

## 오염원에 따른 다이옥신류의 거동에 관한 연구

정승열<sup>†</sup> · 정태욱 · 장은화 · 유숙진 · 조정구  
산업환경과

### The Study on Behavior of PCDDs/DFs and Co-PCBs According to Emission Sources

Seung-Ryul Jeong<sup>†</sup>, Tae-ug Jeong, Eun-Hwa Jang, Sook-Jin You and Jeong-Gu Cho  
Industrial Environment Division

#### Abstracts

In this study, We divided into study areas by emission sources in Busan. At the 1st year, in a total of eight areas (three industrial area(IA1, IA2, IA3), one traffic congestion area(CA1), three incineration area(ICA1, ICA2, ICA3), contrast area(RA1)), in order of that area, we collected ambient air sample twice a year, and soil sample once a year. And at the 2nd year, in four industrial area of high concentration(IA1, IA2, IA3, IA4) and one contrast area(RA1), we collected ambient air samples by season

As a result of 17 congeners of PCDDs/DFs and 12 congeners of Co-PCBs, at the 1st year, among the emission sources, it was investigated that the concentration of PCDDs/DFs in the industrial area is the highest concentration, 0.285 pg-TEQ/sm<sup>3</sup>, followed by traffic congestion area, and incinerator area. In the 2nd year, looking at the seasonal variation in ambient air PCDDs/DFs concentration, the case of industrial area that exist a variety of PCDDs/DFs sources, there is high concentration in winter when particle-phase distribution is high, followed by spring, fall, and summer. In the case of Co-PCBs, unlike PCDDs/DFs, in areas that have relatively high concentration, it was high characteristic at particle-phase substance in winter. And the areas that have relatively low concentration, it was high characteristic at gas-phase substance in summer.

Most of the distribution of PCDDs/DFs congeners in soil and air is 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD and OCDF, OCDD. Especially, it is investigated that the soil which exist around industrial area has a similar pattern that mentioned above. These results were very similar to the pattern that municipal waste incinerator, and industrial waste incinerator in Korea. In the case of Co-PCBs, it is suggested that the indirect effect by insulation oil is greater than the pollution by municipal waste incineration. Among the particle-gas phase distribution, PCDDs/DFs concentration account for particle-phase average of 70% or more(except summer). In the case of Co-PCB, 30% of Co-PCB distributed in particle-phase. In winter, particle-phase distribution is relatively high. And in summer, gas-phase distribution is relatively high.

**Key words** : PCDDs/DFs, Co-planar PCBs, emission source, TEQ

#### 서 론

산업의 고도화와 급속한 경제성장은 삶의 질적 향상을 가능케 하는 한편 다양한 형태의 오염물질 배출을 야기하게 되었다. 이들 오염물질 중 독성이 강한 유기염소계 화

합물질들은 인체 위해성과 관련하여 직접 혹은 간접적인 증거가 제시되고 있으나 대부분 환경 중에서 미량으로 존재하기 때문에 정확한 위해성 평가가 이루어지지 못하고 있는 실정으로 다른 일반 오염물질보다 더 많은 연구와 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 화학물질들 중에서는

<sup>†</sup> Corresponding author, E-mail : socks7@korea.kr

Tel : +82-51-757-6937, Fax : +82-51-759-2964

환경 내에서 광화학적, 생물학적 또는 화학적으로 분해가 느리게 진행되고 환경 내에 오랫동안 잔류하면서 생물체에 농축하며 최종적으로 인간에게 위해를 끼치는 화학물질들을 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<sup>1,2)</sup>. 다이옥신류(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and furans: PCDDs/DFs)는 주로 비의도적으로 배출되는 물질로서 호흡이나 음식물 섭취 등 여러 경로를 통해 인체에 농축되어 발암, 기형 등을 일으키는 내분비계 물질로 잘 알려져 있다. 또한 다염화 바이페닐류(polychlorinated biphenyls; PCBs)는 절연유, 복사지, 페인트 등을 사용되는 인위적인 합성되는 화학물질이며 폐기물의 불완전 연소 등을 통해서도 생성될수 있다. 그리고 두개의 벤젠고리가 평면상에 위치하는 코플라나 PCBs(Coplanar-PCBs; Co-PCBs)는 그 유해성이 다이옥신과 유사한 수준인 것으로 보고되고 있다<sup>3)</sup>.

이러한 유해성이 높은 것으로 알려진 PCDDs/DFs 와 PCBs 등의 POPs 물질로부터 인간 및 생태계의 보호가 일부 국가의 노력에 의해서만 이루어 질 수 없고, 또한 법적 구속력이 있는 국제규제의 필요성이 제기되어 유엔 환경계획(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 발효되었다<sup>4)</sup>. 우리나라는 본 협약에 2001년 10월 4일에 서명을 하였으며, 지난 2007년 1월 25일에 비준을 하였다. 이에 대한 국내 이행 입법으로써 2007년 1월에 「잔류성유기오염물질관리법」을 제정하여 2008년 1월 27일에 시행되었으며, 이 법을 통해서 POPs 물질들에 대한 환경관리, 제조 및 사용제한, 배출시설 관리, 폐기물 관리 및 오염기기 관리 등을 하고 있다.

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 외에 PFOS, PFOA, Chlordecone, Octa-BDE, PCBe(Penta Chloro Benzene),  $\alpha$ -BHC 및  $\gamma$ -BHC 등을 새로운 POPs 물질로 2011년 4월 등재되었다<sup>5)</sup>.

다이옥신에 의한 환경오염과 위해성을 평가하기 위해서는 발생원과 주변 대기질 및 환경매체에 대한 연구가 수행되어야 하나 우리나라의 경우 다이옥신에 대한 연구는 주로 도시 쓰레기 소각시설을 중심으로 행해져 왔고 일반 환경매체에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 부산지역을 대상으로 오염원에 따른 대기 및 토양 중 다이옥신 농도분포 특성을 조사하여 도시내 지역특성에 따른 다이옥신의 오염 특성을 파악하고자 하였다. 또한 대기 중 농도를 입자상과 가스상으로 나누어 대기와 토양에서의 입자흡착 및 제거 메커니즘 등 환경 중에서의 다이옥신 거동에 대해서도 검토를 수행하였다.

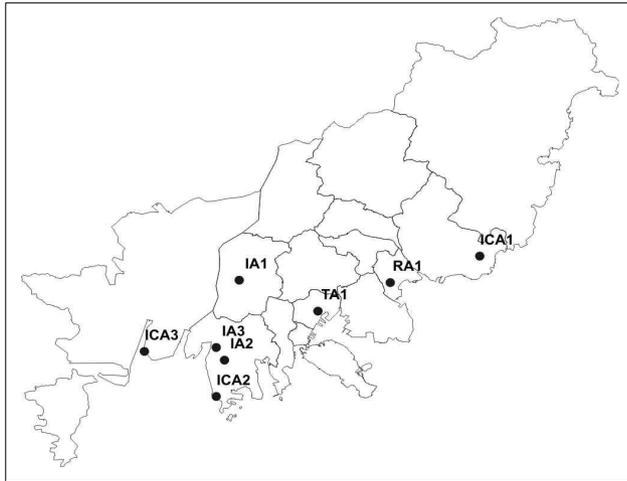
## 재료 및 방법

### 시료채취

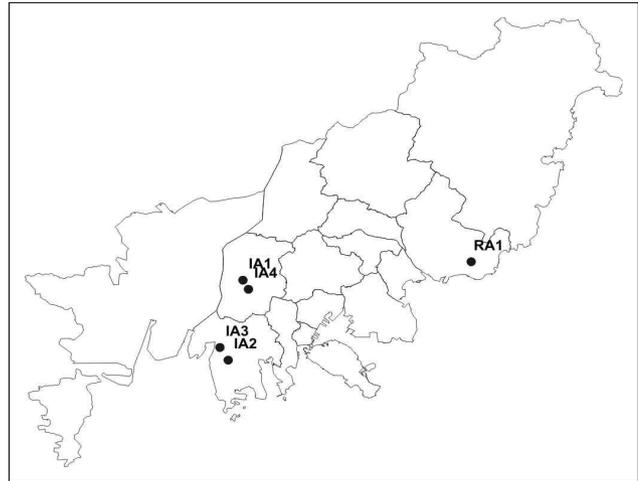
시료 채취는 1차년도(2010년)에는 오염원에 따라 8개 지점으로 나누어 대기의 경우 연 2회(겨울, 여름), 토양은 연 1회(봄)에 걸쳐 시료를 채취하였으며, 2차년도(2011년)에는 공업지역을 중심으로 대기를 분기별로 채취하여 분석하였다. 시료채취지점으로는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 부산지역을 대표할 수 있도록 지역을 세분화하여 1차년도에는 공업지역 3개지점(IA1, IA2, IA3), 교통혼잡지역(TA1), 소각장지역(ICA1, ICA2, ICA3), 대조지역(RA1)을 시료채취지점으로 하였으며, 2차년도에서는 다이옥신류의 오염원이 많이 밀집해 있는 공업지역(IA1, IA2, IA3, IA4)을 중심으로 분기별로 대기시료를 채취하였다(Fig. 1).

PCDDs/DFs(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans), Co-PCBs(Coplanar Polychlorinated biphenyls) 분석을 위하여 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 Sm<sup>3</sup>의 유속으로 48시간 동안 약 1340 Sm<sup>3</sup>의 공기를 포집하였다.

본 실험에서 사용된 여지는 사용하기 전에 전기 회화로(Thermolyene, USA)를 이용하여 600℃에서 약 5시간 이상 태워서 불순물을 모두 없앤 다음 사용하였으며,



(a) 8 sampling stations(2010)



(b) 5 sampling stations(2011)

**Fig. 1. sampling sites of this study in Busan (2010~2011).**

\* Station : IA-Industrial Area, TA-Traffic Area, ICA-Incineration Area, RA-Relative Area

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.

### 실험방법

본 연구에서 조사한 물질은 Table 1에 나타난 것과 같이 PCDDs/DFs류 17종, Co-PCBs류 12종 등 총 29종이다.

채취된 대기시료는 여지의 경우 가위를 이용하여 약 가로, 세로 0.5 cm로 잘게 자르고 톨루엔 200 mL로 16시간 이상 속실판 추출을 하였으며, 가스상의 PUF도 같은 톨루엔 200 mL로 16시간 이상 속실판 추출을 하였으며, 토양시료는 표층에서 2 cm × 30 cm × 30 cm로 시료를 채취하여 실온에서 풍건하였으며, 건조된 시료는 나무와 풀, 돌맹이 등의 조대물질을 제거한 후 2 mm체를 이용하여 균질하게 하고 약 20g 분취하여 톨루엔 200 mL로 16시간 이상 속실판 추출을 하였다.

시료 중 PCDDs/PCDFs 정성 및 정량은 기본적으로 EPA method 1613 및 잔류성유기오염물질 공정시험방법에 의거하여 실시하였으며, 실험과정은 대기 및 토양의 추출용액을 n-Hexane으로 용매전환하여 PCDD/DFs 내부표준물질(EPA-1613 LCS, Wellington Laboratories,

Canada)을 주입한 후, 다층 실리카겔 칼럼(Multi layer silica gel column: 70-230 mesh, 중성, Merck)와 활성알루미나 칼럼(Activated alumina column: 70-230 mesh, 활성도, Merck)을 사용하여 정제과정을 거치고 난 후 최종적으로 50  $\mu$ l로 농축한 시료 중 1  $\mu$ l를 HRGC/HRMS(고분해능가스크로마토그래피/고분해능질량분석기)에 주입하여, 극미량 화합물의 정량 및 검출에 널리 이용되어지고 있는 EI-SIM법으로 분석을 행하였다.

Co-planar PCBs의 경우 잔류성유기오염물질 공정시험방법<sup>6)</sup> 및 일본의 표준분석방법(Japanese Industrial Standard ; JIS)인 JIS K 0311, K 0312<sup>7,8)</sup> 및 US-EPA method 1668 revision B<sup>9)</sup>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.(Canada) 제품을 사용하였으며, 정제용 내부표준물질(WP-LCS, 1000 ng/mL)은 Acetone으로 HRGC/HRMS(HP 6890/Autospec Ultima)를 사용하여 분해능 10,000 이상의 조건으로 조절한 다음 분석하였다.

Table 1. Target compounds and Toxic Equivalent Factor in this study

PCDDs/DFs			Co-PCBs	
Compounds	I-TEF**	WHO-TEF***	Compounds	WHO-TEF***
2,3,7,8-TCDF	0.100	0.1000	3,4,4',5-TeCB (81)	0.00030
1,2,3,7,8-PeCDF	0.050	0.0300	3,3',4,4'-TeCB (77)	0.00010
2,3,4,7,8-PeCDF	0.500	0.3000	2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0.00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.100	0.1000	2,3,4,4',5-PeCB (114)	0.00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.100	0.1000	2,3',4,4',5-PeCB (118)	0.00003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.100	0.1000	2',3,4,4',5-PeCB (123)	0.00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.100	0.1000	3,3',4,4',5-PeCB (126)	0.10000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.010	0.0100	2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0.00003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.010	0.0100	2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0.00003
OCDF	0.001	0.0003	2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0.00003
2,3,7,8-TCDD	1.000	1.0000	3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0.03000
1,2,3,7,8-PeCDD	0.500	1.0000	2',3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0.00003
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.100	0.1000		
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.100	0.1000		
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.100	0.1000		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.010	0.0100		
OCDD	0.001	0.0003		

\* I-TEF : International Toxic Equivalent Factor(1997)

\*\*\* WHO-TEF: WHO Toxic Equivalent Factor(2005)

## 결과 및 고찰

### 오염원별 다이옥신 및 Co-PCB 농도

#### 오염원 8개 지점에 따른 오염도 평가(2010년)

2010년 부산 각 지역을 오염원에 따라 분류하여 공업지역 3개지점(IA-1, IA-2, IA-3), 교통 혼잡지역 1개 지점(TA-1), 소각장 주변지역 3개 지점(ICA-1, ICA-2 및 ICA-3), 대조지역 1개 지점(RA-1) 등 총 8개 지점을 대기의 경우 상·하반기 연 2회, 토양은 연 1회 시료를 채취하여 PCDDs/DFs 17종, Co-planar PCBs 12종 총 29종을 조사한 결과는 Fig. 2와 Table 2와 같다.

대기 중 PCDD/DFs의 경우, 평균농도 0.141 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 조사되었으며, 오염원 별로는 공업지역의 경우 0.285 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>, 교통혼잡지역의 평균농도는 0.071 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>, 소각장 지역은 0.038 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>이며, 본 연구의 대조지역은 0.014 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>로 조사되었다. 계절별로 살펴보면 겨울철에 높은 것으로 조사되었으며, 다이옥신 대기환경기준 0.6 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>을 초과하는 지점은 없는 것으로 나타났다.

오염원 중 공업지역이(IA1, IA2, IA3) 각각 평균 0.293, 0.194, 0.369 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 다양한 오염발생원이 존재하는 산업단지 주변의 공업지역이 농도가 상대적으로 높은 것으로 나타났다.

대기 중 Co-PCBs의 경우, WHO에서 2005년에 재설정된 독성등가값을 적용시켰을 경우 Fig.2.와 같이 0.001 ~ 0.038 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 평균 농도 0.007 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 조사 되었으며, PCDDs/DFs와 마찬가지로 공업지역, 교통혼잡지역, 소각장주변지역, 대조 지역순으로 농도를 보였다.

모든 지역에서 여름보다 겨울철 농도가 높은 것으로 나타났다. 특히 다이옥신의 농도가 겨울철에 우세한 경향을 나타낸 것은 이전연구결과와 일치하며<sup>10,11)</sup>, 이는 겨울철이 여름철보다 연료사용량 증가 등에 의하여 발생원으로부터의 배출량 차이에 의한 영향 및 여름철의 강우 등에 의한 세정효과가 큰 원인으로 판단되며, 특히 겨울철이 여름보다 기온이 낮아 대기 입자에 대한 응결-응축의 효과 증가로 인하여 입자상-가스상의 분배가 평행의 차이를 발생할 것으로 판단된다.

PCBs의 경우 대부분 가스상으로 존재하며, 온도에 의존하는 것으로 알려져 있으며, 특히 대기 중의 PCBs의 경우 지역적 발생원 즉 수계, 토양, 저질 등과 같은 매체와 함께 증발·휘발에 영향을 받는다. 이는 기온이 상승할수록 PCBs의 농도가 증가하는 것을 예상할 수 있으며, 본 연구에서도 fig. 2와 같이 Co-PCBs의 농도가 여름철이 겨울철보다 대부분 지역에서 높은 것을 알 수 있다.

토양 중 PCDDs/DFs의 농도는 지역별로 공업지역이 16.883 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>로 나타났고, 소각장 지역이 5.105pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>, 교통혼잡지역이 0.420 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 나타나 오염원 별로 살펴보면 공업지역, 소각장지역, 교통혼잡지역의 순으로 나타나 다양한 발생원이 존재하는 공업지역이 높은 것으로 조사되었다.

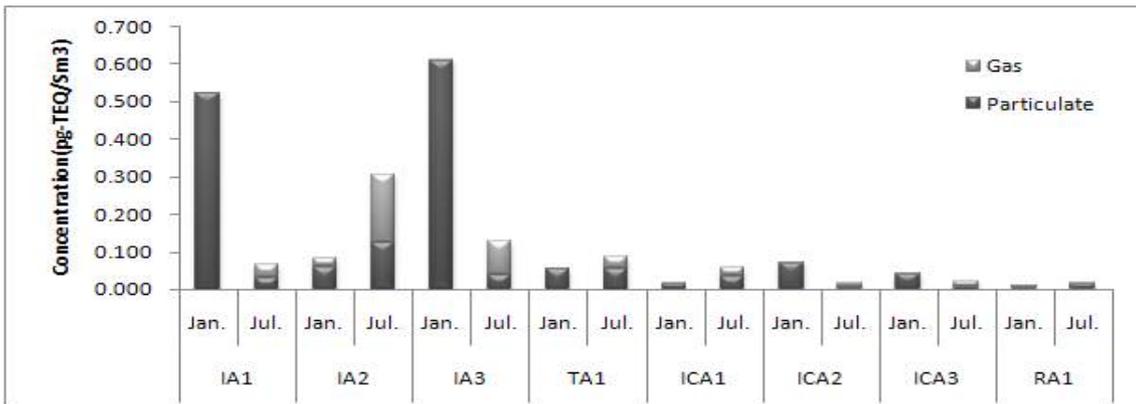
**공업지역을 중심으로 한 오염도 평가(2011년)**

부산 각 지역을 오염원 거동에 따라 구분하여 다이옥신 및 Co-PCBs를 분석한 결과, 대부분 공업지역에서 높은

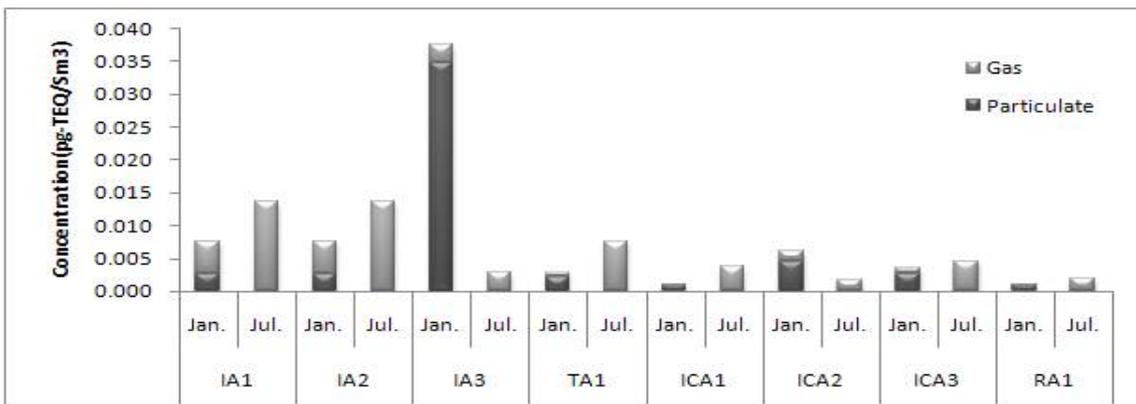
농도를 나타낸 결과를 중심으로 2차년도에서는 공업지역 4개지점(IA-1, IA-2, IA-3,IA-4)와 대조지역 1개 지점(RA-1) 등 총 5개 지점의 대기시료를 계절별로 채취하여 농도 및 특성을 파악하고자 본 연구를 하게 되었다. 계절별로 대기 중 PCDDs/DFs 17종, Co-PCBs 12종 총 29개종을 분석한 결과는 Fig. 3., Table 3과 같다.

공업지역의 다이옥신의 농도는 평균 0.183 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 나타내었으며, 본 연구의 대조지역(RA1)은 0.022 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 각각 조사되었다. 대기 환경기준인 연평균 0.6 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>을 초과한 지점은 없었으나 겨울철인 1월에 조사된 IA1과 IA3 지점에서 각각 0.512와 0.515 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 기준에 근접한 농도수치를 보였다.

계절별로 살펴보면 다이옥신의 경우, 모든 지점에서 겨울철이 가장 높은 농도를 보였으며, 여름에 상대적으로 낮은 농도 수준을 보였다. Co- PCBs 또한 계절별로는 겨울철에 높은 농도 수준을 나타내었으나 몇몇 지점에서는 다

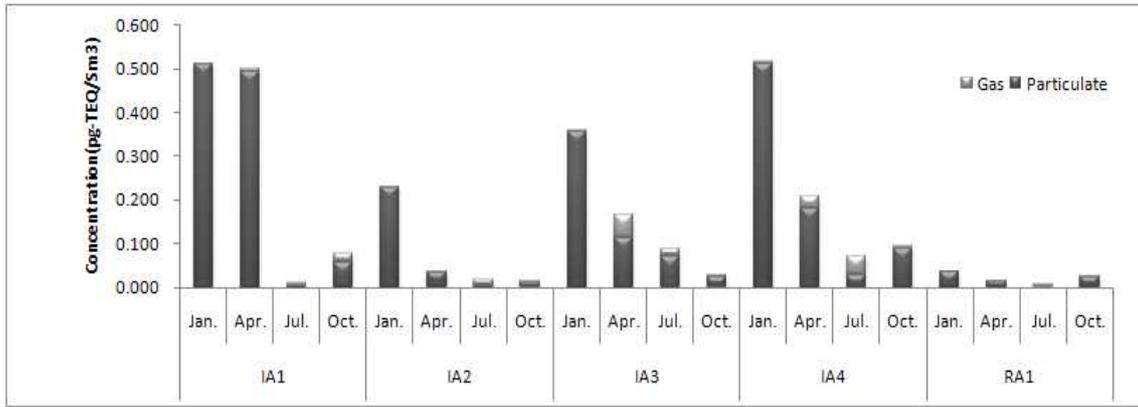


(a) PCDDs/DFs

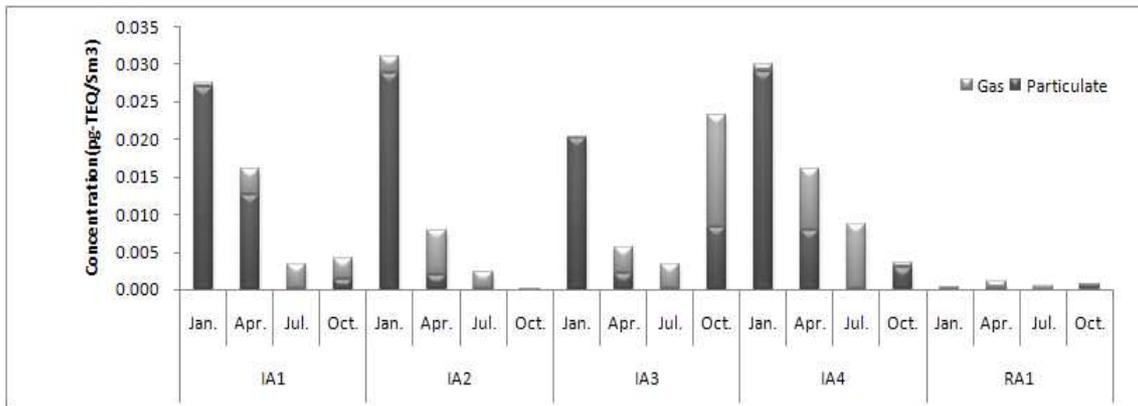


(b) Co-PCBs

Fig. 2. Concentration of PCDDs/DFs and Co-planar PCBs of ambient air according to emission areas.



(a) PCDDs/DFs



(b) Co-PCBs

Fig. 3. Concentration of PCDDs/DFs and Co-planar PCBs of ambient air according to industrial areas.

른 시기에도 높은 농도 수준을 보인 것으로 나타났다<sup>12)</sup>.

이성질체별 분포 및 입자/가스상 특성

이성질체별 분포 특성

PCDDs/DFs는 환경 중에서 비교적 안정한 물질로 발생원에서의 이성질체 분포 패턴이 수용체에 그대로 전달되어, 검출된 이성질체의 패턴 비교를 통하여 대략적인 발생원 추적이 가능한 것으로 알려져 있다. 대표적인 배출원으로는 폐기물 소각으로 인한 배출가스, 제지공정을 통한 염소 표백을 통한 폐수, 그리고 Pentacholophenol(PCP), Chloronitrofen(CNP) 등과 같은 상업용 화합물에 불순물로 함유된 것 등이 보고 되고 있다. 이외에 철광석 소결로의 배출가스, 염료, 폐오일 등이 알려져 있다.

일반적으로 소각로 배출가스에서 PCDFs가 PCDDs보다 높은 농도로 배출되고 있다고 알려져 있으며, 많은 다른 연구들<sup>13,14)</sup>에서도 PCDDs와 PCDFs의 비율에 대해서도 같은 결과를 보고하고 있다. Xu 등의 연구<sup>15)</sup>에 따르면 PCDDs/

PCDFs(D/F비)의 비는 주변 발생원에 의한 대기 모니터링 결과를 연구하는데 큰 중요인자로 보고하고 있다.

특히, 생활폐기물의 소각시설 등 주변 발생원의 영향이 큰 지역은 대부분 0.5이하로, 발생원이 영향이 상대적으로 적은 지역(1.0이상)보다 비가 낮은 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 대조 지역(1.57)을 제외한 모든 오염원 지역에서 0.50~0.77로써 다소 복합적인 영향을 받는 것으로 판단되어진다.

1차년도 8개 오염원에 대한 각 지점의 PCDDs/DFs의 17개 congener별 분포특성은 Fig. 3에 나타내었다. 대기 및 토양의 congener 패턴을 살펴보면 Fig. 4와 같이 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 및 OCDF, OCDD의 분포가 높은 것으로 나타났으며, 특히 이는 공업지역 주변의 토양에서도 유사한 패턴을 가지고 있는 것으로 조사되었다. 이러한 경과는 송, 서 등이 연구한 결과에서 나타난 우리나라 생활폐기물 소각장, 산업폐기물 소각장 배출가스 패턴과 아주 유사한 것으로 나타났다.

Table 2. Concentration of PCDDs/DFs and Co-planar PCBs according to 8 emission areas(2010) (unit : pg/Sm<sup>3</sup>)

2010년	IA1 (Industrial area)		IA2 (Industrial area)		IA3 (Industrial area)		TIA1 (Traffic area)		ICA1 (Incineration area)		ICA2 (Incineration area)		ICA3 (Incineration area)		RA1 (Relative area)							
	Air		Air		Air		Air		Air		Air		Air		Air							
	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer						
2,3,7,8-TCDF	0.074	0.038	4.91	0.066	7.92	0.052	1.46	0.026	0.021	0.00	0.008	0.015	2.35	0.048	0.011	2.13	0.094	0.012	0.00	0.016	0.005	4.08
1,2,3,7,8-PeCDF	0.397	0.070	26.27	0.092	15.94	0.181	4.05	0.057	0.072	2.88	0.022	0.051	5.98	0.073	0.018	6.44	0.089	0.020	2.06	0.081	0.013	2.35
2,3,4,7,8-PeCDF	0.360	0.048	23.85	0.062	10.05	0.084	2.54	0.042	0.060	0.00	0.015	0.039	3.76	0.059	0.007	10.28	0.039	0.012	0.00	0.000	0.014	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.506	0.068	33.51	0.089	12.44	0.099	3.38	0.049	0.085	3.00	0.018	0.028	5.51	0.077	0.018	7.45	0.051	0.031	0.00	0.025	0.011	0.00
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.458	0.072	30.37	0.088	11.77	0.088	3.21	0.050	0.088	2.40	0.016	0.060	3.98	0.063	0.019	9.34	0.040	0.021	0.00	0.025	0.016	0.00
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.470	0.063	31.11	0.089	9.78	0.051	3.33	0.052	0.080	0.00	0.018	0.052	4.75	0.069	0.020	9.29	0.054	0.023	0.00	0.000	0.014	0.00
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.068	0.000	4.49	0.000	0.029	0.000	0.000	0.000	0.011	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1,2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.340	0.190	88.30	0.174	9.987	31.65	0.987	2.08	10.76	1.54	0.246	10.88	17.61	0.214	0.066	29.54	0.123	0.085	5.94	0.053	0.041	0.00
1,2,3,4,7,8,9-HxCDF	0.220	0.000	14.59	0.000	0.148	4.89	0.182	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
OCDF	0.634	0.049	41.98	0.000	0.695	0.000	0.296	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.042	0.035	0.00	0.000	0.000	0.000
2,3,7,8-TCDD	0.014	0.000	0.94	0.005	0.013	0.00	0.082	0.011	0.00	0.000	0.003	0.00	0.000	0.000	0.001	0.00	0.000	0.000	0.00	0.000	0.002	0.00
1,2,3,7,8-PeCDD	0.137	0.013	9.09	0.015	0.061	2.41	0.151	0.028	0.00	0.017	0.023	0.00	1.09	0.013	0.002	0.00	0.000	0.007	0.00	0.000	0.005	0.00
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.114	0.000	7.58	0.013	0.032	2.86	0.117	0.012	0.00	0.017	0.00	0.000	0.000	0.008	0.002	0.00	0.013	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.204	0.027	13.51	0.000	0.121	5.06	0.177	0.017	1.97	0.000	0.041	0.00	3.36	0.018	0.008	6.54	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.195	0.000	12.94	0.020	0.076	2.98	0.121	0.013	0.81	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.00	0.000	0.000	0.00	0.000	0.009	0.00
1,2,3,4,6,7,8-HxCDD	1.109	0.184	73.46	0.109	0.708	24.18	0.798	0.160	10.00	0.085	0.256	22.13	16.77	0.085	0.047	57.11	0.079	0.042	0.00	0.038	0.042	0.00
OCDD	1.649	0.290	102.62	0.186	0.721	70.36	0.665	0.249	23.58	0.120	0.346	150.25	0.017	0.185	0.132	0.092	0.082	0.060	38.62	0.000	0.076	42.11
3,4,4'-TeCB	0.032	0.135	7.93	0.082	0.140	37.71	0.143	0.105	23.57	0.032	0.124	1.51	0.011	0.077	0.091	0.072	0.058	0.045	0.164	0.00	0.023	0.066
3,3',4'-TeCB	0.286	1.125	134.77	7.923	1.882	3080.01	0.740	0.554	205.90	0.136	1.053	20.19	0.165	0.829	271.35	0.483	0.525	103.57	0.224	0.711	0.107	0.373
2,3,4,4',5'-PeCB	0.016	0.095	17.28	0.066	0.101	29.20	0.089	0.103	27.76	0.025	0.068	8.75	0.010	0.068	17.23	0.078	0.084	6.59	0.027	0.151	0.00	0.018
2,3,4,4',5'-PeCB	0.440	0.152	295.31	0.951	1.939	1505.98	1.119	0.858	750.44	0.428	2.205	69.60	0.257	1.419	613.46	1.463	1.225	118.47	0.494	4.087	0.00	0.381
2,3,4,4',5'-PeCB	0.012	0.060	6.15	0.038	0.083	32.15	0.054	0.035	18.71	0.015	0.058	1.88	0.014	0.034	12.88	0.038	0.045	3.27	0.020	0.088	0.00	0.000
2,3,3',4,4'-PeCB	0.251	0.932	167.63	0.409	0.837	894.61	0.624	0.371	523.67	0.194	0.890	43.38	0.111	0.543	381.21	0.670	0.547	76.75	0.228	1.360	0.00	0.147
3,3',4,4',5'-PeCB	0.127	0.074	16.47	0.066	0.123	32.80	0.343	0.029	11.77	0.025	0.069	3.84	0.009	0.034	8.89	0.054	0.016	8.02	0.032	0.041	0.29	0.008
2,3,4,4',5',5'-HxCB	0.151	0.303	126.94	0.134	0.268	350.47	0.246	0.039	204.94	0.069	0.304	79.71	0.045	0.163	129.05	0.231	0.150	47.89	0.082	0.370	0.00	0.058
2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.174	0.179	77.43	0.095	0.193	216.21	0.266	0.058	142.50	0.044	0.157	43.16	0.023	0.079	91.41	0.163	0.063	32.64	0.060	0.147	0.00	0.037
2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.069	0.047	19.09	0.013	0.070	48.34	0.114	0.005	33.76	0.012	0.040	10.58	0.005	0.019	23.31	0.043	0.000	8.69	0.016	0.037	0.00	0.009
3,3',4,4',5',5'-HxCB	0.091	0.000	2.81	0.006	0.034	6.48	0.102	0.000	1.14	0.007	0.010	0.84	0.000	0.009	1.69	0.016	0.000	2.75	0.007	0.006	0.02	0.003
2,3,3',4,4',5',5'-HxCB	0.119	0.028	10.86	0.024	0.062	16.96	0.115	0.001	9.60	0.015	0.018	7.26	0.005	0.017	7.10	0.030	0.009	5.67	0.000	0.012	0.00	0.005
Σ PCDFs	4.526	0.599	299.38	0.602	3.290	103.85	4.244	0.894	28.73	0.430	0.663	18.66	0.132	0.487	43.94	0.609	0.213	74.47	0.424	0.237	8.00	0.148
Σ PCDDs	3.422	0.514	220.12	0.347	1.732	107.85	2.062	0.491	38.35	0.236	0.686	172.37	0.040	0.379	96.41	0.256	0.157	238.78	0.174	0.109	38.62	0.088
Σ PCDD/DFs	7.948	1.113	519.51	0.949	5.022	211.69	6.305	1.385	67.08	0.666	1.349	191.03	0.171	0.866	140.36	0.864	0.370	313.25	0.588	0.346	46.62	0.187
Σ Co-PCBs	1.767	3.129	882.67	9.807	5.734	6250.92	3.965	2.157	1953.75	1.001	4.928	290.71	0.657	3.291	1579.69	3.361	2.733	419.39	1.236	7.174	0.32	0.747
Σ PCDD/DFs+ΣCo-PCBs	9.715	4.242	1402.17	10.756	10.756	6462.61	10.272	3.542	2020.83	1.667	6.277	481.74	0.828	4.157	1720.05	4.225	3.103	732.64	1.834	7.520	46.94	2.426
Σ PCDD/DFs (I-TEQ)*	0.520	0.065	34.47	0.081	0.306	12.96	0.612	0.127	3.22	0.054	0.088	1.14	0.016	0.058	5.14	0.072	0.016	9.98	0.043	0.020	0.20	0.009
Σ PCDD/DFs (WHO-TEQ)*	0.507	0.060	33.62	0.074	0.290	11.79	0.578	0.120	2.61	0.053	0.086	0.99	0.012	0.057	4.76	0.065	0.016	7.67	0.034	0.021	0.13	0.008
Σ Co-PCBs (WHO-TEQ)*	0.015	0.008	1.77	0.008	0.014	3.89	0.038	0.003	1.29	0.003	0.007	0.42	0.001	0.004	1.01	0.006	0.002	0.91	0.004	0.005	0.32	0.001
Total (WHO-TEQ)*	0.523	0.068	35.386	0.082	0.303	15.680	0.616	0.123	3.904	0.056	0.093	1.406	0.013	0.061	5.768	0.071	0.017	8.576	0.038	0.026	0.450	0.009

\* Unit : pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>



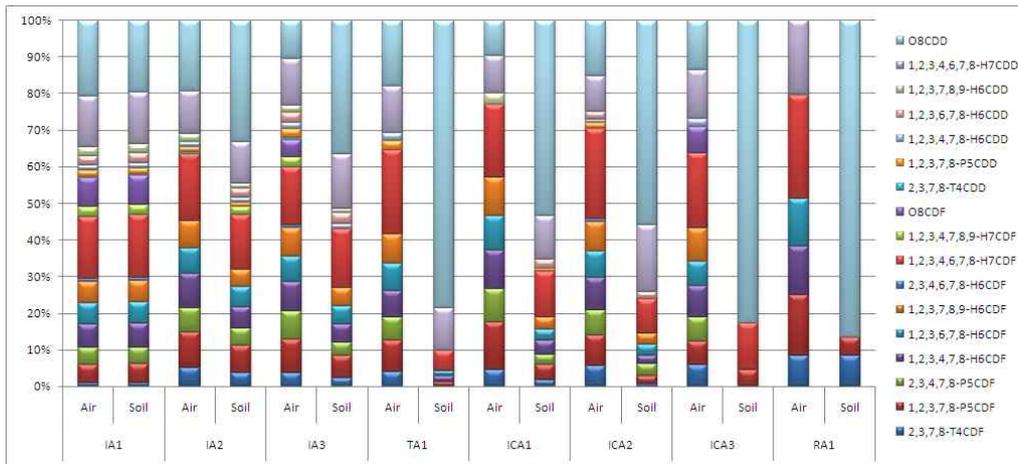


Fig. 4. Congeners profiling of PCDDs/DFs of air and soil samples according to emission sources.

그러나 그 외 토양들은 공업지역 토양과 이성질체 패턴이 다른 것을 알 수 있었다. 이들 토양에서는 다른 이성질체보다 OCDD의 분포가 높은 것으로 나타났다. OCDD가 높게 검출된 지점은 특히 주변 오염원의 영향을 적게 받는 즉 공장지대가 아닌 일반지역 및 배경지역 토양시료에서 높게 검출되는 것으로 나타났고, 대기의 침적에 의한 영향 및 Pentachlorophenol(PCP)에 의한 영향 등이 있다고 알려져 있으나<sup>16,17)</sup> 이들에 대한 명확한 규명은 17개 이성질체의 분석만으로 어려우며 210개의 모든 이성질체 분석을 통해 가능하다.

Co-PCBs의 경우 환경 중 주요노출경로로 상업용 PCB 제품 자체의 누출과 소각 시 폐기물에 함유된 PCBs가 열적파괴 또는 완전연소되지 않고 배출되는 경우와 열처리 시설, 소각로 내부, 냉각지역에서 염화 벤젠 등의 전구물질 중합반응(Dimerisation) 및 염소화 반응(Chlorination) 등에 의해서 생성되는 것을 들 수 있다<sup>18)</sup>. 그 중 상업적으로 이용되었던 PCBs가 처리되지 않은

채로 파괴되거나 배출되는 것이 많은 비중을 차지하는 것으로 알려져있으며 오염배출원이 다르기 때문에 이성질체 분포를 통해 배출원 추적이 가능하다. 대부분의 PCBs 제품에서는 PCB118, PCB105의 이성질체가 가장 많은 양을 차지하는데 반해 폐기물의 소각과 같은 열처리과정에서는 PCB118외에도 PCB126, PCB169 등이 높은 비율을 차지하는 것으로 알려져 있다.<sup>19,20)</sup> 본 연구에서는 PCB118이 가장 많이 검출되었으며, 대체적으로 PCB77, PCB114 그리고 PCB105가 많이 검출되는 경향을 보였고, 그 외의 다른 congener들의 검출수준은 미미하였다. 이러한 결과로 볼 때 본 연구의 PCB 오염이 생활폐기물 소각 등에 의한 오염보다는 절연유 등에 의한 간접적 영향이 더 큰 것으로 사료된다.

입자/가스상 분포 특성

대기 중의 다이옥신류는 주로 입자유기물질들과 결합하여 입자 및 가스 상태로 존재한다. 이때 큰 입자는 배출

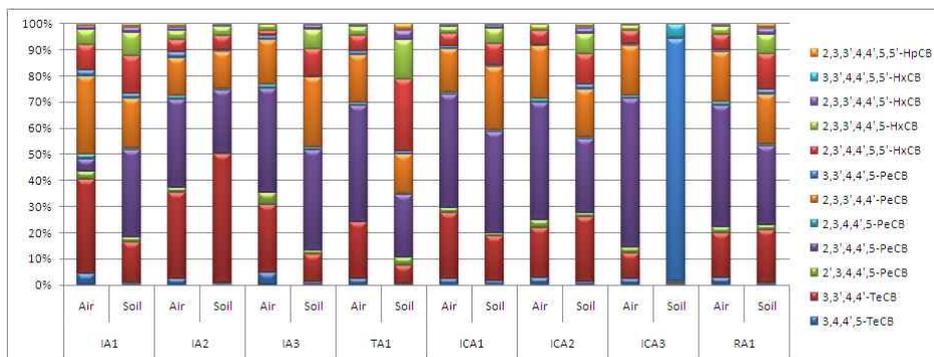


Fig. 5. Congeners profiling of Co-planar PCBs of air and soil samples according to emission sources.

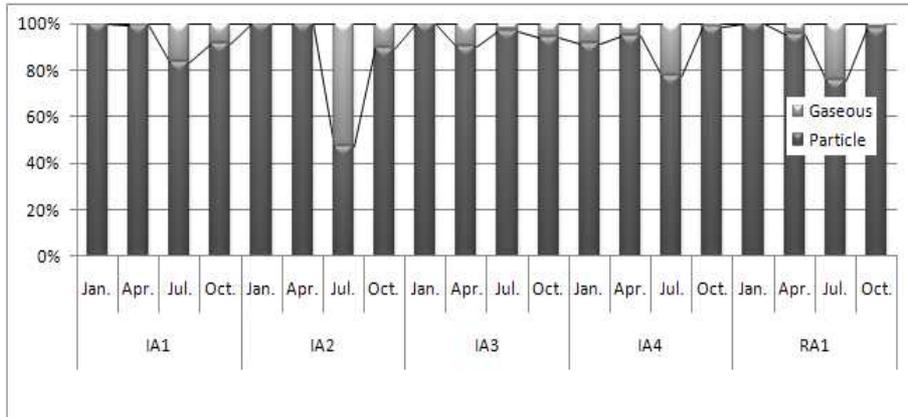
원과 가까운 곳에 침적하게 되고, 상대적으로 가벼운 가스 상태 또는 미세입자에 흡착되는 다이옥신류는 기상조건에 따라 장거리 이동을 하게 된다. 따라서 배출원을 포함한 지역농도의 평가를 위해서는 입자상과 가스상 분포를 확인하는 것이 필요하다.

그림 3은 오염원별 PCDDs/DFs와 Co-PCBs의 입자/가스상 분포를 나타낸 그림이다. PCDDs/DFs의 경우 대기온도가 높은 여름철의 경우 가스상 다이옥신의 분포가 12~52 %로 높은 비율을 차지하고 있으며 그 외 시기에는 대부분 입자상 다이옥신의 비율이 90%이상 차지하는 것으로 나타났다. Co-PCBs의 경우 다이옥신에 비하여 높은 증기압을 가지면서 대부분 가스상태로 존재하며 온도에 의한 영향이 큰 특징을 가지고 있다. 본 연구에서도 여름철 Co-PCBs의 경우 전 지점에서 가스상 물질이 90%이상 차지하는 것으로 나타났다.

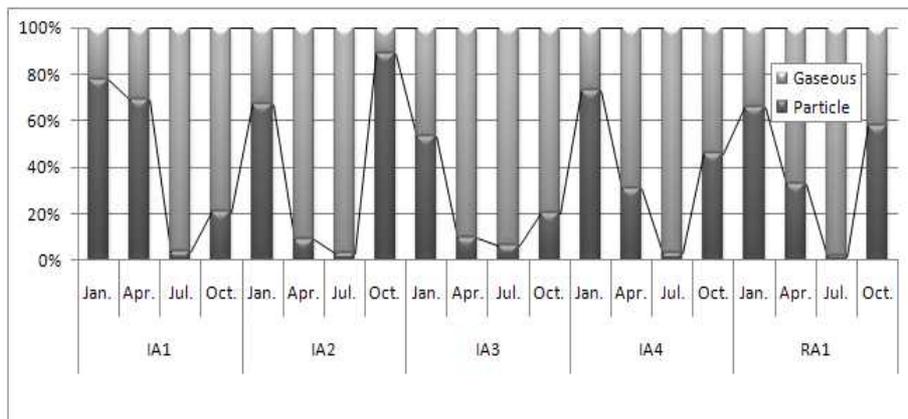
### 결론

부산시내 각 지역을 오염원별로 구분하여 1차년도에서는 공업지역 3개지점(IA1, IA2, IA3), 교통혼잡지역 1개지점(CA1), 소각장지역 3개지점(ICA1, ICA2, ICA3) 대조지역(RA1) 순으로 총 8개 지점을 중심으로 대기시료 연 2회, 토양시료 연 1회 채취하였으며, 2차년도에서는 그 중 농도가 높은 공업지역 4개지점(IA1, IA2, IA3, IA4), 대조지역 1개지점(RA1)을 중심으로 계절별로 대기시료를 채취하여 오염원에 관한 연구를 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. PCDDs/DF 17종과 Co-PCBs 12종을 분석한 결과 경우, 1차년도에서는 오염원 중 공업지역이 PCDDs/DFs의 농도가 0,285 pg-TEQ/Sm<sup>3</sup>으로 가장 높은 오염원이었으며 그 다음으로 교통혼잡지역, 소각장 지역



(a) PCDDs/DFs



(b) Co-PCBs

Fig. 6. The ratio of Gas/Particulate phase in PCDDs/DFs and co-planar PCBs of ambient air.

순으로 각각 조사되었다. 또한 2차년도에서 대기 중 PCDDs/DFs의 계절별 추이를 살펴보면 다이옥신류의 다양한 오염원이 존재하는 공업지역의 경우 입자상 분포가 높은 겨울철에 높은 농도를 보였고, 봄, 가을 여름 순의 농도를 나타내었다. Co-PCBs의 경우 PCDDs/DFs와 달리 상대적으로 농도가 높은 지점에서는 입자상, 겨울철에 높은 특성을 보였으며, 낮은 지점에서는 여름 특히 가스상 물질에 농도가 높은 특징을 나타내었다.

2. 대기 및 토양 중의 PCDDs/DFs의 이성질체 분포는 대부분 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 및 OCDF, OCDD의 분포가 높은 것으로 나타났으며, 특히 이는 공업지역 주변의 토양에서도 유사한 패턴을 가지고 있는 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 우리나라 생활폐기물 소각장, 산업폐기물 소각장 배출가스 패턴과 아주 유사한 것으로 나타났다.

Co-PCBs의 경우, 생활폐기물 소각 등에 의한 오염보다는 절연유 등에 의한 간접적 영향이 더 큰 것으로 사료된다.

3. 입자-가스 분포특성 중 PCDDs/DFs 농도는 여름철을 제외한 평균 70% 이상이 입자상으로 나타났으며, Co-PCB의 경우 30%가 입자상으로 분포하고 있으며, 겨울철에는 입자상, 여름철에는 가스상 물질의 분포가 상대적으로 높은 특성을 보여주고 있다.

본 연구에서는 PCDDs/DFs와 Co-PCBs의 각각 이성질체와 가스-입자상 비 등을 통한 영향을 미치고 있는 오염원에 대해서 연구하였다. 그러나 이러한 영향이 부산 지역내에서 발생하는 영향인지 주변 지역으로부터 발생하는 오염원에 의한 확산인지 대해서는 좀 더 자세한 연구가 필요할 것으로 여겨진다. PCDDs/DFs에서는 총 210종의 이성질체가 존재하나 본 연구에서는 17개 이성질체만 분석하였으며, 좀 더 많은 지점과 시간을 가지고 모니터링을 해나가면 좀 더 정확한 이러한 다이옥신류의 거동에 대해서 해석을 할 수 있을 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. 이동수, 신용승, 조규탁, "잔류성유기오염물질의 국제 공동규제에 대한 대응방안", 한국화학공학회지, 18(5), pp.543~550(2000).
2. 유엔환경계획(UNEP), "잔류성유기오염물질의 국제적 규제를 위한 스톡홀름 협약", 유넵프레스(2003).
3. 김경수, 송병주, 김종국, 김교근, "한국과 일본의 환경 대기 중 폴리염화비페닐의 농도수준 및 발생원 해석에 관한 연구", 대한환경공학회지, 27(2), pp.170~176(2005).
4. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants(POPs), <http://www.pops.int>(2008).
5. 김지현, "잔류성유기오염물질의 규제협약 대응방안에 관한 연구", 환경정책, 10(1), 33~64(2002).
6. 환경부, "잔류성유기오염물질 공정시험방법" (2008).
7. 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).
8. US EPA method 1668 revision B, "Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS"(1999).
9. 허종원, 김구환, 이진경, 김동기, 박익범, 문희천, "경기도내 대기 중 PCDDs/PCDFs와 co-PCBs의 분포특성", 경기도보건환경연구원보, 19, pp.99~104(2006).
10. Coutinho, M., M.Pereira, and C. Borrego, Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal, Chemosphere, 67, pp.1715~1721(2007).
11. Hippelein, M., H.Kaupp, G.Dorr, M.S. McLachlan, and O. Hutzinger, Baseline contamination assesment for a new resource recovery facility in Germany Part II; Atmospheric concentrations of PCDD/F, Chemosphere, 32, pp.1605~1616(1996).
12. 허종원, 김동기, 송일석, 이강웅, "안산지역 대기 중 다이옥신 및 dl-PCBs의 오염 특성조사", 한국대기환경학회지, 26(5), pp.517~532(2010).
13. Tremblay and Gilman A. P., "Human health, the Great Lakes and environmental pollution", Environ Health Perspect, 103, pp.1~120(1995).
14. 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).
15. Xu, M.X., J. Huayan, S.Y.Lu, X.D. Li, T. Chen, M.J.Ni, H.F.Dai, F. Wang, and K.F.Cehn, Concentrations profile, and source of atmospheric PCDD/Fs near a municipal solid waste incinerator in eastern China, Environ. Sci. Technol., 43, pp.1023~1029(2009).
  16. 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).
  17. 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).
  18. 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).
  19. 서호진, 김창균, 배철호, "우리나라 산업단지의 PCDD/Fs 오염특성 및 주요배출원과의 상관성 검토", 한국환경분석학회, 14(2), pp.100~109(2011).
  20. 황인규, 이인석, 오강중, "폐지와 폐목재에서의 잔류성유기오염물질의 농도 및 배출원 추정", 한국환경공학회지, Organo paper, pp.870~878(2010).