

부산지역 일반대기 중 다이옥신의 인체노출 평가 및 위해성 평가

정태욱[†] · 송복주 · 권동민 · 유흥종

산업환경과

Human Health Risk Assessment of PCDDs/PCDFs in Ambient Air

Jeong Tae-uk[†], Song Bok-ju, Kwon Dong-min and Yoo Pyung-jong

Industrial environment Division

Abstracts

The spatial and temporal distribution characteristics of PCDDs/PCDFs in ambient air by land use such as industrial area, commercial area and residential area were investigated. According to these results, human health risk was assessed with Monte-carlo simulation using Crystall ball 11.1.2.1. The results were as follows :

Spatial and temporal distribution characteristics of PCDDs/PCDFs in ambient air such as industrial area, commercial area, residential area and green area were investigated from 2009 to 2013. Annual mean concentration of PCDDs/PCDFs in 2009 was 0.097 pg-TEQ/Sm³, while that in 2013 was 0.066 pg-TEQ/Sm³ and has decreased by approximately 32 percent in comparison with 2009. PCDDs/PCDFs concentration by land use was the highest in IA(industrial area) with about 0.159 pg-TEQ/Sm³. That in industrial area was followed by commercial area and residential area. In the case of seasonal distribution, PCDDs/PCDFs concentration in winter was about 0.163 pg-TEQ/Sm³ and about over two times higher than that in other seasons.

To assess the health risk by PCDDs/PCDFs exposure in ambient air, uncertainty analysis by Monte-carlo simulation was performed through four step processes such as hazard identification, exposure assessment, dose-response assessment and risk characterization. Monte-carlo simulation was repeated a hundred thousand times using crystal ball 11.1.2.1. Cancer risk in 2009 exceeded the natural risk from the level of 70th percentile, whereas that in 2010 exceeded the natural risk from the level of 80th percentile. At the level of 50th percentile, cancer risk in 2013 has decreased by about 17.9 percent over the past five year. In the case of cancer risk according to the land use, cancer risk in industrial area did not exceed natural risk, 1.0E-06 by the level of 30th percentile and that in commercial and residential area didn't exceed natural risk by the level of 90th percentile. In seasonal risk assessment, cancer risk in winter according to the CTE and RME exposure was about 1.1E-06 and 6.0E-06, respectively that exceeded the natural risk. In the result of Monte-carlo simulation, cancer risk in spring and fall did not exceed the natural risk by the level of 80th percentile but that in winter with higher dioxin concentration exceed the natural risk by the level of 40th percentile.

Key words : PCDDs/PCDFs, ambient air, risk assessment

서 론

다이옥신은 염소를 포함하고 있는 화합물들의 연

소에 의해 생성되거나 제초제 등을 제조하는 과정에서 불순물로 존재하며, 산불, 번개, 화재 또는 화산활동 등 자연적 연소과정에 의해서도 생성된다.

[†] Corresponding author. E-mail : masango48@korea.kr
Tel : +82-51-309-2938, Fax : 82-51-309-2739

이러한 1차 오염원을 통해 오염된 어패류, 육류 및 채소 등의 식품 및 음용수 섭취, 공기흡입, 피부접촉 등 2차 오염원에 의해 오염이 되기도 한다. 이렇게 다양한 배출원으로부터 대기로 배출된 다이옥신은 대기확산 및 침적작용을 통해 토양 및 수계 등 환경 중으로 이동되어 최종적으로 인간 및 생태계에 직접적인 영향을 미치게 된다. 침적작용은 입자상과 가스상 다이옥신의 습식 및 건식침적을 모두 포함하는데, 건식침적의 경우 입자상 다이옥신의 중력침강 및 난류확산에 의한 침강, 그리고 가스상 다이옥신의 지표, 식물 및 수표면에의 분산에 의한 침적이 해당되며, 습식침적의 경우 강우에 용해되거나 강우에 의해 제거되는 입자에 흡착되어 토양이나 수계로 이동에 의한 침적을 말한다. 이러한 침적과정을 통해 토양, 수계 및 식생 등의 매체에 다양한 농도로 분포하게 된다.

다이옥신은 동물실험 결과 급성독성 뿐만 아니라 여러 가지 만성독성을 나타내며, 면역독성, 생식계독성, 최기형성 및 발암성 등을 나타내는 것으로 알려져 있다. 다이옥신은 또한 체중감소, 간장대사장애, 성호르몬이나 갑상선 호르몬 대사 및 콜레스테롤 등 지질대사의 영향 등이 있는 것으로 알려져 있다¹⁾. 또한 1997년 2월 국제암연구센터(International Agency for Research on Cancer ; IARC)에서는 2,3,7,8-TCDD가 강력한 인체 발암물질이라고 발표하였으며, 다이옥신 동족체 중 독성이 가장 높은 2,3,7,8-TCDD의 동물실험 결과와 노출개체군에 대한 역학조사 결과에서도 면역 및 생식기능에 악영향을 주는 것으로 보고되었다²⁾.

따라서 유엔환경계획(UNEP)에서는 다이옥신을 포함한 잔류성유기오염물질로 인하여 초래되는 인체 및 환경에 대한 위해를 감소시키기 위하여 구속력 있는 국제협약인 잔류성유기오염물질 관리에 관한 스톡홀름 협약을 체결하였는데³⁾, 이러한 잔류성

유기오염물질은 독성, 잔류성, 생물농축성 및 장거리 이동성 등의 특징을 갖고 있으며, 독성의 경우 사람과 동물에 대한 발암성을 가지는 것은 물론 불임, 유산, 기형, 신경장애, 위장장애, 간장장애, 호흡기 질환 및 피부질환 등을 일으키며, 잔류성유기오염물질로 선정된 물질 모두 환경호르몬, 즉 내분비계장애물질로 내분비계의 교란으로 인한 갖가지 악영향을 일으킬 수도 있다.

또한 현대사회는 과학기술 발달로 인해 산업구조의 거대화 및 다양화로 수많은 환경유해물질에 노출되고 있으며, 환경의식이 점차 고조되면서 이들 물질의 배출허용기준 및 환경기준의 초과여부 뿐만 아니라 이러한 유해물질에 대한 규제기준 설정 근거로써 유해영향에 대한 정량적 평가가 요구되고 있다. 이러한 요구에 합리적으로 대응할 수 있는 도구가 바로 위해성 평가라고 할 수 있다. 위해성 평가는 식품을 포함한 환경 중 유해물질의 인체 또는 생태계에 미치는 영향을 정량적으로 평가하고자 제시된 방법론으로 대상수용체를 인체로 하는 건강 위해성 평가(health risk assessment)와 생태계로 하는 생태계 위해성 평가(ecological risk assessment)로 나뉘어지며, 위험성 확인, 노출평가, 용량-반응 평가 및 위해도 결정의 4단계를 거쳐 수행된다. 따라서 이러한 위해성 평가를 통해서 환경오염에 대한 피해의 유무, 즉 인과관계를 규명하는 일차적 관심을 벗어나 오염피해의 정도와 심각성을 정량적으로 평가하고, 또한 우리 사회에서 허용될 수 있는 오염수준이 어느 정도인지를 정량적으로 파악할 필요가 있다.

그동안 다이옥신에 대한 관심의 대상은 배출원에서 배출된 다이옥신이 배출허용기준을 초과 여부 및 환경 중에서의 환경기준의 초과 여부였지만 최근에는 다이옥신에 노출됨으로써 발생 가능한 인체 영향에 대한 정량적인 정보를 요구하고 있다. 따라

서 본 연구는 대기 중 다이옥신의 시·공간적 분포 및 이를 결과를 바탕으로 연도별, 지역별 및 계절별 인체 위해성을 결정론적 및 확률론적으로 평가하였다.

재료 및 방법

시료채취 지점 및 방법

본 연구에 사용한 대기시료의 시료채취지점은 Fig. 1과 같이 공업지역 및 상업지역 각 1개 지점 그리고 주거지역 2개 지점 등 총 4개 지점의 시료를 2009년부터 2013년까지 5년간 채취하였으며, 계절별 특성을 파악하기 위해 매년 계절별(1, 4, 7, 10월)로 시료를 채취하였다. 또한 잔류성유기오염물질 공정시험기준에 따라 시료채취 과정에서의 오류를 확인하기 위하여 시료채취하기 직전 현장에서 시료채취용 내부표준물질(^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD, CSS, Wellington, USA)을 PUF의 중심부에 2 ng을 첨가한 다음 시료를 채취하였다⁴⁾.

시료채취장비는 Fig. 2에 나타낸 것처럼 High column air sampler(Sibata, Japan)를 이용하였으

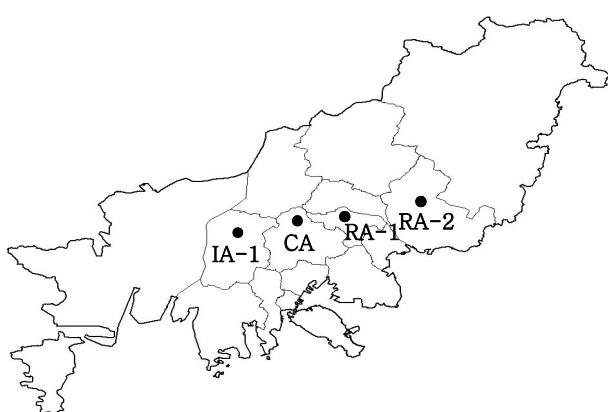


Fig. 1. Sampling sites of ambient air according to the land use.

IA : Industrial area, CA : Commercial area.

RA-1 : Residential area-1, RA-2 : Residential area-2.

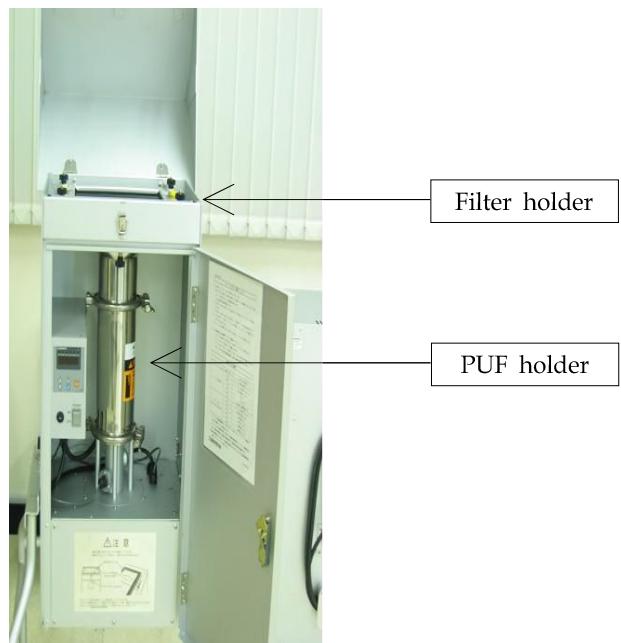


Fig. 2. High column air sampler for sampling of ambient air.

며, 분당 0.7 Sm^3 의 유속으로 48시간 동안 약 2,016 Sm^3 의 공기를 포집하였다. 또한 본 실험에서 사용된 여지는 사용하기 전에 전기 회화로 (Thermolyene, USA)를 이용하여 600 °C에서 약 5 시간 이상 태워서 불순물을 모두 없앤 다음 사용하였으며, PUF(Poly urethane form)는 사용 전에 미리 Acetone(Wako, 다이옥신분석용)을 이용하여 Soxhlet(Sibata, Japan)으로 24시간 동안 추출한 다음 데시케이터에서 건조시킨 후 사용하였다.

분석방법

1) 표준물질 및 시약

본 실험에 사용한 검량선 작성용 표준물질(Calibration standard solution ; CS1, CS2, CS3, CS4 및 CS5), 시료채취용 표준물질(Cleanup standard solution ; ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD), 정제용 표준물질(Labelled compound solution ; ^{13}C -2,3,7,8-TCDF 등 동위원소 15종) 및 기기보정용 표준물질(Internal standard solution ; ^{13}C -1,2,3,4-TCDD 및 ^{13}C -1,2,

3,7,8,9-HxCDD) 등은 Wellington Laboratories Co.(USA) 제품을 사용하였으며, 실험에 사용한 표준물질의 농도는 Table 1 및 2에 나타내었다. 시료채취용 표준물질(^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD, 40 ng/mL)은 원액을 그대로 사용하였으며, 정제용 표준물질(^{13}C -2,3,7,8-TCDF 등 동위원소 15종, 100 - 200

ng/mL)은 Acetone으로 10배 희석하여 사용하였다. 그리고 기기보정용 표준물질(^{13}C -1,2,3,4-TCDD 및 ^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDD, 200 ng/mL)은 nonane 으로 10배 희석하여 사용하였다.

사용한 유기용매는 n-hexane, dichloromethane, toluene, acetone 및 nonane 등으로 모두 다이옥

Table 1. The concentration of PCDDs/PCDFs in calibration standard solutions

	Congeners	Concentration(ng/mL)				
		CS 1	CS 2	CS 3	CS 4	CS 5
Native Compound	2,3,7,8-TCDF	0.5	2	10	40	200
	1,2,3,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
	2,3,4,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
	OCDF	5.0	20	100	400	2000
	2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
	1,2,3,7,8-PeCDD	2.5	10	50	200	1000
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.5	10	50	200	1000
	OCDD	5.0	20	100	400	2000
Labelled Compound	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	200	200	200	200	200
Cleanup Standard	$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
Internal Standard	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100

Table 2. The concentration of PCDDs/PCDFs in internal standard solutions

Standard type	Addition time	Compounds	Concentration (ng/mL)
Sampling standard (EPA-1613CSS, Wellington)	before sampling	$^{37}\text{C}_4\text{-}2,3,7,8\text{-TCDD}$	40
Cleanup standard (EPA-1613LCS, Wellington)	before cleanup	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}2,3,7,8\text{-TCDF}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,7,8\text{-PeCDF}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}2,3,4,7,8\text{-PeCDF}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,7,8\text{-HxCDF}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,6,7,8\text{-HxCDF}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}2,3,4,6,7,8\text{-HxCDF}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,7,8,9\text{-HxCDF}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDF}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,7,8,9\text{-HpCDF}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}2,3,7,8\text{-TCDD}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,7,8\text{-PeCDD}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,7,8\text{-HxCDD}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,6,7,8\text{-HxCDD}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDD}$	100
		$^{13}\text{C}_{12}\text{-OCDD}$	
Internal standard (Syringe addition, EPA-1613ISS, Wellington)	before instrument analysis	$^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,4\text{-TCDD}$ $^{13}\text{C}_{12}\text{-}1,2,3,7,8,9\text{-HxCDD}$	200

신 분석용을 사용하였으며, 다이옥신 분석용이 없는 경우는 ultra-resi급을 사용하였다. 그리고 본 실험에 사용한 충진제로는 Silica gel(Merck, 70 - 230 mesh ASTM) 및 Alumina(Merck, 활성도 I, basic, 70 - 230 mesh ASTM)을 사용하였으며, Silica gel의 경우 사용 전에 dichloromethane으로 세척을 한 후 dry oven(Eyela, Japan)을 이용하여 180 °C에서 overnight한 다음 진공 데시케이터에 보관하여 사용하였으며, Alumina는 전기회화로(Thermolyne, USA)를 이용하여 600 °C에서 24시간 이상 활성화 시킨 다음 130 °C에서 보관하여 사용하였다.

2) 추출 및 정제

다이옥신 분석방법은 잔류성유기오염물질 공정시험기준⁴⁾, US-EPA method 1613⁵⁾ 방법에 준하여

분석하였으며, 그 개략도는 Fig. 3과 같다.

시료채취에 사용했던 여지 및 PUF는 Toluene을 사용하여 soxhlet 추출하였으며, 매초 1방울의 속도로 24시간 이상을 추출하였다. 추출한 시료는 회전증발농축기를 이용하여 약 1 - 2 mL까지 농축한 다음 다층 실리카겔 칼럼에 통과시켜 불순물을 제거하였다. 다층 실리카겔 칼럼은 안지름 15 mm, 길이 300 mm의 정제용 칼럼에 바닥을 유리섬유로 막은 다음 무수황산나트륨을 약 10 mm 두께로 넣은 후 활성실리카겔 0.9 g, 염기성 실리카겔 3 g, 활성실리카겔 0.9 g, 44 % 산성실리카겔 4.5 g, 22 % 산성실리카겔 6 g, 활성실리카겔 0.9 g, 10 % 질산은 실리카겔 3 g, 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 충진하여 제조하였다. 다층 실리카겔 칼럼에 시료를 주입한 후 n-hexane 150 mL를 2.5 mL/min의 속도로 용출시켜 이 용출액을 알루미나 칼럼 정제

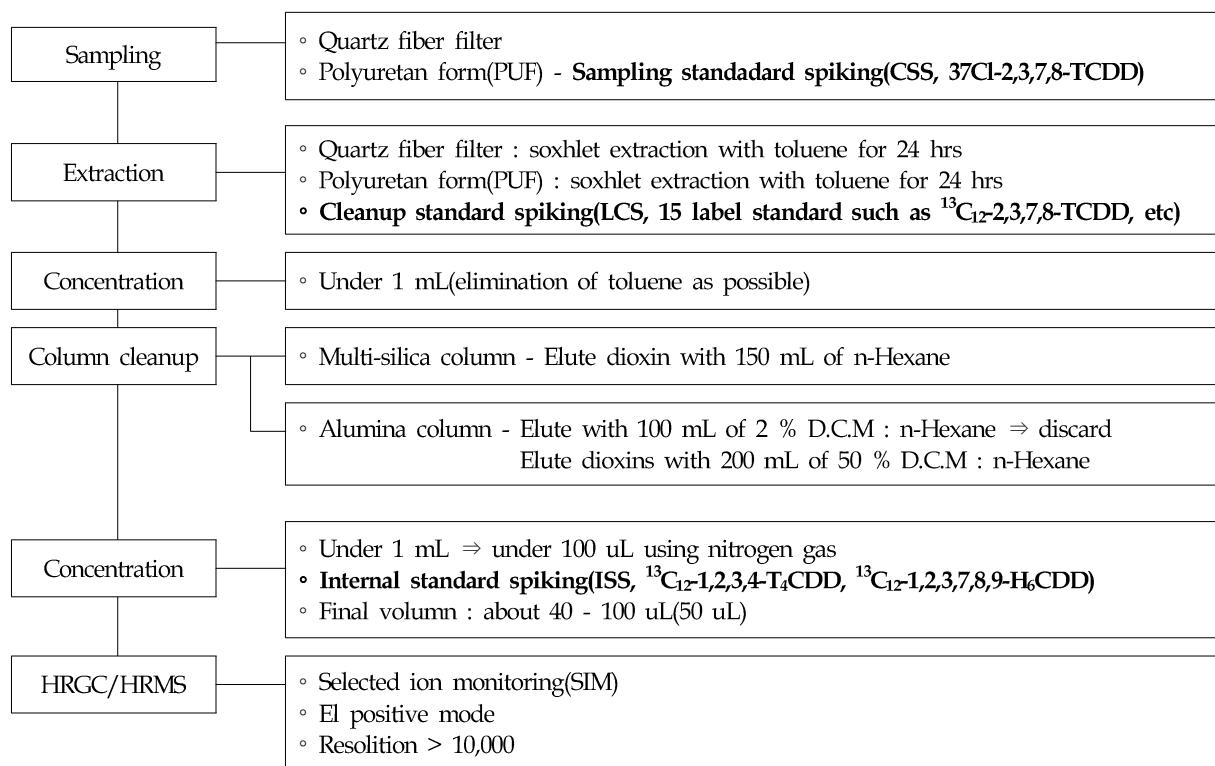


Fig. 3. Flow chart for dioxin analysis in ambient air.

용으로 사용하였다. 다층 실리카 칼럼을 통해 용출된 용출액을 약 1 - 2 mL까지 농축한 다음 바닥을 유리섬유로 막은 안지름 15 mm, 길이 300 mm의 정제용 칼럼에 활성알루미나 10 g 및 무수황산나트륨 2 g을 순차적으로 충진한 알루미나 칼럼에 주입하였다. Dichloromethane이 2 % 함유된 n-hexane 100 mL를 2.5 mL/min의 속도로 용출하고 이 용출액은 별도로 보관하였다. 이어서 dichloromethane이 50 % 함유된 n-hexane 150 mL를 2.5 mL/min의 속도로 용출시켜 이 용출액을 기기분석에 사용하였다.

3) 기기분석

정제가 끝난 시료는 HRGC/HRMS 분석용 vial에 옮겨 internal standard(syringe additional standard)를 주입한 후 최종농축액을 약 40 - 100 μ L으로 조제하여 HRGC/HRMS(HP 6890, Autospec

Ultima)를 사용하여 분해능 10,000 이상의 조건으로 조절한 다음 기기분석을 수행하였으며, 기기분석 조건은 Table 3 및 4에 나타내었다. 또한 분석하고자 하는 이온은 각 동족체마다 2개의 선택이온(selected ion), 즉 M/M+2 또는 M+2/M+4를 사용하였으며, 동위체의 면적비에 대하여 $\pm 15\%$ 이내에 있는 물질만 정량하였다.

다이옥신의 정량은 동위원소로 치환된 내부표준물질을 이용한 내부표준분석법 및 상대감도계수(RRF ; Relative response factor)법에 의해 정량하였다. 시료분석 전 5단계의 표준물질을 분석하여 각 선택이온에 대한 크로마토그램을 작성하여 각 표준물질의 피크면적과 이에 대응하는 동위원소로 치환된 내부표준물질의 피크 면적으로 상대감도계수(RRF)를 아래와 같이 구하였다.

$$RRF = \frac{(A_{1n} + A_{2n})}{(A_{1l} + A_{2l})} \times \frac{C_l}{C_n}$$

Table 3. The conditions of gas chromatography

Descriptor	Condition	
	4 – 6 chlorinated congeners	7 – 8 chlorinated congeners
Instrument	HP 6890	HP 6890
Column	SP-2331 (60 m×0.25 mm ID×0.2 um thickness)	DB-5MS (60 m×0.25 mm ID×0.2 um thickness)
Carrier gas	Helium 1.0 mL/min	Helium 1.0 mL/min
Injection mode	Splitless mode	Splitless mode
Inlet temp.	260 °C	280 °C
Oven ramping	Initial temp. 100 °C(5 min.) 20 °C/min. → 200 °C(7 min.) 5 °C/min. → 260 °C(36 min.) 10 °C/min. → 270 °C(2 min.)	Initial temp. 160 °C(1 min.) 2 °C/min. → 220 °C(15 min.) 5 °C/min. → 290 °C(10 min.) 10 °C/min. → 300 °C(7 min.)
Injection volume	1 uL	1 uL

Table 4. The conditions of mass spectrometry

Descriptor	Condition
Instrument	Autospec Ultima
Source temp.	260 °C
Electron energy	35 eV
Resolution	> 10,000(at 10 % valley)
Ionization mode	Electron Ionization Positive Mode(EI ⁺)
Selected Ion Mode(SIM)	M and M+2 or M+2 and M+4
Interface temp.	
– Capillary line 1	260 °C
– Capillary line 2	260 °C
– Re-entrant	260 °C
– PFK septum	160 °C

A1_n, A2_n: 표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

A1_I, A2_I: 정량용 표준물질에 첨가된 내부표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

C: 정량용 표준물질에 첨가된 내부표준물질의 농도

C_n: 정량용 표준물질의 농도

위 식에 의해 농도별 상대감도계수(RRF)값을 구한 다음 아래 식에 의해 평균 상대감도계수(RRF_{avg.})와 상대표준편차(RSD)를 계산하였다.

농도별 상대감도계수 값에 대한 상대표준편차가 ±15 % 이내인 경우는 평균 상대감도계수를 사용하여 시료를 정량하고, ±15 %를 초과하면 모든 검정 곡선 표준용액을 다시 측정하여 새로운 평균 상대감도계수를 구하였다.

시료물질의 정량은 검출된 분석물질과 동위원소 치환 내부표준물질의 상대비율로 정량하는 동위원소회석법으로 하였으며, 이렇게 정량된 각 물질들에 Table 6에 나타낸 독성등가계수(TEF)를 곱한 다음 모두 더한 값을 최종 농도로 하였다.

$$RRF_{avg.} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - RRF_{avg.})^2}{n-1}}$$

$$RSD = \frac{SD}{RRF_{avg.}} \times 100$$

Table 5. International toxic equivalent factor of PCDDs/PCDFs

Congeners	I-TEF ¹⁾	Congeners	I-TEF
2,3,7,8-TCDF	0.1	2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	OCDD	0.001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01		
OCDF	0.001		

¹⁾I-TEF : International toxic equivalent factor

$$C = \frac{(A1_s + A2_s)}{(A1_i + A2i)} \times \frac{I_i}{RRF} \times \frac{1}{V}$$

C: 시료 중 농도(pg/g 또는 ng/g)

A1_s, A2_s: 시료에 함유된 이성체의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

A1_i, A2_i: A1s와 A2s에 대응하는 시료에 첨가된 내부 표준물질의 1, 2차 선택이온의 피크 면적

I_i: 시료에 첨가된 내부표준물질의 양(pg 또는 ng)

RRF: 상대감도계수

V: 표준상태에서의 시료량(g)

위해성 평가

본 연구에서 수행한 위해성 평가는 일반대기 4개 지점의 다이옥신 농도를 이용하였고, 결정론적 위해성 평가 뿐만 아니라 노출 변수에 대해서도 확률론적 분포값을 사용하였으며, 확률론적 위해성 평가(Probabilistic risk assessment, PRA)를 수행하기 위하여 Yukie 등⁶⁾ 및 Bansidhar 등⁷⁾이 사용한 방법과 동일한 방법으로 Monte-carlo simulation을 사용하였다. Monte-carlo simulation은 Crystall ball 11.1.2.1을 사용하여 100,000번의 시뮬레이션을 수행하였다.

단일 위해도 평가는 중간값(CTE, Central tendency exposure), 평균값(mean exposure) 및 95 % UCL(Upper confidence level)값인 RME

(Resonable maximum exposure)값을 이용하여 위해성 평가를 수행하였으며, 확률론적 위해성 평가는 검출된 전체 농도 범위를 이용하여 Monte-carlo simulation을 수행하여 위해도 범위와 발생 확률에 대한 결과값을 구하였다.

위해도 평가는 위험성 확인(Hazard identification), 노출 평가(Exposure assessment), 용-량-반응 평가(Dose-response assessment) 및 위해성 결정(Risk characteristics)의 4단계의 과정을 거쳐 수행하였다.

1) 위험성 확인

위험성 확인은 대상물질이 인체에 유해한 결과를 초래하는지 아닌지를 정성적으로 평가하는 단계이며, 기존에 연구된 역학자료, 독성자료, *in vivo* 및 *in vitro* 실험자료, 물리화학적 성질에 의한 실험자료 등을 종합하여 평가한다. 이 단계에서는 Table 6의 EPA와 IARC의 발암분류표를 주로 이용하며, 다이옥신의 경우 IARC에서는 Group 1로, EPA에서는 A 그룹으로 분류하고 있다.

2) 인체 노출평가

노출평가(exposure assessment)는 위험성이 확인된 어떤 물질에 대해서 여러 가지 환경매체들과

Table 6. The carcinogenic classification of IARC and US-EPA

IARC ¹⁾		US-EPA ²⁾	
Group 1	Carcinogenic to human	A	Human carcinogen
		B	Probable human carcinogen
Group 2A	Probably carcinogenic to human	B1	Indicates limited human evidence
		B2	Indicates sufficient evidence in animal & inadequate or no evidence in human
Group 2B	Possible human carcinogen	C	Possible human carcinogen
Group 3	Not classifiable as to its carcinogenicity to human	D	Not classifiable as to human carcinogenicity
Group 4	Evidence of probably carcinogenicity to humans	E	Evidence of non-carcinogenicity for human

¹⁾IARC : International Agency for Research on Cancer²⁾US-EPA : United State Environment Protection Agency

의 접촉을 통해서 얼마만큼 노출되고 있는지 또는 앞으로 노출이 예상되는지를 정량적으로 파악하는 단계이다. 연구대상 지역 주민들은 오염된 토양의 경구흡입, 피부접촉 및 토양증기의 흡입, 대기로 인한 흡입, 물의 섭취 및 물의 휘발에 의한 호흡 및 피부접촉 등에 의해 다이옥신의 유해성에 노출될 수 있으나, 대기로 인한 흡입 외에는 거의 무시할 수준이므로⁸⁾ 본 연구에서는 대기 호흡에 따른 인체 노출평가만 수행하였으며, 노출 경로별 노출량 산정 수식 및 위해성 평가를 위한 인체 노출계수는 Table 7 및 Table 8과 같다⁹⁾.

3) 용량-반응평가(Dose-Response Assessment)

용량-반응평가는 어떤 유해물질의 특정농도에 노출되었을 경우 인체에 유해한 영향을 미치는 확률이 어느 정도인가를 정량적으로 결정하는 단계로써, 일반적으로 역학연구, 제한된 인체실험연구, *in vivo* 및 *in vitro* 실험, 독성실험 및 여러 가지 동물실험 등의 자료가 이용된다. 용량-반응평가의 최종 결과인 발암잠재력(Cancer Potency Factor ; CPF)은 다이옥신의 위해성 평가 결과에 가장 크게

영향을 미치는 요인으로써, 용량-반응 곡선에서 기울기 또는 선형계수의 95 % 상한값으로 단위 노출용량(mg/kg/day)당 초과발암확률을 의미한다. 본 연구에서 사용한 발암잠재력은 Table 9 와 같은 과정에서 얻어진 값을 기하평균한 1.56×10^{-4} (pg-TEQ/kg/day)⁻¹을 사용하였으며, 이 값은 US-EPA에서 1985년 제시한 값으로, 국내 위해성 평가시 대부분 이 값을 적용시키고 있다¹⁰⁾.

4) 위해도 결정

다이옥신은 IARC와 US-EPA에서 각각 Group 1과 A 그룹으로 분류한 발암물질이므로 위해도 결정은 아래 식처럼 노출평가에서 구한 LADD값과 용량-반응평가에서 구한 CPF값을 곱한 발암 위해도(Cancer risk, CR)값으로 위해도 결정을 하였다. 단일값을 적용한 단일 위해도 평가결과와 위해성 평가의 각 단계에서 발생할 수 있는 불확실성을 감소시키기 위한 확률론적 위해성 평가를 비교하였으며, 확률론적 위해성 평가를 위해서 Monte-carlo simulation을 사용하였다. Monte-carlo simulation은 Crystall ball 11.1.2.1을 이용

Table 7. Exposure amount assessment formula by exposure route

Matrix	Contact	Formular	Note
Ambient air	Inhalation	$LADD = \frac{C_{air} \times IR \times EF \times EP}{BW \times LE \times 365}$	

LADD : Lifetime average daily dose(pg-TEQ/kg/day)

 C_{soil} : Concentration in soil(pg-TEQ/g) C_{air} : Concentration in air(pg-TEQ/ Sm^3)

DIA : Daily intake amount(mg/day)

 C_{vapor} : Concentration of vapor(g/ m^3)AF : Adherence factor(mg/cm^2)SA : Surface area of skin(cm^2)IR : Inhalation rate(m^3/day)

EF : Exposure frequency(day/year)

EP : Exposure period(year)

BW : Body weight(kg)

LE : Life expectancy(year)

Table 8. Exposure factor for exposure assessment

Variable	Distribution form	Factors
Concentration	depend on TEQ values	-
Daily respiratory amount	normal distribution	mean 13 m^3/day (S.D 0.9)
Exposure frequency	point	365 day
Exposure period	point	25 year
Body weight	normal distribution	mean 62 kg(S.D 8.8)
Life expectation	Point	total 75, carcinogen 70

하여 100,000번의 모의실험을 수행하였다.

$$CR = LADD \times CPF$$

CR : Cancer risk

LADD : Lifetime average daily dose

CPF : Carcinogenic potency factor

평균 다이옥신 농도가 약 0.097 pg-TEQ/ Sm^3 이었으며, 가장 낮았던 2012년에는 0.059 pg-TEQ/ Sm^3 으로 2009년에 비하여 약 39.2 %가 감소하였으며, 환경기준인 0.6 pg-TEQ/ Sm^3 의 약 9.8 % 수준으로 미미하였다. 이는 2008년부터 「잔류성유기 오염물질 관리법」의 시행으로 전반적으로 소작장을 비롯한 다이옥신 배출원에서의 배출가스 규제 등 배출원 관리가 시작되면서 대기 환경 중에서의 다이옥신 농도가 점차 감소 추세에 있는 것으로 판단되었다.

결과 및 고찰

대기환경 중 다이옥신의 시·공간적 분포특성

1) 연평균 다이옥신 농도

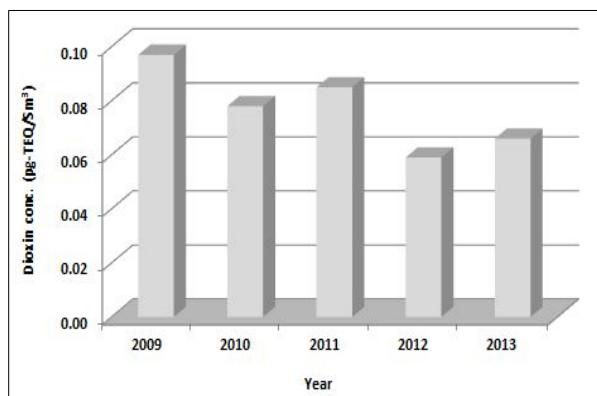
「국토의 계획 및 이용에 관한 법률」에 따른 용도 지역별로 공업지역 및 상업지역 각 1개 지점, 주거 지역 2개 지점 등 총 4개 지점 전체의 연평균 다이옥신 농도변화는 Fig. 4와 같다. 2009년의 경우 연

2) 지역별 다이옥신 농도분포

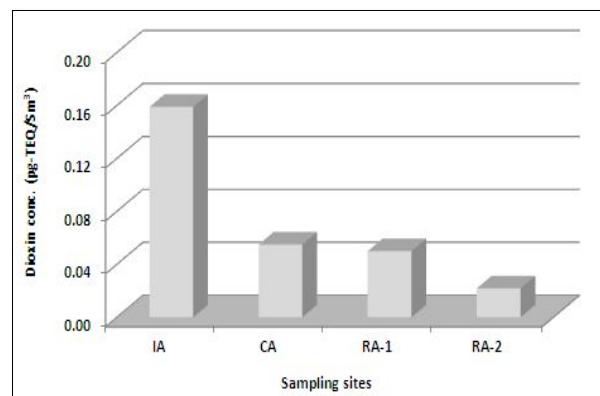
용도지역별 4개 지점의 5년간 평균 다이옥신 농도는 Fig. 5와 같다. 공업지역이 평균 0.159 pg-

Table 9. Comparison of cancer potencies(Q_1^*) in animal bioassay

Experiment material			Occurrence part of tumor	Estimation of Cancer potency Q_1^* (mg/kg/day) ⁻¹			
Institution & researcher	Laboratory animal	Injection route		Researcher	Application model	Cancer potency Q_1^*	
Dow chemical company Kosiba et al (1978)	Sprague Dawely rats	male	Oral administration	Tongue Nasal Turbinate/hard palate	Kosiba	multistage 1.47×10^4	
		female		Liver, Lung hard palate or nasal turbinate	Squire	multistage 1.73×10^4	
	Osborne mendel rats	female	Oral administration		Kosiba (1978)	multistage -unadjusted -adjusted for early death $8.98 \times 10^4 - 2.52 \times 10^5$ 1.51×10^5	
		male			Squire (1980)	multistage -unadjusted -adjusted for early death 4.25×10^5 1.61×10^5	
NCI (1980)	B6C3F1 mice	female	Oral administration	Liver neoplastic nodules or heptaocellular carcinoma		multistage 3.28×10^4	
		male	Oral administration	Heptaocellular carcinoma		multistage 7.52×10^4	
	female	Oral administration	Subcutaneous tissue fibrosarcoma, leukemia hepatopoietic system lymphoma liver-heptatocellular carcinomas			multistage 4.56×10^4	
EPA consideration			The geometric means of Kocica et al(1978) & Squire(1980)'s results			1.56×10^5	

**Fig. 4.** Annual variations of PCDDs/PCDFs concentration in ambient air.

TEQ/ Sm^3 으로 가장 높았으나, 환경기준 대비 약 26.5 % 수준이었으며, 그 다음으로는 상업지역, 주거지역 순으로 높았다. 다이옥신 배출원이 산재해 있는 공업지역에서의 다이옥신 농도가 다른 지역에

**Fig. 5.** Mean concentration of PCDDs/PCDFs in ambient air by sampling sites.

IA : Industrial area, CA : Commercial area.
RA-1 : Residential area-1, RA-2 : Residential area-2.

비해 상대적으로 높았으며, 고정오염원이 거의 없는 상업지역 및 주거지역의 경우에는 상대적으로

다이옥신 농도가 낮은 것으로 나타났다. 다이옥신 농도가 가장 낮은 주거지역 RA-2 지점의 경우 $0.022 \text{ pg-TEQ}/\text{Sm}^3$ 으로 농도가 가장 높은 공업지역 IA 지점의 약 13.8 % 수준이었으며, 환경기준 대비 3.7 % 수준으로 매우 미미한 수준이었다. 이러한 결과는 Chang 등¹¹⁾의 북타이완의 대기 중 다이옥신 농도가 $0.091 - 0.271 \text{ pg-TEQ}/\text{Sm}^3$ 로 보고한 연구결과와 비슷한 경향이었으며, Huiru 등¹²⁾의 연구결과에서도 본 연구결과와 마찬가지로 공장이 다이옥신 오염에 있어서 가장 중요한 역할을 한다고 하였다. 그러나 박 등¹³⁾은 본 연구결과와는 달리 대도시 주거지역에서의 대기 중 다이옥신이 소도시 공업지역보다 더 높게 검출되었고, 이에 따라 대기 중 다이옥신 농도는 용도지역별이 아닌 도시 규모와 좀 더 유의성이 있는 것으로 보고하고 있다. 또한 환경대기 시료는 시료채취 당시의 기상조건 및 배출시설의 가동상태 등에 따라 다이옥신 농도 차이가 많이 난다는 보고도 있다¹⁴⁾. 따라서 대기 중 다이옥신 농도는 다이옥신 배출원, 도시규모, 기상상태 등에 따라 달라질 수 있으므로 다양한 접근이 필요한 것으로 판단되었다.

3) 계절별 다이옥신 농도분포

용도지역별 4개 지점 전체에 대한 5년간의 평균 계절별 분포는 Fig. 6과 같다. 겨울철 평균 다이옥신 농도는 약 $0.163 \text{ pg-TEQ}/\text{Sm}^3$ 으로 다른 계절에 비해 약 $2.6 - 4.0$ 배 정도 높았으나, 환경기준 대비 약 27.2 % 수준이었다. Krauthacker 등¹⁵⁾은 본 연구결과와 마찬가지로 여름철에 비해 겨울철 대기 중 다이옥신 농도가 더 높다고 보고하였으며, 또한 Lohmann 등¹⁶⁾ 및 Ogura 등¹⁷⁾은 대기 중의 다이옥신의 양이 계절적으로 차이가 나는 것은 겨울철 난방연료의 사용량 증가와 겨울철 대기의 역전현상

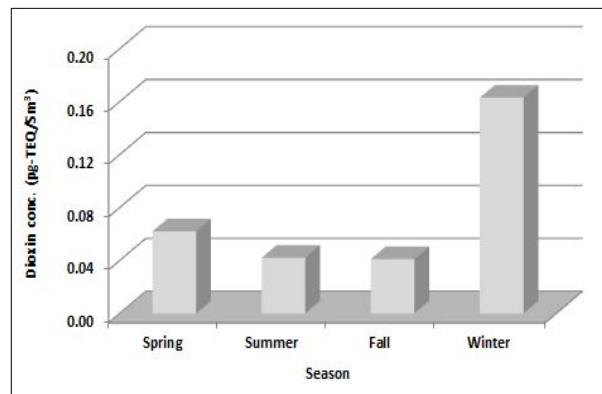


Fig. 6. Seasonal variations of PCDDs/PCDFs concentration in ambient air.

발생 그리고 여름철에 발생하는 광분해 및 OH- 라디칼과의 반응에 의한 감소반응 등에 의한 것이라고 보고하였다. 또한 문 등¹⁸⁾ 및 Chang 등^{11,19)}은 온도, 강우량, 풍속, 상대습도 및 대기압 등 기상요인들이 계절적 변동의 가장 큰 요인이라고 하였다.

대기 중 다이옥신 노출에 의한 인체위해성 평가

1) 연도별 대기 중 다이옥신 노출에 의한 인체 위해성 평가

(1) 연도별 대기 중 다이옥신에 의한 인체 노출평가

용도지역별 4개 지점 전체에 대한 연도별 대기 중 다이옥신 농도분포는 Fig. 7에 나타내었으며, 2009년에서 2013년 모두 왼쪽으로 치우친 log-normal 분포를 나타내었다. 각 연도별 최소농도, 최대농도 및 평균농도는 Table 10과 같다.

이러한 결과를 바탕으로 4개 지점 전체의 연도별 대기 중 다이옥신 농도분포에 따른 일일평균인체노출량(LADD ; Life Average Daily Dose)을 단일추정치에 의한 노출평가와 확률론적 노출평가를 비교한 결과를 Table 11에 나타내었다. 단일 추정치 중 CTE 노출의 경우 2009년 $2.2\text{E}-03 \text{ pg-TEQ/kg/day}$ 에서 2013년 $3.8\text{E}-03 \text{ pg-TEQ/kg/day}$ 으로 약간 증가하였으나, Mean 노출 및 RME

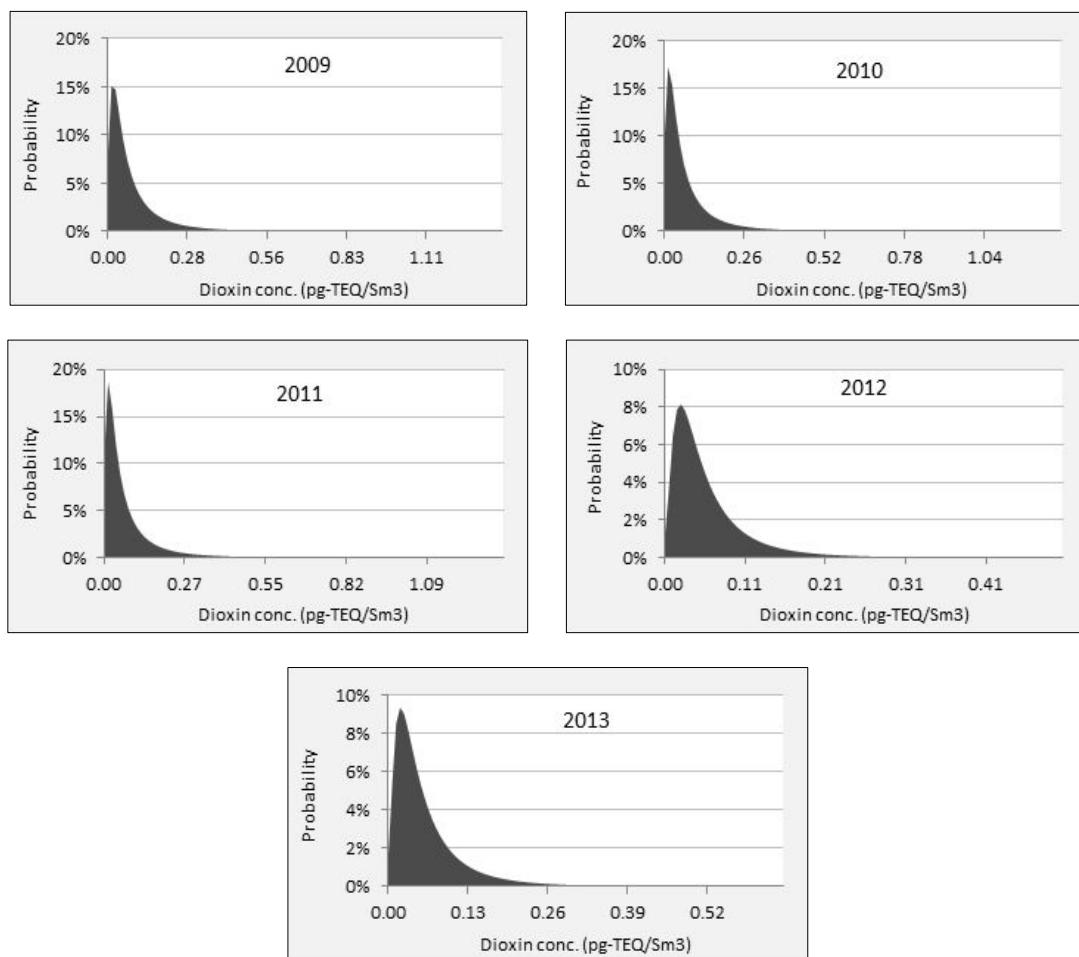


Fig. 7. The lognormal distribution of PCDDs/PCDFs concentration in ambient air according to the year.

Table 10. The distribution of PCDDs/PCDFs concentration in ambient air according to the year

Year	Dioxin concentration (pg-TEQ/Sm ³)			
	min.	max.	mean	S.D.
2009	0.009	0.515	0.097	0.133
2010	0.010	0.520	0.078	0.123
2011	0.003	0.515	0.085	0.127
2012	0.013	0.211	0.059	0.056
2013	0.014	0.282	0.066	0.068

노출의 경우 2009년 각각 약 7.3E-03 및 2.1E-02 pg-TEQ/kg/day에서 2013년 각각 약 4.9E-03 및 1.3E-03 pg-TEQ/kg/day으로 2009년 대비 각각 약 32.9 및 38.1 % 감소하였다.

Monte-carlo simulation 결과 50th percentile

기준으로 볼 때 2009년 4.3E-03 pg-TEQ/kg/day에서 2013년 3.5E-03 pg-TEQ/kg/day으로 2009년 대비 약 18.6 % 감소한 것으로 나타났다. 이는 2008년부터 「잔류성유기오염물질 관리법」의 시행으로 다이옥신 배출원 관리가 체계적으로 되면서

Table 11. Comparison of Lifetime average daily dose(LADD) between single-estimated point and Monte-carlo simulation by respiration according to the year
(unit : pg-TEQ/kg/day)

		2009	2010	2011	2012	2013
Single-Estimated point	CTE ¹⁾	2.2E-03	3.1E-03	2.6E-03	3.1E-03	3.8E-03
	Mean	7.3E-03	5.8E-03	6.4E-03	4.4E-03	4.9E-03
	RME ²⁾	2.1E-02	1.6E-02	2.1E-02	1.3E-02	1.3E-02
Monte-carlo simulation	0 %	3.0E-05	1.0E-04	1.3E-04	2.6E-04	1.6E-04
	10 %	1.1E-03	9.1E-04	8.5E-04	1.2E-03	1.1E-03
	20 %	1.8E-03	1.5E-03	1.3E-03	1.7E-03	1.7E-03
	30 %	2.5E-03	2.1E-03	1.9E-03	2.2E-03	2.2E-03
	40 %	3.3E-03	2.7E-03	2.7E-03	2.6E-03	2.7E-03
	50 %	4.3E-03	3.5E-03	3.6E-03	3.4E-03	3.5E-03
	60 %	5.6E-03	4.6E-03	4.8E-03	4.0E-03	4.2E-03
	70 %	7.4E-03	6.1E-03	6.1E-03	5.0E-03	5.5E-03
	80 %	1.0E-02	8.3E-03	9.0E-03	6.5E-03	7.6E-03
	90 %	1.6E-02	1.4E-02	1.6E-02	9.1E-03	1.1E-02
	100 %	4.7E-01	1.0E-01	1.9E-01	3.5E-02	5.4E-02

¹⁾CTE : Central tendency exposure

²⁾RME : Reasonable maximum exposure

대기로 배출되는 다이옥신의 양이 점차 감소하고 있기 때문인 것으로 판단되었다.

(2) 연도별 대기 중 다이옥신 노출에 의한 인체 위해성 평가

2009년부터 2013년까지 5년간 용도지역별 4개 지점 전체의 연도별 대기 중 다이옥신 농도를 이용해서 단일추정치 및 Monte-carlo simulation을 이용한 확률론적 발암위해도를 산정한 결과는 Fig. 8 및 Table 12에 나타내었다. 단일추정치에 의한 발암위해도 평가 결과 CTE 노출의 경우 2009년부터 2013년까지의 발암위해도가 3.4E-07 - 6.0E-07의 범위로써 자연위해도인 1.0E-06을 초과하지 않았으며, Mean 노출시에는 2009년을 제외하고는 자연위해도를 초과하지 않았다. RME 노출시에는 3.3E-06 - 2.0E-06의 범위로 자연위해도인 10^6 은 초과하였으나 허용위해도인 1.0E-05는 초과하지 않았다.

Monte-carlo simulation 결과 2009년에는 70th percentile부터 자연위해도를 초과하였으나, 2010년에는 약 80th percentile부터 자연위해도를 초과

하여 다이옥신에 의한 인체 위해도 수준은 점차 감소하는 것으로 나타났으며, 50th percentiles 기준으로 볼 때 2009년 대비 2013년에는 약 17.9 % 가 감소하는 것으로 나타났다. 또한 2012년부터는 100th percentile까지도 환경위해도인 1.0E-05를 초과하지 않아 대기호흡에 따른 다이옥신의 발암위해도는 매우 미미한 것으로 판단되었다.

2) 지역별 대기 중 다이옥신 노출에 의한 인체 위해성 평가

(1) 지역별 대기 중 다이옥신에 의한 인체 노출평가

용도지역별 4개 지점에 대한 2009년부터 2013년 까지의 5년간 평균 대기 중 다이옥신 농도분포는 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 4개 지점 모두 원쪽으로 치우친 lognormal 분포를 나타내었으며, 각 지점 별 최소농도, 최대농도 및 평균농도는 Table 13과 같다.

이러한 결과를 바탕으로 용도지역별 대기 중 다이옥신 농도분포에 따른 일일평균인체노출량

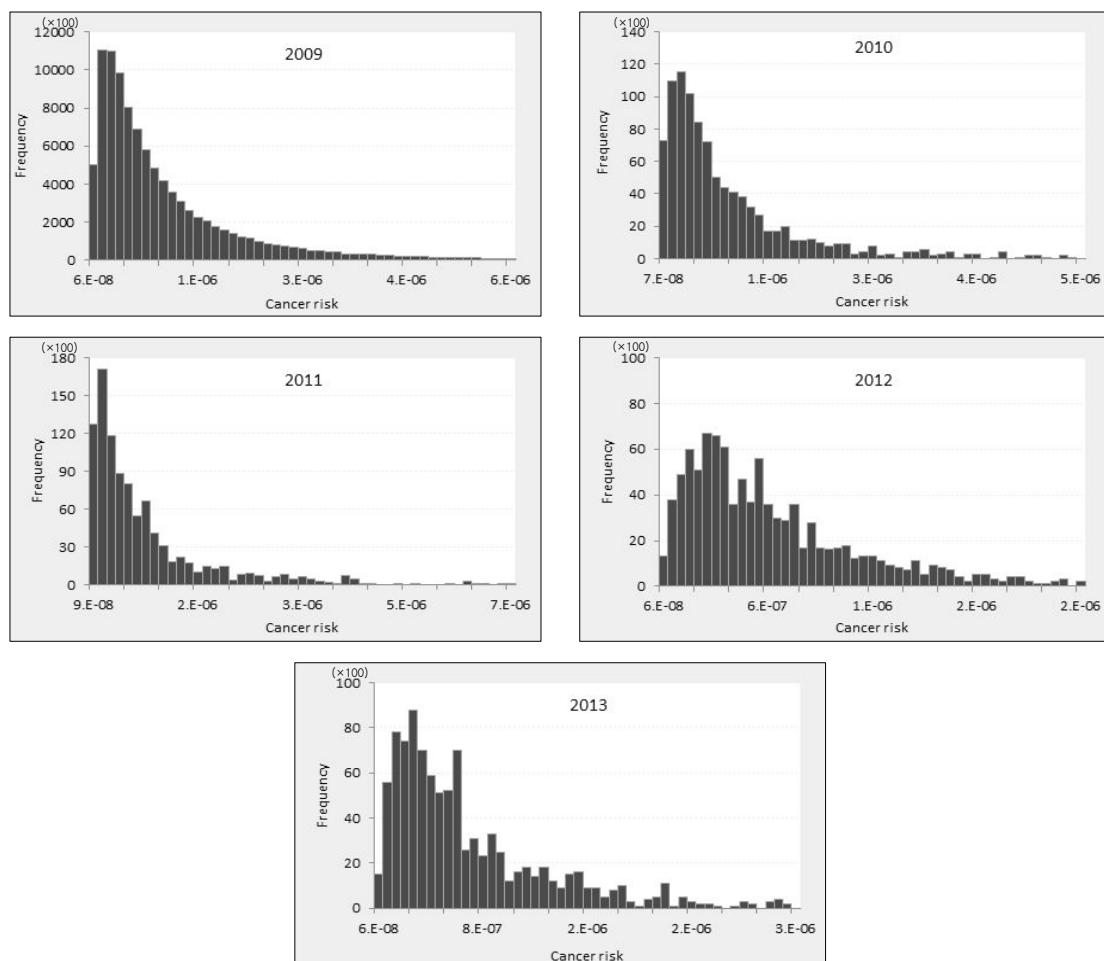


Fig. 8. Cancer risk by respiration according to the year.

Table 12. Comparison of cancer risk between single-estimated point and Monte-carlo simulation by respiration

		2009	2010	2011	2012	2013
Single-Estimated point	CTE ¹⁾	3.4E-07	4.9E-07	4.1E-07	4.8E-07	6.0E-07
	Mean	1.1E-06	9.1E-07	9.9E-07	6.9E-07	7.7E-07
	RME ²⁾	3.3E-06	2.5E-06	3.3E-06	2.0E-06	2.0E-06
Monte-carlo simulation	0 %	4.8E-09	1.6E-08	2.1E-08	4.0E-08	2.4E-08
	10 %	1.8E-07	1.4E-07	1.3E-07	1.8E-07	1.8E-07
	20 %	2.8E-07	2.3E-07	2.0E-07	2.6E-07	2.7E-07
	30 %	3.9E-07	3.2E-07	2.9E-07	3.4E-07	3.4E-07
	40 %	5.1E-07	4.2E-07	4.1E-07	4.1E-07	4.3E-07
	50 %	6.7E-07	5.5E-07	5.5E-07	5.3E-07	5.5E-07
	60 %	8.7E-07	7.1E-07	7.4E-07	6.3E-07	6.5E-07
	70 %	1.2E-06	9.5E-07	9.6E-07	7.8E-07	8.7E-07
	80 %	1.6E-06	1.3E-06	1.4E-06	1.0E-06	1.2E-06
	90 %	2.5E-06	2.1E-06	2.5E-06	1.4E-06	1.7E-06
	100 %	7.4E-05	1.6E-05	2.9E-05	5.4E-06	8.4E-06

¹⁾CTE : Central tendency exposure²⁾RME : Reasonable maximum exposure

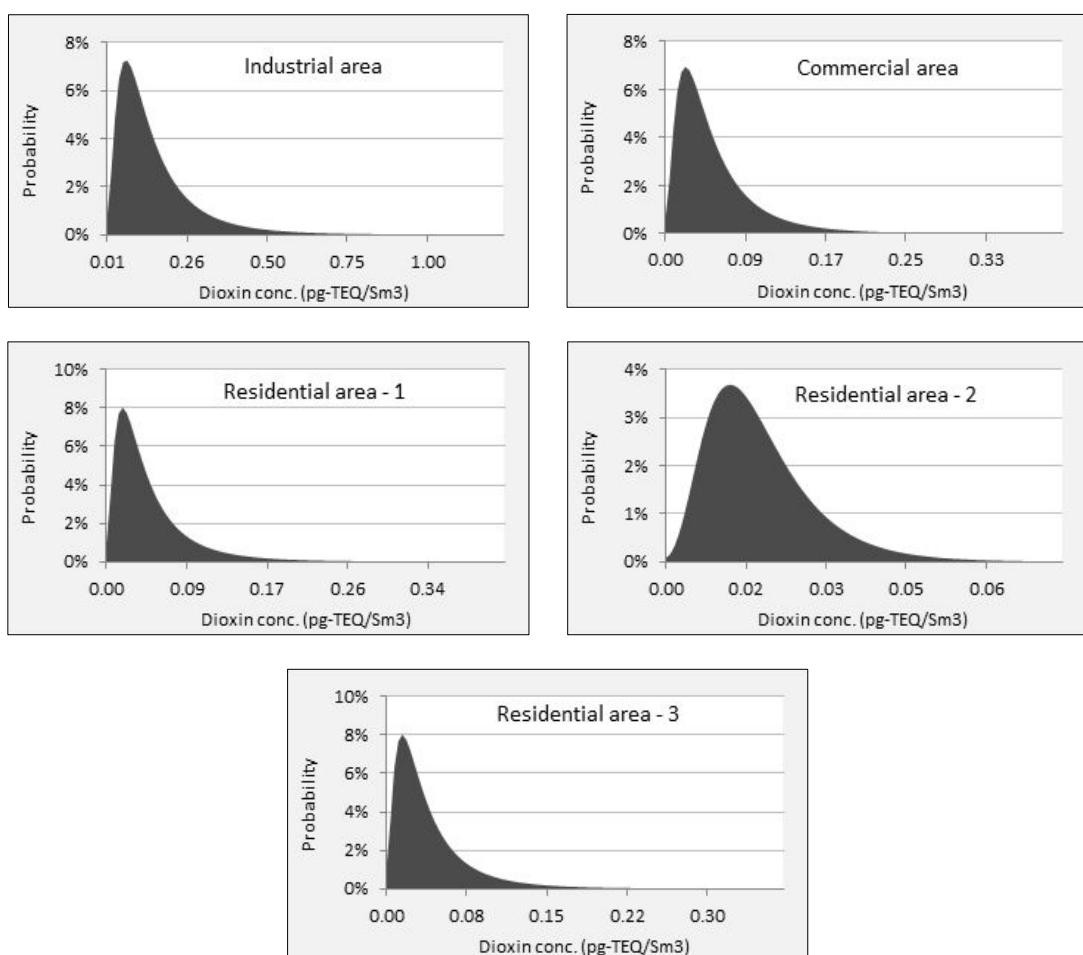


Fig. 9. The lognormal distribution of PCDDs/PCDFs concentration in ambient air.

Table 13. The distribution of PCDDs/PCDFs concentration in ambient air

	Dioxin concentration(pg-TEQ/Sm ³)			
	min.	max.	mean	S.D.
IA	0.044	0.520	0.159	0.139
CA	0.003	0.176	0.055	0.047
RA-1	0.008	0.196	0.050	0.047
RA-2	0.006	0.041	0.022	0.010

(LADD ; Life Average Daily Dose)을 단일추정치에 의한 노출평가와 확률론적 노출평가를 비교한 결과를 Table 14에 나타내었다. 단일 추정치 중 CTE 노출의 경우 공업지역인 IA 지점에서 7.3E-03 pg-TEQ/kg/day으로 가장 노출이 많이 되는 것으로

로 나타났으며, 상업지역 및 주거지역에서는 공업지역 대비 각각 약 60.3, 30.1 및 21.9 % 수준으로 미미한 수준이었다.

Monte-carlo simulation 결과 공업지역인 IA 지점의 경우 50th percentile 수준에서는 약 9.2E-03 pg-TEQ/kg/day의 다이옥신에 노출되는 것으로 나타났다. 반면 상업지역, 주거지역에서는 각각 약 6.7E-05, 2.7E-03 및 1.5E-03 pg-TEQ/kg/day으로 노출되어 공업지역에 비하여 상대적으로 훨씬 낮은 수준으로 노출되고 있었다. 이는 공업지역의 경우 소각이나 연소공정 등 다양한 고정 다이옥신 배출 원이 상대적으로 많이 존재하기 때문인 것으로 판단되었다.

Table 14. Comparison of LADD between single-estimated point and Monte-carlo simulation by respiration
(unit : pg-TEQ/kg/day)

		IA	CA	RA-1	RA-2
Single-Estimated point	CTE ¹⁾	7.3E-03	4.1E-03	2.2E-03	1.6E-03
	Mean	1.2E-03	3.1E-03	3.7E-03	1.6E-03
	RME ²⁾	3.9E-02	1.0E-02	9.0E-03	2.9E03
Monte-carlo Simulation	0 %	8.3E-04	-1.7E-01	2.7E-04	2.5E-04
	10 %	3.3E-03	-1.3E-03	9.6E-04	7.9E-04
	20 %	4.7E-03	-5.2E-04	1.3E-03	1.0E-03
	30 %	6.1E-03	-2.5E-04	1.7E-03	1.2E-03
	40 %	7.6E-03	-1.3E-04	2.2E-03	1.3E-03
	50 %	9.2E-03	6.7E-05	2.7E-03	1.5E-03
	60 %	1.1E-02	1.7E-04	3.4E-03	1.7E-03
	70 %	1.3E-02	2.8E-04	4.2E-03	1.9E-03
	80 %	1.7E-02	5.1E-04	5.7E-03	2.2E-03
	90 %	2.4E-02	1.1E-03	8.7E-03	2.8E-03
	100 %	1.2E-01	1.6E-01	2.4E-02	5.5E-03

¹⁾CTE : Central tendency exposure

²⁾RME : Reasonable maximum exposure

(2) 지역별 대기 중 다이옥신 노출에 의한 인체 위해성 평가

용도지역별 4개 지점의 대기 중 다이옥신 농도를 이용해서 단일추정치 및 Monte-carlo simulation 을 통한 확률론적 발암위해도를 산정한 결과는 Fig. 10 및 Table 15에 나타내었다. 먼저 공업지역 인 IA 지점의 경우 단일추정치에 의한 위해도 평가 결과 CTE, Mean 및 RME 노출에 따른 발암위해도는 각각 약 1.1E-06, 1.9E-06 및 6.0E-06으로 세 경우 모두 자연위해도인 1.0E-06을 약간 초과하는 것으로 나타났으나, 환경위해도인 1.0E-05를 초과 하지는 않았다. 상업지역과 주거지역의 경우 CTE 및 mean 노출시 모두 자연위해도인 1.0E-06을 초과하지 않아 다이옥신 노출에 의한 인체위해도는 미미한 수준인 것으로 나타났다.

Monte-carlo simulation 결과 공업지역인 IA 지점에서는 40th percentiles부터 자연위해도인 1.0E-06을 초과하는 것으로 나타났다. 상업지역은 90th percentile까지, 그리고 주거지역인 RA-1 및 RA-2 지점에서는 각각 약 90th percentile 및

100th percentile까지 자연위해도인 1.0E-06을 초과하지 않았다. 이는 다이옥신 배출원이 공업지역에 비해 상업지역이나 주거지역에서 상대적으로 적게 산재해 있기 때문에 발암위해도 또한 공업지역에 비해 낮은 것으로 판단되었다. 또한 공업지역과 상업지역에서는 90th percentile까지, 주거지역에서는 100th percentile까지 목표치로 했던 환경위해도인 1.0E-05를 초과하지 않는 것으로 나타났다.

3) 계절별 대기 중 다이옥신 노출에 의한 인체위해성 평가

(1) 계절별 대기 중 다이옥신에 의한 인체 노출평가

용도지역별 4개 지점에 대한 2009년부터 2013년 까지 5년간 계절별 대기 중 다이옥신 농도분포는 Fig. 11에 나타낸 바와 같이 4계절 모두 모두 왼쪽으로 치우친 lognormal 분포를 나타내었으며, 각 계절 별 최소농도, 최대농도 및 평균농도는 Table 16과 같다.

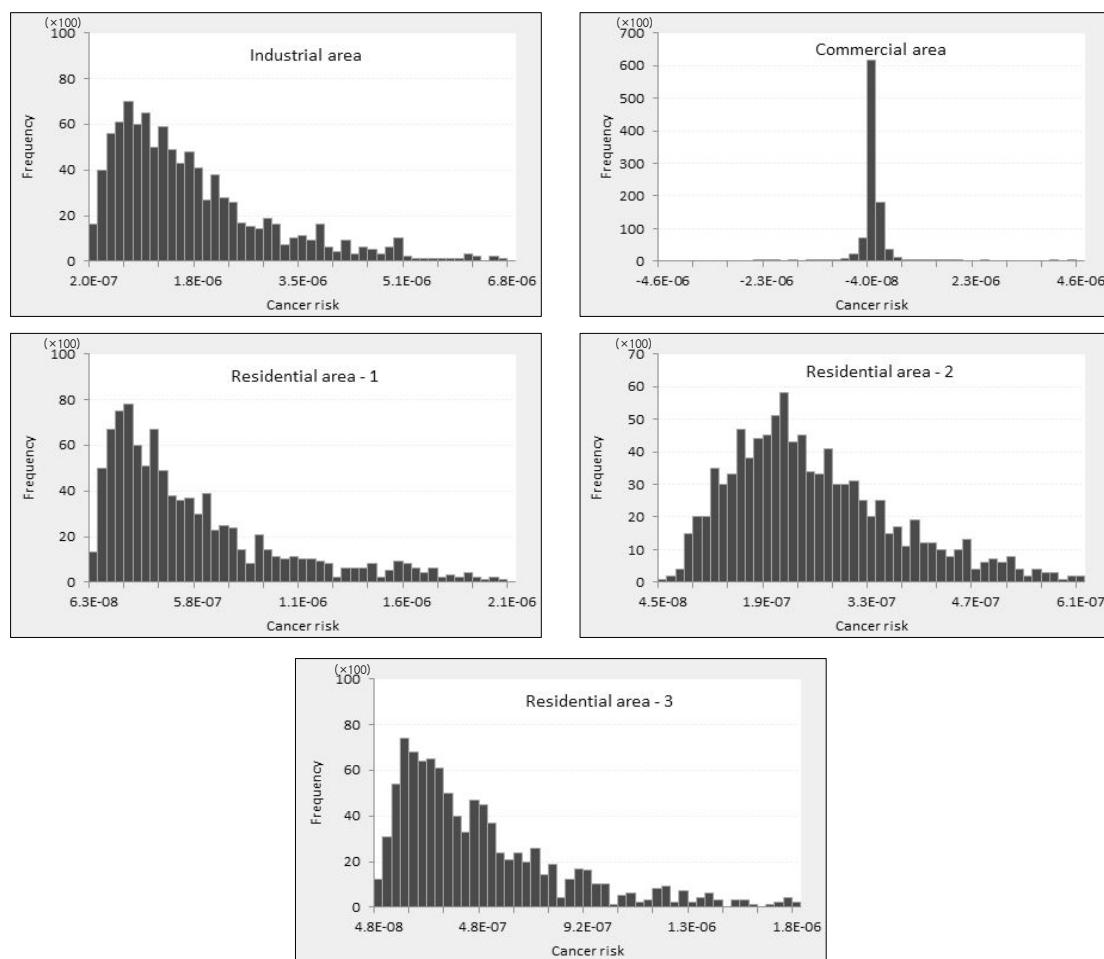


Fig. 10. Cancer risk by respiration.

Table 15. Comparison of cancer risk between single-estimated point and Monte-carlo simulation by respiration

		IA	CA	RA-1	RA-2
Single-Estimated point	CTE ¹⁾	1.1E-06	4.8E-07	3.5E-07	2.6E-07
	Mean	1.9E-06	6.4E-07	5.8E-07	2.6E-07
	RME ²⁾	6.0E-06	1.6E-06	1.4E-06	4.6E-07
Monte-Carlo Simulation	0 %	1.3E-07	-2.7E-05	4.2E-08	3.9E-08
	10 %	5.1E-07	-2.0E-07	1.5E-07	1.2E-07
	20 %	7.3E-07	-8.1E-08	2.1E-07	1.6E-07
	30 %	9.5E-07	-3.8E-08	2.7E-07	1.8E-07
	40 %	1.2E-06	-2.0E-08	3.5E-07	2.1E-07
	50 %	1.4E-06	1.0E-08	4.2E-07	2.3E-07
	60 %	1.7E-06	2.7E-08	5.4E-07	2.7E-07
	70 %	2.1E-06	4.4E-08	6.6E-07	3.0E-07
	80 %	2.6E-06	8.0E-08	8.8E-07	3.5E-07
	90 %	3.7E-06	1.7E-07	1.4E-06	4.4E-07
	100 %	1.9E-05	2.6E-05	3.7E-06	8.6E-07

¹⁾CTE : Central tendency exposure²⁾RME : Reasonable maximum exposure

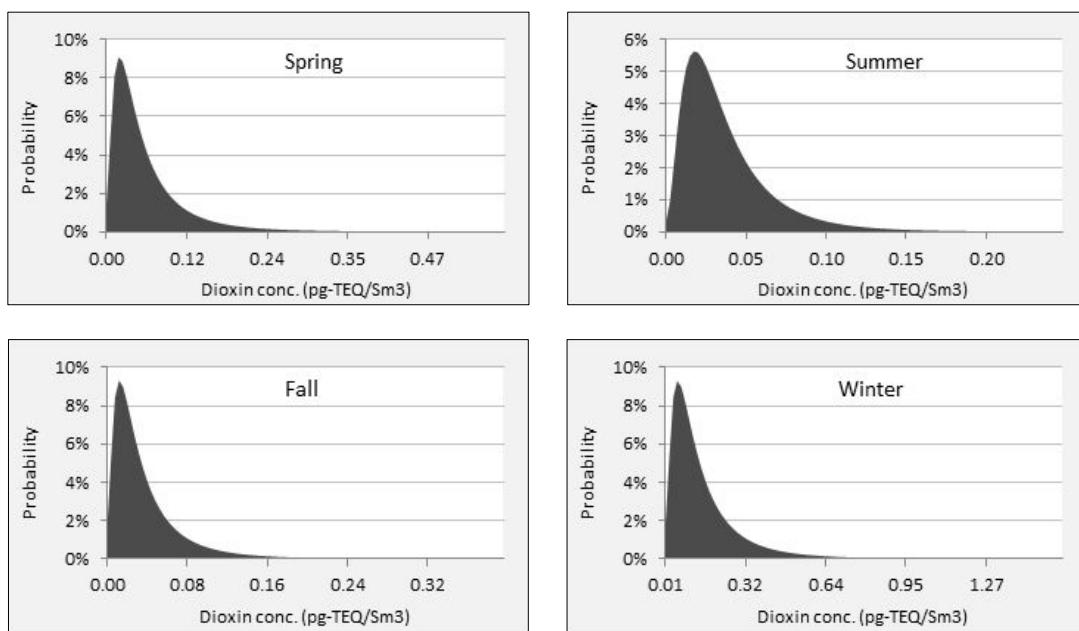


Fig. 11. The lognormal distribution of PCDDs/PCDFs concentration in ambient air.

Table 16. The distribution of PCDDs/PCDFs concentration in ambient air

	Dioxin concentration(pg-TEQ/m³)			
	min.	max.	mean	S.D.
Spring	0.011	0.209	0.062	0.063
Summer	0.003	0.010	0.042	0.030
Fall	0.010	0.160	0.041	0.043
Winter	0.023	0.520	0.163	0.168

이러한 결과를 바탕으로 각 계절별 대기 중 다이옥신 농도분포에 따른 일일평균인체노출량(LADD ; Life Average Daily Dose)을 단일추정치에 의한 노출평가와 확률론적 노출평가를 비교한 결과를 Table 17에 나타내었다. 단일 추정치 중 CTE 및 RME 노출의 경우 겨울이 각각 약 6.7E-03 및 3.9E-02 pg-TEQ/kg/day으로 타 계절에 비해 2.2 - 4.2배 및 2.6 - 5.3배 높은 것으로 나타났다.

Monte-carlo simulation 결과 겨울철의 경우 2.6E-04 - 1.2E-01 pg-TEQ/kg/day의 일일평균인체노출량(LADD)을 나타내어 타 계절에 비해 가장 높았으며, 50th percentile 기준으로 볼 때 봄, 여름

및 가을에는 2.2E-03 - 3.2E-03 pg-TEQ/kg/day 으로 큰 차이가 나지 않았으나 겨울철의 경우 8.7E-03 pg-TEQ/kg/day으로 일일평균인체노출량 이 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 겨울철 난방 연료 사용량 증가 및 대기 역전현상에 따른 다이옥신 배출량이 증가하고, 반면 여름철의 경우 광분해 및 OH·라디칼 반응 등으로 다이옥신 배출량이 감소하였기 때문인 것으로 판단되었다.

(2) 계절별 대기 중 다이옥신 노출에 의한 인체 위해성 평가

용도지역별 4개 지점에 대한 2009년부터 2013년 까지 5년간 계절별 대기 중 다이옥신 농도를 이용

Table 17. Comparison of LADD between single-estimated point and Monte-carlo simulation by respiration
(unit : pg-TEQ/kg/day)

		Spring	Summer	Fall	Winter
Single-Estimated point	CTE ¹⁾	2.5E-03	3.1E-03	1.6E-03	6.7E-03
	Mean	4.6E-03	3.1E-03	3.1E-03	1.2E-02
	RME ²⁾	1.5E-02	7.3E-03	1.0E-02	3.9E-02
Monte-carlo Simulation	0 %	2.7E-04	3.4E-04	2.1E-04	2.6E-04
	10 %	1.1E-03	1.1E-03	7.2E-04	2.9E-03
	20 %	1.5E-03	1.4E-03	1.0E-03	4.3E-03
	30 %	2.1E-03	1.8E-03	1.4E-03	5.4E-03
	40 %	2.6E-03	2.2E-03	1.8E-03	6.9E-03
	50 %	3.2E-03	2.6E-03	2.2E-03	8.7E-03
	60 %	4.0E-03	3.1E-03	2.7E-03	1.0E-02
	70 %	5.0E-03	3.6E-03	3.4E-03	1.3E-02
	80 %	6.4E-03	4.5E-03	4.4E-03	1.8E-02
	90 %	9.5E-03	6.1E-03	6.5E-03	2.5E-02
	100 %	5.0E-02	1.7E-02	3.3E-02	1.2E-01

¹⁾CTE : Central tendency exposure

²⁾RME : Reasonable maximum exposure

해서 단일추정치 및 Monte-carlo simulation을 이용한 확률론적 발암위해도를 산정한 결과는 Fig. 12 및 Table 18에 나타내었다. 단일추정치에 의한 위해도 평가 결과 다이옥신 농도가 가장 높은 겨울철의 경우 CTE 및 RME 노출에 따른 발암위해도는 각각 약 1.1E-06 및 6.0E-06으로 모두 자연위해도인 1.0E-06을 약간 초과하는 것으로 나타났으나, 환경위해도인 1.0E-05를 초과하지는 않았다.

Monte-carlo simulation 결과 봄철 및 가을철의 경우 80th percentile까지는 자연위해도인 1.0E-06을 초과하지는 않았으며, 여름철의 경우 90th percentile까지는 9.5E-07로 자연위해도인 1.0E-06을 초과하지는 않았다. 반면 난방연료 등 다이옥신 배출이 가장 많은 계절인 겨울철의 경우 40th percentile부터는 자연위해도인 1.0E-06을 초과하였으며, 100th percentile에서는 1.9E-05로 환경위해도인 1.0E-05를 초과하는 것으로 나타났다.

결 론

「국토의 계획 및 이용에 관한 법률」에 따른 용도 지역별로 공업지역, 상업지역 및 주거지역 등 4개 지점에 대한 대기 중 다이옥신의 시·공간적 분포 및 이들 결과를 바탕으로 한 인체노출평가 및 인체 위해성 평가를 결정론적 및 확률론적으로 평가한 결과는 다음과 같다.

- 조사대상 4개 지점 전체의 연평균 대기 중 다이옥신 농도를 2009년부터 2013년까지 조사한 결과 2009년의 경우 약 0.097 pg-TEQ/Sm³이었으며, 가장 낮았던 2012년에는 0.059 pg-TEQ/Sm³으로 2009년에 비하여 약 39.2 %가 감소하였으며, 환경기준인 0.6 pg-TEQ/Sm³의 약 9.8 % 수준으로 미미하였다.
- 용도지역별 4개 지점의 5년간 평균 다이옥신 농도는 공업지역의 경우 평균 0.159 pg-TEQ/Sm³으로 가장 높았으나, 환경기준 대비 약 26.5

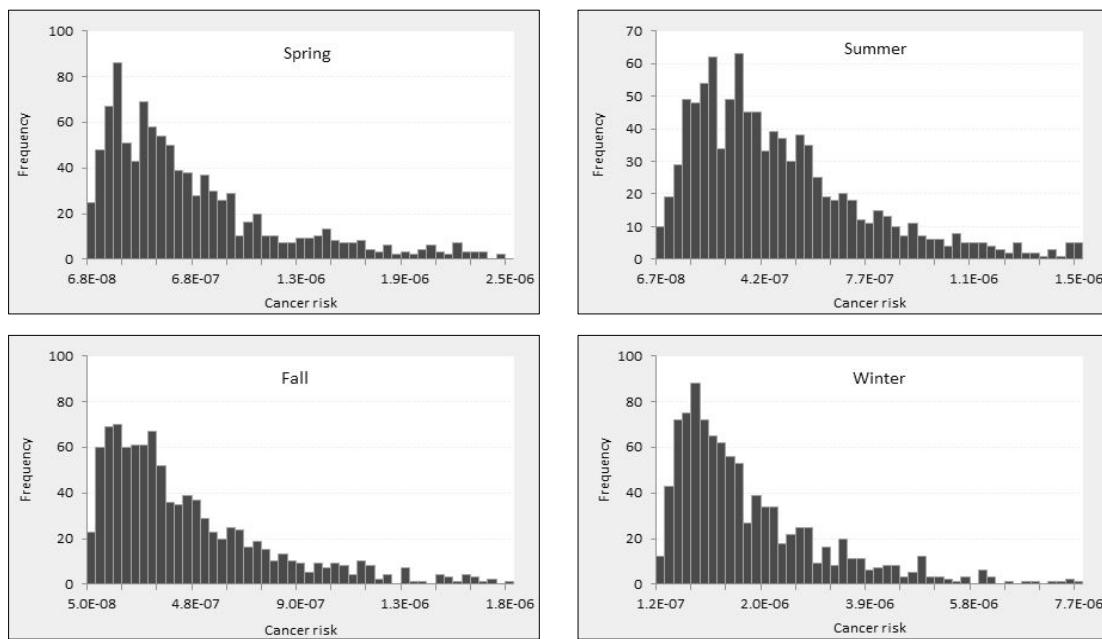


Fig. 12. Cancer risk by respiration.

Table 18. Comparison of cancer risk between single-estimated point and Monte-carlo simulation by respiration

		Spring	Summer	Fall	Winter
Single-Estimated point	CTE ¹⁾	3.9E-07	4.8E-07	2.6E-07	1.1E-06
	Mean	7.2E-07	4.8E-07	4.8E-07	1.9E-06
	RME ²⁾	2.4E-06	1.1E-06	1.6E-06	6.0E-06
Monte-Carlo Simulation	0 %	4.3.E-08	5.2.E-08	3.3.E-08	4.0.E-08
	10 %	1.6.E-07	1.6.E-07	1.1.E-07	4.5.E-07
	20 %	2.3.E-07	2.2.E-07	1.6.E-07	6.7.E-07
	30 %	3.3.E-07	2.8.E-07	2.2.E-07	8.5.E-07
	40 %	4.1.E-07	3.4.E-07	2.8.E-07	1.1.E-06
	50 %	5.0.E-07	4.0.E-07	3.4.E-07	1.4.E-06
	60 %	6.2.E-07	4.8.E-07	4.3.E-07	1.6.E-06
	70 %	7.8.E-07	5.6.E-07	5.3.E-07	2.1.E-06
	80 %	9.9.E-07	7.0.E-07	6.9.E-07	2.7.E-06
	90 %	1.5.E-06	9.5.E-07	1.0.E-06	4.0.E-06
	100 %	7.9.E-06	2.6.E-06	5.1.E-06	1.9.E-05

¹⁾CTE : Central tendency exposure²⁾RME : Reasonable maximum exposure

% 수준이었다. 그리고 다이옥신 농도가 가장 낮은 주거지역 RA-2 지점의 경우 0.022 pg-TEQ/ Sm^3 으로 농도가 가장 높은 공업지역 IA 지점의 약 13.8 % 수준이었으며, 환경기준 대비 3.7 % 수준으로 매우 미미한 수준이었다.

3. 그리고 조사대상 4개 지점 전체에 대한 5년간의

평균 계절별 다이옥신 농도는 겨울철의 경우 평균 다이옥신 농도는 약 0.163 pg-TEQ/ Sm^3 으로 다른 계절에 비해 약 2.6 - 4.0배 정도 높았으나, 환경기준 대비 약 27.2 % 수준이었다.

4. 대기 중 다이옥신의 노출에 따른 결정론적 및 확률론적 인체 위해성 평가를 수행하기 위하여

Monte-carlo simulation을 이용하여 100,000번의 모의실험을 수행하여 연도별 대기 중 다이옥신 노출에 의한 인체 위해도 평가를 한 결과, 2009년에는 70th percentile부터 자연위해도인 1.0E-06을 초과하였으나, 2010년에는 약 80th percentile부터 자연위해도를 초과하여 다이옥신에 의한 인체 위해도 수준은 점차 감소하는 것으로 나타났으며, 50th percentiles 기준으로 2009년 대비 2013년에는 약 17.9 %가 감소하였다.

5. 용도지역별 위해도 평가 결과 공업지역인 IA 지점의 경우 단일추정치에 의한 위해도 평가 결과 CTE 및 RME 노출에 따른 발암위해도는 각각 약 1.1E-06, 및 6.0E-06으로 모두 자연위해도인 1.0E-06을 약간 초과하는 것으로 나타났으나, 환경위해도인 1.0E-05를 초과하지는 않았다. 상업지역과 주거지역의 경우 모두 자연위해도를 초과하지 않아 다이옥신 노출에 의한 인체위해도는 미미한 수준인 것으로 나타났다. Monte-carlo simulation 결과 공업지역인 IA 지점에서는 40th percentiles부터 자연위해도인 1.0E-06을 초과하는 것으로 나타났다. 상업지역은 90th percentile까지, 그리고 주거지역인 RA-1 및 RA-2 지점에서는 각각 약 90th percentile 및 100th percentile까지 자연위해도인 1.0E-06을 초과하지 않았다.
6. 계절별 발암위해도 산정 결과 다이옥신 농도가 가장 높은 겨울철의 경우 CTE 및 RME 노출에 따른 발암위해도는 각각 약 1.1E-06 및 6.0E-06으로 모두 자연위해도인 1.0E-06을 약간 초과하는 것으로 나타났으나, 환경위해도인 1.0E-05를 초과하지는 않았다. Monte-carlo simulation 결과 봄철 및 가을철의 경우 80th percentile까지는 자연위해도인 1.0E-06을 초과하지는

않았으며, 여름철의 경우 90th percentile까지는 9.5E-07로 자연위해도인 1.0E-06을 초과하지는 않았다. 반면 난방연료 등 다이옥신 배출이 가장 많은 계절인 겨울철의 경우 40th percentile부터는 자연위해도인 1.0E-06을 초과하였다.

참고문헌

1. Kim J. S. A study on the distribution of PCDDs/PCDFs in urban ambient air. Chonbuk national university master's thesis (2001)
2. The Agency for Toxic Substances and Disease Registry(ATSDR). Public Health Assessment Guidance Manual. U.S. Department of Health and Human Services(2005)
3. UNEP national committee for the Republic of Korea. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. UNEP press (2003)
4. Ministry of environment. Official method of persistent organic pollutants(2007)
5. United states environment protection agency (US-EPA). Tetra- through octachlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. EPA method 1613(1994)
6. Yukie M., Noriyuki S., Noritaka K., Kiwao K., Takeshi N., Shinji N., Hideaki S., Shigekazu K., Satoru M. and Masatoshi M. Human intake of PCDDs, PCDFs and dioxin like PCBs in Japan, 2001 and 2002. *Chemosphere* 67, S247 - S255(2007)
7. Bansidhar S. G., I. A. Karimi and M. B. Ray. Modeling and monte carlo simulation

- of TCDD transport in a river. *Wat. Res.* 35(5), 1263 - 1279(2001)
8. Marta S., Montse M., Alex X. and Jose L. D. The use of Monte-carlo simulation techniques for risk assessment : study of a municipal waste incinerator. *Chemosphere* 43, 787 - 799(2001)
9. National institute of environmental research. Notification No. 2006 - 30 of the National institute of environmental research (2007)
10. Yoo S. O. A study on the health risk assessment of dioxins in ambient air. The University of Seoul master's thesis(2000)
11. Chang M. B., K. H. Chi, S. H. Chang and Y. W. Chen. Measurement of PCDD/F congener distributions in MWI stack gas and ambient air in northern Taiwan. *Atmospheric Environment* 38, 2535 - 2544 (2004)
12. Huiru L., J. Feng, G. Sheng, S. Lu, J. Fu, P. Peng and R. Man. The PCDD/F and PBDE/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China. *Chemosphere* 70, 576 - 583(2008)
13. Park J. S. and J. K. Kim. Peganal measurements of PCDD/PCDF concentrations in Korean atmosphere and comparison with gas-particle partitioning models. *Chemosphere* 49, 755 - 764(2002)
14. Kim J. S. Source identification and contamination characteristics of PCDD/Fs in environmental media in multi-source region. Chonbuk national university doctor's thesis(2007)
15. Krauthacker B., S. H. Romanic, M. Wilken and Z. Milanovic. PCDD/Fs in ambient air collected in Zagreb, Croatia. *Chemosphere* 62, 1829 - 1837(2006)
16. Lohmann R. and K. C. Jones. Dioxins and furans in air and deposition : a review of levels, behaviour and processes. *Sci. Total Environ.* 219, 53 - 81(1998)
17. Ogura I., S. Masunaga and J. Nakanishi. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like biphenyls in the Kanto region, Japan. *Chemosphere* 44, 1473 - 1487(2001)
18. Moon H. B., S. J. Lee, H. G. Choi and G. Ok. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in urban and suburban areas of Korea. *Chemosphere* 58, 1525 - 1534(2005)
19. Chang M. B., Y. M. Weng, T. Y. Lee, Y. W. Chen, S. H. Chang and K. H. Chi. Sampling and analysis of ambient dioxins in northern Taiwan. *Chemosphere* 51(10), 1103 - 1110(2003)