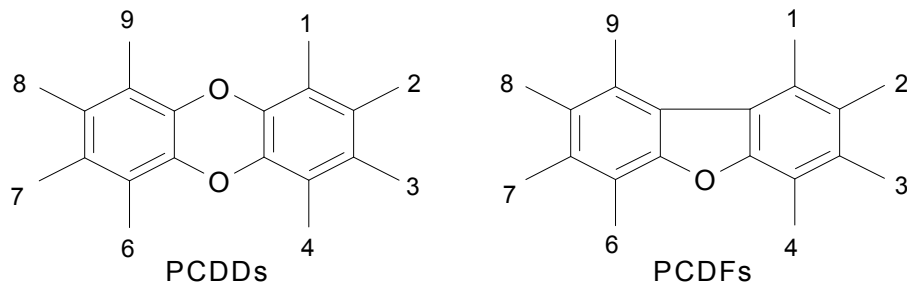


Figure 1. Structure of PCDDs and PCDFs.

Fig 1. 의 구조식에서 앞부분의 산소 2개가 치환된 다이옥신류를 총체적으로 폴리염화다이옥신(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)이라고 일컬어지며 산소 1개가 치환된 디벤조퓨란류를 폴리염화디벤조퓨(Polychlorinated dibenzofurans)란 이라고 말한다. 일반적으로 이들 화합물을 일괄적으로 다이옥신류라고 지칭하고 있다. 이들 210종류의 다이옥신류 중에서 독성이 가장 강한 다이옥신으로서 2,3,7,8-TCDD가 있으며 이것이 독성등가(Toxic Equivalent Factors; TEQ) 환산의 기준이 되고 있다.

이들 물질은 일반적인 유기화합물질과는 다르며 수평 및 수직축의 양방향에 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 토양이나 입자상 성분에서 가스상 보다 많이 발견되는 것으로 보고되고 있다(U.S. EPA. Health Assessment Document for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, 1984). 이러한 다이옥신의 물리·화학적 특성을 Table 1 와 2 에 나타내었다(Rappe, 1978; Mackay et al., 1992).

Table 1. Isomeric distribution of PCDDs and PCDFs(Rappe, 1978)

No. of Cl	Homologue	PCDDs			Homologue	PCDFs		
		Molecular Formula	Molecular weight	No. of Isomer		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

Table 2. Physical and chemical properties of PCDDs and PCDFs
(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	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

1.3 다이옥신류의 독성

1.3.1 다이옥신류의 일반적인 독성

다이옥신에는 210종의 이성체가 존재하여 그 이성체에 따라 독성학적인 강도에 차이가 있는 것으로 알려지고 있는 다이옥신 중에는 가장 독성이 강한 이성체로서 2,3,7,8의 위치에 염소가 부가된 것으로 2,3,7,8-TCDD를 중심으로 하여 독성의 강도차이가 나타나는 것으로 밝혀져 있다.

다이옥신류에 의한 급성독성으로서의 치사독성은 다이옥신의 이성체 뿐만이 아니라, 동물종류에 따라서 큰 차이가 있는 것으로 보고되어 있다. 다이옥신류 중에서 가장 독성이 강한 2,3,7,8-TCDD로써 다이옥신을 1회만을 투여하여 단기간에 동물의 50%가 사망하는 량, 즉 다이옥신의 급성독성의 LD50을 Mc-Connell 등(1978)의 실험동물에서의 연구결과 및 Schwetz 등(1973)의 연구결과를 보면 다이옥신의 동일 이성체의 경우에서도 동물종에 따라 급성독성이 나타나는 농도의 차이를 크게 보이고 있다. 2,3,7,8-TCDD에 의한 물모트의 경우는 반수치사량 LD50이 0.6-2 $\mu\text{g}/\text{kg}$.체중,으로 보이고 있으나 레트의 경우는 22-45 $\mu\text{g}/\text{kg}$.체중으로 나타나는 것으로 알려지고 있다. 이러한 결과는 동물종에 따라 다이옥신의 독성영향의 차이를 보이는 것을 알 수 있다.

한편, 다이옥신 이성체별의 독성 영향을 비교해보면 2,3,7,8-TCDD와 2,8-Di 염화다이옥신의 경우는 반수치사량이 300,000 $\mu\text{g}/\text{kg}$.체중 이상인 것을 알 수 있어 십수만배의 독성 차이를 나타내는 것으로 알 수 있다. Table 3에 Kociba에 의한 각 동물종에 따른 LD50을 나타내었다.

Table 3. Animal species of PCDDs/DFs LD50.(Kociba et al)

Chlorodibenzo dioxin	Guinea pig	Mouse	Rat	Monkey	Hamster	Rabbit	Dog
2,3,7,8-Tetra	0.6-2	114-284	22-45	-70	1157-505 1	115	>300,<3,000
Unsub		>50,000	>1,000,000				
2,3-Di			>1,000,000				
2,7-Di		>2,000,000	>1,000,000				
2,8-Di	>300,000	847,000,000	>5,000,000				
1,3,7-Tri		>15,000,000	>5,000,000				
2,3,7-Tri	29,444	>3,000	>1,000,000				
1,2,3,4-Tetra			>1,000,000				
1,3,6,8-Tetra	>15,000,000	>2,987,000	>10,000,000				
1,2,3,7,8-Penta	3.1	337.5					
1,2,4,7,8-Penta	1,125	>5,000					
1,2,3,4,7,8-Hexa	72.5	825					
1,2,3,6,7,8-Hexa	70-100	1250					
1,2,3,7,8,9-Hexa	60-100	>1440					
1,2,3,4,6,7,8-Hepta	>600						
Octa		>4,000,000					
Chlorodibenzo furan							
2,8-Di		>15,000,000	>15,000,000				
2,4,8-Tri		>15,000,000	>5,000,000				
2,3,7,8-Tetra	5-10	>6,000	>1,000	>1,000			
2,3,4,7,8-Penta	<10						
2,3,4,6,7,8-Hexa	120						

1.3.2 다이옥신의 위해성 관리의 동향

Dioxin은 발암성, 생식독성, 면역독성을 가진 물질이며, 발암성에 있어서 IARC(International Agency for Reserch on Cancer)는 1997년에 사람의 경우에 있어서 발암성에 대하여 2,3,7,8 위치의 다이옥신 이성체를 강독성의 그룹 1에 분류하고 있으며, 2,3,7,8 이외의 위치를 가진 이성체의 경우는 그룹 3으로 분류하고 있다. 이러한 결과에 따라 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 1990년 인간의 일일섭취허용량(Tolurable daily Intake, TDI)을 10 pg-TEQ/kg/day로 제안하였지만, 1998년 세계보건기구는 최종적으로 PCDDs와 PCDFs 이외에 Co-PCBs의 non-orth와 mono-orth를 포함하여 1-4 pg-TEQ/kg/day으로 제안하고 있다. 이들의 다이옥신류의 독성은 산소에 연결된 벤젠환의 2,3,7,8 위치에 염소가 치환된 2,3,7,8-TCDD의 독성이 가장 강한 것으로 알려지고 있으며, 이것의 독성계수를 1로 하였을 때 각각의 이성체들의 독성을 환산하기 위하여 사용되는 계수를 독성등가계수(Toxic equivalent factors, TEF)로서 제시되어 독성 강도를 평가하고 있다.

Table 4에 I-TEQ와 WHO-TEQ 를 나타내었다.

Table 4. The TEF scheme for I-TEQ and WHO-TEQ

PCDD	WHO-TEF	I-TEQ	PCDF	WHO-TEF	I-TEQ
2,3,7,8-TetraCDD	1	1	2,3,7,8-TetraCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PentaCDD	1	0.5	1,2,3,7,8-PentaCDF	0.05	0.05
			2,3,4,7,8-PentaCDF	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.1	0.1	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0.1	0.1	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.1	0.1	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.1	0.1
			2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.01	0.01	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.01	0.01
			1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.01	0.01
OctaCDD	0.0001	0.001	OctaCDF	0.0001	0.001

2. 실험 방법

2.1. 시료 채취

대기 시료의 측정은 부산광역시의 동쪽에 위치한 부경대학교(남구, 대연3동)에서 실시하였다.

도시 대기 측정 장소인 부산 남구 대연동에 위치한 부경대학교 4호관은 주변 건물이나 수목 등의 장애물이 존재하지 않고, 캠퍼스 주변으로 광안대교 및 대남교차로 등 교통 밀집지역이 반경 1 km 내에 위치하고 있어 교통에 영향이 가장 큰 도시대기의 특징을 대표할 것으로 판단된다. 대용량 공기시료 채취기(High volume air sampler : 이하 HV-Sampler)의 위치도 건물 옥상으로 선정하여 설치하였다. 시료 채취 장소의 선정은 국립환경연구원이 지정한 “내분비계장애물질 측정방법(2002.5.)”에 따라 수행하였다.

총 28개의 시료는 각각의 시료채취지점에서 일일 20-24시간 동안 총 채취용량은 $1000 \text{ m}^3/\text{day}$ 이상으로 채취하였으며, 시료의 field blank는 시료와 동일하게 수행하였다.

대기시료채취에 사용한 HV-sampler는 총부유분진을 채취하기 위해서 유리섬유여지(quartz fiber filter : 이하 QFF, Whatman International Ltd.)를 사용하였다. 가스상 물질에는 폴리우레탄폼플러그(poly urethane foam plugs : 이하 PUF)를 사용하였다. 여지는 사용 전에 600°C 5시간 이상 고온·가열하여 불순물을 제거 후 사용하였으며, PUF는 아세톤(JT.baker)으로 속싯 추출기로 14-18시간 이상 추출하여 아세톤 냄새가 나지 않을 때 까지 건조시킨 후 사용하였다.



Figure 2. High volume air sampler and PM10 air sampler

2.2 시료의 전처리 및 정제방법

2.2.1 시료추출 및 보관

대기 시료는 HV-sampler를 사용하여 2가지 성상으로 구분되어 20-24시간, 1000 m³/day 이상으로 채취하였다. 총부유분진(total suspended particle : TSP)은 유리섬유여과지(GFF)를 사용하였고, 대기 중 가스상 성분은 PolyUrethan Foam(PUF)를 이용하였다.

총부유분진은 시료채취 후 건조기에서 24시간 동안 수분을 제거한 후 수 mg 까지 측정이 가능한 저울을 사용하여 분진량을 측정하였다. PUF 는 측정 후 4℃ 냉암소에 보관하였다. Field blank 시료 역시 시료와 동일한 방법으로 수행하였다.

2.2.2. 시료전처리 및 표준물질

유리섬유여지는 추출용매 톨루엔(Toluene, J.T baker 99.99%)과 접촉면적을 크게 하고, 여지 전체의 용매 접촉시간의 균일화를 위해 여지 크기를 가로 · 세로 0.5 cm × 0.5 cm의 정사각형의 모양으로 하였다.

PCDD/DFs의 분석을 위해서 내분비계 장애물질 측정 분석방법(2002,5)에 따라 내부표준물질 (EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada)을 1000 pg을 싼린지로 주입하였다.

여지 분진 중 오염물질 용매 추출을 위해 속실텐 장치를 이용하고, 추출용매로는 잔농급 톨루엔 (Ultra residue analysis, J.T.Baker) 300 mL로 16시간 추출하였다. 추출된 시료는 40℃의 수조에서 회전증발 농축기를 이용하여 10 mL까지 농축하였다. 농축된 시료는 keeping solvent로 n-Nonane (Pesticide residue analysis, Fluka) 500μL를 첨가한 후 질소로 purge하여 n-Hexane (Ultra residue analysis, J.T.Baker)으로 용매를 전환하였다.

용매 전환된 시료는 다층 실리카겔 (multi silica-gel, 70-230 mesh, 중성, Merck) 칼럼을 이용하여 정제하였다. 충전물의 충전 순서는 2% KOH 실리카겔 1 g, 44% 황산 실리카겔 4 g, 22% 황산실리카겔 4 g, 10% AgNO₃ 실리카겔 3 g을 각각 충전하였다. 충전된 칼럼은 2번 예비 세정한 후 10 mL의 시료를 조심스럽게 주입한 후 분당 10 mL의 속도로 용출하였다. 시료 주입 후 시험관은 n-Hexane으로 3 mL 씩 2회 세정하여 재 주입 후 n-Hexane 120 mL로 용출하여 회전증발 농축기로 10 mL 농축하였다. 농축된 시료는 600℃에서 24시간 활성화된 알루미나 (활성도 I, 70-230 mesh, Merck사)가 충전된 칼럼을 통과시켜 시료를 정제하였다. 최종 알루미나 시료를 통과한 시료 중 첫 번째 분획에선 3% CH₂Cl₂/n-Hexane 60 mL를 용출시키고 두 번째 분획에선 50% CH₂Cl₂/n-Hexane 100 mL로 용출하였다. 이 중 2nd fraction에서 용출된 용출액을 받아 회전증발 농축기로 농축한 후 질소가스를 사용하여 purge하였으며 최종 30 µL로 표선한 후 고분해능 가스크로마토그래피/ 질량분석계(High resolution gas chromatography /mass spectrometer, HRGC/HRMS)로 분석하였다 (Ok et al., 1998).

DLPCBs의 전처리 과정은 시료의 추출 전 내표준물질 2 ng (Wellington Laboratories, Canada)을 주입한 후 역시 다이옥신 화합물(PCDD/DFs)과 동일하며 정제과정에서 다층실리카겔 칼럼으로만 정제 (n-Hexane 120 mL로 용출)를 해주었으며 PCDD/DFs과 같은 과정으로 농축과 질소 퍼지를 거쳐 최종 20 µL으로 표선하여 HRGC/HRMS로 분석하였다.

PAHs의 전처리 과정은 시료의 추출 후 실리카겔 칼럼으로만 정제 (10% CH₂Cl₂/n-Hexane 50 mL로 용출)를 하였으며 PCDD/DFs과 같은 과정으로 농축과 질소 purge를 거쳐 최종 20 µL으로 표선하여 HRGC/HRMS로 분석하였다.

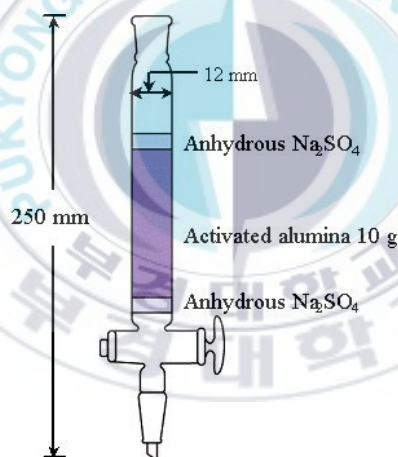
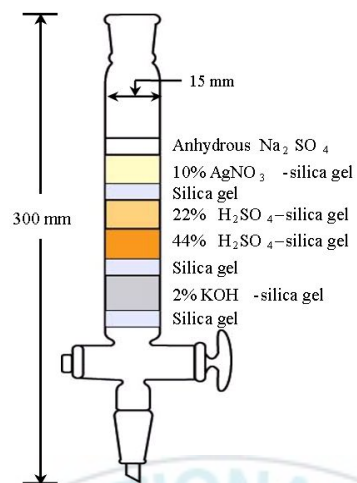


Figure 3 . Clean-up column chromatography of PCDD/DFs. Upper column shows multi-layer silica gel column chromatography. Lower one is activated alumina column chromatography.

2.3 분석조건 및 방법

추출 · 정제 된 시료의 분석은 질량분석기를 이용하였으며, 다이옥신은 210종의 이성체의 분리분석을 위해 고분해능 가스크로마토그래피/질량분석기(HRGC/HRMS)를 이용하였다.

이온의 정량은 선택적이온확인법(selected ions monitoring : SIM)으로 정량이온과 확인이온의 면적비와 검출시간을 고려하여 분석하였다.

실험 조사 항목 중 PCDDs/DFs과 DLCB는 고분해능가스크로마토그래피/고분해능 질량분석장치(HRGC/HRMS)를 이용하였고 분석에 사용한 캐피러리칼럼은 Supelco社의 SP-2331 칼럼과 HP社의 HP-5MS 칼럼을 사용하여 각각 4-6 Chlorine dioxins과 7-8 Chlorine dioxins을 분석하였다.

PCDD/DFs 정제용 표준물질과 분석에 사용한 분자량을 Table 7에 나타내었다.

Table 5. PCDDs/DFs 분석조건

Items	4-6 Chlorine Dioxins	7-8 Chlorine Dioxins
GC/MS	HP6890GC/JMS700D	HP6890GC/JMS700D
Column	Supelco SP-2331 (60m×0.25mm×0.2 μ m)	HP-5MS (30m×0.32mm×0.25 μ m)
Oven	100℃(1min)→20℃/min→200℃ →2℃/min → 250℃(29min)	150℃(1min)→20℃/min→200℃ → 5℃/min→300℃(4min)
Carrier Gas	Helium 1.2ml/min	Helium 1.5ml/min
Injection Mode	Splitless	Splitless
Ionization Mode	EI+	EI+
Ionization Energy	38eV	38eV
Injector	250℃	280℃
Ion Source	250℃	280℃
Resolution	10,000 이상	10,000 이상

Table 6. PCDD/DFs 정제용 표준물질 EDF-8999

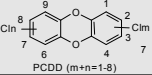
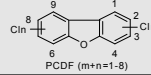
PCDDs		PCDFs	
2,3,7,8-TCDD($^{13}\text{C}_{12}, 99\%$)		2,3,7,8-TCDF($^{13}\text{C}_{12}, 99\%$)	
1,2,3,7,8-PeCDD($^{13}\text{C}_{12}, 99\%$)		1,2,3,7,8-PeCDF($^{13}\text{C}_{12}, 99\%$)	
1,2,3,4,7,8-HxCDD($^{13}\text{C}_{12}, 99\%$)		2,3,4,7,8-PeCDF($^{13}\text{C}_{12}, 99\%$)	
1,2,3,6,7,8-HxCDD($^{13}\text{C}_{12}, 99\%$)		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 7. PCDD/DFs 분석에 사용한 분자량

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(labeled)			
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 mass			
	330.9792		
	380.9760		
PFK	430.9729		
	442.9729		

3. 결과 및 고찰

3.1 황사 발생과 기상학적 요인

기상현상은 대기 중 오염물질에 경로와 농도의 변화에 가장 큰 영향을 인자 중 하나이다. 특히 황사와 같은 중국대륙에서부터 한반도로 유입되는 물질에 경우에는 그 영향에 대한 많고 적음은 풍향이나 풍속과 같은 바람에 의한 영향 큰 비중을 차지하고 있다.

풍속과 풍향의 변화는 Figure 4의 풍배도를 통해서 각 계절별 부산지역에 영향을 주는 주풍 바람을 알아 볼 수 있었다.

해양성 기단이 영향을 미치는 여름과 가을, 경우에는 주풍 방향은 북동풍이 강하게 나타났고, 풍속은 각 각 평균 1.81m/s, 1.87m/s를 나타내었다. 반면에 대륙성 기단이 영향을 미치는 봄철과 겨울철의 경우에는 주풍 방향은 남서풍이 주로 발달하였고 풍속은 각 각 평균 2.04m/s, 2.02m/s를 나타내었다.

분진농도와 기상요소들과의 상관관계에서 보면 Figure 5 에서 나타나는 것처럼 기온이나 풍속과 분진량과는 큰 연관 관계가 없는 것처럼 보인다. 그러나 습도와와의 그래프에서는 습도가 높을수록 낮은 분진량은 보이는데 이것은 습도가 증가하면 대기 중의 washout의 효과로 대기 중 분진량이 감소하는 것으로 보이며 향후 대기 분진량과 대기 침적량과의 상관성을 통해서 연구할 필요가 있다고 판단된다.

황사가 발생한 것에 대한 증명에 대한 데이터는 기본적으로 분진량을 이용해서 판단 할 수 있지만, 더 정확한 발생원을 유추하기 위해서는 공기 기원에 대한 연구가 필요하다. 그러므로 본 연구에서는 연구 기간동안 황사의 발생한 위치를 추적하기 위해서 backward trajectory를 이용하였고, back trajectory는 hybrid single-particle Lagrangian integrated trajectory (HYSPLIT 4) model (www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html) 을 이용하였다. 시작 고도는 500m로 하

고 공기 발생 후 7일의 시간 후에 부산 지역에 도착한 경과에 식나으로 설정하여 유입 공기 기원에 대한 Back trajectory를 Figure 6에 나타내었다.

기류 이동 material 에 의한 수송 결과 3월 말부터 4월말까지의 바람의 주 방향은 황사 발생위치인 고비 사막을 지나서 중국대륙을 통해서 국내로 들어오다는 것을 알 수 있었고, 황사가 발생하지 않은 날에는 다른 지역에서 발생한 공기가 유입되고 있었다는 것을 알 수 있었다.



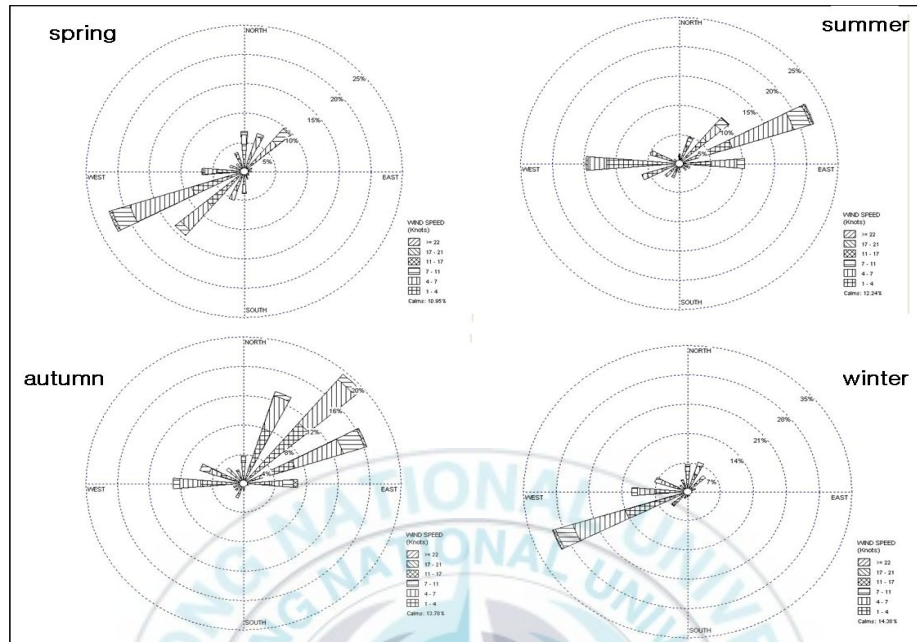


Figure 4 . Seasonal windrose of Busan in 2006

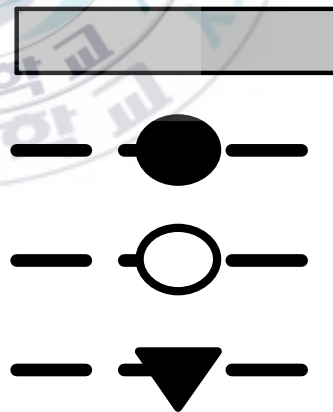


Figure 5. The reation of particle concentration and climatic element

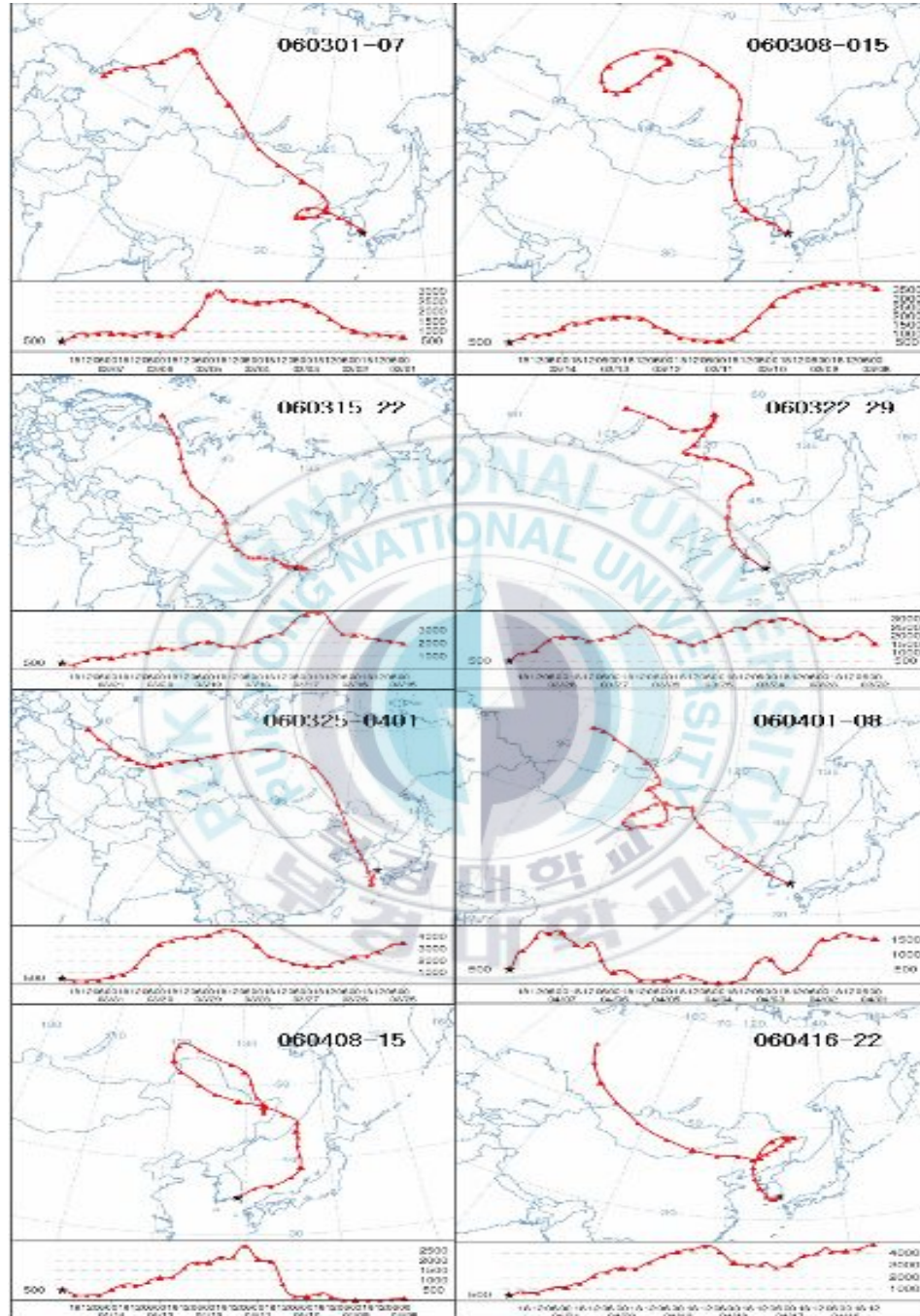


Figure 6. Backward trajectories using the HYSPLIT 4 model in Korea(35°03, 129°06) during Asian dust and non-Asian dust in 2006

3.2 황사의 정의 및 분진 농도

황사는 몽고 및 중국대륙의 사막지대와 황하강 유역의 황토지대에서 발생한 흙먼지가 바람에 의해 떠다니거나 낙하하여 시정장애를 일으키는 현상을 말하며, 중국 황하유역 및 타클라마칸 사막(40만km²), 몽고 고비사막(30만km²)에서 발생한다.

최근 중국의 급속한 산업화 및 산림개발로 인해 토양유실 및 사막화가 급속히 진행되면서 황사의 발생지역과 그 양이 증가하고 있으며, 중국은 사막화 속도가 60년대 이전에는 1,560km²이었으나, 70~80년대에는 2,100km², 현재 매년 2,460km²(서울면적의 4배)로 가속화되고 있으며, 중국 전역의 가용 초지 가운데 매년 2%씩 사막화가 진행되고 있는 실정이다.

2006년에 한반도의 발생한 황사 발생 일수 중 제일 많은 일수를 보이는 곳은 백령도이며 이곳의 황사발생일수는 16일이며, 전국 평균 13일정도의 발생일수를 보이고 있다. 반면에 부산의 황사발생 일수는 10일로서 평균 황사발생일 수보다 적은 발생일수를 보이며 이것은 부산이 한반도 지역 중에는 중국대륙으로부터 먼 지리적인 원인 때문이라 판단된다.

Figure 7에서는 본 연구기간 동안 측정 지점에서 채취한 총부유분진(Total suspended particulate, TSP)과 10 μ m이하 부유분진(Particulate matter < 10 μ m, PM10)의 조사 결과를 나타내었다. 국내에 황사 환경 기준치는 PM10 150 μ g/m³ 이상의 분진량이지만 본 연구에서는 황사 발생에 대한 평가를 2006년의 대기 분진량의 실측 자료를 근거로하여 검토하였다. 2006년의 경우 황사를 제외한 연간 분진 평균량은 41.25 μ g/m³으로 확인 되었으며, 황사에 영향을 받는 기간은 PM10 150 μ g/m³의 분진량이 아닌 약 50 μ g/m³의 기준을 설정하여 평가하였다. 이상과 같은 평가 설정 기준에 따라 분진의 기준치보다 큰 수치를 나타내는 14개의 시료 채취일을 황사의 영향을 받은 것으로 평가하였으며 나머지를 비황사로 간주하여 평가 하였다. 그 결과에 의하여 황사기간인 3-5월 중 황사시 분진량과 이 기간을 제외한 자료를

Table 8 와 Table 9에 나타내었다. 본 연구의 결과 국내의 경우 TSP의 24시간 평균으로서 대기 환경 기준치는 $230\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 설정되어 있으며, PM10의 24시간 평균으로서 대기 환경 기준치는 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 제시되어있다. 하지만 본 연구 결과 TSP는 $166.92\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고 ,PM10은 $110.47\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타냈다.

TSP에 대한 PM10 분진량은 65% 정도의 수준을 나타내며, 비교적 높은 상관성을 가지고 있는 것으로 조사되었으며, 상관관계는 Figure 8 에 나타내었다.

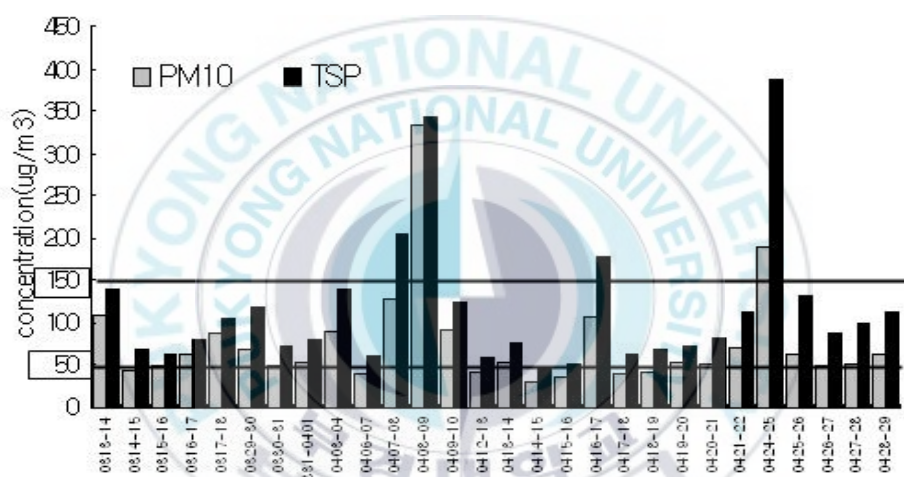


Figure 7. Korea standard of Asian dust and This study standard of Asian dust

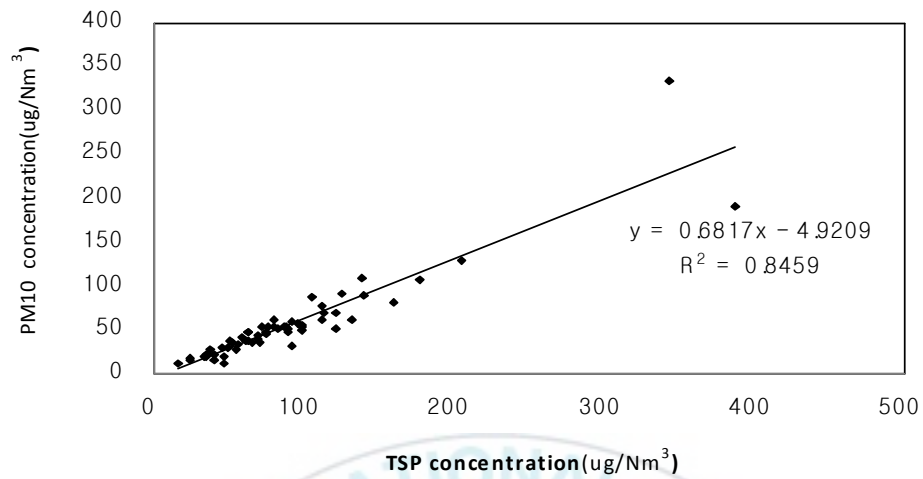


Figure 8. correlation for TSP and PM10 concentration

Table 8. TSP and PM10 concentration for Asian Dust

TSP	79.85 ~ 386.74	166.92	135.24	62.69
PM10	62.43 ~ 333.42	110.47	88.99	86.71

Table 9. TSP and PM10 concentration for Non-Asian Dust

TSP	23.81 ~ 98.78	66.71	68.86	18.64
PM10	15.12 ~ 54.45	42.20	45.41	11.14

3.3 황사와 비황사시 PCDD/DFs의 농도 및 Profile 변화

3.3.1 다이옥신 농도의 변화

본 연구는 황사시 대기 중 총부유분진의 다이옥신 총 농도는 3.47-13.14pg/m³을 비황사시에는 0.68- 3.61pg/m³로 황사시가 3배 정도의 높은 값을 나타냈으며, 가스상의 경우에는 황사시 0.56-2.23pg/m³이며, 비황사시는 0.04-1.39pg/m³으로 큰 변화는 나타나지 않았다. WHO 독성등가계수(WHO-TEF)를 적용한 수치도 총부유분진의 경우, 황사시에는 0.04-0.16pg/m³를 나타내었지만, 비황사시 0.03~0.07pg/m³으로 황사시가 비황사시 보다 더 높은 수치를 나타내었다. 이 수치는 1998-2002년에 부산지역의 독성환산농도와 비슷한 수치를 나타냈으며(김 등.2002a), Table 9에 나타난 세계 주요 도시 지역의 수준 비해서도 낮은 수치를 나타내었다. 10 μ m이하의 분진(PM10)의 경우에도 황사시에는 2.18-5.74 pg/m³ 나타났으며, 비황사시 1.6-3.08pg/m³을 나타내어 황사시가 비황사시에 비교하여 2배 이상 높은 수치를 나타냈다.

3월이 4월보다 분진량은 적으나 TEQ 농도와 총 농도가 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있으며 3월에 발생한 황사시에는 기온이 낮은 영향으로 combustion source(Chow J. C., 1994; R. Lohmann et al.,1998)인 연료 사용에 황사의 영향을 받아 분진량은 4월보다 적지만, 총 농도 및 독성환산 농도가 높은 결과를 나타내었다.

총 부유 분진(TSP), PM10 시료에 대한 다이옥신류의 총 농도와 TEQ농도를 Table 11과 12 , 분진량과 농도와의 관계를 Figure 9와 10에 나타내었다.

Table 10. Comparison of PCDD/Fs levels with other urban studies

Site	Year	Range (pg I-TEQ/m ³)	Reference
Busan (Korea)	2006	0.04-0.16	this study
	(Asian dust)		
	2006	0.03-0.07	this study
	(Non-Asian dust)		
Busan (Korea)	1998-2002	0.043 - 0.111	Ok et al, 2003
Suburban(Korea)	2004	**0.191-**0.263	Ok et al,2004
Background(Korea)	2004	**0.074-**0.198	Ok et al,2004
Sa~o Paulo (Brazil)	1995	0.086 - 0.169c	CETESB, 1996
Cubata~o (Brazil)	1995	0.038 - 0.048	CETESB, 1996
Araraquara (Brazil)	1995	0.046 - 0.267d	CETESB, 1996
Athens (Greece)	2000	0.042 - 0.073	Mandalakis et al., 2001
Hong-Kong (China)	2000	0.018 - 0.429	Sin et al., 2002
Taipei (Taiwan)	1999 - 2000	0.056c - 0.348c	Chang et al., 2003
Catalonia (Spain)	1994 - 2000	0.013b - 0.954c	Abad et al., 2002
Thessaloniki (Greece)	1999	***0.004 - ***0.119	Kouimtzis et al., 2002
Oporto (Portugal)	1998 - 1999	**0.0244 - **0.547	Coutinho et al., 2001
Manchester (United Kingdom)	1998	**0.026a,b - **0.220 ^{a,b}	Lohmann et al., 2000
Lancaster (United Kingdom)	1997	0.0071 - 0.0176	Lohmann et al., 1999
London (United Kingdom)	1991 - 1995	0.067 - 0.204	Coleman et al., 1997
Manchester (United Kingdom)	1991 - 1995	0.086 - 0.467	Coleman et al., 1997
4 urban sites (United Kingdom)	1991 - 1993	Nd - 1.80	Duarte-Davidson et al., 1994
Krakow (Poland)	1995	*0.950 - *11.95a	Grochowalski et al., 1995
Phoenix (USA)	1994	0.092a - 0.448a	Hunt et al., 1997
Flanders (Belgium)	1992	0.0175 - 0.379	Wevers et al., 1993
Urban (Japan)	1992	0.300 - 0.940	Kurokawa et al., 1996
Rome (Italy)	1990 - 1991	0.048 - 0.277	Turrio-Baldassarri et al., 1994
Rotterdam (Netherlands)	1991	0.005c - 0.140c	Bolt and de Jong, 1993
Hessen (Germany)	1990	0.078a - 0.146b	Ko~nig et al., 1993
Berlin (Germany)	1986 - 1987	0.020 - 0.400	Christman et al., 1989
Stockholm (Sweden)	1989	0.0026 - 0.024	Broman et al., 1991
San Bernardino (USA)	1987 - 1989	0.192 - 2.228	Hunt and Maisel, 1992

Table 11. Homologue and TEQ concentration(WHO₉₈-TEQ fg/m³) of PCDD/DFs in the TSP

WHO ₉₈ -TEQ fg/m ³ Name	060313-14	060314-15	060315-16	060316-17	060317-18	060331-0401	060403-04	060407-08	060408-09	060409-10
2378-T4CDD	1.46	8.82	2.36	3.78	0.00	4.41	1.51	0.94	2.52	1.09
12378-P5CDD	2.99	26.35	11.44	7.77	13.02	12.18	18.42	5.56	13.37	2.83
123478-H6CDD	0.20	1.37	0.85	0.80	2.10	0.78	0.91	0.50	1.01	0.12
123678-H6CDD	0.25	0.00	1.63	1.68	2.20	0.97	2.15	1.13	1.54	0.09
123789-H6CDD	0.00	1.43	1.23	0.78	0.00	1.07	1.44	0.73	1.39	0.40
1234678-H7CDD	0.76	1.76	1.98	1.02	1.56	0.66	1.18	0.75	0.87	0.42
O8CDD	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.09	0.02	0.02	0.02
2378-T4CDF	1.80	3.12	3.33	2.59	4.26	2.08	3.72	2.03	4.50	1.24
12378-P5CDF	1.32	2.67	2.48	2.64	5.41	2.29	3.65	2.04	4.49	0.83
23478-P5CDF	16.80	24.93	25.46	37.01	47.19	24.72	37.48	16.59	54.33	8.66
123478-H6CDF	3.57	5.76	4.97	6.67	15.15	5.64	5.88	3.90	9.64	1.96
123678-H6CDF	2.52	5.78	4.41	5.95	11.23	4.73	6.38	3.03	8.28	1.06
123789-H6CDF	1.85	1.73	1.22	8.40	4.41	8.21	3.71	4.48	7.56	1.24
234678-H6CDF	2.31	4.42	4.20	5.25	8.92	3.36	5.55	3.77	5.82	1.07
1234678-H7CDF	1.16	2.99	3.40	2.55	4.24	1.77	1.91	1.42	2.29	0.57
1234789-H7CDF	0.20	0.48	0.52	0.48	0.73	0.37	0.36	0.36	0.31	0.16
O8CDF	0.01	0.03	0.02	0.03	0.07	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01
Total PCDDs	5.68	39.76	19.52	15.83	18.90	20.07	25.70	9.64	20.72	4.96
Total PCDFs	31.53	51.92	50.00	71.56	101.62	53.20	68.65	37.65	97.24	16.80
Total (PCDDs + PCDFs)	37.21	91.67	69.52	87.40	120.52	73.27	94.35	47.29	117.96	21.76

Table 11. continued

WHO ₉₈ -TEQ fg/m3 Name	060412-13	060414-15	060415-16	060416-17	060417-18	060419-20	060421-22	060424-25	060426-27	060523-24
2378-T4CDD	0.00	2.05	5.23	0.00	1.57	1.18	2.52	0.00	3.92	0.05
12378-P5CDD	3.78	8.87	4.58	15.38	10.60	5.41	5.14	18.27	9.55	2.68
123478-H6CDD	0.31	0.50	0.44	1.78	0.65	0.76	0.40	2.02	1.22	0.02
123678-H6CDD	0.50	0.80	0.79	2.73	1.18	1.07	1.99	4.66	1.32	0.68
123789-H6CDD	0.97	0.75	0.57	1.76	1.42	0.11	0.24	1.97	1.47	0.71
1234678-H7CDD	0.44	1.50	2.00	6.13	0.63	0.49	1.39	2.02	1.22	0.55
O8CDD	0.01	0.07	0.26	0.78	0.04	0.01	0.07	0.15	0.02	0.01
2378-T4CDF	0.83	1.70	1.68	2.32	2.23	1.02	2.45	3.43	2.65	0.57
12378-P5CDF	1.01	2.03	1.38	1.29	2.52	1.46	2.48	4.65	3.24	0.73
23478-P5CDF	14.43	20.10	15.04	50.13	22.89	17.55	24.62	64.72	31.70	9.98
123478-H6CDF	2.31	5.24	3.71	9.62	7.25	3.53	7.87	14.06	5.87	3.84
123678-H6CDF	1.74	4.79	2.80	6.93	5.51	2.89	6.80	13.10	5.98	3.62
123789-H6CDF	2.31	1.47	0.00	5.88	6.30	3.28	2.31	17.64	6.72	2.31
234678-H6CDF	1.66	2.52	3.40	8.82	3.78	3.21	5.97	10.06	4.62	3.36
1234678-H7CDF	0.62	2.83	2.34	9.28	1.83	0.97	2.21	4.08	2.41	1.41
1234789-H7CDF	0.16	0.55	0.40	0.71	0.36	0.17	0.40	0.38	0.47	0.05
O8CDF	0.01	0.02	0.03	0.08	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01
Total PCDDs	6.01	14.53	13.86	28.57	16.09	9.03	11.75	29.08	18.72	4.70
Total PCDFs	25.08	41.26	30.78	92.74	50.46	33.05	52.68	128.72	61.04	25.31
Total (PCDDs + PCDFs)	31.09	55.79	44.64	121.31	66.55	42.08	64.43	157.79	79.76	30.01

Table 12. Homologue and TEQ concentration(WHO₉₈-TEQ fg/m³) of PCDD/DFs in the PM10

WHO ₉₈ -TEQ fg/m ³ Name	060313-14	060314-15	060315-16	060316-17	060317-18	060329-30	060330-31	060331-0401	060403-04	060406-07
2378-T4CDD	0.00	0.00	0.00	0.00	2.95	0.00	2.10	0.00	2.72	1.64
12378-P5CDD	11.40	4.33	9.60	6.06	16.20	3.83	5.64	11.76	9.42	6.11
123478-H6CDD	1.02	0.30	0.75	0.79	1.27	0.25	0.55	0.00	1.02	0.00
123678-H6CDD	1.93	0.67	1.21	1.43	2.65	0.22	0.94	1.19	1.59	0.54
123789-H6CDD	1.63	0.51	1.21	0.79	2.06	0.24	0.56	0.40	1.36	0.60
1234678-H7CDD	0.49	0.86	0.81	0.80	1.62	0.39	0.59	0.77	0.94	0.48
O8CDD	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01
2378-T4CDF	2.07	1.33	1.88	1.21	2.65	0.78	0.96	0.77	1.48	0.91
12378-P5CDF	2.67	1.44	2.10	1.76	3.53	1.02	1.33	1.64	1.93	1.39
23478-P5CDF	34.06	17.78	28.70	27.53	64.79	10.94	15.47	19.35	27.25	19.36
123478-H6CDF	8.59	3.89	6.73	7.16	13.40	3.72	4.09	7.14	7.27	3.28
123678-H6CDF	6.81	2.56	4.75	5.62	10.16	3.17	3.76	5.80	6.02	3.13
123789-H6CDF	1.16	1.22	1.10	4.85	14.73	0.71	0.90	1.01	1.48	0.76
234678-H6CDF	7.11	2.67	4.19	5.18	7.80	2.85	3.65	5.06	5.79	3.43
1234678-H7CDF	1.63	1.89	1.66	2.42	4.57	1.20	0.14	2.08	1.82	1.22
1234789-H7CDF	0.27	0.28	0.28	0.39	0.69	0.19	0.15	0.28	0.30	0.22
O8CDF	0.03	0.02	0.02	0.03	0.06	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
Total PCDDs	16.47	6.68	13.60	9.89	26.76	4.94	10.39	14.14	17.13	9.36
Total PCDFs	64.38	33.08	51.40	56.13	122.39	24.60	30.46	43.16	53.33	33.70
Total (PCDDs + PCDFs)	80.86	39.76	65.00	66.02	149.15	29.54	40.85	57.30	70.46	43.06

Table 12. continued

WHO ₉₈ -TEQ fg/m3 Name	60407-08	60408-09	060412-13	060413-14	060417-18	060418-19	060424-25	060425-26	060426-27	060427-28
2378-T4CDD	4.49	0.00	0.00	3.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12378-P5CDD	5.23	11.69	6.95	8.60	8.18	3.02	12.62	6.45	4.75	2.08
123478-H6CDD	0.64	0.81	0.64	0.75	0.73	0.27	1.38	0.87	0.79	0.47
123678-H6CDD	0.96	1.78	0.79	1.31	1.70	0.53	2.52	1.40	0.78	0.63
123789-H6CDD	0.97	0.00	0.00	0.00	1.43	0.42	2.41	1.22	1.25	0.55
1234678-H7CDD	0.67	1.63	0.66	0.66	1.11	0.81	2.18	1.03	0.82	0.44
O8CDD	0.02	0.04	0.00	0.00	0.05	0.23	0.05	0.03	0.02	0.01
2378-T4CDF	1.02	2.37	0.79	1.51	1.33	0.35	2.06	0.93	0.99	0.53
12378-P5CDF	1.14	3.26	1.25	1.96	2.01	0.43	3.10	1.40	1.43	0.89
23478-P5CDF	20.94	38.49	13.67	18.10	27.77	5.11	52.76	18.70	18.82	17.20
123478-H6CDF	5.09	11.10	3.87	5.13	11.88	1.86	8.26	5.61	6.18	6.25
123678-H6CDF	4.19	9.92	2.73	4.22	8.95	1.63	7.80	4.77	5.29	4.07
123789-H6CDF	3.14	2.66	0.00	0.75	1.43	0.79	10.44	2.62	1.52	3.08
234678-H6CDF	3.59	8.29	3.19	3.77	7.56	1.51	7.45	4.67	5.29	3.53
1234678-H7CDF	1.65	0.34	1.25	1.43	3.70	0.91	3.56	1.96	1.88	2.08
1234789-H7CDF	0.25	0.05	0.16	0.23	0.59	0.10	0.44	0.28	0.26	0.60
O8CDF	0.02	0.00	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
Total PCDDs	12.99	15.95	9.04	14.65	13.14	5.05	21.10	10.97	8.39	4.18
Total PCDFs	41.01	76.48	26.94	33.94	59.59	11.33	89.80	37.77	38.54	35.02
Total (PCDDs + PCDFs)	54.00	92.43	35.97	48.59	72.73	16.38	110.90	48.73	46.93	39.21

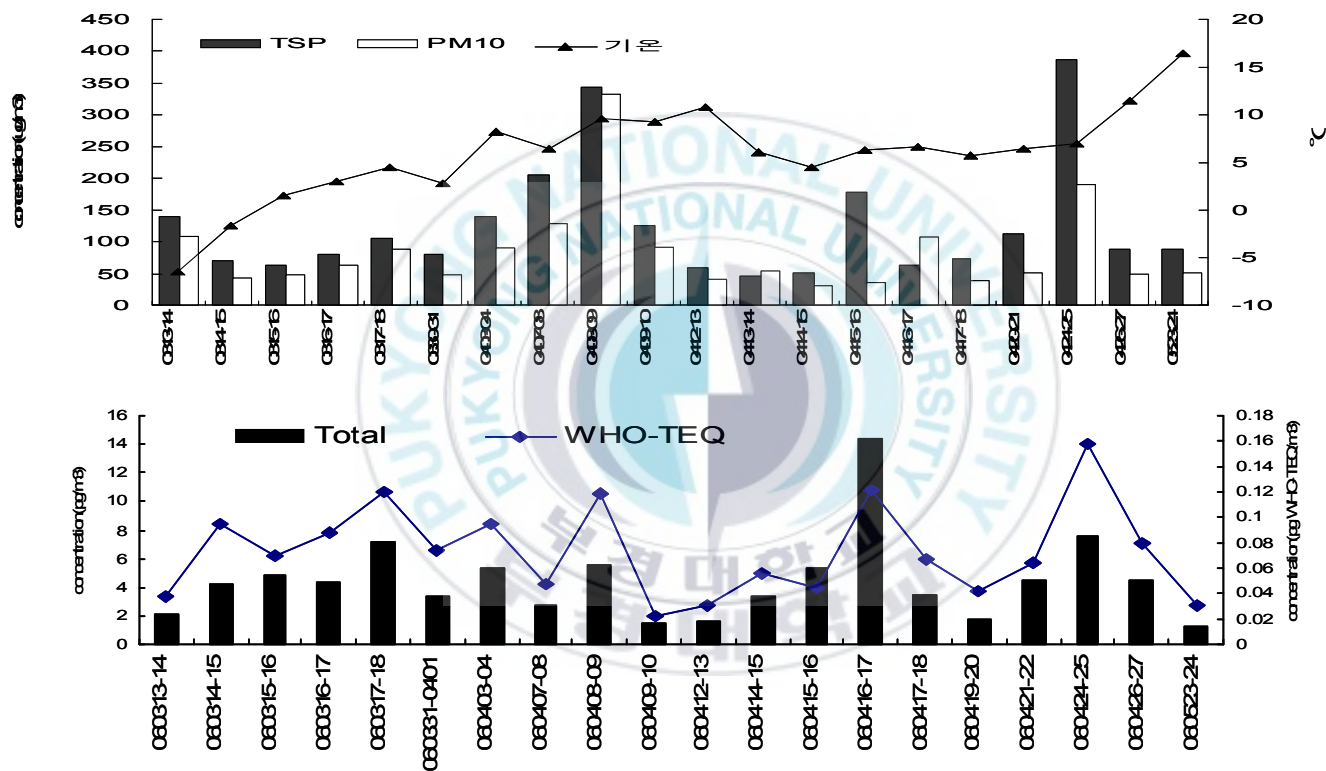


Figure 9. Homologue and WHO₉₈-TEQ concentration(WHO₉₈-TEQ fg/m^3) of PCDD/DFs in the TSP

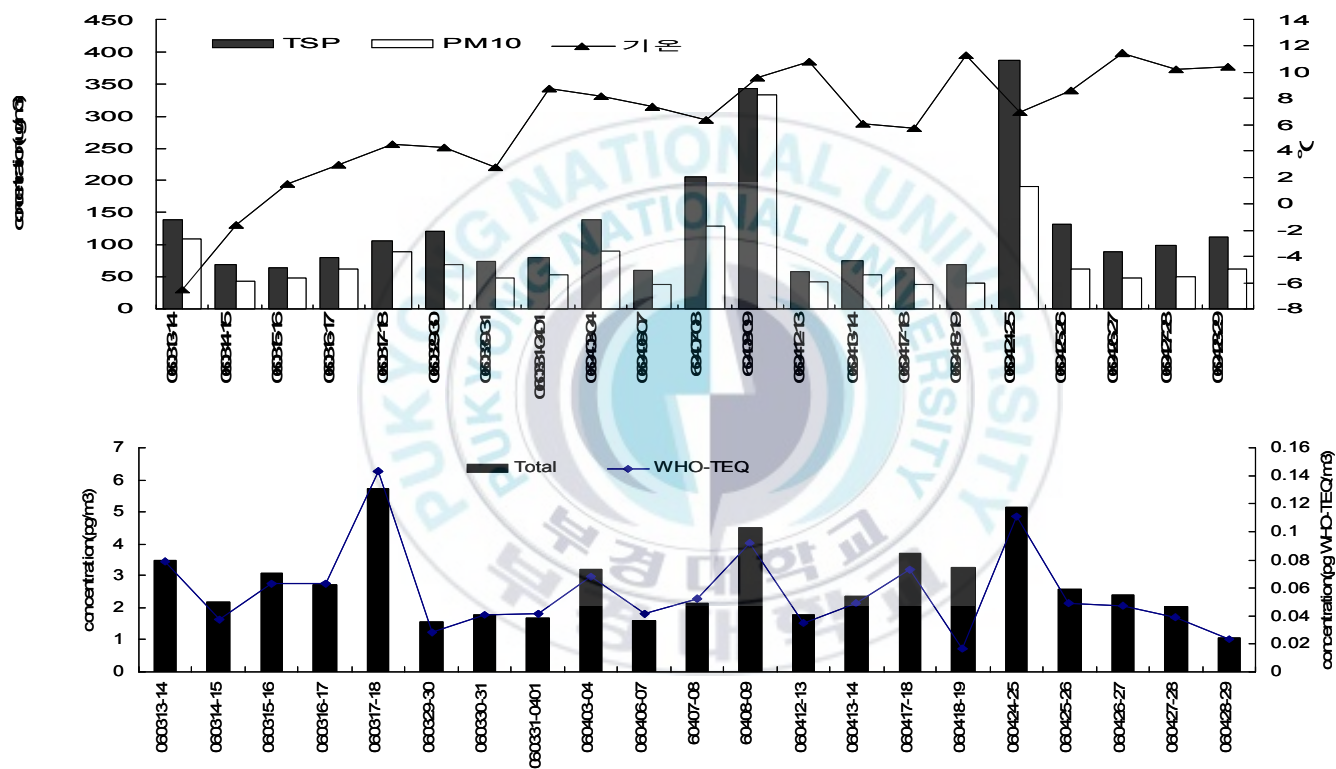


Figure 10. Homologue and WHO₉₈-TEQ concentration(WHO₉₈-TEQ fg/m^3) of PCDD/DFs in the PM10

3.3.2 황사와 비황사시 Profile 패턴의 변화

3.3.2.1 입자상과 가스상의 비율의 변화

대기 중에서의 입자상-가스상 농도 분포비는 고염소화로 갈수록 입자상에서 우세한 경향을 보이며, 가스상에서는 저염소화로 갈수록 우세한 경향이 있는 것으로 나타나며, (Eitzer and Hites, 1986; Lohman et al., 2000; Oh et al., 2001; Ok et al., 2001; 김 등., 2002a; Park et al., 2002) 본 연구에서도 같은 경향의 패턴을 나타내었다.

대기 중 다이옥신의 가스상과 입자상의 비율은 입자상이 높은 비율을 차지한다 (김 등., 2002a). 그러나 황사가 발생하면 입자상 차지하는 비율은 더 증가하는 것을 Figure 11와 Figure 12에서 알 수 있다. 비황사시 총농도는 입자상의 비율이 평균 67.23%인데 비해 황사시에는 평균 72.41%로서 입자상의 기여도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, TEQ농도 또한 비황사시에는 평균 80.11%인데 황사시에는 평균 86.02%로 입자상에서 더 높은 증가를 나타내었다.

각 이성체들도 황사시에 가스상의 비율이 감소하고 입자상의 비율이 증가하였는데, figure 13에서 나타나 것 처럼 T4CDDs의 경우 가스상에서 80% 정도의 기여도를 나타냈는데 황사가 발생하면 76%로 기여도가 감소하는 것으로 나타났다. 다른 이성체 역시 황사가 발생시 입자상의 기여도가 2-8% 정도 상승한 것으로 나타났다. 변화율이 가장 큰 것은 P5CDF로서 입자상에서 기여도가 평균 8%상승하였다.

황사 발생시 분진량의 급격한 증가로 인하여 입자에 흡착된 화합물들의 유입이 증가함에 따라 입자상의 기여도를 상승시키는 것으로 판단된다. 황사와 비황사시에 가스상의 농도의 변화는 거의 없는 것으로 볼 때 주로 입자상이 황사의 영향을 크게 받는다는 것을 알 수 있다.

각 이성체들의 비율에도 황사가 발생하면 비율의 변화를 나타내는데, Figure 14에서 알 수 있듯이 입자상에서 비황사시에 PCDDs가 40%대의

점유율을 차지하였지만, 황사가 발생하면 PCDDs 점유율이 50%대로 증가한다는 경향을 나타내었다. 특히 PCDDs 중에 OCDD가 가장 많은 증가를 경향을 보았을 때 황사가 발생시 가장 많이 영향을 받는 부분은 OCDD라는 것을 알 수 있었다.

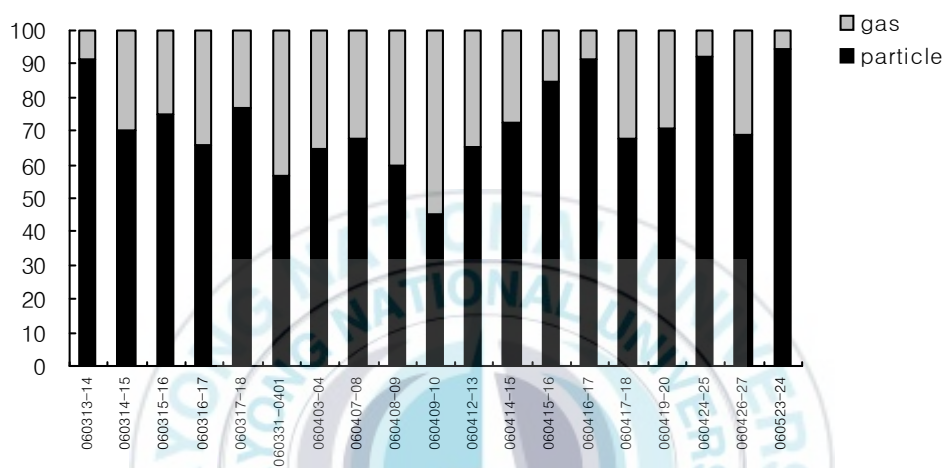


Figure 11. Ratio of Particle/gas distribution for total concentration

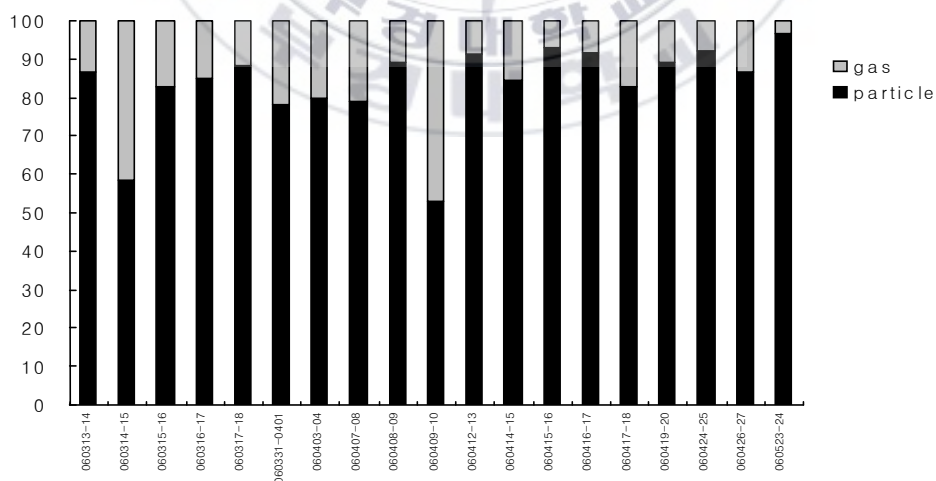


Figure 12. Ratio of Particle/gas distribution for WHO-TEQ concentration

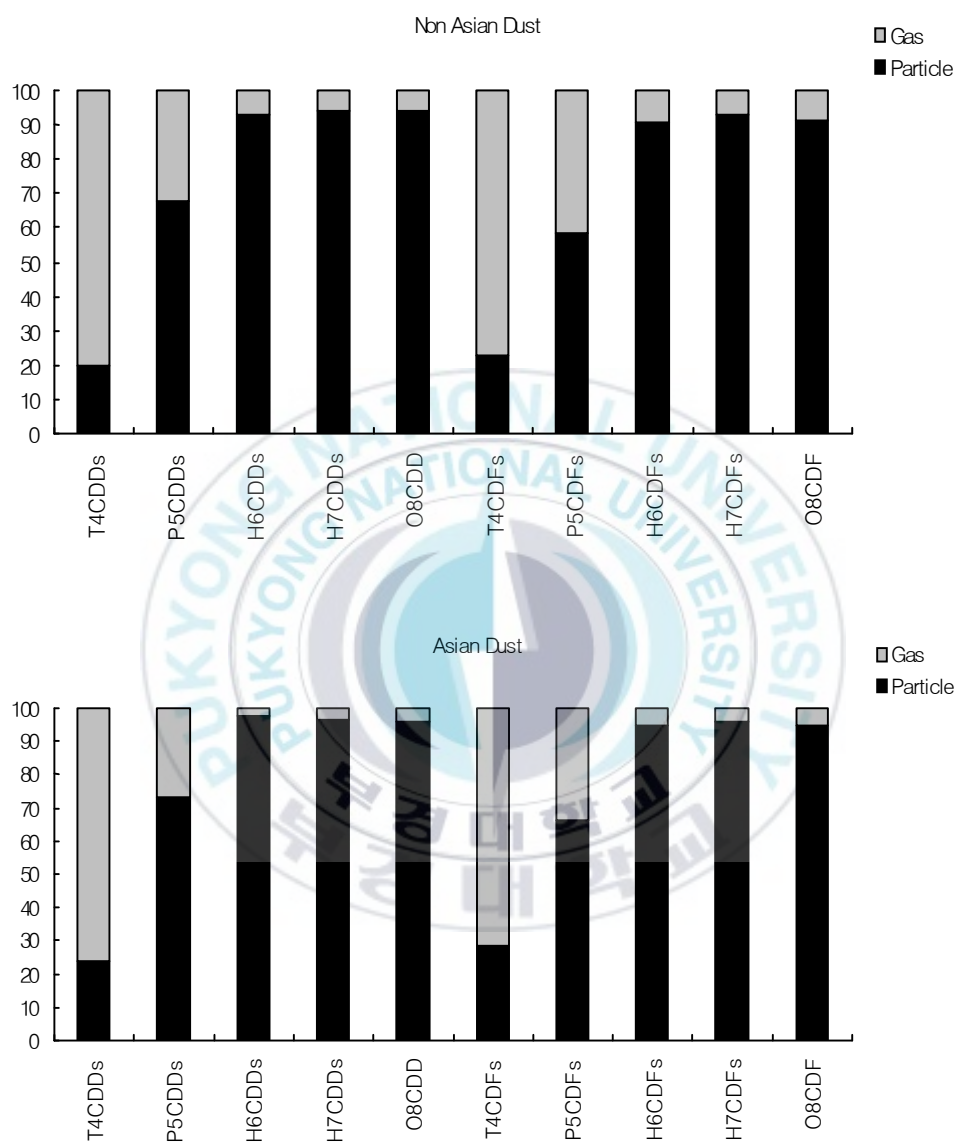


Figure 13. Ratio of Particle/gas distribution for PCDD/DFs Homologue

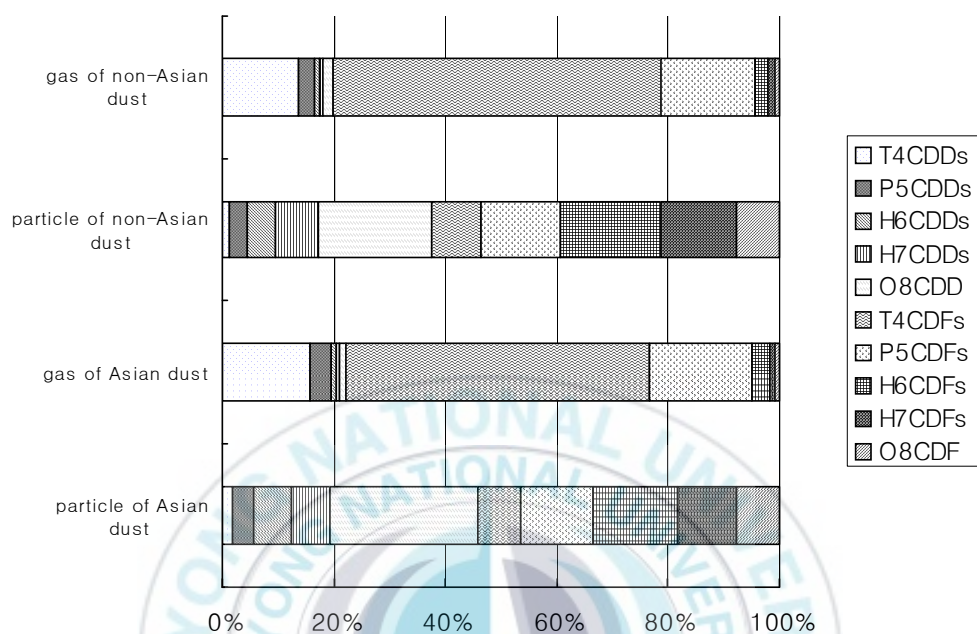


Figure 14 . Contribution rate of PCDD/DFs isomer of gas and Particle in Asian dust and non-Asian dust

3.3.2.2 PCDD/DFs의 Homologue 패턴의 변화

부산시 도시 대기 중 입자상 시료에서는 퓨란류가 높은 농도를 점유하는 것으로 나타났다. H6CDFs의 농도가 가장 높았으며 고염소계로 갈수록 낮은 지는 경향을 보였다. Figure 15에서 나타난 것처럼 퓨란류에서의 전체적인 그래프 모양은 전형적인 산봉우리 형상으로 나타났다. 또한 전체적인 경향으로 다이옥신류에는 저염소계에서 고염소계로 갈수록 지속적인 농도 증가현상이 나타났지만 H6CDDs의 농도가 약간 높은 농도로 확인되었다. 한편 가스상 시료에서는 다이옥신류와 퓨란류 모두 저염소계화합물이 우세하게 검출되었다. 고염소계 화합물인 H7CDD/DFs-O8CDD/Fs은 아주 작은 점유율을 보였다. T4CDFs의 경우는 전체 농도에서 약 60%의 농도 점유율을 나타내어 가장 점유율이 높은 동족체로 확인되었다.

그러나 황사가 발생하면 OCDD값이 증가하는 homologue 패턴에 변화가 생긴다. OCDD가 증가하는 원인은 황사에 의해서 발생된 입자에 유입이나 외부로부터 공기의 유입을 들 수 있는데, 외부의 유입원으로는 황사에 의한 중국대륙의 대기의 유입을 들 수 있다. 중국대륙의 대기 중 다이옥신의 Profile 특징은 Figure 16, Figure 17에서 보는 것과 같이 광저우(Liping Yu et al.,2006)와 상해(Huiru Li et al.,2007)의 대기 중 homologue pattern 는 OCDD의 값이 높은 것을 알 수 있으며, 이런 OCDD가 높은 대기 특징은 산업화가 진행되는 집약된 산업활동의 영향으로 인한 고온 연소에 의한 다이옥신의 발생 때문이다(WEI-SHAN LEE,2004).

특히 이러한 황사에 의한 profile 변화는 온도가 높아지는 4월이 기온이 낮은 3월보다 뚜렷히 나타난다. Figure 18에서 나타난 것 처럼 3월에 발생한 황사는 저온에서 시작하므로 combustion source (R. Lohmann et al.,1998)인 연료 사용에 의한 저염소계 다이옥신류가 발생되었고 거기에 황사의 영향을 받아 profile의 변화는 없으며, 분진량도 4월보다 적지만, 총 농도 및 독성환산 농도가 높은 경향을 나타내었다.

4월에는 연료의 사용이 거의 없는 상태이므로 Mixture (R. Lohmann et al.,1998) 상태가 되며, 이 시기에는 어떤 외부의 오염원이나 날씨에 영향을 크게 받으며 황사가 발생하면 OCDD의 기여도가 상승하는 것을 Figure 19을 통해서 알 수 있다.

4월 3, 7, 15, 16, 17일에 황사에 영향을 받은 것을 back trajectory와 분진량으로 알 수 있는데, 이 시기에 OCDD가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 15-17일에 발생한 황사의 영향이 21일까지 영향을 줌으로서 황사가 적어도 4일 정도는 잔존한다는 것을 알 수 있다. 예외적으로 4월 8일은 황사에 영향을 받았지만, 일반적인 패턴을 나타내는데 8일 오후부터 내린 강수와 높은 습도에 의해서 washout에 영향으로 황사의 패턴이 아닌 일반 적인 패턴을 나타내는 것으로 판단된다.

Figure 20과 Figure 21은 PM10 샘플에 homologue 변화를 나타내었다. 그 결과 PM10 샘플도 TSP와 같은 경향의 패턴인 황사시 OCDD가 증가하는 패턴을 나타내었다.

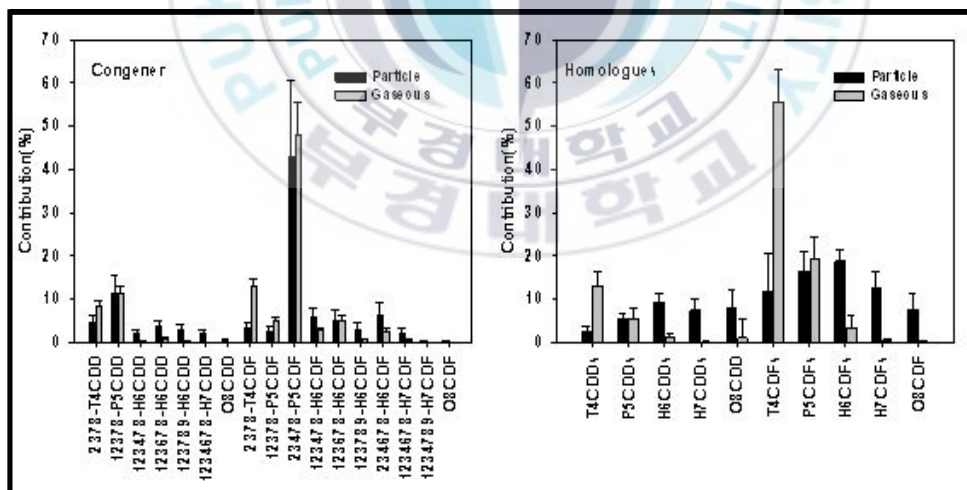


Figure 15. General profile of congener and homologue of Busan

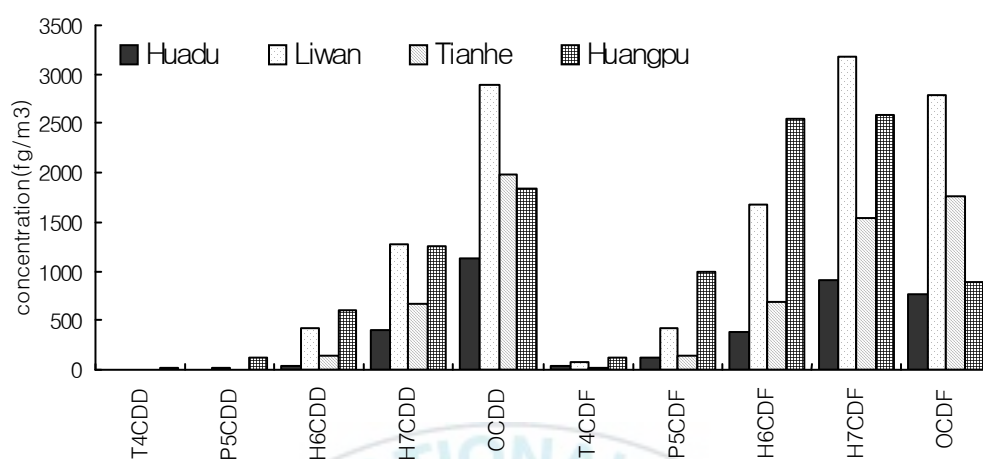


Figure 16. Atmospheric PCDD/DFs homologue of the four districts in Guangzhous

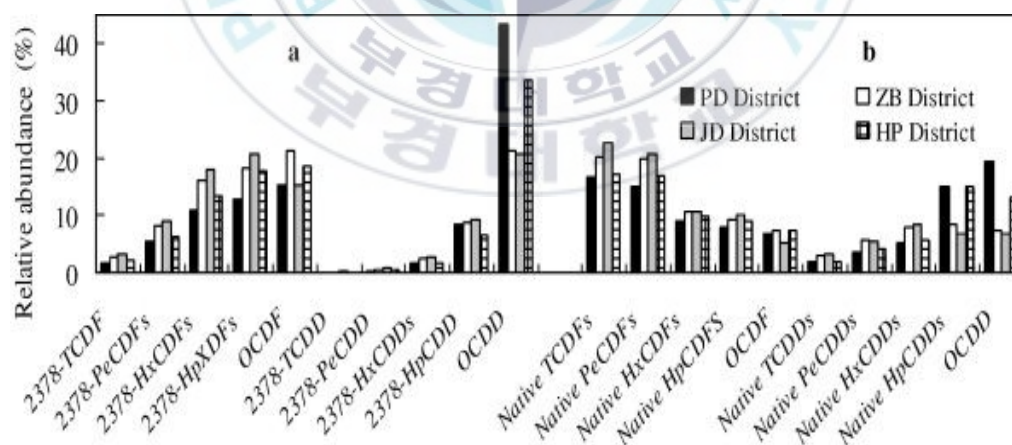


Figure 17. Atmospheric PCDD/DFs homologue of the four districts in Shanghai

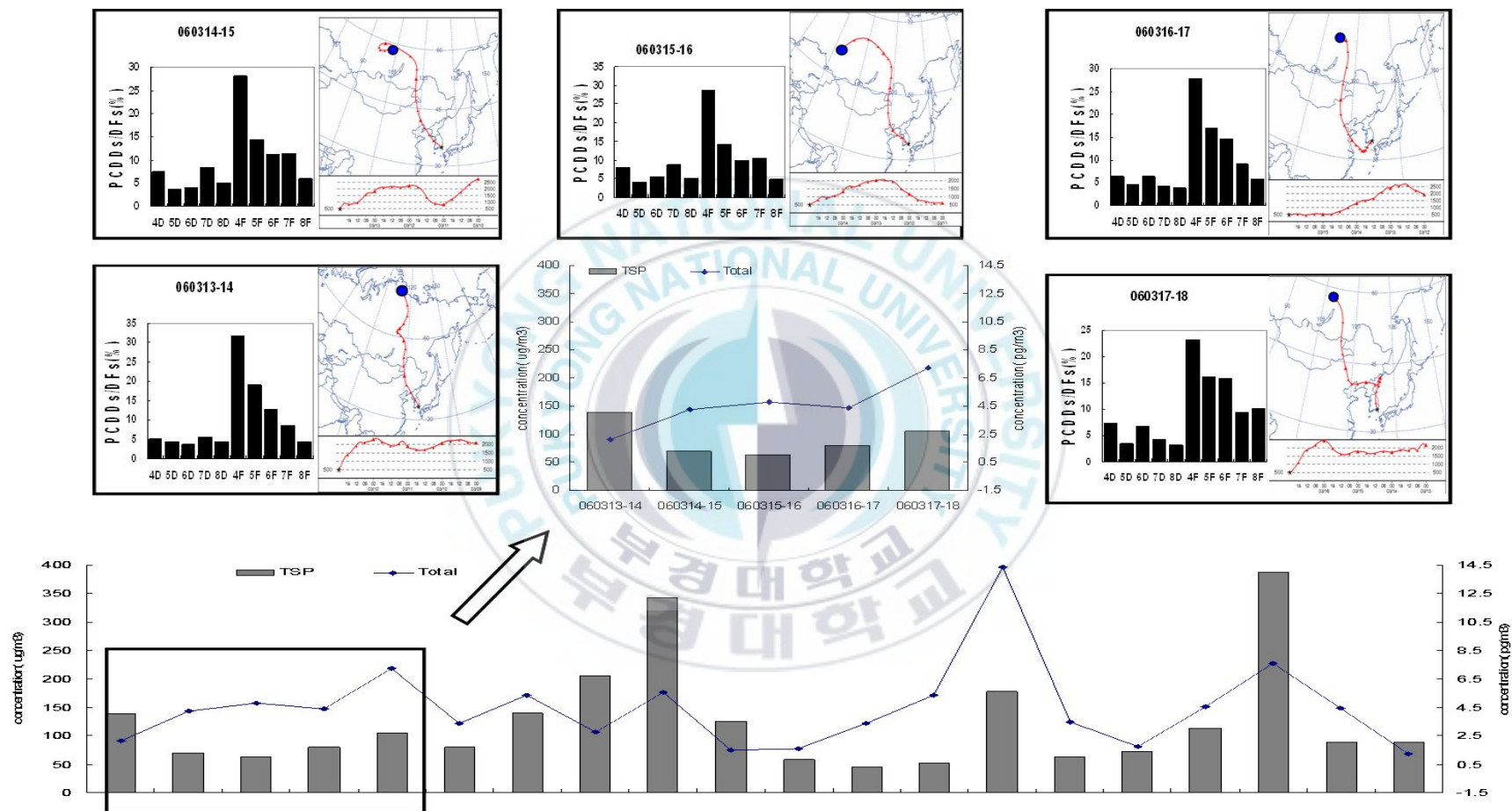


Figure 18. PCDD/DFs homologue profile of Asian dust(March) in TSP

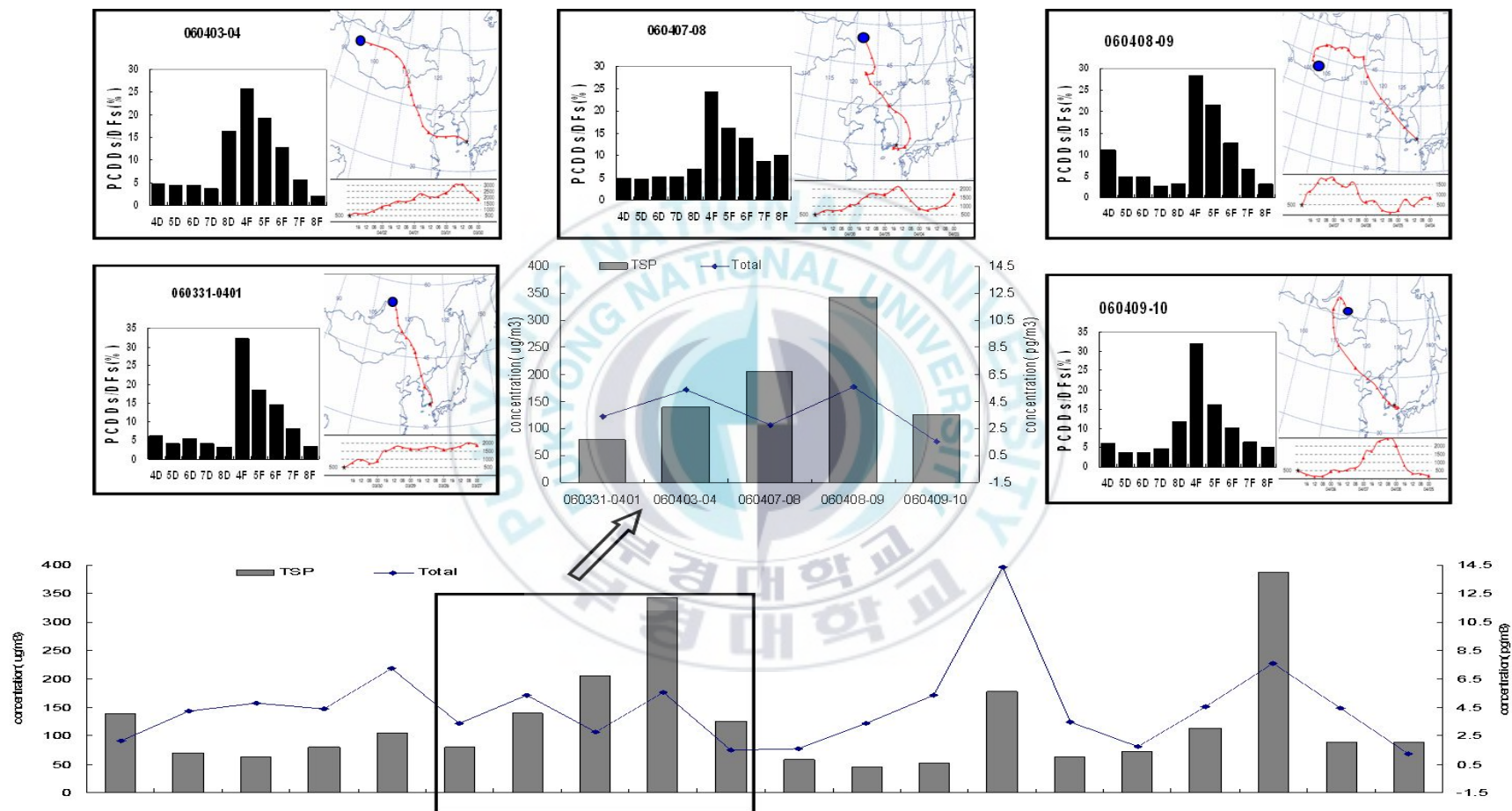


Figure 19. PCDD/DFs homologue profile of Asian dust(April) in TSP

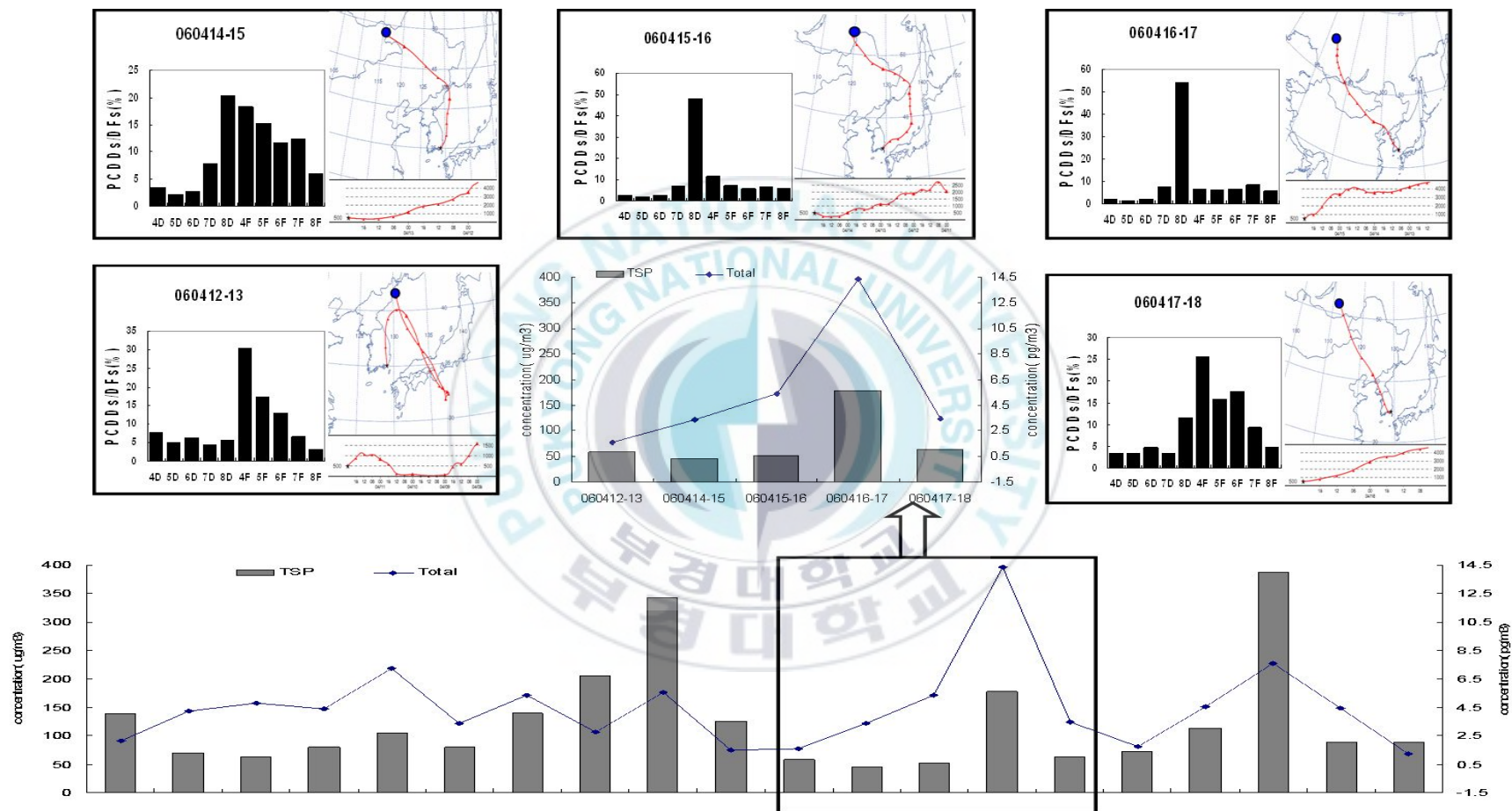


Figure 19. continued

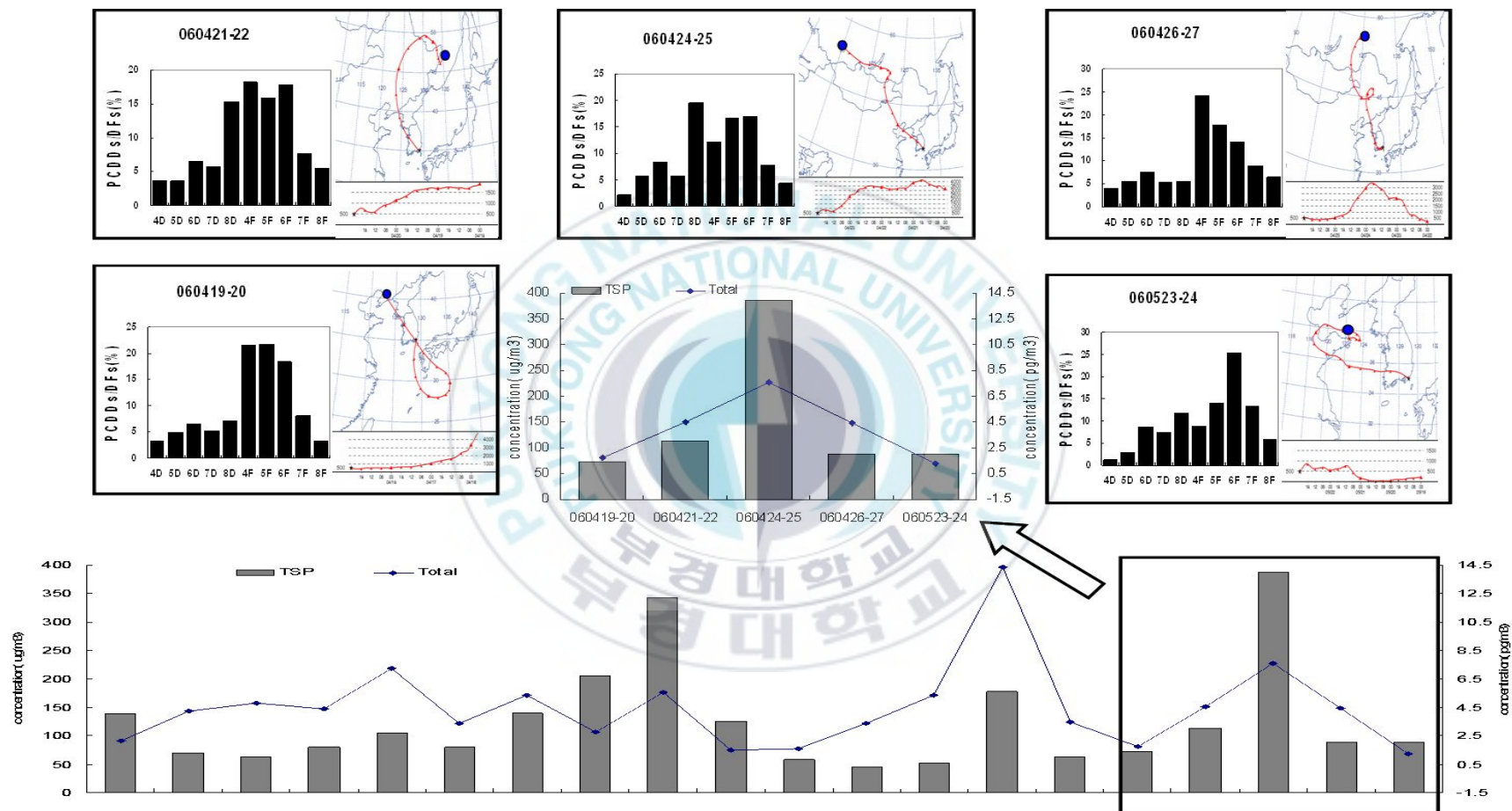


Figure 19. continued

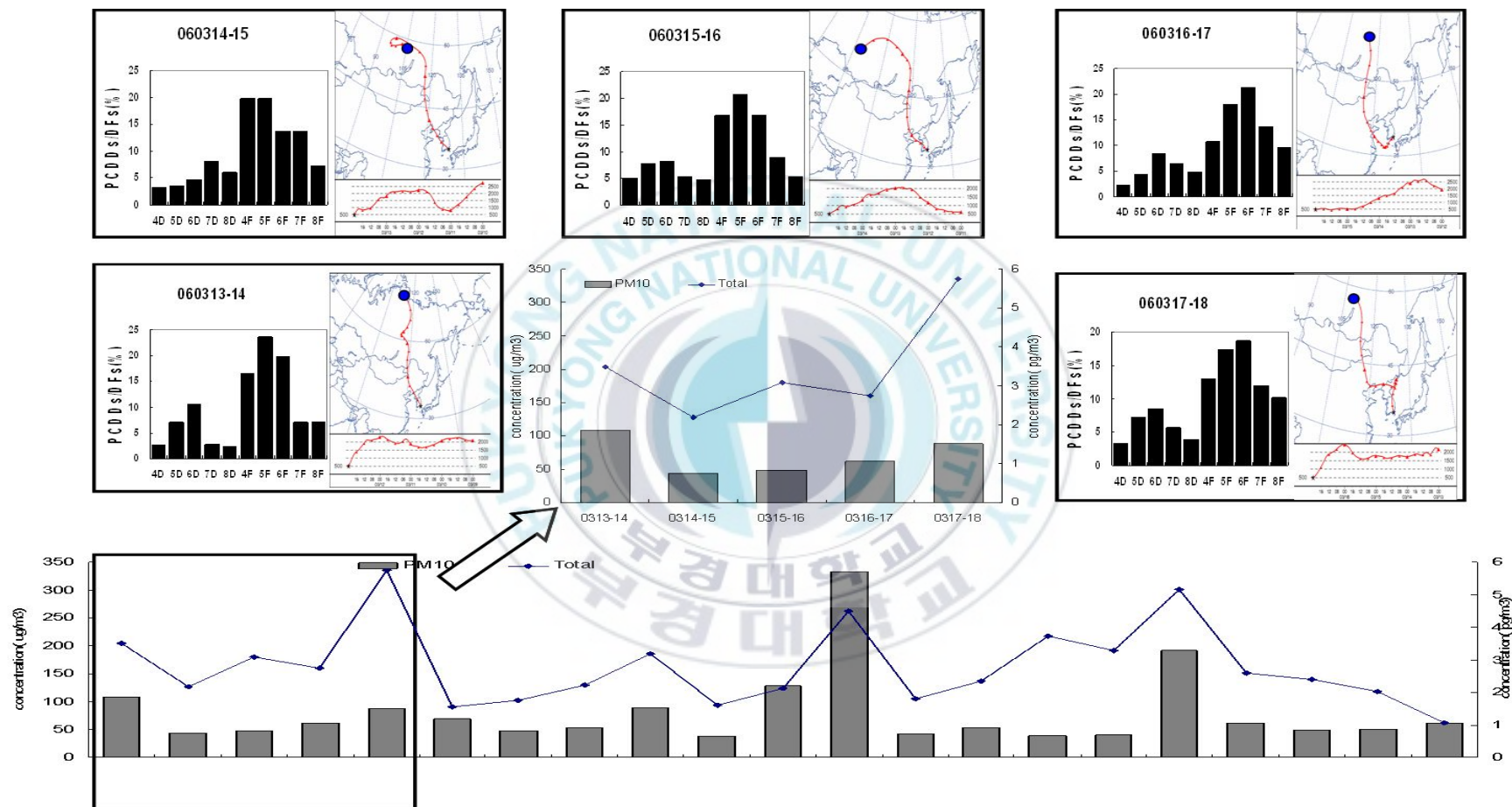


Figure 20. PCDD/DFs homologue profile of Asian dust(March) in PM10

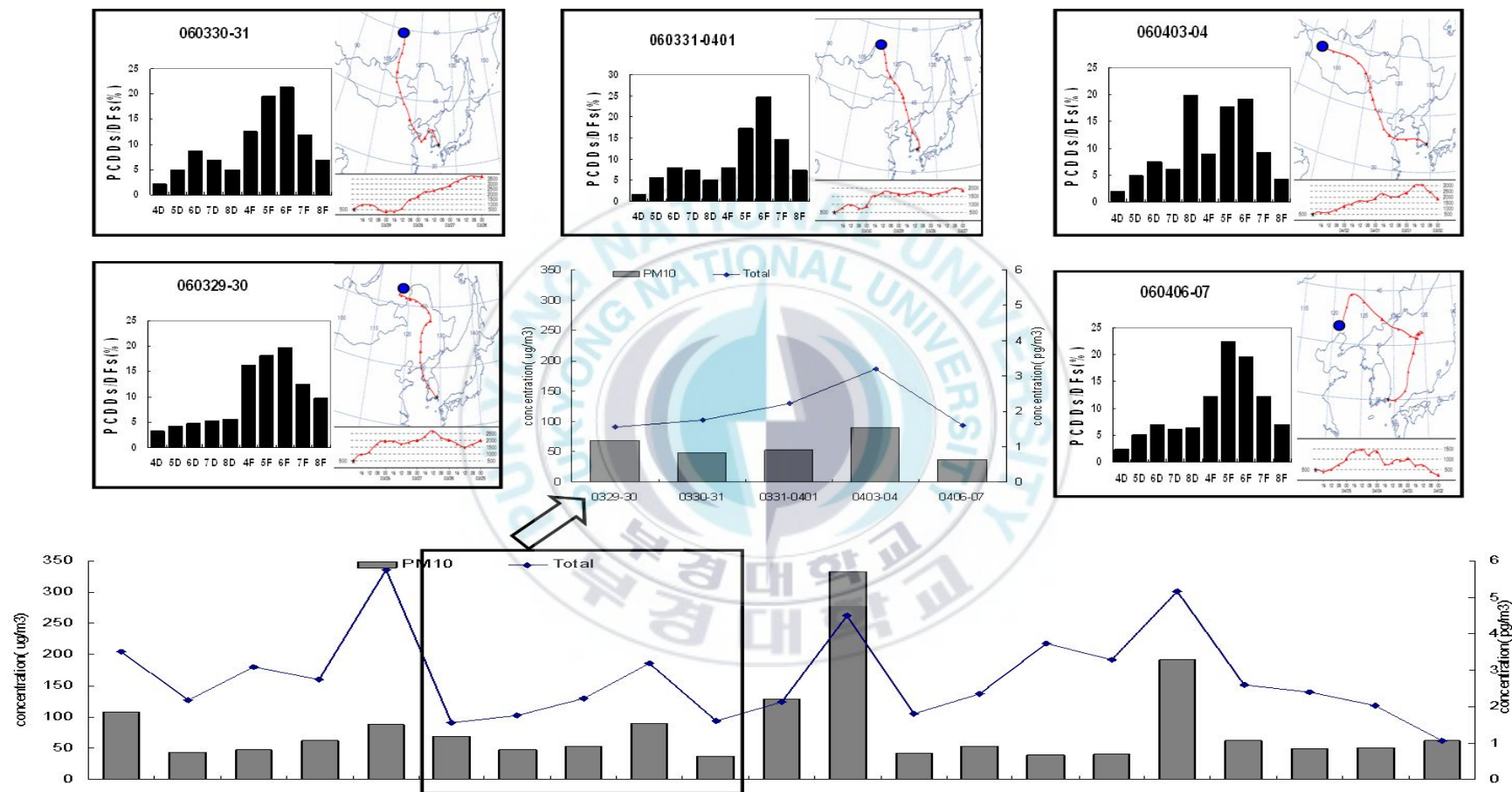


Figure 21. PCDD/DFs homologue profile of Asian dust(April) in PM10

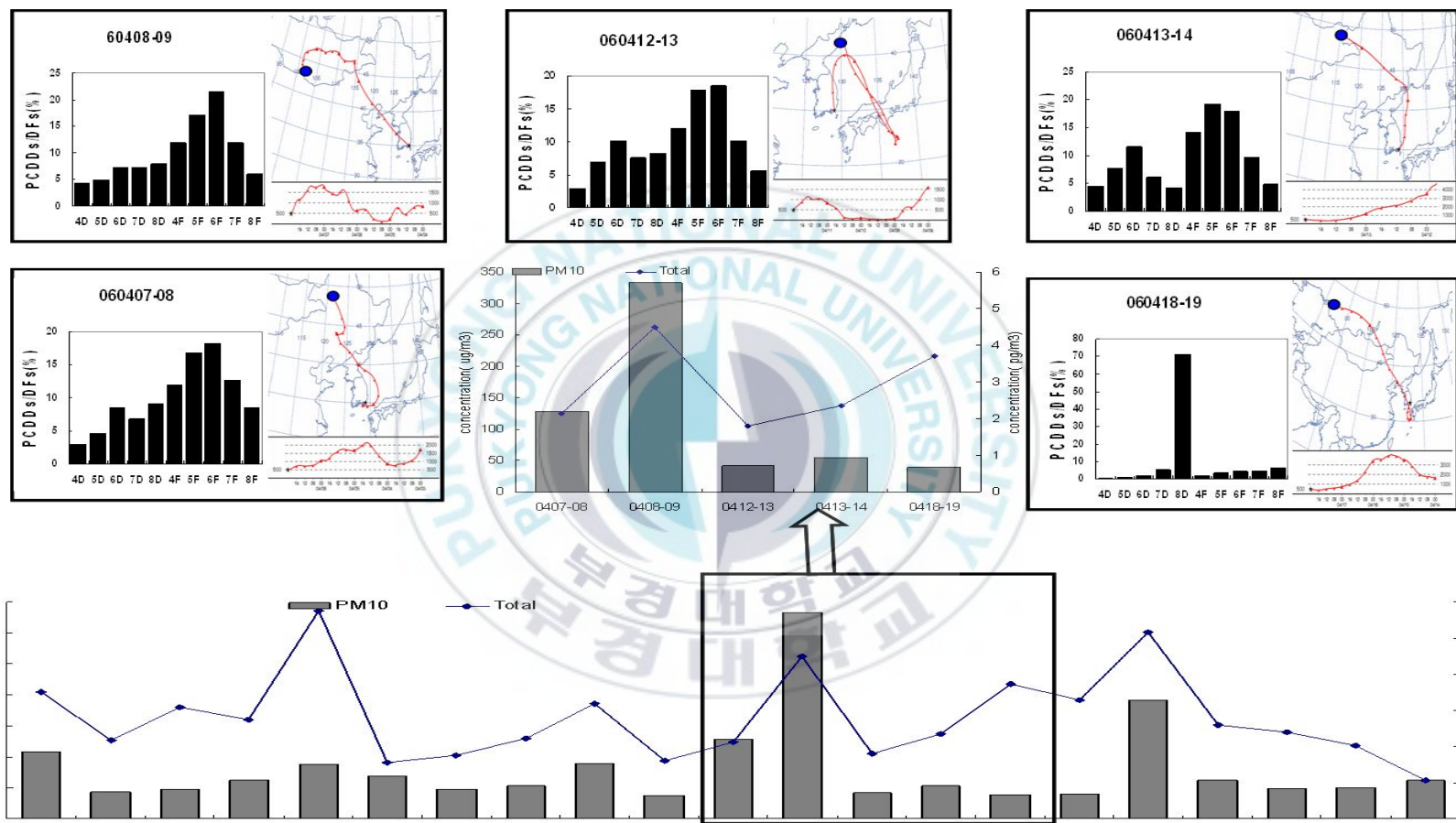


Figure 21. continued

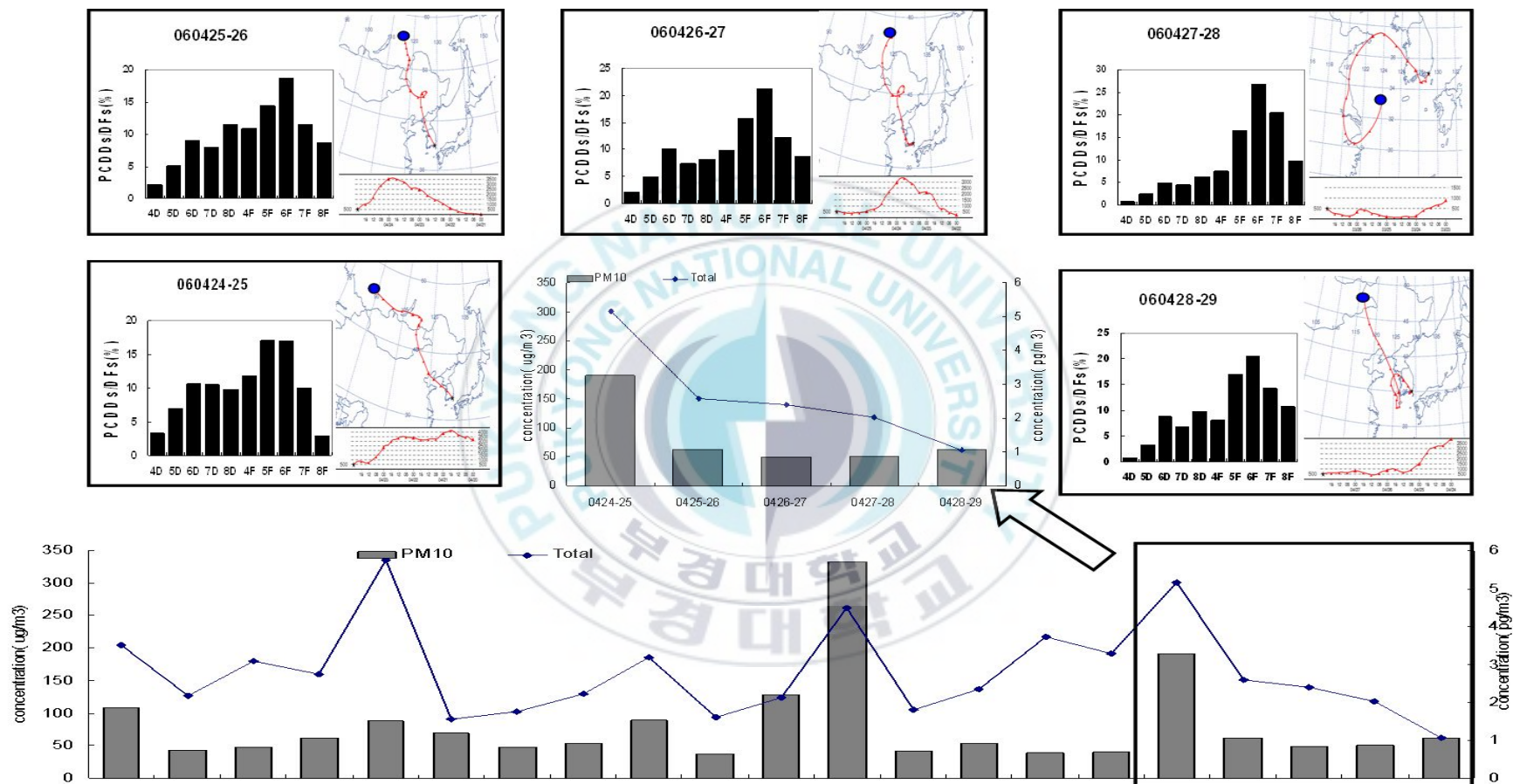


Figure 21. continued

4.결론

황사는 매년 한반도에 모래 바람의 유입을 통한 여러 오염물질의 장거리 수송에 대한 월경오염을 나타내는 현상 중의 하나로서 간주되고 있다. 이와 같은 월경 이동 중 황사에 의한 대기 중 다이옥신 농도에 미치는 영향을 총부유분진, 가스상과 PM10을 통하여 연구한 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

황사가 대기 다이옥신 농도에 주는 영향을 미치는 결과로서 총부유분진의 경우 황사시에는 $0.04\text{--}0.16\text{pg WHO-TEQ/m}^3$ 을 나타내었으며 비황사시 $0.03\text{--}0.07\text{pg WHO-TEQ/m}^3$ 를 나타내어 황사시 농도를 증가가 확인 되었다.

황사에 의해 입자상과 가스상 간의 비율은 황사가 발생하면 평균 67.23%에서 평균 72.41%로 상승하였다. 뿐만 아니라 각 이성체들의 기여도에서도 입자상이 황사시에 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 총이성체들의 비율에서 PCDDs의 비율이 증가하므로써 황사시에는 PCDDs가 더 많은 영향을 받는다는 것을 확인되었다.

황사의 영향으로서 대기 중 다이옥신의 Profile 패턴의 변화를 초래하는 것이 확인 되었으며 다이옥신 중 OCDD 농도 증가가 큰 것으로 확인 되었다. 또한 profile 패턴의 변화는 3월 황사와 4월 황사가 구분되는 특징을 나타내었다. 이러한 원인 중 하나는 기온이 낮은 겨울이 다른 계절보다 연료소비량의 증가에 대한 발생원 변화와 겨울철 자주 발생하는 역전층 및 겨울철의 낮은 대기 경계면등으로 인한 확산층 감소등의 원인으로 다이옥신 농도가 증가한다는 것을 Robinson(1996)과 Seinfeld(1986)에 의해 지적 되었으며, 본 연구에서도 이와 같은 원인이 큰 것으로 판단되었다. 3월 황사의 특징은 source 원에 의한 농도와 황사에 의한 농도 증가가 합쳐져서 4월보다 분진량은 적으나 더 높은 농도를 나타내는 것으로 확인 되었으며, 4월 황사시에는 주위의 source원이 자동차이

외에 존재하지 않기 때문에 OCDD가 증가하는 원인은 황사의 영향으로 판단된다.

OCDD의 증가의 원인을 살펴보면 부산 지역의 profile과 중국대륙의 profile 특징을 비교한 결과 중국 대륙의 OCDD의 기여가 높은 것을 볼 때 황사가 발생할 중국대륙으로부터 공기 유입에 의해서 OCDD가 증가하는 원인으로 판단된다.

따라서 부산 지역은 타 지역에 비해서 황사 발생 빈도도 낮을 뿐아니라, 주위에 오염원이 없으며 다른 지역보다 중국으로부터 멀리 떨어진 지역임에도 불구하고, 황사 발생 시 다이옥신 농도 및 패턴에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 황사 발생빈도가 높으며, 중국대륙으로부터 큰 영향을 받는 지역에서는 황사에 의한 다이옥신의 유입에 영향을 더 많이 받을 수 있을 것으로 사료된다.

중국대륙으로부터 황사 유입의과 그에 대한 오염물질의 황사에 대한 영향에 대한 충분한 검토를 위해서는 모니터링 지역의 확대와 중국대륙과 가까운 특정 오염원이 없는 지역의 연구가 필요하다고 생각된다.

또한 황사의 영향은 국내기준인 PM10 150 μ g/m³보다 낮은 분진량에서도 영향을 받고 있으므로 단지 분진량이 아닌 다이옥신과 같은 유해 물질에 의한 안전성 확보를 위해 PM10 기준의 기준 설정의 강화가 필요하며, 실질적인 연구를 바탕으로 환경 영향 및 위해성 평가의 검토가 필요한 것으로 판단된다.

참고문헌

- 김지훈, 김영교, 옥곤, 2002a, 대기 부유분진(TSP)중 다이옥신의 계절적 농도특성. 한국 분석학회 87-93.
- 김지훈, 김동환, 김영교, 김성용, 옥곤, 2002b, 대기 중 다이옥신류의 농도 변화와 가스상-입자상 분배 특성 연구. 한국환경분석학회 131-134.
- 옥곤. 2000년, 황사에묻어오는다이옥신, 중앙일보2000년7월20일1~3면
- 옥곤.2006년,동아시아사막화 • 황사방지를위한한국,몽골,중국,일본국제심포지움,2006년4월3일
- Bumb, R. R.; Crummett, W. B.; Cutie, S. S. et al., 1980 : Trace Chemistries of Fire ; A Source of Chlorinated Dioxins, Science, Vol. 210, p.385-390
- Chow J. C., J. G. Watson, E. M. Fujita, Z. Lu, D. R. Lwson and L. L. Ashbaugh 1994: Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the southern California air quality study, *Atmos. Envir.*, 28(12), 2061-2080
- Chun, Y.S., J.Y.Kim, J.C.Choi, K.O.Boo, S.N.Oh, and M.H.Lee.,2001.characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea, *Atmospheric Enviroment*, 35,2715-2721
- Czuczwa J. M. and Hites R. A., 1986 : Airborne Dioxins and Dibenzofurans ; Sources and Fates, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 20, 95-200
- Czuczwa J. M. and Hites R. A., 1984 : Environmental Fate of

- Combustion-Generated Polychlorinated Dioxins and Furans,
Environ. Sci. Technol., Vol. 18, p.444-450
- Eitzer B. D., Hites R. A., Int. J., Environ. Anal. Chem., 1986, 27, 215
- Hippelein M, Kaupp H, Dorr G, McLachlan MS, Hutzinger O. Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany Part II: Atmospheric concentrations of PCDD/F. *Chemosphere* 1996;32:1605-1616.
- Huiru Li, Jialiang Feng, Guoying Sheng, Senlin Lü, Jiamo Fu, Ping'an Peng, and Ren Man.,2007. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China ,*Chemosphere*
- Kaupp H, Towara J, McLachlan MS. Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in atmospheric particulate matter with respect to particle size. *Atmos Environ* 1994;28:585-593.
- Lohmann R., K.C. Jones, 1998. Dioxins and furans in air and deposition :a review of level, behavior and processes. *Sci. Total Environ.*,219,53-81
- 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
- Liping Yu, Bixian Mai, Xiangzhou Meng, Xinhui Bi, Guoying Sheng, Jiamo Fu and Ping'an Peng.,2006. Particle-bound polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China , *Atmospheric Environment*, 40,96-108

- Mackay, D., Shiu, W. Y., MA, K. C., 1992: Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Lewis Publishing, Michigan, p.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., Lokke H., 1987 ; *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Vol. 14, p.147
- 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*, Vol 6, p.455-459
- Ok G., Suk H.J., Ji S.H., Moon H.B. and Lee H.H., 1988 : Behavior of PCDDs/DFs in fly ash from municipal waste incineration plant, *The Korea Society for Environmental Analysis*, 1(1), 33-40
- 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 Dibenxo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans form Atmosphere, *Organohalogen Compounds*, Vol. 45, p.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*, Vol. 46, p.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
- 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.*, Vol. 27, p2190-2197
- Rappe C., 1984 ; Analysis of Polychlorinated Dioxins and Furans, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, p.78A-90A
- Ryan J. J., 1986 : *Chemosphere*, Vol. 15, p.1585
- Smith R. M., O'Keefe P. W.; Aldous K. M.; Hilkere D.R.; O'Brien J. E., 1983 ; 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in Sediment Samples from Love Canal Storm Sewers and Creeks, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 17, p.6-10
- UNEP, 1999. Dioxin and Furan Inventories: National and Regional Emissions of PCDD/DF, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland
- U.S. EPA., 1984. Health Assessment Document for Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins,
- Wills, J., 2000 ; Steps to solving the global POPs problem. *Organohalogen*

Compounds, 32, P.397-400

Wei-Shan Lee, Guo-Ping Chang-Chien, Lin-Chi Wang, Wen-Jhy Lee, Perng-Jy Tsai, Kuen-Yuh wu, Chien Lin, 2004; Sorce identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city, Environ. Sci. Technol, 38, 4937-4944

