

대기 중 잔류성유기오염물질(POPs)의 이성체 분포 특성에 관한 연구

정승열[†] · 장은화 · 김도훈 · 김광수
산업환경과

Characteristics of Congener Distribution for Persistent Organic Pollutants (POPs) in Air, Busan

Seung-Ryul Jeong[†], Eun-Hwa Jang, Do-Hun Kim and Kwang-Soo Kim

Industrial Environment Division

Abstract

The seasonal and spatial trend PCDDs/DFs (polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans) and Co-planar PCBs (polychlorinated biphenyls), POPs (persistent organic pollutants) pesticides and PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) were investigated. in the ambient air of Busan Annual mean concentrations of PCDDs and co-planar PCBs(TEQ values) were in ranged from 0.017 to 0.242 pg-TEQ/Sm³ among all investigated areas such as industrial areas, commercial area and resident areas. Industrial area(IA-1) was the highest concentration with 0.242 pg WHO-TEQ/Sm³. As a consequence of phase distribution, PCDDs/DFs and co-planar PCBs(TEQ values) have more particulate compounds than gaseous compounds. In the case of contribution ratio of PCDDs/DFs and co-planar PCBs congeners, 2,3,4,7,8-PecDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD and 3,3',4,4'-TeCB, 2,3',4,4',5-PeCB at real values and 2,3,4,7,8-PecDF, 1,2,3,7,8-PeCDD, 3,3',4,4',5-PeCB at WHO-TEQ values was found to be the major contributor to the PCDDs/DFs and co-planar PCBs. . The results of PAHs research showed spatial and seasonal behavior of PAHs with higher contents at industrial area(IA) and wintertime. The total concentrations of PAHs was 59.58 ng/Sm³ in ambient air with about 90% existing in the vapor phase. As a consequence of annual mean contribution ratio, concentration of naphthalene was more than that of the other compounds. Potential source of PAHs in ambient were identified using the phenanthrene concentration, Flu/Pyr and PhA/Ant ratio and BgP/InP ratio. At most area, vehicular emmissions, especially diesel engine were the main contributors. In the case of the POPs pesticides, only hexachlorobenzene(HCB) among 18 pesticide compounds was detected in the range of n.d.~1.05(mean 0.15) ng/Sm³. The annual mean HCB concentration was highest level in industrial area(IA) and the trend of higher concentration of HCB in summer and winter season was turned out. Temperature is negatively correlated with carcinogenic PAHs, co-planar PCBs(WHO-TEQ) and PCDDs/DFs. HCB, PAHs, co-planar PCBs(TEQ) and dioxin(TEQ) are negatively correlated with ozone, but positively with NO.

Key words : PCDDs/DFs, co-planar PCBs, POPs, PAHs, HCB

서 론

인간의 산업활동에 의해서 의도적으로 또는 비의도적으로 생성되는 많은 화합물들은 여러 가지 형태로 환경에 노출되어 사람의 건강이나 생태계에 많은 피해를 야기시킨다. 이러한 화합물들 중에서 환경 내에서 광화학적, 생물학적 또는 화학적으로 분해가 느리게 진행되고 환경내에 오랫동안 잔류하면서 생물체에 농축하며 최종적으로 인간에게 피해를 끼치는 화학

물질들을 잔류성유기오염물질(POPs ; Persistent Organic Pollutants)이라고 하며, 이러한 잔류성유기오염물질들은 환경 내에 반감기가 길어 잘 분해가 되지 않고 먹이사슬을 통해 축적되며 장거리 이동특성을 갖고 있는 유기화합물들이다.^{1,2)}. POPs 물질은 암, 알레르기, 중추 및 말초신경계의 손상, 생식 장애 및 면역체계 파괴 등의 특이적 영향을 일으키는 독성이 매우 강한 물질이다. 또한 “grasshopper effect”라 불리는 과정을 통해 순환하여 증발 및 침전의 과정을 반복하면서 장거리 이동을 하게 되고, “bioaccumulation”이라는 과정을 통해

[†]Corresponding author. E-mail : socks7@korea.kr
Tel : +82-51-757-6937, Fax : +82-51-759-2964

생물체에 농축된다.

이러한 POPs 물질로부터 인간 및 생태계의 보호가 일부 국가의 노력에 의해서만 이루어 질 수 없고, 또한 법적 구속력이 있는 국제규제의 필요성이 제기되어 유엔환경계획(UNEP ; United Nations Environment Programme) 주도하에 1997년부터 정부간 협상회의를 거쳐 2001년 5월에 스톡홀름 협약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)이 체결되었으며, 2004년 5월 17일 발효되었다³⁾. 우리나라는 본 협약에 2001년 10월 4일에 서명을 하였으며, 지난 2007년 1월 25일에 비준을 하였다. 이에 대한 국내 이행입법으로써 2007년 1월에 「잔류성유기오염물질관리법」을 제정하여 2008년 1월 27일에 시행되었으며, 이 법을 통해서 POPs 물질들에 대한 환경관리, 제조 및 사용제한, 배출시설 관리, 폐기물 관리 및 오염기 관리 등을 하고있다⁴⁾.

스톡홀름 협약과 잔류성유기오염물질 관리법이 정하는 대상 물질은 Aldrin, Chlordane, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Mirex, Toxaphene, HCB(Hexachlorobenzene), PCB(Poly chlorinated biphenyl), DDT, PCDF(Poly chlorinated dibenzofuran), PCDD(Poly chlorinated dibenzo dioxin)등이 있으며, 이들 물질 외에 PFOS, PFOA, Chlordecone, Octa-BDE, PCBe(Penta Chloro Benzene), α -BHC 및 γ -BHC 등과 같은 물질들이 새로운 POPs 물질로 등재하기 위하여 현재 논의 중에 있다⁵⁾.

국내에서 1990년 중반부터 사회적으로 지속적인 관심을 받아 오며 많은 연구들이 진행되고 있는 다이옥신(polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans)은 주로 소각이나 다른 산업적인 열적 공정에서 주로 대기를 통해 배출되며 장거리이동하면서 간습식 침적과정을 거쳐 주변 환경매체로 이동하는 특성을 가지고 있으며 염소가 치환된 위치 및 개수에 따라 다이옥신류(PCDDs) 75종, 퓨란류(PCDFs) 135종 총 210종의 이성질체를 가지고 있다.

POPs 물질 중의 하나인 PCB(Poly chlorinated biphenyl)는 변압기 절연유에서 주로 사용되었으며, 폐기물 소각 등 연소 과정에서 비의도적으로 환경 중으로 배출되기도 한다. PCBs는 총 209개의 동족체가 있으며, 이 중에서 구조적으로 다이옥신과 비슷한 Co-planar PCBs는 다이옥신과 유사한 독성을 지닌다. Co-planar PCBs는 일반적으로 염소수가 증가할수록 잔류성이 증가하고 생물분해가 되기 어려운 성질을 가지고 있으며, 비교적 안정된 화합물이기 때문에 환경 중으로 배출되면 휘발, 확산, 흡수 및 흡착 등의 과정을 통하여 이동을 하게 되고, 나아가서는 먹이사슬을 통해 축적되어 궁극적으로는 인간과 생태계에 영향을 미친다⁶⁾. PCBs의 경우 1979년 전기사업법에 의해서 신규 전기기기에는 사용이 금지되었고, 1996년에는 유해화학물질관리법에 의해 PCB 물질의 수입이나 제조 또는 사용이 금지되었으나, 폐기물 소각 등 연소과정에서 비의도적으로 배출되고 있는 PCBs에 대해서는 아직 규제를 하고 있지 않는 실정이다⁶⁾.

POPs 물질 중 농약류도 마찬가지로 농약관리법에서는 1969년

이후 등록취소를 그리고 유해화학물질관리법에서는 1991년 이후 사용금지를 하였으나, 환경 중 잔류성이 뛰어나기 때문에 사용금지 이후에도 상당기간 환경 중에 잔류할 가능성이 많은 물질들이다¹⁾.

다환방향족탄화수소화합물(PAHs ; Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) 또한 스톡홀름 협약에서 추가로 논의되고 있는 POPs 물질들 중의 하나이며, UN/ECE(United Nations Economic Commission for Europe)에서는 이미 규제대상물질로 선정된 물질들이다⁷⁾. PAHs는 주로 산업공정이나 석탄 연소 배출물, 자동차 연료 및 배출가스, 자동차 폐오일, 담배연기 등 인위적으로 발생되며, 화산이나 산발 또는 원유 등 자연적으로도 발생한다⁸⁾. PAHs는 벤젠고리가 2개 이상인 화합물의 총칭으로 약 200여종의 이성질체가 존재하며, 이 중 미국 환경청(US-EPA)에서는 16종(Benzo(e)pyrene을 제외해서 16종임)을, 그리고 WHO에서는 33종(31개 PAH 및 2개의 알킬 유도체)을 관리하고 있다⁹⁾. PAHs는 분자량이 낮은 경우 자연환경에서 생분해되지만 대부분 안정적인 화합물로서 높은 용점과 끓는점을 가지는 강한 불용성 물질이다. 벤젠고리의 수가 증가함에 따라 휘발성이 낮아지며, 따라서 먼지 등에 흡착되어 입자상 물질로 존재하는 경향이 많다¹⁰⁾.

이러한 PAHs의 일반적인 특징은 비점이 높고, 끓는점 또한 높으며 증기압이 낮다. 또한 탄소와 수소의 비율이 커질수록 화학적으로 안정하며, 이러한 안전성은 벤젠고리가 밀집된 형태에서 나타난다. 그러나 벤젠고리가 직선형태로 배열된 경우에는 분자량이 증가할수록 화학적으로 불안정하다. 또한 탄소 중 비틀어진 위치의 탄소가 화학적으로 약한 이중결합을 하고 있어 반응성이 크다⁹⁾. 그리고 PAHs는 화합물의 종류에 따라 입자상 또는 기체상으로 존재하면서 두 상간에 서로 분배되는 관계에 있다. 입자상과 기체상에 분배하는 정도는 주위의 온도나 습도 또는 분자의 형태 등 여러 가지 조건에 의존한다⁹⁾.

또한 PAHs류는 석탄이나 석유 등 화석연료를 사용하는 가정 난방이나 발전소, 자동차 및 각종 산업시설들에서 환경 중으로 배출된 후 습식침적 과정인 강수 등에 의해 토양이나 식생 등으로 유입되며, 또한 건식침적 과정으로 대기 중으로 방출되어 대기 부유분진에 흡착되거나, 가스상의 형태로 지표면으로 유입된다¹¹⁾.

이러한 POPs 물질이나 PAHs류들은 발암성 물질 또는 발암 잠재성이 있는 물질로써, 부산시의 경우 일반적인 대기오염물질은 대기 측정망을 통해 실시간 조사를 하고 있지만 이러한 잔류성유기오염물질에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 부산지역 토지이용지역별 6개 지점에 대해서 계절별로 대기 중의 다이옥신류(PCDDs/DFs), co-planar PCBs, POPs 물질 중 농약류 및 PAHs류에 대한 농도 수준과 각 이성체간의 분포특성에 관한 연구를 하였으며, 또한 이들 물질간의 상관성을 검토하였다.

재료 및 방법

시료채취

PCDDs/DFs(polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans), Co-planar PCBs(Poly chlorinated biphenyls), POPs(Persistent organic pollutants) 중 농약류 및 PAHs(Polycyclic aromatic hydrocarbons) 분석을 위한 대기 시료 채취는 입자상 물질과 가스상 물질을 동시에 채취할 수 있도록 High Volume Air Sampler(Sibata, Japan)를 이용하여 시료를 채취하였다. High volume air sampler에 입자상 물질 포집용 여지(Sibata, Japan)와 가스상 물질 포집용 PUF(Poly urethane form, Sibata, Japan)를 장착하여 분당 0.5 Sm³의 유속으로 48시간 동안 약 1341 Sm³의 공기를 포집하였다.

본 실험에서 사용된 여지는 사용하기 전에 전기 회화로(Thermolyne, USA)를 이용하여 600℃에서 약 5시간 이상 태워서 유기물 등의 불순물을 모두 없앤 다음 사용하였으며, Poly Uretane Form(PUF)은 사용 전에 미리 Acetone(Wako, 다이옥신분석용)을 이용하여 Soxhlet(Sibata, Japan)으로 24시간 동안 추출한 다음 데시케이터에서 건조시킨 후 사용하였다.

시료채취시기는 Co-planar PCBs, POPs 중 농약류 및 PAHs의 계절별 분포특성을 파악하기 위하여 1월, 4월, 7월, 10월 등 총 4회에 걸쳐 시료를 채취하였다.

시료채취지역으로는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 부산지역을 대표할 수 있도록 지역을 세분화하여 공업지역 2개지점(감전동, 장림동), 상업지역(전포동), 주거지역(연산동, 좌동, 기장읍) 등 총 6개 지점의 시료를 채취하였다.

채취된 시료는 입자상 물질과 가스상 물질을 구분하기 위하여 시료채취에 사용했던 Filter 및 PUF를 각각 구분하여 Soxhlet 추출하였다. Soxhlet 추출에 사용한 용매는 Toluene을 사용하였으며, 매초 1방울의 속도로 24시간 이상을 추출하였다.

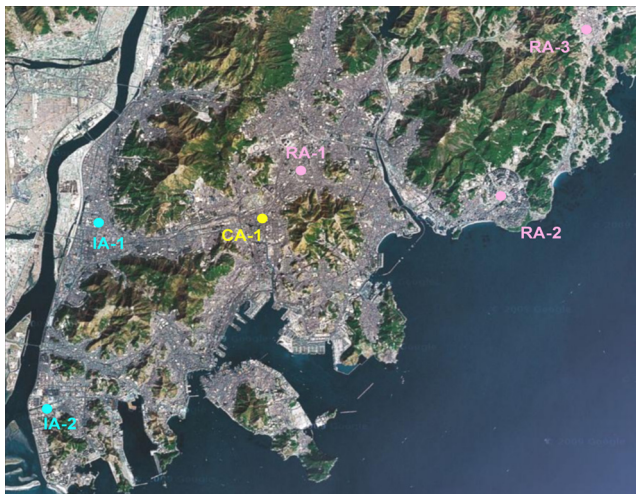


Fig. 1. sampling sites in Busan.

- | | | | |
|------|-----------|------|-----------|
| IA-1 | 감전동(공업지역) | RA-1 | 연산동(주거지역) |
| IA-2 | 장림동(공업지역) | RA-2 | 좌 동(주거지역) |
| CA-1 | 전포동(상업지역) | RA-3 | 기장읍(주거지역) |

추출된 시료는 50℃의 수조에서 회전증발농축기(Buchi, Switzerland) 및 질소농축기를 이용하여 농축한 다음 Keeping solvent로 n-Nonane을 500 uL를 첨가한 후 계속 농축하여 Hexane으로 용매를 전환하였다. 용매전환한 시료는 10 mL로 messup한 다음 Co-planar PCBs, POPs 중 농약류 및 PAHs 분석을 위해 3등분하여 사용하였다.

실험방법

본 연구에서 조사한 물질은 Table 1.에 나타낸 것과 같이 PCDDs/DFs류 17종, Co-PCBs류 12종, PAHs류 16종, POPs 중 농약류 18종 등 총 63종이다.

다이옥신(PCDDs/DFs)

시료 중 PCDDs/DFs의 분석은 잔류성유기오염물질 공정시험 방법 및 EPA Method 1613에 따라 분석하였다. 추출된 용매는 농축장치를 통해 농축한 다음, n-Hexane으로 용매전환한 후 Multi-silica column(아래에서부터 무수황산나트륨, 중성실리카겔 1g, 2% 수산화칼륨 3g, 중성실리카겔 1g, 44% 황산실리카겔 4g, 22% 황산실리카겔 4g, 중성실리카겔 1g, 10%질산은 실리카겔 3g, 무수황산나트륨 순으로 충전)과 PCB 등을 제거하기 위해 600℃ 24시간 활성화된 Alumina 10g이 충전된 Alumina column 순으로 정제를 하였다. 최종적으로 50uL로 농축하여 2종류의 실린지 내부표준물질의 첨가하고 최종적으로 HRGC/ HRMS(HP 6890/Autospec Ultima)를 사용하여 분해능 10,000 이상의 조건으로 조절한 다음 분석하였다.

Co-planar PCBs

Co-planar PCBs의 경우 잔류성유기오염물질 공정시험방법¹²⁾ 및 일본의 표준분석방법(Japanese Industrial Standard ; JIS)인 JIS K 0311, JIS K 0312^{13,14)} 및 US-EPA Method 1668 revision B¹⁵⁾에 따라 multi-silica column 및 Alumina column을 이용하여 정제하였다. 검량선 작성용 표준물질 (Calibration standard solution, CS1, CS2, CS3 및 CS4), 정제용 내부표준물질(Labelled compound solution ; 13C-3,4,4',5-TeCB 등 동위원소 12종) 및 시린지 첨가용 내부표준물질 (Internal standard solution ; 13C-2,3',4',5-TeCB 등 4종) 등은 Wellington Laboratories Co.(USA) 제품을 사용하였으며, 정제용 내부표준물질(WP-LCS, 1000 ng/mL)은 Acetone으로 그리고 시린지 첨가용 내부표준물질(WP-ISS, 1000 ng/mL)은 n-Nonane으로 각각 100배 희석하여 사용하였다. 그리고 시료 중의 수분제거를 위해 사용한 Na₂SO₄ anhydrous는 Methylene chloride로 행군 다음 전기회화로(Thermolyne, USA)를 이용하여 400℃에서 4시간 이상 활성화 시킨 다음 진공 데시케이터에 보관하여 사용하였으며, 본 실험에 사용한 칼럼 충전제로는 Silica gel(Merck, 70~230 mesh ASTM) 및 Alumina (Merck, 활성도 I, basic, 70~230 mesh ASTM)를 사용하였다. Alumina는 전기회화를 이용하여 600℃에서 24

시간 이상 활성화 시킨 다음 130℃에서 보관하여 사용하였으며, HRGC/ HRMS(HP 6890/Autospec Ultima)를 사용하여 분해능 10,000 이상의 조건으로 조절한 다음 분석하였다.

PAHs

PAHs의 경우 검량선 작성용 표준물질(Supelco 4-8743, 16종 혼합 표준품)을 이용하여 50-2000 ppb의 농도로 검량선을 작성하였다. 시료의 회수율을 확인하기 위해 3종의 Surrogate Standards(Fluorene-d₁₀, Pyrene-d₁₀, Benzophenone-d₁₀)를 넣었으며, 대기오염공정시험방법¹⁷⁾ 및 US-EPA Method 610¹⁸⁾에 따라 칼럼 충전제로 실리카겔(Merck, 70~230 mesh ASTM)을 dry oven(Eyela, Japan)을 이용하였으며, 전개용매로는 methylene chloride : Hexane(10:90, V/V)을 사용하였다. 정제된 시료는 최종 500μL까지 농축을 하고 최종으로 실린지 첨가 표준물질 5종 (Naphthalene-d₈, Acenaphthalene-d₁₀, Phenanthrene-d₁₀, Chrysene-d₁₂, perylene-d₁₂)을 넣고 분석을 위하여 DB5-MS가 장착된 GC/MS(HP 6890/5973N MSD)를 사용하였다. GC의 주입구 온도는 280℃이고, 오븐 온도는 100℃에서 1분간 유지한 후 180℃까지 분당 15℃씩

승온시키고 다시 300℃까지 분당 5℃씩 승온시켜 2분간 유지시켰다.

POPs중 농약류

POPs 물질 중 Toxaphene을 제외한 농약류의 경우 검량선 작성용 표준물질(Ultrascientific)을 이용하여 50~1000 ppb의 농도로 검량선을 작성하였으며, 각각의 피크들은 개별 표준품(Ultrascientific PST)들을 이용하여 확인하였다. 그리고 본 실험에 사용한 칼럼 충전제로는 잔류성유기오염물질 공정시험방법¹²⁾ 및 US-EPA method 3620C¹⁶⁾에 따라 200℃에서 18시간동안 건조시켜 활성화시킨 플로리실(J.T.Baker 3372-07)을 사용하였으며, 전개용매로는 Diethyl ether : Hexane(5:95, V/V) 및 Diethyl ether : Hexane(20:80, V/V)을 각각 사용하였다. 정제된 시료는 GC의 주입구 온도는 260℃, 오븐 온도는 50℃에서 3분간 유지한 후 200℃까지 분당 20℃씩 승온시키고 다시 280℃까지 분당 2.5℃씩 승온시켜 10분간 유지시키는 조건으로 DB-5MS가 장착된 GC/MS(HP 6890/5973N MSD)를 사용하여 기기분석을 하였다.

Table 1. Investigated compounds in this study.

PCDDs/DFs(17종)	Co-planar PCBs(12종)	PAHs(16종)	POPs Pesticide(18종)
2378-TCDF	3,4,4',5-TeCB	Naphthalene	HCB
12378-PeCDF	3,3',4,4'-TeCB	Acenaphthylene	Heptachlor
23478-PeCDF	2',3,4,4',5-PeCB	Acenaphthene	Aldrin
123478-HxCDF	2,3',4,4',5-PeCB	Fluorene	Heptachlor epoxide
123678-HxCDF	2,3,4,4',5-PeCB	Phenanthrene	Oxy-Chlordane
234678-HxCDF	2,3,3',4,4'-PeCB	Anthracene	Trans-Chlordane(r)
123789-HxCDF	3,3',4,4',5-PeCB	Fluoranthene	o,p'-DDE
1234678-HpCDF	2,3',4,4',5,5'-HxCB	Pyrene	cis-Chlordane(a)
1234789-HpCDF	2,3,3',4,4',5-HxCB	Benzo(a)anthracene	Trans-Nonachlor
OCDF	2,3,3',4,4',5'-HxCB	Chrysene	p,p'-DDE
2378-TCDD	3,3',4,4',5,5'-HxCB	Benzo(b)fluoranthene	Dieldrin
12378-PeCDD	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	Benzo(k)fluoranthene	o,p'-DDD
123478-HxCDD		Benzo(a)pyrene	Endrine
123678-HxCDD		Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	p,p'-DDD
123789-HxCDD		Dibenzo(a,h)anthracene	o,p'-DDT
1234678-HpCDD		Benzo(g,h,i)perylene	cis-Nonachlor
OCDD			p,p'-DDT
			Mirex

결과 및 고찰

다이옥신류(PCDDs/DFs 와 Co-planar PCBs)의 거동특성

각 지점의 시료채취 시기별 농도분포

부산시내 각 지역을 토지이용 형태별로 구분하여 공업지역 (IA-1, IA-2), 상업지역(CA-1), 주거지역(RA-1, RA-2 및 RA-3) 등 총 6개 지점을 계절별로 각각 시료를 채취하여 PCDDs/DFs 17종, Co-planar PCBs 12종 총 29종을 조사한 결과는 Table 2, 3과 같다.

Figure. 2에서는 부산지역 6개 지점의 PCDDs/DFs와 Co-PCBs의 실측농도와 2005년 WHO-독성등가 계수를 적용한 WHO-TEQ값의 계절별(1월, 4월, 7월, 10월) 추이를 나타내었다.

부산지역 6개 지점의 다이옥신류 실측농도는 2,102~44,669 pg/Sm³ (평균 11,166 pg/Sm³)을 나타냈으며, WHO-독성등가 계수를 적용시킨 WHO-TEQ값은 0.017~0.242 pg/Sm³ (평균 0,101 pg/Sm³)의 농도를 보였다.

특히 실측값에서 RA-2 지점이 Co-PCBs가 겨울철에 154,1 pg/Sm³의 영향으로 평균 가장 높게 검출(44.7)되었으며, 다음으로는 IA-1(8.5) > CA-1(5.8) > IA-1(3.6) > RA-2(2.2) > RA-3(2.1)순으로 나타났다. 계절별 추이를 살펴보면 다이옥신류의 다양한 오염원이 존재하는 공업지역의 경우 입자상 분포가 높은 겨울철에 대체적으로 높은 농도를 보였으며, 나머지 지점들은 계절별로 큰 특징 없이 비슷한 농도분포를 나타내었다. 특히 PCDDs/DFs보다는 Co-PCBs의 농도가 상대적으로 높은 실측값을 보였다.

PCDDs/DFs와 Co-PCBs의 실측농도에 2005년 WHO에서 재설정된 독성 등가값을 적용시킨 WHO-TEQ값의 경우 실측값과는 달리 공업지역인 IA-1 지점이 0.242 pg WHO-TEQ/Sm³으로 가장 높은 농도를 나타내었으며, 그 다음으로는 IA-2 (0,174) > CA-1(0,065) = RA-1(0,065) > RA-3(0,044) > RA-2(0,017) 순으로 나타났다. 이러한 연구결과와는 허 등¹⁹⁾이 경기도 지역의 대기 중 PCDDs/DFs 및 Co-planar PCBs의 지역분포 특성에 대한 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다. 계절별 검출특성을 살펴보면 RA-2 지점을 제외한 전 지점이 겨울철에 농도가 가장 높았는데 이는 PCDDs/DFs가 특히 겨울철에 높은 농도를 보인 영향으로 볼 수 있다. Maggie P.K.C. 등²¹⁾의 연구에 따르면 특히 겨울철은 다른 계절에 비해 온도가 낮고 대류권의 고도가 낮아 확산이 적으며, 공기정체가 빈번히 발생하며 또한 난방연료의 사용량 증가에 따라 PCDDs/DFs의 농도가 높고 농도변화의 폭이 큰 것을 알 수 있다. 그러나 Kazutoshi S. 등²⁰⁾은 PCB는 다이옥신과는 달리 여름철에 높게 검출된다고 보고하였고, 반면은 풍향이나 대기혼합 등의 영향으로 겨울철 PCBs의 농도가 더 높게 검출된다고 보고하였다. 또한 Peter J. C 등²²⁾

은 다이옥신에 비해 PCBs는 계절적으로 큰 변화 없이 연중 매우 안정한 상태로 있다고 보고하였다. 따라서 대기 중의 PCBs의 농도는 지역별로는 발생원의 영향을 받지만 계절적으로는 온도보다는 풍향이나 대기혼합 등 기상의 영향을 많이 받는 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 Co-PCBs의 경우 전 지점이 낮게 검출 되었으며, 겨울>봄>여름=가을 순으로 농도를 보였다.

그리고 본 연구에서 입자상과 가스상 분포를 통한 다이옥신류의 특성을 알아보면, 실측값에서는 IA-1 지점을 제외하고는 조사대상 전 지역에서 가스상 물질이 입자상 물질보다 더 많이 검출되었다. 특히 Co-PCBs 12종의 화합물 중 3,3 '4,4' - TeCB와 2,3 '4,4' ,5-PeCB의 비율이 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 그리고 계절별로는 겨울철 입자상/가스상 물질의 비가 1.07로 가장 높았으며, 그 다음으로는 가을철(0.26) > 봄철(0.13) > 여름철(0.03) 순으로 나타나 겨울철을 제외하고는 입자상 물질보다는 가스상 물질이 훨씬 더 많이 검출되는 것으로 나타났다. 지점별로는 IA-2 지점의 입자상/가스상 물질의 비가 0.34로 가장 높았으며, RA-2(0.12) > RA-3(0.11) > IA-1(0.10) > CA-1(0.06) > RA-1(0.05) 순으로 나타났다.

반면 WHO-TEQ값의 경우에는 실측값과는 다른 경향을 나타내었는데 이는 Co-PCBs의 WHO-TEF값의 범위가 0.1~0.00003으로 매우 넓기 때문에 Co-PCB의 WHO-TEQ값은 실제 검출된 농도보다는 WHO-TEF값의 영향을 훨씬 더 많이 받는 것으로 나타났다. 지점별로는 IA-2 지점의 입자상/가스상 물질의 비가 0.62로 가장 높았으며 그 다음으로는 RA-2(0,57) > IA-1(0,39) > RA-3(0,35) > CA-1(0,22) > RA-1(0,19)순으로 나타나 연평균 Co-PCBs의 상분포는 지점에 관계없이 조사대상 전 지점 모두 가스상 물질이 입자상 물질보다 더 많이 검출되는 것으로 나타났다.

계절별 분포를 보면, WHO-TEQ값이 가장 높은 여름철 입자상/가스상 물질의 비가 0.06으로 가장 낮게 나타나 여름철에는 대부분 가스상 물질로 존재하는 것으로 나타났으며, 그 다음으로는 봄철(0,30) < 가을철(0,64) < 겨울철(1,87)순으로 나타나 겨울철에서만 입자상 물질이 가스상 물질보다 더 많이 검출되는 것으로 나타났다. 이는 Kim K. S. 등²³⁾이 Co-PCBs에 치환되어 있는 염소수가 증가할수록 그리고 시료채취시의 온도가 낮을수록 입자상 물질이 많이 검출된다고 보고한 연구결과와 비슷한 경향이었으며, 또한 허 등¹⁹⁾의 겨울철을 제외하고는 Co-PCBs의 농도는 가스상이 많이 검출되었다고 보고한 연구결과와 유사한 경향을 보였다.

Table 2. Real Concentration(pg-Sm³) of PCDDs/DFs and co-planar PCBs according to sampling regions in air, Busan

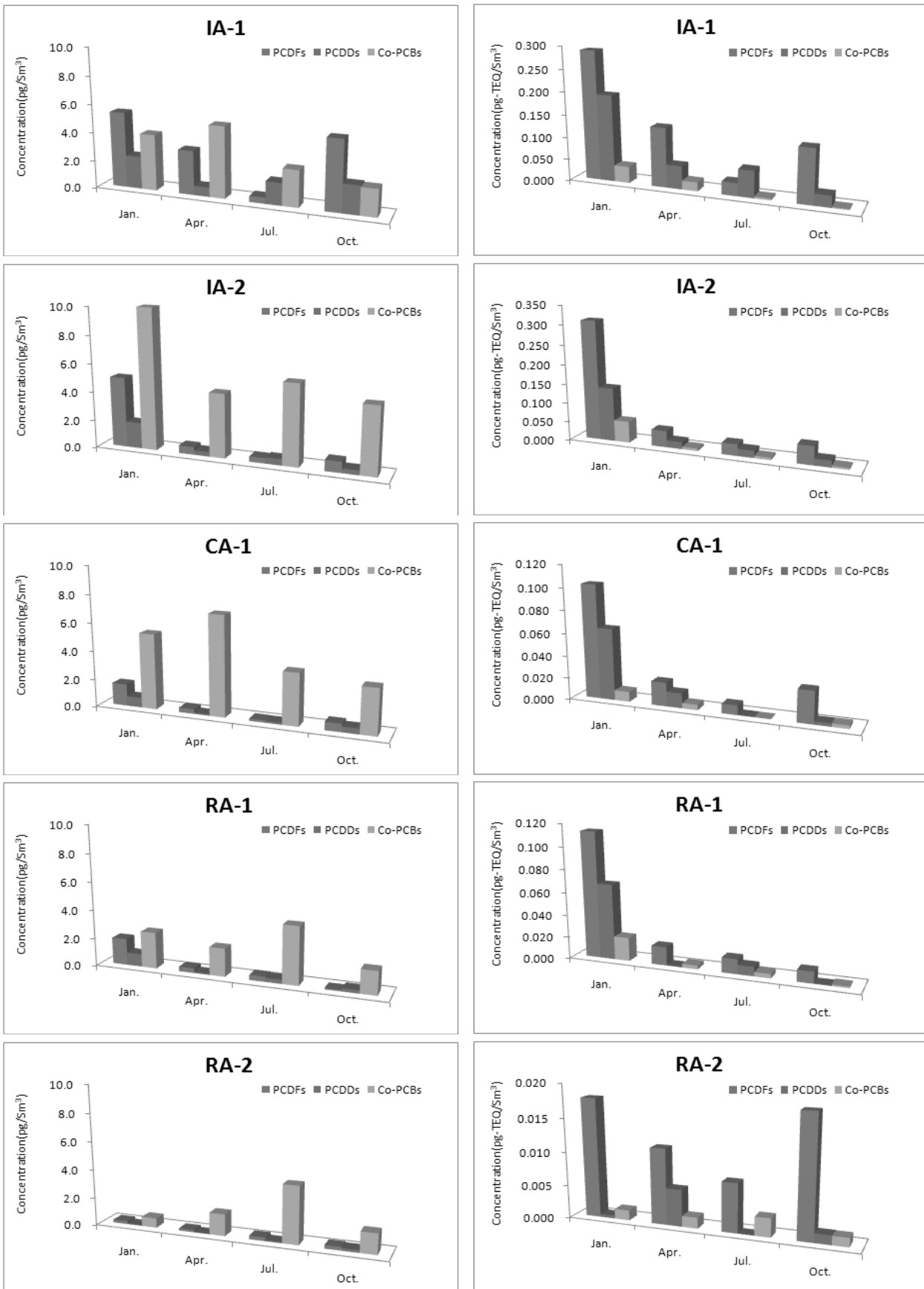
No.	Chemicals	IA-1		IA-2		CA-1		RA-1		RA-2		RA-3		
		Particulate	Gas	Particulate	Gas	Particulate	Gas	Particulate	Gas	Particulate	Gas	Particulate	Gas	Total
1	2,3,7,8-TCDF	0.250	0.025	0.047	0.020	0.076	0.005	0.016	0.011	0.004	0.009	0.015	0.008	0.023
2	1,2,3,7,8-PeCDF	0.161	0.046	0.203	0.022	0.167	0.052	0.052	0.017	0.011	0.025	0.036	0.013	0.049
3	2,3,4,7,8-PeCDF	0.144	0.024	0.160	0.010	0.130	0.005	0.019	0.008	0.015	0.000	0.028	0.004	0.032
4	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.225	0.017	0.240	0.005	0.175	0.001	0.068	0.005	0.021	0.019	0.040	0.007	0.047
5	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.195	0.011	0.188	0.005	0.150	0.003	0.045	0.002	0.018	0.000	0.037	0.001	0.038
6	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.205	0.002	0.188	0.004	0.160	0.000	0.085	0.001	0.023	0.000	0.042	0.000	0.042
7	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.223	0.000	0.005	0.000	0.026	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	0.003
8	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.945	0.003	0.929	0.000	0.484	0.000	0.183	0.000	0.193	0.000	0.146	0.000	0.146
9	1,2,3,4,6,7,8,9-HpCDF	0.139	0.000	0.144	0.000	0.069	0.000	0.021	0.000	0.021	0.000	0.016	0.000	0.018
10	OCDF	1.129	0.000	1.350	0.002	0.242	0.010	0.123	0.000	0.144	0.000	0.032	0.000	0.157
	PCDFs	3.215	0.126	3.483	0.069	1.670	0.038	0.658	0.049	0.669	0.201	0.222	0.036	0.555
11	2,3,7,8-TCDD	0.208	0.024	0.012	0.001	0.005	0.000	0.003	0.001	0.005	0.000	0.002	0.000	0.002
12	1,2,3,7,8-PeCDD	0.243	0.007	0.050	0.002	0.029	0.000	0.014	0.001	0.010	0.000	0.010	0.000	0.010
13	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.032	0.000	0.032	0.000	0.031	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
14	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.069	0.004	0.074	0.000	0.054	0.000	0.010	0.000	0.019	0.000	0.002	0.000	0.001
15	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.044	0.000	0.051	0.000	0.032	0.000	0.005	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.008
16	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.524	0.000	0.477	0.000	0.232	0.000	0.106	0.000	0.106	0.000	0.028	0.000	0.053
17	OCDD	1.037	0.002	0.956	0.001	0.349	0.000	0.186	0.000	0.221	0.000	0.053	0.000	0.126
	PCDDs	1.757	0.017	1.651	0.004	0.732	0.000	0.332	0.003	0.375	0.084	0.084	0.001	0.202
	PCDFs+PCDDs	4.973	0.143	5.134	0.073	2.402	0.038	0.990	0.052	1.045	0.285	0.306	0.036	0.757
1	3,4,4'-TeCB	0.010	0.006	0.056	0.003	0.005	0.005	0.004	0.000	0.019	0.000	0.006	0.000	0.003
2	1,1',4,4'-TeCB	0.078	0.382	0.460	23.492	39.201	0.682	1.340	0.003	0.708	0.029	0.161	0.053	0.218
3	2,3,4,4',5-PeCB	0.081	0.119	0.150	0.000	0.117	0.002	0.196	0.007	0.047	0.022	0.031	0.000	0.054
4	2,3,4,4',5-PeCB	0.281	1.201	1.481	1.191	1.390	0.237	2.067	0.168	0.953	0.086	1.025	0.101	0.616
5	2,3,4,4',5-PeCB	0.007	0.043	0.051	0.001	0.058	0.004	0.088	0.004	0.104	0.000	0.032	0.000	0.018
6	2,3,3',4,4'-PecB	0.354	0.456	0.610	0.237	0.498	0.38	0.820	0.100	0.336	0.047	0.359	0.057	0.254
7	3,3',4,4',5-PeCB	0.075	0.070	0.145	0.089	0.044	0.133	0.070	0.043	0.024	0.003	0.011	0.015	0.024
8	2,3,4,4',5,5'-HxCB	0.035	0.048	0.081	0.050	0.044	0.094	0.030	0.027	0.031	0.003	0.033	0.017	0.024
9	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.087	0.086	0.183	0.098	0.076	0.174	0.089	0.053	0.048	0.018	0.051	0.018	0.035
10	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.096	0.092	0.069	0.013	0.023	0.042	0.022	0.014	0.024	0.002	0.014	0.006	0.006
11	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.088	0.010	0.039	0.003	0.019	0.008	0.001	0.004	0.017	0.001	0.004	0.004	0.005
12	2,3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.050	0.024	0.074	0.005	0.299	0.017	0.007	0.007	0.002	0.006	0.008	0.003	0.012
	Co-PCBs	0.882	2.517	3.400	16.712	25.555	42.267	4.844	0.557	2.015	0.194	1.740	0.261	1.345
	Total	5.855	2.660	8.534	19.041	25.628	44.669	5.834	1.550	2.066	0.479	1.761	0.981	2.102

* 지역구분 : IA-1 김신봉(공업지역) IA-2 장림동(공업지역) CA-1 신포동(상업지역)
 RA-1 연신동(주거지역) RA-2 귀 동(주거지역) RA-3 기장읍(주거지역)

Table 3. WHO-TEQ concentration(pg-TEQ/Sm³) of PCDDs/DFs and co-planar PCBs according to sampling regions in air, Busan

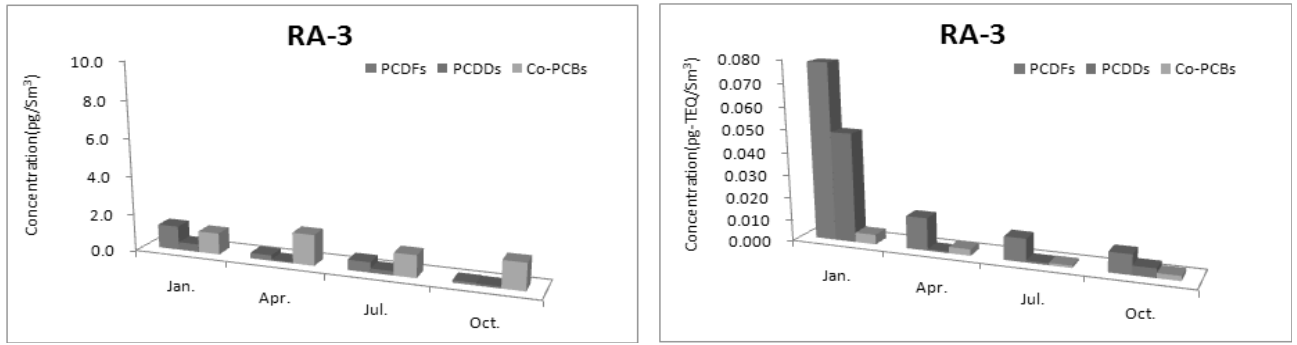
No.	Chemicals	BA-1		JA-2		CA-1		BA-1		BA-2		BA-3		Average (pg/Sm ³)			
		Particulate	Gas	Total	Particulate	Gas	Total	Particulate	Gas	Total	Particulate	Gas	Total	Particulate	Gas	Total	
1	2,3,7,8-TCDF	0.035	0.003	0.008	0.005	0.007	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.004
2	2,3,7,8-FeCDF	0.035	0.001	0.006	0.004	0.005	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003
3	2,3,4,7,8-PeCDF	0.063	0.007	0.050	0.038	0.039	0.014	0.008	0.012	0.002	0.014	0.005	0.003	0.001	0.010	0.003	0.022
4	2,3,4,7,8-HxCDF	0.022	0.002	0.024	0.017	0.021	0.005	0.003	0.006	0.001	0.007	0.002	0.001	0.001	0.005	0.001	0.010
5	2,3,4,7,8-HxCDF	0.020	0.001	0.021	0.015	0.021	0.005	0.003	0.006	0.004	0.000	0.005	0.002	0.001	0.004	0.005	0.009
6	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.021	0.000	0.021	0.016	0.016	0.005	0.003	0.006	0.005	0.002	0.003	0.001	0.001	0.004	0.003	0.009
7	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.022	0.000	0.022	0.003	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.029	0.000	0.009	0.005	0.006	0.002	0.003	0.002	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
9	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.031	0.000	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	OCDF	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ PCDF		0.129	0.014	0.143	0.100	0.007	0.037	0.003	0.040	0.033	0.005	0.038	0.012	0.001	0.014	0.028	0.062
11	2,3,7,8-TCDD	0.008	0.004	0.012	0.004	0.001	0.003	0.003	0.004	0.001	0.005	0.005	0.003	0.003	0.000	0.004	0.005
12	2,3,7,8-FeCDD	0.003	0.007	0.050	0.027	0.032	0.014	0.003	0.014	0.006	0.001	0.010	0.001	0.003	0.001	0.017	0.019
13	2,3,4,7,8-PeCDD	0.003	0.000	0.003	0.003	0.003	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
14	2,3,4,6,7,8-HxCDD	0.007	0.000	0.007	0.005	0.006	0.001	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.003
15	2,3,4,6,7,8-HxCDD	0.004	0.000	0.004	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002
16	2,3,4,6,7,8-HxCDD	0.005	0.000	0.005	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002
17	OCDD	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Σ PCDD		0.072	0.011	0.083	0.045	0.003	0.020	0.000	0.020	0.017	0.002	0.019	0.002	0.000	0.014	0.028	0.031
Total		0.200	0.025	0.226	0.145	0.010	0.058	0.003	0.060	0.050	0.007	0.057	0.014	0.001	0.015	0.042	0.093
1	1,4,4',5'-TeCB	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	1,3,4,4',5'-PeCB	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	1,3,4,4',5'-HxCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	1,3,4,4',5'-HxCB	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	1,3,4,4',5'-HxCB	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6	1,3,3',4,4'-HxCB	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
7	1,3,4,4',5'-HxCB	0.008	0.007	0.014	0.009	0.004	0.002	0.004	0.004	0.004	0.002	0.007	0.003	0.001	0.002	0.001	0.007
8	1,3,4,4',5',5'-HxCB	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	1,3,3',4,4',5'-HxCB	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	1,3,3',4,4',5',5'-HxCB	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
11	1,3,4,4',5',5'-HxCB	0.001	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
12	1,3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co-PCBs		0.008	0.007	0.016	0.011	0.007	0.002	0.002	0.004	0.005	0.003	0.007	0.000	0.001	0.002	0.003	0.008
Total		0.209	0.033	0.242	0.157	0.017	0.060	0.005	0.065	0.055	0.009	0.065	0.014	0.003	0.017	0.044	0.101

※ 지역구분 : IA-1 김천동(상업지역) BA-1 연신동(주거지역)
 IA-2 장림동(공업지역) BA-2 석 광(주거지역)
 CA-1 권포동(상업지역) BA-3 기장읍(주거지역)



(a) Real value concentration(pg/Sm³)

(b) WHO-TEQ concentration(pg-TEQ/Sm³)

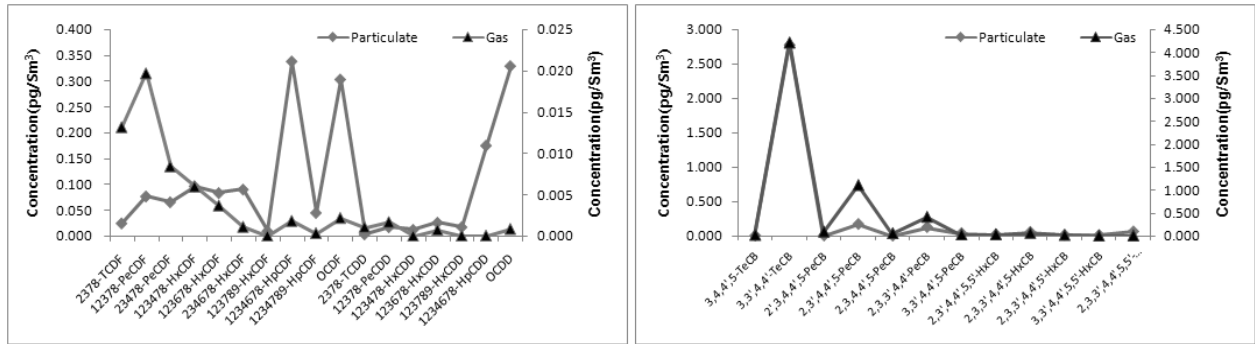


(a) Real value concentration (pg/Sm³)

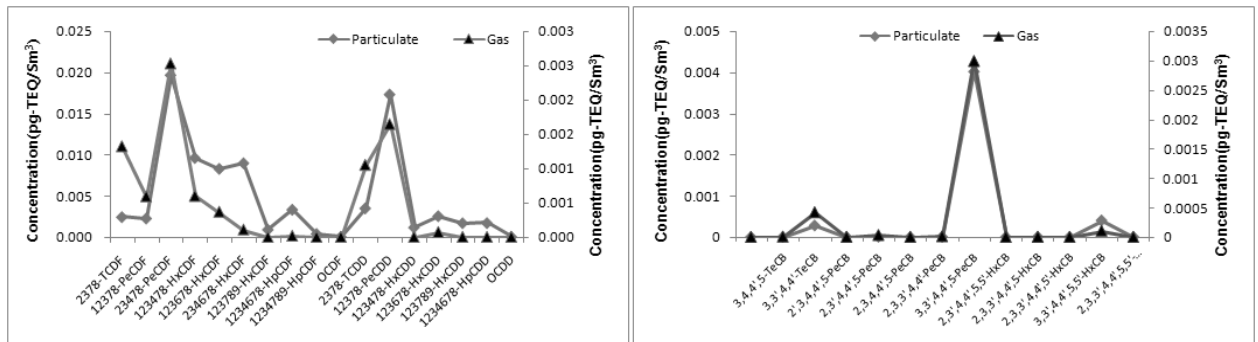
(b) WHO-TEQ concentration (pg-TEQ/Sm³)

Fig. 2. Concentration of PCDDs/DFs and co-planar PCBs according to the sampling areas and seasons in Busan.

※ 지역구분 : IA-1 감전동(공업지역) RA-1 연산동(주거지역)
 IA-2 장림동(공업지역) RA-2 좌 동(주거지역)
 CA-1 전포동(상업지역) RA-3 기장읍(주거지역)



a) Real value concentration



b) WHO-TEQ concentration

Fig. 3. Congeners profiling of PCDDs/DFs and Co-planar PCBs according to the sampling areas.

Congener별 분포특성

각 지역의 년평균 실측값 및 WHO-TEQ 값의 congeners별 분포특성은 Fig. 3에 나타내었다. 실측값의 경우 PCDDs/DFs의 경우 가스상은 2,3,7,8-PCDF등과 같은 저염화물에서 상대적으로 높았고 입자상같은 경우 3,3',4,4'-TeCB가 가장 많이 검출된 IA-2 지점을 제외한 조사대상 전 지점 모두 2,3',4,4',5-PeCB가 가장 많이 검출되었으며, 대체적으로 3,3',4,4'-TeCB, 2,3',4,4',5-PeCB 그리고 2,3,3',4,4'-PeCB가 많이 검출되는 경향을 보였고,

그 외의 다른 congener들의 검출수준은 미미하였다.

반면 WHO-TEF값을 적용시켰을 경우 PCDDs/DFs는 입자상, 가스상 모두 비슷한 분포를 보였으며, 특히 2,3,4,7,8-PeCDF가 가장 높은 농도분포를 보였으며, Co-planar PCBs 중 가장 높은 3,3',4,4',5-PeCB가 가장 높은 것으로 나타났으며, 그 외의 다른 congener들은 WHO-TEF값이 너무 낮아 일정한 경향을 찾기는 어려웠다.

PAHs 거동특성

각 지역의 시료채취 시기별 PAHs 농도

부산시내 각 지역을 토지이용형태별로 구분하여 공업지역 (IA-1, IA-2), 상업지역(CA-1), 주거지역(RA-1, RA-2, RA-3) 등 3개지역 총 6개 지점의 시료를 계절별로 각각 채취하여 US-EPA에서 관리대상으로 정한 PAHs류 16종을 조사한 결과는 Table 4와 같다.

전체시료에 첨가된 surrogate 표준물질 3종에 대한 회수율은 전 시료가 70~130%의 범위를 만족하였으며, S/N비 3:1 이상의 피크에 대해서 정상정량을 수행하였다.

부산 6개 전지점의 PAHs 16종의 평균농도는 59.58 ng/Sm³, 6종의 발암성 PAHs의 경우 2.61ng/Sm³으로 조사되었다. 지역별로는 공업지역인 IA-2 지점과 IA-1 지점의 연평균 농도가 각각 83.94 및 79.64 ng/Sm³으로 가장 높게 나타났으며, 그 다음으로는 상업지역인 CA-1 (70.30)이었으며, RA-1 (61.87) > RA-3(30.84) > RA-2(30.91)의 순으로 나타났다. 시기별로는 CA-1와 RA-3 지점을 제외한 조사대상 전 지역에서 여름철에 가장 높게 검출되었다. 여름철에는 총농도의 70% 이상 Naphthalene의 영향으로 농도가 높아짐을 알 수 있다. 조사대상 전 지점의 평균 계절별 농도 분포를 보면 여름철에 6.39 ng/Sm³으로 가장 낮았으며, 겨울철에 18.18 ng/Sm³으로 여름철에 비해 약 3배 정도 더 높게 검출되었다. Manoli 등²⁹⁾, Caricchia 등³⁰⁾ 및 Guo 등³¹⁾ 및 Papageorgeorgopoulou³⁰⁾등도 여름철에는 대기 중에 확산이나 분해 등으로 인하여 겨울철 PAHs의 농도가 여름철보다 더 높다고 보고하였다. 또한 이러한 결과는 백 등³³⁾과 강 등³⁴⁾ 그리고 표 등³³⁾의 연구결과와도 유사한 경향이었는데 본연구에서는 여름철 Naphthalene의 영향으로 오히려 겨울철보다 높은 농도를 보였다.

조사한 16개 PAHs 중 IARC에서 발암성 물질로 분류하고 있는 Benzo(a)anthracene, Benzo(b)fluorancene, Benzo(k)fluorancene, Benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene 및 Dibenz(g,h,i)perylene 등 6개 항목의 농도분포는 0.73~4.06 ng/Sm³으로 총 PAHs와는 달리 지점별로 큰 차이를 보이지 않았다. 총 PAHs 중 발암성 PAHs의 농도 분포비를 보면 농도가 가장 높게 검출된 공업지역인 IA-1 지점이 가장높은 반면 RA-2지점이 가장 낮았는데 이는 가장 낮았는데, 이러한 결과는 공업지역에서의 비발암성 PAHs의 농도가 다른 지역에 비하여 상대적으로 더 높게 검출되었기 때문인 것으로 판단되었다. 그 외 지점에서는 지점별로 큰 차이를 보이지는 않았다. 이와 같은 결과는 Manoli E. 등²⁹⁾과 Papageorgeorgopoulou A. 등³²⁾의 연구결과에서 나타난 0.32~0.37 및 0.21~0.38보다는 약간 낮은 경향을 나타내었다. 시기별 발암성 PAHs/총 PAHs의 비는 거의 대부분의 지점에서 겨울철에 가장 높게 나타났다. 이는 발암성 물질로 분류된 6개 물질은 16개 PAHs 중 비교적 분자량이 큰 물질로서 이들 물질은 가스상 물질보다는 겨울철에 많이 발생하는 입자상 물질 중에 더 많이 존재하기 때문인 것으로 판단되었다.

입자상/가스상 물질의 분포특성

각 지역의 시료채취 시기별 입자상/가스상 물질의 분포특성은 Fig. 5에 나타내었다. 발암성 PAHs의 경우 조사대상 전 지점 및 전 시기에서 모두 입자상/가스상 물질의 비가 1 이상으로 입자상 물질이 더 많은 것으로 나타났다. 공업지역인 IA-1 지점 및 IA-2 지점에서는 가을철에 입자상/가스상 물질의 비가 다른 계절에 비해 특히 높았으며, 상업지역인 CA-1 지점에서는 여름철에, 그리고 주거지역인 RA-1 지점, RA-2 지점 및 RA-3 지점에서는 겨울철에 가장 높게 나타나 지역별 분포특성이 뚜렷이 나타났다. 계절별로는 겨울철 입자상/가스상 물질의 비가 14.79로 입자상 물질이 가스상 물질에 비해 훨씬 더 많이 검출되었으며, 그 다음으로는 가을철(9.86) > 봄철(4.67) > 여름철(4.30) 순으로 나타났다. 이상의 결과에서 발암성 PAHs의 대부분은 입자상 물질로 존재하는 것을 알 수 있었는데 이러한 결과는 Alexander A. 등³⁴⁾의 연구결과에서도 보고되었듯이 16개 PAHs 중에서 발암성 PAHs는 대부분 분자량이 상대적으로 높은 물질들로 이루어져 있기 때문에 대부분 가스상 보다는 입자상 물질로 존재하는 것으로 판단되었다.

총 PAHs의 경우 CA-1 지점의 겨울철을 제외하고는 조사대상 전 지역 및 시기에서 입자상/가스상 물질의 비가 1 이하로 나타나 발암성 PAHs와는 달리 입자상 물질보다는 가스상 물질이 더 많이 검출되는 것으로 나타났다. 각 지역별 연평균 농도에 대한 입자상/가스상 물질의 비는 발암성 PAHs의 입자상/가스상 물질의 비와는 달리 공업지역인 IA-1 지점 및 IA-2 지점이 각각 약 0.36 및 0.41로 가장 낮았으며, 상업지역인 CA-1 지점이 0.68로 가장 높았다. 계절별로는 겨울철에 0.79로 가장 높았으며 여름철이 0.26으로 가장 낮게 나타났다. 일반적으로 PAHs는 벤젠고리가 적을수록 가스상 물질로, 그리고 벤젠고리가 많을수록 입자상의 상태로 많이 존재하게 되는데^{33,36,37)} 본 연구결과 조사대상 대부분의 지점 및 시기에서 저분자 물질이 많이 검출되어 입자상 물질보다는 가스상 물질이 더 많이 검출되는 것으로 나타났다.

PAHs의 지역별 물질분포

각 지역의 16개 PAHs에 대한 검출율 및 검출순위는 Table 5에 나타난 것처럼 조사대상 전 지역에서 phenanthrene이 가장 많이 검출되었다. 공업지역인 IA-2 지점을 제외한 나머지 전 지점에서는 fluoranthene, pyrene, naphthalene 및 fluorene 순으로 많이 검출되었으며, IA-2 지점은 다른 지점과는 약간 달리 pyrene, fluoranthene, fluorene 및 naphthalene 순으로 많이 검출되었다. 지점별 전체 평균에서도 phenanthrene이 가장 많이 검출되는 것으로 나타났으며, 그 다음으로는 fluoranthene > pyrene > naphthalene > fluorene 순으로 많이 검출되었다. 박 등³⁸⁾의 터널 내에서 검출된 물질들의 농도는 phenanthrene이 가장 높은 농도를 나타내었으며, pyrene, fluoranthene, anthracene 및 naphthalene이 비교적 다른 물질에 비하여 고농도를 나타내었다는 연구결과에서처럼 터널 내의 PAHs 농도는 자동차 배기가스의 영향을 간접적으로 판단하는 자료로써 본 연구 결과 이와 유사한 결과를 나타내어 부산시내 대기 중의 PAHs의 농도는 자동차의 영향을 많이 받은 것으로 판단되었다.

Table 4. Summary of 16 PAHs concentrations in air according to the sampling areas from Busan

No.	Chemicals	JA-1		JA-2		CA-1		BA-1		BA-2		BA-3		Average (ng/Sms)		
		Particulate	Gas	Particulate	Gas	Particulate	Gas	Particulate	Gas	Particulate	Gas	Particulate	Gas	Particulate	Gas	Total
1	Benzo(a)anthracene	0.33	38.26	38.61	0.27	50.00	50.27	0.24	43.80	43.84	0.26	30.92	31.30	0.27	35.47	35.75
2	Acenaphthylene	0.01	3.65	3.65	0.00	2.75	2.75	0.03	0.44	0.77	0.03	0.65	0.04	0.02	1.91	1.96
3	Acenaphthene	0.00	1.09	1.09	0.00	1.02	1.02	0.00	0.61	0.61	0.00	0.94	0.01	0.00	0.83	0.83
4	Fluorene	0.08	2.27	2.35	0.04	2.70	2.73	0.05	2.91	2.07	0.05	1.36	1.42	0.05	2.01	2.06
5	Phenanthrene	0.34	12.28	12.82	0.41	10.80	11.21	0.45	5.15	6.47	0.16	3.29	3.45	0.39	7.40	7.79
6	Anthracene	0.04	4.68	4.72	0.03	1.29	1.32	0.04	0.30	0.04	0.00	0.20	0.03	0.03	1.19	1.22
7	Fluoranthene	1.16	4.41	5.57	0.78	4.04	4.83	0.94	1.80	2.48	0.31	0.84	1.15	0.99	2.45	3.26
8	Pyrene	1.77	1.56	4.68	0.77	5.21	5.77	0.93	1.41	2.01	0.25	0.67	0.92	0.89	2.24	3.00
9	Benzo(a)anthracene	1.25	0.13	1.38	0.63	0.36	0.69	0.55	0.46	0.60	0.17	0.30	0.17	0.56	0.09	0.69
10	Crysenne	1.21	0.11	1.32	0.77	0.10	0.81	0.53	0.02	0.54	0.12	0.30	0.12	0.54	0.03	0.67
11	Benzo(b)fluoranthene	0.39	0.00	0.39	0.82	0.00	0.82	0.65	0.00	0.65	0.18	0.00	0.18	0.68	0.00	0.68
12	Benzo(k)fluoranthene	0.50	0.00	0.50	0.62	0.00	0.62	0.49	0.00	0.49	0.14	0.00	0.14	0.50	0.00	0.50
13	Benzo(e)pyrene	0.71	0.00	0.71	0.05	0.00	0.06	0.51	0.00	0.37	0.09	0.00	0.09	0.50	0.00	0.50
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.50	0.00	0.50	0.49	0.00	0.49	0.42	0.00	0.42	0.15	0.00	0.16	0.40	0.00	0.46
15	Dibenz(a,h)anthracene	0.18	0.00	0.18	0.05	0.00	0.06	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.07
16	Benzo(g,h)perylene	0.77	0.00	0.77	0.50	0.00	0.50	0.42	0.00	0.39	0.15	0.00	0.16	0.37	0.00	0.44
	Carc PAHs ^a	3.93	0.13	4.06	2.68	0.06	2.74	2.68	0.05	2.73	0.73	0.00	0.73	2.72	0.09	2.61
	Total PAHs ^b	9.19	70.45	79.64	6.24	77.70	83.94	6.38	56.59	61.87	2.06	28.78	30.84	6.44	53.65	59.58

^a The sum of the six carcinogenic PAHs of IARC reclassification.

^b The sum of total sixteen PAHs.

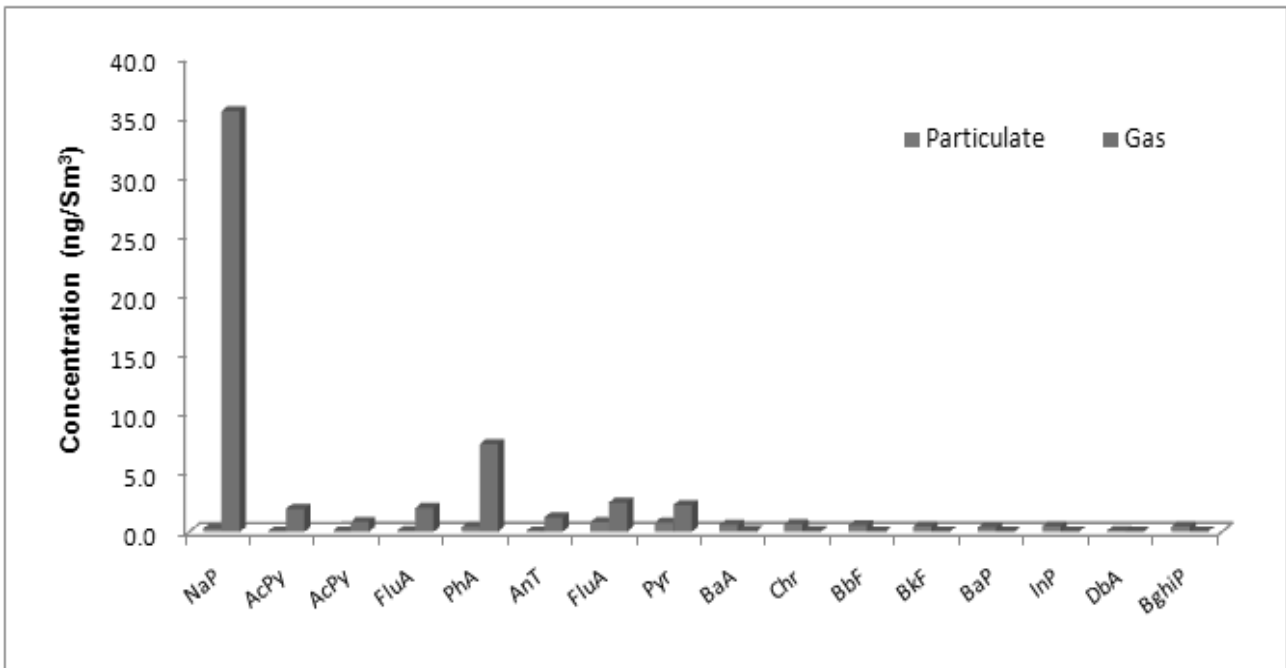


Fig. 4. profiles of total PAHs in air, Busan.

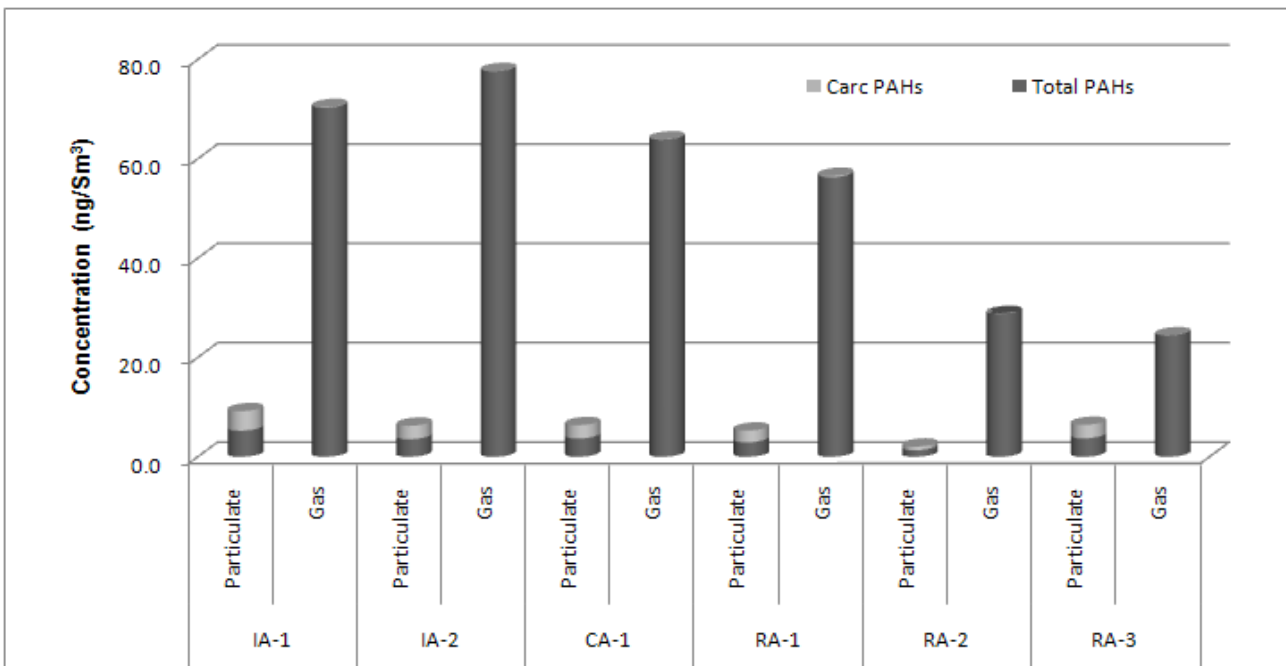


Fig. 5. Regional concentration distributions of carcinogen/non-carcinogen PAHs and particulate/gas phase PAHs according to the sampling areas.

Source of PAHs

16종의 PAHs 중 오염원을 추정할 수 있는 parameter 는 여러 가지가 있는데 그 중 일반적으로 많이 판단하는 parameter 중의 하나가 바로 Phenanthrene/Anthracene의 비와 Fluoranthene/Pyrene의 비율이다^{39, 40)}. 일반적으로 Phenanthrene /Anthracene의 비가 10보다 작고, Fluoranthene/Pyrene의 비가 1보다 크면 오염원은 열분해(pyrolytic origin)이고, 반대로 Phenanthrene/ Anthracene의 비가 10보다 크고, Fluoranthene /Pyrene의 비가 1보다 작으면 오염원은 화석연료(ptetrogenic origin)로 알려져 있는데 Fig. 6에서 보는바와 같이 대부분의 지점이 열분해가 주 오염원이고, 2분기(봄철) IA-2지점 ptetrogenic origin으로 나타났으며, 그 외 나머지 지점에서는 뚜렷한 경향을 보이지 않고 여러 가지 복합 오염원의 영향인 것으로 판단되었다.

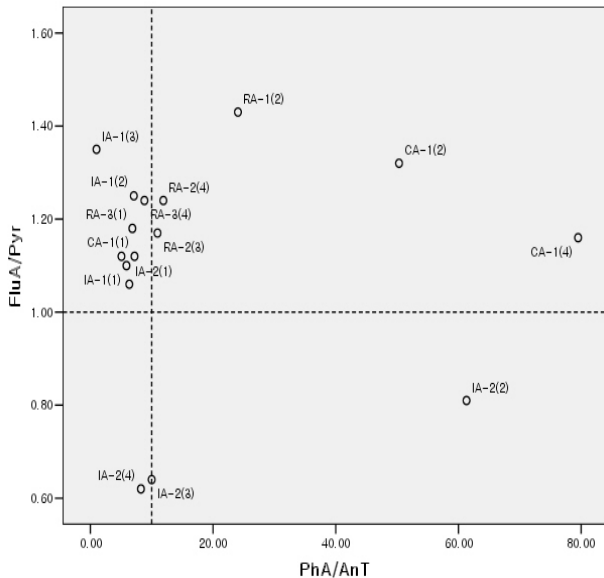


Fig. 6. Relationships between FluA/Pyr and PhA/AnT in ambient air.

PAHs의 물질분포에서 16개 PAHs의 분포특성을 조사한 결과 Phenanthrene이 가장 많이 검출되어 박 등⁴⁰⁾의 연구결과에서처럼 자동차의 영향을 많이 받는 것으로 판단되었는데, 박 등⁴⁰⁾과 Caricchia 등³²⁾은 유류소각의 영향 즉 디젤과 가솔린 자동차 매연에 의한 기원을 알기위한 parameter로써 BgP/InP의 비율을 제시하였으며, 이 비가 1.1-1.2 정도이면 디젤엔진, 3.5-3.8 정도이면 가솔린엔진의 영향을 받는 것으로 보고하고 있다. 본 연구 결과 Fig. 7에서 나타난 것처럼 BgP/InP의 비는 약간의 차이는 있었지만 대부분의 지점 및 시기에서 1.0 부근으로 나타나 부산지역 대기 중에 존재하는 자동차의 영향을 받는 PAHs의 대부분은 디젤차량의 영향인 것으로 판단되었다.

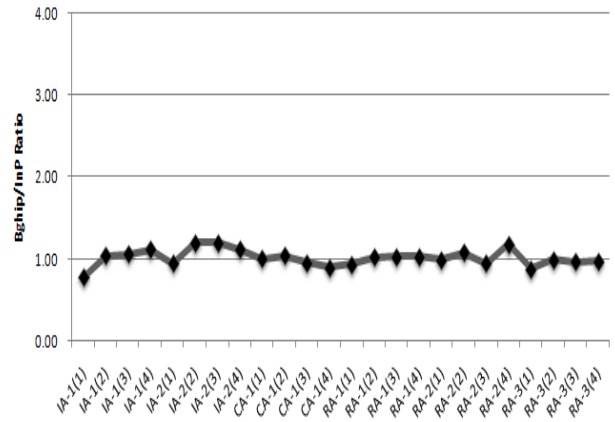


Fig. 7. The ratios of and BgP/InP according to the sampling areas.

POPs 물질 중 농약류 거동특성

부산시내 각 지역을 토지이용형태별로 구분하여 공업지역 (IA-1, IA-2), 상업지역(CA-1), 주거지역(RA-1, RA-2, RA-3) 등 총 6개 지역을 계절별로 각각 시료를 채취하여 스톡홀름 협약에서 정한 POPs 물질 중 부속서 A 및 B에 속해있는 유기염소계 농약류 중 Toxaphene을 제외한 18종의 물질(대사산물 포함)을 조사한 결과는 Table 5에 나타내었다.

이들의 농약류들은 대부분 1970년대부터 사용 또는 제조가 대부분 금지되었거나 미규제 물질들로서, 잔류성이 다른 POPs 물질들에 비해서 낮은 것으로 나타났다.^{24~25)}

대사산물을 포함해서 총 18종의 물질 중 HCB를 제외한 나머지 물질들은 전혀 검출되지 않았다. HCB는 다이옥신이나 Co-planar PCBs와 마찬가지로 비의도적으로 발생하는 부산물 중의 하나임과 동시에 산업용 화학물질 중의 하나로써 공업지역인 IA-1과 IA-2 지점에서 비교적 많이 검출되었으며, 이는 Tremblay 등²⁸⁾과 Jonathan L. B. 등²⁹⁾의 공업지역의 대기 중 HCB 농도가 높게 검출되었다고 보고한 연구결과와 유사한 경향이었으며, 또한 내분비계장애물질 조사연구사업 결과보고²⁸⁾에서도 2007년 조사 전 지점의 평균농도가 0.04 ng/Sm³으로써 본 연구결과인 0.05 ng/Sm³과 비슷하였다.

특히, HCB과 같은 경우는 다른 농약류와 달리 Mirex와 더불어 국내 미도입물질로서, 토양 등에 이용되는 농약류로써의 오염보다는 산업용 화학물질의 공정 또는 소각 등에 의해 생성되는 부산물로 통계적으로 소각장, 제철소, 시멘트 소성로, 발전소 등 굴뚝에서 많은 양이 배출되는 이전연구⁴⁵⁾에서도 나타났으며 본연구도 유사한 결과를 나타내었다.

계절적인 분포특성을 보면 조사대상 전 지점에서 여름철인 7월에 가장 많이 검출되었으며, 또한 입자상물질로는 전혀 검출되지 않고, 가스상 물질로만 검출되었다.

Table 5. Seasonal and phase distribution of HCB according to the sampling areas(ng/Sm³)

Sampling sites	Phase	Sampling time				Average	
		Spring	Summer	Fall	Winter		
Industrial area (IA)	IA-1	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.03	0.25	0.18	1.05	0.38
		Total	0.03	0.25	0.18	1.05	0.38
	IA-2	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.00	0.40	0.15	0.67	0.30
		Total	0.00	0.40	0.15	0.67	0.30
Commercial area (CA)	CA-1	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.00	0.24	0.24	0.18	0.17
		Total	0.00	0.24	0.24	0.18	0.17
	RA-1	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.04	0.50	0.14	0.30	0.25
		Total	0.04	0.50	0.14	0.30	0.25
Resident area (RA)	RA-2	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.00	0.29	0.16	0.09	0.14
		Total	0.00	0.29	0.16	0.09	0.14
	RA-3	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Vapor	0.00	0.36	0.14	0.01	0.13
		Total	0.00	0.36	0.14	0.01	0.13
Average	Particulate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	Vapor	0.01	0.23	0.11	0.25	0.15	
	Total	0.01	0.23	0.11	0.25	0.15	

오염물질간의 상관관계

온도 및 대기오염물질과 POPs의 상관관계

2009년의 대기 측정소에서 측정된 온도 및 HCB, PAHs (carcinogen, total), Co-planar PCBs(real values, TEQ values) 및 dioxin(real values, I-TEQ, WHO-TEQ)과 O₃, SO₂, CO, NO₂, NO 및 NO_x와 상관관계를 조사한 결과는 Table 6에 나타내었다.

대기온도와 POPs 항목간의 상관관계를 보면 온도와 발암성 PAHs, Co-PCBs(TEQ값), PCDD/DFs 모두 r²값이 각각 약 -0.812 및 -0.561, -0.637로서 유의성이 있는 부의 상관이었으며, 온도와 총 PAHs, Co-planar PCBs(real values) 등과는 유의성이 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 염소수가 적은 것을 제외하고는 대체로 온도가 낮을수록 농도가 증가한다는 Maggie P. K. 등²¹⁾ 및 Kim K. S. 등²³⁾의 결과와 상당히 유사한 결과를 보였으며, Peter J. C. 등²²⁾의 PCDDs/PCDFs의 농도는 연간 변동이 심하지만 co-planar PCBs의 농도는 상대적으로 온도의 영향을 덜 받는다고 보고한 연구결과와는 비슷한 결과를 나타내었다. 또한 Kazutoshi S. 등²⁰⁾은 여름철 PCBs

농도가 다이옥신과는 달리 오히려 더 높게 검출되었다고 보고하기도 하였다.

O₃와의 상관계수를 보면 O₃-Co-planar PCBs(실측값)와의 상관계수를 제외한 모든 항목과 유의성 있는 부의 상관을 나타내었으나, SO₂와는 이와는 반대로 Co-planar PCBs의 TEQ 값을 제외한 나머지 항목과는 유의성 없는 것으로 나타났으며, CO와는 전 항목에서 유의성 없는 것으로 나타났다. 질소산화물과의 상관계수 조사결과, NO₂의 경우 POPs 모든 항목과는 유의성 없는 것으로 나타났다. 그러나 NO₂와는 달리 NO 및 NO_x의 경우 Co-planar PCBs(실측값)를 제외하고는 모든 항목에서 고도의 유의성 있는 상관으로 나타났다. Lohmann 등^{42,43)}은 다이옥신의 대기 중 계절별 변화는 난방이나 온도변화, 대기 중 제거 작용, 공기의 이동 등에 의해 계절적인 변화가 일어난다고 하였다. Loren H. R. 등⁴⁴⁾의 연구결과에서도 본 연구결과와 마찬가지로 다이옥신류와 NO와는 유의성 있는 양의 상관관계를 나타내었다고 보고하였으며, 또한 오존 및 온도와는 부의 상관을, 그리고 NO 및 NO_x와는 양의 상관을 나타내었으며, SO_x와는 유의한 수준이 아니었다고 보고하였다.

Table 6. Correlation coefficients between air pollutants and POPs compounds

	Temp.	O ₃	SO ₂	CO	NO ₂	NO	PM-10	HCB	PAHs (Carc)	PAHs (Total)	CoPCBs (Real)	CoPCBs (TEQ)	Dioxin (Real)	Dioxin (I-TEQ)	Dioxin (WHO-TEQ)
Temp.	1														
O ₃	0.583**	1													
SO ₂	-0.029	-0.030	1												
CO	-0.555**	-0.187	-0.083	1											
NO ₂	-0.410	-0.128	0.180	0.576**	1										
NO	-0.747**	-0.777**	0.288	0.415*	0.526**	1									
PM-10	-0.042	0.007	0.397	-0.104	0.533**	0.258	1								
HCB	-0.166	-0.641**	0.399	-0.122	-0.262	0.534**	-0.010	1							
PAHs(Carc)	-0.812**	-0.746**	0.165	0.285	0.266	0.810**	0.093	0.531**	1						
PAHs(Total)	0.290	-0.283	0.342	-0.379	-0.170	0.145	-0.064	0.496*	0.120	1					
CoPCBs(Real)	-0.324	-0.363	0.332	0.107	0.078	0.310	0.226	0.393	0.376	0.098	1				
CoPCBs(TEQ)	-0.561**	-0.572**	0.499**	0.069	0.130	0.646**	0.295	0.665**	0.746**	0.147	0.775**	1			
Dioxin(Real)	-0.464*	-0.654**	0.226	-0.194	0.140	0.647**	0.442*	0.619**	0.666**	0.080	0.477*	0.765**	1		
Dioxin(I-TEQ)	-0.637**	-0.694**	0.390	0.001	0.154	0.753**	0.338	0.701**	0.845**	0.118	0.610**	0.934**	0.904**	1	
Dioxin(WHO-TEQ)	-0.63**	-0.695**	0.400	-0.006	0.145	0.749**	0.328	0.709**	0.846**	0.140	0.616**	0.939**	0.897**	0.999**	1

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

결론

부산시내 각 지역을 토지이용형태별로 구분하여 공업지역(IA-1, IA-2), 상업지역(CA-1), 주거지역(RA-1, RA-2, RA-3) 등 총 6개 지점의 시료를 계절별로 2009년 1월, 4월, 7월 및 10월에 각각 채취하여 PCDDs/DFs와 Co-planar PCBs, PAHs 류, 그리고 POPs 중 농약류를 분석한 결과는 다음과 같다.

1. WHO-TEQ값을 적용한 다이옥신류(PCDDs/DFs, Co-planar PCBs)의 농도는 0.017~2.242pg-TEQ/Sm³의 농도수준을 나타내었으며, 지역별로는 공업지역, 특히 IA-1 가장 높게 검출되었으며, 그 다음으로는 IA-2> CA-1=RA-1> RA-3> RA-2순으로 나타났다. 계절별로는 겨울철이 가장 높았으며 여름>가을>봄 순으로 나타났다.

2. US-EPA에서 관리대상으로 정한 PAHs류 16종을 조사한 결과 공업지역인 IA-2 지점과 IA-1 지점의 연평균 농도가 각각 14.33 및 14.07 ng/Sm³으로 가장 높게 나타났으며, 시기별로는 겨울철에 가장 높게 검출되었으며 가을>봄>여름 순으로 나타났다. 물질분포는 조사대상 전 지점에서 Naphthalene이 가장 많이 검출되었으며, 이러한 영향으로 대부분 입자상보다 가스상에서 높게 검출되었으나 발암성 PAHs는 반대로 거의 대부분 입자상에서 검출되는 결과를 보였다. 오염원을 추정해본 결과 공업지역 등 대부분이 연소(Pyrolytic)기원을 나타내었으며, 자동차배기가스의 영향은 주로 디젤연료의 영향패턴으로 나타났다.

3. POPs중 농약류(18종)는 본 연구에서 대부분 검출되지 않았으며, HCB만 검출되었다. HCB의 평균농도는 0.15ng/Sm³이었으며, 특히 공업지역인 IA-1과 IA-2 지점에서 비교적 많이 검출되었으며, 계절적으로는 조사대상 전 지점에서 여름과 겨울철에 많이 검출되었으며, 또한 입자상물질로는 전혀 검출되지 않았으며, 가스상 물질로만 검출되었다.

4. 기상자료와 POPs 항목간의 상관관계를 살펴보면 온도는 발암성 PAHs, Co-planar PCBs 그리고 PCDDs/DFs값과는 유의성 있는 부의 상관성을 나타냈다. O₃와의 상관계수를 보면 O₃-Co-planar PCBs(실측값)와의 상관계수를 제외한 모든 항목과 유의성 있는 부의 상관성을 나타내었으나, NO는 또한 이와 반대로 양의 상관성을 나타내었다. 이는 다이옥신의 대기 중 계절별 변화는 난방이나 온도변화, 대기 중 제거 작용, 공기의 이동 등에 의해 계절적인 변화 영향으로 추정된다.

5. 부산지역 대기를 각 항목별로 분석해본 결과 지역별로는 공업지역, 계절별로는 다이옥신류와 HCB는 겨울철, PAHs는 여름철에 상대적으로 높은 것으로 나타났으며, 다른 지역에 비해 평이하거나 양호한 농도수준을 나타냈으며, 다양한 배출원을 통해 생성되는 POPs 물질의 오염원 규명에 있어 앞으로 더욱더 활발한 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 이동수, 신용승, 조규탁, "잔류성유기오염물질의 국제공동 규제에 대한 대응방안", 한국화학공학회지, 18(5), pp.543~550(2000).
2. 유엔환경계획(UNEP), "잔류성유기오염물질의 국제적 규제를 위한 스톡홀름 협약", 유넵프레스, (2003).
3. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), <http://www.pops.int>, (2008)
4. 환경부, <http://www.moe.go.kr>, (2008)
5. 서용찬, "슬러지 건조 상 인근 대기 중의 PCBs 분석", 한국환경분석학회지, 9(4), pp.230~234(2006).
6. 김경수, 송병주, 김종국, 김교근, "한국과 일본의 환경대기 중 폴리염화비페닐의 농도수준 및 발생원 해석에 관한 연구", 대한환경공학회지, 27(2), pp.170~176(2005).
7. 김지현, "잔류성유기오염물질의 규제협약 대응방안에 관한 연구", 환경정책, 10(1), pp.33~64(2002).
8. 김태승, 신선경, "환경 중의 다환방향족탄화수소류의 배출 및 분석현황", 한국분석과학회지, 14(4), pp.47A~74A(2001).
9. International Agency for Research on Cancer, <http://www.iarc.fr>, "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", pp.43~53(1991)
10. 김상조, 정용현, 옥근, "창원시 토양 중 다환방향족탄화수소화합물의 농도수준 및 분포특성", 한국환경분석학회지, 3(3), pp.171~175(2000).
11. 옥근, 문효방, 지성희, 한영호, "대기 부유분진 중 다환방향족탄화수소의 농도 수준 및 특성", 한국환경분석학회지, 1(3), pp.265~274(1998).
12. 환경부, "잔류성유기오염물질 공정시험방법", (2008).
13. JIS method K 0311, Method for determination of tetra-through octachloro dibenzo-p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in stationary source emissions, Japanese Industrial Standard(2005)
14. JIS method K 0312, Method for determination of tetra-through octachloro dibenzo-p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in industrial water and waste water. Japanese Industrial Standard(2005)
15. US EPA method 1668 revision B, "Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS"(1999).
16. US EPA method 3620C, "Florisil Cleanup"(2000).
17. 환경부, 대기오염공정시험방법(2007).
18. US EPA method 610, "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons".

19. 허종원, 김구환, 이진경, 김동기, 박익범, 문희천, "경기도 내 대기 중 PCDDs/PCDFs와 Co-PCBs의 분포특성", *경기도보건환경연구원보*, 19, pp.99~104(2006).
20. Kazutoshi S., Shozo A., Tetsuaki Y., Tsuyoshi O., Mitsuhiro O. and Sumio G., "Survey of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in urban air", *Chemosphere*, 29(9-11), pp.2215~2221(1994).
21. Maggie P. K. C., Simon K. M. H., Benny K. L. S., Zongwei C., Alexis K. H. L. and Ming H. W., "PCDD/F and dioxin-like PCB in Hong Kong air in relation to their regional transport in the Pearl River Delta region", *Chemosphere*, 71(2), pp.211~218(2008)
22. Peter J. C., Robert G. M. L., Ruth E. A. and Kevin C. J., "Observations on PAH, PCB and PCDD/F trends in U.K. urban air, 1991~1995", *Environ. Sci. Technol.*, 31(7), pp.2120~2124(1997).
23. Kim K. S. and Shigeki M., "Behavior and source characteristics of PCBs in urban ambient air of Yokohama, Japan", *Environmental Pollution*, 138(2), pp.290~298(2005).
24. 농업과학기술원, "식품의 농약 잔류허용기준," (2005)
25. 환경부, "스톡홀름협약 국가이행계획서 작성을 위한 전략 마련 연구," (2007)
26. Tremblay and Gilman A. P., "Human health, the Great Lakes and environmental pollution", *Environ Health Perspect*, 103, pp.1~120(1995).
27. Jonathan L. B., Andrew J. S., Dolf van Wijk and Kevin C. J., "Hexachlorobenzene in the global environment : Emissions, levels, distribution, trends and processes", *Science of the Total Environment*, 349(1~3), pp.1~44(2005).
28. 국립환경과학원, "내분비계장애물질 조사연구사업 결과 보고" (2008).
29. Manoli E., Kouras A. and Samara C., "Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece", *Chemosphere*, 56(9), pp.867~878 (2004).
30. Caricchia A. M., Chiavarini S. and Pezza M., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples(Italy)", *Atmosphere Environment*, 33(23), pp.91~100(1999).
31. Guo H, Lee S. C., Ho K. F., Wang X. M. and Zou S. C., "Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong", *Atmosphere Environment*, 37(38), pp.5307~5317(2003).
32. Papageorgeorgopoulou A., Manoli E., Touloumi E. and Samara C., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants", *Chemosphere*, 39(3), pp.2183~2299(1999).
33. 백성욱, 최진수, "환경대기 중 다환방향족탄화수소의 출현양상과 거동(1)", *대한환경공학회지*, 18(4), pp.465~480(1996).
34. 강정원, 김기범, 이창복, "동해 상 대기의 입자상 PAHs 농도수준 : 기단 이동양상과의 관련성", *한국환경분석학회지*, 7(2), pp.53~60(2004).
35. 표희수, 홍지은, 이강진, 박송자, 이원, "대기중 다환방향족탄화수소류의 분석에 관한 연구", *한국분석과학회지*, 13(4), pp.453~465(2000).
36. Alexander A., Eva L. G., Helene B. and Eric V., "Polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area(South of France) : Concentrations and sources", *Science of Total Environment*, 384(1~3), pp.280~292(2007).
37. 백성욱, 최진수, "대기 중 다환방향족탄화수소의 기체-입자상 농도분포에 미치는 주변 온도의 영향", *한국대기보전학회*, 14(2), pp.117~132(1998).
38. 박찬구, 윤중섭, 김민영, 손종열, 모세영, "발생원별에 따른 PAHs 배출특성", *한국대기환경학회지*, 20(3), pp.331~343(2004).
39. Hyo-Bang Moon, Sung-Kyung Kang, Hye-Seon Kim, Min-Kyu Choi, Jun Yu, Hee-Gu Choi and Jong-Soo Park, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in seawater and marine sediments from Mokpo coast in Korea", *J. of the Korea Society for Environmental Analysis*, 10(2), pp.83~90(2007).
40. Juan C. C., Emillen P., Charles B., Michel K. and Jose A. C., "Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study : Rio de la plata estuary, Argentina", *Environ. Sci. Technol.*, 23, pp.888~894(1989).
41. 강정원, 김기범, 이창복, "동해 상 대기의 입자상 PAHs 농도수준 : 기단 이동양상과의 관련성", *한국환경분석학회지*, 7(2), pp.53~60(2004).
42. Lohmann R., Jones K. C., "Dioxins and furans in air and deposition : a review of levels, behaviour and processes", *Science of the Total Environment*, 219, pp.53~81(1998).
43. Lohmann R., Green N., J., L., Jones K. C., "Atmospheric transport of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans(PCDDs/Fs) in air masses

- across the United Kingdom and Ireland : evidence of emissions and depletion", *Environmental Science and Technology*, 33, pp.2872~2878(1999b).
44. Loren H. R., Oscar C., Hanadi R., Monica S., Larry K., "Statistical investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Houston, Texas", *Chemosphere*, 60(7), pp.973~989 (2005).
45. 김신조, 전태완, 신선경, "국내 지정폐기물중 미규제유기물질류의 함량 특성 -PCBs, PAHs, HCB", *한국폐기물학회지*, 25(8), pp.676~682(2008).